



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TESIS DOCTORAL

Título
Estudio de propiedades de compuestos de Au(I) y Au(III) con ligandos N-dadores
Autor/es
Elena Manso Ruiz de la Cuesta
Director/es
José María López de Luzuriaga Fernández y Miguel Monge Oroz
Facultad
Facultad de Ciencia y Tecnología
Titulación
Departamento
Química
Curso Académico

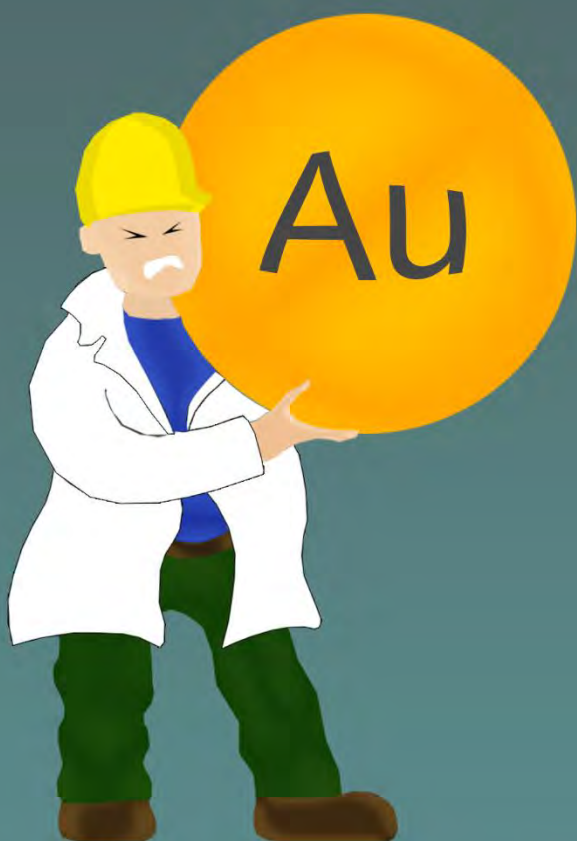
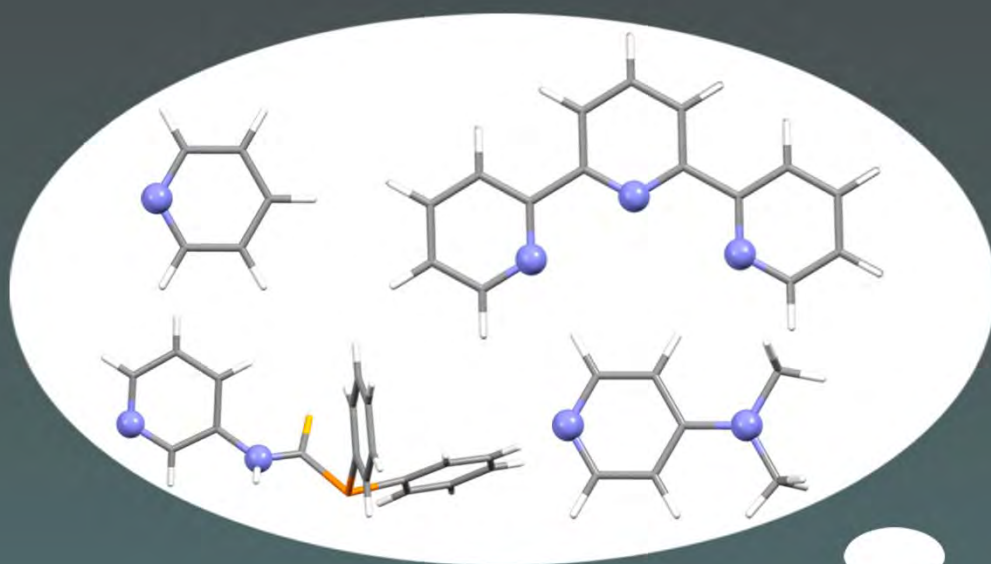


Estudio de propiedades de compuestos de Au(I) y Au(III) con ligandos N-dadores, tesis doctoral

de Elena Manso Ruiz de la Cuesta, dirigida por José María López de Luzuriaga Fernández y Miguel Monge Oroz (publicada por la Universidad de La Rioja), se difunde bajo una Licencia

Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported. Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los titulares del copyright.

Estudio de propiedades de compuestos de Au(I) y Au(III) con ligandos N-dadores



Elena Manso Ruiz de la Cuesta



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA QUÍMICA INORGÁNICA

**ESTUDIO DE PROPIEDADES DE COMPUESTOS DE Au(I) Y
Au(III) CON LIGANDOS N-DADORES**

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

Elena Manso Ruiz de la Cuesta

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

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

CERTIFICAN:

Que la presente memoria, titulada “*Estudio de propiedades de compuestos de Au(I) y Au(III) con ligandos N-dadores*”, ha sido realizada en el Departamento de Química de la Universidad de La Rioja, área de Química Inorgánica, bajo nuestra dirección por la Licenciada Elena Manso Ruiz de la Cuesta y autorizamos su presentación para que sea calificada como *Tesis Doctoral*.

Logroño, Enero de 2016

Prof. Dr. José M^a López de Luzuriaga

Dr. Miguel Monge Oroz

*Con una actitud positiva:
Tus problemas se vuelven retos y tus obstáculos enseñanzas.*

(Anónimo)

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría agradecer a todas las personas e instituciones que han hecho posible que este trabajo se lleve a cabo.

Empezar por mis directores de tesis el Prof. Dr. José María López de Luzuriaga y el Dr. Miguel Monge, sin ellos este trabajo no hubiera sido posible, gracias por animarme a aventurarme en este proyecto y enseñarme a cómo afrontar los retos que conlleva investigar.

Al Prof. Vito Lippolis, el Prof. Dr. Gregory G. Wildgoose y los miembros de sus grupos de investigación, por darme la oportunidad de trabajar en sus laboratorios y hacerme sentir como en casa en las estancias doctorales que he llevado a cabo en Cagliari (Italia) y Norwich (Inglaterra).

A las instituciones públicas por el apoyo económico:

- Al Ministerio de Educación por la concesión de la beca predoctoral FPU.
- A la Universidad de La Rioja por la beca predoctoral FPI-UR y las Ayudas para la Realización de Tesis Doctorales.
- Al Servicio Público de Empleo Estatal por la prestación por desempleo.

Al Dr. Diego Sampedro por la realización de los cálculos CASSCF/CASPT2 y sus clases para ayudarme a entenderlos.

A la Dra. Elena Olmos por siempre estar dispuesta a enseñarme más y más sobre el mundo de la cristalografía.

A los técnicos de masas, RMN y laborantes que nos facilitan el trabajo cada día con su esfuerzo.

A todos con los que he compartido durante estos años laboratorio y despacho, así como a los demás compañeros de la Universidad que también me habéis ayudado profesional y personalmente. Ha sido un verdadero placer trabajar con vosotros, gracias por vuestra ayuda, ideas, enseñanzas y sobre todo por los momentos que hemos compartido. Aunque este proyecto termina que perdure por muchos años la amistad que tengo con la mayoría de vosotros.

Para mi familia, amigos e Iván no hay palabras que expresen mi agradecimiento por su apoyo incondicional, su cariño, comprensión, paciencia y ánimo en este proyecto y lo que es más importante en mi vida. Gracias por estar siempre ahí.

ÍNDICE

Abreviaturas.....	9
Resumen	13

INTRODUCCIÓN

1. Introducción	17
2. Bibliografía	29

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Capítulo 1. Síntesis, estructura y propiedades fotofísicas de complejos de Au(III) con ligandos piridina.

1.1. Introducción	37
1.2. Síntesis y caracterización de nuevos complejos de Au(III) con ligandos piridina.....	41
1.2.1. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-X-py})_2]\text{ClO}_4$ (X = CN (1), H (2), CH ₃ (3)).....	41
1.2.2. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-X-py})]$ (X = CN (4), H (5), CH ₃ (6)).....	46
1.2.3. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(4\text{-X-py})]$ (X = CN (7), H (8), CH ₃ (9)).....	52
1.2.4. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(4\text{-X-py})]$ (X = CN (10), H (11), CH ₃ (12)).....	57
1.3. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos de Au(III) con ligandos piridina (1-12).....	59
1.3.1. Espectros de absorción.....	59
1.3.2. Estudio de las propiedades fotoluminiscentes de los complejos de Au(III) con ligandos piridina (1-2).....	66
1.3.3. Análisis de las propiedades emisivas mediante un estudio teórico a nivel DFT.....	69
1.4. Bibliografía.....	77

Capítulo 2. Compuestos de Au(I) y Au(III) con ligandos 2,2':6',2''-terpiridina sustituidos.

2.1. Introducción	81
2.2. Síntesis y caracterización de nuevos complejos de oro(I) y oro(III) con ligandos 2,2':6',2''-terpiridina sustituidos	85
2.2.1. Síntesis y caracterización de los derivados [AuR(η^1 -4'-X-terpy)] (X = H; R = C ₆ F ₅ (13), 3,5-C ₆ Cl ₂ F ₃ (14), C ₆ Cl ₅ (15) y R = C ₆ F ₅ ; X = OCH ₃ (16), Cl (17))	85
2.2.2. Síntesis y caracterización de los derivados [AuR(η^3 -4'-X-terpy)](PF ₆) ₂ (X = H; R = C ₆ F ₅ (18), 3,5-C ₆ Cl ₂ F ₃ (19), C ₆ Cl ₅ (20) y R = C ₆ F ₅ ; X=OCH ₃ (21), Cl (22)).....	99
2.3. Propiedades ópticas de los complejos de oro(I) y oro(III) con ligandos 2,2':6',2''-terpiridina sustituidos	110
2.3.1. Estudio de los espectros de absorción de los derivados 13-22 en acetonitrilo y en estado sólido.....	110
2.3.2. Estudio teórico a nivel TD-DFT de los espectros de absorción de los derivados [Au(C ₆ F ₅)(η^1 -terpy)] (13) y [Au(C ₆ F ₅)(η^3 -terpy)](PF ₆) ₂ (18) en acetonitrilo.....	119
2.3.3. Estudio de las propiedades emisivas de los derivados 13-22 en acetonitrilo y en estado sólido.....	130
2.4. Estudio electroquímico de los complejos [Au(C ₆ F ₅)(η^1 -terpy)] (13) y [Au(C ₆ F ₅)(η^3 -terpy)](PF ₆) ₂ (18)	136
2.4.1. Estudio de los voltamperogramas de los derivados [Au(C ₆ F ₅)(η^1 -terpy)] (13) y [Au(C ₆ F ₅)(η^3 -terpy)](PF ₆) ₂ (18).....	136
2.4.2. Electrosíntesis del compuesto [Au(C ₆ F ₅)(η^3 -terpy)] ²⁺ a partir del complejo [Au(C ₆ F ₅)(η^1 -terpy)] (13).....	142
2.5. Bibliografía	145

Capítulo 3. Fluorescencia de 4-(dimetilamino)piridina (DMAP) y de los complejos organometálicos [AuR(DMAP)] (R = C₆F₅, 3,5-C₆Cl₂F₃, C₆Cl₅) y [Au(DMAP)₂]ClO₄.

3.1. Introducción	151
3.2. Fluorescencia dual de 4-(dimetilamino)piridina (DMAP).....	160

3.2.1. Estudio de las propiedades ópticas de DMAP	160
3.2.2. Cálculos teóricos DFT y TD-DFT	162
3.2.2.1. Análisis de las optimizaciones de las estructuras en el estado fundamental y en el estado excitado singlete de menor energía en fase gas, tolueno y acetonitrilo.....	163
3.2.2.2. Análisis de la diferencia de densidad entre el estado fundamental y el estado excitado.....	170
3.2.2.3. Estudio del perfil energético del estado excitado singlete de menor energía, desde el mínimo LE hasta el ICT	171
3.2.2.4. Cálculo de las primeras excitaciones singlete-singlete y estudio de los orbitales involucrados en ellas.	172
3.2.2.5. Estimación de las emisiones desde LE e ICT	174
3.2.3. Cálculos teóricos MS-CASPT2//SA-CASSCF	177
3.2.3.1. Elección del espacio activo.....	178
3.2.3.2. Análisis de los espectros ultravioleta teóricos	178
3.2.3.3. Análisis de las estructuras optimizadas en la superficie del estado excitado (S_1) de la molécula DMAP en tolueno	179
3.2.3.4. Análisis de las estructuras optimizadas en la superficie del estado excitado (S_1) de la molécula DMAP en acetonitrilo	183
3.2.3.5. Estimación de las emisiones desde LE e ICT	185
3.2.4. Comparación de los cálculos MS-CASPT2//SA-CASSCF vs TD-DFT	187
3.3. Síntesis y estudio de la fluorescencia de $[AuR(DMAP)]$ ($R = C_6F_5$, 3,5- $C_6Cl_2F_3$, C_6Cl_5) y $[Au(DMAP)_2]ClO_4$	190
3.3.1. Síntesis y caracterización de los derivados $[AuR(DMAP)]$ ($R = C_6F_5$ (23), 3,5- $C_6Cl_2F_3$ (24), C_6Cl_5 (25)) y $[Au(DMAP)_2]ClO_4$ (26).....	190
3.3.2. Estructuras cristalinas de los derivados $[AuR(DMAP)]$ ($R = C_6F_5$ (23), 3,5- $C_6Cl_2F_3$ (24), C_6Cl_5 (25)).....	193
3.3.3. Estudio de las propiedades ópticas de los derivados $[AuR(DMAP)]$ (R = C_6F_5 (23), 3,5- $C_6Cl_2F_3$ (24), C_6Cl_5 (25)) y $[Au(DMAP)_2]ClO_4$ (26).....	197

3.3.4. Estudio teórico a nivel DFT y TD-DFT del compuesto [Au(C ₆ F ₅)(DMAP)] (23).....	206
3.3.4.1. Análisis de las optimizaciones de las estructuras en el estado fundamental en fase gas, tolueno y acetonitrilo.....	207
3.3.4.2. Estudio teórico, mediante cálculos TD-DFT, de las primeras excitaciones teóricas singlete-singlete.....	209
3.3.4.3. Análisis de las optimizaciones de las estructuras (ICT) en el estado excitado singlete de menor energía en fase gas, tolueno y acetonitrilo.....	211
3.3.4.4. Cálculo de los momentos dipolares en el estado fundamental y en el estado excitado de [Au(C ₆ F ₅)(DMAP)] (23) y comparación con los del ligando DMAP libre.....	215
3.3.4.5. Análisis de la diferencia de densidad entre el estado fundamental y el estado excitado de [Au(C ₆ F ₅)(DMAP)] (23).....	215
3.3.4.6. Estudio del estado localmente excitado LE.....	216
3.3.4.7. Estimación teórica de las emisiones del complejo [Au(C ₆ F ₅)(DMAP)] (23).....	218
3.3.4.8. Estudio del perfil energético del estado excitado singlete de menor energía de [Au(C ₆ F ₅)(DMAP)] (23) y comparación con el del ligando DMAP libre.....	218
3.3.4.9. Estimación de la distancia entre la parte dadora y la aceptora (<i>r</i>) en la molécula [Au(C ₆ F ₅)(DMAP)] (23) y comparación con la del ligando DMAP libre.....	220
3.4. Bibliografía.....	224

Capítulo 4. Compuestos de Au(I) con ligandos polidentados asimétricos

4.1. Introducción.....	231
4.2. Síntesis y caracterización de los ligandos {Ph ₂ PC(S)N(H)R} (R = 3-NC ₅ H ₄ (L1), C ₆ F ₅ (L2)) y {Ph ₂ P(CNS)(C ₆ F ₄)} (L3).....	236
4.3. Reactividad de compuestos de oro(I) con los ligandos {Ph ₂ PC(S)N(H)R} (R = 3-NC ₅ H ₄ (L1), C ₆ F ₅ (L2)) y {Ph ₂ P(CNS)(C ₆ F ₄)} (L3).....	248

4.3.1. Reactividad de los ligandos $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (L1), C_6F_5 (L2)) y $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (L3) frente a $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ en proporción 1:1	248
4.3.2. Reactividad de los ligandos $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (L1), C_6F_5 (L2)) y $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (L3) frente a $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$	256
4.3.3. Reactividad de los ligandos $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (L1), C_6F_5 (L2)) y $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (L3) frente a $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$	266
4.3.4. Estudio estructural de complejos diauracíclicos: $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$ (28a , 28b), $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (29), y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (31)	275
4.3.5. Síntesis de los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}_3]\text{Cl}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (35), C_6F_5 (36)) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ (37)	281
4.3.6. Estudio estructural de los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}_3]\text{Cl}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (35), C_6F_5 (36))	284
4.4. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}(\text{tht})]\text{ClO}_4$ (33), $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_2]\text{ClO}_4$ (34), $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}_3]\text{Cl}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (35), C_6F_5 (36)) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ (37)	291
4.4.1. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}(\text{tht})]\text{ClO}_4$ (33) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_2]\text{ClO}_4$ (34)	292
4.4.2. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}_3]\text{Cl}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (35), C_6F_5 (36)) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ (37)	299
4.4.2.1. Espectros de absorción y propiedades fotoluminiscentes ..	299
4.4.2.2. Análisis de las propiedades emisivas mediante un estudio teórico a nivel ONIOM(DFT/UFF)	308
4.5. Bibliografía	316

EXPERIMENTAL

1. Técnicas instrumentales y espectroscópicas empleadas en la caracterización

1.1. Análisis Cuantitativo	323
1.2. Espectros de Infrarrojo	323

1.3. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear	324
1.4. Espectros de masas	324
1.5. Difracción de Rayos X.....	324
1.6. Espectros de absorción UV-Vis.....	325
1.7. Espectros de luminiscencia. Determinación de tiempos de vida de emisión.....	325
1.8. Medidas de conductividad	326
1.9. Voltamperometrías cíclicas	326
1.10. Electrosíntesis	327
2. Síntesis de reactivos	328
3. Síntesis de nuevos complejos	329
3.1. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-X-py})_2]\text{ClO}_4$ (X = CN (1), H (2), CH ₃ (3))	329
3.2. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-CN-py})]$ (4).....	335
3.3. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(\text{py})]$ (5).....	337
3.4. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-CH}_3\text{-py})]$ (6)	339
3.5. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(4\text{-X-py})]$ (X = CN (7), H (8), CH ₃ (9))	341
3.6. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(4\text{-X-py})]$ (X = CN (10), H (11), CH ₃ (12)).....	347
3.7. Síntesis de $[\text{AuR}(\eta^1\text{-4'-X-terpy})]$ (X = H; R = C ₆ F ₅ (13), 3,5-C ₆ Cl ₂ F ₃ (14), C ₆ Cl ₅ (15) y R = C ₆ F ₅ ; X = OCH ₃ (16), Cl (17)).....	353
3.8. Síntesis de $[\text{AuR}(\eta^3\text{-4'-X-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (X = H; R = C ₆ F ₅ (18), 3,5-C ₆ Cl ₂ F ₃ (19), C ₆ Cl ₅ (20) y R = C ₆ F ₅ ; X=OCH ₃ (21), Cl (22))	364
3.9. Síntesis de $[\text{AuR}(\text{DMAP})]$ (R = C ₆ F ₅ (23), 3,5-C ₆ Cl ₂ F ₃ (24), C ₆ Cl ₅ (25))	380
3.10. Síntesis de $[\text{Au}(\text{DMAP})_2]\text{ClO}_4$ (26).....	386
3.11. Síntesis de $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}$ (L1)	388
3.12. Síntesis de $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}$ (L2).....	392
3.13. Síntesis de $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (L3)	395
3.14. Síntesis de $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]$ (27)	398
3.15. Síntesis de $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$ (28).....	400
3.16. Síntesis de $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (29)	403
3.17. Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}\{\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}\}]_2$ (30).....	407

3.18. Síntesis de $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (31) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (32).....	410
3.19. Síntesis de $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}(\text{tht})]\text{ClO}_4$ (33).....	416
3.20. Síntesis de $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_2]\text{ClO}_4$ (34)	419
3.21. Síntesis de $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}_3]\text{Cl}$ (R = 3-NC ₅ H ₄ (35), C ₆ F ₅ (36)) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ (37).....	422
4. Tablas de datos cristalográficos	430
5. Detalles computacionales	471
6. Bibliografía.....	474

CONCLUSIONES

1. Conclusiones.....	479
-----------------------------	------------

ABREVIATURAS

Generales

Bu	Butilo
DMABN	4-(dimetilamino)benzonitrilo
DMAP	4-(dimetilamino)piridina
Estado ICT	Estado de Transferencia de Carga Intramolecular (<i>Intramolecular Charge Transfer State</i>)
Estado LE	Estado Localmente Excitado (<i>Locally Excited State</i>)
Fc	Ferroceno
IR	Infrarrojo
<i>k_d</i>	Constante de disociación
L	Ligando neutro
M	Metal de transición
Me	Metilo
PICT	Transferencia de Carga Intramolecular Plana (<i>Planar Intramolecular Charge Transfer</i>)
py	Piridina
R	Arilo
RICT	Rehibridación por Transferencia de Carga Intramolecular (<i>Rehybridization by Intramolecular Charge Transfer</i>)
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
THF	Tetrahidrofurano
tht	Tetrahidrotiofeno
TICT	Transferencia de Carga Intramolecular Torsionada (<i>Twisted Intramolecular Charge Transfer</i>)

UV-Vis	Ultravioleta-Visible
WICT	Transferencia de Carga Intramolecular Movida (<i>Wagged Intramolecular Charge Transfer</i>)
X	Ligando aniónico

En Infrarrojo

d	Débil
f	Fuerte
m	Media
v	Vibración de tensión

En Resonancia Magnética Nuclear

COSY	<i>CO</i> related SpectroscopY
d	Doblete
DOSY	<i>Diffusion Ordered SpectroscopY</i>
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple-Bond Correlation</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Correlation</i>
J	Constante de acoplamiento
m	Multiplete
<i>m</i>-	Meta
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY</i>
<i>o</i>-	Orto
<i>p</i>-	Para
ppm	Partes por millón
s	Singlete
sept	Septuplete
t	Triplete

En Rayos X

Goof	Bondad de ajuste (<i>GOO</i> dness of <i>Fit</i>)
-------------	---

ρ_e	Densidad electrónica		
Refl.	Reflexiones		
<u>En Espectroscopía de masas</u>			
DCTB	1,1-diciano-4-tert-butilfenil-3-metilbutadieno	CASSCF	Espacio Activo Completo en un Campo Autoconsistente (<i>Complete Active Space Second-order Perturbation Theory</i>)
DIT	Ditranol		
ESI	Ionización por Electrospray (<i>ElectroSpray Ionization</i>)	CC2	<i>Coupled-Cluster</i>
MALDI	<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization</i>	DFT	Teoría del Funcional de la Densidad (<i>Density Functional Theory</i>)
m/z	Masa/carga	f	Fuerza del oscilador
TOF	Tiempo de vuelo (<i>Time Of Flight</i>)	HOMO	Orbital molecular ocupado de más alta energía (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
<u>En Ultravioleta-visible y Luminiscencia</u>			
ϵ	Absortividad molar	IC	Intersección Cónica
IL	Intraligando (<i>Intraligand</i>)	LR-PCM	PCM de Respuesta Lineal (<i>Linear-Respond PCM</i>)
λ_{abs}	Longitud de onda de absorción	LUMO	Orbital molecular no ocupado de más baja energía (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
λ_{em}	Longitud de onda de emisión	MCSCF	Campo autoconsistente multiconfiguracional (<i>MultiConfigurational Self-Consistent-Field</i>)
λ_{exc}	Longitud de onda de excitación	MM	Mecánica Molecular (<i>Molecular Mechanics</i>)
LLCT	Transferencia de Carga Ligando-Ligando (<i>Ligand to Ligand Charge Transfer</i>)	MS-CASPT2	Multi-Estado-CASPT2 (<i>Multi-State-CASPT2</i>)
LMCT	Transferencia de Carga del Ligando al Metal (<i>Ligand to Metal Charge Transfer</i>)	NBO	<i>Natural Bond Orbital</i>
MLCT	Transferencia de Carga del Metal al Ligando (<i>Metal to Ligand Charge Transfer</i>)	ONIOM	<i>Our own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics</i>
S₀	Estado fundamental singlete	PCM	Modelo Continuo Polarizable (<i>Polarizable Continuum Model</i>)
S₁	Primer estado excitado singlete	PES	Superficie de Energía Potencial (<i>Potential Energy Surface</i>)
sh	Hombro (<i>shoulder</i>)		
T₁	Primer estado excitado triplete		
τ	Tiempo de vida		
<u>En Cálculos Teóricos</u>			
CASPT2	Teoría de Espacio Activo Completo de Perturbaciones de		

QM	Mecánica Cuántica (<i>Quantum Mechanics</i>)	SS-PCM	PCM de Estado Específico (<i>State-Specific PCM</i>)
SA-CASSCF	Estado-Promedio-CASSCF (<i>State-Averaged-CASSCF</i>)	TD-DFT	Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente en el Tiempo (<i>Time Dependent Density Functional Theory</i>)
SOMO	Orbital molecular ocupado por un electrón de más alta energía (<i>Single Occupied Molecular Orbital</i>)	UFF	Campo de Fuerza Universal (<i>Universal Force Field</i>)

RESUMEN

La presente Memoria está centrada en la síntesis y caracterización de nuevos complejos de coordinación y organometálicos de oro(I) y oro(III) con ligandos que presentan grupos funcionales N-dadores. Además, se ha llevado a cabo el estudio experimental de las propiedades ópticas de estos complejos y se han realizado cálculos computacionales que ayudan a la interpretación de la naturaleza de estas propiedades. Así, en función de los ligandos N-dadores empleados, se ha dividido este trabajo en cuatro capítulos:

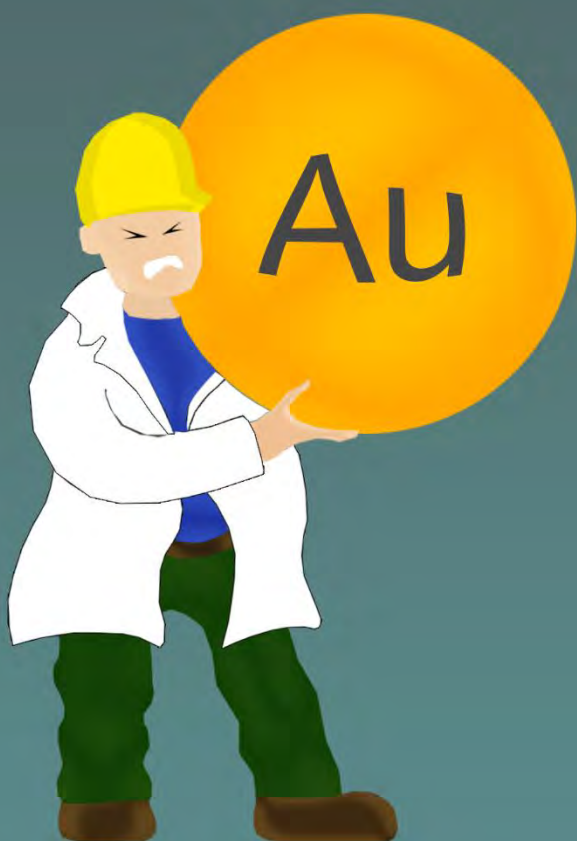
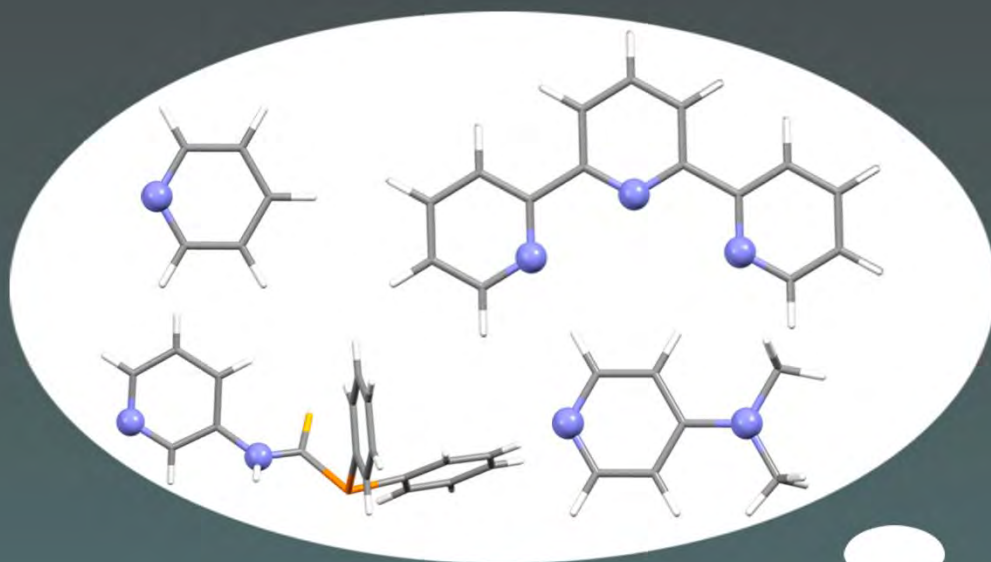
En el primer capítulo se estudian complejos de Au(III) unidos a un diferente número de ligandos pentafluorofenilo y ligandos piridina, estos últimos, con sustituyentes en posición 4 con distinta capacidad dadora (CN, H, CH₃). Las estequiometrías de estos compuestos son: $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-X-py})_2]\text{ClO}_4$, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-X-py})]$, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(4\text{-X-py})]$ y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(4\text{-X-py})]$. El principal objetivo de este apartado es el estudio experimental y teórico de las variaciones en las propiedades ópticas que producen estas modificaciones.

El segundo capítulo de este trabajo está dedicado a la preparación de nuevos complejos de oro(I) y oro(III) con ligandos perhalofenilo y ligandos de tipo terpiridina. En este apartado se analiza cómo la modificación del estado de oxidación y de los sustituyentes de los ligandos (R = C₆F₅, 3,5-C₆Cl₂F₃ o C₆Cl₅ y 4'-X-terpy donde X = H, OCH₃ o Cl), afectan a las propiedades luminiscentes. Asimismo, se describe la síntesis alternativa de un complejo de oro(III) por electrosíntesis a partir de un precursor de oro(I).

En el tercer capítulo se investiga experimental y teóricamente a nivel CASSCF/CASPT2 y DFT/TD-DFT la luminiscencia dual del ligando 4-(dimetilamino)piridina. Los resultados permiten validar el empleo de los cálculos DFT/TD-DFT para este tipo de análisis, lo que permite, a su vez, aplicarlos en el estudio de sistemas moleculares más complejos, que a nivel CASSCF/CASPT2 serían inabordables. Así, a continuación, se analiza la influencia en la luminiscencia dual cuando este ligando se encuentra unido a un centro de oro(I) y se explica la tendencia observada de manera experimental y mediante cálculos teóricos DFT/TD-DFT.

Por último, en el cuarto capítulo, se aborda el estudio de complejos mono- y polinucleares de oro(I) con los siguientes ligandos polidentados con átomos fósforo-, azufre- y nitrógeno-dadores: $[\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)]$, $[\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)]$ $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)]$. Las diferentes capacidades coordinativas de los grupos funcionales presentes en estos ligandos dan lugar a la obtención de complejos con una gran diversidad estructural (mononucleares con entorno lineal o trigonal distorsionado, diauracíclicos y tetranucleares); y con distintos comportamientos fotofísicos que han sido estudiados experimental y teóricamente.

INTRODUCCIÓN



1. INTRODUCCIÓN

La química de oro se ha desarrollado de un modo espectacular en las últimas décadas. Este rápido crecimiento está íntimamente relacionado con la aparición de numerosas aplicaciones de los compuestos de coordinación y organometálicos de oro en ámbitos tan diferentes como la bioquímica,^[1] la medicina,^[2,3] la nanotecnología,^[4] o la catálisis.^[5-9]

Así, desde un punto de vista conceptual, el carácter único del oro se relaciona directamente con los fuertes efectos relativistas que este metal presenta. En el oro, estos efectos consisten en una fuerte contracción de los orbitales 6s (estabilización energética) y una consiguiente expansión de los orbitales 5d (desestabilización energética). Con referencia a sus propiedades, esta situación electrónica tan especial es responsable de las características generales más relevantes de la química de este metal, como por ejemplo:

-La estabilización del orbital 6s permite la síntesis de compuestos binarios como RbAu o CsAu, en los que el centro de oro presenta un estado de oxidación -1.

-La desestabilización del orbital 5d permite explicar la posibilidad de alcanzar altos estados de oxidación como +3, dando lugar a compuestos de coordinación u organometálicos de geometrías plano-cuadradas o, incluso en estado de oxidación +5.

-En el estado de oxidación +1, que es el más ampliamente representado en la bibliografía por número de compuestos descritos, los efectos relativistas son responsables de la capacidad de estos centro metálicos de capa cerrada ($5d^{10}$) para interactuar entre sí, produciendo una atracción entre iones metálicos a distancias inferiores a la suma de sus radios de van der Waals, efecto más conocido como Aurofilia.^[10] Este tipo de interacciones está, además, directamente relacionado con el gran desarrollo de la química supramolecular de oro(I), así como con la posibilidad de presentar interesantes propiedades fotoluminiscentes.^[11]

-Igualmente, la pequeña diferencia energética entre los estados s, p y d da lugar a hibridaciones eficientes de tipo s/p ó s/d, las cuales sirven para explicar la tendencia de los compuestos de Au(I) a formar complejos lineales dicoordinados, aunque también existe la posibilidad de sintetizar complejos de Au(I)

tricoordinados, con entorno trigonal plano, o tetracoordinados, en entorno tetraédrico.

Dentro de este contexto resulta fundamental una elección apropiada de los ligandos unidos a los centros metálicos de oro ya que poseen un papel relevante en (i) la estabilización del centro metálico; (ii) la geometría molecular y, por extensión, la posible expansión supramolecular de los complejos obtenidos; (iii) las propiedades asociadas de los mismos.

Teniendo en cuenta estos aspectos y los antecedentes descritos en la bibliografía, nos centraremos en ligandos N-dadores, preferentemente aromáticos. Existen varias razones por las que la síntesis y estudio de propiedades de complejos de oro con este tipo de ligandos supone un desafío interesante. Así, merece la pena señalarse que los ligandos N-dadores se han empleado exhaustivamente en la química de coordinación y organometálica de otros metales de transición debido a su versatilidad coordinativa; a la estabilidad de los compuestos que forman; y porque promueven interesantes propiedades fotofísicas y electroquímicas.^[12] En el caso de la química de oro(I), los ligandos N-dadores han sido bastante menos empleados debido a la moderada afinidad de los centros de oro para formar enlaces con ligandos nitrógeno-dadores. Esta baja afinidad ha sido demostrada en el estudio de la influencia *trans* ejercida por distintos ligandos dadores (L) en compuestos del tipo $[\text{AuPR}_3\text{L}]$, obteniendo la siguiente secuencia en función del heteroátomo dador: $\text{Si} > \text{P} > \text{C} > \text{S} > \text{Cl} > \text{N} > \text{O} > \text{F}$ y, por tanto, conduciendo a una mayor afinidad de enlace del centro de oro con los átomos de Si, P, C y S y una menor con los átomos de N, O y F.^[13]

En este sentido, y debido a ello, resulta interesante desarrollar estrategias sintéticas que favorezcan la formación de enlaces Au-N.

En primer lugar, la mayor basicidad de las aminas aromáticas con respecto a las alquílicas hace que las primeras sean potencialmente más efectivas para promover una coordinación eficiente a los centros de oro. Por lo tanto, el empleo de ligandos de tipo piridina o polipiridina sustituidas cumplen estos requisitos.

Por otro lado, aunque el estado de oxidación (III) está menos desarrollado en la química de oro, el hecho de que se comporte como un mejor ácido de Lewis que el

oro(I), favorecería la coordinación de los ligandos N-dadores, potencialmente básicos.

Por otro lado, los ligandos auxiliares unidos a los centros de oro pueden ejercer un papel importante en la estabilización de los complejos. Así, la afinidad del oro por los átomos de nitrógeno puede incrementarse si un ligando de naturaleza π -aceptora se une también al átomo de oro, lo cual disminuirá la densidad electrónica del metal, favoreciendo la coordinación de un ligando básico. Esto explica que muchos de los compuestos de oro con ligandos N-dadores que se han sintetizado se encuentran unidos también a ligandos tipo fosfina.^[13] En este sentido, en nuestro grupo de investigación se han sintetizado multitud de complejos de oro empleando ligandos pentahalofenilo. Estos ligandos poseen un carácter de tipo σ -dador π -aceptor, debido por un lado, a que la alta electronegatividad de los halógenos retira densidad electrónica del metal y, por otro a que los anillos pentahalofenilo presentan orbitales π^* que puedan interactuar con los orbitales ocupados d del metal, produciéndose retrodonación $M \rightarrow Ar$.^[14]

Teniendo en cuenta todo lo anterior en las siguientes páginas se describen los antecedentes más relevantes de la química de oro en los estados de oxidación +1 y +3 con ligandos N-dadores aromáticos y las propiedades más relevantes estudiadas.

En lo referido al estado de oxidación +1 existen ejemplos de diferente estequiometría con ligandos de tipo piridina actuando como monodentados. Así, existen complejos del tipo $[AuXL]$ ($X = Cl$,^[15,16] Br ,^[17] I ^[18]), $[Au(PR_3)L]^+$,^[19-21] $[AuRL]$ ($R = C_6F_5$,^[22,23] C_6Cl_5 ,^[24] carbenos N-heterocíclicos^[25,26]), $[Au(CN)L]$ ^[27] o $[Au(L_2)]^{+}$ ^[28] (donde L son ligandos de tipo piridina). La mayoría de estas estructuras muestran contactos aurofílicos no soportados, dando lugar a estructuras supramoleculares, aunque también existen otro tipo de contactos como interacciones $\pi \cdots \pi$ entre los anillos aromáticos de los grupos piridina o arilo y/o enlaces de hidrógeno. Como ya hemos comentado, las interacciones aurofílicas tienen gran importancia en la estructura molecular de los compuestos de oro que las poseen, pero también influyen en las propiedades fotofísicas de éstos. Así como ejemplo, mediante estudios experimentales y cálculos teóricos DFT (Teoría del

Funcional de la Densidad)^[28] se ha determinado que la emisión en estado sólido del compuesto $[\text{Au}(4\text{-Me-py})_2][\text{PF}_6]$ se debe a las interacciones aurofílicas que presenta el compuesto. En el caso de los compuestos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(4\text{-X-Py})]$ ($\text{X} = \text{OMe}, \text{Me}, \text{tBu}, \text{H}, \text{COOMe}, \text{CN}$)^[24] su luminiscencia en estado sólido proviene de la excitación que se asigna a una transferencia de carga de la unidad $\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)\}$ al ligando piridina, siendo mayor la contribución del metal cuando las estructuras se encuentran en disposición antiparalela que en disposición paralela. Si bien éste es un hecho habitual, no siempre las interacciones aurofílicas son responsables únicas de las emisiones. Así, por ejemplo, en los compuestos $[\text{Au}(3\text{-Me-py})_2][\text{AuCl}_2]$ ^[29] y $[\text{Au}(4\text{-Me-py})_2][\text{AuCl}_2]$,^[28] su luminiscencia se asigna a transferencias de carga desde las unidades $[\text{AuCl}_2]^-$ a los fragmentos $[\text{AuL}_2]^+$.

Además de compuestos mononucleares, se han descrito compuestos de mayor nuclearidad empleando ligandos auxiliares polidentados simétricos o asimétricos o con ligandos N-dadores polidentados. Así, el empleo de difosfinas, junto a ligandos bidentados N-dadores permite la obtención de compuestos de oro con estructuras macrocíclicas u oligoméricas (figura 1),^[30,31] cuya estructura molecular está influida, entre otros, por la cadena alquílica que une los grupos difenilfosfino.

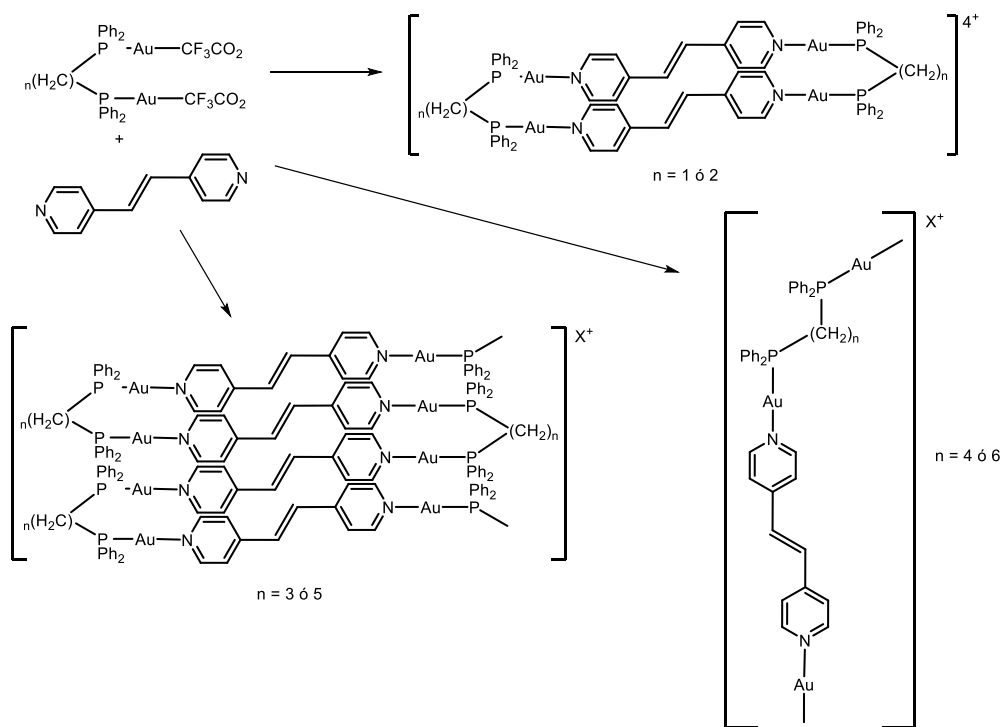


Figura 1. Complejos de Au(I) con ligandos difosfina y ligandos bidentados N-dadores.

O el caso del ligando tridentado 4'-ferrocenil-2,2':6',2''-terpiridina que permitió la síntesis del complejo $[\text{Au}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\eta^3\text{-Fcterpy})]$,^[32] que es el primer ejemplo conocido en el que un ligando terpiridina sustituido está coordinado a tres centros metálicos diferentes (figura 2) y con los centros de oro manteniendo interacciones aurofílicas.

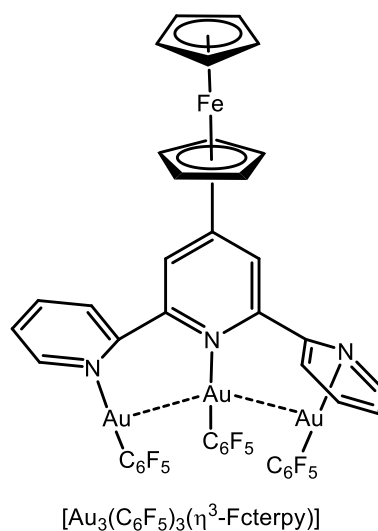


Figura 2. Complejo $[\text{Au}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\eta^3\text{-Fcterpy})]$.

Otro tipo de compuestos de oro polinucleares hacen uso de ligandos de tipo piridina funcionalizados con otros átomos dadores en el mismo ligando. Éstos pueden ser grupos P, S o C-dadores, lo que da lugar en muchas ocasiones a la formación de compuestos bimetalicos con interacciones aurofílicas soportadas, como los ejemplos que aparecen en la figura 3.^[23,33-36]

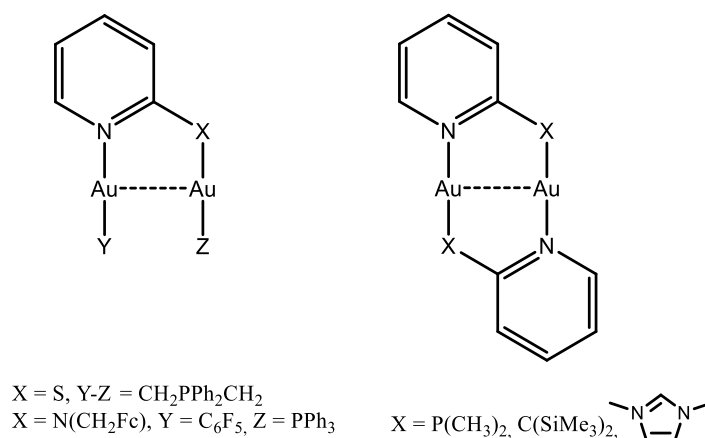


Figura 3. Complejos dinucleares de Au(I) con ligandos piridina y otros átomos P, S, C o N-dador.

Un tipo particular de este tipo de compuestos, son los derivados cíclicos trinucleares de oro(I) en los que se produce coordinación a los centros de oro a través de átomos de carbono y nitrógeno. El primer compuesto publicado de este tipo, fue el trímero $[\text{Au}_3(\text{NC}_5\text{H}_4)_3]$, sintetizado en 1970 por *Vaughan*,^[37] y cuya estructura fue descrita por *Balch* y colaboradores.^[38] Se trata de un compuesto con una estructura formada por un anillo plano de nueve miembros, en donde los ligandos piridina se coordinan a través del átomo de N y un átomo de C adyacente, a los átomos de oro, formándose unidades trimetálicas. Estas unidades mantienen interacciones aurofílicas intra- e intermoleculares (figura 4). Derivados similares han sido sintetizados empleando piridinas sustituidas en diferentes posiciones.^[37]

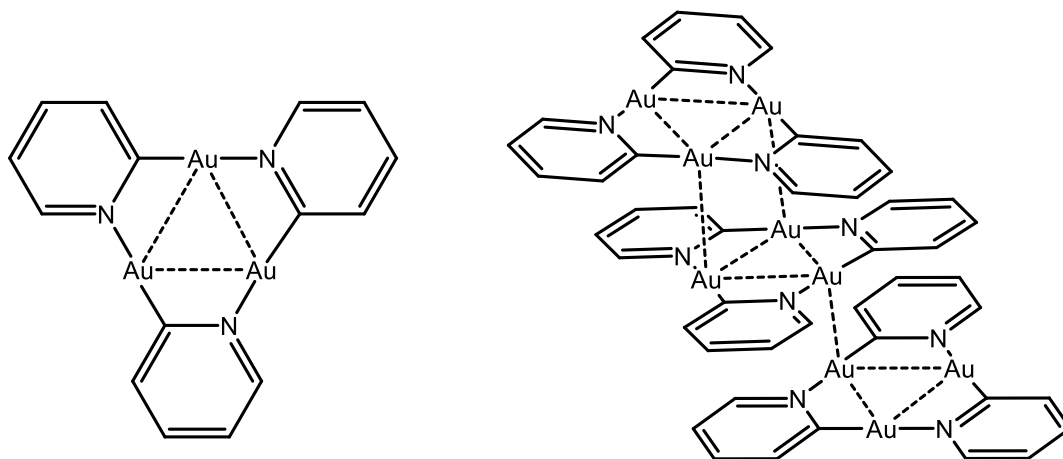


Figura 4. Complejo trinuclear $[\text{Au}_3(\text{NC}_5\text{H}_4)_3]$.

En lo que se refiere a la química de oro(III) con ligandos N-dadores aromáticos, como ya se ha comentado, estos centros de oro poseen una mayor acidez de Lewis y presentan, por tanto, una mayor afinidad por ligandos N-dadores.

Aun así, no hay muchos complejos en los que los ligandos N-dadores se comporten como monodentados, la mayoría de ellos preparados recientemente. Así, hay ejemplos en los que un ligando de tipo piridina se coordina al centro metálico como $[\text{Au}(\text{X})_3(\text{L})]$ ($\text{X} = \text{Cl}$,^[15,39,40] Br ,^[41] C_6F_5 ^[23]) o $[\text{Au}(\text{X})_2(\text{Y})(\text{L})]$ ($\text{X} = \text{Cl}$; $\text{Y} = \text{Ph}$,^[42] $2,5\text{-CH}_3\text{-Ph}$ ^[43]); con dos ligandos tipo piridina unidos al centro de oro como en $[\text{Au}(\text{X})_2(\text{L})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$,^[44] CH_3 ^[45], $\text{L} =$ ligandos tipo piridina sustituidas)) o compuestos tricatónicos de Au(III) unidos a 4 ligandos monodentados, todos ellos de tipo piridina como $[\text{Au}(\text{4-DMAP})_2(\text{L})_2]^{3+}$ ($\text{L} =$

4-(dimetilamino)piridina, piridina, 4-cianopiridina) (figura 5) preparado en 2014 por *Corbo* y colaboradores.^[46]

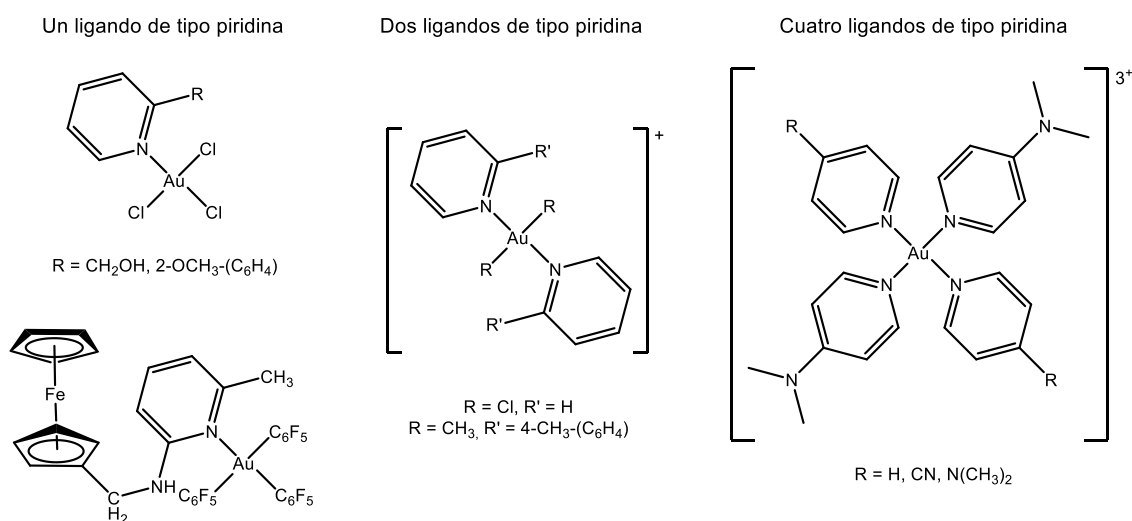


Figura 5. Compuestos de oro(III) con piridinas monodentadas.

Con oro(III), recientemente han aparecido complejos con ligandos bi- o tridentados coordinados al centro metálico a través de 2 ó 3 átomos N-dadores. Por ejemplo, se ha descrito la síntesis de complejos con ligandos tipo bipyridina,^[47] fenantrolina,^[48] terpiridina^[49] y piridilamino,^[50] entre otros (figura 6). Además, algunos estudios con estos complejos han mostrado potenciales aplicaciones biológicas debido a una buena estabilidad en condiciones fisiológicas.

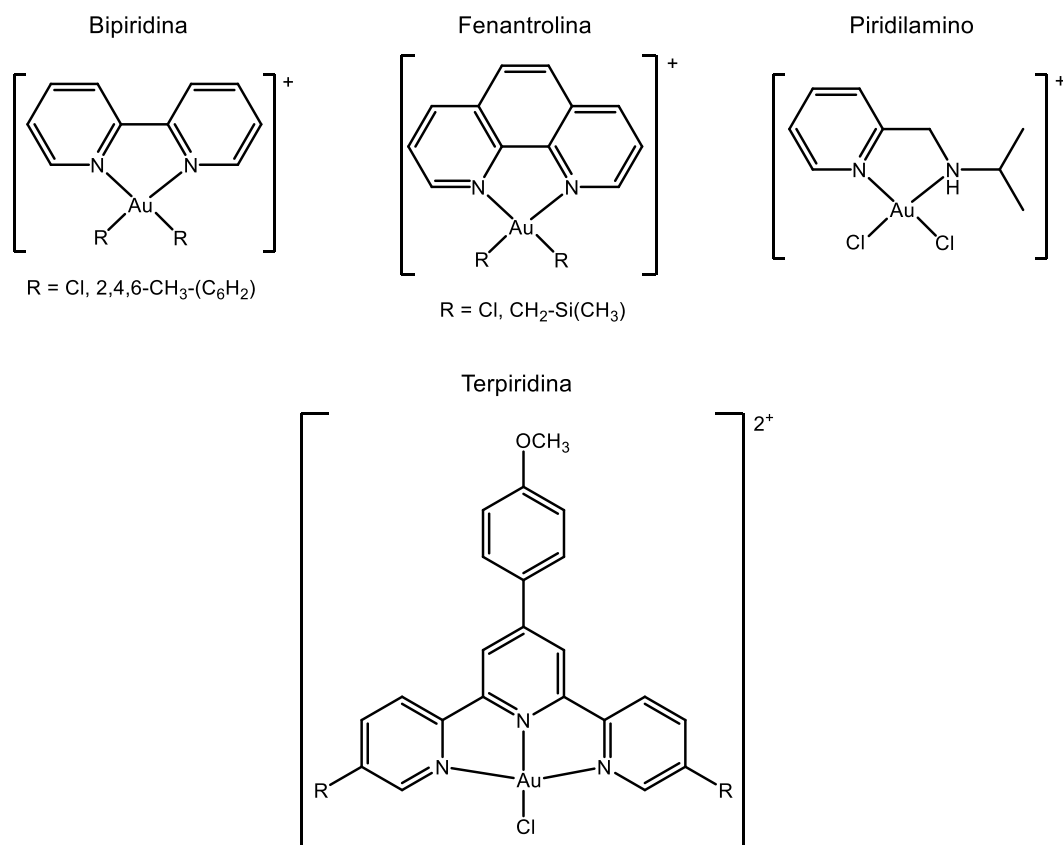


Figura 6. Compuestos de oro(III) con ligandos bi- y tridentados N-dadores.

Por otro lado y, sin lugar a dudas, el grupo de compuestos de Au(III) con ligandos N-dadores más ampliamente estudiados son los complejos ciclometalados, bien con ligandos tridentados del tipo C^NN y C^NC, o con ligandos bidentados C^N.^[51] Además, muchos de ellos presentan interesantes propiedades luminiscentes.

En este sentido es importante señalar que, así como en la química Au(I) se han llevado a cabo múltiples estudios sobre las propiedades luminiscentes de los compuestos con el metal en este estado de oxidación, en el caso de Au(III) se conocen muy pocos ejemplos. Esto puede ser debido, por un lado a la alta electrofilia del átomo de oro en estado de oxidación (III), y, por otro a la presencia de estados d-d de baja energía, ambos efectos producen la desactivación de los estados excitados de manera no radiativa.

Así, uno de los primeros ejemplos de compuestos de oro(III) con un ligando tridentado ciclometalado fue el compuesto $[\text{Au}(\text{C}^{\text{N}}\text{N})\text{Cl}]^+$ (C^NN = 2,9-difenil-1,10fenantrolina)^[52], que presenta luminiscencia en disolución que los

autores asignan a transiciones intraligando perturbadas por el metal. Posteriormente, otros autores observaron que los compuestos emisores más eficientes son aquellos que poseen más de un átomo dador de carbono. Así, *Yam* y colaboradores sintetizaron compuestos de oro(III) con ligandos ciclometalados C^NC y ligandos fuertemente σ -dadores como carbenos N-heterocíclicos^[53] o ligandos alquínilo,^[54–56] con el objetivo de que el metal se enriquezca en electrones, es decir, se haga menos electrofílico, y se aumente la energía de los estados d-d evitando la desactivación no radiante. No obstante, aunque estos compuestos son luminiscentes en disolución, la mayoría de ellos son debido a transiciones intraligando (figura 7), por tanto, la participación del metal en las propiedades emisivas no es significativa.

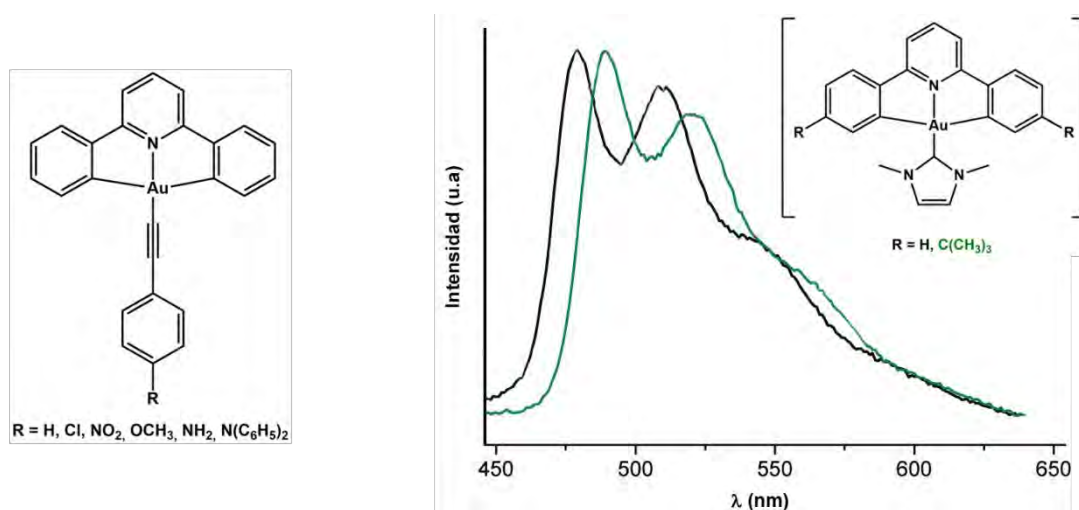


Figura 7. Ejemplos de compuestos de oro(III) ciclometalados tridentados C^NC.

En un estudio reciente *Zhang* y colaboradores llevaron a cabo un interesante estudio computacional DFT/TD-DFT (Teoría del Funcional de la Densidad/Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente en el Tiempo) en disolución de compuestos alquíniloro(III) en los que se modificaban los ligandos tridentados por sus átomos dadores como C^NC, N^CC, N^NC y N^CN,^[57] observando una clara diferencia en el carácter de la emisión dependiendo del ligando. Así, la emisión del compuesto C^NC se debe a transferencia de carga intraligando (ILCT), en los ligandos de tipo N^CC y N^NC debido a transferencia de carga ligando-ligando (LLCT) y además ILCT y en los de tipo N^CN una mezcla de transiciones LLCT y transferencia de carga ligando-metal (LMCT).

Respecto a los ligandos bidentados de tipo C^N, a partir del compuesto [Au(C^N)Cl₂]^[58] (C^N = 2-fenilpiridina y 2-(2-tienil)piridina) se han sintetizado compuestos luminiscentes del tipo [Au(C^N)R₂] (R = Ph, C₆F₅).^[59] Los autores asignan la emisión de estos compuestos a transiciones intraligando perturbadas por el metal. Por otra parte, se han estudiado con este tipo de ligandos los correspondientes compuestos de tipo dialquiloró(III)^[60,61] (figura 8) que, al igual que con los ligandos ciclometalados tridentados, la mayoría de estos compuestos son luminiscentes debido a transiciones intraligando.

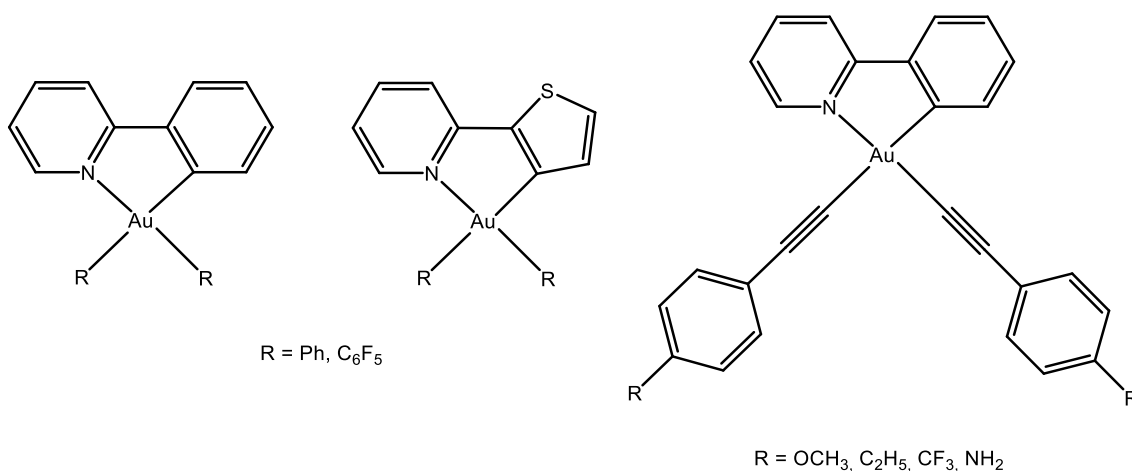


Figura 8. Compuestos de oro(III) ciclometalados bidentados C^N.

A la vista de estos antecedentes cabría destacar varios aspectos relevantes que constituyen, en sí mismos, interesantes desafíos dentro de esta química.

Como acabamos de comentar, hay un interés creciente en la síntesis de compuestos de oro(III) luminiscentes, debido al escaso número de compuestos conocidos. Actualmente, la mayoría de estos complejos son emisivos debido a transiciones de tipo intraligando sin participación del átomo de oro(III). Por lo tanto, pensamos que sería interesante el estudio de compuestos de oro(III) que mostraran propiedades luminiscentes y en las que la variación de ligandos podría afectar a los orbitales del metal de manera que el centro metálico se viera involucrado en las transiciones responsables de la emisión. Por ello, en el **Capítulo 1** de esta Memoria se describe la síntesis y caracterización estructural de nuevos complejos organometálicos de Au(III) con ligandos pentafluorofenilo y ligandos piridina sustituidos en posición 4. Se estudia cómo afecta en las propiedades

ópticas el número de ligandos de cada tipo unido al metal y la capacidad dadora o aceptora de los sustituyentes de los ligandos piridina y se apoyan los resultados obtenidos mediante cálculos teóricos DFT y TD-DFT.

Por otro lado y, tal como hemos visto a lo largo de esta introducción, hay varios estudios de complejos organometálicos de oro con ligando N-dadores en estado de oxidación +1 y +3 pero, por lo general, el estudio se realiza para cada estado de oxidación por separado. Así, un aspecto interesante a investigar sería el estudio de complejos en ambos estados de oxidación con el mismo tipo de ligandos, lo que permitiría la comparación de sus propiedades dependiendo del estado de oxidación del metal. En este contexto, en el **Capítulo 2** de esta Memoria, se aborda la síntesis, caracterización espectroscópica y el estudio fotofísico y electroquímico de compuestos organometálicos de oro en estados de oxidación (I) y (III) coordinados a ligandos 2,2':6',2''-terpiridina 4'-sustituidos, del tipo 4'-X-terpy (X = H, OCH₃, Cl). Se estudia el comportamiento de estos compuestos en disolución y en estado sólido, y la interconversión entre los complejos de Au(I) y Au(III) tanto química como electroquímicamente, viendo cómo afecta este cambio en el estado de oxidación a sus propiedades ópticas.

Así mismo, dentro de los ligandos N-dadores aromáticos, los ligandos 4-N-(dialquilamino)piridina presentan un comportamiento óptico singular. Este consiste en que en presencia de disolventes polares poseen una fluorescencia dual, es decir, emiten desde dos estados excitados. Se han llevado a cabo estudios experimentales y teóricos para intentar explicar este fenómeno, aunque, aún hoy, existe controversia al respecto. Significativamente, además, hasta la fecha, no hay ningún estudio en el que se analice el efecto que produce en la emisión dual la coordinación de este tipo de ligandos a un fragmento organometálico. Así, en el **Capítulo 3** se estudia de manera experimental y teórica a nivel de cálculo CASSCF/CASPT2 (Espacio activo completo en un campo autoconsistente/ Teoría de espacio activo completo de perturbaciones de segundo orden) y DFT/TD-DFT la fluorescencia dual dependiente del disolvente del compuesto 4-(dimetilamino)piridina (DMAP) y se sintetizan y caracterizan compuestos del tipo [AuR(DMAP)] (R = C₆F₅, 3,5-C₆Cl₂F₃, C₆Cl₅) y [Au(DMAP)₂]ClO₄ para

analizar el efecto que produce en la emisión dual la coordinación del ligando DMAP al centro de oro(I).

Por último, tal y como hemos descrito en los antecedentes, el empleo de ligandos N-dadores polidentados y asimétricos ha permitido explorar las diferentes capacidades coordinativas de estos átomos y dar lugar a diversos tipos de estructuras, incluyendo complejos con entornos de coordinaciones del átomo de oro(I) menos habituales (3 ó 4), que están menos estudiados desde el punto de vista de sus propiedades fotofísicas. Así, en el **Capítulo 4** se emplean tres tipos de ligandos polidentados asimétricos, dos de ellos lineales [$\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)$] y [$\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)$] y el otro cíclico [$\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)$], para abordar la síntesis de nuevos complejos de oro(I) aprovechando la capacidad dadora de los heteroátomos (P, S y N) que conforman los ligandos. Así, se estudia tanto las conformaciones estructurales de los complejos formados, como su luminiscencia de manera experimental y teórica.

2. BIBLIOGRAFÍA

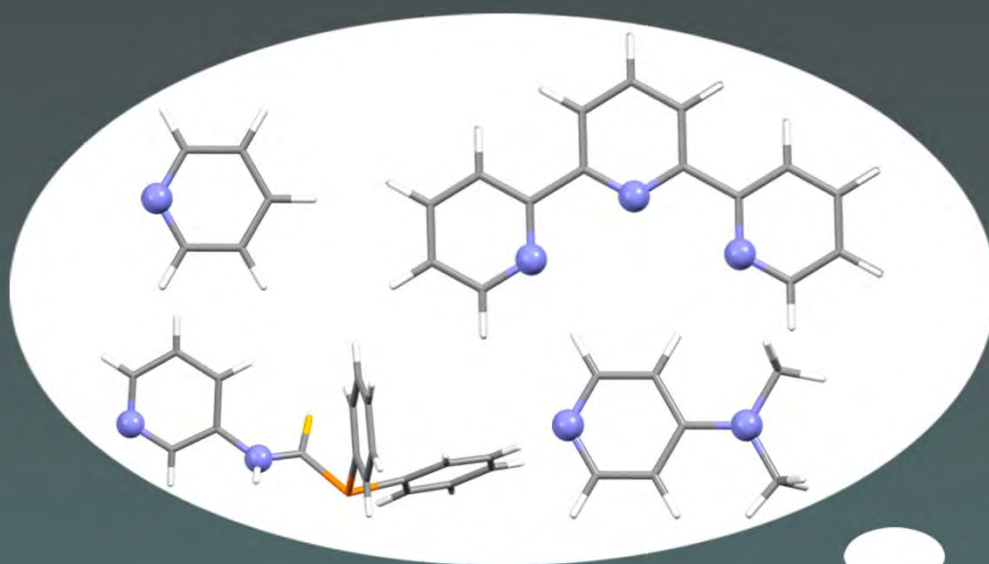
- [1] F. Mohr, Ed. , *Gold Chemistry-Applications and Future Directions in the Life Sciences*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [2] C. F. Shaw III, in *Gold—Progress Chem. Biochem. Technol.* (Ed.: H. Schmidbaur), John Wiley & Sons, Chichester, UK, **1999**, pp. 259–308.
- [3] E. R. T. Tiekink, *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* **2002**, *42*, 225–248.
- [4] E. J. Fernández, M. Monge, in *Mod. Supramol. Gold Chem. Interact. Appl.* (Ed.: A. Laguna), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2008**, pp. 131–179.
- [5] G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thompson, Eds. , *Catalysis by Gold*, Imperial College Press, London, **2006**.
- [6] M. C. Blanco Ortiz, in *Mod. Supramol. Gold Chem. Gold-Met. Interact. Appl.* (Ed.: A. Laguna), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2008**, pp. 429–490.
- [7] A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1766–1775.
- [8] N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1776–1782.
- [9] A. S. K. Hashmi, F. D. Toste, Eds. , *Modern Gold Catalyzed Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2012**.
- [10] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1544–1546.
- [11] D.M. Roundhill, J. P. Fackler, Jr., Eds. , *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds*, Plenum, New York, **1999**.
- [12] V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759–834.
- [13] H. Schmidbaur, Ed. , *Gold—Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, **1999**.
- [14] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics. A Concise Introduction*, Wiley-VCH, **1992**.
- [15] A. S. K. Hashmi, C. Lothschütz, M. Ackermann, R. Doepp, S. Anantharaman, B. Marchetti, H. Bertagnolli, F. Rominger, *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 8012–8019.
- [16] P. G. Jones, B. Ahrens, *Z. Naturforschung - Sect. B J. Chem. Sci.* **1998**, *53*, 653–662.
- [17] W. Conzelmann, W. Hiller, J. Strähle, G. M. Sheldrick, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *512*, 169–176.

- [18] H.-N. Adams, W. Hiller, J. Strähle, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *485*, 81–91.
- [19] C. Ceamanos, M. C. Gimeno, M. N. Jayaswal, A. Laguna, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *713*, 169–177.
- [20] Q.-S. Li, C.-Q. Wan, R.-Y. Zou, F.-B. Xu, H.-B. Song, X.-J. Wan, Z.-Z. Zhang, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1888–1890.
- [21] S. E. Thwaite, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorganica Chim. Acta* **2004**, *357*, 1549–1557.
- [22] E. M. Barranco, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. D. Villacampa, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 258–264.
- [23] E. M. Barranco, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4820–4827.
- [24] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, J. Pérez, M. Rodríguez-Castillo, *Gold Bull.* **2007**, *40*, 172–183.
- [25] K. J. Kilpin, U. S. D. Paul, A.-L. Lee, J. D. Crowley, *Chem. Commun.* **2010**, *47*, 328–330.
- [26] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 551–560.
- [27] C. Döring, P. G. Jones, *Z. Naturforschung - Sect. B J. Chem. Sci.* **2013**, *68*, 474–492.
- [28] J. C. Y. Lin, S. S. Tang, C. S. Vasam, W. C. You, T. W. Ho, C. H. Huang, B. J. Sun, C. Y. Huang, C. S. Lee, W. S. Hwang, et al., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2543–2551.
- [29] J. H. K. Yip, R. Feng, J. J. Vittal, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3586–3589.
- [30] M. J. Irwin, J. J. Vittal, G. P. A. Yap, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13101–13102.
- [31] R. J. Puddephatt, *Chem. Commun.* **1998**, 1055–1062.
- [32] J. E. Aguado, M. J. Calhorda, M. C. Gimeno, A. Laguna, *Chem. Commun.* **2005**, 3355–3356.
- [33] Y. Inoguchi, B. Milewski-Mahrla, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3085–3095.
- [34] M. Bardají, N. G. Connelly, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2245–2250.
- [35] R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 3085–3091.
- [36] V. J. Catalano, A. L. Moore, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6558–6566.
- [37] L. G. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 730–731.

- [38] A. Hayashi, M. M. Olmstead, S. Attar, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5791–5795.
- [39] V. Bertolasi, G. Annibale, G. Marangoni, G. Paolucci, B. Pitteri, *J. Coord. Chem.* **2003**, *56*, 397–406.
- [40] B. Bruni, M. Ferraroni, P. Orioli, G. Speroni, *Acta Crystallogr. C* **1996**, *52*, 1423–1424.
- [41] R. Schmidt, S. A. Moya, P. Aguirre, M. Fuentealba, M. Leboschka, M. Sieger, M. Niemeyer, W. Kaim, *Z. Naturforschung - Sect. B J. Chem. Sci.* **2011**, *66*, 677–680.
- [42] Q. Wu, C. Du, Y. Huang, X. Liu, Z. Long, F. Song, J. You, *Chem. Sci.* **2014**, *6*, 288–293.
- [43] Y. Fuchita, Y. Utsunomiya, M. Yasutake, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2330–2334.
- [44] H.-N. Adams, J. Strähle, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *485*, 65–80.
- [45] E. Langseth, M. L. Scheuermann, D. Balcells, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, O. Eisenstein, R. H. Heyn, M. Tilset, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1660–1663.
- [46] R. Corbo, T. P. Pell, B. D. Stringer, C. F. Hogan, D. J. D. Wilson, P. J. Barnard, J. L. Dutton, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12415–12421.
- [47] V. W.-W. Yam, S. W. Choi, T. Lai, W. Lee, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1001–1002.
- [48] F. Abbate, P. Orioli, B. Bruni, G. Marcon, L. Messori, *Inorganica Chim. Acta* **2000**, *311*, 1–5.
- [49] H.-Q. Liu, T.-C. Cheung, S.-M. Peng, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1787–1788.
- [50] S. Schouteeten, O. R. Allen, A. D. Haley, G. L. Ong, G. D. Jones, D. A. Vicic, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4975–4981.
- [51] C. Bronner, O. S. Wenger, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12409–12420.
- [52] C.-W. Chan, W.-T. Wong, C.-M. Che, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1266–1272.
- [53] V. K.-M. Au, K. M.-C. Wong, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9076–9085.
- [54] V. W.-W. Yam, K. M.-C. Wong, L.-L. Hung, N. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3107–3110.
- [55] K. M.-C. Wong, L.-L. Hung, W. H. Lam, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4350–4365.
- [56] V. W.-W. Yam, E. C.-C. Cheng, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1806–1813.

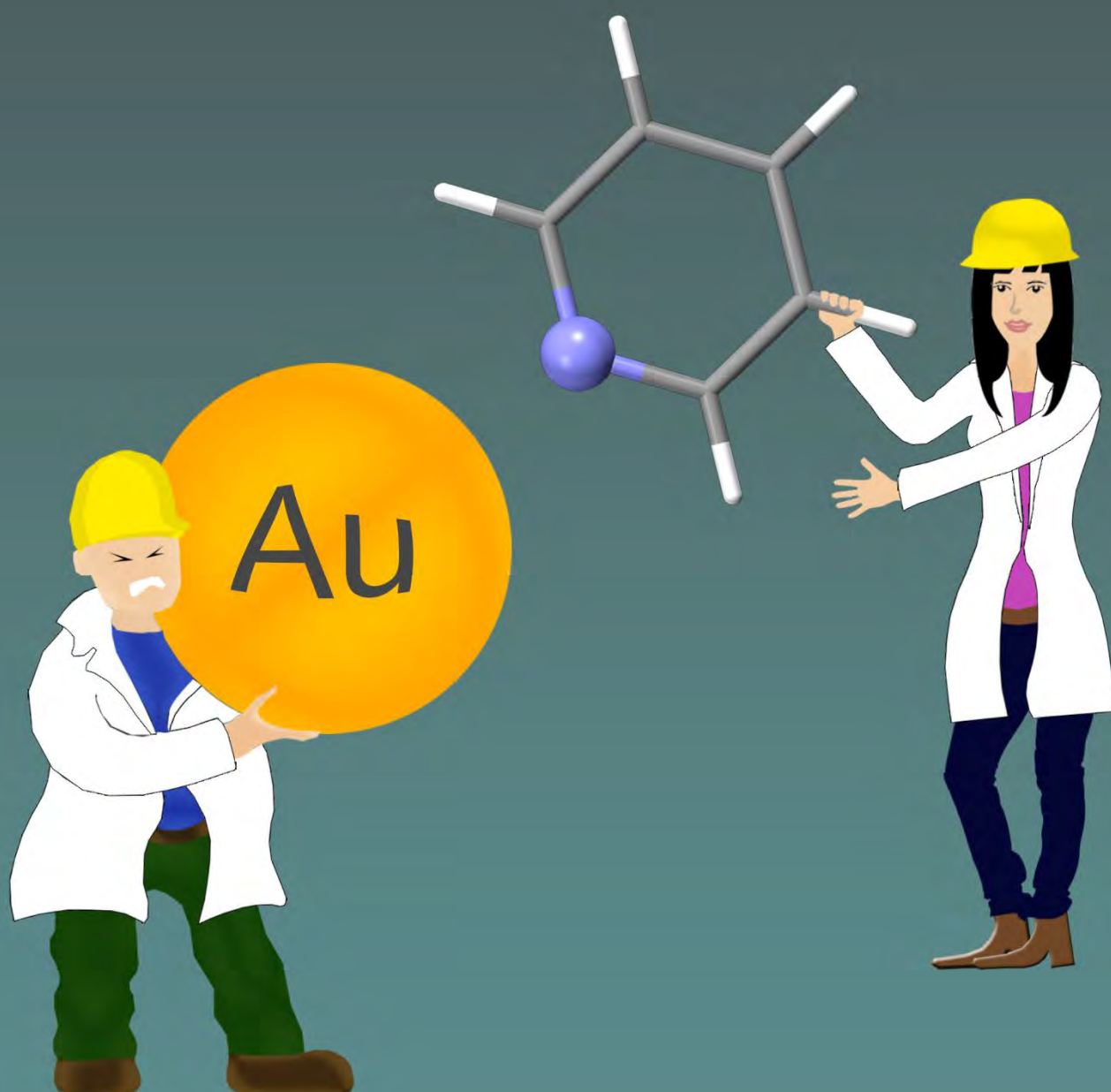
- [57] B.-Z. Yang, X. Zhou, T. Liu, F.-Q. Bai, H.-X. Zhang, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 9396–9403.
- [58] E. C. Constable, T. A. Leese, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 419–424.
- [59] J. A. Garg, O. Blacque, T. Fox, K. Venkatesan, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11463–11472.
- [60] V. K.-M. Au, K. M.-C. Wong, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 130–142.
- [61] J. A. Garg, O. Blacque, K. Venkatesan, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5430–5441.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS



CAPÍTULO 1

Síntesis, estructura y propiedades fotofísicas de complejos de Au(III) con ligandos piridina



CAPÍTULO 1. SÍNTESIS, ESTRUCTURA Y PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE COMPLEJOS DE Au(III) CON LIGANDOS PIRIDINA.

1.1. Introducción.

Como se ha comentado en la introducción general de esta Memoria, uno de los objetivos principales de la misma es la síntesis de nuevos compuestos de oro(III) luminiscentes, debido al escaso número de complejos conocidos. Así, ya en 1970, *Dori* y colaboradores describieron el primer compuesto luminiscente de oro $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_2]$.^[1] A partir de este momento, la química del oro y el estudio de las propiedades luminiscentes de sus derivados ha sido uno de los campos de investigación de mayor auge en los últimos años. La síntesis de múltiples derivados de oro(I) con características luminiscentes por muchos grupos de investigación y su estudio, tanto experimental como teórico, ha proporcionado el conocimiento de las condiciones que requieren los complejos de oro(I) para ser luminiscentes.^[2] En cambio, aunque, con configuración electrónica d^8 , se han hecho amplios estudios sobre compuestos luminiscentes de Pt(II), no hay una química tan amplia en sistemas isoelectrónicos de oro(III). Este hecho, como ya se adelantaba en la introducción de esta Memoria, puede ser debido a dos motivos fundamentales: la alta electrofilia que posee el oro en estado de oxidación (III); y la presencia de estados d-d no emisivos desde los que se produce la desactivación, vía equilibrio térmico o transferencia de energía,^[3] y que se encuentran cercanos en energía a los estados potencialmente emisivos, intraligando (IL) o de transferencia de carga metal-ligando (MLCT). En 1993, *Yam* y colaboradores idearon una interesante estrategia para obtener compuestos organometálicos luminiscentes de oro(III),^[4] teniendo en cuenta estas dos cuestiones anteriormente comentadas.^[4] Ésta consistía en la introducción en la esfera de coordinación del centro de oro(III) de ligandos fuertemente σ -dadores, de manera que el metal sea más rico en electrones, menos electrofílico y, además, se aumentaba el desdoblamiento producido por el campo de los ligandos disminuyendo, de esta manera, la probabilidad de que se pueblen

los estados no emisivos d-d y, por lo tanto, permitiendo la emisión luminiscente (figura 1.1).

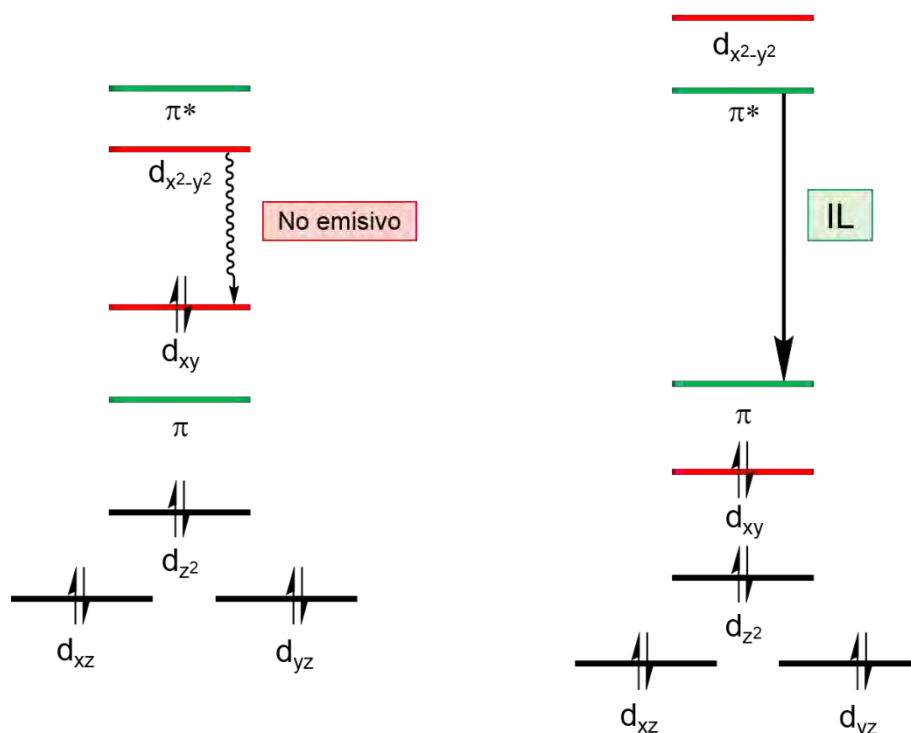


Figura 1.1. Representación en compuestos de Au(III) plano cuadrados de la desactivación no emisiva d-d (izquierda) y la emisión intraligando (IL) (derecha)

Siguiendo esta estrategia, y tal y como se ha descrito en la introducción de esta Memoria, diversos grupos han sintetizado compuestos de Au(III) luminiscentes. Estos complejos son fundamentalmente, derivados ciclotmetalados,^[5-11] y sus emisiones se han asignado a transiciones intraligando (IL) en dichos ligandos, con excepción de aquellos compuestos unidos a ligandos alquinilo con grupos amino, sustituyentes ricos en electrones, en posición 4 del anillo aromático, cuya emisión en disolución se asigna a transiciones de transferencia de carga del ligando ciclotmetalado al ligando alquinilo (LLCT) (figura 1.2).^[7,10]

Por tanto, la mayoría de los compuestos luminiscentes de Au(III) conocidos hasta la fecha, consisten en derivados tridentados bisciclotmetalados o bidentados monociclotmetalados. Así, se conocen muy pocos ejemplos de complejos de Au(III) que no sean ciclotmetalados y que posean propiedades luminiscentes.

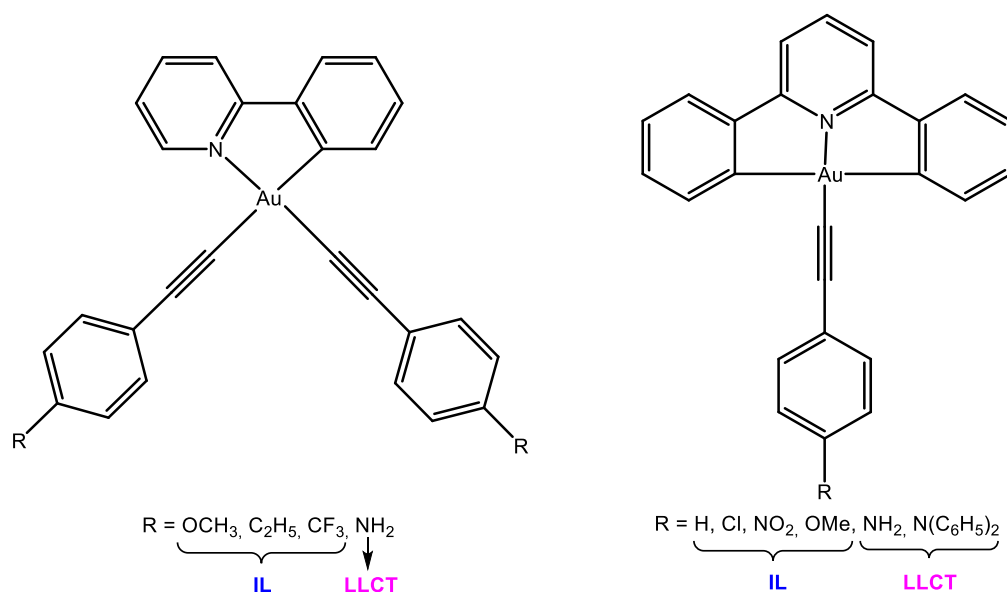


Figura 1.2. Compuestos alquinilo ciclometalados de oro(III).

Así, se ha descrito algún ejemplo de compuestos de oro(III) unidos a ligandos alquilo o arilo y a ligandos diimina, como los complejos $[\text{Au}(\text{bipy})(\text{mes})_2]\text{ClO}_4$, (bipy = 2,2'-bipiridina, mes = mesitol) y $[\text{Au}(\text{phen})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]\text{ClO}_4$ (phen = 1,10-fenantrolina), en los cuales se asigna su luminiscencia en disolución debido a transiciones intraligando perturbadas por el metal.^[4] Por otra parte, en el inicio de nuestro trabajo no se conocía ningún ejemplo de compuestos luminiscentes de oro(III) en los que todos los ligandos actuaran como monodentados. Estos trabajos mostraban en todos los casos compuestos formados por ligandos polidentados. No obstante, en un trabajo reciente de *Venkatesan* y colaboradores^[12] se llevó a cabo el estudio de las propiedades luminiscentes de complejos neutros de oro(III) con ligandos aril piridina: $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{L})]$ (L = 2-(2,4-difluorofenilpiridina), 4-fenilpiridina, 2-fenilpiridina, 2-fenilisoquinolina y 2-tienilpiridina) (figura 1.3). Estos complejos presentan fosforescencia en estado sólido a temperatura ambiente y en disolución congelada de 2-(metil)tetrahidrofurano a 77 K. La emisión de estos compuestos se puede sintonizar dependiendo de la naturaleza electrónica de los ligandos heterocíclicos. Éstas se asignan a transiciones intraligando (IL) $\pi \rightarrow \pi^*$ donde el metal no participa en las transiciones responsables de la emisión. Así, como se ha visto anteriormente, la mayoría de los complejos de Au(III) luminiscentes son emisivos debido a transiciones intraligando, por lo tanto, sería interesante el estudio de compuestos de oro(III) luminiscentes en los que el metal

se viera involucrado en las transiciones electrónicas responsables de la emisión, lo que podría dar lugar a emisiones menos energéticas con tiempos de vida más largos.

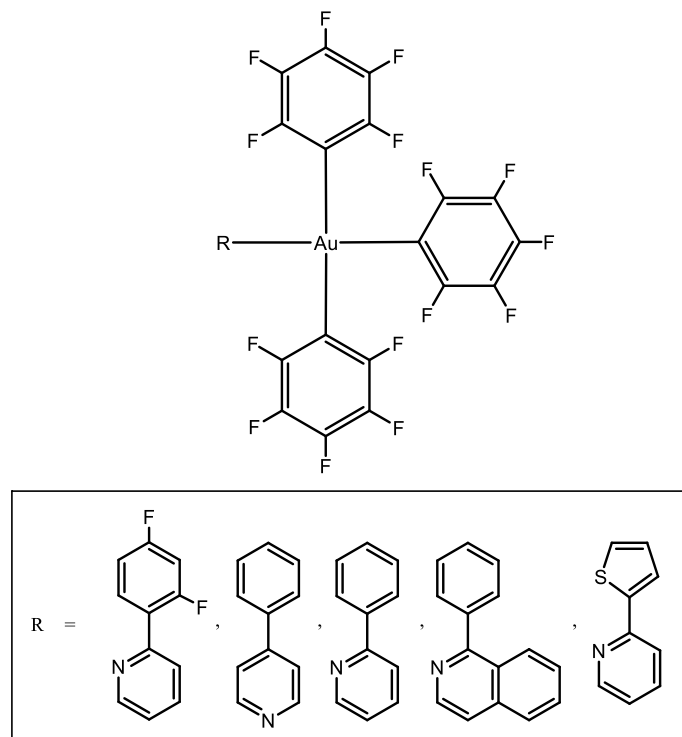


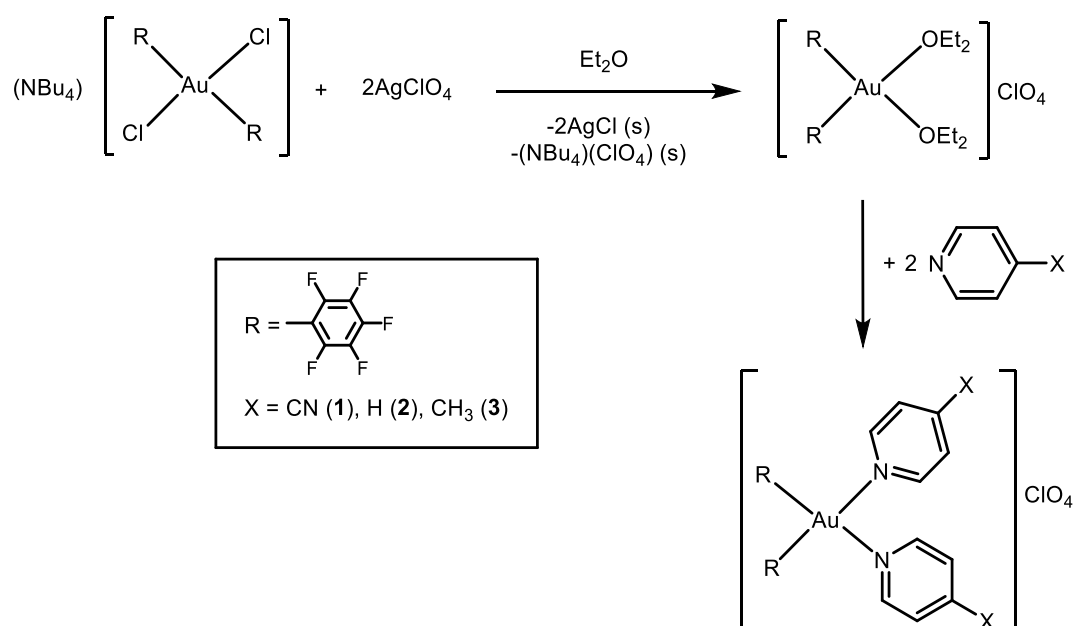
Figura 1.3. Complejos de Au(III) no ciclometalados luminiscentes con ligando aril piridina.

A la vista de estos antecedentes, la combinación de estudios fotofísicos y teóricos sobre nuevos compuestos de oro(III) luminiscentes, es un tema que está apenas desarrollado. En este capítulo, se describe la síntesis y las propiedades fotofísicas de nuevos compuestos mononucleares de oro(III) unidos a distinto número de grupos pentafluorofenilo, grupos que actúan como ligandos dadores de densidad electrónica y que forman complejos de oro(III) estables. Como ligandos N-dadores se han seleccionado diferentes ligandos piridina con sustituyentes de distintas características dadoras-aceptoras en posición 4. Así, estudiaremos la influencia que tiene en las propiedades luminiscentes: el número de ligandos de cada tipo unidos al metal; las distintas capacidades dadoras-aceptoras de los sustituyentes de las piridinas; y el papel que juega el metal en el estado excitado desde el que se producen las emisiones.

1.2. Síntesis y caracterización de nuevos complejos de Au(III) con ligandos piridina.

1.2.1. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-X-py})_2]\text{ClO}_4$ (X = CN (1), H (2), CH₃ (3)).

La síntesis de los compuestos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-X-py})_2]\text{ClO}_4$ (X = CN (1), H (2), CH₃ (3)) se llevó a cabo por adición de AgClO_4 a una suspensión de $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]$ en éter dietílico y en proporción molar 2:1. Tras 2 horas de reacción, se separó el AgCl y la sal $(\text{NBu}_4)(\text{ClO}_4)$ formados, añadiéndose al filtrado dos equivalentes del ligando 4-X-py, lo que produce la precipitación inmediata de los complejos **1**, **2** o **3** como sólidos blancos. Estos compuestos son solubles en disolventes orgánicos como acetonitrilo e insolubles en éter-dietílico y *n*-hexano. Los datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con las estequiometrías propuestas (ecuación 1.1).



Ecuación 1.1. Síntesis de los derivados $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-X-py})_2]\text{ClO}_4$ (X = CN (1), H (2), CH₃ (3)).

En sus espectros de infrarrojo se observan las bandas correspondientes a los grupos C_6F_5 unidos a oro(III),^[13-16] a 1511 (f), 969 (f), 820 (m) y 811 (m) cm^{-1} (**1**);

1513 (f), 965 (f), 820 (m) y 809 (m) cm^{-1} (**2**) y 1513 (f), 970 (f), 816 (m) y 808 (m) cm^{-1} (**3**), correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C-F})$ y $\nu(\text{Au-C})$, respectivamente. El hecho de que la segunda banda aparezca a valores superiores a 960 cm^{-1} ($965\text{-}970 \text{ cm}^{-1}$) indica que los grupos C_6F_5 están coordinados a un centro de Au(III). La tercera y cuarta banda ($808\text{-}820 \text{ cm}^{-1}$) cuya denominación es la de banda *x-sensible*; permite distinguir que los grupos C_6F_5 se encuentran en posición mutuamente *cis*.^[13] Además, se observan dos bandas que nos indican la presencia del anión ClO_4^- a 1087 (f) y 625 (f) cm^{-1} (**1**); 1085 (f) y 621 (m) cm^{-1} (**2**) y 1081 (f) y 625 (m) cm^{-1} (**3**).^[17] Las bandas asociadas a la vibración de tensión de $\nu(\text{C=N})$ ^[18] de los ligandos piridina aparecen a 1624 (m) cm^{-1} (**1**), 1609 (m) cm^{-1} (**2**) y 1621 (m) cm^{-1} (**3**), respectivamente.

Los experimentos de RMN de ^1H y ^{19}F se llevaron a cabo en acetonitrilo deuterado. Así, en el espectro de RMN de ^1H del complejo **1** aparecen dos señales correspondientes a los grupos piridina a 8.80 ppm (m, 4H, $\text{H}_{2,6}$) y a 8.06 ppm (m, 4H, $\text{H}_{3,5}$), tres señales a 8.43 ppm (m, 4H, $\text{H}_{2,6}$), 8.07 ppm (t, 2H, H_4 , $^3J_{\text{H}_4\text{-H}_{3,5}} = 7.3$ Hz) y a 7.59 ppm (m, 4H, $\text{H}_{3,5}$) para el complejo **2** y dos señales correspondientes a los hidrógenos aromáticos de las piridinas a 8.34 ppm (m, 4H, $\text{H}_{2,6}$) y 7.51 ppm (m, 4H, $\text{H}_{3,5}$) junto con la señal del grupo metilo en posición 4 de los ligandos piridina a 2.46 ppm (s, 6H, H_4) para el derivado **3** (figura 1.4). En todos los casos, los desplazamientos químicos de los protones de los ligandos piridina aparecen desplazados con respecto a los de los ligandos piridina libres,^[19] lo que confirma su coordinación a los centros metálicos de Au(III).

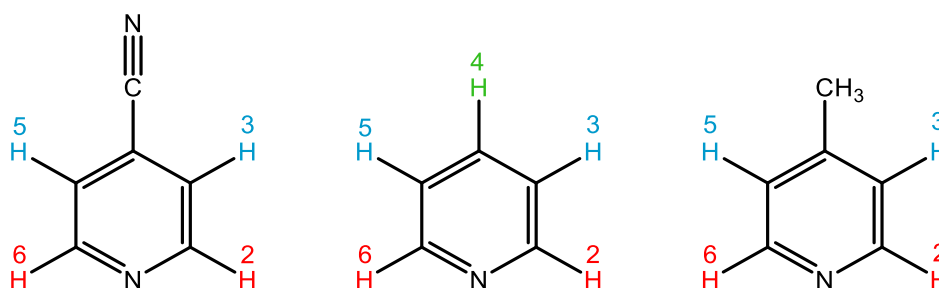


Figura 1.4. Asignación de los átomos de hidrógeno de los ligandos piridina.

En los espectros de RMN de ^{19}F aparecen 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 1.1. La señal de los átomos de flúor en posición *orto* aparece a valores más negativos de -120 ppm, lo que indica que el centro de oro está en estado de oxidación (III).^[20,21]

Compuesto	¹⁹ F RMN δ/ ppm
1	-121.77 (m, 4F, F _o)
	-153.37 (t, 2F, F _p , ³ J _{Fp-Fm} = 19.3 Hz)
	-159.60 (m, 4F, F _m)
2	-122.27 (m, 4F, F _o)
	-153.88 (t, 2F, F _p , ³ J _{Fp-Fm} = 19.3 Hz)
	-159.92 (m, 4F, F _m)
3	-122.28 (m, 4F, F _o)
	-153.99 (t, 2F, F _p , ³ J _{Fp-Fm} = 19.4 Hz)
	-159.99 (m, 4F, F _m)

Tabla 1.1. Señales de los espectros de RMN de ¹⁹F de los compuestos **1-3**.

Por otra parte, en los espectros de masas MALDI(+) se observan, para los tres compuestos (**1-3**), la señal correspondiente al catión [Au(C₆F₅)₂(4-X-py)₂]⁺, a *m/z* = 739 (100%; X = CN (**1**)), 689 (100%; X = H (**2**)) y 717 (100%; X = CH₃ (**3**)).

Finalmente, disolviendo en acetona el complejo [Au(C₆F₅)₂(4-CN-py)₂]ClO₄ (**1**) y por difusión lenta de éter dietílico se han obtenido monocristales adecuados para la determinación de su estructura mediante difracción de rayos X. Por su parte, la estructura cristalina del complejo [Au(C₆F₅)₂(4-CH₃-py)₂]ClO₄ (**3**) se ha determinado también mediante difracción de rayos X de monocristales, obtenidos en este caso por difusión lenta de *n*-hexano en una disolución de diclorometano del compuesto (**3**).

Las unidades asimétricas de los compuestos **1** y **3** las forman una molécula de [Au(C₆F₅)₂(4-CN-py)₂]ClO₄ y una molécula de [Au(C₆F₅)₂(4-CH₃-py)₂]ClO₄·0.5CH₂Cl₂, respectivamente (figuras 1.5 y 1.6).

Estos compuestos cristalizan en el sistema cristalino monoclinico, siendo el grupo espacial del derivado **1** P21/n y el del derivado **3** C2/c. En ambos casos el

centro de oro se une a dos grupos pentafluorofenilo. Las distancias Au-C están comprendidas entre 2.001(11) y 2.035(9) Å, siendo éstas del mismo orden que las encontradas en otros complejos que contiene el fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{L}_2]^+$ como es el caso de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(2,4\text{-CH}_3\text{-C}_3\text{H}_2\text{N}_2)_2]\text{ClO}_4$ (2.015(10), 2.012(10) Å),^[22]. Por otra parte, en los complejos **1** y **3** el centro de oro se une a dos grupos piridina a través de los átomos de nitrógeno, con distancias Au-N entre 2.091(8) y 2.113(6) Å (tabla 1.2).

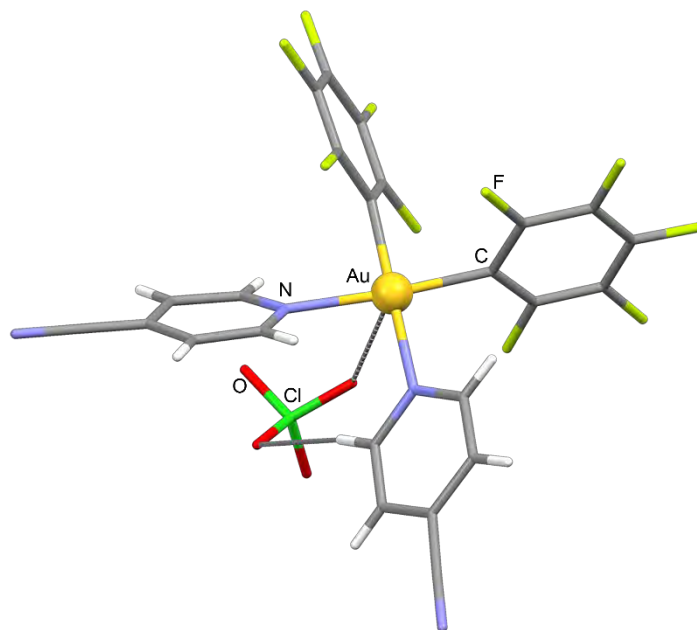


Figura 1.5. Estructura cristalina del compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-CN-py})_2]\text{ClO}_4$ (**1**).

El entorno de coordinación alrededor del metal es plano cuadrado, tal y como se espera para un ion de configuración electrónica d^8 . Los grupos pentafluorofenilo y piridina se colocan mutuamente en posición *cis* siendo el ángulo C-Au-C de $88.4(4)^\circ$ para **1** y algo inferior para **3**; $(86.3(3)^\circ)$. El ángulo N-Au-N es $91.3(3)^\circ$ para **1** y similar para **3** $(91.1(3)^\circ)$. Los ángulos C-Au-N de grupos colocados en posición *cis* están comprendidos entre $88.5(4)$ y $92.2(3)^\circ$.

En los dos complejos aparece una interacción débil entre el catión y el anión perclorato, que involucra al átomo de oro y a un átomo de oxígeno del anión. En el derivado **1** la interacción $\text{Au}\cdots\text{O}$ se establece a $3.153(9)$ Å, mientras que en el compuesto **3**, la distancia de interacción $\text{Au}\cdots\text{O}$ es más corta, de $2.993(8)$ Å,

siendo, en ambos casos, más cortas que la suma de los radios de Van der Waals, 3.18 Å.

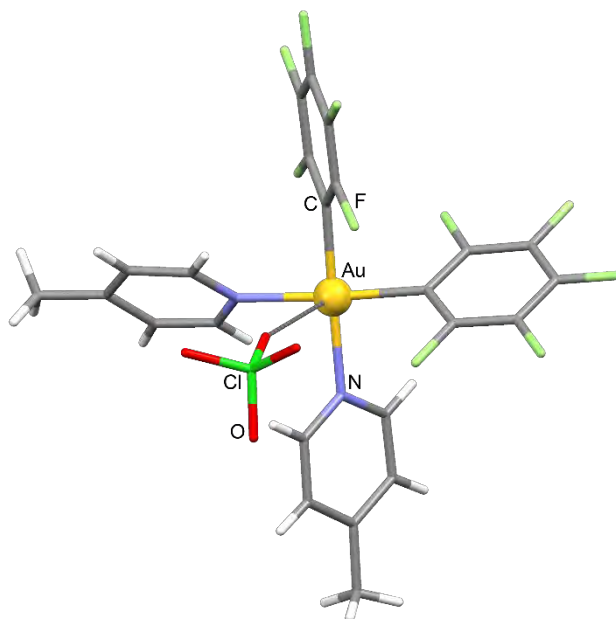


Figura 1.6. Estructura cristalina del compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-CH}_3\text{-py})_2]\text{ClO}_4$ (**3**).

Por último, en el compuesto **1** aparece también una interacción débil de tipo enlace de hidrógeno entre un átomo de oxígeno del anión perclorato y un átomo de hidrógeno de los ligandos piridina, con una distancia de interacción de 2.292(9) Å y un ángulo C-H-O de 171.3(7) °.

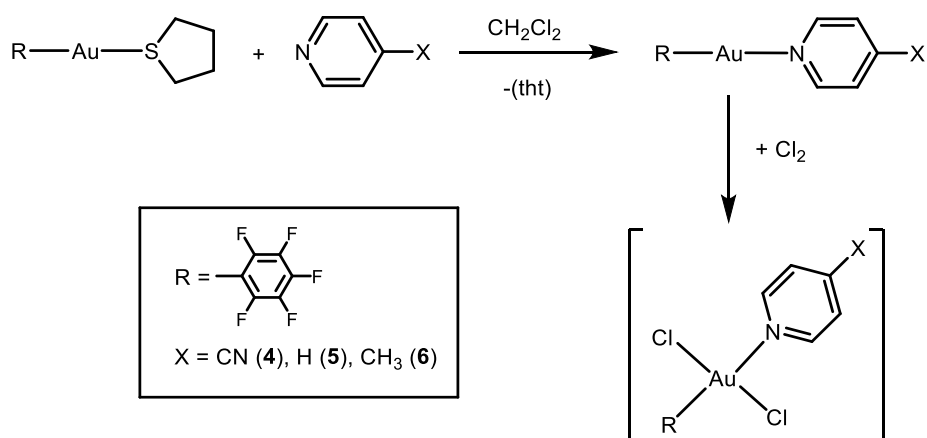
	1	3
Au-C	2.001(11)	2.035(9)
	2.016(11)	2.032(9)
Au-N	2.107(8)	2.091(8)
	2.109(9)	2.113(6)
C-Au-C	88.4(4)	86.3(3)
N-Au-N	91.3(3)	91.1(3)
C-Au-N	88.5(4)	90.5(3)
	91.6(4)	92.2(3)

Tabla 1.2. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados de los complejos **1** y **3**.

1.2.2. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-X-py})]$ ($\text{X} = \text{CN}$ (4), H (5), CH_3 (6)).

La síntesis de los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-X-py})]$ ($\text{X} = \text{CN}$ (4), H (5), CH_3 (6)) se llevó a cabo en dos etapas. En primer lugar, se añadió el ligando 4-X-py al precursor de oro(I), $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$, en proporción molar 1:1, empleando diclorometano como disolvente. Tras la evaporación a pequeño volumen y adición de *n*-hexano, precipitaron los complejos, en los que los grupos piridina se coordinan al centro de oro(I). Estos derivados de Au(I) ya fueron descritos con anterioridad en nuestro grupo de investigación.^[23]

A continuación, los compuestos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(4\text{-X-py})]$ se disolvieron de nuevo en diclorometano y se añadió exceso de disolución de tetracloruro de carbono saturada en cloro como agente oxidante. Transcurridos unos minutos y tras la evaporación del disolvente y adición de *n*-hexano precipitaron los compuestos 4 y 6 como sólidos amarillos pálidos, y el compuesto 5 como un sólido marrón claro (ecuación 1.2). Los compuestos 4-6 son solubles en disolventes orgánicos como: cloroformo y acetonitrilo e insolubles en *n*-hexano. Los datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con las estequiometrías propuestas.



Ecuación 1.2. Síntesis de los derivados $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-X-py})]$ ($\text{X} = \text{CN}$ (4), H (5), CH_3 (6)).

En sus espectros de infrarrojo se observan las bandas correspondientes a los grupos pentafluorofenilo unidos al centro de oro(III) a 1513 (m), 972 (m) y 815 (d)

cm⁻¹ (**4**); 1506 (m), 968 (m) y 810 (m) cm⁻¹ (**5**) y 1508 (m), 972 (m) y 812 (m) cm⁻¹ (**6**). Tal y como ocurría con los compuestos **1-3**, que se han estudiado en el apartado anterior, el hecho de que la segunda banda aparezca a valores superiores a 960 cm⁻¹ (968-972 cm⁻¹) indica que los grupos C₆F₅ están coordinados a un centro de oro en estado de oxidación +3. Las bandas asociadas a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ de los ligandos piridina aparecen a 1615 (d) cm⁻¹ (**4**); 1612 (d) cm⁻¹ (**5**) y 1617 (d) cm⁻¹ (**6**). Se observan también dos bandas de tensión (ν) correspondientes al enlace Au(III)-Cl^[24] a 377 (d), 360 (d) cm⁻¹ (**4**); 379 (d), 363 (m) cm⁻¹ (**5**) y 381 (d), 367 (d) cm⁻¹ (**6**), respectivamente.

Se han registrado los espectros de RMN de ¹H y ¹⁹F de los tres compuestos empleando cloroformo deuterado como disolvente. En el espectro de ¹H del complejo **4** aparecen dos señales correspondientes a los hidrógenos del grupo piridina a 9.38 ppm (m, 2H, H_{2,6}) y a 7.99 ppm (m, 2H, H_{3,5}). En el espectro del complejo **5** aparecen las tres señales correspondientes a los hidrógenos inequivalentes del grupo piridina a 9.07 ppm (m, 2H, H_{2,6}), 8.13 ppm (t, 1H, H₄, ³J_{H4-H3,5} = 7.0 Hz) y 7.73 ppm (m, 2H, H_{3,5}). Igualmente, en el espectro de protón del complejo **6** se observan las dos señales esperadas correspondientes a los átomos de hidrógeno aromáticos de los ligandos piridina a 8.86 ppm (m, 2H, H_{2,6}) y 7.48 ppm (m, 2H, H_{3,5}), mientras que la señal del grupo metilo en posición 4 de la molécula de piridina aparece a 2.54 ppm (s, 3H, H₄) (ver figura 1.4). En todos los casos, los desplazamientos químicos de los protones de los ligandos piridina aparecen desplazados con respecto a los de los ligandos piridina libres,^[19] lo que confirma su coordinación a los centros metálicos de Au(III).

En los espectros de RMN de ¹⁹F aparecen las tres señales correspondientes al grupo pentafluorofenilo, tal y como se muestra en la tabla 1.3. Al igual que en el caso de los compuestos **1-3**, la señal de los átomos de flúor en posición *orto* indica que el centro de oro está en estado de oxidación (III).

Compuestos	^{19}F RMN δ / ppm
4	-124.67 (m, 2F, F_0)
	-154.44 (t, 1F, F_p , $^3J_{Fp-Fm} = 20.1$ Hz)
	-160.53 (m, 2F, F_m)
5	-124.66 (m, 2F, F_0)
	-153.31 (t, 1F, F_p , $^3J_{Fp-Fm} = 20.0$ Hz)
	-160.98 (m, 2F, F_m)
6	-124.62 (m, 2F, F_0)
	-155.50 (t, 1F, F_p , $^3J_{Fp-Fm} = 20.1$ Hz)
	-161.07 (m, 2F, F_m)

Tabla 1.3. Señales de los espectros de RMN de ^{19}F de los compuestos **4-6**.

Por otra parte, los espectros de masas MALDI(-) no presentan las señales correspondientes a los picos moleculares, en cambio se observan las señales correspondientes a los fragmentos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]^-$ a m/z 469 (71% (**4**); 100% (**5**); 100% (**6**)) y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]^-$ a m/z 601 (100% (**4**); 54% (**5**); 72% (**6**)), probablemente este hecho se deba a la transformación de estos compuestos neutros en fragmentos aniónicos, que tienen mayor estabilidad según la técnica empleada. En los espectros de masas MALDI(+) no se detectan señales características de estos compuestos.

La difusión lenta de *n*-hexano en disoluciones de diclorometano de los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-CN-py})]$ (**4**) y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(\text{py})]$ (**5**) dio lugar a la obtención de monocristales de dichos compuestos, lo que permitió la determinación de sus estructuras mediante difracción de rayos X.

La unidad asimétrica del compuesto **4** la forman dos moléculas de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-CN-py})]$, mientras que la del compuesto **5** está formada por una molécula de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(\text{py})]$, tal y como se observa en la figura 1.7. Se trata, en ambos casos, de compuestos mononucleares de Au(III) que cristalizan en el grupo espacial P-1. El metal se encuentra unido a un grupo pentafluorofenilo, presentando distancias Au-C muy similares para las dos estructuras, 1.990(7) para **4** y 1.994(10)

Å para **5**. Estas distancias son algo inferiores que las encontradas en el caso del complejo $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]$ ^[25] 2.052(7) y 2.068(7) Å. El enlace del centro de Au con el átomo de N del ligando piridina muestra distancias comprendidas entre 2.084(8) y 2.118(5) Å, siendo el enlace más corto el que mantiene con el ligando piridina. Estas distancias son más largas que las encontradas en el complejo $[\text{Au}(\text{py})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ de 1.977(1) y 1.967(1) Å.^[26] Las distancias Au-Cl aparecen en el intervalo entre 2.276(2) y 2.283(2) Å, y son muy similares a las que aparecen en la bibliografía, como por ejemplo en los compuestos: $[\text{Au}(\text{py})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (2.271(1) y 2.277(1) Å) y $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]$ (2.277(2) y 2.278(2) Å). El centro de oro presenta un entorno plano cuadrado en ambas estructuras, dónde los ligandos cloro se colocan en posición mutuamente *trans*, los ángulos C-Au-Cl están comprendidos entre 88.1(3) y 90.1(2)° y los ángulos N-Au-Cl son un poco mayores variando entre 90.2(2) y 91.8(2)° (tabla 1.4).

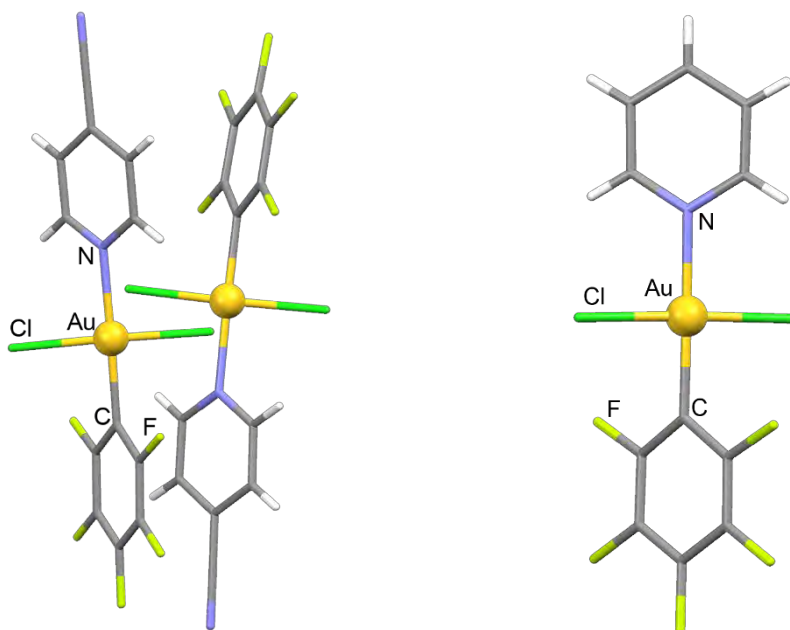


Figura 1.7. Unidad asimétrica del compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-CN-py})]$ (**4**) (izquierda) y del compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(\text{py})]$ (**5**) (derecha).

	4	5
Au-C	1.990(6) 1.990(7)	1.994(10)
Au-N	2.118(5) 2.104(6)	2.084(8)
Au-Cl	2.280(2) 2.283(2) 2.278(2) 2.280(2)	2.276(2) 2.276(2)
C-Au-Cl	90.1(2) 88.4(2) 88.2(2) 89.7(2)	88.1(3) 89.9(3)
N-Au-Cl	91.1(1) 90.2(2) 90.7(2) 91.7(2)	91.0(3) 91.0(3)

Tabla 1.4. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados de los complejos **4** y **5**.

En los dos derivados se observa que la expansión de sus respectivas unidades asimétricas dan lugar a la formación de cadenas infinitas, debido a interacciones entre átomos de cloro. En el caso del compuesto **4**, la distancia Cl(1)-Cl(3) es 3.241(3) Å y la distancia Cl(4)-Cl(2) es 3.335(2) Å (figura 1.8), mientras que en el compuesto **5**, la interacción que se produce entre los átomos de cloro es más corta, de 3.192(4) Å (figura 1.9), siendo en todos los casos menores que la suma de los radios de Van der Waals (3.5 Å).

En el derivado **4**, a diferencia del derivado **5**, las cadenas adyacentes se conectan entre sí a través de interacciones Au(1)-Cl(2), siendo la distancia de interacción entre dichos átomos de 3.345(2) Å.

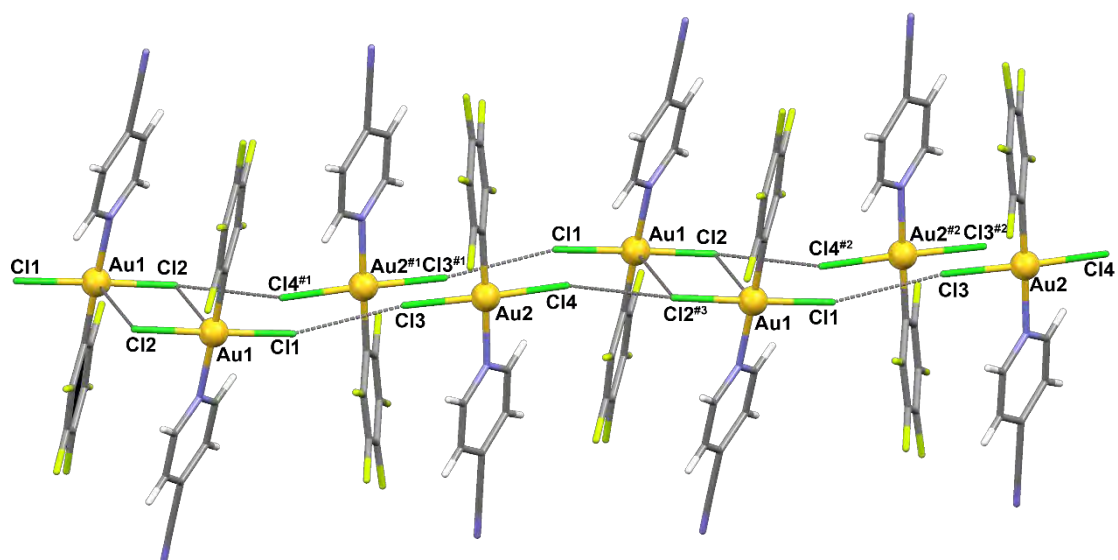


Figura 1.8. Expansión de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-CN-py})]$ (4). Transformaciones de simetría empleadas para generar átomos equivalentes #1 $-x, -y, -z$; #2 $-x+1, -y, -z$; #3 $-x, -y, -z+1$.

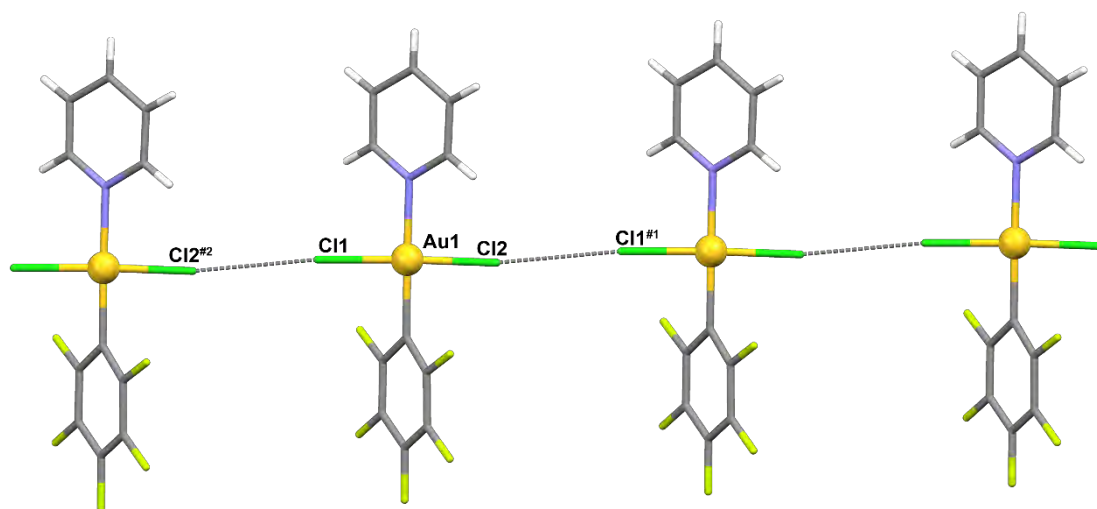
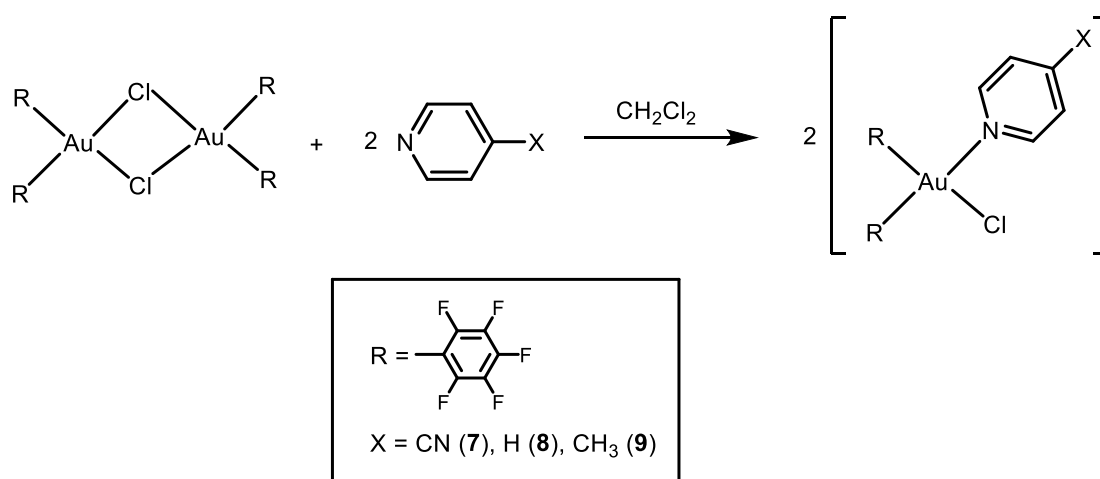


Figura 1.9. Expansión de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(\text{py})]$ (5). Transformaciones de simetría empleadas para generar átomos equivalentes #1 $x, y-1, z$; #2 $x, y+1, z$

1.2.3. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(4\text{-X-py})]$ ($\text{X} = \text{CN}$ (**7**), H (**8**), CH_3 (**9**)).

La síntesis de los compuestos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(4\text{-X-py})]$ (donde $\text{X} = \text{CN}$ (**7**), H (**8**), CH_3 (**9**)) se llevó a cabo mediante la disolución del precursor dinuclear $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]_2$ en diclorometano y la adición del correspondiente ligando 4-X-py (donde $\text{X} = \text{CN}$, H , CH_3), en proporción molar 1:2. Transcurridos 30 minutos y tras evaporación a mínimo volumen y adición de *n*-hexano precipitaron los compuestos **7-9** como sólidos blancos. Estos compuestos son solubles en disolventes orgánicos como, acetona y diclorometano y son insolubles en éter dietílico y *n*-hexano. Los datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con las estequiometrías propuestas (ecuación 1.3).



Ecuación 1.3. Síntesis de los derivados $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(4\text{-X-py})]$ ($\text{X} = \text{CN}$ (**7**), H (**8**), CH_3 (**9**)).

Como se ha comentado en los compuestos anteriores, estos complejos también presentan en sus espectros infrarrojo las bandas correspondientes a los grupos C_6F_5 unidos a un centro de oro(III) en una disposición *cis*, a 1509 (f), 966 (f), 817 (d) y 809 (m) cm^{-1} (**7**); 1510 (m), 972 (m), 816 (d) y 806 (d) cm^{-1} (**8**) y 1509 (m), 969 (m), 815 (m) y 804 (m) cm^{-1} (**9**). Se observan también las bandas asociadas a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ de los ligandos piridina a 1621 (d) cm^{-1} (**7**), 1614 (d) cm^{-1} (**8**) y 1621 (d) cm^{-1} (**9**); y la banda de tensión (ν) correspondientes al enlace Au(III)-Cl a 337 (d) cm^{-1} (**7**), 336 (d) cm^{-1} (**8**) y 332 (d) cm^{-1} (**9**).

Los espectros de RMN de ^1H de los compuestos **7** y **9** se han registrado empleando como disolvente cloroformo deuterado, el espectro del complejo **8** se ha medido en acetona deuterada, ya que en este medio es más soluble. En el espectro del complejo **7** se observan dos señales correspondientes a los grupos piridina a 8.97 ppm (m, 2H, H_{2,6}) y a 7.94 ppm (m, 2H, H_{3,5}); en el derivado **8** las tres señales correspondientes a los grupos piridina aparecen a 8.91 ppm (m, 2H, H_{2,6}), 8.35 ppm (t, 1H, H₄, $^3J_{\text{H4-H3,5}} = 7,6$ Hz) y 7.91 ppm (m, 2H, H_{3,5}) y en el complejo **9** las dos señales esperadas a 8.51 ppm (m, 2H, H_{2,6}) y 7.45 ppm (m, 2H, H_{3,5}), además de la señal del grupo metilo que aparece a 2.52 ppm (s, 3H, H₄). En todos los casos, al igual que en los complejos anteriores, los desplazamientos químicos de los protones de los ligandos piridina aparecen desplazados con respecto a los de los ligandos piridina libres,^[19] lo que confirma su coordinación al centro de oro.

La disposición de los grupos pentafluorofenilo en posición *cis* se confirma mediante el análisis de los espectros de RMN de ^{19}F de estos complejos, en los que observamos dos grupos de señales correspondientes a los tipos de grupos pentafluorofenilo presentes en la molécula. En la tabla 1.5 se recogen los desplazamientos químicos de cada uno de los átomos de flúor para los tres compuestos.

Compuesto	F _o δ / ppm	F _p δ / ppm	F _m δ / ppm
7	-122.19 ppm (m, 2F)	-152.11 ppm (t, 1F, $^3J_{\text{Fp-Fm}} = 19.9$ Hz)	-158.00 (m, 2F)
	-123.27 ppm (m, 2F)	-154.31 ppm (t, 1F, $^3J_{\text{Fp-Fm}} = 19.9$ Hz)	-160.21 (m, 2F)
8	-123.45 ppm (m, 2F)	-157.02 ppm (t, 1F, $^3J_{\text{Fp-Fm}} = 19.6$ Hz)	-162.01 (m, 2F)
	-125.00 ppm (m, 2F)	-158.08 ppm (t, 1F, $^3J_{\text{Fp-Fm}} = 19.2$ Hz)	-163.50 (m, 2F)
9	-122.41 ppm (m, 2F)	-153.73 ppm (t, 1F, $^3J_{\text{Fp-Fm}} = 19.9$ Hz)	-159.18 (m, 2F)
	-123.71 ppm (m, 2F)	-155.57 ppm (t, 1F, $^3J_{\text{Fp-Fm}} = 19.8$ Hz)	-161.01 (m, 2F)

Tabla 1.5. Señales de los espectros de RMN de ^{19}F de los compuestos **7-9**.

Por último, en los espectros de masas MALDI(-) no se observa en ningún caso el pico molecular, sin embargo para los tres compuestos, **7-9**, se observan las señales correspondientes a las unidades $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]^-$, a $m/z = 661$ (100% (**7**); 61% (**8**); 100% (**9**)) y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cl}]^-$ a $m/z = 733$ (45% (**7**); 26% (**8**); 18% (**9**)). Lo que sugiere que los complejos neutros **7-9** se transforman en estos fragmentos aniónicos, más estables en esta técnica. Por otra parte, en los espectros de masas MALDI(+) no se observa ninguna señal que se pueda identificar con los compuestos **7-9**.

Por otro lado, se obtuvieron cristales incoloros del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(4\text{-CN-py})]$ (**7**) por lenta difusión de *n*-hexano en una disolución del mismo en tolueno. Así, la determinación estructural por difracción de rayos X muestra una unidad asimétrica consistente en dos moléculas de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(4\text{-CN-py})]$ unidas entre sí mediante dos enlaces de hidrogeno intermoleculares (figura 1.10).

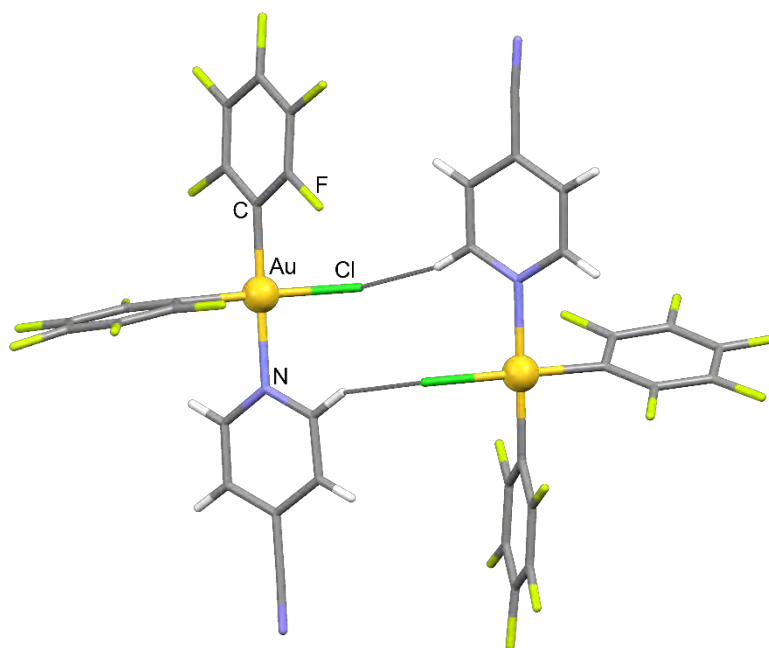


Figura 1.10. Unidad asimétrica del compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(4\text{-CN-py})]$ (**7**).

Cada uno de los centros de oro(III) presenta un entorno de coordinación plano cuadrado, cuyos ángulos están comprendidos entre $88.9(3)^\circ$ y $90.9(3)^\circ$. Los grupos pentafluorofenilo se colocan en posición mutuamente *cis*.

Las distancias Au-C en posición *trans* al átomo de cloro son algo más largas 2.024(8) y 2.035(7) Å, que las distancias en posición *trans* al grupo piridina 1.989(7) y 1.998(7) Å, este hecho se puede explicar debido al mayor efecto *trans* del átomo de cloro respecto al del ligando piridina. Los enlaces Au-N son de 2.085(6) y 2.090(6) Å y las distancias Au-Cl de 2.321(2) y 2.332(2) Å, todas ellas comparables con las encontradas en el complejo de características similares [Au(C₆F₅)₂Cl(FcCH₂NHpyMe)]^[27] donde Fc = (η⁵-C₅H₅)Fe(η⁵-C₅H₄), en el que los grupos pentafluorofenilo también se colocan en posición mutuamente *cis* con una distancia Au-C en posición *trans* al átomo de cloro de 2.028(3) Å, el enlace Au-C en posición *cis* al cloro de 2.012(2) Å y distancias Au-N y Au-Cl de 2.101(2) y 2.3303(7) Å, respectivamente (tabla 1.6).

7	
Au-C _{trans a Cl}	2.024(8)
	2.035(7)
Au- C _{trans a py}	1.998(7)
	1.989(7)
Au-N	2.085(6)
	2.090(6)
Au-Cl	2.332(2)
	2.321(2)
C-Au-C	90.9(3)
	88.9(3)
C-Au-N	88.9(2)
	90.0(2)
C-Au-Cl	89.9(2)
	90.8(2)
N-Au-Cl	90.1(2)
	90.4(2)

Tabla 1.6. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados del complejo 7.

La expansión de la unidad asimétrica de este compuesto da lugar a la formación de una red tridimensional, debido a interacciones entre átomos de flúor de grupos pentafluorofenilo de moléculas adyacentes, con distancias F-F de 2.877(7) y

2.897(9) Å, ambas menores que la suma de los radios de Van der Waals (2.94 Å), además de por la presencia de enlaces de hidrógeno entre los átomos de cloro y átomos de hidrógeno del anillo piridina con distancias en un rango de 2.578(2) a 2.902(2) Å, en todos los casos menores que la suma de los radios de Van der Waals, que es de 2.95 Å (figura 1.11).

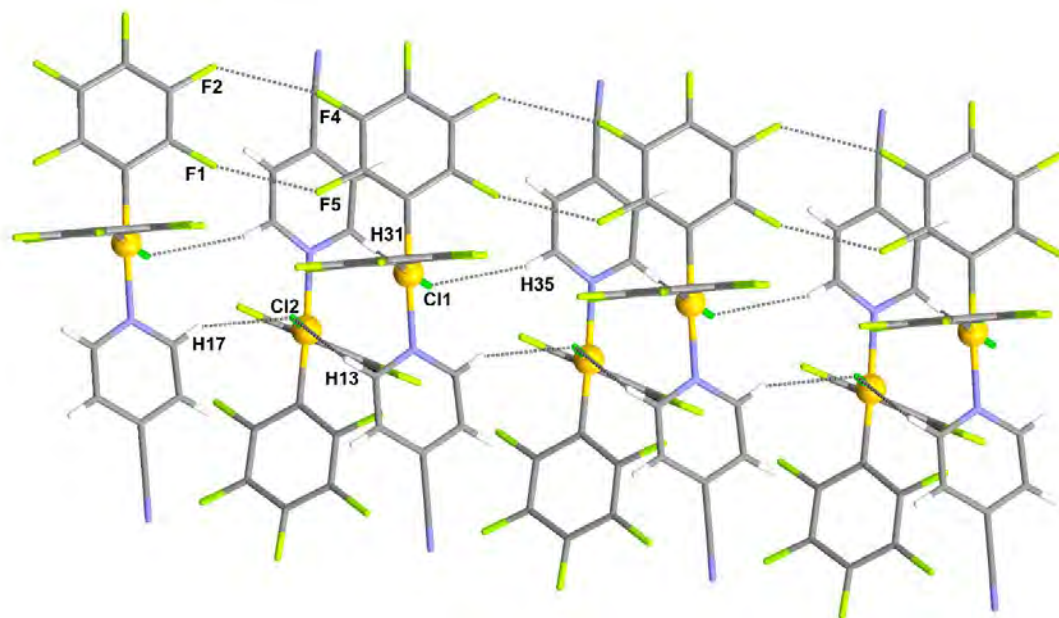
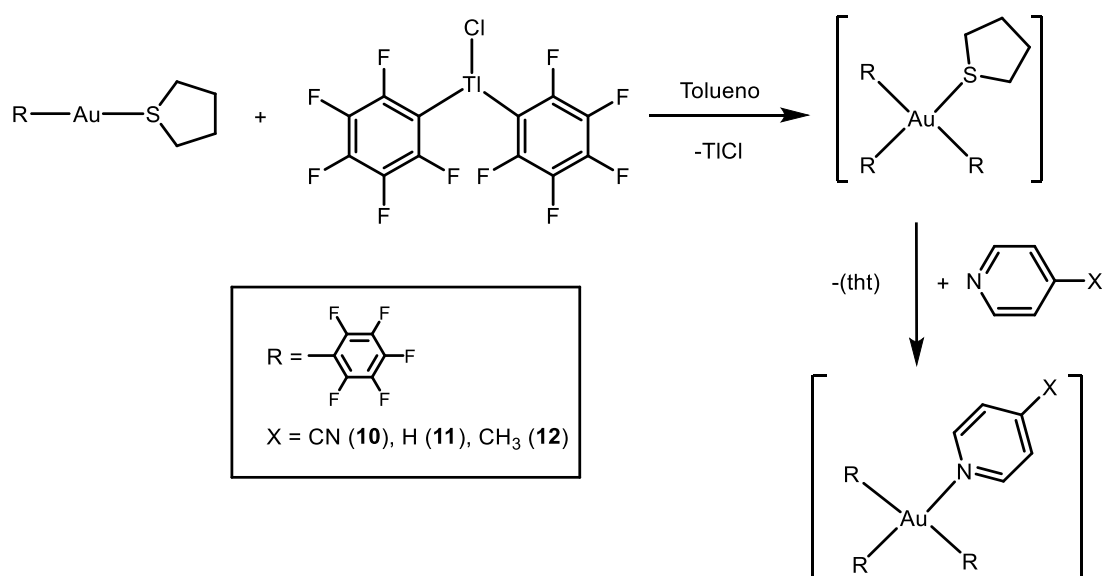


Figura 1.11. Expansión de la estructura cristalina del compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(4\text{-CN-py})]$ (7).

1.2.4. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(4\text{-X-py})]$ ($\text{X} = \text{CN}$ (**10**), H (**11**), CH_3 (**12**)).

Para llevar a cabo la síntesis de los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(4\text{-X-py})]$ (donde $\text{X} = \text{CN}$ (**10**), H (**11**), CH_3 (**12**)), se parte del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{tht})]$ disuelto en tolueno y se añade el ligando 4-X-py (donde $\text{X} = \text{CN}$, H , CH_3), en proporción 1:1. La posterior evaporación del disolvente y adición de *n*-hexano da lugar a la formación de los complejos **10-12** en forma de sólidos blancos (ecuación 1.4).



Ecuación 1.4. Síntesis de los derivados $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(4\text{-X-py})]$ ($\text{X} = \text{CN}$ (**10**), H (**11**), CH_3 (**12**)).

Estos compuestos son estables al aire y a la humedad, se disuelven en diclorometano y acetonitrilo y son insolubles en *n*-hexano. Así, los datos analíticos y espectroscópicos de estos compuestos están de acuerdo con la estequiometría propuesta.

Los espectros IR muestran las bandas correspondientes a los grupos pentafluorofenilo unidos al centro de oro(III) a 1506 (m), 973 (m), 809 (m) y 796 (m) cm^{-1} (**10**); 1505 (f), 966 (f), 819 (m) y 799 (m) cm^{-1} (**11**) y 1509 (m), 965 (m), 813 (d) y 799 (d) cm^{-1} (**12**). También se observan, como en los complejos anteriores, las bandas asociadas a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ de los ligandos

piridina a 1621 (d) cm^{-1} (**10**), 1614 (m) cm^{-1} (**11**) y 1629 (d) cm^{-1} (**12**), respectivamente.

Como en los casos anteriores, los espectros de RMN de ^1H y ^{19}F muestran las señales correspondientes a los protones de los ligandos piridina y a los átomos de flúor de los ligandos pentafluorofenilo, respectivamente y cuyas posiciones y desplazamientos químicos están de acuerdo con la estequiometría propuesta (ver tabla 1.7).

Comp. ^a	^1H δ/ppm	F_o δ/ppm	F_p δ/ppm	F_m δ/ppm
10	8.85 (m, 2H, H _{2,6})	-122.11 (m, 2F)	-154.49 (t, 2F, $^3J_{\text{F}_p-\text{F}_m} = 19.9 \text{ Hz}$)	-159.49 (m, 4F)
	7.92 (m, 2H, H _{3,5})	-124.06 (m, 4F)	-155.53 (t, 1F, $^3J_{\text{F}_p-\text{F}_m} = 19.8 \text{ Hz}$)	-160.78 (m, 2F)
11	8.28 (m, 2H, H _{2,6})	-121.32 (m, 2F)	-156.57 (t, 2F, $^3J_{\text{F}_p-\text{F}_m} = 18.5 \text{ Hz}$)	-160.81 (m, 4F)
	7.84 (t, 1H, H ₄) ($^3J_{\text{H}_4-\text{H}_{3,5}} = 6.7 \text{ Hz}$)	-123.08 (m, 4F)	-157.01 (t, 1F, $^3J_{\text{F}_p-\text{F}_m} = 19.3 \text{ Hz}$)	-161.80 (m, 2F)
	7.38 (m, 2H, H _{3,5})			
12	8.09 (m, 2H, H _{2,6})	-121.32 (m, 2F)	-156.59 (t, 2F, $^3J_{\text{F}_p-\text{F}_m} = 19.0 \text{ Hz}$)	-160.83 (m, 4F)
	7.19 (m, 2H, H _{3,5})		-157.08 (t, 1F, $^3J_{\text{F}_p-\text{F}_m} = 19.3 \text{ Hz}$)	-161.85 (m, 2F)
	2.18 (s, 3H, H ₄)	-123.02 (m, 4F)		

Tabla 1.7. Señales de los espectros de RMN de ^1H y ^{19}F de los compuestos **10-12**.^a El complejo **10** en CDCl_3 y los complejos **11** y **12** en CD_3CN .

Finalmente, en los espectros de masas MALDI(-) tampoco se observan las señales correspondientes a los complejos **10-12**, apareciendo fragmentos de los mismos (ver experimental).

1.3. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos de Au(III) con ligandos piridina (1-12).

1.3.1. Espectros de absorción.

Una vez llevada a cabo la síntesis de los complejos **1-12**, los cuales, como se ha visto anteriormente, se caracterizan por formar una familia de nuevos complejos de Au(III) en los que se ha variado de manera sistemática el número y tipo de ligandos piridina y pentafluorofenilo unidos al centro de oro, decidimos estudiar las propiedades fotofísicas de estos complejos para ver cómo estas variaciones afectan en sus propiedades.

En primer lugar, se llevó a cabo la medida de los espectros de absorción UV-Visible en disolución de acetonitrilo de los ligandos piridina libres (4-CN-py, py y 4-CH₃-py) (figura 1.12 y tabla 1.8).

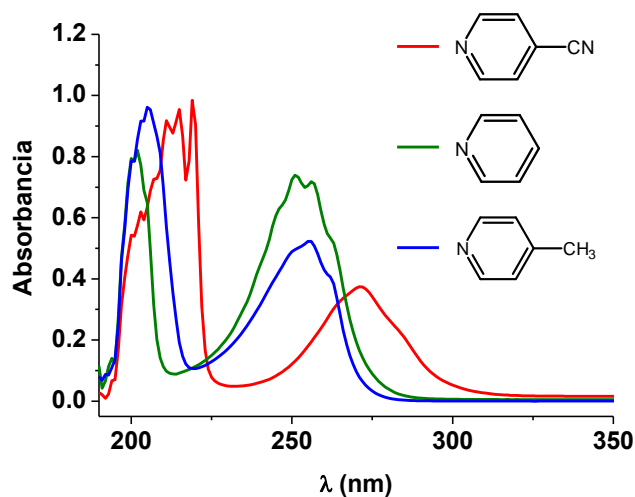


Figura 1.12. Espectros de absorción UV-Vis de los ligandos 4-CN-py, py y 4-CH₃-py en acetonitrilo.

Ligandos	λ_{abs} [nm] (ϵ [mol ⁻¹ Lcm ⁻¹]) en CH ₃ CN (298 K)
4-CN-py	219 (7110)
	271 (2700)
py	202 (1580)
	251 (1420)
4-CH ₃ -py	205 (5570)
	255 (3030)

Tabla 1.8. Datos de los espectros de absorción UV-Vis de los ligandos de tipo piridina en acetonitrilo.

Los espectros de los tres ligandos muestran dos bandas, una de mayor energía que aparece centrada en el rango de 202 a 219 nm y otra banda de menor energía entre 251 y 271 nm. Por analogía con la molécula de benceno estas dos bandas se podrían asignar a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ localizadas en los anillos aromáticos,^[28] en cambio las bandas debidas a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ no se observan, probablemente debido a que se encuentran enmascaradas por las bandas de mayor intensidad debidas a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos aromáticos.

A continuación, se registraron los espectros de absorción UV-Vis del precursor de oro(III), $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]$, y de los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-X-py})_2]\text{ClO}_4$ (X = CN (**1**), H (**2**), CH₃ (**3**)) en disolución de acetonitrilo (figura 1.13 y tabla 1.9).

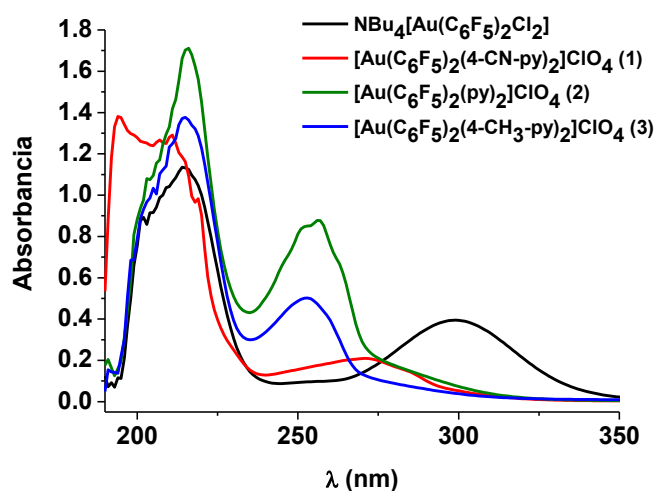


Figura 1.13. Espectros de absorción UV-Vis del precursor de Au(III) $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]$ y de los compuestos **1-3** en acetonitrilo.

Compuestos	λ_{abs} [nm] (ϵ [mol ⁻¹ Lcm ⁻¹]) en CH ₃ CN (298 K)
NBu ₄ [Au(C ₆ F ₅) ₂ Cl ₂]	214 (26628) 299 (9257)
[Au(C ₆ F ₅) ₂ (4-CN-py) ₂]ClO ₄ (1)	211 (28500) 271 (4630)
[Au(C ₆ F ₅) ₂ (py) ₂]ClO ₄ (2)	216 (18700) 256 (9620)
[Au(C ₆ F ₅) ₂ (4-CH ₃ -py) ₂]ClO ₄ (3)	215 (26500) 253 (9680)

Tabla 1.9. Datos de los espectros de absorción UV-Vis del precursor de oro(III) NBu₄[Au(C₆F₅)₂Cl₂] y de los complejos **1-3** en acetonitrilo.

El compuesto NBu₄[Au(C₆F₅)₂Cl₂] muestra, igualmente, dos bandas, una a mayor energía y de mayor intensidad cuyo máximo se encuentra situado a 214 nm y otra de baja energía con un máximo situado a 299 nm, las cuales se asignan tentativamente bien a transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos pentafluorofenilo o a transiciones desde el metal a los grupos C₆F₅ (Au $\rightarrow \pi^*$), tal y como se ha descrito previamente en otros complejos de oro unidos al grupo C₆F₅.^[29-31]

Los complejos de estequiometría [Au(C₆F₅)₂(4-X-py)₂]ClO₄ (X = CN (**1**), H (**2**), CH₃ (**3**)) presentan también un patrón de dos absorciones. La banda de alta energía es más intensa y aparece centrada entre 211 y 216 nm, mientras que la de menor energía se encuentra centrada entre 253 y 271 nm. La banda centrada a 211-216 nm, aparece en una zona del espectro similar a la banda más energética del precursor de oro(III) y a la banda de alta energía de los ligandos piridina, por lo tanto se puede asignar a una mezcla de transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ tanto en los anillos pentafluorofenilo como en los de piridina o a transiciones Au $\rightarrow \pi^*$ (C₆F₅). En cambio, la banda centrada entre 253 y 271 nm no aparece en el espectro del precursor de oro(III) pero sí en los ligandos piridina libre, por lo que se podría asignar a transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ en los ligandos piridina coordinados a los centros metálicos.

Por otro lado, se llevó a cabo la medida del espectro de absorción del precursor de Au(III) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(\text{tht})]$, el cual muestra dos bandas, una de mayor intensidad centrada a 208 nm y otra centrada a 290 nm. A continuación, se midieron los espectros de absorción UV-Vis de los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-X-py})]$ (X = CN (4), H (5), CH_3 (6)). Estos complejos, al igual que los complejos 1-3, también muestran dos bandas: la banda que aparece a alta energía, de mayor intensidad, con máximos entre 208 y 219 nm y la de baja energía centrada en el rango de 256 a 274 nm (figura 1.14 y tabla 1.10).

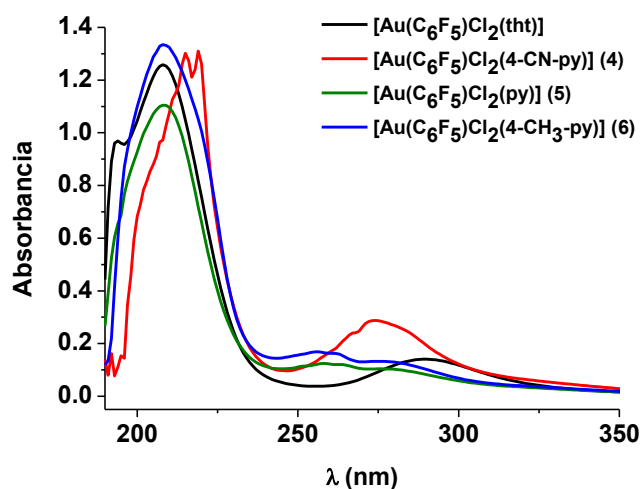


Figura 1.14. Espectros de absorción UV-Vis del precursor de Au(III) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2\text{tht}]$ y de los compuestos 4-6 en acetonitrilo.

Compuestos	λ_{abs} [nm] (ϵ [$\text{mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$]) en CH_3CN (298 K)
$[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(\text{tht})]$	208 (58485) 290 (6552)
$[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-CN-py})]$ (4)	219 (26600) 274 (5830)
$[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(\text{py})]$ (5)	209 (45300) 258 (5120)
$[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-CH}_3\text{-py})]$ (6)	208 (40000) 256 (5070)

Tabla 1.10. Datos de los espectros de absorción UV-Vis del precursor de oro(III) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(\text{tht})]$ y de los complejos 4-6 en acetonitrilo.

De manera análoga a los compuestos anteriores, la banda de mayor energía aparece a energías similares a las correspondientes tanto a los ligandos piridina como al precursor de Au(III), por lo que se asigna tentativamente a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ o $Au \rightarrow \pi^*$ en los grupos C_6F_5 y transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos de los ligandos piridina. La banda de menor energía aparece desplazada ligeramente a longitudes de onda menores que la correspondiente al precursor de Au(III) y en el mismo rango que la de los ligandos piridina libre, por lo que se asigna a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos de piridina y transiciones $Au \rightarrow \pi^*$ o $\pi \rightarrow \pi^*$ en los grupos C_6F_5 .

En el caso del precursor de Au(III) $[Au(C_6F_5)_2Cl]_2$, presenta dos bandas con máximos situados a 202 y 253 nm. Los espectros de los complejos $[Au(C_6F_5)_2Cl(4-X-py)]$ ($X = CN$ (7), H (8), CH_3 (9)) muestran, de nuevo, dos bandas (figura 1.15 y tabla 1.11).

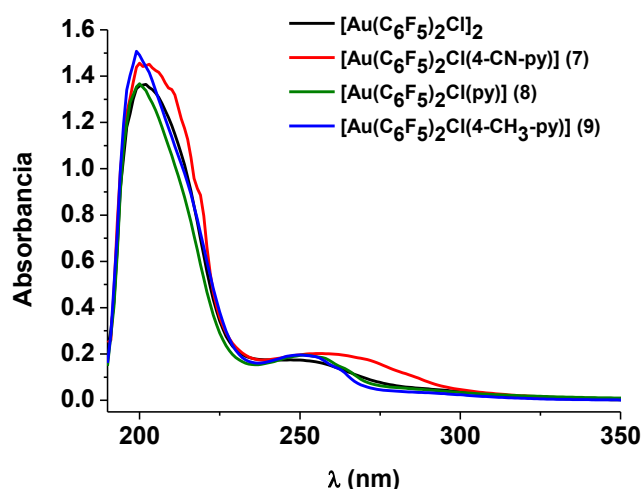


Figura 1.15. Espectros de absorción UV-Vis del precursor de Au(III) $[Au(C_6F_5)_2Cl]_2$ y de los compuestos 7-9 en acetonitrilo.

Compuestos	λ_{abs} [nm] (ϵ [mol ⁻¹ Lcm ⁻¹]) en CH ₃ CN (298 K)
[Au(C ₆ F ₅) ₂ Cl] ₂	202 (79373) 253 (9905)
[Au(C ₆ F ₅) ₂ Cl(4-CN-py)] (7)	203 (50761) 261 (6957)
[Au(C ₆ F ₅) ₂ Cl(py)] (8)	200 (54562) 251 (7803)
[Au(C ₆ F ₅) ₂ Cl(4-CH ₃ -py)] (9)	199 (54071) 251 (6993)

Tabla 1.11. Datos de los espectros de absorción UV-Vis del precursor de oro(III) [Au(C₆F₅)₂Cl]₂ y de los complejos 7-9 en acetonitrilo.

La absorción más energética es de mayor intensidad, y se centra entre 199 y 203 nm y la banda menos energética presenta su máximo entre 251 y 261 nm. Ambas bandas se encuentran a energías similares que las del precursor de Au(III) y que las de los ligandos piridina, lo que sugiere que de nuevo, pueden deberse a transiciones Au→π* o π→π* dentro de los anillos pentafluorofenilo y π→π* en el ligando piridina, respectivamente.

Finalmente, tanto los espectros de absorción UV-Vis del precursor [Au(C₆F₅)₃(tht)] como los de los compuestos [Au(C₆F₅)₃(4-X-py)] (X = CN (10), H (11), CH₃ (12)) presentan un perfil también muy similar (figura 1.16 y tabla 1.12).

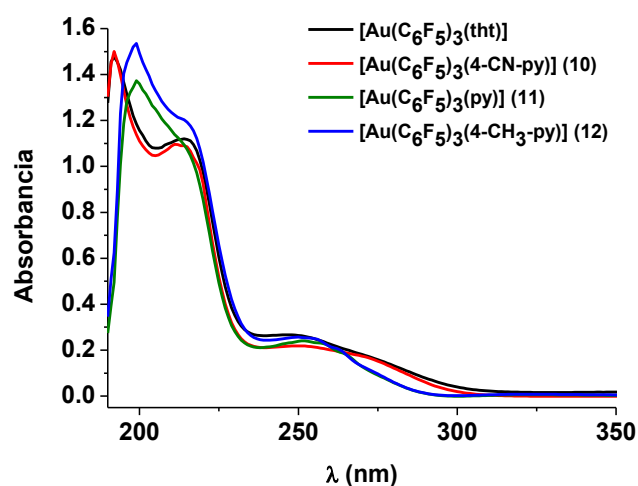


Figura 1.16. Espectros de absorción UV-Vis del precursor de Au(III) [Au(C₆F₅)₃(tht)] y de los compuestos 10-12 en acetonitrilo.

Compuestos	λ_{abs} [nm] (ϵ [mol ⁻¹ Lcm ⁻¹]) en CH ₃ CN (298 K)
[Au(C ₆ F ₅) ₃ (tht)]	192 (57868)
	214 (43833)
	249 (10389)
[Au(C ₆ F ₅) ₃ (4-CN-py)] (10)	192 (58030)
	214 (42155)
	251 (8453)
[Au(C ₆ F ₅) ₃ (py)] (11)	199 (54194)
	215 (42358)
	252 (9495)
[Au(C ₆ F ₅) ₃ (4-CH ₃ -py)] (12)	199 (56104)
	215 (43575)
	252 (9284)

Tabla 1.12. Datos de los espectros de absorción UV-Vis del precursor de oro(III) [Au(C₆F₅)₃(tht)] y de los complejos **10-12** en acetonitrilo.

Así, en el espectro del compuesto [Au(C₆F₅)₃(tht)] se observa una banda intensa con un máximo centrado en 192 nm y un hombro a 214 nm y otra banda a menor energía con un máximo en 249 nm, al igual que en el caso de los precursores de Au(III) anteriores, se asignan a transiciones Au→ π^* o π → π^* en los anillos pentafluorofenilo. Los compuestos **10-12** muestran en sus espectros de absorción una banda intensa centrada entre 192 y 199 nm con un hombro a 214-215 nm y otra banda entre 251 y 252 nm. Estas bandas aparecen también en la misma posición que las del precursor de oro y los ligandos piridina, por lo que se pueden asignar a una mezcla de transiciones Au→ π^* o π → π^* en los grupos C₆F₅ y π → π^* en los anillos piridina, respectivamente

A la vista de los resultados obtenidos en los espectros de absorción UV-Vis de los complejos **1-12**, se puede concluir que, a pesar de presentar variaciones sistemáticas en el número de grupos pentafluorofenilo, la presencia de otros ligandos aniónicos (Cl) o diferentes sustituyentes en los ligandos piridina, los espectros de absorción son similares, con absorciones, debidas, tentativamente, a una mezcla de transiciones Au→ π^* o π → π^* en los grupos C₆F₅ y π → π^* en los anillos piridina, sin que su número afecte visiblemente a su posición.

1.3.2. Estudio de las propiedades fotoluminiscentes de los complejos de Au(III) con ligandos piridina (1-2).

Se han llevado a cabo las medidas de luminiscencia de los compuestos **1-12**. Ninguno de ellos muestra luminiscencia en disolución de acetonitrilo. Por otro lado y de manera sorprendente, a pesar de que todos ellos son complejos de Au(III) planocuatridos con ligandos neutros de tipo piridina sustituidos en posición 4, y con ligandos aniónicos pentafluorofenilo y, además, con espectros de absorción UV-Vis similares, únicamente los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-CN-py})_2]\text{ClO}_4$ (**1**) y $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{py})_2\text{ClO}_4$ (**2**) presentan propiedades emisivas en estado sólido, mientras que los demás complejos no emiten en este estado.

Así, en estado sólido a temperatura ambiente el único complejo de toda la serie que presenta propiedades luminiscentes es el derivado $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-CN-py})_2]\text{ClO}_4$ (**1**). Al excitar la muestra a 357 nm, el compuesto emite a 515 nm, tal y como se muestra en la siguiente imagen y en el espectro de emisión (figuras 1.17 y 1.18).



Figura 1.17. Muestra sólida del compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-CN-py})_2]\text{ClO}_4$ (**1**) expuesta a radiación UV de 365 nm.

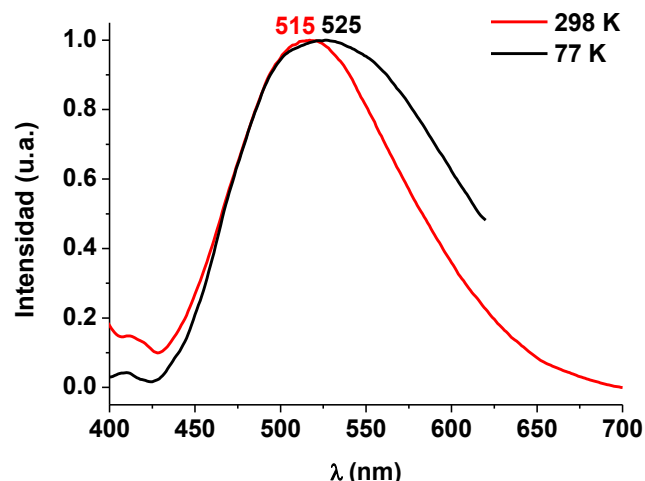


Figura 1.18. Espectro de emisión del compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-CN-py})_2]\text{ClO}_4$ (**1**) en estado sólido, a 298 K y a 77 K ($\lambda_{\text{exc}} = 357$ nm (298 K), 317 nm (77 K)).

Cuando estas medidas se llevan a cabo a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) en estado sólido ambos compuestos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-CN-py})_2]\text{ClO}_4$ (**1**) y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ (**2**) presentan propiedades emisivas. En el caso del compuesto **1**, la banda de emisión se desplaza ligeramente hacia menor energía respecto a la emisión observada a temperatura ambiente, de manera que el máximo de la banda de emisión aparece a 525 nm (exc. 317 nm) (figura 1.18). El complejo **2** también presenta una emisión de color verde a 522 nm, excitando a 310 nm (figura 1.19).

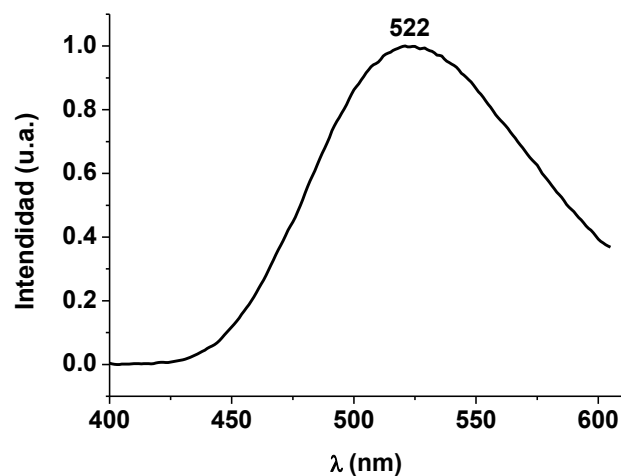


Figura 1.19. Espectro de emisión del compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ (**2**) en estado sólido a 77 K ($\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm).

Se ha llevado a cabo la medida del tiempo de vida asociado a la emisión de estos compuestos (tabla 1.13). Ambos derivados muestran un decaimiento biexponencial con tiempos de vida del orden de microsegundos y sus desplazamientos de Stokes son grandes (para el complejo **1**: 8594 cm⁻¹ a 298 K y 12498 cm⁻¹ a 77 K; para el complejo **2**: 13101 cm⁻¹ a 77 K), lo que sugiere que las emisiones están asociadas a procesos fosforescentes desde estados excitados triplete.

Compuestos	$\lambda_{em}(\lambda_{exc})[nm]/\langle\tau\rangle^a$ (μs) en sólido (298 K)	$\lambda_{em}(\lambda_{exc})[nm]/\langle\tau\rangle^a$ (μs) en sólido (77 K)
[Au(C ₆ F ₅) ₂ (4-CN-py) ₂]ClO ₄ (1)	515 (357)/1.76	525 (317)
[Au(C ₆ F ₅) ₂ (py) ₂]ClO ₄ (2)	-	522 (310)/11.47

Tabla 1.13. Resultados de las medidas de la luminiscencia de los compuestos [Au(C₆F₅)₂(4-CN-py)₂]ClO₄ (**1**) y [Au(C₆F₅)₂(py)₂]ClO₄ (**2**) en estado sólido a 298 K y 77 K. ^aLa media de los tiempos de vida.

1.3.3. Análisis de las propiedades emisivas mediante un estudio teórico a nivel DFT.

Como se ha comentado en el apartado anterior, la emisión del compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-CN-py})_2]\text{ClO}_4$ (**1**) en estado sólido se asocia a un proceso fosforescente, ya que el tiempo de vida se encuentra dentro del rango de los microsegundos y el desplazamiento de Stokes es grande (8594 cm^{-1} a 298 K , 12498 cm^{-1} a 77 K). En este proceso fosforescente la emisión se produciría desde un estado excitado triplete. Así, para intentar explicar el comportamiento fotofísico de este complejo se ha llevado a cabo un estudio computacional a nivel DFT, optimizando el estado fundamental singlete (S_0) y el estado excitado triplete de menor energía (T_1) desde el que se produce la emisión del modelo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-CN-py})_2]^+$ (**1a**). En éste, se ha empleado el funcional pbe1pbe.^[32] Con estos cálculos se puede estudiar la naturaleza (geometría y estructura electrónica) del estado excitado emisivo triplete y analizar sus cambios estructurales respecto a la disposición estructural del estado fundamental.

En primer lugar, los parámetros estructurales más importantes obtenidos en la optimización del modelo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-CN-py})_2]^+$ (**1a**) en el estado fundamental están de acuerdo con los datos estructurales obtenidos mediante difracción de rayos X del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-CN-py})_2]\text{ClO}_4$ (**1**). Así, ambos muestran entornos de coordinación plano cuadrados alrededor del centro de oro (III). Las distancias Au-N son muy similares, para el complejo **1** ($2.107(8)$ y $2.109(9)\text{ \AA}$) y para el modelo **1a** (2.135 \AA). Las distancias Au-C son, igualmente, muy parecidas, $2.016(11)$ y $2.001(11)\text{ \AA}$ en el complejo **1** y 2.007 \AA en el modelo **1a**.

Por otro lado, en la figura 1.20 se muestra la superposición de la estructura del estado excitado T_1 y la del estado fundamental S_0 y en la tabla 1.14 se presenta una selección de los parámetros estructurales de ambas optimizaciones. Así, las principales distorsiones estructurales observadas son tres:

- El aumento en el estado T_1 de las distancias Au-N y Au-C.

-El pliegue de los anillos pentafluorofenilo en el estado excitado, tal y como se observa en los ángulos diedros que pasan por C(7)-C(11)-C(6)-Au(1) de 179.3° a 154.1° y para C(13)-C(17)-C(12)-Au(1) de 179.3° a 153.8° (figura 1.21).

-Variaciones en las distancias C-C de los enlaces de los grupos pentafluorofenilo, de manera que disminuyen en el estado excitado las distancias de los enlaces C(8)-C(9), C(11)-C(6), C(14)-C(15) y C(17)-C(12) y aumentan los demás enlaces C-C que conforman estos anillos.

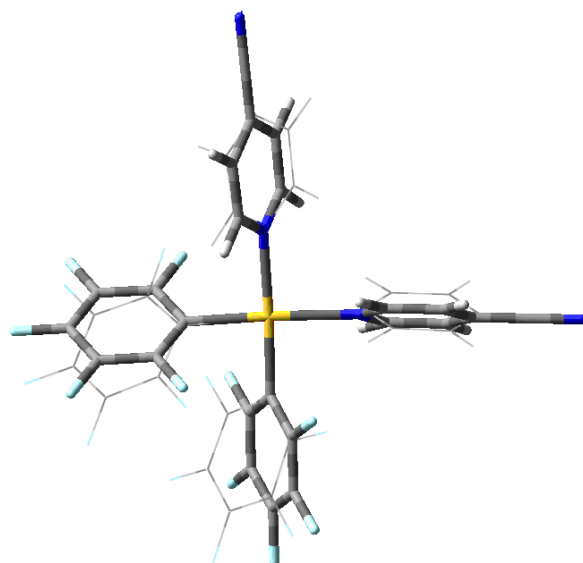


Figura 1.20. Superposición de las estructuras optimizadas del modelo **1a** en el estado fundamental (S_0) (líneas gruesas) y en el estado excitado (T_1) (líneas finas).

