



# UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

## TESIS DOCTORAL

Título
<b>Compuestos homo y heteropolimetálicos de Pt e Ir con ligandos insaturados: Síntesis y estudio de sus propiedades</b>
Autor/es
<b>Patricia Montaña Suárez</b>
Director/es
Elena Lalinde Peña y María Teresa Moreno García
Facultad
Facultad de Ciencia y Tecnología
Titulación
Departamento
Química
Curso Académico

Existen circunstancias excepcionales que impiden la difusión de la versión íntegra de esta tesis. Por este motivo se difunden únicamente los contenidos que no están sujetos a confidencialidad

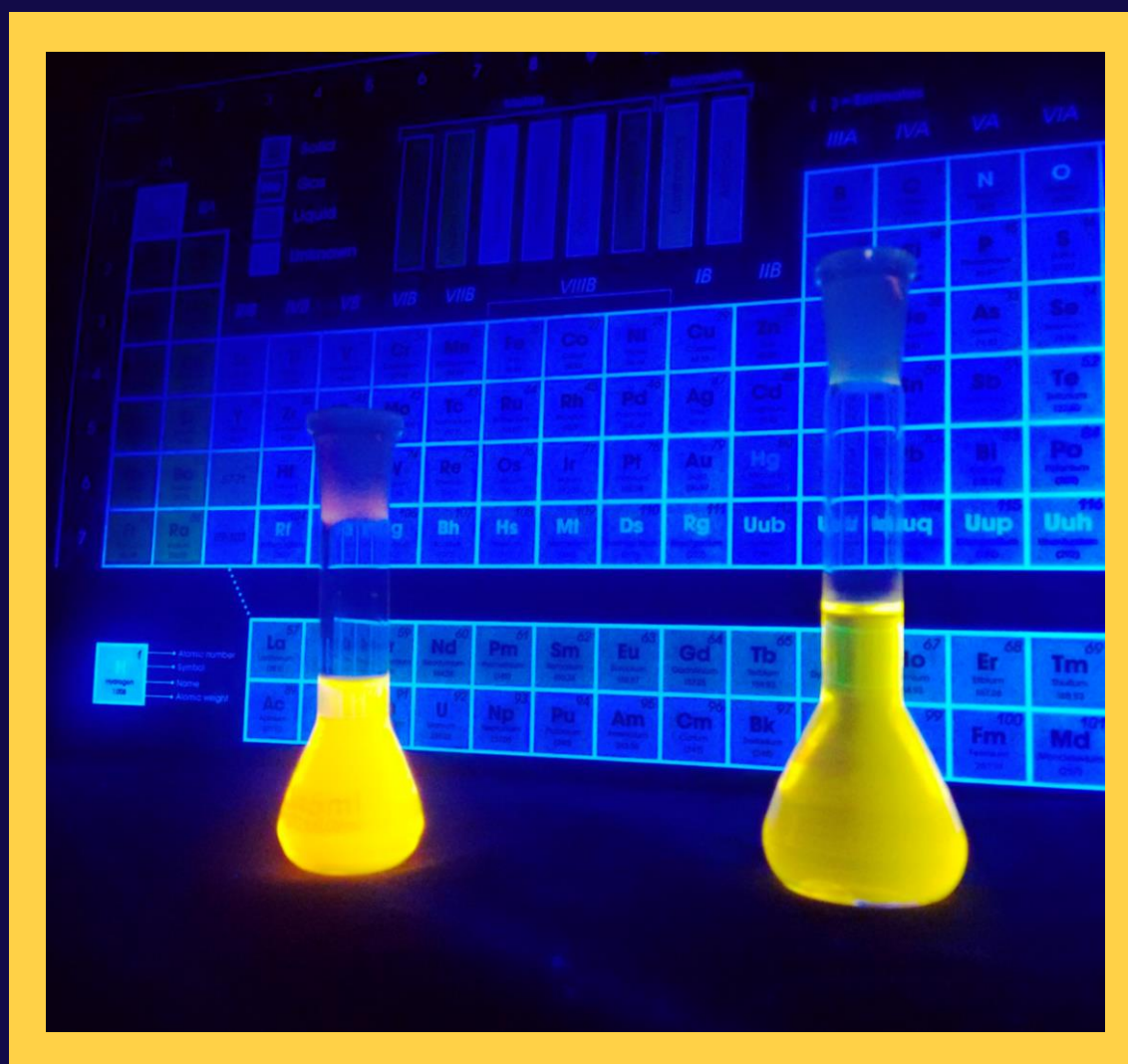


**Compuestos homo y heteropolimetálicos de Pt e Ir con ligandos insaturados:  
Síntesis y estudio de sus propiedades**, tesis doctoral

de Patricia Montaña Suárez, dirigida por Elena Lalinde Peña y María Teresa Moreno García (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.