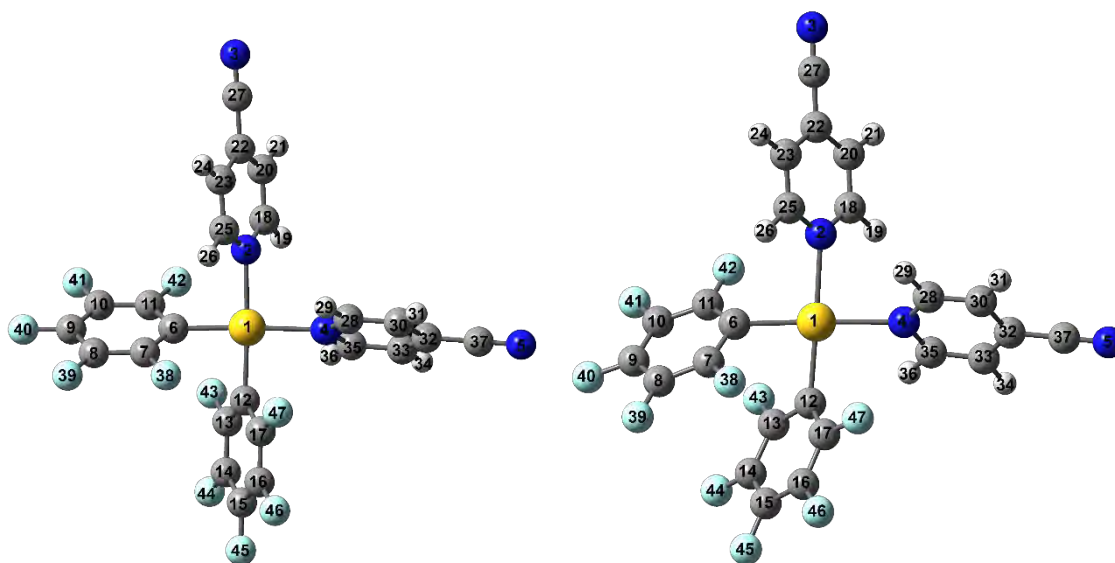


Figura 1.21. Numeración de los átomos de las estructuras optimizadas del modelo **1a** en el estado fundamental (S_0) (izquierda) y en estado excitado (T_1) (derecha).

Todas estas modificaciones estructurales sugieren que tanto los ligandos pentafluorofenilo y piridina como el entorno de coordinación del Au(III) están implicados en las transiciones electrónicas responsables de la fosforescencia de este compuesto.

Átomos implicados	Estructura rayos X	Estado fundamental	Estado excitado
Au(1)-N(2)	2.107(8)	2.135	2.281
Au(1)-N(4)	2.109(9)	2.135	2.276
Au(1)-C(6)	2.016(11)	2.007	2.116
Au(1)-C(12)	2.001(11)	2.007	2.118
C(6)-C(7)	1.365(15)	1.387	1.398
C(7)-C(8)	1.365(15)	1.390	1.415
C(8)-C(9)	1.400(15)	1.391	1.383
C(9)-C(10)	1.369(17)	1.392	1.400
C(10)-C(11)	1.369(17)	1.388	1.410
C(11)-C(6)	1.378(15)	1.387	1.375
C(12)-C(13)	1.390(14)	1.387	1.398
C(13)-C(14)	1.407(14)	1.390	1.415
C(14)-C(15)	1.370(17)	1.391	1.382
C(15)-C(16)	1.363(18)	1.393	1.400
C(16)-C(17)	1.380(15)	1.388	1.411
C(17)-C(12)	1.382(15)	1.387	1.375
C(7)-C(6)-C(11)	117.4(10)	118.4	115.0
C(17)-C(12)-C(13)	116.0(10)	118.4	115.0
C(7)-C(11)-C(6)-Au(1)	173.7(20)	179.3	154.1
C(13)-C(17)-C(12)-Au(1)	179.3(10)	179.3	153.8

Tabla 1.14. Principales distancias (Å), ángulos y ángulos diedros (°) de la estructura de rayos X del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-CN-py})_2]\text{ClO}_4$ (**1**) y del modelo teórico $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-CN-py})_2]^+$ (**1a**) optimizado en el estado fundamental (S_0) y en el estado excitado (T_1).

Así, el siguiente paso consistió en el estudio de los orbitales frontera del estado T_1 (SOMO (orbital ocupado singlete de mayor energía) y SOMO-1), mediante cálculos de análisis de población, que permiten analizar la contribución de cada parte de la molécula a cada orbital (figura 1.22).

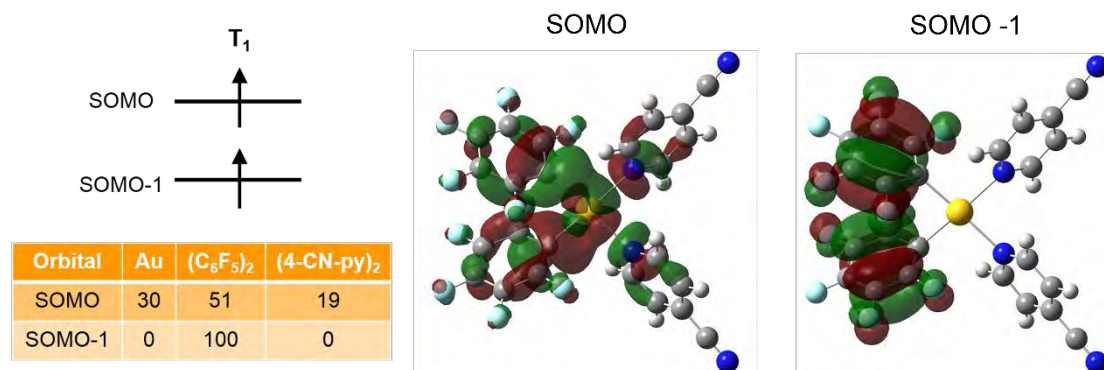


Figura 1.22. Orbitales frontera del estado excitado triplete del modelo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-CN-py})_2]^+$ (**1a**).

Así, el orbital SOMO, desde el que se produce la emisión, se distribuye por toda la molécula con unas contribuciones consistentes en un 30% en el centro de Au(III), un 51% en los grupos pentafluorofenilo y una participación de los ligandos piridina del 19%. Por su parte, el orbital SOMO-1, que es el orbital al que llega el electrón en el proceso de emisión, se localiza completamente en los grupos pentafluorofenilo. Por lo tanto, a la vista de estas observaciones, se propone que la emisión del complejo **1** se produce por una mezcla de una transición intraligando en los grupos pentafluorofenilo ³(IL) y de una transferencia de carga del metal (Au) y la piridina a los ligandos C₆F₅ ³(MLL'CT) (Transferencia de carga Metal-Ligando a Ligando).

Cabe destacar que en este estudio la participación del centro de Au(III) al orbital SOMO (30%) es la más alta descrita hasta la fecha en compuestos de oro(III) luminiscentes,^[9] en los que, fundamentalmente, se describen procesos luminiscentes basados en transferencias de carga entre ligandos o transiciones internas en los mismos.

Por otra parte, como hemos comentado, los compuestos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-CN-py})]$ (**4**), $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(4\text{-CN-py})]$ (**7**) y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(4\text{-CN-py})]$ (**10**) no presentan luminiscencia, a pesar de tener todos ellos el mismo grupo aceptor de densidad electrónica, (ciano) en la posición 4 del anillo piridina. Para intentar explicar este distinto comportamiento fotofísico se llevaron a cabo las optimizaciones del estado

excitado triplete de los modelos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-CN-py})]$ (**4a**), $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(4\text{-CN-py})]$ (**7a**) y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(4\text{-CN-py})]$ (**10a**) a nivel DFT empleando el funcional pbe1pbe. Al igual que en el caso del modelo **1a** se han analizado los orbitales moleculares frontera del estado excitado triplete de menor energía T_1 (SOMO y SOMO-1) y se han llevado a cabo cálculos de análisis de población, siguiendo una estrategia similar a la ya comentada, para comprobar la contribución de cada parte de la molécula a los orbitales moleculares frontera para los modelos **4a**, **7a** y **10a** (tabla 1.15 y figura 1.23).

Modelo	Fragmento	SOMO	SOMO-1
$[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-CN-py})_2]^+$ (1a)	Au	30	0
	$(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	51	100
	$(4\text{-CN-py})_2$	19	0
$[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-CN-py})]$ (4a)	Au	37	5
	(C_6F_5)	15	67
	Cl_2	45	27
	(4-CN-py)	3	1
$[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(4\text{-CN-py})]$ (7a)	Au	36	0
	(C_6F_5) (<i>trans</i> 4-CN-py)	19	88
	(C_6F_5)	31	12
	Cl	8	0
	(4-CN-py)	6	0
$[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(4\text{-CN-py})]$ (10a)	Au	3	0
	(C_6F_5) (<i>trans</i> 4-CN-py)	95	0
	$(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	1	100
	(4-CN-py)	1	0

Tabla 1.15. Análisis de población (%) de los orbitales frontera del estado excitado triplete de los modelos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-CN-py})_2]\text{ClO}_4$ (**1a**), $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-CN-py})]$ (**4a**), $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(4\text{-CN-py})]$ (**7a**) y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(4\text{-CN-py})]$ (**10a**).

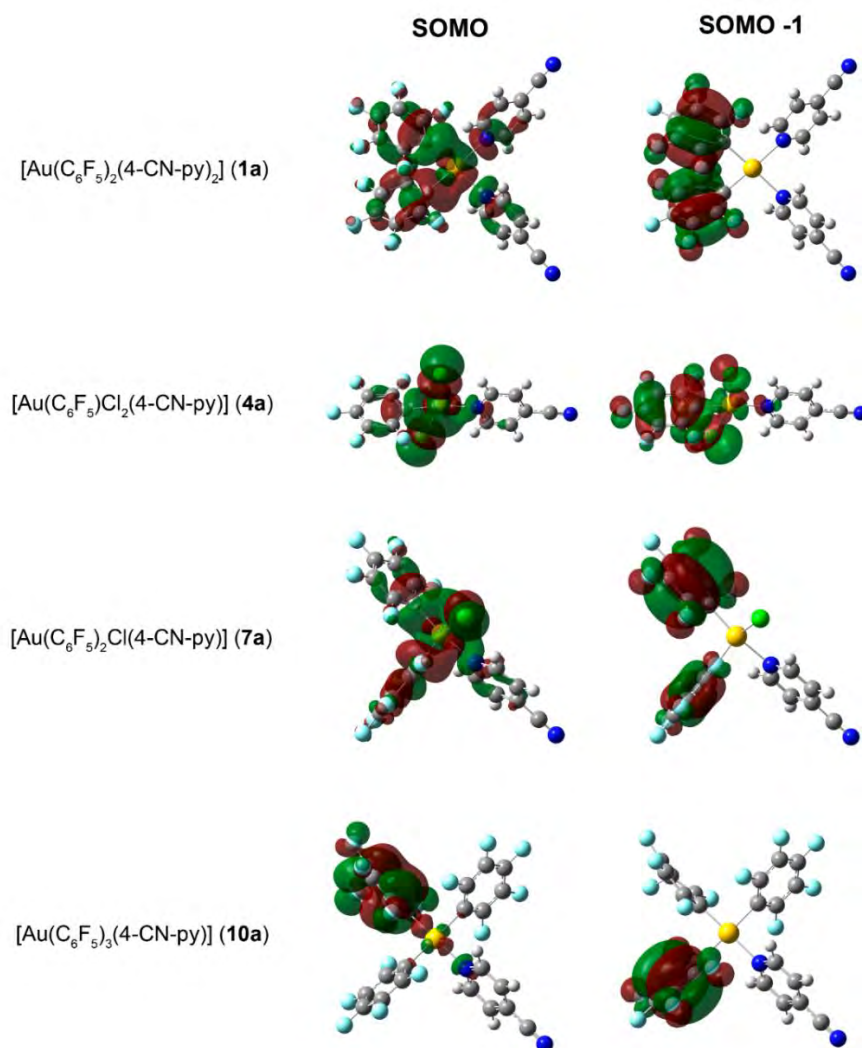


Figura 1.23. Orbitales frontera del estado excitado triplete de los modelos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-CN-py})_2]\text{ClO}_4$ (**1a**), $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-CN-py})]$ (**4a**), $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(4\text{-CN-py})]$ (**7a**) y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(4\text{-CN-py})]$ (**10a**).

Así, la distribución del orbital SOMO es diferente en función del modelo analizado. En el modelo **4a** contribuyen principalmente los átomos de cloro (45%) y el átomo de oro (37%). En el modelo **7a** participan principalmente los anillos pentafluorofenilo (50%) y el centro de oro (36%) y en el modelo **10a** el orbital SOMO se localiza casi en su totalidad en los anillos pentafluorofenilo (96%). Por lo contrario, tal y como se ha comentado anteriormente, en el caso del modelo **1a** el orbital SOMO se distribuye por toda la molécula, un 51% en los grupos pentafluorofenilo, un 19 % en los ligandos piridina y un 30 % en el centro de oro. El orbital SOMO-1, en los modelos **7a** y **10a**, al igual que para el modelo **1a**, se localiza en los grupos pentafluorofenilo, mientras que en el modelo **4a** el orbital

SOMO-1 se encuentra distribuido mayoritariamente en el grupo pentafluorofenilo y en los átomos de cloro.

A la vista de los cálculos realizados se puede concluir que en el modelo **1a**, que es el único que representa a un complejo que muestra propiedades emisivas, existe una alta participación del centro de oro y del ligando piridina en el orbital SOMO. En cambio, en los modelos **4a** y **7a** la participación de los ligandos piridina es prácticamente inexistente. En el caso del modelo **10a** la participación tanto del centro metálico como de los ligandos piridina en el orbital SOMO es muy escasa.

Relacionado con esto, en un trabajo precedente llevado a cabo por nuestro grupo de investigación, sobre complejos de Au(I) con ligandos piridina sustituidos en posición 4 y ligandos pentaclorofenilo, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(4\text{-X-piridina})]$ (X = MeO, Me, ^tBu, H, COOMe y CN)^[23] también se observó que las emisiones en estos compuestos se asignaban a una transferencia de carga desde los ligandos piridina al metal (Au) y a los grupos pentaclorofenilo (LML'CT) (Transferencia de carga Ligando a Metal-Ligando), involucrando, de nuevo, al metal y al ligando nitrógeno dador, lo que parece poner de manifiesto la importancia de la participación del centro de Au(III) y de los ligandos piridina en el orbital desde el que se produce la emisión en los compuestos estudiados en este capítulo.

Otra posibilidad que explica la ausencia de luminiscencia en los complejos **4-9**, es la formación de excímeros en el estado excitado que desactiven la luminiscencia. Estos excímeros pueden favorecerse por la existencia de contactos entre diferentes moléculas como las interacciones Cl-Cl y Cl-Au en los compuesto **4-6** y los contactos F-F y F-H, en los complejos **7-9**, como se ha descrito en las estructuras en estado sólido.

Así pues, estos estudios sugieren que para el futuro diseño de nuevos compuestos de oro(III) con propiedades luminiscentes, sería necesario que la participación del centro de oro(III) y el ligando N-dador en el orbital SOMO sea importante y esto podrá conseguirse con una adecuada selección de ligandos auxiliares con características poco atractoras de densidad electrónica, de manera que, por un lado, según hemos observado en los cálculos, se favorezca la

implicación en las transiciones electrónicas del ligando piridina; y, por otro, que se evite la estabilización de los orbitales d del centro de oro y, así, la posibilidad de transiciones d-d que desactivarían la luminiscencia. Además, la presencia de grupos atradores de densidad electrónica en el ligando nitrógeno dador favorecen las transiciones electrónicas a este grupo.

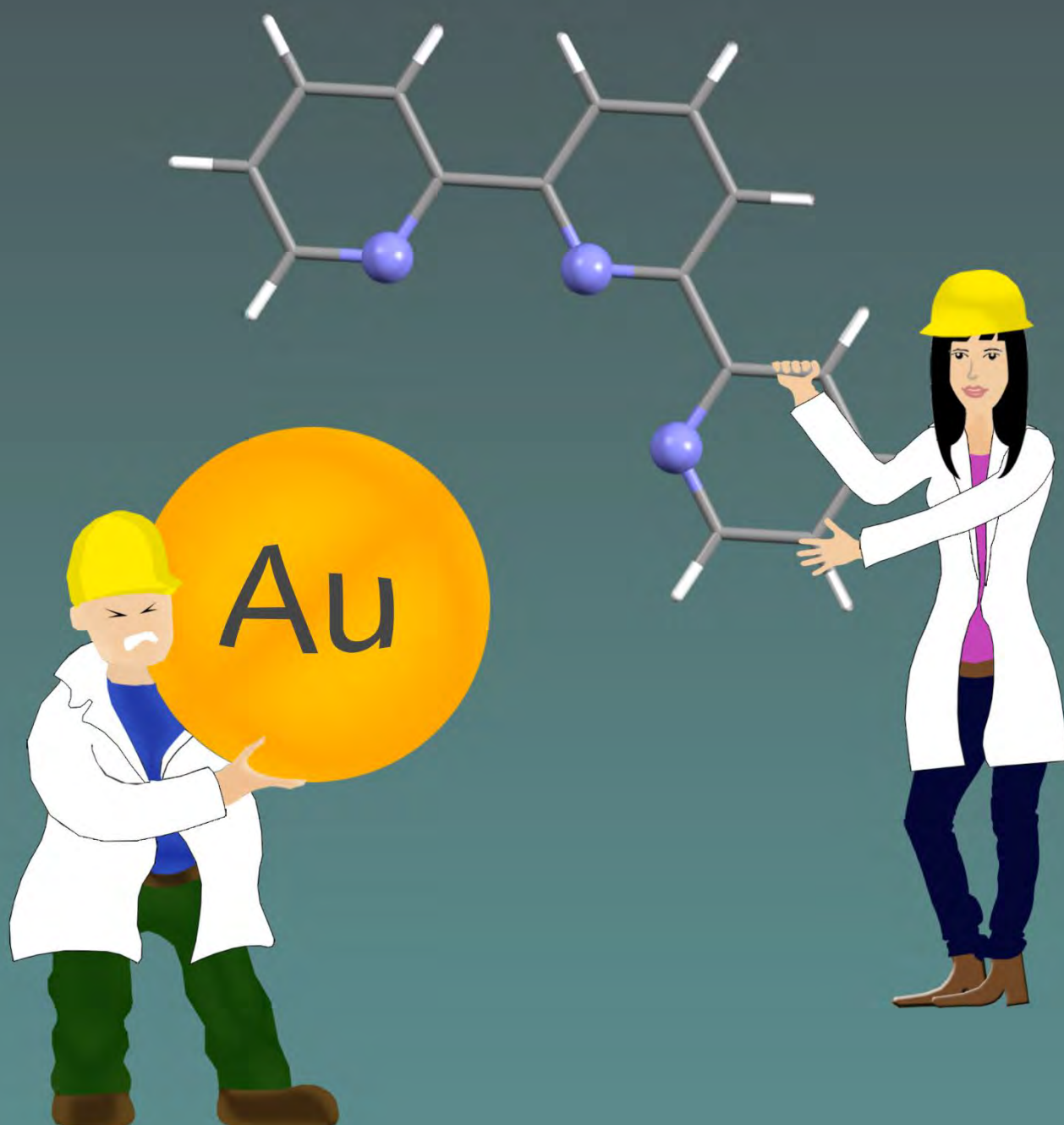
1.4. Bibliografía.

- [1] R. F. Ziolo, S. Lipton, Z. Dori, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1124–1125.
- [2] J. M. López-de-Luzuriaga, in *Mod. Supramol. Gold Chem. Gold-Met. Interact. Appl.* (Ed.: A. Laguna), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2008**, pp. 347–402.
- [3] V. W.-W. Yam, E. Chung-Chin Cheng, *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Gold*, **2007**.
- [4] V. W.-W. Yam, S. W. Choi, T. Lai, W. Lee, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1001–1002.
- [5] V. K.-M. Au, K. M.-C. Wong, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9076–9085.
- [6] V. W.-W. Yam, K. M.-C. Wong, L.-L. Hung, N. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3107–3110.
- [7] K. M.-C. Wong, L.-L. Hung, W. H. Lam, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4350–4365.
- [8] V. W.-W. Yam, E. C.-C. Cheng, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1806–1813.
- [9] J. A. Garg, O. Blacque, T. Fox, K. Venkatesan, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11463–11472.
- [10] V. K.-M. Au, K. M.-C. Wong, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 130–142.
- [11] J. A. Garg, O. Blacque, K. Venkatesan, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5430–5441.
- [12] M. Bachmann, O. Blacque, K. Venkatesan, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 10003–10013.
- [13] R. Usón, A. Laguna, J. Garcia, M. Laguna, *Inorganica Chim. Acta* **1979**, *37*, 201–207.
- [14] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, E. Fernandez, *Inorganica Chim. Acta* **1980**, *45*, 177–178.
- [15] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, E. Fernandez, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1971–1976.
- [16] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, M. Abad, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, 437–443.
- [17] B. J. Hathaway, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc. Resumed* **1961**, 3091–3096.
- [18] K. Nakamoto, in *Infrared Raman Spectra Inorg. Coord. Compd.*, John Wiley & Sons, Inc., **2008**, pp. 1–273.

- [19] M. Rodríguez, Estudio de Las Propiedades ópticas de Compuestos Homo- Y Heteropolinuclulares de Au(I) Y Cu(I) Con Ligandos N-Dadores, Química inorgánica, Universidad de La Rioja, **2009**.
- [20] M. C. Blanco, E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. E. Olmos, O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *Chem. – Eur. J.* **2000**, *6*, 4116–4123.
- [21] M. C. Blanco Ortiz, *Fosfuros O Fosfodiuros Puente En Complejos de Oro Con Metales de Acuñar*, **2003**.
- [22] O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Naranjo, M. D. Villacampa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5408–5417.
- [23] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, J. Pérez, M. Rodríguez-Castillo, *Gold Bull.* **2007**, *40*, 172–183.
- [24] R. Usón, A. Laguna, J. Vicente, *Rev. Acad. Cienc. Zaragoza* **1976**, *31*, 211.
- [25] P.G. Jones, *Z. Für Krist.* **1993**, *208*, 362.
- [26] H.-N. Adams, J. Strähle, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *485*, 65.
- [27] E. M. Barranco, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4820–4827.
- [28] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, United States, **1991**.
- [29] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1163–1165.
- [30] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, *Organometallics* **2006**, *25*, 3639–3646.
- [31] J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, D. Pascual, M. Rodríguez-Castillo, *Organometallics* **2012**, *31*, 3720–3729.
- [32] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.

CAPÍTULO 2

Compuestos de Au(I) y Au(III) con ligandos 2,2':6',2''-terpiridina sustituidos



CAPÍTULO 2. COMPUESTOS DE Au(I) Y Au(III) CON LIGANDOS 2,2':6',2''-TERPIRIDINA SUSTITUIDOS.

2.1. Introducción.

Come hemos descrito en la introducción de esta Memoria, un tipo de ligandos N-dadores de gran interés son aquellos que poseen varios átomos N-dadores. Entre ellos, uno de los ligandos más versátiles e interesantes es la molécula 2,2':6',2''-terpiridina (terpy) (figura 2.1). Así, se ha estudiado la coordinación de este ligando a diferentes metales de transición,^[1] observándose que los complejos que lo contienen poseen, además de características estructurales singulares, interesantes propiedades luminiscentes y propiedades redox. A partir de estas propiedades se conoce bien su aplicación en la determinación colorimétrica de metales, si bien también se ha empleado recientemente en otras aplicaciones como en catálisis o como intercalador metálico en ADN, aportando propiedades antitumorales.^[1]

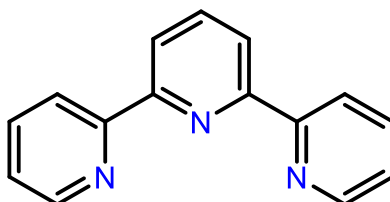


Figura 2.1. Molécula de 2,2':6',2''-terpiridina.

Respecto de sus características estructurales y coordinativas, el ligando terpiridina actúa casi exclusivamente como un ligando quelato tridentado y sólo se han descrito unos pocos ejemplos en los que actúa como bi- o monodentado.^[1,2] En el caso particular del oro es casi inexistente la química estructural del ligando terpiridina y con muy pocos ejemplos (figura 2.2), siendo la mayoría de ellos compuestos de oro(III) en los que el ligando terpiridina actúa como un ligando quelato tridentado como en $[\text{AuX}(\eta^3\text{-4'-R-terpy})]^{2+}$ (R = H; X = Cl, OH, 2-NH-4-Cl-py, o R = SCH₃, 4-OCH₃Ph; X = Cl)^[3-9] y en $[\text{AuX}(\eta^3\text{-4'-R-terpy})]^{3+}$ (R = H; X = 4-NMe₂-py).^[8] Resulta interesante señalar que sólo existen tres excepciones a esta tendencia coordinativa. Por un lado, dos derivados en los que la

terpiridina actúa como quelato como son el compuesto de valencia mixta^[3] $[\{\text{AuCl}(\eta^3\text{-terpy})\}_2(\mu\text{-AuCl}_2)_3][\text{AuCl}_4]$ y el compuesto de oro(III) $[\text{AuBr}(\text{CN})_2(\eta^2\text{-terpy})]$, en el que la terpiridina actúa como un ligando bidentado y el centro de oro muestra un entorno de coordinación poco convencional de pirámide de base cuadrada distorsionada.^[10] Por otro lado, el complejo de Au(I), $[\text{Au}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\eta^3\text{-4'-Fc-terpy})]$ (4'-Fc-terpy = 4'-ferrocenil-2,2':6',2''-terpiridina), es el único ejemplo conocido en el que un ligando terpiridina sustituido está coordinado a tres centros metálicos diferentes.^[11]

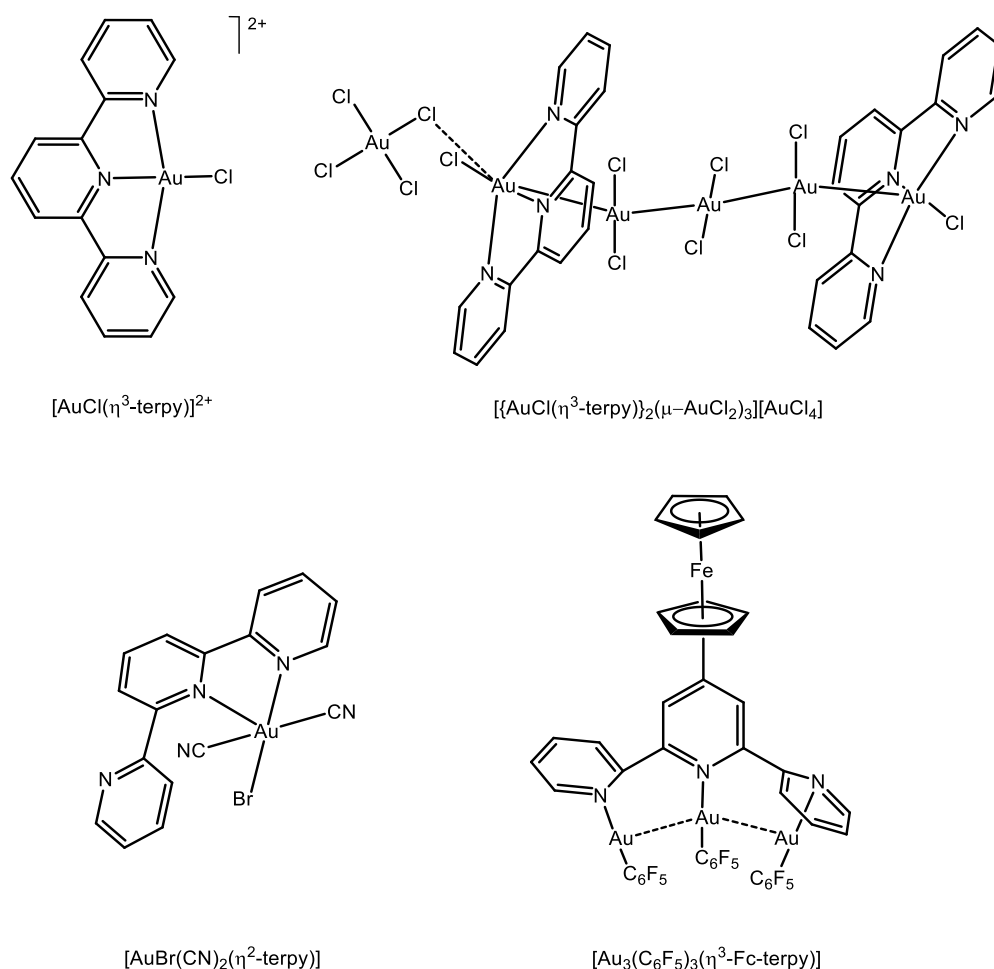


Figura 2.2. Disposiciones estructurales de complejos de oro con ligandos terpiridina.

Por otro lado, a pesar de que se han llevado a cabo numerosos estudios fotofísicos^[12–16] y electroquímicos^[12–14,17–22] de complejos de metales de transición con el ligando terpiridina, los estudios de las propiedades fotofísicas de los complejos de oro-terpiridina se han limitado al análisis de sus espectros de

absorción UV-Vis y de los espectros de emisión en estudios de unión al ADN.^[4,23] Asimismo, sólo se han llevado a cabo dos estudios electroquímicos con compuestos de oro y terpiridina. En uno de ellos, la voltamperometría cíclica de $[\text{AuCl}(\text{terpy})]\text{Cl}_2$, en disolución acuosa y en DMSO^[24], que sólo muestra una reducción irreversible $\text{Au}(\text{III})/\text{Au}(0)$. En otro estudio, el complejo $[\text{Au}(4\text{-NMe}_2\text{-py})(\eta^3\text{-terpy})](\text{OTf})_3$ (OTf = trifluorometilsulfonato), en acetonitrilo, muestra la reducción del ligando terpiridina y otras dos ondas de reducción: $\text{Au}(\text{III})/\text{Au}(\text{I})$ y $\text{Au}(\text{I})/\text{Au}(0)$, ambas irreversibles.^[8]

En este sentido, el estudio de las propiedades redox de complejos de oro coordinados a ligandos de tipo terpiridina en estados de oxidación +1 y +3, permitiría el conocimiento de las condiciones necesarias para poder llevar a cabo la interconversión entre compuestos de oro con este ligando en diferentes estados de oxidación, algo que no se ha estudiado anteriormente (figura 2.3). Así, a pesar de los interesantes resultados observados en otros metales, todavía hay un gran desconocimiento de las propiedades estructurales, fotofísicas y electroquímicas de complejos de oro con este ligando.

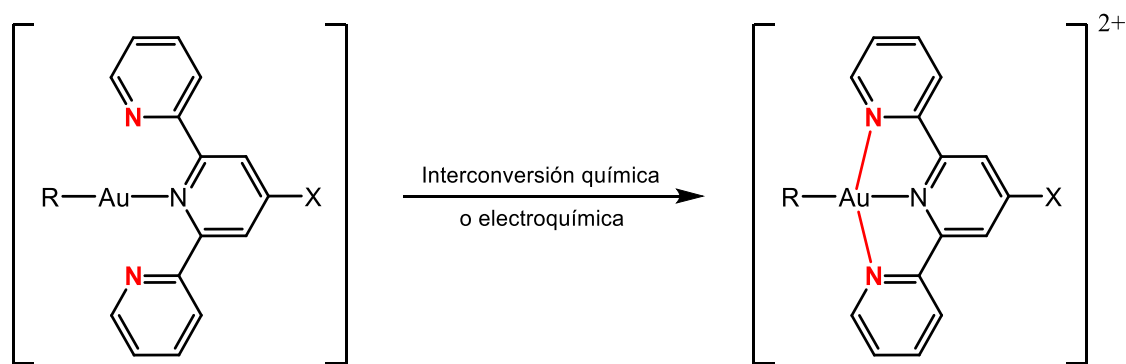


Figura 2.3. Interconversión entre complejos de oro con ligandos terpiridina en diferentes estados de oxidación.

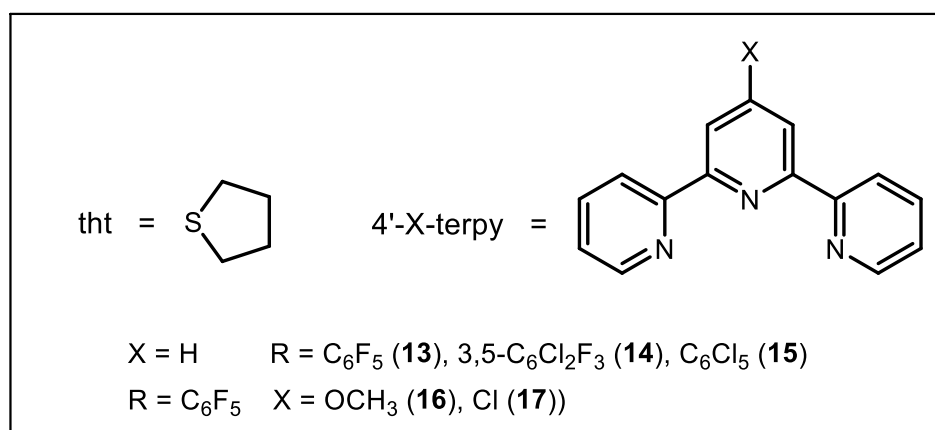
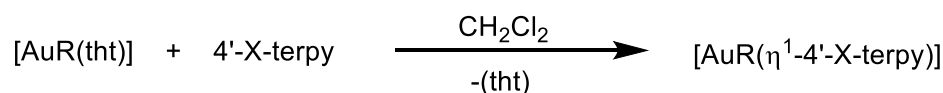
Por lo tanto, teniendo en cuenta los antecedentes anteriormente descritos, en este capítulo se presenta el estudio de la síntesis, caracterización espectroscópica y de las propiedades fotofísicas y electroquímicas de los nuevos complejos de oro en estados de oxidación +1 y +3; $[\text{AuR}(\eta^1\text{-4'-X-terpy})]$ ($\text{X} = \text{H}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**13**), $3,5\text{-C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ (**14**), C_6Cl_5 (**15**) y $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$; $\text{X} = \text{OCH}_3$ (**16**), Cl (**17**)) y

[AuR(η^3 -4'-X-terpy)](PF₆)₂ (X = H; R = C₆F₅ (**18**), 3,5-C₆Cl₂F₃ (**19**), C₆Cl₅ (**20**) y R = C₆F₅; X=OCH₃ (**21**), Cl (**22**)). En este estudio se analizará el comportamiento de estas especies en disolución, sus propiedades luminiscentes y electroquímicas y la interconversión química entre los complejos análogos de oro(I) y oro(III). Además mediante el empleo de técnicas de electrosíntesis se estudiará la interconversión electroquímica entre los complejos [Au(C₆F₅)(η^1 -terpy)] (**13**) y [Au(C₆F₅)(η^3 -terpy)](PF₆)₂ (**18**).

2.2. Síntesis y caracterización de nuevos complejos de oro(I) y oro(III) con ligandos 2,2':6',2''-terpiridina sustituidos.

2.2.1. Síntesis y caracterización de los derivados $[\text{AuR}(\eta^1\text{-4'-X-terpy})]$ ($\text{X} = \text{H}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**13**), 3,5- $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ (**14**), C_6Cl_5 (**15**) y $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$; $\text{X} = \text{OCH}_3$ (**16**), Cl (**17**)).

Los complejos $[\text{AuR}(\eta^1\text{-4'-X-terpy})]$ ($\text{X} = \text{H}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**13**), 3,5- $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ (**14**), C_6Cl_5 (**15**) y $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$; $\text{X} = \text{OCH}_3$ (**16**), Cl (**17**)) se obtuvieron por reacción del correspondiente precursor de oro(I) $[\text{AuR}(\text{tht})]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, 3,5- $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$, C_6Cl_5) con cantidad equimolecular del ligandos terpiridina sustituido: 2,2':6',2''-terpiridina, 4'-metoxi-2,2':6',2''-terpiridina o 4'-cloro-2,2':6',2''-terpiridina, respectivamente, en diclorometano. La reacción transcurre con la sustitución del ligando lábil tetrahidrotiofeno y la coordinación al centro de oro del ligando terpiridina correspondiente (ecuación 2.1). Todos los compuestos se obtuvieron como sólidos blancos estables al aire y a la humedad. Tanto sus análisis elementales como sus datos espectroscópicos están de acuerdo con las estequiometrías propuestas.



Ecuación 2.1. Síntesis de los derivados $[\text{AuR}(\eta^1\text{-4'-X-terpy})]$ ($\text{X} = \text{H}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**13**), 3,5- $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ (**14**), C_6Cl_5 (**15**) y $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$; $\text{X} = \text{OCH}_3$ (**16**), Cl (**17**)).

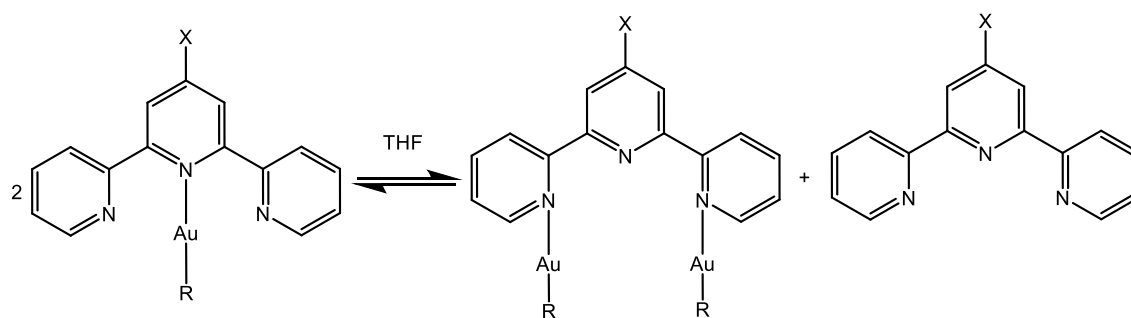
Sus espectros IR muestran las señales correspondientes a los fragmentos $[\text{Au-R}]$.^[25] En el caso de los compuestos que presentan la unidad $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ se

observan las absorciones correspondientes a 1505 (m), 960 (f) y 764 (f) cm^{-1} (**13**), 1504 (m), 958 (f) y 785 (f) cm^{-1} (**16**), y 1504 (m), 959 (f) y 783 (f) cm^{-1} (**17**); para la unidad $[\text{Au}-(3,5\text{-C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)]$ a 1583 (d), 1562 (d), 1055 (m) y 779 (m) cm^{-1} (**14**), y finalmente, para la unidad $[\text{Au}-(\text{C}_6\text{Cl}_5)]$ a 847 (d) y 630 (m) cm^{-1} (**15**), respectivamente. Por otra parte, los espectros muestran las bandas características de los modos de vibración (C=C y C=N)^[26] de los anillos de los ligandos terpiridina a 1423 (m) cm^{-1} (**13** y **14**), 1421 (m) cm^{-1} (**15**), 1463 (f) cm^{-1} (**16**), y 1397 (m) cm^{-1} (**17**), respectivamente.

Los espectros de masas MALDI(+), en estado sólido, muestran las señales debido a las unidades $[\text{AuR}(4'\text{-X-terpy})]$ a $m/z = 597$ (100% (**13**)), 629 (100% (**14**)), 679 (100% (**15**)), 627 (100% (**16**)) y 631 (5% (**17**)), mientras que en sus espectros MALDI(-) se observan las señales correspondientes a los fragmentos $[\text{AuR}_2]^-$ a $m/z = 531$ (100% (**13**, **16**, **17**)), 597 (100% (**14**)) y 695 (13% (**15**)).

Como se ha comentado en la introducción de este capítulo, cuando se lleva a cabo la reacción del complejo precursor $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ con 4'-ferrocenil-2,2':6',2''-terpiridina se obtiene un compuesto trimetálico en el que el ligando se coordina a tres unidades $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$.^[11] Teniendo en cuenta este precedente, se llevaron a cabo las reacciones que podrían dar lugar a la coordinación de tres fragmentos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ a los ligandos terpiridina añadiendo 3 equivalentes de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ por cada equivalente de ligando N-dador. Sorprendentemente, sólo se coordinaba una unidad $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$, independientemente del sustituyente en posición 4' del ligando terpiridina y de la cantidad de precursor añadida. Este resultado se confirmó mediante análisis elemental de los complejos obtenidos y por el exceso de precursor de oro que se aisló tras llevar a cabo estas reacciones.

Los compuestos **13-17** son solubles en tetrahidrofurano (THF) y acetonitrilo e insolubles en otros disolventes como acetona, cloroformo o diclorometano. Curiosamente, en ambos disolventes, THF y acetonitrilo, los complejos sufren equilibrios disociativos, como se demuestra mediante estudios de RMN. Así, por un lado, cuando los complejos se disuelven en THF los espectros analizados sugieren que el complejo $[\text{AuR}(\eta^1\text{-4'-X-terpy})]$ se encuentra en equilibrio con la especie $[\{\text{AuR}\}_2(\eta^2\text{-4'-X-terpy})]$ y ligando terpiridina libre (esquema 2.1).



X = H R = C₆F₅ (**13**), 3,5-C₆Cl₂F₃ (**14**), C₆Cl₅ (**15**)
 R = C₆F₅ X = OCH₃ (**16**), Cl (**17**)

Esquema 2.1. Equilibrio de los complejos **13-17** cuando se disuelven en THF.

Se han identificado las especies presentes en disolución de tetrahidrofurano mediante técnicas de RMN. Así, en primer lugar, se llevó a cabo la medida de un espectro DOSY (*Diffusion Ordered Spectroscopy*), que permite obtener un espectro en dos dimensiones que separa las señales de diferentes especies según su coeficiente de difusión. Mediante este experimento se identifican las señales del espectro de RMN de ¹H que corresponden a cada una de las tres especies presentes en el equilibrio (figura 2.4).

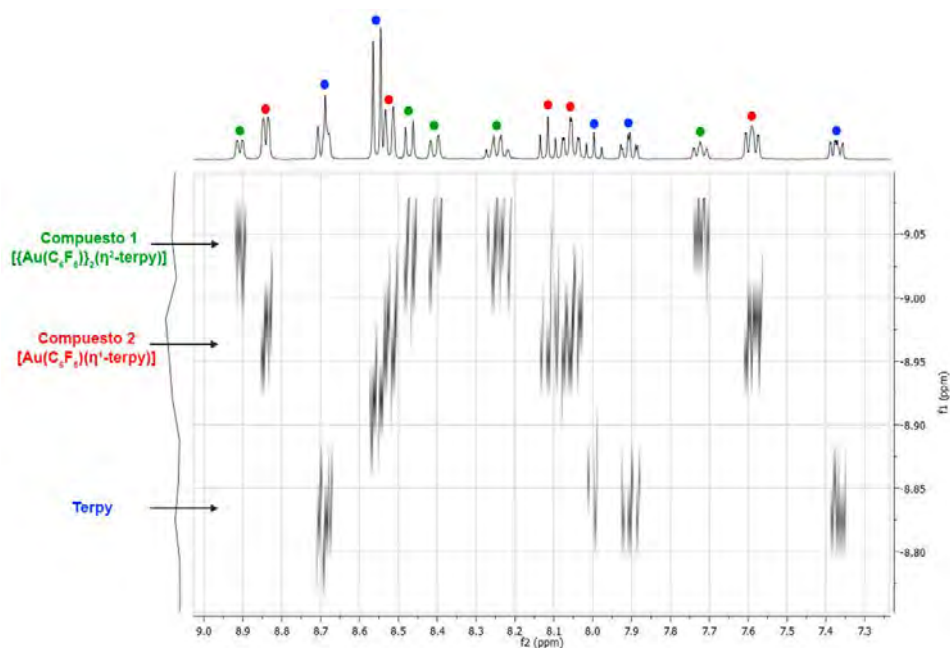
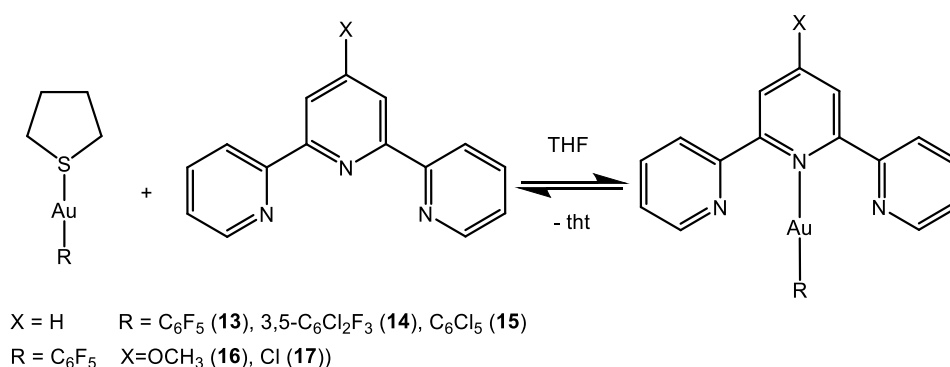


Figura 2.4. Espectro de RMN DOSY del compuesto [Au(C₆F₅)(η¹-terpy)] (**13**) en THF-d₈.

Para identificar qué señales corresponden a cada uno de los compuestos, se monitorizó la reacción en THF deuterado mediante experimentos de RMN de ^1H y ^{19}F . Al llevar a cabo esta reacción se produce un equilibrio entre los productos de partida y el complejo en el que la terpiridina se une a un único fragmento organometálico (esquema 2.2. y tabla 2.1). De manera que con este experimento se puede asignar que el compuesto 2 marcado en rojo en la figura 2.4 corresponde al complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ y por lo tanto el compuesto 1 señalado en color verde se corresponde al complejo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}_2(\eta^2\text{-terpy})]$.



Esquema 2.2. Equilibrio de la reacción de formación de los complejos **13-17**.

A continuación, para una asignación inequívoca de los protones aromáticos de cada una de las especies, se van a analizar los resultados obtenidos para el compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-4'-OCH}_3\text{-terpy})]$ (**16**). El resto de los espectros de RMN de los complejos **13-15** y **17** están incluidos en la experimental de esta Memoria.

La asignación de los protones del ligando terpiridina libre aparece en la bibliografía^[22] y se muestra en la figura 2.5.

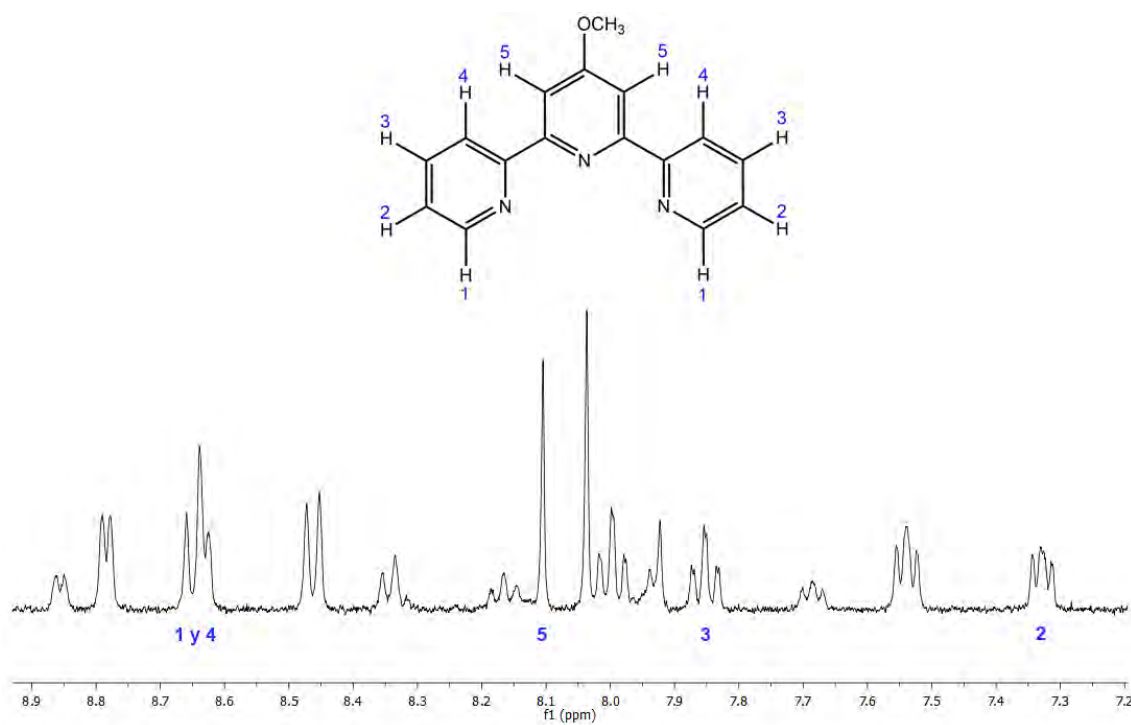


Figura 2.5. Asignación de los protones aromáticos del ligando terpiridina libre (4'-OCH₃-terpy) en el equilibrio con las especies [Au(C₆F₅)(η¹-4'-OCH₃-terpy)] y [{Au(C₆F₅)₂(η²-4'-OCH₃-terpy)] en disolución de THF-d₈.

En primer lugar, en función de la multiplicidad de las señales presentes en el espectro de RMN de ¹H, se pueden asignar las señales singlete a los protones en las posiciones 5 de los ligandos terpiridina unidos a 1 ó 2 fragmentos [Au(C₆F₅)]. Mediante esta información no se pueden asignar el resto de los protones, pero sí se sabe que las señales de los protones en posiciones 1 y 4 serán dobletes y las señales de los protones en posiciones 2 y 3 serán multipletes (figura 2.6).

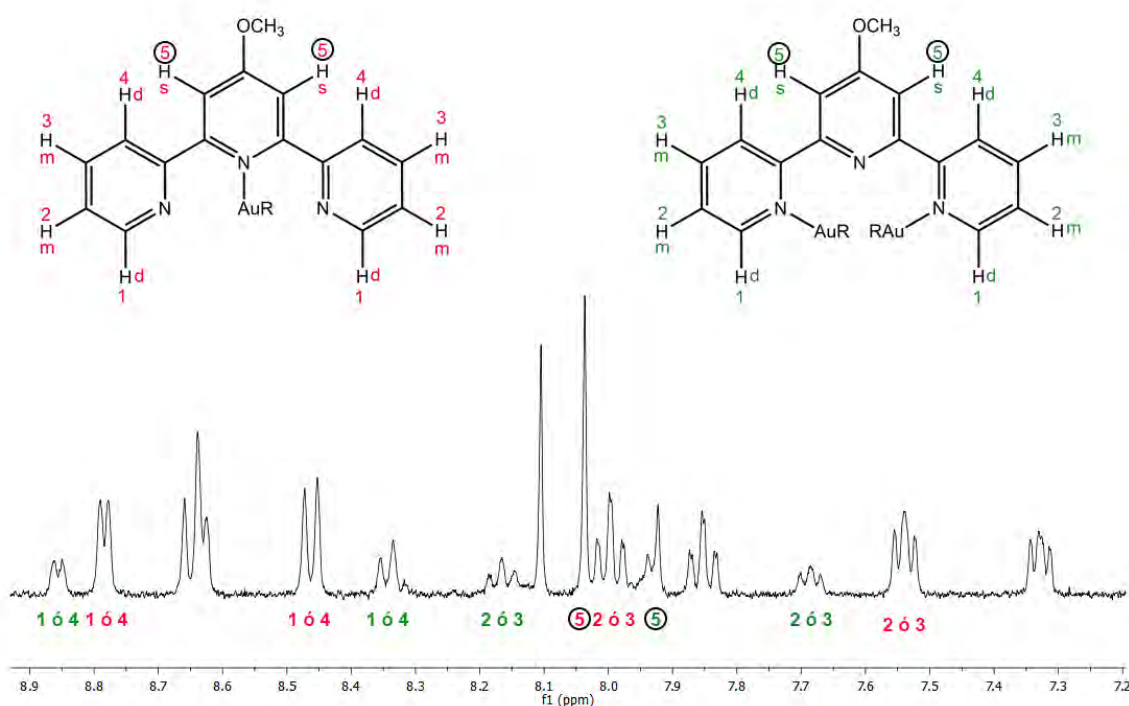


Figura 2.6. Asignación de los protones aromáticos del ligando terpiridina en las especies $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-4}'\text{-OCH}_3\text{-terpy})]$ y $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}_2(\eta^2\text{-4}'\text{-OCH}_3\text{-terpy})]$ extraída al analizar la multiplicidad del espectro de RMN de ^1H en THF-d_8 .

A continuación, se registró el espectro de RMN COSY (*CORrelated SpectroscopY*), el cual consiste en un espectro en dos dimensiones que da información sobre qué protones están relacionados entre sí debido a que se acoplan entre ellos. En este espectro, como se observa en la figura 2.7, para ambos complejos los protones en posiciones 1 y 2 se acoplan entre sí y también los protones en posiciones 3 y 4.

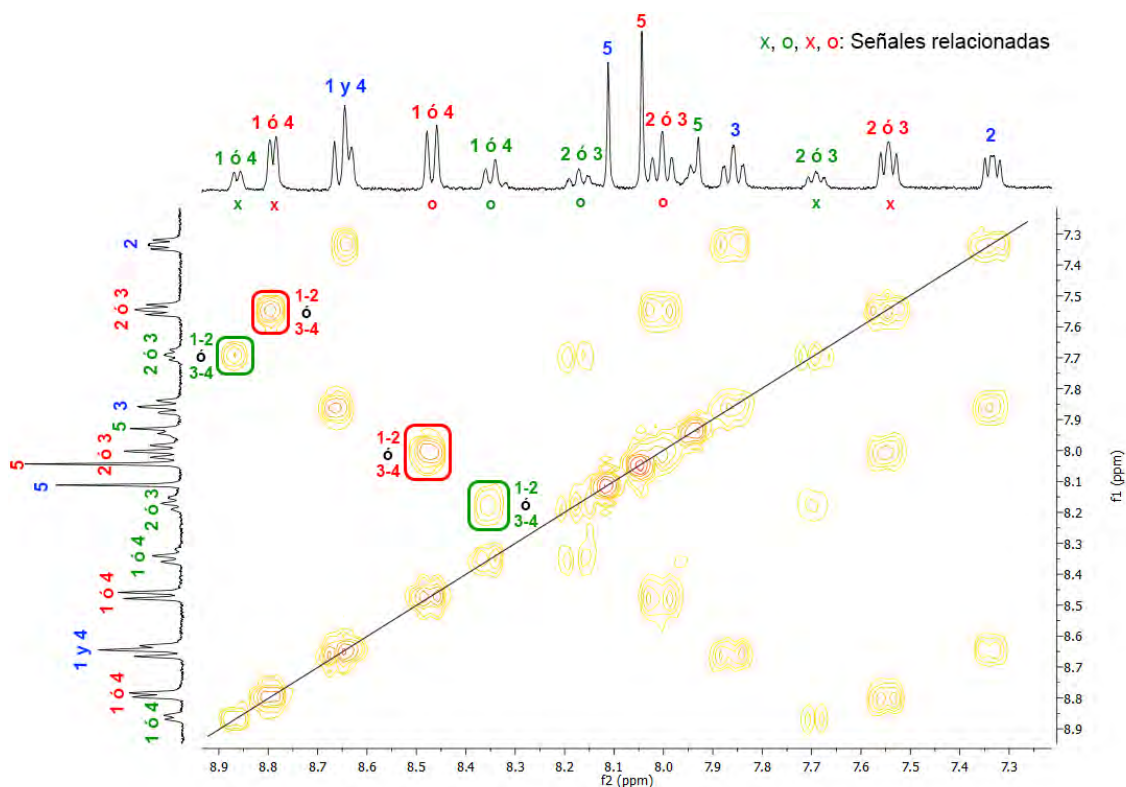


Figura 2.7. Espectro de RMN COSY de las especies en el equilibrio cuando el compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-4'-OCH}_3\text{-terpy})]$ (**16**) se encuentra disuelto en THF-d_8 .

Finalmente, se registró el espectro NOESY (*Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy*), que consiste en un espectro bidimensional que permite conocer los protones que están próximos en el espacio. La información más relevante que se obtiene es que para el complejo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}_2(\eta^2\text{-4'-OCH}_3\text{-terpy})]$, las posiciones 4 corresponden a los protones que dan lugar a la señal a 8.34 ppm, debido a que se encuentran próximos en el espacio a los protones en posiciones 5. Asimismo, para el complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-4'-OCH}_3\text{-terpy})]$ la señal a 8.46 ppm corresponde con los protones en posición 4 (figura 2.8). De esta manera se puede hacer la asignación de los demás protones, completándose la asignación del espectro de RMN de ^1H (figura 2.9).

Las señales de los espectros de RMN de ^1H de los demás compuestos **13**, **14**, **15**, **17** han sido asignadas mediante el mismo tipo de experimentos o por comparación con la asignación de las señales del compuesto **16** (tabla 2.1).

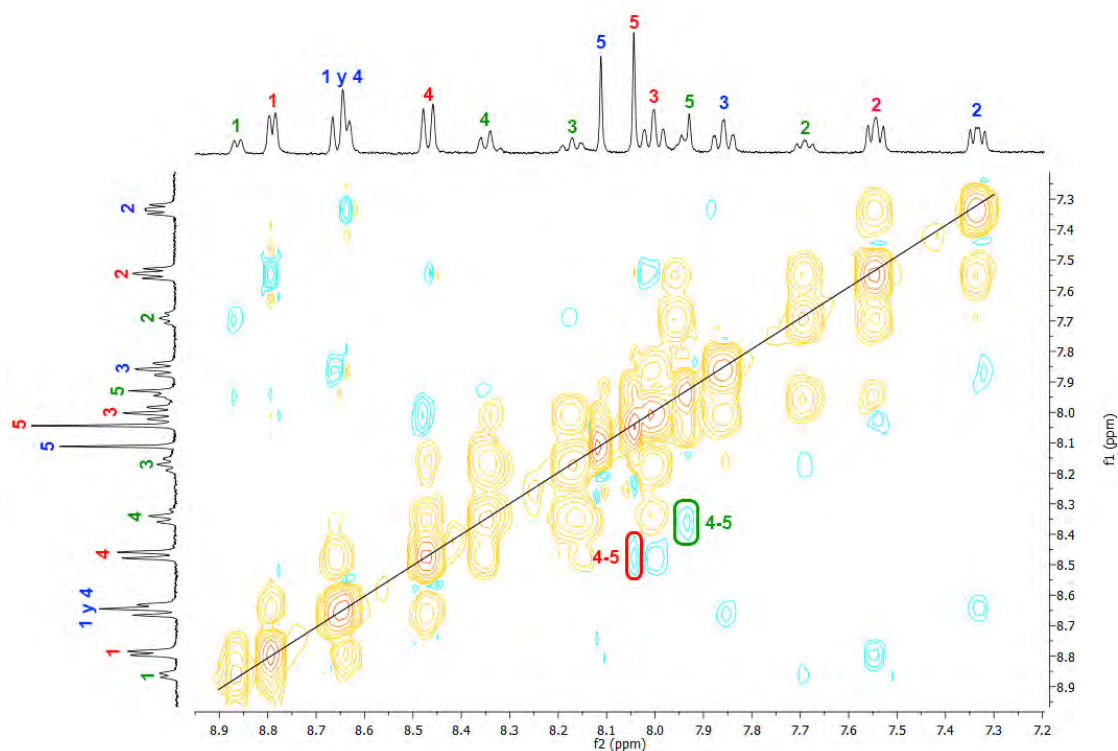


Figura 2.8. Espectro de RMN NOESY de las especies en el equilibrio cuando el compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-4'-OCH}_3\text{-terpy})]$ (**16**) se encuentra disuelto en THF-d_8 .

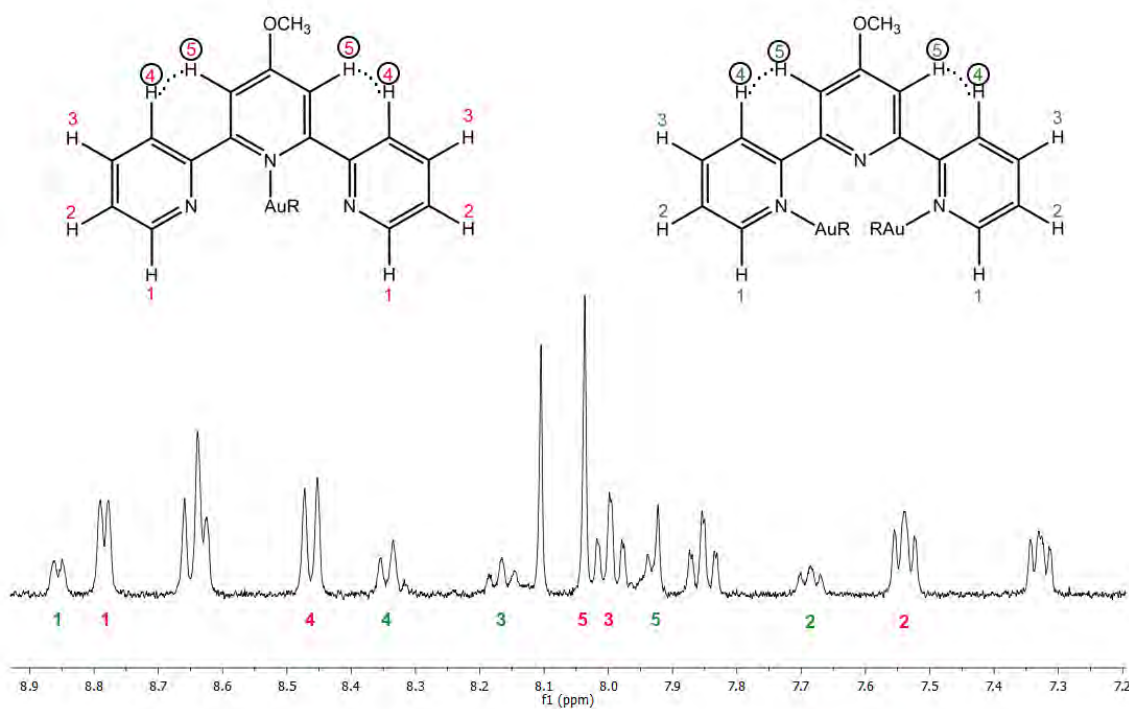


Figura 2.9. Asignación de los protones aromáticos del ligando terpiridina en las especies $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-4'-OCH}_3\text{-terpy})]$ y $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}_2(\eta^2\text{-4'-OCH}_3\text{-terpy})]$ en THF-d_8 .

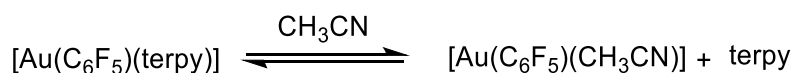
C.	Especies en equilibrio	¹ H RMN δ / ppm	¹⁹ F RMN δ / ppm
13	[{Au(C ₆ F ₅) ₂ (η ² -terpy)]	8.87 (d, 2H, H ₁ , ³ J _{H1-H2} = 5.35 Hz) 8.43 (d, 2H, H ₅ , ³ J _{H5-H6} = 7.91 Hz) 8.37 (d, 2H, H ₄ , ³ J _{H4-H3} = 8.05 Hz) 8.21 (m, 3H, H _{3,6}) 7.69 (m, 2H, H ₂)	-115.51 (m, 4F, F ₀) -163.15 (t, 2F, F _p , ³ J _{Fp-Fm} = 19.9 Hz) -165.27 (m, 4F, F _m)
	[Au(C ₆ F ₅)(η ¹ -terpy)]	8.80 (d, 2H, H ₁ , ³ J _{H1-H2} = 5.09 Hz) 8.48 (m, 4H, H _{4,5}) 8.08 (t, 1H, H ₆ , ³ J _{H6-H5} = 7.85 Hz) 8.02 (m, 2H, H ₃) 7.56 (m, 2H, H ₂)	-115.91 (m, 2F, F ₀) -162.62 (t, 1F, F _p , ³ J _{Fp-Fm} = 20.0 Hz) -165.27 (m, 2F, F _m)
	terpy	8.65 (m, 4H, H _{1,4}) 8.51 (m, 2H, H ₅) 7.97 (t, 1H, H ₆ , ³ J _{H6-H5} = 7.84 Hz) 7.88 (m, 2H, H ₃) 7.35 (m, 2H, H ₂)	
14	[{Au(3,5-C ₆ Cl ₂ F ₃) ₂ (η ² -terpy)]	8.86 (d, 2H, H ₁ , ³ J _{H1-H2} = 5.33 Hz) 8.43 (d, 2H, H ₅ , ³ J _{H5-H6} = 7.95 Hz) 8.37 (d, 2H, H ₄ , ³ J _{H4-H3} = 8.02 Hz) 8.21 (m, 3H, H _{3,6}) 7.67 (m, 2H, H ₂)	-88.56 (s, 4F, F ₀) -120.20 (s, 2F, F _p)
	[Au(3,5-C ₆ Cl ₂ F ₃)(η ¹ -terpy)]	8.80 (d, 2H, H ₁ , ³ J _{H1-H2} = 4.92 Hz) 8.50 (m, 4H, H _{4,5}) 8.09 (t, 1H, H ₆ , ³ J _{H6-H5} = 7.91 Hz) 8.02 (m, 2H, H ₃) 7.56 (m, 2H, H ₂)	-89.02 (s, 2F, F ₀) -119.56 (s, 1F, F _p)
	terpy	8.67 (m, 4H, H _{1,4}) 8.53 (m, 2H, H ₅) 7.97 (t, 1H, H ₆ , ³ J _{H6-H5} = 7.85 Hz) 7.87 (m, 2H, H ₃) 7.34 (m, 2H, H ₂)	

C.	Especies en equilibrio	¹ H RMN δ / ppm	¹⁹ F RMN δ / ppm
15	[{Au(C ₆ Cl ₅) ₂ (η ² -terpy)]	8.87 (d, 2H, H ₁ , ³ J _{H1-H2} = 5.43 Hz) 8.46 (d, 2H, H ₅ , ³ J _{H5-H6} = 7.93 Hz) 8.32 (d, 2H, H ₄ , ³ J _{H4-H3} = 7.72 Hz) 8.18 (m, 3H, H _{3,6}) 7.68 (m, 2H, H ₂)	
	[Au(C ₆ Cl ₅)(η ¹ -terpy)]	8.80 (d, 2H, H ₁ , ³ J _{H1-H2} = 5.03 Hz) 8.55 (m, 4H, H _{4,5}) 8.08 (t, 1H, H ₆ , ³ J _{H6-H5} = 7.84 Hz) 8.02 (m, 2H, H ₃) 7.55 (m, 2H, H ₂)	
	terpy	8.66 (m, 4H, H _{1,4}) 8.52 (m, 2H, H ₅) 7.97 (t, 1H, H ₆ , ³ J _{H6-H5} = 7.95 Hz) 7.88 (m, 2H, H ₃) 7.35 (m, 2H, H ₂)	
16	[{Au(C ₆ F ₅) ₂ (η ² -4'-OCH ₃ -terpy)]	8.85 (d, 2H, H ₁ , ³ J _{H1-H2} = 5.63 Hz) 8.34 (d, 2H, H ₄ , ³ J _{H4-H3} = 7.87 Hz) 8.17 (m, 2H, H ₃) 7.92 (s, 2H, H ₅) 7.69 (m, 2H, H ₂) 4.07 (s, 3H, OCH ₃)	-115.47 (m, 4F, F ₀) -163.02 (t, 2F, F _p , ³ J _{Fp-Fm} = 20.01 Hz) -165.22 (m, 4F, F _m)
	[Au(C ₆ F ₅)(η ¹ -4'-OCH ₃ -terpy)]	8.78 (d, 2H, H ₁ , ³ J _{H1-H2} = 4.88 Hz) 8.46 (d, 2H, H ₄ , ³ J _{H4-H3} = 8.12 Hz) 8.04 (s, 2H, H ₅) 8.01 (m, 2H, H ₃) 7.54 (m, 2H, H ₂) 4.02 (s, 3H, OCH ₃)	-115.72 (m, 2F, F ₀) -162.71 (t, 1F, F _p , ³ J _{Fp-Fm} = 20.03 Hz) -165.22 (m, 2F, F _m)
	4'-OCH ₃ -terpy	8.65 (m, 4H, H _{1,4}) 8.10 (s, 2H, H ₅) 7.85 (m, 2H, H ₃) 7.33 (m, 2H, H ₂) 4.00 (s, 3H, OCH ₃)	

C.	Especies en equilibrio	¹ H RMN δ / ppm	¹⁹ F RMN δ / ppm
17	[Au(C ₆ F ₅) ₂ (η ² -4'-Cl-terpy)]	8.87 (d, 2H, H ₁ , ³ J _{H1-H2} = 5.54 Hz)	-115.42 (m, 4F, F ₀)
		8.50 (s, 2H, H ₅)	
		8.39 (d, 2H, H ₄ , ³ J _{H4-H3} = 7.93 Hz)	-163.12 (t, 2F, F _p , ³ J _{Fp-Fm} = 19.90 Hz)
		8.23 (m, 2H, H ₃)	
		7.71 (m, 2H, H ₂)	-165.18 (m, 4F, F _m)
	[Au(C ₆ F ₅)(η ¹ -4'-Cl-terpy)]	8.82 (d, 2H, H ₁ , ³ J _{H1-H2} = 4.94 Hz)	-115.81 (m, 2F, F ₀)
		8.52 (s, 2H, H ₅)	
		8.48 (d, 2H, H ₄ , ³ J _{H4-H3} = 7.87 Hz)	-162.51 (t, 1F, F _p , ³ J _{Fp-Fm} = 19.83 Hz)
		8.04 (m, 2H, H ₃)	
7.59 (m, 2H, H ₂)	-165.18 (m, 2F, F _m)		
4'-Cl-terpy	8.67 (m, 4H, H _{1,4})		
	8.54 (s, 2H, H ₅)		
	7.90 (m, 2H, H ₃)		
	7.39 (m, 2H, H ₂)		

Tabla 2.1. Datos de RMN de los complejos **13-17** en THF-d₈.

Por otro lado, los complejos [AuR(η¹-4'-X-terpy)] disueltos en acetonitrilo se encuentran en equilibrio con los complejos [AuR(CH₃CN)] (R = C₆F₅, 3,5-C₆Cl₂F₃, C₆F₅) y ligando 4'-X-terpiridina libre. Para el caso del complejo [Au(C₆F₅)(η¹-terpy)] (**13**), del cual más adelante se describirá su comportamiento electroquímico en este disolvente, se ha determinado la constante de disociación de este equilibrio (esquema 2.3) mediante la integración de las señales del espectro de RMN de protón.



Esquema 2.3. Equilibrio del complejo [Au(C₆F₅)(η¹-terpy)] (**13**) en disolución de acetonitrilo.

Para el equilibrio que se presenta en el esquema 2.3 la constante de disociación se expresa según la siguiente fórmula:

$$k_d = \frac{[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CH}_3\text{CN})] \cdot [\text{terpy}]}{[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{terpy})]} \quad (1)$$

Donde $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CH}_3\text{CN})]$ es la concentración del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CH}_3\text{CN})]$; $[\text{terpy}]$ la concentración del ligando terpiridina; y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{terpy})]$ la concentración del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{terpy})]$.

Mediante el balance de masa se obtienen las expresiones (2) y (3):

$$[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{terpy})]_0 = [\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{terpy})] + [\text{terpy}] \quad (2)$$

o

$$[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{terpy})]_0 = [\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{terpy})] + [\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CH}_3\text{CN})] \quad (3)$$

Donde $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{terpy})]_0$ es la concentración inicial de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{terpy})]$.

En este equilibrio se cumplirá la ecuación 4.

$$[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CH}_3\text{CN})] = [\text{terpy}] \quad (4)$$

Por lo que sustituyendo las ecuaciones (2) y (4) en la ecuación (1) se obtiene:

$$k_d = \frac{[\text{terpy}]^2}{[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{terpy})]_0 - [\text{terpy}]} \quad (5)$$

Mediante la integración de las señales del espectro de RMN de ^1H es posible calcular la fracción de terpiridina libre que hay respecto de la total empleando las siguientes expresiones:

$$x = \frac{[\text{terpy}]}{[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{terpy})]_0} \quad (6)$$

$$\text{terpy} = x \cdot [\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{terpy})]_0 \quad (7)$$

Si se sustituye la ecuación (7) en la (5) la constante de disociación queda expresada como se describe en la ecuación 8:

$$k_d = \frac{x^2 \cdot [\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{terpy})]_0}{(1 - x)} \quad (8)$$

Para calcular el valor de la fracción de terpiridina libre (x) de la ecuación 6 se ha llevado a cabo la integración de las señales de los protones de la terpiridina libre a 7.42 ppm (m, 2H, H₂), y las de los protones en la posición análoga de la terpiridina cuando ésta se encuentra coordinada en el complejo [Au(C₆F₅)(terpy)], a 7.56 ppm, debido a que estas señales no se encuentran superpuestas a otras y van a ser, por ello, las más sencillas de integrar, tal y como se observa en la figura 2.10. Así, el valor de x será el resultado de la división de la integración de la señal de la terpiridina libre entre la suma de las integraciones de la terpiridina libre y coordinada.

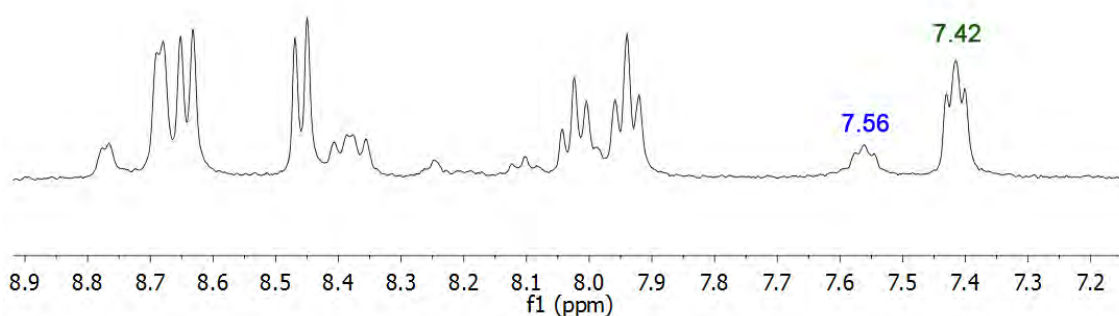


Figura 2.10. Espectro de RMN de ¹H del complejo [Au(C₆F₅)(η^1 -terpy)] (**13**) en acetonitrilo.

Se ha llevado a cabo la integración en espectros en los que la concentración inicial de complejo, [Au(C₆F₅)(η^1 -terpy)] (**13**), es 2 mM, 1.5 mM y 1 mM a tres temperaturas: 298 K, 305 K y 313 K. Los resultados de fracción de terpiridina libre (x) obtenidos y los valores de la constante de disociación (k_d) se encuentran reflejados en la tabla 2.2. En resumen, se observa que independientemente de la concentración se obtienen los mismos valores de la constante (k_d) a una temperatura fija. Por otro lado, al aumentar la temperatura los valores de la k_d aumentan. Así el valor medio de k_d es de $5.4 \times 10^{-3} \pm 4.4 \times 10^{-4}$ M a 298 K, $6.7 \times 10^{-3} \pm 6.2 \times 10^{-4}$ M a 305 K y $1.0 \times 10^{-2} \pm 6.4 \times 10^{-4}$ M a 313 K.

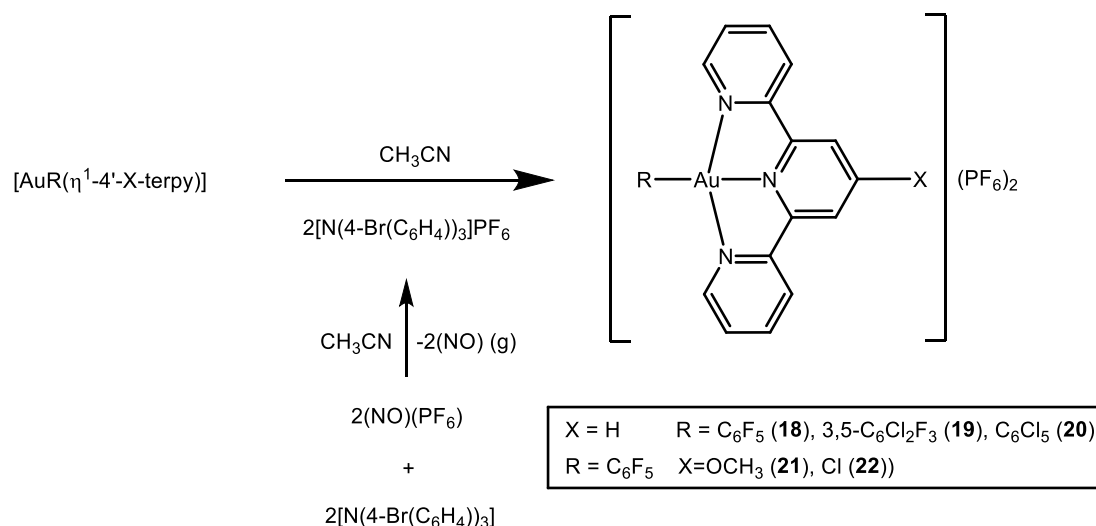
Concentración / M	Temperatura / K	α	k_d / M
0.00200	298	0.77418	0.00531
0.00200	298	0.76972	0.00515
0.00200	298	0.76859	0.00511
0.00200	305	0.80877	0.00684
0.00200	305	0.80214	0.00651
0.00200	305	0.80597	0.00670
0.00200	313	0.85601	0.01018
0.00200	313	0.85686	0.01026
0.00200	313	0.85860	0.01043
0.00150	298	0.81149	0.00524
0.00150	298	0.82086	0.00564
0.00150	298	0.81611	0.00543
0.00150	305	0.84131	0.00669
0.00150	305	0.84799	0.00710
0.00150	305	0.83380	0.00628
0.00150	313	0.88751	0.01051
0.00150	313	0.88981	0.01078
0.00150	313	0.89170	0.01102
0.00100	298	0.86609	0.00560
0.00100	298	0.86730	0.00567
0.00100	298	0.85906	0.00524
0.00100	305	0.87558	0.00616
0.00100	305	0.88358	0.00671
0.00100	305	0.88735	0.00699
0.00100	313	0.93438	*
0.00100	313	0.93404	*
0.00100	313	-	*

Tabla 2.2. Constante de disociación (k_d) del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13**) en acetonitrilo.*A alta temperatura y baja concentración de complejo las señales del espectro de RMN de ^1H se ensanchan y la proporción de ligando terpiridina coordinado es muy pequeña, siendo difícil llevar a cabo una correcta integración de las señales.

2.2.2. Síntesis y caracterización de los derivados [AuR(η^3 -4'-X-terpy)](PF₆)₂ (X = H; R = C₆F₅ (18**), 3,5-C₆Cl₂F₃ (**19**), C₆Cl₅ (**20**) y R = C₆F₅; X=OCH₃ (**21**), Cl (**22**)).**

A continuación, nos propusimos la conversión química de los complejos de oro(I) descritos anteriormente, **13-17**, en los respectivos complejos de oro(III), **18-22**. Como se ha comentado en la introducción de este capítulo, este tipo de estudios para complejos de oro con ligandos terpiridina no se ha llevado a cabo hasta la fecha y nos permitirá, posteriormente, analizar el cambio en las propiedades fotofísicas de estos complejos en función del estado de oxidación del metal.

Así, en los compuestos de oro(I) descritos en el apartado anterior, los átomos de N de los anillos exteriores del ligando terpiridina se encuentran a una distancia y en una posición apropiada que permitiría la coordinación al centro de oro cuando éste se encuentre en un estado de oxidación +3 y, por tanto, con estructura plano cuadrada. Teniendo en cuenta esta posibilidad, se ensayó la oxidación química de los correspondientes complejos de oro(I): [AuR(η^1 -4'-X-terpy)] (X = H; R = C₆F₅ (**13**), 3,5-C₆Cl₂F₃ (**14**), C₆Cl₅ (**15**) y R = C₆F₅; X=OCH₃ (**16**), Cl (**17**)) para formar los respectivos compuestos de oro(III) [AuR(η^3 -4'-X-terpy)](PF₆)₂ (X = H; R = C₆F₅ (**18**), 3,5-C₆Cl₂F₃ (**19**), C₆Cl₅ (**20**) y R = C₆F₅; X=OCH₃ (**21**), Cl (**22**)). Como agente oxidante se emplearon 2 equivalentes del compuesto [N(4-Br(C₆H₄))₃]PF₆, el cual se obtiene *in situ* mediante la reacción del compuesto (NO)(PF₆) y la amina terciaria [N(4-Br(C₆H₄))₃] en relación molar 1:1, en acetonitrilo anhidro y bajo atmósfera de argón (esquema 2.4).



Esquema 2.4. Síntesis de los derivados $[\text{AuR}(\eta^3\text{-4'-X-terpy})](\text{PF}_6)_2$ ($\text{X} = \text{H}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**18**), 3,5- $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ (**19**), C_6Cl_5 (**20**) y $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$; $\text{X} = \text{OCH}_3$ (**21**), Cl (**22**)) y del oxidante $[\text{N}(4\text{-Br}(\text{C}_6\text{H}_4))_3]\text{PF}_6$.

Los compuestos de oro(III) **18-22** se obtuvieron en forma de cristales de color amarillo mediante lenta difusión de vapores de éter dietílico en disoluciones de los complejos en acetonitrilo. Todos estos compuestos muestran una gran estabilidad al aire y a la humedad. Los datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con las estequiometrías propuestas. Así, sus espectros IR muestran, entre otras, las bandas debidas a los aniones hexafluorofosfato^[27] a 841 (f) y 558 (f) cm^{-1} (**18**), 844 (f) y 558 (f) cm^{-1} (**19**), 838 (m) y 556 (m) cm^{-1} (**20**), 830 (f) y 558 (f) cm^{-1} (**21**), y 847 (m) y 559 (m) cm^{-1} (**22**); las absorciones correspondientes a las unidades $\text{Au(III)-C}_6\text{F}_5$, a 1518 (m), 973 (m) y 775 (f) cm^{-1} (**18**), 1519 (m), 972 (m) y 785 (m) cm^{-1} (**21**), y 1515 (d), 972 (d) y 785 (d) cm^{-1} (**22**); las debidas a la unidad $\text{Au(III)-3,5-C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$, a 1587 (d), 1570 (d), 1038 (d) y 779 (f) cm^{-1} (**19**); y las debidas a la unidad $\text{Au(III)-C}_6\text{Cl}_5$ a 669 (m) cm^{-1} (**20**). La otra banda característica de esta vibración de tensión suele aparecer cerca de 840 cm^{-1} , pero en este caso no es posible apreciarla, debido a que en esta zona, como se ha comentado anteriormente, aparece también como una señal ancha una de las bandas características del grupo hexafluorofosfato.

En sus espectros de masas MALDI(+) se observan las señales correspondientes a los fragmentos $[\text{AuR}(4'\text{-X-terpy})]^+$, en los que los complejos han perdido los aniones y ganado un electrón; y los fragmentos $\{[\text{AuR}(4'\text{-X-terpy})](\text{PF}_6)\}^+$, en los

que los complejos han perdido un anión. Así, en el espectro del compuesto **18** se muestran las señales de la unidad $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{terpy})]^+$ a $m/z = 597$ (100%) y de $\{[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{terpy})](\text{PF}_6)\}^+$ a $m/z = 742$ (18%); en el compuesto **19** $[\text{Au}(3,5\text{-C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{terpy})]^+$ a $m/z = 629$ (100%) y $\{[\text{Au}(3,5\text{-C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{terpy})](\text{PF}_6)\}^+$ a $m/z = 774$ (25%); en **20** $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{terpy})]^+$ a $m/z = 679$ (100%) y $\{[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{terpy})](\text{PF}_6)\}^+$ a $m/z = 824$ (33%); en **21** $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(4'\text{-OCH}_3\text{-terpy})]^+$ a $m/z = 627$ (100%) y $\{[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(4'\text{-OCH}_3\text{-terpy})](\text{PF}_6)\}^+$ a $m/z = 772$ (26%); y en el complejo **22** $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(4'\text{-Cl-terpy})]^+$ a $m/z = 631$ (100%) y $\{[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(4'\text{-Cl-terpy})](\text{PF}_6)\}^+$ a $m/z = 776$ (23%).

Por otra parte, se registraron los espectros de RMN de los compuestos **18-22** en acetónitrilo deuterado. Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran un septuplete centrado entre -144.5 ppm y -144.6 ppm, debido al acoplamiento del átomo de fósforo de los aniones PF_6 a los seis átomos de flúor presentes en dicho anión.

Los espectros de RMN de ^{19}F de los compuestos **18**, **21** y **22** muestran la presencia de los grupos C_6F_5 , cuyas señales aparecen desplazadas respecto a las de los precursores de oro(I). Así, las señales de los núcleos de flúor en posición *orto* aparecen centradas en el rango de -124.32 a -124.39 ppm. El hecho de que se encuentren a valores más negativos de -120 ppm, es indicativo de que los grupos C_6F_5 se encuentran coordinados a un centro de oro en estado de oxidación (III).^[28,29] Por otra parte, las señales en posición *para* se localizan centradas entre -153.66 y -154.06 ppm y las señales en posición *meta* entre -159.80 y -159.98 ppm. El compuesto **19**, muestra en su espectro de RMN de ^{19}F las señales correspondientes al grupo 3,5- $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ desplazadas respecto al compuesto de oro (I). La señal de los núcleos de flúor en posición *orto* se presenta a -97.67 ppm (s, 2F, F_o) y la señal del átomo de flúor en posición *para* se localiza a -111.16 ppm (s, 1F, F_m). Además, todos los compuestos en sus espectros de RMN de ^{19}F muestran un doblete centrado entre 72.90 y 72.93 ppm debido a los núcleos de flúor de los aniones PF_6 que se encuentran acoplados a fósforo (tabla 2.3).

Por otra parte, los espectros de RMN de ^1H de los compuestos **18-22** confirman la coordinación de los ligandos terpiridina al centro metálico, debido a que se observa que las señales se encuentran desplazadas respecto a las de los ligandos libres (tabla 2.3). Para una asignación inequívoca de los protones del ligando

terpiridina además de tener en cuenta la multiplicidad y la integración de las señales del espectro de RMN de ^1H , se realizaron experimentos de RMN COSY y NOESY, de manera similar a lo expuesto anteriormente para los derivados de oro(I).

Compuesto	^1H RMN δ / ppm	^{19}F RMN δ / ppm	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN δ / ppm
18	8.81 (t, 1H, H ₆ , $^3J_{\text{H}_6\text{-H}_5} = 8.27$ Hz)	-72.93 (d, 12F, PF ₆ , $^1J_{\text{F-P}} = 705.82$ Hz)	-144.6 (sept, 2P, PF ₆ , $^1J_{\text{P-F}} = 706.43$ Hz)
	8.63 (m, 6H, H _{3,4,5})	-124.37 (m, 2F, F ₀)	
	8.40 (d, 2H, H ₁ , $^3J_{\text{H}_1\text{-H}_2} = 5.77$ Hz)	-153.80 (t, 1F, F _p , $^3J_{\text{Fp-Fm}} = 18.99$ Hz)	
	7.91 (m, 2H, H ₂)	-159.84 (m, 2F, F _m)	
19	8.81 (t, 1H, H ₆ , $^3J_{\text{H}_6\text{-H}_5} = 8.17$ Hz)	-72.90 (d, 12F, PF ₆ , $^1J_{\text{F-P}} = 706.01$ Hz)	-144.5 (sept, 2P, PF ₆ , $^1J_{\text{P-F}} = 705.89$ Hz)
	8.63 (m, 6H, H _{3,4,5})	-97.67 (s, 2F, F ₀)	
	8.39 (d, 2H, H ₁ , $^3J_{\text{H}_1\text{-H}_2} = 5.95$ Hz)	-111.16 (s, 1F, F _m)	
	7.90 (m, 2H, H ₂)		
20	8.80 (t, 1H, H ₆ , $^3J_{\text{H}_6\text{-H}_5} = 8.08$ Hz)		-144.5 (sept, 2P, PF ₆ , $^1J_{\text{P-F}} = 706.17$ Hz)
	8.63 (m, 6H, H _{3,4,5})		
	8.35 (d, 2H, H ₁ , $^3J_{\text{H}_1\text{-H}_2} = 5.83$ Hz)		
	7.89 (m, 2H, H ₂)		
21	8.65 (m, 2H, H ₃)		-144.5 (sept, 2P, PF ₆ , $^1J_{\text{P-F}} = 706.21$ Hz)
	8.59 (d, 2H, H ₄)	-72.91 (d, 12F, PF ₆ , $^1J_{\text{F-P}} = 706.63$ Hz)	
	8.39 (d, 2H, H ₁ , $^3J_{\text{H}_4\text{-H}_3} = 6.60$ Hz)	-124.32 (m, 2F, F ₀)	
	8.07 (s, 2H, H ₅ , $^3J_{\text{H}_1\text{-H}_2} = 5.92$ Hz)	-154.06 (t, 1F, F _p , $^3J_{\text{Fp-Fm}} = 19.06$ Hz)	
	7.89 (m, 2H, H ₂)	-159.98 (m, 2F, F _m)	
	4.30 (s, 3H, OCH ₃)		
22	8.75 (s, 2H, H ₅)		-144.5 (sept, 2P, PF ₆ , $^1J_{\text{P-F}} = 706.61$ Hz)
	8.68 (m, 2H, H ₃)	-72.92 (d, 12F, PF ₆ , $^1J_{\text{F-P}} = 705.37$ Hz)	
	8.57 (d, 2H, H ₄ , $^3J_{\text{H}_4\text{-H}_3} = 7.82$ Hz)	-124.39 (m, 2F, F ₀)	
	8.42 (d, 2H, H ₁ , $^3J_{\text{H}_1\text{-H}_2} = 6.00$ Hz)	-153.66 (t, 1F, F _p , $^3J_{\text{Fp-Fm}} = 18.67$ Hz)	
	7.94 (m, 2H, H ₂)	-159.80 (m, 2F, F _m)	

Tabla 2.3. Datos de los espectros de RMN de los complejos **18-22** en acetonitrilo.

A modo de ejemplo a continuación describimos la asignación de los protones del ligando terpiridina en el compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-4'-OCH}_3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**21**). El resto de los espectros de los complejos **18-20** y **22** se incluyen en la experimental de esta Memoria.

En primer lugar, teniendo en cuenta la multiplicidad de las señales del espectro de RMN de ^1H , se puede asignar la señal singlete debido a los protones en las posiciones 5, los cuales no se acoplan a ningún otro protón. Además, se puede confirmar que las señales de los protones en posiciones 1 y 4 serán dobletes o dobletes de dobletes, si bien, no es posible, mediante esta información asignar a cuál de las dos señales con esta multiplicidad corresponde cada protón. También se puede afirmar que las señales de los protones que se encuentran en posiciones 2 y 3 serán multipletes, aunque de nuevo tampoco se puede asignar inequívocamente a que señal multiplete corresponde cada protón (figura 2.11).

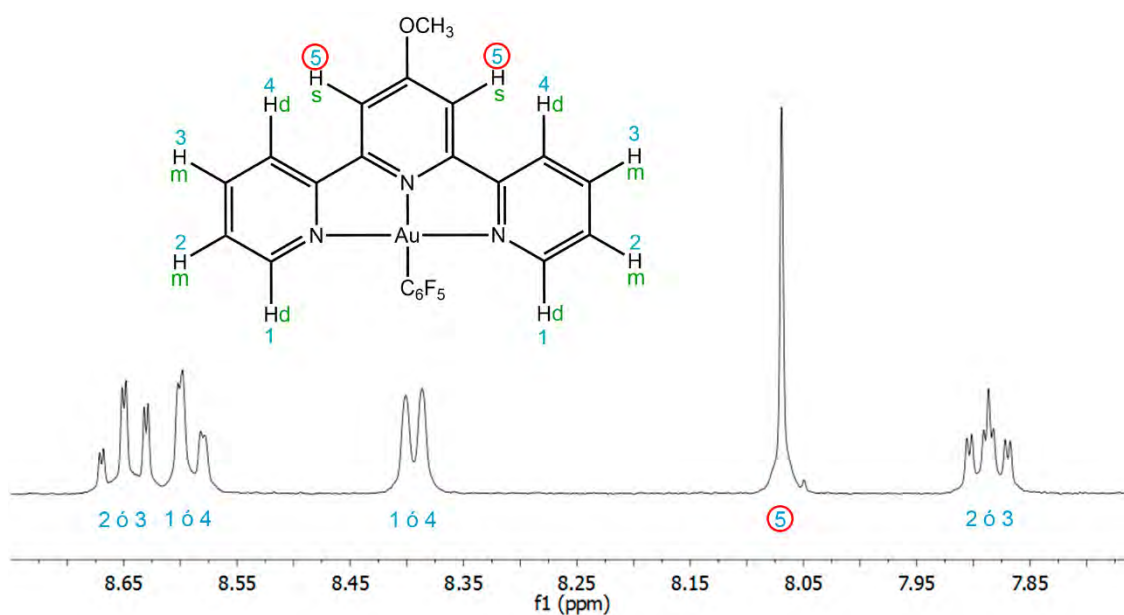


Figura 2.11. Asignación de los protones aromáticos del ligando terpiridina del compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-4'-OCH}_3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**21**) extraída al analizar la multiplicidad del espectro de RMN de ^1H .

Por ello, a continuación, se registró el espectro de RMN COSY. Con este experimento la información más relevante que se puede obtener es que se acoplan entre sí los protones en posiciones 1 y 2 y los protones en posiciones 3 y 4, es decir,

se acoplan entre sí, por un lado, los protones correspondientes a las señales a 8.65 ppm y 8.59 ppm y por otro lado los correspondientes a las señales a 8.39 ppm y 7.89 ppm (figuras 2.12).

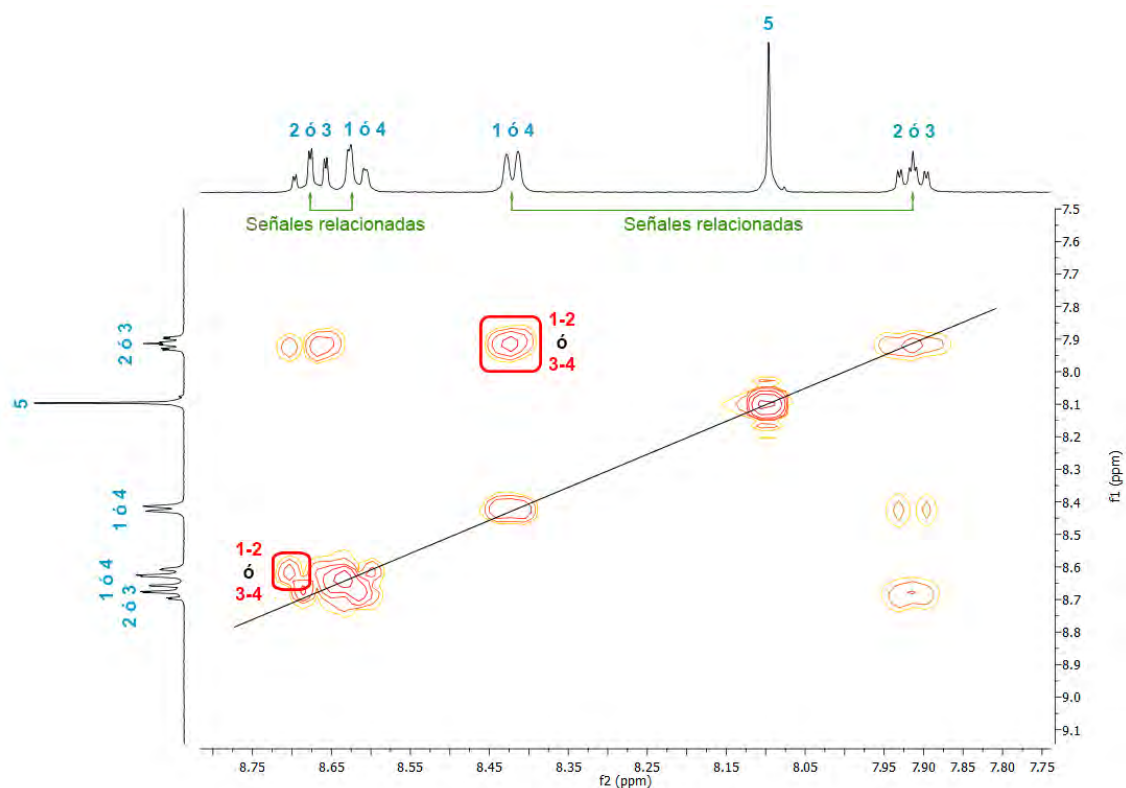


Figura 2.12. Espectro de RMN COSY del compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-4'-OCH}_3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**21**) en acetonitrilo.

Finalmente, se registró el espectro de RMN NOESY. En este caso, la información más relevante que se obtiene, es que los protones que dan lugar a la señal a 8.59 ppm en el espectro de RMN de ^1H se corresponde con los protones en las posiciones 4, ya que están cerca en el espacio a los protones que se corresponden con las posiciones 5. De esta manera se puede hacer la asignación de los protones 1, 2 y 3 completando la asignación del espectro de RMN de ^1H del ligando terpiridina en el complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-4'-OCH}_3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**21**) (figuras 2.13 y 2.14).

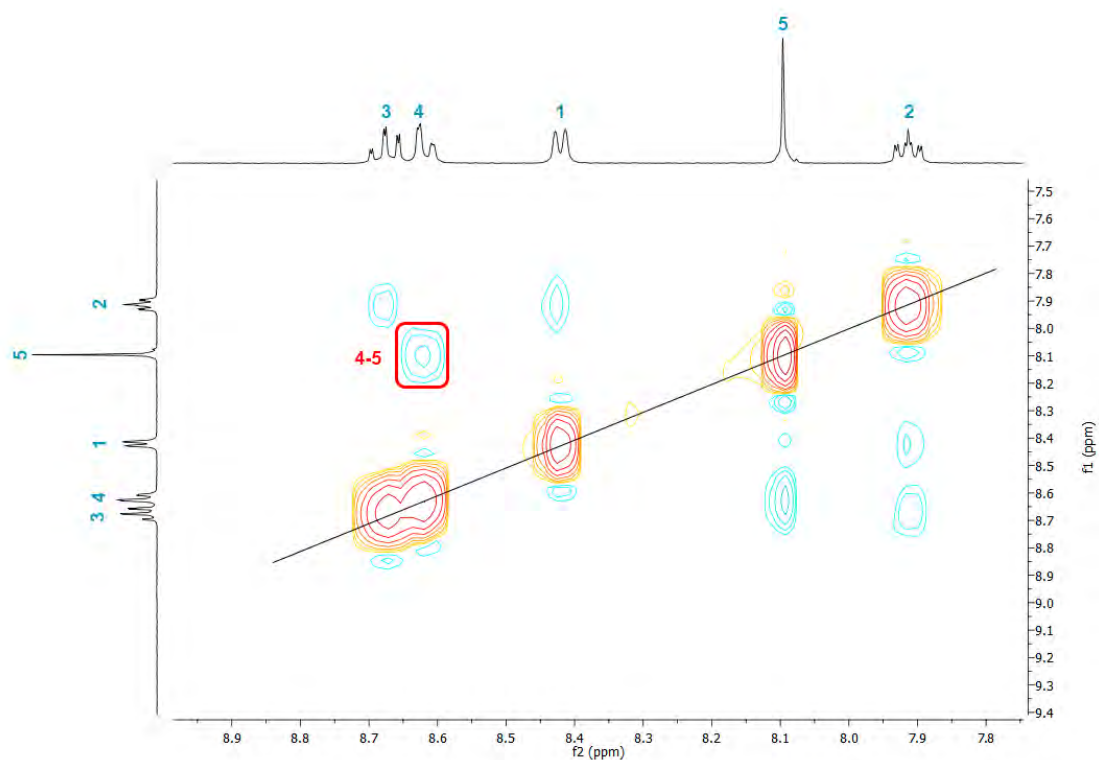


Figura 2.13. Espectro de RMN NOESY del compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-4'-OCH}_3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**21**) en acetonitrilo.

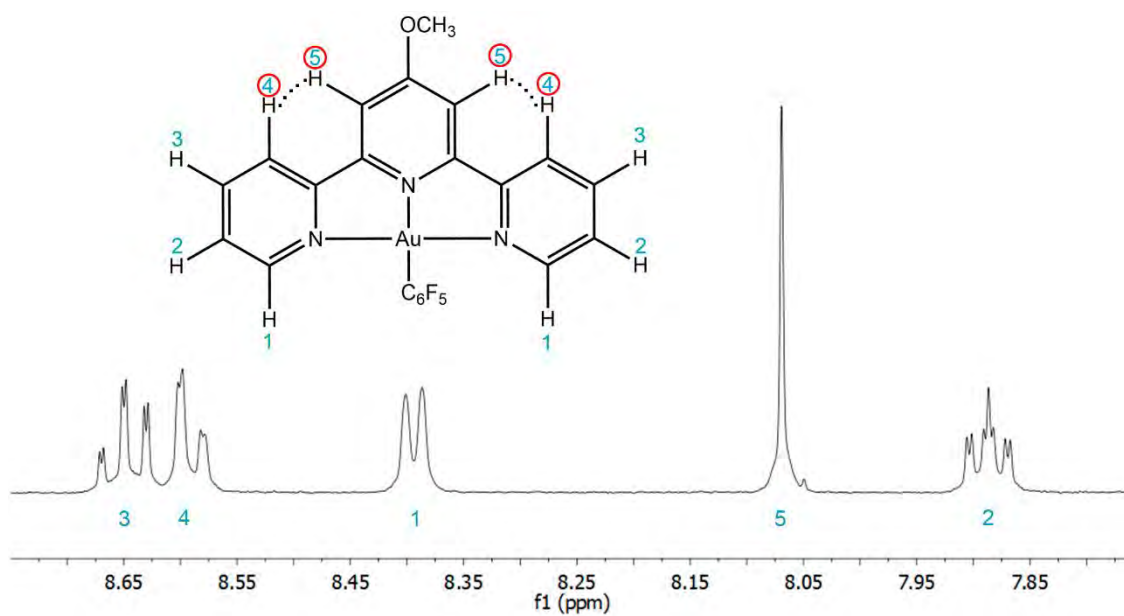


Figura 2.14. Asignación de los protones aromáticos del ligando terpiridina en el compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-4'-OCH}_3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**21**) extraída al analizar el espectro NOESY.

Las señales de los espectros de RMN de ^1H de los demás compuestos **18**, **19**, **20**, **22** han sido asignadas mediante el mismo tipo de experimentos, o por semejanza y comparación con la asignación de las señales del compuesto **21** (tabla 2.3).

Por otra parte, se han obtenido monocristales de los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**18**), $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\eta^3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**20**), $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-4'-OCH}_3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**21**) y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-4'-Cl-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**22**) mediante lenta difusión de vapores de éter dietílico en disolución de los complejos en acetonitrilo, lo que ha permitido la determinación de sus estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X. Las estructuras están formadas por unidades $[\text{AuR}(\eta^3\text{-4'-X-terpy})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (figura 2.15).

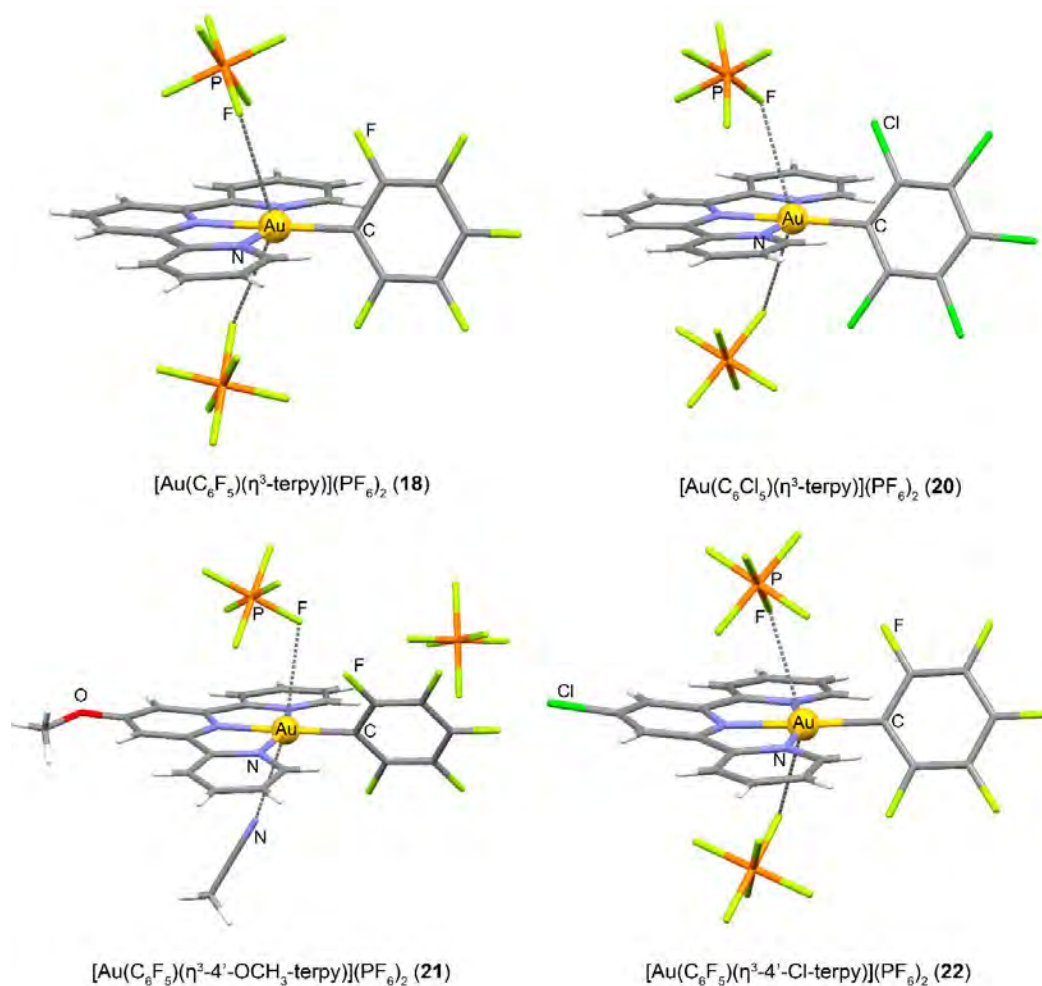


Figura 2.15. Estructuras cristalinas de los complejos $[\text{AuR}(\eta^3\text{-4'-X-terpy})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (X = H; R = C_6F_5 (**18**), C_6Cl_5 (**20**), y R = C_6F_5 ; X = OCH_3 (**21**), Cl (**22**)). En las estructuras de los complejos **18**, **20** y **22** la molécula de CH_3CN se ha omitido para mayor claridad.

El ligando de tipo terpiridina se encuentra actuando como ligando tridentado, en las cuatro estructuras, de tal forma que el centro de oro se encuentra unido a los tres átomos de nitrógeno del ligando y al carbono *ipso* del grupo pentahalofenilo en un entorno plano cuadrado ligeramente distorsionado. Esta distorsión del entorno plano cuadrado podría deberse a los requerimientos estéricos del ligando terpiridina. Así, los ángulos N-Au-N de entre 80.33(11) y 80.88(11)° y entre 160.70(11) y 161.45(11)° son menores que los ideales para una coordinación plano cuadrada, y menores que los que se han descrito para otros compuestos de oro(III) con ligandos de tipo terpiridina (N-Au-N_{av} = 81.35 y 162.65°).^[3-8]

Las distancias entre el centro metálico y el átomo de carbono del grupo pentahalofenilo están comprendidas entre 2.026(3) y 2.040(3) Å y son muy similares a las encontradas en otros compuestos de oro en las que el grupo pentahalofenilo se encuentra en posición *trans* a ligandos N-dadores (entre 1.980(17) y 2.071(5) Å),^[30-35] como por ejemplo los compuestos que hemos descrito en el capítulo anterior [Au(C₆F₅)₂(4-CH₃-py)₂]ClO₄ (2.030(9) y 2.043(10) Å),^[30] o el compuesto [Au(C₆F₅)₃(FcCH₂NHpyMe)] [Fc = (η⁵-C₅H₅)Fe(η⁵-C₅H₄)] (2.026(6), 2.064(5) y 2.071(5) Å).^[31]

Por otra parte, los enlaces Au-N son diferentes. La distancia del enlace Au-N en posición *trans* a los grupos pentahalofenilo es menor (entre 1.985(3) y 1.995(3) Å) que la longitud de los enlaces Au-N en posición *cis* a los grupos pentahalofenilo (entre 2.025(3) y 2.049(3) Å).

Este patrón se ha observado en otros compuestos de oro(III) con ligandos terpiridina descritos anteriormente.^[3-8] Además, el hecho de que la distancia Au-N del anillo central sea más corta, se asocia con que el ángulo C-N-C (siendo los carbonos, los que se encuentran contiguos al átomo de nitrógeno) de este anillo sea mayor (entre 124.7(3)° y 125.2(3)°) que el de los anillos exteriores (entre 120.2(3)° y 120.7(3)°). Es importante señalar también que los ligandos terpiridina no se disponen completamente planos. Así, los planos que contienen a los anillos piridilo forman ángulos comprendidos entre 1.4(1)° y 14.1(1)°.

Por otro lado, los anillos pentahalofenilo y los ligandos terpiridina en el caso del compuesto **18** se encuentran en una orientación casi perpendicular (81.88(30)°-

83.27(30)°, mientras que en las demás estructuras **20-22**, este ángulo es algo menor, entre 61.8(4) y 69.2(3)° (tabla 2.4).

	18	20	21	22
Au-C	2.028(3)	2.040(3)	2.039(3)	2.026(3)
Au-N _{cis a R}	2.028(3)	2.025(2)	2.049(3)	2.035(2)
	2.025(3)	2.033(3)	2.040(3)	2.034(2)
Au-N _{trans a R}	1.985(3)	1.995(2)	1.995(3)	1.991(2)
N-Au-N	80.88(11)	80.73(10)	80.33(11)	80.77(10)
	80.60(11)	80.60(11)	80.51(11)	80.45(10)
Diedro _{terpy-R}	81.9(3)	66.0(3)	61.8(4)	67.5(3)
	83.3(3)	69.2(3)	63.2(4)	63.2(3)

Tabla 2.4. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados de los complejos **18**, **20-22**.

Finalmente, los cuatro complejos expanden su entorno de coordinación de plano cuadrado a octaedro distorsionado debido a la formación de dos interacciones secundarias entre el átomo de oro y un átomo de flúor de cada grupo hexafluorofosfato en el caso de los complejos **18**, **20** y **22**, o una interacción Au-F con uno de los grupos hexafluorofosfato y otra interacción del átomo de oro con el átomo de nitrógeno de la molécula de acetonitrilo en el caso del complejo **21**. Estas interacciones Au-F están comprendidas entre 3.019(2) y 3.175(2) Å, y a pesar de que algunas de ellas son mayores que la suma de los radios de Van de Waals 3.13 Å, se puede considerar que existe cierto grado de interacción. De hecho, se han descrito interacciones Au-F más largas: 3.25(2) Å en el caso del complejo [Au(bpOMe)Cl₂][PF₆] (bpOMe = 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina).^[36] La longitud del contacto Au-N en el compuesto **21** es de 2.881(7) Å, menor que la suma de los radios de Van de Waals de 3.21 Å. Este tipo de distorsión del entorno de coordinación del centro de oro se observa también en otros compuestos de oro(III) con ligandos terpiridina descritos previamente, como es el caso del complejo [Au(terpy)(OH)][ClO₄]₂^[5] que posee dos interacciones del metal con átomos de oxígeno de los aniones perclorato, o en el caso del complejo [AuCl(terpy)]Cl₂·3H₂O,^[3] en el que al igual que en el compuesto **21**, se produce una interacción entre el centro de oro y el anión (Cl⁻); y la otra entre el centro de

oro y una molécula de disolvente, en este caso un átomo de oxígeno de una molécula de agua.

Cabe destacar que estas son las primeras estructuras conocidas en las que un átomo de oro(III) se encuentra unido a un ligando monodentado arilo y a un ligando con tres átomos nitrógeno-dadores.

2.3. Propiedades ópticas de los complejos de oro(I) y oro(III) con ligandos 2,2':6',2''-terpiridina sustituidos.

2.3.1. Estudio de los espectros de absorción de los derivados 13-22 en acetonitrilo y en estado sólido.

En primer lugar, se llevó a cabo la medida de los espectros de absorción UV-Vis de los ligandos terpiridina libres, de los precursores de oro y de los complejos 13-22, todos ellos en disolución de acetonitrilo y en estado sólido. De esta manera, intentamos dilucidar el origen de las transiciones responsables de las absorciones observadas y analizar cómo los cambios en los grupos pentahalofenilo, los sustituyentes de los ligandos terpiridina y el estado de oxidación del centro de oro afectan en las absorciones observadas.

Así, en los espectros de absorción UV-Vis en acetonitrilo de los ligandos terpiridina libres se observan dos bandas de intensidad similar con máximos a 234 y 278 nm (terpy), 241 y 277 nm (4'-OCH₃-terpy) y 240 y 277 nm (4'-Cl-terpy). Estas bandas se asignan a transiciones π - π^* localizadas en los anillos aromáticos (figura 2.16 y tabla 2.5).^[12,13,16]

Del mismo modo, se registraron los espectros de absorción UV-Visible para los precursores de oro(I) (figura 2.16 y tabla 2.5). Estos compuestos presentan dos bandas en la zona de alta energía con máximos comprendidos entre 220 y 228 nm y 243 y 244 nm. Estas absorciones se asocian, igualmente, a transiciones π - π^* dentro de los anillos pentahalofenilo.^[37,38]

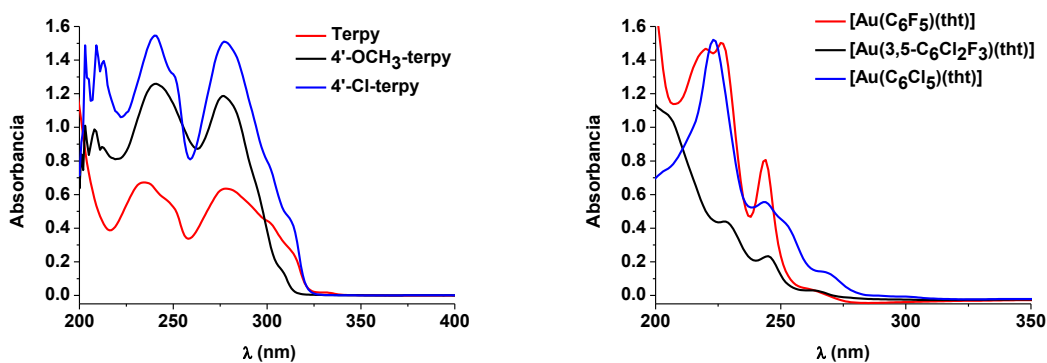


Figura 2.16. Espectros de absorción UV-Vis de los ligandos tipo terpiridina (izquierda) y de los precursores de oro(I) (derecha) en acetonitrilo.

Precusores/ligandos	λ_{abs} [nm] (ϵ [mol ⁻¹ Lcm ⁻¹]) en CH ₃ CN (298 K)
Terpy	234 (20094)
	278 (18992)
4'-OCH ₃ -terpy	241 (23527)
	277 (22173)
4'-Cl-terpy	240 (24979)
	277 (24401)
[Au(C ₆ F ₅)(tht)]	220 (14125)
	226 (14458)
	244 (7757)
[Au(3,5-C ₆ Cl ₂ F ₃)(tht)]	228 (13605)
	245 (7228)
[Au(C ₆ Cl ₅)(tht)]	223 (47502)
	243 (17345)

Tabla 2.5. Datos de los espectros de absorción UV-Vis de los ligandos tipo terpiridina y de los precursores de oro(I) en acetonitrilo.

Se midieron los espectros de absorción de los complejos de oro(I) **13-17** (figura 2.17 y tabla 2.6), empleando las mismas condiciones. En todos los casos se observan tres bandas con máximos entre 224 y 230 nm, 243 y 248 nm, y 276 y 277 nm, de mayor a menor energía, respectivamente.

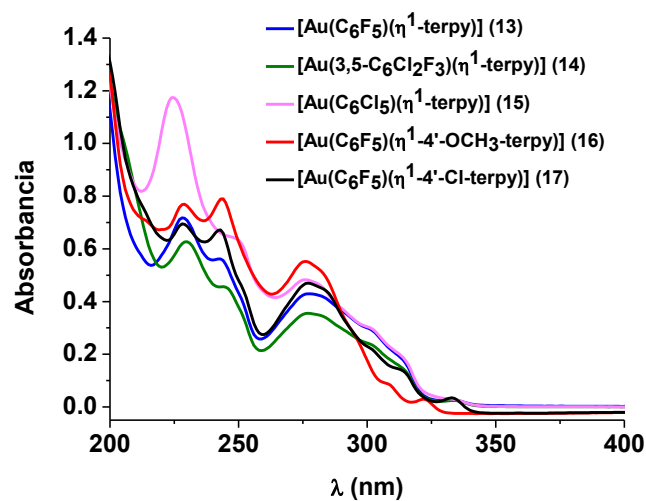


Figura 2.17. Espectros de absorción UV-Vis de los compuestos **13-17** en acetonitrilo.

Compuestos	λ_{abs} [nm] (ϵ [mol ⁻¹ Lcm ⁻¹]) en CH ₃ CN (298 K)
13	228 (34621)
	243 (27092)
	277 (20713)
14	230 (37617)
	244 (27392)
	277 (21319)
15	224 (53183)
	248 (29138)
	276 (21877)
16	229 (32320)
	244 (33175)
	276 (23214)
17	228 (34386)
	243 (33255)
	277 (23271)

Tabla 2.6. Datos de los espectros de absorción UV-Vis de los compuestos **13-17** en acetonitrilo.

La banda centrada entre 224 y 230 nm, aparece en una zona del espectro similar a la banda más energética de los precursores de oro(I), por lo cual se podría asignar a transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ dentro de los anillos pentahalofenilo.^[38-40]

La banda con máximos entre 243 y 248 nm aparece a energías similares a las correspondientes tanto a los precursores de oro, como a los ligandos terpiridina con lo que, consecuentemente, se podría asignar a una mezcla de transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ tanto en los anillos pentahalofenilo como en los del ligando terpiridina.

En cambio la banda centrada a 276-277 nm no aparece en los espectros de absorción de los precursores de oro, pero sí en los de los ligandos terpiridina libres, por lo que se asigna tentativamente a transiciones intraligando en el ligando N-dador.

La asignación de las transiciones responsables de las absorciones descritas es similar a la realizada para otros complejos con ligandos terpiridina publicados previamente,^[12,13,16] así como en compuestos que contienen ligandos pentahalofenilo.^[30,37,38]

Es importante señalar que el equilibrio observado para estos compuestos cuando se disuelven en acetonitrilo, descrito anteriormente en el apartado 2.2.1, también está de acuerdo con los perfiles de los espectros de absorción UV-Vis obtenidos para estos complejos. Así, las absorciones debidas a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ localizadas en el ligando terpiridina libre o en los grupos pentahalofenilo de los complejos $[\text{AuR}(\text{CH}_3\text{CN})]$ estarían también incluidas en las absorciones de estas especies en disolución de acetonitrilo. Por lo tanto, independientemente de los grupos pentahalofenilo y de los sustituyentes del ligando terpiridina, en todos los complejos de oro(I) mostrados en este capítulo (13-17) se observa un patrón similar con tres bandas en sus espectros de absorción UV-Vis en la misma región del espectro.

Por otro lado, los complejos de oro(III) 18-22 también presentan tres bandas en sus espectros de absorción UV-Vis en disolución de acetonitrilo (figura 2.18 y tabla 2.7), centradas entre 210 y 236 nm, 277 y 283 nm y 332 y 355 nm.

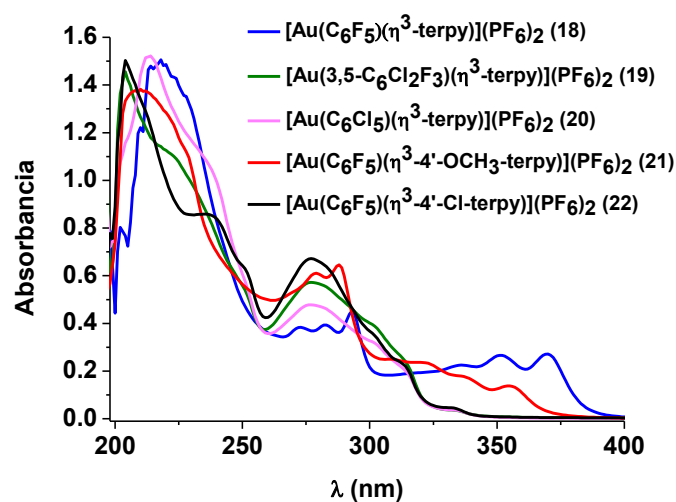


Figura 2.18. Espectros de absorción UV-Vis de los compuestos 18-22 en acetonitrilo.

Compuestos	λ_{abs} [nm] (ϵ [mol ⁻¹ Lcm ⁻¹]) en CH ₃ CN (298 K)
18	218 (50585)
	283 (13216)
	351 (8953)
19	223 (45304)
	277 (23534)
	333 (1482)
20	214 (71538)
	277 (22483)
	333 (1728)
21	210 (51386)
	279 (22701)
	355 (5132)
22	236 (31545)
	277 (24681)
	332 (1711)

Tabla 2.7. Datos de los espectros de absorción UV-Vis de los compuestos **18-22** en acetonitrilo.

La banda más energética se localiza en una región del espectro común a las absorciones de los precursores de oro (I) y de los ligandos terpiridina libres, lo que sugiere que su origen se debería a una mezcla de transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos terpiridina y en los grupos petahalofenilo. La absorción de energía intermedia se localiza a energía similar que la observada para los ligandos terpiridina libres por lo que esta banda se podría asignar a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos terpiridina. La absorción de baja energía (entre 332 y 355 nm) es una banda estructurada con diferencia entre los máximos entre 1200 y 1450 cm⁻¹, lo que es típico de los modos de vibración de los anillos terpiridina. El hecho de que no se observe esta banda en los ligandos terpiridina libres sugiere que el metal estaría participando en la transición electrónica, por lo que esta banda probablemente se deba o bien a una transición de transferencia de carga entre el centro de oro(III) y el ligando terpiridina (MLCT) o a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligando en los anillos del ligando terpiridina, cuyos orbitales están influidos por la coordinación al centro de Au(III).

A la vista de estos resultados se puede concluir que a pesar de las modificaciones introducidas en los halógenos de los grupos pentahalofenilo y en los sustituyentes de los ligandos terpiridina, los complejos de Au(III) muestran espectros de absorción similares. En cambio, el perfil de los espectros de los complejos de Au(III) es diferente al de los compuestos de Au(I). Así, la diferencia principal es que los complejos de oro(III) muestran una banda en la región de baja energía centrada entre 332 nm y 355 nm que no está presente en los espectros de los complejos de oro(I). Por otra parte, los complejos de oro(I) muestran dos bandas en el rango de 224 nm a 248 nm mientras que los complejos de oro(III) solamente presentan una banda centrada en el rango entre 210 nm y 236 nm.

Así mismo, se llevaron a cabo las medidas de los espectros UV-Vis en estado sólido de los ligandos libres, los precursores de oro(I), los complejos de oro(I) **13-17** y los complejos de oro(III) **18-22**.

En el caso de los ligandos terpiridina el perfil de absorción es bastante regular y presenta bandas poco diferenciadas (figura 2.19 y tabla 2.8). Así, se observan dos bandas, con máximos entre 245 y 248 nm y entre 277 y 281 nm, así como un hombro entre 308-313 nm. Estas absorciones se asignan a transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$, por similitud con los espectros obtenidos en disolución.

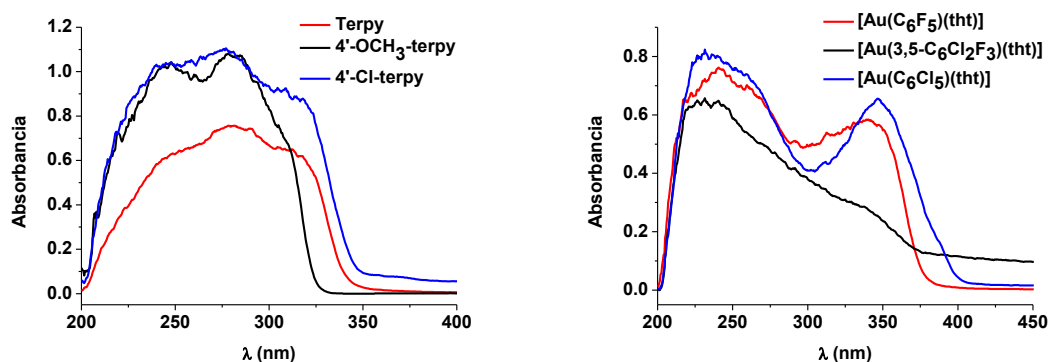


Figura 2.19. Espectros de absorción UV-Vis de los ligandos terpiridina (izquierda) y de los precursores de oro(I) (derecha) en estado sólido.

Precusores/ligandos	λ_{abs} [nm] en sólido (298 K)
Terpy	246, 280, 313
4'-OCH ₃ -terpy	248, 281, 308
4'-Cl-terpy	245, 277, 313
[Au(C ₆ F ₅)(tht)]	241, 340
[Au(3,5-C ₆ Cl ₂ F ₃)(tht)]	231, 340
[Au(C ₆ Cl ₅)(tht)]	231, 347

Tabla 2.8. Datos de los espectros de absorción UV-Vis de los ligandos tipo terpiridina y de los precursores de oro(I) en estado sólido.

En el caso de los precursores de oro(I) sus espectros muestran dos bandas, la más energética centrada entre 231 y 241 nm y la de menor energía que no se observaba en disolución con máximos entre 340 y 347 nm (figura 2.19 y tabla 2.8).

Los espectros de los compuestos **13-17** (figura 2.20 y tabla 2.9) muestran un perfil similar a los espectros UV-Vis de los ligandos terpiridina libres, dos bandas con máximos entre 238 nm y 248 nm y entre 283 nm y 286 nm con un hombro a 304-314 nm.

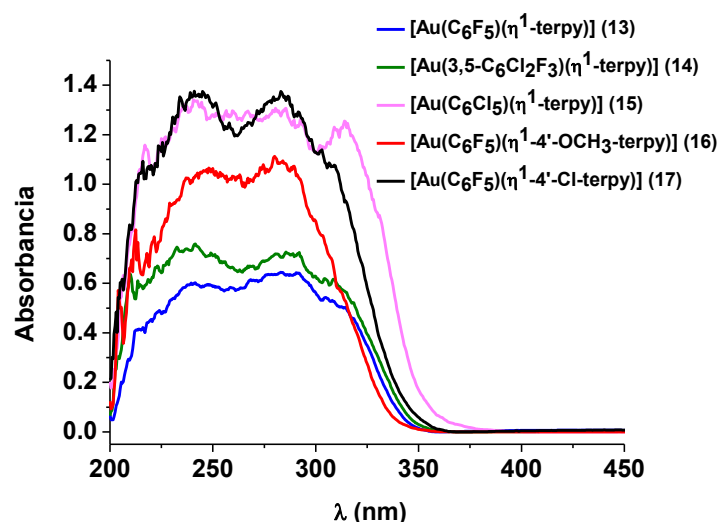


Figura 2.20. Espectros de absorción UV-Vis de los compuestos **13-17** en estado sólido.

Compuestos	λ_{abs} [nm] en sólido (298 K)
13	240, 283, 310
14	238, 286, 312
15	241, 283, 314
16	248, 283, 304
17	243, 283, 309

Tabla 2.9. Datos de los espectros de absorción UV-Vis de los compuestos **13-17** en estado sólido.

La banda más energética también aparece en los complejos $[\text{AuR}(\text{tht})]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, 3,5- $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$, C_6Cl_5 ; tht = tetrahidrotiofeno), por lo que se asigna tentativamente a una mezcla de transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligando en los grupos pentahalofenilo y en los ligandos terpiridina. Por otro lado, la banda centrada entre 283 nm y 286 nm con el hombro a 304-314 nm aparece en una posición similar a la de los espectros de los ligandos terpiridina, por lo que se podría asignar a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ localizadas en los anillos de dichos ligandos.

Los espectros de absorción UV-Vis de los complejos de oro(III) (**18-22**) en estado sólido, presentan un perfil similar al observado en disolución para estos complejos (figura 2.21 y tabla 2.10).

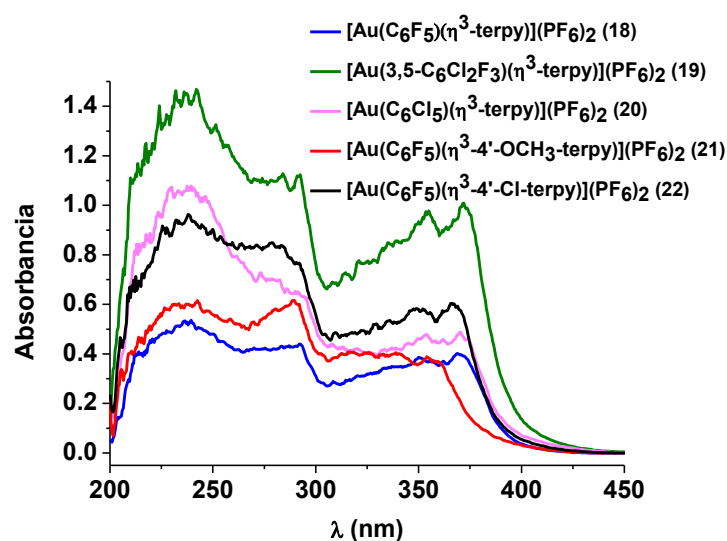


Figura 2.21. Espectros de absorción UV-Vis de los compuestos **18-22**, en estado sólido.

Compuestos	λ_{abs} [nm] en sólido (298 K)
18	237, 282, 360
19	237, 288, 360
20	238, 285, 362
21	236, 289, 352
22	238, 283, 359

Tabla 2.10. Datos de los espectros de absorción UV-Vis de los compuestos **18-22** en estado sólido.

Así, en todos los casos aparecen tres bandas con máximos entre 236 nm y 238 nm, 282 nm y 289 nm, y 352 nm y 362 nm. Al igual que se ha comentado anteriormente en los espectros de absorción en acetonitrilo, en estado sólido la banda más energética se podría asignar a una mezcla de transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos pentahalofenilo y terpiridina, la banda a valores intermedios de energía a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos terpiridina, y la banda de menor energía centrada entre 352 y 362 nm se podría asignar, bien a una transición de transferencia de carga entre el centro de oro(III) y el ligando terpiridina (MLCT), una transferencia $\pi \rightarrow \pi^*$ en el ligando terpiridina influida por el centro metálico o, quizás, una transferencia de carga del ligando pentahalofenilo al centro de oro. Esta asignación estaría de acuerdo con la no aparición de esta banda en los espectros de absorción de los ligandos terpiridina libre.

En los complejos de Au(III) esta última absorción es ligeramente menos energética que en los precursores de Au(I) probablemente debido a que al encontrarse el centro de oro en estado de oxidación +3, éste es más electrófilo y, por lo tanto, está más favorecida que se produzca la transferencia de densidad electrónica desde el grupo perhalofenilo al centro de Au(III), y en consecuencia se desplaza la banda a menores energías.

2.3.2. Estudio teórico a nivel TD-DFT de los espectros de absorción de los derivados $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13**) y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**18**) en acetonitrilo.

A la vista de que los espectros de absorción UV-Vis experimentales de los complejos de oro(I), por un lado, y de los de oro(III), por otro, son muy similares entre sí, se eligieron como ejemplos representativos los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13**) y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**18**) para estudiar teóricamente los orbitales involucrados en las transiciones electrónicas que describen los espectros de absorción teóricos y poder compararlos con los espectros obtenidos experimentalmente en disolución de acetonitrilo. Con este fin, se llevaron a cabo cálculos DFT y TD-DFT en sistemas modelo que representan las estructuras del complejo **13** y del catión del complejo **18**. En primer lugar, los modelos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13a**) y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})]^{2+}$ (**18a**) se optimizaron en el estado fundamental a nivel DFT empleando el funcional pbe1pbe.^[41] Los efectos del disolvente se introdujeron empleando la aproximación del Modelo Continuo Polarizado (PCM), y se realizaron cálculos de frecuencia para asegurar que las estructuras optimizadas son mínimos locales. Los parámetros optimizados del modelo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13a**) (tabla 2.11) están de acuerdo con los datos de difracción de rayos X experimentales de sistemas relacionados publicados previamente.^[11,31,33,37,42,43] Así, por ejemplo, la distancia Au-C (2.011 Å) es muy similar a la encontrada en el complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{py})]$ 2.014(5) Å,^[37] mientras que la distancia Au-N (2.142 Å) es parecida a la de otros complejos de oro (I) en los que el centro metálico se une a ligandos N-aromáticos, como por ejemplo en el derivado $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(3\text{-Fc-py})]$ (3-Fc-py=3-ferrocenil-piridina)^[33] 2.124(15) Å.

Átomos implicados	Estado fundamental
Au-C	2.011
Au-N	2.142
N-Au-C	179.99

Tabla 2.11. Principales distancias (Å) y ángulos (°) del modelo teórico $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13a**) optimizado en el estado fundamental (S_0).

Por otro lado, los parámetros estructurales más importantes obtenidos en la optimización del modelo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})]^{2+}$ (**18a**) también están de acuerdo con los datos de difracción de rayos X del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**18**) (tabla 2.12). Así, en ambos, el centro de oro(III) presenta un entorno de coordinación casi plano cuadrado. Además, la distancia Au-N del grupo piridilo en posición *trans* al grupo pentafluorofenilo es más corta que los enlaces Au-N en posición *cis* al grupo C_6F_5 . El grupo pentafluorofenilo aparece casi perpendicular al ligando terpiridina tanto en la estructura experimental ($81.88(30)^\circ$ - $83.27(30)^\circ$) como en la teórica (89.97° - 89.98°).

Átomos implicados	Estructura rayos X	Estado fundamental
Au-C	2.028(3)	2.026
Au-N _{cis a R}	2.028(3)	2.037
	2.025(3)	2.037
Au-N _{trans a R}	1.985(3)	1.992
N-Au-N	80.88(11)	80.62
	80.60(11)	80.62
Diedro _{terpy-R}	81.9(3)	89.97
	83.3(3)	89.98

Tabla 2.12. Principales distancias (Å), ángulos y ángulos diedros (°) de la estructura de rayos X $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**18**) y del modelo teórico $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})]^{2+}$ (**18a**) optimizado en el estado fundamental (S_0).

Por otro lado, el estudio de los orbitales moleculares frontera, junto con cálculos de análisis de población ha permitido comprobar la contribución de cada parte de la molécula a cada orbital molecular para los modelos **13a** (tabla 2.13) y **18a** (tabla 2.14).

Modelo	Orbitales	Au (%)	Terpiridina (%)	C ₆ F ₅ (%)
[Au(C ₆ F ₅)(terpy)] (13a)	LUMO+5	7	65	28
	LUMO+4	23	35	42
	LUMO+3	5	94	1
	LUMO+2	4	96	0
	LUMO+1	1	99	0
	LUMO	3	96	1
	HOMO	61	28	11
	HOMO-1	20	2	78
	HOMO-3	2	97	0
	HOMO-4	19	79	1
	HOMO-5	3	97	1
	HOMO-6	59	39	2
	HOMO-7	74	25	1

Tabla 2.13. Análisis de población (%) de los orbitales frontera del modelo [Au(C₆F₅)(η^1 -terpy)] (**13a**).

En el caso del modelo [Au(C₆F₅)(η^1 -terpy)] (**13a**), el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) se centra principalmente en el átomo de oro (61%), aunque toda la molécula contribuye a este orbital. El orbital HOMO-1 se encuentra principalmente en el grupo pentafluorofenilo (78%) con una menor contribución del átomo de oro (20%). Los orbitales de HOMO-3 a HOMO-5 se encuentran principalmente en el ligando terpiridina con una pequeña contribución del centro de oro. Esta misma tendencia, se observa para los orbitales HOMO-6 y HOMO-7 aunque con mayor contribución del átomo de oro y una contribución secundaria del ligando terpiridina. Por otro lado, los orbitales moleculares vacíos de menor energía LUMO a LUMO+ 3 se localizan principalmente en el ligando terpiridina. En cambio, los orbitales LUMO+4 y LUMO+5 se encuentran distribuidos por toda la molécula, siendo la contribución mayoritaria al orbital LUMO+4 la del grupo pentafluorofenilo y al LUMO+5 la del ligando terpiridina (figura 2.22).

Por su parte, el modelo [Au(C₆F₅)(η^3 -terpy)]²⁺ (**18a**) (tabla 2.14) muestra los orbitales HOMO y HOMO-1 situados mayoritariamente en el grupo pentafluorofenilo. En cambio, los orbitales de HOMO-2 a HOMO-6 muestran como

principal contribución el ligando terpiridina con pequeñas contribuciones del centro de oro. En los orbitales ocupados de menor energía se observa una mezcla de contribuciones de toda la molécula. Por otro lado, la principal contribución a los orbitales vacíos de menor energía (LUMO-LUMO+4) corresponde al ligando terpiridina, con la excepción del orbital LUMO+1 en el que contribuye toda la molécula (figura 2.23).

Modelo	Orbitales	Au (%)	Terpiridina (%)	C ₆ F ₅ (%)
[Au(C ₆ F ₅)(terpy)] ²⁺ (18a)	LUMO+4	1	99	0
	LUMO+3	1	98	1
	LUMO+2	0	100	0
	LUMO+1	38	42	20
	LUMO	5	94	0
	HOMO	0	0	100
	HOMO-1	3	1	96
	HOMO-2	0	100	0
	HOMO-3	1	99	0
	HOMO-4	11	89	0
	HOMO-5	5	95	0
	HOMO-6	4	96	0
	HOMO-7	21	35	45
	HOMO-9	9	23	68
HOMO-11	64	34	2	

Tabla 2.14. Análisis de población (%) de los orbitales frontera del modelo [Au(C₆F₅)(η³-terpy)]²⁺ (**18a**).

Por lo tanto, teniendo en cuenta los resultados de los análisis de población, se puede anticipar que lo más probable es que en ambos modelos (**13a-18a**) las transiciones electrónicas más importantes lleguen a orbitales π* del ligando terpiridina.

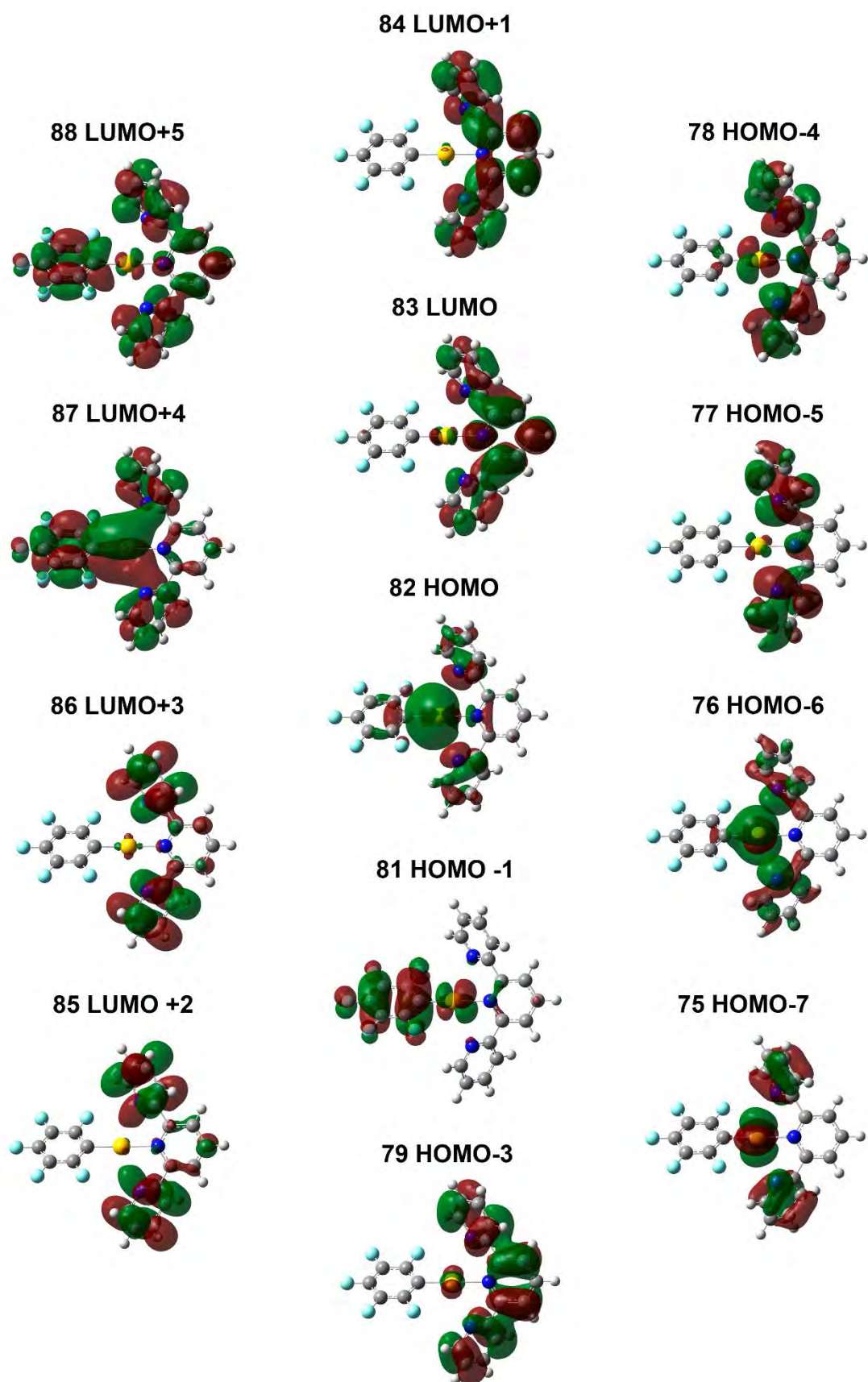


Figura 2.22. Orbitales moleculares frontera del modelo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13a**) en acetonitrilo.

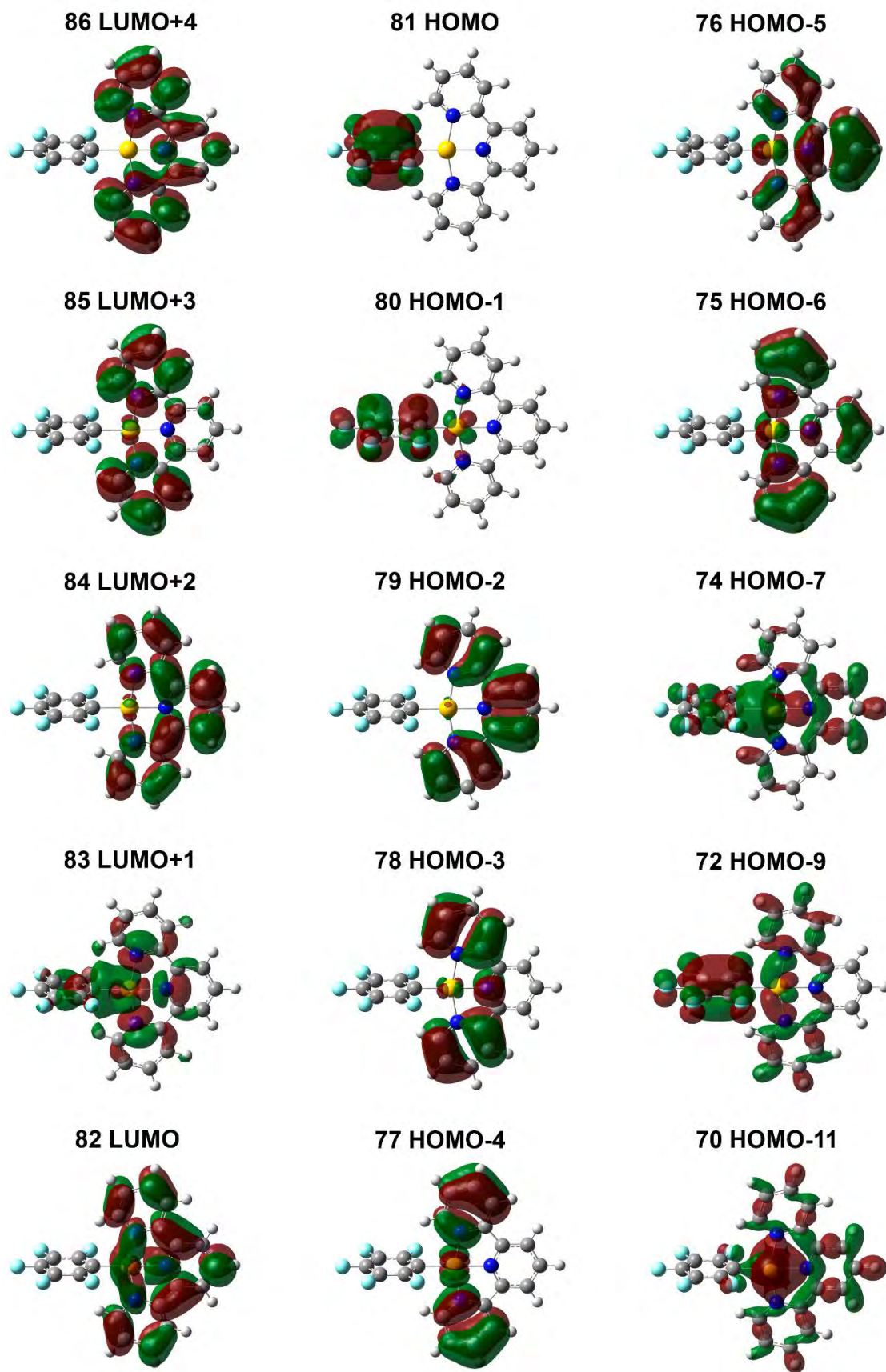


Figura 2.23. Orbitales moleculares frontera del modelo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})]^{2+}$ (**18a**) en acetonitrilo.

El siguiente paso en el estudio teórico, fue el cálculo de las primeras energías de excitación singlete-singlete mediante cálculos TD-DFT. Estos cálculos permiten la comparación entre los espectros de absorción experimentales de los complejos **13** y **18** y los predichos teóricamente a nivel TD-DFT para los modelos **13a** y **18a**. En la figura 2.24 se observa que los perfiles teóricos concuerdan muy bien con los espectros de absorción experimentales para ambos complejos (**13** y **18**).

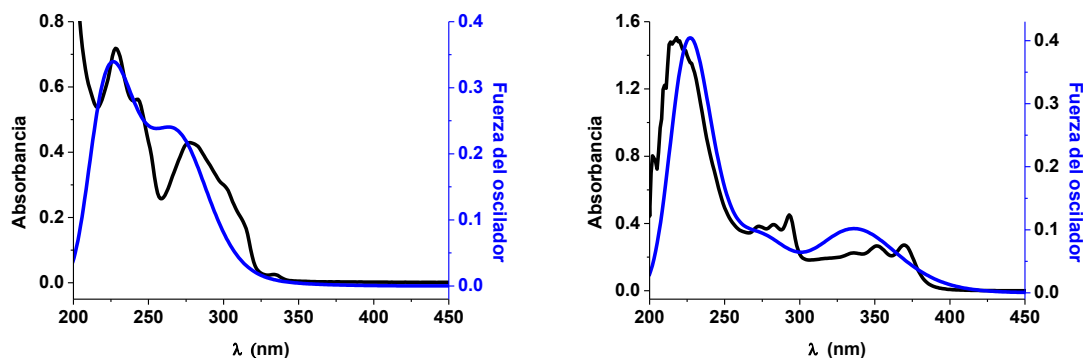


Figura 2.24. Espectros de absorción del complejo **13** (izquierda) y del complejo **18** (derecha), en acetonitrilo (negro) y espectros de absorción simulados teóricamente a nivel TD-DFT (azul) basados en los cálculos de las excitaciones singlete-singlete.

El modelo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13a**) muestra las excitaciones singlete-singlete más intensas a 223 nm y 272 nm. Estos valores concuerdan muy bien con el espectro de absorción UV-Vis experimental, el cuál presenta dos bandas con máximos a 228 nm y 277 nm, respectivamente (ver tabla 2.15).

Modelo	Exc. ^a	λ_{cal} (nm)	f	Contribuciones ^b
[Au(C ₆ F ₅)(terpy)] (13a)	S ₀ →S ₄	276.09	0.0837	HOMO-3→LUMO (53.0) HOMO→LUMO+2 (37.2)
	S ₀ →S ₅	271.63	0.2309	HOMO-3→LUMO (37.9) HOMO→LUMO+2 (41.0)
	S ₀ →S ₁₀	258.42	0.0877	HOMO-6→LUMO (49.3) HOMO-1→LUMO+1 (12.9)
	S ₀ →S ₁₆	242.17	0.0939	HOMO-3→LUMO+1 (76.0)
	S ₀ →S ₁₇	237.32	0.1029	HOMO-4→LUMO+1 (31.3) HOMO→LUMO+5 (34.0)
	S ₀ →S ₂₈	224.16	0.0722	HOMO-5→LUMO+1 (16.6) HOMO-5→LUMO+3 (18.0) HOMO-3→LUMO+2 (20.9)
	S ₀ →S ₃₁	222.53	0.1509	HOMO-7→LUMO+1 (28.1) HOMO-1→LUMO+4 (38.1)
	S ₀ →S ₃₄	218.28	0.1150	HOMO-7→LUMO+1 (29.6) HOMO-3→LUMO+3 (17.8)

Tabla 2.15. Cálculos TD-DFT de las primeras excitaciones singlete-singlete de [Au(C₆F₅)(η^1 -terpy)] (**13a**). ^aSe incluyen las excitaciones con fuerza del oscilador mayor de 0.07. ^bValor $2 \times |\text{coeff}|^2 \times 100$.

Entre 218 y 258 nm hay varias excitaciones teóricas de diferente naturaleza que describen las bandas más energética observada experimentalmente. La mayoría de estas excitaciones consisten principalmente en transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en el ligando terpiridina, en algunos casos con participación del metal en el orbital de partida, pero también se observan con una menor contribución transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ en el anillo pentafluorofenilo y de transferencia de carga del grupo C₆F₅ al ligando terpiridina. Los orbitales que están involucrados en las excitaciones singlete-singlete más intensas de la zona menos energética del espectro, a 272 nm y 276 nm, son: HOMO-3→LUMO y HOMO→LUMO+2.

El orbital HOMO se localiza principalmente en el centro de oro (61%), mientras que los otros tres orbitales, HOMO-3, LUMO y LUMO+2, están principalmente centrados en el ligando terpiridina. Por lo tanto, esta banda se podría asignar a una mezcla de transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligando (IL) (terpiridina) y a una transición de

transferencia de carga de un orbital en su mayoría ubicado en el centro de oro (HOMO) a un orbital π^* localizados en el ligando terpiridina (LUMO+2) (MLCT).

Por otra parte, desde el punto de vista teórico es importante tener en cuenta el equilibrio experimental que el complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13**) sufre cuando se encuentra disuelto en acetonitrilo. En este contexto, se han llevado a cabo las optimizaciones de los compuestos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CH}_3\text{CN})]$ y del ligando terpiridina libre y se han calculado las primeras excitaciones singlete-singlete a nivel TD-DFT con el fin de reproducir sus espectros de absorción UV-Vis. El objetivo de estos cálculos es confirmar que el perfil experimental observado para el complejo **13** en acetonitrilo está de acuerdo con la existencia del equilibrio propuesto en disolución. La comparación de los espectros de absorción UV-Vis teóricos de los modelos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13a**), $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CH}_3\text{CN})]$ y el ligando terpiridina libre con el espectro experimental del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13**) se presenta en la figura 2.25. Como se puede observar, los espectros teóricos del compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CH}_3\text{CN})]$ y del ligando terpiridina libre están incluidos en el mismo intervalo energético que los perfiles teóricos y experimentales correspondientes al complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$.

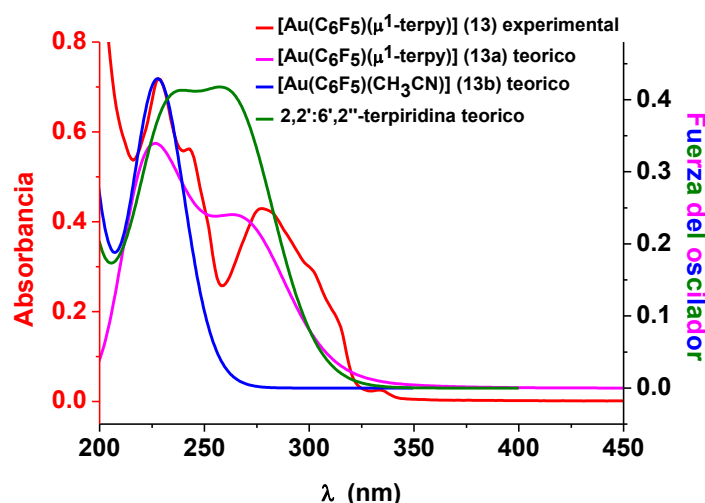


Figura 2.25. Espectros de absorción teóricos de los modelos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13a**), $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CH}_3\text{CN})]$ (**13b**) y del ligando terpiridina y espectro de absorción UV-Vis experimental del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13**).

Por otro lado, el análisis de los cálculos TD-DFT de las transiciones singlete-singlete con mayor fuerza del oscilador para el modelo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})]^{2+}$

(18a) (tabla 2.16) muestra una transición muy intensa centrada en 228 nm con un hombro a 276 nm y otra excitación débil de menor energía a 337 nm. Una vez más, estos resultados teóricos coinciden apreciablemente bien con los experimentales (figura 2.24).

Modelo	Exc. ^a	λ_{cal} (nm)	f	Contribuciones ^b
[Au(C ₆ F ₅)(terpy)] ²⁺ (18a)	S ₀ →S ₆	337.04	0.2599	HOMO-2→LUMO (100)
	S ₀ →S ₁₀	276.13	0.2096	HOMO-2→LUMO+2 (90.8)
	S ₀ →S ₁₅	246.13	0.0725	HOMO-4→LUMO (75.3)
				HOMO-2→LUMO+4 (15.7)
	S ₀ →S ₁₈	243.67	0.0714	HOMO-3→LUMO+2 (86.6)
	S ₀ →S ₂₄	227.82	0.3279	HOMO-4→LUMO (15.3)
				HOMO-2→LUMO+4 (65.3)
	S ₀ →S ₂₅	227.60	0.4049	HOMO-5→LUMO (66.6)
				HOMO-2→LUMO+3 (13.0)
S ₀ →S ₂₇	219.60	0.0724	HOMO-9→LUMO+1 (69.5)	
			HOMO-5→LUMO+2 (14.3)	
S ₀ →S ₂₉	217.43	0.1935	HOMO-11→LUMO+1 (15.0)	
			HOMO-7→LUMO+1 (46.5)	
				HOMO-4→LUMO+2 (16.1)

Tabla 2.16. Cálculos TD-DFT de las primeras excitaciones singlete-singlete de [Au(C₆F₅)(η³-terpy)]²⁺ (18a). ^aSe incluyen las excitaciones con fuerza del oscilador mayor de 0.07. ^bValor 2 x |coeff|² x 100.

El espectro experimental UV-Vis en acetonitrilo muestra tres bandas con máximos a 218 nm, 283 nm y 351 nm. La banda experimental más alta en energía del espectro UV-Vis, centrada a 218 nm, está representada teóricamente por varias transiciones singlete-singlete, entre 217 y 246 nm que consisten principalmente en transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ en el ligando terpiridina. En algunas de estas transiciones aparece una pequeña contribución del centro de oro; y en menor medida contribuciones de transiciones de transferencia de carga a lo largo de toda la molécula. A continuación, la transición singlete-singlete más intensa a 276 nm (experimental 283 nm) consiste en una transición electrónica del orbital HOMO-2 al LUMO+2. Esta excitación electrónica puede también atribuirse a transiciones internas $\pi \rightarrow \pi^*$ dentro del ligando terpiridina. Por último, la excitación singlete-

singlete más intensa que describe la banda menos energética del espectro de absorción UV-Vis experimental del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**18**) a 351 nm, se presenta a 337 nm ($f=0.26$) teóricamente. Esta excitación teórica es debida a una transición electrónica del orbital HOMO-2 al orbital LUMO. El orbital HOMO-2 está situado en el ligando terpiridina y el orbital LUMO se localiza principalmente en el ligando terpiridina con una pequeña contribución del centro de oro (5%). Por lo tanto, se puede asignar esta excitación electrónica a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ dentro del ligando terpiridina con una pequeña contribución del centro de oro(III) en el orbital de llegada.

Por lo tanto, los resultados de los cálculos teóricos TD-DFT están de acuerdo con las asignaciones experimentales. En los complejos de Au(I) y Au(III) las bandas se deben principalmente a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ dentro del ligando terpiridina, y en algunas de las transiciones más energéticas también se involucra el grupo pentafluorofenilo, al igual que se ha asignado en los espectros experimentales. Cabe destacar que la transición menos energética del complejo de Au(III) a 337nm se asigna teóricamente a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ dentro del ligando terpiridina influida por el metal, lo que pone de manifiesto la ausencia de esta banda en el espectro de absorción experimental del ligando libre y concuerda con la explicación que desde el punto de vista experimental barajamos en su momento.

2.3.3. Estudio de las propiedades emisivas de los derivados 13-22 en acetonitrilo y en estado sólido.

Una vez analizados los espectros de absorción UV-Vis en acetonitrilo y en estado sólido de los complejos **13-22** y a la vista de las diferencias observadas entre ellos al cambiar el estado de oxidación del metal, analizaremos las propiedades emisivas de estos compuestos.

En primer lugar medimos los espectros de emisión en estado sólido. Así, los complejos de oro(I) (**13-17**) presentan luminiscencia de color verde en estado sólido a 77 K, mientras que los complejos de oro(III) (**18-22**) no son luminiscentes en estas condiciones. Así, los compuestos de oro(I) (**13-17**) muestran bandas de emisión centradas entre 479 y 491 nm (excitando entre 325 y 343 nm). En la figura 2.26 se muestran los espectros de emisión de los complejos de oro en los que el metal aparece unido al ligando terpiridina y a distintos grupos pentahalofenilo. Estas bandas están desplazadas con respecto a la emisión del ligando terpiridina libre (369 nm, excitando a 344 nm) (tabla 2.17) y, como se puede observar en esta figura, la banda de emisión de estos compuestos aparece en la misma posición para todos ellos (tabla 2.18). Esta similitud en la energía de emisión indica que el grupo pentahalofenilo no afecta significativamente a la transición electrónica responsable de la emisión luminiscente.

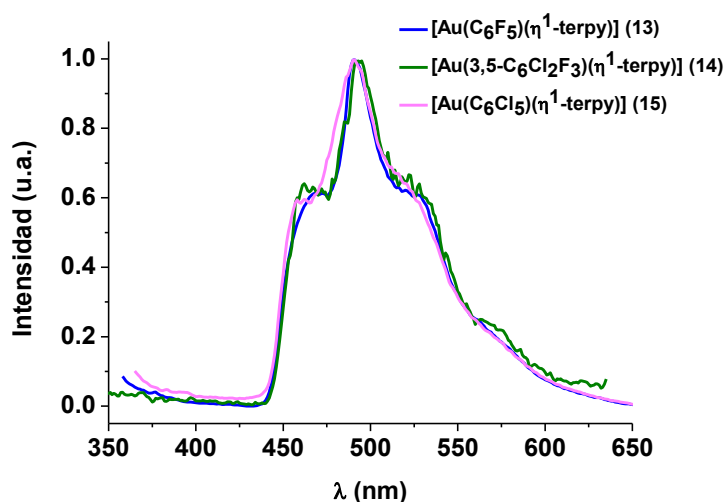


Figura 2.26. Espectros de emisión de los compuestos **13-15** en estado sólido a 77 K.

Ligandos	$\lambda_{em} (\lambda_{exc})$ [nm] en sólido (77 K)
Terpy	369 (344)
4'-OCH ₃ -terpy	368 (316)
4'-Cl-terpy	523 (368)

Tabla 2.17. Resultados de las medidas de las propiedades emisivas de los ligandos terpiridina en estado sólido.

Compuestos	$\lambda_{em} (\lambda_{exc})$ [nm] en sólido (77 K)
13	468, 491, 527 (343)
14	461, 494, 530 (326)
15	460, 491, 527 (340)
16	450, 479, 514 (325)
17	457, 490, 517 (332)

Tabla 2.18. Resultados de las medidas de la luminiscencia de los compuestos **13-17** en estado sólido

Por otra parte, en la figura 2.27 se muestran los espectros de emisión en estado sólido y a 77 K de los complejos de oro(I) unidos al ligando pentafluorofenilo y a ligandos terpiridina con diferentes sustituyentes en posición 4' que presentan distinta capacidad dadora/aceptora. Las emisiones observadas también están desplazadas con respecto a la emisión de los ligandos terpiridina libres. Las bandas son estructuradas, siendo la diferencia entre los máximos de aproximadamente unos 1400 cm⁻¹, lo que es típico de los modos de vibración (C=N) en los anillos de los ligandos terpiridina.^[16,26] Este hecho parece indicar que los ligandos de tipo terpiridina están implicados en las transiciones electrónicas responsables de las propiedades emisivas y se observa que las características electrónicas de los sustituyentes afectan a la posición de las bandas de emisión.

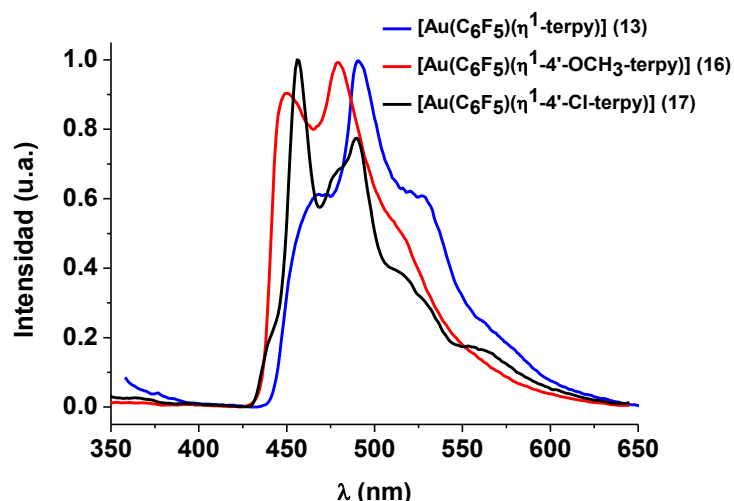


Figura 2.27. Espectros de emisión de los compuestos **13**, **16** y **17** en estado sólido a 77 K.

A la vista de los resultados obtenidos en la medida de las propiedades emisivas de los complejos **13-17**, se puede decir que las transiciones responsables de la luminiscencia en estado sólido están influenciadas por el centro de oro y la naturaleza de los ligandos terpiridina. Así, proponemos que estas emisiones estructuradas se deben a transiciones de transferencia de carga desde el metal (oro) al ligando (terpiridina) (MLCT). Por otra parte, los tiempos de vida están dentro del rango de los nanosegundos y, además, los espectros de excitación muestran un perfil similar al de los espectros de absorción en estado sólido, lo que sugiere que son emisiones de naturaleza fluorescente.

A continuación, analizaremos el comportamiento luminiscente en disolución de acetonitrilo a temperatura ambiente de los complejos de Au(I) y Au(III). En estas condiciones, los complejos de oro(I) (**13-17**) muestran dos bandas de emisión con máximos entre 339-342 nm y 353-358 nm (excitando entre 321 y 333 nm) (tabla 2.20), en la misma posición que los ligandos terpiridina libres (tabla 2.19). Estos resultados eran, en parte, esperados, ya que como se ha comentado anteriormente, los compuestos de oro(I) disueltos en acetonitrilo se encuentran en equilibrio con la especie $[\text{AuR}(\text{CH}_3\text{CN})]$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$, 3,5- $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$, C_6Cl_5) y ligando terpiridina libre. Por lo tanto, se puede concluir que estas emisiones provienen de transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ localizadas en los anillos terpiridina.

Ligandos	$\lambda_{em} (\lambda_{exc})$ [nm] en CH ₃ CN (298 K)
Terpy	339, 355 (333)
4'-OCH ₃ -terpy	342, 354 (321)
4'-Cl-terpy	337 (308)

Tabla 2.19. Resultados de las medidas de las propiedades emisivas de los ligandos terpiridina en acetonitrilo.