# Compuestos homo y heteropolimetálicos de Pt e Ir con ligandos insaturados: Síntesis y estudio de sus propiedades



Patricia Montañó Suárez





---

**COMPUESTOS HOMO Y HETEROPOLIMETÁLICOS DE  
Pt e Ir CON LIGANDOS INSATURADOS: SÍNTESIS Y  
ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES**

Memoria presentada en el Departamento de Química de la Universidad de La Rioja para optar al título de Doctor por la licenciada:

**Patricia Montaña Suárez**

Universidad de La Rioja-2016

---





**ELENA LALINDE PEÑA**, Catedrática de Química Inorgánica de la Universidad de La Rioja.

**M<sup>a</sup> TERESA MORENO GARCÍA**, Profesora Titular del Departamento de Química de la Universidad de La Rioja.

**CERTIFICAN:**

Que el presente trabajo de investigación titulado **“Compuestos homo y heteropolimetálicos de Pt e Ir con ligandos insaturados: Síntesis y estudio de sus propiedades”** ha sido realizado en el Departamento de Química-Centro de Investigación en Síntesis Química (C.I.S.Q.) de la Universidad de La Rioja bajo nuestra dirección por la Licenciada en Química Patricia Montaña Suárez y autorizan su presentación para que sea calificado como Tesis Doctoral.

**Logroño, Junio de 2016**

**Fdo.: Elena Lalinde Peña**

**Fdo.:M<sup>a</sup> Teresa Moreno García**



# *Índice*

<b>ABREVIATURAS Y SIGLAS</b>	3
<b>PRESENTACIÓN</b>	5
<b>CAPÍTULO 1: Compuestos de Pt<sup>0</sup> con ligandos alquiniolfosfina</b>	7
Introducción	9
Objetivos	23
1.1. Síntesis y caracterización de derivados de Pt <sup>0</sup> con ligandos PPh <sub>2</sub> C≡CR	25
1.1.1. Síntesis	25
1.1.2. Caracterización	27
1.2. Síntesis y caracterización de derivados de Pt <sup>0</sup> con el ligando PPh <sub>2</sub> C≡CPh <sub>2</sub>	37
1.2.1. Síntesis	37
1.2.2. Caracterización	38
1.3. Bibliografía	45
<b>CAPÍTULO 2: Reactividad de clusters luminiscentes [Pt<sub>2</sub>M<sub>4</sub>(C≡CR)<sub>8</sub>]</b>	49
Introducción	51
Objetivos	95
2.1. Reactividad de [Pt <sub>2</sub> M <sub>4</sub> (C≡C-1-Np) <sub>8</sub> ] (M = Ag y Cu) con (NBu <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Pt(C≡C-1-Np) <sub>4</sub> ]	97
2.1.1. Síntesis y caracterización de clusters pentanucleares	97
2.1.2. Propiedades ópticas de los derivados (NBu <sub>4</sub> )[Pt <sub>2</sub> M <sub>3</sub> (C≡C-1-Np) <sub>4</sub> ] (M = Ag <b>9</b> , Cu <b>10</b> )	104
2.2. Reactividad de [Pt <sub>2</sub> M <sub>4</sub> (C≡CR) <sub>8</sub> ] (M = Ag y Cu) con ligandos fosfino tipo POP	111
2.2.1 Síntesis y caracterización	112
2.2.2. Propiedades ópticas	125
2.3. Reactividad de [Pt <sub>2</sub> M <sub>4</sub> (C≡CR) <sub>8</sub> ] (M = Ag y Cu) con ligandos C≡NR	133

2.3.1. Síntesis y caracterización	133
2.3.2. Propiedades ópticas	139
2.4. Bibliografía	147
<b>CAPÍTULO 3: Compuestos ciclometalados de Ir<sup>III</sup> con ligandos alquinilo puente</b>	161
Introducción	163
Objetivos	185
3.1. Síntesis y caracterización de compuestos ciclometalados de Ir <sup>III</sup> con ligandos alquinilo puente	187
3.1.1. Síntesis y caracterización espectroscópica de compuestos [Ir(ppy) <sub>2</sub> (μ-C≡CR)] <sub>2</sub>	187
3.1.2. Caracterización mediante difracción de Rayos X	200
3.1.3. Estudio de las propiedades electroquímicas y ópticas de los derivados <b>23-28</b>	208
3.1.4. Cálculos Teóricos TD-DFT	216
3.2. Compuestos heterometálicos ciclometalados de Ir <sup>III</sup> con ligandos alquinilo puente	225
3.2.1. Síntesis y caracterización espectroscópica	225
3.2.2. Caracterización mediante difracción de Rayos X	232
3.2.3. Estudio de las propiedades electroquímicas y ópticas de los derivados <b>30-36</b>	239
3.2.4. Cálculos Teóricos TD-DFT	254
3.2.5. Electroluminiscencia	266
3.3. Bibliografía	269
3.4. Apéndice A	277
3.5. Apéndice B	291
<b>RESUMEN Y CONCLUSIONES</b>	305
<b>EXPERIMENTAL</b>	321