Compuestos	$\lambda_{em} (\lambda_{exc})$ [nm]/ $\langle\tau\rangle$ (ns) en CH ₃ CN (298 K)
13	340, 355 (333)
14	341, 355 (333)
15	342, 353 (332)
16	341, 358 (321)
17	339, 353 (332)

Tabla 2.20. Resultados de las medidas de la luminiscencia de los compuestos **13-17** en acetonitrilo.

En el caso de los complejos de oro(III) (**18-22**) se observan también en la misma zona del espectro estas dos bandas, si bien como hemos comentado en el apartado de síntesis y caracterización, los espectros de RMN de ¹H de estos complejos en acetonitrilo deuterado no revelaron equilibrios de disociación de la terpiridina coordinada. Por todo ello, en este caso asignamos estas bandas a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en el ligando terpiridina, sin que afecte a la energía de emisión el hecho de que el ligando esté coordinado al centro de oro, o no.

Sin embargo, en estos compuestos de oro(III) observamos a menor energía una banda adicional en el espectro de emisión que no aparece en los espectros de los complejos de oro(I), ni en los ligandos terpiridina. Esta banda aparece entre 375 y 392 nm (excitando entre 318 y 322 nm) cuando la concentración de sus disoluciones están comprendidas entre $3.4 \cdot 10^{-4}$ y $4.0 \cdot 10^{-4}$ M (tabla 2.21) y no se encuentra una relación entre las diferentes capacidades dadoras/aceptoras de los ligandos y la posición de la banda.

Compuestos	$\lambda_{em} (\lambda_{exc}) [nm] / \langle \tau \rangle (ns)$ en CH ₃ CN (298 K)
18	339, 360, 391 (318)/2.6
19	339, 359, 392 (321)/2.7
20	339, 360, 386 (321)/2.7
21	328, 346, 375 (322)/1.4
22	338, 356, 385 (319)/1.5

Tabla 2.21. Resultados de las medidas de la luminiscencia de los compuestos **18-22** en acetonitrilo.

Como ejemplo, se llevaron a cabo medidas de los espectros de emisión del complejo $[Au(C_6F_5)(\eta^3\text{-terpy})](PF_6)_2$ (**18**) disuelto en acetonitrilo a distintas concentraciones, en un rango entre $8 \cdot 10^{-6}$ M y $4 \cdot 10^{-4}$ M. Así, a bajas concentraciones ($8 \cdot 10^{-6}$ M) únicamente aparecen las bandas características del ligando terpiridina coordinado ya comentadas, mientras que al ir aumentando la concentración va apareciendo una tercera banda a menor energía. Esta última banda se desplaza a menores energías al aumentar la concentración y su intensidad relativa aumenta respecto a las bandas características del ligando terpiridina, convirtiéndose en la emisión principal cuando la concentración es $4 \cdot 10^{-4}$ M (figura 2.28).

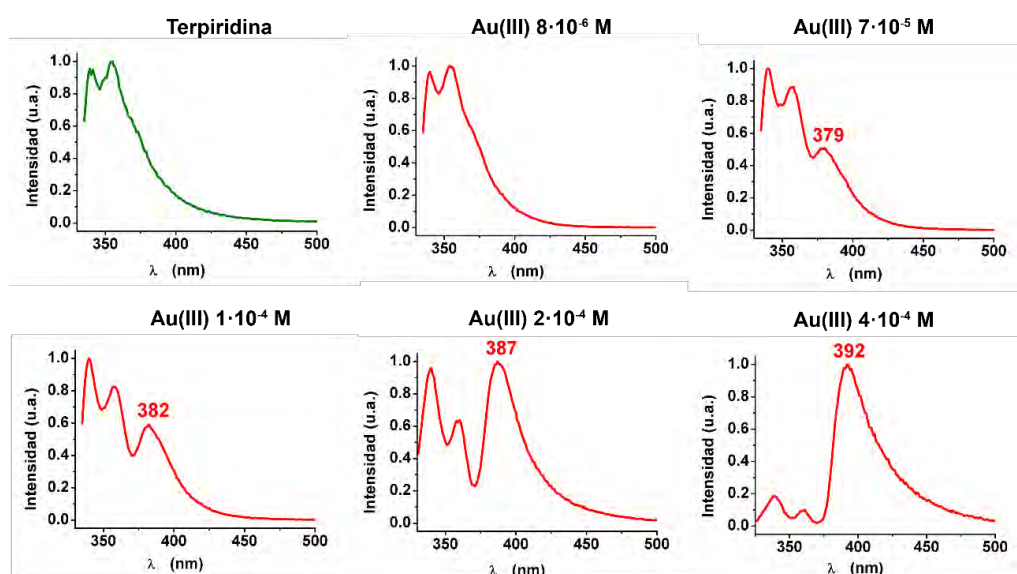


Figura 2.28. Espectros de emisión del ligando 2,2':6',2''-terpiridina y del compuesto $[Au(C_6F_5)(\eta^3\text{-terpy})](PF_6)_2$ (**18**) a distintas concentraciones en acetonitrilo y a 298 K.

Estos resultados sugieren como responsables de la emisión de baja energía la formación de excímeros o exciplejos en disolución probablemente debido a la existencia de interacciones π entre los anillos de los ligandos terpiridina o por interacciones entre los centros de oro de diferentes moléculas.^[44] Así, a mayores concentraciones, aumentarían el número de interacciones entre los anillos, lo que produciría la deslocalización de la densidad electrónica a lo largo de la estructura formada y, por lo tanto, el desplazamiento de la banda de emisión a menores energías. De la misma manera, si la agregación se produjera a través de interacciones oro-oro y este metal estuviera involucrado en la transición, bien como origen, o bien como receptor de la transición electrónica, del mismo modo se produciría un desplazamiento hacia el rojo al reducirse la diferencia de energía entre los orbitales frontera.

El tiempo de vida asociado a esta banda de emisión para los complejos **18-22** está dentro del rango de los nanosegundos (1.4-2.7 ns), lo que sugiere que la emisión es de naturaleza fluorescente. En los complejos de oro(I) se estudió la luminiscencia a distintas concentraciones y en ningún caso se observó la aparición de esta tercera banda, probablemente debido al proceso disociativo que, como se ha comentado anteriormente, sufren estos compuestos en disolución.

2.4. Estudio electroquímico de los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13**) y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**18**).

2.4.1. Estudio de los voltamperogramas de los derivados $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13**) y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**18**).

A la vista de que los complejos organometálicos de oro(I) con ligandos de tipo terpiridina (**13-17**) pueden ser oxidados químicamente, para formar los correspondientes complejos de oro(III) (**18-22**), nos planteamos la posibilidad de llevar a cabo la formación de este tipo de compuestos mediante electrosíntesis. Esta técnica electroquímica ha sido escasamente empleada en la síntesis de compuestos organometálicos debido, principalmente, a los problemas derivados de la necesidad del empleo de un electrolito soporte en gran concentración (mínimo 10 veces superior al del compuesto de partida). Así, suele ser difícil la separación del compuesto sintetizado electroquímicamente del electrolito soporte y, por otro lado, no es posible llevar a cabo medidas electroquímicas en disolventes de baja polaridad, debido a que en estas condiciones es difícil que el electrolito se disuelva y se disocie. Además, generalmente, se produce menor cantidad de compuesto y en más tiempo de reacción en las electrosíntesis que en las reacciones químicas redox.^[45]

Para este estudio se eligió como representante del proceso la pareja de complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13**) y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**18**).

Para conocer el potencial que es preciso aplicar para que se produzca la oxidación del complejo de oro(I) para formar el complejo de oro(III) correspondiente, es necesario caracterizar el comportamiento redox de estos complejos. Para ello, se llevaron a cabo las medidas de sus voltamperometrías cíclicas, al igual que la del ligando libre. Las voltamperometrías de éstos se midieron con la celda electrolítica que aparece en la figura 2.29.



Figura 2.29. Celda electrolítica en donde se llevaron a cabo las voltamperometrías.

Las medidas de las voltamperometrías se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte de nitrógeno, se empleó como disolvente acetonitrilo anhidro con una concentración de compuesto 2 mM y como electrolito soporte se empleó el compuesto $\text{NBu}_4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ en una concentración 0.05 M. Los electrodos empleados fueron: un electrodo de trabajo de carbono, un contraelectrodo de hilo de platino y el electrodo de referencia de hilo de plata. Todos los valores de potencial se referenciaron respecto al sistema Ferroceno/Ferricinio ($\text{Fc}^{0/+}$), el cual se midió en las mismas condiciones.

En el caso del voltamperograma del ligando terpiridina libre (figura 2.30), se observa una única onda de reducción a $-2.65 \text{ V vs Fc}^{0/+}$, la cual se asigna a la reducción irreversible multielectrónica de este ligando.^[8]

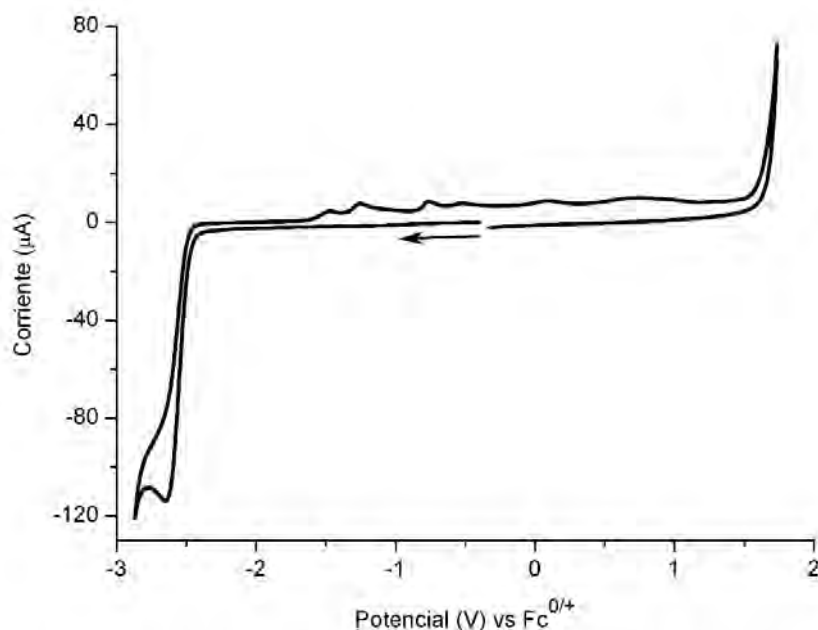


Figura 2.30. Voltamperograma del ligando terpiridina libre disuelto en CH_3CN a una velocidad de 100 mVs^{-1} (La flecha indica el potencial y la dirección de barrido inicial (reducción)).

A continuación, se analiza el voltamperograma del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13**). En el primer ciclo barriendo hacia la dirección de reducción se observan dos ondas a -2.10 y $-2.65 \text{ V vs Fc}^{0/+}$ (figura 2.31 línea continua negra). La onda a -2.65 V se puede asignar a la reducción irreversible multielectrónica del ligando terpiridina, ya que aparece en idéntica posición que en el voltamperograma del ligando terpiridina libre (figura 2.30). Además, este mismo comportamiento ha sido previamente descrito en el estudio electroquímico del complejo $[\text{Au}(4\text{-NMe}_2\text{-py})(\eta^3\text{-4'-R-terpy})](\text{OTf})_3$ llevado a cabo por *Corbo* y colaboradores.^[8] Por otra parte, la onda a -2.10 V se correspondería a la reducción de un electrón, centrada en el metal. Así, se produciría la reducción del centro de Au(I) a oro metálico Au(0) . De nuevo la asignación es similar a la descrita anteriormente por *Corbo*,^[8] aunque a un valor de potencial más negativo.

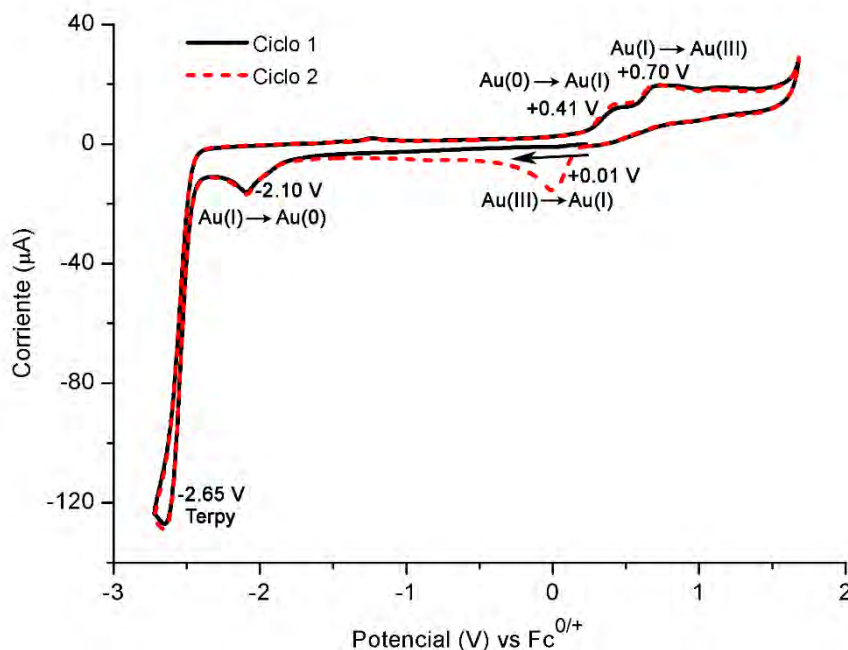


Figura 2.31. Voltamperograma del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13**) disuelto en CH_3CN a una velocidad de 100 mVs^{-1} (Primer ciclo: línea continua negra, segundo ciclo: línea discontinua roja, flecha: indica el potencial y la dirección de barrido inicial (reducción)).

A partir del punto de reducción del ligando terpiridina e invertir la dirección realizando el barrido hacia potenciales de oxidación, no es hasta potenciales positivos cercanos al límite de la ventana donde se observan dos ondas de oxidación anchas y próximas entre sí, a 0.41 y $0.70 \text{ V vs Fc}^{0/+}$ (figura 2.31 línea negra). Es importante señalar que, si el potencial del electrodo de trabajo se aplica primero hacia la dirección de oxidación, hacia potenciales positivos, sin que se barra anteriormente ninguna de las ondas de reducción, (figura 2.32 línea negra) se observa únicamente la onda a $+0.70 \text{ V}$, lo que indica que este proceso redox es independiente de la reducción del ligando libre y de la reducción del centro de oro descrita anteriormente ($\text{Au(I)} \rightarrow \text{Au(0)}$). Además, la comparación con el voltamperograma del ligando terpiridina libre, registrada bajo las mismas condiciones (figura 2.30), también revela, como se ha comentado anteriormente, que no presenta ninguna de estas ondas de oxidación, lo que confirma, de nuevo, que no se deben a la oxidación del ligando terpiridina, ni a ninguno de sus productos reducidos.

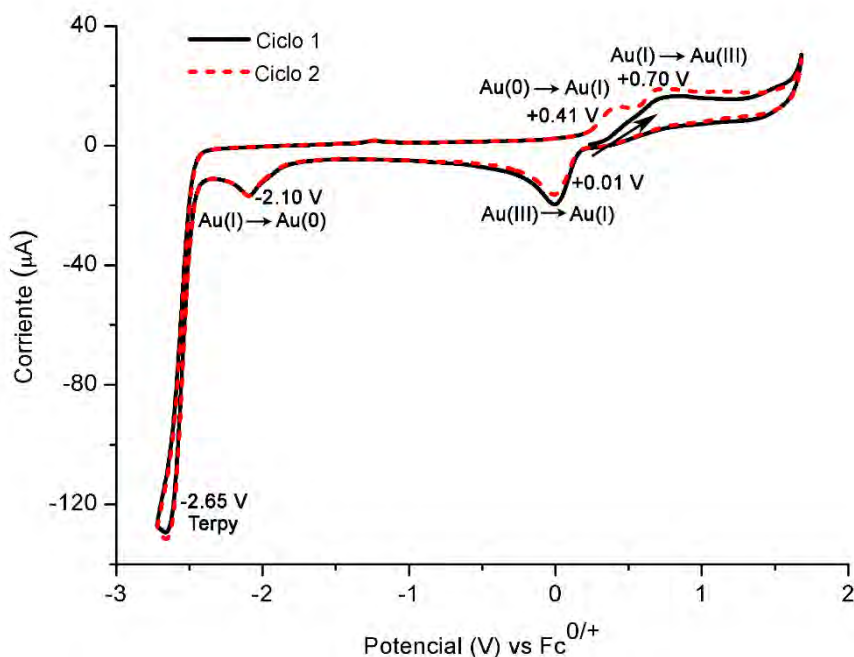


Figura 2.32. Voltamperograma del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13**) disuelto en CH_3CN a una velocidad de 100 mVs^{-1} (Primer ciclo: línea continua negra, segundo ciclo: línea discontinua roja, flecha: indica el potencial y la dirección de barrido inicial (oxidación)).

Volviendo al análisis del voltamperograma inicial, una vez pasado el potencial a $+0.70 \text{ V}$, de nuevo se revierte la dirección de barrido para llevar a cabo un segundo ciclo (figura 2.31 línea discontinua roja). En este caso, se observa una nueva reducción de dos electrones a $+0.01 \text{ V vs Fc}^{0/+}$, que está relacionada con la banda de oxidación a $+0.70 \text{ V}$. Así, la onda de oxidación a $+0.70 \text{ V}$ se puede asignar a la oxidación de Au(I) a Au(III) , produciéndose la conversión electroquímica del complejo **13** al **18**, mientras que el correspondiente proceso de reducción a $+0.01 \text{ V}$ se debe a la reducción del complejo de Au(III) para dar el complejo de Au(I) . Como se verá más adelante, estos resultados concuerdan también con los obtenidos en el voltamperograma del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**18**).

El pico de oxidación observado a $+0.41 \text{ V}$, que aún no ha sido asignado, podría deberse, bien a la reoxidación del oro metálico a Au(I) o a la oxidación del compuesto de Au(I) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{CH}_3\text{CN})]$ que existe en equilibrio con el complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13**). Sin embargo, el hecho de que el pico a $+0.41 \text{ V}$ sólo se observe después de que el potencial haya sido explorado a -2.10 V , que

corresponde al pico de reducción de Au(I) a Au(0), confirma que se puede asignar a la primera opción, es decir, a la oxidación de Au(0) a Au(I).

Cabe destacar, que en el estudio del voltamperograma de este complejo no hay evidencias de la formación de complejos de Au(II), ya que no se han detectado complejos en este estado de oxidación, a diferencia de lo que se observa en otros complejos relacionados [AuX(η^3 -2,6-^tBu-(C₆H₃)₂piridina)] (X = H, Cl), publicados previamente por *Bochmann* y colaboradores.^[46]

Por otra parte, como adelantamos anteriormente, también se ha llevado a cabo la medida del voltamperograma del complejo [Au(C₆F₅)(η^3 -terpy)](PF₆)₂ (**18**). Así, el voltamperograma del complejo **18** presenta un perfil de señales similar al descrito para el complejo [Au(C₆F₅)(η^1 -terpy)] (**13**). De este modo, al barrer hacia potenciales negativos en la dirección de reducción se observa de nuevo una onda a +0.01 V, que corresponde a la reducción de Au(III) a Au(I), es decir, la conversión del complejo **18** al **13**. A partir de este punto el voltamperograma tiene las mismas características que las descritas para el complejo **13**. Así, si inicialmente se va hacia potenciales positivos, en la dirección de oxidación, no se observan los picos de oxidación, como era de esperar. Es necesario que se lleve a cabo el siguiente ciclo, donde se ha producido la reducción de Au(III) a Au(I), a 0.01 V para que se observe posteriormente el pico de oxidación de Au(I) a Au(III). En la experimental de esta Memoria se muestra el voltamperograma del complejo **18**.

2.4.2. Electrosíntesis del compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})]^{2+}$ a partir del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13**).

A la vista de los voltamperogramas de los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13**) y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**18**) descritos en el apartado anterior, intentamos realizar la oxidación electroquímica del complejo de oro(I) para obtener el complejo análogo de Au(III). Así, la electrosíntesis del compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})]^{2+}$ a partir del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13**) se realizó con el dispositivo que se muestra en la figura 2.33.

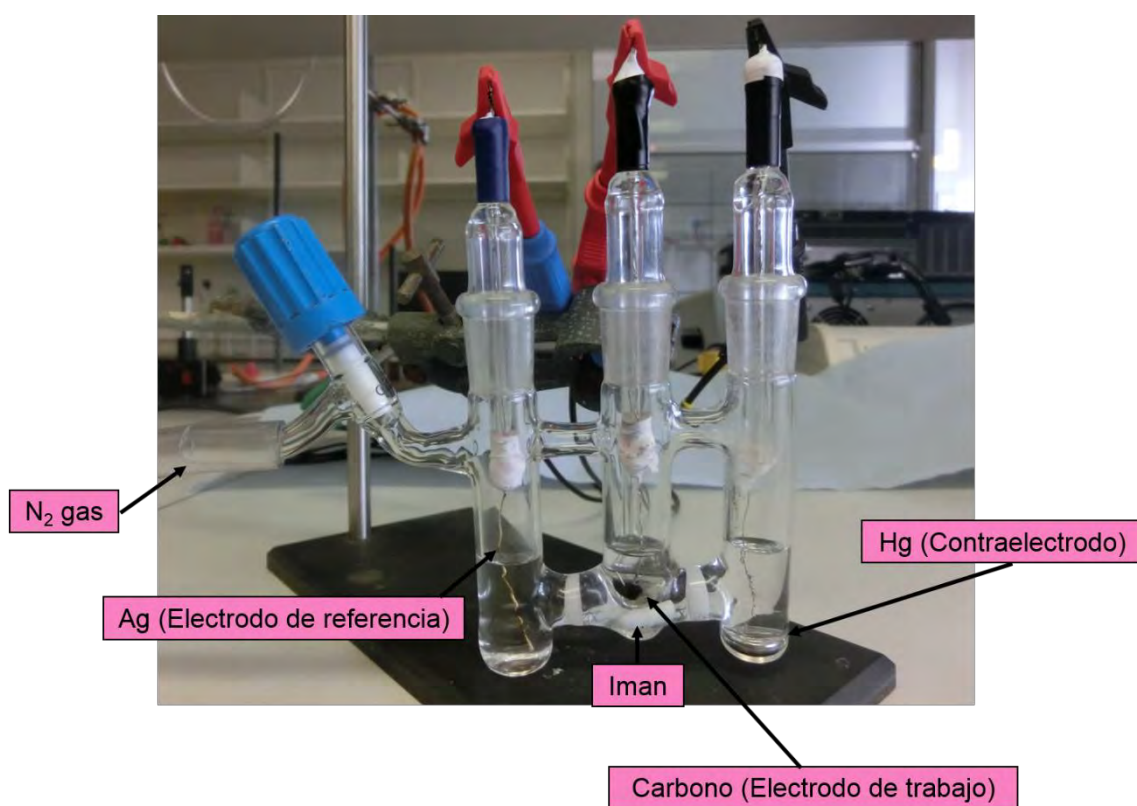


Figura 2.33. Celda electrolítica en donde se llevó a cabo la electrosíntesis.

Este dispositivo consiste en una celda electrolítica bajo atmósfera inerte con tres compartimentos separados entre sí mediante placas porosas. En el compartimento de la izquierda se encuentra el electrodo de referencia, que es un electrodo de hilo de plata; en el del centro, el electrodo de trabajo, el cual presenta una gran superficie y está formado por un electrodo de carbono vítreo, poroso y reticulado y en el compartimento de la derecha se aloja el contraelectrodo, que consiste en un hilo de platino inmerso en mercurio, con el fin de asegurarse de que la superficie

del contraelectrodo sea grande en comparación al área del electrodo de trabajo y también para minimizar la generación de productos de las reacciones redox que ocurren en el contraelectrodo. En el compartimento central se añadió una disolución de acetonitrilo que contenía 90 mg del complejo (**13**) y el electrolito soporte, $\text{NBu}_4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, en concentración 0.05 M. Este compartimento contenía también un agitador magnético, para que durante la electrosíntesis se aumentara el transporte de masa al electrodo de trabajo.

Para llevar a cabo la electrosíntesis del complejo **18** a partir del complejo **13** aplicamos en el electrodo de trabajo un potencial constante más allá del potencial del pico de oxidación del compuesto de Au(I) a Au(III) (0.70 V vs $\text{Fc}^{0/+}$) (ver figura 2.31) durante 25 minutos.

Para determinar si se había producido la electrosíntesis del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})]^{2+}$ a partir del compuesto **13**, analizamos el producto obtenido en el compartimento del electrodo de trabajo después de la electrosíntesis mediante las correspondientes medidas del espectro de absorción UV-Vis y del espectro de RMN de ^{19}F . Así, el espectro de absorción UV-Vis en acetonitrilo del producto resultante de la electrosíntesis, muestra la banda característica del complejo de Au(III), $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**18**), a 351 nm, la cual no está presente en el espectro del complejo de Au(I) (figura 2.34 y apartado 2.3.1), como ya habíamos comentado anteriormente.

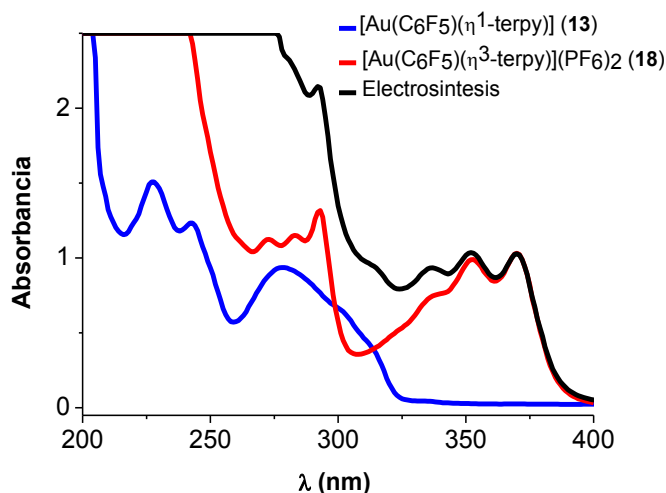


Figura 2.34. Espectros de absorción UV-Vis de los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13**), $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**18**) y del producto obtenido tras la electrosíntesis.

Además, el espectro de RMN de ^{19}F del producto obtenido en la electrosíntesis muestra señales consistentes con una mezcla de los complejos **13** y **18**. Así, las señales del espectro de RMN del complejo de Au(III) aparecen exactamente en la misma posición que el compuesto obtenido mediante oxidación química a -124.4, -153.8 y -159.8 ppm. La integración de las señales, revela que el 16% del complejo de Au(I) se ha transformado en el complejo de Au(III) (figura 2.35). La eficiencia de la electrosíntesis puede parecer menor de la real debido a que se haya producido la difusión del complejo **13** desde el compartimento del electrodo de referencia al electrodo de trabajo mientras se extrae la muestra al exterior de la celda electrolítica. Cabe destacar que el resultado es muy satisfactorio ya que ha sido posible la conversión de un complejo organometálico a otro mediante electrosíntesis, técnica que ha sido escasamente empleada para este tipo de reacciones.^[47]

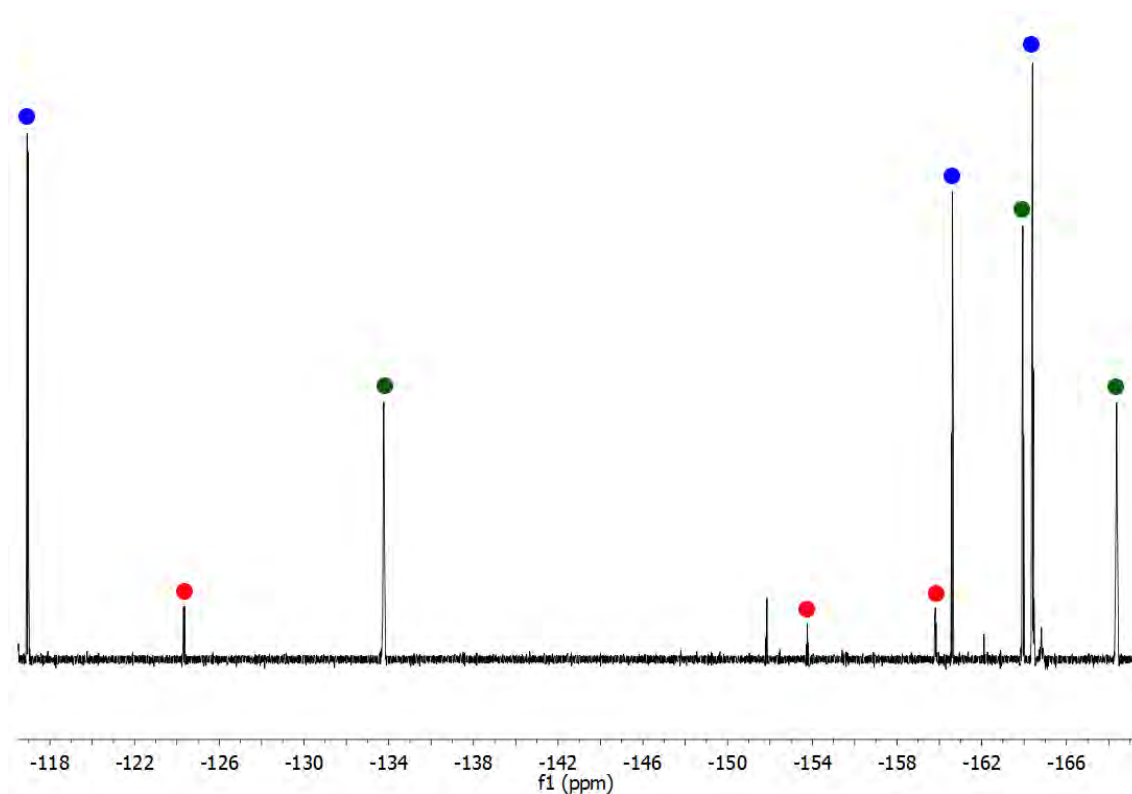


Figura 2.35. Espectro de RMN de ^{19}F del producto obtenido tras la electrosíntesis:



Por lo tanto, se puede concluir, que la geometría del ligando terpiridina permite la conversión del complejo de Au(I) al de Au(III), tanto mediante oxidación química, como electroquímica.

2.5. Bibliografía.

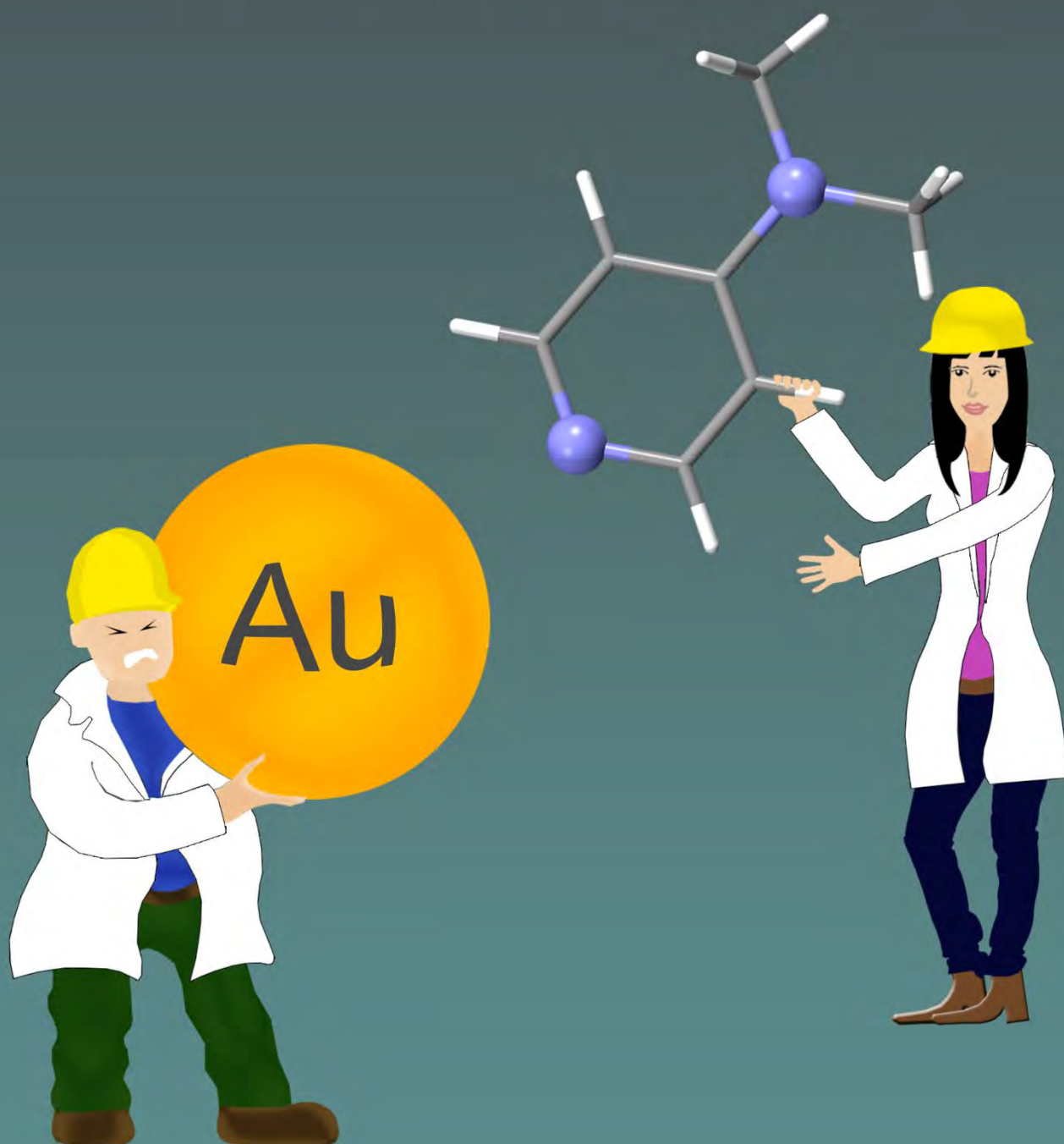
- [1] E. C. Constable, in *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* (Ed.: H.J. Emeléus), Academic Press, **1986**, pp. 69–121.
- [2] S. D. Cummings, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 449–478.
- [3] L. S. Hollis, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4293–4299.
- [4] H.-Q. Liu, T.-C. Cheung, S.-M. Peng, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1787–1788.
- [5] B. Pitteri, G. Marangoni, F. Visentin, T. Bobbo, V. Bertolasi, P. Gilli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 677–682.
- [6] U. Sampath, W. C. Putnam, T. A. Osiek, S. Touami, J. Xie, D. Cohen, A. Cagnolini, P. Droege, D. Klug, C. L. Barnes, et al., *J. Chem. Soc. - Dalton Trans.* **1999**, 2049–2058.
- [7] V. Gomez, M. C. Hardwick, C. Hahn, *J. Chem. Crystallogr.* **2012**, *42*, 824–831.
- [8] R. Corbo, T. P. Pell, B. D. Stringer, C. F. Hogan, D. J. D. Wilson, P. J. Barnard, J. L. Dutton, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12415–12421.
- [9] S. Iwashita, Y. Saito, H. Ohtsu, K. Tsuge, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15719–15722.
- [10] V. Ferretti, P. Gilli, V. Bertolasi, G. Marangoni, B. Pitteri, G. Chessa, *Acta Crystallogr. C* **1992**, *48*, 814–817.
- [11] J. E. Aguado, M. J. Calhorda, M. C. Gimeno, A. Laguna, *Chem. Commun.* **2005**, 3355–3356.
- [12] H.-X. Zhang, M. Kato, Y. Sasaki, T. Ohba, H. Ito, A. Kobayashi, H.-C. Chang, K. Uosaki, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11497–11506.
- [13] D. R. McMillin, J. J. Moore, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *229*, 113–121.
- [14] J. Wang, Y.-Q. Fang, G. S. Hanan, F. Loiseau, S. Campagna, *Inorg. Chem.* **2004**, *44*, 5–7.
- [15] N. P. Ayala, C. M. Flynn, L. Sacksteder, J. N. Demas, B. A. DeGraff, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3837–3844.
- [16] S. E. Hobert, J. T. Carney, S. D. Cummings, *Inorganica Chim. Acta* **2001**, *318*, 89–96.
- [17] B. Begolli, V. Valjak, V. Allegretti, V. Katovic, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 2785–2789.

- [18] C. Hamacher, N. Hurkes, A. Kaiser, A. Klein, A. Schüren, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9947–9951.
- [19] A. Anthonysamy, S. Balasubramanian, V. Shanmugaiah, N. Mathivanan, *Dalton Trans.* **2008**, 2136–2143.
- [20] S. Patra, B. Sarkar, S. Ghumaan, M. P. Patil, S. M. Mobin, R. B. Sunoj, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Dalton Trans.* **2005**, 1188–1194.
- [21] J. M. Veauthier, E. J. Schelter, C. J. Kuehl, A. E. Clark, B. L. Scott, D. E. Morris, R. L. Martin, J. D. Thompson, J. L. Kiplinger, K. D. John, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5911–5920.
- [22] J. Chambers, B. Eaves, D. Parker, R. Claxton, P. S. Ray, S. J. Slattery, *Inorganica Chim. Acta* **2006**, *359*, 2400–2406.
- [23] P. Shi, Q. Jiang, Y. Zhao, Y. Zhang, J. Lin, L. Lin, J. Ding, Z. Guo, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2006**, *11*, 745–752.
- [24] L. Messori, F. Abbate, G. Marcon, P. Orioli, M. Fontani, E. Mini, T. Mazzei, S. Carotti, T. O’Connell, P. Zanello, *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 3541–3548.
- [25] E. J. Fernández, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, R. C. Puelles, *Organometallics* **2007**, *26*, 5931–5939.
- [26] K. Nakamoto, in *Infrared Raman Spectra Inorg. Coord. Compd.*, John Wiley & Sons, Inc., **2008**, pp. 1–273.
- [27] X. Xuan, J. Wang, H. Wang, *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 4196–4201.
- [28] M. C. Blanco, E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. E. Olmos, O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *Chem. – Eur. J.* **2000**, *6*, 4116–4123.
- [29] M. C. Blanco Ortiz, *Fosfuros O Fosfodiuros Puente En Complejos de Oro Con Metales de Acuñaar*, **2003**.
- [30] V. R. Bojan, J. M. López-de-Luzuriaga, E. Manso, M. Monge, M. E. Olmos, *Organometallics* **2011**, *30*, 4486–4489.
- [31] E. M. Barranco, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4820–4827.
- [32] O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Naranjo, M. D. Villacampa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5408–5417.
- [33] E. M. Barranco, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. D. Villacampa, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 258–264.
- [34] M. Bardají, A. Laguna, M. R. Pérez, P. G. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 1877–1881.

- [35] A. T. Overton, J. M. López-de-Luzuriaga, M. E. Olmos, A. A. Mohamed, *Organometallics* **2012**, *31*, 3460–3462.
- [36] A. Casini, M. C. Diawara, R. Scopelliti, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. J. Dyson, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2239–2245.
- [37] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, J. Pérez, M. Rodríguez-Castillo, *Gold Bull.* **2007**, *40*, 172–183.
- [38] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1163–1165.
- [39] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, *Organometallics* **2006**, *25*, 3639–3646.
- [40] J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, D. Pascual, M. Rodríguez-Castillo, *Organometallics* **2012**, *31*, 3720–3729.
- [41] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [42] P. G. Jones, B. Ahrens, *Z. Naturforschung - Sect. B J. Chem. Sci.* **1998**, *53*, 653–662.
- [43] M. Bardají, A. B. Miguel-Coello, P. Espinet, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *392*, 91–98.
- [44] C. Bronner, O. S. Wenger, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12409–12420.
- [45] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [46] T. Dann, D.-A. Roşca, J. A. Wright, G. G. Wildgoose, M. Bochmann, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10169–10171.
- [47] D. L. Hughes, S. K. Ibrahim, H. M. Ali, C. J. Pickett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 425–427.

CAPÍTULO 3

Fluorescencia de 4-(dimetilamino)piridina (DMAP)
y de los complejos organometálicos $[\text{AuR}(\text{DMAP})]$
($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, $3,5\text{-C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$, C_6Cl_5) y $[\text{Au}(\text{DMAP})_2]\text{ClO}_4$



CAPÍTULO 3. FLUORESCENCIA DE 4-(DIMETILAMINO)PIRIDINA (DMAP) Y DE LOS COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS [AuR(DMAP)] (R = C₆F₅, 3,5-C₆Cl₂F₃, C₆Cl₅) Y [Au(DMAP)₂]ClO₄.

3.1. Introducción.

Como ya se ha comentado en la introducción de esta Memoria, dentro de los ligando N-dadores aromáticos, los compuestos del tipo 4-N-(dialquilamino)piridina presentan un comportamiento óptico especial, que ha sido analizado con detalle durante las últimas décadas. Sin embargo, no se conoce ningún estudio que analice el efecto que produce en la luminiscencia la coordinación de este tipo de ligandos a fragmentos organometálicos.

Este tipo de ligando presenta luminiscencia dual dependiente del disolvente. Este es uno de los fenómenos que más interés y más debate ha causado entre los investigadores que estudian la luminiscencia molecular. Lo presentan diferentes moléculas en las que hay una parte dadora de electrones (D) y otra aceptora (A) unidas por un enlace sencillo: Moléculas (D-A) (figura 3.1).

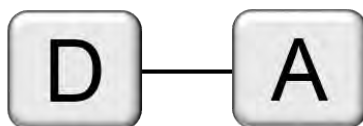


Figura 3.1. Moléculas (D-A).

Este fenómeno fue observado por primera vez en el año 1959 por *Lippert* y colaboradores en el compuesto 4-(dimetilamino)benzonitrilo (DMABN).^[1] En el análisis de las propiedades ópticas de esta molécula, observaban la aparición de dos bandas en el espectro de emisión cuya intensidad dependía en gran medida de la polaridad del disolvente. A la vista de los resultados se justifica este comportamiento en base a la diferente polaridad de los dos estados emisores. Con la reorientación del disolvente polar, se producía dentro del tiempo de vida del estado excitado una inversión de los estados, siendo el más estable el estado ICT.

Así, en disolventes polares se favorece una conversión no radiativa en el estado excitado desde el estado inicial LE “*Locally Excited*”, responsable de una banda de emisión de alta energía, al estado polar, ICT “*Intramolecular Charge Transfer*”, lo que da lugar a una banda de emisión en la zona de baja energía (figura 3.2).

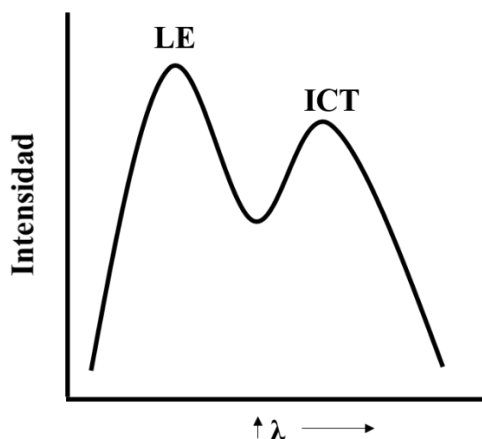


Figura 3.2. Esquema de luminiscencia dual.

Después de este descubrimiento han surgido muchas hipótesis y modelos para intentar explicar este fenómeno. Así, una década después de los resultados publicados por *Lippert*, muchos grupos de investigación propusieron modelos que explicaran esta luminiscencia dual basándose en nuevas evidencias experimentales. Fundamentalmente son dos las principales hipótesis: un cambio químico o un cambio estructural intramolecular en el estado excitado.

Así, respecto de posibles cambios químicos, por ejemplo, *Chandross*^[2,3] y más tarde *Varma*^[4-6] y colaboradores sugirieron la existencia de complejos en el estado excitado de DMABN con moléculas de disolvente, ya que observaron que la adición de un disolvente polar a uno no polar producía la atenuación de la emisión de alta energía y la aparición de la banda de baja energía. Sin embargo, en el transcurso de estos experimentos también propusieron cambios estructurales que involucraban al grupo amino lo que daba lugar a complejos en el estado excitado más estables.

Por otra parte, *McGlynn* y colaboradores propusieron que la emisión de baja energía de DMABN era debida a la formación de un excímero y la de alta energía correspondía a la emisión del monómero.^[7-9] Esta propuesta fue pronto rechazada al encontrar que muestras puras mostraban una relación de intensidad de ambas

bandas independiente de la concentración.^[10] Más adelante, de la misma manera, tampoco se aceptaron las hipótesis que defendían que la emisión de baja energía se debía a una transferencia de protones entre el disolvente y el grupo amino o a enlaces de hidrógeno, ya que no podían explicar la emisión dual en disolventes apróticos.^[11-13]

Por otro lado, se han propuesto varios cambios estructurales como responsables de la luminiscencia dual (figura 3.4). Así, *Rotkiewicz* y colaboradores sugirieron que los dos estados emisores en DMAP correspondían a moléculas con diferencia en la orientación del grupo amino con respecto al anillo de areno; estado LE, cuando están paralelos entre sí y la molécula en el estado excitado tiene similar momento dipolar que en el estado fundamental y estado ICT cuando ambos grupos se sitúan en posición mutuamente perpendicular, de esta manera su momento dipolar es superior al del estado fundamental y, por tanto, se estabiliza en disolventes polares.^[10] Para esta propuesta, se acuñó el término de Transferencia de Carga Intramolecular Torsionada (TICT) (figura 3.3).

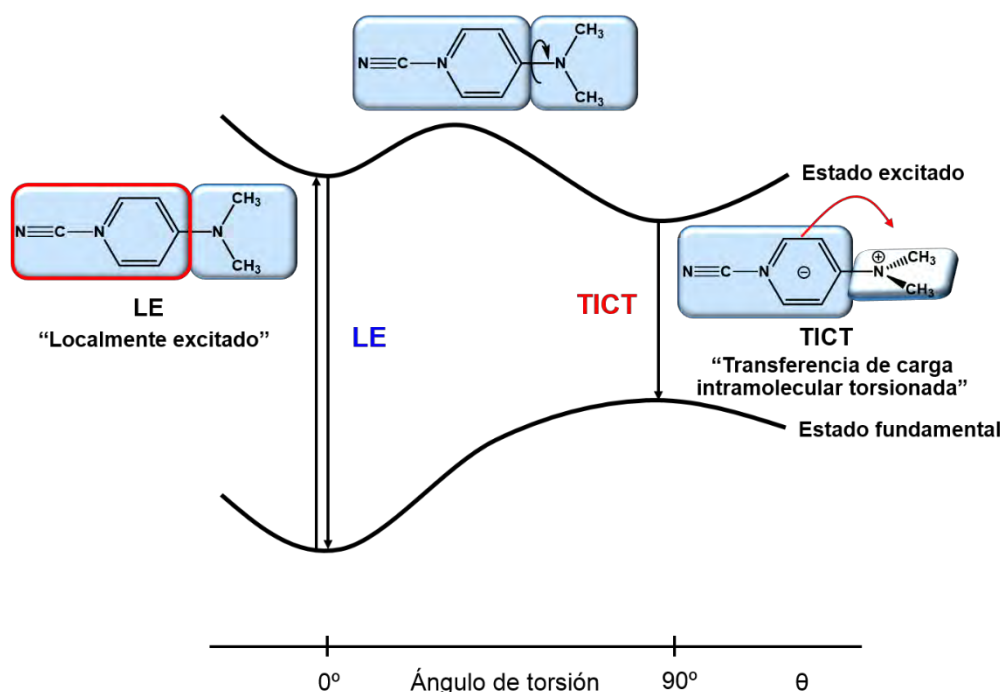


Figura 3.3. Modelos TICT.

Otra propuesta consiste en un cambio estructural en el grupo nitrilo de la molécula DMABN. Así, basándose en medidas espectroscópicas de nitrilos

alquílicos, se propuso un estado excitado con el grupo CN doblado. Este cambio implica una rehibridación de la parte aceptora de la molécula y a este mecanismo se le denominó Rehibridación por Transferencia de Carga Intramolecular (RICT).^[14] Esta hipótesis, aunque ha sido apoyada por algunos cálculos ab-initio^[15] no explica que se produzca la emisión dual en especies en las que no es posible la rehibridación.

Una nueva propuesta mecanística surgió por *Zachariasse* y colaboradores basándose en las medidas de los momentos dipolares del estado excitado de diferentes aminobenzonitrilos. Ésta consistía en una rehibridación de la parte dadora de las moléculas, es decir, del grupo dimetilamino. Esto dio lugar a una geometría piramidal del estado ICT debida al cambio de hibridación del átomo de nitrógeno del grupo amino de sp^2 a sp^3 . Este modelo se conoce como Transferencia de Carga Intramolecular Movida (WICT).^[16]

Por último, más adelante los mismos autores propusieron un modelo, basándose en el análisis de las constantes de velocidad radiativa, en el que una estructura polar y quinoidal era responsable del estado ICT en lugar del modelo TICT. Esta propuesta se justifica, entre otros motivos, debido a las dificultades de aplicar el modelo TICT para explicar la ausencia de luminiscencia dual, por ejemplo en ciano-N,N-dimetilanilinas. La disposición plana de la molécula en este estado da lugar al nombre de este modelo: Transferencia de Carga Intramolecular Plana (PICT).^[17]

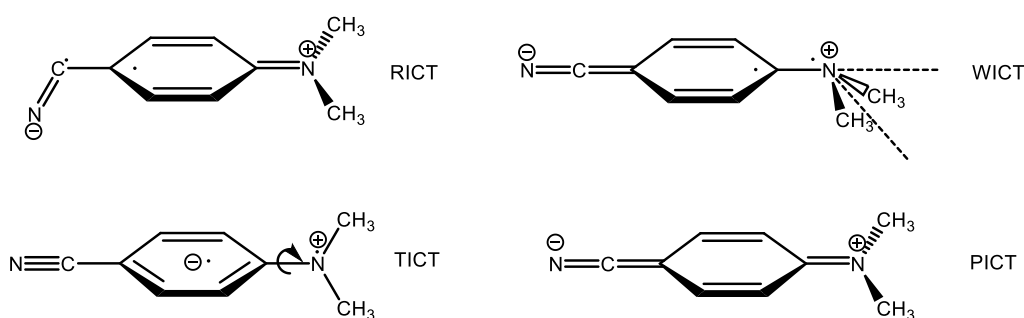


Figura 3.4. Modelos basados en cambios estructurales para explicar la naturaleza del estado ICT.

Como se puede deducir de los párrafos anteriores, el origen de la luminiscencia dual ha sido un tema de continuo debate durante los últimos años. En este sentido

los cálculos teóricos han sido una herramienta esencial para apoyar las diferentes propuestas mecanísticas que han evolucionado con el tiempo. De hecho, desde los primeros artículos se admitía la necesidad de cálculos teóricos: "*En ausencia de cálculos fiables las siguientes hipótesis tentativas sobre la naturaleza de los estados excitados se basan únicamente en resultados experimentales*",^[10] y, así, se han aplicado durante estos años diferentes métodos y niveles de cálculos.

En este contexto, la mayoría de estos estudios se basan en la elección de un nivel teórico de cálculo y la explicación de un mecanismo de transferencia de carga intramolecular específico. Muchos de los primeros estudios se llevaron a cabo mediante el empleo de niveles de cálculo poco costosos computacionalmente como DFT/TD-DFT^[18-21] (Teoría del Funcional de la Densidad/ Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente en el Tiempo) u otros, mucho más complejos como CASSCF (Espacio Activo Completo en un Campo Autoconsistente),^[22-24] pero en ambos con la carencia de que no optimizaban las estructuras de los estados excitados, lo que es esencial para una correcta descripción del fenómeno de luminiscencia dual. En este sentido, *Rappoport y Furche*^[25] realizaron un interesante estudio en el que estudiaron la luminiscencia dual de la molécula DMABN empleando cálculos TD-DFT en fase gas. A la vista de los resultados obtenidos llegaron a la conclusión de que los métodos de gradiente TD-DFT eran capaces de proporcionar con precisión una nueva comprensión de las propiedades del estado excitado. Otra conclusión importante de este estudio fue que los modelos PICT y TICT son representaciones más simples y que el estado ICT es más complejo.

En un estudio posterior *Köhn y Hättig*^[26] describieron la naturaleza de los estados singlete más bajos en energía de DMABN en fase gas mediante cálculos CC2 y CASSCF. Los autores concluyeron que ambos niveles de cálculo apoyaban la hipótesis TICT, desde el punto de vista de que es necesario que en el estado ICT haya una torsión del grupo dimetilamino pero ésta es sólo una condición necesaria pudiendo haber más distorsiones secundarias. Este estudio se llevó a cabo en fase gas y los autores citan en sus conclusiones que, como la fluorescencia dual depende del disolvente (es decir, de su polaridad) valdría la pena tener estos efectos en cuenta en estudios teóricos futuros. En este sentido, en un trabajo reciente de *Fernández Galván* y colaboradores se lleva a cabo un estudio completo

SA-CASSCF y CASPT2 de DMABN incluyendo los efectos del disolvente mediante un modelo explícito.^[27]

Aunque de las moléculas que presentan fluorescencia dual, la molécula de DMABN ha sido la más estudiada, también se han investigado otros sistemas moleculares, tanto experimental como teóricamente (figura 3.5).

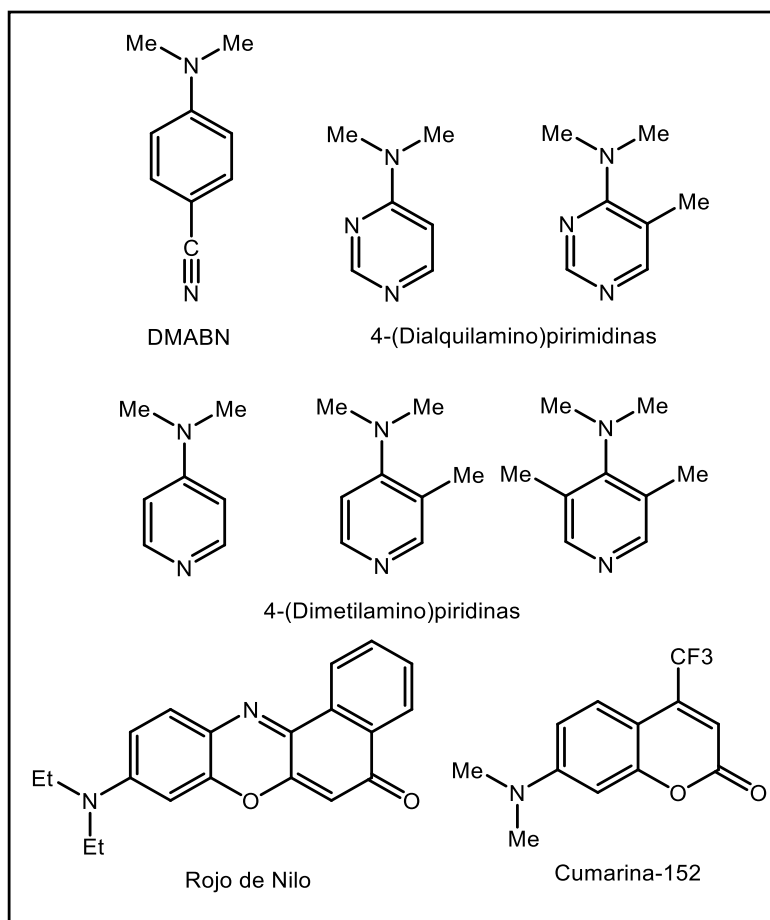


Figura 3.5. Selección de algunas moléculas en la que se ha estudiado la fluorescencia dual.

Así, por ejemplo, *Herbich, Grabowski* y colaboradores estudiaron la formación del estado TICT y la fluorescencia dual de varias 4-(dialquilamino)pirimidinas.^[28] *Takanayagi* y colaboradores analizaron los espectros de absorción y de emisión de 4-(dimetilamino)piridina (DMAP), 3-metil-4-(dimetilamino)piridina (MDMAP), y 3,5-dimetil-4-(dimetilamino)piridina (TMAP) en disolventes de diferente polaridad, estudiando la influencia del impedimento estérico entre los grupos

metilo en posiciones 3 y 5 del anillo piridina y el grupo dimetilamino en la formación de un estado TICT.^[29] *Herbich* y colaboradores confirmaron la naturaleza TICT de la fluorescencia de estas moléculas a través de cálculos semiempíricos (INDO/S) y TD-DFT.^[20]

En un artículo reciente,^[18] mediante cálculo TD-DFT se estudió la naturaleza del estado ICT para una molécula más compleja como es el Rojo de Nilo (dietilamino-5H-benzo[α]fenoxazin-5-ona). En este trabajo, los autores concluyeron que para obtener resultados precisos es muy importante la elección apropiada del funcional, como por ejemplo el funcional CAM-B3LYP. Por su parte, *Pedone* ha llevado a cabo un estudio completo del papel que juega la polaridad del disolvente en el mecanismo TICT para la molécula Cumarina-152 (C152) empleando tanto el funcional B3LYP como el funcional CAM-B3LYP e incluyendo los efectos del disolvente mediante el modelo PCM con las aproximaciones de Respuesta Lineal (LR) y de Estado Específico (SS).^[30]

Por consiguiente, y teniendo en cuenta los comentarios anteriores, un paso más en la descripción teórica de la fluorescencia dual sería un estudio comparativo experimental y teórico TD-DFT y CASPT2//CASSCF de las estructuras optimizadas en el estado excitado que participan en el proceso ICT en el que se incluyan los efectos del disolvente. A pesar de las limitaciones que tienen los cálculos TD-DFT, éstos son una potente herramienta que dan lugar a resultados precisos y que son capaces de abordar problemas computacionalmente de moléculas complejas.^[31] Por su parte, los cálculos CASPT2//CASSCF también son muy precisos pero tienen un mayor coste computacional.^[32] Así, un aspecto importante en el estudio de las propiedades de los estados excitados de sistema en disolución sería la comparación entre una aproximación de respuesta lineal (ej. TD-DFT), la cual se basa en el cálculo de los estados a partir de la función de onda del estado fundamental y otra de estado específico (ej. CASSCF), que se basa en el cálculo explícito de la función de onda del estado a tratar. Este último método describirá mejor los cambios en la interacción molécula-disolvente en una excitación electrónica, mientras que los métodos de respuesta lineal solo afectan a la densidad de la transición.^[31] El objetivo sería por tanto, validar los métodos DFT/TD-DFT para abordar el estudio de la luminiscencia dual en sistemas más

complejos e inabordables desde el nivel CASSCF como, por ejemplo, los compuestos organometálicos de oro(I) con el ligando DMAP.

Como hemos mencionado anteriormente, varios estudios TD-DFT recientes se han centrado en la importancia del papel que desempeñan los funcionales y los modelos que describen la influencia del disolvente para la descripción correcta del comportamiento de los estados excitados de sistemas moleculares.^[18,30] En este sentido, en los últimos años, han surgido funcionales de largo alcance para explicar adecuadamente los procesos de transferencia de carga en estados excitados, como es el funcional CAM-B3LYP. Para introducir los efectos del disolvente se han desarrollado dos aproximaciones dentro del modelo PCM, la aproximación habitual de respuesta lineal LR-PCM y la de estado específico SS-PCM.^[33] La aproximación TD-DFT/LR-PCM supone menos demanda computacional y con ella es posible el cálculo de gradientes. Por tanto, se pueden optimizar geometrías y hacer cálculos de frecuencia. Por otro lado, teniendo en cuenta la polaridad del medio los cálculos TD-DFT/SS-PCM describen mejor las energías de los estados excitados en disolución, pero sólo es posible en la actualidad llevar a cabo cálculos puntuales de energía.

En este sentido y, tal y como adelantábamos al inicio de la introducción, no hay ningún estudio en el que se analice la luminiscencia de ligandos del tipo 4-N-(dialquilamino)piridina cuando se coordinan a fragmentos organometálicos. Dentro de este contexto, una de las líneas de investigación de nuestro grupo, se ha centrado en el estudio de complejos de oro con ligandos de tipo piridina. Así, se llevó a cabo la síntesis y el estudio experimental y teórico de las propiedades luminiscentes de los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(4\text{-X-piridina})]$ ($\text{X} = \text{MeO}, \text{Me}, \text{}^t\text{Bu}, \text{H}, \text{COOMe}$ y CN).^[34] Estos compuestos son luminiscentes en estado sólido y proviene de la excitación que se asigna a una transición de transferencia de carga del grupo pentaclorofenilo a los ligandos piridina, observando que el cambio de los sustituyentes en la posición 4 de los anillos permite modular la luminiscencia de los complejos, de manera que al aumentar la capacidad aceptora de los sustituyentes se favorece la transición y por lo tanto la emisión se desplaza a menor energía (figura 3.6).

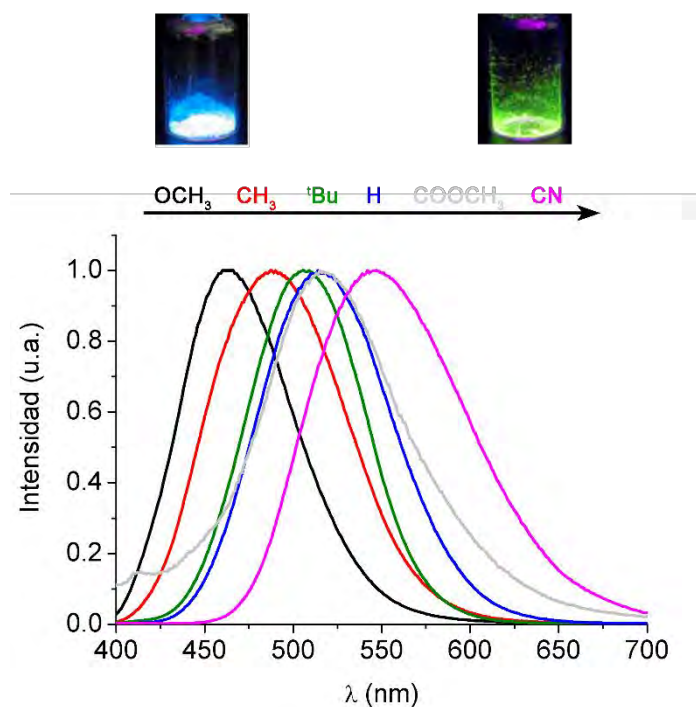


Figura 3.6. Espectros de emisión en estado sólido de los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(4\text{-X-piridina})]$ ($\text{X} = \text{MeO}, \text{Me}, \text{tBu}, \text{H}, \text{COOMe}$ y CN).

Por lo tanto teniendo en cuenta todos los comentarios anteriores, en este capítulo de la Memoria vamos a llevar a cabo un estudio comparativo experimental y teórico (TD-DFT vs CASSCF) en el que se tenga en cuenta el importante papel del disolvente y que nos permita la comparación cualitativa de las energías predichas para las bandas LE e ICT de la molécula 4-(dimetilamino)-piridina (DMAP). Esta molécula muestra fluorescencia dual similar a la de DMABN pero además muestra muy buenas capacidades de coordinación. Este es un punto clave, ya que a continuación estudiaremos cuál es el comportamiento cuando el ligando DMAP se coordina a un centro metálico de oro. El estudio teórico se realizará únicamente a nivel TD-DFT debido a que es inabordable a nivel CASSCF. Así mismo estudiaremos las propiedades fotofísicas de los nuevos complejos $[\text{AuR}(\text{DMAP})]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**23**), 3,5- $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ (**24**) y C_6Cl_5 (**25**)) y $[\text{Au}(\text{DMAP})_2]\text{ClO}_4$ (**26**), estudios que no se han llevado a cabo hasta la fecha.

3.2. Fluorescencia dual de 4-(dimetilamino)piridina (DMAP).

3.2.1. Estudio de las propiedades ópticas de DMAP.

Como se ha comentado en la introducción de este capítulo, la molécula 4-(dimetilamino)piridina (DMAP) disuelta en disolventes poco polares presenta una única banda de emisión (LE) "Locally Excited". Sin embargo, al aumentar la polaridad del disolvente se observa la aparición de otra banda menos energética (ICT), atribuida a la emisión desde un estado de transferencia de carga intramolecular "Intramolecular Charge Transfer".

Con objeto de disponer de parámetros experimentales para su comparación con los correspondientes resultados teóricos, se ha llevado a cabo la medida de las propiedades fotofísicas de DMAP en un disolvente poco polar, como es el tolueno ($\epsilon = 2.4$), y en un disolvente polar, acetonitrilo ($\epsilon = 37.5$).

En primer lugar se han registrado los espectros de absorción UV-Vis en tolueno y en acetonitrilo. En el primero, la molécula de DMAP presenta una banda intensa centrada a 285 nm ($\epsilon = 1938 \text{ mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$) mientras que en acetonitrilo la banda se centra en 257 nm ($\epsilon = 13329 \text{ mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$) con un hombro a 275 nm (figura 3.7).

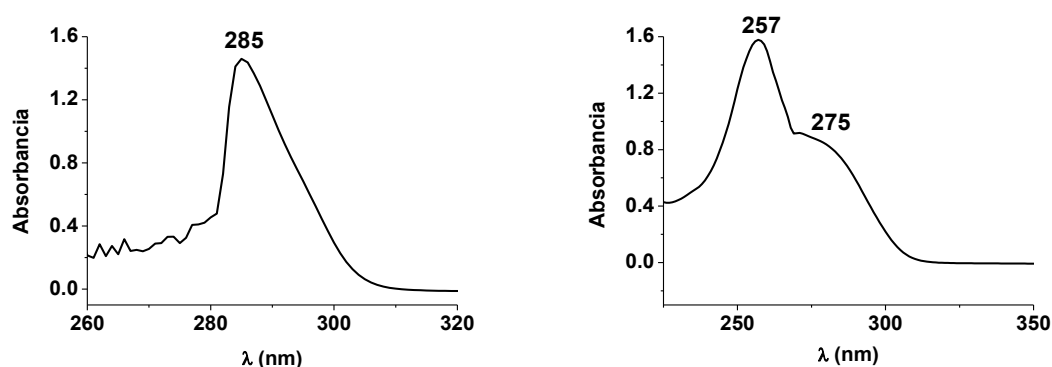


Figura 3.7. Espectros de absorción de DMAP en tolueno (izquierda) y acetonitrilo (derecha).

A continuación, se llevaron a cabo las medidas de las propiedades luminiscentes en ambos disolventes a temperatura ambiente (298 K). En tolueno la molécula DMAP presenta una banda de emisión de alta energía centrada a 330 nm (exc 285

nm), mientras que en acetonitrilo el espectro de emisión muestra una banda de baja energía con un máximo a 439 nm y un hombro a 336 nm (exc 257 nm) (figura 3.8). Estos resultados concuerdan bien con los estudios anteriores^[20,28,35], realizados en disolventes poco polares como *n*-hexano y en polares como acetonitrilo y butironitrilo, y ponen de manifiesto el comportamiento de luminiscencia dual que presenta la molécula DMAP cuando aumenta la polaridad del disolvente en el que se encuentra disuelta.

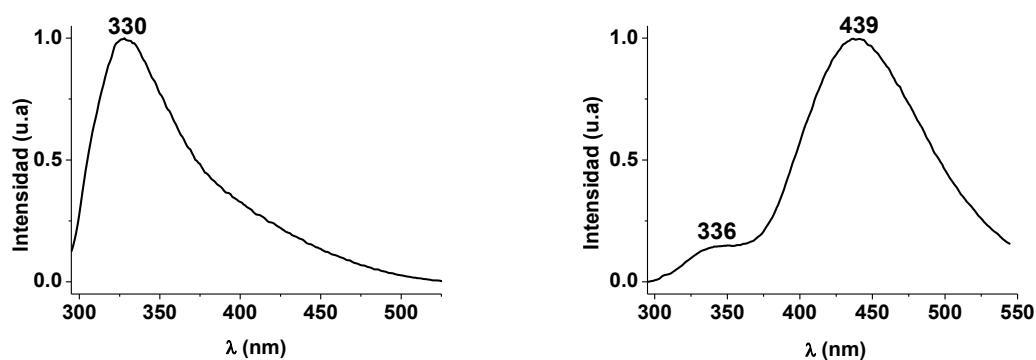


Figura 3.8. Espectros de emisión de DMAP en tolueno (izquierda) y acetonitrilo (derecha).

3.2.2. Cálculos teóricos DFT y TD-DFT.

A continuación se procedió al estudio teórico empleando la metodología DFT y TD-DFT para intentar explicar el papel que juega el disolvente, la naturaleza y estructuras de los mínimos del estado excitado y estimar, de manera teórica, la energía de los máximos de los espectros UV y de sus correspondientes emisiones. Para la realización de estos cálculos se empleó el paquete de programas Gaussian09.^[36]

Tal y como se ha desarrollado en multitud de estudios,^[18,37-39] es bien sabido que los cálculos TD-DFT tienden a estimar que los estados de transferencia de carga son más estables de lo real. Para solucionar este problema se han llevado a cabo mejoras en los funcionales.

Los funcionales híbridos, como el funcional B3LYP, supusieron mejorar la estimación de la energía, pero aún estos no eran lo suficientemente adecuados y seguían infravalorando los estados excitados cuando se producen transferencias de carga. Como se adelantaba en la introducción, para solucionar este problema actualmente existe un nuevo grupo de funcionales, los funcionales con corrección de largo alcance, siendo el más conocido el funcional CAM-B3LYP,^[40] que permiten una mejor estimación de la energía de estos estados.

En este trabajo se han realizado los cálculos empleando el funcional B3LYP y el funcional CAM-B3LYP. Como veremos, aunque estructuralmente no encontramos diferencias apreciables en las estructuras de las moléculas optimizadas, sí que las hay energéticamente para la descripción del estado ICT, obteniendo valores más coherentes con el funcional CAM-B3LYP.

Debido al hecho de que la luminiscencia dual se produce en disolución nos parece muy importante la inclusión del efecto del disolvente en los cálculos. Para ello se empleó el método PCM (*Polarizable Continuum Model*) que es un modelo de solvatación en el cual la molécula del soluto se sitúa en una cavidad rodeada de un dieléctrico polarizable infinito cuya estructura queda ignorada. Para los cálculos TD-DFT vamos a aplicar dos aproximaciones del modelo PCM.

LR-PCM: PCM de Respuesta-Lineal (*Linear-Response* PCM), que es el procedimiento por defecto y que calcula el efecto del disolvente sobre la distribución de

cargas del estado fundamental. Con esta aproximación es posible la optimización de moléculas.

SS-PCM: PCM de Estado-Específico (*State-Specific PCM*), que es una nueva aproximación implementada en Gaussian09 que permite calcular el efecto del disolvente sobre la distribución de cargas del estado excitado, si bien a fecha de hoy no se pueden optimizar moléculas con esta aproximación.

Teniendo en cuenta lo anterior, en los siguientes subapartados se detallan los resultados obtenidos empleando el funcional CAM-B3LYP, y los conjuntos de bases TZVP^[41,42], e incluyendo el disolvente mediante los modelos PCM. Los distintos estudios teóricos que se han llevado a cabo han sido:

- Análisis de las optimizaciones de las estructuras en el estado fundamental y en el estado excitado singlete de menor energía en fase gas, tolueno y acetonitrilo.
- Análisis de la diferencia de densidad entre el estado fundamental y el estado excitado.
- Estudio del perfil energético del estado excitado singlete de menor energía, desde el mínimo LE hasta el ICT.
- Cálculo de las primeras excitaciones singlete-singlete y estudio de los orbitales involucrados en ellas.
- Estimación de las emisiones desde LE e ICT.

3.2.2.1. Análisis de las optimizaciones de las estructuras en el estado fundamental y en el estado excitado singlete de menor energía en fase gas, tolueno y acetonitrilo.

La numeración de los átomos de DMAP que emplearemos para describir las distintas estructuras va a ser la que aparece en la figura 3.9.

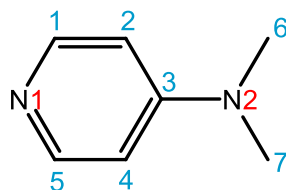


Figura 3.9. Numeración de los átomos de carbono (azul) y de nitrógeno (rojo) de DMAP.

Por otra parte, para describir las distorsiones de las estructuras, vamos a definir distintos ángulos (figura 3.10). El ángulo de torsión (τ), es el ángulo formado entre el anillo piridina y el sustituyente dimetilamino, lo definimos como el ángulo entre los planos formados por los átomos C1-N1-C5 y C6-N2-C7. En el caso en el que el N1 se salga del plano del anillo piridina, como el ángulo formado entre los planos definidos por los átomos C2-C3-C4 y C6-N2-C7. El ángulo θ indica el grado de piramidalización del átomo C3, dicho de otra manera, un ángulo θ pequeño supondrá un mayor carácter sp^2 de este átomo, en cambio un ángulo θ grande indicará un mayor carácter sp^3 . Este ángulo lo calculamos como el ángulo formado entre los planos definidos por los átomos C2-C3-C4 y N2-C3-C4. Por último el ángulo ω indica el grado de piramidalización del átomo N2, y lo calculamos como el ángulo formado entre los planos definidos por los átomos C3-N2-C6 y C6-N2-C7.

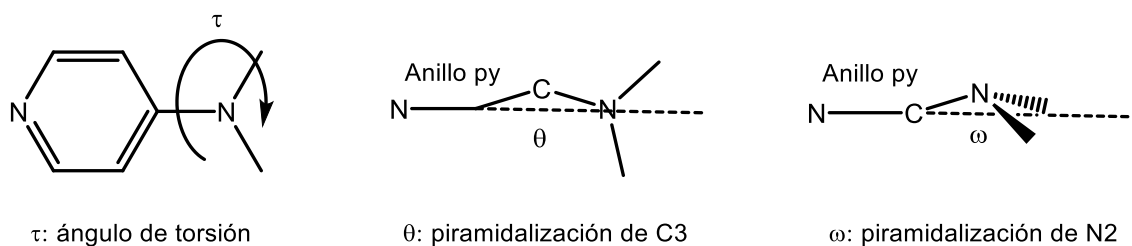


Figura 3.10. Ángulos de torsión y de piramidalización.

En primer lugar la geometría de DMAP fue optimizada completamente en el estado fundamental (S_0), en fase gas, e incluyendo los efectos del disolvente en tolueno (disolvente poco polar) y en acetonitrilo (disolvente de alta polaridad) empleando la metodología LR-PCM. En las tablas 3.1 y 3.2 aparecen los

parámetros estructurales más importantes para estas estructuras optimizadas y la comparación con los resultados experimentales de la estructura de rayos X.^[43]

Los parámetros optimizados obtenidos están de acuerdo con los experimentales. El anillo del ligando piridina y el sustituyente dimetilamino aparecen casi coplanares en tolueno ($\tau = 7.7^\circ$) y en acetonitrilo ($\tau = 3.9^\circ$) siendo el ángulo de torsión experimental en estado sólido de 6.8° . Del mismo modo, se obtiene un ligero grado de piramidalización en el átomo de N del grupo dimetilamino para las estructuras en tolueno y acetonitrilo (ángulo de piramidalización $\tau = 9.7^\circ$ y 5.0° , respectivamente; experimental 6.3°).

	Estado S_0			Estado S_1 -LE			Estado S_1 -ICT		
	τ^a	θ	ω	τ^b	θ	ω	τ^a	θ	ω
Rayos X	6.8	0.4	6.3	-	-	-	-	-	-
TD-DFT Gas	10.4	0.2	13.0	14.8	0.2	16.9	89.9	38.3	0.1
TD-DFT Tolueno	7.7	0.1	9.7	9.9	0.3	11.5	89.5	36.3	1.6
TD-DFT CH_3CN	3.9	0.0	5.0	8.1	0.1	0.0	89.9	33.4	0.0

Tabla 3.1. Ángulos ($^\circ$) experimentales y teóricos (DFT/TD-DFT) para DMAP en el estado fundamental (S_0) y en los estados excitados LE e ICT (S_1). ^aÁngulo entre C1-N1-C5 y C6-N2-C7. ^bÁngulo entre C2-C3-C4 y C6-N2-C7.

	Estado S ₀					Estado S ₁ -LE					Estado S ₁ -ICT								
	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C5-N1	N1-C1	C3-N2	C1-C2	C4-C5	C2-C3	C3-C4	C5-N1	N1-C1	C1-C2	C4-C5	C2-C3	C3-C4	C5-N1	N1-C1	C3-N2
Rayos X	1.38	1.40	1.40	1.34	1.33	1.37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TD-DFT Gas	1.38	1.40	1.40	1.38	1.38	1.37	1.45	1.41	1.41	1.29	1.29	1.37	1.37	1.45	1.45	1.35	1.35	1.42	1.42
TD-DFT Tolueno	1.38	1.41	1.41	1.33	1.33	1.36	1.39	1.44	1.39	1.36	1.31	1.36	1.37	1.45	1.45	1.35	1.35	1.41	1.41
TD-DFT CH ₃ CN	1.38	1.41	1.41	1.33	1.33	1.36	1.39	1.45	1.40	1.37	1.32	1.35	1.36	1.45	1.45	1.36	1.36	1.40	1.40

Tabla 3.2. Distancias (Å) experimentales y teóricas (DFT/TD-DFT) de DMAP en el estado fundamental (S₀) y en los estados excitados LE e ICT (S₁).

A continuación, se optimizaron los mínimos locales del estado excitado singlete de menor energía a lo largo de la coordenada de torsión (τ ángulo de torsión), es decir, el estado localmente excitado (LE), responsable de la emisión de alta energía y el estado excitado de transferencia de carga (ICT), que conduce a la emisión de baja energía. Estas optimizaciones se han llevado a cabo primero en fase gas. A continuación, en las optimizaciones, con el fin de comprobar la influencia de la polaridad del disolvente en las modificaciones estructurales de los estados excitados singlete de menor energía de DMAP se ha incluido el efecto de los disolventes (tolueno y acetonitrilo), empleando la aproximación LR-PCM. Los principales parámetros estructurales de las estructuras optimizadas se muestran en las tablas 3.1 y 3.2.

Cuando el ángulo de torsión τ es cercano a cero hay un mínimo local desde el cual se produce la emisión de alta energía. Si comparamos la estructura optimizada de este estado excitado, en tolueno y acetonitrilo, con la estructura de DMAP optimizada en el estado fundamental, el cambio más importante que se observa es la distorsión del anillo aromático del anillo de piridina debido al cambio en la longitud de los enlaces C-C y N-C. Sin embargo, tanto el ángulo de torsión τ , que representa la coplanaridad entre el anillo piridina y el grupo dimetilamino, como el ángulo ω que representa la pirimidización del átomo de N del grupo dimetilamino son similares a los observados en el estado fundamental. Por lo tanto, este estado excitado plano puede ser considerado como un estado localmente excitado en donde el anillo de la piridina es la parte más distorsionada de la molécula tras la excitación electrónica.

Por otro lado, se consiguió optimizar un segundo mínimo local en el estado excitado desde el que se producirá la emisión de baja energía (ICT). Este mínimo aparece cuando el ángulo de torsión τ está cerca de 90° , es decir, cuando los planos que contienen al anillo de piridina y al grupo dimetilamino, respectivamente, se encuentran en una disposición perpendicular. Esta distorsión estructural es similar al estado excitado polar TICT que se ha comentado anteriormente. Sin embargo, tal y como se describe en algunos estudios,^[25,26] aunque la torsión de la molécula es la principal distorsión de este estado, la descripción del mismo es mucho más

compleja ya que también se distorsionan otras partes de la molécula, como se describirá a continuación.

Así, la optimización del estado ICT en tolueno y acetonitrilo presenta como distorsión principal la orientación perpendicular del grupo amino con respecto al anillo piridina ($\tau = 89.5^\circ$ en tolueno y $\tau = 89.9^\circ$ en acetonitrilo). Sin embargo, también se observa una disposición quinoidal de los enlaces C-C y N-C del anillo piridina, lo que da lugar a un aumento del carácter sp^3 del átomo C3 del anillo piridina unido al grupo amino, y aumenta el carácter de doble enlace de los enlaces C1-C2 y C4-C5 (ver tablas 3.1 y 3.2 y figura 3.11).

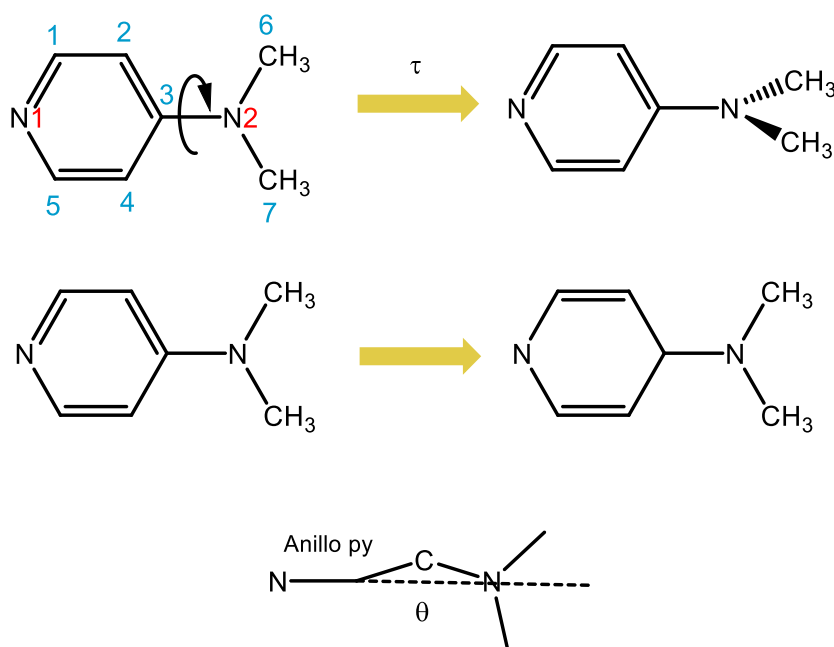


Figura 3.11. Distorsiones estructurales del estado ICT.

El carácter sp^3 del átomo C3 explica el importante grado de piramidalización de este átomo (ángulo de torsión C2-C3-C4-N2 $\theta = 36.3^\circ$ en tolueno y 33.4° en acetonitrilo) (tabla 3.1). También merece la pena señalar que la distancia C3-N2 (distancia entre el átomo de C del anillo piridina y el átomo de N del grupo dimetilamino) aumenta de 1.36 Å en el estado fundamental a 1.41 Å o 1.40 Å en el estado excitado de transferencia de carga ICT para tolueno y acetonitrilo, respectivamente. Por tanto, como se ha mencionado, además de la orientación perpendicular del anillo de piridina y el grupo NMe_2 , las distorsiones secundarias

consisten en la quinolización del anillo piridina y la piramidalización del átomo de carbono del anillo piridina unido al grupo amino (C3). En las figuras 3.12 y 3.13 aparecen las estructuras y las energías relativas de las diferentes estructuras optimizadas de DMAP en tolueno y acetonitrilo, respectivamente.

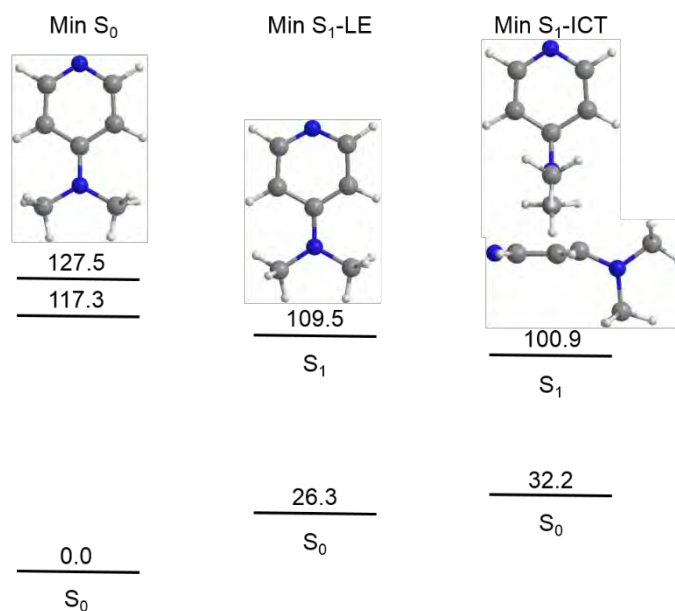


Figura 3.12. Estructuras completamente optimizadas de la molécula DMAP en tolueno y sus energías en kcal/mol obtenidas mediante cálculos TD-DFT/LR-PCM.

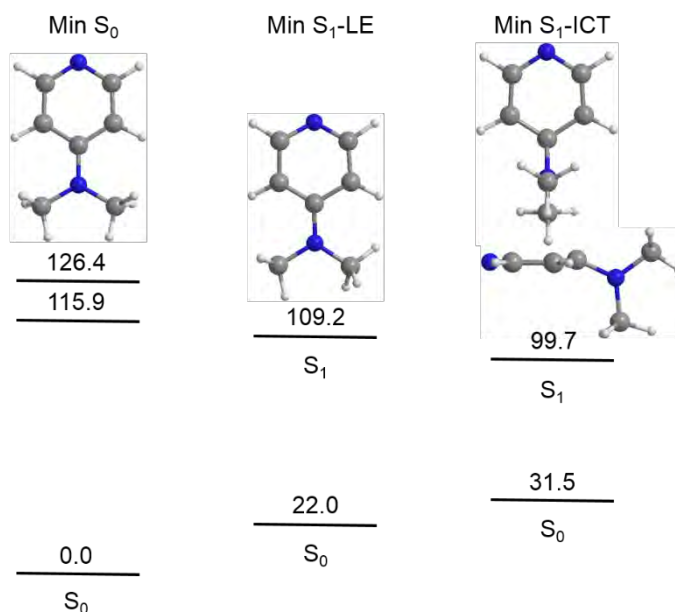


Figura 3.13. Estructuras completamente optimizadas de la molécula DMAP en acetonitrilo y sus energías en kcal/mol obtenidas mediante cálculos TD-DFT/LR-PCM.

3.2.2.2. Análisis de la diferencia de densidad entre el estado fundamental y el estado excitado.

Con el objetivo de confirmar la naturaleza del estado emisor localizado LE y el de transferencia de carga ICT, se han llevado a cabo cálculos de diferencia de densidades entre el estado fundamental y el estado excitado correspondiente en tolueno y acetonitrilo (figura 3.14). Cuando se calcula la diferencia de densidades para el estado de emisión plano LE, donde el ángulo de torsión τ para DMAP es cercano a cero, la densidad electrónica se modifica principalmente en el interior del anillo de la piridina, con una pequeña contribución del átomo de N del grupo dimetilamino. Por lo tanto, tanto la distorsión molecular, como la diferencia de densidades electrónicas nos permiten asignar la emisión de alta energía como un estado excitado localizado en el anillo de piridina. Al contrario, cuando se calcula la diferencia de densidades para el estado emisor de baja energía ICT se produce un claro desplazamiento de la densidad electrónica desde el anillo de piridina (área verde) hacia el grupo dimetilamino (área roja), de acuerdo con el mecanismo de transferencia de carga propuesto anteriormente y con la torsión de 90° que sufre la molécula.

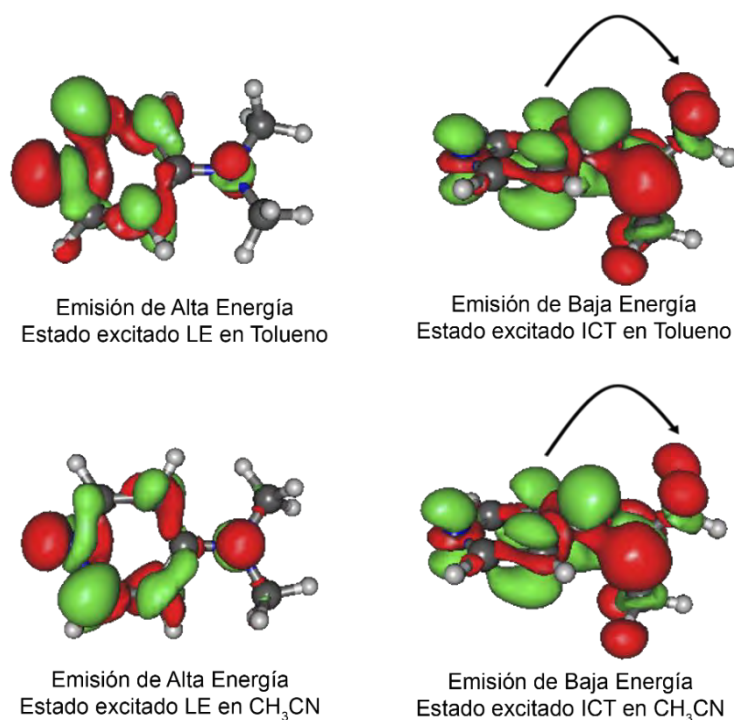


Figura 3.14. Densidades electrónicas. Durante la emisión, la densidad electrónica aumenta en el área roja y decrece en la verde.

3.2.2.3. Estudio del perfil energético del estado excitado singlete de menor energía, desde el mínimo LE hasta el ICT.

Con el fin de caracterizar el perfil del estado excitado singlete de menor energía desde el estado localizado (LE) hasta el de transferencia de carga intramolecular (ICT) en función del ángulo de torsión τ , hemos llevado a cabo la optimización TD-DFT de DMAP con el funcional y los conjuntos de base CAM- B3LYP/SVP^[44] (en fase gas, en tolueno y acetonitrilo), en el primer estado excitado singlete, a diferentes valores de τ (de 10 en 10°). Al mismo tiempo, hemos optimizado la molécula en el estado fundamental fijando, igualmente, el ángulo de torsión. Los resultados se representan en la figura 3.15.

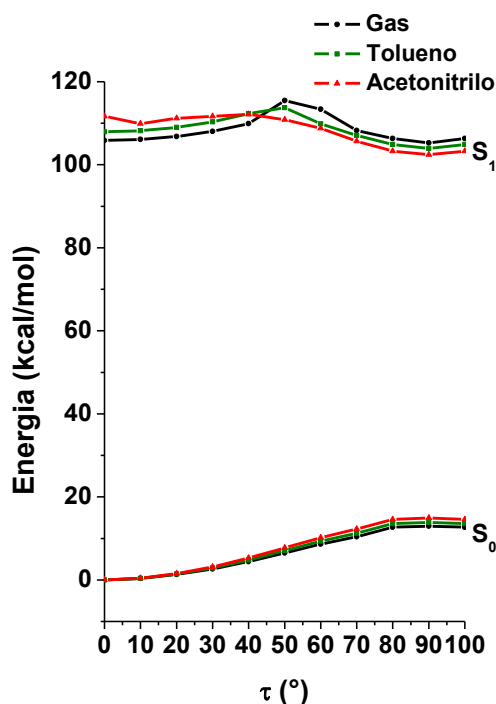


Figura 3.15. Perfiles teóricos para los estados S₀ y S₁ para las coordenadas de la reacción de transferencia de carga intramolecular en función del ángulo de torsión τ en fase gas (negro), tolueno (verde) y acetonitrilo (rojo).

En el perfil del estado fundamental calculado para la molécula de DMAP en función de τ en fase gas, tolueno y acetonitrilo incluidos, empleando la aproximación LR-PCM, se puede observar un mínimo local cuando $\tau = 0^\circ$ que corresponde a la molécula de DMAP optimizada en una disposición plana con

respecto al ángulo de torsión τ . Si analizamos el perfil energético del singlete del estado excitado de menor energía observamos dos mínimos locales a 0° (en fase gas y tolueno) y 10° (en acetonitrilo), y a 90° (en todas las situaciones) que corresponden a los estados LE e ICT, respectivamente. Este perfil en el estado excitado confirma la posibilidad de una emisión dual desde los estados excitados LE e ICT. Además, el perfil del cálculo del estado excitado en tolueno presenta una barrera de energía de 5.8 kcal/mol a $\tau = 50^\circ$, mientras que en acetonitrilo la barrera es de menor energía 2.2 kcal/mol a $\tau = 40^\circ$. Estos resultados concuerdan bien con el hecho de que en un disolvente polar como el acetonitrilo se favorece la emisión ICT a través del mecanismo TICT ($\tau = 90^\circ$), ya que en este caso hay una barrera energética menor entre los mínimos LE y ICT.

3.2.2.4. Cálculo de las primeras excitaciones singlete-singlete y estudio de los orbitales involucrados en ellas.

A continuación se comparan los máximos de los espectros de absorción experimentales de DMAP obtenidas en tolueno y acetonitrilo con los valores que se predicen teóricamente. Para ello se calcularon las excitaciones teóricas ($S_0 \rightarrow S_1$ y $S_0 \rightarrow S_2$) en presencia de tolueno y acetonitrilo a través de las combinaciones CAM-B3LYP/LR-PCM y CAM-B3LYP/SS-PCM. Los resultados se muestran en la tabla 3.3.

	λ_{abs} [nm] (ϵ [mol ⁻¹ Lcm ⁻¹]/ f)	$\lambda_{\text{em-LE}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em-ICT}}$ [nm]
Exp. tolueno	285 ($\epsilon=1938$)	330	-
TD-DFT/CAM-B3LYP	244 (f=0.040)	344	416
tolueno LR	224 (f=0.385)		
TD-DFT/CAM-B3LYP	251 (f=0.029)	349	520
tolueno SS	225 (f=0.286)		
TD-DFT/B3LYP	262 (f=0.039)	298	480
tolueno LR	235 (f=0.369)		
Exp. CH ₃ CN	257 ($\epsilon=13329$)	336	439
TD-DFT/CAM-B3LYP	247 (f=0.038)	328	419
CH ₃ CN LR	226 (f=0.386)		
TD-DFT/CAM-B3LYP	257 (f=0.029)	347	871
CH ₃ CN SS	231 (f=0.308)		
TD-DFT/B3LYP	266 (f=0.034)	306	480
CH ₃ CN LR	238 (f=0.360)		

Tabla 3.3. Energías experimentales y teóricas (TD-DFT) de excitación y emisión en tolueno y acetonitrilo empleando los modelos PCM.

Como se explicó anteriormente, a partir de las optimizaciones mediante el método de solvatación LR-PCM se puede realizar un cálculo puntual de energía para la estimación de las energías de excitación o de emisión empleando la aproximación SS-PCM, la cual permite calcular el efecto disolvente sobre la distribución de cargas del estado excitado.

Cuando se emplea la combinación CAM-B3LYP/LR-PCM para la predicción de las excitaciones $S_0 \rightarrow S_1$ y $S_0 \rightarrow S_2$, los máximos aparecen a 244 (f = 0.040) y 224 nm (f = 0.385) en tolueno y 247 (f = 0.038) y 226 nm (f = 0.386) en acetonitrilo. Las excitaciones teóricas empleando la aproximación de Estado Específico del modelo PCM (SS-PCM) aparecen a 251 (f = 0.029) y 225 nm (f = 0.286) en tolueno y 257 (f = 0.029) y 231 nm (f = 0.308) en acetonitrilo. Ambos modelos LR-PCM y SS-PCM concuerdan bien con los máximos de las absorciones experimentales de DMAP, que son 285 nm en tolueno y 257 nm y un hombro a 275 nm en acetonitrilo, respectivamente, y como veremos más adelante, también con los cálculos CASPT2//SA-CASSCF.

Si se analiza el carácter de los orbitales involucrados en las dos excitaciones singlete-singlete de menor energía se observa, para ambos disolventes, que la excitación $S_0 \rightarrow S_1$ tiene carácter $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ (HOMO \rightarrow LUMO), mientras que para caso de la excitación $S_0 \rightarrow S_2$ observamos una mezcla similar de carácter $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$, con contribución del orbital vacío de los átomos de nitrógeno del grupo NMe₂ y del átomo de N del anillo piridina (HOMO \rightarrow LUMO+1) (figura 3.16).

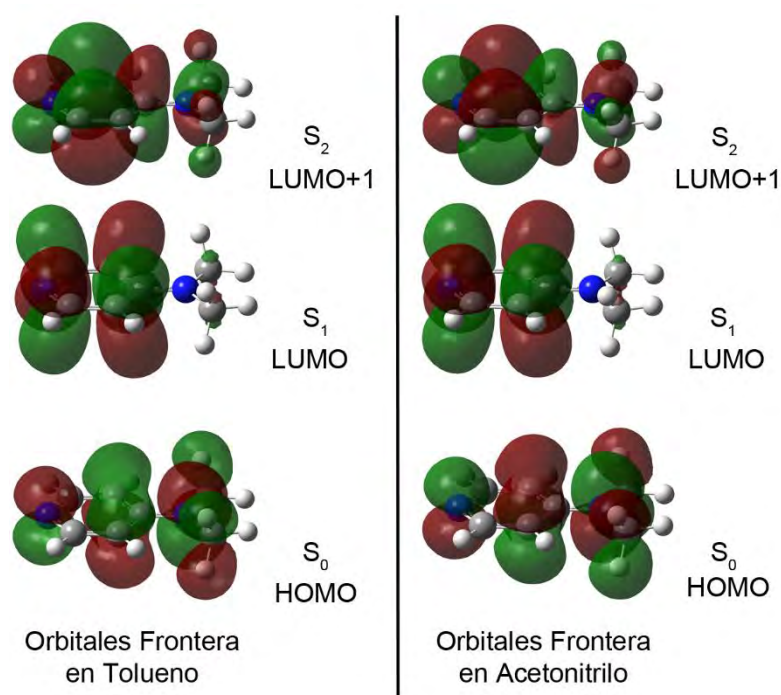


Figura 3.16. Orbitales moleculares frontera involucrados en las excitaciones electrónicas TD-DFT $S_0 \rightarrow S_1$ y $S_0 \rightarrow S_2$ en tolueno (izquierda) y acetonitrilo (derecha).

3.2.2.5. Estimación de las emisiones desde LE e ICT.

Por último, calculamos las emisiones desde LE e ICT de DMAP en presencia de tolueno y acetonitrilo también a través de las combinaciones CAM-B3LYP/LR-PCM y CAM-B3LYP/SS-PCM. Los resultados se muestran en la tabla 3.3. Así, se analizan los resultados teóricos obtenidos para las energías de emisión, empleando la aproximación LR-PCM, la emisión LE aparece a 344 nm para tolueno y a 328 nm para acetonitrilo, mientras que con la aproximación SS-PCM aparece a 349 y 347 nm, respectivamente. Si nos fijamos en la emisión ICT con la aproximación LR-PCM en tolueno aparece a 416 nm y a 419 nm en acetonitrilo.

En cambio, empleando la aproximación SS-PCM los máximos aparecen a 520 y 871 nm, respectivamente.

Tanto LR-PCM como SS-PCM reproducen muy bien el máximo de la emisión de la banda LE en ambos disolventes, la cual se presenta experimentalmente a 330 nm en tolueno y 336 nm en acetonitrilo. Sin embargo, la banda ICT de DMAP en acetonitrilo aparece experimentalmente a 439 nm, y entre ambas aproximaciones hay grandes diferencias. La mejor predicción de esta banda se obtiene empleando la combinación CAM-B3LYP/LR-PCM que nos da un valor muy cercano al experimental. En cambio la combinación CAM-B3LYP/SS-PCM hace una predicción muy alejada de la energía del máximo de la banda de emisión del estado ICT, desplazada a menor energía. En este sentido, un artículo reciente de *Pedone*^[30] en el que lleva a cabo cálculos TD-DFT de la molécula Cumarina-152, la cual muestra al igual que la molécula DMAP luminiscencia dual en disolventes polares, muestra el mismo fallo debido a la infravaloración del desplazamiento de Stokes de la molécula Cumarina-152 cuando se emplea el funcional CAM-B3LYP y la aproximación SS-PCM para el cálculo de la energía de emisión, a partir de la optimización de esta molécula en el estado S_1 con la aproximación CAM-B3LYP/LR-PCM. En cambio obtiene valores del desplazamiento de Stokes cercanos a los experimentales cuando se calcula la energía de emisión CAM-B3LYP/SS-PCM a partir de las estructuras optimizadas a nivel B3LYP/LR-PCM. El autor lo atribuye a que la incorrecta energía de solvatación dada por la aproximación LR-PCM, podría dar lugar a un resultado poco fiable para las estructuras de ICT en disolventes polares. En cambio, si se emplea la combinación B3LYP/LR-PCM para la optimización del estado excitado se produce un efecto de cancelación de errores debido a que se contrarresta la estabilización del estado ICT por el empleo del funcional B3LYP con la desestabilización que se produce del estado ICT por el empleo de la aproximación LR-PCM.

Como se ha anunciado antes, en nuestro caso, al estudiar la molécula DMAP en acetonitrilo empleando la combinación CAM-B3LYP/SS-PCM para la predicción de la energía de emisión ICT partiendo de la estructura optimizada a nivel CAM-B3LYP/LR-PCM, se obtiene un valor de energía muy bajo respecto al experimental (871 y 439 nm, respectivamente). Sin embargo, cuando el cálculo de

la energía de emisión se lleva a cabo empleando la combinación CAM-B3LYP/LR-PCM, el resultado se acerca más al experimental (419 y 439 nm, respectivamente).

Como comentábamos al inicio de la discusión de los cálculos TD-DFT, el funcional CAM-B3LYP ofrece, en general, mejores resultados que B3LYP para el cálculo de la energía de estructuras del estado excitado de transferencia de carga (tabla 3.3). En cambio en nuestro caso parece que el modelo SS-PCM sobreestima en gran medida la interacción soluto-disolvente estabilizando mucho el estado ICT, posiblemente debido a la alta polaridad de la molécula DMAP en este estado, lo que lleva al desplazamiento de la banda de emisión calculada hacia el rojo en comparación con el dato experimental. Por lo tanto, empleando una representación peor de la interacción soluto-disolvente con la aproximación LR-PCM, obtenemos energías de emisión más próximas a las experimentales. No olvidemos que esta aproximación calcula el efecto del disolvente sobre la distribución de cargas del estado fundamental manteniendo el funcional CAM-B3LYP. En efecto, el hecho de que la emisión calculada ICT en un disolvente menos polar como el tolueno empleando la combinación CAM-B3LYP/SS-PCM este desplazada hacia el rojo pero en mucho menor medida (520 nm en tolueno y 871 nm en acetonitrilo) apoya la idea de que la aproximación SS-PCM conduce a una sobre-estimación de la interacción altamente polar soluto (estado ICT)-disolvente.

Es razonable pensar que la posibilidad futura de incluir gradientes analíticos para poder llevar a cabo optimizaciones de geometrías empleando la combinación CAM-B3LYP/SS-PCM podrá evitar esta sobre-estimación de la energía de emisión en la transferencia de carga ICT en disolventes altamente polares como el acetonitrilo.

3.2.3. Cálculos teóricos MS-CASPT2//SA-CASSCF.

Como ya se adelantaba en la introducción de este capítulo, con el fin de validar los resultados obtenidos con el método DFT/TD-DFT, se llevaron a cabo una serie de cálculos de la molécula DMAP empleando la metodología MS-CASPT2//SA-CASSCF. (Véanse Detalles Computacionales página 471).

El método CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*: Espacio Activo Completo en un Campo Autoconsistente) es un caso particular de método multiconfiguracional de campo autoconsistente (MCSCF *MultiConfigurational Self-Consistent-Field*). SA-CASSCF (*State-Averaged CASSCF*). Uno de los inconvenientes del método CASSCF es que no incluye la correlación dinámica, debida al movimiento de los electrones. Si queremos obtener resultados precisos y cuantitativos a nivel energético necesitamos emplear un método de cálculo que incluya la correlación dinámica. En esta Memoria se emplea el método CASSPT2 (*Complete Active Space Second-order Perturbation Theory*: Teoría de Espacio Activo Completo de Perturbaciones de Segundo-orden). MS-CASPT2 (*Multi-State CASPT2*).

En los siguientes subapartados se detallan los resultados de los cálculos obtenidos con la combinación de estas dos metodologías. Los cálculos CASSCF que se presentan en este trabajo se llevaron a cabo empleando el paquete de programas Gaussian09,^[36] y para los cálculos CASPT2, se empleó MOLCAS 6.4.^[45] Como la luminiscencia dual de la DMAP es un fenómeno que se observa en disolución, todos los cálculos se han realizado en presencia de disolvente y el efecto de éste se ha considerado a través del modelo PCM^[46] empleando acetonitrilo o tolueno como disolventes. Se empleó el conjunto de bases 6-31G* para la optimización de las geometrías. Para el cálculo de las transiciones verticales (tanto de absorción como de emisión) se empleó el conjunto de bases ANO-L-VDZP.^[47] Así, los distintos estudios teóricos que se han llevado a cabo han sido:

- Elección del espacio activo.
- Análisis de los espectros ultravioleta teóricos.
- Análisis de las estructuras optimizadas en la superficie del estado excitado (S_1) de la molécula DMAP en tolueno.

- Análisis de las estructuras optimizadas en la superficie del estado excitado (S_1) de la molécula DMAP en acetonitrilo.
- Estimación de las emisiones desde LE e ICT.

3.2.3.1. Elección del espacio activo.

En primer lugar, para emplear este método de cálculo es necesario elegir el espacio activo, es decir los electrones y orbitales activos. Resulta crucial que el espacio activo sea el adecuado para la molécula y el fenómeno que se quiere estudiar para obtener resultados fiables. Pero no hay una manera sistemática de elegirlo, debemos echar mano de la intuición química. Así, se escogen aquellos orbitales en los que la ocupancia está entre cero y dos electrones y que pueden tener importancia en el estudio concreto que se lleva a cabo. La nomenclatura que se emplea para definir el espacio activo es (n,m) donde n corresponde al número de electrones activos y m al número de orbitales activos. El espacio activo que hemos seleccionado para el estudio de 4-(dimetilamino)piridina comprende los tres orbitales π y los tres π^* del anillo aromático de la piridina junto con los dos pares solitarios de los átomos de nitrógeno. Por lo tanto tenemos un espacio activo de 10 electrones en 8 orbitales, CASSCF(10,8).

3.2.3.2. Análisis de los espectros ultravioleta teóricos.

Así, posteriormente se calcularon los espectros de absorción de DMAP hasta el estado S_4 en fase gas, tolueno y acetonitrilo. En fase gas, la absorción a los dos estados excitados singlete de menor energía aparecen a 241 y 234 nm y con fuerzas de oscilador de 0.009 y 0.013, respectivamente. Para el cálculo de éstas, los momentos de transición se calcularon a nivel CASSCF mientras que las energías de excitación incluyen la correlación dinámica con el método CASPT2. La transición al primer estado excitado singlete $S_0 \rightarrow S_1$ muestra principalmente un carácter $\pi \rightarrow \pi^*$, localizándose la excitación en el anillo de piridina. Sin embargo, $S_0 \rightarrow S_2$ muestra una mezcla de transiciones $n \rightarrow \pi^*$ desde los dos átomos de nitrógeno. La excitación a S_4 tiene un carácter $\pi \rightarrow \pi^*$ con una gran fuerza del oscilador ($f = 0,4$), pero la energía es demasiado alta para ser significativa (189 nm). Como se comentaba anteriormente, son más relevantes los resultados

obtenidos incluyendo disolvente, debido a los cambios que produce en las propiedades ópticas de DMAP la diferente polaridad del medio. Así, en ambos disolventes (tolueno y acetonitrilo), las transiciones $S_0 \rightarrow S_1$ y $S_0 \rightarrow S_2$ poseen alguna característica común. Para ambos disolventes, la excitación $S_0 \rightarrow S_1$ muestra un carácter $n \rightarrow \pi^*$ y la transición se produce desde el par solitario del N del grupo NMe_2 al anillo piridina, con un valor de fuerza del oscilador relativamente pequeño ($f = 0.06$, 295 nm para tolueno, $f = 0.013$, 263 nm para acetonitrilo). Para $S_0 \rightarrow S_2$ observamos una mezcla de carácter $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$, en donde se involucra el N de la piridina. Las bandas correspondientes con esta transición son más fuertes en ambos disolventes ($f = 0.25$, 272 nm en tolueno y $f = 0.47$, 230 nm en acetonitrilo). Estos resultados están cualitativamente de acuerdo con las excitaciones electrónicas calculadas a nivel TD-DFT y con los máximos de las bandas de absorción obtenidas experimentalmente (tabla 3.3). Con el fin de comprobar el efecto que tiene la superficie media de las teselas, pequeños trozos en los que se divide la superficie soluto-disolvente, en los cálculos realizados empleando la aproximación PCM, se calcularon de nuevo los espectros de absorción en ambos disolventes con valores que van desde 0.2 \AA^2 a 1.0 \AA^2 . Se han encontrado diferencias muy pequeñas (menos de 1 kcal/mol para las energías y menos del 1% para los valores de fuerza del oscilador). Por lo tanto, se empleó un valor estándar de 0.4 \AA^2 .

3.2.3.3. Análisis de las estructuras optimizadas en la superficie del estado excitado (S_1) de la molécula DMAP en tolueno.

A continuación, se calcularon a nivel CASSCF las estructuras optimizadas a lo largo de las superficies de energía potencial para los estados excitados a partir de la región de Franck-Condon en S_2 , debido a su mayor valor de fuerza del oscilador. Se comenzó analizando los resultados obtenidos empleando tolueno como disolvente figura 3.18.

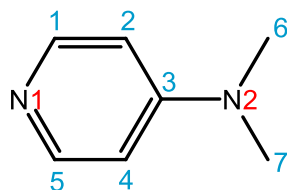


Figura 3.17. Numeración de los átomos de carbono (azul) y de nitrógeno (rojo) de DMAP.

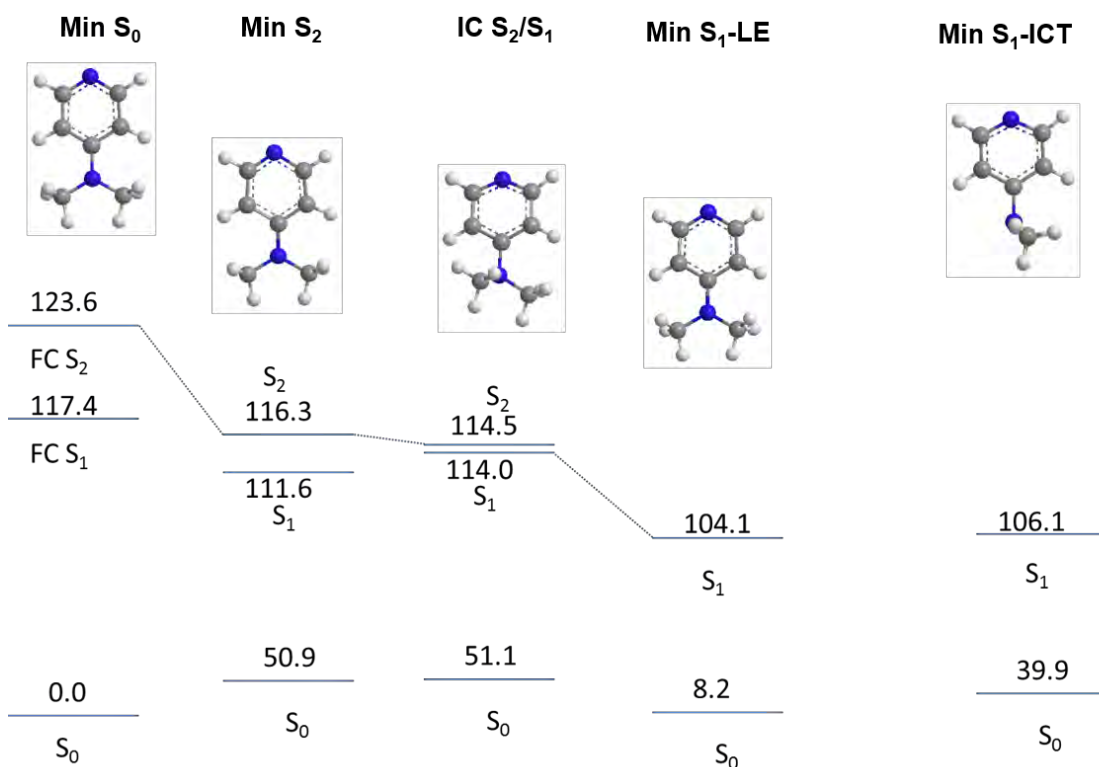


Figura 3.18. Estructuras optimizadas de la molécula DMAP en tolueno y sus energías en kcal/mol obtenidas mediante cálculos CASSCF/CASPT2.

Como se puede observar, después de la absorción de luz y la población del estado S_2 , se produce la relajación a lo largo de la superficie de energía potencial (PES) hasta llegar a un mínimo de estructura plana en S_2 , (**Min S_2**). En esta región, S_2 y S_1 muestran una energía similar, por lo que podrían converger, lo que se conoce como intersección cónica (IC). Con el software que empleamos no es posible calcular las intersecciones cónicas con el método CASSCF y la aproximación PCM. Los puntos de IC se aproximan como optimizaciones de estado promedio en S_1 .

La geometría de la IC S_2/S_1 tiene un ángulo de torsión del anillo piridina respecto al grupo NMe_2 (τ) de 30° . Una vez que se alcanza la IC, la relajación a lo largo de la PES de S_1 conduce a un mínimo plano, (**Min S_1 -LE**). Si se compara esta estructura con la del estado fundamental el cambio más importante que se observa es la expansión del anillo aromático de la piridina debido al aumento de las distancias C1-C2 (de 1.39 Å en el mínimo del estado fundamental a 1.44 Å) C2-C3 (de 1.41 a 1.44 Å) y C5-N1 (de 1.33 Å a 1.36 Å). Sin embargo, tanto el ángulo de torsión τ , que representa la coplanaridad entre el anillo piridina y el grupo dimetilamino como los ángulos ω y θ que representan la piramidalización de los átomos de N2 y C3 respectivamente son similares a los observados en el estado fundamental, esto es, prácticamente cero ($\tau = 0.1$; $\omega = 0.1$ y $\theta = 0.0$) (tablas 3.4 y 3.5). Por lo tanto este estado excitado plano puede ser considerado como un estado localmente excitado en donde el anillo de la piridina es la parte más distorsionada de la molécula tras la excitación electrónica (LE). La desactivación radiativa de esta estructura daría lugar a una emisión a 299 nm.

	Estado S_0			Estado S_1 -LE			Estado S_1 -ICT		
	τ^a	θ^b	ω^c	τ^d	θ	ω	τ^a	θ	ω
Rayos X	6.8	0.4	6.3	-	-	-	-	-	-
TD-DFT Gas	10.4	0.2	13.0	14.8	0.2	16.9	89.9	38.3	0.1
TD-DFT Tolueno	7.7	0.1	9.7	9.9	0.3	11.5	89.5	36.3	1.6
TD-DFT CH_3CN	3.9	0.0	5.0	8.1	0.1	0.0	89.9	33.4	0.0
CASSCF Gas	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	89.8	0.1	47.3
CASSCF Tolueno	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	84.0	5.6	47.8
CASSCF CH_3CN	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	77.0	0.6	33.9

Tabla 3.4. Ángulos ($^\circ$) experimentales y teóricos (DFT/TD-DFT y CASSCF) para DMAP en el estado fundamental (S_0) y en los estados excitados LE e ICT. ^aÁngulo ($^\circ$) entre C1-N1-C5 y C6-N2-C7. ^bÁngulo ($^\circ$) entre C2-C3-C4 y C6-N2-C7.

	Estado S ₀					Estado S ₁ -LE					Estado S ₁ -ICT								
	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C5-N1	N1-C1	C3-N2	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-N1	N1-C1	C3-N2	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-N1	N1-C1
Rayos X	1.38	1.40	1.40	1.34	1.33	1.37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TD-DFT Gas	1.38	1.40	1.40	1.38	1.38	1.37	1.45	1.41	1.29	1.29	1.37	1.45	1.45	1.37	1.45	1.45	1.37	1.35	1.42
TD-DFT Tolueno	1.38	1.41	1.41	1.33	1.33	1.36	1.39	1.44	1.36	1.36	1.36	1.45	1.45	1.37	1.45	1.45	1.37	1.35	1.41
TD-DFT CH ₃ CN	1.38	1.41	1.41	1.33	1.33	1.36	1.39	1.45	1.37	1.37	1.36	1.45	1.45	1.36	1.45	1.45	1.36	1.36	1.40
CASSCF Gas	1.39	1.41	1.41	1.33	1.33	1.38	1.44	1.44	1.36	1.36	1.38	1.44	1.44	1.37	1.45	1.43	1.37	1.38	1.42
CASSCF Tolueno	1.39	1.41	1.41	1.33	1.33	1.37	1.44	1.44	1.36	1.36	1.37	1.44	1.44	1.37	1.46	1.44	1.37	1.38	1.43
CASSCF CH ₃ CN	1.39	1.41	1.41	1.34	1.34	1.37	1.44	1.44	1.36	1.36	1.37	1.44	1.44	1.43	1.44	1.44	1.43	1.37	1.40

Tabla 3.5. Distancias (Å) experimentales y teóricas (DFT/TD-DFT y CASSCF) de DMAP en el estado fundamental (S₀) y en los estados excitados LE e ICT.

A continuación se exploraron la presencia de diferentes mínimos escaneando el ángulo τ . Así, hemos sido capaces de encontrar otro mínimo en S_1 , (**Min S₁-ICT**), este mínimo se caracteriza por una torsión de $\tau = 84.0^\circ$, junto con la piramidalización de N2 ($\omega = 47.8^\circ$) y en pequeña medida de C3 ($\theta = 5.6^\circ$). También se observa una disposición quinoïdal de manera similar a la encontrada en los cálculos TD-DFT (acortamiento del enlace C1-C2 y alargamiento de los enlaces C2-C3 y C5-N1). En este caso, la emisión desde este estado daría lugar a una banda con su máximo a 433 nm. Sin embargo, la energía de este mínimo es 2 kcal/mol mayor que la energía del **Min S₁-LE**. Además, la población del **Min S₁-LE** desde la IC sería inmediata, sin embargo, tendría que ser superado un estado de transición para poblar el **Min S₁-ICT**. Por lo tanto, la emisión de baja energía desde el **Min S₁-ICT** en tolueno está impedida, siendo claramente más improbable que la emisión de alta energía desde el **Min S₁-LE**. Estos resultados coinciden con los datos experimentales en los que en tolueno se observa únicamente la banda de alta energía (330 nm).

3.2.3.4. Análisis de las estructuras optimizadas en la superficie del estado excitado (S₁) de la molécula DMAP en acetonitrilo.

El siguiente paso fue el cálculo de las estructuras optimizadas empleando acetonitrilo como disolvente figura 3.19.

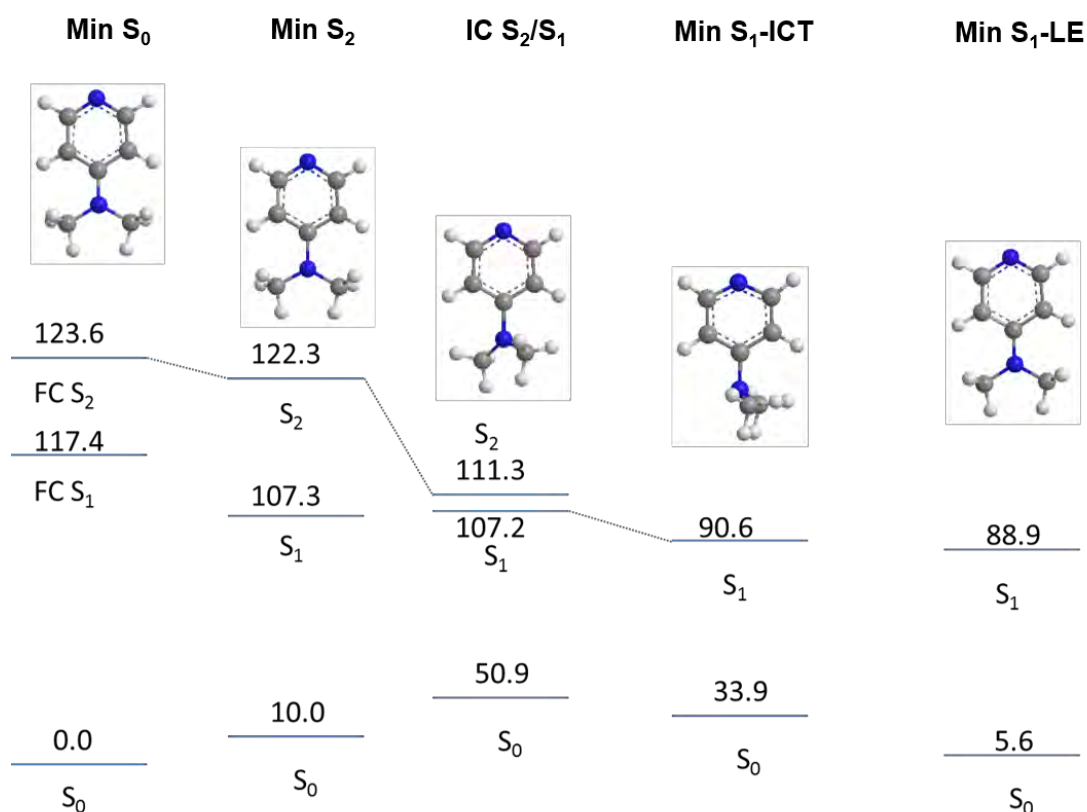


Figura 3.19. Estructuras optimizadas de la molécula DMAP en acetonitrilo y sus energías en kcal/mol obtenidas mediante cálculos CASSCF/CASPT2.

En acetonitrilo al igual que sucedía en tolueno, la absorción de luz produce la población del estado S₂ y la relajación a lo largo de la PES de S₂ da lugar a un mínimo de estructura plana, (**Min S₂**). Pero a diferencia de lo que ocurría en el disolvente poco polar, en este caso la PES de S₁ es 15 kcal/mol más baja en energía. Por lo tanto, se requiere una mayor distorsión de la geometría para alcanzar la intersección cónica (IC). El cruce entre las superficies **IC S₂/S₁** tiene lugar cuando $\tau = 48^\circ$. Curiosamente, y al contrario de lo que sucedía en tolueno, la rotación del grupo dimetilamino respecto a la piridina continúa en S₁ y el mínimo que se encuentra después de la relajación desde la IC, (**Min S₁-ICT**), dispone de una geometría completamente girada ($\tau = 77.0^\circ$), junto a esta distorsión también se observa la piramidalización de N₂ ($\omega = 33.9^\circ$) y la expansión del anillo piridina, alargándose las distancias C1-C2 (de 1.39 Å a 1.43 Å), C2-C3 (de 1.41 Å a 1.44 Å) y C5-N1 (de 1.34 Å a 1.37 Å) (tablas 3.4 y 3.5 y figura 3.20). La desactivación radiativa desde este mínimo da lugar a una emisión a 506 nm. Se exploró la presencia de diferentes mínimos a distintos ángulos τ y se encontró otro mínimo

en S_1 , (**Min S₁-LE**). En este caso, la molécula DMAP muestra una disposición plana ($\tau = 0.0^\circ$) y sin piramidalización de los átomos C3 ni N2. Este mínimo es ligeramente más estable que el **Min S₁-ICT** y la desactivación desde él daría lugar a una emisión a 344 nm. Estos resultados están de acuerdo de manera cualitativa con los datos experimentales, donde se observan dos emisiones (336nm y 439nm).

El mínimo torsionado, (**Min S₁-ICT**), aunque más alto en energía debería ser más fácil de poblar, ya que se alcanza directamente desde el camino de relajación de la región de Franck-Condon. El mínimo plano, (**Min S₁-LE**), aunque más estable se alcanzaría después de superar un estado de transición. Ambas emisiones son posibles, pero parece plausible pensar que sea más probable la que ocurre desde el **Min S₁-ICT**.

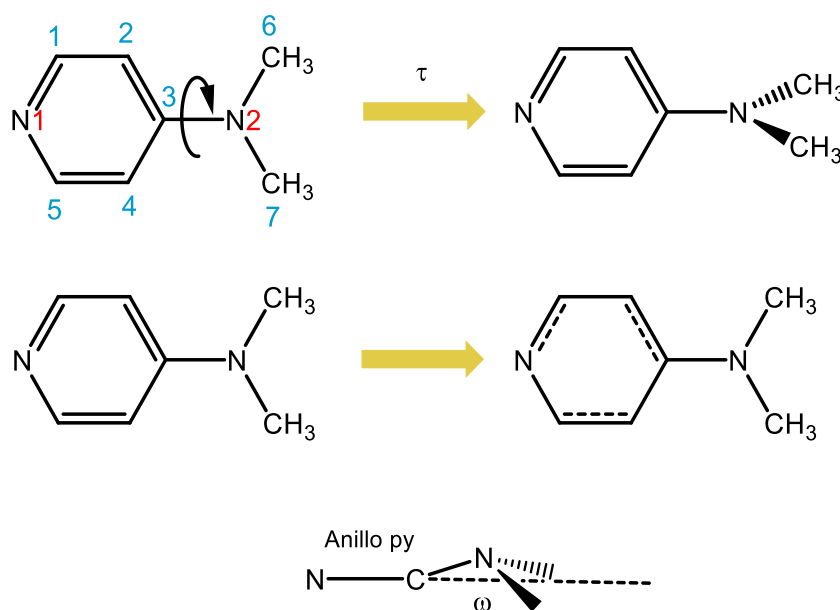


Figura 3.20. Distorsiones estructurales del estado ICT.

3.2.3.5. Estimación de las emisiones desde LE e ICT.

Como ya se adelantaba al principio de este apartado el último tipo de cálculos que se han llevado a cabo han sido aquellos que nos permiten mejorar de manera cualitativa la predicción del valor teórico de la emisión. Para ello se han recalculado las emisiones mediante cálculos puntuales de energía a nivel CASPT2

a partir de las geometrías optimizadas con CASSCF, variando el conjunto de bases y el número de estados excitados calculados y empleando como punto de referencia la emisión observada experimentalmente. Los mejores resultados se obtuvieron teniendo en cuenta cuatro estados y empleando el conjunto de bases ANO-L-VDZP. Este conjunto fue diseñado para dar una descripción equilibrada de los átomos en el estado fundamental y en los estados excitados. La reoptimización de los mínimos empleando estos últimos dio como resultados los que se muestran en la tabla 3.6.

	λ_{abs} [nm] (ϵ [mol ⁻¹ Lcm ⁻¹]/ f)	$\lambda_{\text{em-LE}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em-ICT}}$ [nm]
Exp. tolueno	285 (ϵ =1938)	330	-
TD-DFT/CAM-B3LYP tolueno LR	244 (f=0.040) 224 (f=0.385)	344	416
TD-DFT/CAM-B3LYP tolueno SS	251 (f=0.029) 225 (f=0.286)	349	520
TD-DFT/B3LYP tolueno LR	262 (f=0.039) 235 (f=0.369)	298	480
CASPT2 tolueno	295 (f=0.060) 274 (f=0.250)	309	336
Exp. CH ₃ CN	257 (ϵ =13329)	336	439
TD-DFT/CAM-B3LYP CH ₃ CN LR	247 (f=0.038) 226 (f=0.386)	328	419
TD-DFT/CAM-B3LYP CH ₃ CN SS	257 (f=0.029) 231 (f=0.308)	347	871
TD-DFT/B3LYP CH ₃ CN LR	266 (f=0.034) 238 (f=0.360)	306	480
CASPT2 CH ₃ CN	265 (f=0.013) 239 (f=0.470)	312	379

Tabla 3.6. Energías experimentales y teóricas (TD-DFT y CASPT2^a) de excitación y emisión en tolueno y acetonitrilo empleando los modelos PCM. ^aCASPT2 (10,8) estructuras optimizadas con el conjunto de bases ANO-L-VDZP.

3.2.4. Comparación de los cálculos MS-CASPT2//SA-CASSCF vs TD-DFT.

Los resultados que se han presentado hasta el momento en este capítulo constituyen una detallada descripción experimental y teórica de la luminiscencia dual de la molécula DMAP en disolventes de distinta polaridad empleando para ello dos metodologías de cálculo diferentes, la aproximación de respuesta lineal DFT/TD-DFT y las aproximaciones de estado específico CASPT2//SA-CASSCF. Los resultados demuestran que la inclusión de los efectos del disolvente mediante modelos PCM es una condición necesaria para la obtención de resultados fiables.

Como se ha mencionado anteriormente, las aproximaciones de estado específico se basan en el cálculo explícito de la función de onda del estado excitado, lo que hace que ésta sea una metodología precisa, pero tiene el inconveniente de un mayor tiempo de cálculo. Al contrario, las propiedades de los estados excitados calculados mediante una aproximación de respuesta lineal como es TD-DFT ha sido descrito como un método preciso y computacionalmente asequible para diferentes moléculas en fase gas y en disolución empleando los modelos PCM.^[25,31] En este punto, el empleo de dos tipos diferentes de modelos de inclusión del disolvente, tales como, LR-PCM y SS-PCM, permite la corrección de la interacción soluto-disolvente a nivel TD-DFT. El objetivo final del presente estudio sería la validación del empleo de los cálculos TD-DFT junto con los modelos PCM para la inclusión de disolvente, para el estudio de los fenómenos de luminiscencia dual en sistemas moleculares más grandes incluyendo, incluso, centros metálicos, cálculos que no podrían ser abordables mediante la metodología CASSCF.

Si comparamos las estructuras optimizadas de DMAP a nivel TD-DFT/LR-PCM con las de CASSCF/PCM observamos parámetros estructurales similares en el estado fundamental tanto en presencia de tolueno como de acetonitrilo. Por lo que se refiere a las estructuras en los estados excitados LE y ICT los parámetros estructurales obtenidos con TD-DFT están de acuerdo en la disposición principal de la molécula con los obtenidos con CASSCF, en el estado excitado localizado LE, plana y en el estado de transferencia de carga ICT, girada.

Como se ha mencionado anteriormente, aunque la principal distorsión del estado ICT es la torsión de 90° entre los planos del anillo de piridina y el del grupo dimetilamino, este estado se describe mejor teniendo en cuenta las distorsiones secundarias. En este sentido, aunque estas distorsiones secundarias no son las mismas para ambos niveles de teoría, son cualitativamente comparables sus localizaciones dentro de la molécula DMAP, así como los cambios estructurales. Mientras que las distorsiones secundarias del estado ICT a nivel TD-DFT/LR-PCM consisten en una quinodización del anillo de piridina junto con una piramidalización del átomo C3, a nivel CASSCF se muestra una expansión del anillo piridina junto con una piramidalización del N2. Por lo tanto, las distorsiones estructurales secundarias de DMAP en el estado ICT podrían ser consideradas como una distorsión del anillo aromático y una piramidalización del átomo de carbono o del átomo de nitrógeno, respectivamente.

La predicción teórica de las energías de excitación y emisión empleando ambos niveles de teoría es, en general, buena. Así, por ejemplo, las energías de excitación calculadas con el nivel de cálculo TD-DFT/LR-PCM y TD-DFT/SS-PCM son ligeramente superiores en energía a las observadas experimentalmente en tolueno y muy cercanas a las observadas en acetonitrilo. El método de cálculo CASPT2 da lugar a predicciones de energías de excitación ligeramente inferiores a las experimentales para ambos disolventes. Por su parte, la predicción teórica de la emisión LE es también muy buena en todos los niveles de cálculo, con ligeras variaciones respecto a los resultados experimentales. En el caso de la emisión ICT en acetonitrilo, CASPT2 predice un valor energético acorde con el experimental, aunque algo más energético (CASPT2 379nm, experimental 439nm). En el caso de la predicción TD-DFT se observa una fuerte dependencia en función del modelo PCM empleado. Cuando se emplea el modelo LR-PCM, la emisión ICT aparece a 419 nm valor muy próximo al experimental, 439 nm, mientras que el empleo de la aproximación SS-PCM da lugar a un gran desplazamiento de la banda ICT hacia el rojo, 871 nm. Aunque no se observa una emisión experimental ICT en tolueno, los valores que se predicen teóricamente con los modelos LR y SS-PCM tienen una tendencia similar. Probablemente el desplazamiento hacia el rojo de la banda ICT sea debido al hecho de que la corrección SS-PCM se aplica a una estructura

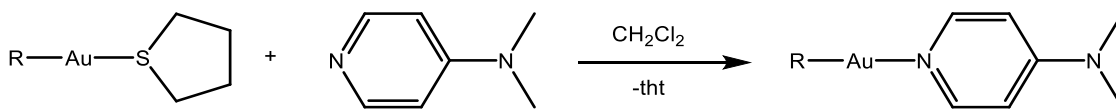
optimizada con la aproximación LR-PCM, lo que conduce a una sobre-valoración de la energía de interacción soluto-disolvente al hacer la corrección SS.

Por lo tanto, mientras que CASSCF permite tanto la optimización de los mínimos del estado excitado LE e ICT, la comparación energética entre ambos estados y la predicción de las energías de emisión, TD-DFT permite la optimización de ambos mínimos del estado excitado y la predicción cualitativa de la energía de emisión ICT cuando se emplea la aproximación LR-PCM preferiblemente sobre la SS-PCM.

3.3. Síntesis y estudio de la fluorescencia de [AuR(DMAP)] (R = C₆F₅, 3,5-C₆Cl₂F₃, C₆Cl₅) y [Au(DMAP)₂]ClO₄.

3.3.1. Síntesis y caracterización de los derivados [AuR(DMAP)] (R = C₆F₅ (**23**), 3,5-C₆Cl₂F₃ (**24**), C₆Cl₅ (**25**)) y [Au(DMAP)₂]ClO₄ (**26**).

Los complejos [Au(C₆F₅)(DMAP)] (**23**), [Au(3,5-C₆Cl₂F₃)(DMAP)] (**24**), y [Au(C₆Cl₅)(DMAP)] (**25**) fueron preparados por reacción del precursor de oro correspondiente [AuR(tht)] (R= C₆F₅, 3,5-C₆Cl₂F₃ y C₆Cl₅,^[48-50], tht = tetrahidrotiofeno) con cantidades equimoleculares de 4-(dimetilamino)piridina empleando diclorometano como disolvente. La reacción se produce por el desplazamiento del ligando lábil tetrahidrotiofeno por el ligando 4-(dimetilamino)piridina (ecuación 3.1).



R = C₆F₅ (**23**), 3,5-C₆Cl₂F₃ (**24**), C₆Cl₅ (**25**)

Ecuación 3.1. Síntesis de los derivados [AuR(DMAP)] (R = C₆F₅ (**23**), 3,5-C₆Cl₂F₃ (**24**), C₆Cl₅ (**25**)).

Todos los complejos se aislaron como sólidos blancos, estables al aire, tras evaporar el disolvente a pequeño volumen y adicionar *n*-hexano. Los compuestos son solubles en tolueno, cloroformo, diclorometano, tetrahidrofurano, acetonitrilo y dimetilsulfóxido, e insolubles en *n*-hexano. Sus datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con las estequiometrías propuestas. Así, los espectros de infrarrojo de los compuestos **23-25** muestran, entre otras, las absorciones correspondientes a las unidades Au-C₆F₅, Au-3,5-C₆Cl₂F₃, y Au-C₆Cl₅^[51] a 1500 (m), 953 (m), 804 (m) cm⁻¹ (**23**), 1591 (d), 1544 (m), 1051 (m), 776 (m) cm⁻¹ (**24**), y 845 (d), 630 (d) cm⁻¹ (**25**), respectivamente. En los tres complejos se observa la absorción debida a la vibración de tensión ν(C=N)^[52] del ligando 4-(dimetilamino)piridina a 1619 (m) cm⁻¹.

En los espectros de RMN de ^1H , en cloroformo deuterado, se observan que las señales asignadas al ligando DMAP aparecen desplazadas con respecto al ligando libre, lo que indica la coordinación del mismo al centro metálico de oro. Por otra parte para los compuestos **23** y **24** se ha registrado el espectro de RMN de ^{19}F y las señales asignadas a los grupos perhalofenilo también se desplazan respecto al correspondiente precursor de oro (tabla 3.7).

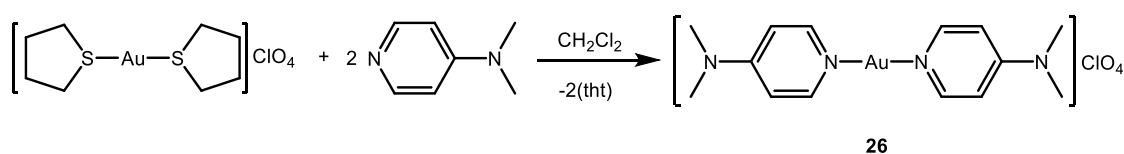
Compuesto	^1H RMN δ / ppm	^{19}F RMN δ / ppm
DMAP	8.20 (m, 2H, H _{2,6})	-
	6.46 (m, 2H, H _{3,5})	
	2.98 (s, 6H, 2CH ₃)	
[Au(C ₆ F ₅)(DMAP)] (23)	8.11 (m, 2H, H _{2,6})	-116.38 (m, 2F, F _o)
	6.56 (m, 2H, H _{3,5})	-160.09 (t, 1F, F _p , $^3J_{F_p-F_m} = 20.2\text{Hz}$)
	3.11 (s, 6H, 2CH ₃)	-163.28(m, 2F, F _m)
[Au(C ₆ F ₅)tht]	-	-116.42 (m, 2F, F _o)
	-	-158.62 (t, 1F, F _p , $^3J_{F_p-F_m} = 19.9\text{Hz}$)
	-	-162.54(m, 2F, F _m)
[Au(3,5-C ₆ Cl ₂ F ₃)(DMAP)] (24)	8.09 (m, 2H, H _{2,6})	-89.68 (s, 1F, F _o) -118.01 (s, 1F, F _p)
	6.55 (m, 2H, H _{3,5})	
	3.10 (s, 6H, 2CH ₃)	
[Au(3,5-C ₆ Cl ₂ F ₃)tht]	-	-90.06 (s, 1F, F _o)
	-	-116.41 (s, 1F, F _p)
[Au(C ₆ Cl ₅)(DMAP)] (25)	8.11 (m, 2H, H _{2,6})	-
	6.54 (m, 2H, H _{3,5})	
	3.10 (s, 6H, 2CH ₃)	
[Au(DMAP) ₂]ClO ₄ (26)	8.14 (m, 2H, H _{2,6})	-
	6.64 (m, 2H, H _{3,5})	
	3.13 (s, 6H, 2CH ₃)	

Tabla 3.7. Datos de RMN de los complejos **23-26** en CDCl₃.

En los espectros de masas MALDI(+) de los compuestos **23-25** no se observan los picos moleculares correspondientes a estos complejos, sin embargo, se presentan las señales correspondientes a la unidad [Au(DMAP)₂]⁺ a $m/z = 441$ (85% (**23**), 100% (**24**), 34% (**25**)) y en los espectros MALDI(-) las señales

atribuidas a las unidades $[\text{AuR}_2]^-$ a $m/z = 531$ (100% (**23**)), 597 (100% (**24**)) y 695 (6% (**25**)), y las señales debido a $[\text{AuRCl}]^-$ a $m/z = 399$ (6% (**23**)), 431 (49% (**24**)) y 481 (100% (**25**)), respectivamente. Estos resultados indican que los compuestos neutros se transforman en fragmentos catiónicos o aniónicos más estables según la técnica empleada.

Por otra parte, el compuesto $[\text{Au}(\text{DMAP})_2]\text{ClO}_4$ (**26**) se sintetizó mediante la reacción entre el precursor de oro $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$ ^[53] (tht = tetrahidrotiofeno) y el ligando 4-(dimetilamino)piridina, en proporción 1:2, en diclorometano. La reacción se produce, de nuevo, por el desplazamiento de los ligandos tetrahidrotiofeno y la coordinación del ligando 4-(dimetilamino)piridina (ecuación 3.2).



Ecuación 3.2. Síntesis del complejo $[\text{Au}(\text{DMAP})_2]\text{ClO}_4$ (**26**).

La evaporación del disolvente a pequeño volumen, seguida de la adición de éter dietílico, dio lugar a la precipitación del complejo **26** como un sólido blanco, estable al aire y a la humedad y soluble en acetonitrilo, cloroformo y dimetilformamida e insoluble en dietil éter. En su espectro IR se observan las bandas correspondientes al grupo perclorato^[54] a 1083 (f) y 621 (m) cm^{-1} y la absorción correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ del ligando 4-(dimetilamino)piridina que aparece a 1625 (f) cm^{-1} . En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **26** en cloroformo deuterado se observa que las señales asignadas a DMAP aparecen desplazadas respecto al ligando libre, lo que demuestra la coordinación del ligando al centro de oro (tabla 3.7). Finalmente, el espectro MALDI(+) presenta a $m/z = 441$ (100%) la señal correspondiente al catión del complejo **26**, $[\text{Au}(\text{DMAP})_2]^+$.

3.3.2. Estructuras cristalinas de los derivados [AuR(DMAP)] (R = C₆F₅ (**23**), 3,5-C₆Cl₂F₃ (**24**), C₆Cl₅ (**25**)).

Se obtuvieron monocristales de los compuesto [AuR(DMAP)] (R = C₆F₅ (**23**), 3,5-C₆Cl₂F₃ (**24**), C₆Cl₅ (**25**)) por difusión lenta de *n*-hexano en una disolución del complejo correspondiente en diclorometano. Éstos han sido empleados para la determinación estructural de estos compuestos mediante difracción de rayos X de monocristal.

Las tres estructuras son similares (figura 3.21). Todas ellas contienen moléculas discretas del tipo [AuR(DMAP)], en las que el entorno de coordinación del centro de oro es prácticamente lineal y los anillos perhalofenilo y piridina se colocan prácticamente en posición perpendicular entre sí (85.25(11)° en **23**, 80.20(15)° en **24** y 83.13(44)° en **25**). Esta disposición difiere de las observadas en los complejos del tipo [Au(C₆X₅)L] (L = ligandos piridina sustituidos),^[34,55–59] en las que se observan disposiciones casi coplanares de los anillos. Sólo en el caso del compuesto [Au(C₆F₅)(3-CH₃-py)] se encuentra una disposición similar a la descrita para los complejos **23-25**, con un ángulo de 80.59(9)°.^[55] Por otro lado, el anillo piridina y el grupo dimetilamino se encuentran casi coplanares, con ángulos entre sí de 4.98(23)° para el complejo **23**, 8.26(25)° para el **24** y 3.34(93)° para el **25**.

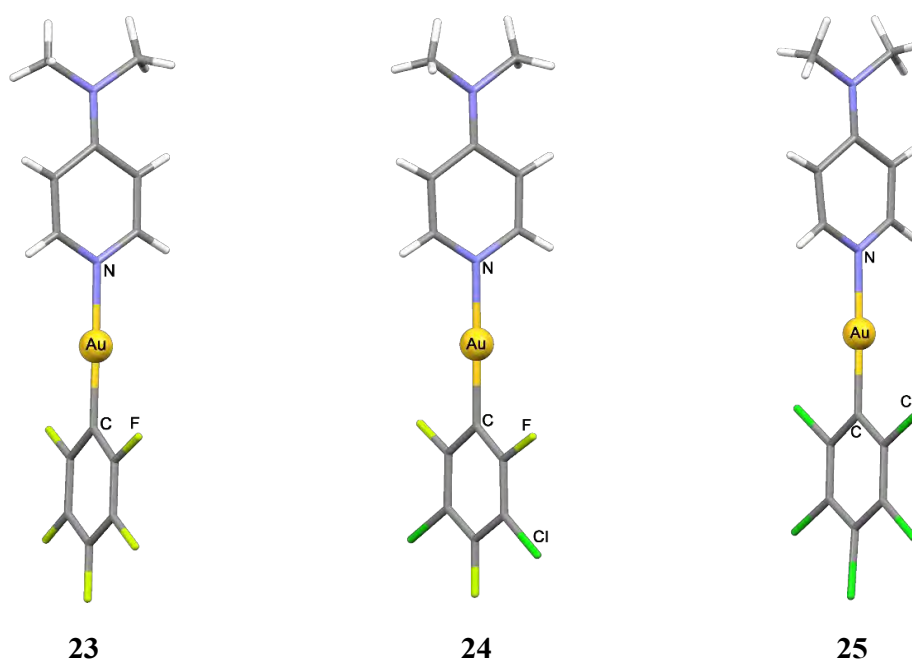


Figura 3.21. Estructuras cristalinas de los complejos [AuR(DMAP)] (R = C₆F₅ (**23**), 3,5-C₆Cl₂F₃ (**24**), C₆Cl₅ (**25**)).

Las distancias Au-C (2.007(5) Å en **(23)**, 2.012(6) Å en **(24)** y 2.0023(15) Å en **(25)**) son del mismo orden que las encontradas en otros sistemas similares, que oscilan entre 1.988(4) Å en el complejo [Au(C₆F₅)(FcCH₂NHpyMe)]^[56] a 2.031(8) Å en el derivado [Au(C₆Cl₅)(4-CNpy)].^[34] Las distancias del enlace Au-N de 2.062(4) Å en **(23)**, 2.055(6) Å en **(24)** y 2.091(13) Å en **(25)** son también comparables con las descritas para otros compuestos de oro(I) como 2.062(6) Å en [(μ-biisoq){Au(C₆F₅)₂}₂] (biisoq = 1,10-biisoquinolina)^[57] o 2.124(15) Å en [Au(C₆F₅)(Fcpy)],^[58] lo que indica que la modificación de los halógenos del grupo arilo no afecta de manera significativa (tabla 3.8).

	23	24	25
Au-C	2.006(4)	2.012(6)	2.023(15)
Au-N	2.062(4)	2.055(6)	2.091(13)
N-Au-C	179.1(2)	179.3(2)	178.2(6)
Ángulo _{py-R}	85.25(11)	80.20(15)	83.13(44)

Tabla 3.8. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados de los complejos **23-25**.

Aparte de la disposición de los anillos, otra diferencia importante entre estas estructuras y las que se han descrito en trabajos anteriores,^[34,55-59] es la ausencia de interacciones aurofílicas intermoleculares. Así, en los derivados obtenidos en este trabajo con el ligando DMAP, las distancias Au-Au más cortas que se han encontrado en las estructuras de los tres nuevos complejos rondan los 7 Å, mientras que en el caso de los compuestos descritos anteriormente se observan distancias Au-Au menores de 4 Å. Este hecho podría estar relacionado con el ángulo formado entre los anillos aromáticos perhalofenilo y piridina, de manera que cuando los anillos aparecen en una disposición casi coplanares es posible que los centros metálicos se acerquen y se formen interacciones aurofílicas. En cambio, no aparecerían contactos aurofílicos en los complejos **23-25** por la disposición casi perpendicular de los grupos. Sin embargo, en nuestro caso, aparecen otro tipo de interacciones intermoleculares. Así, en el complejo **23** hay cierto grado de interacción entre los anillos de los grupos aromáticos, siendo las distancias entre los centroides 3.468 Å (anillos piridina y pentafluorofenilo) y 3.496 Å (dos anillos

pentafluorofenilo), estas interacciones dan lugar a una cadena polimérica en el complejo **23** (figura 3.22).

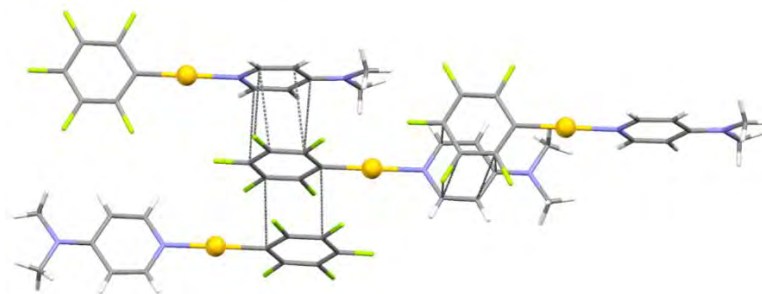


Figura 3.22. Disposición tridimensional del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**) mediante la presencia de interacciones π -stacking.

En el compuesto **24**, no se observa interacción entre anillos, sino que, en su lugar, aparecen enlaces de hidrógeno $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$, formándose un polímero bidimensional a lo largo del eje c cristalográfico (ver figura 3.23).

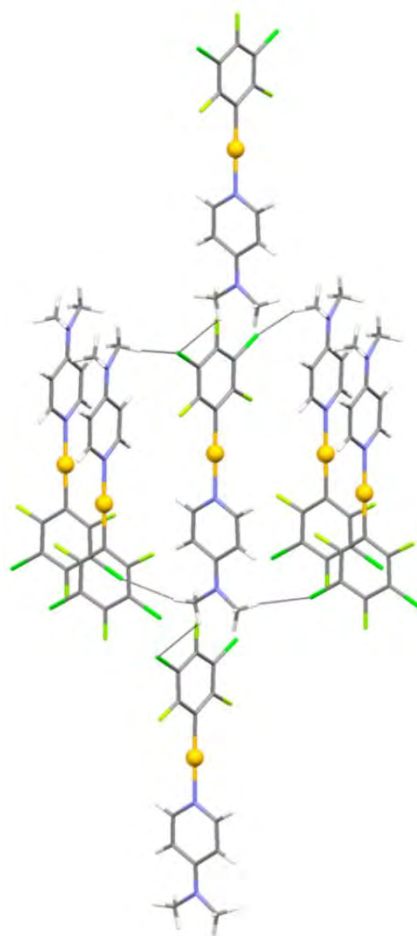


Figura 3.23. Disposición tridimensional del complejo $[\text{Au}(3,5\text{-C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{DMAP})]$ (**24**) mediante la presencia de enlaces de hidrógeno.

Finalmente, en el caso del compuesto **25**, tampoco se observan interacciones entre los anillos, aunque si aparecen enlaces de hidrógeno C-H \cdots Cl, similares a los del complejo **24**, e interacciones Cl \cdots Cl dando lugar a un polímero tridimensional (figura 3.24).

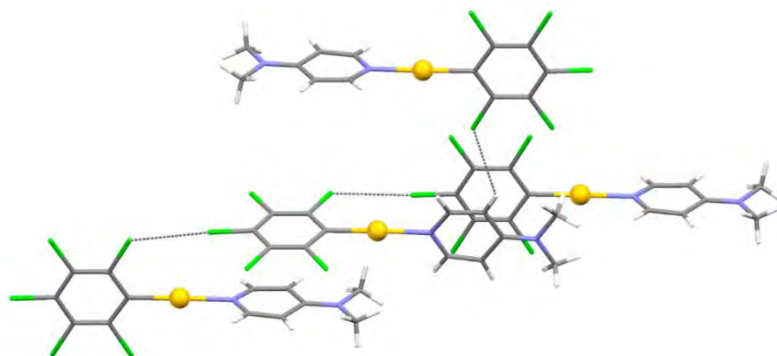


Figura 3.24. Disposición tridimensional del complejo [Au(C₆Cl₅)(DMAP)] (**25**) mediante la presencia de enlaces de hidrógeno e interacciones Cl \cdots Cl.

3.3.3. Estudio de las propiedades ópticas de los derivados [AuR(DMAP)] (R = C₆F₅ (23), 3,5-C₆Cl₂F₃ (24), C₆Cl₅ (25)) y [Au(DMAP)₂]ClO₄ (26).

Al igual que en el caso del ligando DMAP libre, se ha llevado a cabo la medida de las propiedades fotofísicas de los compuestos **23-25** en disolución empleando un disolvente polar, acetonitrilo, y un disolvente poco polar, tolueno. El compuesto **26** no es soluble en disolventes poco polares así que únicamente se llevó a cabo la medida de sus propiedades fotofísicas en acetonitrilo.

Vistas las interesantes propiedades ópticas del ligando DMAP en disolución, se estudió como afectaba en las propiedades ópticas que este ligando se encuentre coordinado al centro de oro. En la tabla 3.9 aparecen los datos fotofísicos de estos compuestos.

Los espectros UV-Vis de los complejos **23-26** en tolueno y acetonitrilo muestran bandas que están presentes en el ligando DMAP libre centradas a 286 nm en tolueno (**23-25**) y a 279 nm (**23, 24**), 282 nm (**25**) o 287 nm (**26**) en acetonitrilo y que se asignan a una mezcla de transiciones $n \rightarrow \pi^*$ desde el par solitario del N del grupo NMe₂ al anillo piridina y $\pi \rightarrow \pi^*$ dentro del anillo piridina (figura 3.25).

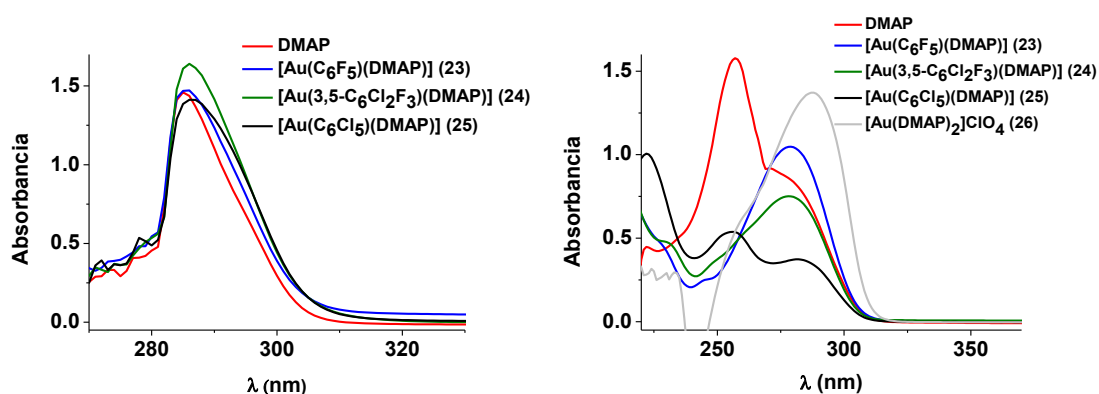


Figura 3.25. Espectros de absorción de DMAP libre y de los complejos **23-26** en tolueno (izquierda) y acetonitrilo (derecha).

Estos complejos muestran luminiscencia en disolución de tolueno y acetonitrilo. La característica principal de estos compuestos es que, a diferencia de lo que ocurría con el ligando DMAP, en su comportamiento luminiscente predomina, prioritariamente, la emisión de baja energía (ICT) independientemente de la

polaridad del disolvente. Así, en acetonitrilo, presentan una intensa emisión centrada a 439-441 nm (exc. 255-258 nm), cuya posición es idéntica a la emisión de baja energía que muestra el ligando libre DMAP en este disolvente. En el caso del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**) y $[\text{Au}(\text{DMAP})_2]\text{ClO}_4$ (**26**), aparece, además, una banda a mayor energía (344 nm, * en el espectro) que es debida a la emisión del propio acetonitrilo. Por el contrario, en los complejos $[\text{Au}(3,5\text{-C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)(\text{DMAP})]$ (**24**) y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{DMAP})]$ (**25**) aparece también una pequeña banda centrada a 336 y 338 nm, respectivamente, esta banda se encuentra en idéntica posición a la emisión del ligando DMAP libre desde el estado excitado LE, descrito en el apartado 3.2 de la presente Memoria (figura 3.26).

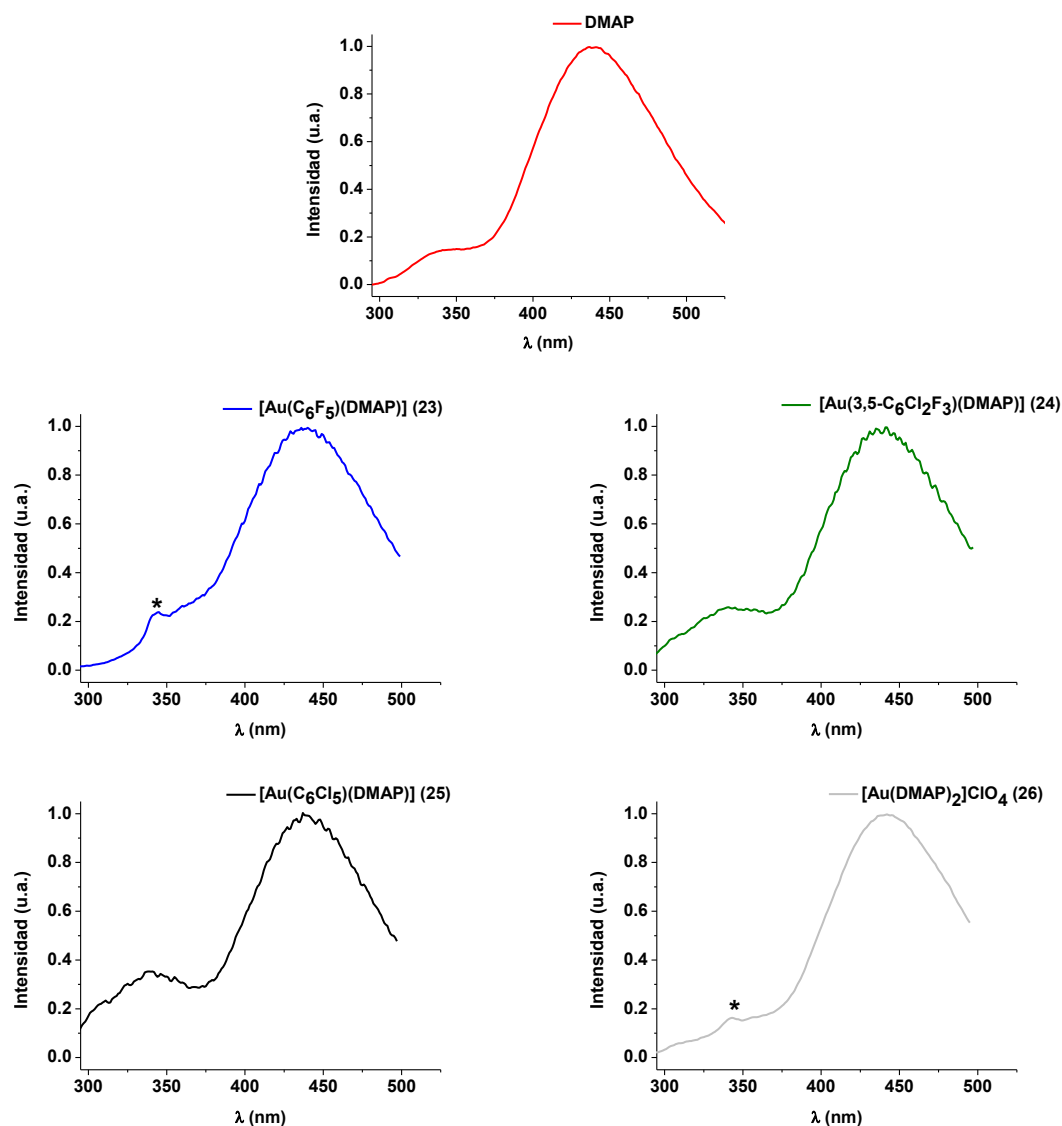


Figura 3.26. Espectros de emisión de DMAP libre y de los complejos **23-26** en acetonitrilo. (* Señal del disolvente).

En el caso de los experimentos llevados a cabo en tolueno los tres complejos (**23-25**) muestran sólo una emisión con el máximo a 444 nm (excitación a 298 nm) (**23**), 442 nm (excitación a 298 nm) (**24**) y 440 nm (excitación a 300 nm) (**25**), mientras que el ligando DMAP libre en el mismo disolvente sólo muestra la banda asignada al estado localmente excitado LE centrada a 330 nm (excitando a 295 nm), de acuerdo con el hecho de que un medio menos polar, como es el tolueno, favorece esta transición (figura 3.27 y apartado 3.2).

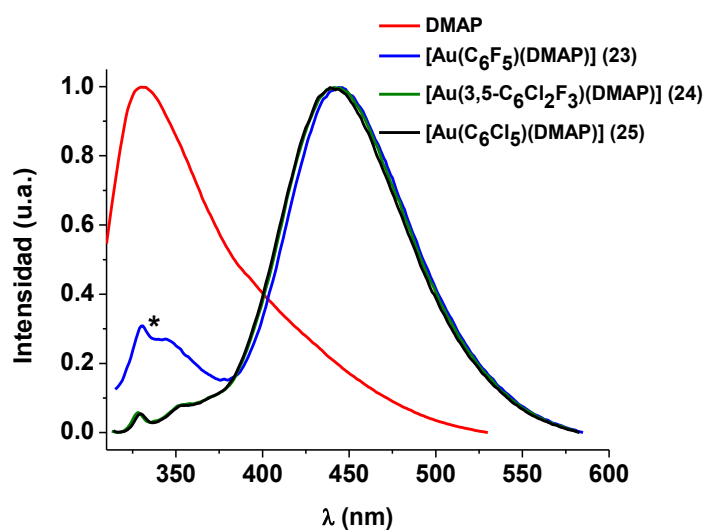


Figura 3.27. Espectros de emisión de DMAP libre y de los complejos **23-25** en tolueno.

Se han comprobado cuidadosamente los espectros de emisión de los complejos **23-25** en tolueno para comprobar que la pequeña banda de alta energía centrada a 332 nm es un artefacto instrumental y que no se corresponde con la debida al estado excitado LE. En la figura 3.28 se observa que excitando a diferentes longitudes de onda (295 y 305 nm) se produce un desplazamiento similar del máximo de esta banda de 327 a 336 nm, respectivamente, mientras que la banda de emisión de baja energía permanece exactamente en la misma posición.

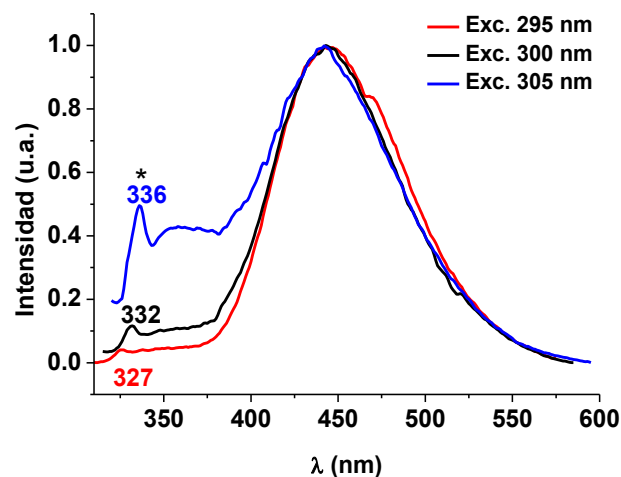


Figura 3.28. Espectros de emisión excitando a distintas longitudes de onda del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**) en tolueno.

En consecuencia, las emisiones que aparecen en estos complejos en tolueno se pueden asignar a la desactivación desde un estado ICT, hecho que probablemente se debe a un aumento de la polaridad en la molécula, comparada con la que existe en DMAP libre, inducida por los fragmentos organometálicos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)]$ coordinados a la misma (figura 3.29).

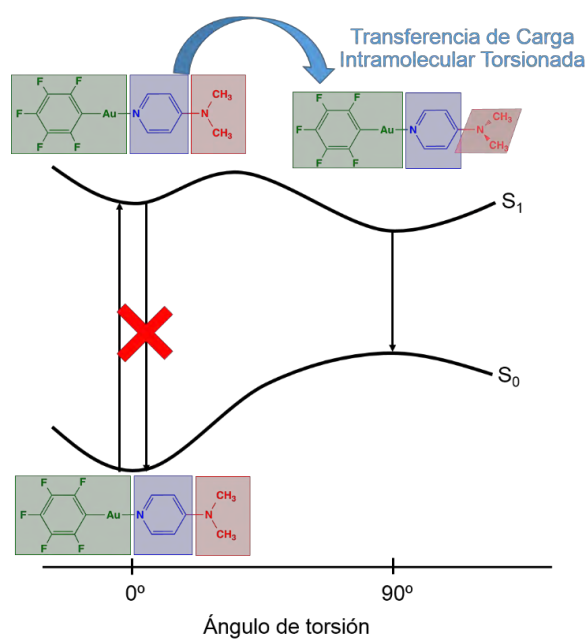


Figura 3.29. Esquema del comportamiento luminescente del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**).

Por otro lado, resulta curioso que las energías de emisión sean tan parecidas en tolueno y acetonitrilo a pesar de que son disolventes con constantes dieléctricas tan distintas. Por esta razón hemos llevado a cabo el estudio de la luminiscencia del compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**) en disolventes de diferente polaridad (1,4-dioxano ($\epsilon = 2.3$), tolueno ($\epsilon = 2.4$), cloroformo ($\epsilon = 4.8$), diclorometano ($\epsilon = 9.1$) y acetonitrilo ($\epsilon = 37.5$)), observándose que la posición del máximo de la banda de emisión no está relacionada con la polaridad del disolvente (figura 3.30).