## *Abreviaturas y siglas*

<b>Me</b>	metilo	<b>ppy</b>	2-fenilpiridinato
<b>Et</b>	etilo	<b>bzq</b>	7,8-benzoquinolato
<b><sup>i</sup>Pr</b>	Iso-propilo	<b>bq</b>	2-fenilquinolato
<b><sup>t</sup>Bu</b>	<i>terc</i> -butilo	<b>py</b>	piridina
<b>Ar</b>	arilo	<b>bpy</b>	2,2'-bipiridina
<b>Ph</b>	fenilo	<b>thf</b>	tetrahidrofurano
<b>Tol</b>	<i>para</i> -tolilo	<b>dmsO</b>	dimetilsulfóxido
<b>Np</b>	naftilo	<b>tht</b>	tetrahidrotiofeno
<b>Xyl</b>	2,6-dimetilfenilo	<b>HDA</b>	hexadeuteroacetona
<b>dba</b>	dibencilidenacetona	<b>ITO</b>	Óxido de indio y estaño
<b>dppa</b>	Bis(difenilfosfina)acetileno	<i>i-</i>	<i>ipso-</i> o <i>iso-</i>
<b>acac</b>	acetilacetato	<i>o-</i>	<i>orto-</i>
<b>DEPphos</b>	Bis[2-difenil(fosfina)fenil]eter	<i>m-</i>	<i>meta-</i>
<b>xantphos</b>	9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfino)xantano	<i>p-</i>	<i>para-</i>
<b>ESI</b>	<i>Electrospray ionization</i>	<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>MALDI</b>	<i>matrix-assisted laser desorption ionization</i>	<b>COSY</b>	<i>Correlation spectroscopy</i>
<b>TOF</b>	<i>Time of flight</i>	<b>HSQC</b>	<i>Heteronuclear single quantum coherence</i>
		<b>HMBC</b>	<i>Heteronuclear multiple bond coherence</i>
<b>IR</b>	infrarrojo	$\delta$	Desplazamiento químico en RMN
<b>v</b>	Vibración de tensión	<b>s</b>	singlete
<b>f</b>	fuerte	<b>d</b>	doblete
<b>m</b>	media	<b>t</b>	triplete
<b>d</b>	débil	<b>c</b>	cuatriplete
<b>a</b>	ancha	<b>q</b>	quintuplete
<b>h</b>	hombro	<b>m</b>	multiplete
		<b>p</b>	<i>pseudo</i>
<b>UV-vis</b>	Ultravioleta-visible		
$\lambda$	longitud de onda		
$\epsilon$	Coefficiente de absorción molar	<b>OLED</b>	Dispositivo organico emisor de luz
<b>abs</b>	absorción	<b>LED</b>	Dispositivo emisor de luz
<b>em</b>	emisión	<b>WOLED</b>	Dispositivo organico emisor de luz blanca
<b>ex</b>	excitación		
$\tau$	tiempo de vida	<b>VC</b>	Voltametría cíclica
$\phi$	rendimiento cuántico	$E_p^{ox}$	Potencial de oxidación
$k_r$	Constante radiativa	$E_p^{red}$	Potencial de reducción
$k_{nr}$	Constante no radiativa		

<b>IL</b>	intraligando	<b>TD-DFT</b>	<i>Time Dependent-Density Functional Theory</i>
<b>MLCT</b>	Transferencia de carga del metal al ligando	<b>DFT</b>	<i>Density Functional Theory</i>
<b>ILCT</b>	Transferencia de carga intraligando	<i>f</i>	<i>Fuerza del oscilador</i>
<b>LL'CT</b>	Transferencia de carga del ligando al ligando	<b>T<sub>1</sub></b>	Primer estado triplete
<b>LC</b>	Transferencia entrada en el ligando	<b>HOMO</b>	High occupied molecular orbital
		<b>LUMO</b>	Low unoccupied molecular orbital
		<b>SOMO</b>	single occupied molecular orbital



*Capítulo 1:  
Compuestos de  
Pt<sup>0</sup> con  
ligandos  
alquiniolfosfina*

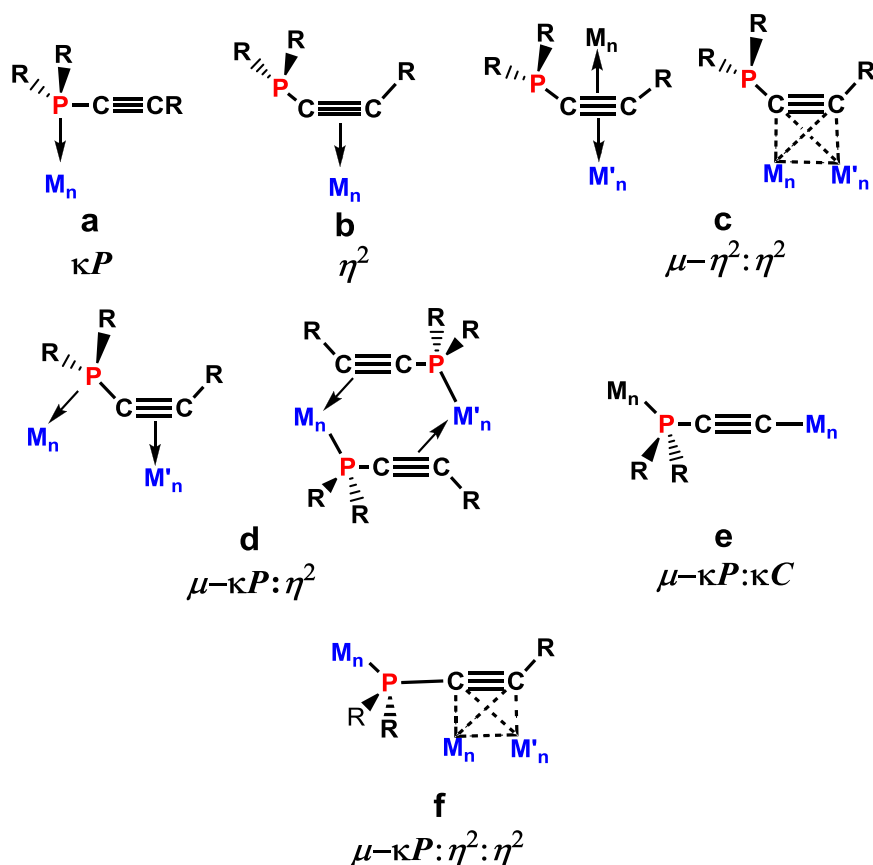


## Introducción

Los ligandos insaturados alquiniolfosfina,  $PR_{3-n}(C\equiv CR')_n$ , se han usado ampliamente en la formación tanto de compuestos organometálicos como de coordinación, especialmente debido a que son grupos muy versátiles que dan lugar a una química muy variada.

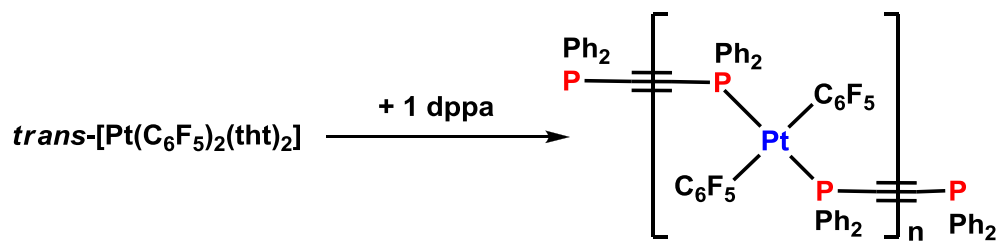
Estos ligandos, potencialmente polifuncionales, muestran una amplia variedad de modos de coordinación<sup>1</sup> y son capaces de coordinarse a los centros metálicos a través del par solitario del fósforo, a través el sistema  $\pi$ -alquino o usando ambas funcionalidades. En general, la coordinación a través del átomo de fósforo ( $\kappa P$ ) como simples fosfinas está favorecida cinéticamente, en especial con fragmentos metálicos en su estado de oxidación habitual, (Esquema I.1.a).<sup>2</sup> Por otra parte, pueden actuar como acetilenos disustituidos, coordinándose únicamente a través de la densidad electrónica del triple enlace  $\eta^2$  (Esquema I.1.b)<sup>3</sup> o  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$  (Esquema I.1.c).<sup>4</sup> Esta coordinación requiere metales en bajo estado de oxidación y con gran afinidad hacia los electrones  $\pi$  del alquino, y son escasos los ejemplos en los que este tipo de coordinación está favorecida. No obstante, incluso con fragmentos metálicos en bajos estados de oxidación, la coordinación a través del átomo de fósforo compite, a veces, eficazmente con la coordinación a través de la función alquino.<sup>3</sup>