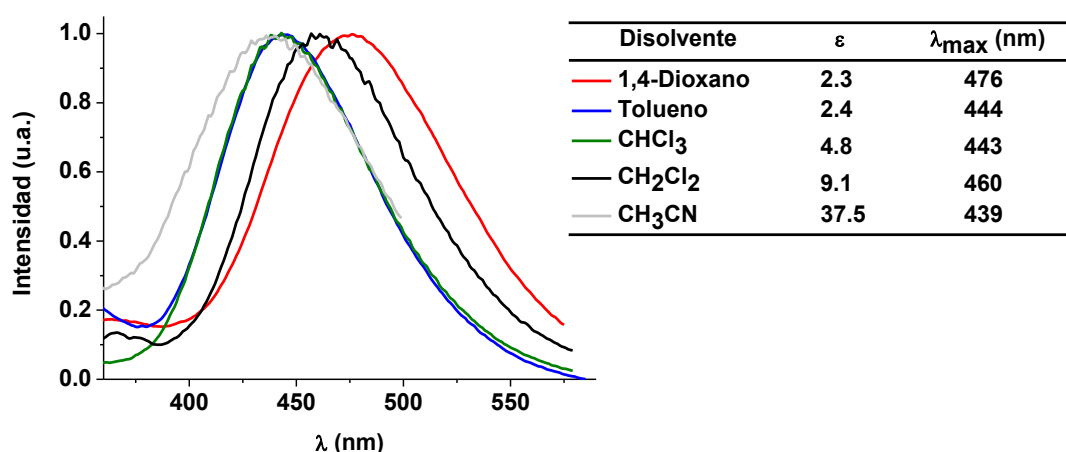


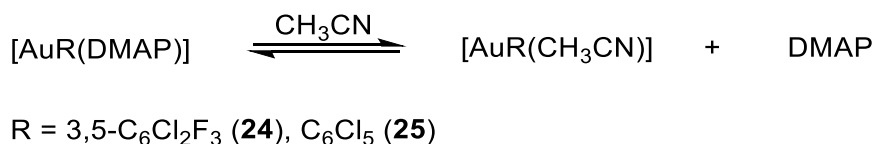
Figura 3.30. Espectros de emisión del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**) en disolventes de distinta polaridad.

Este hecho, podría explicarse teniendo en cuenta que, a pesar de que las propiedades emisoras probablemente se deban a la formación de un estado excitado TICT en el ligando DMAP, la polaridad del disolvente también puede afectar a las propiedades electrónicas de otras partes de la molécula, como, por ejemplo, al anillo C_6F_5 , o al centro de oro, de tal manera que afecte a sus propiedades dadoras/aceptoras y, por lo tanto, afecte a las energías de excitación y emisión observadas en diferentes disolventes.

Por otro lado, podría parecer incongruente también el hecho de que los compuestos **24** y **25** presenten también la banda de alta energía cuando se disuelven en un disolvente polar, como el acetonitrilo. Este hecho se puede explicar por la existencia de un equilibrio disociativo en disolución provocado por las moléculas de acetonitrilo, que liberan parcialmente el ligando DMAP, tal como se aprecia en el espectro de RMN del compuesto **25** (figura 3.31 y esquema 3.1). Por el contrario,

en el caso de los compuestos **23** y **26** su espectro de RMN no muestra este equilibrio y, por lo tanto, tampoco aparece la banda LE cuando se lleva a cabo la medida de su luminiscencia. En cambio, en los espectros de RMN de ^1H de tolueno no se observa ningún equilibrio para ninguno de los complejos estudiados (figura 3.32). Lo que está de acuerdo con que sólo se observe la emisión de baja energía.

En el caso de que se emplee un disolvente más polar que el tolueno y no coordinante, como es el cloroformo, en sus espectros de RMN de ^1H , no se observan las señales asociadas al ligando DMAP libre (figura 3.33). Los complejos **23-26** muestran únicamente la banda de baja energía, a 440 nm para los compuestos **23-25**, y a 462 nm en el compuesto **26** (figura 3.34).



Esquema 3.1. Equilibrio de los derivados $[\text{AuR}(\text{DMAP})]$ (R = 3,5- $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$ (**24**), C_6Cl_5 (**25**)) en acetonitrilo

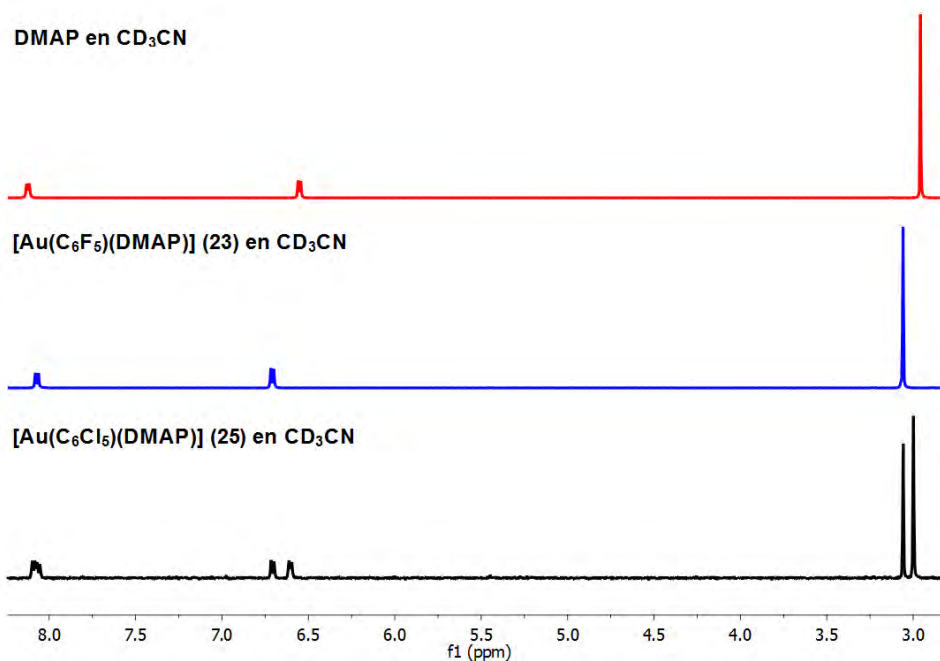


Figura 3.31. Espectro de RMN de ^1H de los complejos **23**, **25** y del ligando DMAP en CD_3CN .

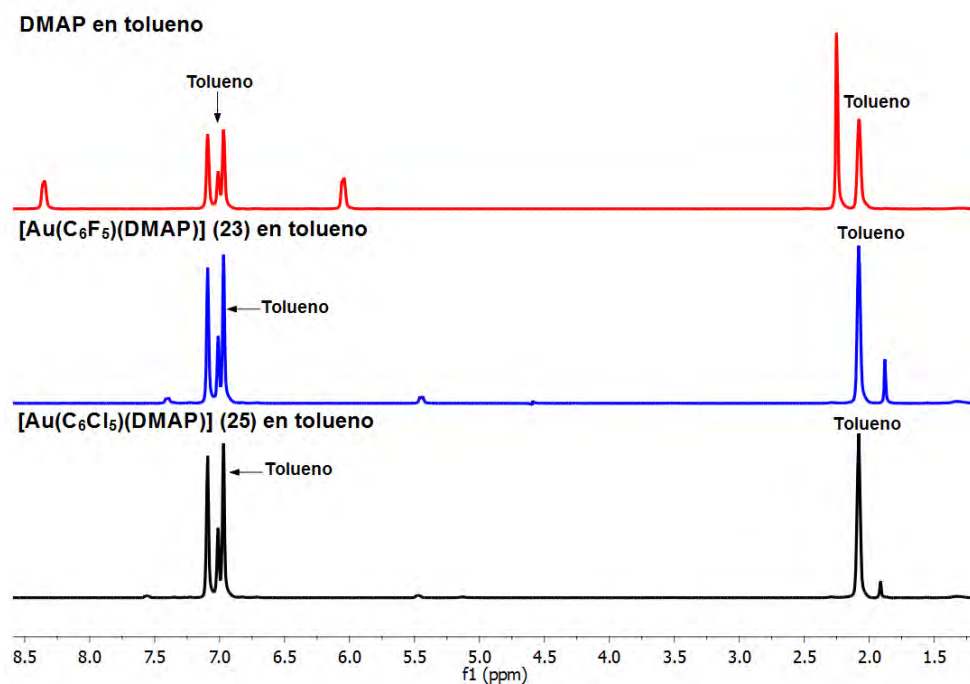


Figura 3.32. Espectro de RMN de ¹H de los complejos **23**, **25** y del ligando DMAP en tolueno-d₈.

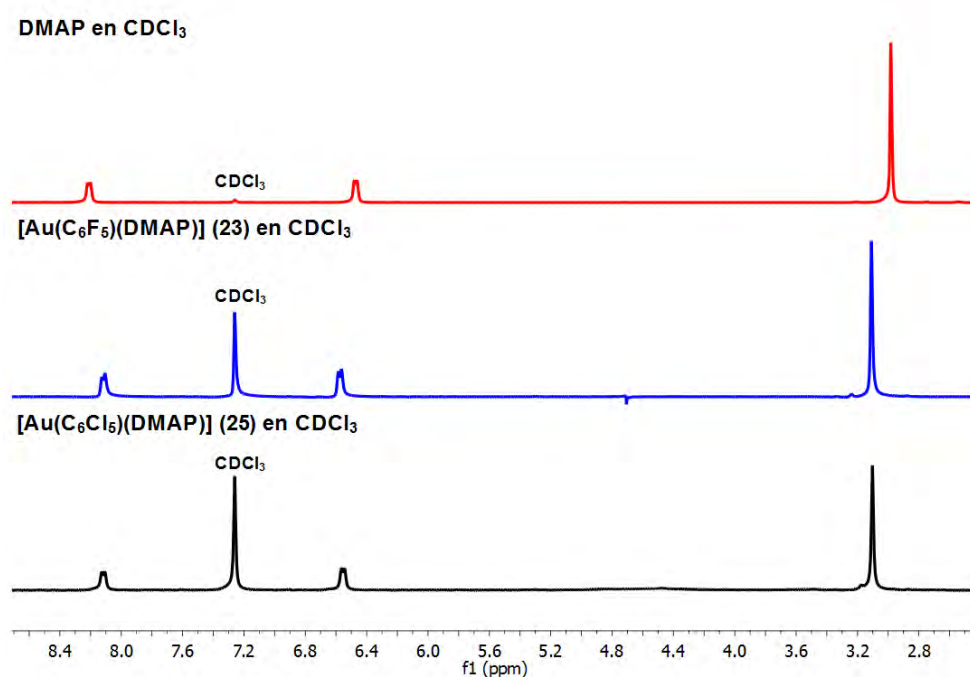


Figura 3.33. Espectro de RMN de ¹H de los complejos **23**, **25** y del ligando DMAP en CDCl₃.

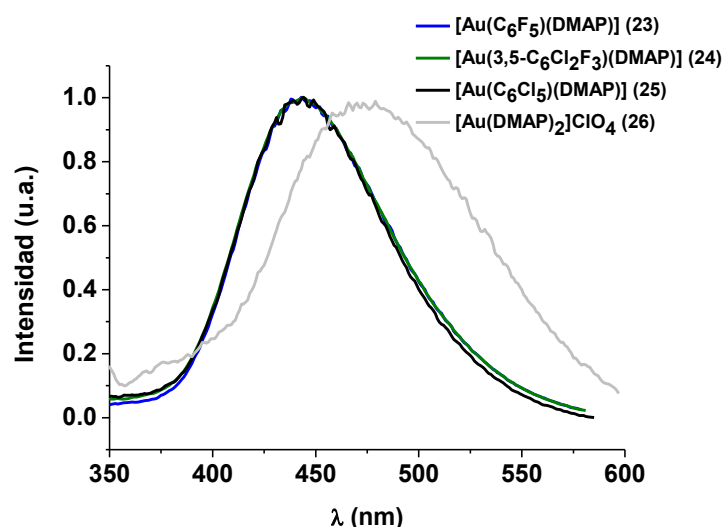


Figura 3.34. Espectros de emisión de los complejos **23-26** en cloroformo.^[29]

Se ha medido el tiempo de vida de la emisión ICT de los complejos **23-25** y está en el rango de los nanosegundos (tabla 3.9), lo que confirma la naturaleza fluorescente de esta emisión.

Por otra parte, con objeto de descartar que la luminiscencia provenga de la presencia de excímeros, se ha estudiado la luminiscencia del complejo **23** en disoluciones de distinta concentración en tolueno y acetonitrilo. Se ha observado que para ambos disolventes se obtiene la misma banda de emisión, independientemente de la concentración, lo que excluye que el origen de la luminiscencia se deba a la formación de excímeros (figura 3.35).

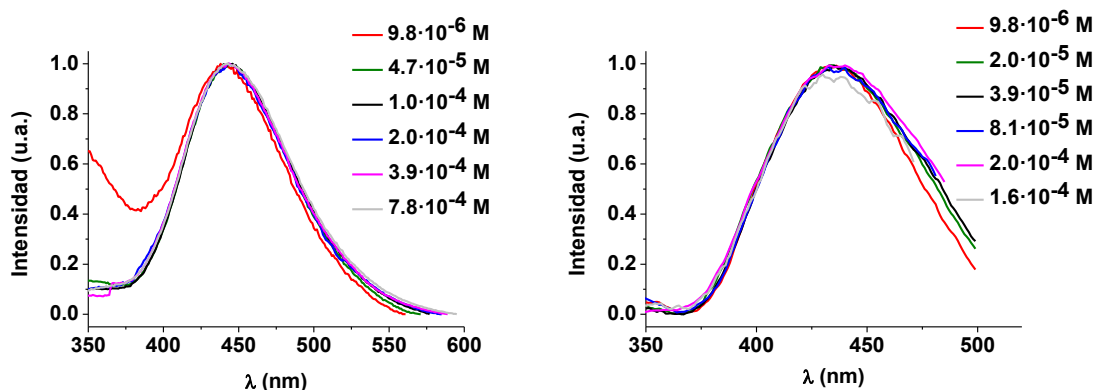


Figura 3.35. Espectros de emisión del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**) en disoluciones de diferente concentración en tolueno (izquierda) y acetonitrilo (derecha).

	Medio (T[K])	$\lambda_{\text{abs}}[\text{nm}](\epsilon[\text{mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}])$	$\lambda_{\text{em}}(\lambda_{\text{exc}})[\text{nm}]/\langle\tau\rangle(\text{ns})$
DMAP	Tolueno (298)	285 (1938)	330 (295)
	CHCl ₃ (298)	260 (15597), 282(5659) (sh) ^a	410 ^b
	CH ₃ CN (298)	257 (13328), 279 (7176)	336 (281), 439 (278)
[Au(C ₆ F ₅)(DMAP)] (23)	Tolueno (298)	286 (12481)	444 (298)/1.9
	CHCl ₃ (298)	278 (30260)	443 (297)/1.5
	CH ₃ CN (298)	279 (25732)	439 (257)/4.3
[Au(3,5-C ₆ Cl ₂ F ₃)(DMAP)] (24)	Tolueno (298)	286 (25196)	442 (298)
	CHCl ₃ (298)	279 (30889)	443 (298)/1.5
	CH ₃ CN (298)	231 (14526), 278 (23211)	336 (279), 439 (258)
[Au(C ₆ Cl ₅)(DMAP)] (25)	Tolueno (298)	286 (30247)	440 (300)
	CHCl ₃ (298)	271 (26206) (sh) ^a , 286 (35378)	443 (301)/1.5
	CH ₃ CN (298)	256 (19618), 282 (13613)	338 (279), 439 (257)
[Au(DMAP) ₂]ClO ₄ (26)	CHCl ₃ (298)	291 (53732)	472 (306)
	CH ₃ CN (298)	260 (19502) (sh), 287 (42858)	441 (255)

Tabla 3.9. Propiedades espectroscópicas y fotofísicas de DMAP y de los complejos **23-26**. ^aHombro. ^bMuy débil (Ver referencia 29).

3.3.4. Estudio teórico a nivel DFT y TD-DFT del compuesto [Au(C₆F₅)(DMAP)] (23).

A la vista de las propiedades ópticas observadas experimentalmente y con la finalidad de obtener una mayor comprensión del diferente comportamiento observado entre los compuestos organometálicos **23-25** y el ligando DMAP libre, se ha llevado a cabo un estudio teórico DFT y TD-DFT tomando como sistema representativo de los tres complejos (**23-25**) la molécula [Au(C₆F₅)(DMAP)] (**23**). Aunque se han realizado muchos estudios experimentales y teóricos en moléculas orgánicas para intentar explicar la luminiscencia dual que presentan, hasta la fecha no se han descrito estudios que comparen el comportamiento de éstas moléculas cuando están libres y cuando están coordinadas a un metal.

Al igual que en el estudio teórico realizado para el ligando DMAP, para la realización de los cálculos se ha empleado el paquete de programas Gaussian 09,^[36] el funcional CAM-B3LYP,^[40] el conjunto de bases TZVP^[41,42] y se han incluido los efectos del disolvente mediante el modelo LR-PCM, que fue el que condujo para el ligando DMAP a dar resultados similares a los experimentales. Los cálculos que se llevaron a cabo y que a continuación se detallarán se resumen en los siguientes apartados:

- Análisis de las optimizaciones de las estructuras en el estado fundamental en fase gas, tolueno y acetonitrilo.
- Estudio teórico, mediante cálculos TD-DFT, de las primeras excitaciones teóricas singlete-singlete.
- Análisis de las optimizaciones de las estructuras (ICT) en el estado excitado singlete de menor energía en fase gas, tolueno y acetonitrilo.
- Cálculo de los momentos dipolares en el estado fundamental y en el estado excitado de [Au(C₆F₅)(DMAP)] (**23**) y comparación con los de DMAP libre.
- Análisis de la diferencia de densidad entre el estado fundamental y el estado excitado de [Au(C₆F₅)(DMAP)] (**23**).
- Estudio del estado localmente excitado LE.
- Estimación teórica de las emisiones del complejo [Au(C₆F₅)(DMAP)] (**23**).

- Estudio del perfil energético del estado excitado singlete de menor energía de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**) y comparación con el del ligando DMAP libre.
- Estimación de la distancia entre la parte dadora y la aceptora (r) en la molécula $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**) y comparación con la del ligando DMAP libre.

3.3.4.1. Análisis de las optimizaciones de las estructuras en el estado fundamental en fase gas, tolueno y acetonitrilo.

En primer lugar se ha llevado a cabo la optimización del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**) en el estado fundamental en fase gas, tolueno y acetonitrilo. Los parámetros estructurales más importantes de las estructuras calculadas y de la obtenida por difracción de rayos X aparecen en las tablas 3.10 y 3.11.

Para describir las distorsiones de las estructuras, al igual que se ha hecho con el ligando DMAP libre, se definen los siguientes ángulos (figura 3.36 y 3.37). El ángulo de torsión (τ), es el ángulo formado entre el anillo piridina y el sustituyente dimetilamino, y se define como el ángulo entre los planos formados por los átomos C1-N1-C5 y C6-N2-C7. El ángulo θ indica el grado de piramidalización del átomo C3, es decir el grado de carácter sp^2 o sp^3 de este átomo. Este ángulo se calcula como el ángulo formado entre los planos definidos por los átomos C2-C3-C4 y N2-C3-C4. El ángulo ω indica el grado de piramidalización del átomo N2, y se calcula como el ángulo formado entre los planos definidos por los átomos C3-N2-C6 y C6-N2-C7. Finalmente, para estimar el ángulo entre los anillos pentafluorofenilo y piridina se medirán los ángulos diedrales C9-C8-N1-C5 y C13-C8-N1-C1.

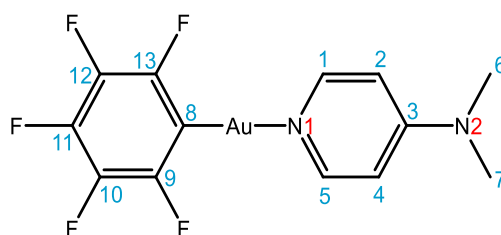


Figura 3.36. Numeración de los átomos de carbono (azul) y de nitrógeno (rojo) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**).

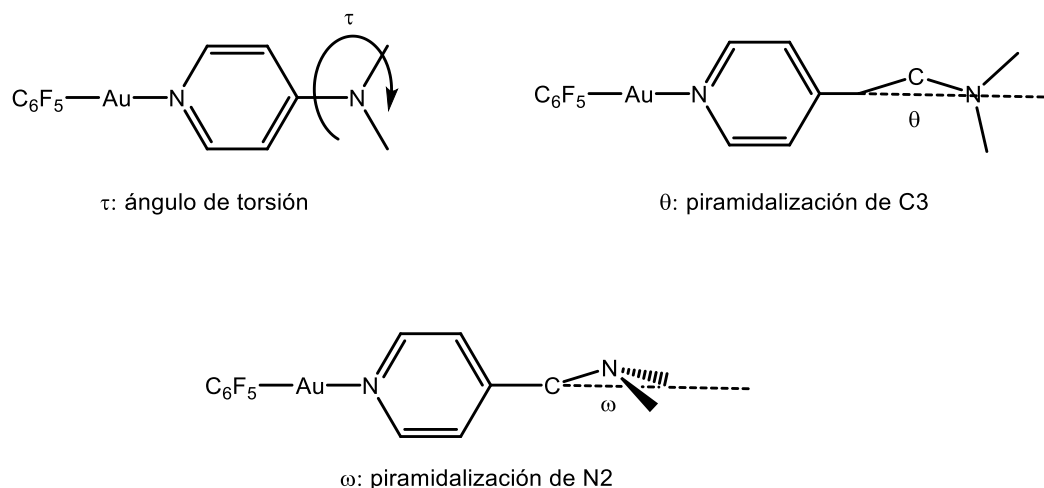


Figura 3.37. Ángulos de torsión y de piramidalización.

Como se puede ver en las tablas 3.10 y 3.11 los resultados teóricos obtenidos están de acuerdo con los experimentales. Así, el anillo piridina y el grupo dimetilamino presentan una disposición coplanar en fase gas (ángulo de torsión $\tau = 0.0^\circ$), tolueno ($\tau = 0.1^\circ$) y acetonitrilo ($\tau = 0.2^\circ$) y casi coplanar en la estructura de rayos X ($\tau = 4.5^\circ$). Por otra parte, el átomo de nitrógeno del grupo dimetilamino está ligeramente piramidalizado en la estructura de rayos X (ángulo de piramidalización de N2 $\omega = 4.5^\circ$) mientras que no hay piramidalización en fase gas ni en tolueno o acetonitrilo ($\omega = 0.0^\circ$, 0.2° y 0.0° , respectivamente). La principal diferencia entre la estructura experimental y las calculadas es que en la estructura de rayos X los anillos pentafluorofenilo y piridina aparecen casi perpendiculares (ángulos diedros C9-C8-N1-C5 = 93.8° y C13-C8-N1-C1 = 95.8°), mientras que en acetonitrilo son 40.9° y 40.8° y en fase gas y tolueno son prácticamente cero (fase gas 0.4° y 0.3° ; tolueno 1.9° y 1.8°). La disposición prácticamente perpendicular que se observa en la estructura experimental se puede atribuir al empaquetamiento de la molécula en estado sólido. Por otra parte, esta diferencia en el grado de giro del anillo pentafluorofenilo respecto al anillo piridina, podría estar relacionada con las pequeñas diferencias encontradas en las energías de excitación y emisión observadas experimentalmente entre las medidas llevadas a cabo en tolueno y respecto a las realizadas en acetonitrilo.

Ángulos del estado S_0				
	τ	θ	ω	C9-C8-N1-C5 C13-C8-N1-C1
Rayos X	4.5	0.3	4.5	93.8; 95.8
TD-DFT Gas	0.0	0.0	0.0	0.4; 0.3
TD-DFT Tolueno	0.1	0.0	0.2	1.9; 1.8
TD-DFT CH ₃ CN	0.2	0.0	0.0	40.9; 40.8

Tabla 3.10. Ángulos (°) experimentales y teóricos (DFT/TD-DFT) de [Au(C₆F₅)(DMAP)] en el estado fundamental (S_0).

Distancias del estado S_0				
	C1-C2 C4-C5	C2-C3 C3-C4	C5-N1 N1-C1	C3-N2
Rayos X	1.37	1.42	1.35	1.34
	1.37	1.42	1.35	
TD-DFT Gas	1.37	1.41	1.34	1.35
	1.37	1.41	1.34	
TD-DFT Tolueno	1.37	1.41	1.34	1.35
	1.37	1.41	1.34	
TD-DFT CH ₃ CN	1.37	1.41	1.35	1.35
	1.37	1.41	1.35	

Tabla 3. 11. Distancias (Å) experimentales y teóricas (DFT/TD-DFT) de [Au(C₆F₅)(DMAP)] en el estado fundamental (S_0).

3.3.4.2. Estudio teórico, mediante cálculos TD-DFT, de las primeras excitaciones teóricas singlete-singlete.

Se ha llevado a cabo el análisis de las primeras excitaciones teóricas singlete-singlete mediante cálculos TD-DFT, con el fin de analizar de manera teórica las transiciones electrónicas responsables de las absorciones observadas en los espectros UV-Vis (tablas 3.12 y 3.13 figuras 3.38 y 3.39). En tolueno se observa una excitación muy intensa a 243,3 nm ($f = 1,04$), que consiste en una transición entre los orbitales HOMO (83) y LUMO (84). Estos orbitales se encuentran localizados en toda la molécula y, así, aparecen distribuidos en el caso del HOMO, un 30% en el ligando C₆F₅, un 14% en el centro de Au(I) y un 56% en el ligando DMAP. En el caso del LUMO, un 7% del orbital se centra en el ligando C₆F₅, un 7% en el Au(I) y un 86% en el ligando DMAP. Cuando se lleva a cabo el mismo

cálculo empleando acetonitrilo como disolvente se observa la excitación más intensa a 242,8 nm ($f = 0,97$), que consiste también en una transición entre los orbitales HOMO (83) y LUMO (84). En el caso del orbital HOMO, un 5% del orbital se centra en el ligando C_6F_5 , un 6% en el centro de Au (I) y un 89% en el ligando DMAP; y en el caso del LUMO un 19% en el ligando C_6F_5 , un 19% en el centro de Au (I) y un 61% en el ligando DMAP. Como se puede ver en este análisis de población, en el caso de tolueno, donde la molécula optimizada es plana, el fragmento $[Au(C_6F_5)]$ participa más en el carácter de los orbitales involucrados en las excitaciones teóricas que en acetonitrilo, en el que los anillos C_6F_5 y piridina se encuentran girados.

Disolvente	Orbitales	Au	C_6F_5	Py	NMe ₂
Tolueno	LUMO (84)	7	7	76	11
	HOMO (83)	14	30	29	27
Acetonitrilo	LUMO (84)	19	19	53	8
	HOMO (83)	6	5	44	45

Tabla 3.12. Análisis de población (%) de los orbitales frontera del modelo del complejo $[Au(C_6F_5)(DMAP)]$ (**23**).

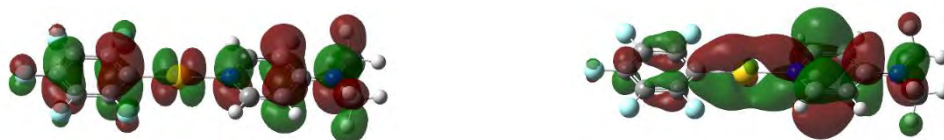


Figura 3.38. Orbitales moleculares frontera, HOMO (izquierda) y LUMO (derecha), para el modelo del complejo $[Au(C_6F_5)(DMAP)]$ (**23**) en tolueno.



Figura 3.39. Orbitales moleculares frontera, HOMO (izquierda) y LUMO (derecha), para el modelo del complejo $[Au(C_6F_5)(DMAP)]$ (**23**) en acetonitrilo.

Disolvente	Exc.	λ_{cal} (nm)	f	Contribuciones ^a
Tolueno	S ₀ →S ₂	243.33	1.0407	HOMO→LUMO (81.1)
Acetonitrilo	S ₀ →S ₂	242.77	0.9657	HOMO→LUMO (78.4)

Tabla 3.13. Cálculos TD-DFT de las excitaciones singlete-singlete más intensas para el modelo del complejo [Au(C₆F₅)(DMAP)] (**23**). ^aValor 2 x |coeff|² x 100.

3.3.4.3. Análisis de las optimizaciones de las estructuras (ICT) en el estado excitado singlete de menor energía en fase gas, tolueno y acetonitrilo.

A continuación se han llevado a cabo las optimizaciones TD-DFT del estado excitado singlete más bajo en energía. Los parámetros estructurales más importantes aparecen en las tablas 3.14 y 3.15. Si comparamos las estructuras del estado excitado con las del estado fundamental se observan distorsiones similares en fase gas, tolueno y acetonitrilo. Así, sólo aparecen cambios significativos en el ligando 4-(dimetilamino)piridina que se encuentra unido al fragmento pentafluorofeniloro(I). La diferencia principal es que en el estado excitado el grupo dimetilamino se encuentra girado respecto al anillo piridina (gas $\tau = 90.0^\circ$, tolueno $\tau = 89.9^\circ$ y acetonitrilo $\tau = 90.0^\circ$), distorsión característica de un estado excitado polar TICT. Sin embargo, también se observan otras modificaciones en la estructura. Por un lado, cambia la longitud de los enlaces del anillo piridina pasando a una disposición quinooidal; el átomo C3 de la DMAP se piramidaliza debido al aumento de su carácter sp³ (gas $\theta = 29.5^\circ$, tolueno $\theta = 26.1^\circ$ y acetonitrilo $\theta = 22.6^\circ$); aumenta la distancia del enlace C(py)-NMe₂ (de 1.35 Å en S₀ a 1.41, 1.40 y 1.39 Å en S₁); y los anillos pentafluorofenilo y piridina se encuentran prácticamente en el mismo plano independientemente del medio, a diferencia de lo que sucedía en el estado fundamental.

Si se comparan estos resultados con los que se obtuvieron al llevar a cabo la optimización a nivel TD-DFT del ligando libre DMAP se observa que, cualitativamente, las distorsiones son las mismas que las que se encontraron para el mínimo ICT. La única diferencia apreciable es que el C3 se piramidaliza en mayor grado en el ligando DMAP que en el compuesto organometálico ($\theta =$

38.3-29.5° gas, 36.3-26.1° tolueno, 33.4-22.6° acetonitrilo, respectivamente). Por lo tanto, se podría afirmar que el estado excitado singlete ICT es el responsable de la fluorescencia observada experimentalmente para los compuestos [AuR(DMAP)] (R = C₆F₅ (**23**), 3,5-C₆Cl₂F₃ (**24**), C₆Cl₅ (**25**)).

	Estado S ₀			Estado S ₁ -ICT				
	τ	θ	ω	C9-C8-N1-C5 C13-C8-N1-C1	τ	θ	ω	C9-C8-N1-C5 C13-C8-N1-C1
Rayos X	4.5	0.3	4.5	93.8; 95.8	-	-	-	-
TD-DFT Gas	0.0	0.0	0.0	0.4; 0.3	90.0	29.5	0.0	1.0; -1.0
TD-DFT Tolueno	0.1	0.0	0.2	1.9; 1.8	89.9	26.1	0.2	3.0; 1.4
TD-DFT CH ₃ CN	0.2	0.0	0.0	40.9; 40.8	90.0	22.6	0.0	-3.5; -5.0

Tabla 3.14. Ángulos (°) experimentales y teóricos (DFT/TD-DFT) de [Au(C₆F₅)(DMAP)] en el estado fundamental (S₀) y en el estado excitado ICT (S₁).

	Estado S ₀					Estado S ₁ -ICT					
	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C5-N1	N1-C1	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-N1	C3-N2
Rayos X	1.37	1.42	1.42	1.35	1.35	-	-	-	-	-	-
	1.37	1.42	1.42	1.35	1.35	1.34					
TD-DFT Gas	1.37	1.41	1.41	1.34	1.34	1.35	1.44	1.44	1.36	1.36	1.41
	1.37	1.41	1.41	1.34	1.34	1.35	1.44	1.44	1.36	1.36	
TD-DFT Tolueno	1.37	1.41	1.41	1.34	1.34	1.35	1.44	1.44	1.36	1.37	1.40
	1.37	1.41	1.41	1.34	1.34	1.35	1.44	1.44	1.35	1.37	
TD-DFT CH ₃ CN	1.37	1.41	1.41	1.35	1.35	1.35	1.44	1.44	1.35	1.37	1.39
	1.37	1.41	1.41	1.35	1.35	1.35	1.44	1.44	1.35	1.37	

Tabla 3. 15. Distancias (Å) experimentales y teóricas (DFT/TD-DFT) de [Au(C₆F₅)(DMAP)] en el estado fundamental (S₀) y en el estado excitado ICT (S₁).

3.3.4.4. Cálculo de los momentos dipolares en el estado fundamental y en el estado excitado de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**) y comparación con los del ligando DMAP libre.

Para analizar con mayor profundidad la naturaleza del estado fundamental y del estado excitado TICT en tolueno y acetonitrilo, se ha calculado el momento dipolar de las estructuras optimizadas. En el estado fundamental presenta un momento dipolar de 17.3 D y 18.5 D en ambos disolventes, respectivamente. En el estado excitado TICT estos valores aumentan a 24.0 D en tolueno y 25.8 D en acetonitrilo. Estos resultados están de acuerdo con el hecho de que la molécula presenta mayor polaridad en el estado excitado que en el estado fundamental. Los valores de momento dipolar del ligando libre, DMAP, en disolución de benceno^[60] siguen una tendencia similar. Así, el estado fundamental de la molécula DMAP presenta un momento dipolar de 4.2 D menor que el del estado excitado ICT, 9.2 D. De esta manera, a partir de estos valores se puede concluir que el complejo organometálico **23** es una molécula más polar tanto en el estado fundamental como en el estado excitado (tabla 3.16).

	μ_{S_0}	$\mu_{S_1\text{-ICT}}$	$\mu_{S_1\text{-LE}}$
Tolueno	17.3	24.0	19.9
Acetonitrilo	18.5	25.8	-

Tabla 3.16. Cálculos DFT del momento dipolar (D) en el estado fundamental y en los estados excitados ICT y LE para el complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**) en tolueno y acetonitrilo.

3.3.4.5. Análisis de la diferencia de densidad entre el estado fundamental y el estado excitado de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**).

Con la intención de confirmar la naturaleza del estado emisor ICT de los complejos organometálicos **23-25**, se llevaron a cabo cálculos de diferencia de densidades entre el estado fundamental y el estado excitado ICT en tolueno y acetonitrilo del complejo **23**. Se observa que para ambos disolventes la densidad electrónica parte del anillo piridina (área verde) y llega al grupo dimetilamino (área roja), el resto de la molécula no está involucrada en la transición, lo que indica un

estado excitado cuyo origen es una transferencia de carga intramolecular (figura 3.40).

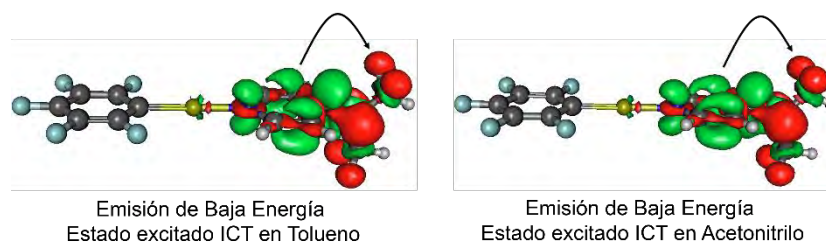


Figura 3.40. Densidades electrónicas S_1 -ICT \rightarrow S_0 del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**) en tolueno y acetonitrilo. Durante la emisión, la densidad electrónica aumenta en el área roja y decrece en la verde.

3.3.4.6. Estudio del estado localmente excitado LE.

Por el contrario, los intentos de optimización del estado excitado singlete plano LE del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**), de la misma manera que se hizo con el ligando DMAP libre en acetonitrilo, resultaron infructuosos, ya que en todos los casos la optimización llega al mínimo TICT que se ha descrito anteriormente, en el que el ángulo de torsión τ es próximo a 90° . En cambio, cuando se emplea tolueno sí se consigue la optimización del estado excitado de alta energía de tipo LE.

La comparación de esta estructura con la del estado fundamental indican cambios de los parámetros estructurales del ligando dimetilaminopiridina (figura 3.41 y tabla 3.17), lo que está de acuerdo con que la transición electrónica responsable de la emisión se producirá en esta parte de la molécula. La mayor diferencia se encuentra en un alargamiento de las distancias de enlace del anillo piridina (C1-C2 y C4-C5 de 1.36 y 1.35 a 1.43 Å) y también se observa un ligero alargamiento del enlace C3-N2 (de 1.35 a 1.37 Å) dando lugar a una disposición antiquinoidal del anillo.

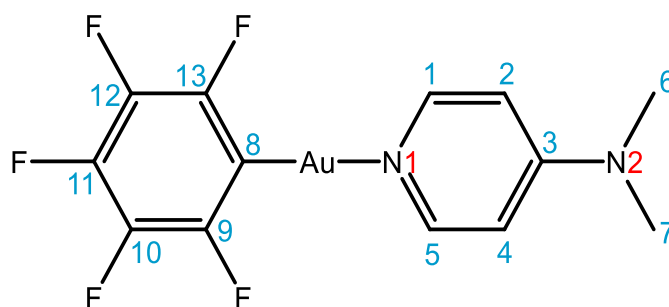


Figura 3.41. Numeración de los átomos de carbono (azul) y de nitrógeno (rojo) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**).

τ	θ	ω	C9-C8-N1-C5 C13-C8-N1-C1	C1-C2 C4-C5	C2-C3 C3-C4	C5-N1 N1-C1	C3-N2
0.54	0.10	0.31	3.28 3.24	1.425 1.425	1.405 1.404	1.345 1.345	1.369

Tabla 3.17. Principales ángulos ($^\circ$) y distancias (Å) calculadas a nivel TD-DFT del estado excitado S_1 -LE en tolueno para el complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**).

Por otra parte, el mínimo LE del estado excitado para la molécula $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**) presenta un momento dipolar de 19.9 D muy próximo al obtenido para el estado fundamental (17.3 D), lo que es indicativo de un aumento moderado de la polaridad de la molécula en dicho estado excitado. Por último, si se analiza la transición de la densidad electrónica desde este estado excitado al estado fundamental, se observa que se produce dentro del anillo piridina, típico de un estado localmente excitado (LE), en el que participa también el átomo de N del grupo dimetilaminopiridina (figura 3.42).

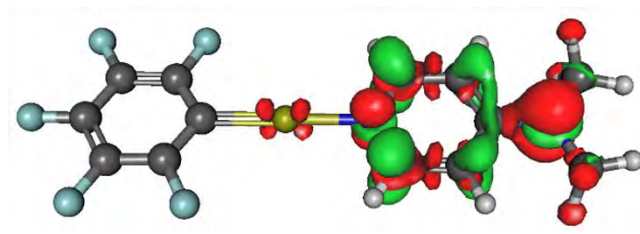


Figura 3.42. Densidades electrónicas S_1 -LE \rightarrow S_0 del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**) en tolueno. Durante la emisión, la densidad electrónica aumenta en el área roja y decrece en la verde

3.3.4.7. Estimación teórica de las emisiones del complejo [Au(C₆F₅)(DMAP)] (23).

A continuación, a partir de las estructuras optimizadas en el estado excitado se calcula la excitación singlete-singlete más baja en energía, a nivel TD-DFT, con el objetivo de estimar de manera teórica las energías de emisión del complejo [Au(C₆F₅)(DMAP)] (23) en tolueno y acetonitrilo. Los resultados están de acuerdo con los experimentales. Así, el valor teórico obtenido en tolueno es 452 nm, siendo el valor experimental 444 nm, mientras que el valor teórico en acetonitrilo es 450 nm, siendo 439 nm el máximo obtenido experimentalmente.

3.3.4.8. Estudio del perfil energético del estado excitado singlete de menor energía de [Au(C₆F₅)(DMAP)] (23) y comparación con el del ligando DMAP libre.

A la vista de las diferencias en las propiedades fotofísicas que se han comentado anteriormente entre el ligando libre DMAP y los complejos 23-25, se han comparado otros parámetros de estos sistemas para confirmar y explicar la tendencia observada.

En primer lugar, de la misma forma que se calculó para DMAP, se ha calculado el perfil del estado excitado singlete más bajo en energía en función del ángulo de torsión τ (ángulo entre el anillo piridina y el plano formado por NC₂ del grupo dimetilamino), del compuesto organometálico 23. Para ello se ha llevado a cabo la optimización TD-DFT del modelo [Au(C₆F₅)(DMAP)] (23) con el funcional y las bases CAM-B3LYP/SVP,^[44] en tolueno y acetonitrilo, en el primer estado excitado singlete, a diferentes valores fijos de τ entre 0° y 90° (de 10 en 10°). Al mismo tiempo, se ha optimizado la molécula en el estado fundamental también fijando el ángulo de torsión (τ). Los resultados se representan en la figura 3.43.

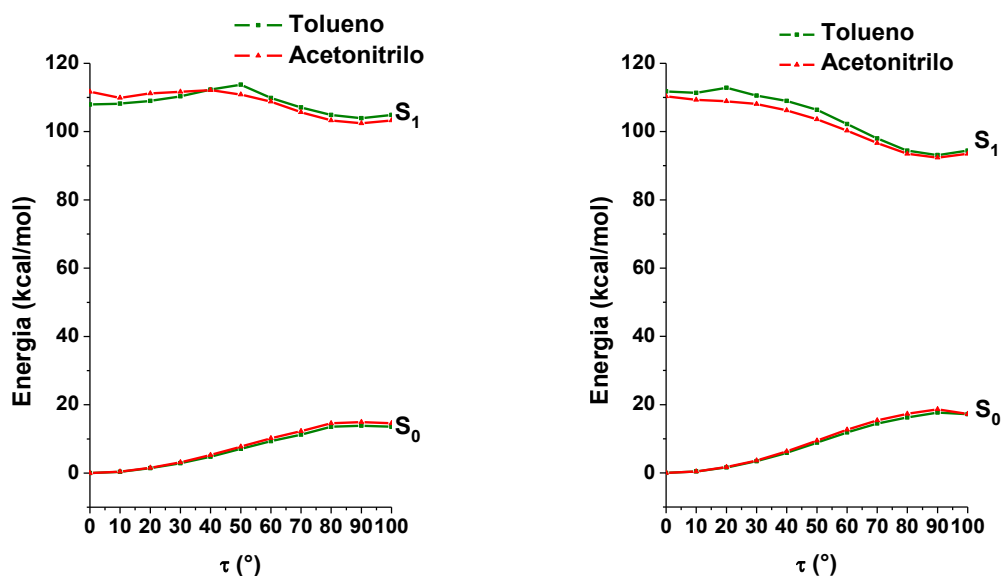


Figura 3.43. Perfiles teóricos relajados para los estados S_0 y S_1 para las coordenadas de la reacción de transferencia de carga intramolecular en función del ángulo de torsión τ en tolueno (verde) y acetonitrilo (rojo) para DMAP libre (izquierda) y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**) (derecha).

En el perfil del estado fundamental del complejo **23**, tanto en tolueno como en acetonitrilo, se observa un mínimo local a un valor de $\tau = 0^\circ$, de igual manera que se observaba en el ligando DMAP libre. En el estado excitado singlete es donde aparecen las diferencias entre el ligando libre y el complejo de Au(I). Así, para el complejo **23** en acetonitrilo únicamente hay un mínimo cuando $\tau = 90^\circ$ y en tolueno aparecen dos mínimos a $\tau = 0^\circ$ y a $\tau = 90^\circ$ con una pequeña barrera energética entre ellos de sólo 1.5 kcal/mol (a $\tau = 20^\circ$). Como se recordará, en el perfil análogo para el ligando DMAP libre se observaban dos mínimos correspondientes a los estados excitados LE e ICT independientemente del disolvente. En ese caso, en tolueno la barrera entre estos dos mínimos era de 5.8 kcal/mol, lo que, en condiciones normales, impide la emisión desde el estado ICT. En cambio, en acetonitrilo, la emisión ICT estaba favorecida, ya que la barrera era menor de 2.2 kcal/mol. En el caso del compuesto organometálico $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ en tolueno, pese a ser un disolvente poco polar la barrera es aún menor, 1.5 kcal/mol. Además, en el cálculo del perfil del estado excitado de la figura 3.43 se observa que este mínimo LE es 18.7 kcal/mol más inestable que el mínimo ICT. Por lo tanto, teniendo en cuenta la pequeña barrera entre los mínimos del estado excitado y la mayor estabilidad del estado TICT, parece más probable que la emisión se produzca desde el estado

TICT, independientemente del disolvente, que es la emisión que se observa experimentalmente.

Por lo tanto, los resultados obtenidos están de acuerdo con los experimentales en que cuando el ligando DMAP se coordina al fragmento organometálico pentafluorofeniloro(I) la única emisión observada, independientemente de la polaridad del disolvente, es la de baja energía desde el estado excitado ICT localizado en el ligando DMAP, estando la emisión más energética, LE, menos favorecida.

3.3.4.9. Estimación de la distancia entre la parte dadora y la aceptora (r) en la molécula $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (23**) y comparación con la del ligando DMAP libre.**

Por otra parte, con objeto de comprender mejor las diferencias fotofísicas observadas experimentalmente entre el ligando DMAP libre y cuando éste se coordina a oro(I) hemos llevado a cabo el estudio teórico-experimental que permite obtener la distancia entre la parte dadora y la aceptora en la molécula $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**). Para ello, se ha empleado como modelo de cálculos el que fue llevado a cabo por *Grabowski y Dobkobski*.^[61] En este estudio, los autores calculaban la energía del estado TICT de varias moléculas suponiendo que una molécula que muestra este comportamiento puede ser tratada como un rotámero excitado, que consta de un par de iones radicales que están a una distancia r fija: D^+ (parte torsionada y dadora, en nuestro caso el grupo $-\text{NMe}_2$) y A^- (parte aceptora, es decir, el anillo piridina).

La energía del estado TICT viene dada por la ecuación 1 (ver figura 3.44).

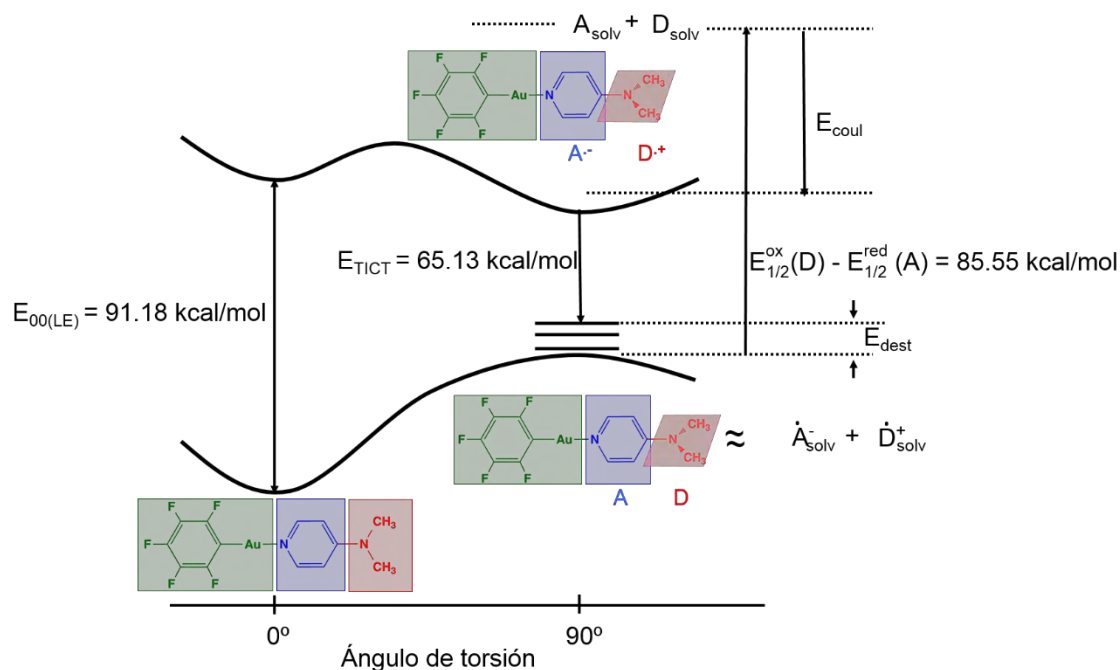


Figura 3.44. Diagrama energético para [Au(C₆F₅)(DMAP)] (**23**) que muestra las diferentes magnitudes energéticas que intervienen en la emisión desde el estado excitado ICT.

$$E_{\text{TICT}} = hc\nu_{\text{TICT}} = hc \frac{1}{\lambda_{\text{TICT}}} = E_{\text{CT}} + E_{\text{coul}} - E_{\text{dest}} \quad (1)$$

Donde h es la constante de Planck ($6.626 \cdot 10^{-34}$ J s); c la velocidad de la luz en el vacío ($3.0 \cdot 10^8$ m s⁻¹); E_{CT} la energía de los iones radicales solvatados; E_{coul} la energía culómbica, consecuencia de tener dos cargas opuestas a una distancia fija; y E_{dest} la energía de desestabilización.

Si se trata el estado TICT como un par de iones radicales, el máximo de emisión observado se puede correlacionar con la diferencia de los potenciales de oxidación y reducción. Debido a que se espera que el término $T\Delta S_0$ sea constante, la E_{CT} se puede expresar de la siguiente manera (ecuación 2):

$$E_{\text{CT}} = E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{D}) - E_{1/2}^{\text{red}}(\text{A}) + T\Delta S_0 \approx E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{D}) - E_{1/2}^{\text{red}}(\text{A}) \quad (2)$$

Donde el potencial a media onda de la oxidación de un electrón en la parte dadora es ($E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{NMe}_2) 1.05 \text{ V}$); y el potencial a media onda de la reducción de un electrón en la parte aceptora es ($E_{1/2}^{\text{red}}(\text{piridina}) - 2.66 \text{ V}$).^[62,63]

El estado TICT se situaría a menor energía debido al término E_{coul} (ver ecuación 3), cuya expresión es:

$$E_{\text{coul}} = -\frac{e^2}{4\pi r \epsilon_r \epsilon_0} \quad (3)$$

Donde e es la carga del electrón ($1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$); r la distancia fija entre la parte dadora (D) y aceptora (A) de la molécula; ϵ_r la permitividad relativa (37.5 en acetonitrilo) y ϵ_0 la permitividad en el vacío ($8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$).

Por último, la emisión desde el estado ICT da lugar a un estado torsionado Franck-Condon, que es más energético que el estado fundamental solvatado en equilibrio debido a la energía de desestabilización (E_{dest}), representada en la ecuación 4.

$$E_{\text{dest}} = \frac{(\vec{\mu}^{\text{TICT}} - \vec{\mu}_{\text{FC}}^{\text{G}}) \left[\frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right]}{4\pi\epsilon_0 a_0^3} \quad (4)$$

Donde:

$\vec{\mu}^{\text{TICT}}$ es el momento dipolar del estado excitado torsionado que se puede estimar:

$$\vec{\mu}^{\text{TICT}} = \vec{r}e$$

$\vec{\mu}_{\text{FC}}^{\text{G}}$ es el momento dipolar del estado fundamental torsionado, que corresponde a la suma vectorial de ambas componentes torsionadas D y A (1.7D);^[61] n es el índice de refracción (1.3441 en acetonitrilo) y a_0 es la cavidad de Onsager, para 4-(dimetilamino)piridina es 4 \AA .^[61] Para estimar la cavidad del complejo **23** emplearemos la ecuación 5.

$$a_0 = \left(\frac{3M}{4\pi\delta N_A} \right)^{1/3} \quad (5)$$

Donde δ es la densidad de la molécula a estudiar, este valor lo obtenemos de los resultados cristalográficos 2.486 g cm^{-3} ; M es el peso molecular de la molécula ($486.19 \text{ g mol}^{-1}$); y N_A es el número de Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

En nuestro caso, se ha calculado la distancia r entre la parte dadora y la aceptora del ligando DMAP libre y coordinado, para ello hemos empleado el valor experimental obtenido de la $E_{TICT} = 22779 \text{ cm}^{-1}$ y el valor de $E_{CT} = 29923 \text{ cm}^{-1}$ calculado a partir del potencial de oxidación (D) y el de reducción (A). El valor de r de DMAP libre es 3.71 \AA , mientras que el obtenido para el compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{DMAP})]$ (**23**) ha sido 4.07 \AA (figura 3.45).

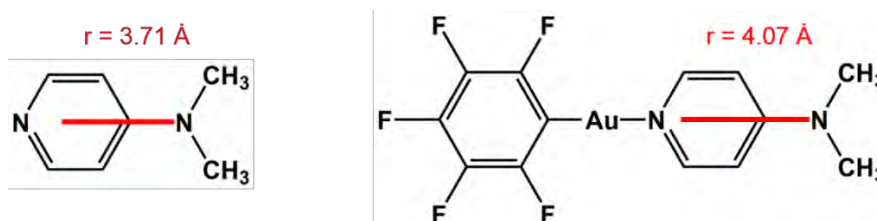


Figura 3.45. Estimación de la distancia (r) entre la parte dadora (D) (grupo NMe_2), y la aceptora (A) (anillo piridina) de DMAP libre y coordinada en el estado excitado TICT.

Estos resultados indican que el complejo **23** es más polar que el ligando DMAP libre, lo que está de acuerdo con el hecho de que el estado localmente excitado LE esté menos favorecido cuando DMAP se coordina al fragmento pentafluorofeniloro(I), y que se observe experimentalmente la emisión TICT de forma exclusiva.

3.4. Bibliografía.

- [1] E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, W. Nägele, H. Boos, H. Prigge, I. Seibold-Blankenstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1961**, 73, 695–706.
- [2] E. A. Chandross, H. T. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, 9, 397–400.
- [3] E. A. Chandross, *The Exciplex*, Academic Press Inc, **1975**.
- [4] R. J. Visser, C. A. G. O. Varma, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* **1980**, 76, 453–471.
- [5] R. J. Visser, C. A. G. O. Varma, J. Konijnenberg, P. Bergwerf, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1983**, 79, 347–367.
- [6] R. J. Visser, C. A. G. O. Varma, J. Konijnenberg, P. C. M. Weisenborn, *J. Mol. Struct.* **1984**, 114, 105–112.
- [7] O. S. Khalil, R. H. Hofeldt, S. P. McGlynn, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, 17, 479–481.
- [8] O. S. Khalil, R. H. Hofeldt, S. P. McGlynn, *J. Lumin.* **1973**, 6, 229–244.
- [9] O. S. ; Khalil, R. H. ; Hofeldt, S. P. McGlynn, *Spectrosc. Lett.* **1973**, 6, 147.
- [10] K. Rotkiewicz, K. H. Grellmann, Z. R. Grabowski, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 19, 315–318.
- [11] E. M. Kosower, H. Dodiuk, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 924–929.
- [12] C. Cazeau-Dubroca, A. Peirigua, S. A. Lyazidi, G. Nouchi, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 98, 511–514.
- [13] C. Cazeau-Dubroca, S. Ait Lyazidi, G. Nouchi, A. Peirigua, *Nouv. J. Chim.* **1986**, 10, 337.
- [14] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 259, 119–127.
- [15] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 250, 428–436.
- [16] W. Schuddeboom, S. A. Jonker, J. M. Warman, U. Leinhos, W. Kühnle, K. A. Zachariasse, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 10809–10819.
- [17] K. A. Zachariasse, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 320, 8–13.
- [18] C. A. Guido, B. Mennucci, D. Jacquemin, C. Adamo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 8016–8023.
- [19] I. Szydłowska, A. Kyrychenko, A. Gorski, J. Waluk, J. Herbich, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, 2, 187–194.
- [20] I. Szydłowska, A. Kyrychenko, J. Nowacki, J. Herbich, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 1032–1038.

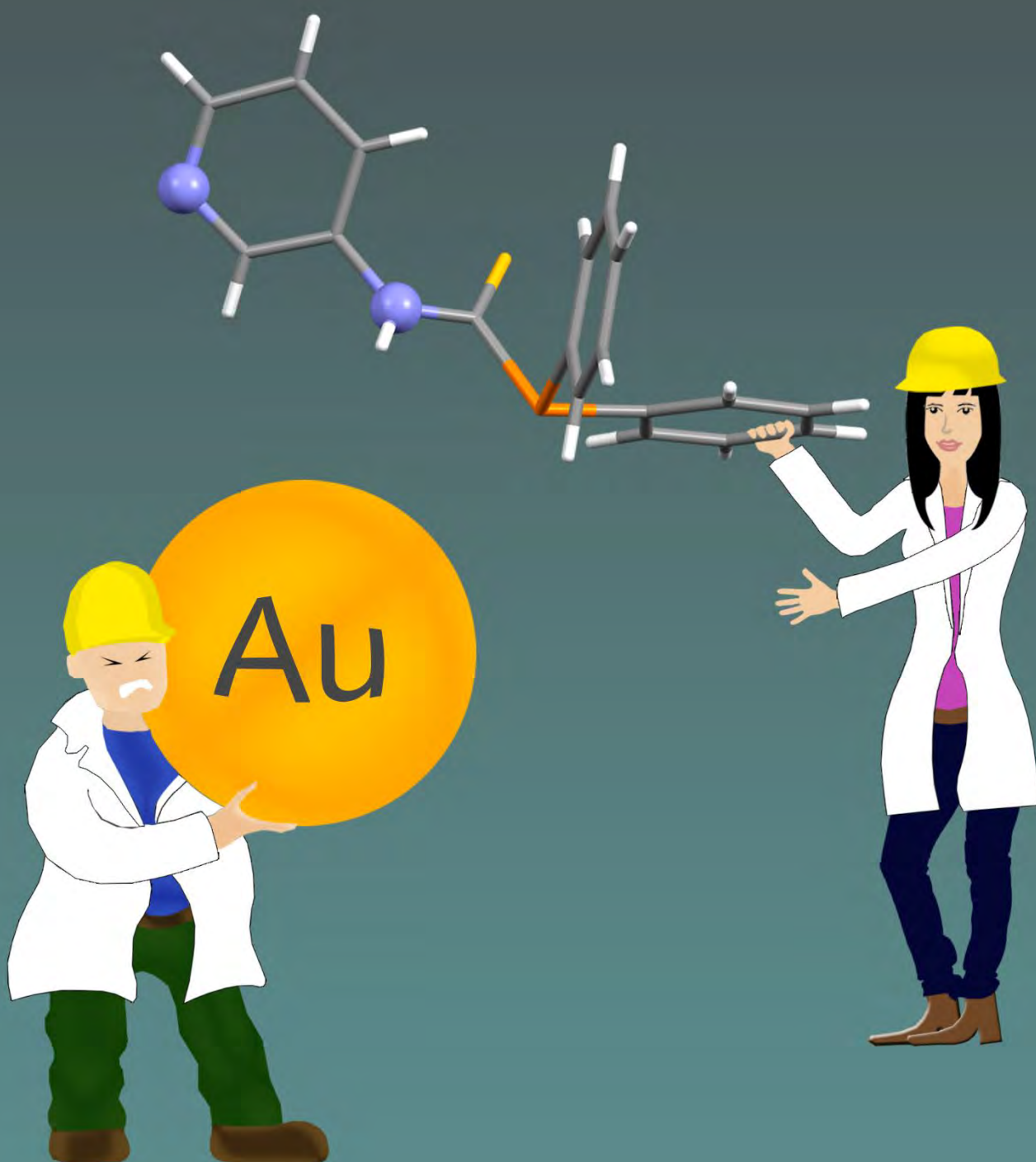
- [21] C. Jamorski Jödicke, H. P. Lüthi, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *368*, 561–567.
- [22] S. Zilberg, Y. Haas, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1–11.
- [23] J. Dreyer, A. Kummrow, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2577–2585.
- [24] L. Serrano-Andres, M. Merchan, B. O. Roos, R. Lindh, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3189–3204.
- [25] D. Rappoport, F. Furche, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1277–1284.
- [26] A. Köhn, C. Hättig, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7399–7410.
- [27] I. F. Galván, M. E. Martín, M. A. Aguilar, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2445–2454.
- [28] J. Herbich, Z. R. Grabowski, H. Wójtowicz, K. Golankiewicz, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3439–3444.
- [29] S. Mishina, M. Takayanagi, M. Nakata, J. Otsuki, K. Araki, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2001**, *141*, 153–158.
- [30] A. Pedone, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4087–4096.
- [31] G. Scalmani, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 094107.
- [32] D. Sampedro, in *Photochemistry: UV/VIS Spectroscopy, Photochemical Reactions and Photosynthesis*, K.J. Maes, J.M. Willems Eds.; Nova Science Publishers, Hauppauge, NY, **2011**.
- [33] R. Cammi, S. Corni, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 104513.
- [34] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, J. Pérez, M. Rodríguez-Castillo, *Gold Bull.* **2007**, *40*, 172–183.
- [35] I. Szydłowska, J. Kubicki, J. Herbich, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 106–112.
- [36] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S.

- Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01*, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [37] D. Jacquemin, V. Wathelet, E. A. Perpète, C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 2420–2435.
- [38] P. Wiggins, J. A. G. Williams, D. J. Tozer, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 091101.
- [39] A. Dreuw, J. L. Weisman, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2943–2946.
- [40] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8425–8433.
- [41] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [42] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [43] A. V. Churakov, S. S. Karlov, *Priv. Commun. Camb. Struct. Database Depos. Number CCDC 801515 n.d.*
- [44] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [45] G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, et al., *Comput. Mater. Sci.* **2003**, *28*, 222–239.
- [46] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3094.
- [47] P. O. Widmark, P. Å. Malmqvist, B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 291–306.
- [48] R. Usón, A. Laguna, J. Vicente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 353–354.
- [49] A. L. Casado, P. Espinet, *Organometallics* **1998**, *17*, 3677–3683.
- [50] R. Usón, A. Laguna, J. Vicente, J. García, B. Bergareche, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 349–355.
- [51] E. J. Fernández, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, R. C. Puelles, *Organometallics* **2007**, *26*, 5931–5939.
- [52] K. Nakamoto, in *Infrared Raman Spectra Inorg. Coord. Compd.*, John Wiley & Sons, Inc., **2008**, pp. 1–273.
- [53] R. Usón, A. Laguna, A. Navarro, R. V. Parish, L. S. Moore, *Inorganica Chim. Acta* **1986**, *112*, 205–208.
- [54] B. J. Hathaway, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc. Resumed* **1961**, 3091–3096.
- [55] P. G. Jones, B. Ahrens, *Z. Naturforschung - Sect. B J. Chem. Sci.* **1998**, *53*, 653–662.

-
- [56] E. M. Barranco, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4820–4827.
- [57] M. Bardají, A. B. Miguel-Coello, P. Espinet, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, 392, 91–98.
- [58] E. M. Barranco, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. D. Villacampa, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 592, 258–264.
- [59] J. E. Aguado, M. J. Calhorda, M. C. Gimeno, A. Laguna, *Chem. Commun.* **2005**, 3355–3356.
- [60] A. Demeter, V. Mile, T. Bérces, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 8942–8949.
- [61] Z. R. Grabowski, J. Dobkowski, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 245–252.
- [62] L. Meites, P. Zuman, in *Electrochem. Data*, John Wiley, New York, **1974**.
- [63] H. Beens, A. Weller, *Acta Phys. Pol.* **1968**, 34, 593.

CAPÍTULO 4

Compuestos de Au(I) con ligandos polidentados asimétricos

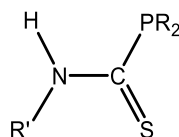


CAPÍTULO 4. COMPUESTOS DE Au(I) CON LIGANDOS POLIDENTADOS ASIMÉTRICOS

4.1. Introducción.

Tal como se ha comentado en la introducción de esta Memoria, los centros de oro(I) poseen una menor afinidad coordinativa por los átomos de nitrógeno que por los átomos de fósforo y azufre. No obstante, en los capítulos anteriores de esta Memoria se han mostrado un amplio número de ejemplos de coordinación de ligandos N-dadores de tipo piridina a centros de oro. Por ello, en este último capítulo, nos planteamos estudiar cómo se comportan ligandos con diferentes grupos funcionales N-dadores, de tipo NH y/o piridina, integrados en ligandos multidentados asimétricos que también presenten átomos de fósforo y azufre en su coordinación a centros de oro(I). Para ello elegimos ligandos de tipo diorganofosfinotioformamida y fosfinobenzotiazol (figura 4.1).

Ligandos diorganofosfinotioformamida



Ligandos fosfinobenzotiazol

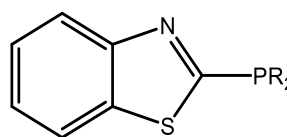


Figura 4.1. Ligandos diorganofosfinotioformamida y fosfinobenzotiazol.

Así, los ligandos N-dadores polidentados asimétricos que poseen diferentes átomos dadores (P, S, N), pueden coordinarse a uno o varios centros de oro a través de los átomos de fósforo, azufre y nitrógeno, dando lugar a la síntesis de una gran diversidad de complejos de oro(I) de diferente nuclearidad (mono- o polidentados) y estructura. Además, aunque el centro de oro en estado de oxidación (I) en la mayoría de las ocasiones se encuentra unido a dos ligandos, presentando un entorno de coordinación lineal, con este tipo de ligandos, sin embargo, sería posible obtener compuestos en los que los centros de oro(I) presenten entornos de coordinación menos habituales, como trigonal plano o tetraédrico, los cuales están menos estudiados tanto a nivel estructural como, sobre todo, fotofísico. Un hecho adicional es que en los complejos polinucleares podrían observarse interacciones

En los tres compuestos se observa la coordinación de los ligandos diorganofosfinotioformamida a través del átomo de fósforo a un centro de oro; o, en el último de ellos, el ligando actuando como un ligando bidentado puente, fósforo y azufre dador. No se observa en ninguno de los casos coordinación con el átomo de nitrógeno debido, posiblemente, a su menor basicidad al encontrarse protonado.

Por otro lado, empleando los ligandos diorganofosfinotioformamida desprotonados $\{R'_2PC(S)NR\}$ (donde $R' = Ph$ (fenilo), $R = Ph$,^[7] Me ; ^[6] $R' = Cy$ (ciclohexilo), $R = Ph$ ^[7]) se sintetizaron complejos diauracíclicos en los que los centros de oro se unen a los ligandos a través de sus átomos de fósforo y azufre y en los que se observan interacciones aurofílicas. De nuevo no se produce la coordinación de los ligandos a través del átomo de nitrógeno, a pesar de que éste se encuentra desprotonado (izquierda de la figura 4.3).

Por último, se sintetizó el complejo mostrado en la figura 4.3 $[Au(EtNC(S)PPh_2NPPh_2C(S)NEt)]$. En este caso se trata de una coordinación de forma simétrica en el que un átomo de oro se encuentra unido a dos átomos de azufre.^[8]

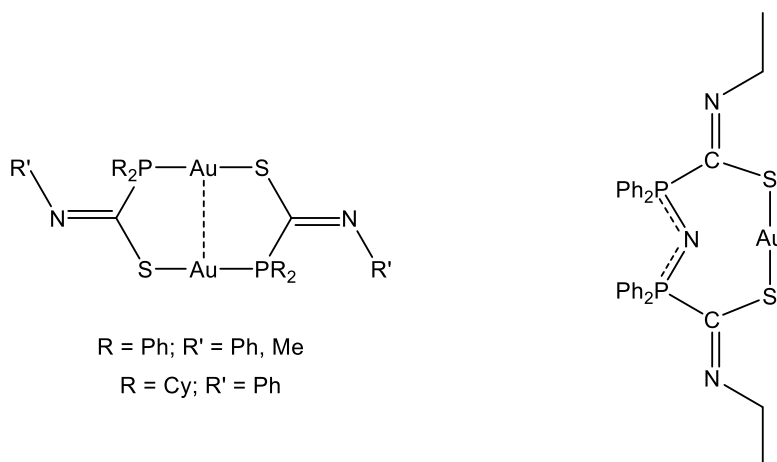


Figura 4.3. Compuestos de oro(I) con ligandos diorganofosfinotioformamida desprotonados.

Se ha propuesto la coordinación a los átomos de nitrógeno en los derivados diauracíclicos como el mostrado en la figura 4.3, si bien, no se ha caracterizado ningún complejo estructuralmente. Así, se ha propuesto la coordinación de dos grupos AuX ($X=Cl, C_6F_5$) a los átomos de nitrógeno del complejo $[Au\{Ph_2PC(S)NMe\}]_2$.^[6]

Por otro lado, en estos trabajos no se han llevado a cabo las medidas de las propiedades ópticas que estos compuestos podrían presentar, cuando las características en principio necesarias para mostrar esta propiedad como es la presencia de interacciones aurofílicas o enlaces Au-S que pueden dar lugar a transiciones de transferencia de carga entre el azufre del ligando y el metal (LMCT), sí que las presentan.^[9,10]

Por otra parte, en el año 2005, en un trabajo llevado a cabo por nuestro grupo de investigación,^[11] se aisló el ligando fosfinitetrafluorobenzotiazol $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$. En este mismo trabajo se sintetizaron los complejos resultado de la coordinación de oro al mismo, como $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}]$ y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}]$. En ese caso, tanto el ligando libre como los complejos presentan luminiscencia en estado sólido. Los resultados experimentales y teóricos indican que la fosforescencia del ligando libre se debe a la transición desde el par de electrones libres del átomo de fósforo a los orbitales π^* del anillo heterocíclico ($n(\text{P}) \rightarrow \pi^*(\text{C}_6\text{F}_4(\text{CNS}))$); en cambio, en los complejos, la coordinación del átomo de fósforo al centro metálico produce que la emisión se deba a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos heterocíclicos ($\text{C}_6\text{F}_4(\text{CNS})$). Por último, con este tipo de ligandos, *Wetzel* y colaboradores, en el año 2011, describieron el complejo $[(\text{AuCl})_2\{\text{P}((\text{CNS})(\text{C}_6\text{H}_4))_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}((\text{CNS})(\text{C}_6\text{H}_4))_2\}]$,^[12] y tampoco en este caso, se llevó a cabo el estudio de sus propiedades ópticas (figura 4.4).

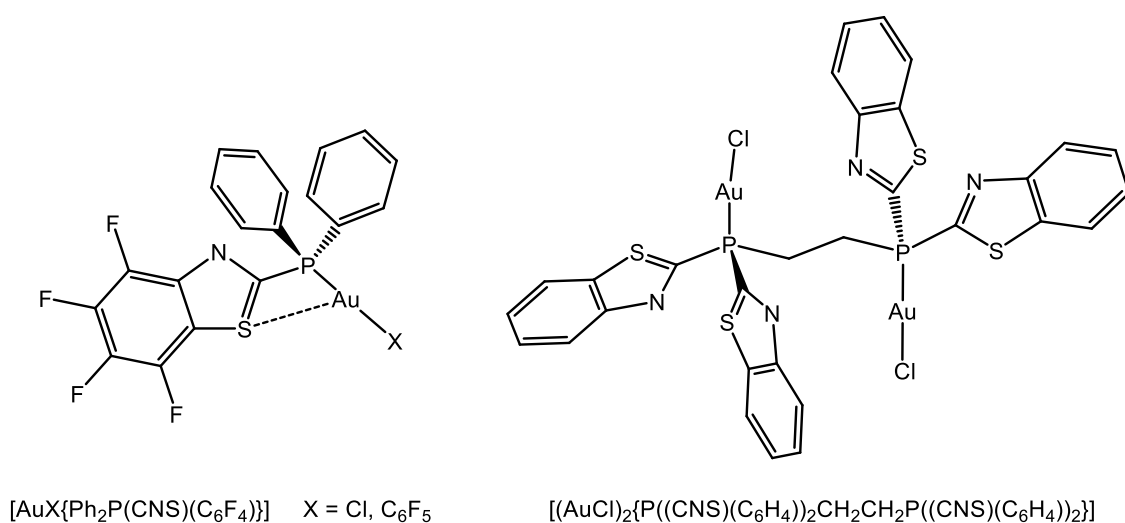


Figura 4.4. Complejos con ligandos de tipo fosfinobenzotiazol.

A la vista de estos antecedentes, en este capítulo llevaremos a cabo las reacciones de difenilfosfina con diferentes arilisotiocianatos, bien con el sustituyente pentafluorofenilo, o con el grupo piridina dando lugar a ligandos con diferentes capacidades coordinativas. El sustituyente pentafluorofenilo posee gran capacidad aceptora de densidad electrónica, lo que será de interés en el estudio de sus propiedades ópticas. Por su parte, el ligando con el sustituyente piridina, al poseer dicho grupo con un nuevo átomo de nitrógeno, podría promover la coordinación a un centro metálico a través del mismo, dando lugar a productos con presencia de interacciones metal-metal.

Así, en este capítulo estudiaremos las posibilidades coordinativas de los ligandos $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}$ (**L1**), $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}$ (**L2**) y $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**) frente a complejos de Au(I) (figura 4.5).

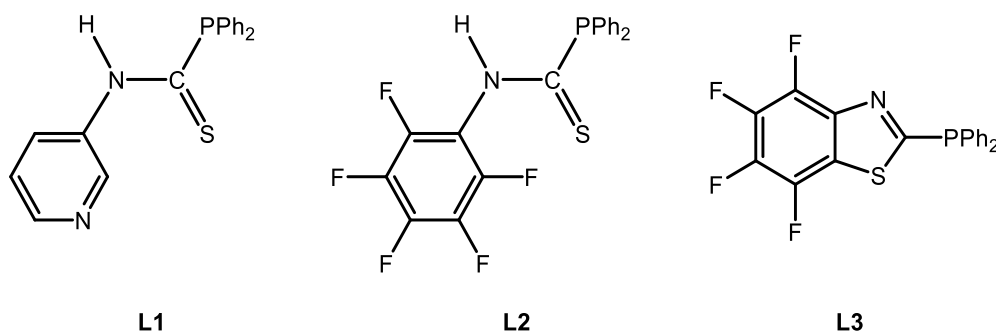
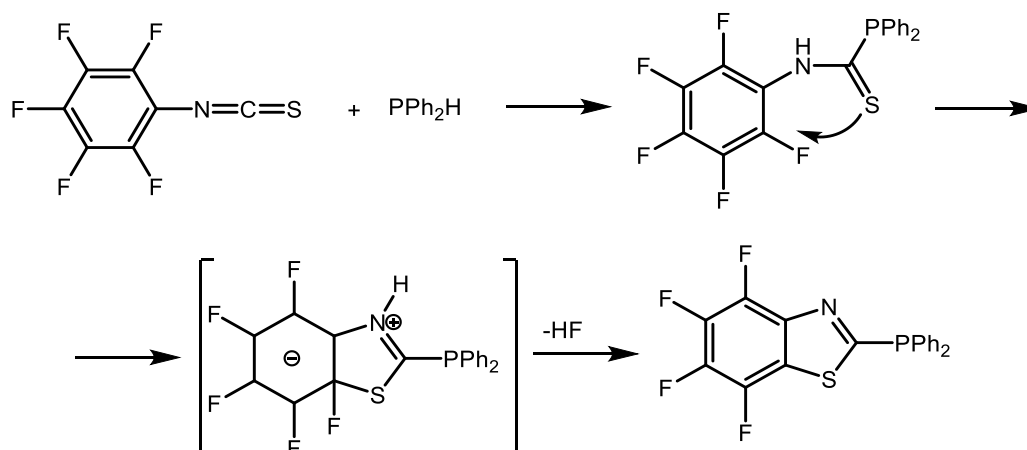


Figura 4.5. Ligandos difenilfosfinotioformamida $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}$ (**L1**) y $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}$ (**L2**) y ligando fosfinobenzotiazol $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**).

Se analizará la reactividad de estos ligandos frente a distintos precursores de oro, poniendo especial atención en el papel que juegan los átomos de nitrógeno con posibilidades coordinativas en presencia de otros heteroátomos que presentan una mayor afinidad por el oro, como son fósforo y azufre. También, llevaremos a cabo la síntesis de complejos mono- y polinucleares de oro(I), analizando diferentes entornos de coordinación del centro de oro. Sintetizaremos complejos lineales mononucleares, complejos dinucleares con interacciones intermoleculares $\text{Au}\cdots\text{Au}$, complejos con un centro de oro en índice de coordinación 3 y complejos tetranucleares. Por último, analizaremos también las propiedades ópticas de dichos complejos experimental y teóricamente.

4.2. Síntesis y caracterización de los ligandos $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (**L1**), C_6F_5 (**L2**)) y $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**).

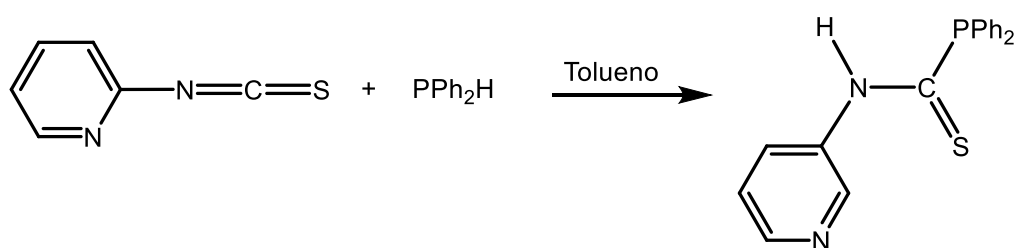
En la bibliografía aparecen ejemplos de la síntesis de ligandos diorganofosfinotioformamida mediante la reacción de isotiocianatos de alquilo o arilo con fosfinas secundarias. Así, se conocen los ligandos $\{\text{R}'_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}$ (donde $\text{R}' = \text{Ph}$, $\text{R} = \text{Ph}$, Me ; $\text{R}' = \text{Cy}$, $\text{R} = \text{Ph}$). En estos estudios se ha demostrado que la variación de los sustituyentes del átomo de nitrógeno y/o del átomo de fósforo, da lugar a variaciones en las propiedades electrónicas del ligando, lo que afecta a su capacidad coordinativa. Así, en este trabajo se ha llevado a cabo la reacción de difenilfosfina con los isotiocianatos $3\text{-NC}_5\text{H}_4\text{-N}=\text{C}=\text{S}$ y $\text{C}_6\text{F}_5\text{-N}=\text{C}=\text{S}$, lo que ha dado lugar a la formación de los ligandos $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (**L1**), C_6F_5 (**L2**)) y $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**). En el caso del ligando con el sustituyente $3\text{-NC}_5\text{H}_4$, la presencia de un átomo de nitrógeno adicional en el anillo piridina aumenta las posibilidades de coordinación de este ligando. Por otra parte, el isotiocianato con el anillo pentafluorofenilo, que es un grupo con mayor capacidad aceptora de densidad electrónica que los grupos fenilo o metilo, presenta un comportamiento particular. Así, en un trabajo anterior llevado a cabo en nuestro grupo de investigación,^[11] se describió que la reacción de difenilfosfina con $\text{C}_6\text{F}_5\text{-N}=\text{C}=\text{S}$ daba lugar a la formación de un ligando fosfinotetrafluorobenzotiazol $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**). Mediante el empleo de técnicas de Resonancia Magnética Nuclear se determinó que, en una primera etapa, se formaba el ligando difenilfosfinotioformamida $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}$ (**L2**) mediante inserción de la fosfina en el enlace $\text{C}=\text{N}$, para a continuación, producirse una sustitución nucleófila intramolecular de un átomo de flúor, lo que daba lugar a la formación del anillo tiazol (ecuación 4.2).



Ecuación 4.2. Mecanismo de formación del ligando fosfinobenzotiazol $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**).

Esta reactividad se explicaba por las características del anillo pentafluorofenilo, ya que la alta electronegatividad del flúor favorecía el ataque nucleófilo al carbono electrófilo.

La síntesis del ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}$ (**L1**) (ecuación 4.3) se llevó a cabo bajo argón disolviendo en tolueno anhidro el isotiocianato 3-NC₅H₄-N=C=S y añadiendo difenilfosfina en proporción 1:1. Esta reacción se mantuvo a reflujo durante 6 horas. Tras la posterior evaporación del tolueno y adición de etanol en frío se obtuvo el ligando **L1** en forma de cristales amarillos.



Ecuación 4.3. Síntesis del ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}$ (**L1**).

Los datos analíticos y espectroscópicos del ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}$ (**L1**) están de acuerdo con la estequiometría propuesta.

Así, su espectro infrarrojo (IR) muestra las absorciones correspondientes a la vibración de tensión^[13] $\nu(\text{C-N})$ a 1582 (d) cm^{-1} y a la vibración de tensión $\nu(\text{C-P})$

a 431 (d) cm^{-1} , en cambio, la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{S})$ es difícil de asignar, ya que en la zona de $1100 \text{ a } 1400 \text{ cm}^{-1}$ aparecen varias bandas correspondientes a diferentes modos de vibración.

Por otra parte, se llevaron a cabo las medidas de los espectros de resonancia magnética nuclear en cloroformo deuterado. En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa un singlete a 21.4 ppm , desplazado a campo bajo respecto al de la fosfina libre. En el espectro de ^1H , teniendo en cuenta la multiplicidad y forma de las señales, se puede asignar la señal ancha singlete a 8.73 ppm al protón del grupo N-H (s, 1H, H₂); las señales debidas a los protones de los anillos aromáticos de la fosfina aparecen entre $7.58 \text{ y } 7.49 \text{ ppm}$; en el caso de los protones del anillo piridina, se puede asignar el singlete a 8.41 ppm al protón en posición 6 (s, 1H, H₆) y la señal multiplete, a 7.33 ppm , al protón en posición 4 (m, 1H, H₄); también se observan las señales de los protones en posiciones 3 y 5 que aparecen como dobletes (figura 4.6).

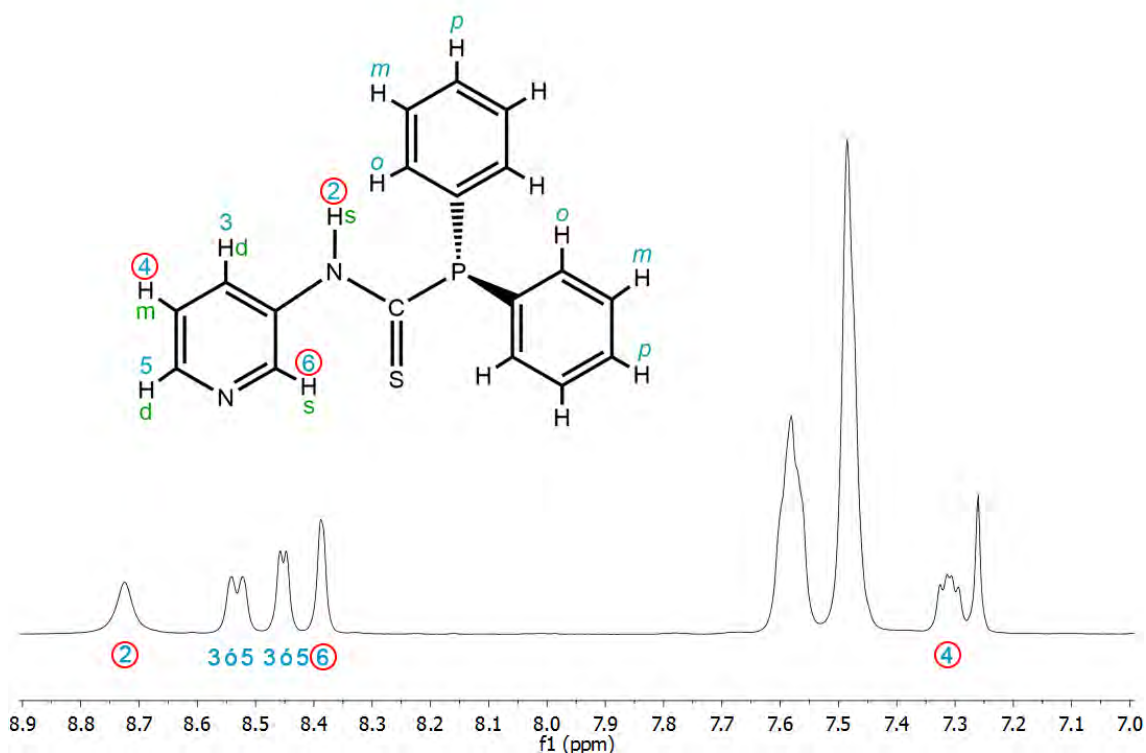


Figura 4.6. Asignación de los protones del ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}$ (**L1**) extraída al analizar la multiplicidad del espectro de RMN de ^1H .

Para una asignación inequívoca de los protones en las posiciones 3 y 5 se llevaron a cabo distintos experimentos de RMN en dos dimensiones. En primer lugar, se registró un espectro NOESY, pensando en la posibilidad de que el protón en la posición 3 se encontrara cercano en el espacio al protón del grupo NH (H_2). Sin embargo, al analizar los protones cercanos al protón del grupo NH se observó que únicamente aparece efecto NOE con el protón en la posición 6 y con los protones en posición *orto* de las fosfinas. Este experimento no da información sobre la asignación de los protones en las posiciones 3 y 5, pero nos permite asignar las señales debidas a los protones de los fenilos de las fosfinas a 7.58 ppm (m, 4H, H_o) y 7.49 ppm (m, 6H, $H_{m,p}$) (figuras 4.7 y 4.8).

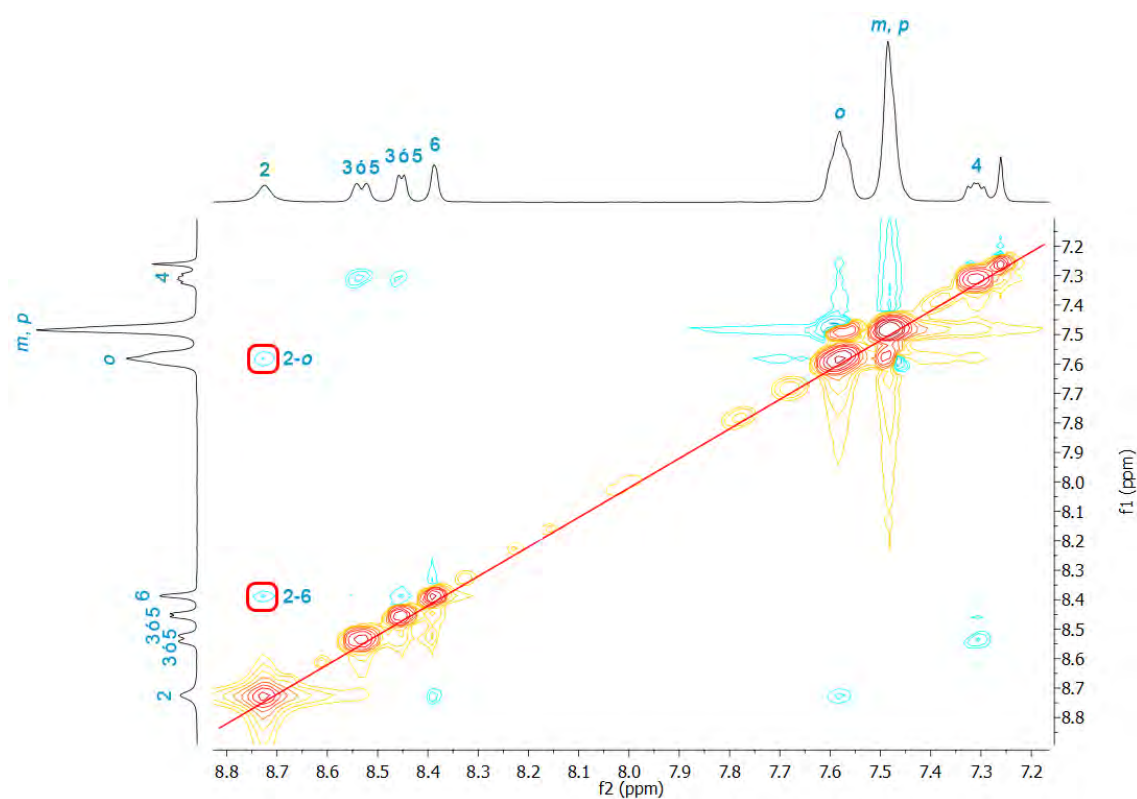


Figura 4.7. Espectro de RMN NOESY del ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}$ (L1) en cloroformo.

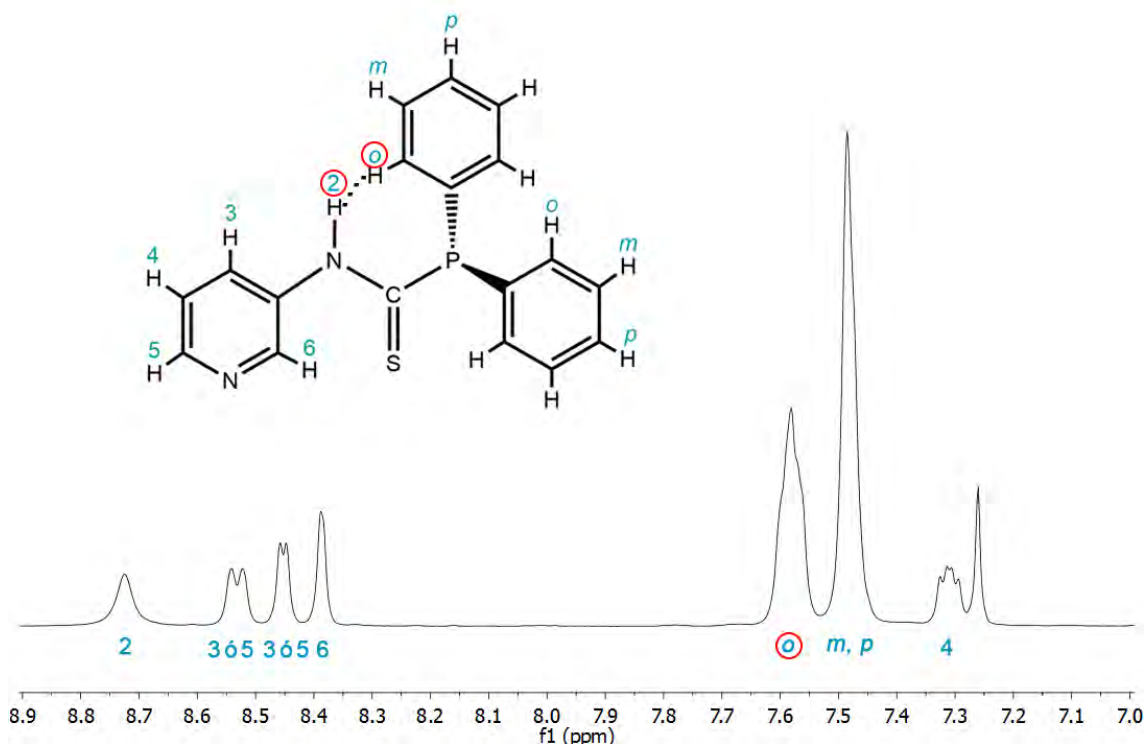


Figura 4.8. Asignación de los protones del ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}$ (L1) extraída al analizar el espectro NOESY.

A continuación, para poder asignar los protones 3 y 5, se registraron otro tipo de espectros de RMN bidimensionales. Así, se registró el espectro HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Correlation*), el cual consiste en un espectro en dos dimensiones que permite asignar el átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono concreto. Mediante la información del espectro HSQC se ha llevado a cabo la asignación de los átomos de carbono no cuaternarios del anillo piridina, tal y como se muestra en la figura 4.9.

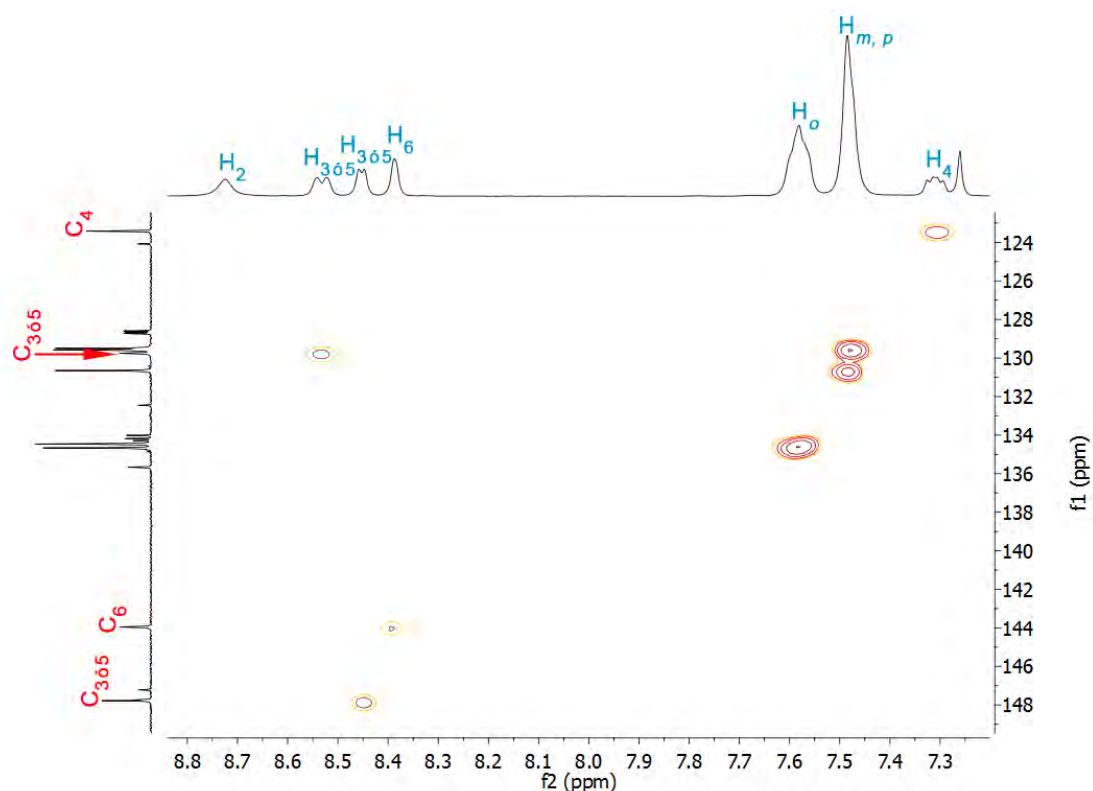


Figura 4.9. Espectro de RMN HSQC del ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}$ (**L1**) en cloroformo.

Finalmente, se midió el espectro HMBC (*Heteronuclear Multiple-Bond Correlation*), que consiste en un espectro en dos dimensiones que permite determinar relaciones entre protones y carbonos que se encuentran a mayor distancia que un enlace (2 ó 3 enlaces). La información más relevante que se obtiene de este espectro es que el protón del grupo NH (H_2) se encuentra relacionado con el átomo de carbono en posición 3. Además, tanto el protón en posición 6, como el doblete a 8.56 ppm, se encuentran relacionados con el átomo de carbono cuaternario, que probablemente, corresponderá al átomo de carbono en posición 2 (figura 4.10). Estos dos hechos están de acuerdo con que la señal doblete a 8.56 ppm se corresponda con el protón en posición 3. De esta manera, se puede realizar la asignación de las dos señales doblete del espectro de protón a 8.56 ppm (d, 1H, H_3 , $^3J_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 7.8$ Hz) y a 8.46 ppm (d, 1H, H_5 , $^3J_{\text{H}_5\text{-H}_4} = 4.6$ Hz), completándose así la asignación del espectro de RMN de ^1H (figura 4.11).

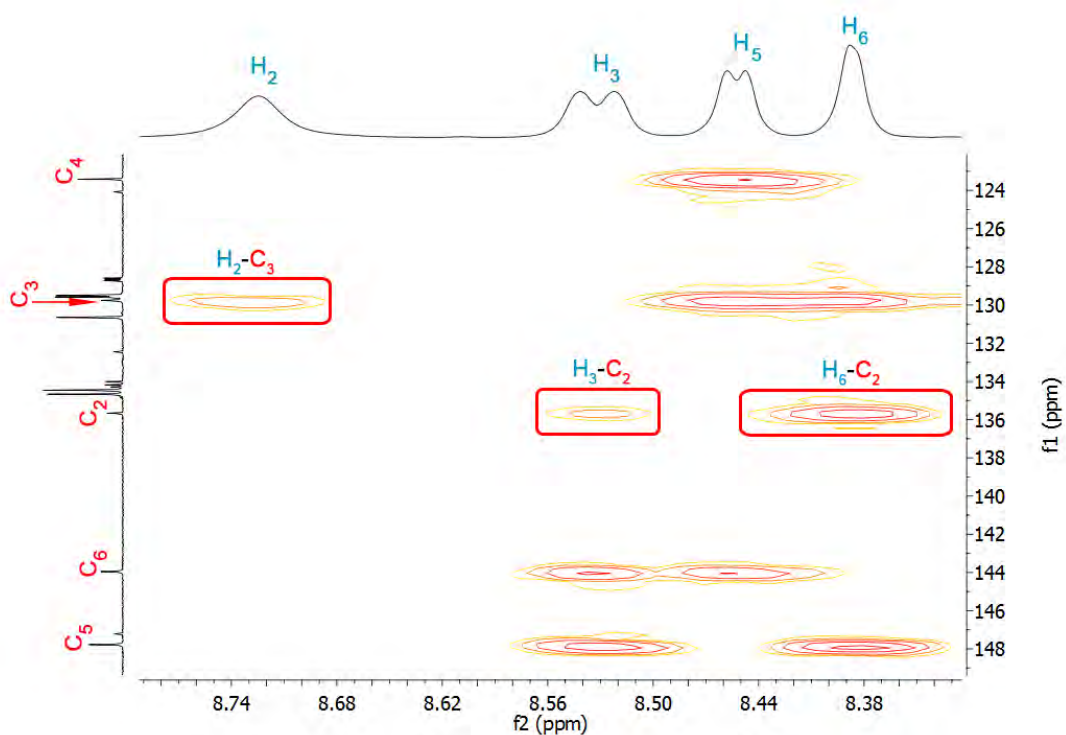


Figura 4.10. Ampliación del espectro de RMN HMBC del ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}$ (**L1**) en cloroformo.

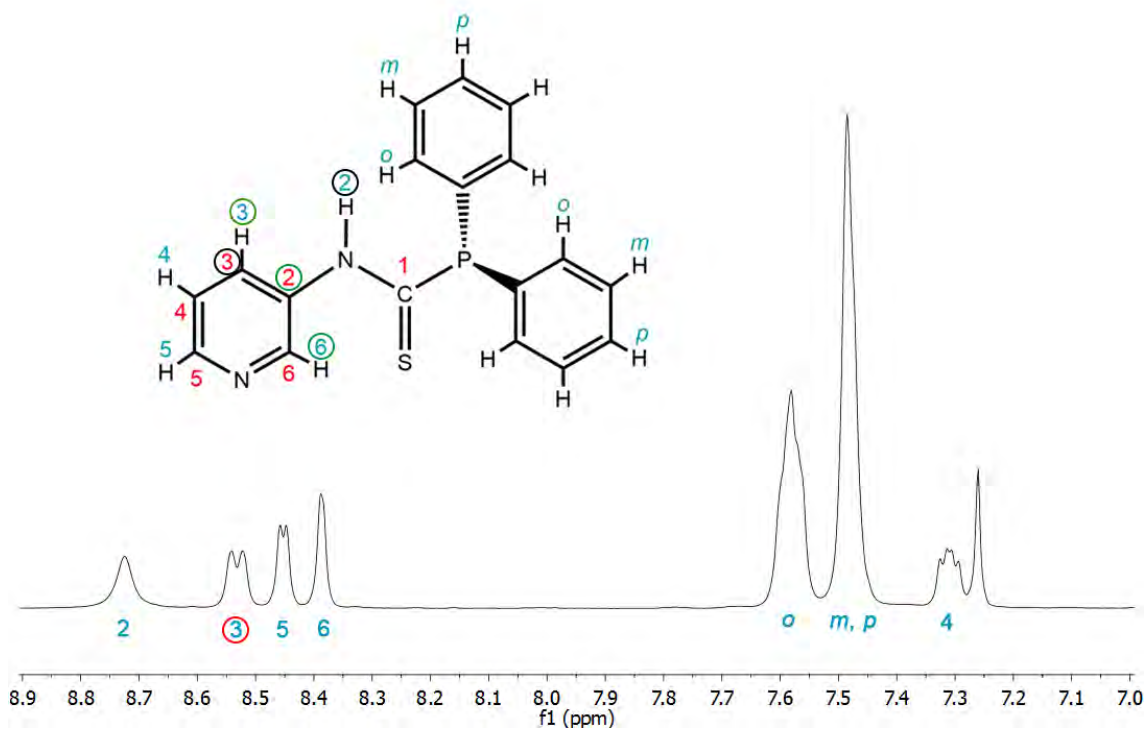


Figura 4.11. Asignación de los protones del ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}$ (**L1**) extraída al analizar el espectro HMBC.

Por otro lado, en el espectro de masas ESI(+) se observa la señal correspondiente al fragmento $[\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]^+$ a $m/z = 323$ (100%).

Finalmente, el enfriamiento del compuesto en etanol dio lugar a la formación de cristales del ligando (**L1**), que fueron determinados mediante difracción de rayos X.

Esta estructura está formada por un compuesto de estequiometría $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\} \cdot \text{EtOH}$, en la que una molécula de etanol cristaliza junto al compuesto (figura 4.12).

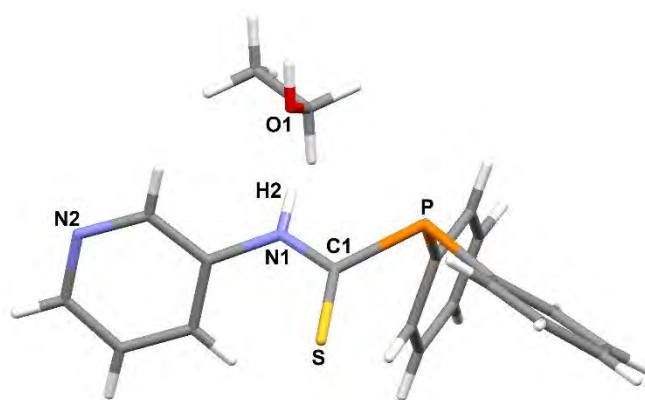
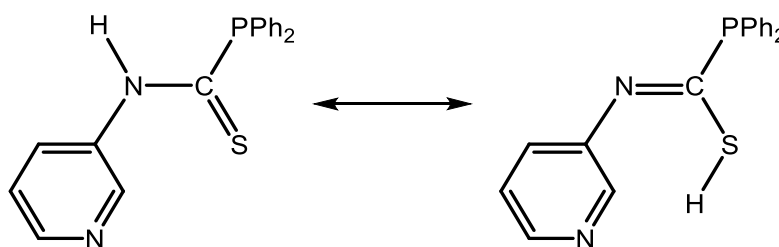


Figura 4.12. Celdilla unidad del compuesto $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\} \cdot \text{EtOH}$ (**L1**).

Los átomos P, C(1), S y N(1) se encuentran prácticamente en el mismo plano y, así, los ángulos entre los planos formados por tres de estos átomos están comprendidos entre 1.18° y 1.39° . La distancia del enlace P-C(1) es típica de un enlace P-C sencillo $1.869(3)$ Å y es del mismo orden que las encontradas en otras estructuras publicadas previamente de ligandos del mismo tipo: $\{\text{R}'_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}$ (donde $\text{R}' = \text{Ph}$, $\text{R} = \text{Ph}$,^[14] Me ,^[15] $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})$;^[16] $\text{R}' = \text{Cy}$, $\text{R} = \text{Ph}$ ^[14]), que están comprendidas entre $1.849(7)$ Å y $1.876(7)$ Å. Por otra parte, la distancia del enlace S-C(1) es ligeramente más larga; $1.650(2)$ Å, que la esperada para un enlace doble S-C, y la distancia del enlace N(1)-C(1) de $1.343(2)$ Å, es menor que la del enlace N(1)-C(2), $1.422(3)$ Å, lo que indica un cierto carácter múltiple del enlace N(1)-C(1) (tabla 4.1). En los ligandos publicados previamente, también se observan distancias de enlace similares. Así, los enlaces S-C(1) se encuentran en el rango de $1.638(2)$ Å a $1.661(6)$ Å y la distancia N-C(1) entre $1.315(10)$ Å y

1.372(2) Å.^[14-16] Estos resultados están de acuerdo con una deslocalización de la densidad electrónica π a lo largo del grupo N(1)-C(1)-S, como se muestra en las estructuras resonantes del esquema 4.1. Finalmente, el plano formado por los átomos del anillo piridina se encuentra girado 63.22° respecto al plano formado por los átomos P, C(1), S y N(1).



Esquema 4.1. Deslocalización de la densidad electrónica π a lo largo del grupo N(1)-C(1)-S.

L1	
P-C(1)	1.869(3)
S-C(1)	1.650(2)
N(1)-C(1)	1.343(2)
Ángulo _{py-PCNS}	63.22

Tabla 4.1. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) más importantes de la estructura de rayos X del ligando {Ph₂PC(S)N(H)(3-NC₅H₄)} · EtOH (**L1**).

Por otra parte, dos moléculas del ligando se encuentran unidas mediante contactos intermoleculares entre el átomo de S y el átomo de hidrógeno H(3) del anillo piridina, a una distancia de 2.8559(5) Å, mayor que la observada en el ligando {Cy₂PC(S)N(H)Ph},^[14] 2.79(7) Å, y menor que la suma de los radios de Van der Waals, 3.0 Å. Finalmente, también la molécula de etanol presenta dos enlaces de hidrógeno con las moléculas de ligando y, así, hay una interacción entre el átomo de oxígeno del etanol y el protón del grupo NH (O-H(2)) de 1.93(2) Å, considerablemente menor que la suma de los radios de Van der Waals, 2.72 Å, y otra interacción entre el átomo de hidrógeno del grupo OH y el átomo de nitrógeno del anillo piridina (H(1)-N(2)) de 2.191(2) Å, también muy inferior a la suma de los radios de Van der Waals (2.75 Å) (figura 4.13).

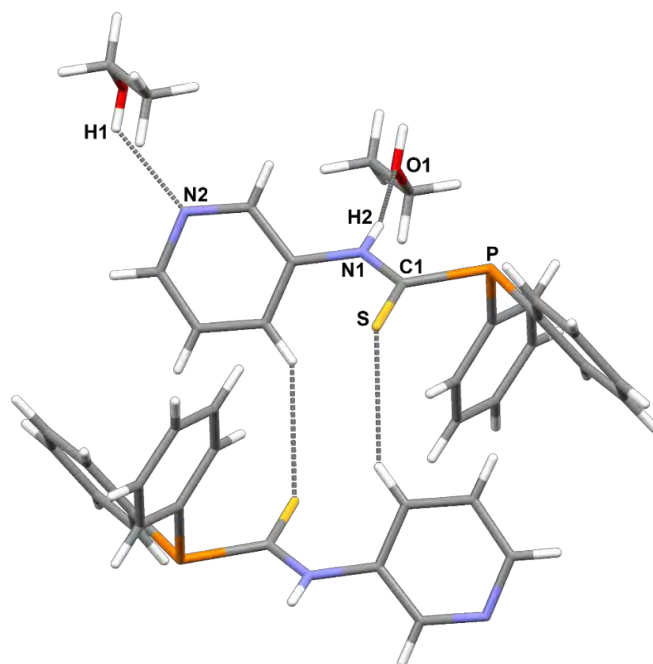
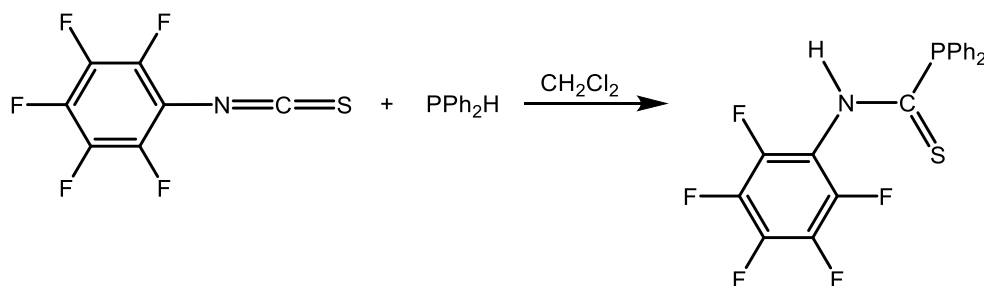


Figura 4.13. Estructura del compuesto $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\} \cdot \text{EtOH}$ (**L1**).

En el caso del ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}$ (**L2**), si bien este ligando se había propuesto previamente, como hemos comentado, mediante estudios de RMN, no se había aislado.^[11] Para evitar que tras la adición de la fosfina se produzca la sustitución nucleófila y formación del benzotiazol, la reacción se llevó a cabo en condiciones suaves. Así, se empleó como disolvente diclorometano anhidro, que presenta un punto de ebullición bajo (39.6 °C), a diferencia de la preparación anterior, en la cual, para la síntesis se empleaba tolueno (110.6 °C). La reacción se realizó bajo atmósfera de argón y se mantuvo el reflujo durante 24 horas, tras las cuales se evaporó el disolvente obteniendo el ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}$ (**L2**) como un aceite amarillo (ecuación 4.4). Los datos espectroscópicos están de acuerdo con la formación de este ligando.



Ecuación 4.4. Síntesis del ligando $\{(\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5))\}$ (**L2**).

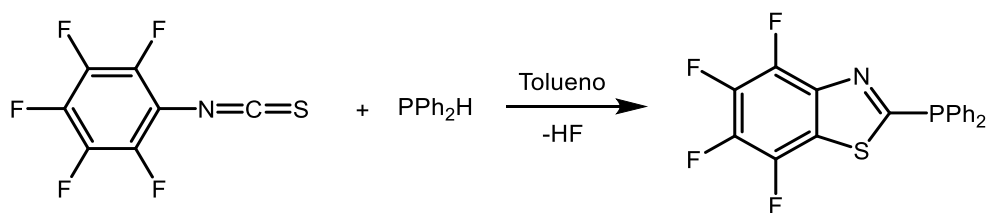
Así, en el espectro IR se observan las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión^[13] $\nu(\text{C-N})$ a 1519 (d) cm^{-1} y $\nu(\text{C-P})$ a 429 (d) cm^{-1} ; en cambio, la banda debida a la vibración de tensión $\nu(\text{C=S})$ no se puede asignar inequívocamente, debido a que en la región del espectro en la que aparece, de 1100 cm^{-1} a 1400 cm^{-1} , aparecen varias bandas.

Por otra parte, se midieron los espectros de RMN en cloroformo deuterado. En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal singlete a 20.5 ppm, correspondiente al átomo de fósforo de la fosfina, nuevamente desplazado respecto de la posición de la fosfina libre. En el espectro de ^{19}F se observan tres señales correspondientes a los átomos de flúor en posiciones *orto*, *para* y *meta* del grupo pentafluorofenilo, a -142.37 ppm (m, 2F, F_o), -153.21 ppm (t, 1F, F_p , $^3J_{F_p-F_m} = 21.5 \text{ Hz}$) y -161.40 ppm (m, 2F, F_m), desplazadas respecto al isotiocianato libre. En el espectro de RMN de ^1H se observa una señal ancha singlete, correspondiente al protón del grupo N-H a 7.98 ppm, y las señales de los protones de los grupos fenilo de las fosfinas, que se encuentran comprendidas entre 7.60 y 7.48 ppm.

Finalmente, en el espectro de masas ESI(+) aparece la señal correspondiente al fragmento $[\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}\text{H}]^+$ a $m/z = 412$ (100%), en el cual el ligando se ha protonado; en el espectro ESI(-), el debido al fragmento $[\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]^-$ a $m/z = 410$ (16%), correspondiente al ligando desprotonado.

Por otra parte, para llevar a cabo la síntesis del ligando $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**) se utilizaron condiciones de reacción más drásticas que en el caso del ligando **L2**. Así, se disolvieron en tolueno los compuestos $\text{C}_6\text{F}_5\text{-N=C=S}$ y difenilfosfina, en proporción 1:1, manteniéndose la reacción a reflujo durante 6 horas. Tras evaporar el tolueno, se adicionó etanol y se enfrió la mezcla, dando lugar a la formación del ligando **L3** como cristales blanco-amarillentos (ecuación 4.5).

Los datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con la estequiometría propuesta. Como ya hemos comentado anteriormente, este ligando ya había sido descrito en un trabajo previo.^[11]



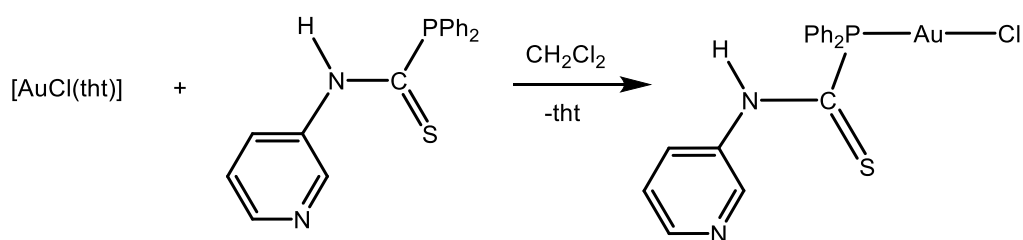
Ecuación 4.5. Formación del ligando fosfinobenzotiazol $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**).

4.3. Reactividad de compuestos de oro(I) con los ligandos $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (**L1**), C_6F_5 (**L2**)) y $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**).

4.3.1. Reactividad de los ligandos $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (**L1**), C_6F_5 (**L2**)) y $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**) frente a $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ en proporción 1:1.

En la página 255 de este apartado se presenta el esquema 4.4 que resume la reactividad del precursor de oro(I) $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ con los ligandos **L1-L3**.

La reacción entre el complejo $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ y el ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}$ (**L1**) en proporción 1:1, en diclorometano, posterior evaporación de la disolución y adición de *n*-hexano, dio lugar a la formación del complejo $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]$ (**27**) mediante el desplazamiento del ligando lábil tetrahidrotiofeno y la coordinación del ligando difenilfosfinotioformamida al centro de oro a través del átomo de fósforo (ecuación 4.6).



tht = tetrahidrotiofeno

Ecuación 4.6. Síntesis del complejo $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]$ (**27**).

El complejo $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]$ (**27**) precipita como un sólido amarillo que, únicamente, se redisuelve con abundante cantidad de diclorometano. Este compuesto es insoluble en otros disolventes habituales como cloroformo, acetona, acetonitrilo, diétil éter y *n*-hexano.

En su espectro IR se observan, entre otras, las absorciones correspondientes a las vibraciones de tensión características del ligando difenilfosfinotioformamida^[13] $\nu(\text{C-N})$ a 1540 (d) cm^{-1} y $\nu(\text{C-P})$ a 419 (d) cm^{-1} , la del enlace (Au-Cl) a 398 (d) cm^{-1} y la $\nu(\text{Au-P})$ ^[13] a 520 (d) cm^{-1} .

Se registraron sus espectros de RMN en diclorometano deuterado. En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa un singlete a 56.8 ppm, correspondiente al átomo de fósforo de la fosfina coordinado al centro de Au(I), que se encuentra desplazada respecto de la del ligando libre. En el espectro de RMN de ^1H se observan en la zona aromática, entre 8.41 ppm y 7.50 ppm, las señales correspondientes a los protones del anillo piridina y a los protones de los anillos fenilo de la fosfina.

De manera sorprendente, al hacer reaccionar el precursor $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ con el ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}$ (**L2**) en proporción 1:1, se observa un comportamiento diferente al caso anterior. Si se analizan los espectros de RMN de ^{19}F y ^{31}P del sólido resultante de la reacción, se detecta una mezcla de compuestos. Así, se forma el complejo esperado $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$ junto con el complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$ (**28**), que se separan mediante re-cristalización. Los datos analíticos y espectroscópicos del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$ (**28**) están de acuerdo con la estequiometría propuesta.

Así, este complejo es soluble en cloroformo, diclorometano y tetrahidrofurano e insoluble en *n*-hexano.

En el espectro de IR se observan las señales correspondientes a las vibraciones de tensión^[13] $\nu(\text{C-N})$ a 1501 (m) cm^{-1} , $\nu(\text{C-P})$ a 465 (d) cm^{-1} y $\nu(\text{Au-P})$ a 517 (m) cm^{-1} .

Por otro lado, los espectros de RMN de este complejo se registraron empleando cloroformo deuterado como disolvente. En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa una única señal singlete a 57.5 ppm, muy desplazada respecto a la del ligando libre (20.5 ppm), lo que indica la coordinación del átomo de fósforo al centro metálico. En el espectro de ^{19}F las señales también se desplazan respecto a las del ligando libre, apareciendo a -150.16 ppm (m, 2F, F_θ); -162.41 ppm (t, 1F, F_p , $^3J_{Fp-Fm} = 21.3$

Hz) y -163.36 ppm (m, 2F, F_m). Finalmente, en el espectro de ^1H se observan las señales correspondientes a los grupos fenilo de las fosfinas en el rango de 7.63 ppm a 7.46 ppm.

Además, el espectro de masas ESI(+) presenta las señales correspondientes al fragmento $[(\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\})_2\text{H}]^+$ a $m/z = 1215$ (100%), y al fragmento $[(\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\})_4\text{H}]^+$ a $m/z = 2429$ (56%).

Por último, se obtuvo la estructura cristalina de este complejo mediante difracción de rayos X, la cual se analizará más adelante, en el apartado 4.3.4, junto a otras estructuras parecidas. Estos resultados confirman que este complejo está constituido por dos centros de oro y dos ligandos difenilfosfinotioformamida desprotonados bidentados actuando como puentes. De esta manera, cada centro de oro se encuentra unido a uno de los ligandos a través de su átomo de fósforo y al otro a través del átomo de azufre (figura 4.14).

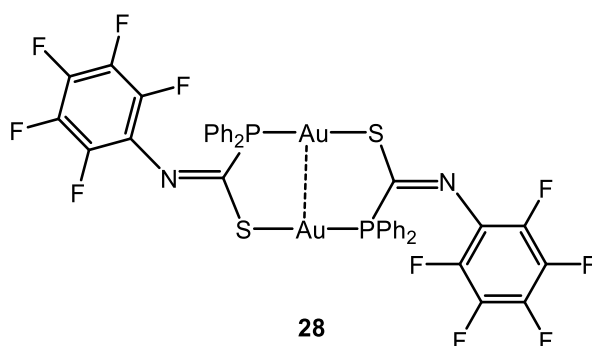


Figura 4.14. Complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$ (**28**).

Un aspecto interesante a analizar es la razón por la que se forma el derivado $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$ (**28**) en lugar del buscado cloro-complejo. Tal y como se observa en la figura 4.15, los datos de resonancia magnética nuclear de ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ permiten proponer la formación de un compuesto intermedio que podría corresponder al compuesto $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$. Este compuesto sería menos estable y sufriría un proceso de desprotonación del protón amídico por parte del ligando cloro, tal y como se muestra en el esquema 4.2. Este proceso consiste en un equilibrio de desprotonación y formación del diauraciclo ya que, como veremos ambos complejos pueden ser aislados.

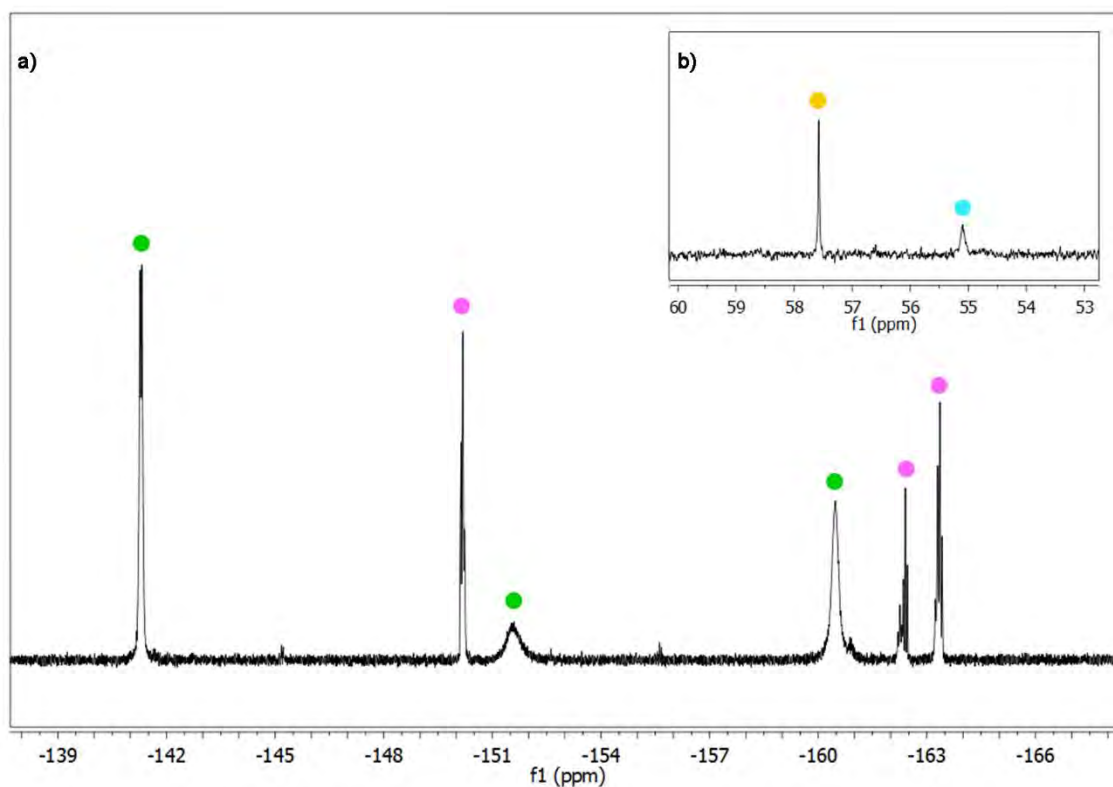
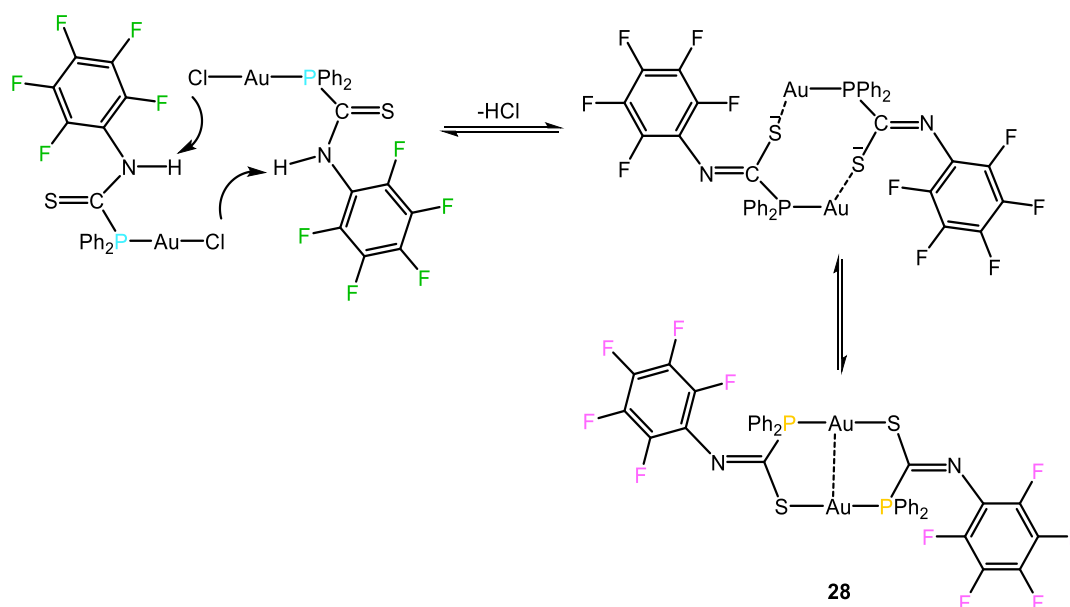


Figura 4.15. a) Espectro de RMN de ^{19}F y b) espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$ (**28**) y del intermedio $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_5\text{F}_5)\}]$.



Esquema 4.2. Mecanismo de formación del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$ (**28**) mediante la desprotonación del complejo $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_5\text{F}_5)\}]$ y liberación de HCl .

Así, el intermedio $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$ es estable y este compuesto ha sido obtenido en forma de monocristales y caracterizado mediante difracción de rayos X. Se obtuvieron cristales de este complejo mediante difusión lenta de *n*-hexano sobre una disolución en diclorometano de la mezcla de compuestos obtenidos al llevar a cabo la reacción. Este compuesto presenta en su celdilla unidad una molécula de $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]$ (figura 4.16 y tabla 4.2)).

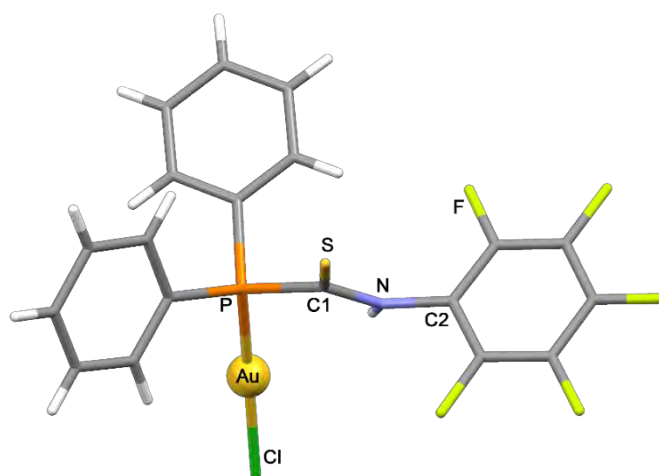


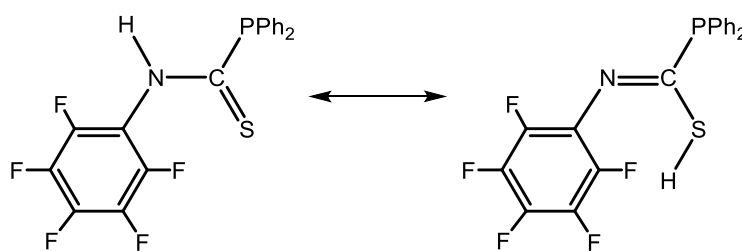
Figura 4.16. Estructura cristalina del intermedio $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$.

$[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$	
Au-P	2.228(1)
Au-Cl	2.292(1)
S-C(1)	1.629(4)
N-C(1)	1.333(6)
P-Au-Cl	173.77(4)
Au-Au _{inter}	3.2575(3)

Tabla 4.2. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) más importantes de la estructura de rayos X del intermedio $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$.

El centro de oro presenta un entorno de coordinación próximo a la linealidad $173.77(4)^\circ$, más distorsionado que el de otros complejos similares, como, $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]^{[17]}$ $179.63(8)^\circ$ o $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{Me}\}]^{[6]}$ $177.13(3)^\circ$. Esto se

podría deber a la existencia en esta estructura de interacciones $\text{Au}\cdots\text{Au}$ intermoleculares. La distancia Au-Cl es de 2.292(1) Å y la distancia Au-P de 2.228(1) Å, del mismo orden que la que presentan otros complejos semejantes que aparecen en la bibliografía como $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]^{[17]}$ (2.279(3) Å (Au-Cl), 2.235(3) Å (Au-P)); o $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{Me}\}]^{[6]}$ (2.2866(8) Å (Au-Cl), 2.2254(7) Å (Au-P)). Por otra parte, dentro del ligando, la distancia del enlace S-C(1) es más larga que la esperada para un enlace doble S=C (1.629(4) Å); mientras que la distancia del enlace N-C(1), 1.333(6) Å, es menor que la del enlace sencillo N-C(2), 1.418(6) Å, por lo tanto, el enlace N-C(1) posee un cierto carácter múltiple, o lo que es lo mismo, se produce deslocalización de la densidad electrónica π a lo largo del grupo N-C(1)-S, tal y como se expresa en las estructuras resonantes del esquema 4.3.



Esquema 4.3. Deslocalización de la densidad electrónica π a lo largo del grupo N-C(1)-S.

Como se ha descrito anteriormente, esta deslocalización electrónica la presentan también otros ligandos libres de este tipo, como $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}$ (**L1**) y los que se han referenciado al analizar la estructura cristalina de éste;^[14-16] y también complejos como $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{Me}\}]^{[6]}$ (S-C(1) 1.658(3) Å; N-C(1) 1.318(3) Å y N-C(2) 1.461(4) Å).

La expansión de la estructura cristalina genera redes tridimensionales debido a la presencia de varias interacciones (figura 4.17). Por un lado, se observa una interacción aurofílica intermolecular, siendo los contactos Au-Au de 3.2575(3) Å; esta distancia es algo inferior a las encontradas en el complejo $[\text{AuCl}(\text{PMe}_3)]$ (3.271(1)-3.386(1) Å).^[18] La presencia de estas interacciones es relevante, debido a que en complejos similares, también con sustituyentes voluminosos en el átomo de fósforo, no se observan este tipo de contactos, como es en el caso de los

complejos $[\text{AuCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)]$ ($i\text{Pr} = \text{isopropil}$)^[18]; $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ ^[17] o $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{CH}_3)\}]$.^[6] Por otra parte, se observan a su vez otras interacciones intermoleculares. Así, hay presentes varios enlaces de hidrógeno: S-H de 2.933(2) y 2.979(1) Å; F-H de 2.577(4) Å; Cl-H que se encuentran en el rango de 2.47(5) a 2.846(1) Å y también una interacción débil S-S de 3.589(2) Å.

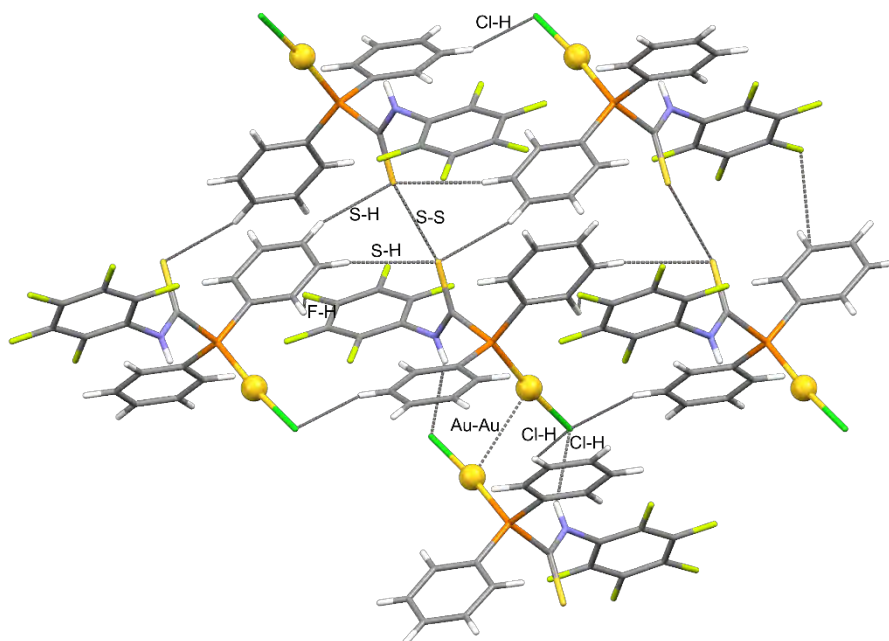
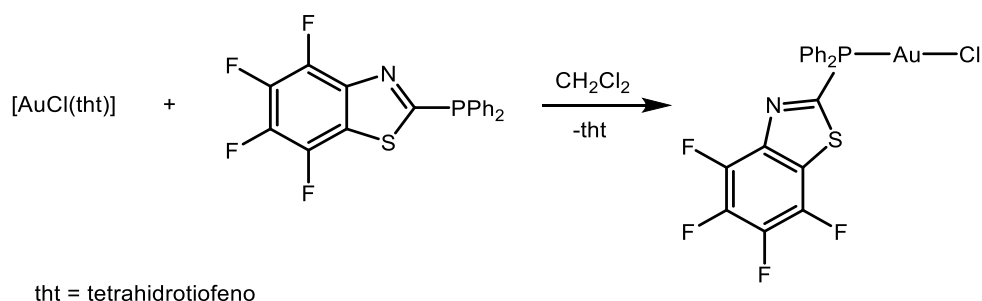


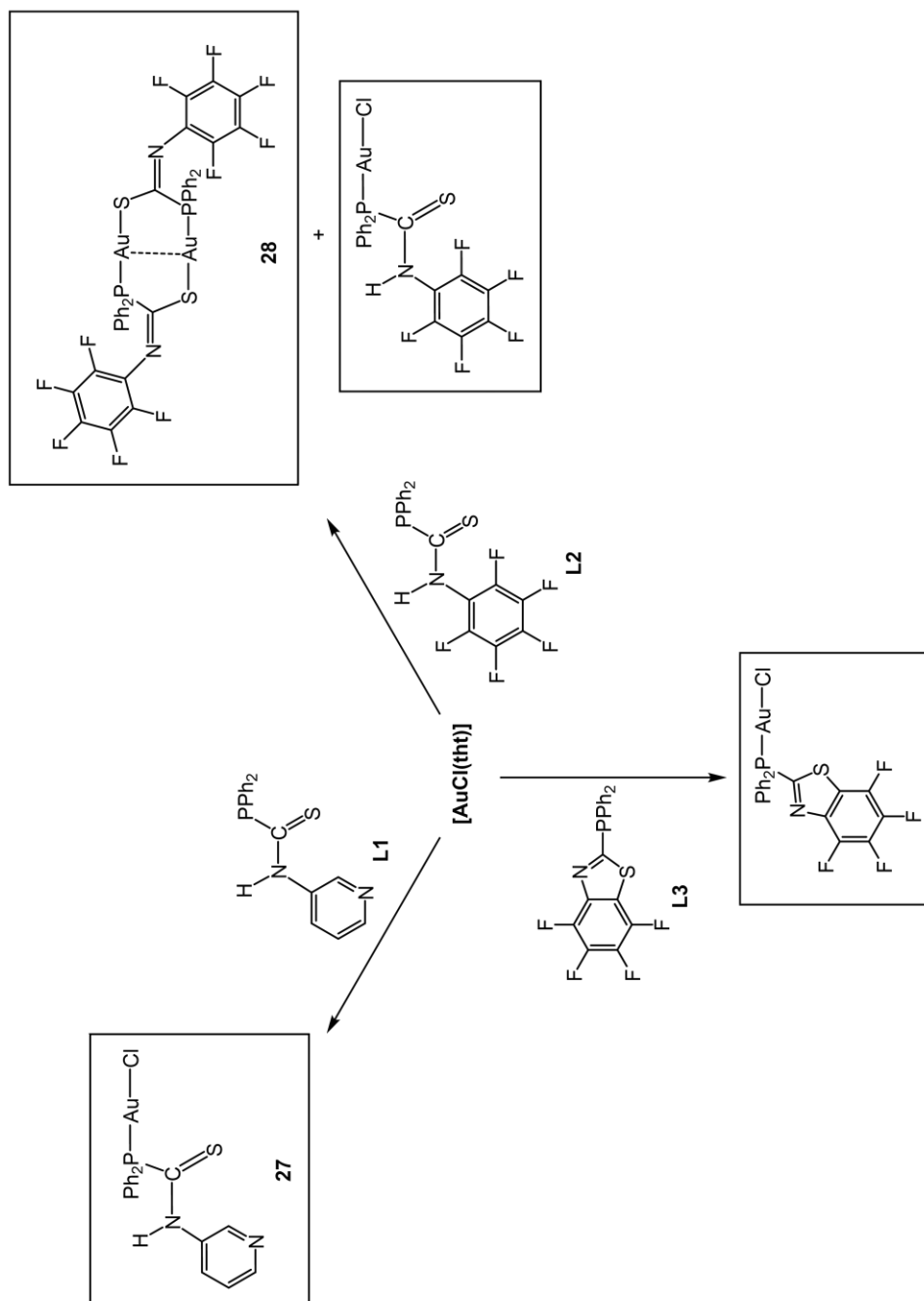
Figura 4.17. Disposición tridimensional del intermedio $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$.

Finalmente, la reacción entre el ligando $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**) con $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ fue anteriormente estudiada por nuestro grupo de investigación, obteniéndose el derivado $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}]$ (ecuación 4.7).^[11]



Ecuación 4.7. Síntesis del complejo $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}]$.

A continuación, como resumen de lo anterior se presenta el esquema 4.4 en el que se muestran los complejos sintetizados a lo largo del apartado 4.3.1.



Esquema 4.4. Reactividad de los ligandos $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (**L1**), C_6F_5 (**L2**)) y $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**) frente a $[\text{AuCl}(\text{ttht})]$ en proporción 1:1.

4.3.2. Reactividad de los ligandos $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (**L1**), C_6F_5 (**L2**)) y $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**) frente a $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$.

A continuación, se llevaron a cabo las reacciones de los ligandos **L1-L3** con el precursor $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ en proporción 1:1 empleando diclorometano como disolvente y *n*-hexano como precipitante. En la página 265 se presenta el esquema 4.7 que resume la reactividad de este precursor de oro(I) con los ligandos **L1-L3**.

Cuando se emplea el ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}$ (**L1**), en el espectro de RMN de ^{19}F del sólido resultante de la reacción no se observa ninguna señal, por lo que se puede deducir que el complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]$ no se ha formado. En su lugar, los datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con la formación del complejo de estequiometría $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (**29**).

Este complejo es soluble en cloroformo, diclorometano y tetrahidrofurano e insoluble en *n*-hexano.

En el espectro IR se muestran las absorciones correspondientes a las vibraciones de tensión^[13] $\nu(\text{C-N})$ a 1545 (m) cm^{-1} , $\nu(\text{C-P})$ a 476 (d) cm^{-1} y $\nu(\text{Au-P})$ a 519 (m) cm^{-1} .

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en cloroformo deuterado presenta un singlete a 54.3 ppm, desplazado respecto al del ligando libre (21.4 ppm), lo que confirma la coordinación del átomo de fósforo. En el espectro de ^1H se observan las señales correspondientes a los grupos fenilo de las fosfinas en el rango de 7.65 ppm a 7.44 ppm. Por otra parte, teniendo en cuenta la multiplicidad de las señales, se pueden asignar los protones del anillo piridina. Así, el singlete a 8.28 ppm se asigna a los protones en posiciones 6 (s, 1H, H₆); mientras que el multiplete a 7.28 ppm correspondería a los protones en posición 4 (m, 1H, H₄). Además, se puede suponer que las señales de los protones en posiciones 3 y 5 aparecerían como dobletes, aunque no se pueden asignar inequívocamente en este espectro (figura 4.18).

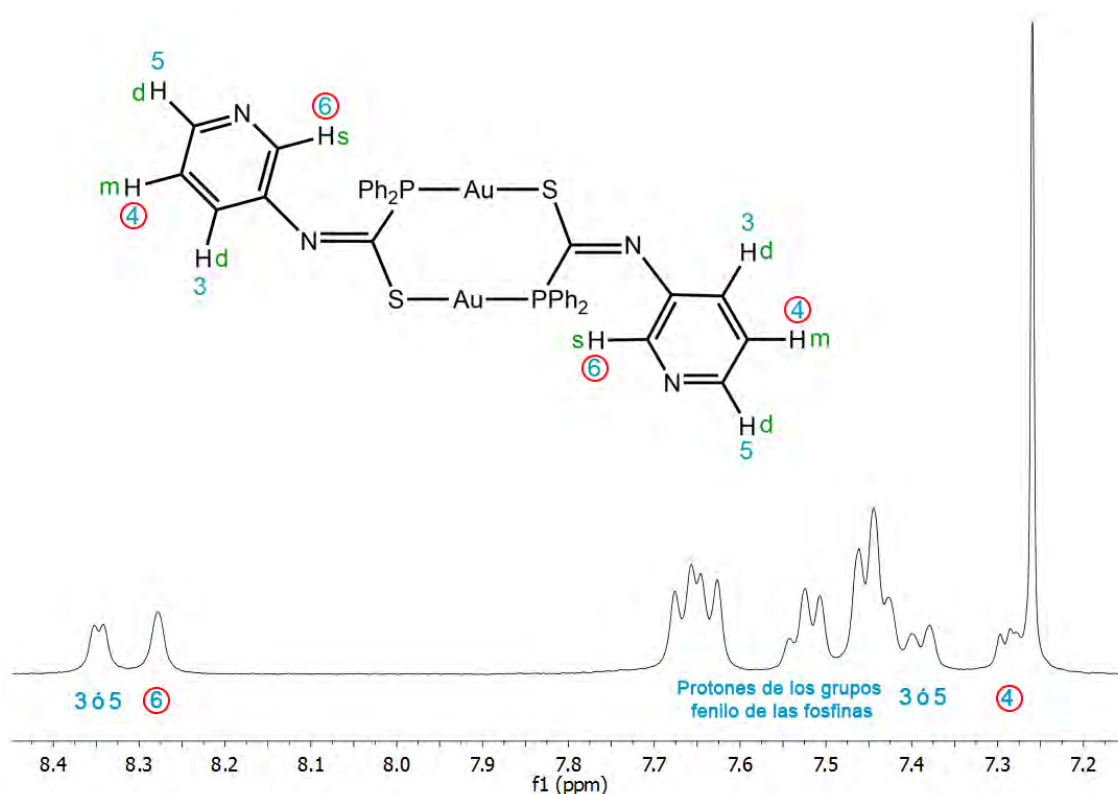


Figura 4.18. Asignación de los protones del ligando fosfinotioformamida en el compuesto $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (**29**) extraída al analizar la multiplicidad del RMN de ^1H .

Así, al igual que para el ligando libre $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}$ (**L1**), se registraron los espectros en dos dimensiones HSQC y HMBC, para intentar llevar a cabo una asignación inequívoca de los protones 3 y 5, no obstante, los resultados de estos experimentos no proporcionaron información suficiente (8.34 ppm (d, 1H, H₃ o H₅, $^3J_{\text{H}3\delta\text{s}-\text{H}4} = 3.2$ Hz) y 7.39 ppm (d, 1H, H₃ o H₅, $^3J_{\text{H}3\delta\text{s}-\text{H}4} = 7.5$ Hz)).

Además, en el espectro de masas MALDI(+) se observa la señal correspondiente al fragmento $[(\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\})_2\text{H}]^+$ a $m/z = 1037$ (100%).

Finalmente, la estructura cristalina de este compuesto muestra un diauraciclo, en el que cada átomo de oro se une a dos ligandos difenilfosfinotioformamida desprotonados, a uno de ellos a través del átomo de fósforo y al otro a través del átomo de azufre (figura 4.19). Esta estructura, junto con otras estructuras diauracíclicas, se estudiará con más detalle en el apartado 4.3.4.

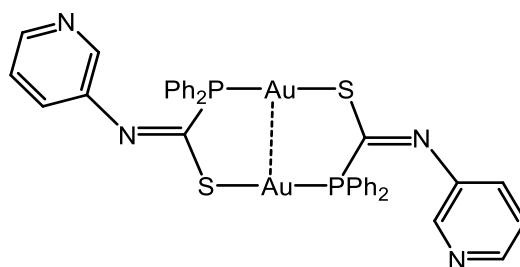


Figura 4.19. Complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (**29**).

Para analizar el mecanismo de formación del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (**29**) se monitorizó la reacción en cloroformo deuterado mediante experimentos de RMN de ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Tal y como se presenta en la figura 4.20 y en el esquema 4.5, en primer lugar interpretamos que se forma el intermedio $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]$, posteriormente, el ligando pentafluorofenilo actúa como una base desprotonando el grupo NH y liberando $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$, que también es detectado en el espectro de RMN de ^{19}F .

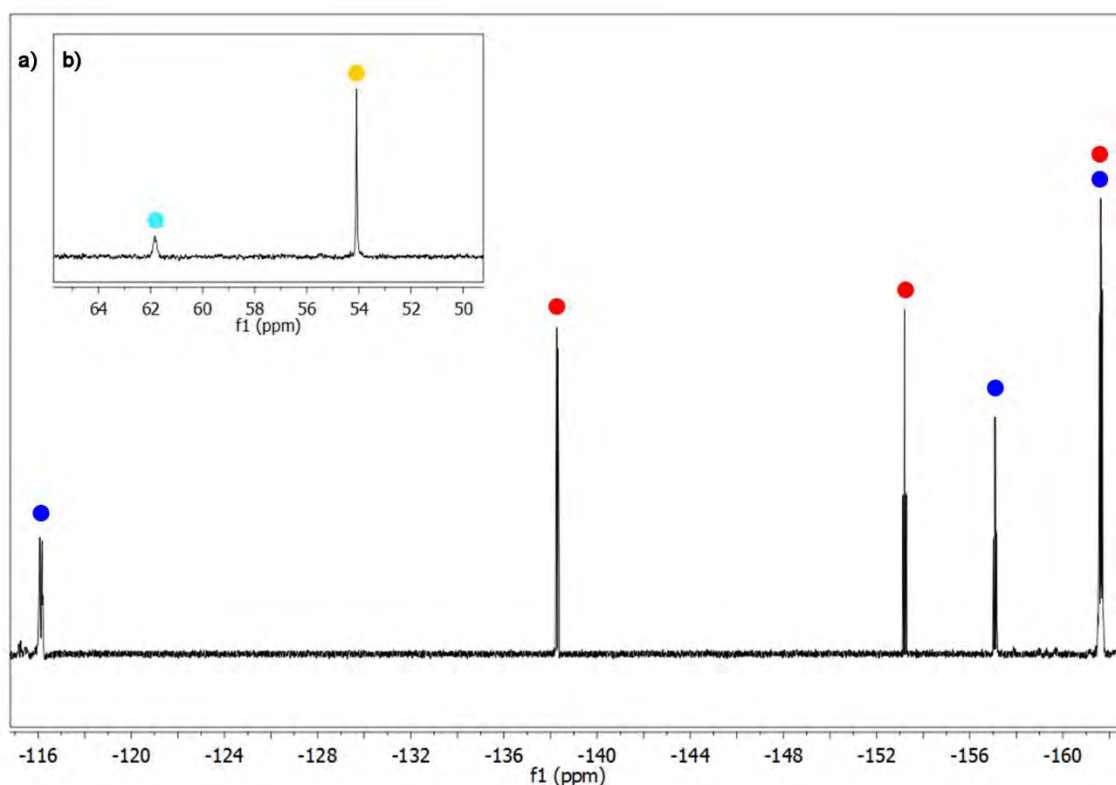
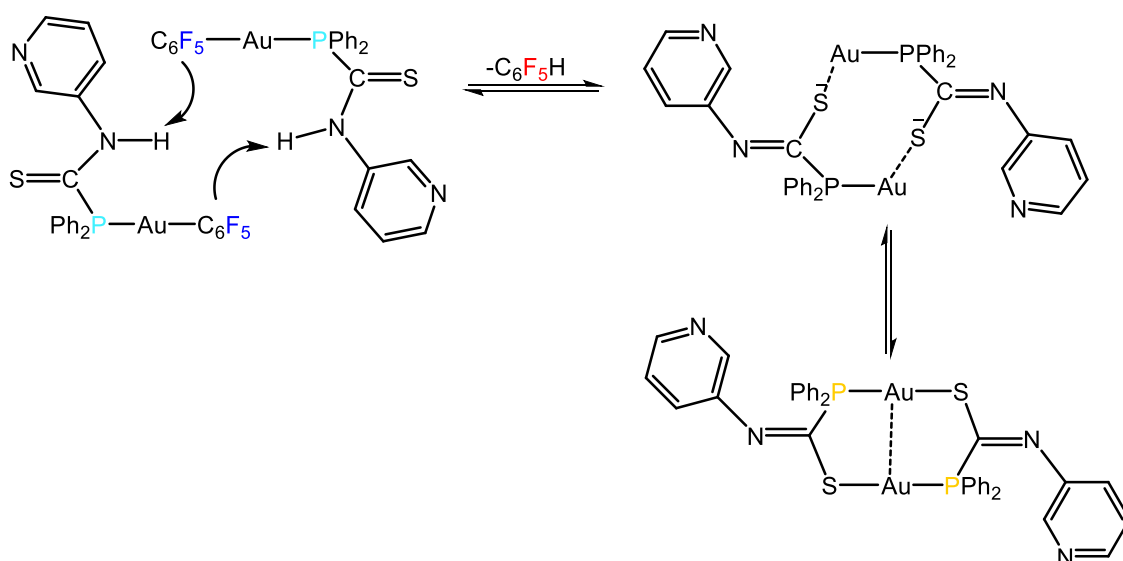


Figura 4.20. a) Espectro de RMN de ^{19}F y b) espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ que explica el mecanismo de formación del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (**29**) mediante la desprotonación del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]$ y liberación de $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$.

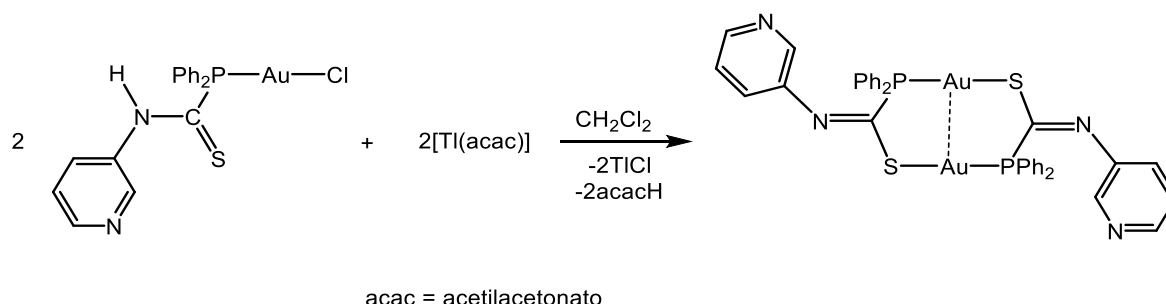


Esquema 4.5. Mecanismo de formación del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}_2]$ (**29**) mediante la desprotonación del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]$ y liberación de $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$.

En este caso el grupo pentafluorofenilo actúa como base, al igual que sucedía con el átomo de cloro en la síntesis del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}_2]$ (**28**) comentada anteriormente. Sin embargo, mientras que ha sido posible aislar el complejo $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]$ (**27**), en el caso del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]$ sólo se ha detectado como intermedio de la reacción de formación del compuesto $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}_2]$ (**29**). Merece la pena señalar, que la naturaleza básica del grupo pentafluorofenilo ya había sido observada en trabajos anteriores, como es en el caso de los estudios de los complejos, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H})]$ y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{Me}\}]$,^[6,19] en los que esta característica básica permite la formación de especies diauracíclicas.

Una síntesis alternativa del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}_2]$ (**29**), se realizó mediante la reacción del complejo $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]$ (**27**) con $[\text{Tl}(\text{acac})]$, en proporción 1:1, en diclorometano. Tras 2 horas de reacción, se separó el TlCl formado y, finalmente, la evaporación del disolvente a pequeño volumen y adición de *n*-hexano dio lugar a la precipitación del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}_2]$ (**29**) (ecuación 4.8). Como se puede observar, el catión talio permite retirar el ligando cloro de la esfera de coordinación del centro

de oro(I) mientras que el ligando acetilacetonato desprotona al ligando difenilfosfinotioformamida.



Ecuación 4.8. Síntesis del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{3-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (**29**).

Por otra parte, a la vista de este resultado, cabría esperar que la reacción del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ con el ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}$ (**L2**) diera lugar al producto de dimerización.

Efectivamente, al igual que en el caso del ligando **L1**, el seguimiento de la reacción mediante la medida de los espectros de RMN de ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, muestra la formación del complejo diauracíclico $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$ (**28**) a través de un mecanismo similar al descrito en la reacción con el ligando **L1** (esquema 4.6 y figura 4.21).

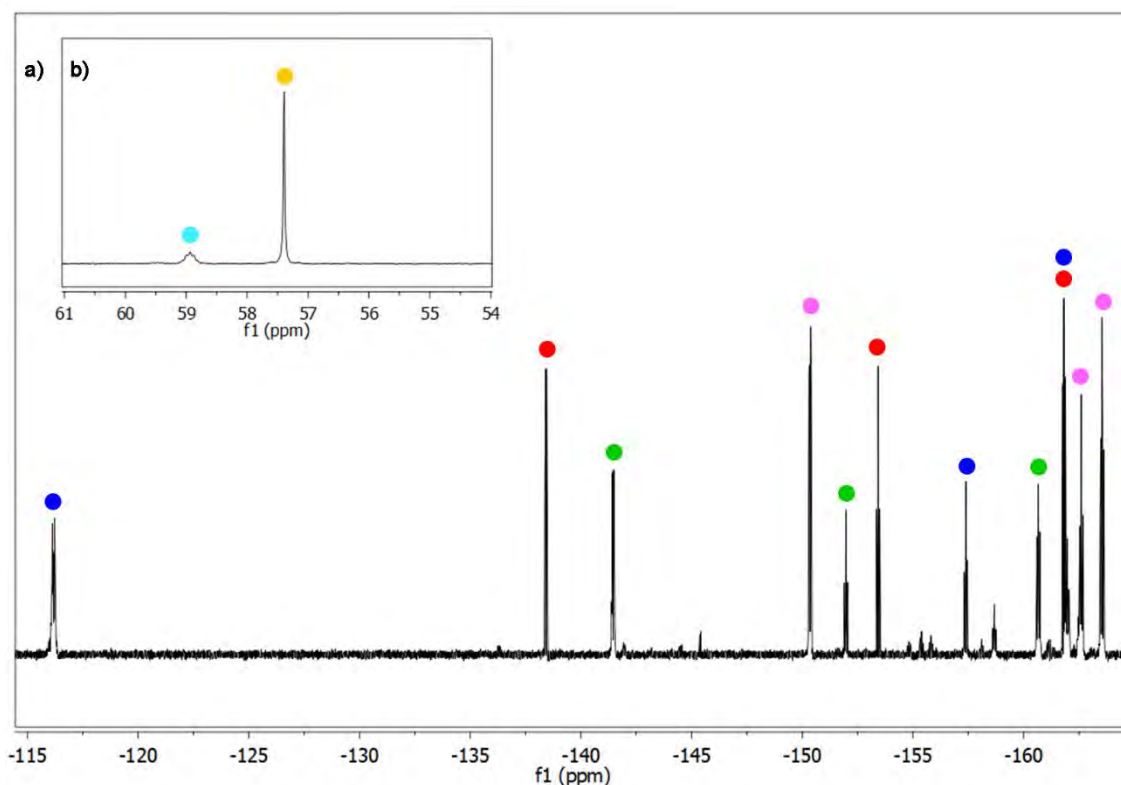
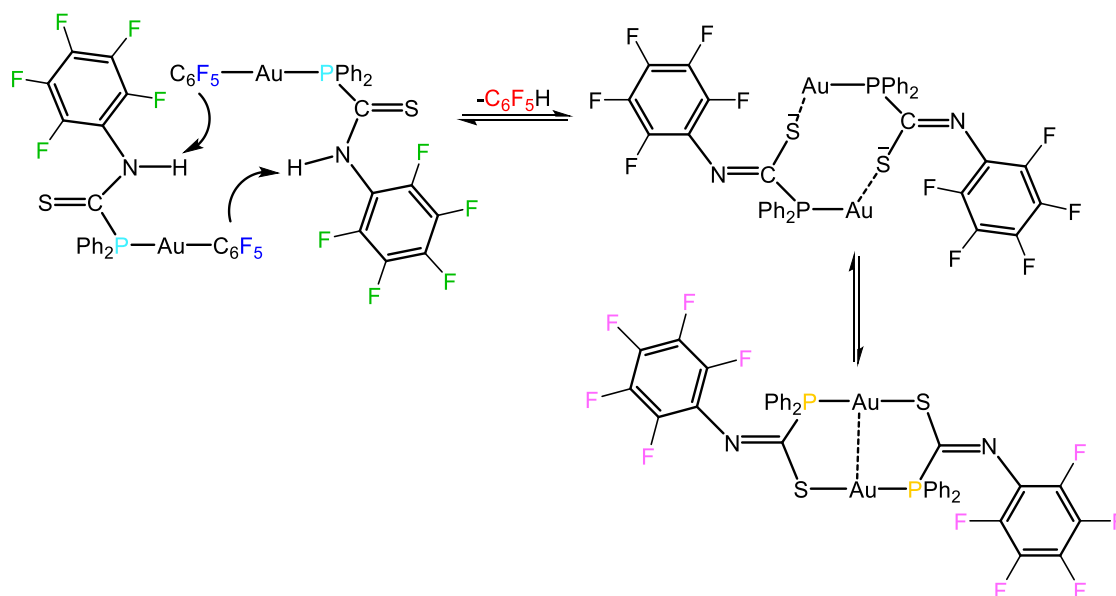
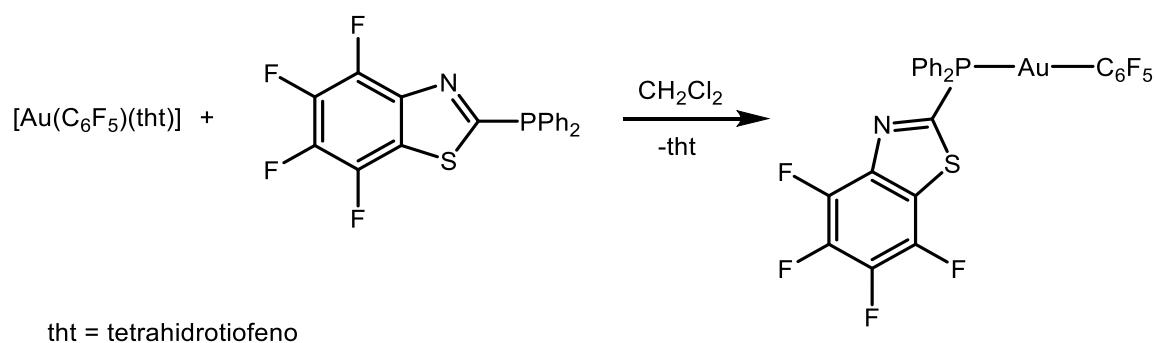


Figura 4.21. a) Espectro de RMN de ^{19}F y b) espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ que explica el mecanismo de formación del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$ (**28**) mediante la desprotonación del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$ y liberación de $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$.



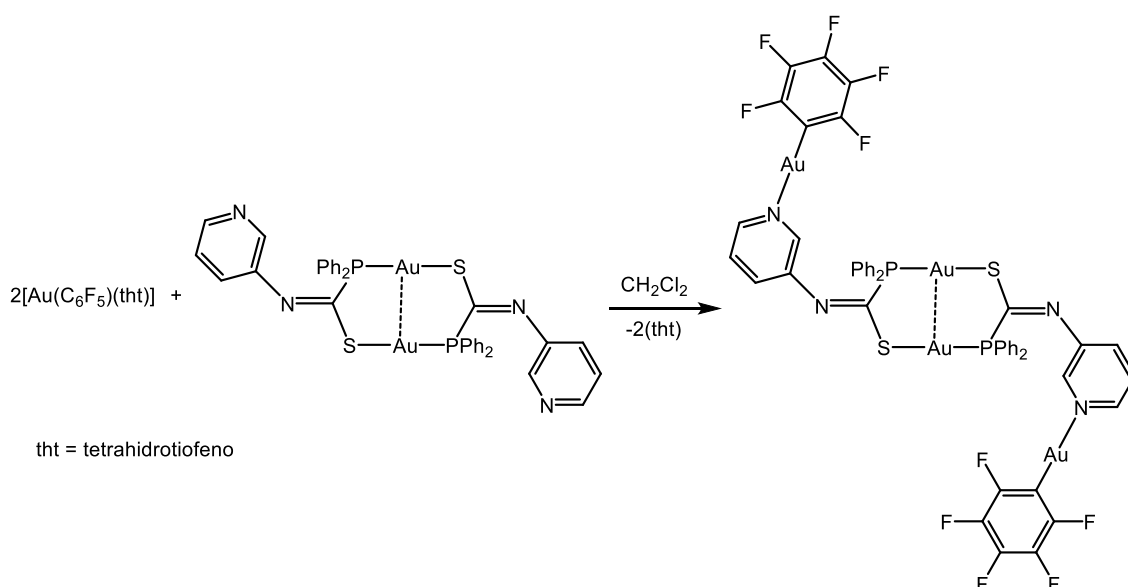
Esquema 4.6. Mecanismo de formación del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$ (**28**) mediante la desprotonación del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$ y liberación de $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$.

Finalmente, la reacción entre el ligando $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**) con $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ fue anteriormente estudiada por nuestro grupo de investigación, obteniéndose el derivado $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}]$ (ecuación 4.9).^[11] Este ligando no presenta un protón amídico, por lo tanto, no es posible la formación del compuesto diauracíclico análogo a los que se han obtenido con los ligandos **L1** y **L2**.



Ecuación 4.9. Síntesis del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}]$.

Uno de los objetivos principales de esta Memoria consiste en explorar la versatilidad coordinativa de ligandos N-dadores frente a centros de oro. Como se ha descrito anteriormente, el compuesto $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (**29**), presenta la disposición de los ligandos de tal forma que los átomos fósforo y azufre dadores se encuentran coordinados a los centros de oro y los átomos de nitrógeno de los anillos piridina se encuentran disponibles para su posible coordinación a otros centros metálicos. Con este fin, se llevó a cabo la reacción del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (**29**) con el precursor de oro(I) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$, en proporción 1:2, en diclorometano. La posterior evaporación del disolvente a pequeño volumen y la adición de *n*-hexano dio lugar a la formación del complejo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}(\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\})]_2$ (**30**), en el que se ha producido la sustitución del ligando lábil tetrahidrotiofeno y la coordinación de los fragmentos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ a los átomos de nitrógeno de los anillos piridina (ecuación 4.10).



Ecuación 4.10. Síntesis del complejo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}(\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\})]_2$ (**30**).

El sólido obtenido es de color amarillo, es soluble en tetrahidrofurano, diclorometano y cloroformo y es insoluble en *n*-hexano.

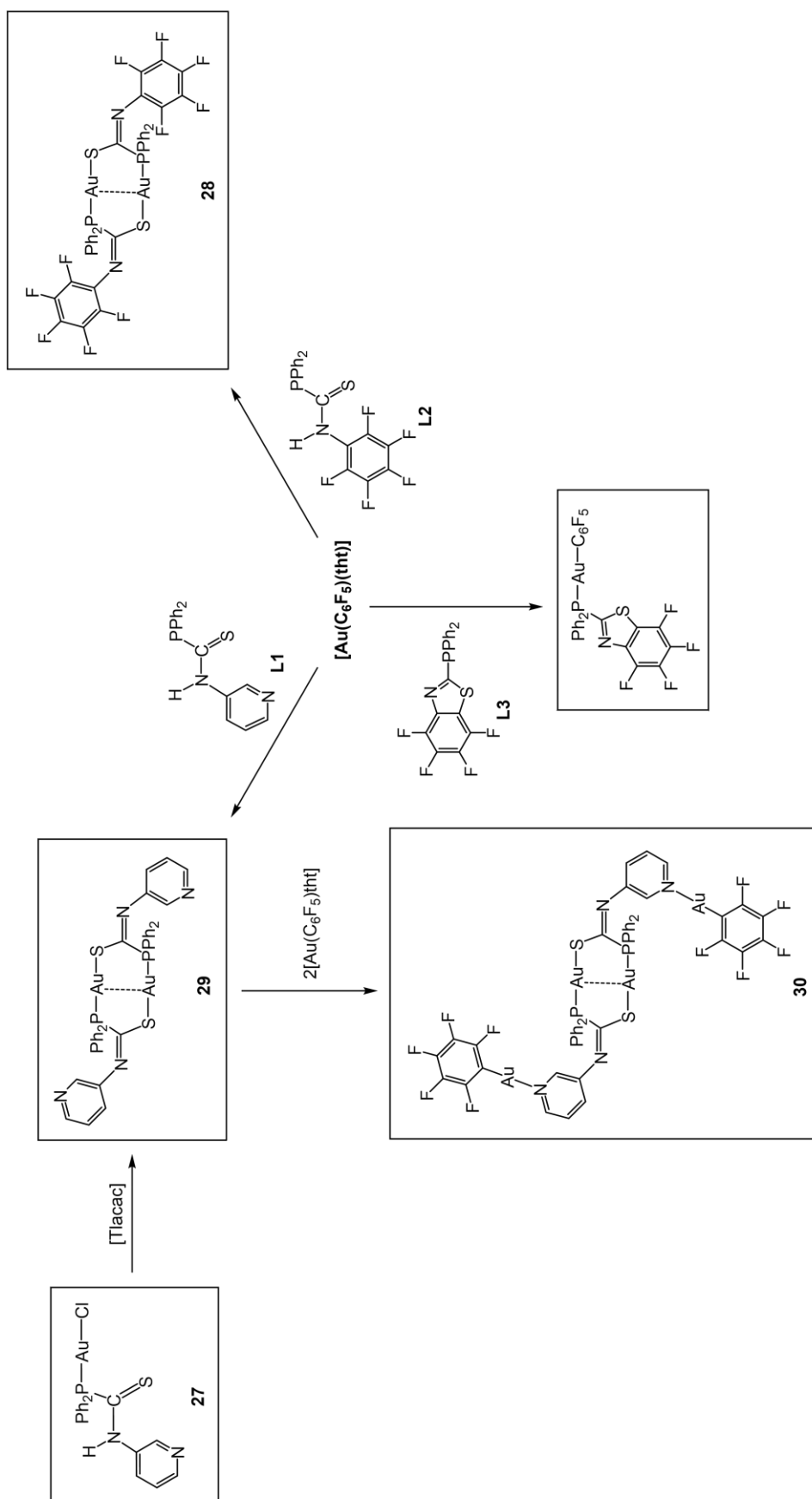
En el espectro IR se muestran las bandas correspondiente a las vibraciones de tensión^[13] $\nu(\text{C-N})$ a 1539 (d) cm^{-1} , $\nu(\text{C-P})$ a 419 (d) cm^{-1} , $\nu(\text{Au-P})$ a 520 (d) cm^{-1} . También se observan las absorciones típicas del grupo pentafluorofenilo unido a un centro de oro(I)^[20] a 1503 (f), 956 (m) y 806 (d) cm^{-1} .

Por otro lado, se han registrado los espectros de RMN, en tetrahidrofurano deuterado. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presenta un singlete a 55.4 ppm ligeramente desplazado respecto al del compuesto de partida $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (**29**) (53.9 ppm). Así mismo, el espectro de RMN de ^{19}F muestra las tres señales correspondientes a los átomos de flúor del grupo pentafluorofenilo a -116.23 ppm (m, 2F, F_0) -161.99 ppm (t, 1F, F_p , $^3J_{F_p-F_m} = 19.8$ Hz) y -164.89 ppm (m, 2F, F_m), las cuales también se encuentran desplazadas respecto a las del precursor de oro(I) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$, lo que parece indicar su coordinación. En el espectro de protón se observan dos señales superpuestas correspondientes a los protones del anillo piridina entre 8.43 y 8.40 ppm y el resto de los protones del anillo piridina y los de los grupos fenilo de la fosfina aparecen en el rango de 7.76 a 7.48 ppm. La superposición de las señales dificulta la posibilidad de su asignación de manera inequívoca.

Por último, el espectro de masas ESI(+) presenta la señal correspondiente al fragmento $[[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}\{\text{Au}(\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4))\}]_2\text{H}]^+$ a $m/z = 1765$ (10%), es decir, el complejo **30** protonado para formar un fragmento cargado más estable y la señal del fragmento $[(\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\})_2\text{H}]^+$ a $m/z = 1037$ (40%), el complejo de partida diauracíclico protonado.

Por otra parte, en la bibliografía^[6] se describe la síntesis del complejo $[\text{Au}_2\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5))\text{Me}_2\}]$, en el cual dos fragmentos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ se encuentran coordinados a los átomos de nitrógeno amídicos. Teniendo en cuenta este precedente, se llevó a cabo la reacción del compuesto $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (**29**) con 4 equivalentes del precursor de oro $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$, no obstante, en este caso, de nuevo se obtuvo el complejo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}(\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\})]_2$ (**30**), en el que únicamente dos fragmentos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ se unen a los átomos de nitrógeno de los anillos piridina del dímero $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (**29**).

Como resumen de todo lo anterior se presenta el esquema 4.7 en el que se muestran los complejos sintetizados a lo largo del apartado 4.3.2.

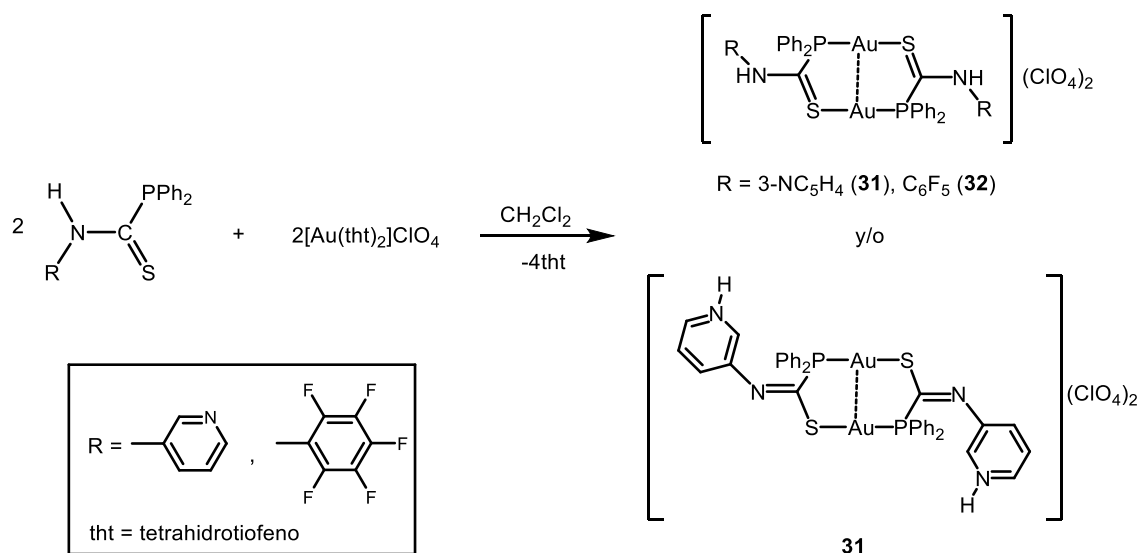


Esquema 4.7. Reactividad de los ligandos $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (**L1**), C_6F_5 (**L2**)) y $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{NS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**) frente a $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3](\text{tbt})$.

4.3.3. Reactividad de los ligandos $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}$ (**L1**), C_6F_5 (**L2**) y $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**) frente a $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$.

En este apartado se analizarán los compuestos obtenidos al hacer reaccionar los ligandos **L1-L3** con el precursor $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$. El objetivo de este tipo de reacciones era obtener derivados diauracíclicos con los ligandos difenilfosfinotioformamida protonados y comparar la reactividad de los diferentes ligandos. En la página 274 de este apartado se presenta el esquema 4.8 que resume la reactividad de este precursor de oro(I) con los ligandos **L1-L3**.

En primer lugar, se llevó a cabo la reacción de los ligandos **L1** y **L2**, muy parecidos estructuralmente, con el precursor de oro(I) $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$, en proporción 1:1, en diclorometano, durante 45 minutos. Tras la evaporación del disolvente, se añadió éter dietílico precipitando los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**31**) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**32**) como sólidos de color amarillo y rojo, respectivamente (ecuación 4.11).



Ecuación 4.11. Síntesis de los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**31**) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**32**).

En ambos casos la reacción transcurre de la misma manera, formándose complejos diauracíclicos en los que cada centro de oro se encuentra unido a dos ligandos difenilfosfinotioformamida a través de sus átomos de azufre y fósforo, estructura similar a la observada en los complejos análogos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (**29**) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$ (**28**). La diferencia con estos complejos es que en este caso los átomos de nitrógeno se encuentran protonados.

El complejo **31** es soluble en acetona, acetonitrilo y tetrahidrofurano y es insoluble en cloroformo, éter dietílico y *n*-hexano. El complejo **32** es soluble en acetona, acetonitrilo, tetrahidrofurano y cloroformo y es insoluble en éter dietílico y *n*-hexano.

Los complejos **31** y **32** muestran en sus espectros IR las vibraciones correspondientes al ligando difenilfosfinotioformamida^[13] a $\nu(\text{C-N})$ a 1558 (f) cm^{-1} (**31**) y 1505 (m) cm^{-1} (**32**); $\nu(\text{N-H})$ 3329 (d) cm^{-1} (**31**) y 3570 (d) cm^{-1} (**32**); $\nu(\text{C-P})$ 462 (m) cm^{-1} (**31**) y 466 (d) cm^{-1} (**32**); la del enlace $\text{Au-P}^{[13]}$ a 519 (f) cm^{-1} (**31**) y 512 (m) cm^{-1} (**32**); y las absorciones características del anión perclorato^[21] a 1115 (f) y 620 (m) cm^{-1} (**31**) y 1099 (m) y 628 (d) cm^{-1} (**32**).

Los espectros de RMN del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**31**) se registraron en acetonitrilo deuterado. Así, en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa un singlete a 56.9 ppm, desplazado con respecto al del ligando libre (21.5 ppm), lo que confirma la coordinación del ligando al centro de oro(I). En el espectro de ^1H se observan las señales correspondientes a los grupos fenilo de las fosfinas en el rango de 7.64 ppm a 7.54 ppm. Con respecto a los protones del anillo piridina, teniendo en cuenta la multiplicidad de las señales, se pueden asignar los protones de las posiciones 6 al singlete a 8.36 ppm (s, 1H, H₆) y los protones en las posiciones 4 al multiplete a 8.03 ppm (m, 1H, H₄). También se puede proponer que los protones en las posiciones 3 y 5 dan lugar a las señales doblete que aparecen en el espectro (8.45 ppm (d, 1H, H₃ o H₅, $^3J_{\text{H}_3\text{H}_5} = 5.2$ Hz) y 8.17 ppm (d, 1H, H₃ o H₅, $^3J_{\text{H}_3\text{H}_5} = 8.0$ Hz)), (figura 4.22) pero, al igual que en el caso del complejo **29**, no ha sido posible la asignación inequívoca de las dos señales doblete, incluso tras analizar los espectros en dos dimensiones HSQC y HMBC. Merece la pena señalar, que mediante técnicas de RMN no se ha detectado la señal del protón unido al

átomo de nitrógeno, cuya posición, enlazado al grupo amino alquílico o al grupo piridina, no se puede establecer con los datos que tenemos hasta el momento.

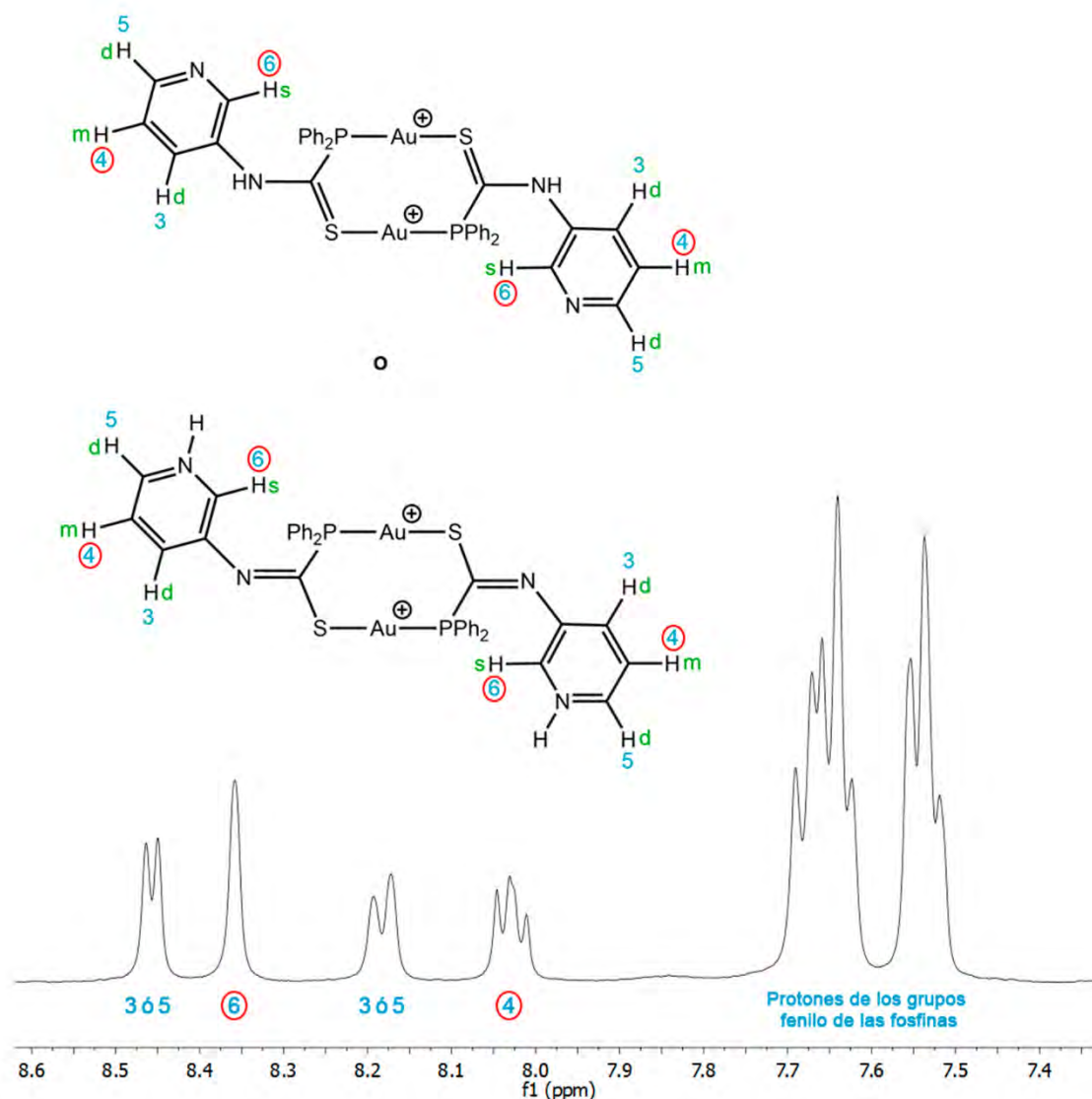


Figura 4.22. Asignación de los protones del ligando difenilfosfinotioformamida en el compuesto $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**31**) extraída al analizar la multiplicidad del espectro de RMN de ^1H .

Por su lado, los espectros de RMN del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**32**) se midieron en cloroformo deuterado. El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presenta un singlete a 56.9 ppm, desplazado respecto al ligando libre, 20.5 ppm, lo que pone de manifiesto la coordinación del ligando al centro de oro(I). El espectro de ^{19}F presenta las señales características del grupo pentafluorofenilo a -149.49 ppm (m, 2F, F_o), -161.19 ppm (m, 1F, F_p) y -163.06

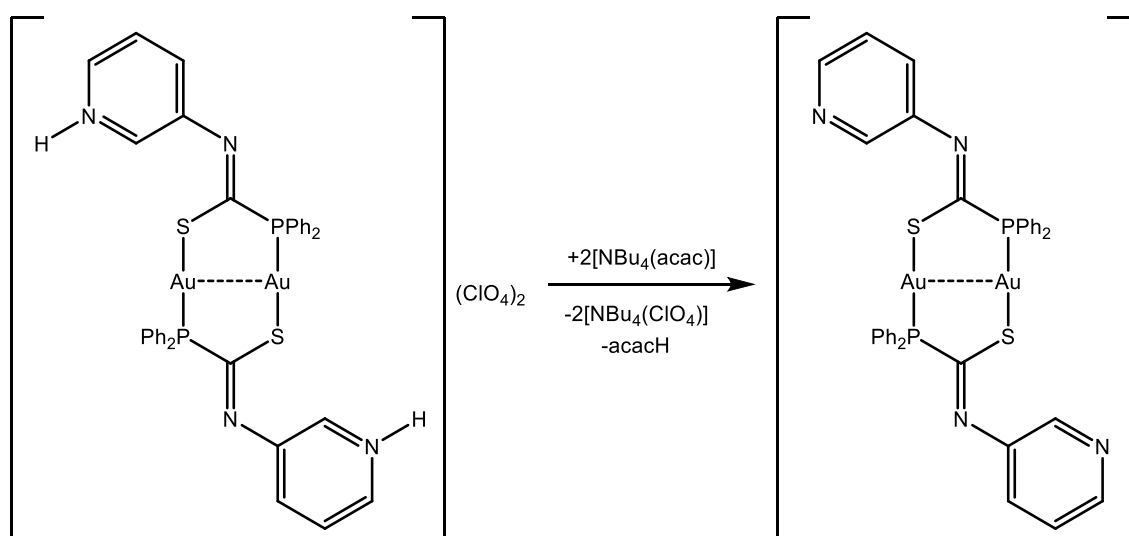
ppm (m, 2F, F_m). Y en el espectro de ¹H se muestran los protones de los grupos fenilo en el rango de 7.57 a 7.46 ppm.

En el espectro de masas ESI(+) del complejo **31** se observa la señal característica del fragmento [Au{Ph₂PC(S)N(3-NC₅H₄)H}]₂²⁺ a *m/z* = 519 (100%), en el que el complejo ha perdido los dos aniones; la señal correspondiente al fragmento [[Au{Ph₂PC(S)N(3-NC₅H₄)H}]₂(ClO₄)]⁺ a *m/z* = 1137 (8%), en el cual el complejo únicamente pierde un anión. Además, en el espectro ESI(+) del complejo **31** como en el del **32** se observan las señales correspondientes a estos complejos sin los dos aniones y con uno de los dos ligandos difenilfosfinotioformamida desprotonado. Así, el fragmento [(Au{Ph₂PC(S)N(3-NC₅H₄)}₂H]⁺ aparece a *m/z* = 1037 (50%) (**31**); y el fragmento [(Au{Ph₂PC(S)N(C₆F₅)}₂H]⁺ a *m/z* = 1215 (63%) (**32**). En los espectros de ESI(-) de ambos complejos aparece la señal característica del grupo perclorato a *m/z* = 98.9 (100% (**31**), 77% (**32**)).

Posteriormente, llevamos a cabo las medidas de conductividad de los complejos [Au{Ph₂PC(S)N(3-NC₅H₄)H}]₂(ClO₄)₂ (**31**) y [Au{Ph₂PC(S)N(H)(C₆F₅)}₂(ClO₄)₂ (**32**) en acetona. En el caso del complejo **31** se obtuvo un valor de conductividad de 142 Ω⁻¹ · cm² · mol⁻¹, y para el complejo **32** se observó un valor de conductividad de 242 Ω⁻¹ · cm² · mol⁻¹, lo que confirma la naturaleza iónica de estos complejos como electrolitos uni-divalentes.^[22]

Por otro lado, se obtuvieron cristales del complejo [Au{Ph₂PC(S)N(3-NC₅H₄)H}]₂(ClO₄)₂ (**31**) cuya estructura se describirá en el apartado 4.3.4. Merece la pena señalar que en los ligandos protonados, el protón se encuentra unido al átomo de nitrógeno del grupo piridina y no al átomo de nitrógeno amídico, no obstante, no podemos descartar fenómenos de intercambio de protón entre ambos grupos en disolución. Por su parte, al disolver el complejo [Au{Ph₂PC(S)N(H)(C₆F₅)}₂(ClO₄)₂ (**32**) en diclorometano y producir una lenta difusión sobre esta disolución de *n*-hexano se formaron cristales del complejo [Au{Ph₂PC(S)N(C₆F₅)}₂ (**28**) en el cual el ligando difenilfosfinotioformamida se encuentra desprotonado. Esta estructura también se describirá en el apartado 4.3.4. Así, a lo largo de este capítulo hemos podido observar la gran estabilidad del complejo diauracíclico y la facilidad de desprotonación del nitrógeno amídico.

Finalmente, una síntesis racional del complejo diauracíclico desprotonado $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (**29**) podría conseguirse a partir del protonado $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**31**) en su reacción con un reactivo desprotonante. Así, llevamos a cabo la reacción de este último con $\text{NBu}_4(\text{acac})$, en tetrahidrofurano (ecuación 4.12). Tras 2 horas de reacción se llevó la disolución a sequedad y se añadió isopropanol, para separar el $\text{NBu}_4(\text{ClO}_4)$ formado. Tras filtrar la disolución se analizó el sólido obtenido mediante la medida de sus espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^1H , lo que nos permitió concluir la formación del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (**29**) (figuras 4.23 y 4.24).



Ecuación 4.12 Síntesis del complejo desprotonado $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (**29**) a partir del complejo protonado $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**31**).

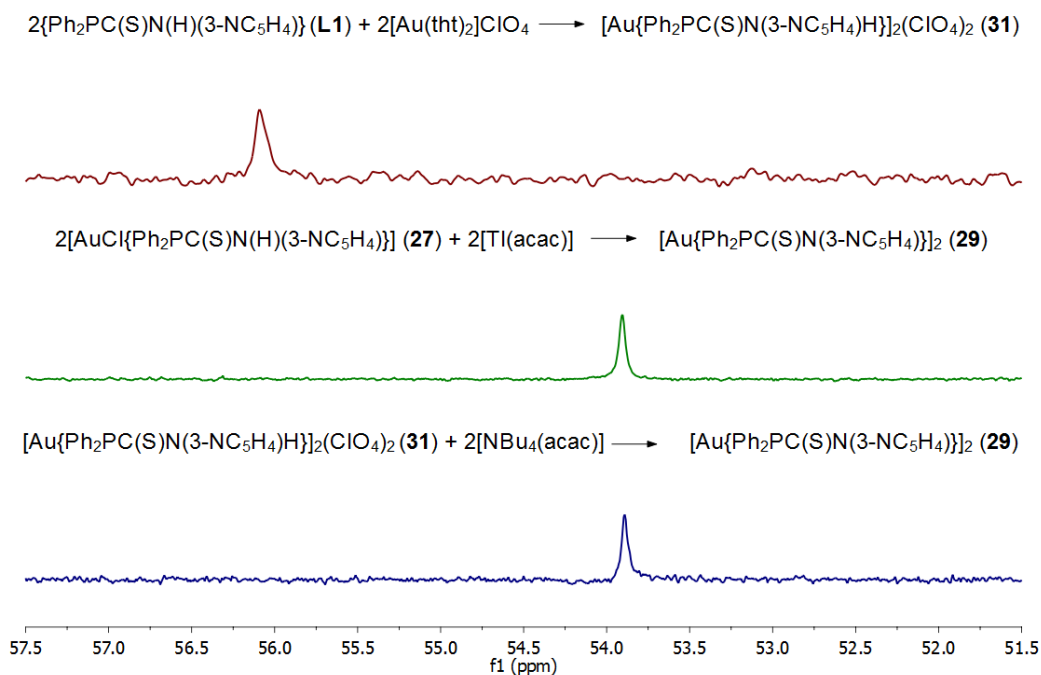


Figura 4.23. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)_2 (\text{31})$ y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2 (\text{29})$, sintetizado por distintas rutas sintéticas en THF- d_8 .

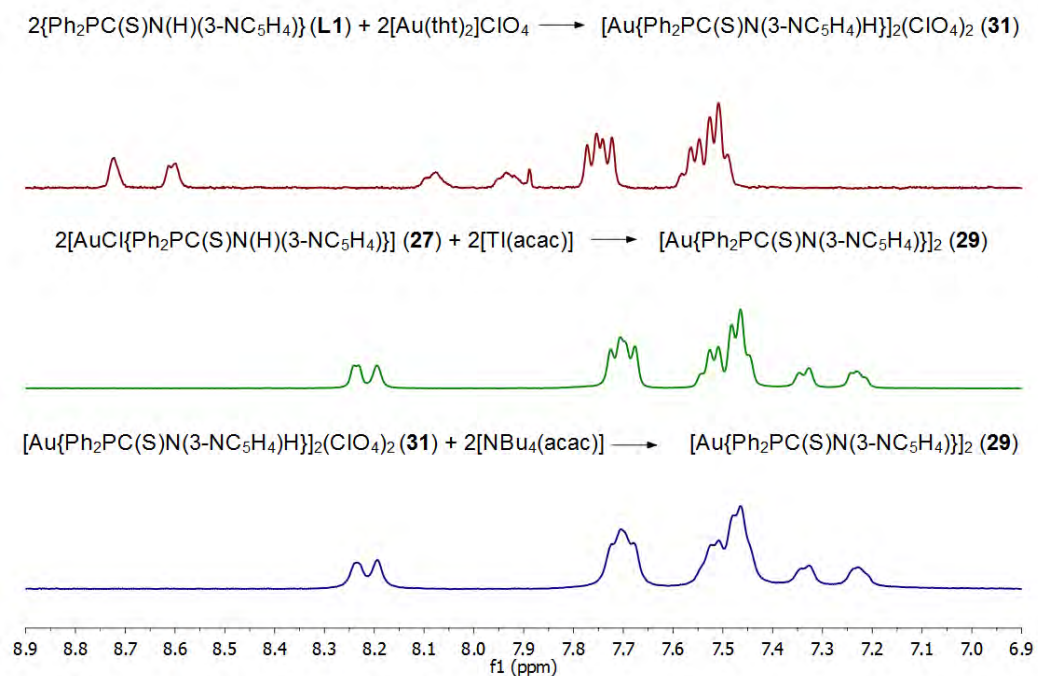
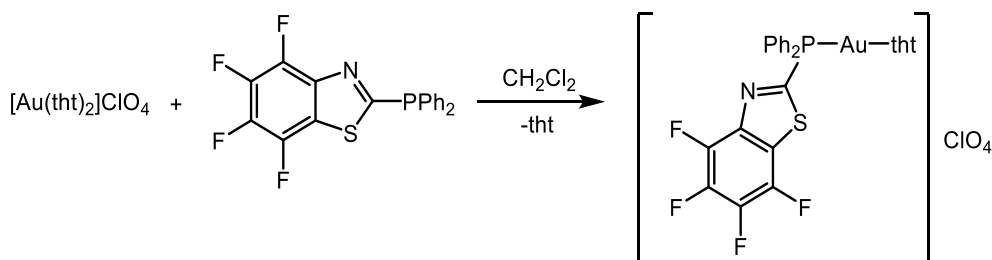


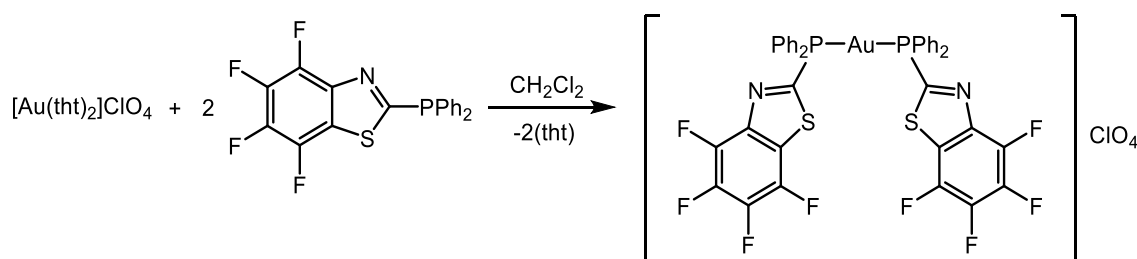
Figura 4.24. Espectro de RMN de ^1H correspondiente a los protones aromáticos de los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)_2 (\text{31})$ y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2 (\text{29})$, sintetizado por distintas rutas sintéticas en THF- d_8 .

Por último, se llevó a cabo la reacción del precursor de oro $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$ con el ligando $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**), en proporción 1:1. La coordinación del ligando al centro de oro ocurre a través del átomo de fósforo, formándose así el compuesto $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}(\text{tht})]\text{ClO}_4$ (**33**) (ecuación 4.13). En este caso, el átomo de azufre del ligando no se encuentra disponible para la coordinación, lo que impide la formación de diauracíclicos.



Ecuación 4.13. Síntesis del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}(\text{tht})]\text{ClO}_4$ (**33**).

De la misma forma, la reacción del complejo $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$ con el ligando $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**) en proporción 1:2, produce el desplazamiento de las dos moléculas de tetrahidrotiofeno, coordinándose dos ligandos fosfinobenzotiazol, a través de sus átomos de fósforo, obteniéndose el complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_2]\text{ClO}_4$ (**34**) (ecuación 4.14).



Ecuación 4.14. Síntesis del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_2]\text{ClO}_4$ (**34**).

Estos compuestos son solubles en la mayoría de los disolventes comunes, como tolueno, cloroformo, diclorometano, tetrahidrofurano, acetonitrilo y metanol y no son solubles en éter dietílico y *n*-hexano.

Los datos espectroscópicos están de acuerdo con las estequiometrías propuestas. Así, en el espectro IR se observan las bandas características del anillo heterocíclico del ligando benzotiazol^[11] a $1335(3)\text{ cm}^{-1}$ (**33** y **34**) y $\nu(\text{C-P})$ ^[13] a $395(\text{d})\text{ cm}^{-1}$ (**33** y **34**); las bandas características de la vibración de tensión $\nu(\text{Au-P})$ ^[13]

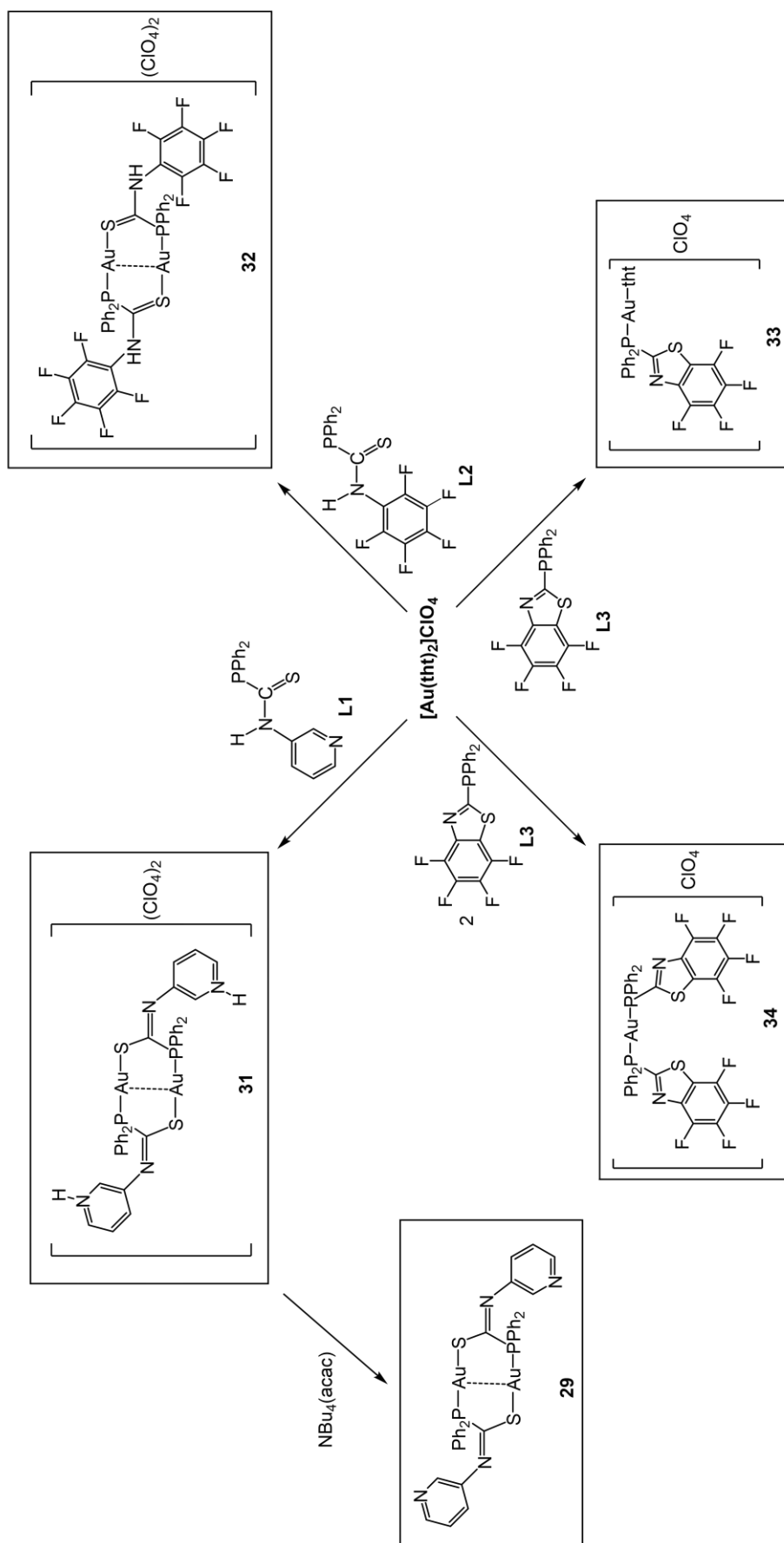
a 518 (d) cm^{-1} (**33**) y 499 (m) cm^{-1} (**34**); y las bandas debidas al grupo perclorato^[21] a 1085 (f) y 621 (m) cm^{-1} (**33**) y 1088 (f) y 621 (m) (**34**).

Por otra parte, se llevaron a cabo las medidas de los espectros de RMN, empleando cloroformo deuterado como disolvente. En el caso del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}(\text{tht})]\text{ClO}_4$ (**33**), en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal singlete a 28.4 ppm, muy desplazada a campo más bajo respecto a la del ligando libre $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**) (-6.15 ppm), lo que pone de manifiesto la coordinación del ligando al centro metálico. En el espectro de ^{19}F se observan las señales correspondientes al grupo C_6F_4 , a -135.99 ppm (m, 1F, *o*-S), -144.10 ppm (m, 1F, *o*-N), -153.88 ppm (m, 1F, *p*-S) y -154.65 ppm (m, 1F, *p*-N) las cuales también se encuentran desplazadas respecto a las del ligando libre.^[11] En el espectro de RMN de protón se muestran las señales debidas a los protones de los anillos fenilo de la fosfina en el rango de 7.85 ppm a 7.61 ppm y las debidas al grupo tetrahidrotiofeno a 3.61 ppm (m, 4H, CH_2 -*o*-S) y 2.28 ppm (m, 4H, CH_2 -*m*-S).

Por su parte, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_2]\text{ClO}_4$ (**34**) presenta una señal singlete a 37.9 ppm, también desplazada respecto de la del ligando libre (-6.15 ppm) y de la del complejo **33** (28.41 ppm). En el espectro de RMN de ^{19}F las señales del grupo C_6F_4 , también están desplazadas respecto a las de estos dos compuestos. Así, éstas se presentan a -136.09 ppm (m, 1F, *o*-S), -144.68 ppm (m, 1F, *o*-N), -154.06 ppm (m, 1F, *p*-S) y -154.84 ppm (m, 1F, *p*-N). En el espectro de RMN de ^1H se observan las señales correspondientes a los protones de los anillos fenilos en el rango de 7.91 ppm a 7.63 ppm.

Finalmente, se midieron sus espectros de masas. En los espectros MALDI(+) se observa la señal debida al pico molecular $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_2]^+$ a $m/z = 979$ (100%) y en el caso del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}(\text{tht})]\text{ClO}_4$ (**33**) la señal correspondiente al catión de dicho complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}(\text{tht})]^+$ aparece a $m/z = 676$ (34%).

A continuación, se presenta el esquema 4.8 en el que se muestran los complejos sintetizados a lo largo del apartado 4.3.3.



Esquema 4.8. Reactividad de los ligandos $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (**L1**), C_6F_5 (**L2**)) y $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**) frente a $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$.

4.3.4. Estudio estructural de complejos diauracíclicos: $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$ (**28a** y **28b**), $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (**29**), y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**31**)

En este apartado se analizarán las estructuras cristalinas de los complejos diauracíclicos que se han estudiado a lo largo del capítulo, con objeto de poder analizar sus similitudes y diferencias en función del ligando empleado y si éste se encuentra protonado o desprotonado. Así, como ya hemos comentado, se obtuvieron monocristales de los complejos diauracíclicos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$ (**28**), $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (**29**) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**31**) adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X. Del complejo **28** se obtuvieron dos estructuras cristalinas diferentes, así, los cristales del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$ (**28a**) (figura 4.25) se consiguieron mediante lenta evaporación del filtrado resultante al llevar a cabo la reacción del precursor de oro(I), $[\text{AuCl}(\text{tht})]$, con el ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}$ (**L2**), mientras que los del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$ (**28b**) (figura 4.26) mediante lenta difusión de *n*-hexano sobre una disolución del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**32**) en diclorometano. Los cristales del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (**29**) (figura 4.27) se obtuvieron mediante lenta difusión de *n*-hexano sobre una disolución del complejo en cloroformo; y los del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**31**) (figura 4.28) mediante lenta difusión de tolueno sobre una disolución de este compuesto en acetonitrilo.

Los complejos **28a** y **29** cristalizan en su unidad asimétrica con una molécula y media de $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NX}\}]_2$ ($\text{X} = \text{C}_6\text{F}_5, 3\text{-NC}_5\text{H}_4$), al igual que el complejo descrito previamente en la bibliografía $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPh}\}]_2$.^[7] En cambio, el complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$ (**28b**) presenta en su unidad asimétrica dos diauracíclicos unidos mediante una interacción aurofílica. Por otra parte, el complejo **31** en su unidad asimétrica presenta media molécula del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)_2$, además de media molécula de tolueno, al igual que el complejo $[\text{Au}\{\text{Cy}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPh}\}]_2$.^[7]

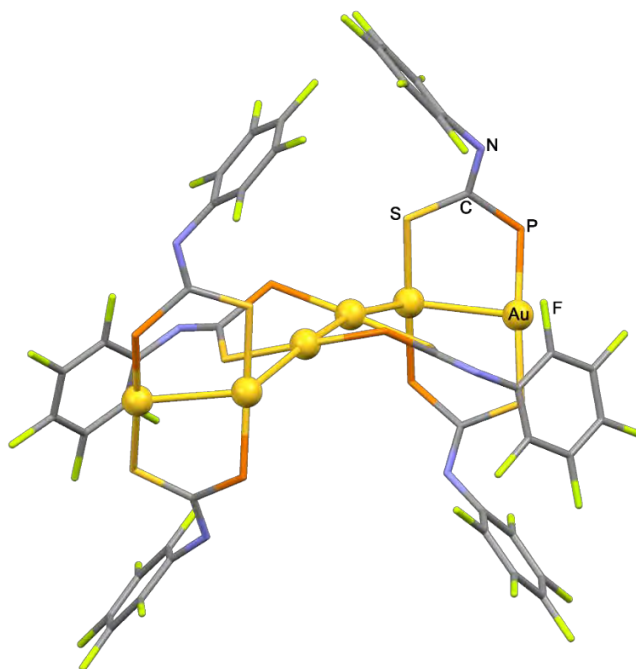


Figura 4.25. Estructura cristalina del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$ (**28a**) en la que los anillos fenilo han sido omitidos para mayor claridad.

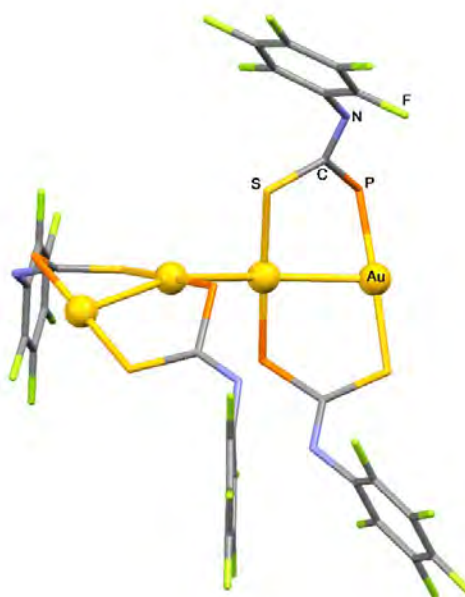


Figura 4.26. Estructura cristalina del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$ (**28b**) en la que los anillos fenilo han sido omitidos para mayor claridad.

Las unidades que forman las estructuras de estos complejos están formadas por dos átomos de oro y dos ligandos actuando como bidentados puente, de manera que forman un metalaciclo de 8 átomos. Cada centro de oro se encuentra unido a

un átomo de azufre de un ligando y a un átomo de fósforo del otro ligando, en una disposición cabeza-cola. Los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$ (**28a** y **28b**) (figuras 4.25 y 4.26) muestran una conformación de tipo ‘*twist*’ distorsionada, mientras que el complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (**29**) (figura 4.27) presenta un diauraciclo con disposición de tipo ‘*twist*’ y otro de tipo silla, y el complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**31**) muestra una disposición tipo silla (figura 4.28).

Los centros de oro presentan en todos los casos un entorno de coordinación cercano a la linealidad, así, los ángulos P-Au-S están comprendidos entre $172.43(3)^\circ$ y $178.75(6)^\circ$ (ver tabla 4.3).

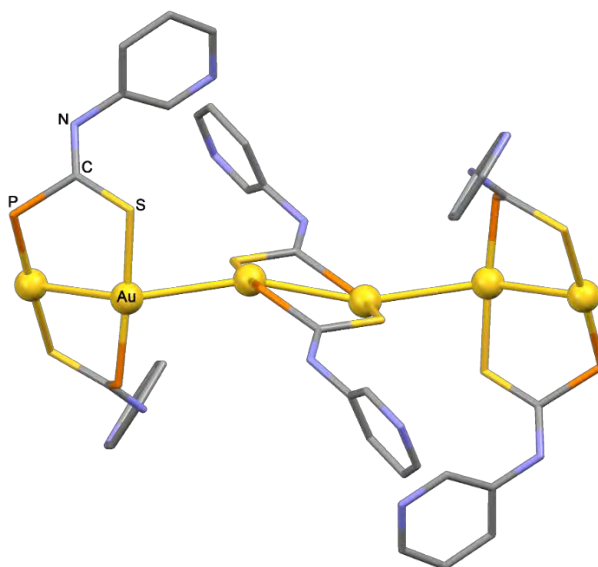


Figura 4.27. Estructura cristalina del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (**29**) en la que los anillos fenilo y los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

Las distancias Au-P están comprendidas entre $2.263(1)$ Å y $2.276(2)$ Å y las distancias Au-S están comprendidas entre $2.303(1)$ Å y $2.3229(16)$ Å, siendo muy parecidas a las de otros complejos dinucleares de oro con ligandos que contienen átomos fósforo- y azufre dadores como en $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{-SPh}\}]_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$,^[23] $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPh}\}]_2$,^[7] $[\text{Au}\{\text{Cy}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPh}\}]_2$ ^[7] o $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NMe}\}]_2$.^[6] Las distancias de enlace de los ligandos fosfinotioformamida de estos tres complejos son muy similares y varían respecto a las del ligando libre $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}$ (**L1**). Así, las distancias S-C son más largas que las del ligando libre, entre $1.730(5)$

Å y 1.766(7) Å respecto a 1.650(2) Å en (**L1**), lo que es característico de un enlace sencillo S-C. Además, los enlaces N-C(C=S) son de menor longitud que el del ligando **L1**, entre 1.263(8) Å y 1.292(10) Å respecto a 1.343(2) Å en **L1**, lo que es típico de un enlace doble N-C. Por lo tanto, en estos complejos podemos suponer que no se produce la deslocalización electrónica π en el grupo N-C-S, que sí se observaba en el ligando libre. Este efecto es debido a la coordinación del átomo de azufre al centro metálico. Este hecho implica, también, que en el caso del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**31**), son los átomos de nitrógeno de los anillos piridina de los ligandos fosfotioformamida los que se encuentran protonados (figura 4.28).

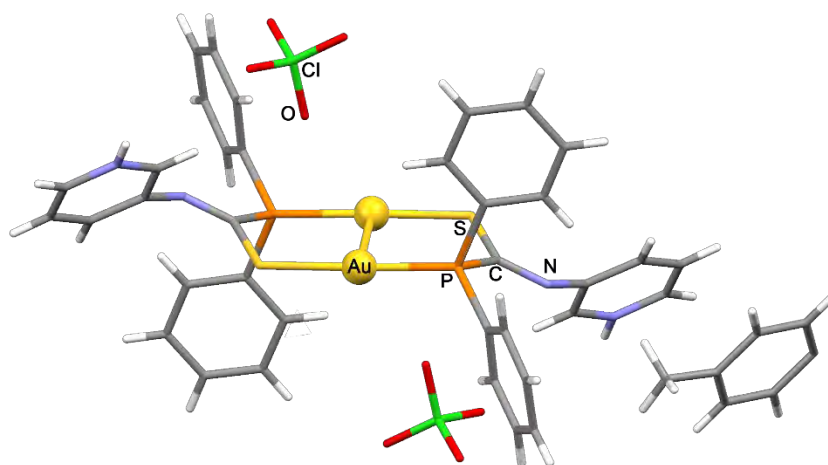


Figura 4.28. Estructura cristalina del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**31**).

Por otra parte, las interacciones intramoleculares Au-Au en el complejo **29** son un poco más largas (2.9011(4) Å y 2.9166(5) Å) que las de los complejos **28a** (2.8743(3) Å y 2.8411(4) Å), **28b** (2.8801(3) Å y 2.8789(3) Å) y **31** (2.8764(3) Å) (tabla 4.3), y en los tres casos, estas distancias son mayores que las del complejo $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2)]_2$ (2.7690(7) Å)^[24] y muy parecidas a las de los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{-SPh}\}]_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (2.9020(5) Å),^[23] $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPh}\}]_2$ (2.919(1) Å),^[7] $[\text{Au}\{\text{Cy}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPh}\}]_2$ (2.869(1) Å)^[7] y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NMe}\}]_2$ (2.9014(6) Å).^[6]

Por su parte, el complejo **31** se encuentra en su estructura cristalina como un diauraciclo discreto y no presenta interacciones aurofílicas intermoleculares; en cambio, los complejos **28a**, **28b** y **29** presentan interacciones intermoleculares, siendo los contactos Au-Au de 3.071(3) Å (**28a**), 2.9688(3) Å (**28b**) y 3.0780(4) Å (**29**), menores que los encontrados en el complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NPh}\}]_2$ 3.146(1) Å.^[7] Así, las estructuras cristalinas de los complejos **28a** y **29** están constituidas por cadenas de seis metales formadas por 3 diauracíclicos; en cambio, la estructura del complejo **28b** está formada por 2 diauracíclicos, es decir una cadena de 4 centros de oro, siendo ésta, la principal diferencia que presenta con respecto a la estructura **28a**.

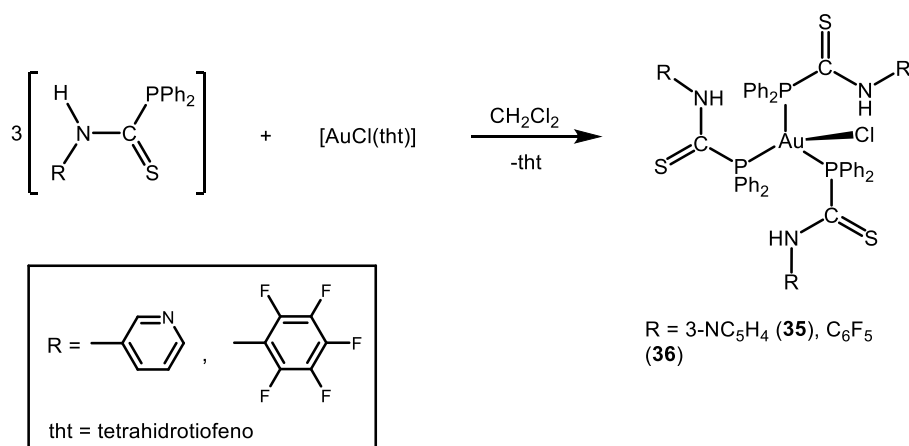
	28a	28b	29	31
Au-P	2.263(1)	2.2730(15)	2.272(2)	2.2718(9)
	2.272(1)	2.2642(14)	2.276(2)	
	2.274(1)	2.2676(15)	2.267(2)	
Au-S		2.2748(16)		
	2.303(1)	2.3173(15)	2.315(2)	2.3170(8)
	2.321(1)	2.3093(15)	2.317(2)	
	2.318(1)	2.3108(16)	2.316(2)	
	2.3229(16)			
S-C	1.730(5)	1.751(6)	1.766(7)	1.752(4)
	1.739(5)	1.745(6)	1.737(8)	
	1.737(5)	1.742(6)	1.757(8)	
N-C _(C=S)		1.745(6)		
	1.287(7)	1.288(7)	1.292(10)	1.276(4)
	1.277(7)	1.271(7)	1.270(9)	
	1.283(6)	1.281(7)	1.278(9)	
	1.263(8)			
P-Au-S	175.22(5)	177.70(5)	175.60(7)	172.43(3)
	175.09(5)	178.33(5)	176.88(7)	
	178.75(6)	176.53(5)	173.24(8)	
Au-Au _{intra}		178.04(6)		
	2.8743(3)	2.8801(3)	2.9011(4)	2.8764(3)
2.8411(4)	2.8789(3)	2.9166(5)		
Au-Au _{inter}	3.071(3)	2.9688(3)	3.0780(4)	-

Tabla 4.3. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) más importantes de las estructuras de rayos X de los complejos **28a**, **28b**, **29** y **31**.

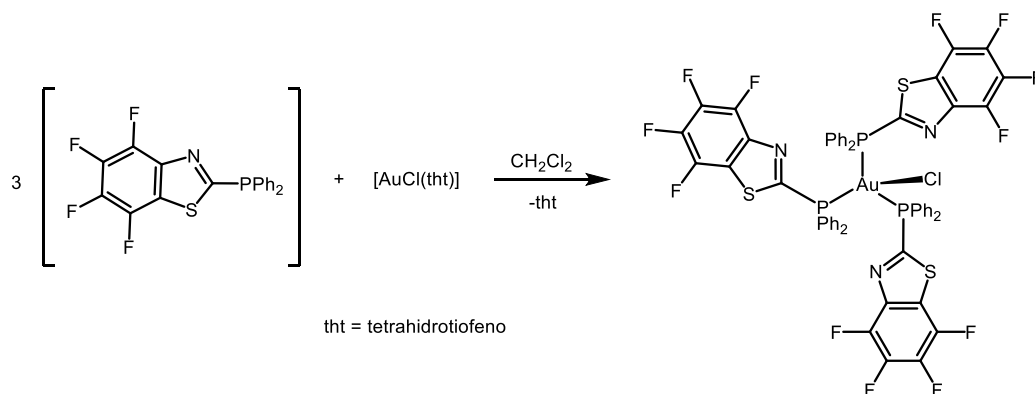
Finalmente, en el caso del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{3-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**31**) se observan enlaces de hidrógeno entre los átomos de oxígeno de los aniones perclorato y átomos de hidrógeno de los ligandos, cuyas distancias están comprendidas entre 2.484(3) Å y 2.684(3) Å, es decir, son menores que la suma de los radios de Van der Waals ((O-H) 2.72 Å).

4.3.5. Síntesis de los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}_3]\text{Cl}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (**35**), C_6F_5 (**36**)) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**37**).

Con objeto de estudiar las propiedades de nuevos complejos de oro con índices de coordinación para el centro metálico menos habituales (3 ó 4) se llevó a cabo la reacción de los respectivos ligandos **L1**, **L2** y **L3** con el precursor de oro(I) $[\text{AuCl}(\text{tht})]$, en proporción 3:1, empleando diclorometano como disolvente. Tras la evaporación del disolvente a pequeño volumen y adición de *n*-hexano se formaron los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**35**) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3]\text{Cl}$ (**36**) como sólidos amarillos (ecuación 4.15) y el complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**37**) como un sólido de color blanco (ecuación 4.16). En la página 283 de este apartado se presenta el esquema 4.9 que resume la reactividad de este precursor de oro(I) con los ligandos **L1-L3**.



Ecuación 4.15. Síntesis de los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}_3]\text{Cl}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (**35**), C_6F_5 (**36**)).



Ecuación 4.16. Síntesis del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**37**).

En los espectros de IR se observan, entre otras, las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C-N})^{[13]}$ de los ligandos fosfinotioformamida a 1541 (m) cm^{-1} (**35**) y 1515 (f) cm^{-1} (**36**); las bandas características del anillo heterocíclico del ligando benzotiazol^[11] a 1341 (m) cm^{-1} (**37**), las vibraciones^[13] $\nu(\text{C-P})$ se presentan a 410 (d) cm^{-1} (**35**), 437 (d) cm^{-1} (**36**) y 457 (d) cm^{-1} (**37**); y la vibración $\nu(\text{Au-P})$ a 501 (m) cm^{-1} (**35**), 513 (m) cm^{-1} (**36**) y 498 (m) cm^{-1} (**37**).

Los espectros de RMN del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**35**) se midieron en cloroformo deuterado. En el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa una señal singlete a 54.0 ppm, muy desplazada respecto a la del ligando libre (21.4 ppm), lo que es indicativo de que se ha producido la reacción del precursor de oro con el ligando. En el espectro de ^1H se observa la señal singlete correspondiente a los grupos NH a 9.07 ppm. Por otra parte, se diferencian las dos señales doblete de los protones de los anillos piridina a 8.39 ppm (d, 3H, H₃ o H₅, $^3J_{\text{H}_{365}\text{-H}_4} = 4.3 \text{ Hz}$) y 8.24 ppm (d, 3H, H₃ o H₅, $^3J_{\text{H}_{365}\text{-H}_4} = 8.0 \text{ Hz}$), las otras señales correspondientes al resto de los protones del anillo piridina y a los protones de los anillos fenilo de las fosfinas se encuentran en el rango de 7.47 a 7.20 ppm.

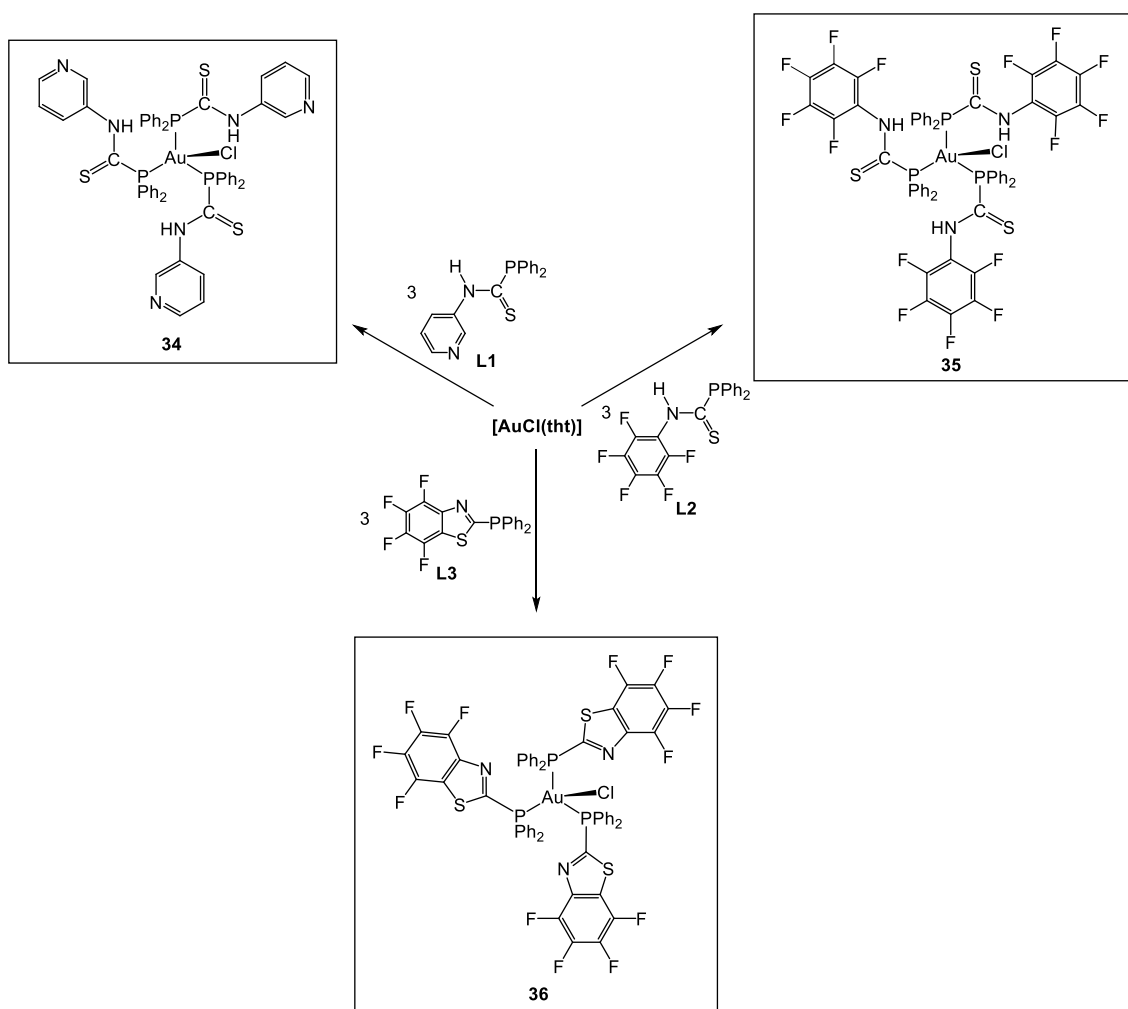
En el caso del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3]\text{Cl}$ (**36**), en el mismo disolvente, en todos los experimentos las señales se encuentran desplazadas respecto de las del ligando libre y las asignadas al complejo $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$. Así, el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra una señal singlete a 45.8 ppm (20.5 ppm (**L2**), 55.1 ppm ($[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$)); en el espectro de ^{19}F se observan las señales correspondientes al anillo C_6F_5 del ligando fosfinotioformamida a -141.25 ppm (m, 2F, F_o), -153.90 ppm (t, 1F, F_p , $^3J_{F_p\text{-}F_m} = 21.4 \text{ Hz}$) y -161.75 ppm (m, 2F, F_m); y en el espectro de ^1H aparecen las señales correspondientes a los anillos fenilo de las fosfinas en el rango de 7.64 ppm a 7.40 ppm.

Por su parte, en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**37**), también en el mismo disolvente, se observa un singlete a 6.5 ppm, desplazado respecto al ligando libre (-6.15 ppm), y al complejo en el que se coordina un único ligando al fragmento $[\text{AuCl}]$, $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}]$ (23.33 ppm), lo que confirma la coordinación del

ligando al centro de oro(I). En el espectro de RMN de ^{19}F aparecen las señales correspondientes al grupo C_6F_4 , a -136.87 ppm (m, 1F, *o*-S), -145.34 ppm (m, 1F, *o*-N), -156.38 ppm (m, 1F, *p*-S) y -156.64 ppm (m, 1F, *p*-N). En el espectro de RMN de protón se observan las señales debidas a los protones de los anillos fenilo de las fosfinas en el rango de 7.67 ppm a 7.48 ppm.

Finalmente, en los espectros de masas MALDI(+) aunque no aparecen los fragmentos $[\text{AuL}_3]^+$, sí se presentan las señales correspondientes a los fragmentos $[\text{AuL}_2]^+$ a $m/z = 841$ (100% (**35**)), 1019 (100% (**36**)) y 978 (100% (**37**)).

A continuación, se presenta el esquema 4.9 en el que se muestran los complejos sintetizados a lo largo del apartado 4.3.5.



Esquema 4.9. Síntesis de los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}_3]\text{Cl}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (**35**), C_6F_5 (**36**)) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**37**).

4.3.6. Estudio estructural de los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}_3]\text{Cl}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (**35**), C_6F_5 (**36**)).

La obtención de monocristales de los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**35**) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3]\text{Cl}$ (**36**), permitió la determinación de sus estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X. Los cristales del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**35**) se consiguieron mediante lenta difusión de *n*-hexano sobre una disolución del complejo en diclorometano; en cambio, los cristales del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3]\text{Cl}$ (**36**) se obtuvieron mediante reacción *in situ*, por lenta difusión de una disolución del ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}$ (**L2**), en *n*-hexano, sobre una disolución del precursor de oro(I) $[\text{AuCl}(\text{tht})]$, en diclorometano. Se comprobó mediante técnicas de RMN que el compuesto formado era el mismo que el obtenido al llevar a cabo la reacción de ambos compuestos en proporción 3:1 $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3]\text{Cl}$.

La estructura del complejo **35** cristaliza en el sistema cristalino triclinico, en el grupo espacial P-1 y su unidad asimétrica está formada por el aducto $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}_3]\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, en el que una molécula de diclorometano cristaliza junto con el compuesto (figura 4.29).

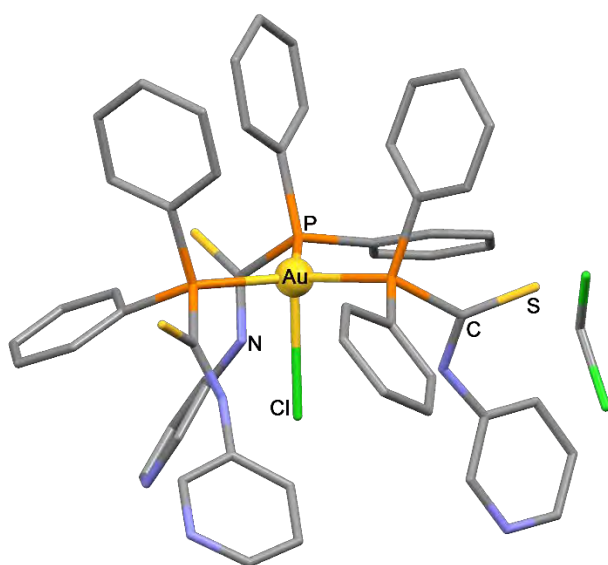


Figura 4.29. Estructura cristalina del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**35**).

Por su parte, el complejo **36** cristaliza en el sistema cristalino trigonal, siendo su grupo espacial R3c (figura 4.30). La unidad Au-Cl se encuentra contenida en el eje ternario, de manera que los tres ligandos fosfina son idénticos, al igual que en la estructura $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{P}_2\text{pz})_3]_n$ ($\text{P}_2\text{pz} = 3,6\text{-bis}(\text{difenilfosfino})\text{piridazina}$),^[25] publicada previamente (figura 4.31).

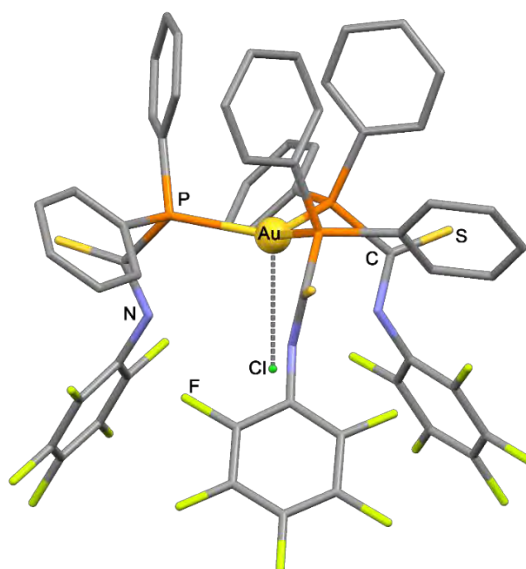


Figura 4.30. Estructura cristalina del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3]\text{Cl}$ (**36**).

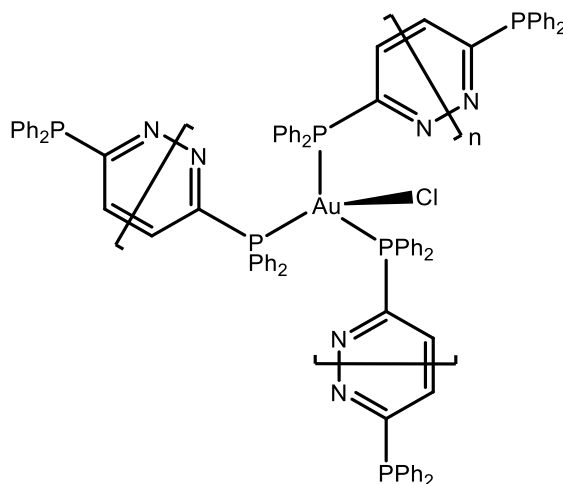


Figura 4.31. Compuesto $\{\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{P}_2\text{pz})_3\}_n$ ($\text{P}_2\text{pz} = 3,6\text{-bis}(\text{difenilfosfino})\text{piridazina}$).

En estos compuestos el centro de oro presenta un entorno de coordinación en el que el átomo oro se encuentra unido respectivamente a tres ligandos $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (**L1**), C_6F_5 (**L2**)) a través de los átomos de

fósforo y presenta interacción con un átomo de cloro. Para el complejo **35** las tres distancias Au-P son diferentes y están comprendidas entre 2.373(2) y 2.378(2) Å; sin embargo, en el caso del complejo **36**, debido a la simetría cristalográfica, las tres distancias Au-P son idénticas, con un valor de 2.363(2) Å (tabla 4.4). Estas distancias Au-P son mayores que las del intermedio [AuCl{Ph₂PC(S)N(H)(C₆F₅)}] (2.228(1) Å), en el que únicamente un ligando fosfina y un átomo de cloro se encuentran coordinados al centro de oro. Este hecho se podría explicar debido a la combinación de dos efectos, por un lado, el aumento del impedimento estérico intramolecular y, por otro, el incremento de las repulsiones electrónicas, ambos debido al aumento en el número de coordinación del centro de oro. Este mismo comportamiento se observa en los complejos [AuCl(dbp)₃] (dbp = 1-fenildibenzofosfol) (2.359(1), 2.382(1), 2.374(2) Å) y [AuCl(dbp)] (2.221(8), 2.220(9) Å).^[26]

	35	36
Au-P	2.378(2)	
	2.376(2)	2.363(2)
	2.373(2)	
Au-Cl	2.937(2)	3.024(3)
S-C	1.644(9)	
	1.630(9)	1.639(4)
	1.649(8)	
N-C _(C=S)	1.331(11)	
	1.348(11)	1.341(5)
	1.333(10)	
P-Au-P	119.35(7)	
	118.23(7)	116.84(2)
	119.71(7)	

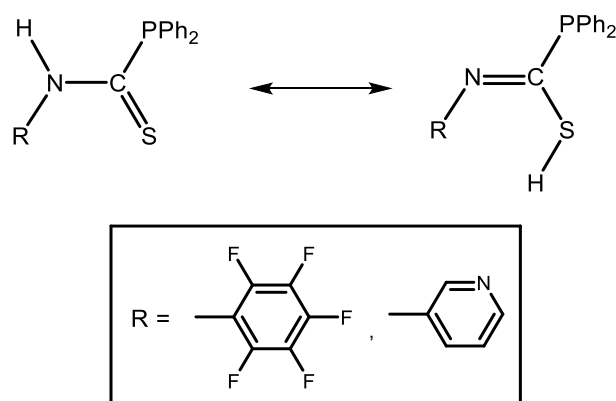
Tabla 4.4. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) más importantes de las estructuras de rayos X de los complejos **35-36**.

La distancia Au-Cl en el complejo [Au{Ph₂PC(S)N(H)(3-NC₃H₄)}₃]Cl (**35**) es 2.937(2) Å y en el complejo [Au{Ph₂PC(S)N(H)(C₆F₅)}₃]Cl (**36**) es más larga, de 3.024(3) Å. Estas distancias son mucho mayores que las encontradas en la estructura cristalina del intermedio [AuCl{Ph₂PC(S)N(H)(C₆F₅)}], 2.292(1) Å, y también son más largas que las encontradas en algunos compuestos con el mismo

entorno de coordinación y similar composición, como en $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_3]^{[27]}$ (2.710 Å) y $[\text{AuCl}(\text{dbp})_3]^{[26]}$ (2.735(2) Å); pero son similares a $[\text{Au}(\text{dppp})(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (dppp = 1,3-bis(difenilfosfino)propano)^[28] (2.928(2) Å), $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{fdpp})_3]$ (fdpp = 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno)^[29] (2.929(3) Å) y $[\text{LAu}_2\text{Cl}_2]_n$ (L = 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrakis(difenilfosfinometoxi)calix[4]areno),^[30] (3.012(6) Å).

La desviación de estas estructuras de una geometría tetraédrica se puede observar al examinar los ángulos P-Au-P. Así, dichos ángulos son mayores que los esperados para un entorno de coordinación tetraédrico perfecto (109.5°) y se acercan a los ángulos característicos de una coordinación trigonal plana (120°). Así, en el caso del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**35**), estos ángulos son de 119.35(7)°, 118.23(7)° y 119.71(7)°; y en el complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3]\text{Cl}$ (**36**) de 116.84(2)°. Este hecho, junto con la circunstancia de que el átomo de oro está desplazado del plano formado por los tres átomos de fósforo y se aproxima al átomo de cloro, situándose a una distancia de dicho plano de 0.227 Å en **35** y 0.425 Å en **36**, en lugar de 0.8 Å, que sería lo ideal en una coordinación tetraédrica con distancias de enlace de 2.4 Å, ponen de manifiesto que los compuestos **35** y **36** se encuentran más cerca de una coordinación del centro de oro trigonal plana que tetraédrica.

Por otra parte, las distancias de los enlaces S-C de los ligandos fosfinotioformamida son ligeramente más largas que las esperadas para un enlace doble S-C: 1.644(9), 1.630(9) y 1.649(8) Å en **35** y 1.639(4) Å en **36**; mientras, las distancias de los enlaces N-C_(C=S) son menores que las de un enlace sencillo, siendo 1.331(11), 1.348(11) y 1.333(10) Å en **35** y 1.341(5) Å en **36**. Estas dos características se observaban también en la estructura cristalina del ligando libre $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}$ (**L1**) (S-C: 1.650(2) Å; N-C: 1.343(2) Å). Por lo tanto, podemos concluir que en estos complejos también se produce deslocalización de la densidad electrónica π a lo largo del grupo N-C-S del ligando fosfinotioformamida, como se muestra en las estructuras resonantes del esquema 4.10.



Esquema 4.10. Deslocalización de la densidad electrónica π a lo largo del grupo N-C-S dentro de los ligandos fosfinitioformamida de los complejos **35** y **36**.

Finalmente, la expansión de las estructuras cristalinas no da lugar a interacciones aurofílicas intermoleculares. Así, las distancias Au \cdots Au más próximas para el complejo **35** son de 10.8408(4) Å; y para el complejo **36** de 10.748(1) Å; en cambio, aparecen otro tipo de interacciones intermoleculares. Así, en el complejo **35** se observan varios enlaces de hidrógeno N(py)-H(Ph) (2.562 Å), N(py)-H(CH₂Cl₂) (2.253 Å), Cl(CH₂Cl₂)-H(Ph) (2.918 Å) y Cl-H(py) (2.943 Å), además de una interacción débil S-S (3.589 Å), y una interacción C-C (3.338 Å) entre dos átomos de carbono de dos anillos fenilo, pero que no da lugar a una interacción de tipo π (figura 4.32).

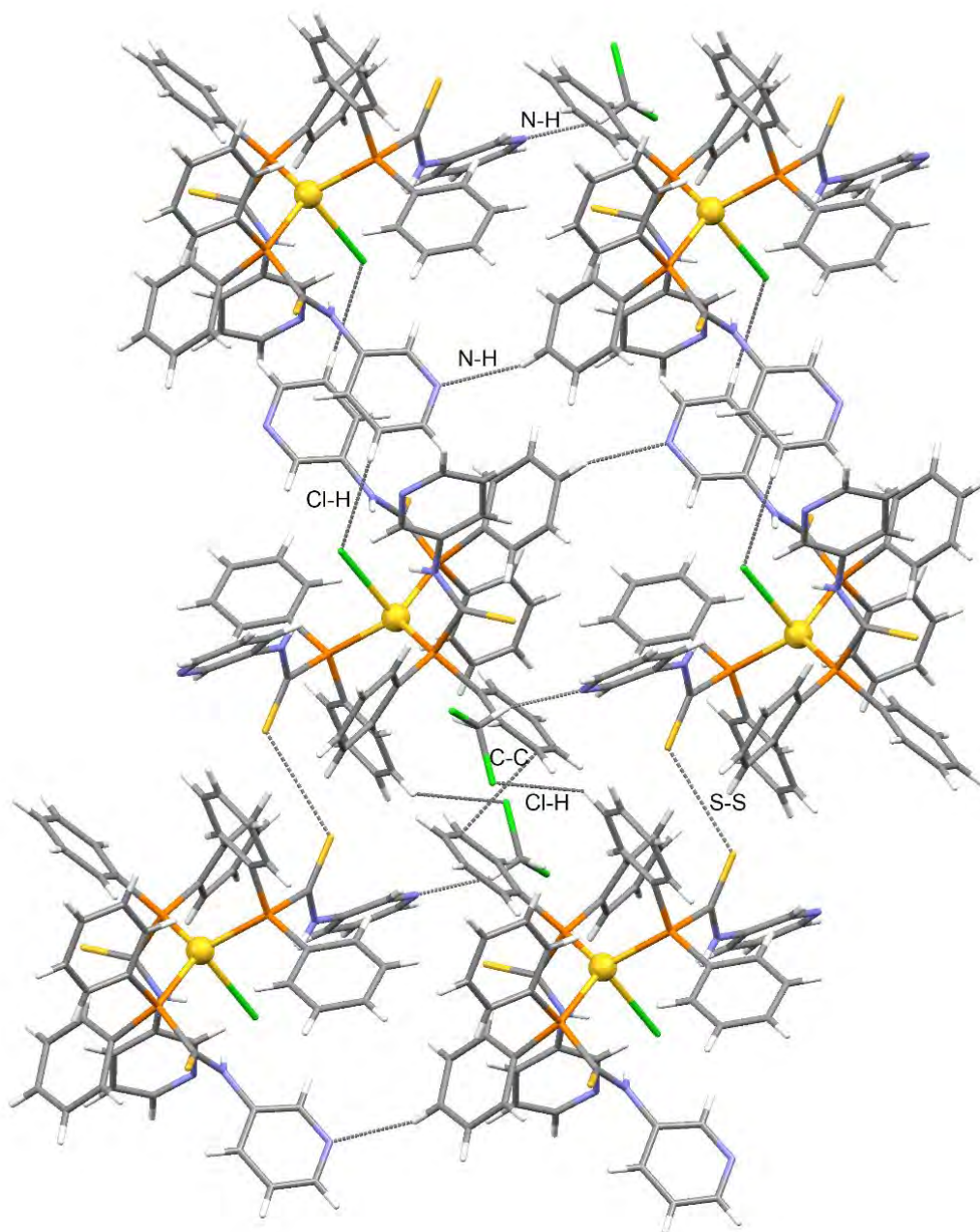


Figura 4.32. Disposición tridimensional del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**35**).

La expansión de la estructura cristalina del complejo **36**, se muestra en la figura 4.33. En este caso, la formación de una estructura tridimensional es debido a varias interacciones débiles, de longitud menor que la suma de los radios de Van der Waals: F-F de 2.761 Å, F-S de 3.234 Å, F-C(Ph) de 3.092 Å y S-H(Ph) de 2.972 Å.

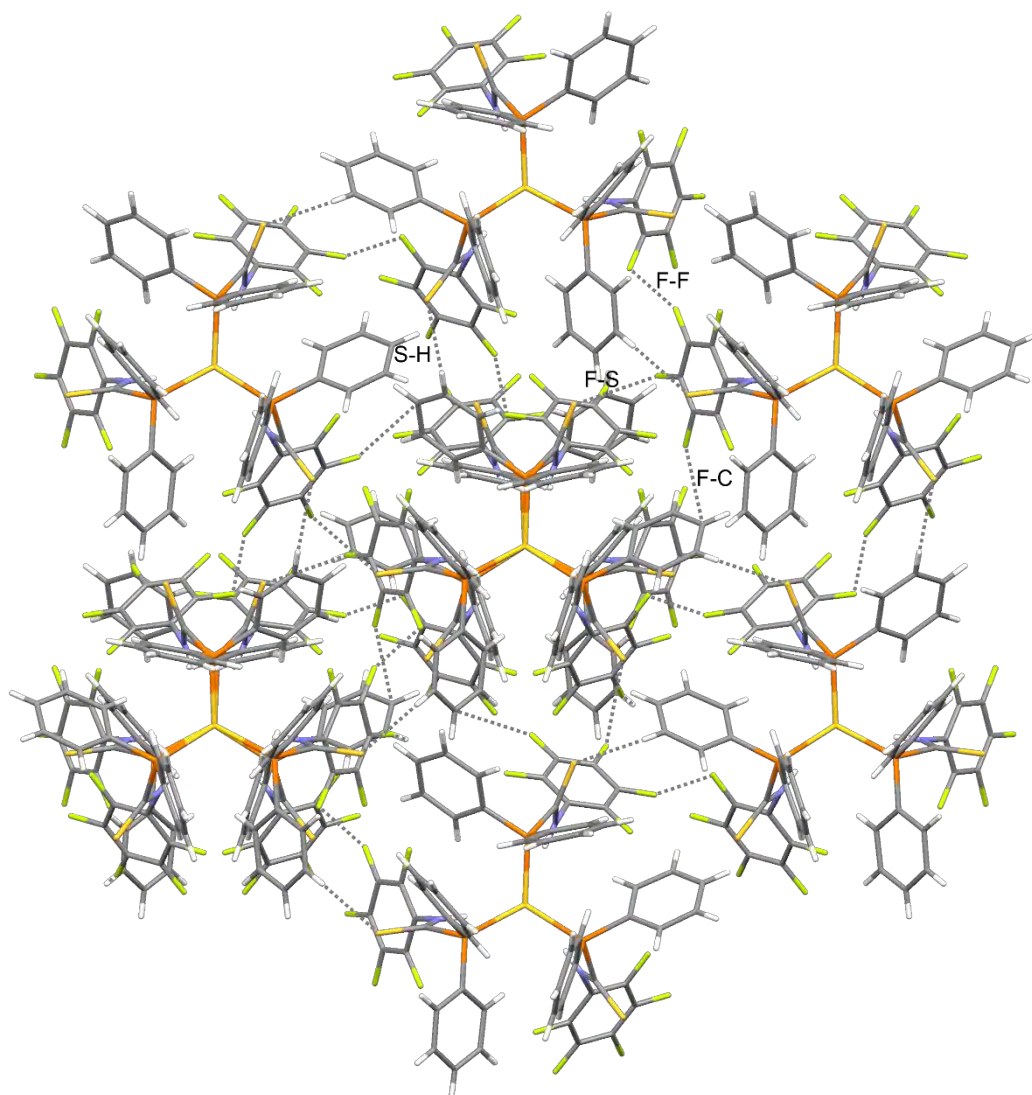


Figura 4.33. Disposición tridimensional del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3]\text{Cl}$
(36).

4.4. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos



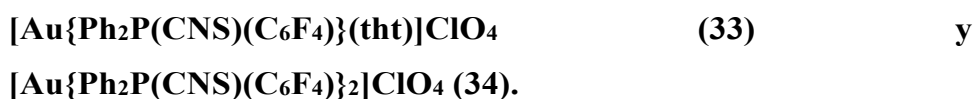
A lo largo de este capítulo se han sintetizado compuestos de oro(I) de distinta nuclearidad con los ligandos difenilfosfinotioformamida (**L1** y **L2**) y fosfinobenzotiazol (**L3**). Así, se han formado complejos mononucleares en los que el centro de oro presenta índice de coordinación dos: $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]$ (**27**), $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}(\text{tht})]\text{ClO}_4$ (**33**) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_2]\text{ClO}_4$ (**34**); complejos dinucleares con interacciones intermoleculares Au...Au: $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{R})\}]_2$ (R = C₆F₅ (**28**), 3-NC₅H₄ (**29**)), $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**31**) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**32**); el complejo tetranuclear $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}(\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\})]_2$ (**30**); y complejos con un centro de oro en índice de coordinación tres ($[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}_3]\text{Cl}$ (R = 3-NC₅H₄ (**35**), C₆F₅ (**36**)) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**37**)). Para todos ellos hemos llevado a cabo las medidas de las propiedades luminiscentes, tanto en estado sólido a temperatura ambiente como a 77K.

De manera sorprendente, no presentan propiedades emisivas ni el complejo mononuclear **27**, ni los complejos dinucleares **28**, **29**, **31** y **32**, ni el complejo tetranuclear **30**, a pesar de que en aquellos en los que se han resuelto sus estructuras cristalinas (**28**, **29**, **31**) se observan interacciones aurofílicas, contactos que suelen dar lugar a la formación de complejos luminiscentes.^[31] En este sentido, *Eisenberg* y colaboradores publicaron un estudio en el cual observaron que para que el complejo dímero $[\text{Au}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_5\text{H}_{11}))_2]_2$ ^[24] presente propiedades emisivas es necesario que forme cadenas infinitas mediante interacciones intermoleculares oro-oro, este complejo no es luminiscente cuando se presenta como un dímero discreto, a pesar de presentar una interacción intramolecular Au-Au. En el caso de los complejos que hemos estudiado nosotros, los compuestos dímeros de los que se han resuelto sus estructuras cristalinas (**28**, **29**, **31**), se presentan o bien como dímeros discretos o como cadenas de 4 o 6 centros metálicos y en ningún caso se

observa la formación de cadenas infinitas mediante interacciones aurofílicas, lo que podría estar relacionado con la ausencia de luminiscencia.

Por lo tanto, se observó que únicamente presentaban propiedades emisivas los complejos que presentan en su estructura el ligando de tipo fosfinobenzotiazol (**L3**) ($[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}(\text{tht})]\text{ClO}_4$ (**33**) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_2]\text{ClO}_4$ (**34**)) y aquellos en los que el centro de oro presenta un entorno de coordinación tres ($[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (**35**), C_6F_5 (**36**)) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**37**)). Las propiedades ópticas de estos complejos se estudiarán en los siguientes apartados.

4.4.1. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos



Como se ha comentado en la introducción de este capítulo, los ligandos de tipo fosfinobenzotiazol, así como los complejos que contienen este tipo de ligandos, presentan interesantes propiedades ópticas.^[11,32,33] Así, en lo que se refiere a los complejos de oro descritos en este capítulo que contienen el ligando $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**) se llevó a cabo la medida de sus espectros de absorción UV-Vis, de excitación y de emisión en estado sólido y en disolución de diclorometano. En primer lugar analizaremos los resultados obtenidos para los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}(\text{tht})]\text{ClO}_4$ (**33**) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_2]\text{ClO}_4$ (**34**), en los cuales el centro de oro presenta un índice de coordinación dos.

Para empezar, analizamos los espectros de absorción UV-Vis de estos complejos en disolución de diclorometano (figura 4.34 y tabla 4.5).

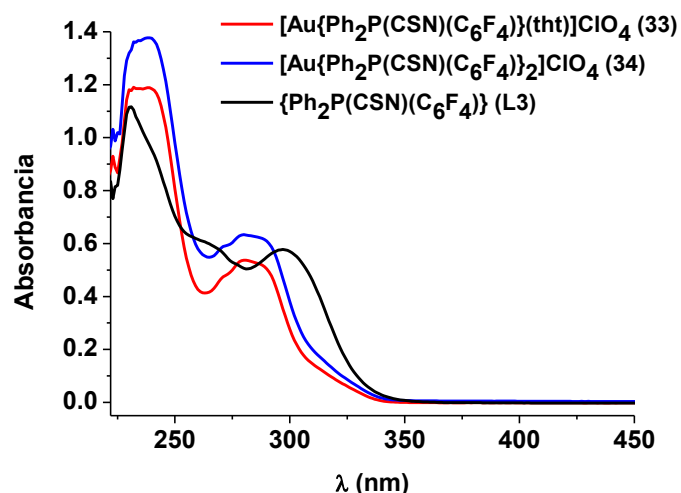


Figura 4.34. Espectros de absorción UV-Vis de los complejos **33** y **34** y del ligando **L3** en diclorometano.

Compuestos	λ_{abs} [nm] (ϵ [mol ⁻¹ Lcm ⁻¹]) en CH ₂ Cl ₂ (298 K)
33	236 (25931)
	283 (11665)
34	236 (39902)
	283 (18319)
L3	231 (19614)
	267 (10339)
	297 (10142)

Tabla 4.5. Datos de los espectros de absorción UV-Vis de los complejos **33** y **34** y del ligando **L3** en diclorometano.

Ambos compuestos muestran un perfil de absorción similar, que consiste en dos bandas centradas a 236 y 283 nm (**33** y **34**). Estas bandas aparecen ligeramente desplazadas respecto a las dos absorciones más energéticas del espectro del ligando libre $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**) (231 nm y 267 nm) (figura 4.34). En trabajos anteriores en los que se estudiaban compuestos similares con ligandos benzotiazol los autores asignaban estas bandas a transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ (N-C) localizadas en el ligando benzotiazol.^[11,32] Debido a la similitud con dichos compuestos asignamos estas absorciones a transiciones de la misma naturaleza, ligeramente influidas por el átomo de oro.

Así mismo, se llevaron a cabo las medidas de los espectros UV-Vis en estado sólido de los complejos **33** y **34** y del ligando libre **L3** (figura 4.35 y tabla 4.6).

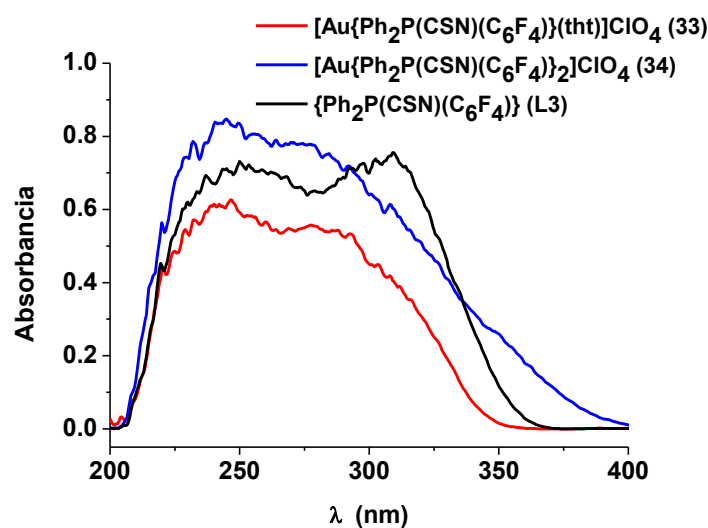


Figura 4.35. Espectros de absorción UV-Vis de los complejos **33** y **34** y del ligando **L3** en estado sólido.

Compuestos	λ_{abs} [nm] en Sólido (298 K)
33	243, 283
34	245, 279
L3	251, 310

Tabla 4.6. Datos de los espectros de absorción UV-Vis de los complejos **33** y **34** y del ligando **L3** en estado sólido.

Los dos compuestos muestran un perfil de absorción formado por dos bandas poco diferenciadas centradas a 243 y 283 nm (**33**) y 245 y 279 nm (**34**), respectivamente, las cuales se encuentran próximas en energía a las bandas del ligando libre. Estas bandas se asignan a transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ (N-C) en el ligando benzotiazol ligeramente influidas por el centro de oro, por similitud con los espectros obtenidos en disolución.

Los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}(\text{tht})]\text{ClO}_4$ (**33**) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_2]\text{ClO}_4$ (**34**) presentan una intensa luminiscencia de color verde en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K (figuras 4.36, 4.37 y tabla 4.7). Los espectros de emisión a temperatura ambiente presentan una banda no estructurada centrada a 512 nm (exc. 356 nm) (**33**) y 513 nm (exc. 359 nm) (**34**), ligeramente desplazada a menor energía respecto a la del ligando libre, que presenta su máximo a 502 nm (exc. 355 nm) (**L3**) (figuras 4.36, 4.37 y 4.38).

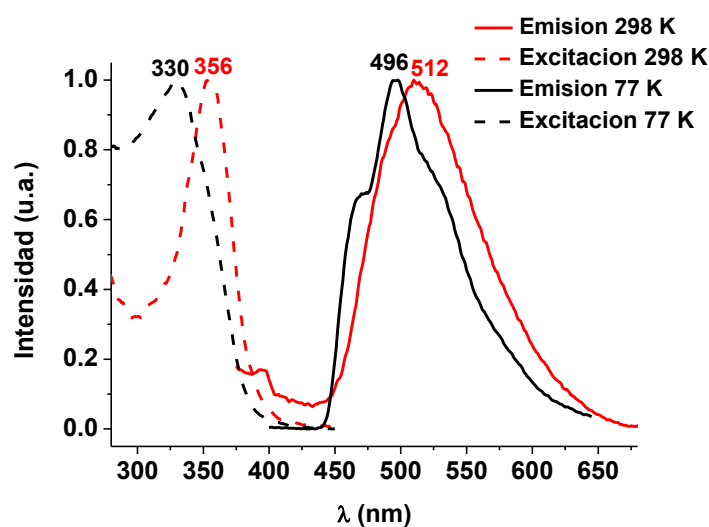


Figura 4.36. Espectros de excitación y de emisión del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}(\text{tht})]\text{ClO}_4$ (**33**) en estado sólido a 298 y 77 K.

En estado sólido a 77K, las bandas de emisión de los complejos **33** y **34** se desplazan ligeramente hacia mayor energía, centrándose a 496 nm (exc. 330 nm) (**33**) y 497 nm (exc. 353 nm) (**34**) y, a diferencia de lo que se observa a temperatura ambiente, estas bandas presentan cierta estructuración, siendo la diferencia entre sus máximos de unos 1300 cm^{-1} , lo que es característico de los modos de vibración del heterociclo del ligando benzotiazol (figuras 4.36 y 4.37).

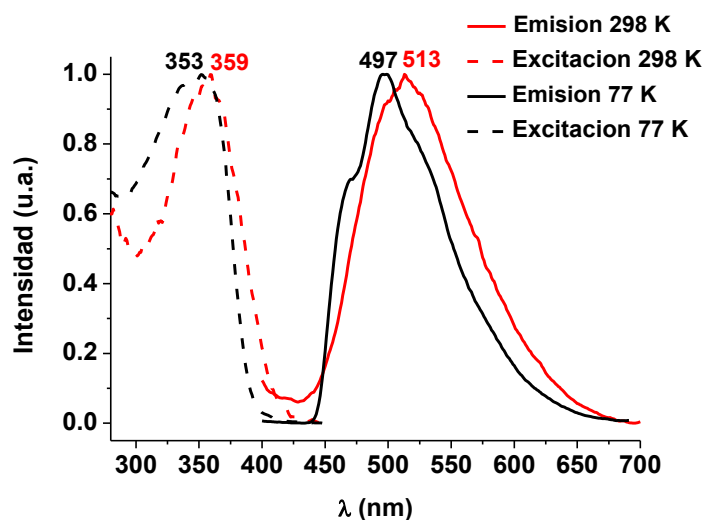


Figura 4.37. Espectros de excitación y de emisión del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_2]\text{ClO}_4$ (**34**) en estado sólido a 298 y 77 K.

En cambio, el espectro de emisión del ligando libre a 77 K presenta una banda a menor energía, centrada a 550 nm (exc. 342 nm), que no muestra dicha estructura fina (figura 4.38).

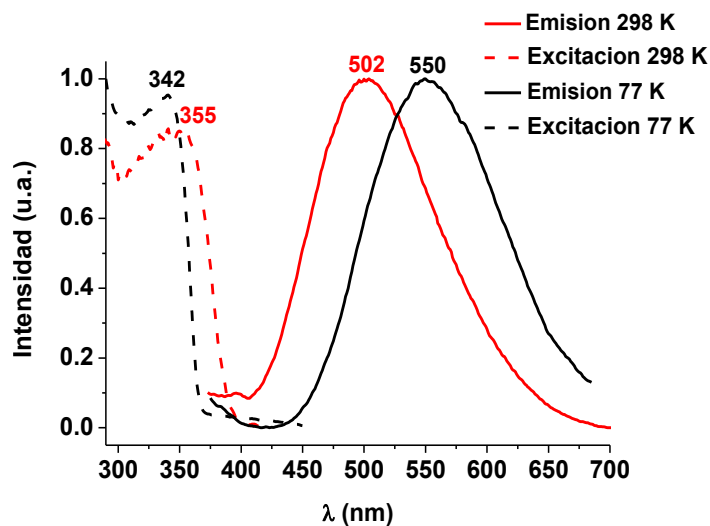


Figura 4.38. Espectros de excitación y de emisión del ligando $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**) en estado sólido a 298 y 77 K.

Compuestos	$\lambda_{em}(\lambda_{exc})[nm]/\langle\tau\rangle(\mu s)$ en Sólido (298 K)	$\lambda_{em}(\lambda_{exc})[nm]$ en Sólido (77 K)
33	512 (356)/2.0	496 (330)
34	513 (359)/2.1	497 (353)
L3	502 (355)/10.6 ^a	550 (342)

Tabla 4.7. Resultados de las medidas de la luminiscencia de los compuestos **33** y **34** y del ligando **L3** en estado sólido.^a Ref. [11]

Este hecho sugiere que los estados excitados del ligando libre y de los complejos organometálicos pueden tener un origen distinto. Por otra parte, la presencia del ligando tetrahidrotiofeno o de otro ligando fosfinobenzotiazol no afecta a la emisión observada, ya que ambos complejos **33** y **34** muestran emisiones a energías similares, por lo tanto, debe ser el centro de oro el que esté influyendo en la estructura electrónica del ligando modificando su emisión. En un estudio previo llevado a cabo por nuestro grupo de investigación^[11] se asignó la emisión del ligando libre, $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**), a una transición electrónica desde el par de electrones libre del átomo de fósforo al anillo heterocíclico $n(\text{P}) \rightarrow \pi^*$ (anillo heterocíclico). La emisión de los complejos **33** y **34**, en los que el átomo de fósforo se coordina al centro de oro, a la vista de lo explicado anteriormente, se puede asignar tentativamente a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ dentro del anillo heterocíclico perturbada por el centro de oro, o bien a una transición $\sigma \rightarrow a_\pi$ desde el par de electrones coordinado al átomo de oro a un orbital de características antienlazantes del heterociclo.^[34] Cabe destacar, que este mismo comportamiento se encontró en el análisis de la emisión de los complejos $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}]$ y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}]$.^[11]

Por otro lado, los espectros de excitación de los complejos **33** y **34** se encuentran desplazados a menor energía respecto a sus espectros de absorción en estado sólido, lo que sugiere que las emisiones luminiscentes pueden provenir de transiciones prohibidas. Así, los tiempos de vida de las emisiones de estos compuestos se ajustan a un decaimiento biexponencial del orden de microsegundos (la media de los tiempos de vida es 2 μs (**33**) y 2.1 μs (**34**)) y los desplazamientos de Stokes son grandes 8559 cm^{-1} a 298 K y 10142 cm^{-1} a 77 K para el complejo **33** y 8362 cm^{-1}

a 298 K y 8208 cm^{-1} a 77 K para el complejo **34**, lo que sugiere que las emisiones están asociadas a procesos fosforescentes.

Por otra parte, ambos compuestos (**33** y **34**) disueltos en diclorometano presentan una débil luminiscencia centrada a 370 nm (excitando a 321 nm) (**33**) y 375 nm (excitando a 320 nm) (**34**) que podría deberse a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos de los ligandos, influenciadas por la presencia del metal, debido a que estas bandas no aparecen en el espectro de emisión del ligando libre.

4.4.2. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}_3]\text{Cl}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (**35**), C_6F_5 (**36**)) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**37**).

4.4.2.1. Espectros de absorción y propiedades fotoluminiscentes.

Como se ha comentado anteriormente, los complejos de este capítulo en el que el centro de oro presenta índice de coordinación tres $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}_3]\text{Cl}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (**35**), C_6F_5 (**36**)) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**37**) presentan propiedades emisivas.

Así, para analizar las propiedades ópticas de estos complejos, en primer lugar, se registraron sus espectros de absorción UV-Vis en disolución de diclorometano y se compararon con los de los ligandos libres (figuras 4.39 y 4.40 y tablas 4.8 y 4.9).

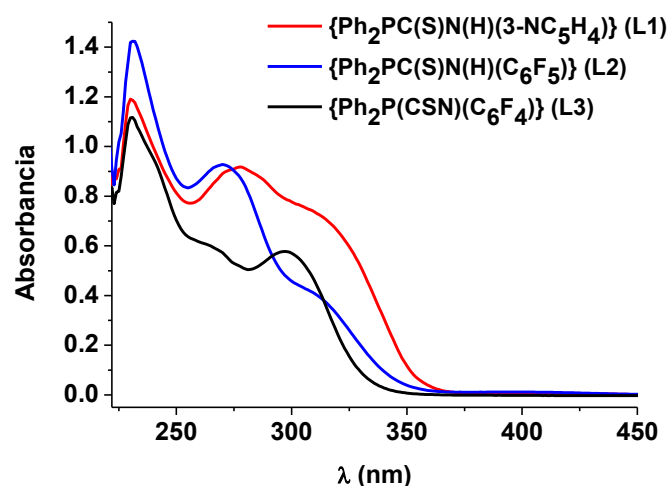


Figura 4.39. Espectros de absorción UV-Vis de los ligandos **L1-L3** en diclorometano.

Ligandos	λ_{abs} [nm] (ϵ [mol ⁻¹ Lcm ⁻¹]) en CH ₂ Cl ₂ (298 K)
L1	230 (15348)
	278 (11835)
	321 (8360)
L2	231 (13607)
	270 (8862)
	315 (3554)
L3	231 (19614)
	267 (10339)
	297 (10142)

Tabla 4.8. Datos de los espectros de absorción UV-Vis de los ligandos **L1-L3** en diclorometano.

Los tres complejos presentan tres bandas centradas entre 230 y 232 nm; 274 y 279 nm y 310 y 320 nm.

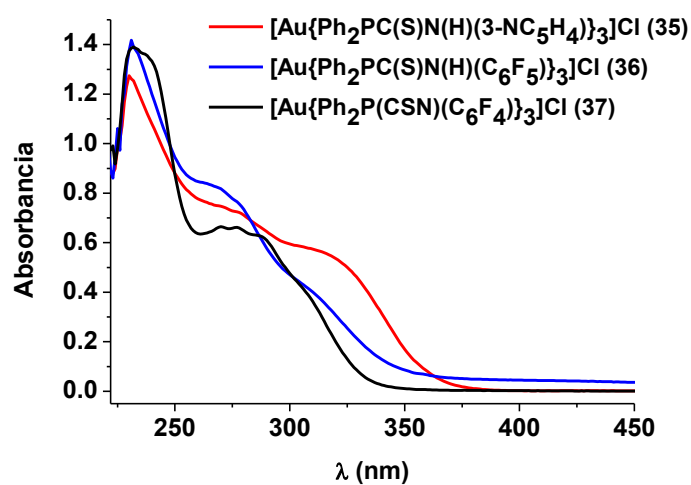


Figura 4.40. Espectros de absorción UV-Vis de los complejos **35-37** en diclorometano.

Ligandos	λ_{abs} [nm] (ϵ [mol ⁻¹ Lcm ⁻¹]) en CH ₂ Cl ₂ (298 K)
35	230 (62398)
	279 (35111)
	320 (26233)
36	231 (75726)
	274 (42009)
	312 (20527)
37	232 (60804)
	277 (28928)
	310 (15858)

Tabla 4.9. Datos de los espectros de absorción UV-Vis de los complejos **35-37** en diclorometano.

Las bandas más energéticas centradas a 230 y 279 nm en el complejo **35** se presentan en una zona del espectro similar a las del ligando libre, 230 y 278 nm (**L1**), consecuentemente, éstas podrían asignarse a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos fenilo y/o en el anillo piridina.^[35,36] En el complejo [Au{Ph₂PC(S)N(H)(C₆F₅)₃}Cl (**36**) las bandas a 231 y 274 nm, también están en la misma región del espectro que las del ligando **L2**, 231 y 270 nm, de esta forma, las absorciones se pueden asignar a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos fenilo y/o en el grupo pentafluorofenilo.^[37,38] Por último, en el complejo [Au{Ph₂P(CNS)(C₆F₄)₃}Cl (**37**) las bandas más energéticas a 232 y 277 nm, están próximas energéticamente a las del ligando **L3**, 231 y 267 nm, las cuales se asignan a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ entre los orbitales de los átomos de N y C del anillo benzotiazol influidas por la presencia de oro en el compuesto.^[11,32] Por otra parte, los tres complejos presentan una banda centrada entre 310 y 320, la cual se sitúa en una zona energética similar a la banda de los ligandos libres centrada a 321 nm (**L1**), 315 nm (**L2**) y 297 nm (**L3**). Esta banda en los ligandos se asigna, por analogía con los espectros de otros ligandos aril fosfinas,^[11,39,34] a una transición del par solitario del átomo de fósforo al orbital antienlazante π^* del anillo fenilo $l \rightarrow a_{\pi}$ (o $n \rightarrow \pi^*$). Como ya hemos comentado, en los complejos de oro, debido a la coordinación del átomo de fósforo al centro metálico, esta transición pasa a ser de tipo $\sigma \rightarrow a_{\pi}$.^[39,34,40]

A continuación, se llevaron a cabo las medidas de los espectros de absorción UV-Vis de los ligandos libres y de los complejos **35-37** en estado sólido (figuras 4.41 y 4.42 y tablas 4.10 y 4.11).

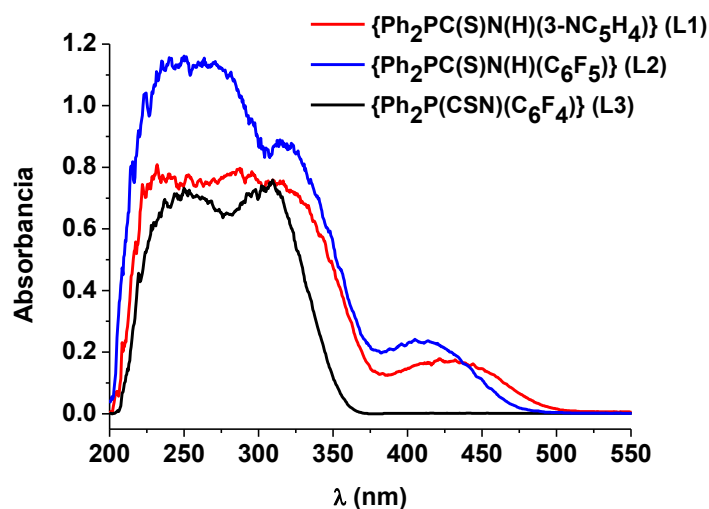


Figura 4.41. Espectros de absorción UV-Vis de los ligandos **L1-L3** en estado sólido.

Ligandos	λ_{abs} [nm] en Sólido (298 K)
L1	241, 315, 432
L2	256, 316, 411
L3	251, 310

Tabla 4.10. Datos de los espectros de absorción UV-Vis de los ligandos **L1-L3** en estado sólido.

En este caso, los tres complejos presentan dos bandas intensas poco diferenciadas centradas entre 255 y 264 nm y entre 300 y 337 nm. Además, los complejos **35** y **36** presentan una tercera banda de menor intensidad centrada a 433 y a 454 nm, respectivamente (figura 4.42 y tabla 4.11).

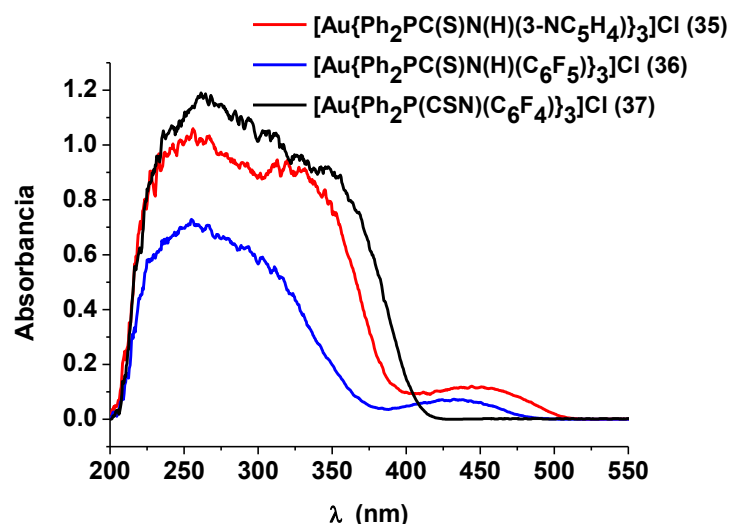


Figura 4.42. Espectros de absorción UV-Vis de los complejos **35-37** en estado sólido.

Complejos	λ_{abs} [nm] en Sólido (298 K)
35	257, 322, 454
36	255, 300, 433
37	264, 337

Tabla 4.11. Datos de los espectros de absorción UV-Vis de los complejos **35-37** en estado sólido.

En la zona más energética del espectro en lugar de aparecer dos bandas, como en el caso de los espectros registrados en disolución, se observa una banda tanto en los espectros de los tres complejos como en los de los ligandos libres, probablemente debido a una menor resolución de las bandas al medir los espectros de absorción en estado sólido. Así, la absorción centrada a 257 nm en el complejo **35** se muestra a energía parecida a la del ligando libre, 241 nm (**L1**), por ello, se podría asignar a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos fenilo y/o en el anillo piridina, influida por la presencia de oro en el compuesto.^[35,36] En el complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3]\text{Cl}$ (**36**) la banda centrada a 255 nm se presenta en la misma región del espectro que la del ligando **L2**, 256 nm, consecuentemente, esta banda se asigna a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos fenilo y/o en el grupo pentafluorofenilo.^[37,38] En el complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**37**) la banda centrada a 264 nm, está en una zona del espectro parecida a la del ligando **L3**, 251

nm, así, se asigna a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ entre los orbitales de los átomos de N y C del anillo benzotiazol también influida por la presencia del centro de oro.^[11,32] Al igual que se ha observado en disolución, los tres complejos presentan una banda centrada entre 300 y 337, en una posición similar a los ligandos libres: 315 nm (**L1**), 316 nm (**L2**) y 310 nm (**L3**). Como se ha explicado en los espectros en disolución, esta banda en los ligandos se asigna a transiciones $l \rightarrow a_\pi$ (o $n \rightarrow \pi^*$) del par solitario del átomo de fósforo a orbitales antienlazantes en los ligandos fenilo, mientras que en los complejos se asigna a transiciones $\sigma \rightarrow a_\pi$.^[39,34,40] Por último, los complejos **35** y **36** son sólidos de color amarillo y sus espectros presentan una banda poco intensa centrada a 433 y 454 nm, respectivamente, ausente en el complejo **37** que es de coloración blanca. Los ligandos libres de color amarillo absorben también radiación de color azul-violeta a 432 nm (**L1**) y 411 nm (**L2**), que no presenta el ligando **L3** que es de color blanco, esta banda se asigna tanto en los ligandos (**L1** y **L2**) como en los complejos (**35** y **36**) a la presencia en las estructuras de estos compuestos del cromóforo tiamida (C(S)N(H)).^[41] Cuando los complejos y los ligandos están disueltos en diclorometano estas bandas no se observan debido a que las disoluciones no son coloreadas a concentraciones bajas.

Una vez estudiados los espectros de absorción UV-Vis en estado sólido de los complejos **35-37**, analizamos las propiedades emisivas de estos derivados.

El complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**35**) presenta una débil luminiscencia naranja en estado sólido a 77 K (figura 4.43). En cambio, los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3]\text{Cl}$ (**36**) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**37**) muestran una intensa luminiscencia naranja en estado sólido a 77 K, siendo también luminiscentes a temperatura ambiente (figuras 4.44 y 4.45 y tabla 4.12).

Así, el complejo **36** muestra su banda de emisión centrada a 564 nm (exc. 363 nm) y el complejo **37** centrada a 545 nm (exc. 385 nm) a temperatura ambiente. Por otra parte, el complejo **35** emite a 596 nm (exc. 377 nm) a 77 K, mientras que las emisiones de los otros dos complejos a esta temperatura se desplazan a 597 nm (exc. 393 nm) (**36**) y 530 nm (exc. 372 nm) (**37**).

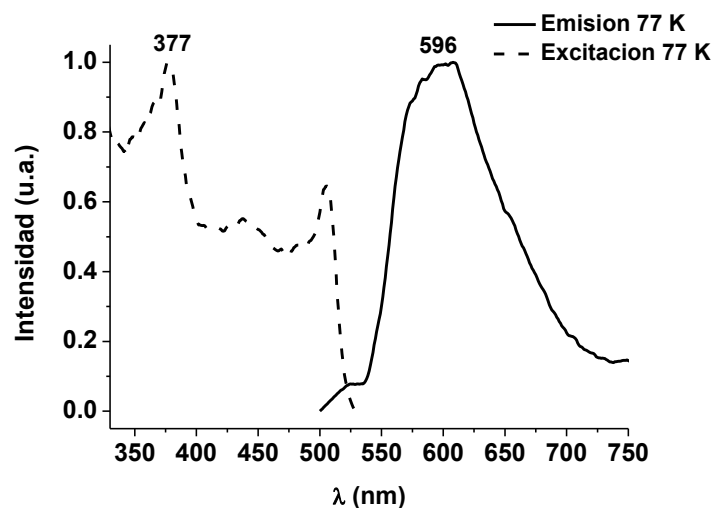


Figura 4.43. Espectros de excitación y de emisión del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**35**) en estado sólido a 77 K.

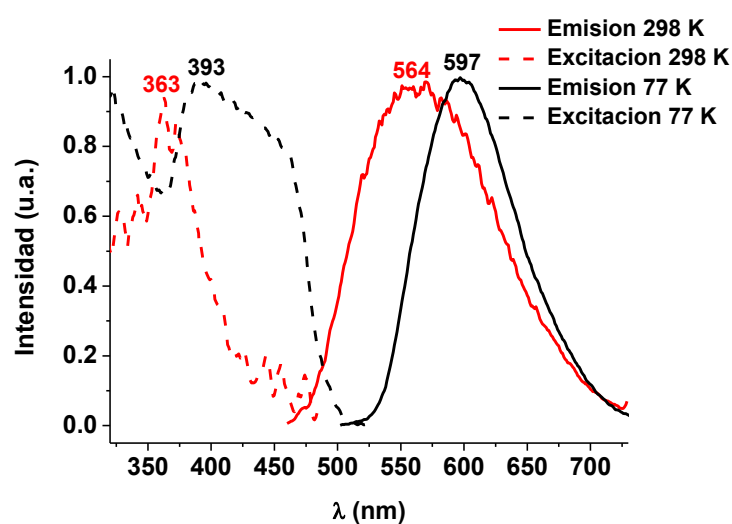


Figura 4.44. Espectros de excitación y de emisión del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3]\text{Cl}$ (**36**) en estado sólido a 298 y 77 K.

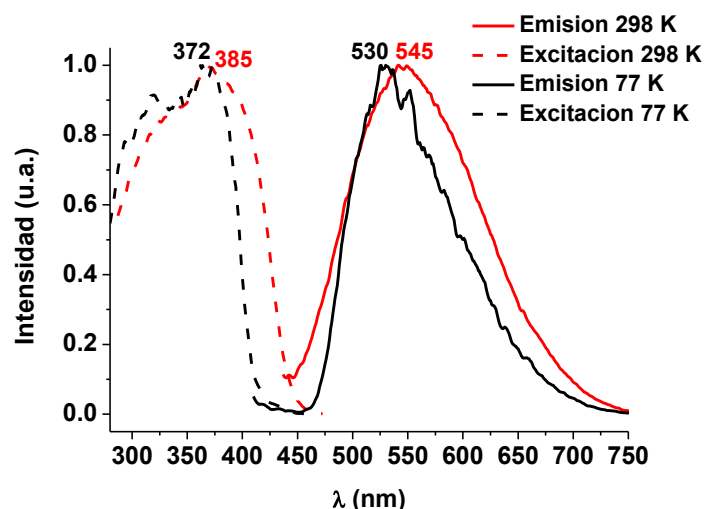


Figura 4.45. Espectros de excitación y de emisión del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**37**) en estado sólido a 298 y 77 K.

Compuesto	$\lambda_{\text{em}} (\lambda_{\text{exc}})[\text{nm}]/\langle\tau\rangle^{\text{a}}(\mu\text{s})$ en Sólido (298 K)	$\lambda_{\text{em}} (\lambda_{\text{exc}})[\text{nm}]$ en Sólido (77 K)
35	-	596 (377)
36	564 (363) / 1.9	597 (393)
37	543 (385) / 11.1	530 (372)

Tabla 4.12. Resultados de las medidas de la luminiscencia de los compuestos **35-37** en estado sólido. ^aLa media de los tiempos de vida.

En el caso del complejo **36**, el descenso de la temperatura provoca el desplazamiento de la banda de emisión hacia mayor energía, hecho que se ha observado en otros complejos y se ha atribuido al fenómeno denominado rigidocromismo luminiscente que, según algunos autores, está relacionado con una rigidez estructural que impide el acercamiento entre los átomos al descender la temperatura.^[42,43] Por el contrario, al descender la temperatura a 77 K, en el caso del complejo **37** se aprecia el desplazamiento de la banda de emisión hacia menor energía. Esta tendencia se ha observado en otros compuestos de oro(I) y se debe, probablemente, a la comprensión de la estructura mediante el acortamiento de los enlaces de los átomos involucrados en las transiciones electrónicas responsables de la emisión luminiscente, disminuyendo, por consiguiente, la diferencia energética entre los orbitales frontera.^[9,10,44]

Por otra parte, los tiempos de vida asociados a las emisiones de estos compuestos se ajustan a un decaimiento biexponencial con tiempos de vida del orden de microsegundos (tabla 4.12) y sus desplazamientos de Stokes son grandes (para el complejo **35**: 9747 cm^{-1} a 77 K; para el complejo **36**: 9818 cm^{-1} a 298 K y 8695 cm^{-1} a 77 K y para el complejo **37**: 7558 cm^{-1} a 298 K y 8014 cm^{-1} a 77 K), lo que sugiere que el origen de estas emisiones se asocia a procesos fosforescentes.

Por otro lado, los complejos **35** y **36** disueltos en diclorometano no muestran propiedades emisivas. Sin embargo, el complejo **37** presenta una débil luminiscencia centrada a 583 nm (excitando a 324 nm), en la misma zona energética que el espectro de emisión del ligando libre disuelto también en diclorometano (588 nm (excitando a 316 nm)) (figura 4.46).

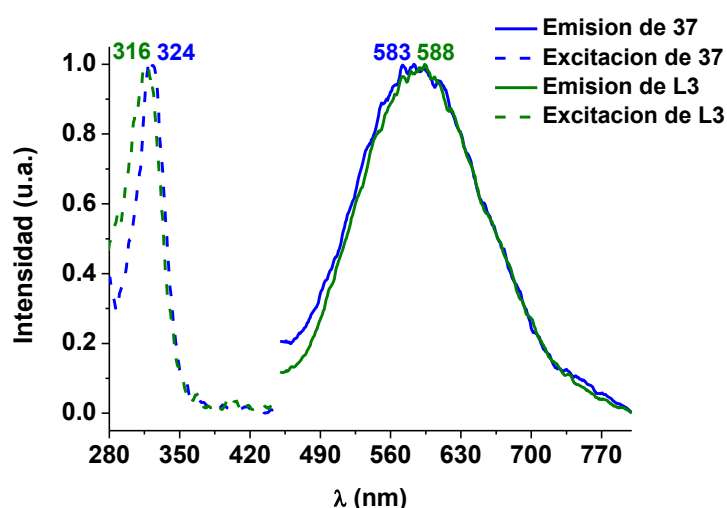


Figura 4.46. Espectros de excitación y de emisión del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**37**) y del ligando $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**) en diclorometano a 298 K.

Estas emisiones podrían provenir de transiciones de transferencia de carga $\sigma \rightarrow a_\pi$ desde los electrones del enlace del átomo de fósforo con el centro de oro a orbitales π^* del anillo benzotiazol, pentafluorofenilo o fenilo o de transiciones internas en el ligando benzotiazol.

4.4.2.2. Análisis de las propiedades emisivas mediante un estudio teórico a nivel ONIOM(DFT/UFF).

En los tres compuestos que se están estudiando (**35-37**), el centro de oro se encuentra unido a tres átomos de fósforo y presenta interacción con un átomo de cloro. Los complejos de oro con ligandos fosfina en los que el centro de oro presenta índice de coordinación tres habitualmente presentan luminiscencia y la emisión se debe a una transición centrada en el metal. Según se ha descrito, la estructura de estos complejos sufre una fuerte distorsión estructural al pasar el centro de oro de un entorno de coordinación trigonal plano, en el estado fundamental, a adoptar una forma de T, en el estado excitado triplete de menor energía.^[45-48] Sin embargo, los complejos en los que el oro presenta un índice de coordinación cuatro, es poco habitual que presenten luminiscencia.^[49] Aquellos compuestos tetraédricos que son luminiscentes, en la mayoría de los casos la emisión se asigna a una transición $\pi^*(\text{fosfina}) \rightarrow \sigma$.^[39,34,40,50,51] Normalmente se consideran transiciones de transferencia de carga intraligando (ILCT), aunque en ocasiones se ha propuesto que consisten en una mezcla de transiciones ILCT y LMCT, debido a la participación también de los orbitales d del metal junto al orbital p del fósforo en la formación del enlace σ . Por otra parte, en el año 2014, en un trabajo llevado a cabo por nuestro grupo de investigación se estudiaron experimental y teóricamente las propiedades luminiscentes de los complejos $[(\text{PR}_3)_3\text{Au}(\text{SnCl}_3)]$ ($\text{R}_3 = \text{Ph}_3, \text{MePh}_2$).^[52] Estos compuestos, a pesar de que el oro presenta un entorno de coordinación tetraédrico, muestran el mismo tipo de distorsión estructural en forma de T del entorno del centro de oro en el estado excitado, que los fragmentos tricoordinados $[\text{Au}(\text{PR}_3)_3]^+$, y representan los primeros ejemplos de complejos de oro(I) tetraédricos en los que la emisión se centra en el metal.

Con estos antecedentes y, a la vista de las propiedades fosforescentes de los complejos **35-37** en estado sólido, se ha llevado a cabo un estudio computacional optimizando los estados S_0 y T_1 de los modelos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**35a**), $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3]\text{Cl}$ (**36a**) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**37a**) con el fin de intentar explicar los cambios

estructurales del estado excitado triplete (T_1) respecto al estado fundamental (S_0) y analizar las transiciones electrónicas responsables de la emisión en estado sólido.

Para realizar este estudio teórico se ha empleado el método híbrido ONIOM.^[53] Esta metodología permite aplicar diferentes niveles de cálculo computacional a distintas partes de la molécula. Así, la parte de mecánica cuántica, consistente en el centro de oro y los átomos de fósforo y cloro, se ha calculado a nivel DFT, empleando el funcional B3LYP^[54-56], mientras que la parte de mecánica molecular, formada por los anillos fenilo y los ligandos fosfinotioformamida o fosfinobenzotiazol, se ha llevado a cabo empleando el campo de fuerza universal (UFF)^[57].

En primer lugar, los parámetros estructurales más importantes obtenidos en las optimizaciones de los modelos **35a-37a** en el estado fundamental son ligeramente diferentes a las estructuras de rayos X de los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**35**) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3]\text{Cl}$ (**36**) (tablas 4.13, 4.14 y 4.15).

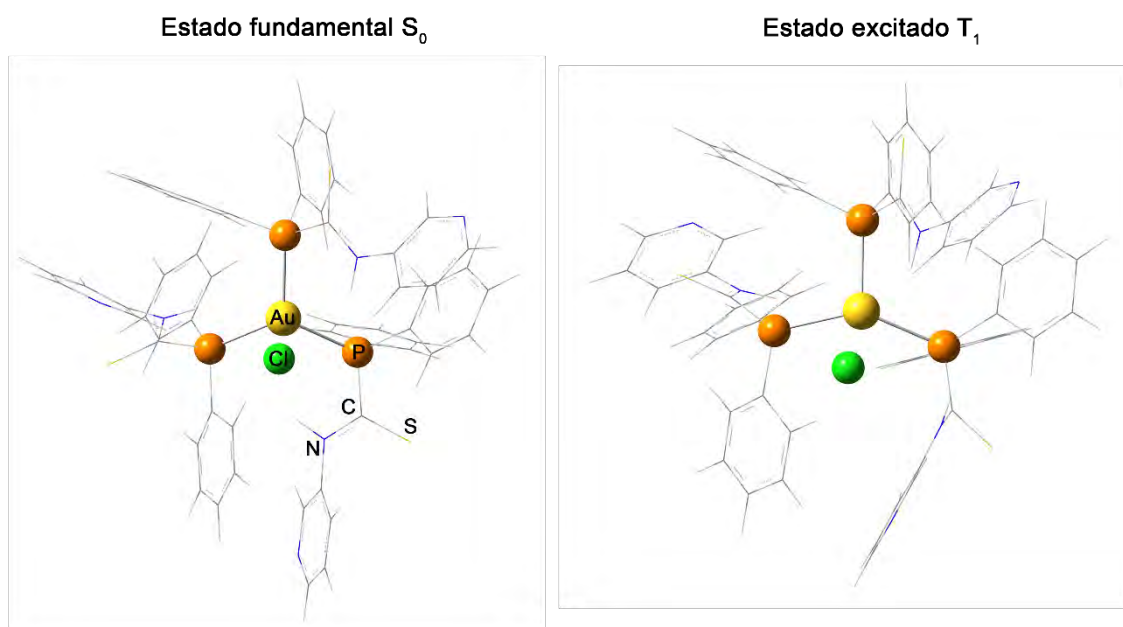


Figura 4.47. Estructuras optimizadas del modelo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**35a**) en el estado fundamental (S_0) y en el estado excitado (T_1).

Distancias y ángulos	Estructura rayos X	Estado Fundamental (S ₀)	Estado Excitado (T ₁)
Au-P	2.378(2)	2.472	2.487
	2.376(2)	2.476	2.465
	2.373(2)	2.473	2.504
Au-Cl	2.937(2)	2.661	2.581
P-C _(C=S)	1.868(8)	1.830	1.813
	1.877(9)	1.829	1.817
	1.868(8)	1.830	1.815
S-C	1.644(9)	1.703	1.703
	1.630(9)	1.703	1.702
	1.649(8)	1.703	1.799
N-C _(C=S)	1.331(11)	1.360	1.362
	1.348(11)	1.360	1.362
	1.333(10)	1.359	1.435
P-Au-P	119.35(7)	117.63	110.95
	118.23(7)	117.05	102.64
	119.71(7)	117.04	138.89

Tabla 4.13. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de la estructura de rayos X del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**35**) y del modelo teórico **35a** optimizado en el estado fundamental (S₀) y en el estado excitado (T₁).

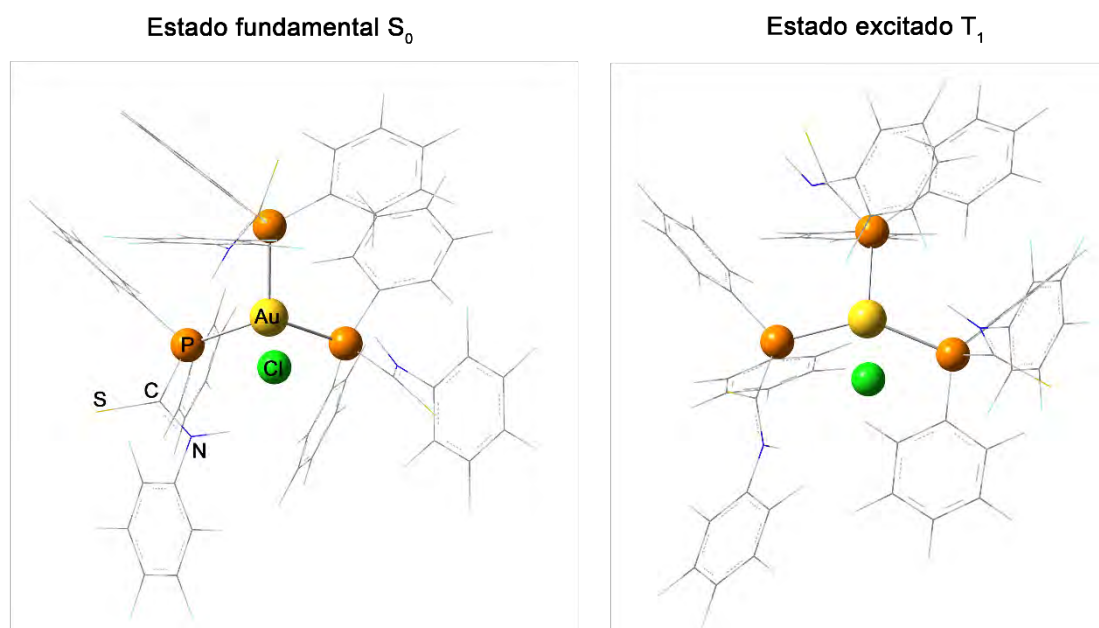


Figura 4.48. Estructuras optimizadas del modelo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3]\text{Cl}$ (**36a**) en el estado fundamental (S₀) y en el estado excitado (T₁).

Distancias y ángulos	Estructura rayos X	Estado Fundamental (S_0)	Estado Excitado (T_1)
Au-P	2.363(2)	2.490	2.476
		2.490	2.484
		2.490	2.471
Au-Cl	3.024(3)	2.588	2.559
P-C _(C=S)	1.864(4)	1.828	1.823
		1.829	1.811
		1.829	1.827
S-C	1.639(4)	1.704	1.702
		1.704	1.703
		1.704	1.803
N-C _(C=S)	1.341(5)	1.359	1.363
		1.359	1.359
		1.359	1.439
P-Au-P	116.84(2)	113.78	102.67
		113.58	103.89
		113.54	138.59

Tabla 4.14. Principales distancias (Å) y ángulos (°) de la estructura de rayos X del complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3]\text{Cl}$ (**36**) y del modelo teórico **36a** optimizado en el estado fundamental (S_0) y en el estado excitado (T_1).

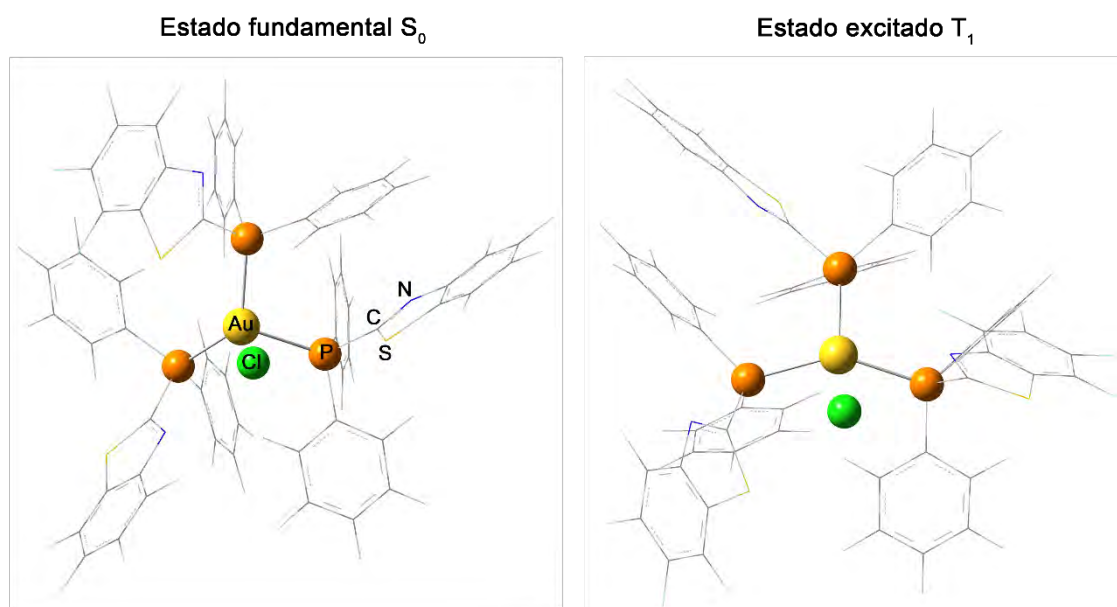


Figura 4.49. Estructuras optimizadas del modelo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**37a**) en el estado fundamental (S_0) y en el estado excitado (T_1).

Distancias y ángulos	Estado Fundamental (S ₀)	Estado Excitado (T ₁)
	2.453	2.473
Au-P	2.411	2.460
	2.566	2.475
Au-Cl	2.595	2.553
	1.820	1.807
P-C	1.823	1.805
	1.821	1.811
	1.712	1.715
S-C	1.716	1.716
	1.712	1.714
	1.350	1.351
N-C _(C=S)	1.350	1.350
	1.350	1.351
	107.71	102.16
P-Au-P	108.08	101.90
	126.88	142.91

Tabla 4.15. Principales distancias (Å) y ángulos (°) del modelo teórico [Au{Ph₂P(CNS)(C₆F₄)₃}Cl (**37a**) optimizado en el estado fundamental (S₀) y en el estado excitado (T₁).

Así, la principal diferencia consiste en que en las optimizaciones de las estructuras en fase gas en los tres modelos, el átomo de cloro se encuentra más próximo al centro de oro (2.661 Å (S₀), 2.937(2) Å (rayos X) (**35**); 2.588 Å (S₀), 3.024(3) Å (rayos X) (**36**); 2.595 Å (S₀) (**37**)) y por consiguiente los átomos de fósforo se alejan ligeramente del centro de oro en comparación con las estructuras obtenidas en estado sólido mediante difracción de rayos X (2.472-2.476 Å (S₀), 2.373(2)-2.378(2) Å (rayos X) (**35**); 2.490 Å (S₀), 2.363(2) Å (rayos X) (**36**); 2.411-2.566 Å (S₀) (**37**)). Por otra parte los ángulos P-Au-P permanecen prácticamente igual que en las estructuras de rayos X para los complejos **35** y **36** (117.04-117.63° (S₀), 118.23(7)-119.71(2)° (rayos X) (**35**); 113.54-113.78° (S₀), 116.84(2)° (rayos X) (**36**)) y en el complejo **37** uno de ellos es más amplio que los otros dos (107.71, 108.08 y 128.88°). Finalmente, las distancias de los enlaces que conforman los ligandos tioformamida y benzotiazol (P-C, S-C, N-C) son similares, siendo algo más largos los enlaces S-C en las optimizaciones S₀.

Por otro lado, al llevar a cabo las optimizaciones de los estados excitados T_1 , la principal distorsión estructural que se observa en los tres modelos respecto a las estructuras en el estado fundamental es que el entorno de coordinación del oro presenta forma de T, siendo uno de los ángulos P-Au-P mayor que los otros dos (102.64, 110.95, 138.89° (**35**); 102.67, 103.89, 138.59° (**36**); 101.90, 102.16, 142.91° (**37**)) (figuras 4.47, 4.48 y 4.49). Esta distorsión es similar a la de los compuestos tricoordinados de oro con ligandos fosfina que hemos descrito anteriormente, como $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_3]^+$ (P-Au-P 92.4, 97.7, 150.8°).^[46] Por otra parte, en los modelos **35a** y **36a** en uno de los ligandos tioformamida aumentan las distancias S-C (1.703 Å (S_0), 1.799 Å (T_1) (**35**); 1.704 Å (S_0), 1.803 Å (T_1) (**36**)) y N-C_(C=S) (1.359 Å (S_0), 1.435 Å (T_1) (**35**); 1.359 Å (S_0), 1.439 Å (T_1) (**36**)); en el modelo **37a** aumentan ligeramente las distancias Au-P; y los enlaces de los tres ligandos benzotiazol sufren pequeñas modificaciones. Finalmente, en los tres modelos disminuye ligeramente la distancia Au-Cl (tablas 4.13, 4.14 y 4.15).

Estas modificaciones estructurales sugieren que tanto el entorno de coordinación del oro como uno de los ligandos tioformamida o los ligandos benzotiazol están implicados en las transiciones electrónicas responsables de la fosforescencia de estos compuestos.

A continuación, el estudio de la forma de los orbitales moleculares frontera del estado excitado (SOMO y SOMO-1), junto con cálculos de análisis de población ha permitido conocer la contribución de cada parte de la molécula a cada orbital molecular para los distintos modelos.

La distribución de los orbitales frontera es similar para los tres modelos analizados. Así, el orbital SOMO, desde el que se produce la emisión, en los tres modelos se localiza principalmente en los ligandos tioformamida 83% (**35a**), 85% (**36a**) o benzotiazol 73% (**37a**), con la diferencia de que en los modelos **35a** y **36a** contribuye un único ligando mientras que en el modelo **37a** están involucrados los tres ligandos. En cambio, el orbital SOMO-1, al cual llega el electrón en el proceso de emisión, se distribuye por toda la molécula (ver figura 4.50 y tabla 4.16).

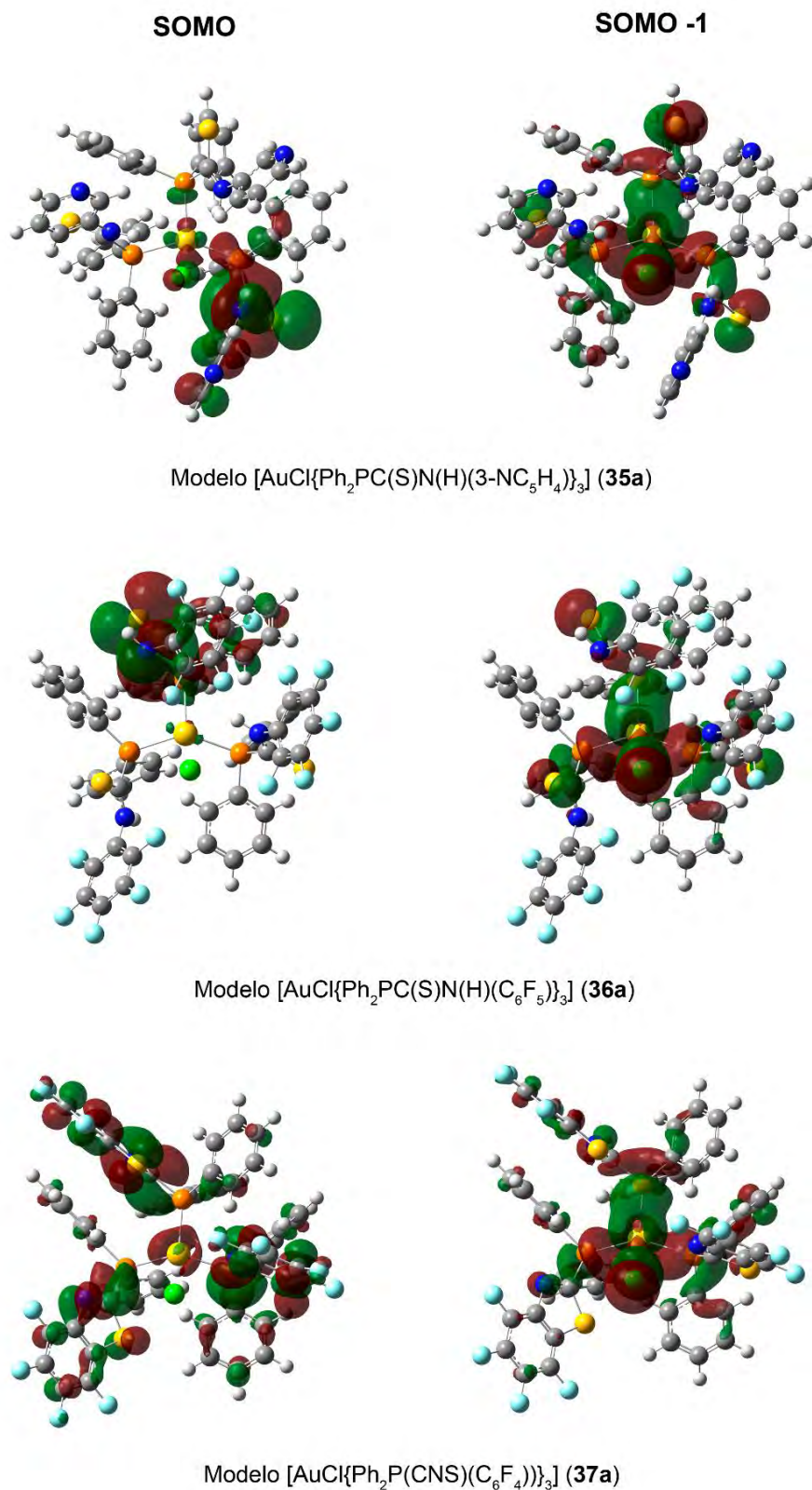


Figura 4.50. Orbitales frontera del estado excitado triplete de los modelos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**35a**), $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3]\text{Cl}$ (**36a**) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**37a**).

Modelo	Orbital	Au	Cl	3P	3L ^a	3Ph ₂
35a	SOMO	4	1	7	83	5
	SOMO-1	26	14	26	23	11
36a	SOMO	1	0	5	85	9
	SOMO-1	25	19	28	17	10
37a	SOMO	4	0	8	73	14
	SOMO-1	26	19	31	10	14

Tabla 4.16. Análisis de población (%) de los orbitales frontera del estado excitado triplete de los modelos [Au{Ph₂PC(S)N(H)(3-NC₅H₄)₃}Cl (**35a**), [Au{Ph₂PC(S)N(H)(C₆F₅)₃}Cl (**36a**) y [Au{Ph₂P(CNS)(C₆F₄)₃}Cl (**37a**).^a En los modelos **35a** y **36a** ligandos tioformamida y en el modelo **37a** ligandos benzotiazol.

Por lo tanto, a la vista de estos resultados, se propone que la emisión de los complejos **35-37** podría deberse principalmente a una transferencia de carga desde los ligandos tioformamida o benzotiazol hacia el centro de oro ³(LMCT). En el caso de los complejos **35** y **36** también se observa, aunque en menor proporción, una transición de transferencia de carga entre los ligandos fosfinitioformamida ³(LLCT) y una transición intraligando en los ligandos fosfinitioformamida ³(IL); en cambio, en el complejo **37** se observa solamente como transición secundaria una transición intraligando en los ligandos fosfinobenzotiazol ³(IL).

Estas asignaciones de la emisión están de acuerdo con las distorsiones que se han observado en los estados excitados. Así, como se ha comentado anteriormente, en los tres modelos **35a**, **36a** y **37a** el entorno de coordinación del oro se distorsiona en forma de T. Además, en el caso de los complejos **35a** y **36a** se observan cambios en las distancias de uno de los ligandos tioformamida y en el modelo **37a** son los tres ligandos benzotiazol los que sufren pequeñas modificaciones.

4.5. Bibliografía

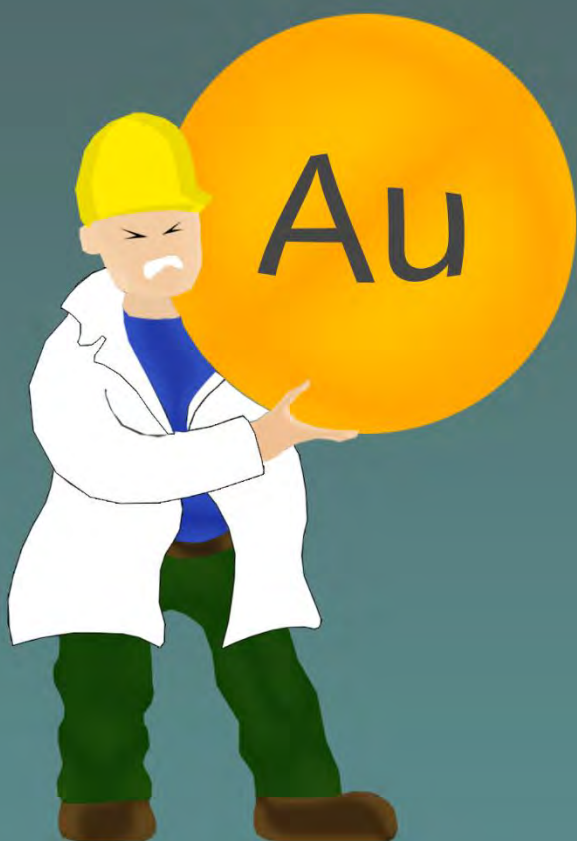
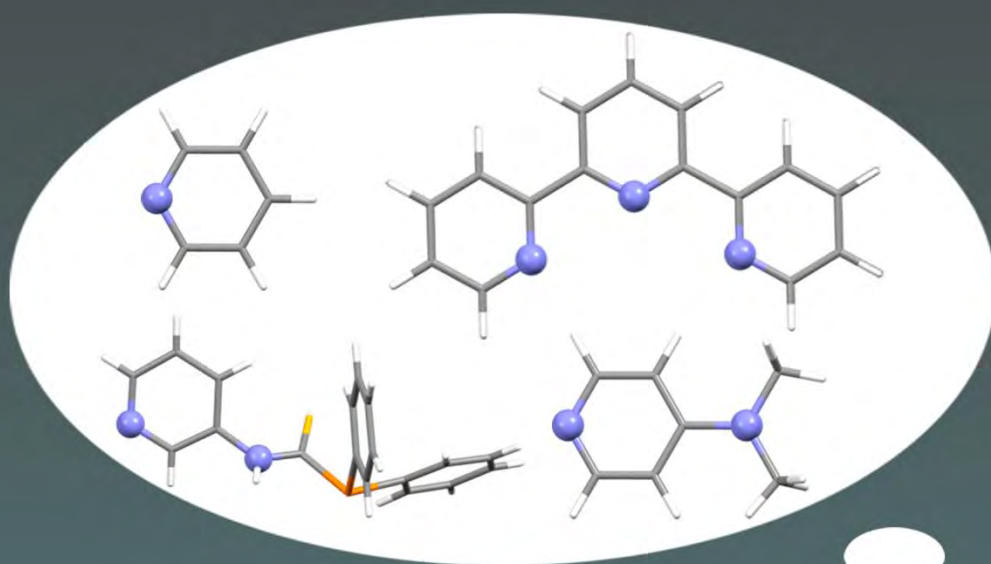
- [1] W. S. Rapson, T. Groenewald, *Gold Usage*, Academic Press, London, **1978**.
- [2] P. J. Sadler, *Gold Bull.* **1976**, *9*, 110–118.
- [3] K. C. Dash, H. Schmidbaur, *Metal Ions in Biological Systems*, New York-Basel, **1982**.
- [4] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554.
- [5] C. F. Shaw III, in *Gold—Progress Chem. Biochem. Technol.* (Ed.: H. Schmidbaur), John Wiley & Sons, Chichester, UK, **1999**, pp. 259–308.
- [6] O. Crespo, E. J. Fernández, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, *Dalton Trans.* **2003**, 1076–1082.
- [7] D. Clajus, R. Kramolowsky, G. Siasios, E. R. T. Tiekink, *Inorganica Chim. Acta* **1998**, *281*, 64–69.
- [8] R. Pattacini, L. Barbieri, A. Stercoli, D. Cauzzi, C. Graiff, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, L. Elviri, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 866–876.
- [9] J. M. Forward, D. Bohmann, J. P. Fackler, R. J. Staples, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6330–6336.
- [10] W. E. Van Zyl, J. M. López-De-Luzuriaga, J. P. Fackler Jr., *J. Mol. Struct.* **2000**, *516*, 99–106.
- [11] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, *Dalton Trans.* **2006**, 3672–3677.
- [12] C. Wetzel, P. C. Kunz, M. U. Kassack, A. Hamacher, P. Böhler, W. Watjen, I. Ott, R. Rubbiani, B. Spingler, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9212–9220.
- [13] K. Nakamoto, in *Infrared Raman Spectra Inorg. Coord. Compd.*, John Wiley & Sons, Inc., **2008**, pp. 1–273.
- [14] S. Cowan, B. Hoskins, E. Tiekink, *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 1991–1998.
- [15] K. Albert, A. Bruns, H. Förster, W. Hiller, U. Kunze, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 715–716.
- [16] H. Wilhelm, E. Herrmann, G. Ohms, P. G. Jones, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, *73*, 81–91.
- [17] N. C. Baenziger, W. E. Bennett, D. M. Soboroff, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 962–963.

- [18] K. Angermaier, E. Zeller, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 371–376.
- [19] C. Hollatz, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8115–8116.
- [20] E. J. Fernández, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, R. C. Puelles, *Organometallics* **2007**, *26*, 5931–5939.
- [21] B. J. Hathaway, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc. Resumed* **1961**, 3091–3096.
- [22] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 81–122.
- [23] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. A. Rodríguez, O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6002–6006.
- [24] M. A. Mansour, W. B. Connick, R. J. Lachicotte, H. J. Gysling, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1329–1330.
- [25] V. J. Catalano, M. A. Malwitz, S. J. Horner, J. Vasquez, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2141–2148.
- [26] S. Attar, W. H. Bearden, N. W. Alcock, E. C. Alyea, J. H. Nelson, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 425–433.
- [27] P. G. Jones, G. M. Sheldrick, J. A. Muir, M. M. Muir, L. B. Pulgar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2123–2125.
- [28] F. Caruso, M. Rossi, J. Tanski, C. Pettinari, F. Marchetti, *J. Med. Chem.* **2003**, *46*, 1737–1742.
- [29] A. Houlton, D.M.P. Mingos, D.M. Murphy, D.J. Williams, *Acta Crystallogr. C* **1995**, *51*, 30–32.
- [30] C. B. Dieleman, D. Matt, A. Harriman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 831–834.
- [31] A. Laguna, Ed., *Modern Supramolecular Gold Chemistry; Gold-Metal Interactions and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2008**.
- [32] K. K.-W. Lo, C.-K. Li, J. S.-Y. Lau, *Organometallics* **2005**, *24*, 4594–4601.
- [33] Y.-H. So, J. M. Zaleski, C. Murlick, A. Ellaboudy, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2783–2795.
- [34] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, United States, **1991**.
- [35] V. R. Bojan, J. M. López-de-Luzuriaga, E. Manso, M. Monge, M. E. Olmos, *Organometallics* **2011**, *30*, 4486–4489.
- [36] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, J. Pérez, M. Rodríguez-Castillo, *Gold Bull.* **2007**, *40*, 172–183.

- [37] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1163–1165.
- [38] A. Vogler, H. Kunkely, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 243–251.
- [39] A. Pintado-Alba, H. de la Riva, M. Nieuwhuyzen, D. Bautista, P. R. Raithby, H. A. Sparkes, S. J. Teat, J. M. López-de-Luzuriaga, M. C. Lagunas, *Dalton Trans.* **2004**, 3459–3467.
- [40] V. W.-W. Yam, C.-L. Chan, S. W.-K. Choi, K. M.-C. Wong, E. C.-C. Cheng, S.-C. Yu, P.-K. Ng, W.-K. Chan, K.-K. Cheung, *Chem. Commun.* **2000**, 53–54.
- [41] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera, R. Martínez, *Determinación Estructural de Compuestos Orgánicos*, Masson, S.A., Madrid, **2001**.
- [42] S. Wang, G. Garzon, C. King, J. C. Wang, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4623–4629.
- [43] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2953–2955.
- [44] J. M. Forward, J. P. Fackler, Jr., Z. Assefa, in *Optoelectron. Prop. Inorg. Compd.* (Eds.: D. M. Roundhill, J. P. Fackler, Jr.), Plenum, New York, **1999**, pp. 195–229.
- [45] J. M. Forward, Z. Assefa, J. P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9103–9104.
- [46] K. A. Barakat, T. R. Cundari, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14228–14229.
- [47] V. R. Bojan, E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, C. Silvestru, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11564–11565.
- [48] P. Sinha, A. K. Wilson, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12488–12489.
- [49] D.M. Roundhill, J. P. Fackler, Jr., Eds. , *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds*, Plenum, New York, **1999**.
- [50] C. Kutal, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *99*, 213–252.
- [51] C. D. Delfs, H. J. Kitto, R. Stranger, G. F. Swiegers, S. B. Wild, A. C. Willis, G. J. Wilson, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4469–4478.
- [52] R. Vilma Bojan, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Elena Olmos, R. Echeverría, O. Lehtonen, D. Sundholm, *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 67–76.
- [53] T. Vreven, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 1419–1432.
- [54] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2155–2160.
- [55] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [56] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.

- [57] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024–10035.

EXPERIMENTAL



1. TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y ESPECTROSCÓPICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN

1.1. Análisis Cuantitativo.

Se han llevado a cabo análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los productos descritos en la presente Memoria, para lo cual se ha empleado un microanalizador Perkin-Elmer 240B.

1.2. Espectros de Infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo se han registrado en un espectrofotómetro Nicolet Nexus FT-IR con Beamsplitter de CsI, que cubre el rango de 4000 a 200 cm^{-1} . La técnica empleada para la realización de los mismos ha sido la suspensión de las muestras en estado sólido en Nujol (aceite mineral cuyo espectro de absorción en el infrarrojo muestra señales a 3000-2850, 1470, 1380 y 1302 cm^{-1}) y la colocación de las mismas entre dos láminas de polietileno (que presenta señales a 729 y 719 cm^{-1}) (figura 1).

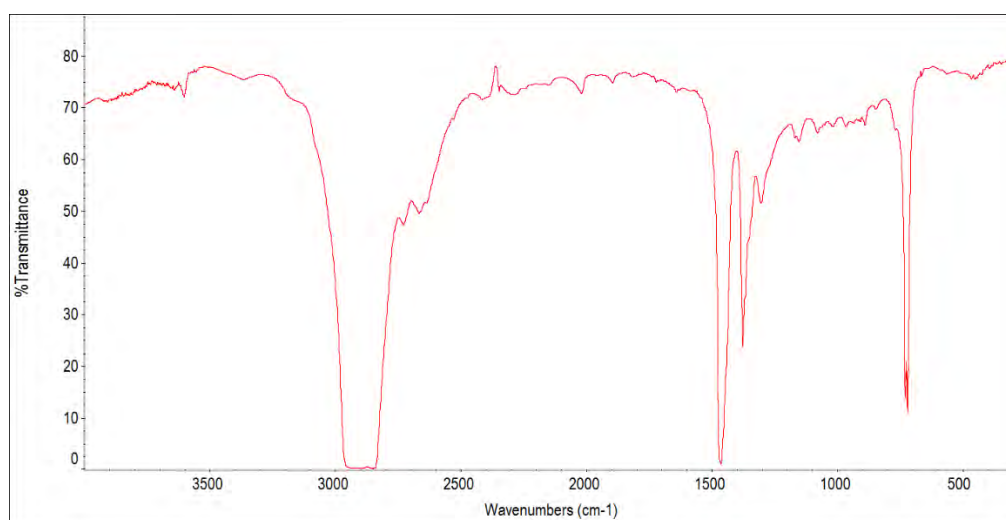


Figura 1. Espectro de IR de una muestra de nujol entre láminas de polietileno.

En otros casos se utilizó para medir los espectros de infrarrojo un espectrofotómetro PerkinElmer μ -ATR Spectrum II.

1.3. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear.

Los espectros de RMN de ^1H , ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, así como los espectros en dos dimensiones DOSY, COSY, NOESY, HSQC y HMBC se han registrado en espectrómetros Bruker ARX 300 o Avance 400, utilizando CDCl_3 , CD_2Cl_2 , acetona- d_6 , CD_3CN o THF- d_8 como disolvente, y con las referencias externas SiMe_4 para ^1H , CCl_3F para ^{19}F y H_3PO_4 (85%) para $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

1.4. Espectros de masas.

Las mediadas de los espectros de masas se han llevado a cabo en un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOF: *Time of Flight*), Microflex de Bruker con ionización MALDI (*Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*), siendo el láser empleado para esta ionización un láser de nitrógeno con una energía de 337 nm y empleando las matrices ditranol (DIT) o 11-diciano-4-tert-butilfenil-3-metilbutadieno (DCTB).

También se ha empleado un espectrómetro de masas híbrido cuadruplo-tiempo de vuelo, microTOF-Q de Bruker con ionización ESI.

1.5. Difracción de Rayos X.

La toma de datos de monocristales de los compuestos presentados en esta Memoria ha sido realizada en un equipo de difracción Nonius Kappa CCD equipado con un controlador de baja temperatura Oxford Instruments, por la Dra. Vilma Bojan, la Dra. M^a Elena Olmos y por mí. La resolución de las estructuras se ha llevado a cabo con el programa SHELX97^[1] integrado en el paquete WinGX,^[2] mientras que para su presentación se han empleado los programas Ortep-3 y Mercury. Para todos los compuestos se ha empleado una radiación monocromática de molibdeno (Mo K_α) con una longitud de onda de 0.71073 Å.

En el apartado 4 de la experimental aparecen las tablas que contienen las principales distancias, ángulos y ángulos diedros de cada compuesto, los datos más importantes de la determinación estructural de estos compuestos y las figuras que representan las distintas estructuras cristalinas.

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

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_0^2 - \bar{F}_0^2|}{\sum [F_0^2]}$$

$$R(F) = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$\omega R(F^2) = \left\{ \frac{\sum [\omega (F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [\omega (F_0^2)^2]} \right\}^{1/2}; \quad \omega^{-1} = \sigma^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP, \text{ donde}$$

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

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

(n = número de datos, p = número de parámetros).

1.6. Espectros de absorción UV-Vis.

Los espectros de absorción UV-Vis en disolución se han registrado con un espectrofotómetro Hewlett Packard 8453 Diode Array. Para llevar a cabo las medidas se han empleado disolventes desoxigenados.

Para llevar a cabo las medidas de los espectros UV-Vis en estado sólido se ha empleado un espectrómetro Shimadzu UV-3600 con un accesorio Harrick Praying Mantis. Las muestras se preparan mezclando los correspondientes compuestos con KBr. Para obtener los valores de absorbancia se recalculan los valores mediante la función Kubelka-Munk.

1.7. Espectros de luminiscencia. Determinación de tiempos de vida de emisión.

Las medidas de luminiscencia en estado estacionario se registraron con un espectrofluorímetro Jobin-Yvon Horiba Fluorolog 3-22 Tau-3. Para las medidas a 77 K se empleó un criostato Oxford Optistat DN con un accesorio para muestras

sólidas. Para las medidas de tiempos de vida con la técnica Single Photon Counting, se emplearon como instrumentación adicional un Datastation HUB, nanoLEDs de distintas longitudes de onda y el software DAS6. El ajuste de los datos se realizó empleando el software Jobin-Yvon y el programa Origin 8.

1.8. Medidas de conductividad.

Las medidas de conductividad se han llevado a cabo con un conductímetro Jenway 4010 digital, en disoluciones de acetona de concentración aproximada $3 \cdot 10^{-4}$ M. El tipo de electrolito ha sido determinado teniendo en cuenta los valores publicados previamente^[3] que aparecen en la **tabla 1**.

Electrolito 1:1	Electrolito 1:2	Electrolito 1:3
100-140	160-200	440

Tabla 1. Conductividad en acetona para electrolitos de distinta estequiometría.

1.9. Voltamperometría cíclica.

En primer lugar se han secado los sólidos **13** y **18** mediante vacío y a continuación, las medidas electroquímicas de estos complejos se han llevado a cabo a temperatura ambiente, bajo una atmósfera inerte de N_2 y en acetonitrilo anhidro y desoxigenado, empleando un potenciostato Autolab PGSTAT 302N controlado por ordenador (Metrohm, Países Bajos). Las voltamperometrías cíclicas se han realizado empleando los siguientes electrodos: el contraelectrodo, es un hilo de platino (GoodFellow, Cambridge, Reino Unido; 99.99%), el electrodo de referencia está formado por un hilo de plata (GoodFellow, Cambridge, Reino Unido; 99.99%) y el electrodo de trabajo es de carbono vítreo (GCE, BASi Inc, EE.UU., de 3 mm de diámetro). El GCE se pule entre experimentos empleando pastas de diamante (de 15 μm a 0.3 μm , Kemmet, Reino Unido), a continuación se limpia con agua destilada y se somete a ultrasonidos para eliminar cualquier micropartícula de diamante adherida y antes de volverlo a utilizar se seca para eliminar el agua. El electrodo de referencia, hilo de plata, siguiendo las recomendaciones de la IUPAC,^[4] se calibra al final de cada experimento mediante la medida de la oxidación/reducción del ferroceno/ferricinio en acetonitrilo para determinar cualquier desviación en el potencial. Todas las mediciones

electroquímicas se han realizado en acetonitrilo con una concentración de complejo 2 mM y de electrolito soporte, $\text{NBu}_4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, de 0.05 M y la iR-compensada empleando retroalimentación positiva dentro del $85 \pm 5\%$ de la resistencia de la disolución no compensada.

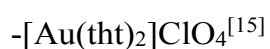
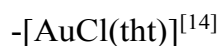
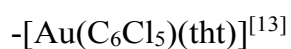
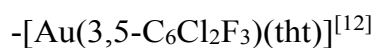
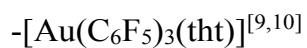
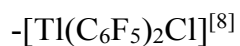
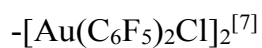
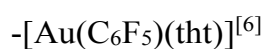
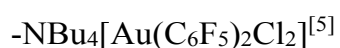
1.10. Electrosíntesis.

Se llevó a cabo la electrosíntesis del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**18**) a partir del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13**) en las siguientes condiciones: 90 mg del complejo (**13**) se disuelven en una disolución de acetonitrilo que contiene electrolito soporte, $\text{NBu}_4[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, en concentración 0.05 M. Se emplea una celda electrolítica en atmósfera inerte con tres compartimentos en cada uno de ellos se encuentra un electrodo, el de referencia, el de trabajo y el contraelectrodo. Los compartimentos de la celda electrolítica donde se colocan el contraelectrodo y el electrodo de referencia se encuentran separados del electrodo de trabajo mediante placas porosas, para evitar la entrada de los productos formados en el contraelectrodo en la disolución central, donde se aloja el electrodo de trabajo, mientras que la conductividad del electrolito se mantiene en los tres compartimentos. El electrodo de trabajo presenta una gran superficie, y está formado por un electrodo de carbono vítreo, poroso y reticulado (1.0 x 1.0 x 0.3 cm, Alfa Aesar, Reino Unido). El electrodo de referencia está formado por un hilo de plata. El contraelectrodo consiste en un hilo de platino inmerso en mercurio a fin de asegurar que la superficie del contraelectrodo sea grande en comparación al área del electrodo de trabajo y también para minimizar la generación de productos de las reacciones redox que ocurren en el contraelectrodo. El compartimiento del electrodo de trabajo contiene un agitador magnético para aumentar el transporte de masa al electrodo de trabajo. La medida se realizó en condiciones hidrodinámicas cronoamperométricas con el potencial del electrodo de trabajo fijo, durante 1500 segundos, a un potencial más allá del potencial redox necesario para la oxidación del complejo de oro(I) (**13**) al complejo de oro(III) (**18**), determinado durante la caracterización voltamperométrica del complejo **13**.

2. SÍNTESIS DE REACTIVOS

Los productos de partida comerciales han sido adquiridos en Sigma-Aldrich, Fluka o Alfa- Aesar y se han empleado tal y como fueron recibidos.

La preparación de los demás compuestos de partida se ha realizado mediante los métodos expuestos en las referencias bibliográficas que se detallan al final de la experimental. El orden en que se citan dichos compuestos es el de aparición en la discusión de resultados.



3. SÍNTESIS DE NUEVOS COMPLEJOS

3.1. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-X-py})_2]\text{ClO}_4$ (X = CN (1), H (2), CH_3 (3)).

Sobre una suspensión en éter dietílico de $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]$ (200 mg; 0.237 mmoles) se añade AgClO_4 (98 mg; 0.474 mmoles) y se deja la mezcla de reacción agitando durante dos horas, tras las cuales se elimina por filtración el AgCl y NBu_4ClO_4 formados. A continuación, se añaden 0.474 mmoles de 4-X-py (4-CN-py, 49 mg; py, 38.2 μl o 4- CH_3 -py 46.1 μl) al filtrado, se dejan reaccionando 15 minutos y se filtran los complejos **1-3**, respectivamente, los cuales precipitan como sólidos de color blanco.

$[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{-CN-py})_2]\text{ClO}_4$ (1).

Rendimiento: 60%

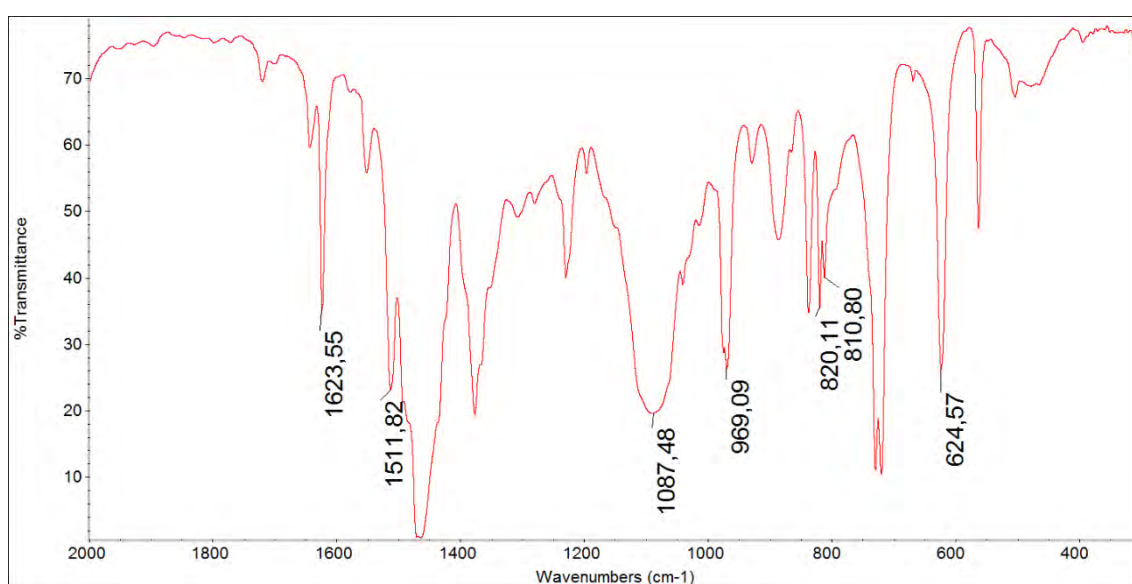
Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) m/z (%): 739.2 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(4\text{CN-py})_2]^+$ (100).

Análisis elemental:

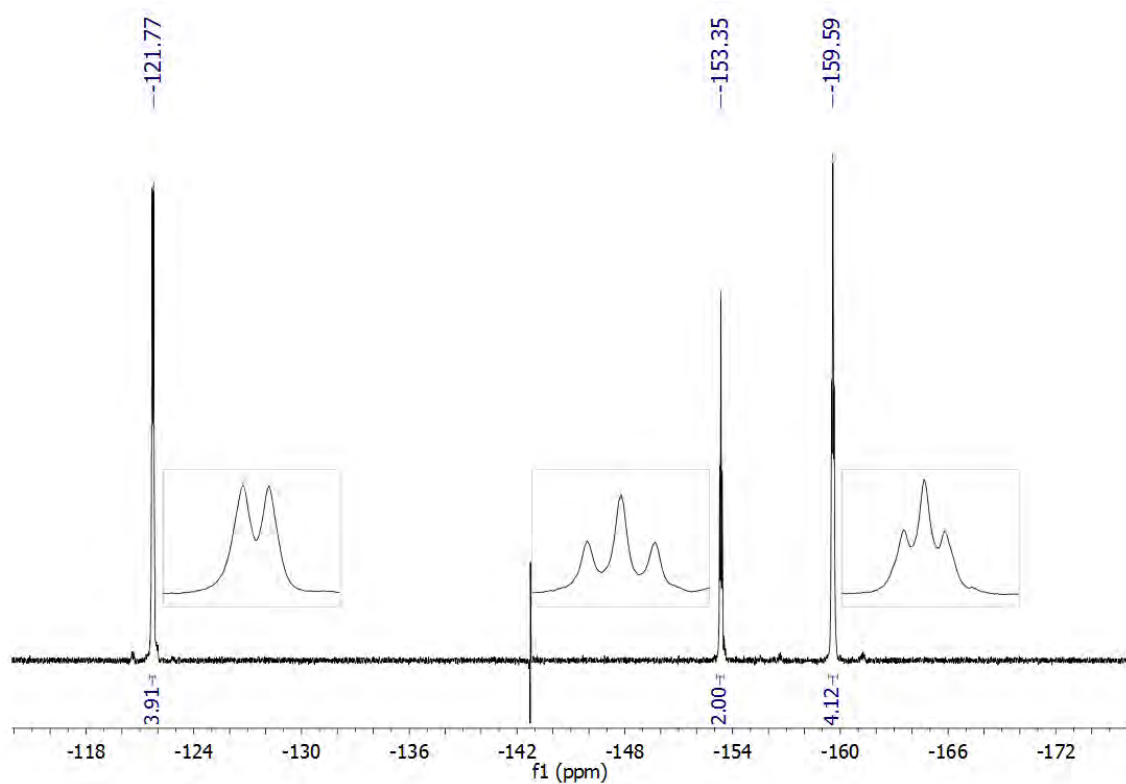
-Calculado para $(\text{C}_{24}\text{H}_8\text{AuClF}_{10}\text{N}_4\text{O}_4)$: %C = 34.37, %H = 0.96, %N = 6.68

-Obtenido: %C = 33.77, %H = 1.37, %N = 6.86

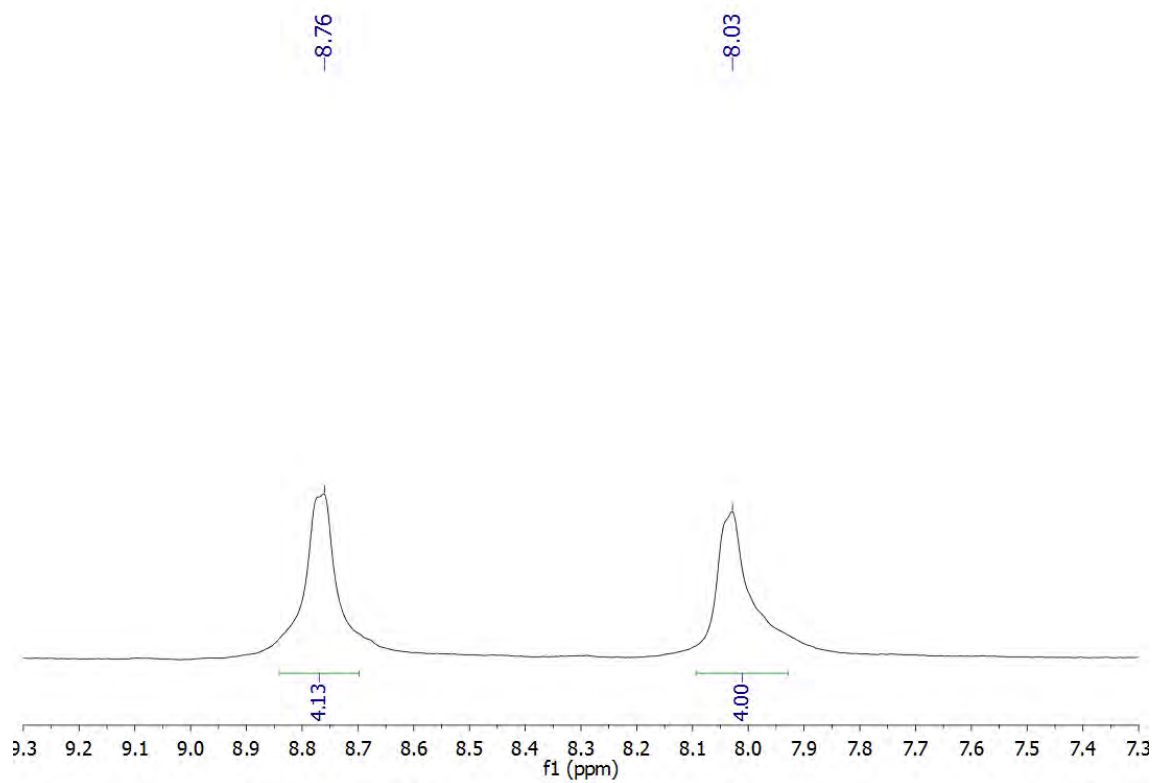
Espectro de IR en Nujol



Espectro de RMN de ^{19}F en CD_3CN



Espectro de RMN de ^1H en CD_3CN



[Au(C₆F₅)₂(py)₂]ClO₄ (2).