Además, estos ligandos pueden coordinarse a través del átomo de fósforo y del fragmento acetilénico (Esquema I.1.d-f), siendo esta coordinación particularmente útil en la preparación de sistemas homo y heteropolimetálicos y clusters metálicos. Así, pueden actuar como ligandos puente de cuatro electrones, de tipo  $\mu\text{-}\kappa P\text{:}\eta^2$ , utilizando el par de electrones del fósforo y la densidad electrónica del triple enlace (Esquema I.1.d) 2a, b, 2e, f, 2h-j, <sup>5</sup> o incluso coordinándose a través del fósforo y  $\eta^1$  al átomo de C ( $\mu\text{-}\kappa P\text{:}\kappa C$ ) (Esquema I.1.e).<sup>6</sup> Además, se conocen numerosos ejemplos en los que actúan como ligandos de seis electrones, poniendo en juego tanto los electrones alquínicos como los del átomo de fósforo ( $\mu\text{-}\kappa P\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ ) (Esquema I.1.f).<sup>7,8</sup>

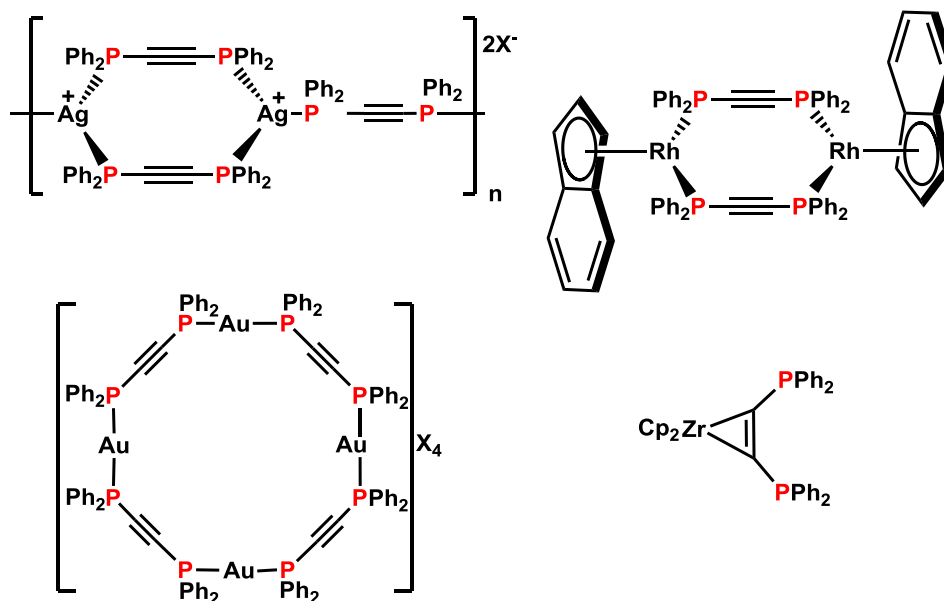


Esquema I.1

Dentro de la familia de los ligandos insaturados alquínilfosfina se encuentran los ligandos del tipo bis(fosfino)poli-ino  $[PPh_2(C\equiv C)_n PPh_2]$  de naturaleza lineal, los cuales se han utilizado con éxito como unidades básicas en la preparación de cadenas, anillos o polímeros de metales de transición.<sup>1b, 8b, 9</sup> En la ecuación I.1 se muestra un ejemplo de preparación de cadenas poliméricas a partir del tratamiento del derivado precursor *trans*- $[Pt(C_6F_5)_2(tht)_2]$  con difenilfosfinoacetileno (dppa) en la relación molar adecuada llevado a cabo por nuestro grupo de investigación.<sup>9k</sup> Otros ejemplos de cadenas y de anillos con metales de transición se presentan en el Esquema I.2.<sup>8b, 9j, 9l, m</sup>