Rendimiento: 65%

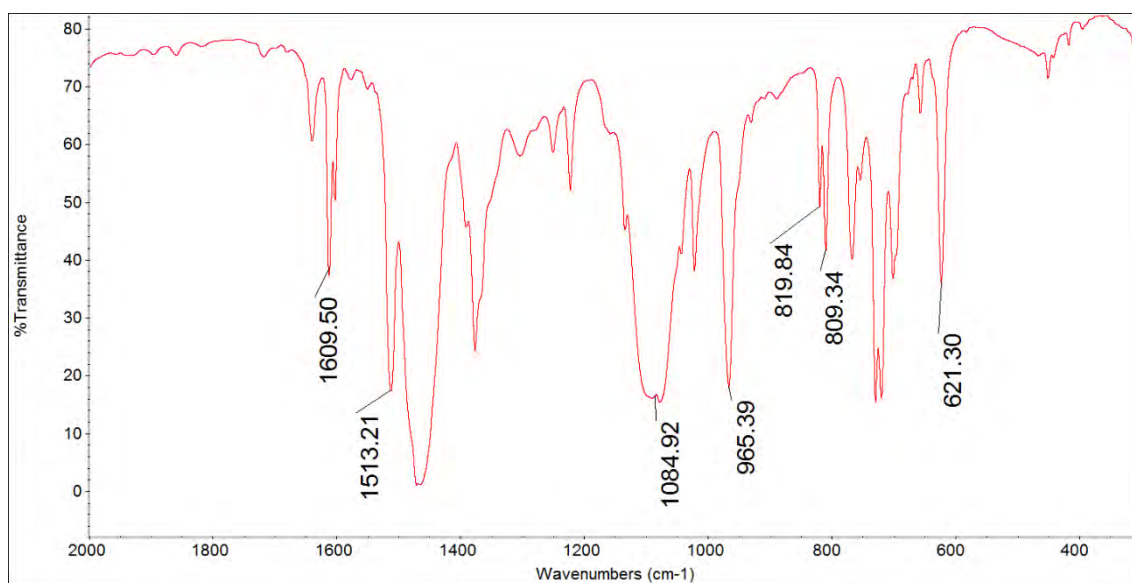
Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) m/z (%): 689.2 [Au(C₆F₅)₂(py)₂]⁺ (100).

Análisis elemental:

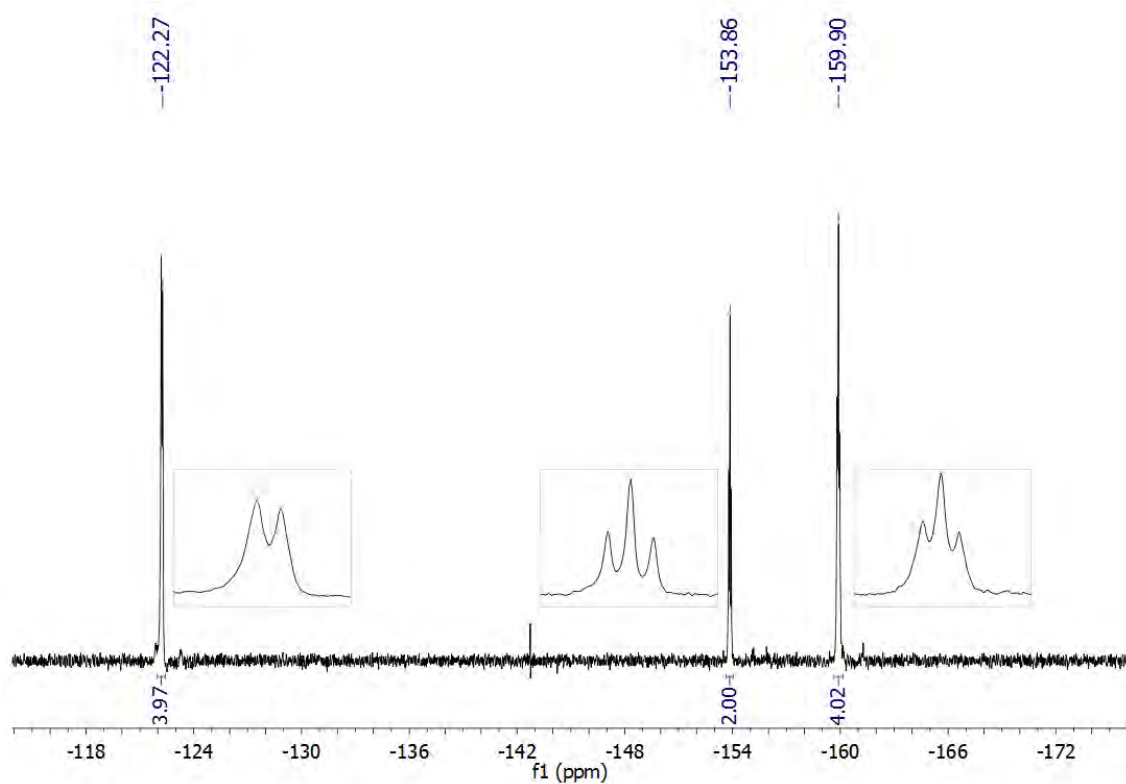
-Calculado para (C₂₂H₁₀AuClF₁₀N₂O₄): %C = 33.50, %H = 1.28, %N = 3.55

-Obtenido: %C = 33.33, %H = 1.64, %N = 3.33

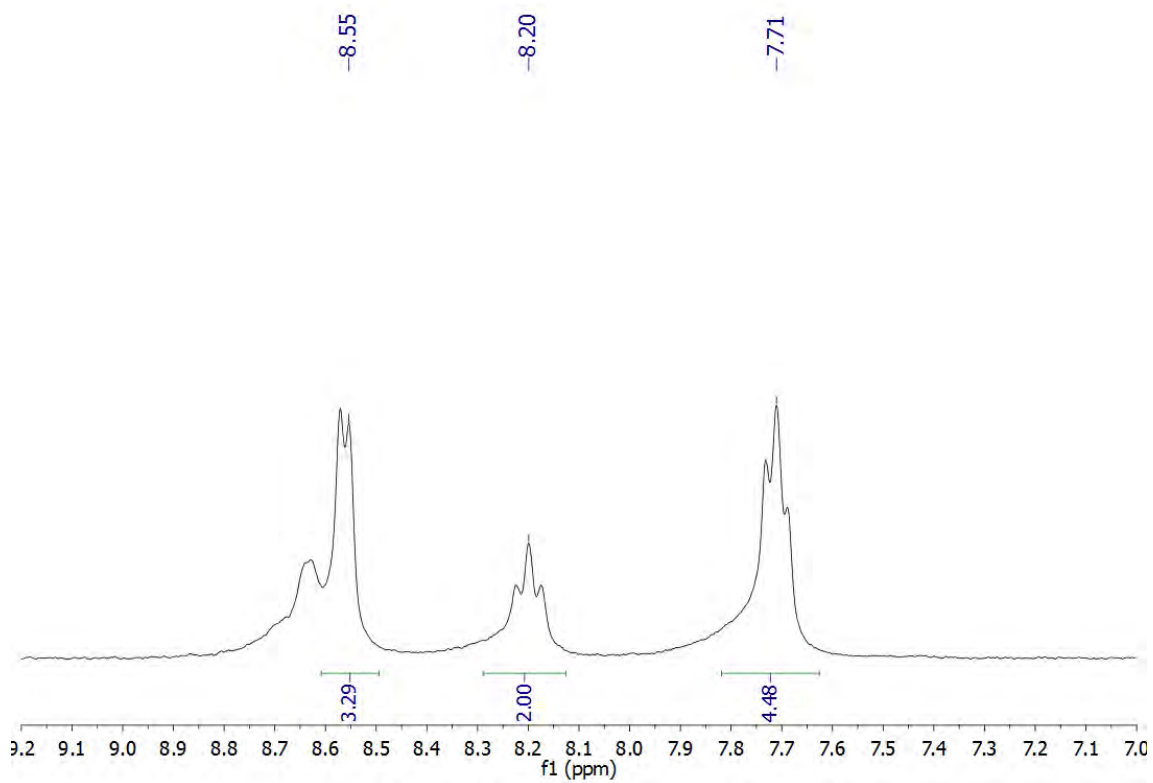
Espectro de IR en Nujol



Espectro de RMN de ^{19}F en CD_3CN



Espectro de RMN de ^1H en CD_3CN



[Au(C₆F₅)₂(4-CH₃-py)₂]ClO₄ (3).

Rendimiento: 75%

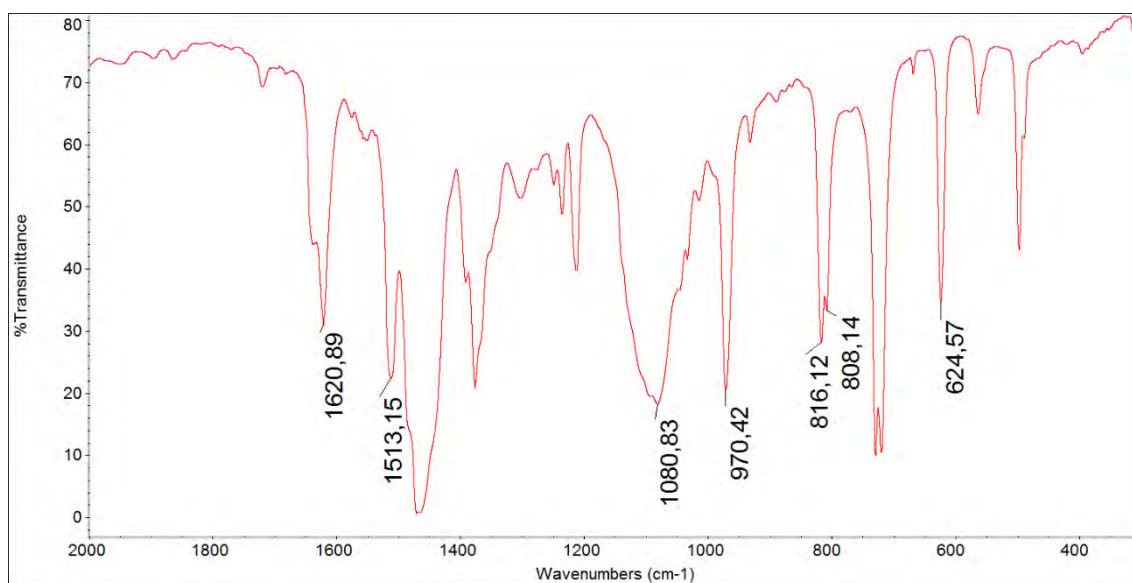
Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) *m/z* (%): 717.2 [Au(C₆F₅)₂(4-CH₃-py)₂]⁺ (100).

Análisis elemental:

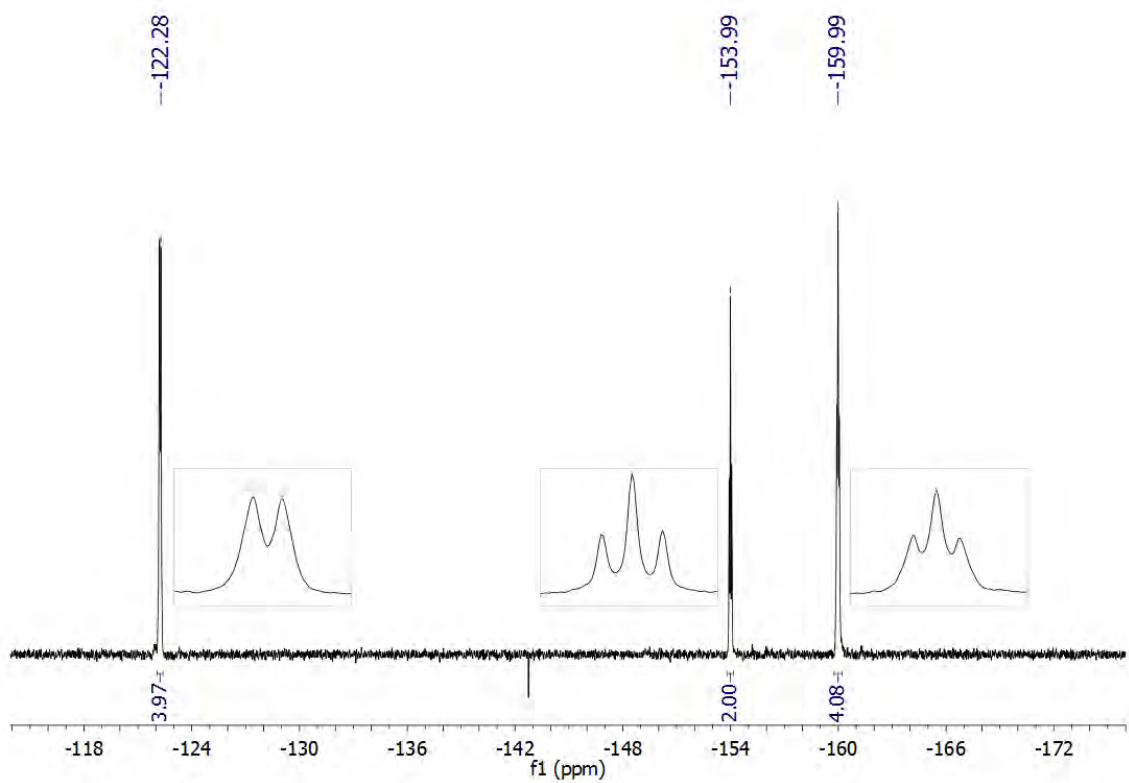
-Calculado para (C₂₄F₁₀AuN₂H₁₄ClO₄): %C = 35.29, %H = 1.73, %N = 3.43

-Obtenido: %C = 35.44, %H = 2.00, %N = 3.30

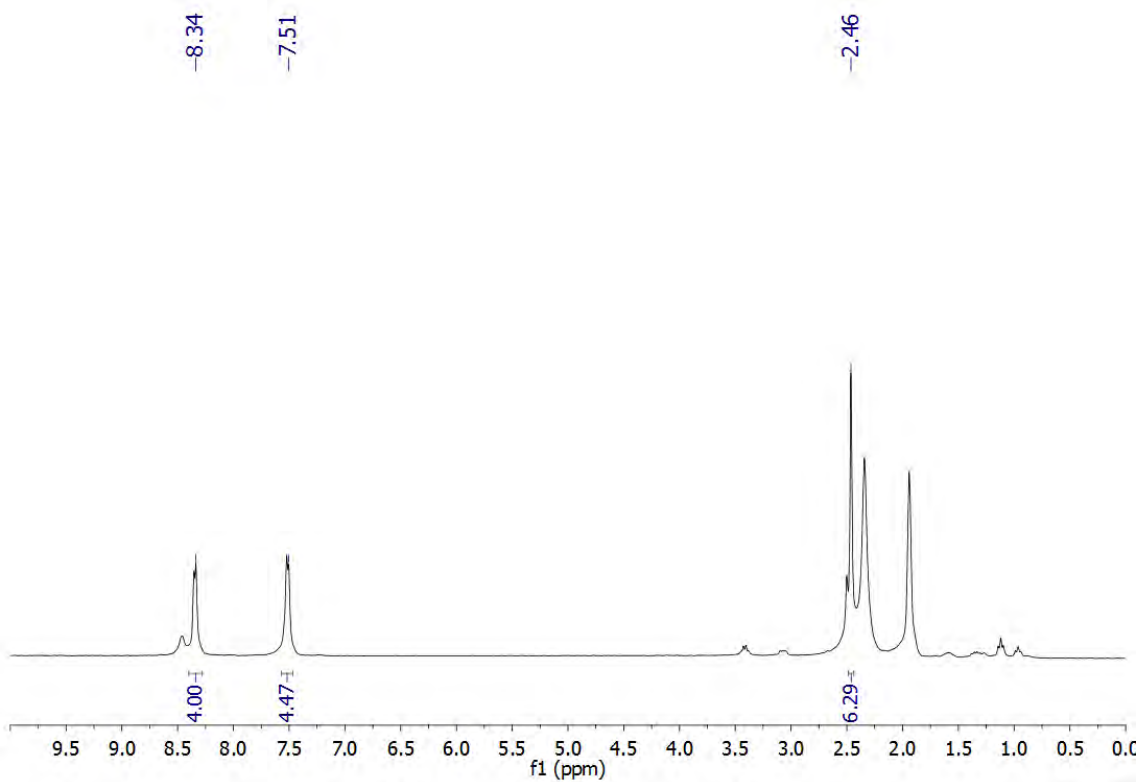
Espectro de IR en Nujol



Espectro de RMN de ^{19}F en CD_3CN



Espectro de RMN de ^1H en CD_3CN



3.2. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-CN-py})]$ (4).

Se disuelven el precursor $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ (200 mg; 0.442 mmoles) y el ligando 4-CN-py (46 mg; 0.442 mmoles) en diclorometano, tras 30 minutos de reacción se concentra la disolución a vacío y se añade *n*-hexano precipitando el complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(4\text{-CN-py})]$ como un sólido blanco cristalino.

A una disolución del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(4\text{-CN-py})]$ (104 mg; 0.221 mmoles) en diclorometano se le añade gota a gota disolución de tetracloruro de carbono saturada en cloro hasta que el color amarillo persista. A continuación, se concentra la disolución a pequeño volumen y se adiciona *n*-hexano precipitando el complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-CN-py})]$ como un sólido de color amarillo pálido.

Rendimiento: 68%

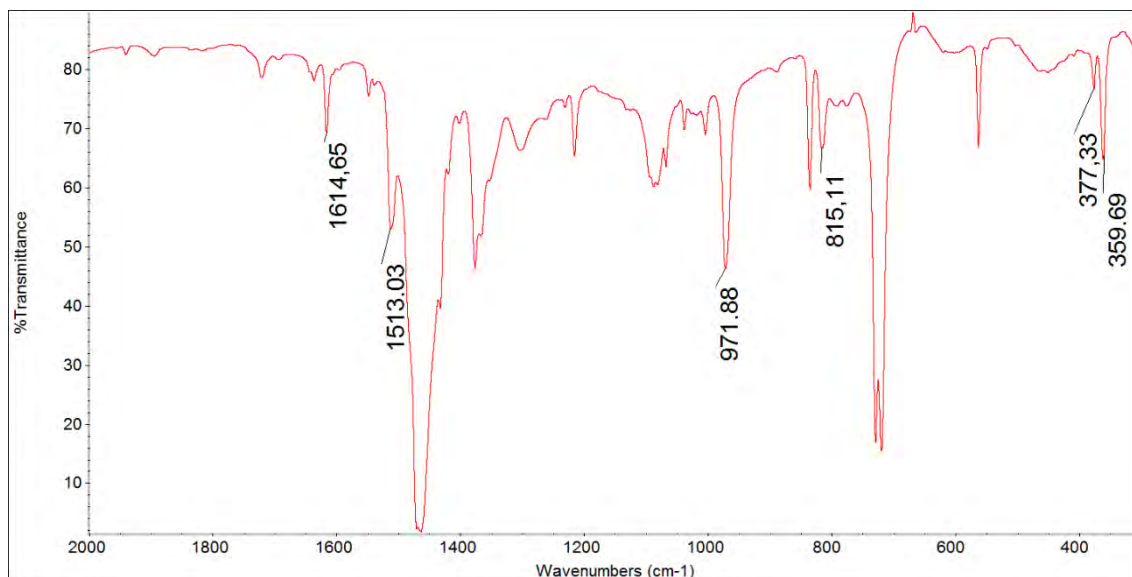
Espectrometría de masas: MALDI-TOF(-) *m/z* (%): 468.9 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]^-$ (71); 601.0 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]^-$ (100).

Análisis elemental:

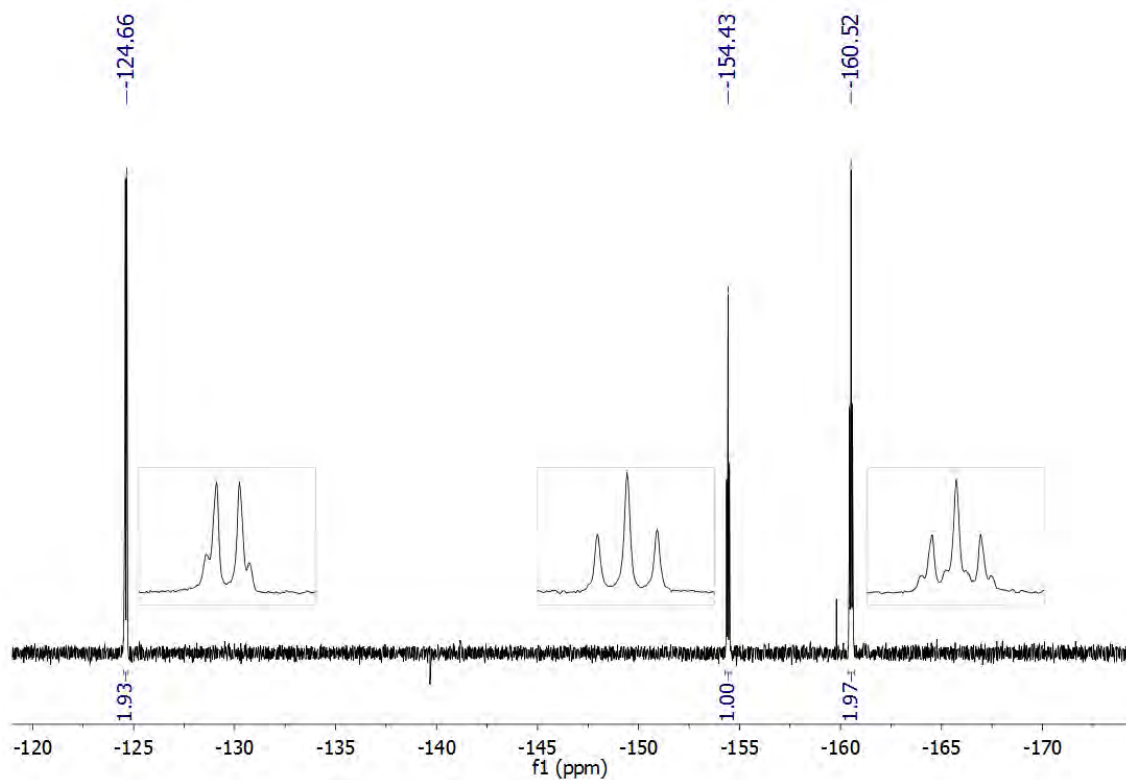
-Calculado para $(\text{C}_{12}\text{H}_4\text{AuCl}_2\text{F}_5\text{N}_2)$: %C = 26.74, %H = 0.75, %N = 5.20

-Obtenido: %C = 26.35, %H = 1.01, %N = 5.00

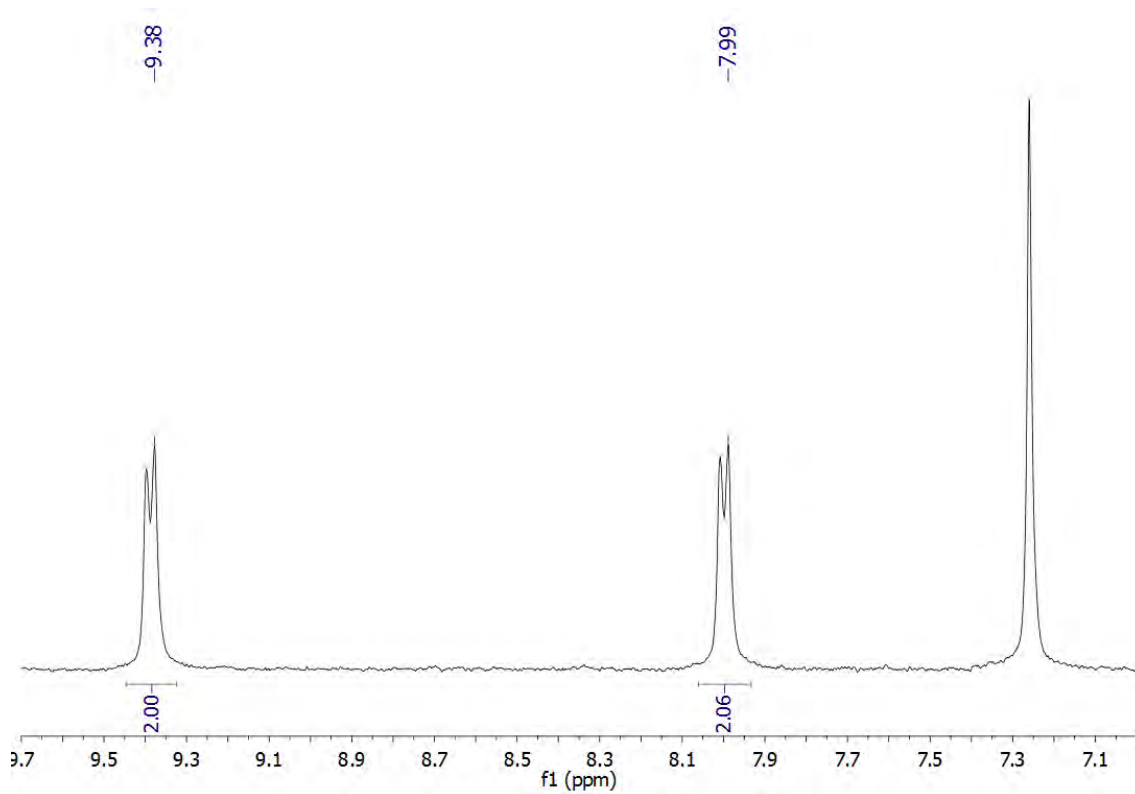
Espectro de IR en Nujol



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3



3.3. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(\text{py})]$ (5).

Se disuelven el precursor $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ (200 mg; 0.442 mmoles) y el ligando py (35.7 μl ; 0.442 mmoles) en diclorometano, tras 30 minutos de reacción se concentra la disolución a vacío y se añade *n*-hexano precipitando el complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{py})]$ como un sólido blanco-lila.

A una disolución del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{py})]$ (153 mg; 0.345 mmoles) en diclorometano se le añade gota a gota disolución de tetracloruro de carbono saturada en cloro hasta que el color amarillo persista. A continuación, se concentra la disolución a vacío y se adiciona *n*-hexano precipitando el complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(\text{py})]$ como un sólido de color marrón claro.

Rendimiento: 68%

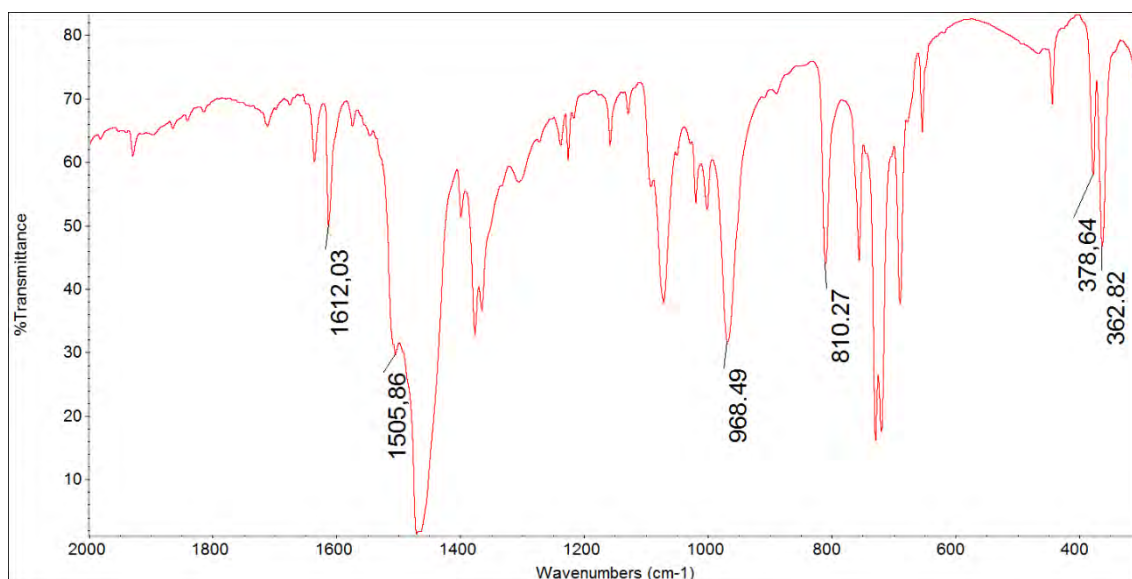
Espectrometría de masas: MALDI-TOF(-) *m/z* (%): 469.0 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]^-$ (100); 601.0 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]^-$ (54).

Análisis elemental:

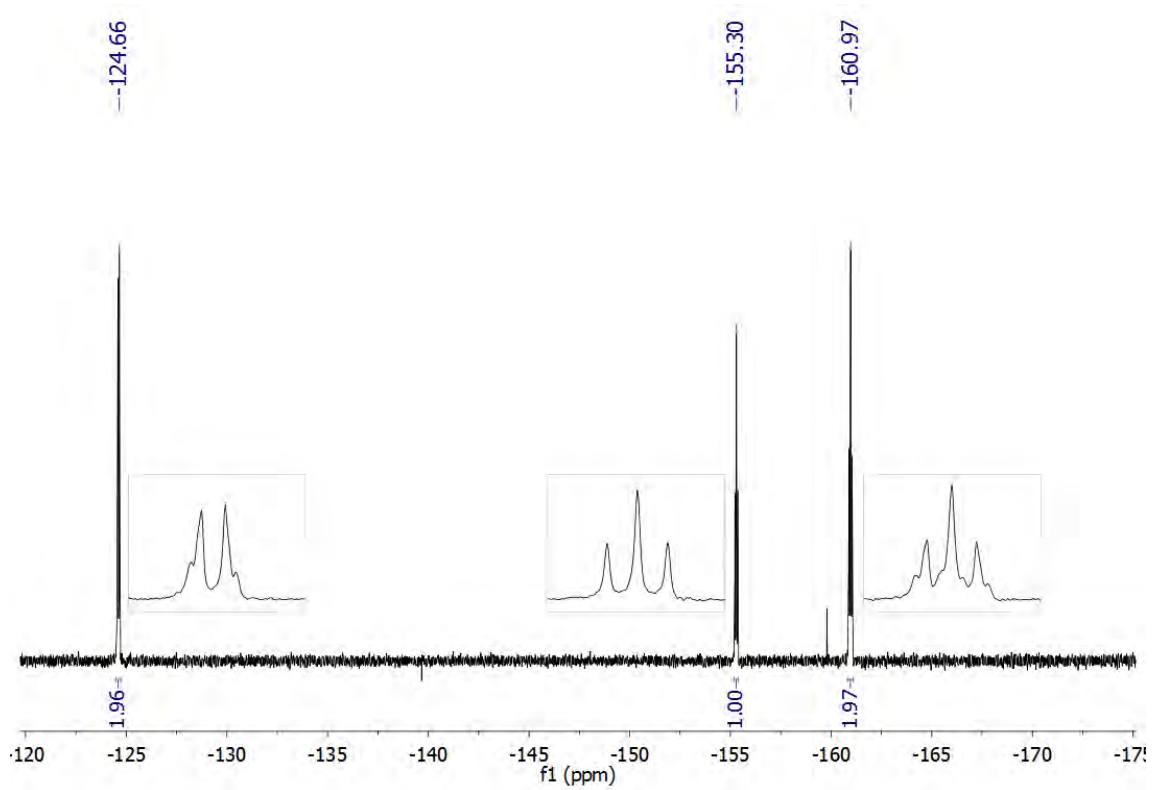
-Calculado para $(\text{C}_{11}\text{H}_5\text{AuCl}_2\text{F}_5\text{N})$: %C = 25.70, %H = 0.98, %N = 2.72

-Obtenido: %C = 25.72, %H = 1.18, %N = 2.74

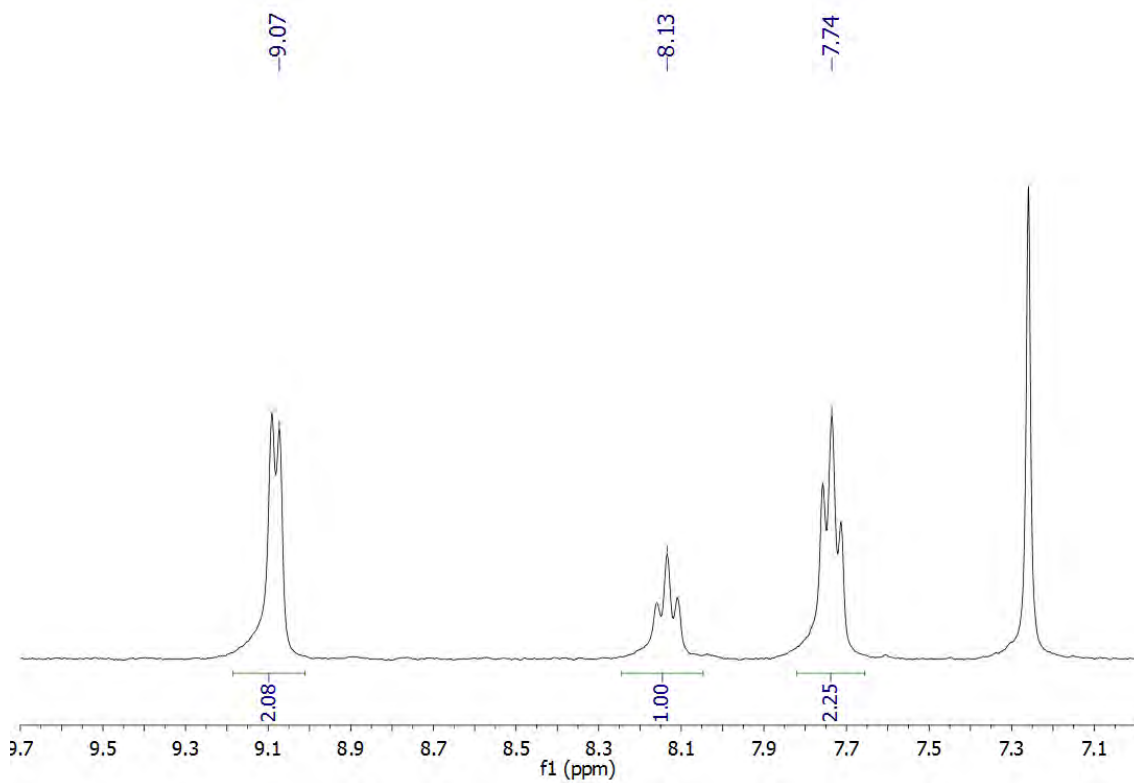
Espectro de IR en Nujol



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3



3.4. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-CH}_3\text{-py})]$ (6).

Se disuelven el precursor $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ (200 mg; 0.442 mmoles) y el ligando 4- $\text{CH}_3\text{-py}$ (43.0 μl ; 0.442 mmoles) en diclorometano, tras 30 minutos de reacción se concentra la disolución a vacío y se añade *n*-hexano precipitando el complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(4\text{-CH}_3\text{-py})]$ como un sólido de color blanco.

A una disolución del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(4\text{-CH}_3\text{-py})]$ (170 mg; 0.371) en diclorometano se le añade gota a gota disolución de tetracloruro de carbono saturada en cloro hasta que el color amarillo persista. A continuación la disolución se concentra a vacío y se adiciona *n*-hexano precipitando el compuesto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_2(4\text{-CH}_3\text{-py})]$ como un sólido de color amarillo pálido.

Rendimiento: 82%

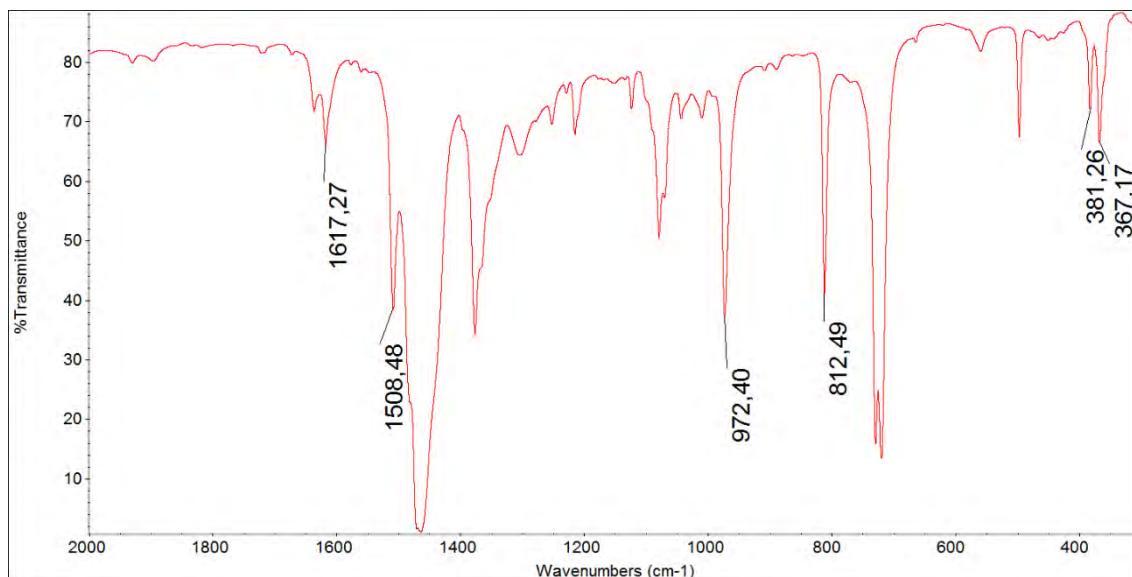
Espectrometría de masas: MALDI-TOF(-) m/z (%): 469.0 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}_3]^-$ (100); 601.0 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]^-$ (72).

Análisis elemental:

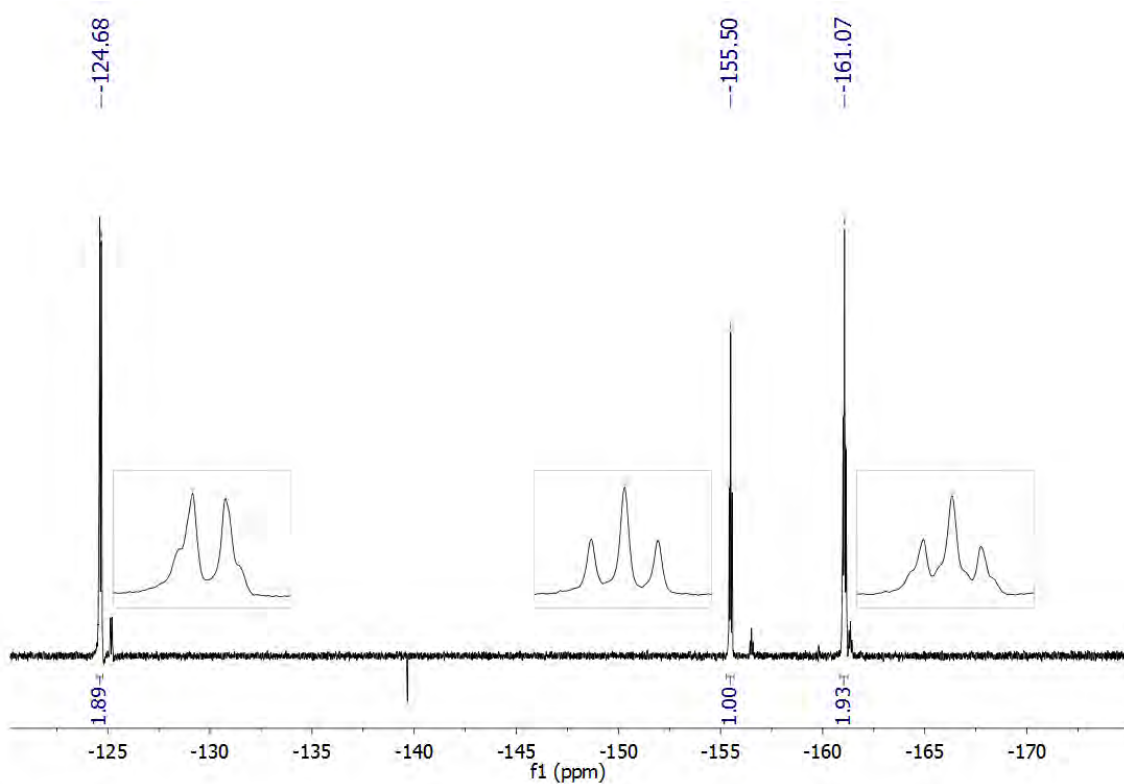
-Calculado para $(\text{C}_{12}\text{H}_7\text{AuCl}_2\text{F}_5\text{N})$: %C = 27.29, %H = 1.34, %N = 2.65

-Obtenido: %C = 27.56, %H = 1.51, %N = 2.67

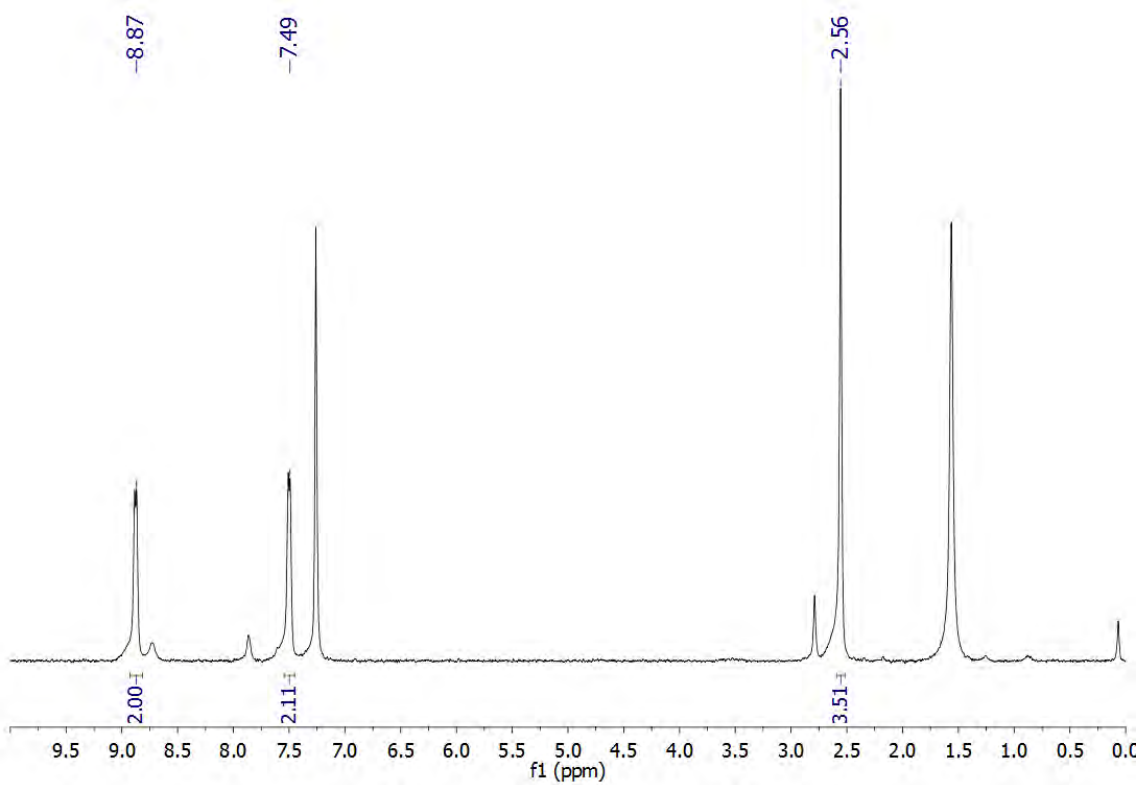
Espectro de IR en Nujol



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3



3.5. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(4\text{-X-py})]$ ($\text{X} = \text{CN}$ (7) ; H (8) ; CH_3 (9)).

A una disolución del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]_2$ (100 mg; 0,088 mmoles) en diclorometano, se le añaden 0.177 mmoles de 4-X-py (4-CN-py, 18 mg; py, 14.3 μl o 4- CH_3 -py 17.2 μl), se dejan reaccionando 30 minutos, tras los cuales, las disoluciones se evaporan a vacío hasta pequeño volumen y se añade *n*-hexano precipitando los compuestos 7-9, respectivamente, como sólidos de color blanco.

$[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(4\text{-CN-py})]$ (7).

Rendimiento: 79%

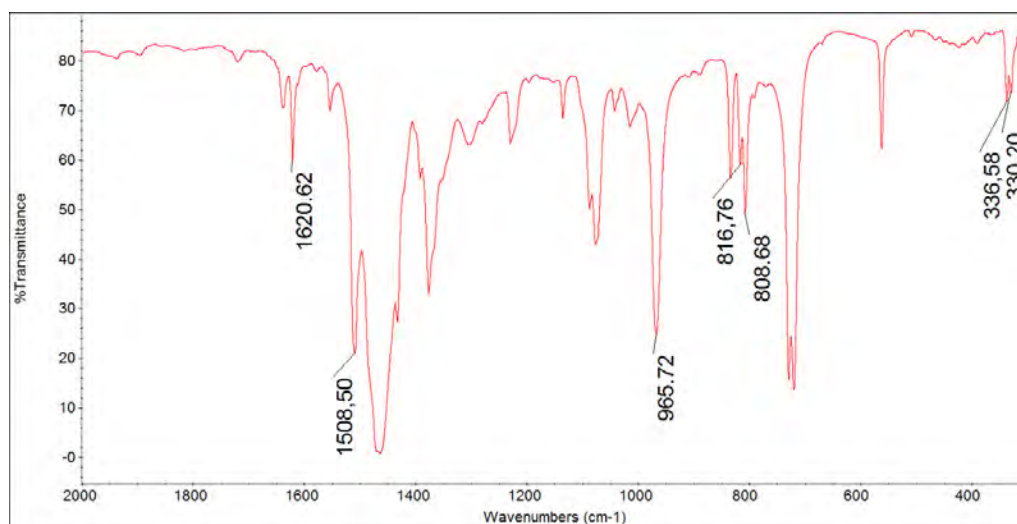
Espectrometría de masas: MALDI-TOF(-) m/z (%): 600.9 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2]^-$ (100); 732.9 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cl}]^-$ (45).

Análisis elemental:

-Calculado para $(\text{C}_{18}\text{H}_4\text{Au}_1\text{Cl}_1\text{F}_{10}\text{N}_2)$: %C = 32.24, %H = 0.60, %N = 4.18

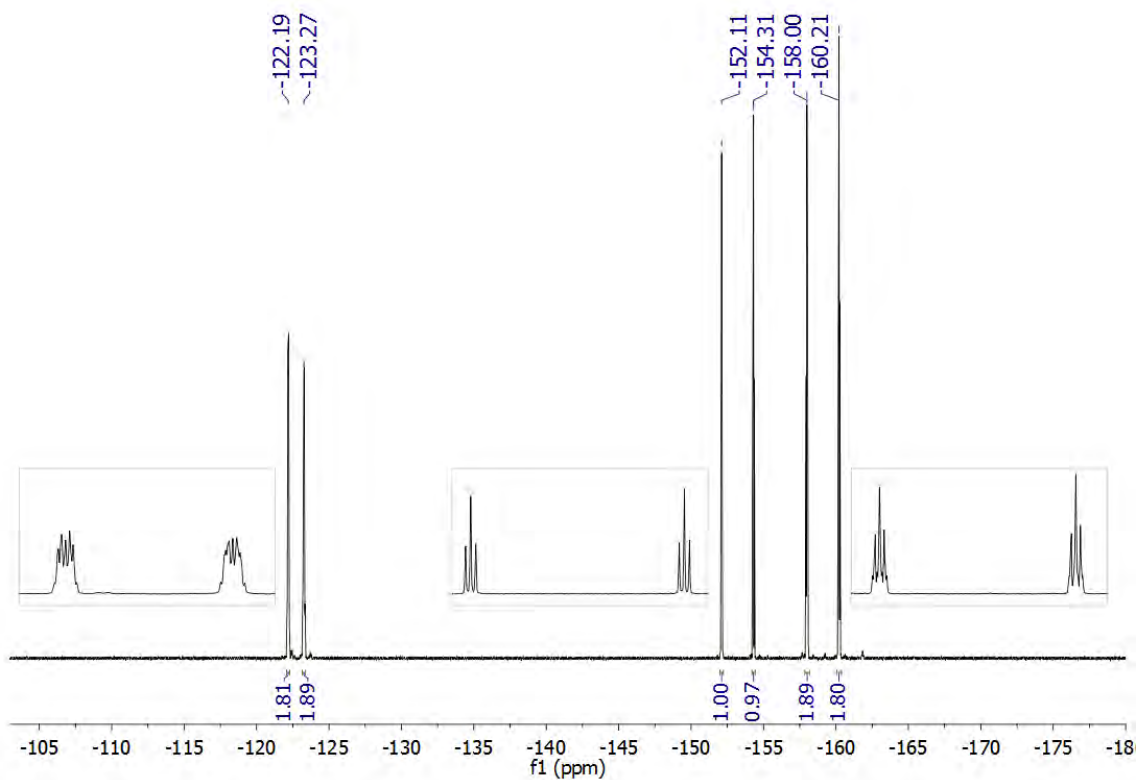
-Obtenido: %C = 32.60, %H = 0.64, %N = 3.88

Espectro de IR en Nujol

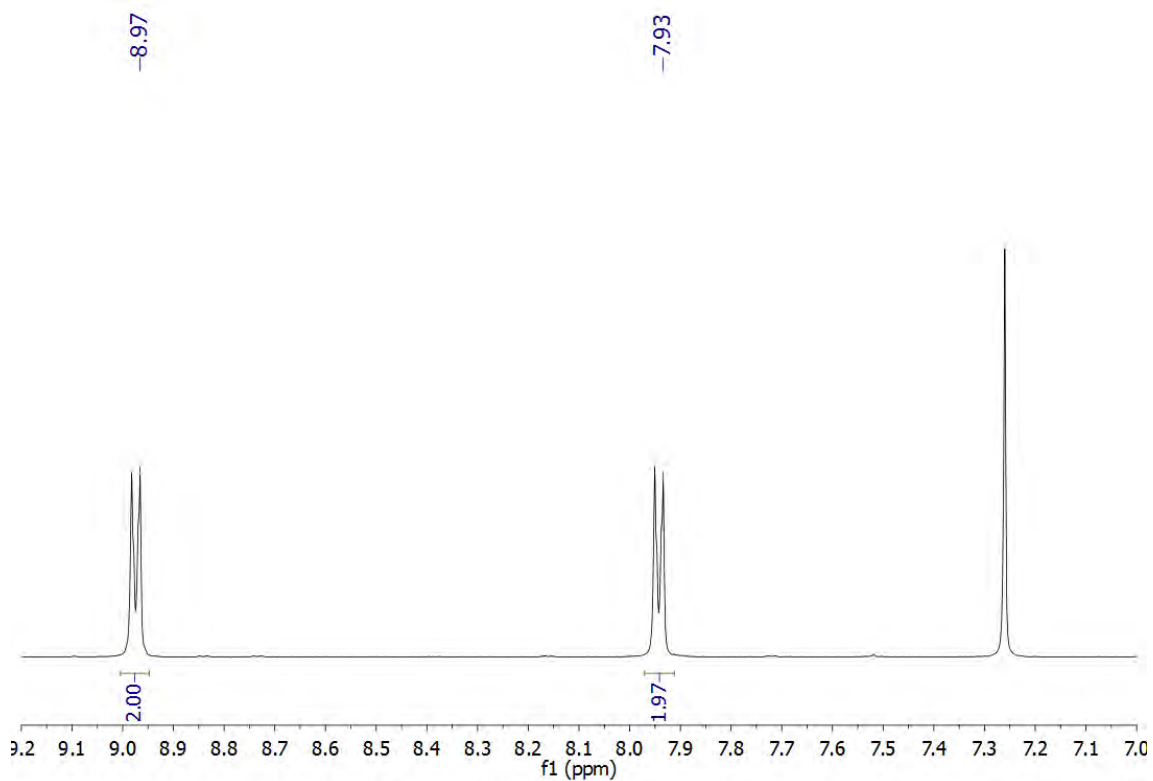


Experimental

Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3



[Au(C₆F₅)₂Cl(py)] (8).

Rendimiento: 77%

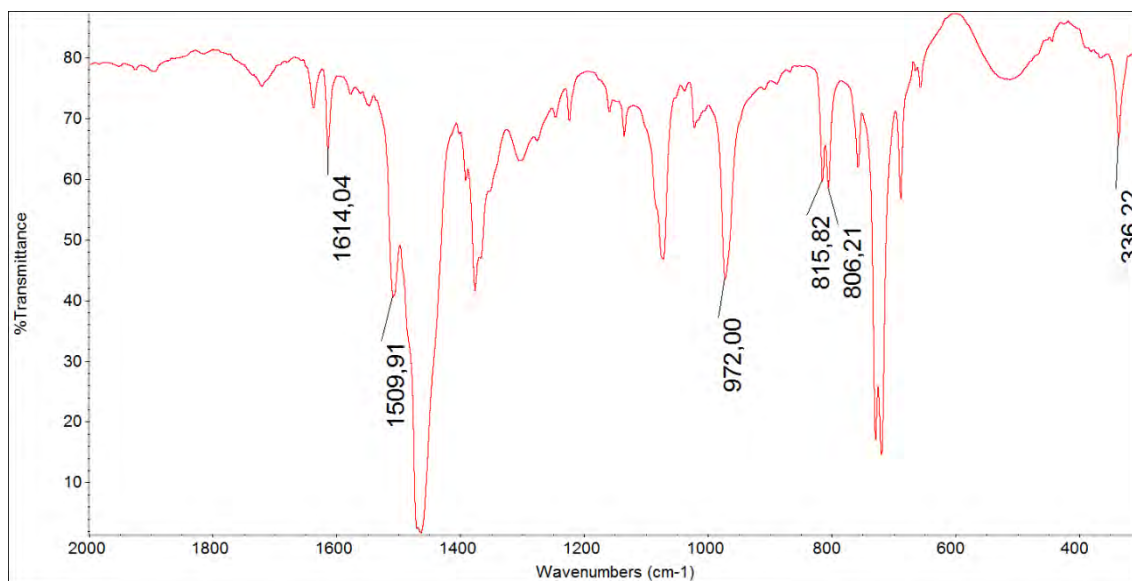
Espectrometría de masas: MALDI-TOF(-) *m/z* (%): 600.9 [Au(C₆F₅)₂Cl₂]⁻ (61);
732.9 [Au(C₆F₅)₃Cl]⁻ (26).

Análisis elemental:

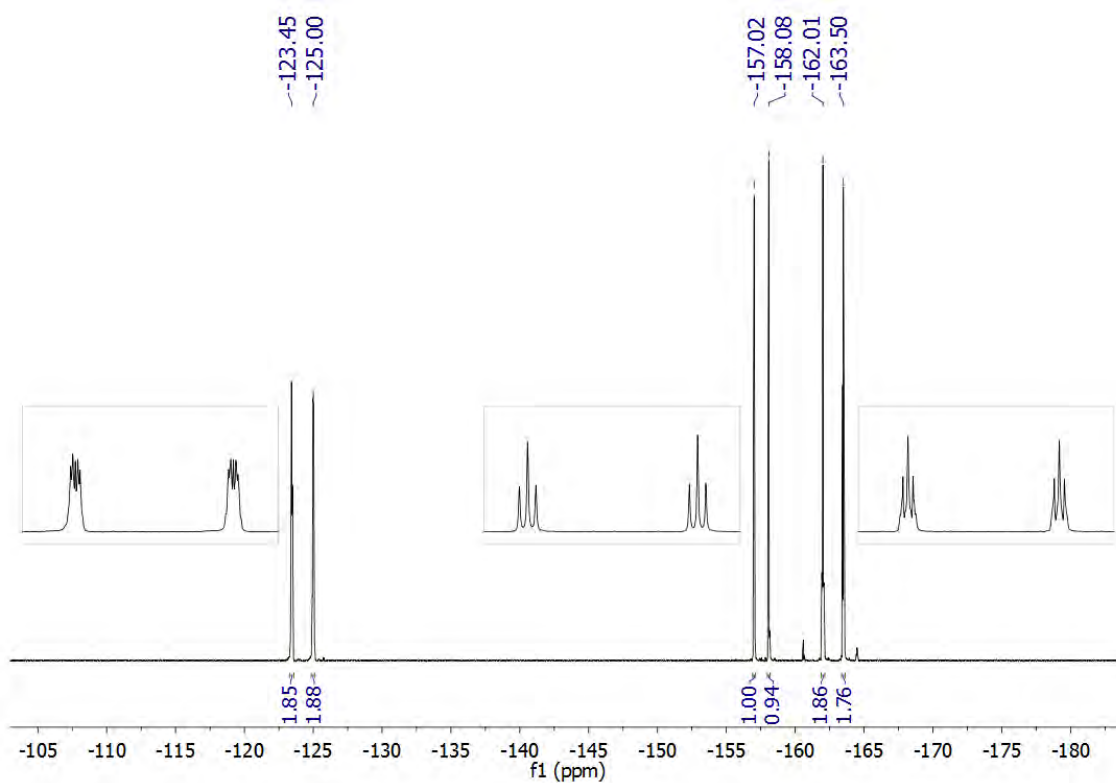
-Calculado para (C₁₇H₅Au₁Cl₁F₁₀N₁): %C = 31.62, %H = 0.78, %N = 2.17

-Obtenido: %C = 32.89, %H = 0.91, %N = 4.01

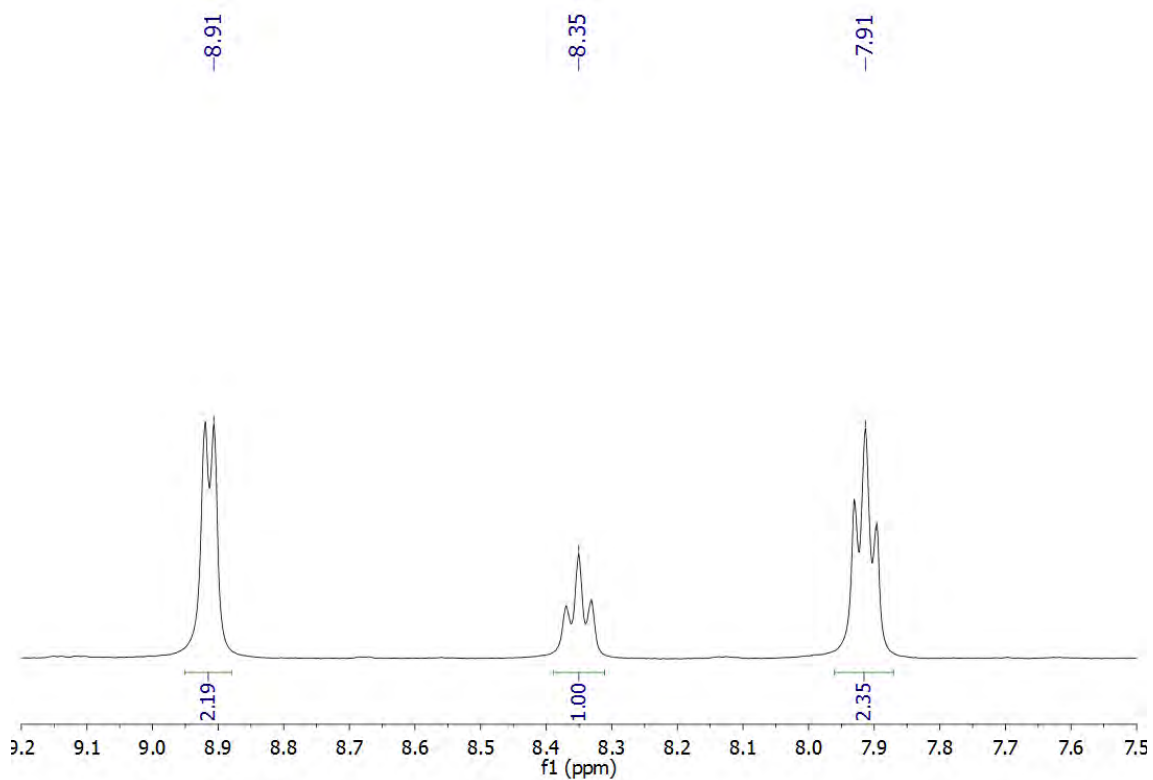
Espectro de IR en Nujol



Espectro de RMN de ^{19}F en $\text{CO}(\text{CD}_3)_2$



Espectro de RMN de ^1H en $\text{CO}(\text{CD}_3)_2$



[Au(C₆F₅)₂Cl(4-CH₃-py)] (9).

Rendimiento: 55%

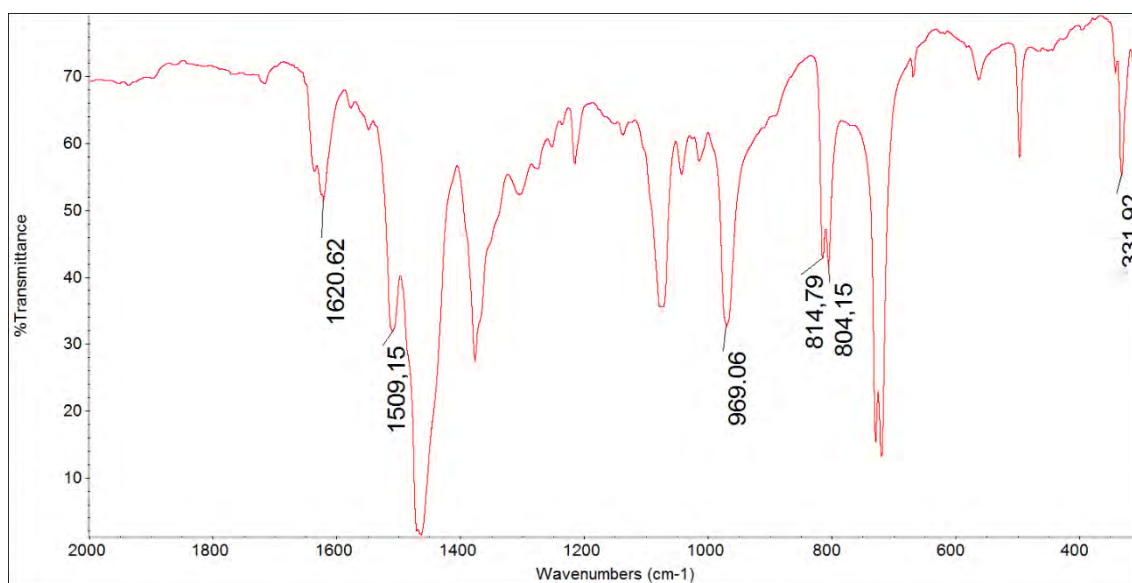
Espectrometría de masas: MALDI-TOF(-) *m/z* (%): 600.9 [Au(C₆F₅)₂Cl₂]⁻ (100);
732.9 [Au(C₆F₅)₃Cl]⁻ (18).

Análisis elemental:

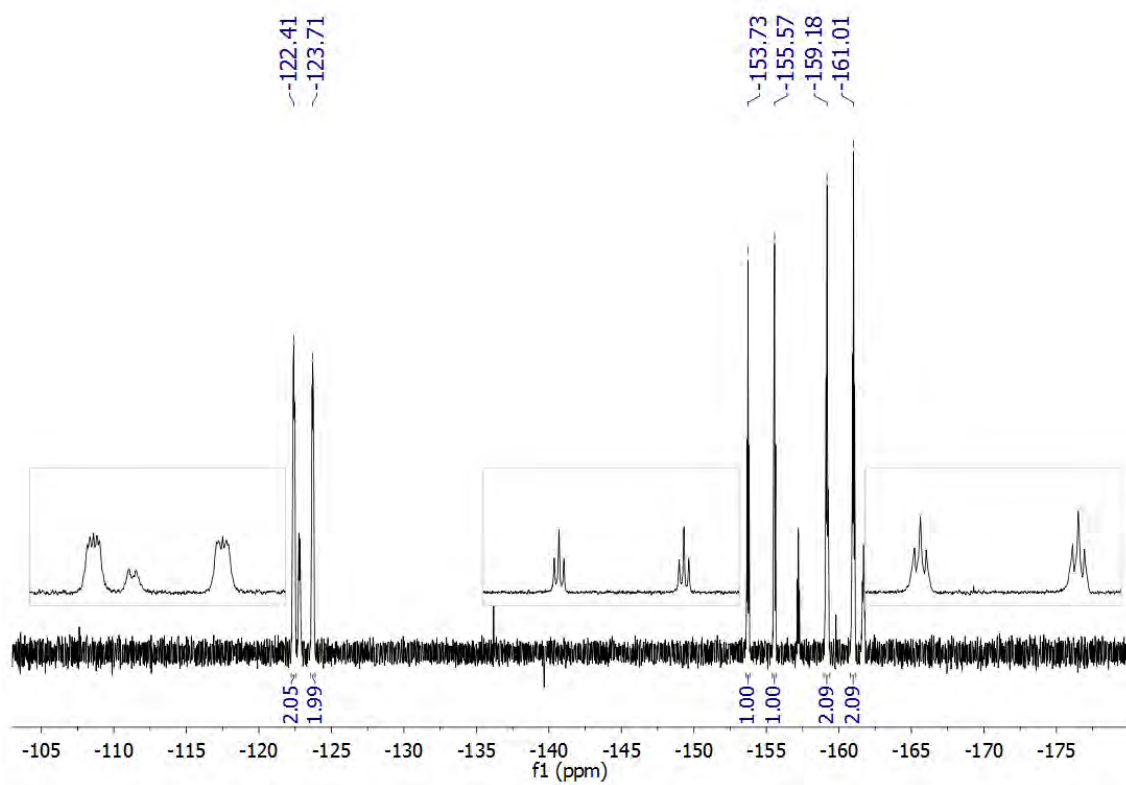
-Calculado para (C₁₈H₇Au₁Cl₁F₁₀N₁): %C = 32.77, %H = 1.07, %N = 2.12

-Obtenido: %C = 34.12, %H = 1.43, %N = 4.15

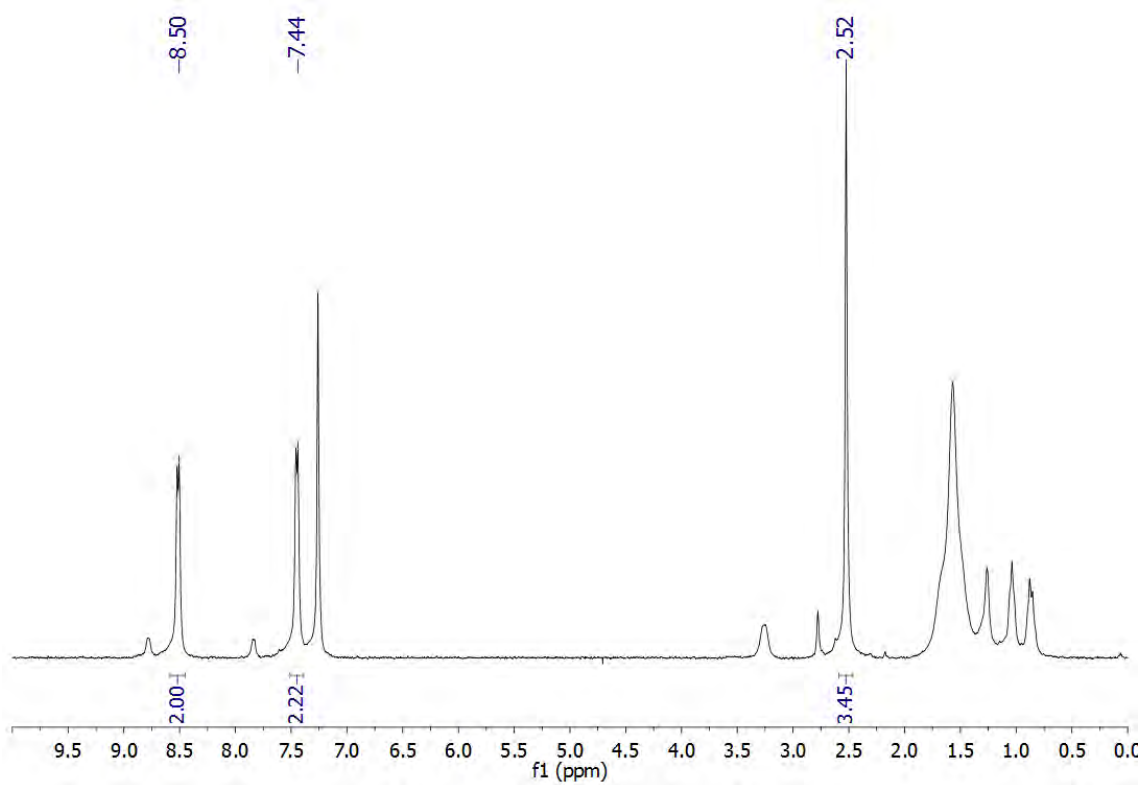
Espectro de IR en Nujol



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3



3.6. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{X-py})]$ ($\text{X} = \text{CN}$ (**10**) ; H (**11**) ; CH_3 (**12**)).

Sobre una disolución del precursor $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{tht})]$ (80 mg; 0.102 mmoles) en tolueno se añaden 0.102 mmoles de 4-X-py (4-CN-py, 11 mg; py, 8.2 μl o 4- CH_3 -py 9.9 μl), se dejan las mezclas de reacción agitando durante una hora, a continuación, se evaporan las disoluciones a sequedad y se adiciona *n*-hexano, formándose los complejos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{X-py})]$ ($\text{X} = \text{CN}$ (**10**) ; H (**11**) ; CH_3 (**12**)), respectivamente, como sólidos de color blanco.

$[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(4\text{-CN-py})]$ (**10**).

Rendimiento: 74%

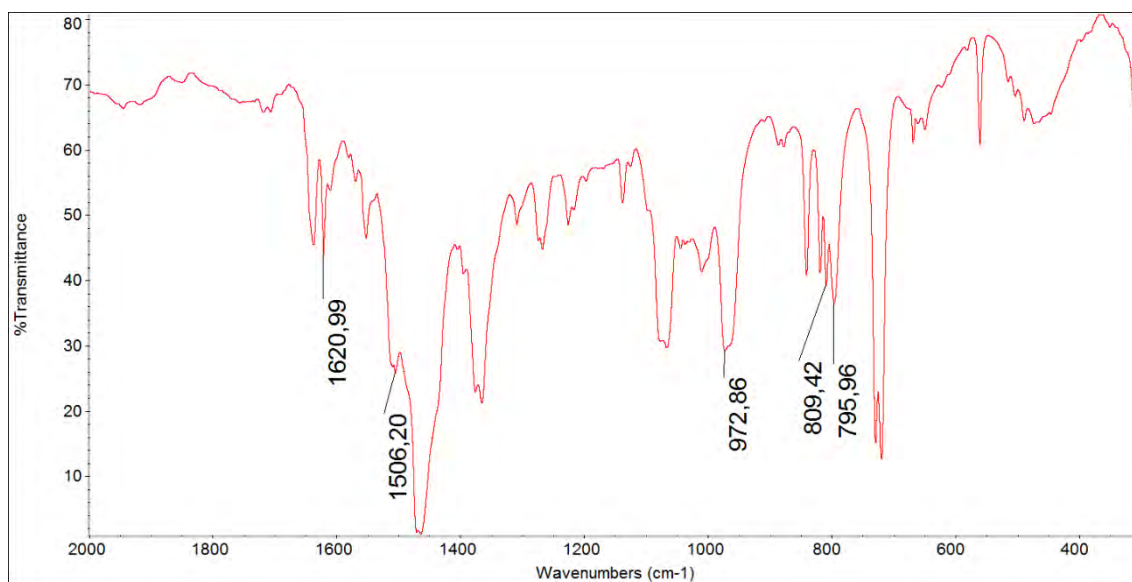
Espectrometría de masas: MALDI-TOF(-) m/z (%): 732.7 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cl}]^-$ (4); 865.1 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (100).

Análisis elemental:

-Calculado para $(\text{C}_{24}\text{H}_4\text{Au}_1\text{F}_{15}\text{N}_2)$: %C = 35.93, %H = 0.50, %N = 3.49

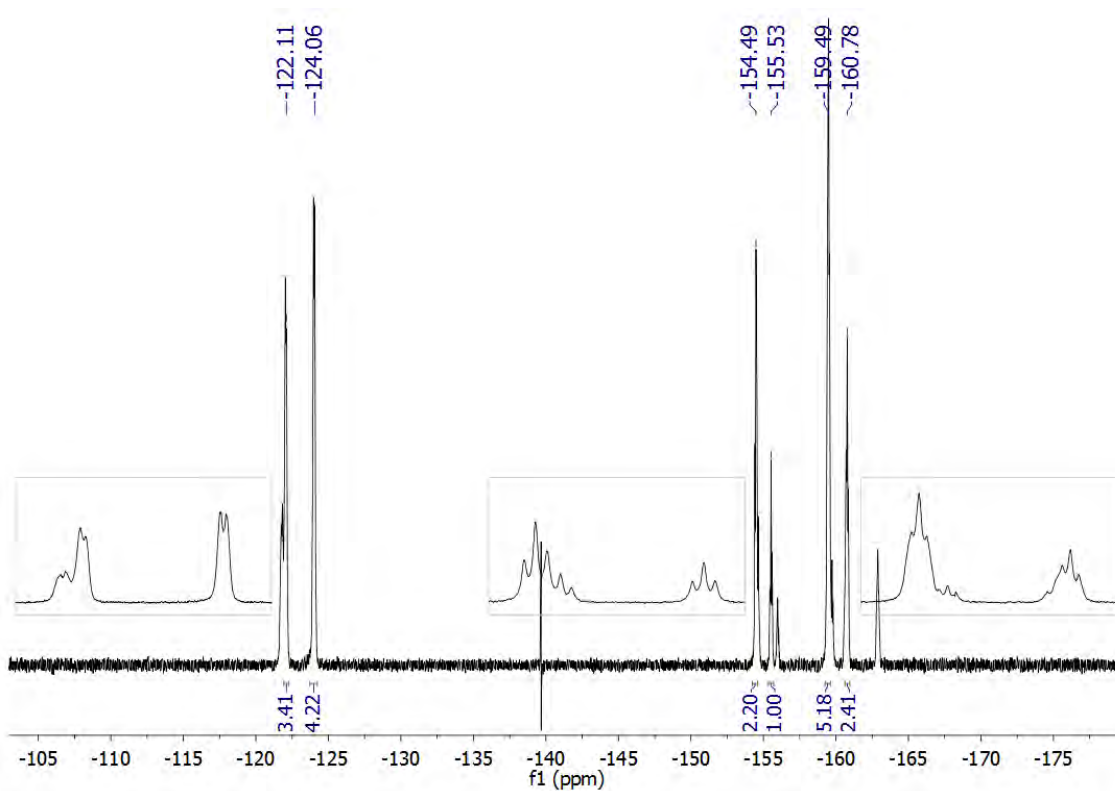
-Obtenido: %C = 35.00, %H = 0.93, %N = 3.34

Espectro de IR en Nujol

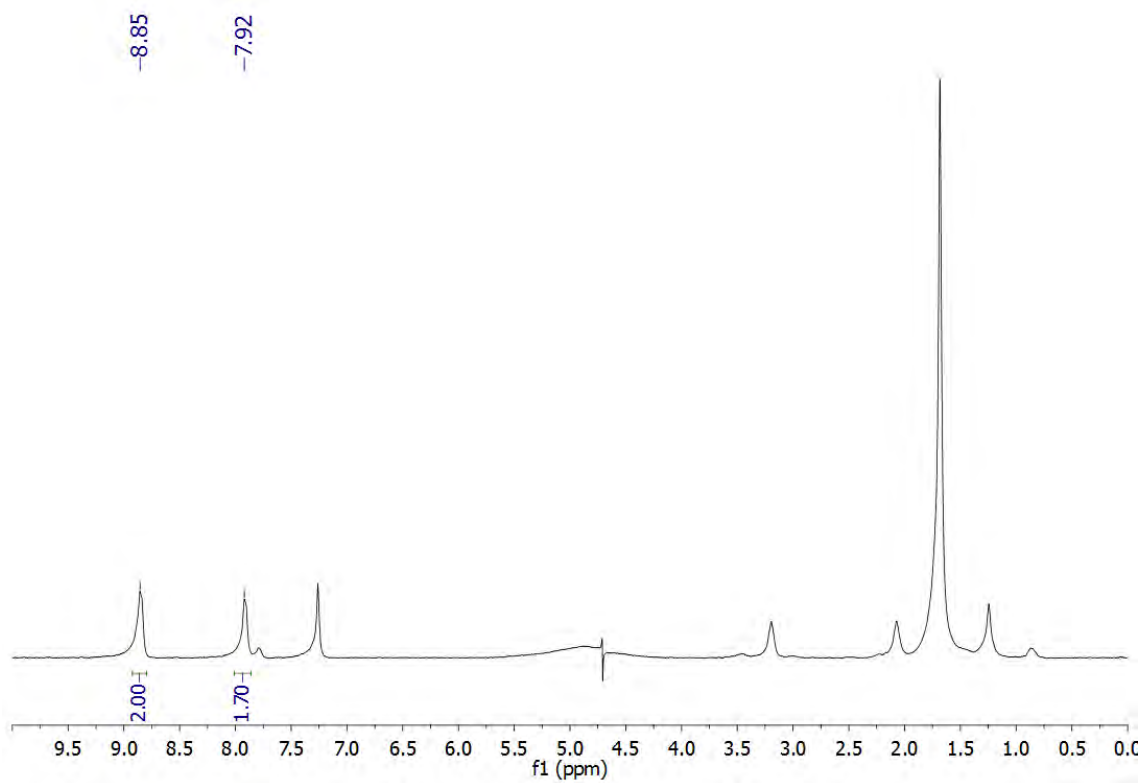


Experimental

Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3



[Au(C₆F₅)₃(py)] (11).

Rendimiento: 66%

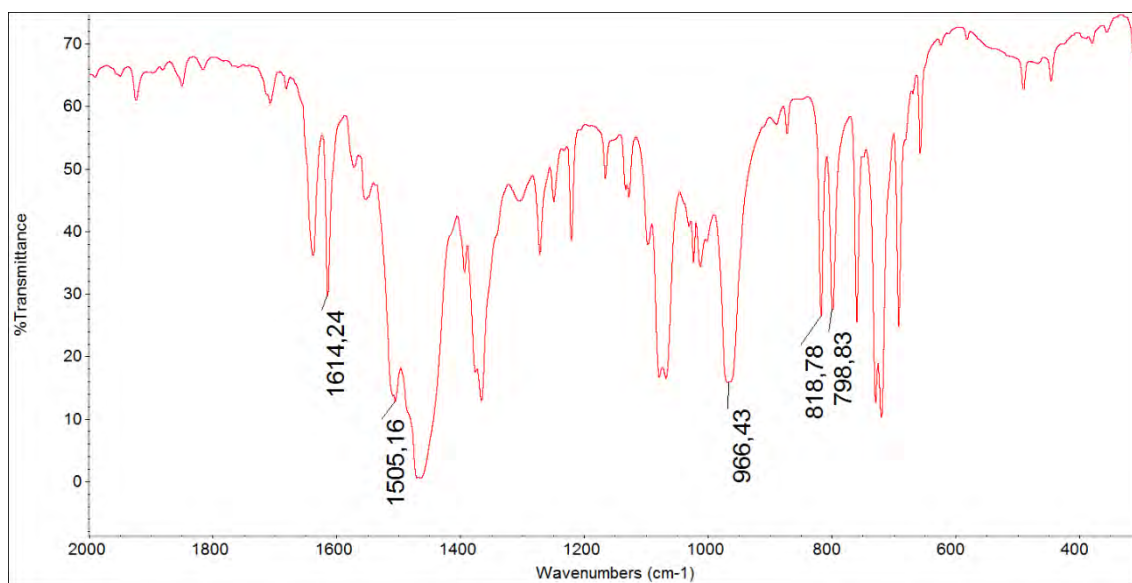
Espectrometría de masas: MALDI-TOF(-) m/z (%): 733.0 [Au(C₆F₅)₃Cl]⁻ (100).

Análisis elemental:

-Calculado para (C₂₃H₅Au₁F₁₅N₁): %C = 35.54, %H = 0.65, %N = 1.8

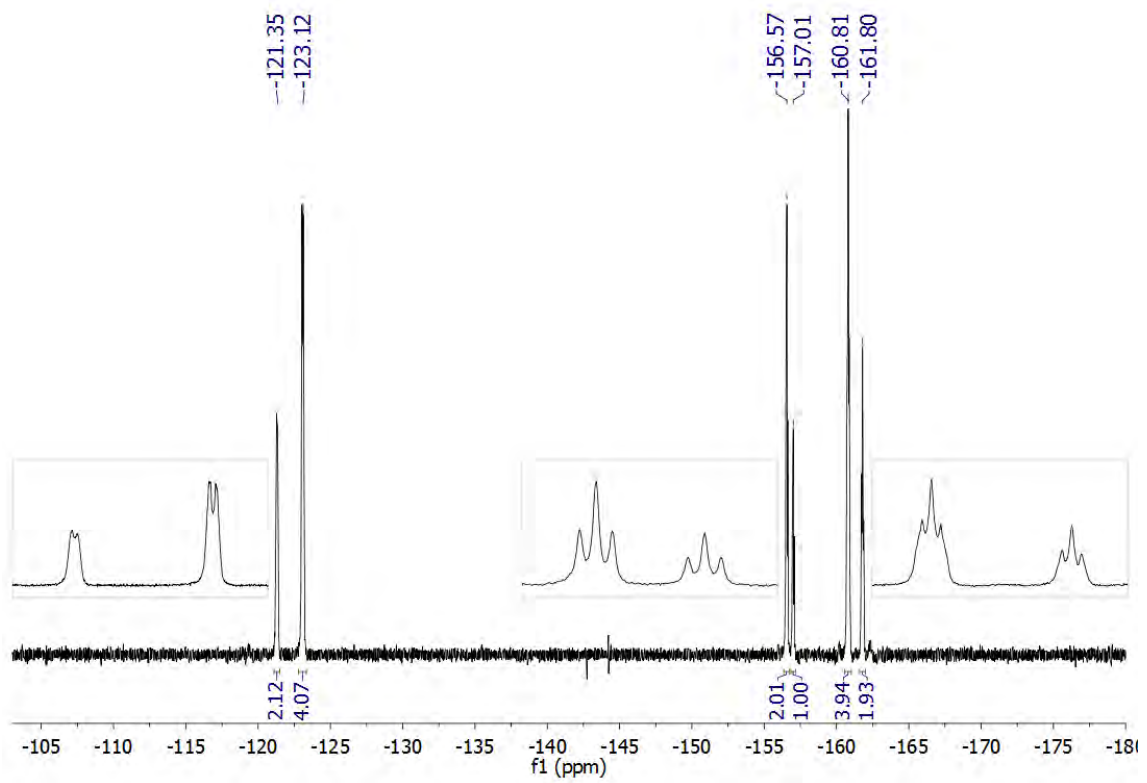
-Obtenido: %C = 34.93, %H = 0.86, %N = 2.24

Espectro de IR en Nujol

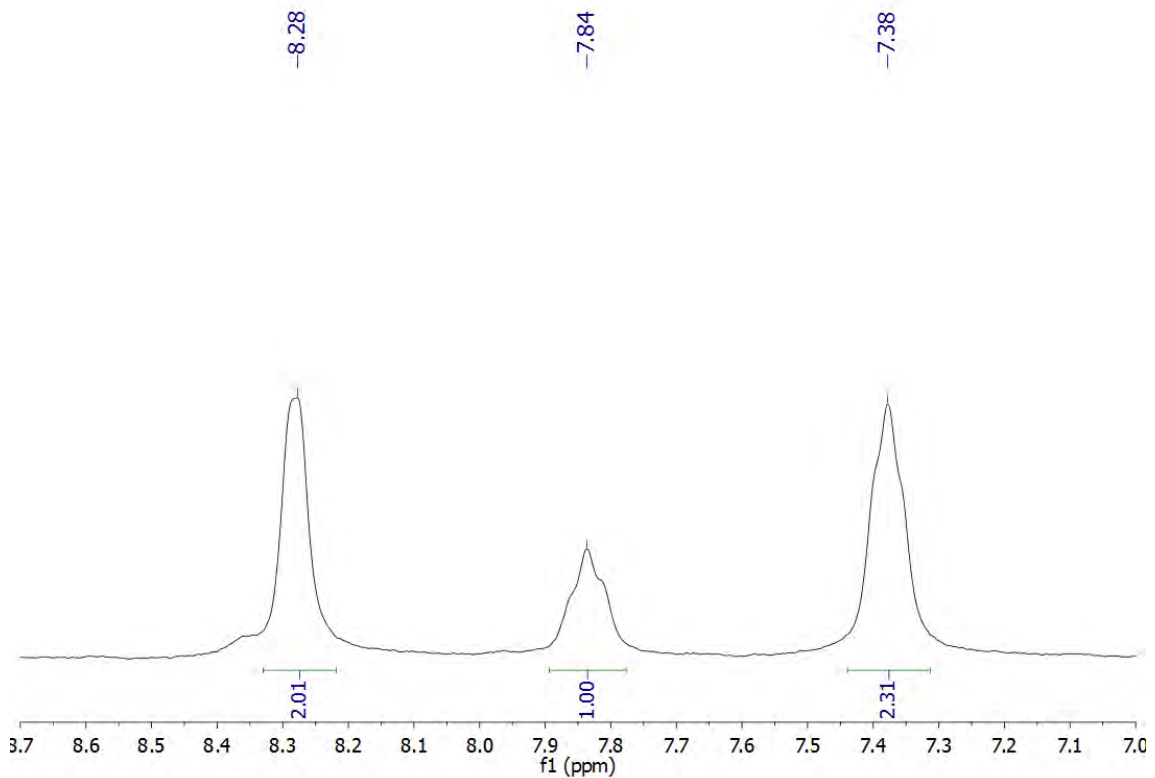


Experimental

Espectro de RMN de ^{19}F en CD_3CN



Espectro de RMN de ^1H en CD_3CN



[Au(C₆F₅)₃(4-CH₃-py)] (12).

Rendimiento: 74%

Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) *m/z* (%): 625.1

[Au(C₆F₅)₂(4-CH₃-py)H]⁺ (17). MALDI-TOF(-) *m/z* (%): 733.0 [Au(C₆F₅)₃Cl]⁻

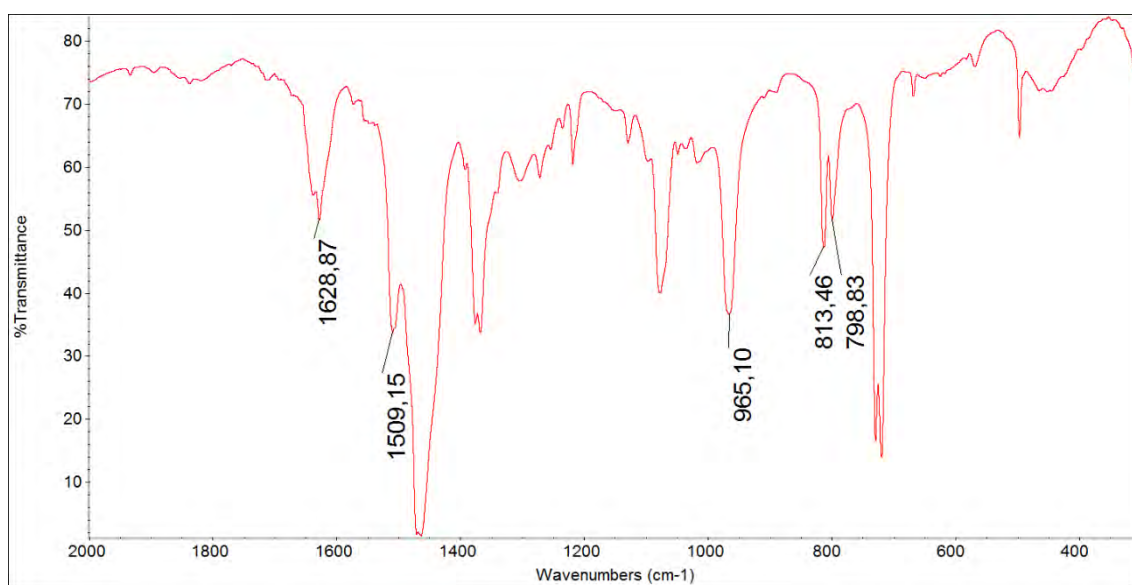
(10); 865.1 [Au(C₆F₅)₄]⁻ (100).

Análisis elemental:

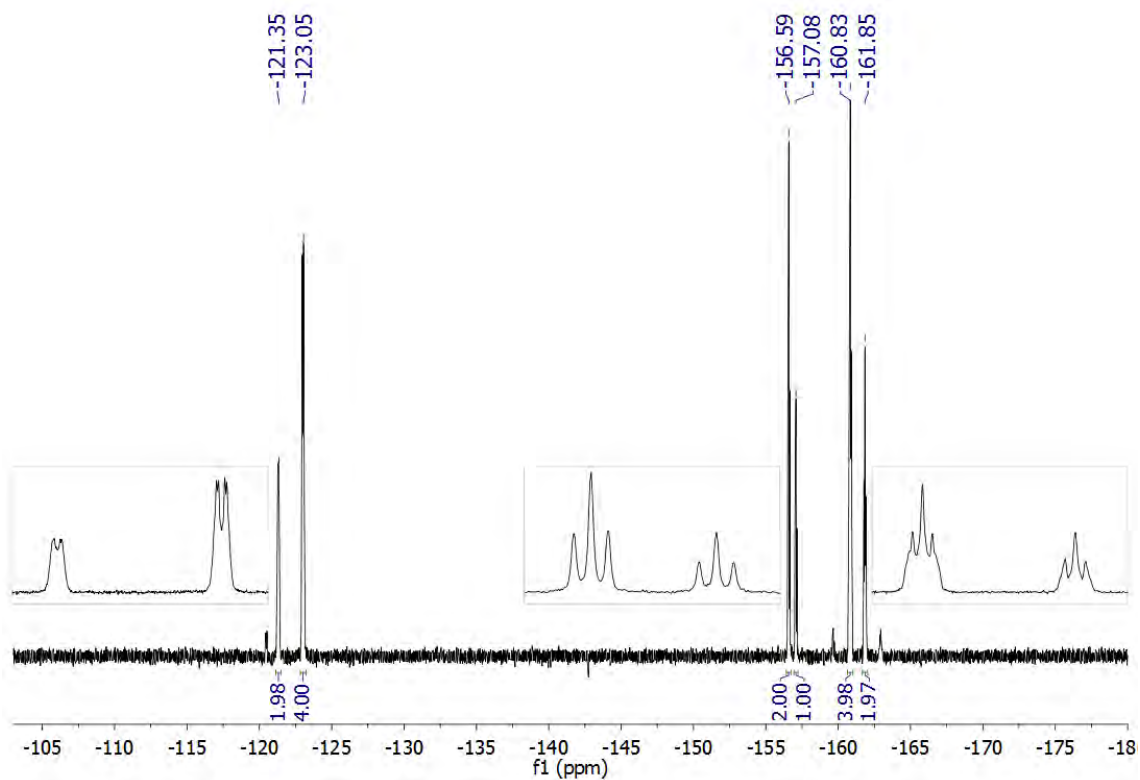
-Calculado para (C₂₄H₇Au₁F₁₅N₁): %C = 36.43, %H = 0.89, %N = 1.77

-Obtenido: %C = 36.38, %H = 1.09, %N = 2.23

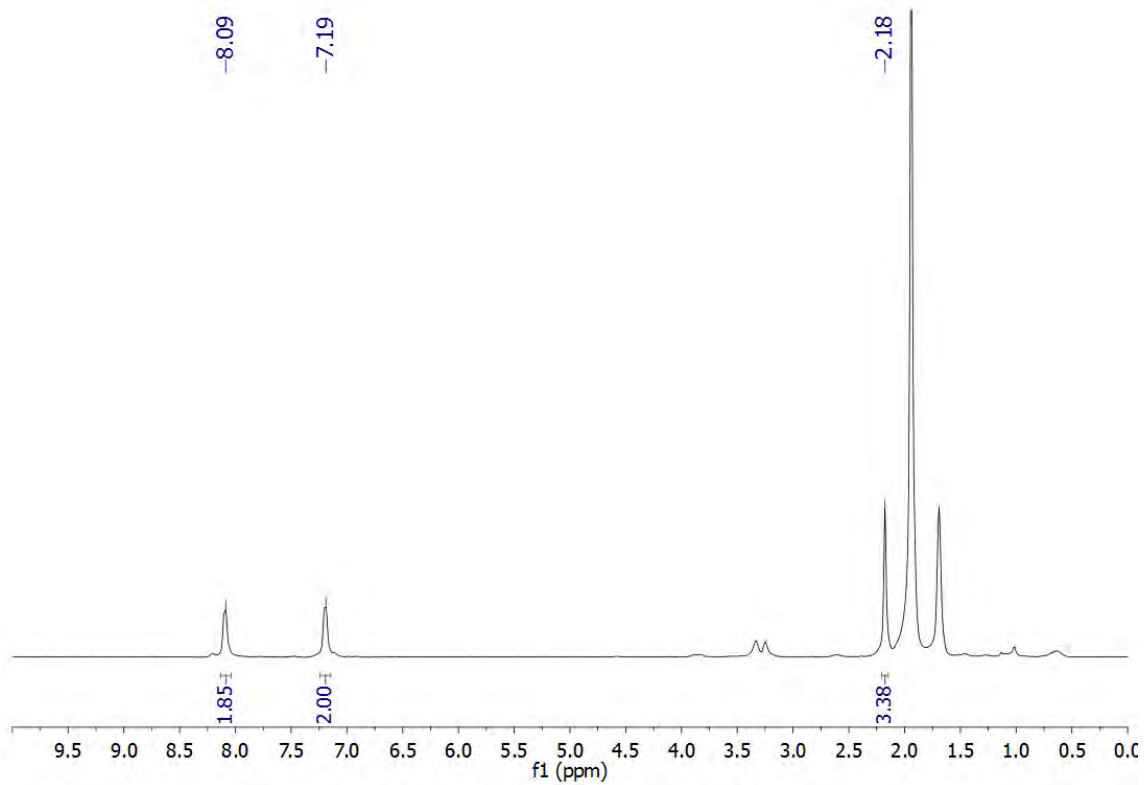
Espectro de IR en Nujol



Espectro de RMN de ^{19}F en CD_3CN



Espectro de RMN de ^1H en CD_3CN



3.7. Síntesis de $[\text{AuR}(\eta^1\text{-4'-X-terpy})]$ ($\text{X} = \text{H}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**13**), **3,5-C₆Cl₂F₃** (**14**), **C₆Cl₅** (**15**) y $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$; $\text{X} = \text{OCH}_3$ (**16**), **Cl** (**17**)).

Sobre una disolución de 0.221 mmoles de $[\text{AuR}(\text{tht})]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, 100 mg; **3,5-C₆Cl₂F₃**, 107 mg; **C₆Cl₅**, 118 mg) se añade según corresponda **2,2';6',2"-terpiridina** (52 mg, 0.221 mmol), **4'-metoxi-2,2';6',2"-terpiridina** (58 mg, 0.221 mmol) o **4'-cloro-2,2';6',2"-terpiridina** (59 mg, 0.221 mmol). Tras 30 minutos agitando, se concentran las disoluciones mediante vacío a pequeño volumen y la adición de *n*-hexano conduce a la precipitación de los complejos **13-17** como sólidos de color blanco.

$[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^1\text{-terpy})]$ (**13**).

Rendimiento: 66%

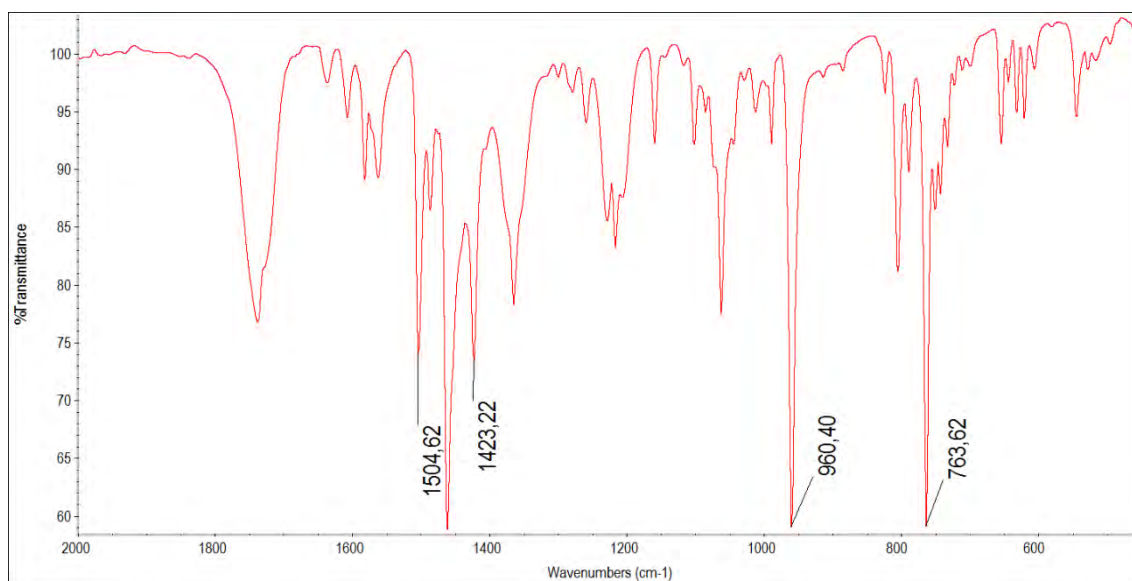
Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) m/z (%): 597.1 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{terpy})]$ (100). MALDI-TOF(-) m/z (%): 531.0 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ (100).

Análisis elemental:

-Calculado para $(\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{AuF}_5\text{N}_3)$: %C = 42.23, %H = 1.86, %N = 7.04

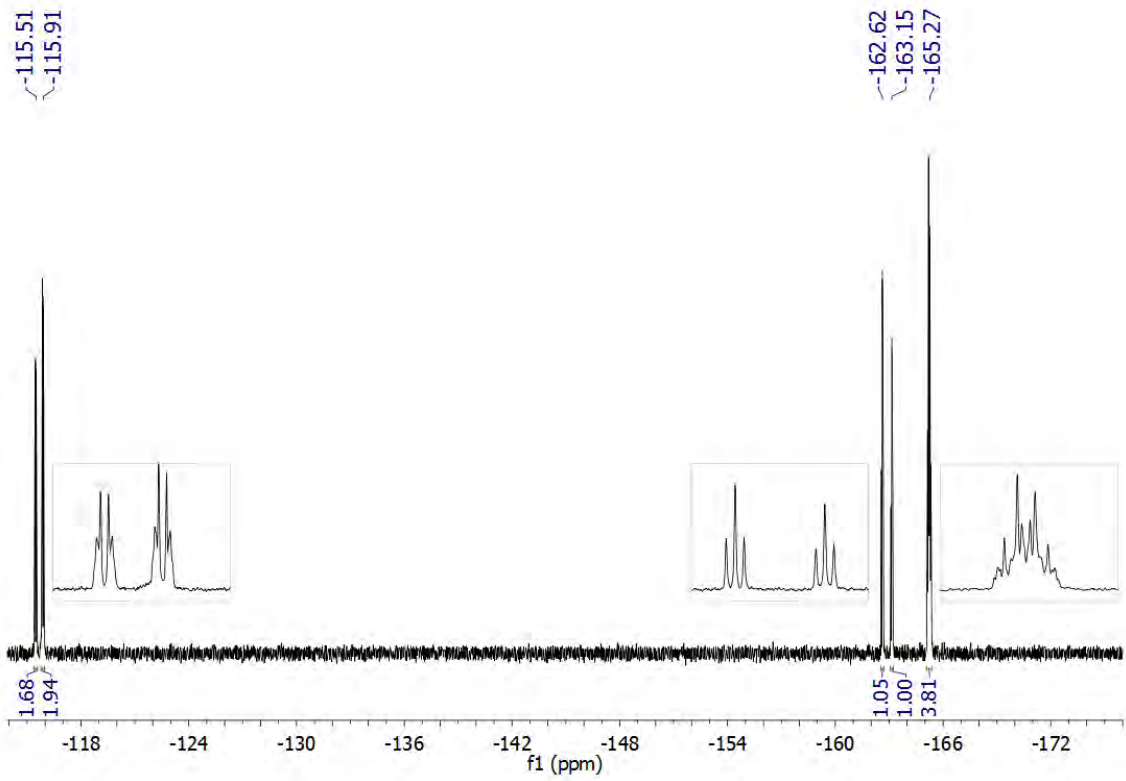
-Obtenido: %C = 42.01, %H = 2.11, %N = 7.32

Espectro de IR en estado sólido

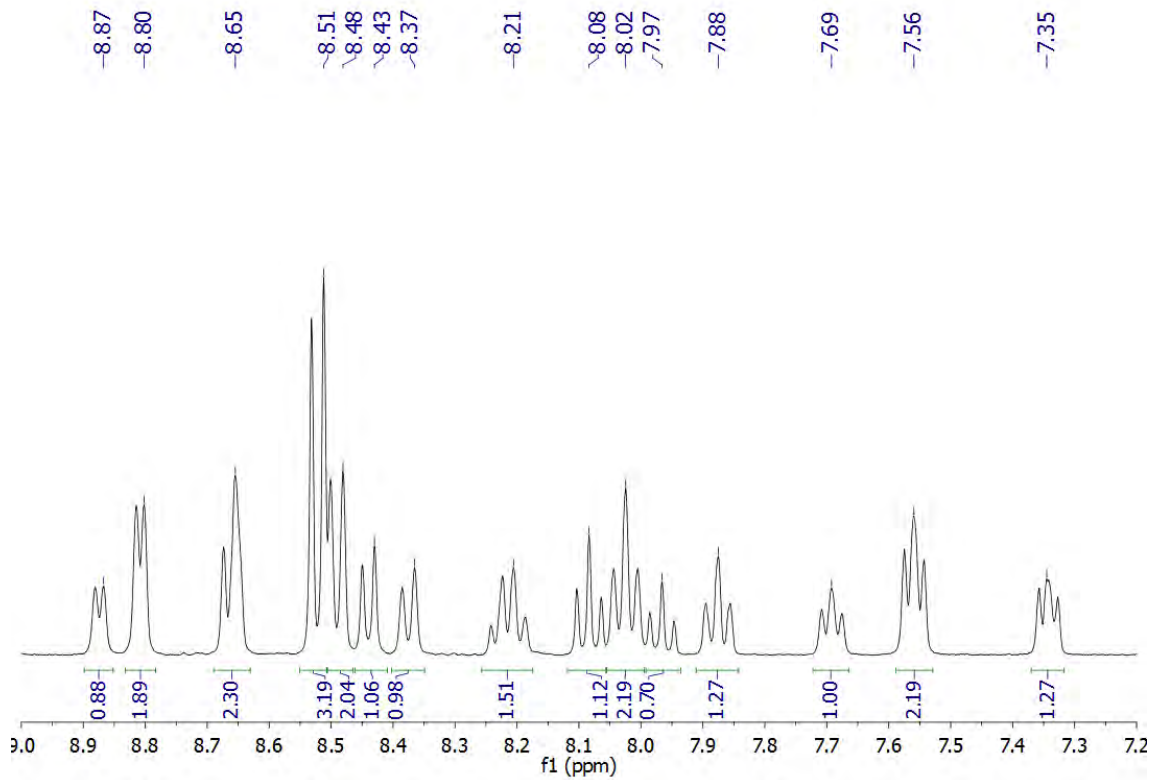


Experimental

Espectro de RMN de ^{19}F en THF- d_8



Espectro de RMN de ^1H en THF- d_8



[Au(3,5-C₆Cl₂F₃)(η^1 -terpy)] (14).

Rendimiento: 68%

Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) *m/z* (%): 629.0

[Au(3,5-C₆Cl₂F₃)(terpy)] (100). MALDI-TOF(-) *m/z* (%): 596.8

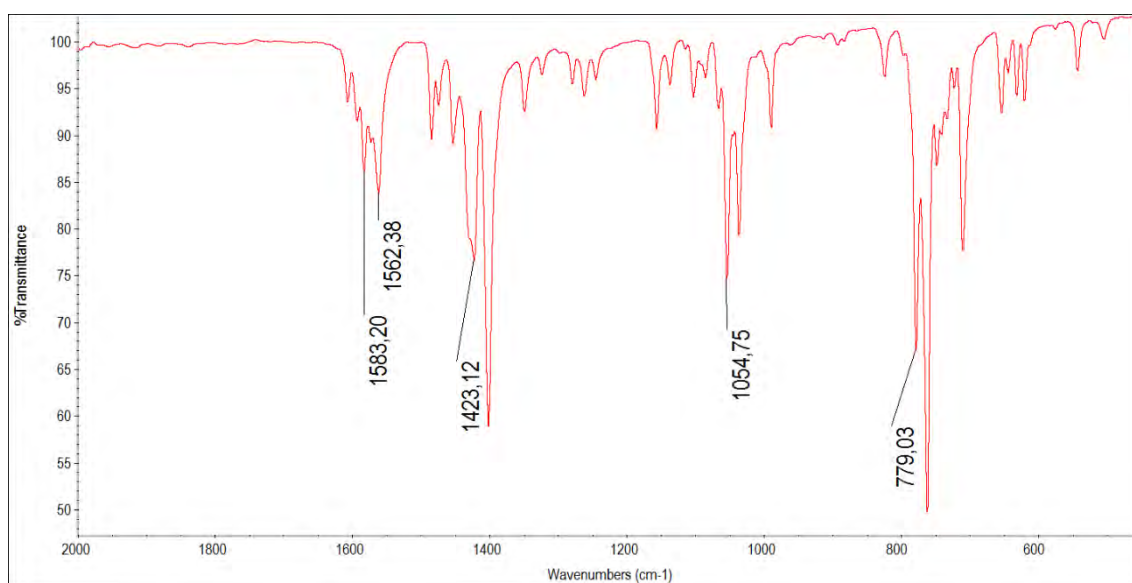
[Au(3,5-C₆Cl₂F₃)₂]⁻ (100).

Análisis elemental:

-Calculado para (C₂₁H₁₁AuCl₂F₃N₃): %C = 40.02, %H = 1.76, %N = 6.67

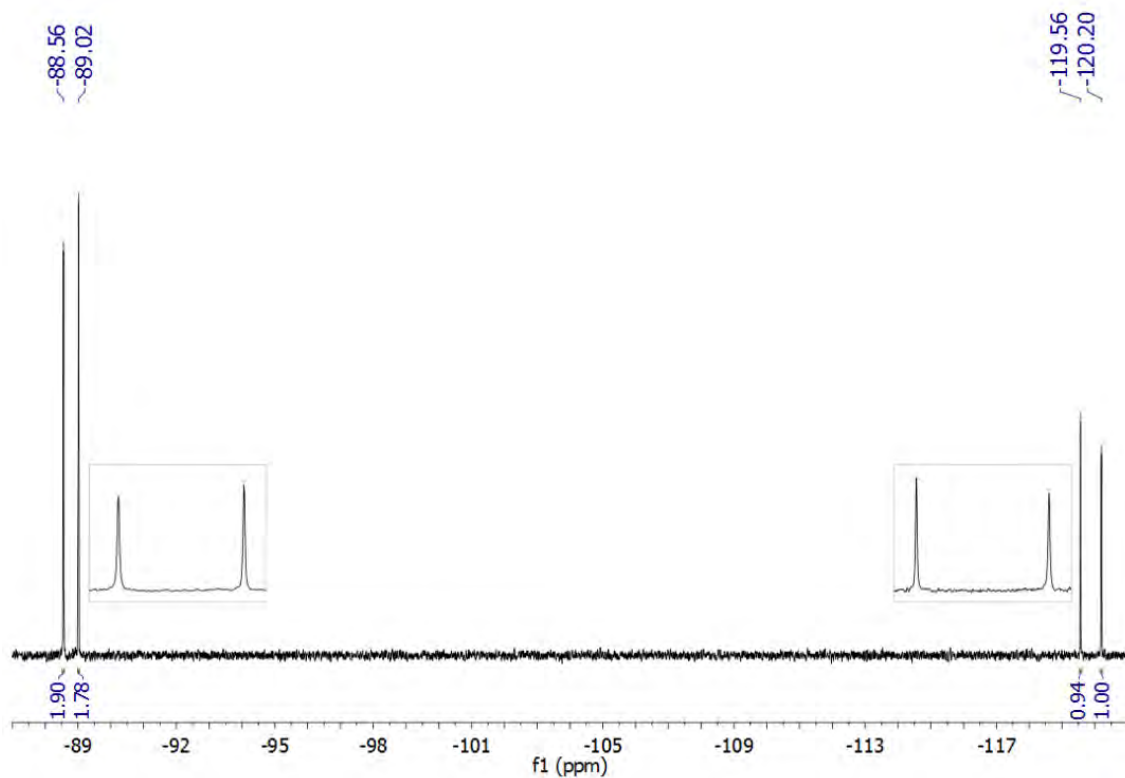
-Obtenido: %C = 40.06, %H = 1.69, %N = 6.85

Espectro de IR en estado sólido

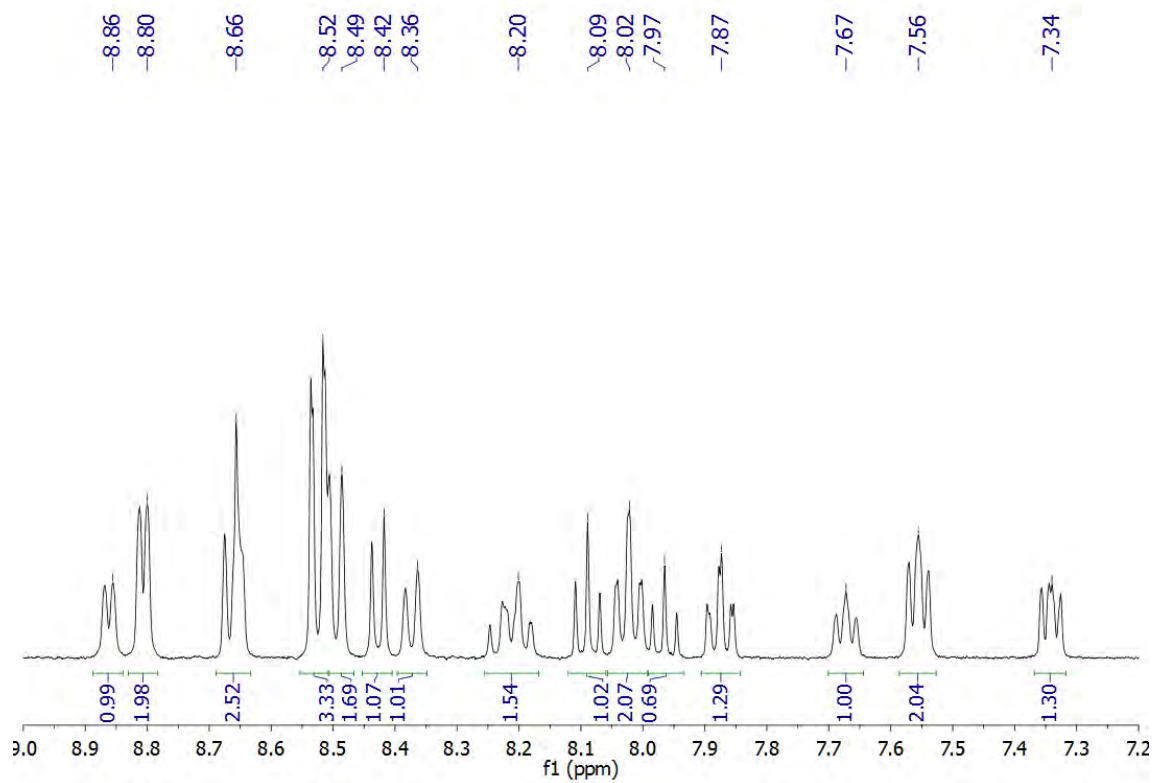


Experimental

Espectro de RMN de ^{19}F en THF- d_8



Espectro de RMN de ^1H en THF- d_8



[Au(C₆Cl₅)(η¹-terpy)] (15).

Rendimiento: 69%

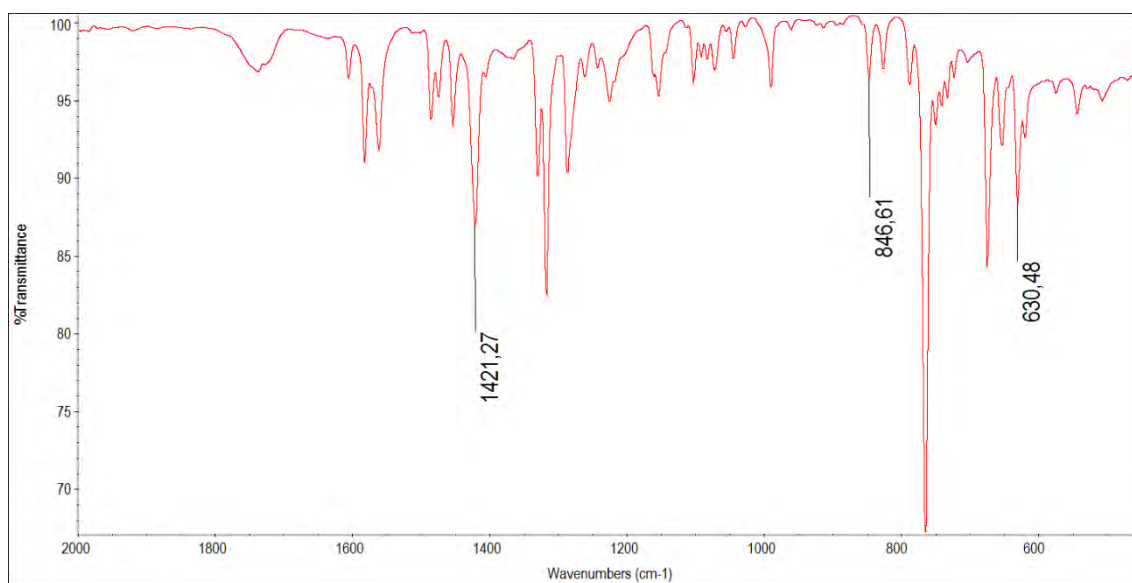
Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) *m/z* (%): 678.9 [Au(C₆Cl₅)(terpy)] (100). MALDI-TOF(-) *m/z* (%): 694.9 [Au(C₆Cl₅)₂]⁻ (13).

Análisis elemental:

-Calculado para (C₂₁H₁₁AuCl₅N₃): %C = 37.11, %H = 1.63, %N = 6.18

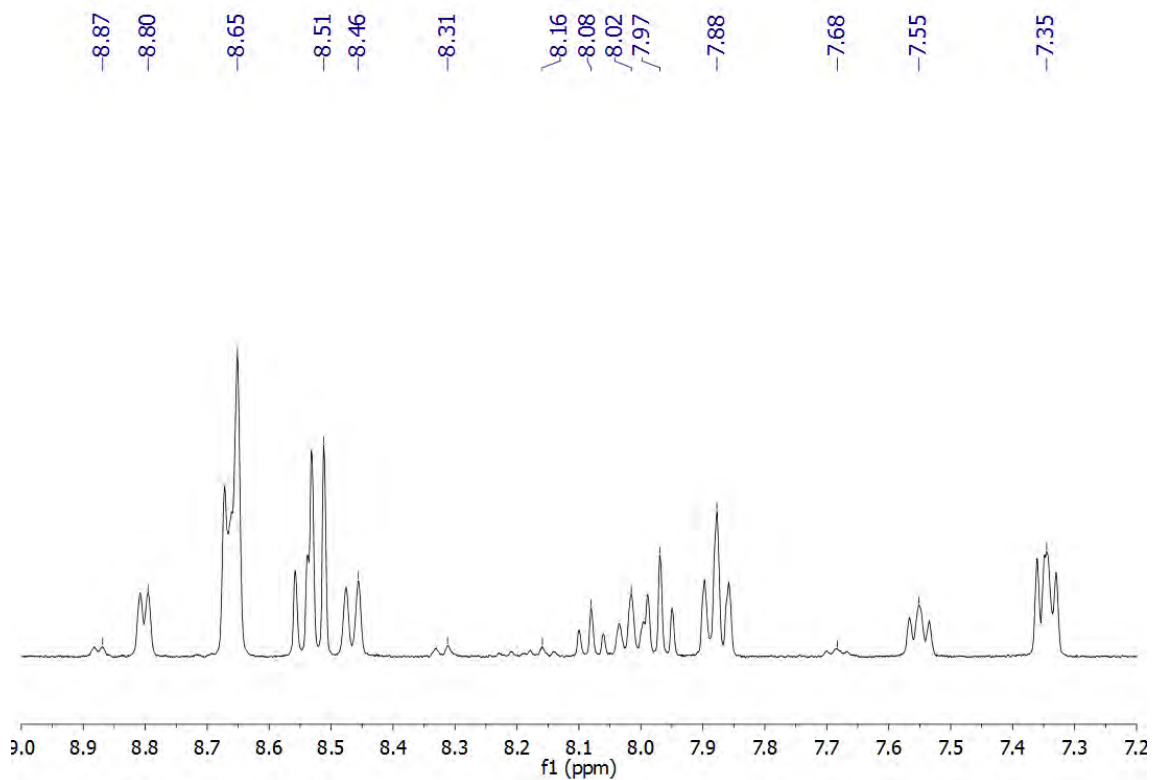
-Obtenido: %C = 36.58, %H = 2.05, %N = 6.51

Espectro de IR en estado sólido



Experimental

Espectro de RMN de ^1H en THF- d_8



[Au(C₆F₅)(η^1 -4'-OCH₃-terpy)] (16).

Rendimiento: 71%

Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) *m/z* (%): 626.9

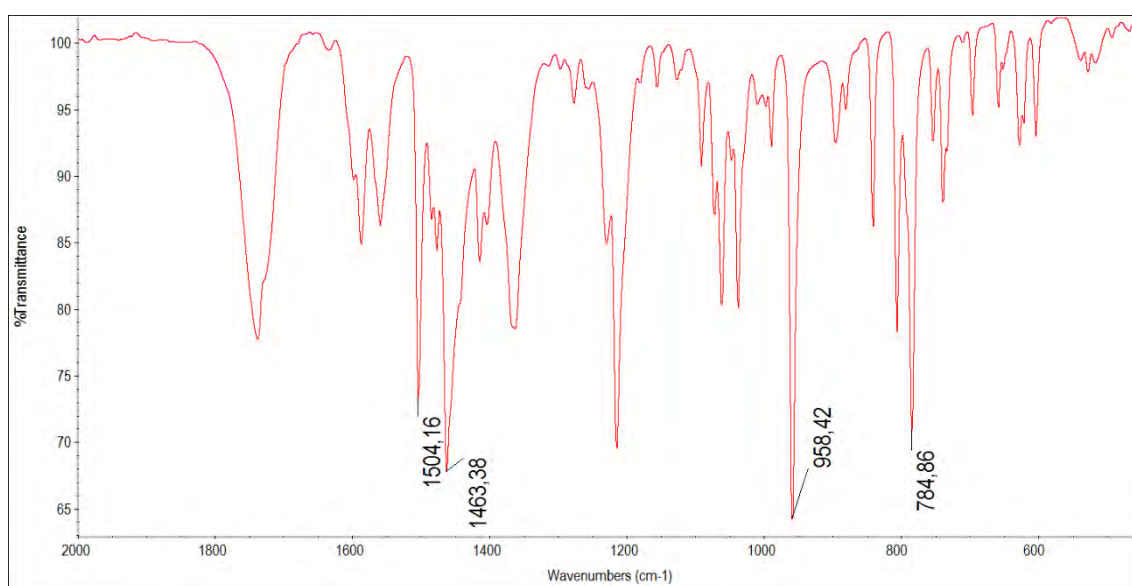
[Au(C₆F₅)(4'-OCH₃-terpy)] (100). MALDI-TOF(-) *m/z* (%): 530.8 [Au(C₆F₅)₂]⁻ (100).

Análisis elemental:

-Calculado para (C₂₂H₁₃Au₁F₅N₃O₁): %C = 42.12, %H = 2.09, %N = 6.70

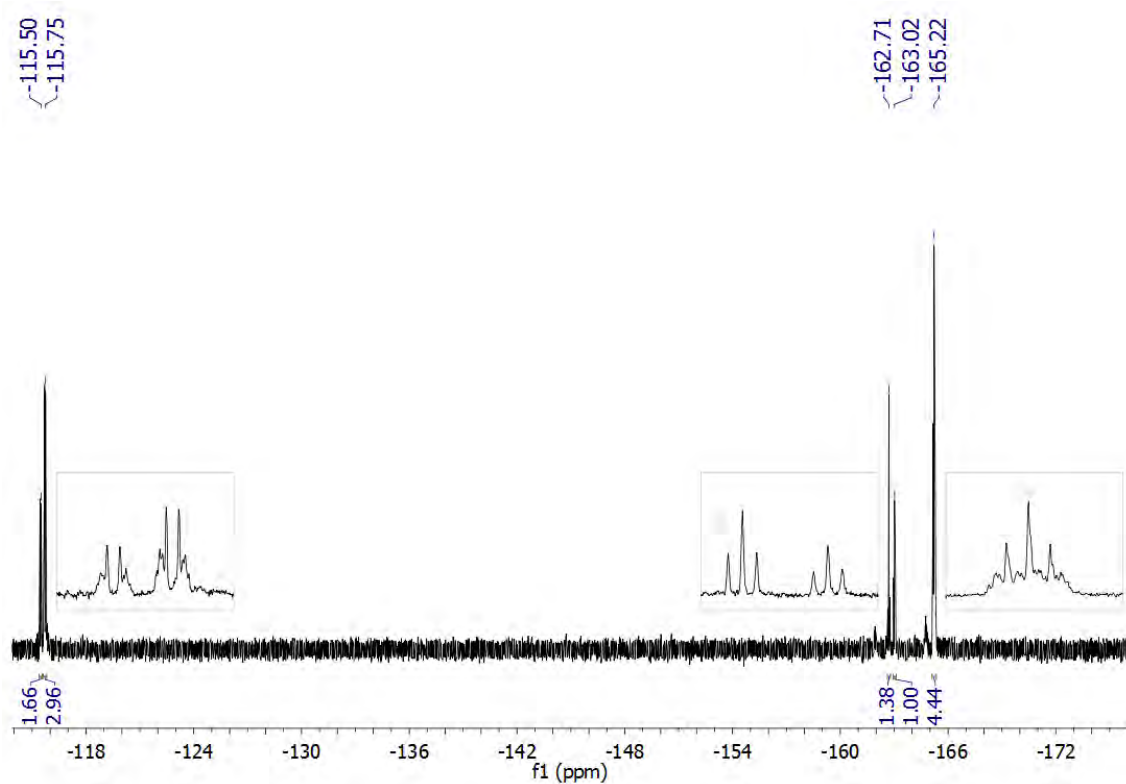
-Obtenido: %C = 41.77, %H = 2.39, %N = 7.03

Espectro de IR en estado sólido

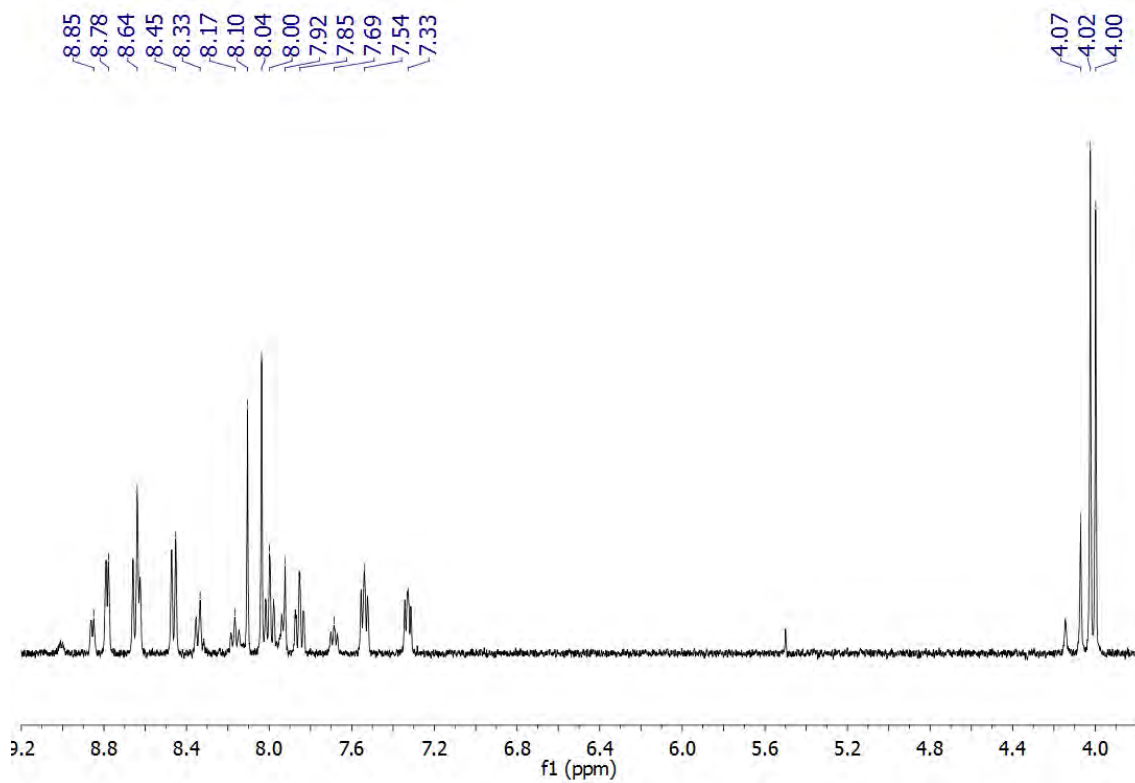


Experimental

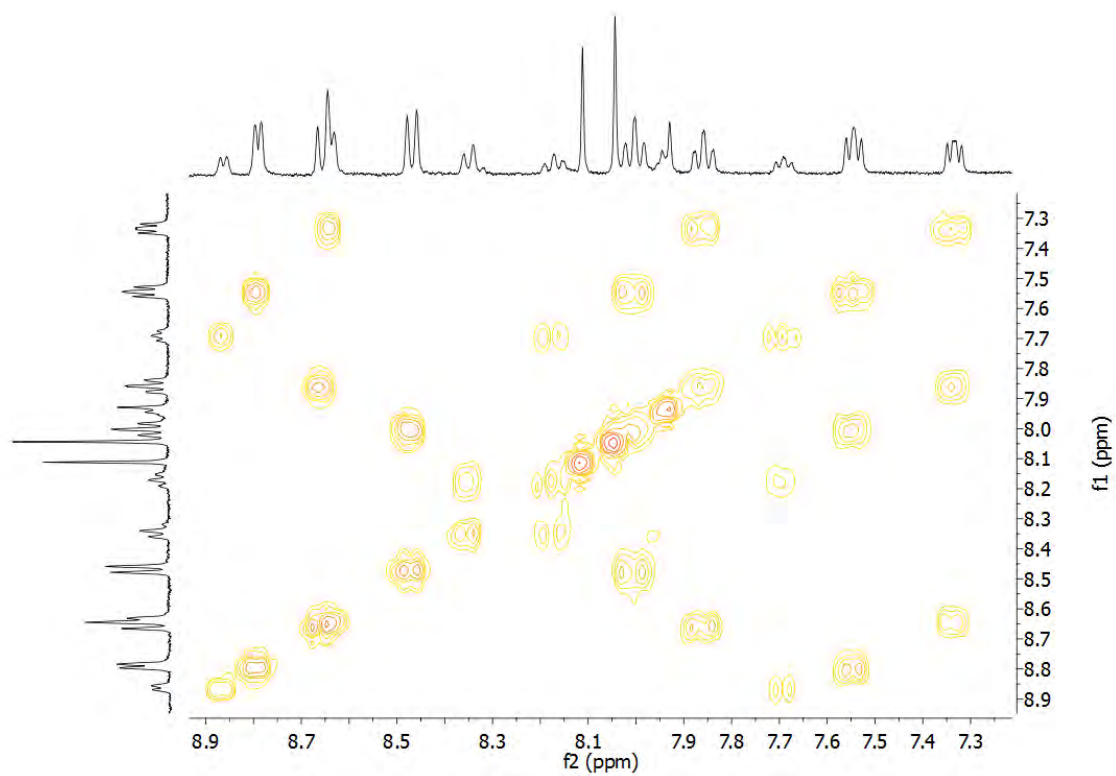
Espectro de RMN de ^{19}F en THF- d_8



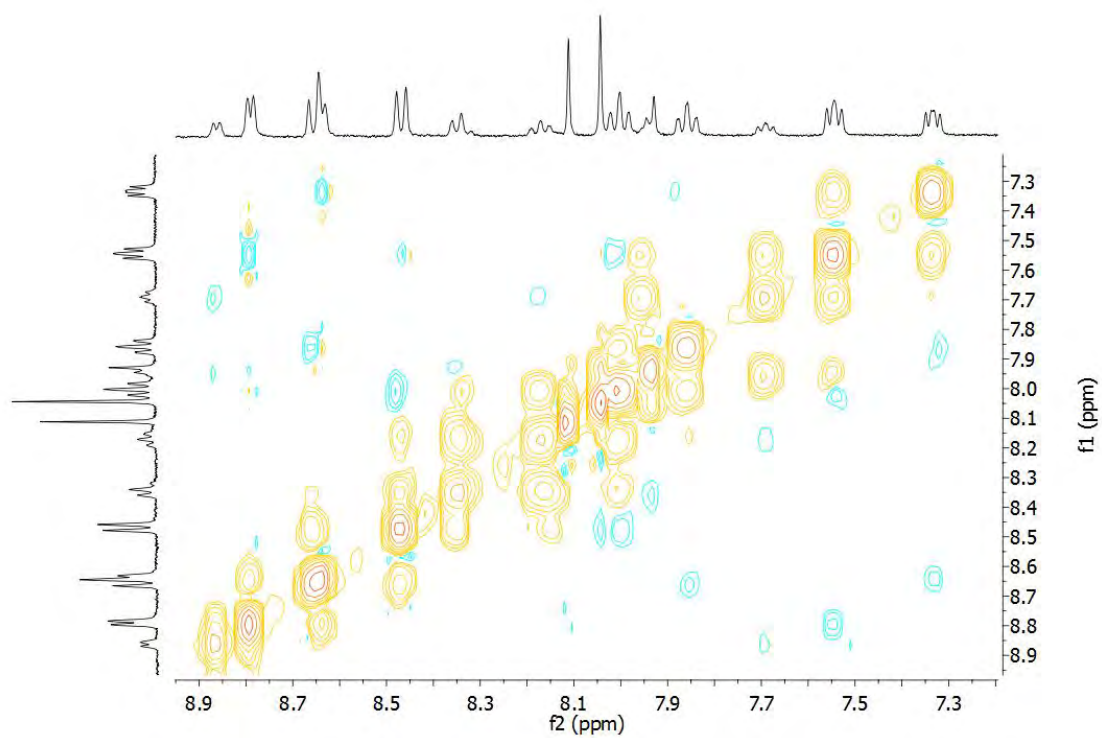
Espectro de RMN de ^1H en THF- d_8



Espectro de RMN COSY en THF-d₈



Espectro de RMN NOESY en THF-d₈



[Au(C₆F₅)(η¹-4'-Cl-terpy)] (17).

Rendimiento: 75%

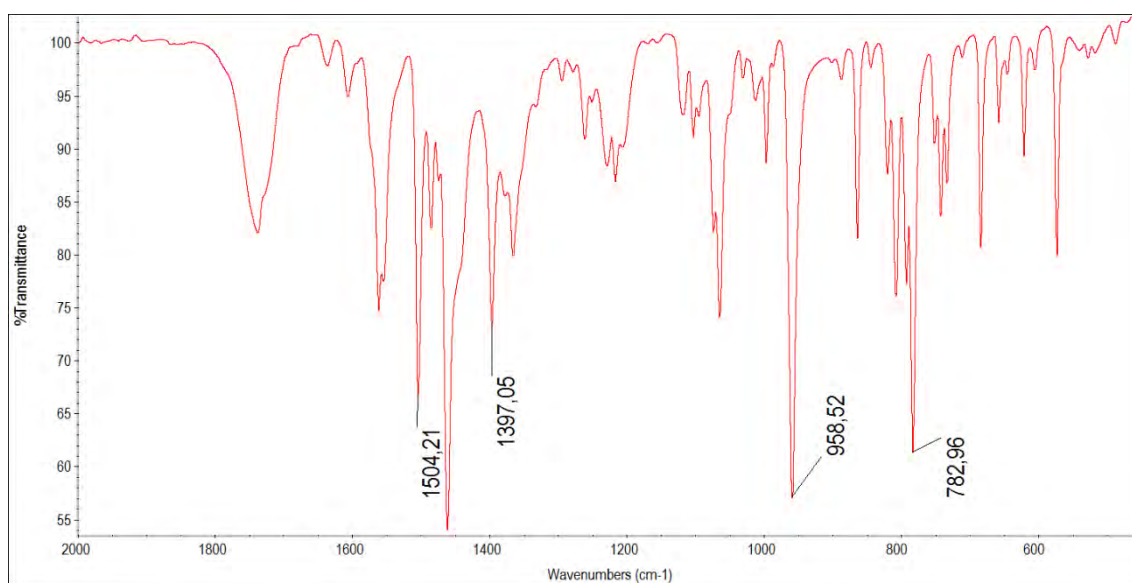
Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) *m/z* (%): 631.0 [Au(C₆F₅)(4'-Cl-terpy)] (5); 273.9 [4'-Cl-terpyLi]⁺ (100). MALDI-TOF(-) *m/z* (%): 530.8 [Au(C₆F₅)₂]⁻ (100).

Análisis elemental:

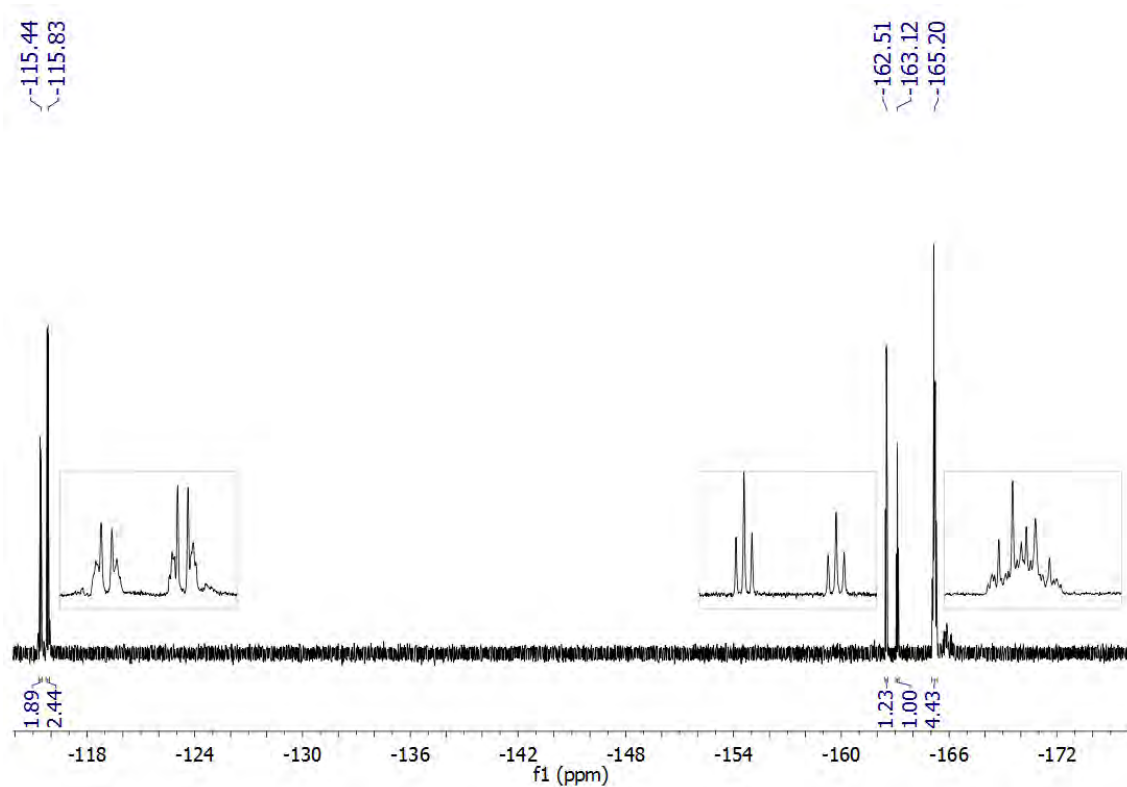
-Calculado para (C₂₁H₁₀Au₁Cl₁F₅N₃): %C = 39.93, %H = 1.60, %N = 6.65

-Obtenido: %C = 40.18, %H = 1.81, %N = 7.04

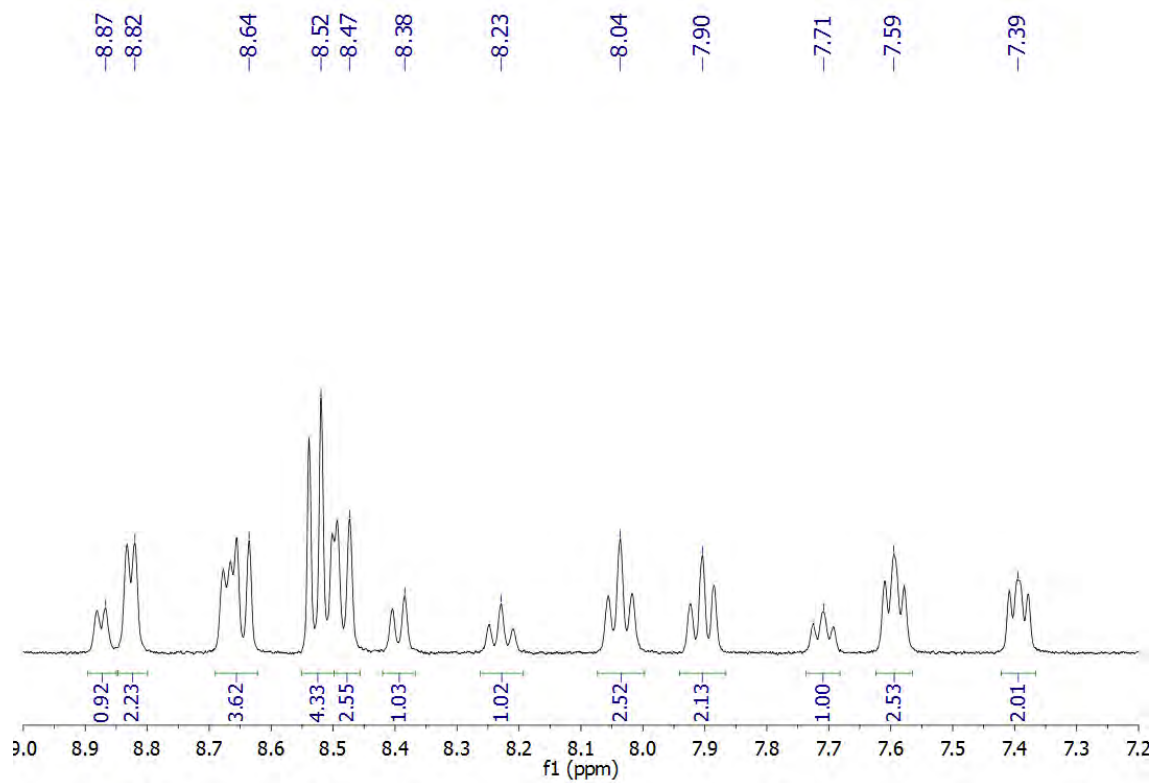
Espectro de IR en estado sólido



Espectro de RMN de ^{19}F en THF- d_8



Espectro de RMN de ^1H en THF- d_8



3.8. Síntesis de $[\text{AuR}(\eta^3\text{-4'-X-terpy})](\text{PF}_6)_2$ ($\text{X} = \text{H}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**18**), **3,5-C₆Cl₂F₃** (**19**), **C₆Cl₅** (**20**) y $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$; $\text{X} = \text{OCH}_3$ (**21**), **Cl** (**22**)).

En primer lugar, se sintetiza *in situ* el agente oxidante $[\text{N}(4\text{-Br}(\text{C}_6\text{H}_4))_3]\text{PF}_6$, para ello, se hace reaccionar el compuesto $(\text{NO})(\text{PF}_6)$ (58mg, 0.335 mmoles) con la amina terciaria $[\text{N}(4\text{-Br}(\text{C}_6\text{H}_4))_3]$ (161 mg, 0.335 mmol) en acetonitrilo anhidro y bajo atmósfera de argon. La disolución se torna al instante de color azul oscura, pasados unos minutos, se pasa una corriente de argon eliminando el NO formado. A continuación, se añade el correspondiente compuesto de oro(I) $[\text{AuR}(\eta^1\text{-4'-X-terpy})]$ ($\text{X} = \text{H}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**13**) (100 mg, 0.167 mmoles), **3,5-C₆Cl₂F₃** (**14**) (106 mg, 0.167 mmoles), **C₆Cl₅** (**15**) (114 mg, 0.167 mmoles) y $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$; $\text{X} = \text{OCH}_3$ (**16**) (105 mg, 0.167 mmoles), **Cl** (**17**) (106 mg, 0.167 mmoles)) al cabo de una hora se concentran las disoluciones mediante vacío a pequeño volumen, excepto en el caso de la reacción del compuesto **20**, que al ser más insoluble que los demás se deja reaccionando durante 15 horas. Finalmente, la adición de éter diétilico conduce a la precipitación de sólidos de tonalidad blanco sucio. Los complejos **18-22** se obtendrán como cristales de color amarillo mediante recristalización por lenta difusión de vapores de éter dietílico sobre la disolución en acetonitrilo de los sólidos obtenidos en las respectivas reacciones.

$[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\eta^3\text{-terpy})](\text{PF}_6)_2$ (**18**).

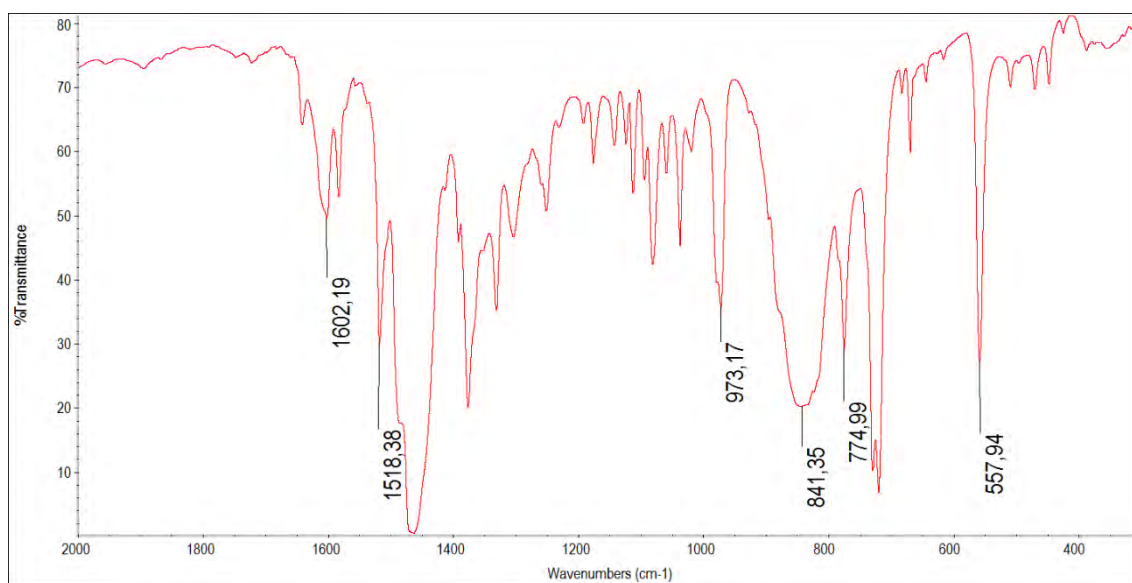
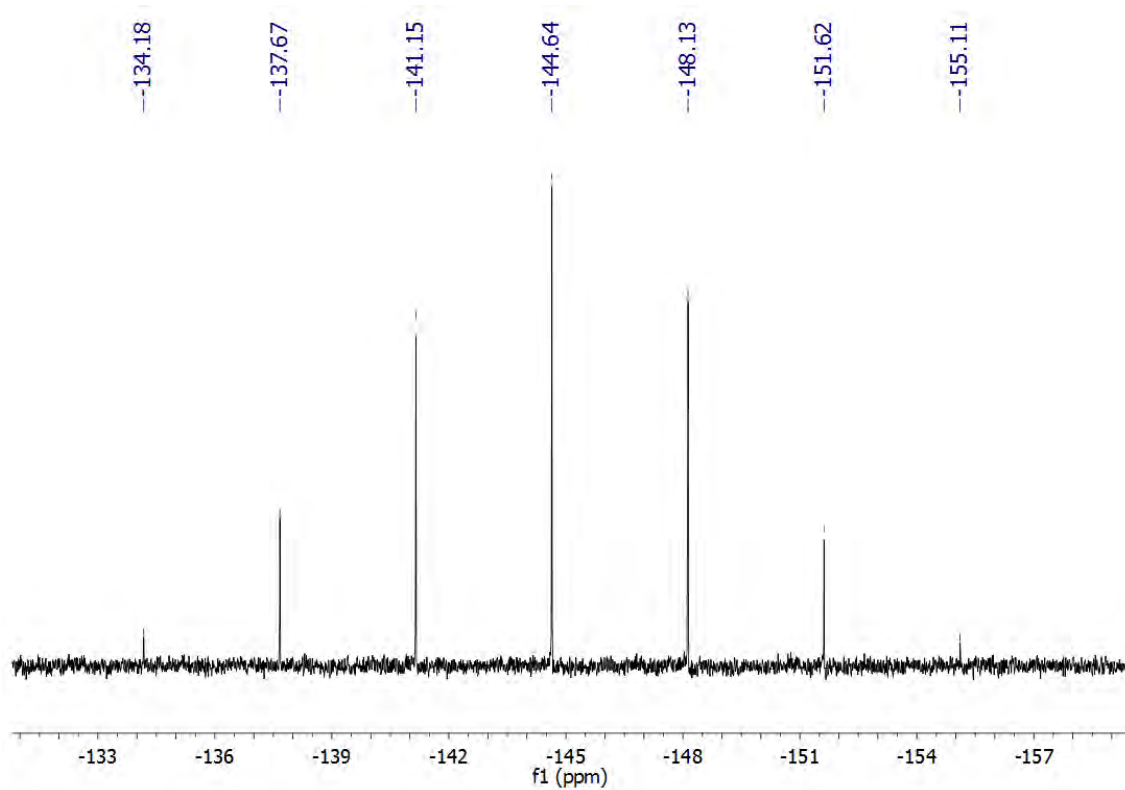
Rendimiento: 30%

Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) m/z (%): 596.9 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{terpy})]^+$ (100); 741.8 $\{[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{terpy})](\text{PF}_6)\}^+$ (**18**).

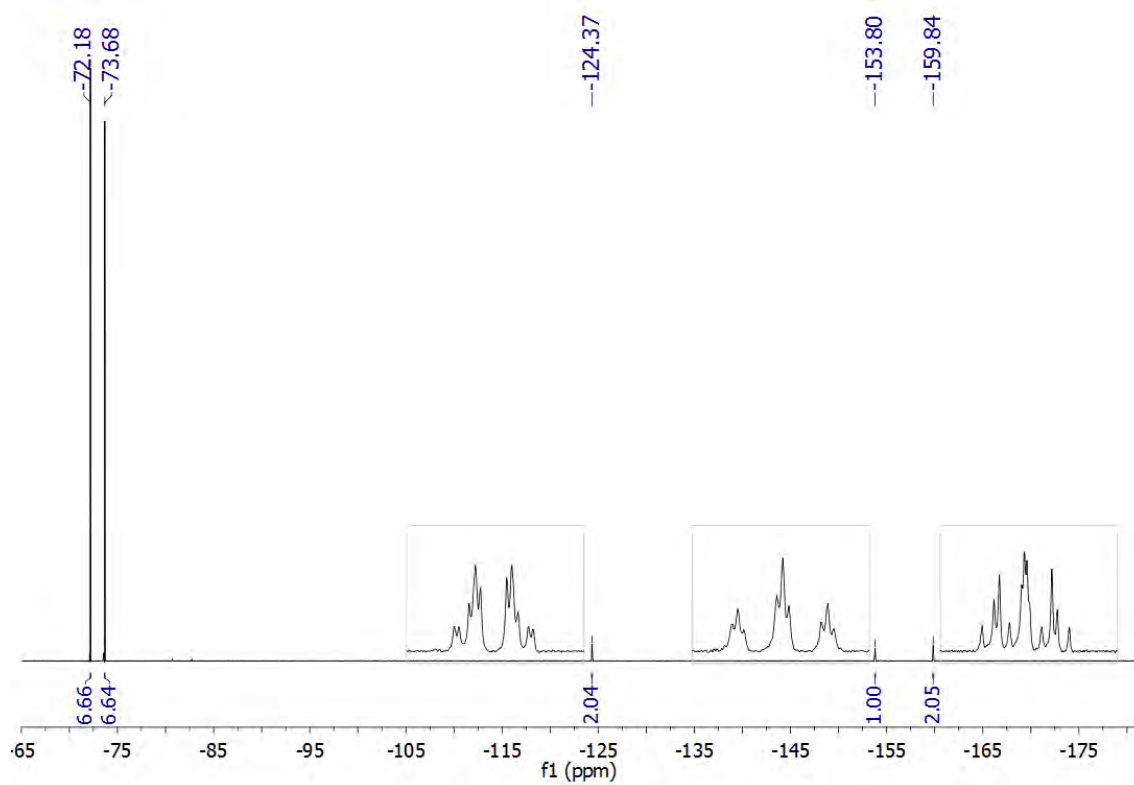
Análisis elemental:

-Calculado para $(\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{Au}_1\text{F}_{17}\text{N}_3\text{P}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN})$: %C = 29.76, %H = 1.52, %N = 6.04

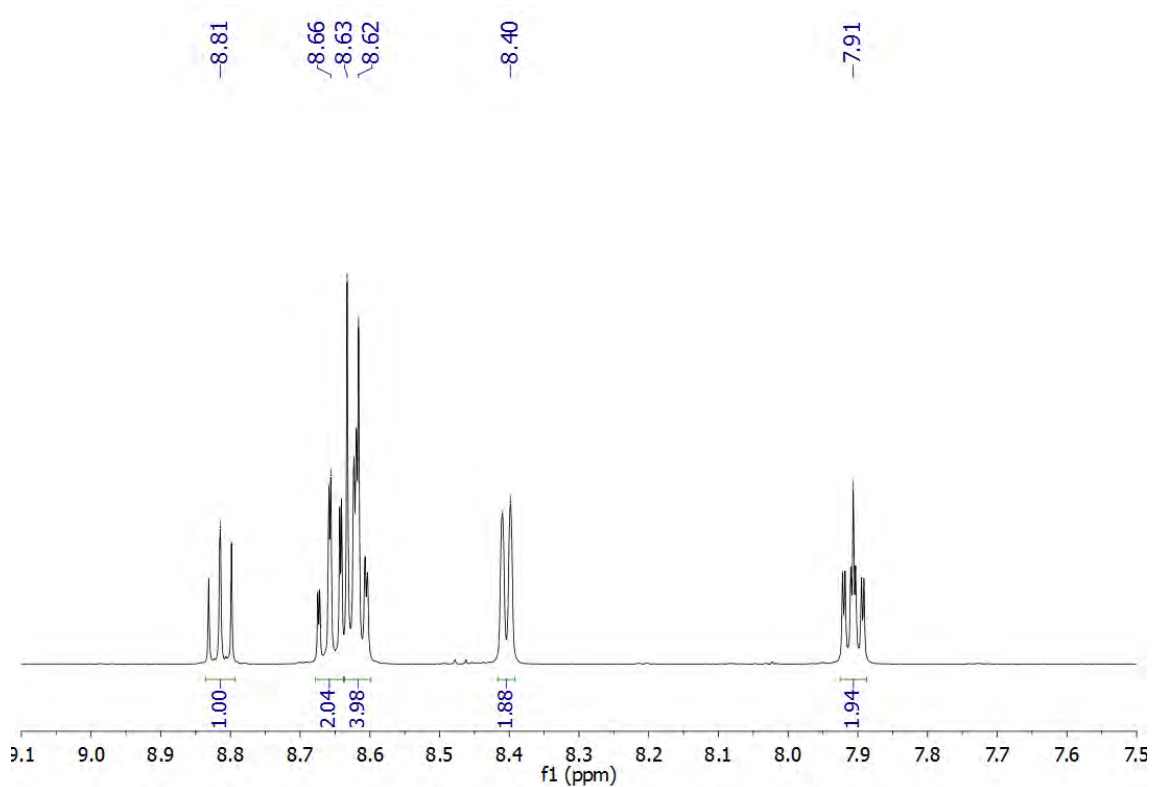
-Obtenido: %C = 29.42, %H = 1.48, %N = 6.10

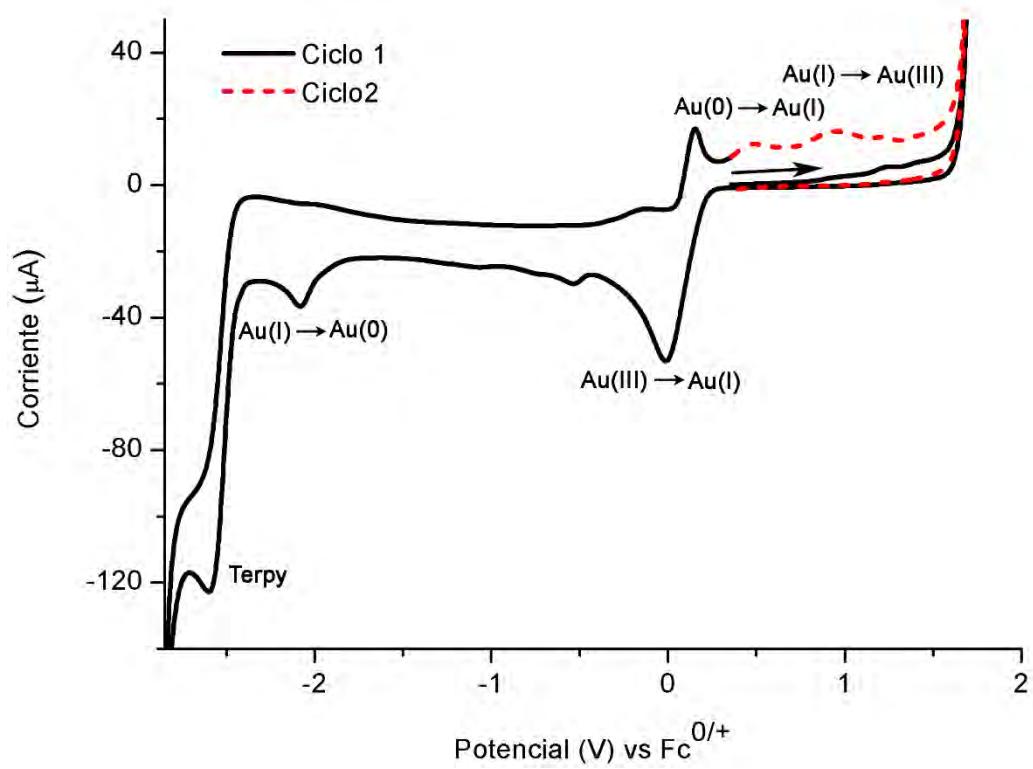
Espectro de IR en NujolEspectro de RMN de ³¹P{¹H} en CD₃CN

Espectro de RMN de ^{19}F en CD_3CN



Espectro de RMN de ^1H en CD_3CN



Voltamperograma en CH₃CN

[Au(3,5-C₆Cl₂F₃)(η^3 -terpy)](PF₆)₂ (19).

Rendimiento: 28%

Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) *m/z* (%): 629.0

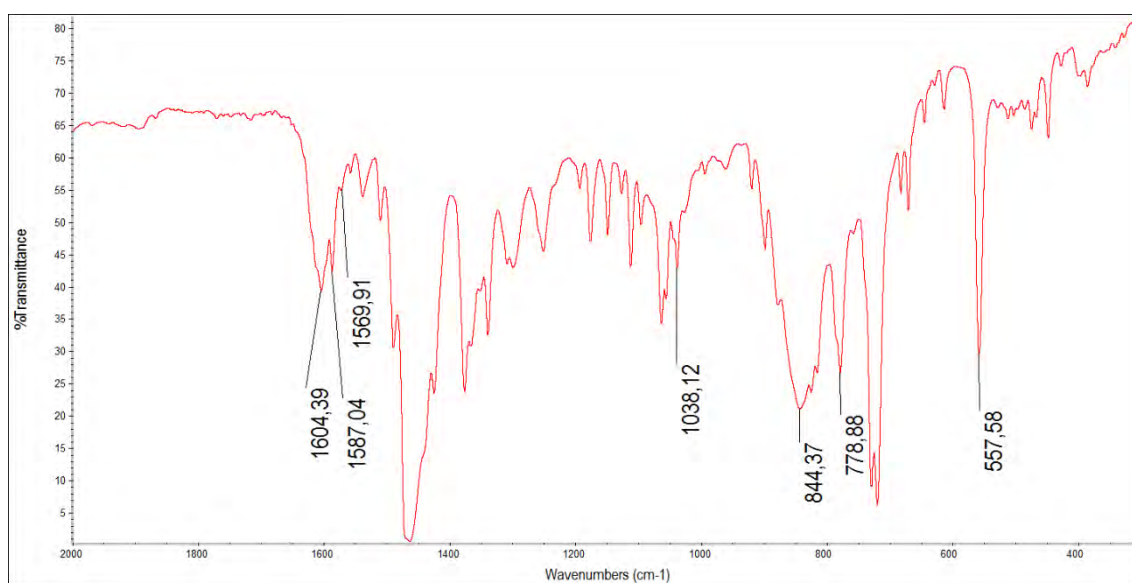
[Au(3,5-C₆Cl₂F₃)(terpy)]⁺ (100); 774.0 {[Au(3,5-C₆Cl₂F₃)(terpy)](PF₆)⁺ (25).

Análisis elemental:

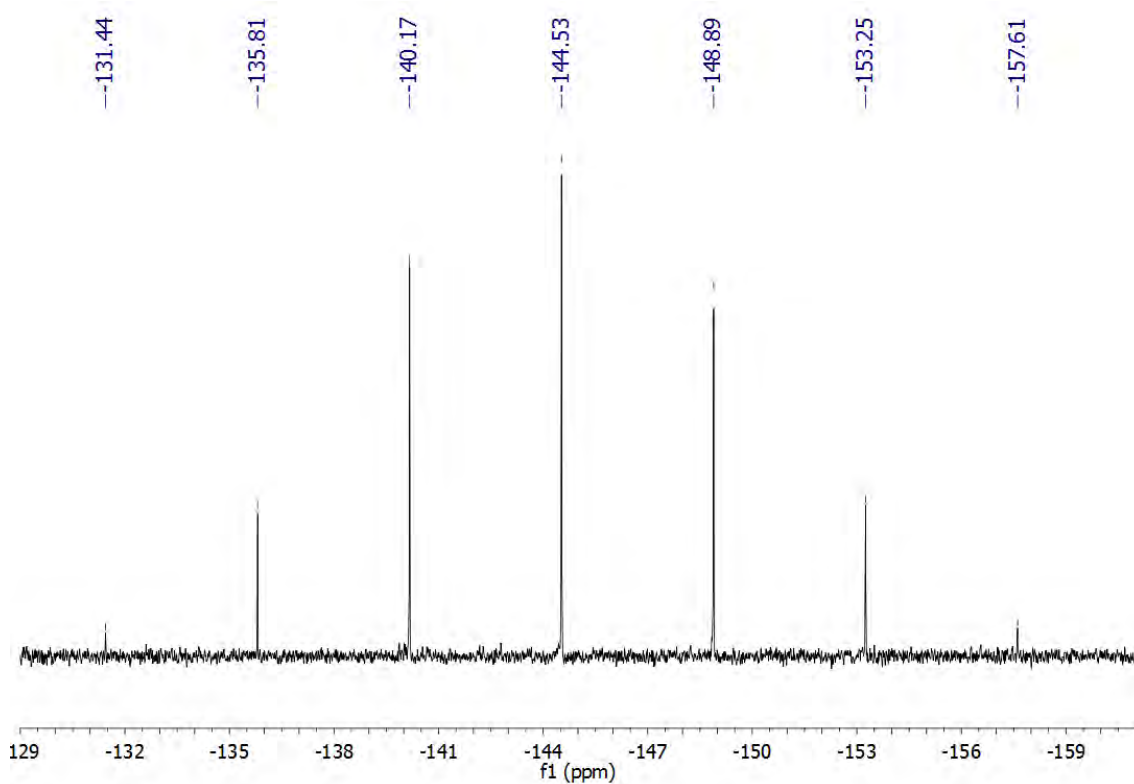
-Calculado para (C₂₁H₁₁Au₁Cl₂F₁₅N₃P₂·0.5CH₃CN): %C = 28.10, %H = 1.34, %N = 5.21

-Obtenido: %C = 27.82, %H = 1.35, %N = 4.92

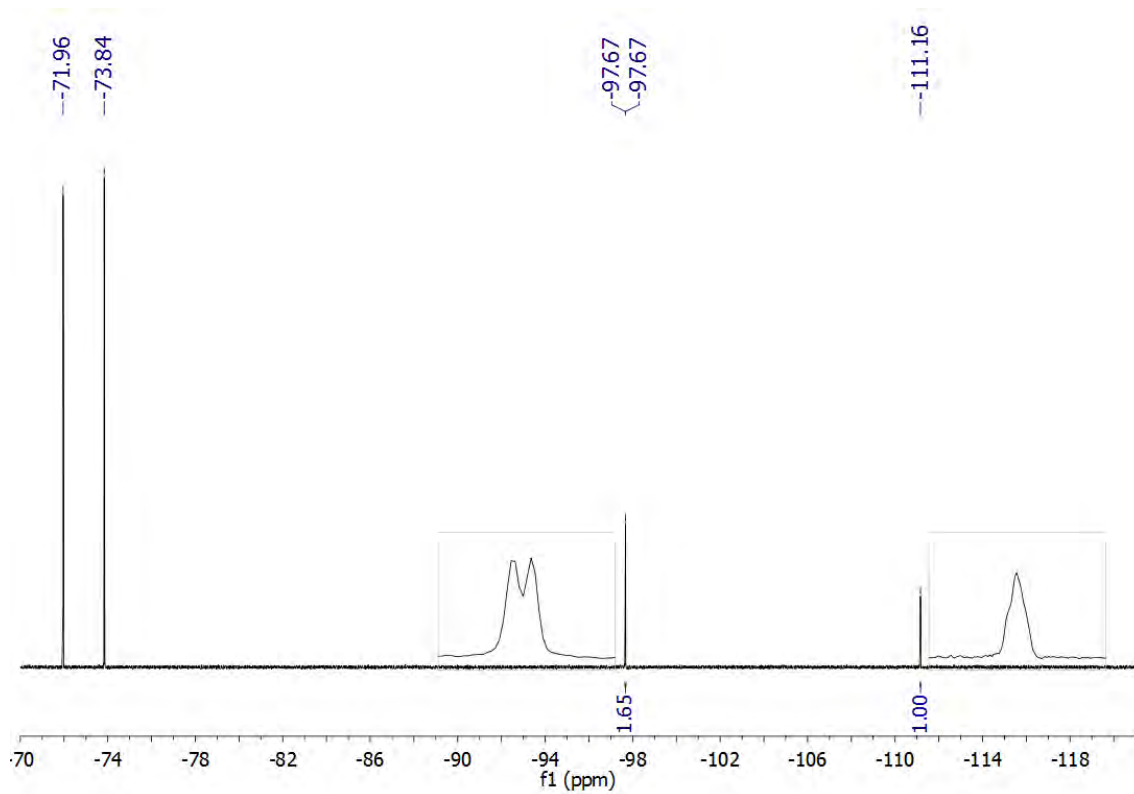
Espectro de IR en Nujol



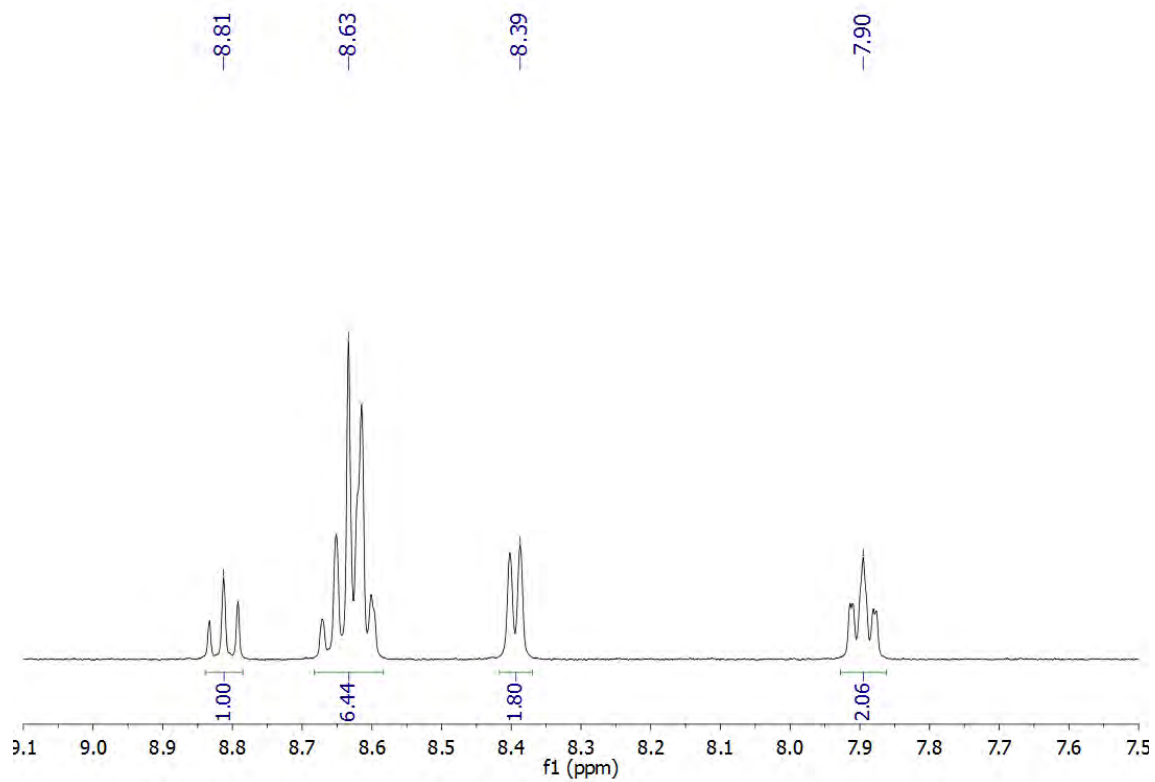
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CD_3CN



Espectro de RMN de ^{19}F en CD_3CN



Espectro de RMN de ^1H en CD_3CN



[Au(C₆Cl₅)(η³-terpy)](PF₆)₂ (20).