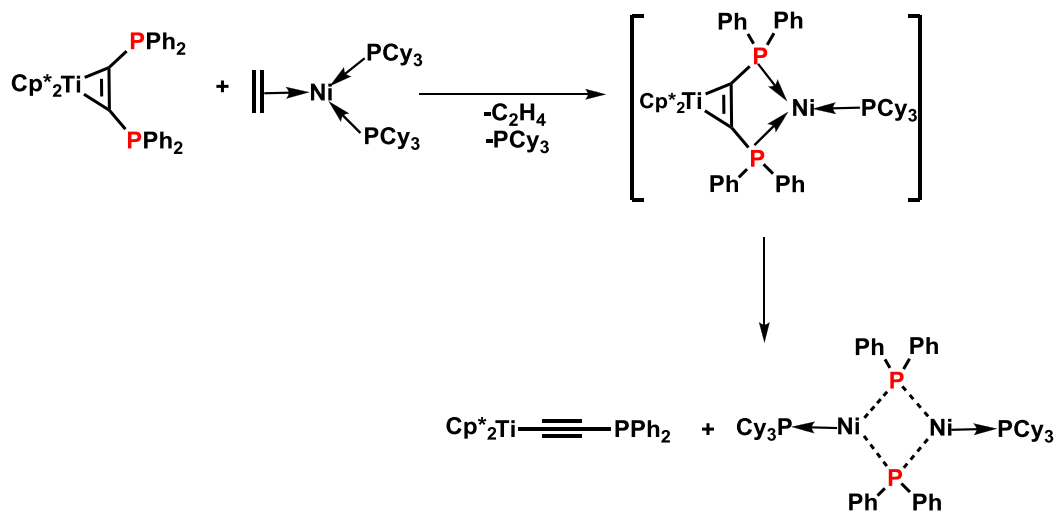
Ecuación I.1



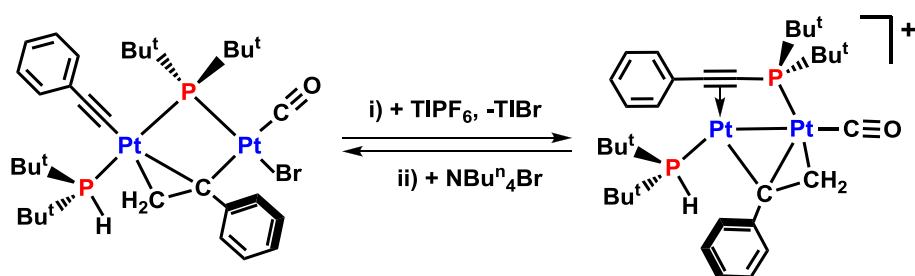
Esquema I.2

Además de la variedad estructural que presentan estos ligandos, las alquiniolfosfinas muestran una interesante reactividad porque pueden sufrir activaciones y transformaciones útiles. Incluyendo:

○ *ruptura del enlace fósforo-carbono*, inducida por termólisis, fotólisis o mediante activación química, dando lugar a fragmentos fosfuro ( $\text{PPh}_2$ ) y acetiluro ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ),<sup>7, 9j, 10</sup> que a menudo se ven involucrados en reacciones posteriores de inserción o acoplamiento. Este proceso de ruptura del enlace P-C es particularmente común en la química de los clusters de carbonilos metálicos, aunque recientemente se ha observado por reacción del derivado  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)]$  con el complejo de  $\text{Ni}^0$   $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  en condiciones muy suaves (Esquema I.3)<sup>9j</sup>

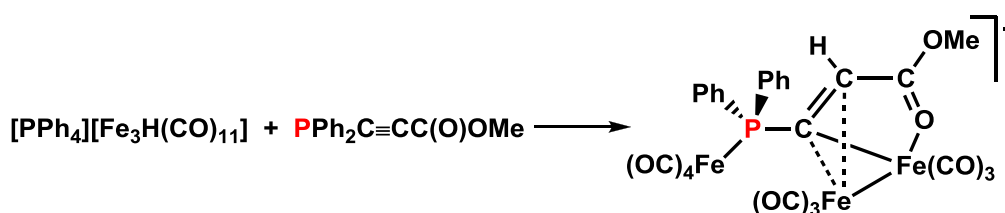


En la Ecuación I.2 se recoge un ejemplo de acoplamiento reversible entre un grupo fosfuro y una unidad alquilino enlazada  $\sigma$  al centro metálico en  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)\{\mu\text{-}\eta^1:\eta^2\text{-C}(\text{Ph})\text{CH}_2\}(\text{C}\equiv\text{CPh})\text{CO}(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H})\text{Br}]$ .<sup>10d</sup>



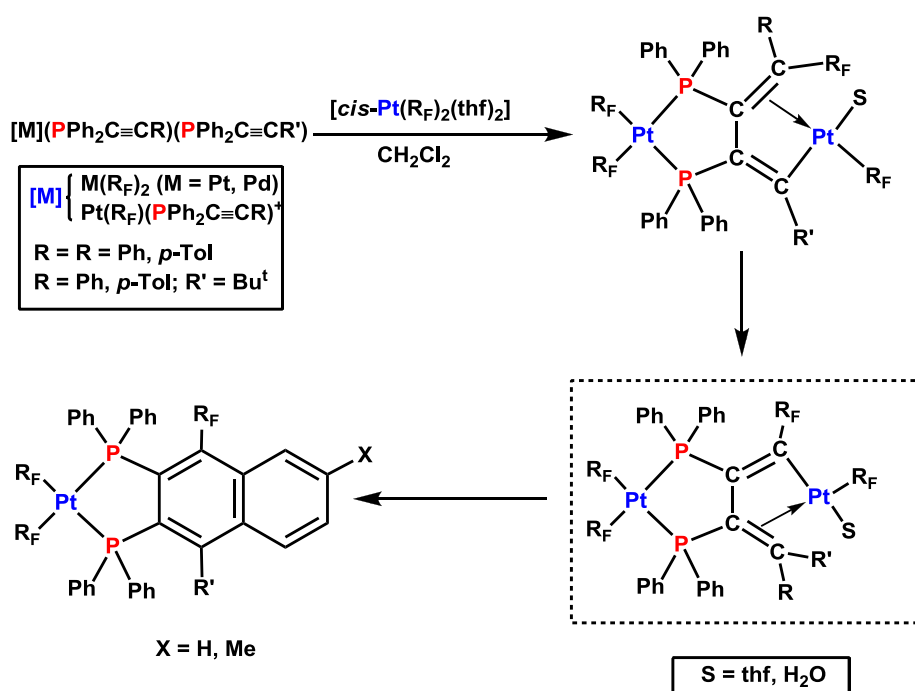
○ *inserción de alquilfosfinas en enlaces metal-hidruro o metal-carbono*.<sup>2c, d, 2f, 11</sup> Como ejemplo representativo de inserción de alquilfosfinas en enlaces metal-hidruro se describe la reacción entre la alquilfosfina  $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{OMe}$

y [PPh<sub>4</sub>][Fe<sub>3</sub>H(CO)<sub>11</sub>] (Ecuación I.3) para dar lugar a un complejo que contiene ligandos del tipo Ph<sub>2</sub>PC=CHC(O)OMe.<sup>11a</sup>



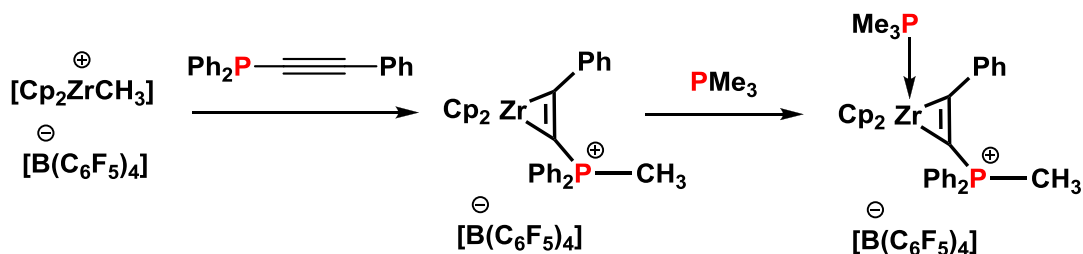
Ecuación I.3

Se conocen pocos ejemplos de inserción de ligandos alquiniolfosfina en enlaces metal-carbono. De estos, podemos destacar las reacciones de los derivados *cis*-[M(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>C≡CR)(PPh<sub>2</sub>C≡CR')] (M= Pd, Pt; R= R'= Ph, *p*-Tol; R= Ph, *p*-Tol, R'= <sup>t</sup>Bu) frente a *cis*-[Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (Esquema I.4) llevados a cabo por nuestro grupo. Mediante procesos de acoplamiento de los fragmentos alquiniólicos de dos ligandos PPh<sub>2</sub>C≡CR, coordinados mutuamente *cis*, inducidos por la coordinación η<sup>2</sup> de un segundo centro metálico se forma un sistema de butadienilo puente, que implica formalmente la inserción sucesiva de los ligandos PPh<sub>2</sub>C≡CR en un enlace Pt-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> muy robusto.<sup>2c, d, 2f</sup>



Esquema I.4

Otro ejemplo es el publicado por Erker y colaboradores,<sup>11f</sup> donde describe la reacción entre el catión  $[\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3]^+$  con la alquiniolfosfina  $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$  que actúa como base de Lewis abstrayendo los  $\text{CH}_3^+$  mientras que el fragmento “ZrCp<sub>2</sub>” estabiliza el ligando alquino (Esquema I.5).