Rendimiento: 15%

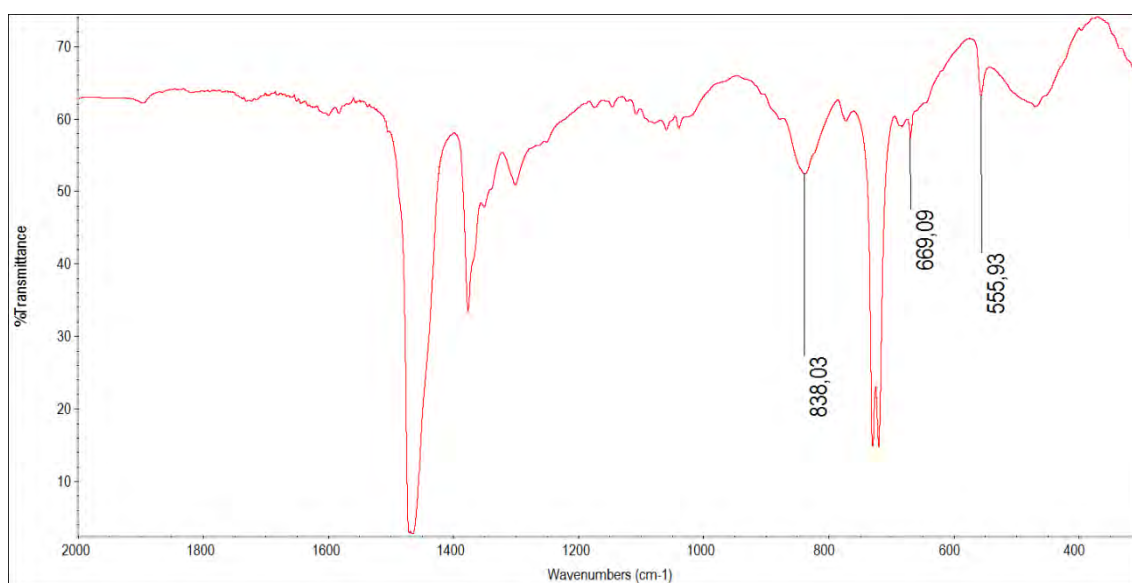
Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) *m/z* (%): 678.7 [Au(C₆Cl₅)(terpy)]⁺ (100); 823.7 {[Au(C₆Cl₅)(terpy)](PF₆)⁺ (33).

Análisis elemental:

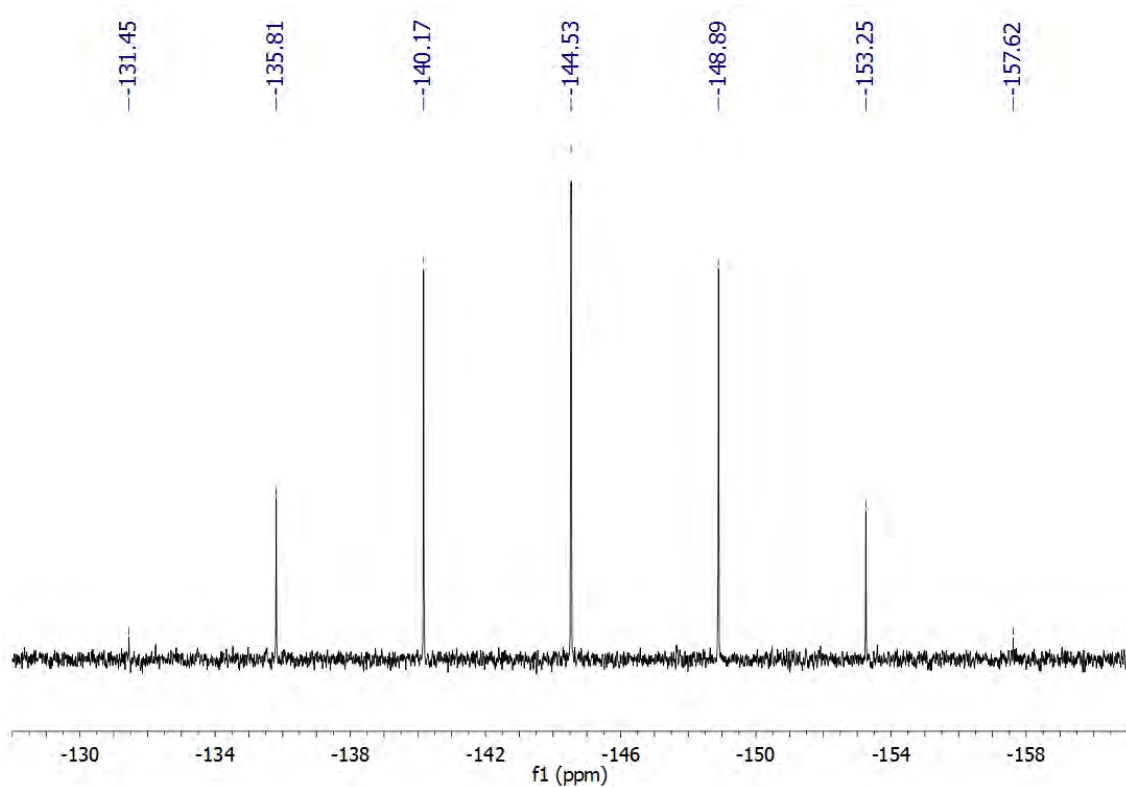
-Calculado para (C₂₁H₁₁AuCl₅F₁₂N₃P₂·0.5CH₃CN): %C = 26.69, %H = 1.27, %N = 4.95

-Obtenido: %C = 26.53, %H = 1.57, %N = 5.24

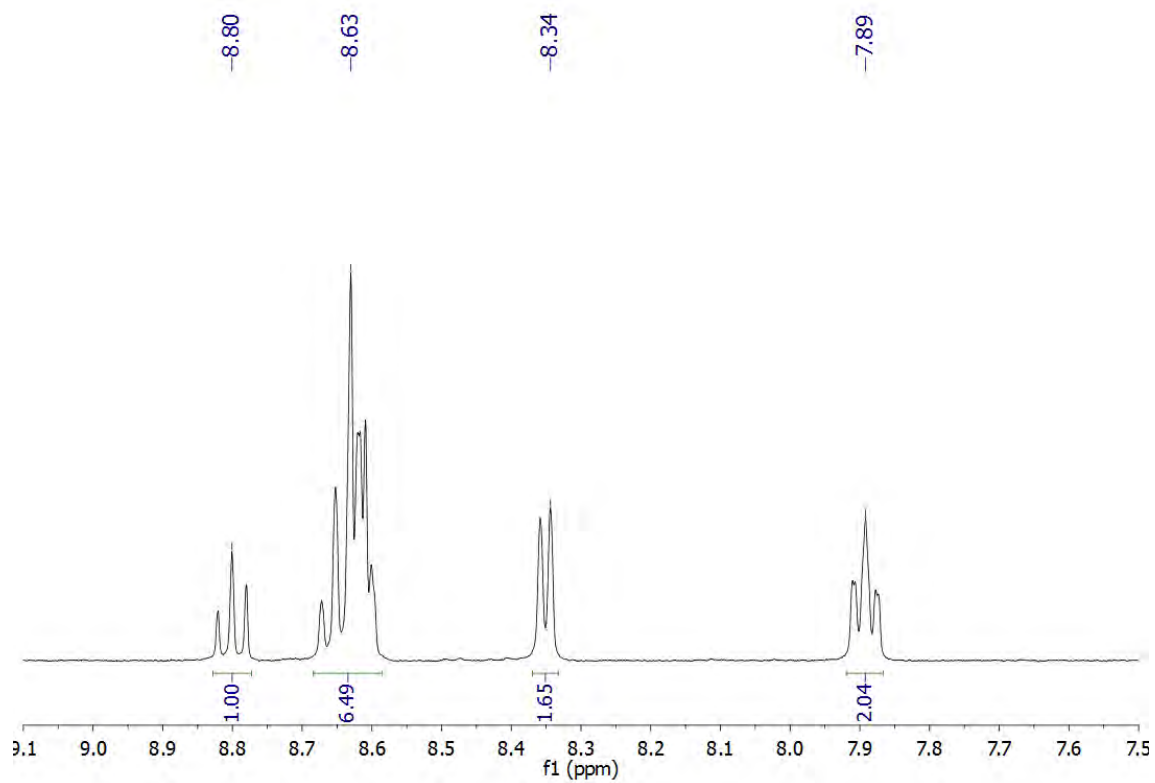
Espectro de IR en Nujol



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CD_3CN



Espectro de RMN de ^1H en CD_3CN



[Au(C₆F₅)(η³-4'-OCH₃-terpy)](PF₆)₂ (21).

Rendimiento: 26%

Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) *m/z* (%): 627.1

[Au(C₆F₅)(4'-OCH₃-terpy)]⁺ (100); 772.1 {[Au(C₆F₅)(4'-OCH₃-terpy)](PF₆)⁺

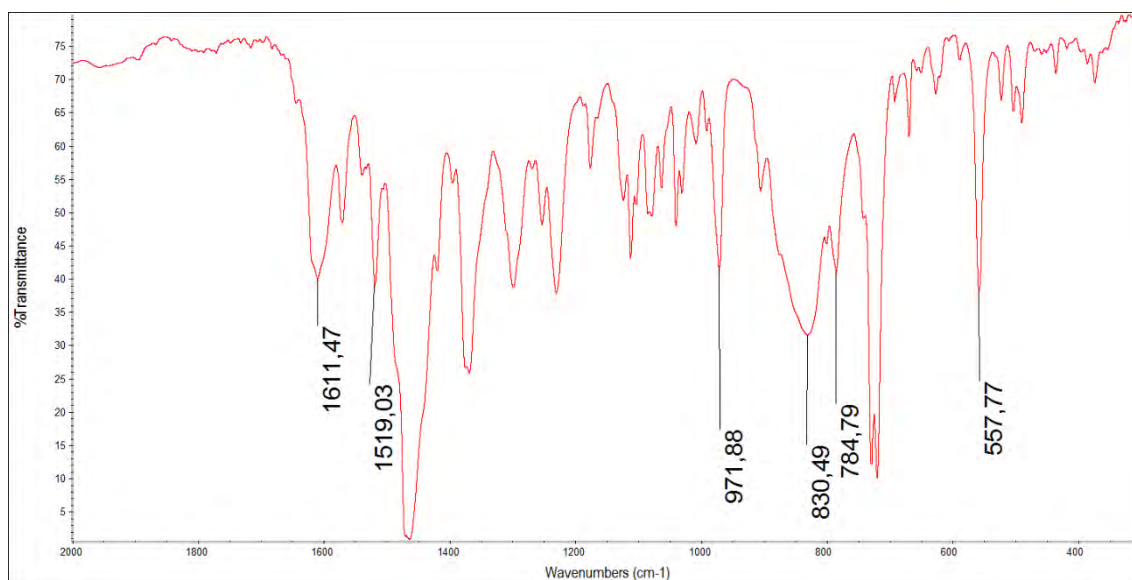
(26).

Análisis elemental:

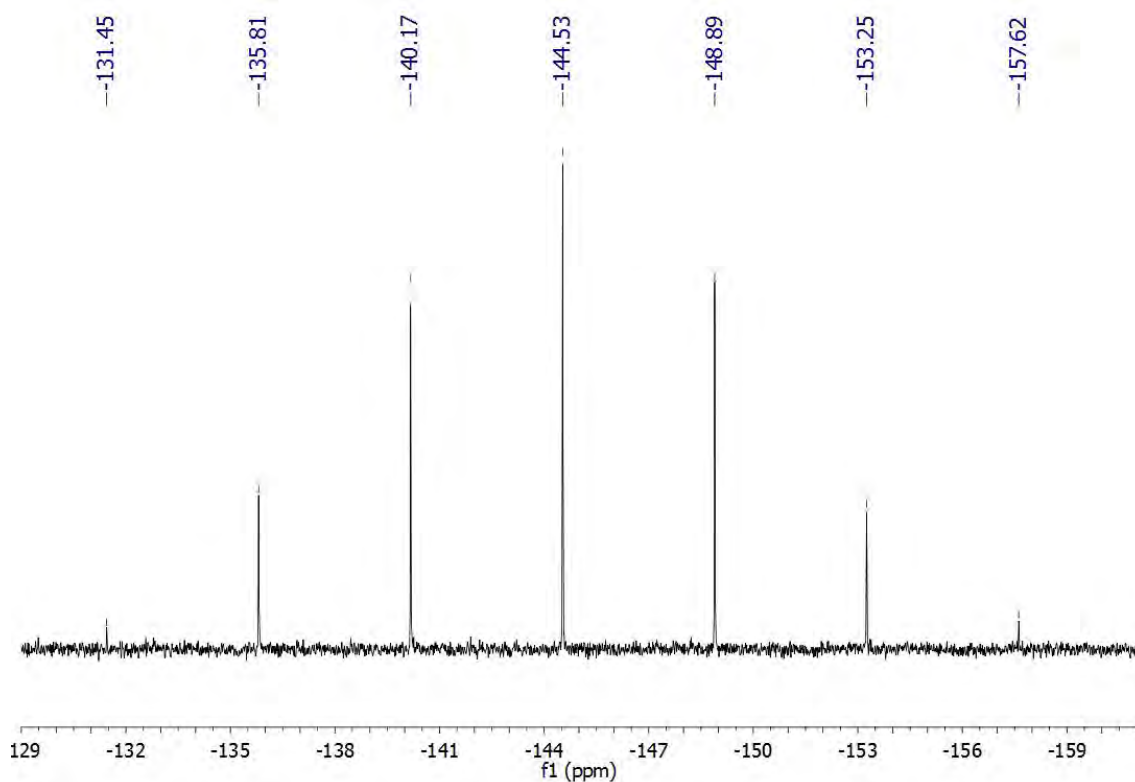
-Calculado para (C₂₂H₁₃Au₁F₁₇N₃O₁P₂·0.5CH₃CN): %C = 29.46, %H = 1.56, %N = 5.23

-Obtenido: %C = 29.13, %H = 1.60, %N = 4.98

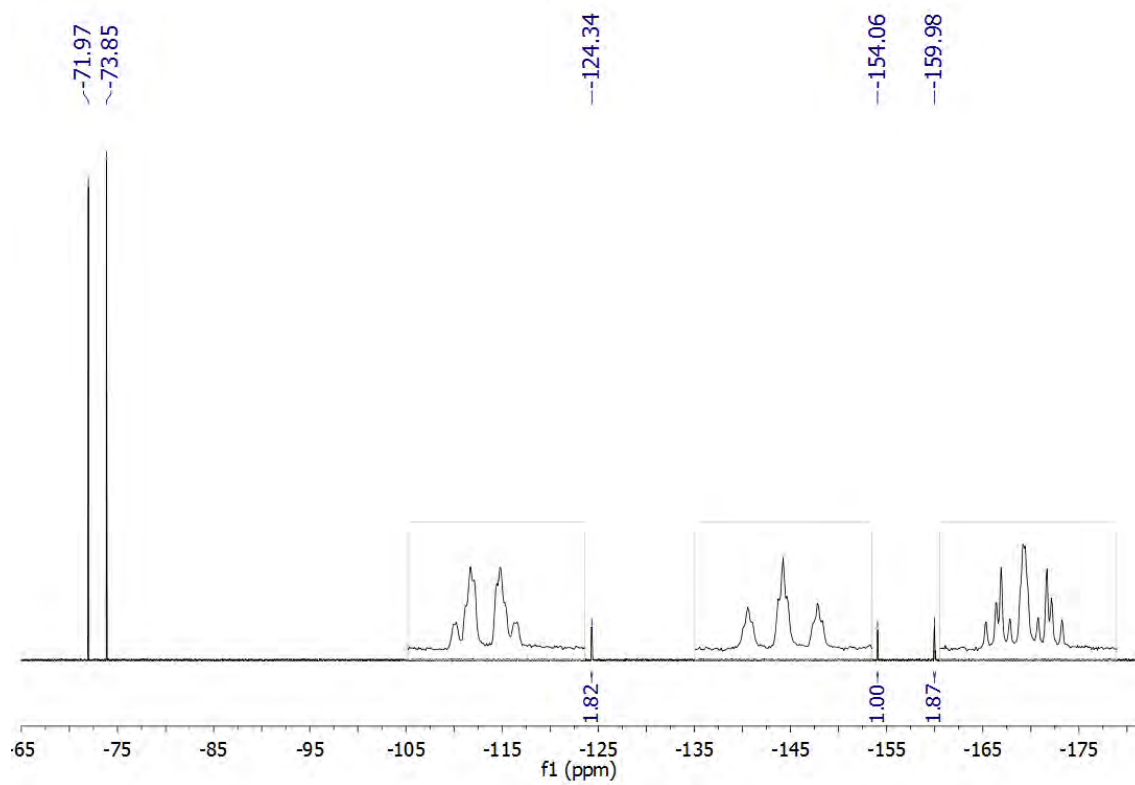
Espectro de IR en Nujol



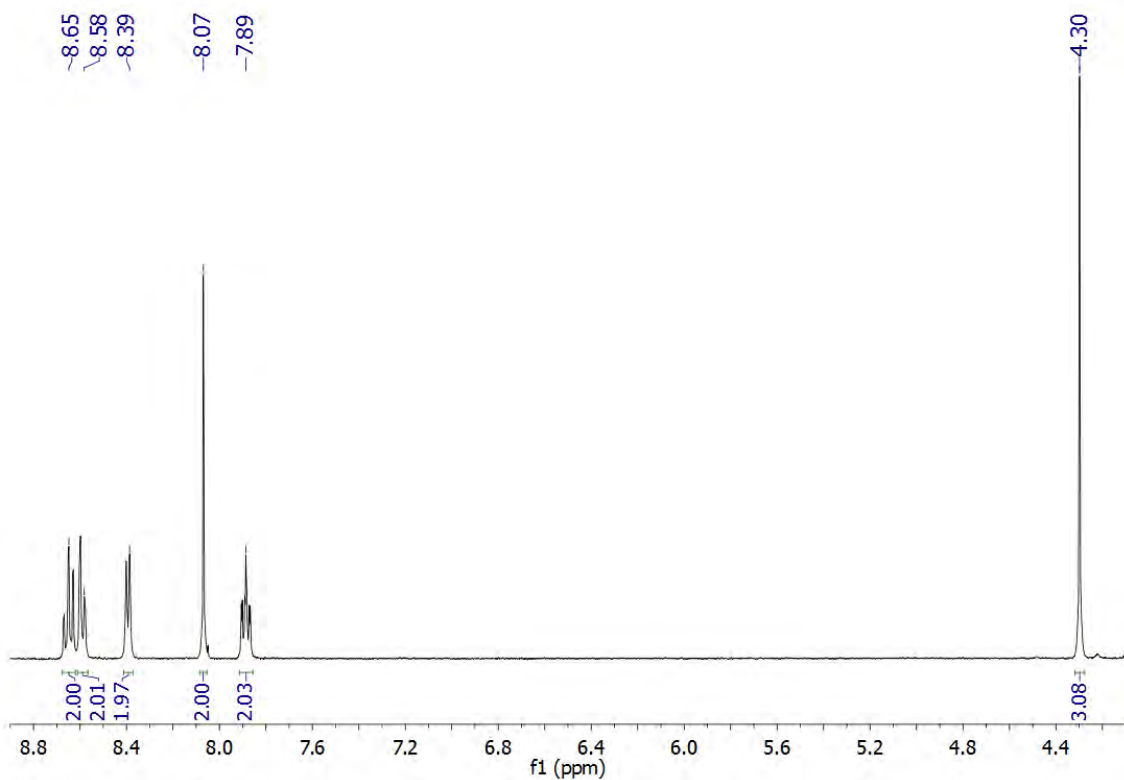
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CD_3CN



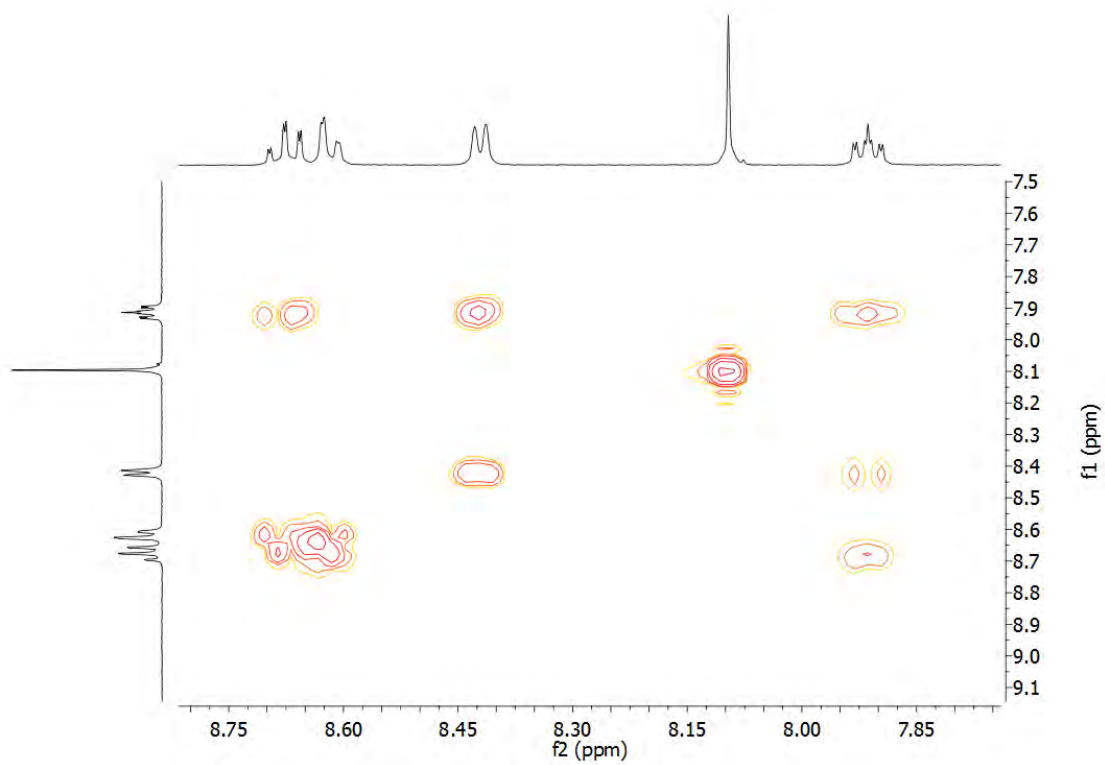
Espectro de RMN de ^{19}F en CD_3CN



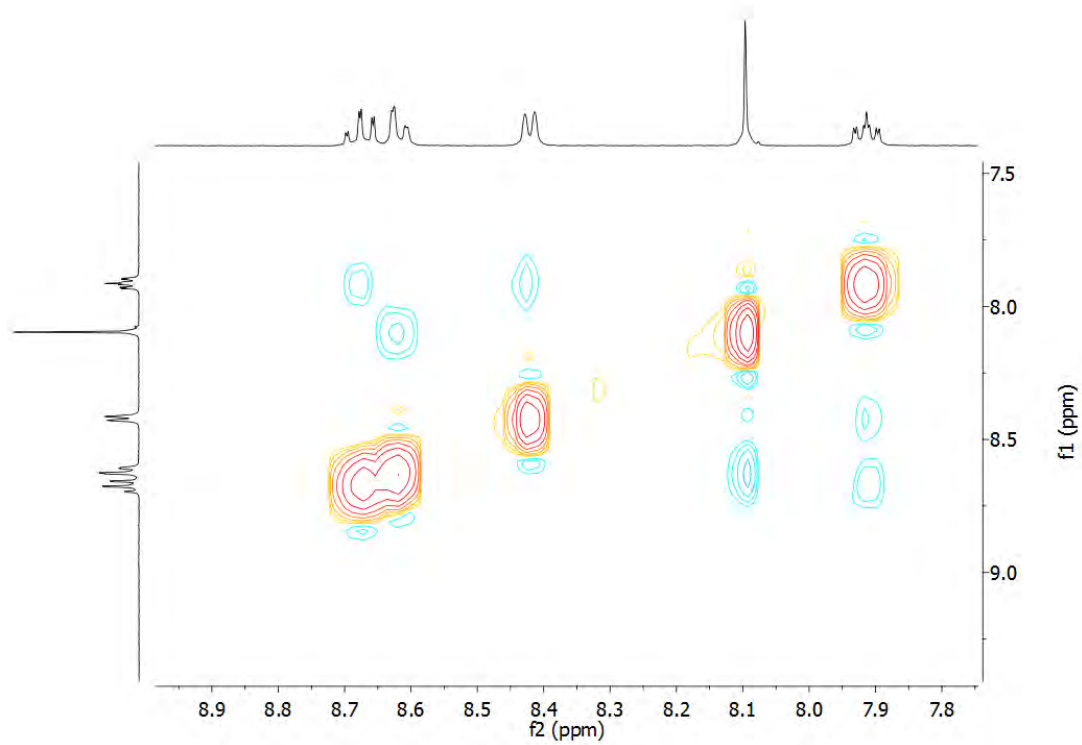
Espectro de RMN de ^1H en CD_3CN



Espectro de RMN COSY en CD_3CN



Espectro de RMN NOESY en CD₃CN



[Au(C₆F₅)(η^3 -4'-Cl-terpy)](PF₆)₂ (22).

Rendimiento: 25%

Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) *m/z* (%): 631.0

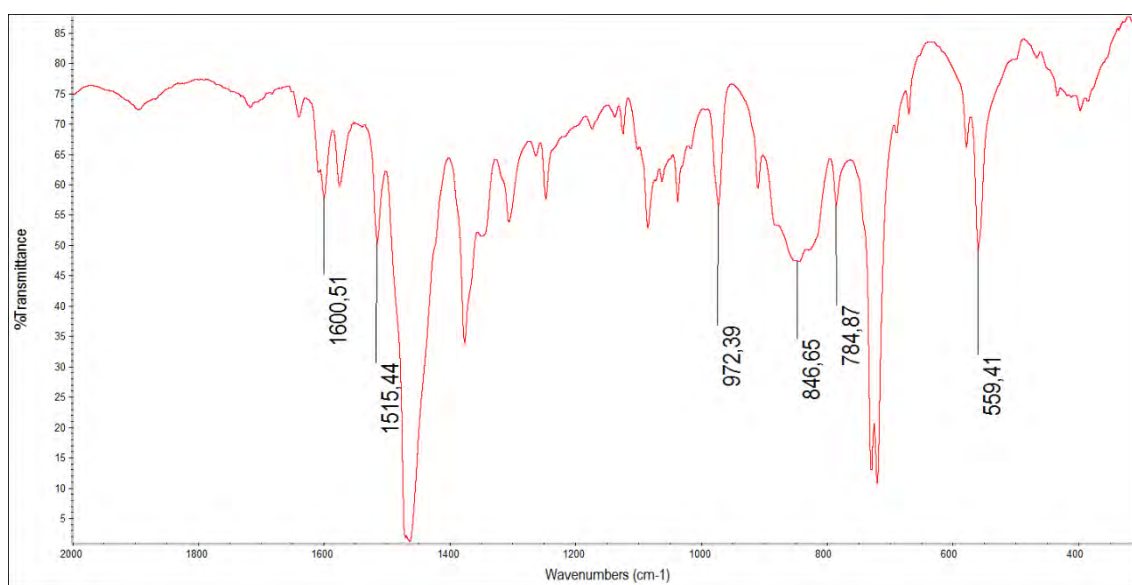
[Au(C₆F₅)(4'-Cl-terpy)]⁺ (100); 775.9 {[Au(C₆F₅)(4'-Cl-terpy)](PF₆)⁺ (23).

Análisis elemental:

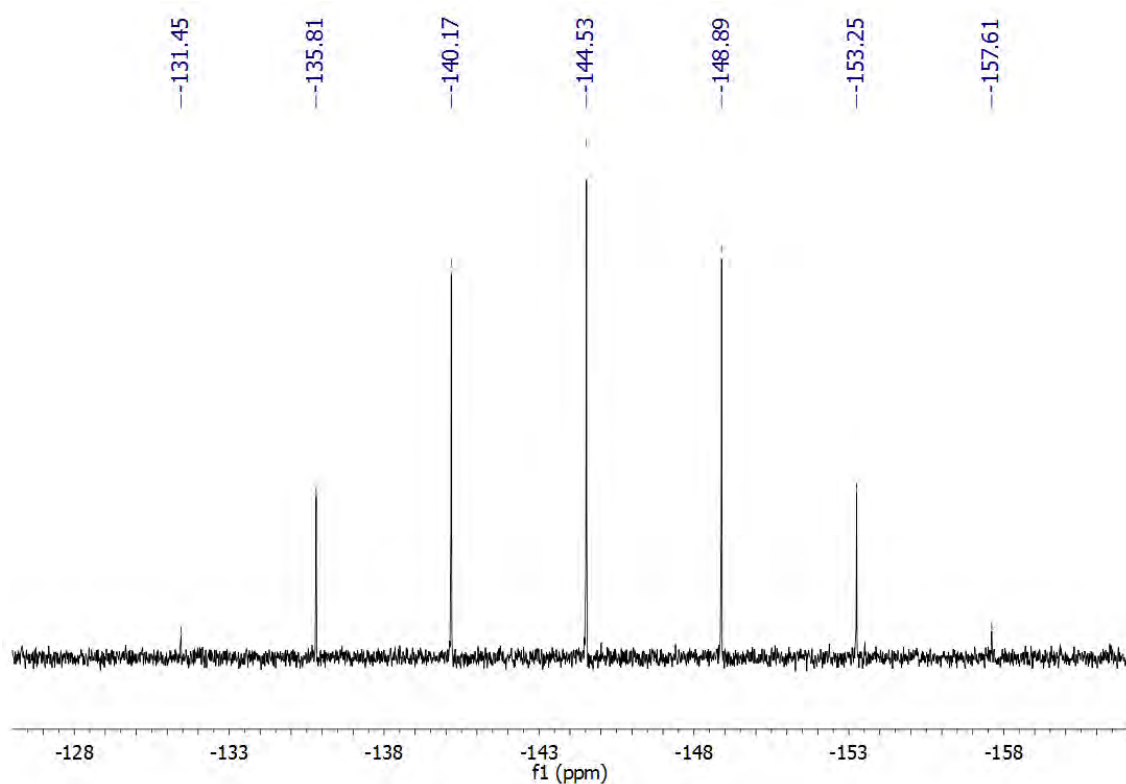
-Calculado para (C₂₁H₁₀Au₁Cl₁F₁₇N₃P₂·0.5CH₃CN): %C = 28.04, %H = 1.23, %N = 5.20 = 5.20

-Obtenido: %C = 27.91, %H = 1.31, %N = 5.07

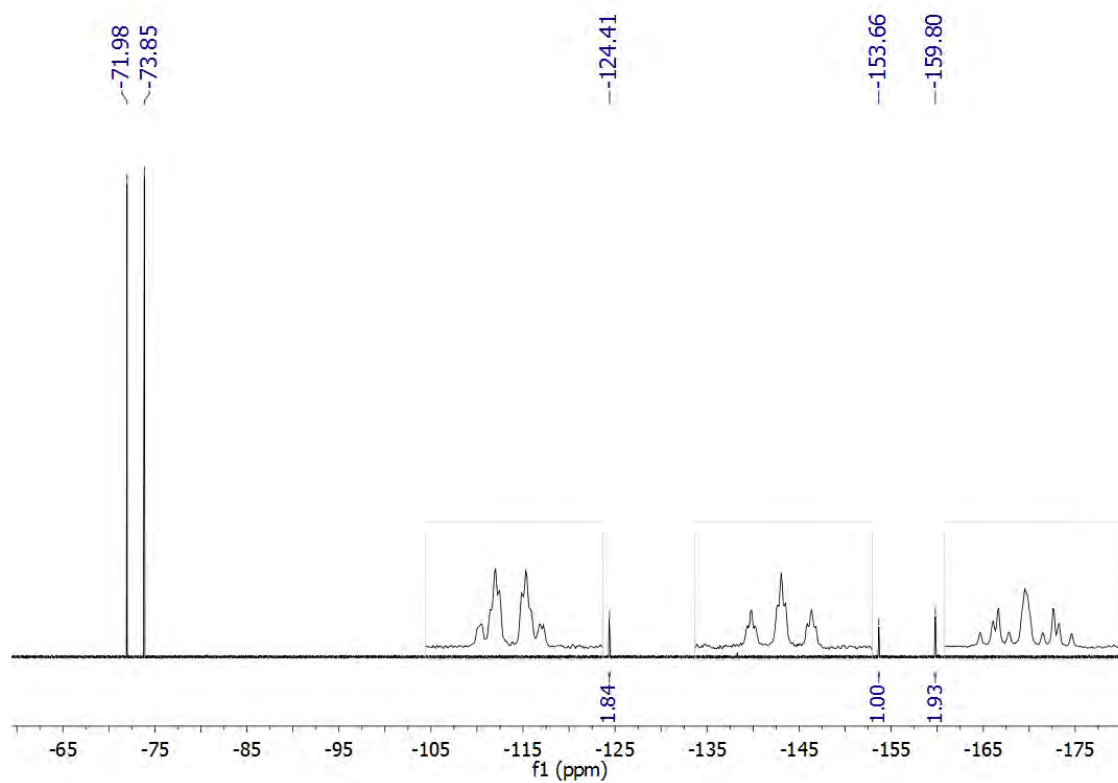
Espectro de IR en Nujol



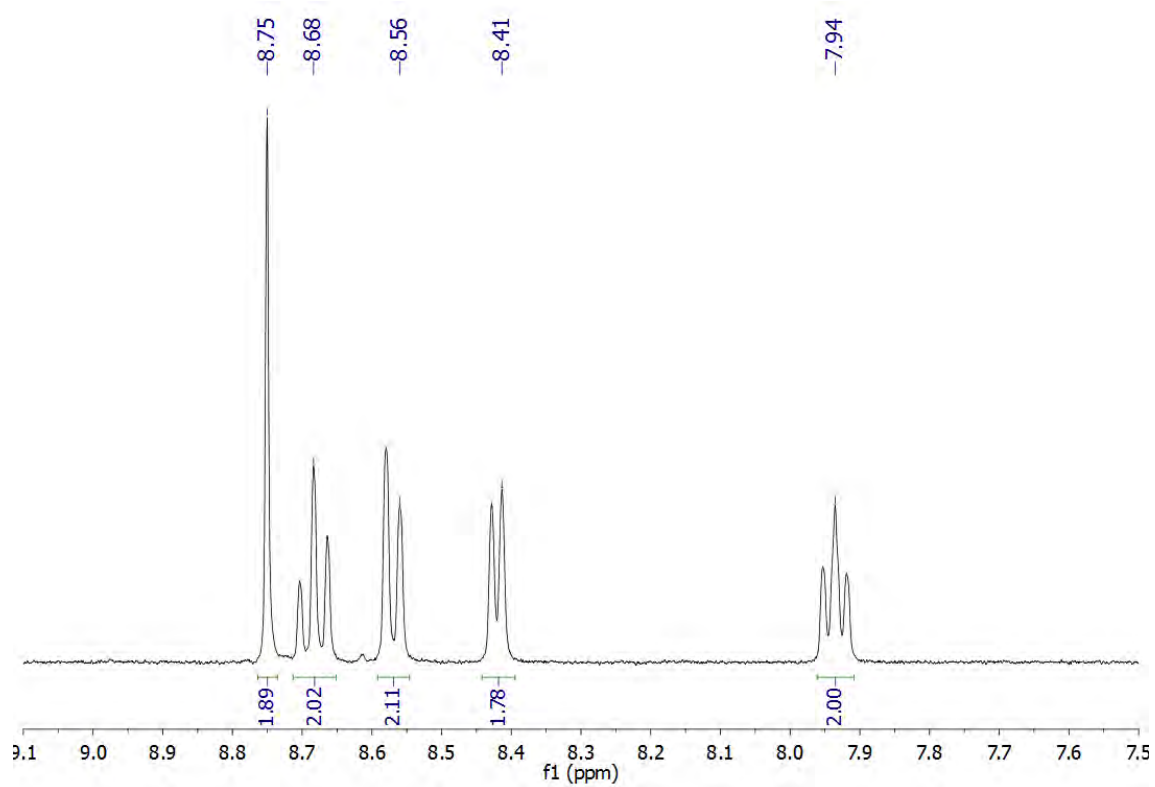
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CD_3CN



Espectro de RMN de ^{19}F en CD_3CN



Espectro de RMN de ^1H en CD_3CN



3.9. Síntesis de [AuR(DMAP)] (R = C₆F₅ (23), 3,5-C₆Cl₂F₃ (24), C₆Cl₅ (25)).

Sobre una disolución de 0.442 mmoles de [AuR(tht)] (R = C₆F₅, 200 mg; 3,5-C₆Cl₂F₃, 214 mg; C₆Cl₅, 236 mg) en diclorometano se añade DMAP (54 mg, 0.442 mmol). Tras 30 minutos agitando, se concentran las disoluciones mediante vacío a pequeño volumen y la adición de *n*-hexano conduce a la precipitación de los complejos **23-25**, respectivamente, como sólidos de color blanco.

[Au(C₆F₅)(DMAP)] (23).

Rendimiento: 78%

Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) *m/z* (%): 440.9 [Au(DMAP)₂]⁺ (85).

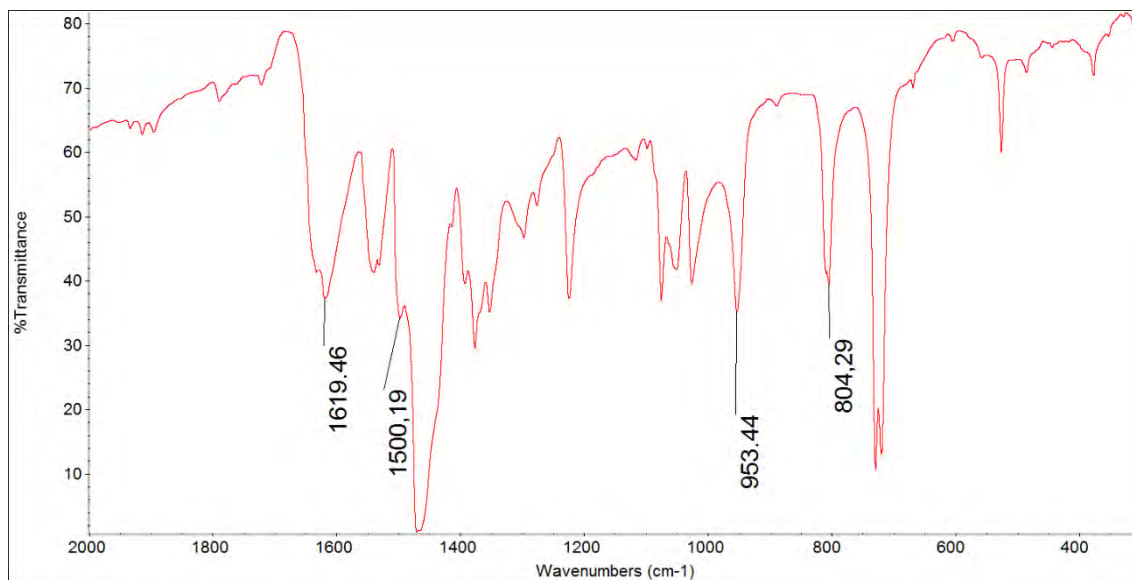
MALDI-TOF(-) *m/z* (%): 399.1 [Au(C₆F₅)Cl]⁻ (6); 531.3 [Au(C₆F₅)₂]⁻ (100).

Análisis elemental:

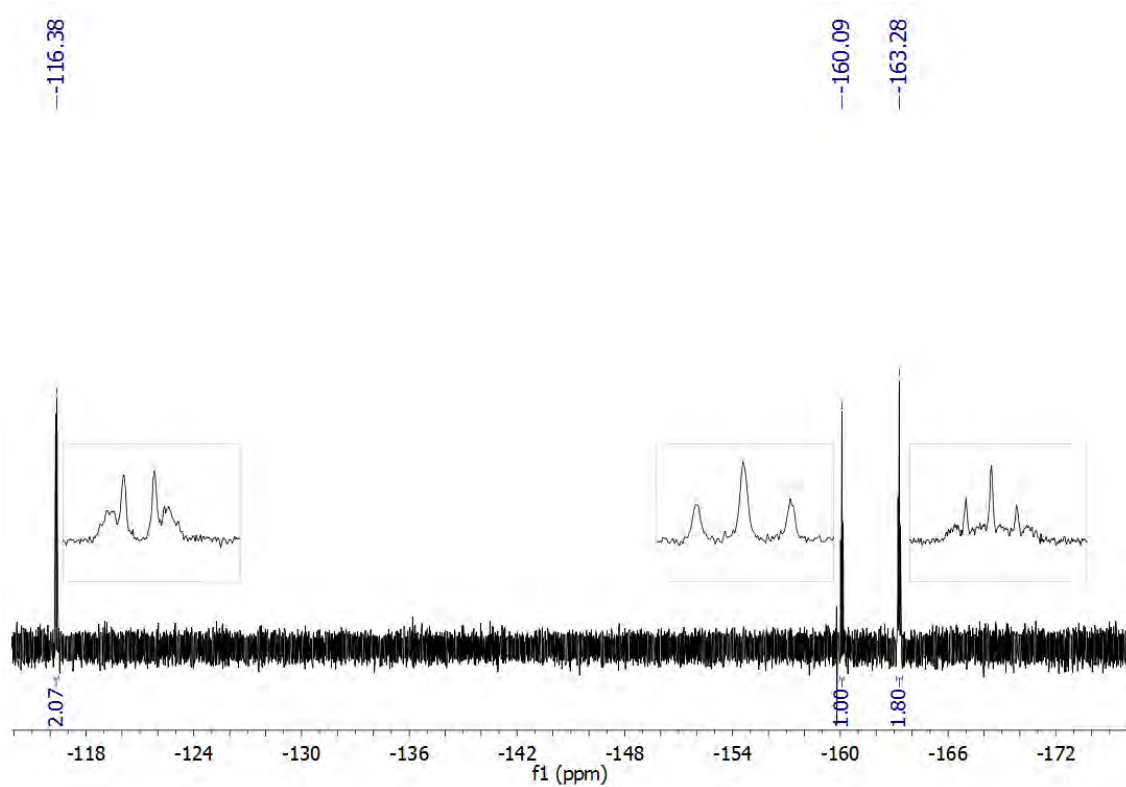
-Calculado para (C₁₃H₁₀Au₁F₅N₂): %C = 32.11, %H = 2.67, %N = 5.76

-Obtenido: %C = 32.10, %H = 2.06, %N = 6.11

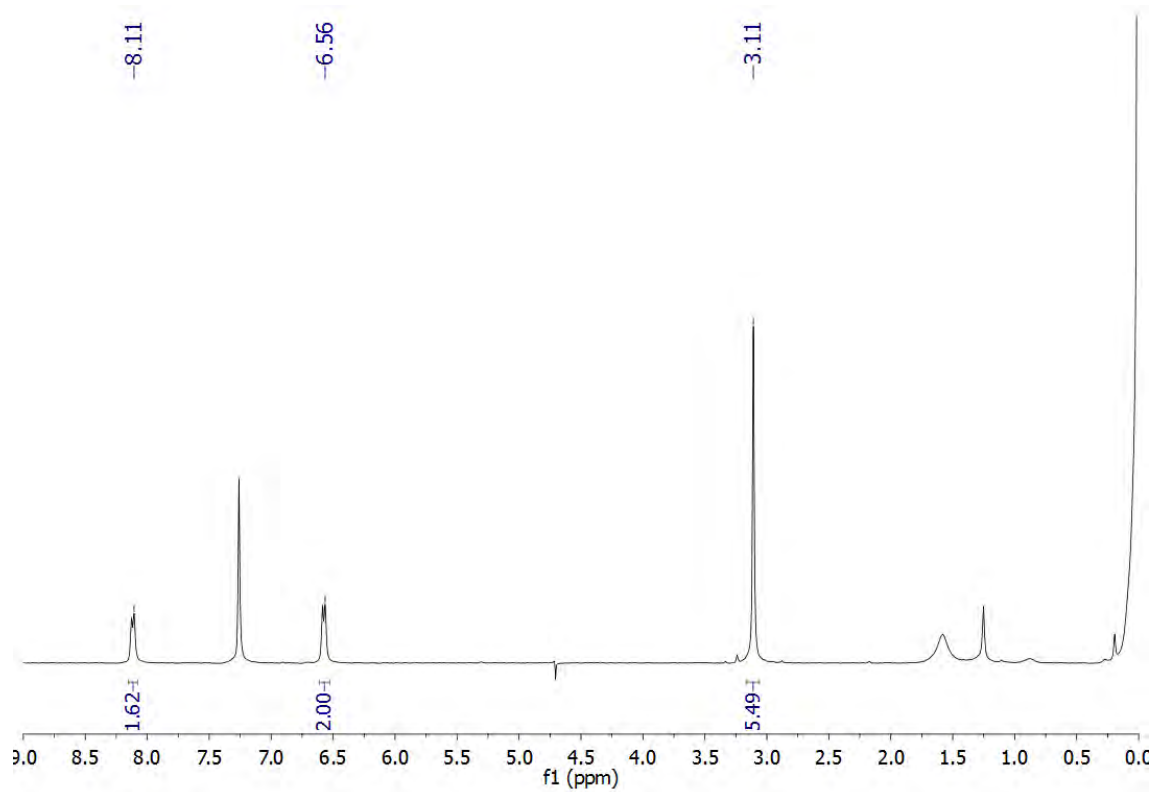
Espectro de IR en Nujol



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3



[Au(3,5-C₆Cl₂F₃)(DMAP)] (24).

Rendimiento: 87%

Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) m/z : 440.8 [Au(DMAP)₂]⁺ (100).

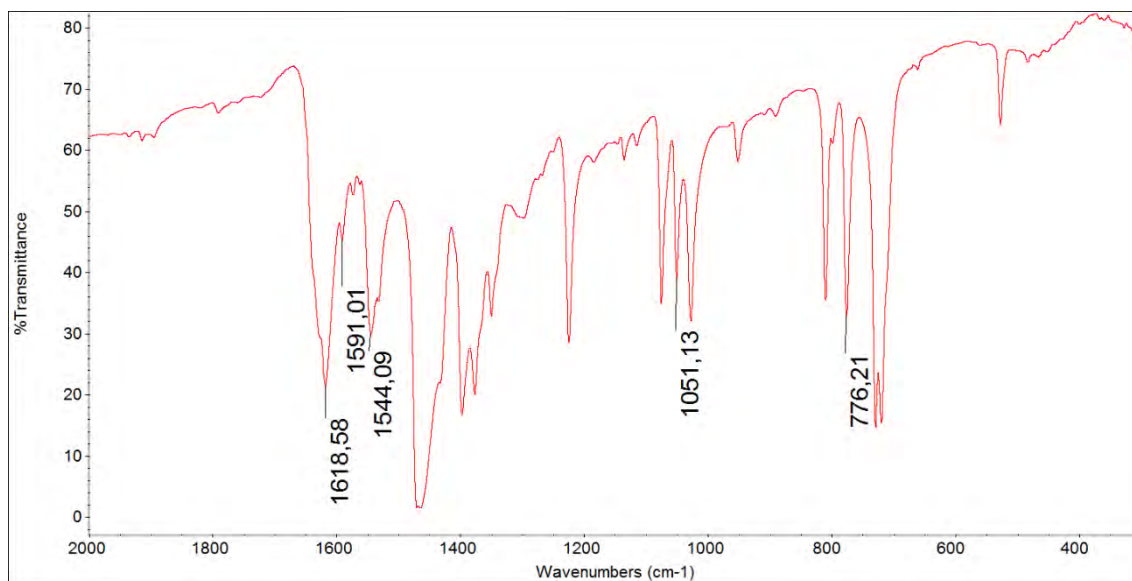
MALDI-TOF(-) m/z : 431.1 [Au(C₆Cl₂F₃)Cl]⁻ (49); 597.2 [Au(C₆Cl₂F₃)₂]⁻ (100).

Análisis elemental:

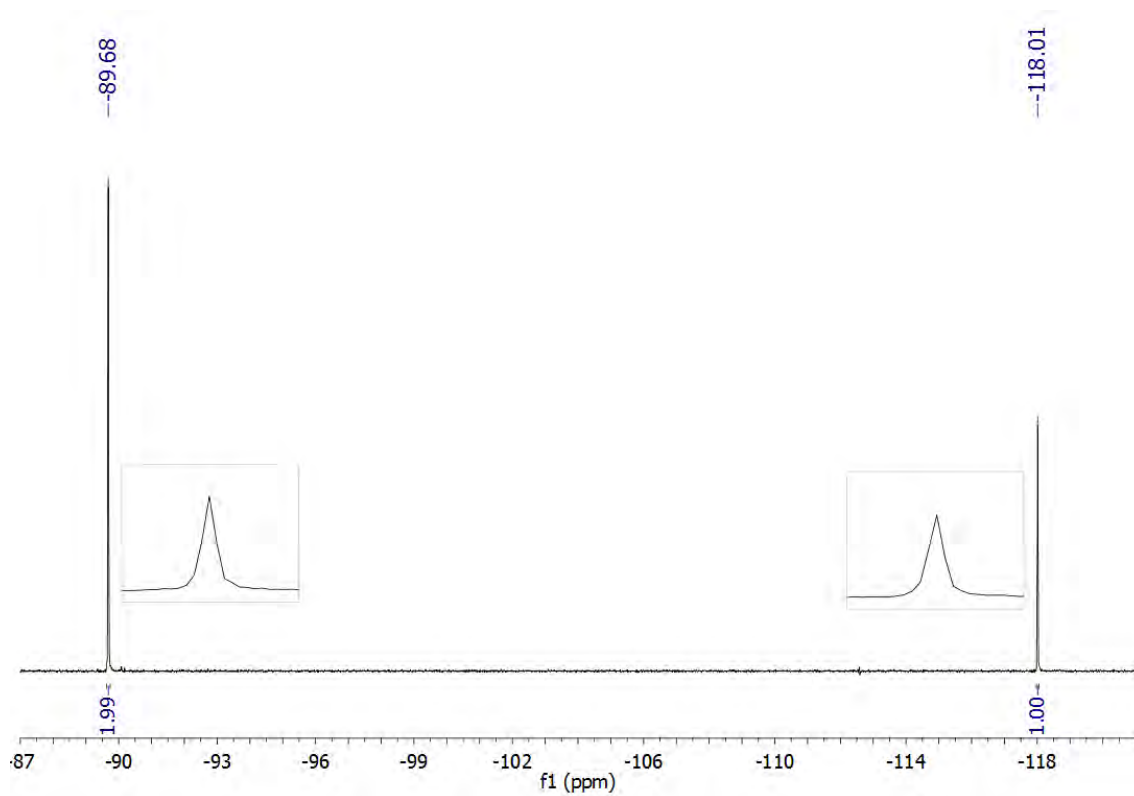
-Calculado para (C₁₃H₁₀Au₁Cl₂F₃N₂): %C = 30.08, %H = 1.94, %N = 5.40

-Obtenido: %C = 30.05, %H = 2.10, %N = 5.73

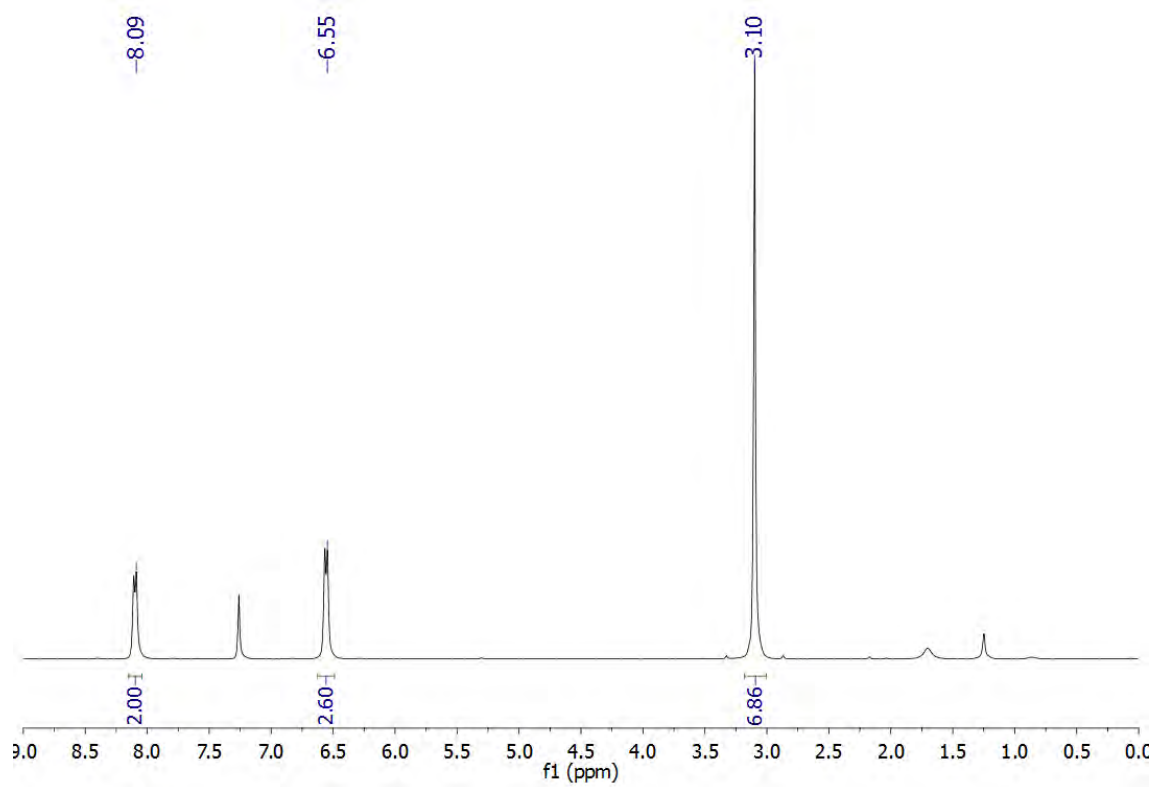
Espectro de IR en Nujol



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3



[Au(C₆Cl₅)(DMAP)] (25).

Rendimiento: 75%

Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) *m/z* (%): 441.1 [Au(DMAP)₂]⁺ (34).

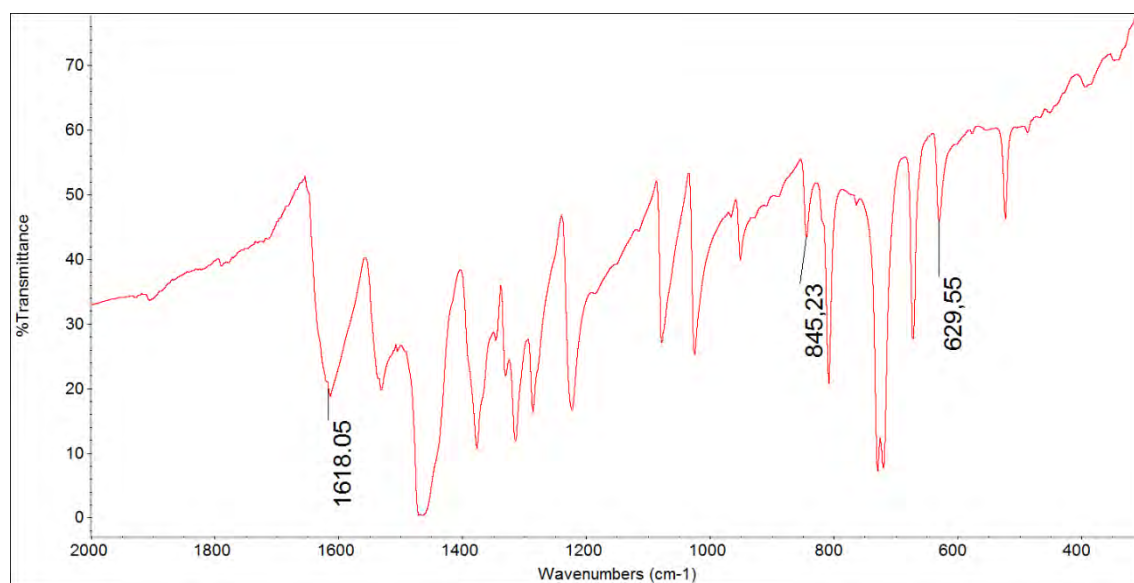
MALDI-TOF(-) *m/z*: 481.3 [Au(C₆Cl₅)Cl]⁻ (100); 695.4 [Au(C₆Cl₅)₂]⁻ (6).

Análisis elemental:

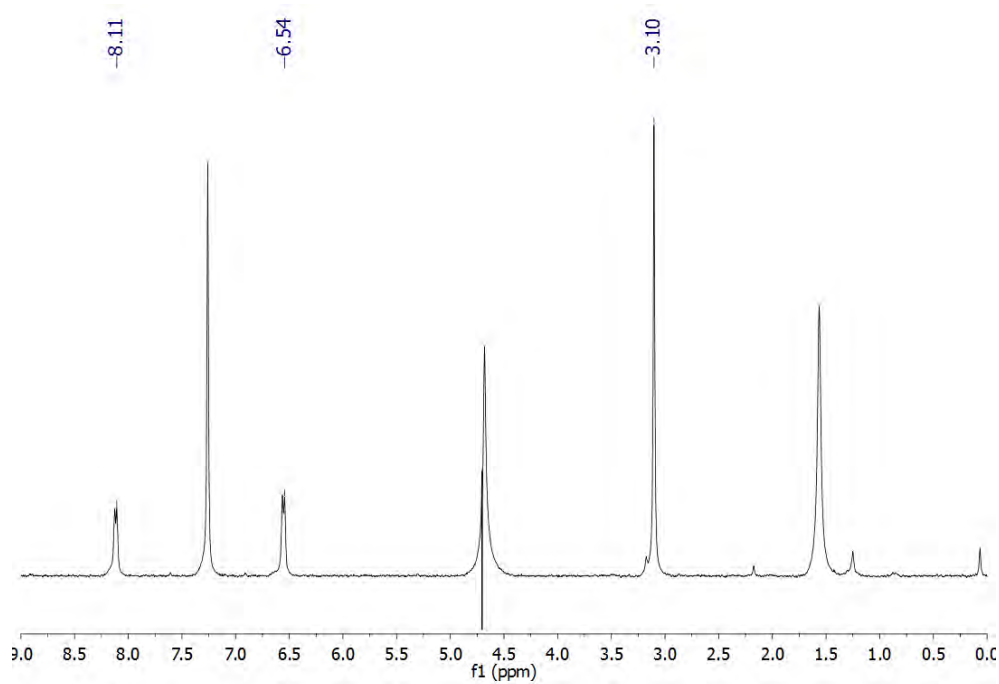
-Calculado para (C₁₃H₁₀Au₁Cl₅N₂): %C = 27.47, %H = 1.77, %N = 4.93

-Obtenido: %C = 25.83, %H = 2.18, %N = 4.99

Espectro de IR en Nujol



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3



3.10. Síntesis de [Au(DMAP)₂]ClO₄ (**26**).

Sobre una disolución de [Au(tht)₂ClO₄] (100 mg, 0.211 mmoles) en diclorometano se añade el ligando 4-DMAP (52 mg, 0.423 mmol). Tras 30 minutos agitando, se concentra la disolución mediante vacío a pequeño volumen y la adición de éter dietílico conduce a la precipitación del complejo **26** como un sólido de color blanco.

Rendimiento: 93%

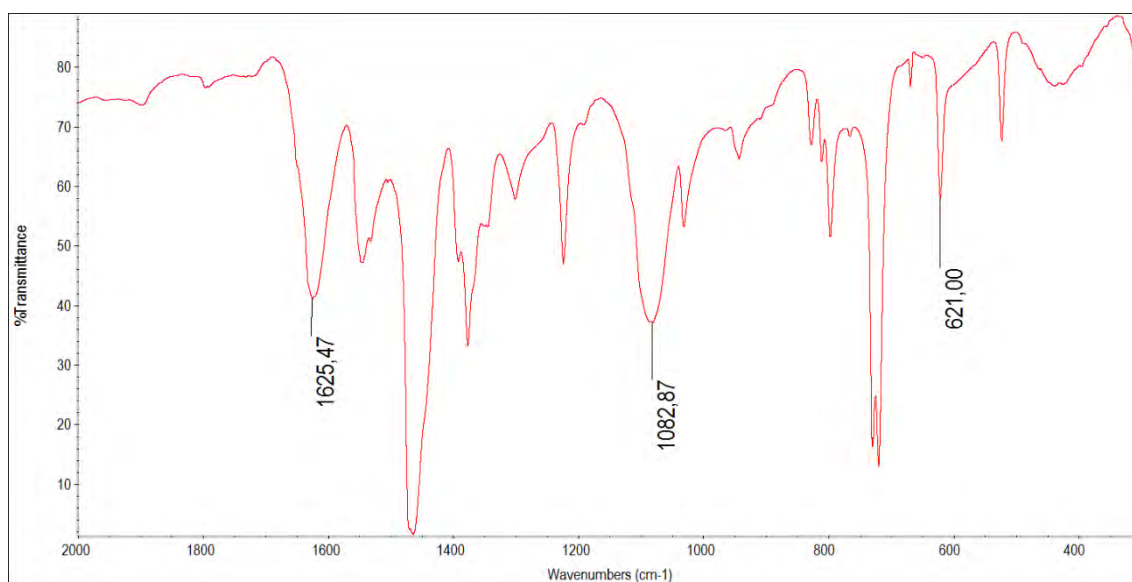
Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) *m/z* (%): 441.0 [Au(DMAP)₂]⁺ (100).

Análisis elemental:

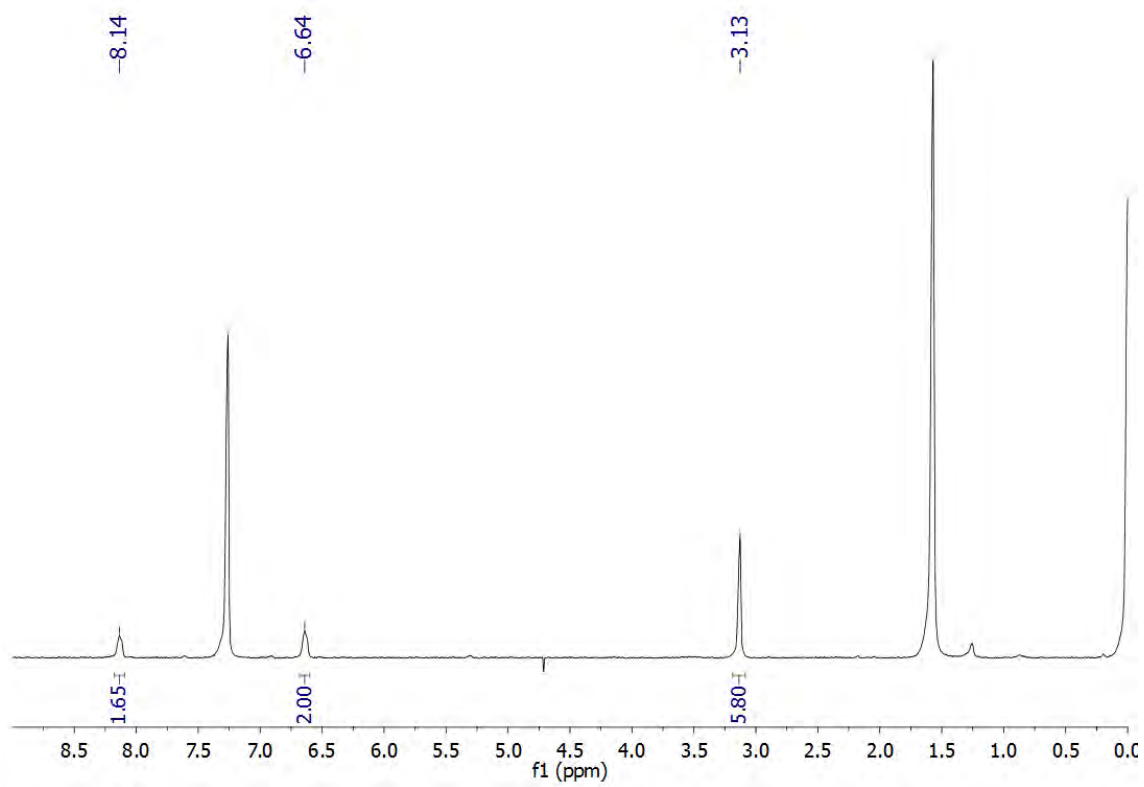
-Calculado para (C₁₄H₂₀Au₁Cl₁N₄O₄): %C = 31.10, %H = 3.73, %N = 10.36

-Obtenido: %C = 30.82, %H = 3.68, %N = 10.41

Espectro de IR en Nujol



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3



3.11. Síntesis de $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}$ (L1).

En primer lugar, se disuelve el isotiocianato $\{(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{NCS}\}$ (1.0 ml; 8.960 mmoles) en tolueno anhidro y bajo atmósfera inerte. A continuación, se añade la fosfina PPh_2H (1.5 ml; 8.960 mmoles) y se mantiene la mezcla en reflujo durante 6 horas. Tras dejar que se enfríe la disolución hasta alcanzar la temperatura ambiente, se elimina el disolvente mediante vacío, se añade etanol y se enfría la disolución hasta la aparición de cristales de color amarillo.

Rendimiento: 57%

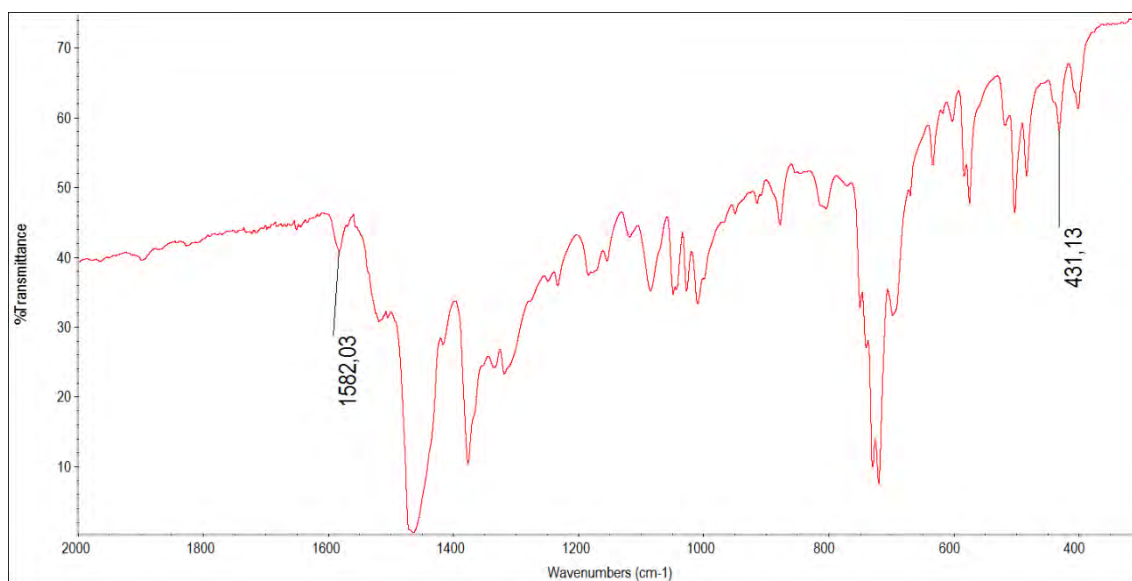
Espectrometría de masas: ESI(+) m/z (%): 323.1 [$\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}\text{H}$]⁺ (100).

Análisis elemental:

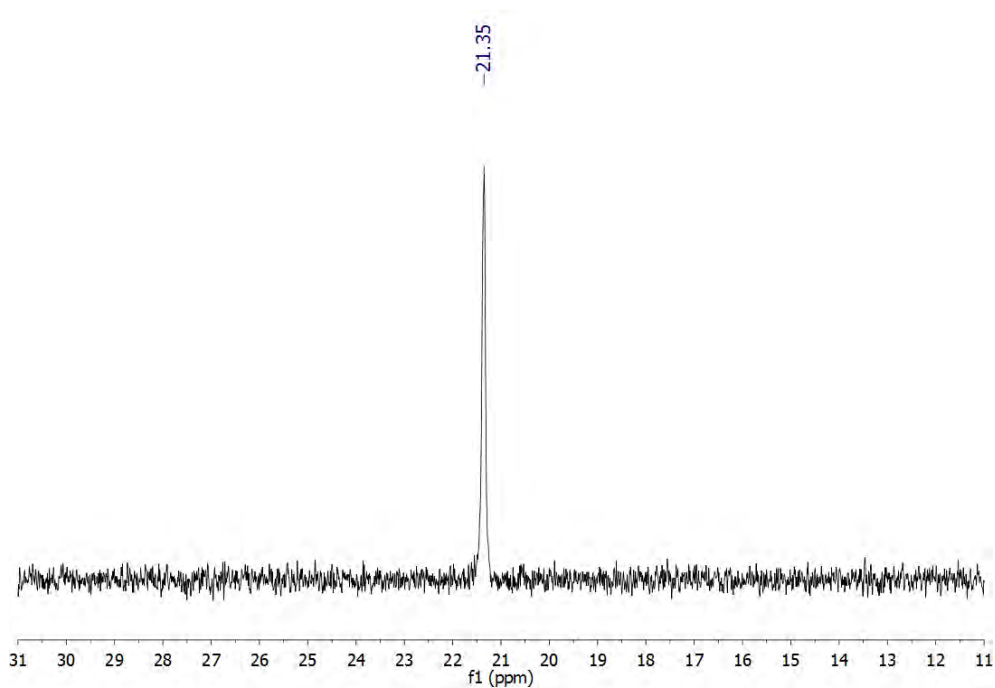
-Calculado para $(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{P}_1\text{S}_1)$: %C = 67.06, %H = 4.69, %N = 8.69, %S = 9.95

-Obtenido: %C = 66.95, %H = 5.57, %N = 8.21, %S = 8.75

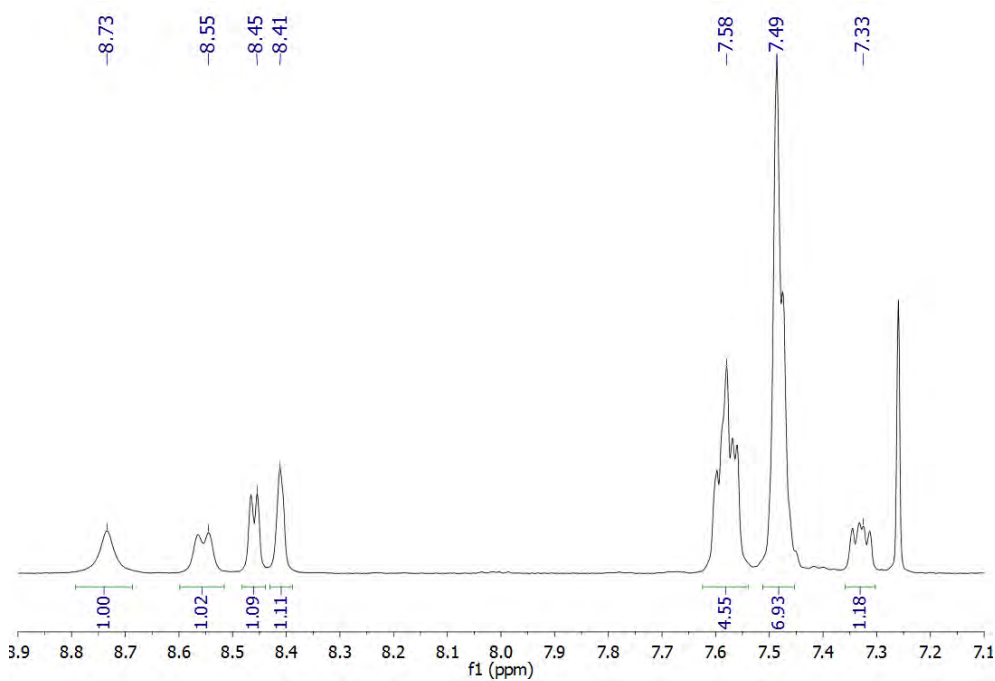
Espectro de IR en Nujol



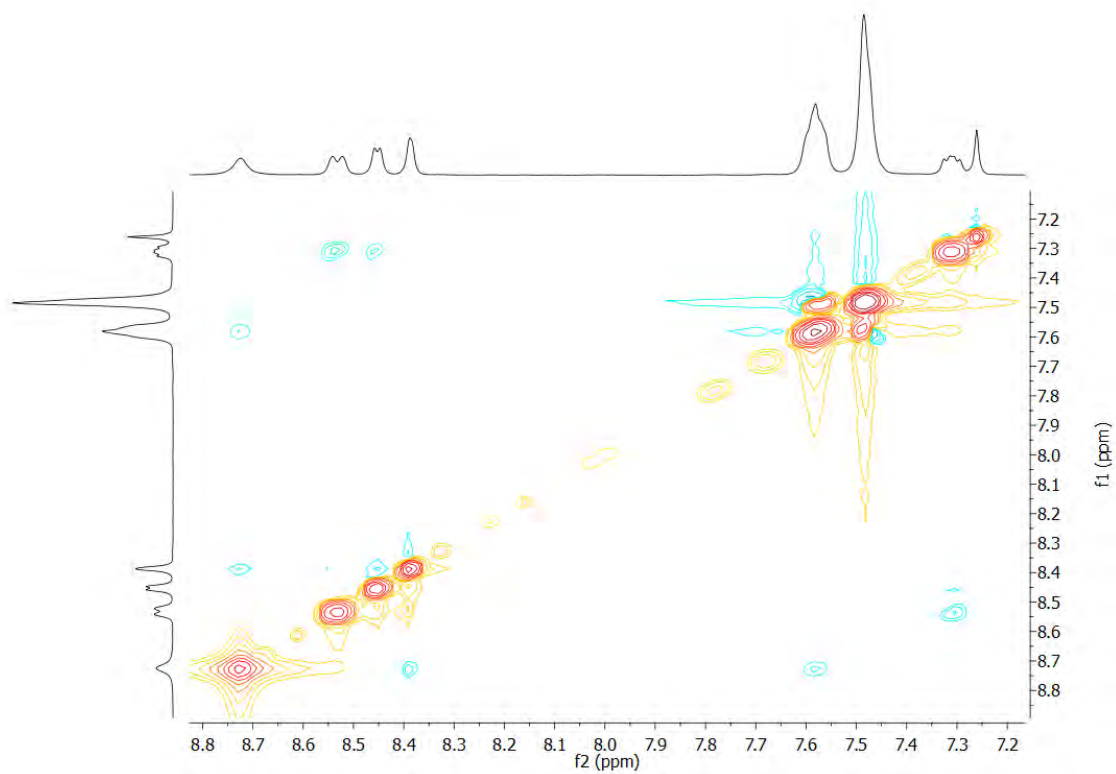
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3



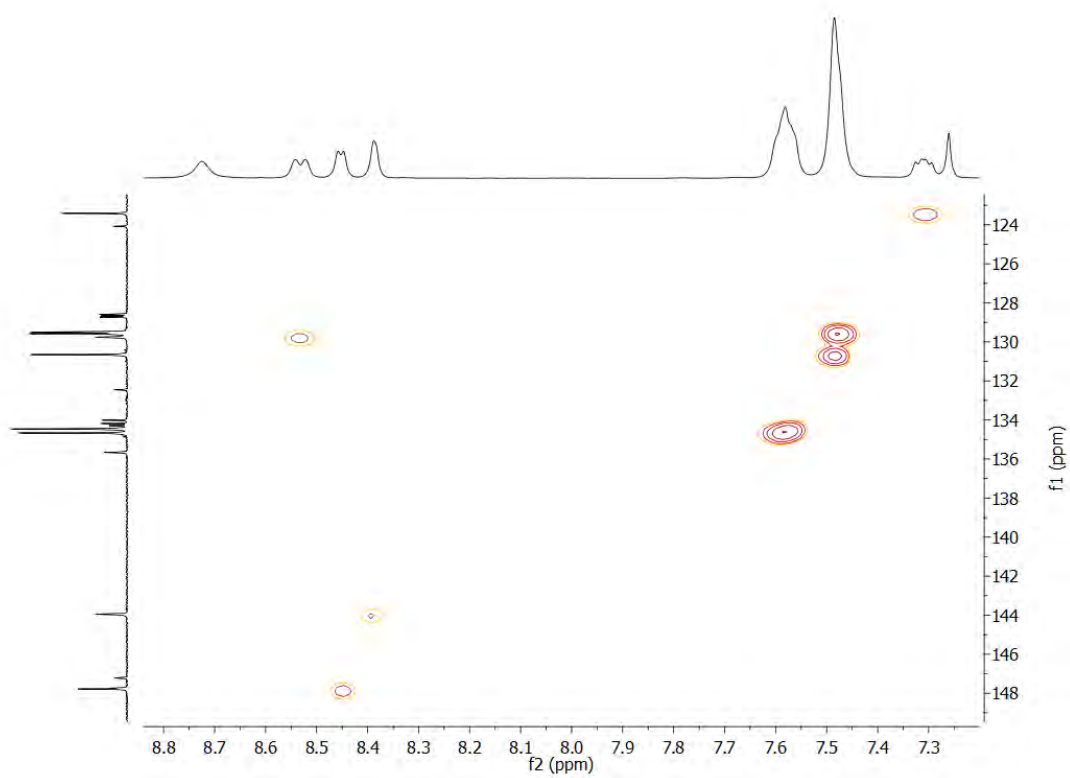
Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3

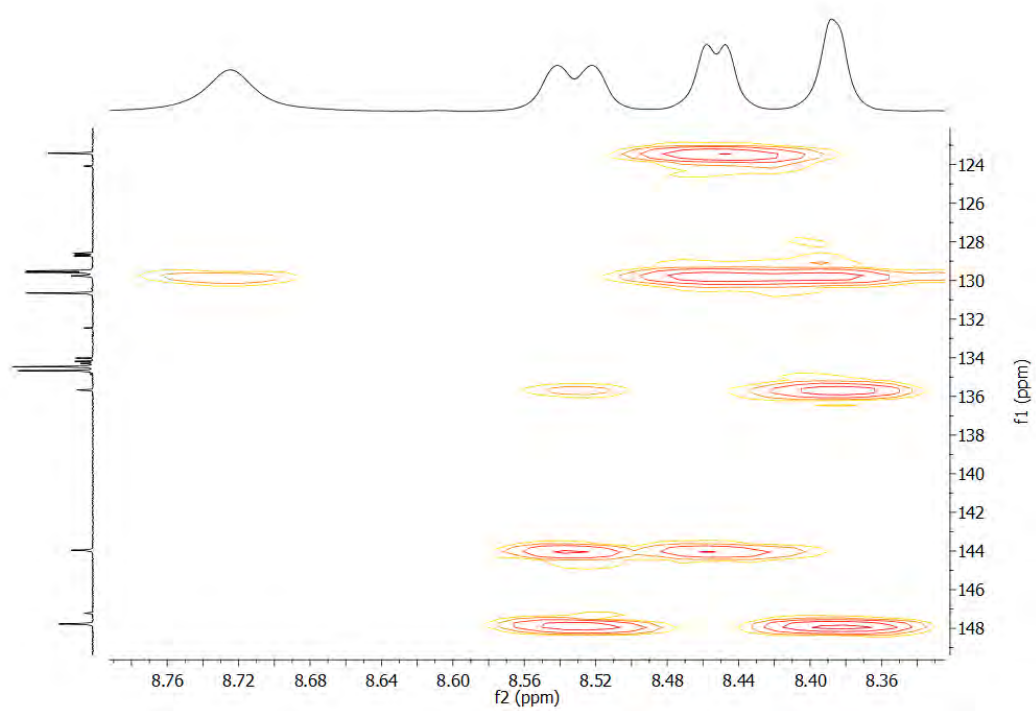


Espectro de RMN NOESY en CDCl₃



Espectro de RMN HSQC en CDCl₃



Espectro de RMN HMBC en CDCl₃

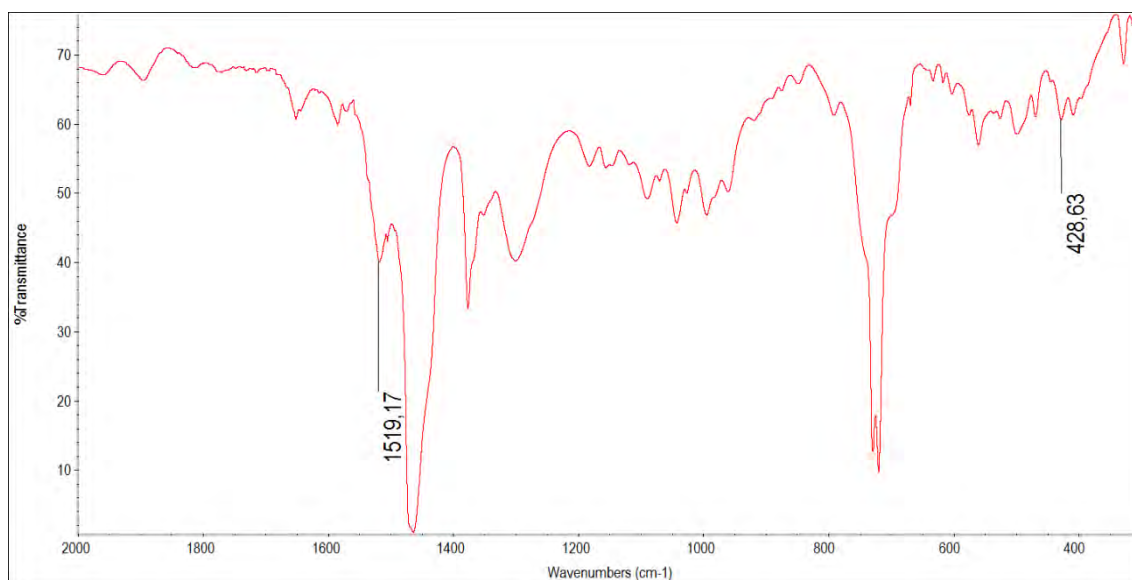
3.12. Síntesis de $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}$ (L2).

Se disuelve el isotiocianato $\{(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NCS}\}$ (0.20 ml; 1.42 mmoles) en diclorometano anhidro bajo atmósfera inerte. A continuación, se añade la fosfina PPh_2H (0.25 ml; 1.42 mmoles) y se mantiene la mezcla en reflujo durante 24 horas. Finalmente, tras alcanzar la mezcla de reacción la temperatura ambiente se elimina el disolvente mediante vacío, obteniendo el compuesto deseado como un aceite de color amarillo.

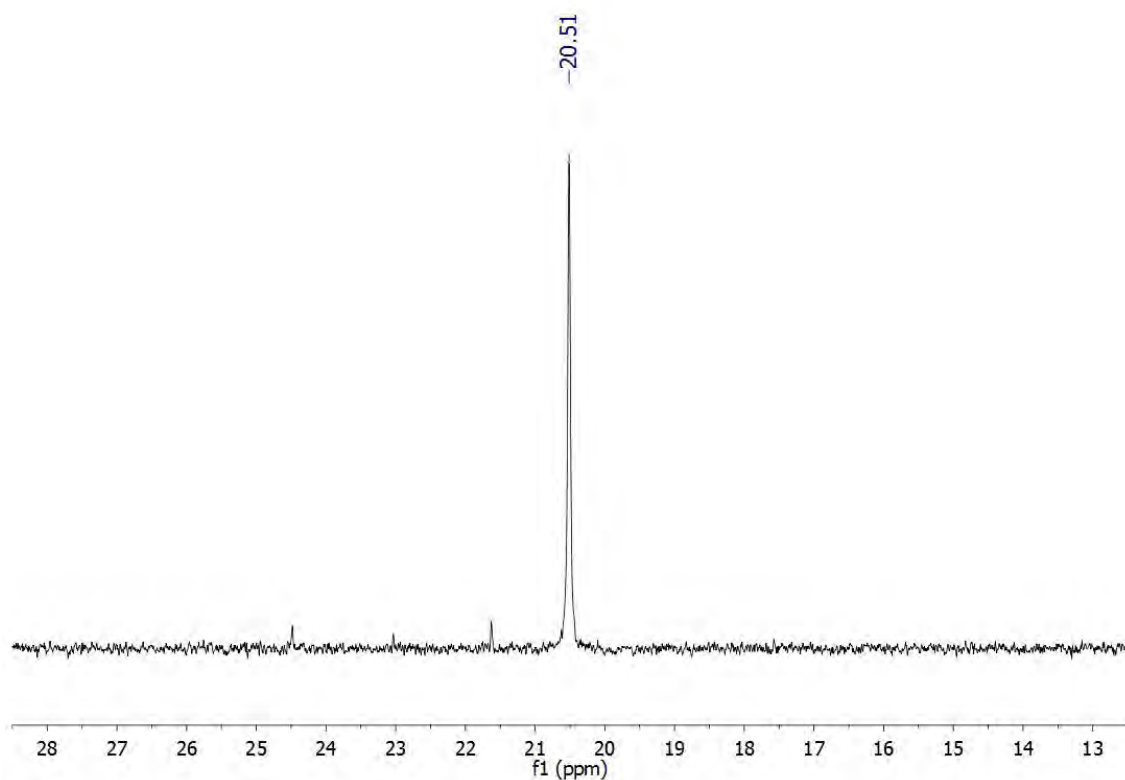
Rendimiento: 96%

Espectrometría de masas: ESI(+) m/z (%): 412.0 $[\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}\text{H}]^+$ (100). ESI(-) m/z (%): 410.0 $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}^-$ (16).

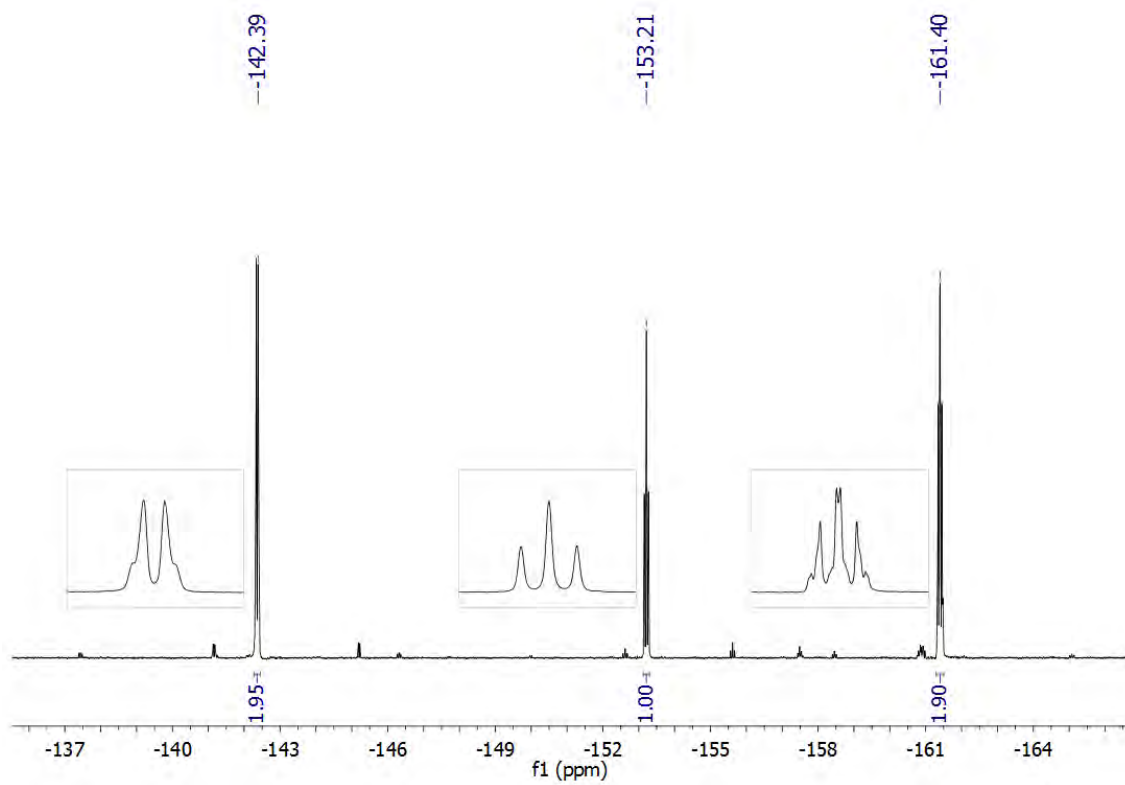
Espectro de IR en Nujol



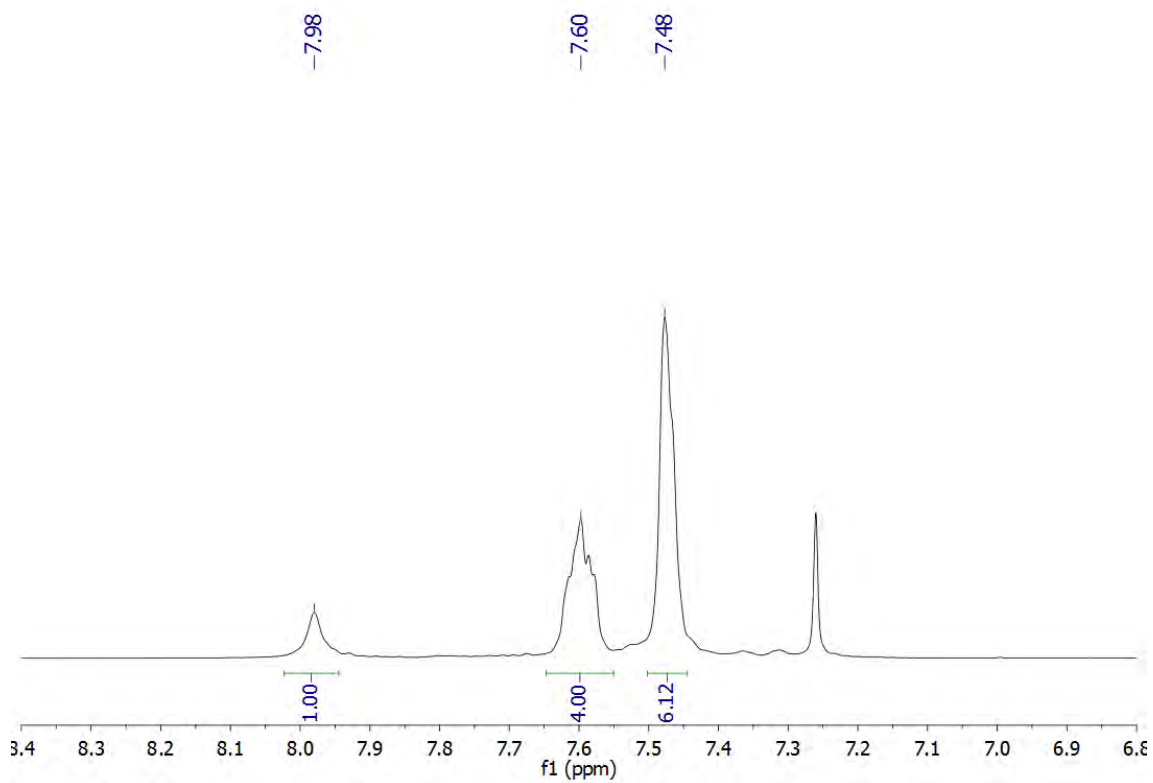
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3



3.13. Síntesis de $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (L3).

Se disuelve el isotiocianato $\{(\text{C}_6\text{F}_5)\text{NCS}\}$ (0.6 ml; 3.540 mmoles) en tolueno anhidro bajo atmósfera inerte, a continuación, se añade la fosfina PPh_2H (0.5 ml; 3.540 mmoles) y se mantiene la mezcla en reflujo durante 6 horas, tras alcanzar la mezcla la temperatura ambiente se elimina el disolvente mediante vacío, formándose un aceite amarillo al que se le añade etanol. Finalmente, se enfría la disolución hasta la aparición de cristales amarillos.

Rendimiento: 68%

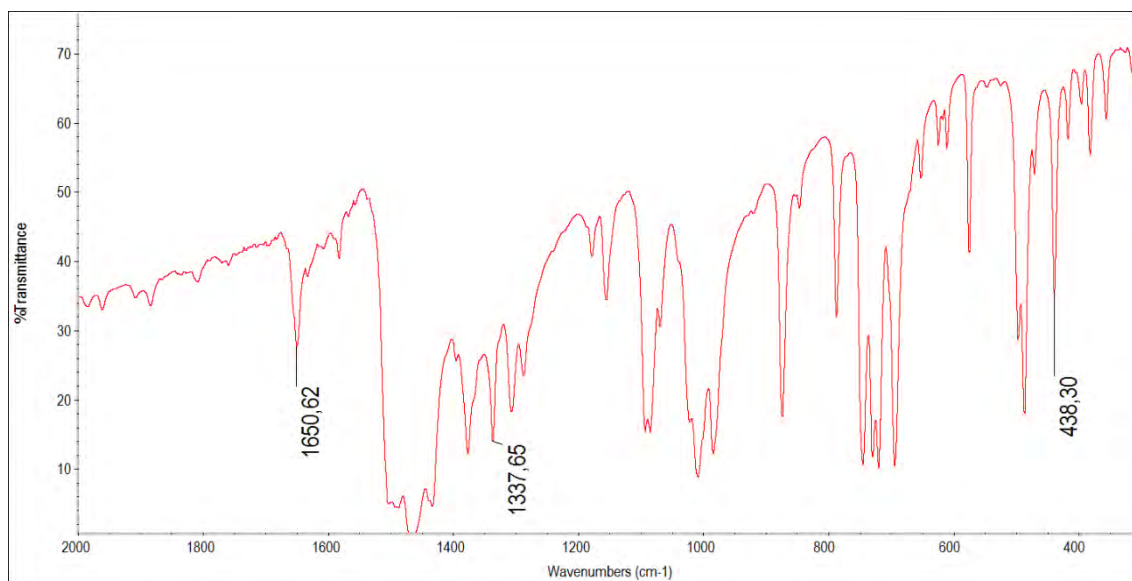
Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) m/z (%): 392.0 $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\text{H}\}^+$ (100).

Análisis elemental:

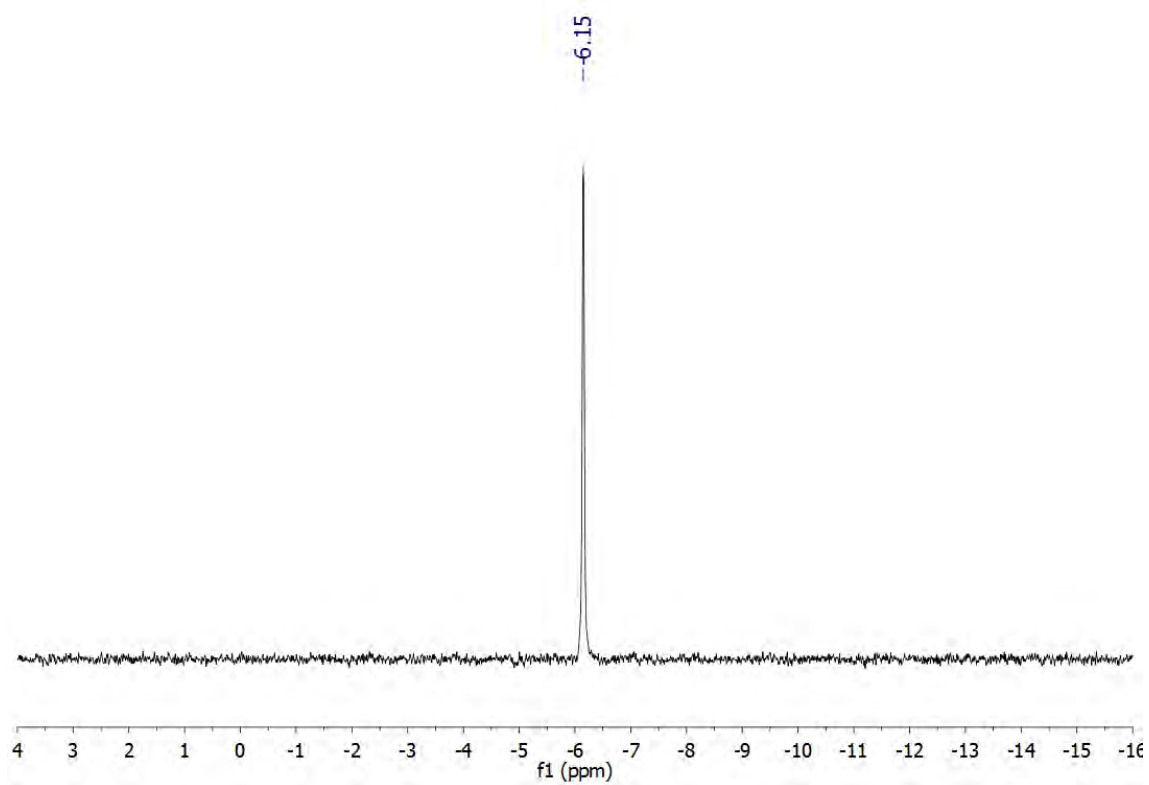
-Calculado para $(\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{F}_4\text{NPS}\cdot 0.5\text{EtOH})$: %C = 57.98, %H = 3.16, %N = 3.39, %S = 7.73

-Obtenido: %C = 58.44, %H = 3.17, %N = 3.57, %S = 7.90

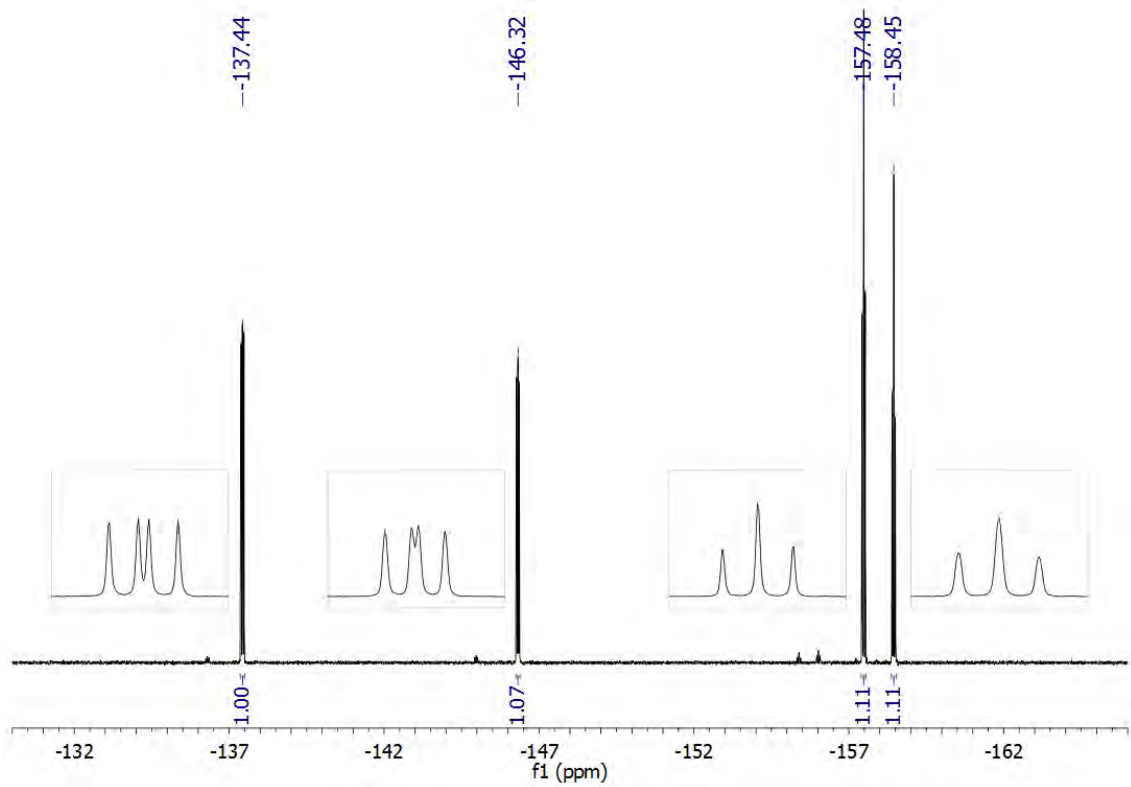
Espectro de IR en Nujol



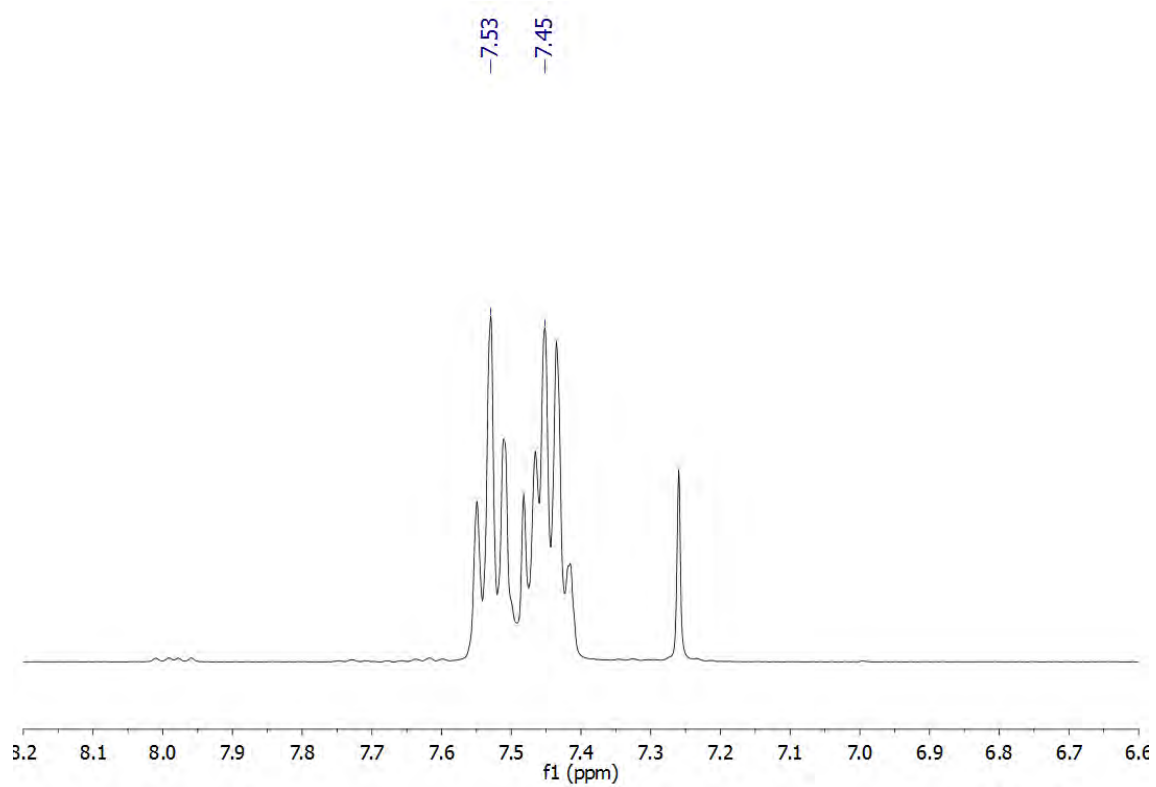
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3



3.14. Síntesis de $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}]$ (**27**).

Se disuelve el ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}$ (**L1**) (150 mg; 0.465 mmoles) en diclorometano y se añade el precursor $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (149 mg; 0.465 mmoles), se mantiene la agitación de la mezcla durante 30 minutos, a continuación, se concentra la disolución a vacío y la adición de *n*-hexano da lugar a la formación del complejo **27** como un sólido amarillo.

Rendimiento: 91%

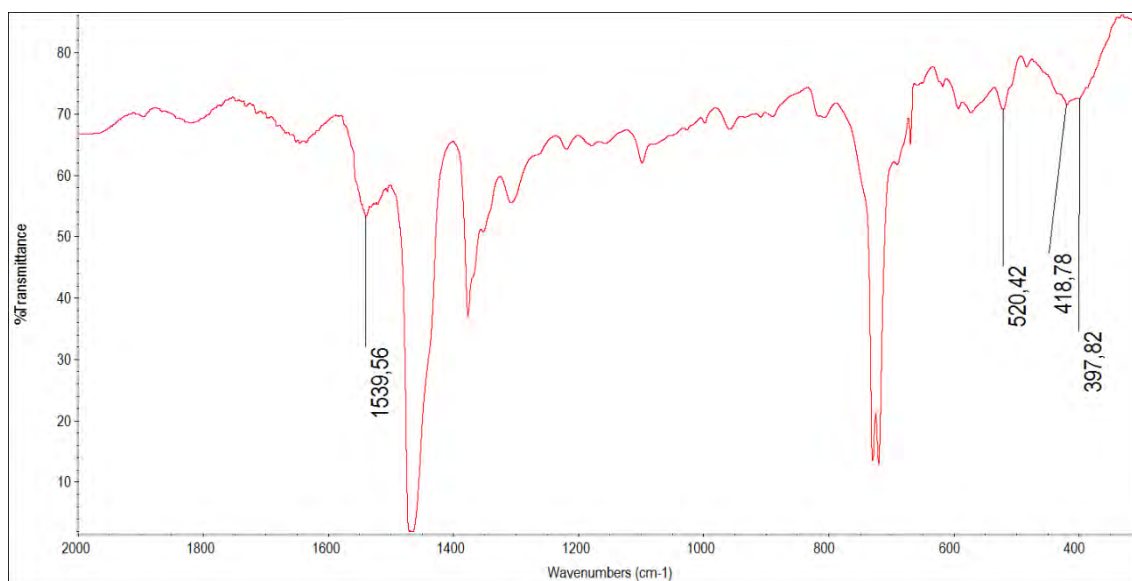
Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) m/z (%): 1037.4
 $[(\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\})_2\text{H}]^+$ (100).

Análisis elemental:

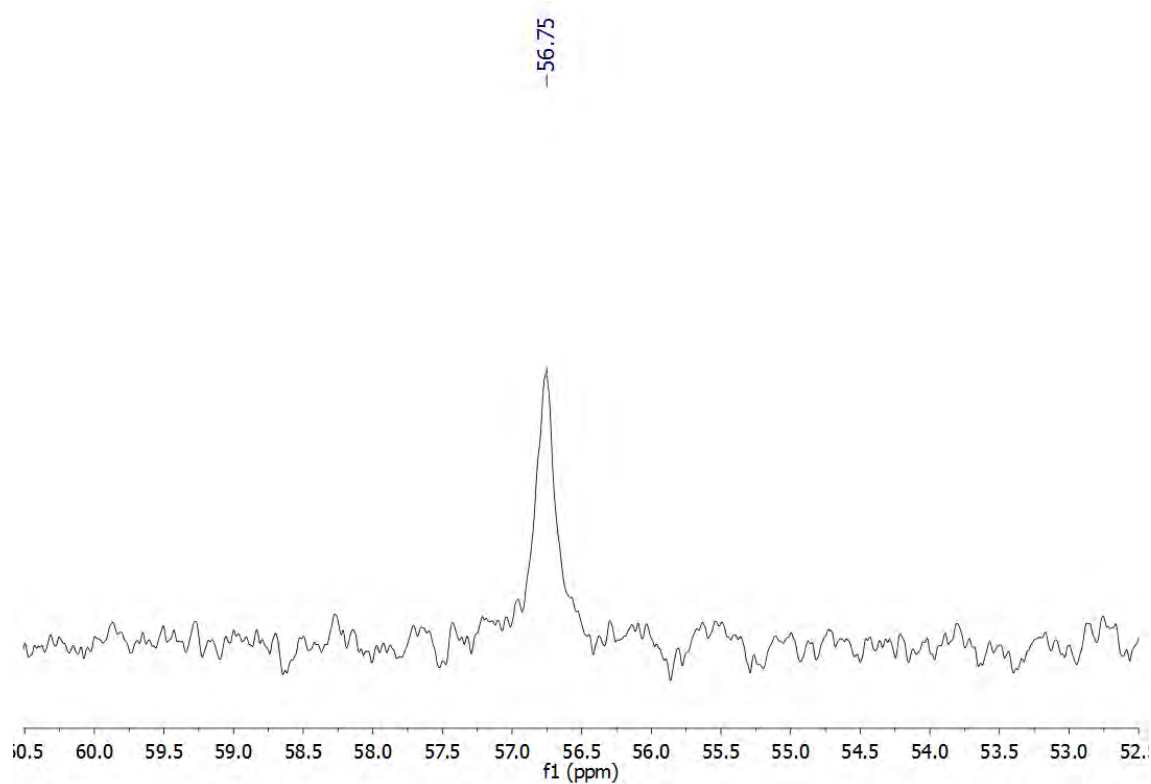
-Calculado para $(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Au}_1\text{Cl}_1\text{N}_2\text{P}_1\text{S}_1)$: %C = 38.97, %H = 2.73, %N = 5.05, %S = 5.78

-Obtenido: %C = 38.98, %H = 3.16, %N = 4.79, %S = 5.72

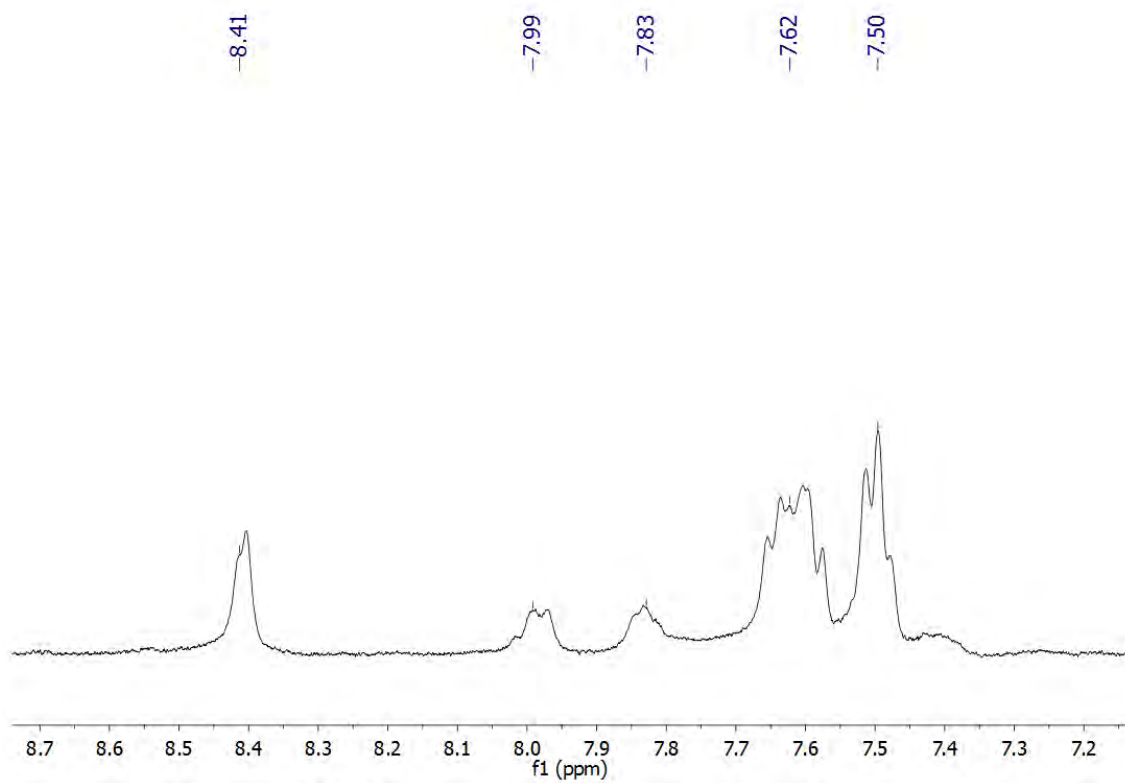
Espectro de IR en Nujol



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CD_2Cl_2



Espectro de RMN de ^1H en CD_2Cl_2



3.15. Síntesis de $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$ (**28**).

Al ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}$ (**L2**) (150 mg; 0.465 mmoles) disuelto en diclorometano se le añade el precursor $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (149 mg; 0.465 mmoles), se mantiene la agitación de la mezcla durante 30 minutos, a continuación se concentra la disolución a vacío y la adición de *n*-hexano da lugar a la formación de un sólido color rojo. Este sólido resultante está compuesto por una mezcla de productos. Por una parte, el complejo $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$, del cual se han obtenido cristales de color amarillo que han sido caracterizados mediante difracción de rayos X, véase tabla de datos cristalográficos. Por otro lado, el complejo dimérico $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2$ (**28**), resultante de la eliminación en el compuesto $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$ de HCl, al actuar el ligando cloro como una base, dando lugar a la desprotonación del protón ácido amídico del ligando fosfinotioformamida. De este complejo se han obtenido cristales en cantidad suficiente para su completa caracterización, que se muestra a continuación.

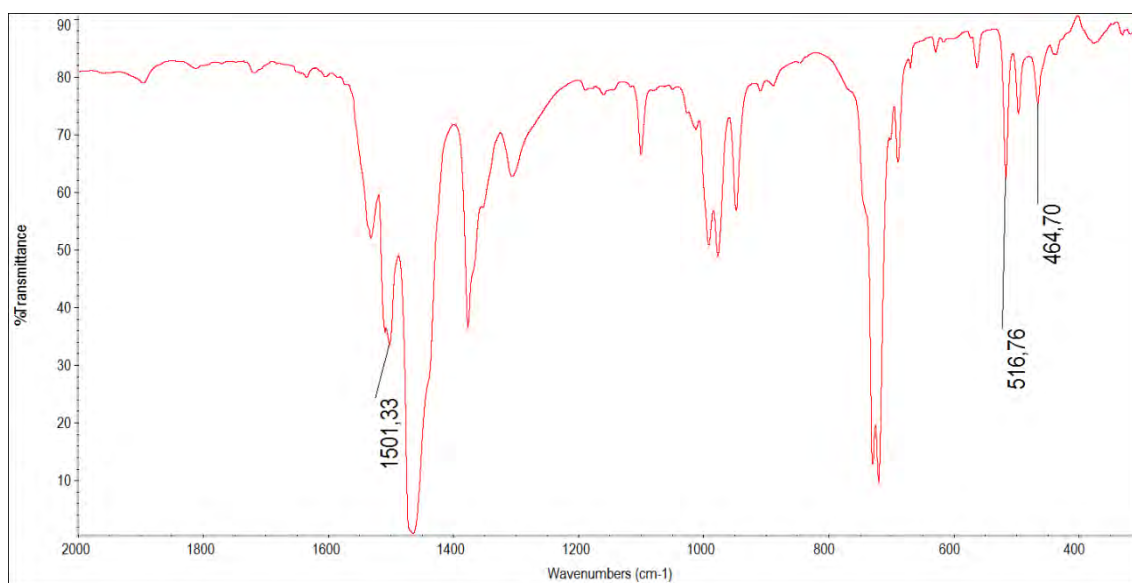
Espectrometría de masas: ESI(+) *m/z* (%): 1215 $[(\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\})_2\text{H}]^+$ (100); 2429 $[(\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\})_4\text{H}]^+$ (56).

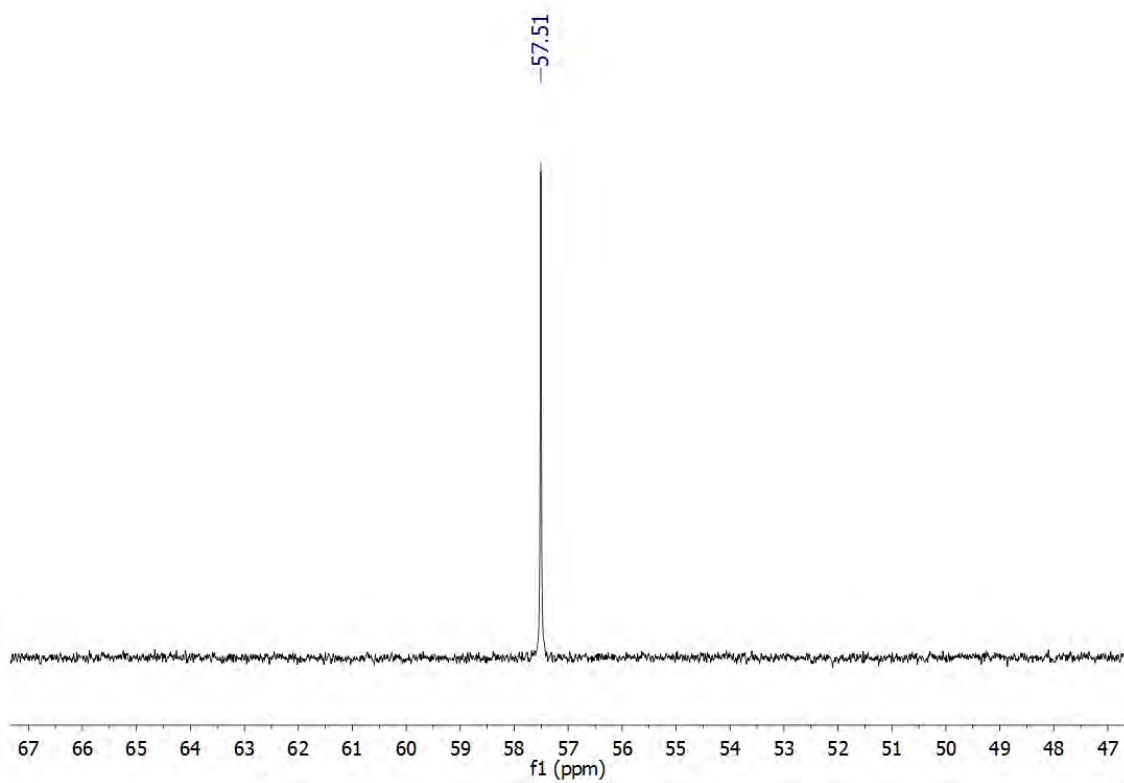
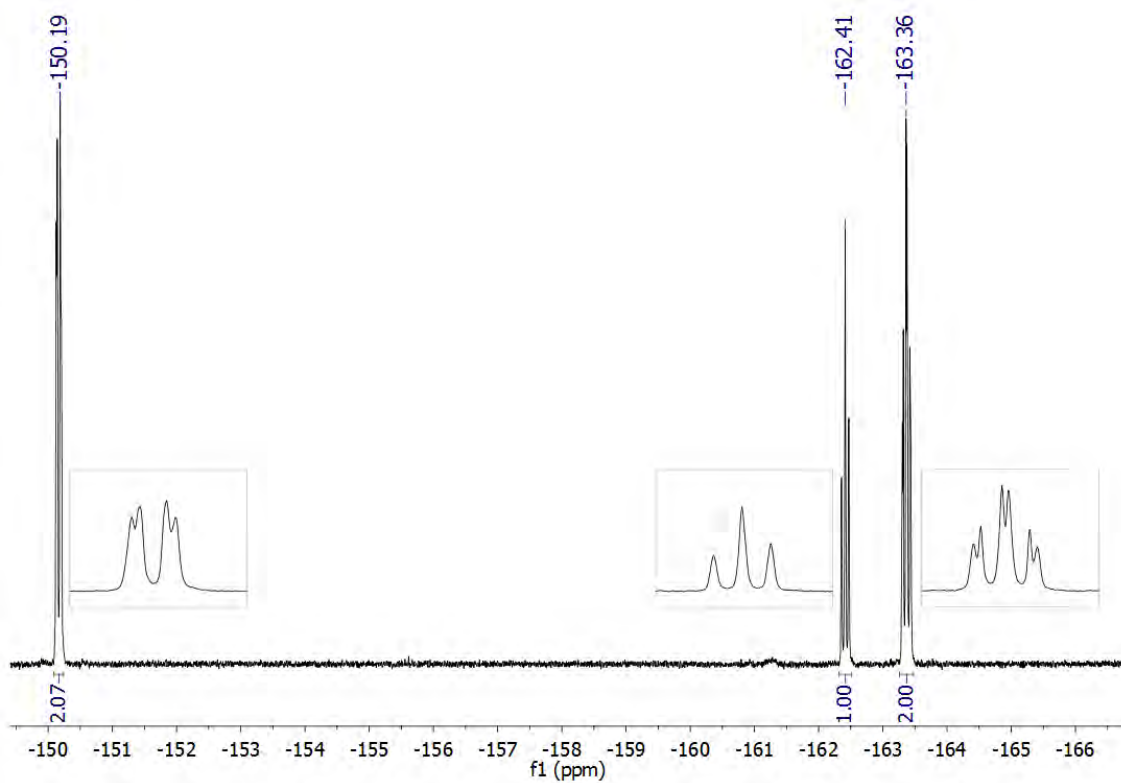
Análisis elemental:

-Calculado para $(\text{C}_{38}\text{H}_{20}\text{Au}_2\text{F}_{10}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2)$: %C = 37.58, %H = 1.66, %N = 2.31, %S = 5.28

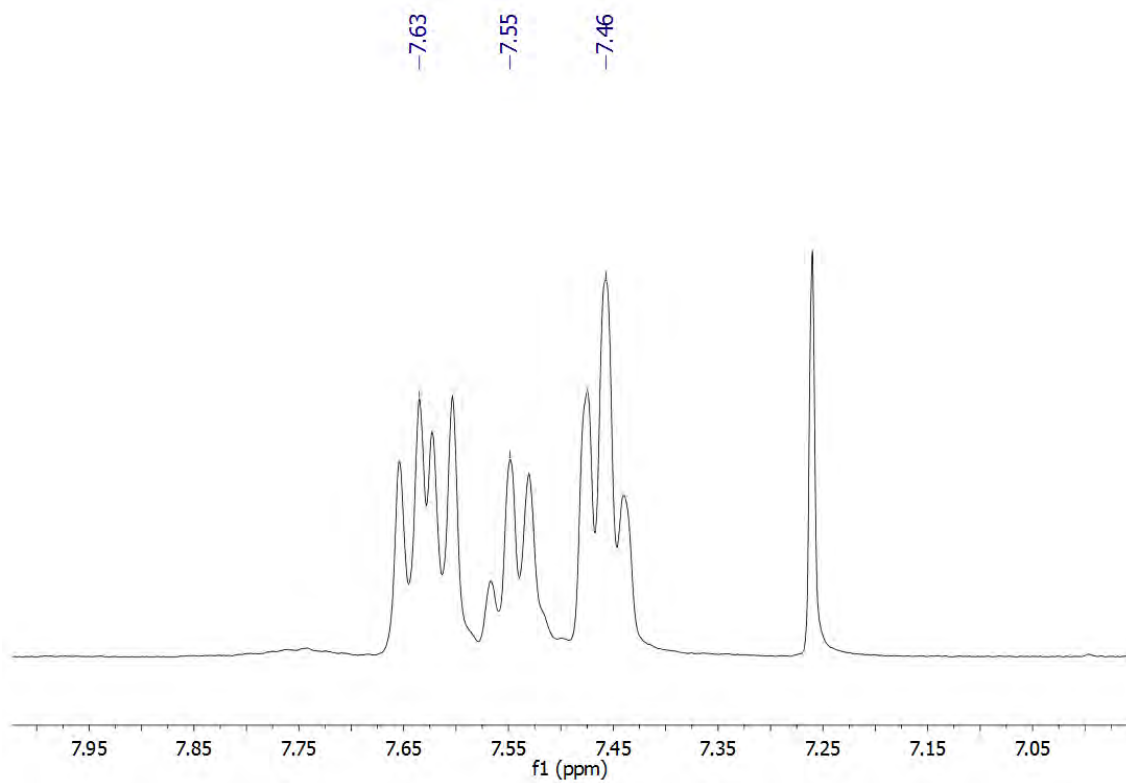
-Obtenido: %C = 36.79, %H = 1.73, %N = 2.71, %S = 6.35

Espectro de IR en Nujol



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3 

Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3



3.16. Síntesis de $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{3-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (**29**).

-Síntesis 1:

Al ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{3-NC}_5\text{H}_4)\}$ (**L1**) (71 mg; 0.221 mmoles) disuelto en diclorometano se le añade el precursor $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ (100 mg; 0.221 mmoles), se mantiene la agitación de la mezcla durante 30 minutos, a continuación se concentra la disolución a vacío y la adición de *n*-hexano da lugar a la formación del complejo **29** como un sólido amarillo.

Rendimiento: 65%

-Síntesis 2:

Se disuelve el complejo $[\text{AuCl}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{3-NC}_5\text{H}_4)\}]$ (**27**) (200 mg; 0.361 mmoles) en diclorometano, se añade $[\text{Ti}(\text{acac})]$ (110 mg; 0.361 mmoles) y se deja la mezcla de reacción agitando durante cuatro horas, protegida de la luz, tras las cuales se elimina por filtración el TiCl formado. Se concentra la disolución a vacío y se añade *n*-hexano precipitando el complejo **29** como un sólido amarillo.

Rendimiento: 58%

-Síntesis 3:

Se disuelve el complejo $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{3-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**31**) (22 mg; 0.018 mmoles) y el compuesto $\text{NBu}_4(\text{acac})$ (12 mg; 0.036 mmoles) en tetrahidrofurano. Tras 2 horas reaccionan se lleva la disolución a sequedad y se añade isopropanol, para disolver el $\text{NBu}_4(\text{ClO}_4)$ formado. En estado sólido se obtiene el complejo **29**.

Rendimiento: Despreciable, debido a que en isopropanol junto al compuesto $\text{NBu}_4(\text{ClO}_4)$ se disuelve parte del complejo dimérico.

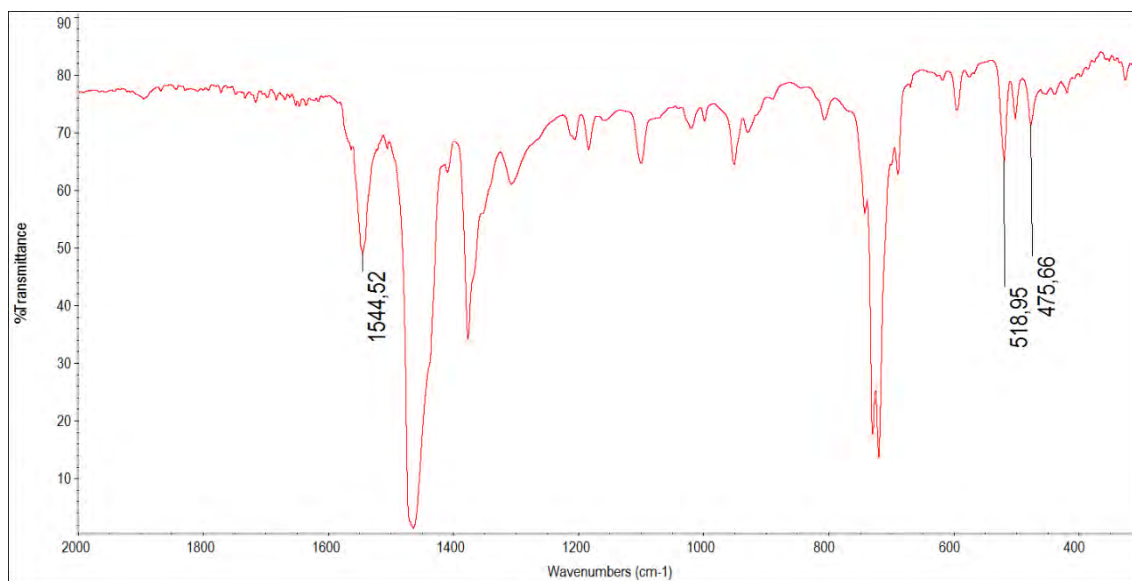
Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) m/z (%): 1037.1 $[(\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{3-NC}_5\text{H}_4)\})_2\text{H}]^+$ (100).

Análisis elemental:

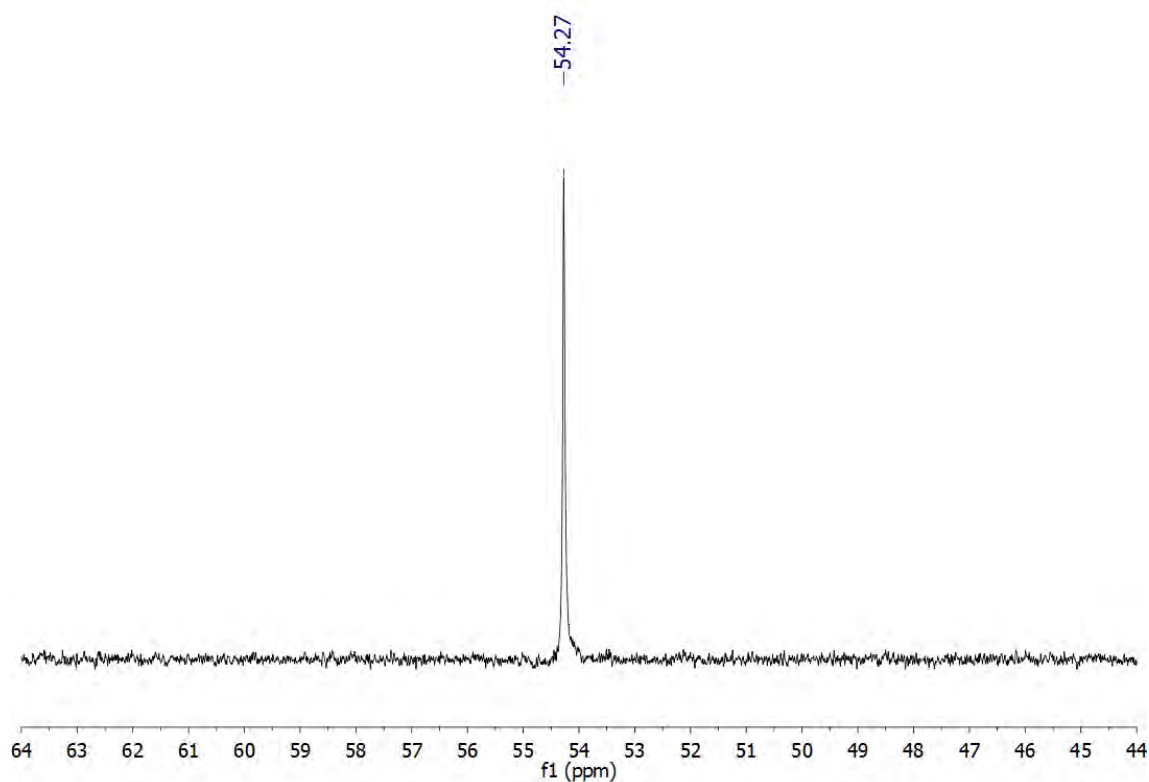
-Calculado para $(\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{Au}_2\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_2)$: %C = 41.71, %H = 2.72, %N = 5.40, %S = 6.19

-Obtenido: %C = 40.71, %H = 2.86, %N = 5.63, %S = 6.18

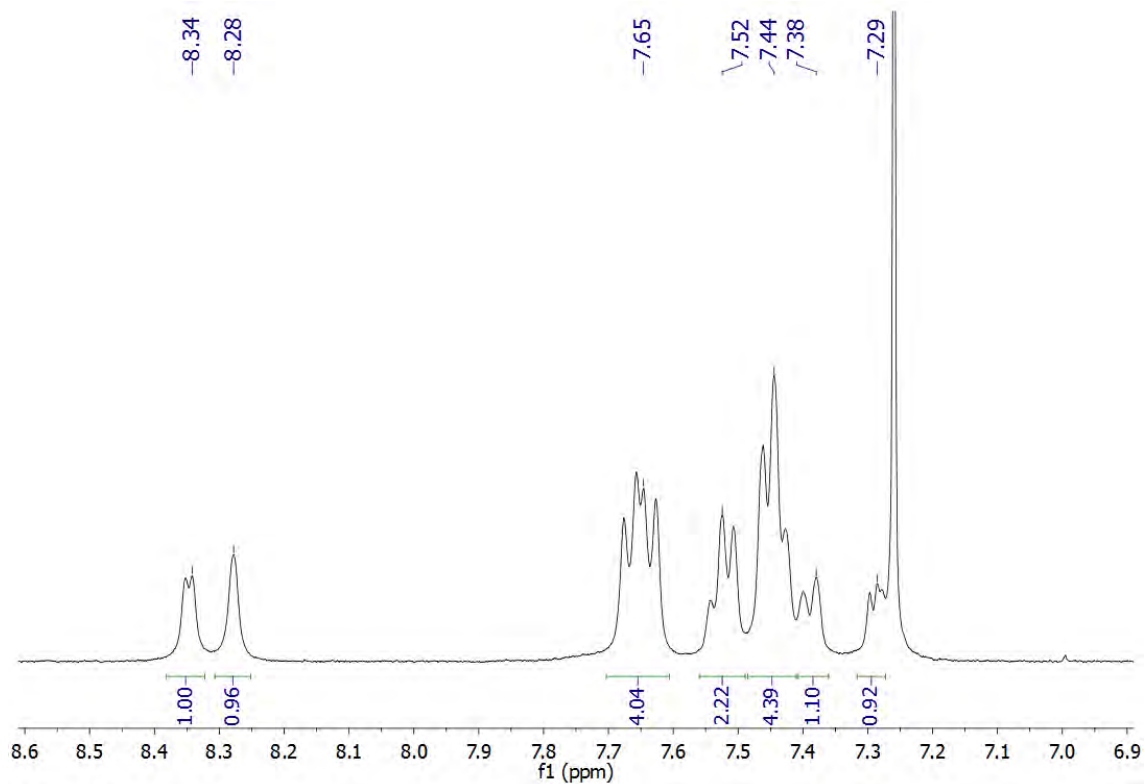
Espectro de IR en Nujol



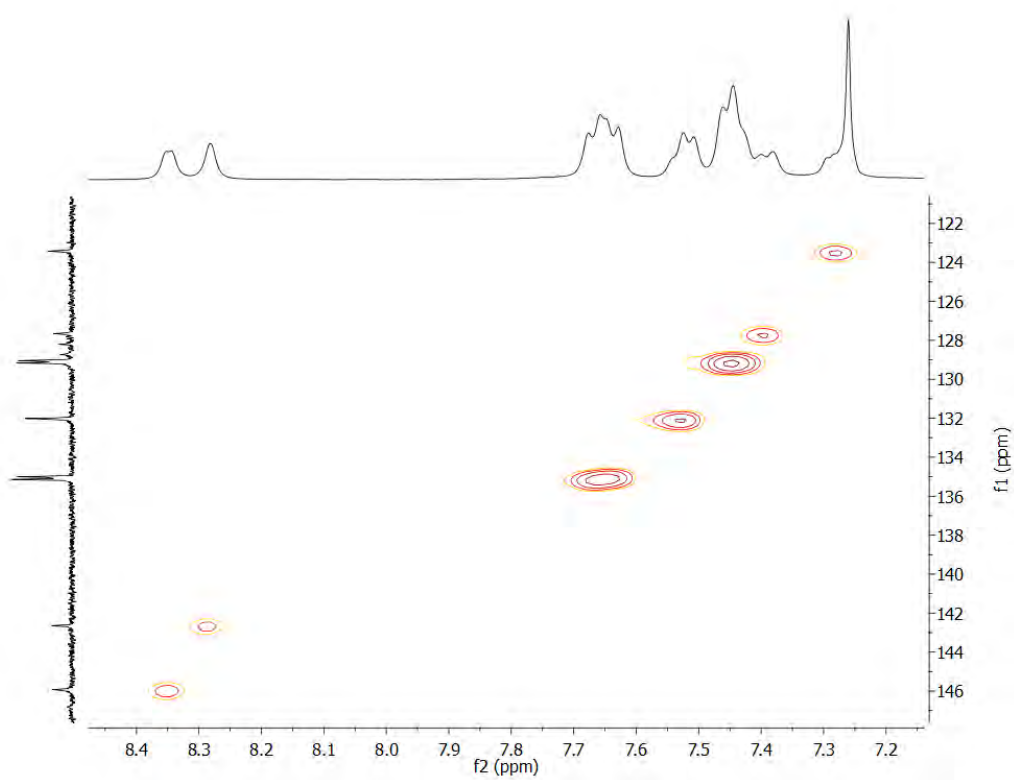
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3



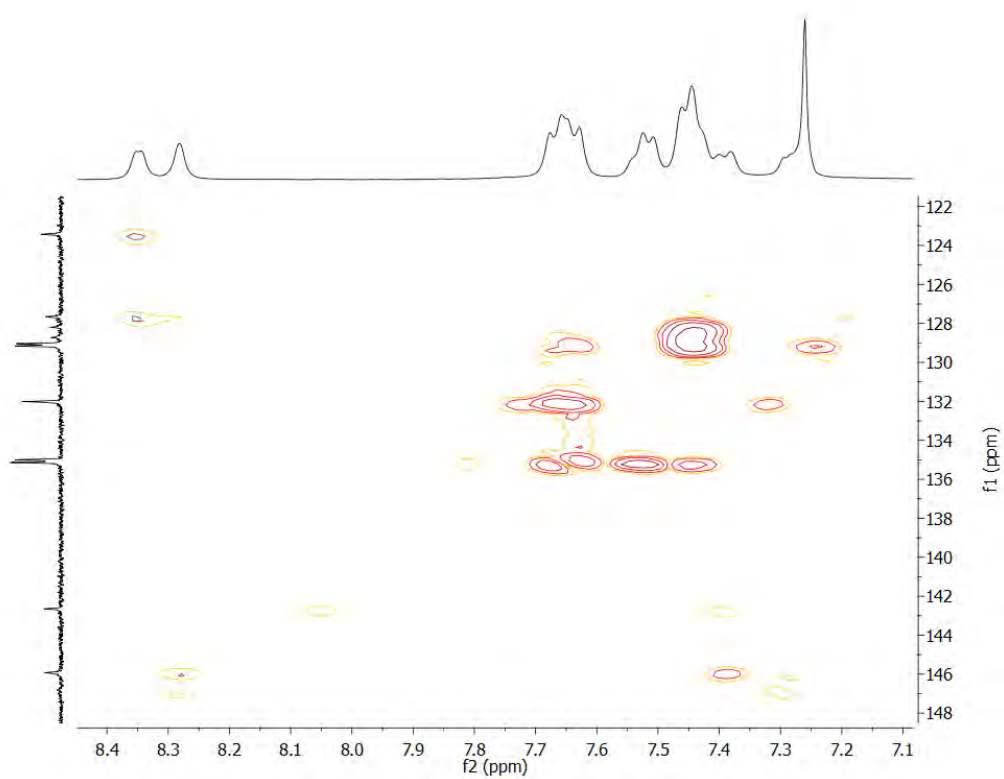
Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3



Espectro de RMN HSQC en CDCl_3



Espectro de RMN HMBC en CDCl₃



3.17. Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}(\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{3-NC}_5\text{H}_4)\})]_2$ (**30**).

Se disuelve el precursor $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{3-NC}_5\text{H}_4)\}]_2$ (**29**) (70 mg; 0.068 mmoles) en diclorometano, se añade el complejo de oro $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ (61 mg; 0.136 mmoles) y se deja agitando durante 45 minutos, a continuación se concentra la disolución a vacío y se añade *n*-hexano precipitando el complejo **30** como un sólido amarillo.

Rendimiento: 71%

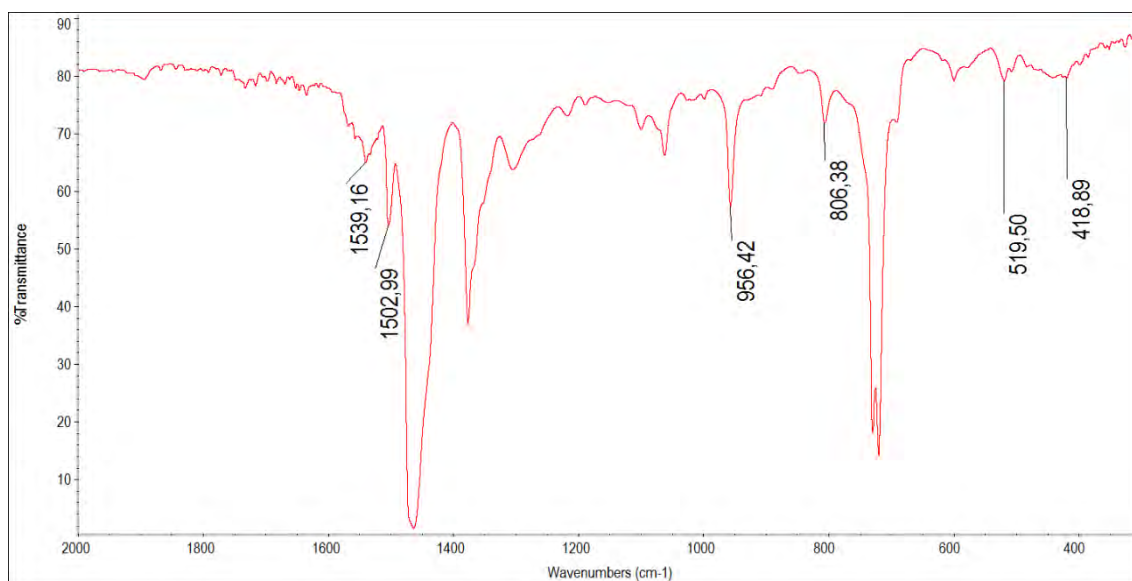
Espectrometría de masas: ESI(+) *m/z* (%): 1765.0 $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}(\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{3-NC}_5\text{H}_4)\})]_2\text{H}]^+$ (10); 1037.1 $[(\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{3-NC}_5\text{H}_4)\})_2\text{H}]^+$ (40).

Análisis elemental:

-Calculado para $(\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{Au}_4\text{F}_{10}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_2)$: %C = 32.67, %H = 1.60, %N = 3.17, %S = 3.63

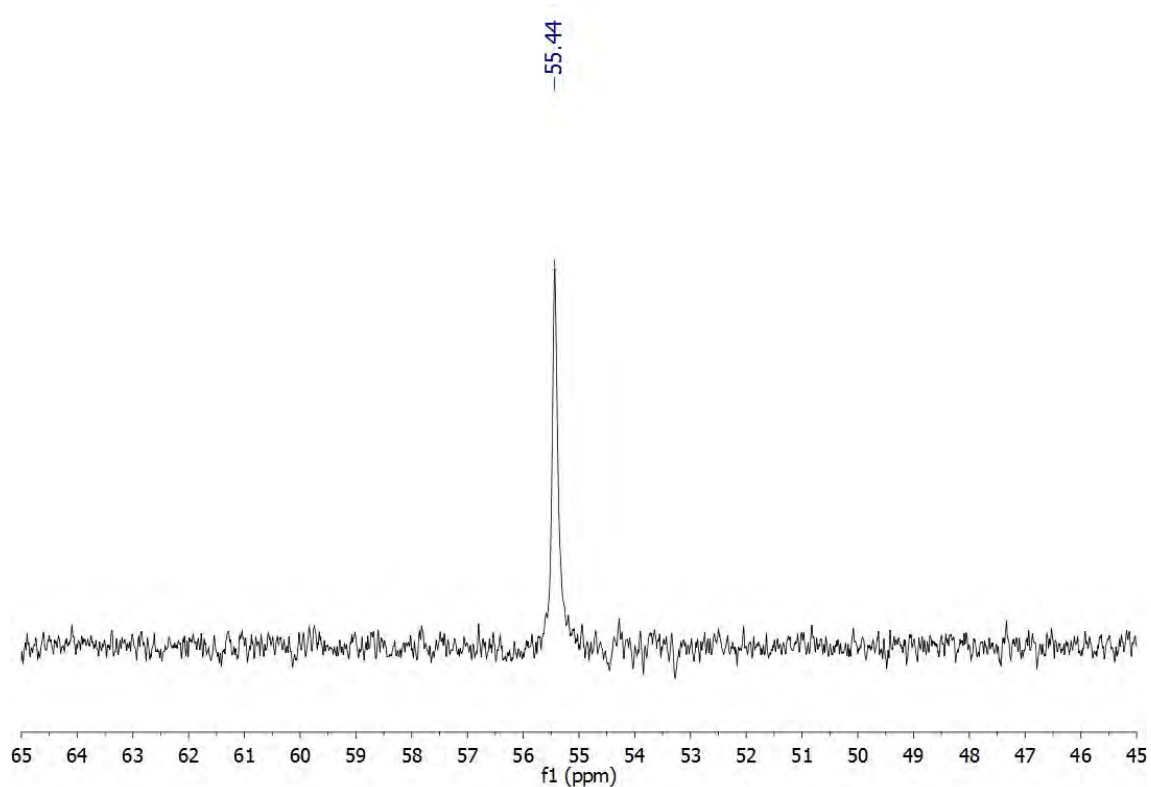
-Obtenido: %C = 32.35, %H = 1.93, %N = 3.79, %S = 4.10

Espectro de IR en Nujol

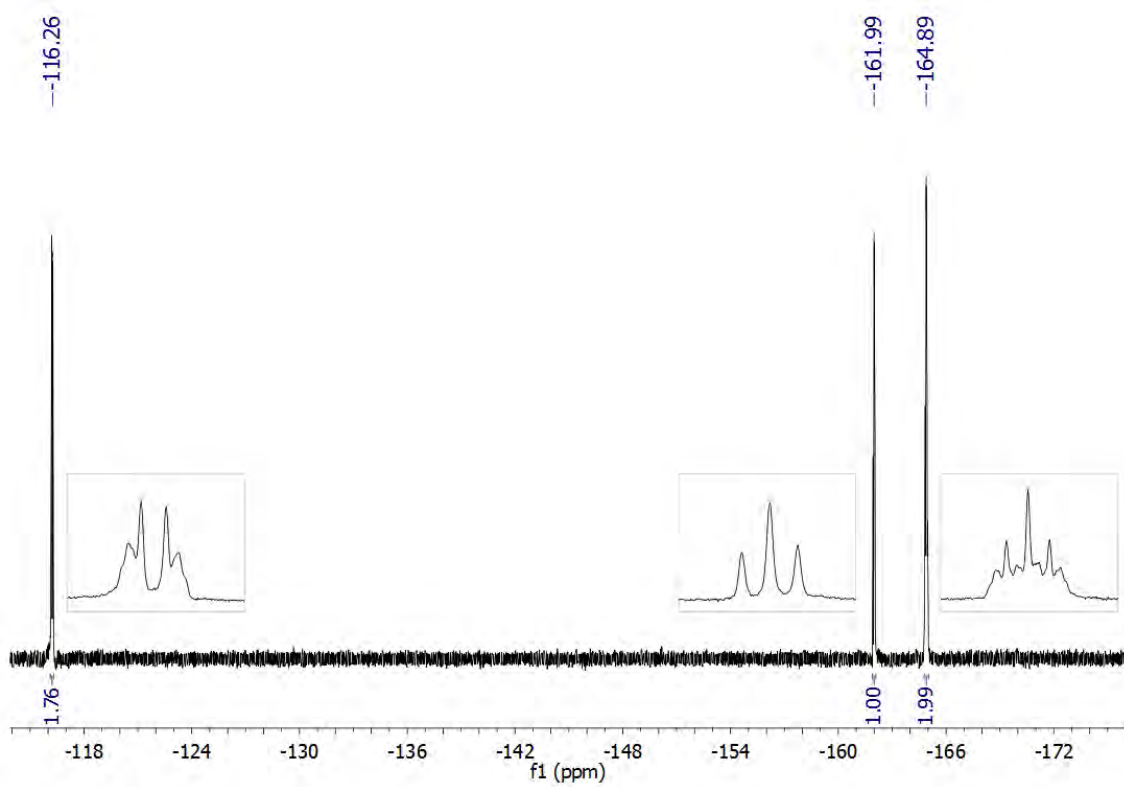


Experimental

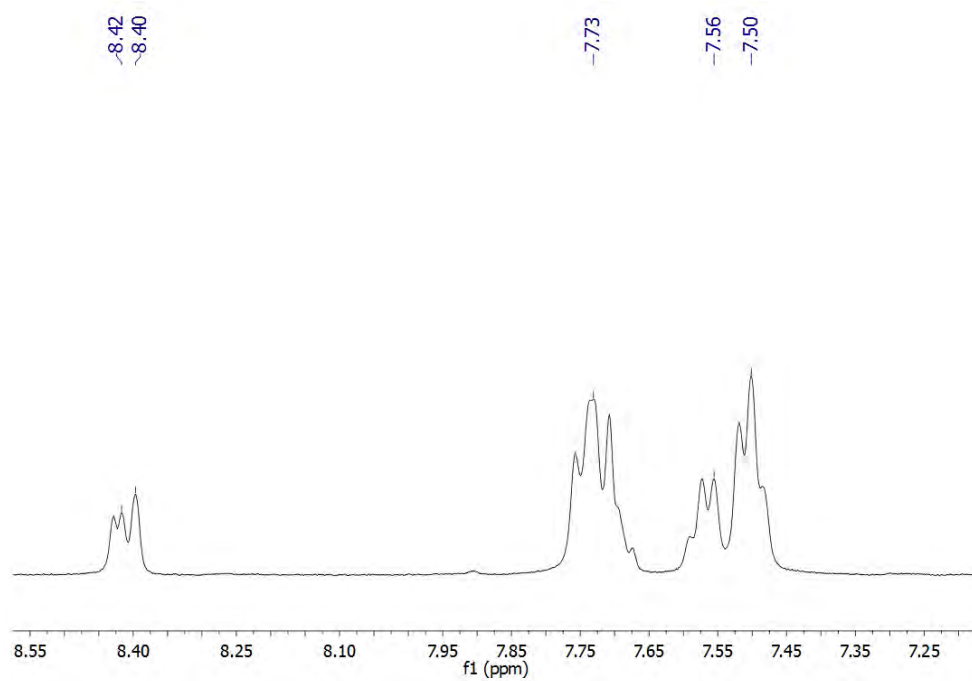
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en THF- d_8



Espectro de RMN de ^{19}F en THF- d_8



Espectro de RMN de ^1H en THF- d_8



3.18. Síntesis de $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**31**) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**32**)

Se disuelve el ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}$ (**L1**) (70 mg; 0.218 mmoles) o el ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}$ (**L2**) (90 mg; 0.218 mmoles) en diclorometano. A continuación, se añade el complejo de oro $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$ (103 mg; 0.218 mmoles), tras 45 minutos de reacción se concentran las disoluciones a vacío y se añade éter dietílico precipitando el complejo **31** como un sólido amarillo pálido y el complejo **32** como un sólido de color rojo.

$[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (**31**).

Rendimiento: 88%

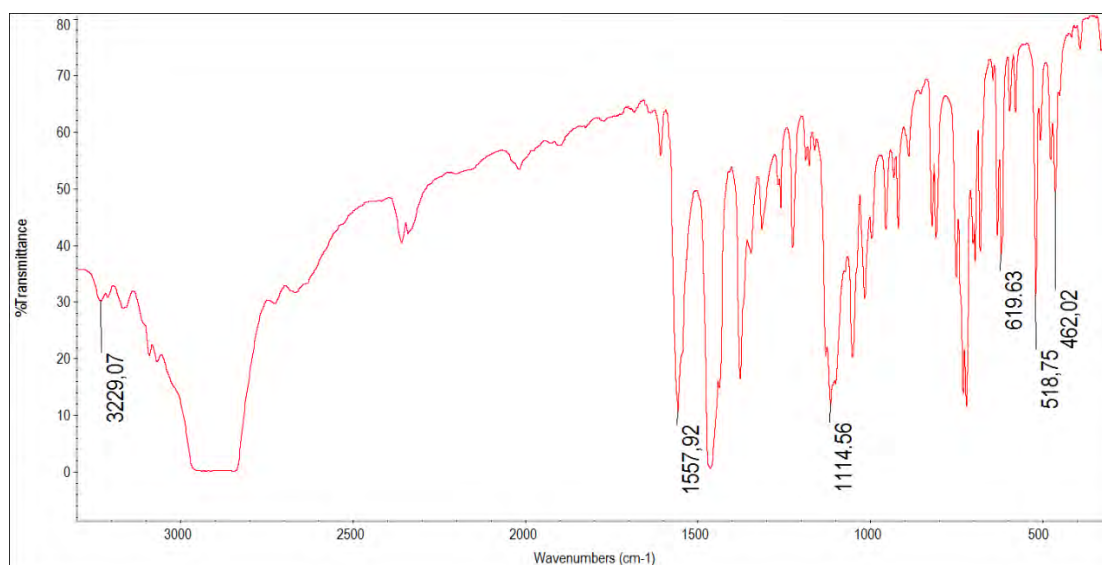
Espectrometría de masas: ESI(+) m/z (%): 519.0 $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2^{2+}$ (100); 1037.0 $[(\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\})_2\text{H}]^+$ (50); 1137.0 $[[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{H}\}]_2(\text{ClO}_4)]^+$ (8). ESI(-) m/z (%): 98.9 $(\text{ClO}_4)^-$ (100); 220.9 $[\text{Na}(\text{ClO}_4)_2]^-$ (50).

Análisis elemental:

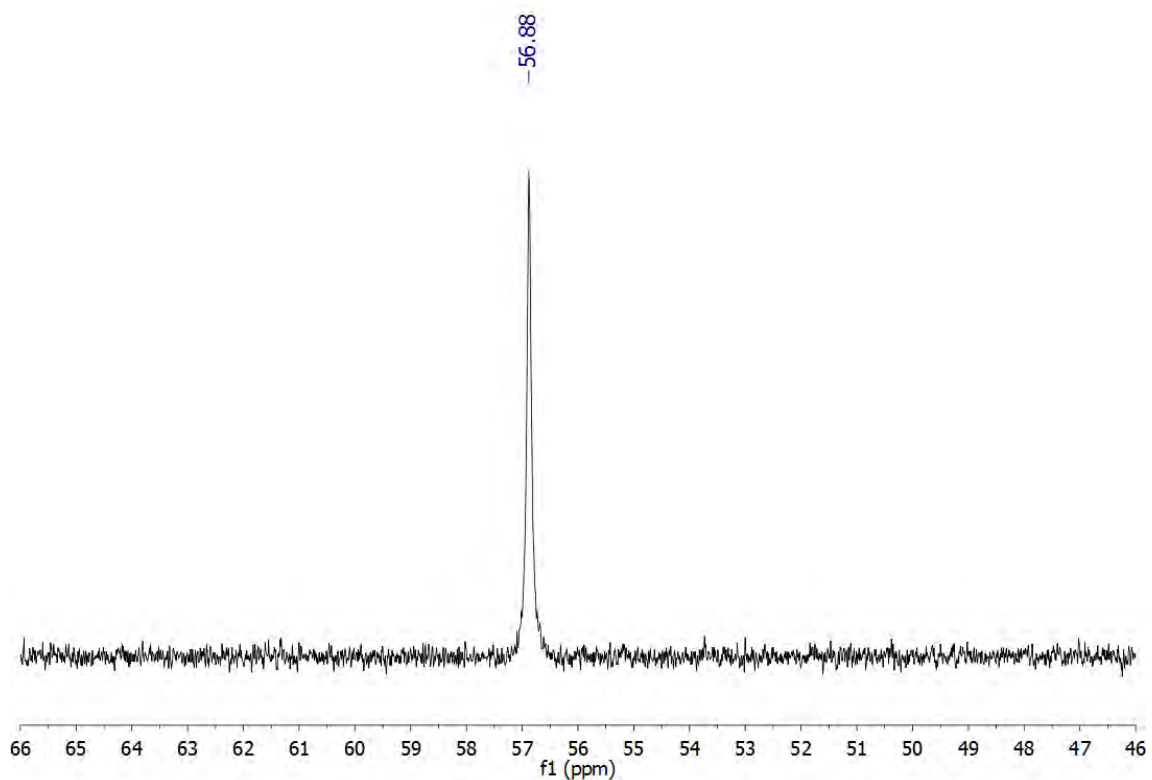
-Calculado para $(\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{P}_2\text{S}_2)$: %C = 34.94, %H = 2.44, %N = 4.53, %S = 5.18

-Obtenido: %C = 33.18, %H = 2.59, %N = 4.64, %S = 5.96

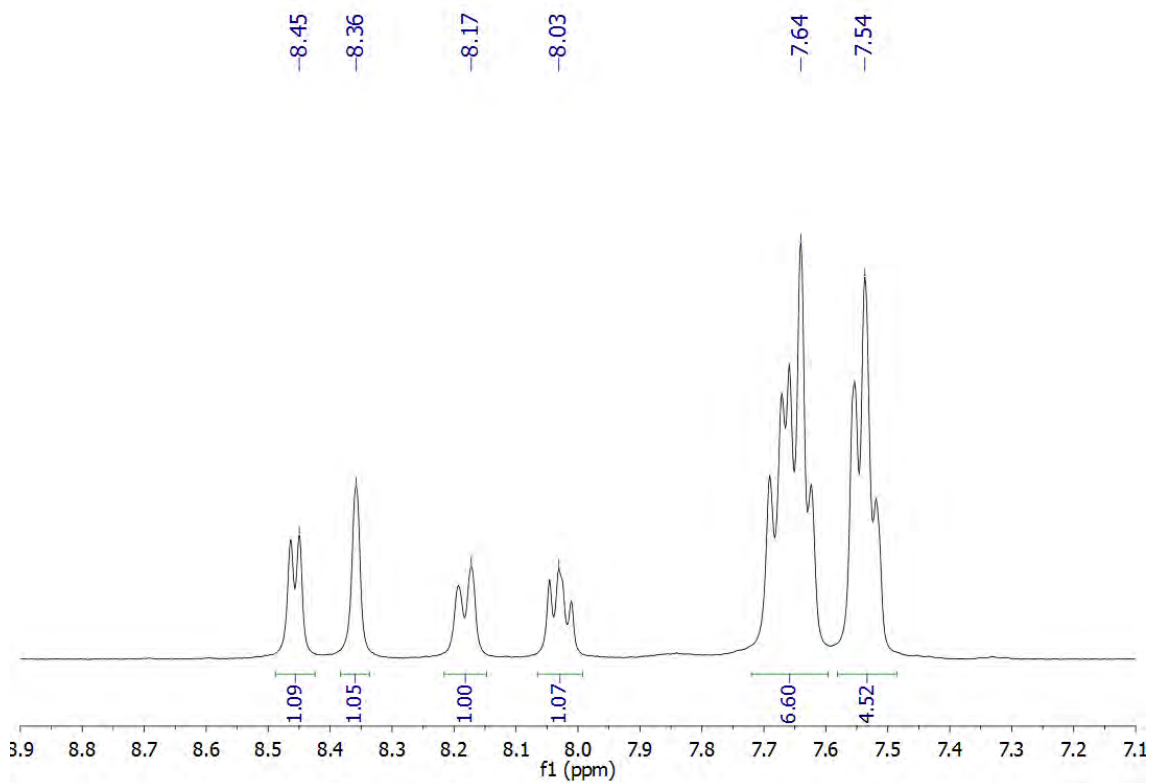
Espectro de IR en Nujol



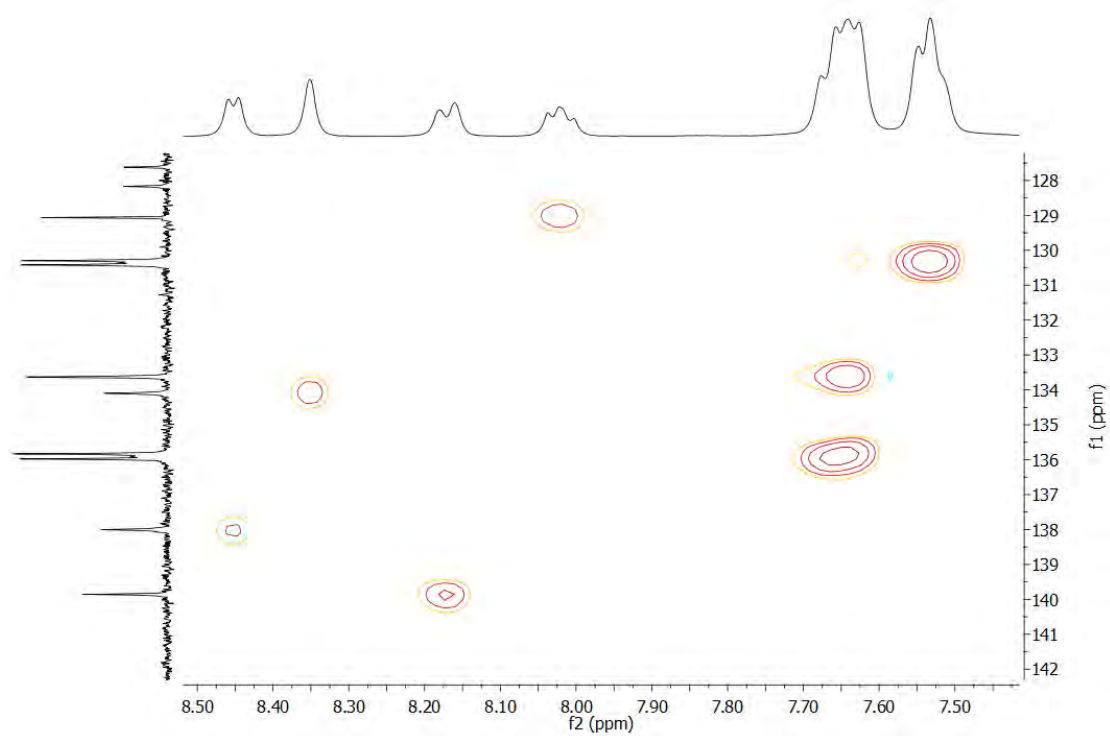
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CD_3CN



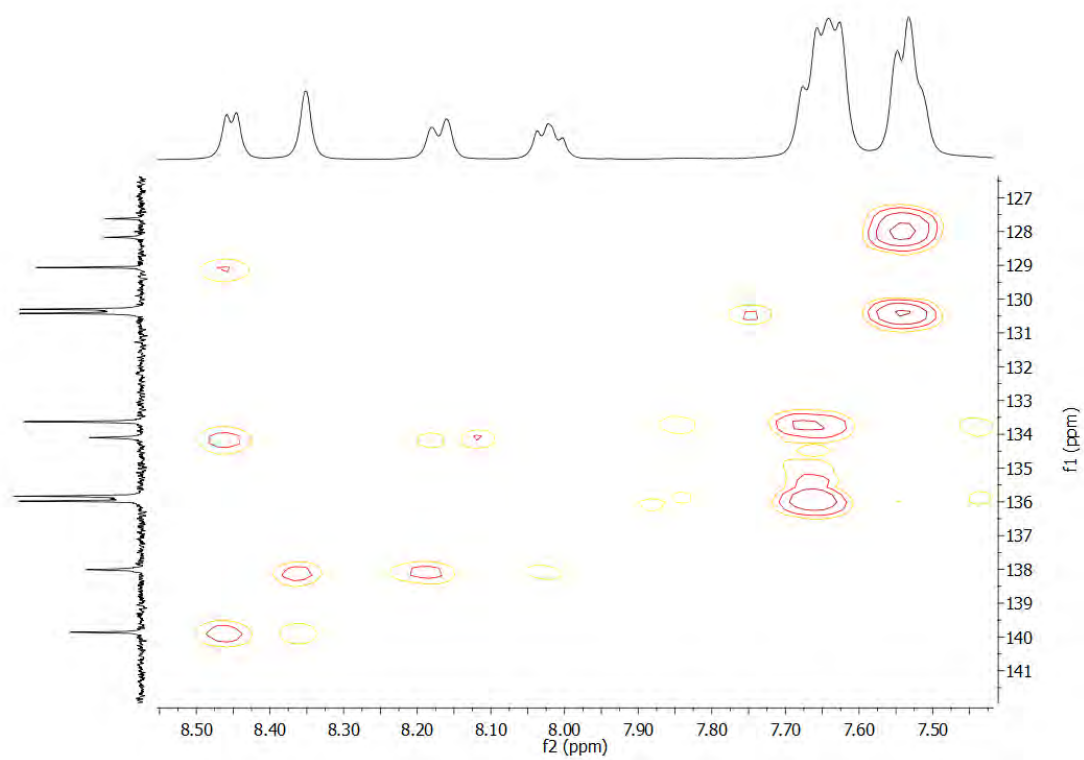
Espectro de RMN de ^1H en CD_3CN



Espectro de RMN HSQC en CD₃CN



Espectro de RMN HMBC en CD₃CN

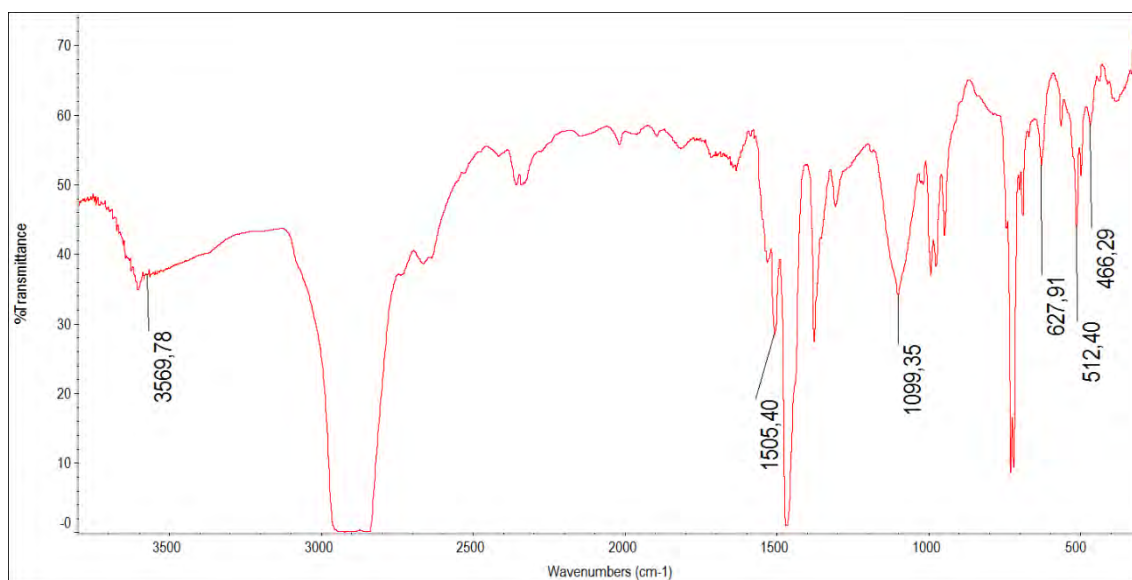


[Au{Ph₂PC(S)N(H)(C₆F₅)}]₂(ClO₄)₂ (32).

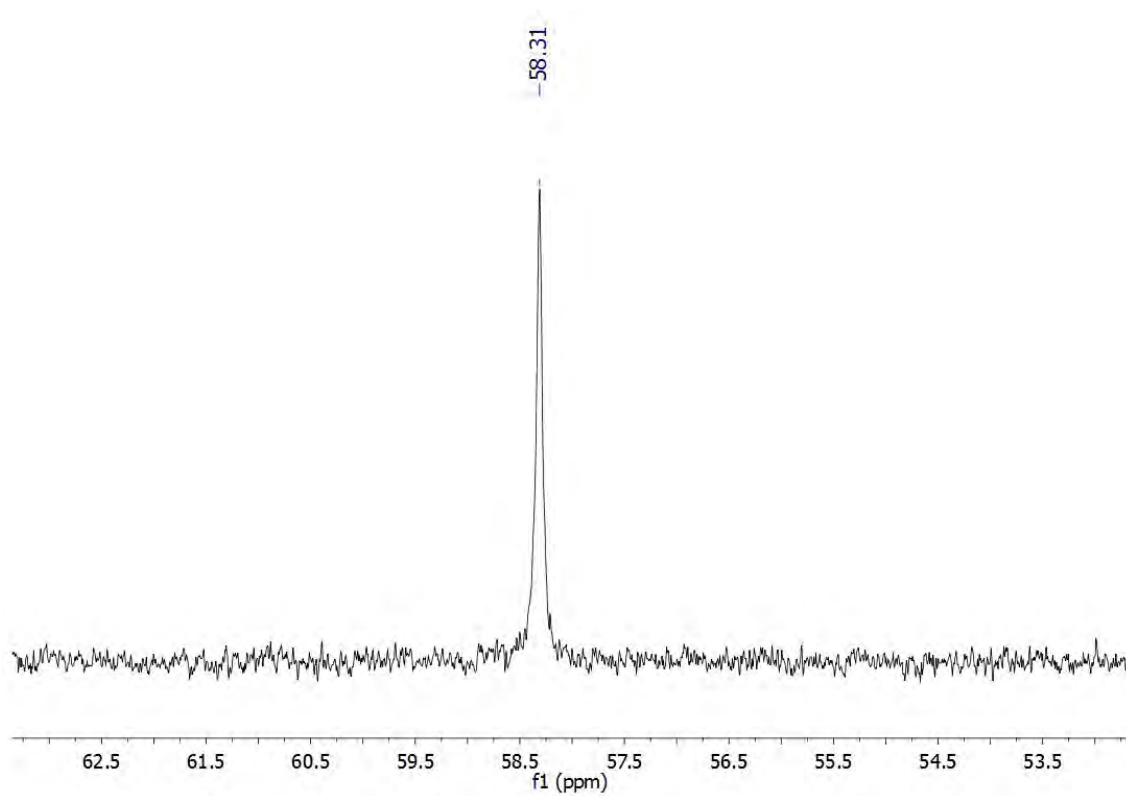
Rendimiento: 93%

Espectrometría de masas: ESI(+) *m/z* (%): 1215.0 [(Au{Ph₂PC(S)N(C₆F₅)}₂H)⁺ (63). ESI(-) *m/z* (%): 98.9 (ClO₄)⁻ (77); 220.9 [Na(ClO₄)₂]⁻ (100).

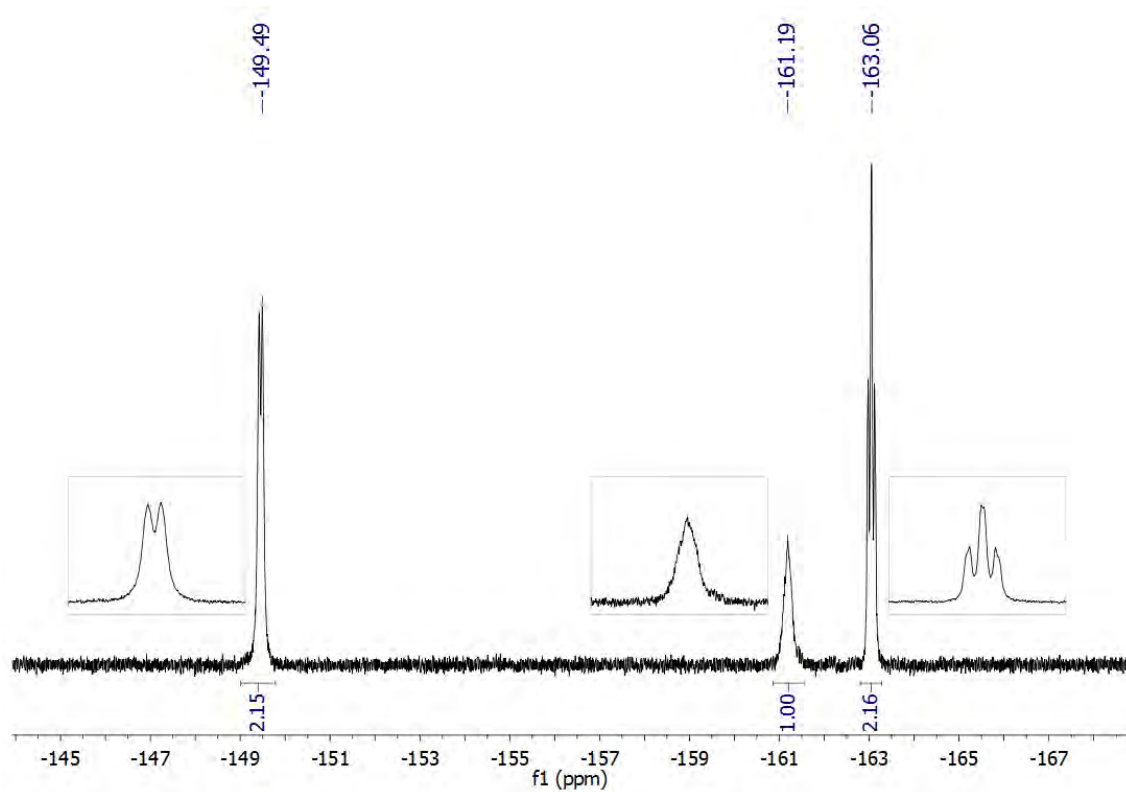
Espectro de IR en Nujol



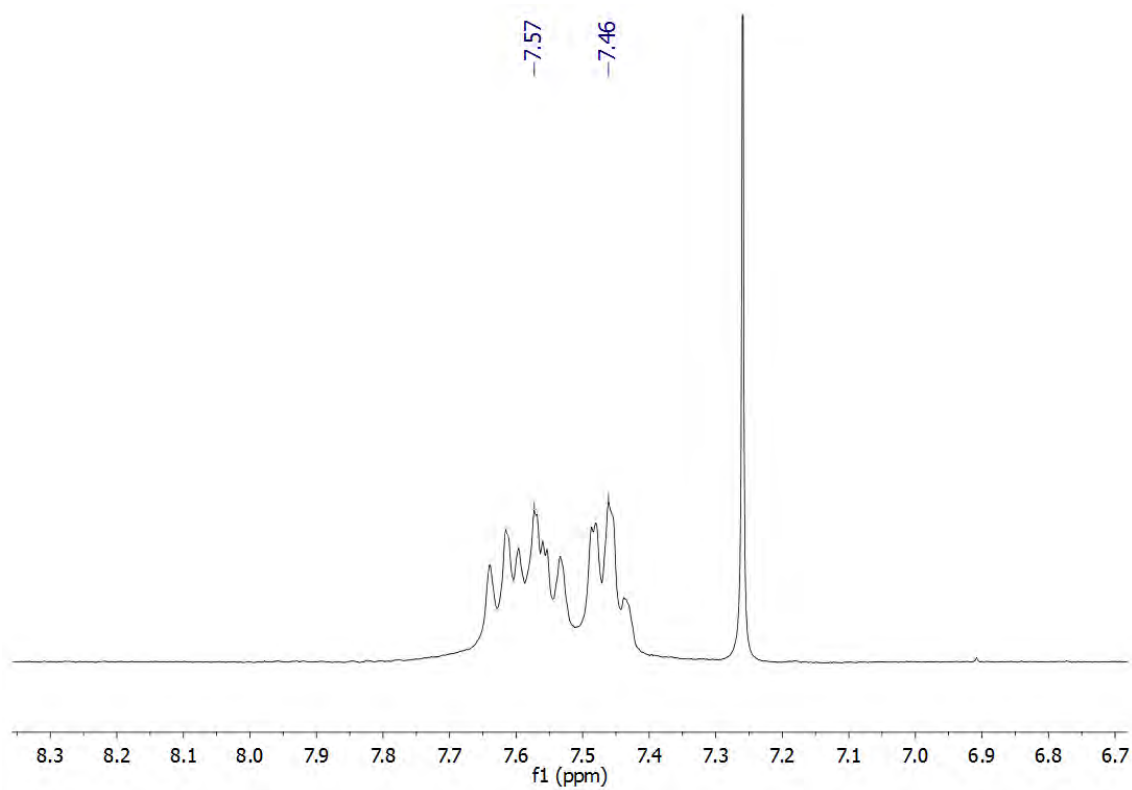
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3



3.19. Síntesis de $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}(\text{tht})]\text{ClO}_4$ (**33**).

Se disuelven el precursor $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$ (100 mg; 0.212 mmoles) y el ligando $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**) (83 mg; 0.212 mmoles) en diclorometano, se mantiene la agitación de la mezcla durante 30 minutos, a continuación, se concentra la disolución a vacío y la adición de éter dietílico da lugar a la formación del complejo **33** como un sólido de color blanco.

Rendimiento: 81%

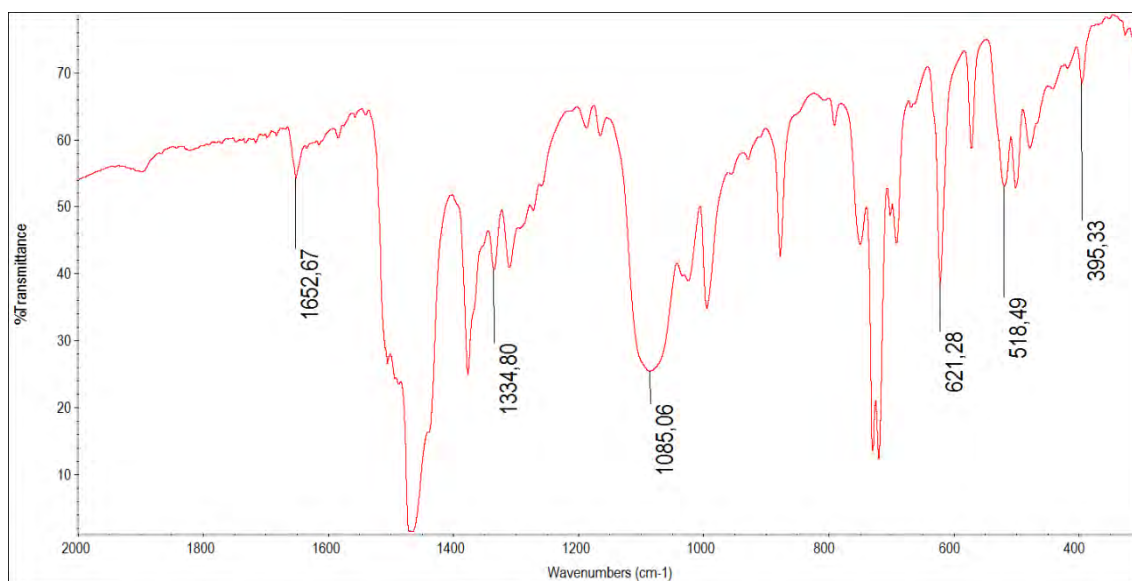
Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) m/z (%): 675.8 $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}(\text{tht})]^+$ (**34**); 978.7 $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_2]^+$ (**100**).

Análisis elemental:

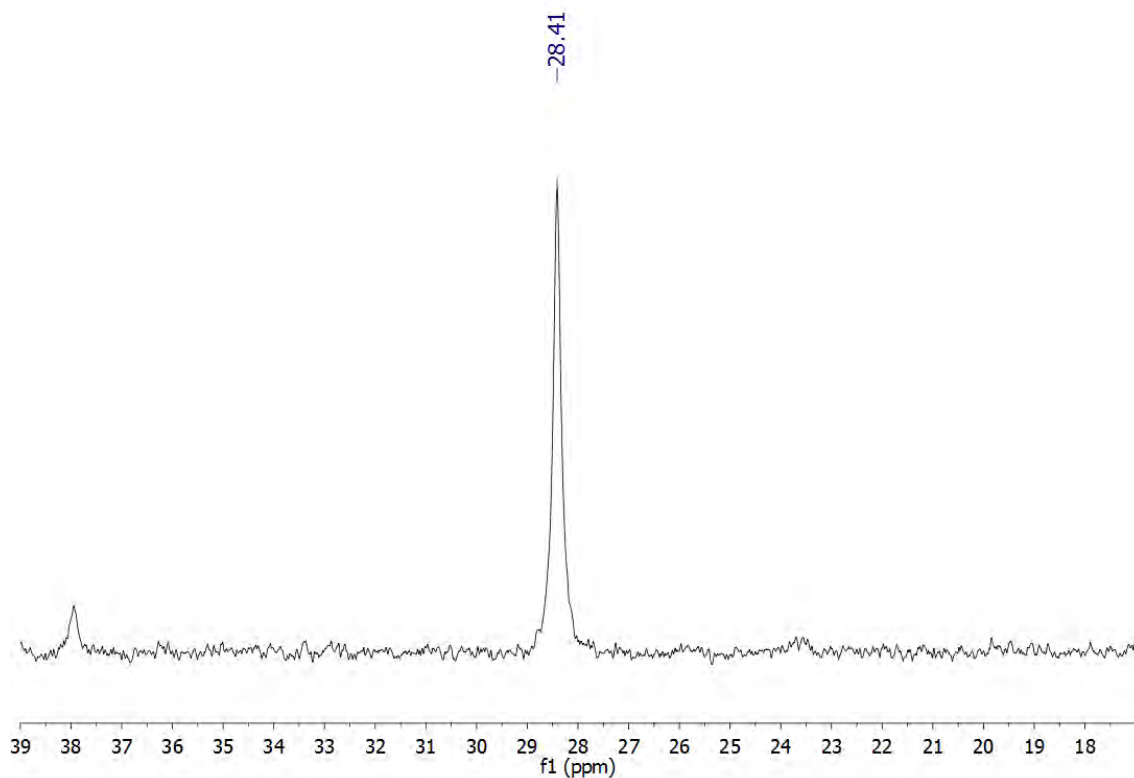
-Calculado para $(\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{Au}_1\text{Cl}_1\text{F}_4\text{N}_1\text{O}_4\text{P}_1\text{S}_1)$: %C = 35.60, %H = 2.34, %N = 1.81, %S = 8.27

-Obtenido: %C = 34.83, %H = 2.67, %N = 2.28, %S = 8.67

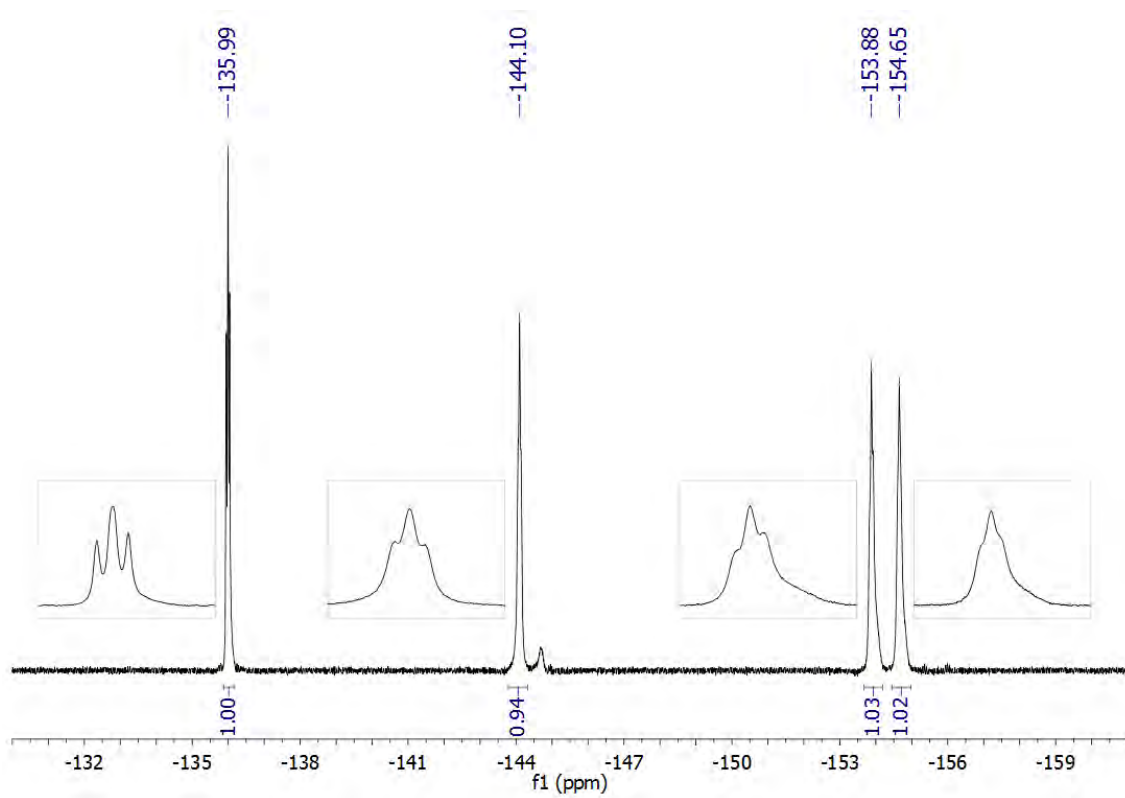
Espectro de IR en Nujol



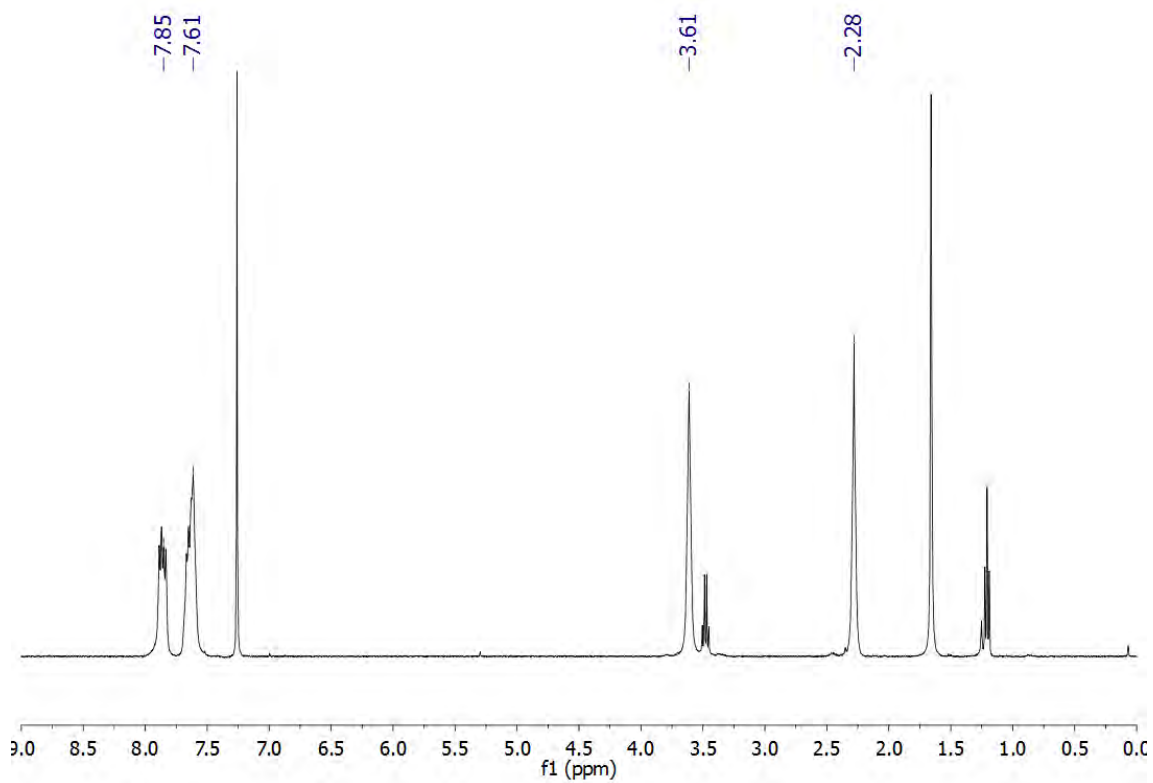
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3



3.20. Síntesis de $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_2]\text{ClO}_4$ (**34**).

Se disuelven el precursor de oro(I) $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$ (100 mg; 0.212 mmoles) y el ligando $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**) (166 mg; 0.424 mmoles) en diclorometano, se mantiene la agitación de la mezcla de reacción durante 30 minutos, a continuación, se concentra la disolución a vacío y la adición de éter dietílico da lugar a la formación del complejo **34** como un sólido de color blanco.

Rendimiento: 75%

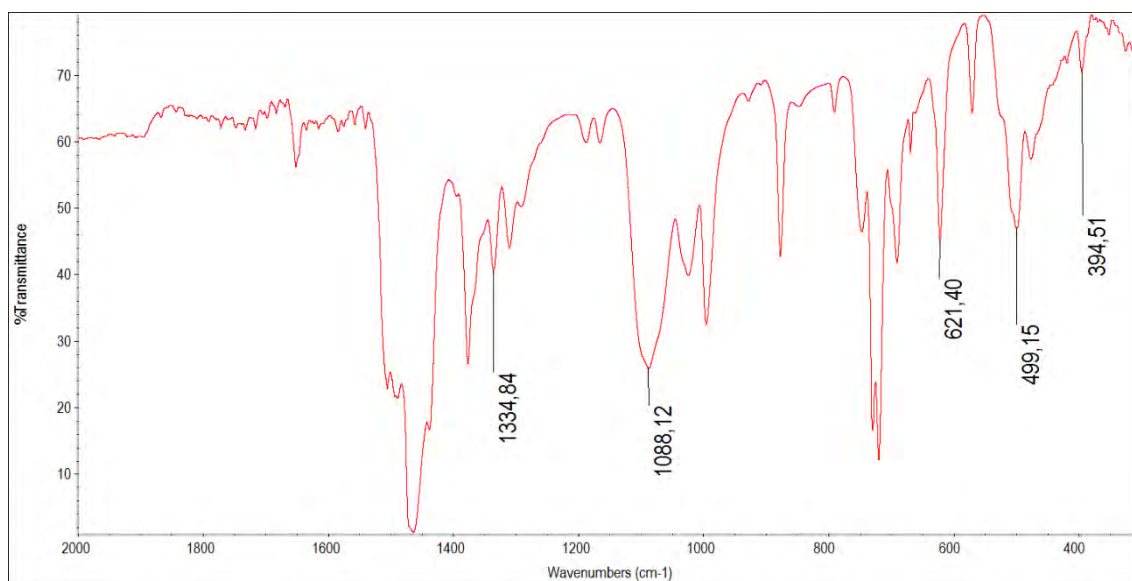
Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) m/z (%): 978.9
 $[\text{Au}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4))_2]^+$ (100).

Análisis elemental:

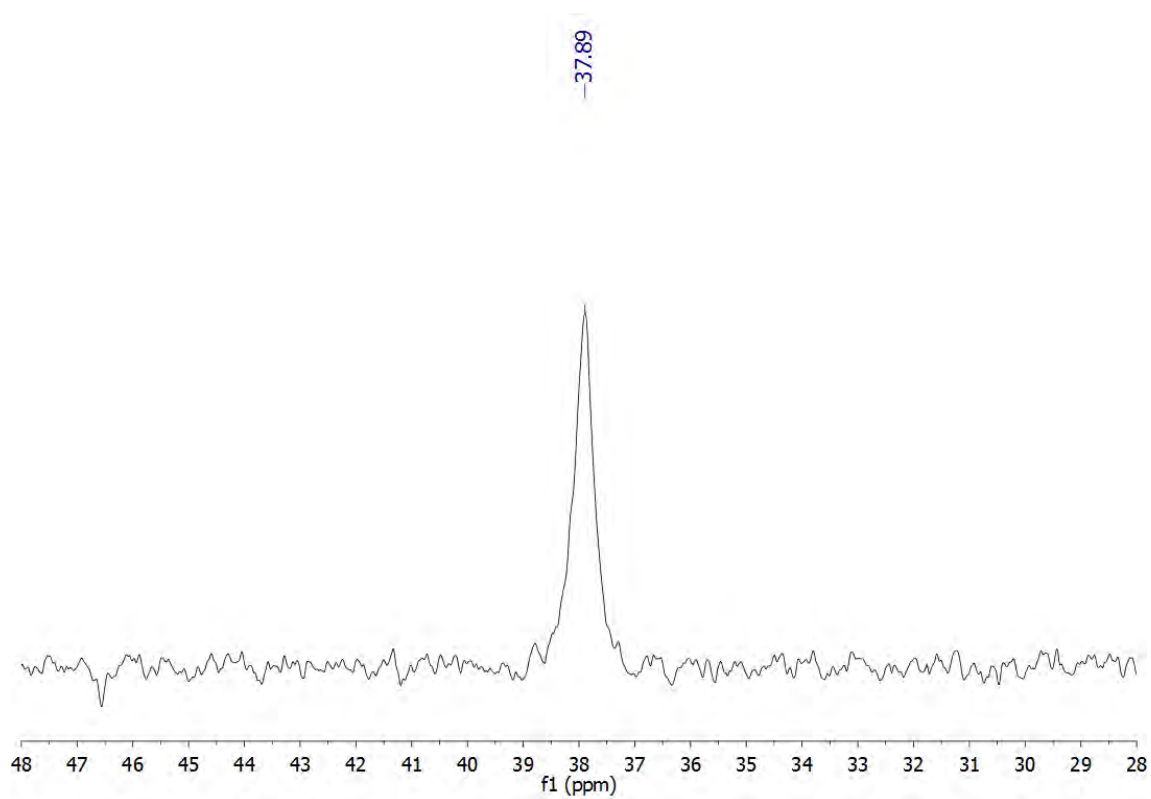
-Calculado para $(\text{C}_{38}\text{H}_{20}\text{Au}_1\text{Cl}_1\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_2)$: %C = 42.30, %H = 1.87, %N = 2.60, %S = 5.94

-Obtenido: %C = 41.21, %H = 2.24, %N = 2.95, %S = 7.24

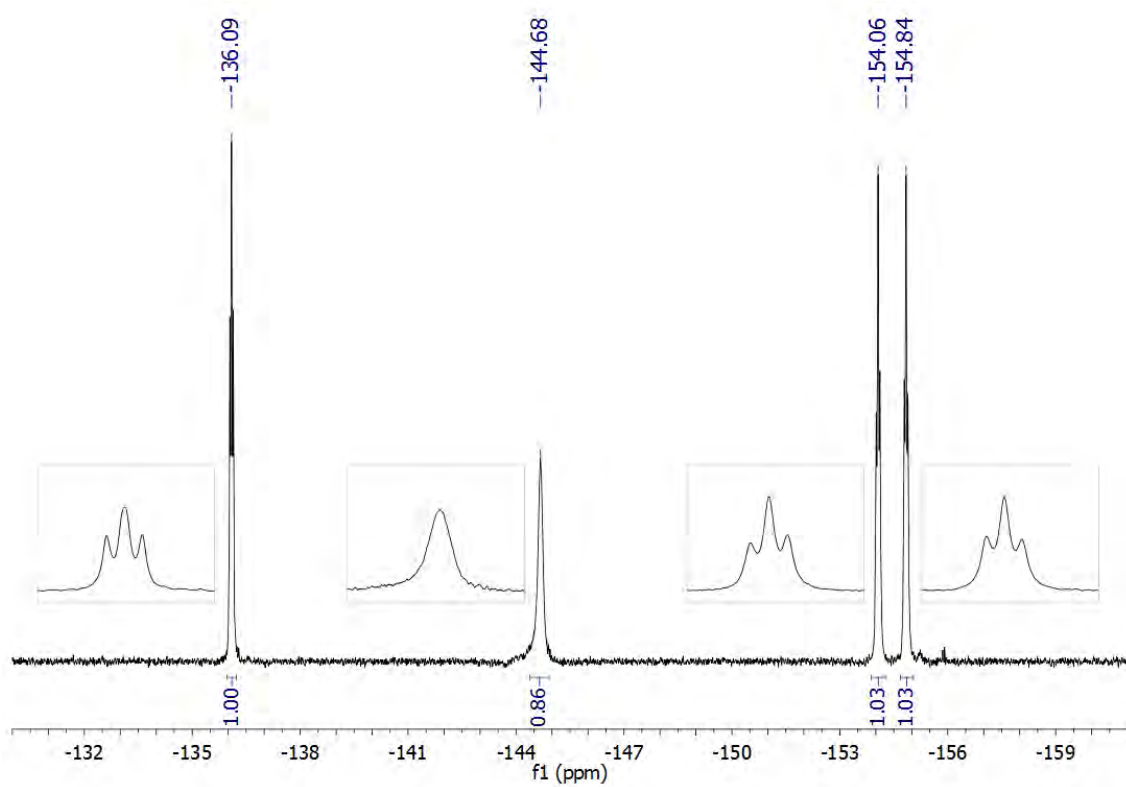
Espectro de IR en Nujol



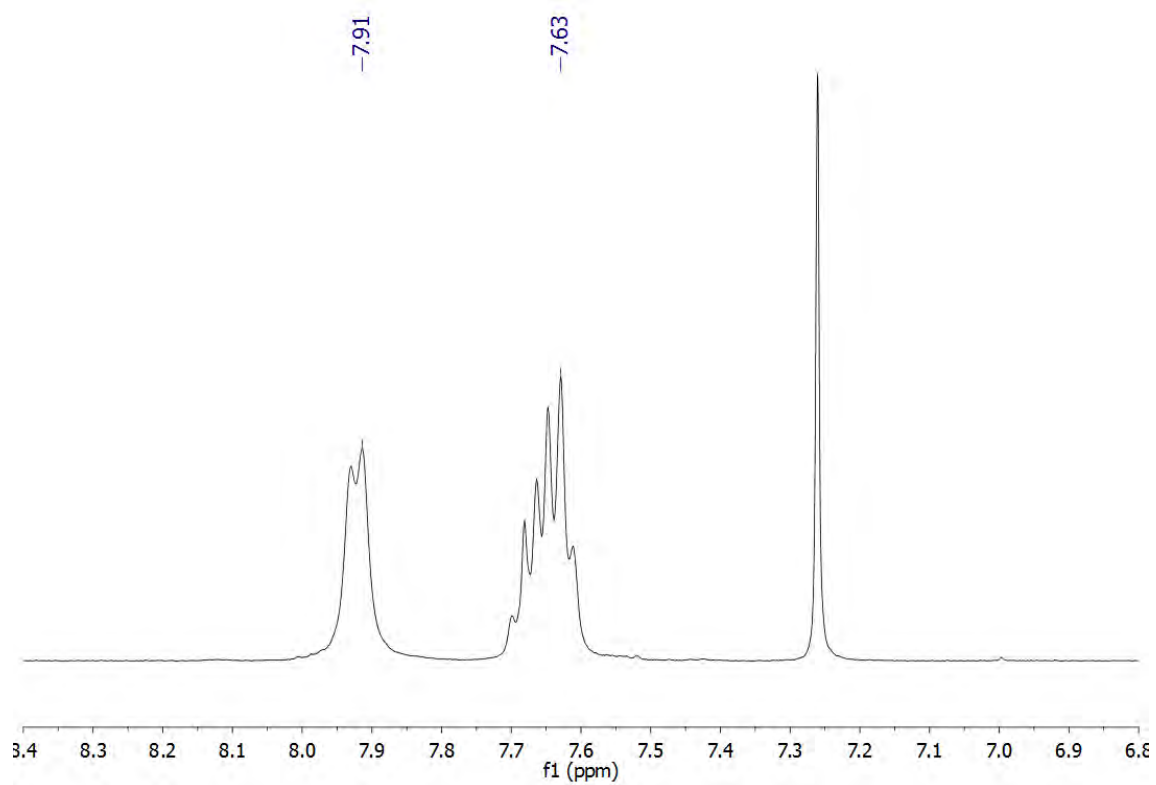
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3



3.21. Síntesis de $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}_3]\text{Cl}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (**35**), C_6F_5 (**36**)) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**37**)

Se disuelven el precursor de oro(I) $[\text{AuCl}(\text{tth})]$ (33 mg; 0.103 mmoles) en diclorometano y se adiciona según corresponda el ligando $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}$ (**L1**) (100 mg; 0.310 mmoles), $\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(\text{C}_6\text{F}_5)\}$ (**L2**) (128 mg; 0.310 mmoles) o $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}$ (**L3**) (121 mg; 0.310 mmoles), se mantiene la agitación de la mezcla de reacción durante 30 minutos, a continuación, se concentra la disolución a vacío y la adición de *n*-hexano da lugar a la formación de los complejos **35** y **36** como sólidos de color amarillo y el complejo **37** de color blanco.

$[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**35**).

Rendimiento: 85%

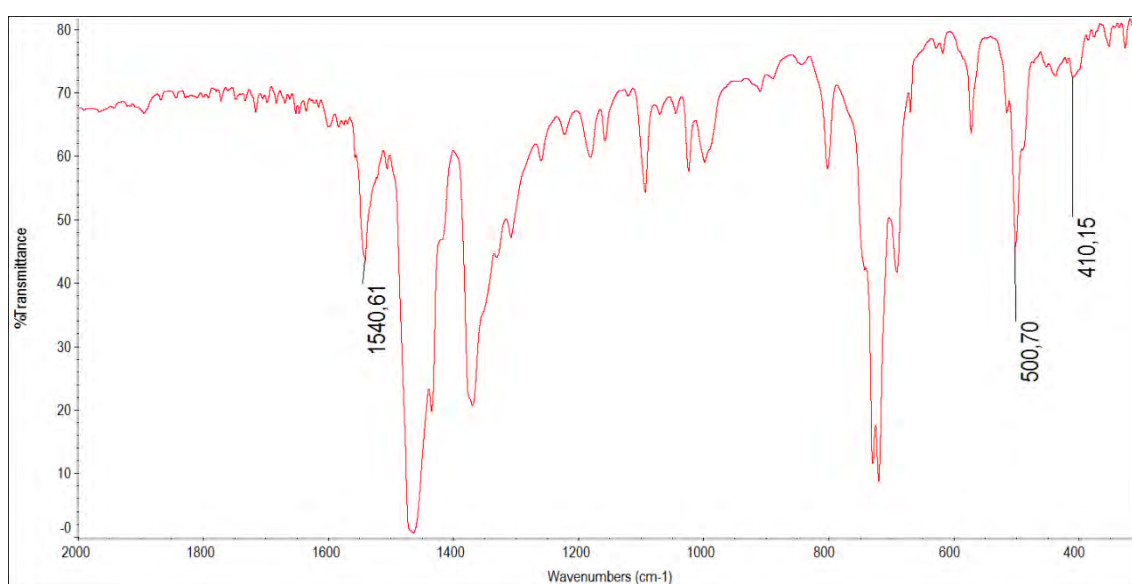
Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) m/z (%): 841.1 $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})(3\text{-NC}_5\text{H}_4)\}_2]^+$ (100).

Análisis elemental:

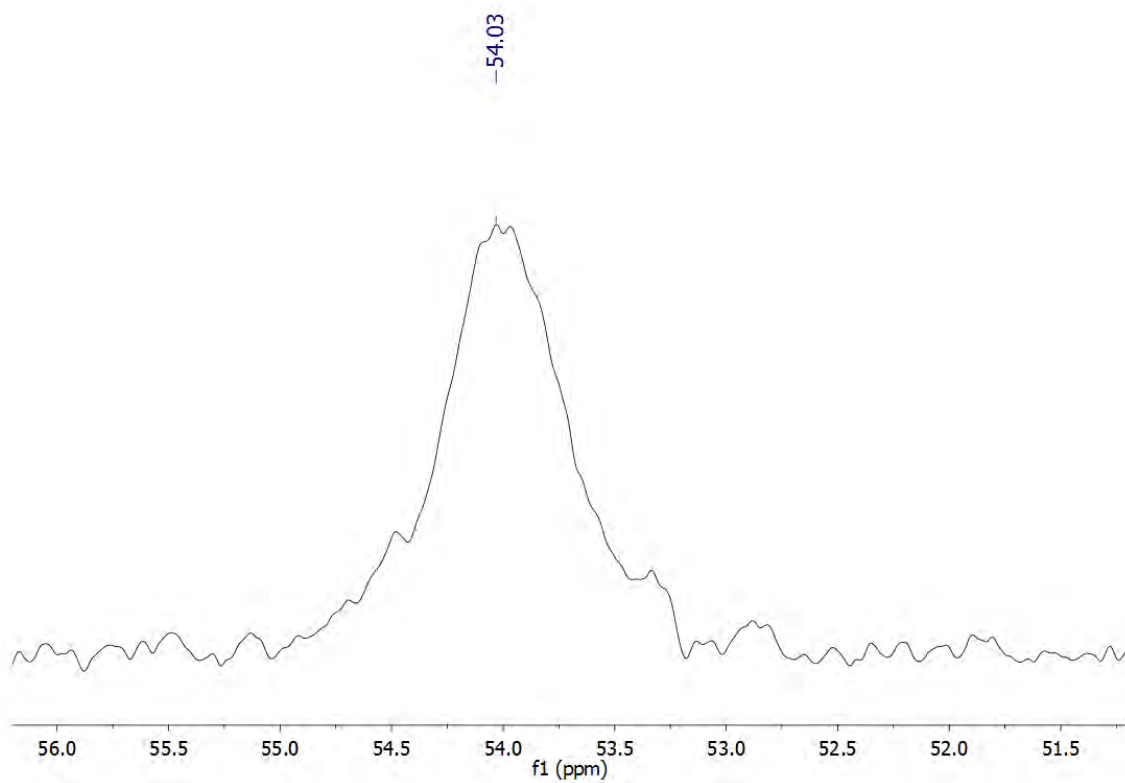
-Calculado para $(\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{Au}_1\text{Cl}_1\text{N}_6\text{P}_3\text{S}_3)$: %C = 54.07, %H = 3.78, %N = 7.01, %S = 8.02

-Obtenido: %C = 53.11, %H = 4.02, %N = 6.77, %S = 7.35

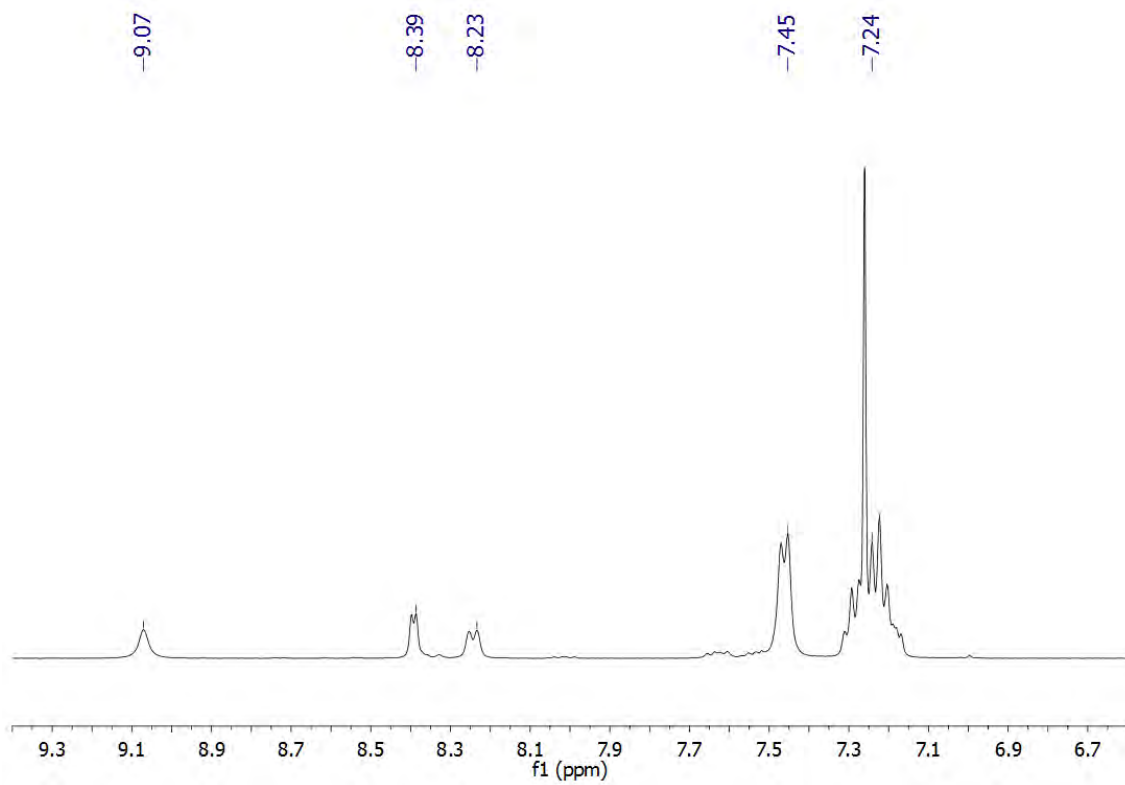
Espectro de IR en Nujol



Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3



[Au{Ph₂PC(S)N(H)(C₆F₅)₃}₃]Cl (36).

Rendimiento: 89%

Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) *m/z* (%): 1019.1

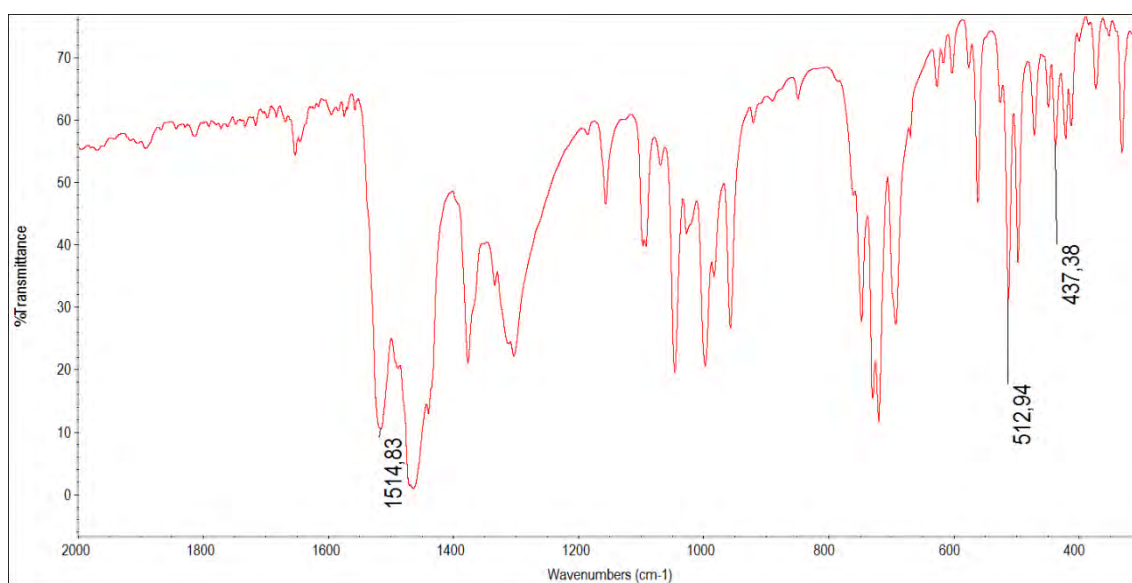
[Au{Ph₂PC(S)N(H)(C₆F₅)₂}₂]⁺ (100).

Análisis elemental:

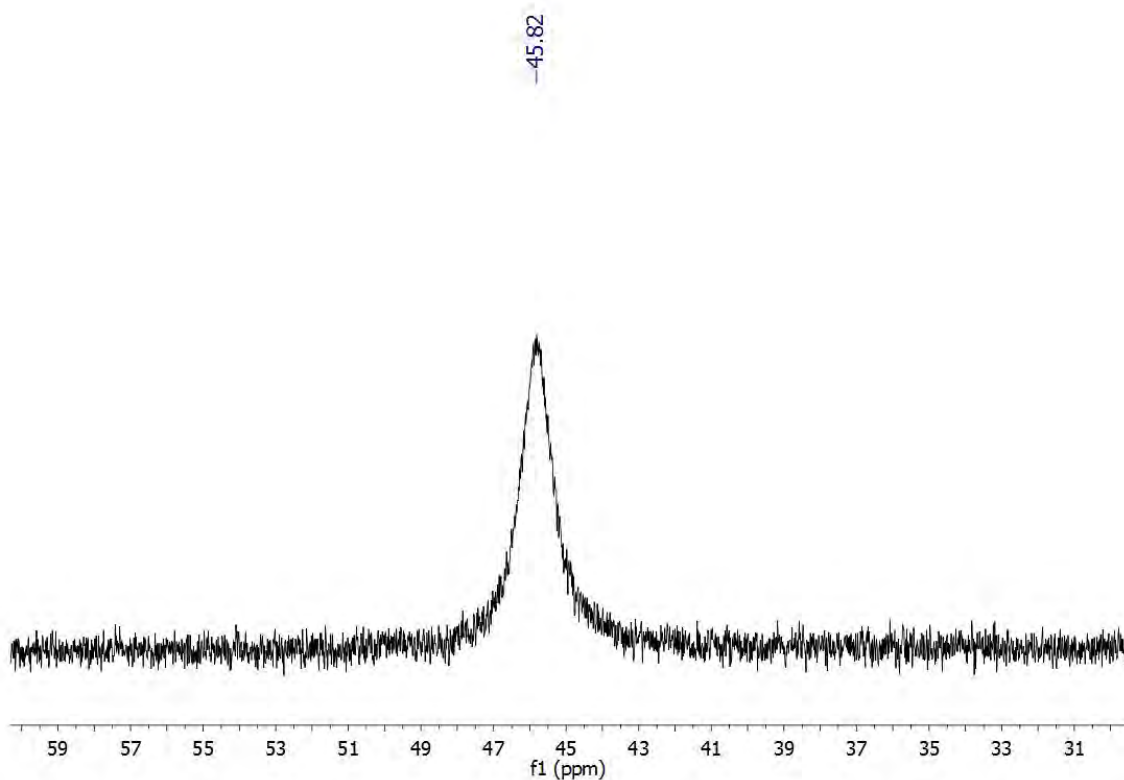
-Calculado para (C₅₇H₃₃Au₁Cl₁F₁₅N₃P₃S₃): %C = 46.69, %H = 2.27, %N = 2.87, %S = 6.56

-Obtenido: %C = 46.77, %H = 2.39, %N = 3.02, %S = 6.50

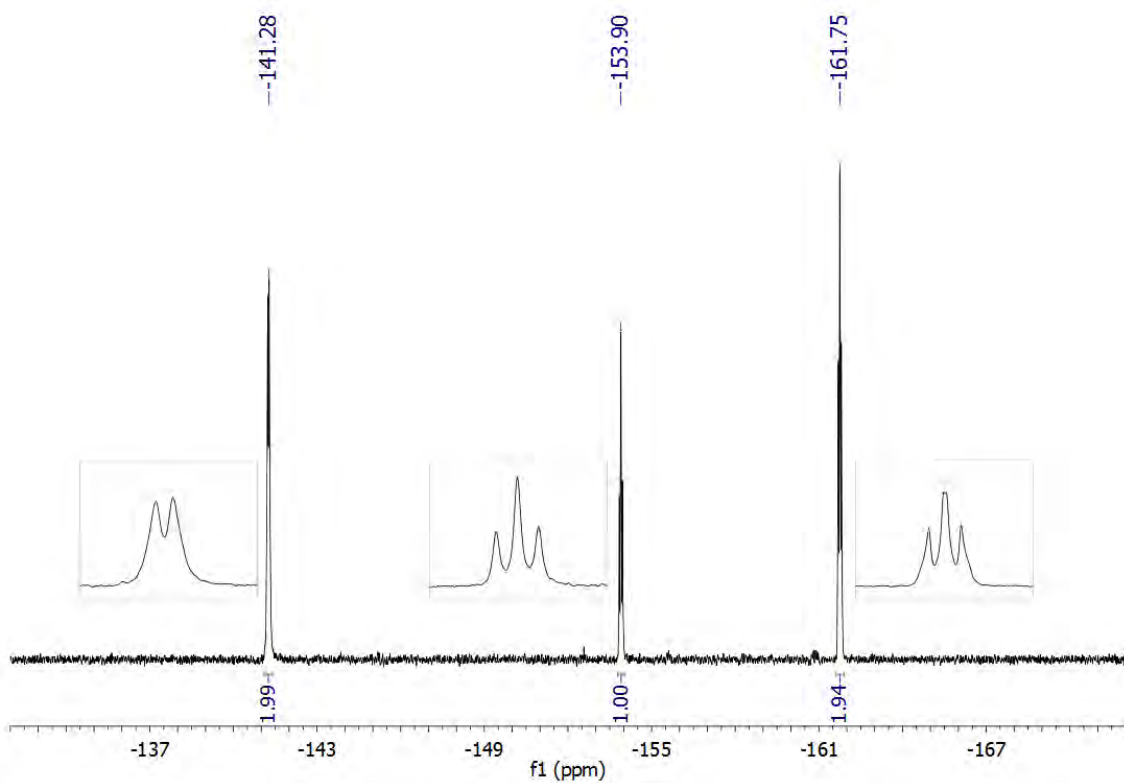
Espectro de IR en Nujol



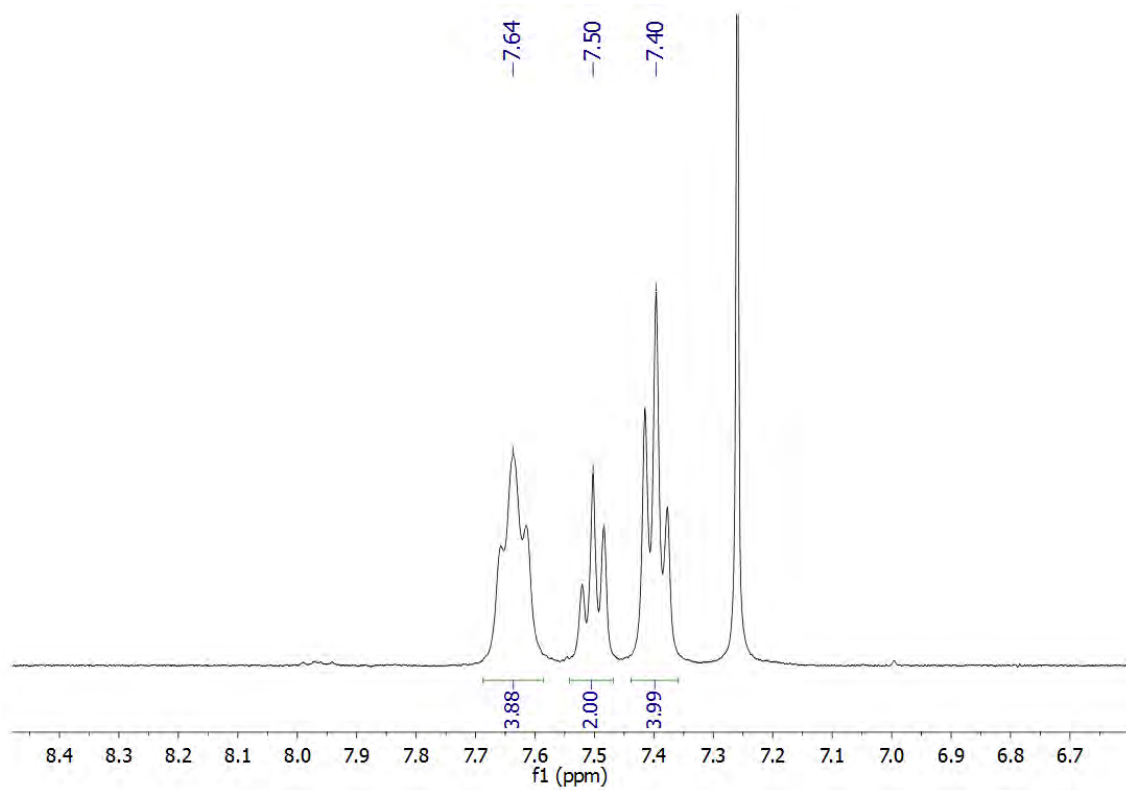
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3



[AuCl{Ph₂P(CNS)(C₆F₄)₃}₃]Cl (37).

Rendimiento: 63%

Espectrometría de masas: MALDI-TOF(+) *m/z* (%): 978.4

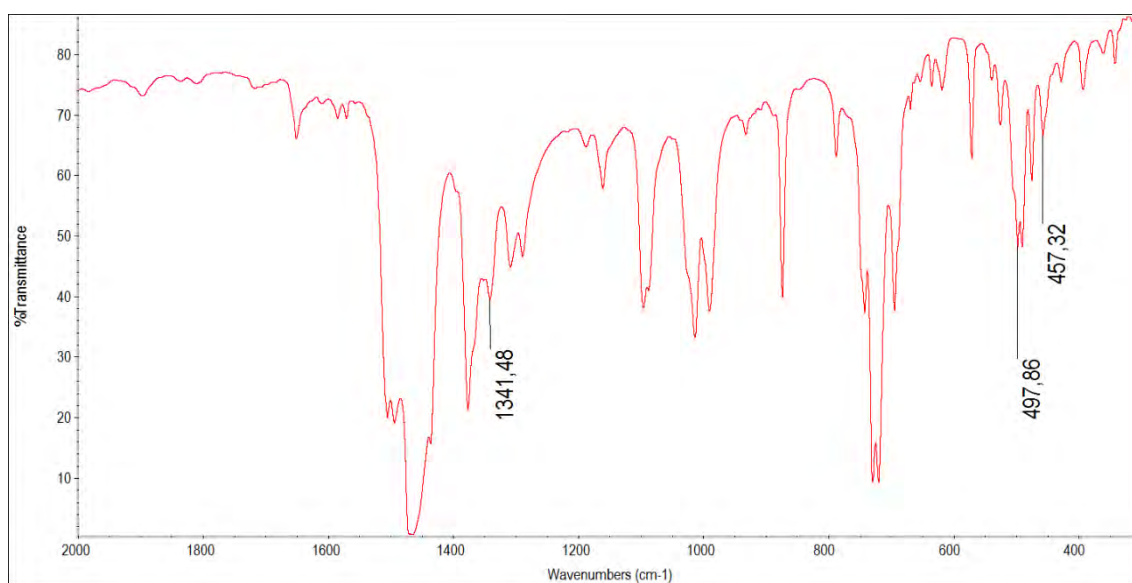
[Au{Ph₂P(CNS)(C₆F₄)₂}₂]⁺ (100).

Análisis elemental:

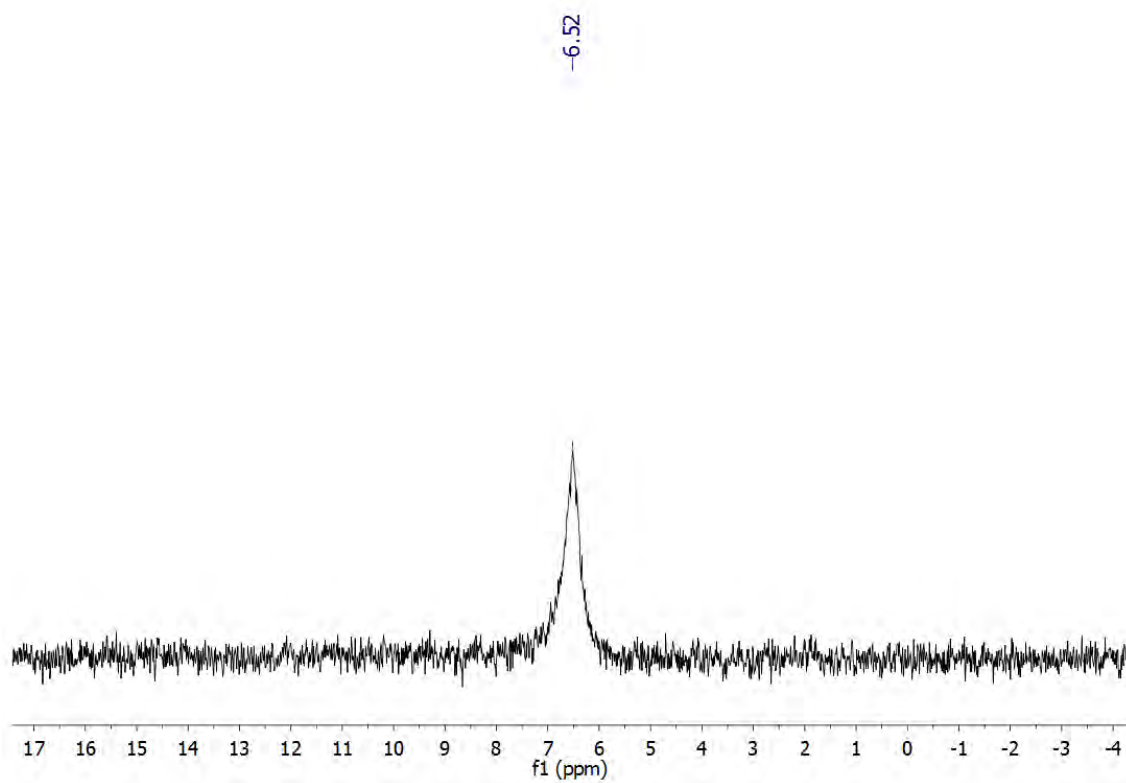
-Calculado para (C₅₇H₃₀Au₁Cl₁F₁₂N₃P₃S₃): %C = 48.68, %H = 2.15, %N = 2.99, %S = 6.84

-Obtenido: %C = 47.42, %H = 2.63, %N = 3.48, %S = 8.29

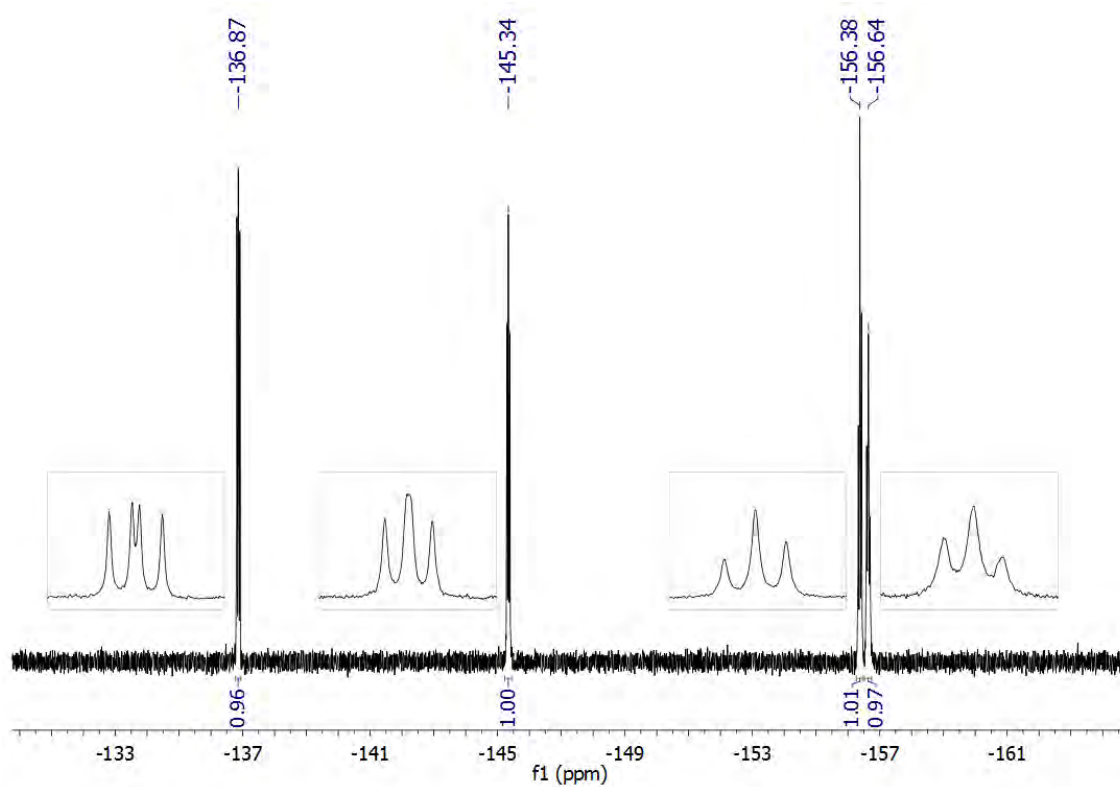
Espectro de IR en Nujol



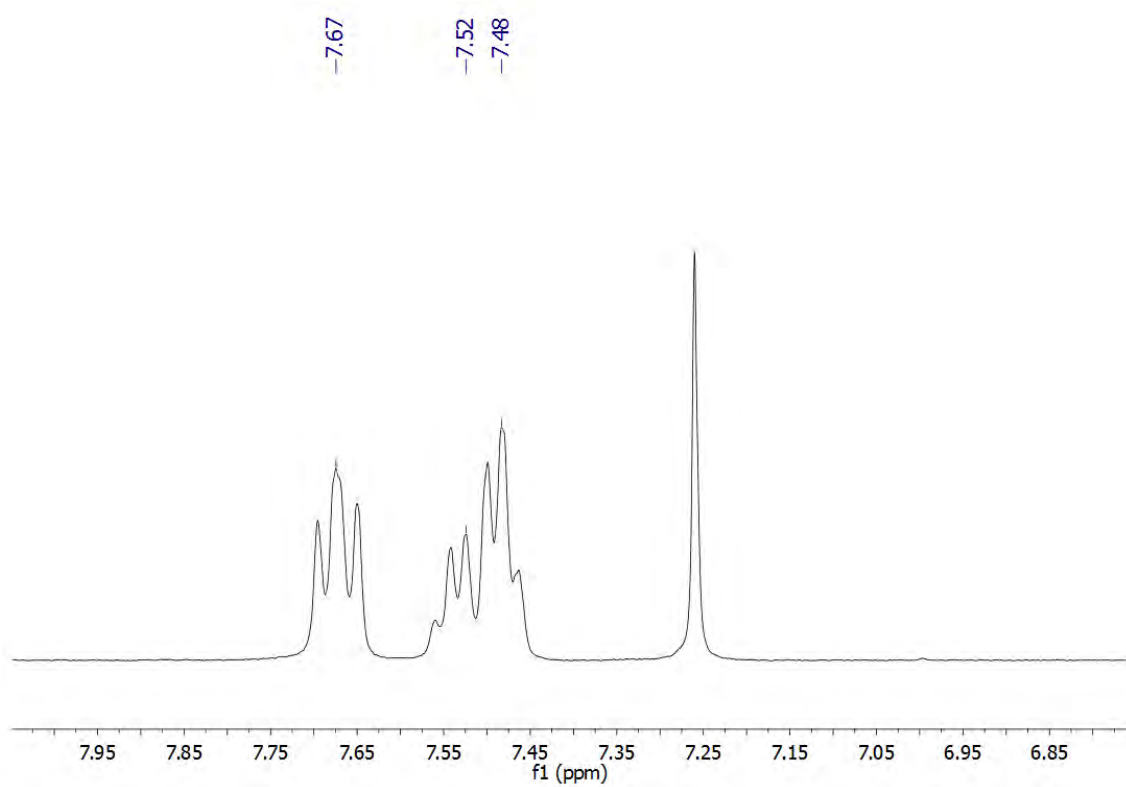
Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3



Espectro de RMN de ^{19}F en CDCl_3



Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3



4. TABLAS DE DATOS CRISTALOGRAFICOS

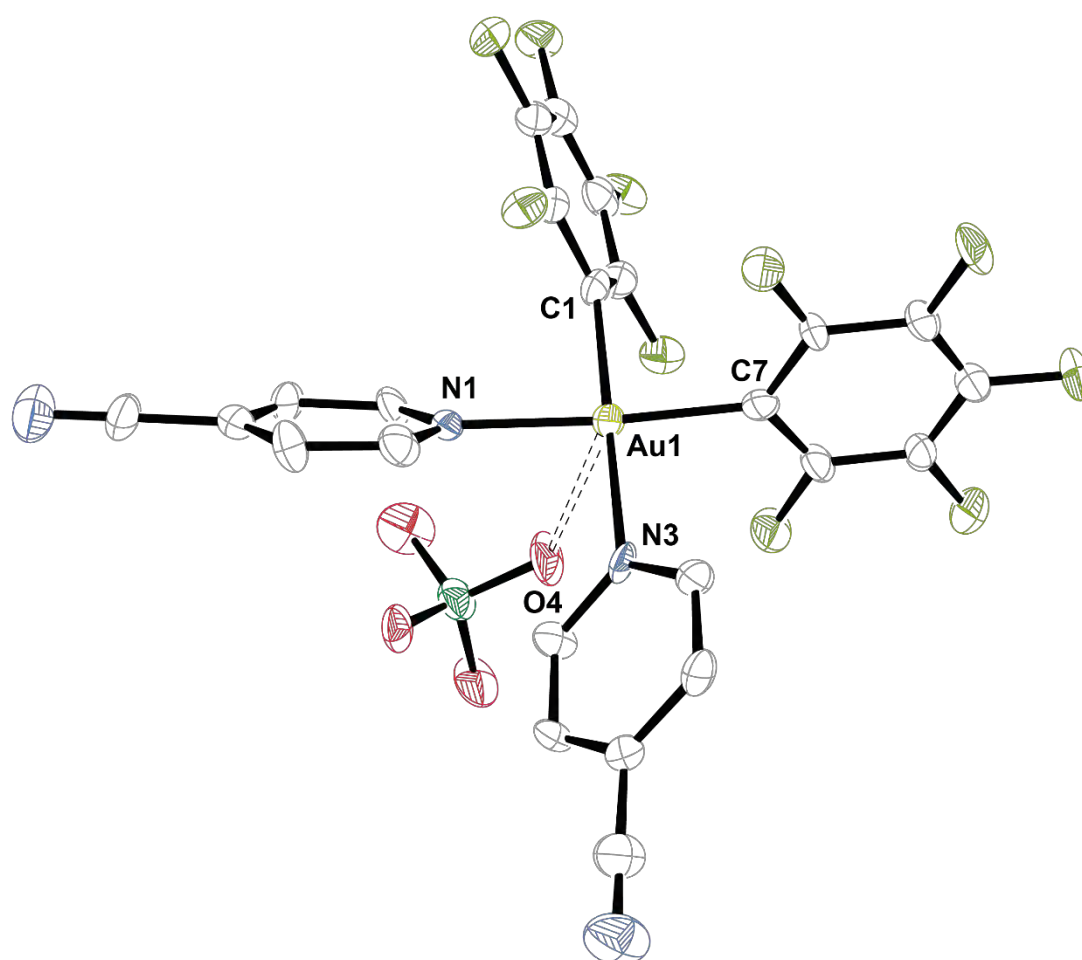
Datos estructurales del complejo 1.

Compuesto	1	
Fórmula química	C ₂₄ H ₈ AuClF ₁₀ N ₄ O ₄	
Masa molecular	838.76	
Temperatura / K	120(1)	
Longitud de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P21/n	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 9.1601(8) Å	α = 90°
	b = 13.7289(7) Å	β = 90.209(2)°
	c = 20.8276(17) Å	γ = 90°
Volumen / Å ³	2619.2(3)	
Z	4	
Densidad calc. / g·cm ⁻³	2.127	
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	5.831	
F(000)	1592	
Tamaño del cristal / mm ³	0.45 x 0.10 x 0.05	
Rango θ (2 θ max / °)	5.11 - 27.48	
Rango de los índices	-11 ≤ h ≤ 11, -17 ≤ k ≤ 11, -27 ≤ l ≤ 21	
Reflexiones totales	13125	
Reflexiones únicas	5829 [R(int) = 0.0789]	
Completado a θ = 27.48°	97.0 %	
Corrección de absorción	<i>Semi-empirical from equivalents</i>	
Método de refinó	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	
Datos/Restricciones/Parámetros	5829 / 0 / 397	
Goof	1.030	
R[F > 2σ(F)]	R1=0.0818, wR2=0.2022	
R (todos los datos)	R1=0.1050, wR2 =0.2221	
ρ _e residual máxima / e.Å ⁻³	4.706 y -6.608	

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados del compuesto 1

Au(1)-C(7)	2.001(11)	Au(1)-N(1)	2.107(8)
Au(1)-C(1)	2.016(11)	Au(1)-N(3)	2.109(9)
C(7)-Au(1)-C(1)	88.4(4)	C(7)-Au(1)-N(3)	91.6(4)
C(1)-Au(1)-N(1)	88.5(4)	N(1)-Au(1)-N(3)	91.3(3)

Estructura cristalina del complejo 1.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

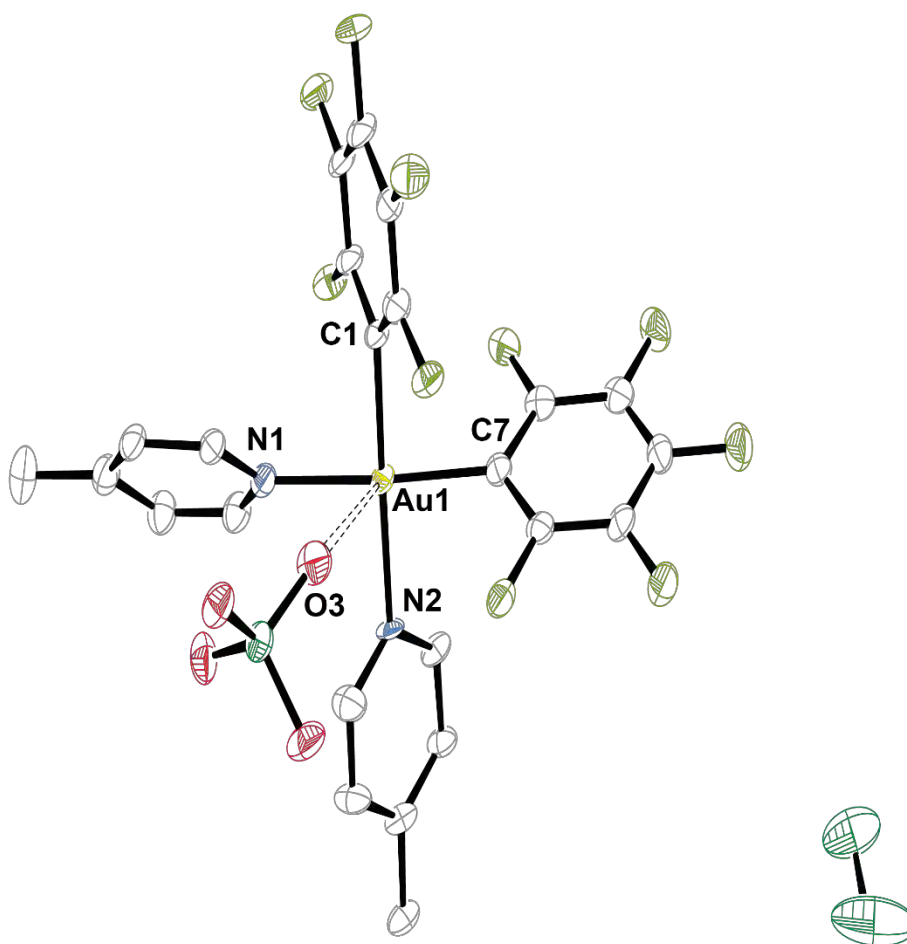
Datos estructurales del complejo **3**.

Compuesto	3	
Fórmula química	C ₂₄ H ₁₄ AuClF ₁₀ N ₂ O ₄ ·0.5CH ₂ Cl ₂	
Masa molecular	859.25	
Temperatura / K	120(1)	
Longitud de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C2/c	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 27.349(2) Å	α = 90°
	b = 14.9516(10) Å	β = 121.491(2)°
	c = 17.1792(16) Å	γ = 90°
Volumen / Å ³	5990.1(9)	
Z	8	
Densidad calc. / g·cm ⁻³	1.906	
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	5.186	
F(000)	3288	
Tamaño del cristal / mm ³	0.25 x 0.15 x 0.08	
Rango θ (2 θ max / °)	5.15 - 28.68	
Rango de los índices	-36 ≤ h ≤ 35, -19 ≤ k ≤ 20, -16 ≤ l ≤ 22	
Reflexiones totales	19298	
Reflexiones únicas	7294 [R(int) = 0.0863]	
Completado a θ = 28.68°	94.4 %	
Corrección de absorción	<i>Semi-empirical from equivalents</i>	
Método de refinó	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	
Datos/Restricciones/Parámetros	7294 / 7 / 426	
GooF	1.028	
R[F > 2σ(F)]	R1 = 0.0665, wR2 = 0.1569	
R (todos los datos)	R1 = 0.1119, wR2 = 0.1810	
ρ _e residual máxima / e.Å ⁻³	2.830 y -3.144	

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados del compuesto 3

Au(1)-C(1)	2.035(9)	Au(1)-N(1)	2.091(8)
Au(1)-C(7)	2.032(9)	Au(1)-N(2)	2.113(6)
C(7)-Au(1)-C(1)	86.3(3)	C(7)-Au(1)-N(2)	92.2(3)
C(1)-Au(1)-N(1)	90.5(3)	N(1)-Au(1)-N(2)	91.1(3)

Estructura cristalina del complejo 3.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

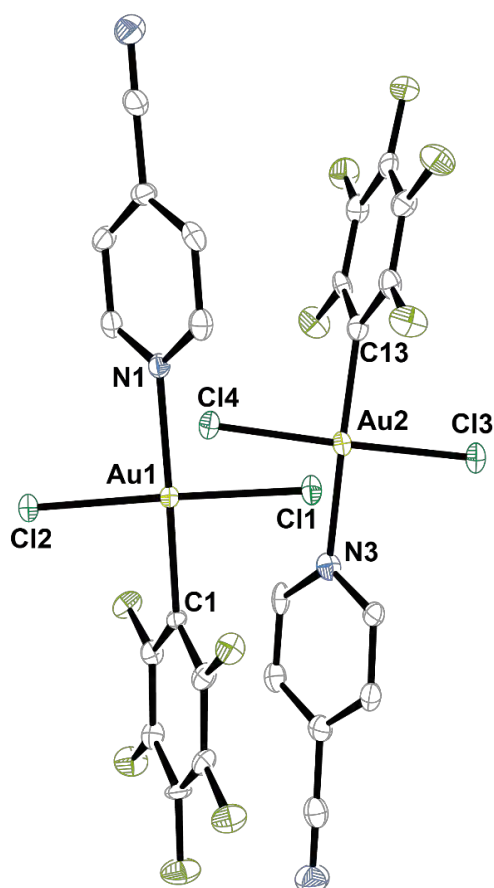
Datos estructurales del complejo 4.

Compuesto	4	
Fórmula química	C ₁₂ H ₄ AuCl ₂ F ₅ N ₂	
Masa molecular	539.04	
Temperatura / K	120(1)	
Longitud de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 7.5340(2) Å	α = 106.569(2)°
	b = 13.8179(6) Å	β = 96.736(2)°
	c = 14.4335(6) Å	γ = 94.965(3)°
Volumen / Å ³	1418.84(9)	
Z	4	
Densidad calc. / g·cm ⁻³	2.523	
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	10.796	
F(000)	992	
Tamaño del cristal / mm ³	0.30 x 0.18 x 0.10	
Rango θ (2 θ max / °)	5.10 - 27.45	
Rango de los índices	-9 ≤ h ≤ 9, -17 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflexiones totales	21681	
Reflexiones únicas	6398 [R(int) = 0.0587]	
Completado a θ = 27.45°	98.5 %	
Corrección de absorción	<i>Semi-empirical from equivalents</i>	
Método de refinó	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	
Datos/Restricciones/Parámetros	6398 / 0 / 397	
Goof	1.033	
R[F > 2σ(F)]	R1=0.0377, wR2=0.0884	
R (todos los datos)	R1=0.0506, wR2=0.0945	
ρ _e residual máxima / e.Å ⁻³	2.243 y -3.285	

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados del compuesto 4

Au(1)-C(1)	1.990(6)	Au(2)-C(13)	1.990(7)
Au(1)-N(1)	2.118(5)	Au(2)-N(3)	2.104(6)
Au(1)-Cl(1)	2.280(2)	Au(2)-Cl(3)	2.278(2)
Au(1)-Cl(2)	2.283(2)	Au(2)-Cl(4)	2.280(2)
C(1)-Au(1)-Cl(1)	90.1(2)	C(13)-Au(2)-Cl(3)	88.4(2)
N(1)-Au(1)-Cl(1)	91.1(1)	N(3)-Au(2)-Cl(3)	90.2(2)
C(1)-Au(1)-Cl(2)	88.2(2)	C(13)-Au(2)-Cl(4)	89.7(2)
N(1)-Au(1)-Cl(2)	90.7(2)	N(3)-Au(2)-Cl(4)	91.7(2)

Estructura cristalina del complejo 4.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

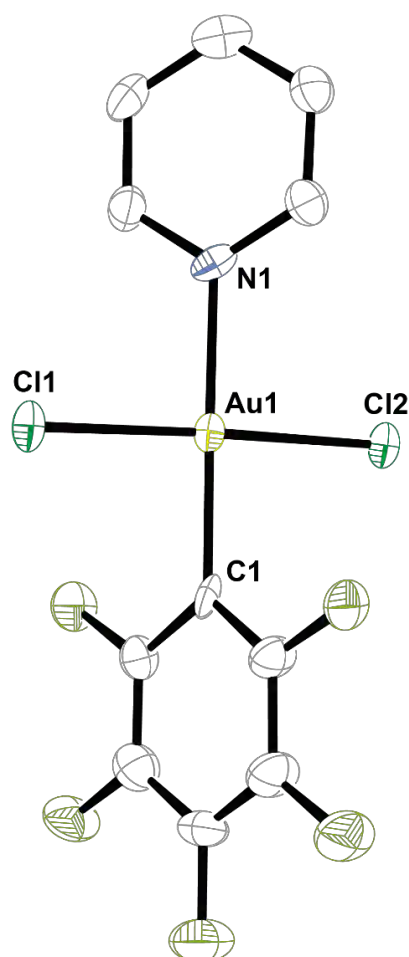
Datos estructurales del complejo 5.

Compuesto	5	
Fórmula química	C ₁₁ H ₅ AuCl ₂ F ₅ N	
Masa molecular	514.03	
Temperatura / K	120(1)	
Longitud de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 7.5674(4) Å	α = 82.368(4)°
	b = 7.7055(5) Å	β = 74.581(4)°
	c = 12.9930(9) Å	γ = 65.735(3)°
Volumen / Å ³	657.35(3)	
Z	2	
Densidad calc. / g·cm ⁻³	2.565	
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	11.497	
F(000)	472	
Tamaño del cristal / mm ³	0.22 x 0.20 x 0.10	
Rango θ (2 θ max / °)	5.11 - 28.28	
Rango de los índices	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflexiones totales	9602	
Reflexiones únicas	3240 [R(int) = 0.0724]	
Completado a θ = 28.28°	98.0 %	
Corrección de absorción	<i>Semi-empirical from equivalents</i>	
Método de refinó	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	
Datos/Restricciones/Parámetros	3240 / 0 / 181	
GooF	1.110	
R[F > 2σ(F)]	R1=0.0574,wR2=0.1503	
R (todos los datos)	R1=0.0619,wR2=0.1547	
ρ _e residual máxima / e.Å ⁻³	6.103 y -5.431	

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados del compuesto 5

Au(1)-C(1)	1.994(10)	Au(1)-Cl(2)	2.276(2)
Au(1)-N(1)	2.084(8)	Au(1)-Cl(1)	2.276(2)
C(1)-Au(1)-Cl(2)	88.1(3)	C(1)-Au(1)-Cl(1)	89.9(3)
N(1)-Au(1)-Cl(2)	91.0(3)	N(1)-Au(1)-Cl(1)	91.0(3)

Estructura cristalina del complejo 5.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

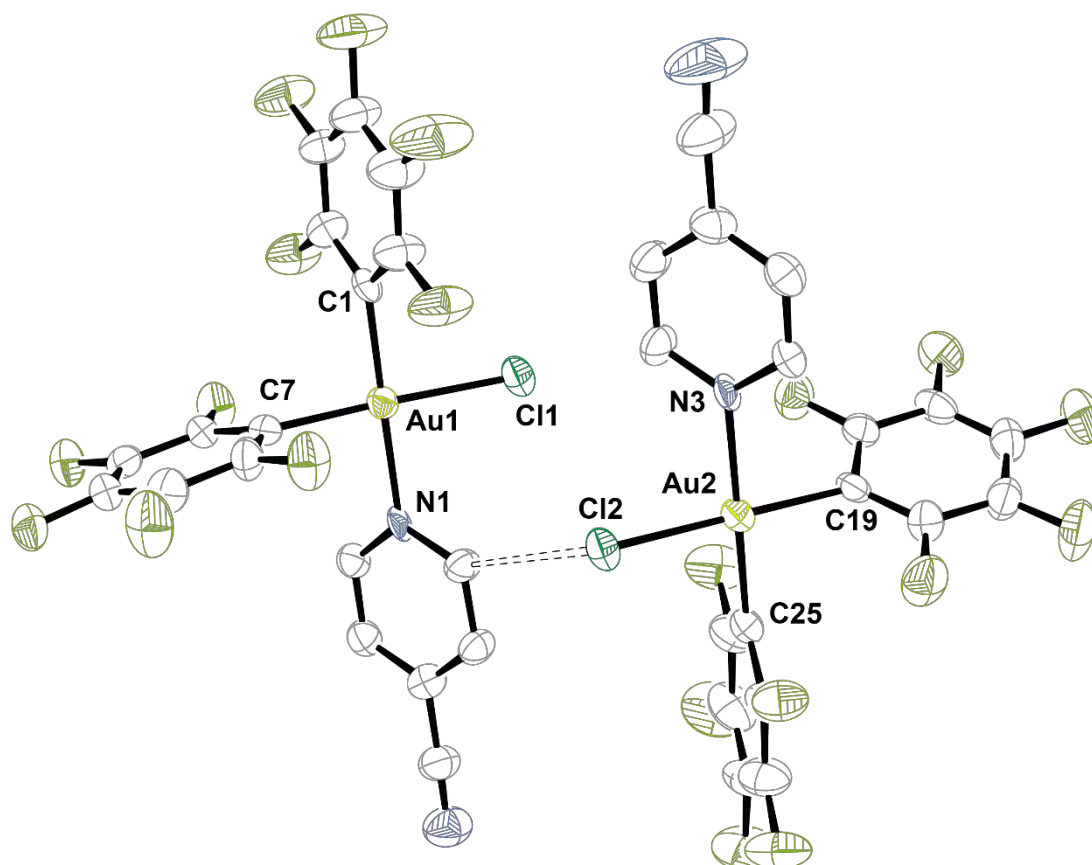
Datos estructurales del complejo 7.

Compuesto	7	
Fórmula química	C ₁₈ H ₄ AuClF ₁₀ N ₂	
Masa molecular	670.65	
Temperatura / K	203(1)	
Longitud de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 7.5246(5) Å	α = 93.461(4)°
	b = 11.9698(7) Å	β = 95.970(3)°
	c = 22.0471(8) Å	γ = 100.310(2)°
Volumen / Å ³	1936.74(19)	
Z	4	
Densidad calc. / g·cm ⁻³	2.300	
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	7.836	
F(000)	1248	
Tamaño del cristal / mm ³	0.25 x 0.25 x 0.05	
Rango θ (2 θ max / °)	0.93 - 27.55	
Rango de los índices	-9 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 15, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflexiones totales	28953	
Reflexiones únicas	8841 [R(int) = 0.062]	
Completado a θ = 27.55°	98.9 %	
Corrección de absorción	<i>Semi-empirical from equivalents</i>	
Método de refinó	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	
Datos/Restricciones/Parámetros	8841 / 0 / 577	
Goof	1.034	
R[F > 2σ(F)]	R1 = 0.0440, wR2 = 0.1054	
R (todos los datos)	R1 = 0.0659, wR2 = 0.1173	
ρ _e residual máxima / e.Å ⁻³	1.597 y -3.352	

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados del compuesto 7

Au(1)-C(1)	1.998(7)	Au(2)-C(25)	1.989(7)
Au(1)-C(7)	2.024(8)	Au(2)-C(19)	2.035(7)
Au(1)-N(1)	2.085(6)	Au(2)-N(3)	2.090(6)
Au(1)-Cl(1)	2.332(2)	Au(2)-Cl(2)	2.321(2)
C(1)-Au(1)-C(7)	90.9(3)	C(25)-Au(2)-C(19)	88.9(3)
C(7)-Au(1)-N(1)	88.9(2)	C(19)-Au(2)-N(3)	90.0(2)
C(1)-Au(1)-Cl(1)	89.9(2)	C(25)-Au(2)-Cl(2)	90.8(2)
N(1)-Au(1)-Cl(1)	90.1(2)	N(3)-Au(2)-Cl(2)	90.4(2)

Estructura cristalina del complejo 7.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

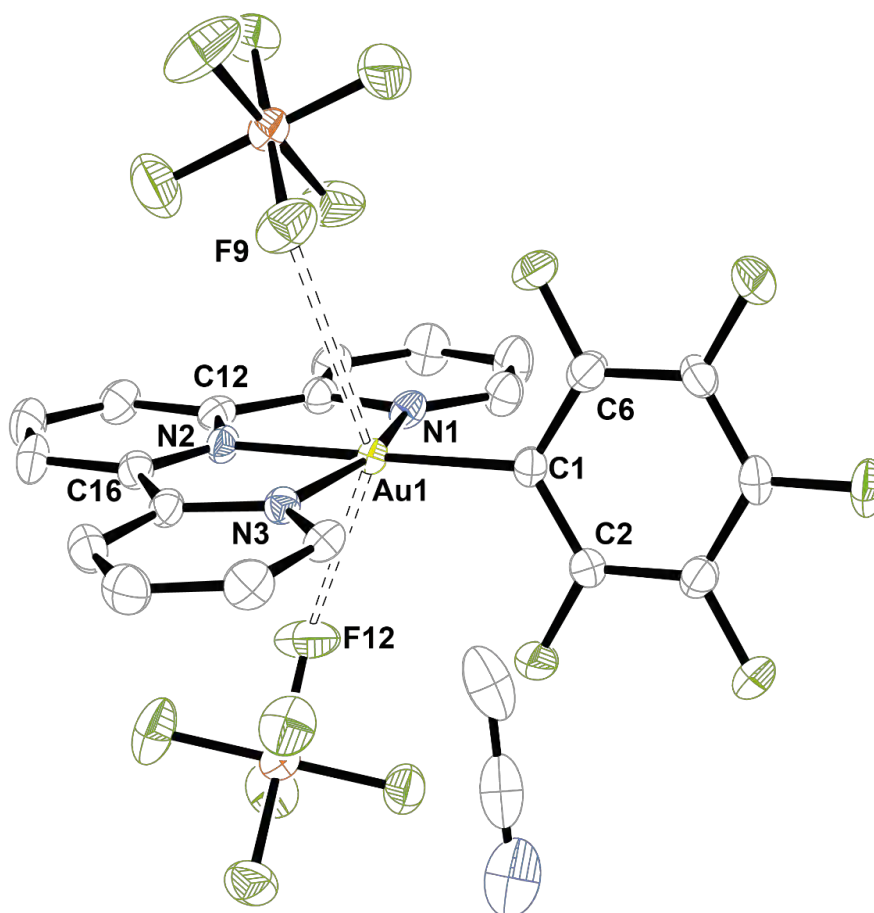
Datos estructurales del complejo **18**.

Compuesto	18	
Fórmula química	C ₂₁ H ₁₁ AuF ₁₇ N ₃ P ₂ ·CH ₃ CN	
Masa molecular	928.29	
Temperatura / K	173(1)	
Longitud de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 21/c	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 16.0980(3) Å	α = 90°
	b = 10.1139(3) Å	β = 93.190(2)°
	c = 17.2996(5) Å	γ = 90°
Volumen / Å ³	2812.25(13)	
Z	4	
Densidad calc. / g·cm ⁻³	2.192	
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	5.483	
F(000)	1768	
Tamaño del cristal / mm ³	0.35 x 0.20 x 0.10	
Rango θ (2 θ max / °)	3.10 - 27.47	
Rango de los índices	-20 ≤ h ≤ 20, -13 ≤ k ≤ 13, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflexiones totales	44979	
Reflexiones únicas	6411 [R(int) = 0.054]	
Completado a θ = 27.47°	99.5 %	
Corrección de absorción	<i>Semi-empirical from equivalents</i>	
Método de refinó	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	
Datos/Restricciones/Parámetros	6411 / 0 / 425	
GooF	1.029	
R[F > 2σ(F)]	R1 = 0.0263, wR2 = 0.0651	
R (todos los datos)	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0679	
ρ _e residual máxima / e.Å ⁻³	1.142 y -1.589	

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados del compuesto 18

Au(1)-N(2)	1.985(3)	Au(1)-N(1)	2.028(3)
Au(1)-N(3)	2.025(3)	Au(1)-C(1)	2.028(3)
N(1)-Au(1)-N(2)	80.88(11)	N(2)-Au(1)-N(3)	80.60(11)
N(3)-Au(1)-C(1)	99.30(12)	N(1)-Au(1)-C(1)	99.23(12)
C(2)-C(1)-N(2)-C(16)	81.9(3)	C(6)-C(1)-N(2)-C(12)	83.3(3)

Estructura cristalina del complejo 18.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

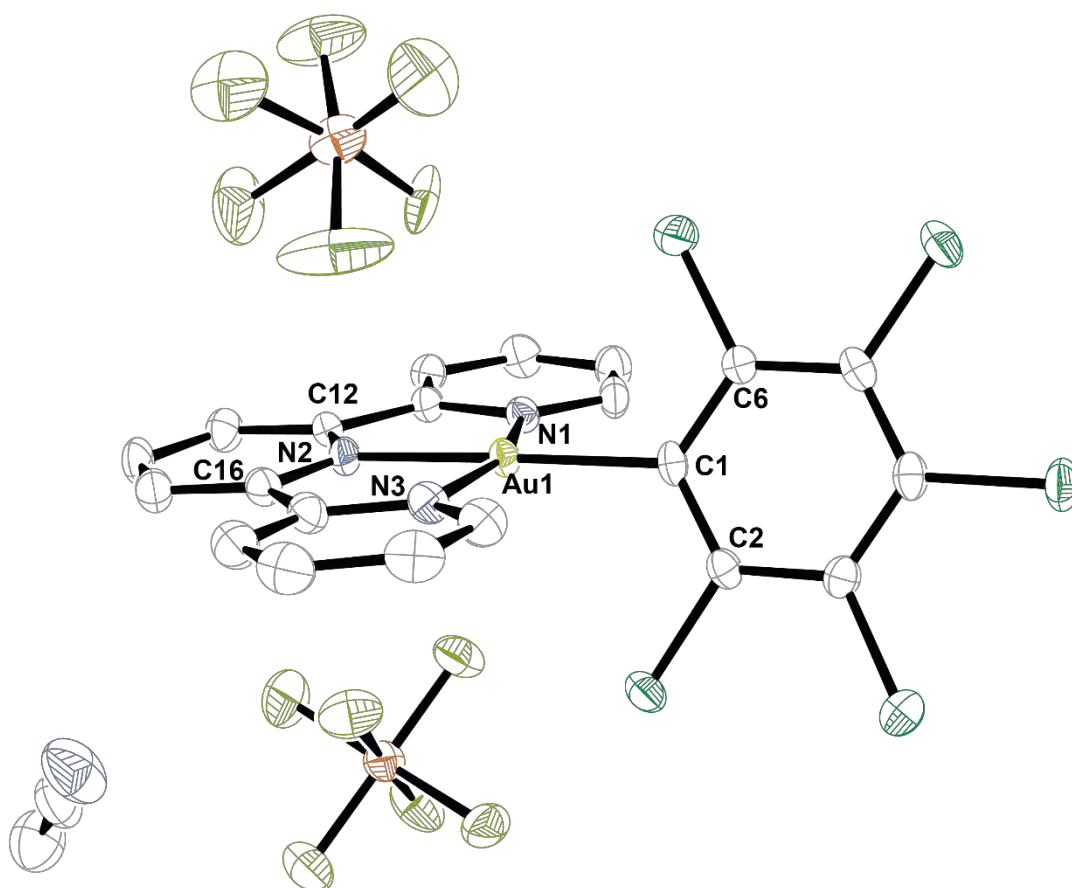
Datos estructurales del complejo **20**.

Compuesto	20	
Fórmula química	C ₂₁ H ₁₁ AuCl ₅ F ₁₂ N ₃ P ₂ ·CH ₃ CN	
Masa molecular	1010.54	
Temperatura / K	170(1)	
Longitud de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 21/n	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 9.2587(2) Å	α = 90°
	b = 26.1552(9) Å	β = 98.368(2)°
	c = 13.0910(4) Å	γ = 90°
Volumen / Å ³	3136.41(16)	
Z	4	
Densidad calc. / g·cm ⁻³	2.140	
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	5.316	
F(000)	1928	
Tamaño del cristal / mm ³	0.55 x 0.15 x 0.10	
Rango θ (2 θ max / °)	3.44 - 27.46	
Rango de los índices	-11 ≤ h ≤ 11, -33 ≤ k ≤ 33, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflexiones totales	47728	
Reflexiones únicas	7064 [R(int) = 0.0528]	
Completado a θ = 27.46°	98.7 %	
Corrección de absorción	<i>Semi-empirical from equivalents</i>	
Método de refinó	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	
Datos/Restricciones/Parámetros	7064 / 24 / 479	
Goof	1.036	
R[F > 2σ(F)]	R1 = 0.0245, wR2 = 0.0560	
R (todos los datos)	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0588	
ρ _e residual máxima / e.Å ⁻³	0.781 y -1.230	

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados del compuesto **20**

Au(1)-N(2)	1.995(2)	Au(1)-N(1)	2.025(2)
Au(1)-N(3)	2.033(3)	Au(1)-C(1)	2.040(3)
N(1)-Au(1)-N(2)	80.73(10)	N(2)-Au(1)-N(3)	80.60(11)
N(3)-Au(1)-C(1)	99.22(11)	N(1)-Au(1)-C(1)	99.47(11)
C(2)-C(1)-N(2)-C(16)	66.0(3)	C(6)-C(1)-N(2)-C(12)	69.2(3)

Estructura cristalina del complejo **20**.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

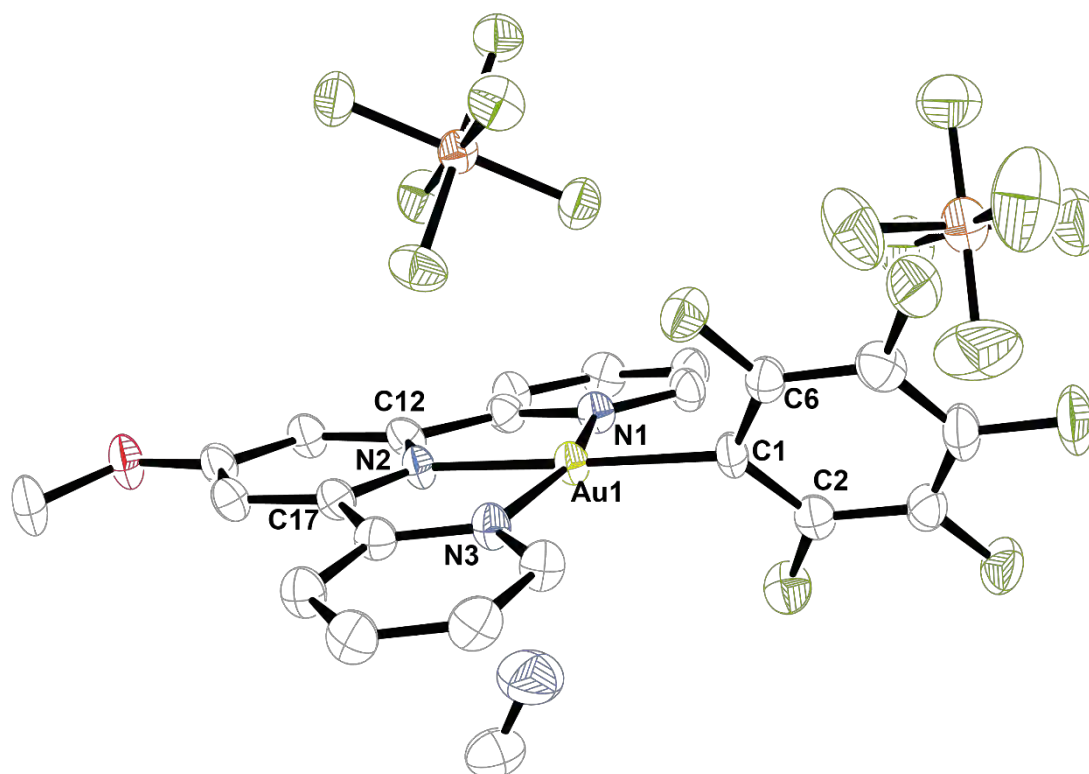
Datos estructurales del complejo **21**.

Compuesto	21	
Fórmula química	C ₂₂ H ₁₃ AuF ₁₇ N ₃ OP ₂ ·CH ₃ CN	
Masa molecular	958.31	
Temperatura / K	173(1)	
Longitud de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Monoclinico	
Grupo espacial	C 2/c	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 19.6277(5) Å	α = 90°
	b = 24.0056(7) Å	β = 126.2270(10)°
	c = 15.3898(4) Å	γ = 90°
Volumen / Å ³	5849.5(3)	
Z	8	
Densidad calc. / g·cm ⁻³	2.176	
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	5.278	
F(000)	3664	
Tamaño del cristal / mm ³	0.25 x 0.22 x 0.10	
Rango θ (2 θ max / °)	3.08 - 27.43	
Rango de los índices	-25 ≤ h ≤ 25, -31 ≤ k ≤ 29, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflexiones totales	45336	
Reflexiones únicas	6663 [R(int) = 0.053]	
Completado a θ = 27.43°	99.6 %	
Corrección de absorción	<i>Semi-empirical from equivalents</i>	
Método de refinó	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	
Datos/Restricciones/Parámetros	6663 / 0 / 445	
Goof	1.025	
R[F > 2σ(F)]	R1 = 0.0264, wR2 = 0.0597	
R (todos los datos)	R1 = 0.0363, wR2 = 0.0634	
ρ _e residual máxima / e.Å ⁻³	1.002 y -1.192	

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados del compuesto **21**

Au(1)-N(2)	1.995(3)	Au(1)-N(1)	2.049(3)
Au(1)-N(3)	2.040(3)	Au(1)-C(1)	2.039(3)
N(1)-Au(1)-N(2)	80.33(11)	N(2)-Au(1)-N(3)	80.51(11)
N(3)-Au(1)-C(1)	99.28(12)	N(1)-Au(1)-C(1)	99.93(12)
C(2)-C(1)-N(2)-C(12)	-61.8(4)	C(6)-C(1)-N(2)-C(17)	-63.2(4)

Estructura cristalina del complejo **21**.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

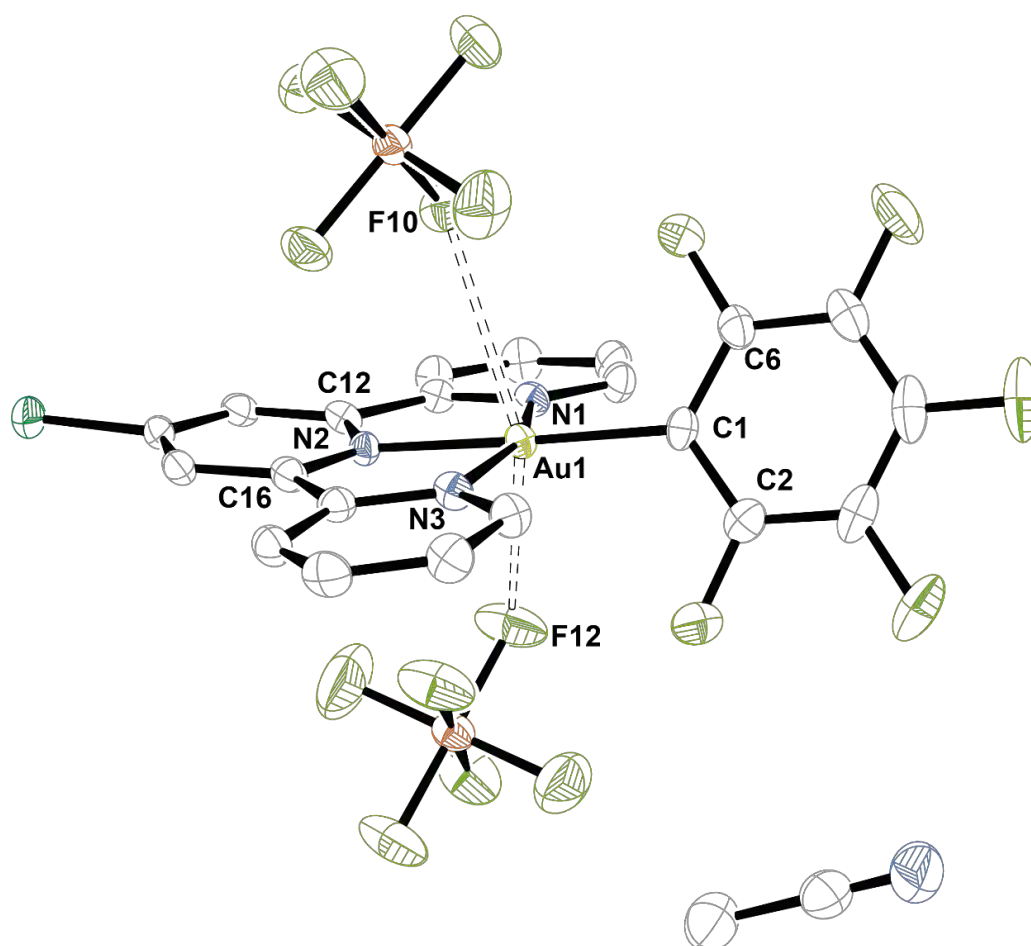
Datos estructurales del complejo **22**.

Compuesto	22	
Fórmula química	C ₂₁ H ₁₀ AuClF ₁₇ N ₃ P ₂ ·CH ₃ CN	
Masa molecular	962.73	
Temperatura / K	173(1)	
Longitud de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P -1	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 8.9048(4) Å	α = 78.815(2)°
	b = 9.2606(2) Å	β = 85.4770(10)°
	c = 17.9928(7) Å	γ = 84.107(2)°
Volumen / Å ³	1445.24(9)	
Z	2	
Densidad calc. / g·cm ⁻³	2.212	
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	5.428	
F(000)	916	
Tamaño del cristal / mm ³	0.37 x 0.07 x 0.04	
Rango θ (2 θ max / °)	3.46 - 27.45	
Rango de los índices	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflexiones totales	21857	
Reflexiones únicas	6538 [R(int) = 0.0462]	
Completado a θ = 27.45°	99.0 %	
Corrección de absorción	<i>Semi-empirical from equivalents</i>	
Método de refinó	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	
Datos/Restricciones/Parámetros	6538 / 0 / 434	
GooF	1.034	
R[F > 2σ(F)]	R1 = 0.0238, wR2 = 0.0499	
R (todos los datos)	R1 = 0.0299, wR2 = 0.0518	
ρ _e residual máxima / e.Å ⁻³	0.523 y -1.231	

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados del compuesto **22**

Au(1)-N(2)	1.991(2)	Au(1)-N(1)	2.035(2)
Au(1)-N(3)	2.034(2)	Au(1)-C(1)	2.026(3)
N(1)-Au(1)-N(2)	80.77(10)	N(2)-Au(1)-N(3)	80.45(10)
N(3)-Au(1)-C(1)	99.19(11)	N(1)-Au(1)-C(1)	99.60(11)
C(2)-C(1)-N(2)-C(16)	67.5(3)	C(6)-C(1)-N(2)-C(12)	63.2(3)

Estructura cristalina del complejo **22**.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

Datos estructurales del complejo **23**.

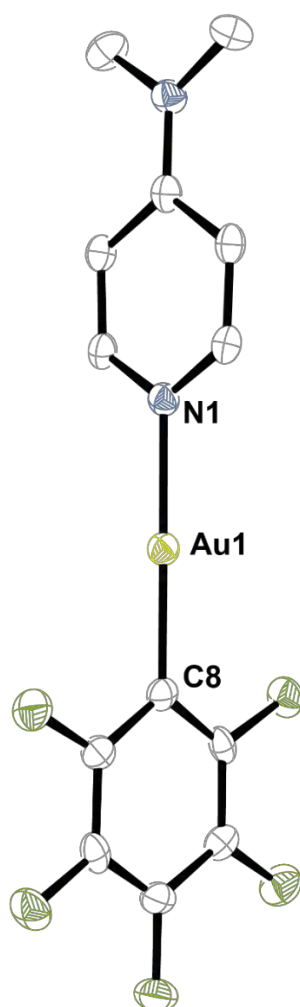
Compuesto	23	
Fórmula química	C ₁₃ H ₁₀ AuF ₅ N ₂	
Masa molecular	486.20	
Temperatura / K	173(1)	
Longitud de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 21/n	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 7.9054(2) Å	α = 90°
	b = 11.2407(3) Å	β = 103.3950(10)°
	c = 15.0283(4) Å	γ = 90°
Volumen / Å ³	1299.12(6)	
Z	4	
Densidad calc. / g·cm ⁻³	2.486	
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	11.378	
F(000)	904	
Tamaño del cristal / mm ³	0.2 x 0.15 x 0.10	
Rango θ (2 θ max / °)	3.63 - 27.87	
Rango de los índices	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflexiones totales	20667	
Reflexiones únicas	3082 [R(int) = 0.064]	
Completado a θ = 27.87°	99.4 %	
Corrección de absorción	<i>Semi-empirical from equivalents</i>	
Método de refinó	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	
Datos/Restricciones/Parámetros	3082 / 0 / 192	
Goof	1.064	
R[F > 2σ(F)]	R1 = 0.0288, wR2 = 0.0623	
R (todos los datos)	R1 = 0.0440, wR2 = 0.0666	
ρ _e residual máxima / e.Å ⁻³	1.635 y -1.756	

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados del compuesto 23

Au(1)-N(1) 2.062(4)

Au(1)-C(8) 2.006(4)

N(1)-Au(1)-C(8) 179.1(2)

Estructura cristalina del complejo **23**.

Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

Datos estructurales del complejo **24**.

Compuesto	24	
Fórmula química	C ₁₃ H ₁₀ AuCl ₂ F ₃ N ₂	
Masa molecular	519.10	
Temperatura / K	120(1)	
Longitud de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Monoclinico	
Grupo espacial	P 21/n	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 8.3077(6) Å	α = 90°
	b = 11.9099(9) Å	β = 105.228(4)°
	c = 15.3910(10) Å	γ = 90°
Volumen / Å ³	1469.38(18)	
Z	4	
Densidad calc. / g·cm ⁻³	2.347	
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	10.400	
F(000)	968	
Tamaño del cristal / mm ³	0.20 x 0.18 x 0.10	
Rango θ (2 θ max / °)	3.23 - 28.13	
Rango de los índices	-10 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 16	
Reflexiones totales	12940	
Reflexiones únicas	3516 [R(int) = 0.0622]	
Completado a θ = 28.13°	97.9 %	
Corrección de absorción	<i>Semi-empirical from equivalent</i> s	
Método de refinó	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	
Datos/Restricciones/Parámetros	3516 / 0 / 190	
Goof	1.054	
R[F > 2σ(F)]	R1 = 0.0388, wR2 = 0.0853	
R (todos los datos)	R1 = 0.0690, wR2 = 0.0970	
ρ _e residual máxima / e.Å ⁻³	0.882 y -0.711	

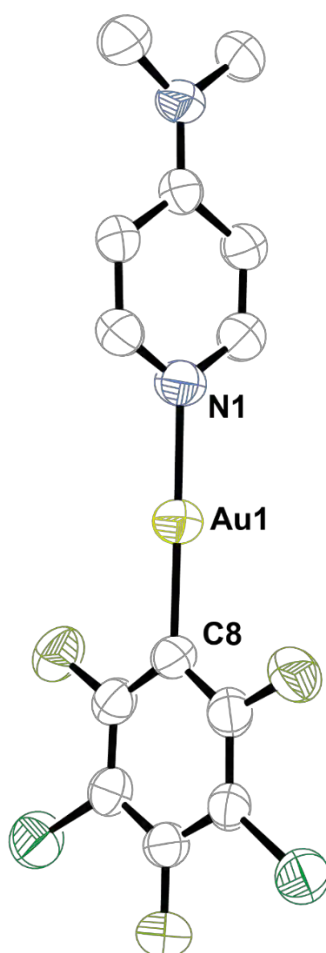
Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados del compuesto 24

Au(1)-N(1) 2.055(6)

Au(1)-C(8) 2.012(6)

N(1)-Au(1)-C(8) 179.3(2)

Estructura cristalina del complejo 24.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

Datos estructurales del complejo 25.

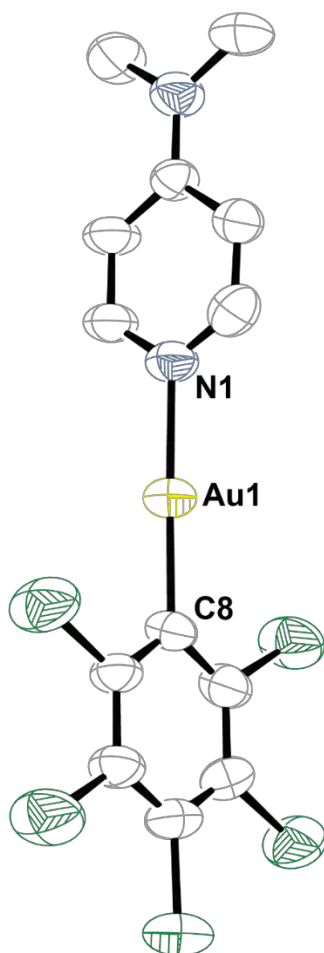
Compuesto	25	
Fórmula química	C ₁₃ H ₁₀ AuCl ₅ N ₂	
Masa molecular	568.45	
Temperatura / K	120(1)	
Longitud de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 21/n	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 11.2225(9) Å	α = 90°
	b = 9.5717(6) Å	β = 110.239(3)°
	c = 16.2003(13) Å	γ = 90°
Volumen / Å ³	1632.8(2)	
Z	4	
Densidad calc. / g·cm ⁻³	2.312	
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	9.820	
F(000)	1064	
Tamaño del cristal / mm ³	0.20 x 0.18 x 0.10	
Rango θ (2 θ max / °)	3.42 - 28.12	
Rango de los índices	-9 ≤ h ≤ 14, -11 ≤ k ≤ 12, -21 ≤ l ≤ 14	
Reflexiones totales	6352	
Reflexiones únicas	3325 [R(int) = 0.0447]	
Completado a θ = 28.12	83.5 %	
Corrección de absorción	<i>Semi-empirical from equivalents</i>	
Método de refinó	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	
Datos/Restricciones/Parámetros	3325 / 0 / 192	
Goof	1.091	
R[F > 2σ(F)]	R1 = 0.0692, wR2 = 0.2127	
R (todos los datos)	R1 = 0.0843, wR2 = 0.2228	
ρ _e residual máxima / e.Å ⁻³	2.547 y -2.233	

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados del compuesto 25

Au(1)-N(1) 2.091(13)

Au(1)-C(8) 2.023(15)

N(1)-Au(1)-C(8) 178.2(6)

Estructura cristalina del complejo **25**.

Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

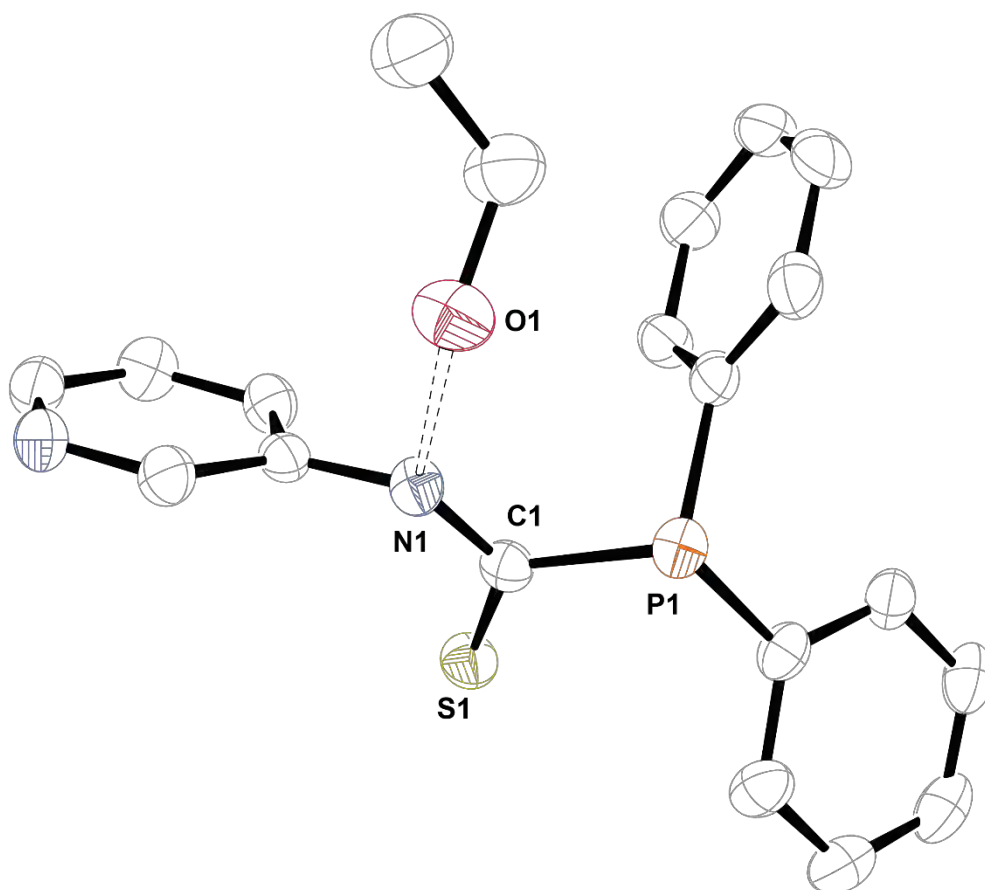
Datos estructurales del compuesto L1.

Compuesto	L1	
Fórmula química	C ₁₈ H ₁₅ N ₂ PS·C ₂ H ₅ OH	
Masa molecular	368.42	
Temperatura / K	193(1)	
Longitud de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P -1	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 9.1025(4) Å	α = 109.043(2)°
	b = 10.7796(6) Å	β = 109.636(3)°
	c = 11.4374(7) Å	γ = 97.217(3)°
Volumen / Å ³	963.63(9)	
Z	2	
Densidad calc. / g·cm ⁻³	1.270	
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	0.261	
F(000)	388	
Tamaño del cristal / mm ³	0.55 x 0.22 x 0.15	
Rango θ (2 θ max / °)	3.35 - 27.49	
Rango de los índices	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflexiones totales	14158	
Reflexiones únicas	4366 [R(int) = 0.0519]	
Completado a θ = 27.49°	99.0 %	
Corrección de absorción	<i>Semi-empirical from equivalents</i>	
Método de refinó	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	
Datos/Restricciones/Parámetros	4366 / 0 / 231	
Goof	1.049	
R[F > 2σ(F)]	R1 = 0.0452, wR2 = 0.1124	
R (todos los datos)	R1 = 0.0645, wR2 = 0.1233	
ρ _e residual máxima / e.Å ⁻³	0.690 y -0.435	

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados del compuesto L1

S(1)-C(1)	1.650(2)
P(1)-C(1)	1.869(3)
N(1)-C(1)	1.343(2)
S(1)-C(1)-P(1)	126.4(1)
S(1)-C(1)-N(1)	124.3(2)
P(1)-C(1)-N(1)	109.3(1)

Estructura cristalina del compuesto L1.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

Datos estructurales del complejo [AuCl{Ph₂PC(S)N(H)(C₆F₅)}].

Compuesto	[AuCl{Ph ₂ PC(S)N(H)(C ₆ F ₅)}]	
Fórmula química	C ₁₉ H ₁₁ AuClF ₅ NPS	
Masa molecular	643.73	
Temperatura / K	173(1)	
Longitud de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Monoclinico	
Grupo espacial	C 2/c	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 26.7213(11) Å	α = 90°
	b = 9.4225(4) Å	β = 104.005(2)°
	c = 16.9692(6) Å	γ = 90°
Volumen / Å ³	4145.5(3)	
Z	8	
Densidad calc. / g·cm ⁻³	2.063	
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	7.453	
F(000)	2432	
Tamaño del cristal / mm ³	0.45 x 0.38 x 0.30	
Rango θ (2 θ max / °)	3.68 - 27.47°	
Rango de los índices	-34 ≤ h ≤ 34, -12 ≤ k ≤ 12, -21 ≤ l ≤ 19	
Reflexiones totales	25334	
Reflexiones únicas	4729 [R(int) = 0.0503]	
Completado a θ = 27.47°	99.4 %	
Corrección de absorción	<i>Semi-empirical from equivalent</i>	
Método de refin	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	
Datos/Restricciones/Parámetros	4729 / 0 / 266	
Goof	1.054	
R[F > 2σ(F)]	R1 = 0.0291, wR2 = 0.0695	
R (todos los datos)	R1 = 0.0380, wR2 = 0.0737	
ρ _e residual máxima / e.Å ⁻³	1.746 y -1.341	

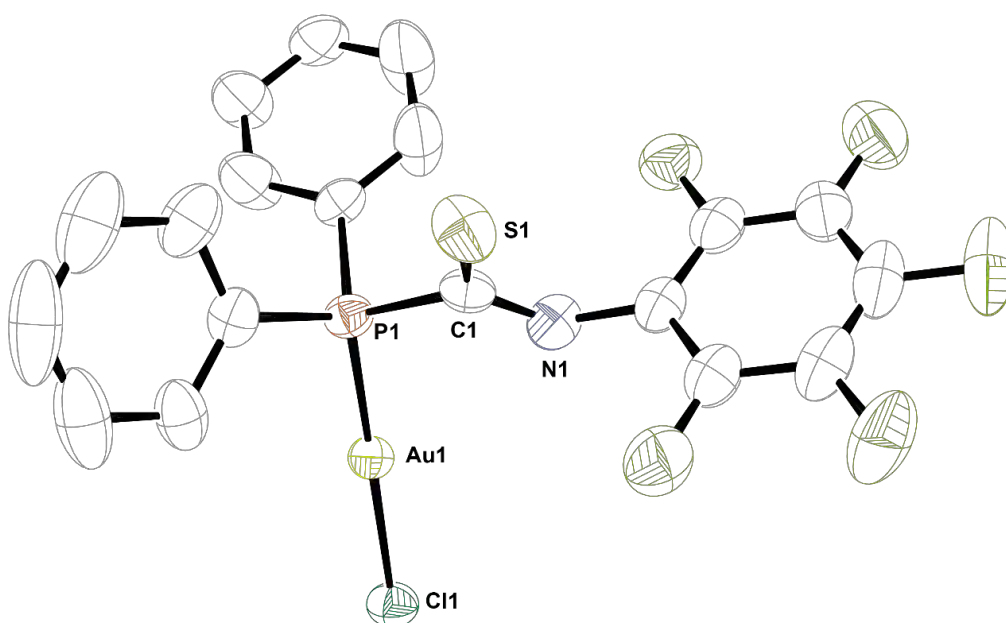
**Distancias [\AA] y ángulos [$^\circ$] seleccionados del compuesto
[AuCl{Ph₂PC(S)N(H)(C₆F₅)}]**

Au(1)-P(1)	2.228(1)	Au(1)-Cl(1)	2.292(1)
S(1)-C(1)	1.629(4)	N(1)-C(1)	1.333(6)
Au(1)-Au(1)#1	3.2575(3)		
P(1)-Au(1)-Cl(1)	173.77(4)	S(1)-C(1)-P(1)	122.5(3)
N(1)-C(1)-S(1)	125.1(3)	N(1)-C(1)-P(1)	112.3(3)

Transformaciones de simetría empleadas para generar átomos equivalentes:

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

Estructura cristalina del complejo [AuCl{Ph₂PC(S)N(H)(C₆F₅)}].



Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

Datos estructurales del complejo **28a**.

Compuesto	28a	
Fórmula química	C ₅₇ H ₃₀ Au ₃ F ₁₅ N ₃ P ₃ S ₃	
Masa molecular	1821.83	
Temperatura / K	173(1)	
Longitud de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C 2/c	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 30.1869(7) Å	α = 90°
	b = 14.3927(4) Å	β = 102.9320(10)°
	c = 27.5530(5) Å	γ = 90°
Volumen / Å ³	11667.4(5)	
Z	8	
Densidad calc. / g·cm ⁻³	2.074	
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	7.805	
F(000)	6864	
Tamaño del cristal / mm ³	0.93 x 0.25 x 0.25	
Rango θ (2 θ max / °)	3.55 - 27.51°	
Rango de los índices	-39 ≤ h ≤ 39, -18 ≤ k ≤ 18, -35 ≤ l ≤ 34	
Reflexiones totales	100515	
Reflexiones únicas	13346 [R(int) = 0.073]	
Completado a θ = 27.51°	99.4 %	
Corrección de absorción	<i>Semi-empirical from equivalents</i>	
Método de refinó	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	
Datos/Restricciones/Parámetros	13346 / 0 / 757	
GooF	1.028	
R[F > 2σ(F)]	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0780	
R (todos los datos)	R1 = 0.0480, wR2 = 0.0862	
ρ _e residual máxima / e.Å ⁻³	1.203 y -2.219	

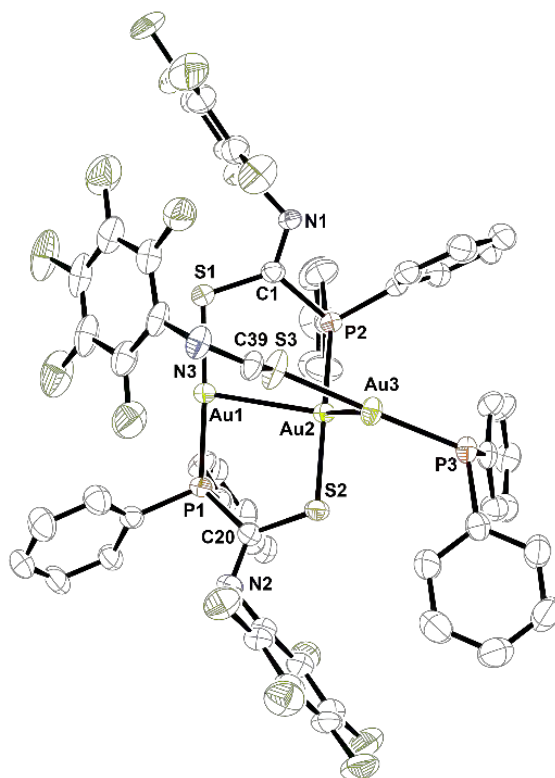
Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados del compuesto 28a

Au(1)-Au(2)	2.8743(3)	Au(1)-S(1)	2.303(1)
Au(2)-Au(3)	3.071(3)	Au(2)-S(2)	2.321(1)
Au(3)-Au(3)#1	2.8411(4)	Au(3)-S(3)	2.318(1)
Au(1)-P(1)	2.263(1)	S(1)-C(1)	1.730(5)
Au(2)-P(2)	2.272(1)	S(2)-C(20)	1.739(5)
Au(3)-P(3)	2.274(1)	S(3)-C(39)	1.737(5)
N(1)-C(1)	1.287(7)	N(2)-C(20)	1.277(7)
N(3)-C(39)	1.283(6)		
Au(1)-Au(2)-Au(3)	118.37(1)	Au(3)#1-Au(3)-Au(2)	169.200(7)
P(1)-Au(1)-S(1)	175.22(5)	P(2)-Au(2)-S(2)	175.09(5)
P(3)-Au(3)-S(3)	178.75(6)		

Transformaciones de simetría empleadas para generar átomos equivalentes:

$$\#1 -x+1,y,-z+1/2$$

Estructura cristalina del complejo **28a**.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

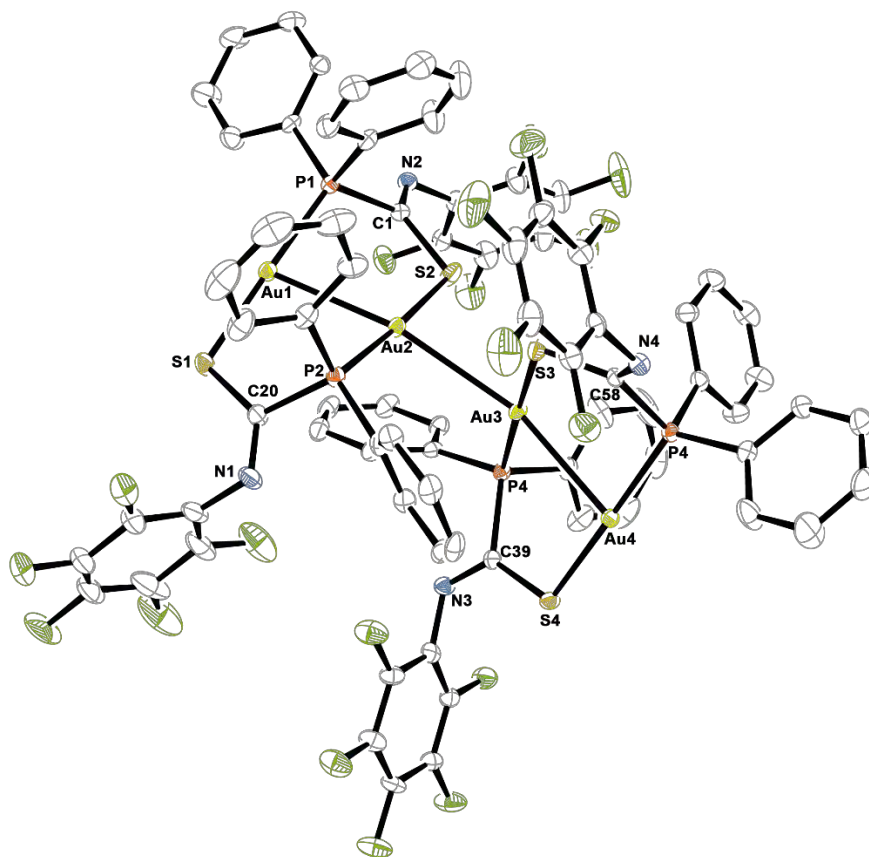
Datos estructurales del complejo **28b**.

Compuesto	28b	
Fórmula química	C ₇₆ H ₄₀ Au ₄ F ₂₀ N ₄ P ₄ S ₄	
Masa molecular	2429.11	
Temperatura / K	173(1)	
Longitud de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 15.2564(4) Å	α = 73.5430(10)°
	b = 16.2533(4) Å	β = 87.593(2)°
	c = 18.8270(4) Å	γ = 68.4120(10)°
Volumen / Å ³	4153.01(17)	
Z	2	
Densidad calc. / g·cm ⁻³	1.943	
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	7.309	
F(000)	2288	
Tamaño del cristal / mm ³	0.40 x 0.25 x 0.17	
Rango θ (2 θ max / 2θ)	2.29-27.72 °	
Rango de los índices	-19 ≤ h ≤ 19, -21 ≤ k ≤ 21, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflexiones totales	64522	
Reflexiones únicas	19316 [R(int) = 0.050]	
Completado a θ = °	99.1%	
Corrección de absorción	<i>Semi-empirical from equivalents</i>	
Método de refinó	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	
Datos/Restricciones/Parámetros	19316 / 0 / 1010	
GooF	1.031	
R[F > 2σ(F)]	R1 = 0.0361, wR2 = 0.0875	
R (todos los datos)	R1 = 0.0563, wR2 = 0.0953	
ρ _e residual máxima / e.Å ⁻³	1.728 y -1.326	

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados del compuesto **28b**

Au(1)-Au(2)	2.8801(3)	Au(1)-S(1)	2.3173(15)
Au(2)-Au(3)	2.9688(3)	Au(2)-S(2)	2.3093(15)
Au(3)-Au(4)	2.8789(3)	Au(3)-S(3)	2.3108(16)
Au(1)-P(1)	2.2730(15)	Au(4)-S(4)	2.3229(16)
Au(2)-P(2)	2.2642(14)	S(1)-C(1)	1.751(6)
Au(3)-P(3)	2.2676(15)	S(2)-C(20)	1.745(6)
Au(4)-P(4)	2.2748(16)	S(3)-C(39)	1.742(6)
N(1)-C(20)	1.288(7)	S(4)-C(58)	1.745(6)
N(2)-C(1)	1.271(7)	N(4)-C(58)	1.263(8)
N(3)-C(39)	1.281(7)		
Au(1)-Au(2)-Au(3)	157.900(11)	Au(2)-Au(3)-Au(4)	163.735(11)
P(1)-Au(1)-S(1)	177.70(5)	P(2)-Au(2)-S(2)	178.33(5)
P(3)-Au(3)-S(3)	176.53(5)	P(4)-Au(4)-S(4)	178.04(6)

Estructura cristalina del complejo **28b**.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

Datos estructurales del complejo 29.

Compuesto	29	
Fórmula química	C ₅₄ H ₄₂ Au ₃ N ₆ P ₃ S ₃ ·CHCl ₃	
Masa molecular	1674.29	
Temperatura / K	173(1)	
Longitud de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Monoclinico	
Grupo espacial	P 21/n	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 16.3541(6) Å	α = 90°
	b = 13.6677(3) Å	β = 92.9560(10)°
	c = 24.4441(9) Å	γ = 90°
Volumen / Å ³	5456.5(3)	
Z	4	
Densidad calc. / g·cm ⁻³	2.038	
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	8.440	
F(000)	3184	
Tamaño del cristal / mm ³	0.17 x 0.15 x 0.10	
Rango θ (2 θ max / °)	3.10 - 27.49	
Rango de los índices	-21 ≤ h ≤ 21, -15 ≤ k ≤ 17, -31 ≤ l ≤ 31	
Reflexiones totales	78290	
Reflexiones únicas	12437 [R(int) = 0.1034]	
Completado a θ = 27.49°	99.3 %	
Corrección de absorción	<i>Semi-empirical from equivalent</i>	
Método de refin	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	
Datos/Restricciones/Parámetros	12437 / 0 / 655	
GooF	0.997	
R[F > 2σ(F)]	R1 = 0.0466, wR2 = 0.0938	
R (todos los datos)	R1 = 0.0883, wR2 = 0.1071	
ρ _e residual máxima / e.Å ⁻³	1.920 y -2.388	

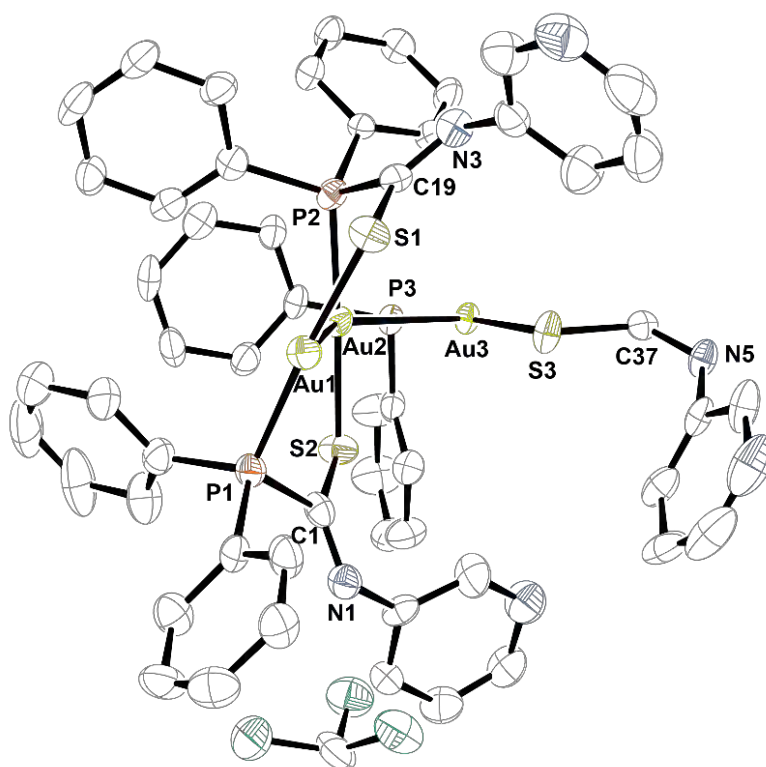
Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados del compuesto **29**

Au(1)-Au(2)	2.9011(4)	Au(1)-S(1)	2.315(2)
Au(2)-Au(3)	3.0780(4)	Au(2)-S(2)	2.317(2)
Au(3)-Au(3)#1	2.9166(5)	Au(3)-S(3)	2.316(2)
Au(1)-P(1)	2.272(2)	S(1)-C(19)	1.766(7)
Au(2)-P(2)	2.276(2)	S(2)-C(1)	1.737(8)
Au(3)-P(3)	2.267(2)	S(3)-C(37)	1.757(8)
N(1)-C(1)	1.292(10)	N(3)-C(19)	1.270(9)
N(5)-C(37)	1.278(9)		
<hr/>			
Au(1)-Au(2)-Au(3)	141.47(1)	Au(3)#1-Au(3)-Au(2)	160.70(2)
P(1)-Au(1)-S(1)	175.60(7)	P(2)-Au(2)-S(2)	176.88(7)
P(3)-Au(3)-S(3)	173.24(8)		

Transformaciones de simetría empleadas para generar átomos equivalentes:

$$\#1 -x+2,-y+2,-z+2$$

Estructura cristalina del complejo **29**.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad

Datos estructurales del complejo **31**.

Compuesto	31	
Fórmula química	C ₃₆ H ₃₀ Au ₂ Cl ₂ N ₄ O ₈ P ₂ S ₂ ·Tolueno	
Masa molecular	1328.66	
Temperatura / K	173(1)	
Longitud de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 21/n	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 12.1482(4) Å	α = 90°
	b = 13.8708(3) Å	β = 92.5780(10)°
	c = 13.5680(5) Å	γ = 90°
Volumen / Å ³	2283.97(12)	
Z	2	
Densidad calc. / g·cm ⁻³	1.932	
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	6.751	
F(000)	1282	
Tamaño del cristal / mm ³	0.30 x 0.27 x 0.10	
Rango θ (2 θ max / °)	3.30 - 27.49°	
Rango de los índices	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflexiones totales	35770	
Reflexiones únicas	5205 [R(int) = 0.059]	
Completado a θ = 27.49°	99.4 %	
Corrección de absorción	<i>Semi-empirical from equivalents</i>	
Método de refinó	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	
Datos/Restricciones/Parámetros	5205 / 0 / 289	
Goof	1.032	
R[F > 2σ(F)]	R1 = 0.0253, wR2 = 0.0588	
R (todos los datos)	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0619	
ρ _e residual máxima / e.Å ⁻³	1.365 y -1.216	

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados del compuesto 31

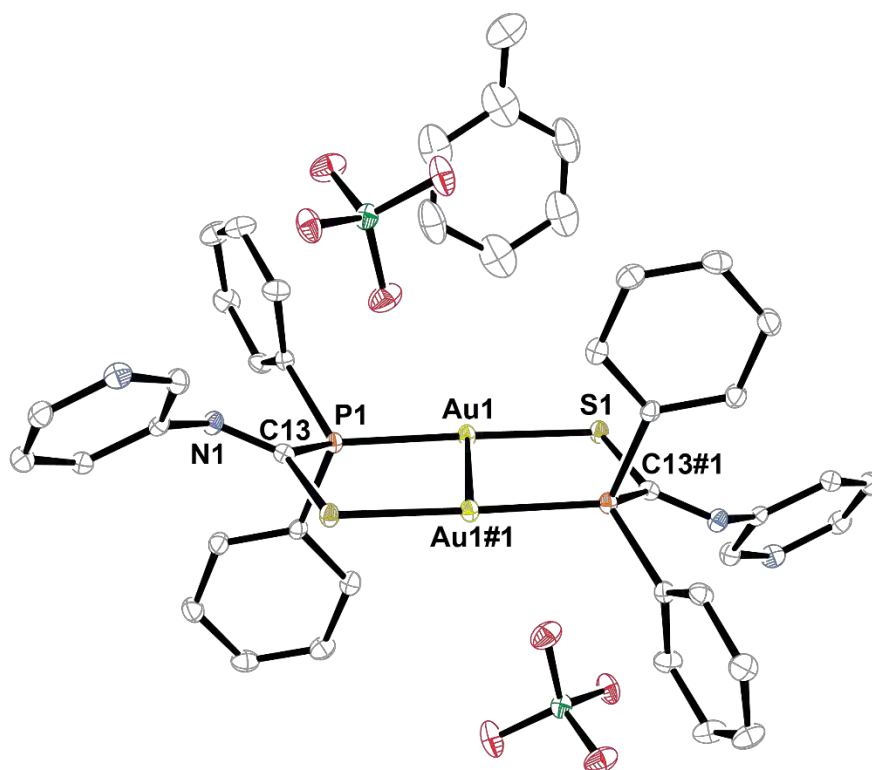
Au(1)-Au(1)#1	2.8764(3)	Au(1)-S(1)	2.3170(8)
Au(1)-P(1)	2.2718(9)	S(1)-C(13)#1	1.752(4)
N(1)-C(13)	1.276(4)		

P(1)-Au(1)-S(1)	172.43(3)
-----------------	-----------

Transformaciones de simetría empleadas para generar átomos equivalentes:

$$\#1 -x+2,-y,-z+1$$

Estructura cristalina del complejo 31.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

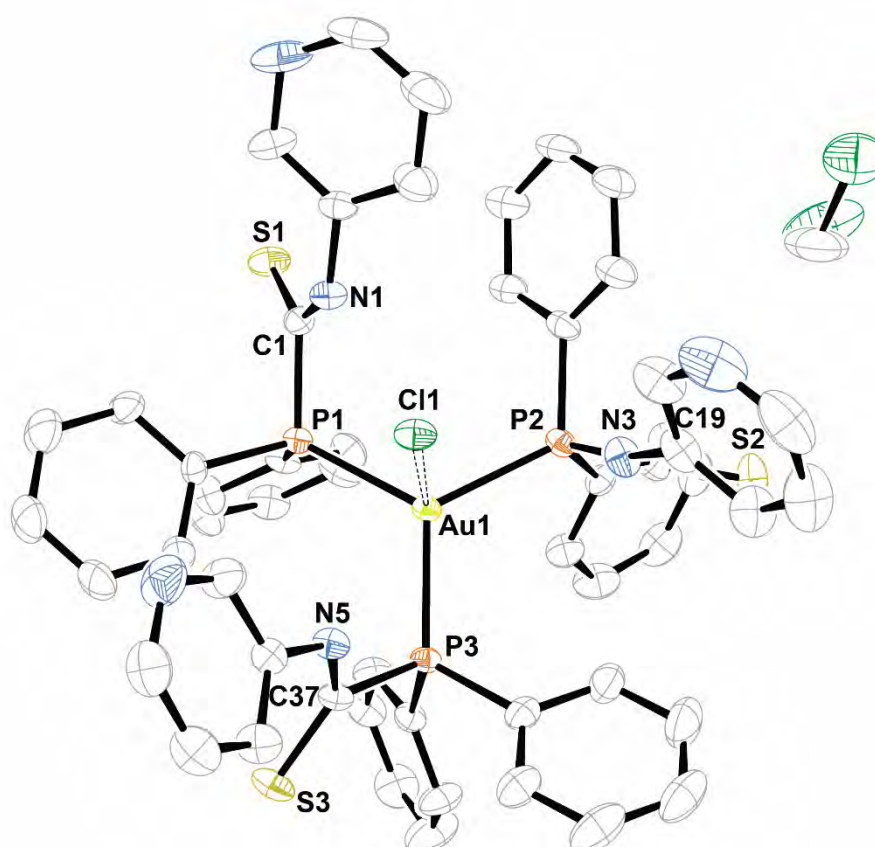
Datos estructurales del complejo 35.

Compuesto	35	
Fórmula química	$C_{54}H_{45}AuClN_6P_3S_3 \cdot CH_2Cl_2$	
Masa molecular	1284.39	
Temperatura / K	173(1)	
Longitud de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P -1	
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 11.7959(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 94.822(2)^\circ$
	$b = 13.6441(2) \text{ \AA}$	$\beta = 91.0820(10)^\circ$
	$c = 18.2553(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 97.015(2)^\circ$
Volumen / Å ³	2904.51(12)	
Z	2	
Densidad calc. / g·cm ⁻³	1.469	
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	2.902	
F(000)	1284	
Tamaño del cristal / mm ³	0.25 x 0.20 x 0.12	
Rango θ (2 θ max / °)	1.12 – 27.49°	
Rango de los índices	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflexiones totales	46529	
Reflexiones únicas	13217 [R(int) = 0.045]	
Completado a $\theta = 27.49^\circ$	99.1 %	
Corrección de absorción	<i>Semi-empirical from equivalents</i>	
Método de refinó	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	
Datos/Restricciones/Parámetros	13217 / 0 / 646	
Goof	1.141	
R[F > 2σ(F)]	R1 = 0.0647, wR2 = 0.1988	
R (todos los datos)	R1 = 0.0786, wR2 = 0.2270	
ρ_e residual máxima / e.Å ⁻³	8.893 y -2.754	

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados del compuesto 35

Au(1)-Cl(1)	2.937(2)	Au(1)-P(1)	2.378(2)
Au(1)-P(2)	2.376(2)	Au(1)-P(3)	2.3732(19)
P(1)-C(1)	1.868(8)	P(2)-C(19)	1.877(9)
P(3)-C(37)	1.868(8)	S(1)-C(1)	1.644(9)
S(2)-C(19)	1.630(9)	S(3)-C(37)	1.649(8)
N(1)-C(1)	1.331(11)	N(3)-C(19)	1.348(11)
N(5)-C(37)	1.333(10)		
P(1)-Au(1)-P(2)	119.35(7)	P(2)-Au(1)-P(3)	118.23(7)
P(3)-Au(1)-P(1)	119.71(7)	P(3)-Au(1)-P(2)-P(1)	161.29(9)

Estructura cristalina del complejo 35.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

Datos estructurales del complejo **36**.

Compuesto	36	
Fórmula química	C ₅₇ H ₃₃ AuClF ₁₅ N ₃ P ₃ S ₃	
Masa molecular	1466.37	
Temperatura / K	173(1)	
Longitud de onda / Å	0.71073	
Sistema cristalino	Trigonal	
Grupo espacial	R 3 c	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 21.3051(5) Å	α = 90°
	b = 21.3051(5) Å	β = 90°
	c = 21.4956(5) Å	γ = 120°
Volumen / Å ³	8449.8(3)	
Z	6	
Densidad calc. / g·cm ⁻³	1.729	
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	2.948	
F(000)	4320	
Tamaño del cristal / mm ³	1.25 x 0.35 x 0.32	
Rango θ (2 θ max / °)	3.43 - 27.47	
Rango de los índices	-27 ≤ h ≤ 27, -27 ≤ k ≤ 26, -27 ≤ l ≤ 27	
Reflexiones totales	36968	
Reflexiones únicas	4293 [R(int) = 0.0646]	
Completado a θ = 27.47°	99.7 %	
Corrección de absorción	<i>Semi-empirical from equivalents</i>	
Método de refinó	<i>Full-matrix least-squares on F²</i>	
Datos/Restricciones/Parámetros	4293 / 1 / 254	
GooF	0.756	
R[F > 2σ(F)]	R1 = 0.0271, wR2 = 0.0867	
R (todos los datos)	R1 = 0.0356, wR2 = 0.1031	
ρ _e residual máxima / e.Å ⁻³	0.942 y -0.625	

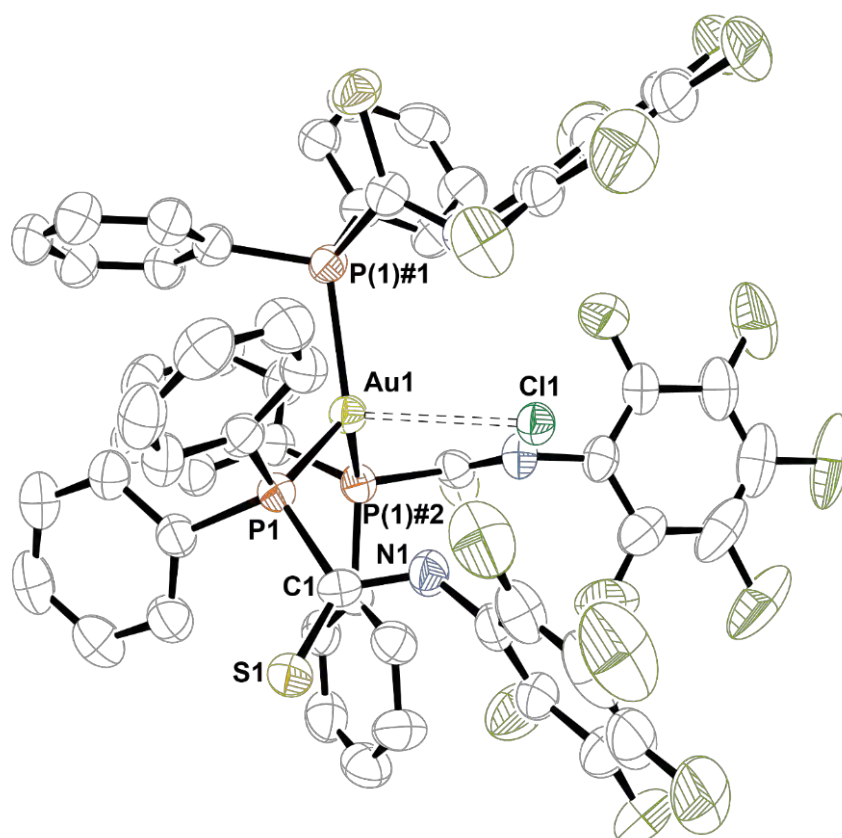
Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados del compuesto 36

Au(1)-P(1)	2.363(2)	Au(1)-Cl(1)	3.024(3)
S(1)-C(1)	1.639(4)	P(1)-C(1)	1.864(4)
N(1)-C(1)	1.341(5)		
P(1)#1-Au(1)-P(1)	116.84(2)	P(1)-Au(1)-P(1)#1- P(1)#2	145.4(1)

Transformaciones de simetría empleadas para generar átomos equivalentes:

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

Estructura cristalina del complejo 36.



Los átomos de hidrógeno se han omitido por mayor claridad.

CÓDIGO DE COLORES

 Au

 C

 Cl

 F

 N

 O

 P

 S

5.DETALLES COMPUTACIONALES

5.1. Cálculos CASSCF/CASPT2.

Los cálculos CASSCF/CASPT2 fueron llevados a cabo por el Dr. Diego Sampedro. Se realizaron con el paquete de programas Gaussian 09.^[16] Para los cálculos CASPT2 se utilizó el programa MOLCAS 6.4^[17]. Se ha empleado el conjunto de bases 6-31G* para la optimización de las geometrías y para mejorar la descripción de los procesos de absorción y emisión se ha empleado el conjunto de bases ANO-L-VDZP^[18]. Las optimizaciones de las geometrías de los puntos críticos se calcularon sin aplicar ningún tipo de restricción mediante cálculos *ab initio* en el marco de una estrategia CASPT2//CASSCF. Para ello es necesario que las coordenadas de reacción se calculen con el nivel de teoría de espacio activo completo en un campo autoconsistente (CASSCF) y el perfil de energía correspondiente sea re-evaluado utilizando el nivel de teoría multiconfiguracional de perturbación de segundo orden Møller-Plesset (CASPT2).

Para localizar las inserciones cónicas se ha utilizado el nivel de cálculo CASSCF y el método desarrollado por *Bearpark* y colaboradores.^[19] La energía de las geometrías obtenidas mediante CASSCF se recalcularon utilizando el método CASPT2 implementado en MOLCAS-6.4 para tener en cuenta el efecto de la correlación dinámica de los electrones. Todos los resultados CASPT2 se han obtenido con la media de los estados con igual peso para cada estado. Los efectos del solvente se han incluido mediante el modelo continuo polarizable (PCM)^[20] implementado en MOLCAS-6.4. Se considera que la molécula está incluida en una cavidad rodeada por un medio infinito que tiene la constante dieléctrica correspondiente a un determinado disolvente. En concreto para los cálculos realizados se utilizaron los valores de 36.64 para acetonitrilo y 2.38 para tolueno. El área promedio de las teselas en el modelo PCM se fijó a 0.4 \AA^2 , aunque se probaron los valores de 0.2 a 1.0 \AA^2 .

Los espectros de UV se calcularon en condiciones de no equilibrio, es decir, sólo la polarización electrónica del disolvente está en equilibrio con la densidad

electrónica del estado excitado. Por lo tanto, sólo son considerados los grados de libertad rápidos del disolvente. Este tipo de cálculos es más adecuado para calcular energías verticales de excitación, como es necesario para los espectros UV. En contraste, para los mínimos, el estado que nos interesa calcular es el que se utiliza para generar las cargas de solvatación y el campo de reacción PCM está en equilibrio con ese estado electrónico específico, aunque también afecta al resto de los estados incluidos en el cálculo.

5.2. Cálculos DFT/TD-DFT.

Todos los cálculos DFT y TD-DFT se han llevado a cabo empleando el paquete de programas Gaussian09.^[16] Las geometrías moleculares de los modelos teóricos han sido optimizadas de manera completa a nivel teórico DFT-b3lyp^[21–23], DFT-pbe1pbe^[24] o DFT-CAM-B3LYP^[25] en fase gas o en disolución mediante el método del modelo continuo polarizable (PCM).

Para el estudio teórico de los complejos $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{N}(\text{H})\text{R}\}_3]\text{Cl}$ ($\text{R} = 3\text{-NC}_5\text{H}_4$ (**35**), C_6F_5 (**36**)) y $[\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CNS})(\text{C}_6\text{F}_4)\}_3]\text{Cl}$ (**37**) se ha empleado el método híbrido ONIOM^[26] desarrollado por *Morokuma* y colaboradores. Para ello, la parte de mecánica cuántica se ha calculado a nivel DFT, empleando el funcional B3LYP, mientras que la parte de mecánica molecular se ha llevado a cabo empleando el campo de fuerza universal (UFF)^[27]. Así, la parte de mecánica cuántica consiste en el centro de oro y los átomos de fósforo y cloro, mientras que la parte de mecánica molecular corresponde con los anillos fenilo y los ligandos fosfinotioformamida o benzotiazol. Además, los átomos de unión entre las dos partes han sido sustituidos por átomos de hidrógeno

Los conjuntos de base que se han empleado han sido los siguientes: para el átomo de oro los pseudopotenciales de 19 electrones de valencia (VE) de Stuttgart^[28] y sus correspondientes conjuntos de base aumentados con 2 funciones de polarización f.^[29] Los átomos de P, C, F, N y Cl se trataron con los potenciales de núcleo efectivo de Stuttgart^[30] incluyendo sólo los orbitales de valencia para cada átomo aumentados con una función de polarización d.^[31] Los átomos de H se tratan con una función de tipo doble-zeta más una función de polarización de tipo

p.^[32] En otras ocasiones para los átomos C, F, N, H se han utilizado el conjunto de bases TZVP^[33,34] o SVP.^[35]

Los espectros de UV teóricos se han obtenido empleando el nivel de cálculo DFT mediante la aproximación perturbacional dependiente del tiempo TD-DFT^[36-40] y este método ha sido también utilizado para optimizar los estados excitado singlete, junto con los mismos funcionales y bases mencionados anteriormente.

En las ocasiones en las que se ha incluido el disolvente en los cálculos se ha empleado el modelo continuo polarizable (PCM), en la mayoría de las ocasiones el método habitual, la aproximación de respuesta lineal LR-PCM. En el caso del capítulo 3 en el que se estudian las propiedades fotofísicas de DMAP se han desarrollado dos métodos para tener en cuenta los efectos de disolventes, el habitual, la aproximación de respuesta lineal LR-PCM y la aproximación de estado específico SS-PCM,^[41] llevando a cabo los pasos que aparecen en la orden SCRF del manual de gaussian.

Para la representación de los orbitales moleculares se ha utilizado el programa GaussView.^[42] Para realizar los análisis de población se ha utilizado el programa GaussSum^[43] y para el cálculo de las diferencias de densidades entre distintos estados electrónicos el programa Gabedit.^[44]

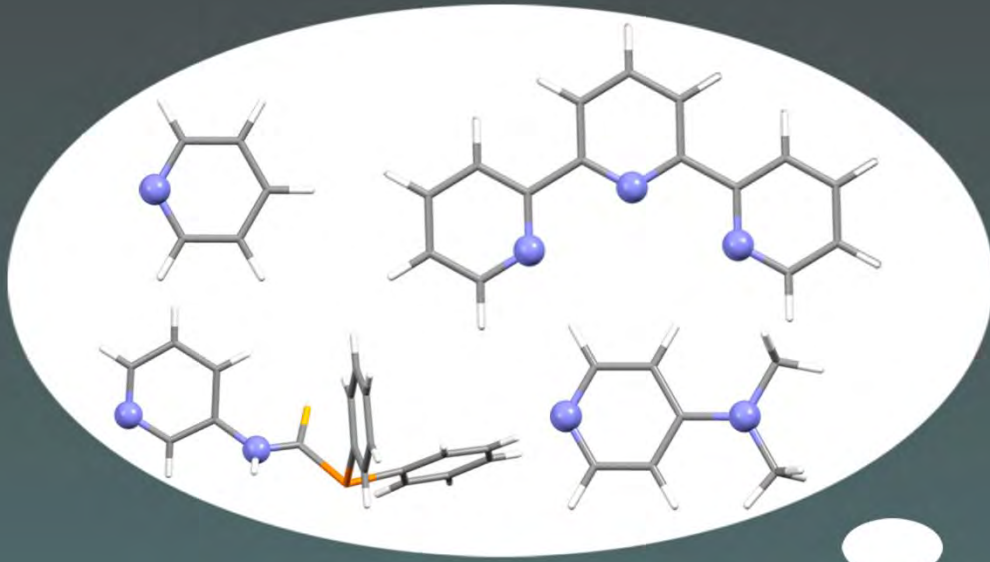
6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [2] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.
- [3] W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 81–122.
- [4] G. Gritzner, J. Kůta, *Electrochimica Acta* **1984**, *29*, 869–873.
- [5] R. Usón, A. Laguna, J. Garcia, M. Laguna, *Inorganica Chim. Acta* **1979**, *37*, 201–207.
- [6] R. Usón, A. Laguna, J. Vicente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 353–354.
- [7] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, M. Abad, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, 437–443.
- [8] R. Usón, A. Laguna, in *Inorg. Synth.* (Ed.: J. P. Fackler), John Wiley & Sons, **2009**, pp. 71–74.
- [9] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, E. Fernandez, *Inorganica Chim. Acta* **1980**, *45*, 177–178.
- [10] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, E. Fernandez, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1971–1976.
- [11] D. Türp, M. Wagner, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2011**, *50*, 4962–4965.
- [12] A. L. Casado, P. Espinet, *Organometallics* **1998**, *17*, 3677–3683.
- [13] R. Usón, A. Laguna, J. Vicente, J. García, B. Bergareche, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 349–355.
- [14] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 85–91.
- [15] R. Usón, A. Laguna, A. Navarro, R. V. Parish, L. S. Moore, *Inorganica Chim. Acta* **1986**, *112*, 205–208.
- [16] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant,

- S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01*, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [17] G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, et al., *Comput. Mater. Sci.* **2003**, *28*, 222–239.
- [18] P. O. Widmark, P. Å. Malmqvist, B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 291–306.
- [19] M. J. Bearpark, M. A. Robb, H. Bernhard Schlegel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *223*, 269–274.
- [20] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3094.
- [21] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2155–2160.
- [22] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [23] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [24] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [25] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 8425–8433.
- [26] T. Vreven, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 1419–1432.
- [27] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024–10035.
- [28] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [29] P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. – Eur. J.* **1997**, *3*, 1451–1457.
- [30] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441.
- [31] J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sasaki, H. Tatewaki, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [32] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1293–1302.
- [33] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.

- [34] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [35] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [36] E. K. U. Gross, W. Kohn, *Time-Dependent Density-Functional Theory*, **1990**.
- [37] M. E. Casida, in *Recent Adv. Density Funct. Methods* (Ed.: D.P. Chong), World Scientific, **1995**, pp. 155–192.
- [38] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454–464.
- [39] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9047–9052.
- [40] R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 573–578.
- [41] G. Scalmani, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 094107.
- [42] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, *GaussView 5*, **2009**.
- [43] N. M. O’boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 839–845.
- [44] A.-R. Allouche, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 174–182.

CONCLUSIONES



CONCLUSIONES

Finalmente, los resultados obtenidos a lo largo de los diferentes capítulos de esta Memoria permiten establecer las siguientes conclusiones:

1. El empleo de ligandos pentafluorofenilo y ligandos piridina sustituidos en posición *para* ha dado lugar a la formación de una nueva familia de compuestos organometálicos de oro(III). El estudio de sus propiedades fotoluminiscentes sugiere que, para que estos complejos de Au(III) sean luminiscentes es importante la participación del centro de Au(III) y de los ligandos piridina en el orbital desde el que se produce la emisión. Esto se consigue con la selección de ligandos auxiliares poco electronegativos y sustituyentes de los ligandos piridina aceptores de densidad electrónica, lo que favorece que se produzca la excitación al centro metálico y al ligando piridina. Esta situación electrónica en la que el oro en estado de oxidación (III) participa en las propiedades emisivas no tenía precedentes.
2. A partir de los compuestos de oro(I) sintetizados con ligandos de tipo terpiridina [Au(R)(η^1 -4'-X-terpy)] (X = H; R = C₆F₅ (**13**), 3,5-C₆Cl₂F₃ (**14**), C₆Cl₅ (**15**) y R = C₆F₅; X=OCH₃ (**16**), Cl (**17**)) ha sido posible la síntesis de los compuestos de Au(III) análogos (**18-22**) mediante el empleo de técnicas químicas y/o electroquímicas.
3. La modificación del estado de oxidación del oro en los compuestos formados por ligandos de tipo terpiridina ha permitido la sintonización de la luminiscencia a diversas temperaturas y en distintos estados. Así, los complejos de Au(I) presentan luminiscencia en estado sólido a 77 K y el carácter aceptor del sustituyente influye en la posición de la banda de emisión. En cambio, los complejos de Au(III) no emiten en estas condiciones, pero sí cuando se encuentran disueltos en acetonitrilo, observándose, además de las bandas características de los ligandos terpiridina, también presentes en los complejos de oro(I), otra banda de emisión debido a la formación de excímeros.
4. En el estudio computacional del ligando DMAP se pone de manifiesto, gracias a los resultados obtenidos, que para una correcta interpretación teórica del comportamiento fotofísico del ligando DMAP en disolución es preciso la introducción del disolvente en los cálculos teóricos.

5. La comparación de cálculos CASSCF/CASSPT2 y DFT/TD-DFT ha hecho posible validar el nivel de cálculo DFT/TD-DFT para el estudio de la luminiscencia dual en disolución, lo que ha permitido el estudio teórico de moléculas complejas, problema que es inabordable hoy en día con el nivel de cálculo CASSCF/CASSPT2.
6. La coordinación del ligando 4-(dimetilamino)piridina al fragmento organometálico pentahalofeniloro(I) para dar lugar a los complejos [AuR(DMAP)] (R= C₆F₅ (**23**), 3,5-C₆Cl₂F₃ (**24**) y C₆Cl₅ (**25**)) ha permitido sintonizar la luminiscencia en disolución únicamente desde el estado excitado de menor energía (TICT), no observándose la emisión más energética (LE) que sí la presenta el ligando DMAP libre, debido al aumento de la polaridad de la molécula, lo que se ha comprobado experimental y teóricamente.
7. La coordinación de ligandos polidentados asimétricos de tipo diorganofosfinotioformamida y fosfinobenzotiazol a centros de oro(I) ha permitido comprobar que, a pesar de que el oro se coordina en primer lugar a los átomos de fósforo y azufre, es posible, posteriormente, que se produzca la coordinación al átomo de nitrógeno, presentando mayor capacidad coordinativa el nitrógeno aromático del grupo piridina que el del grupo imina.
8. Por otra parte, el empleo de ligandos de tipo diorganofosfinotioformamida y fosfinobenzotiazol en la química de oro permite la formación de complejos con una gran variedad de entornos de coordinación para el centro metálico:
 - Complejos mononucleares con el centro de oro en un entorno lineal; estos compuestos presentan propiedades emisivas cuando el ligando empleado es el fosfinobenzotiazol.
 - Complejos diauracíclicos y tetranucleares con interacciones intermoleculares Au···Au; los cuales no presentan propiedades emisivas.
 - Complejos con el centro de oro en índice de coordinación tres, los cuales emiten. Los cálculos ONIOM(DFT/UFF) ponen de manifiesto que su luminiscencia se debe fundamentalmente a una transferencia de carga del ligando multidentado al metal (LMCT).

*Lo que la oruga llama el fin
el resto del mundo le llama mariposa*

(Lao Tzu)