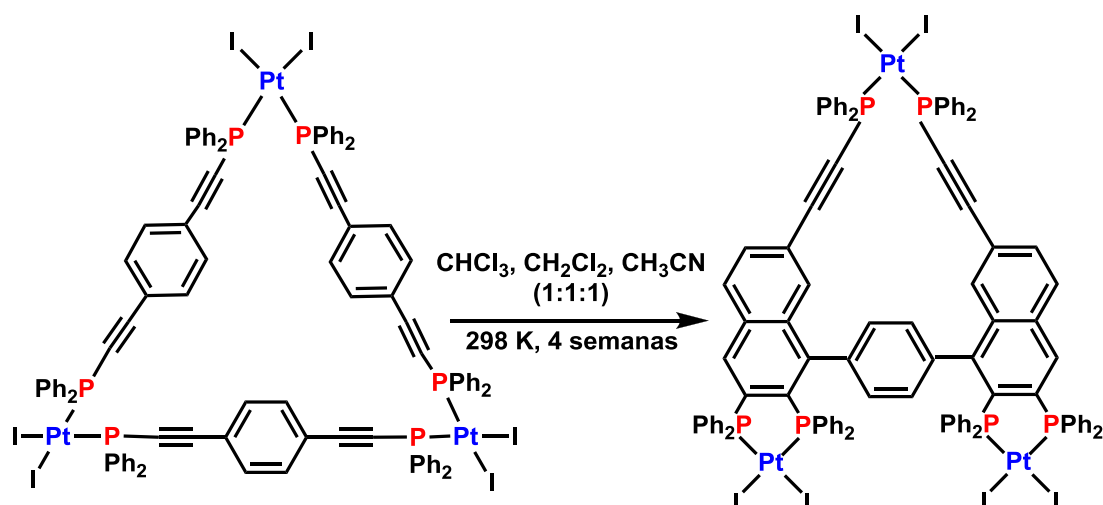


Esquema I.5

Asimismo, cabe destacar los procesos en los que los fragmentos acetilénicos de estos ligandos alquiniolfosfina se ven implicados en

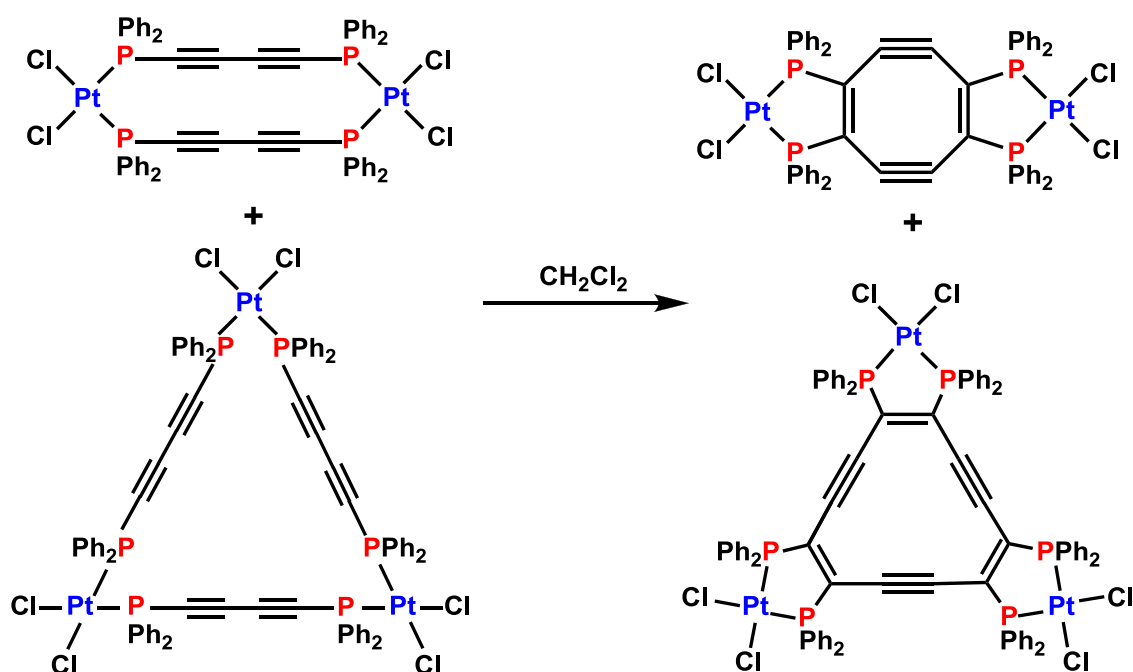
- *Reacciones de acoplamiento intramolecular.*<sup>2c, d, 2f, 8b, 9b, 9e, 12</sup> Como se ha descrito en el Esquema I.4 en ocasiones estos ligandos se ven implicados en reacciones de acoplamiento intramolecular. Estos procesos se favorecen térmicamente, fotoquímicamente o bien mediante la interacción con otro fragmento metálico, que al coordinarse a las unidades alquínlicas, las aproxima, facilitando su acoplamiento. No obstante, también se conocen ejemplos en los que el acoplamiento se produce de forma espontánea, incluso a baja temperatura. En la Ecuación I.4 se recoge el ejemplo del complejo triangular  $[\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{PPh}_2-\text{PtI}_2]_3$ , con tres ligandos rígidos 1,4-bis(difenilfosfinoetil)benzeno, que evoluciona lentamente a temperatura ambiente, generando un nuevo compuesto cíclico formado por el acoplamiento de cuatro unidades  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  con dos de los tres conectores  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ .<sup>8b</sup>





Ecuación I.3

Asimismo, los cloro complejos de Pt con ligandos bis(difenilfosfina)butadiino  $[\{\text{PtCl}_2\}_2(\mu\text{-Ph}_2\text{P-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-PPh}_2)_2]$  y  $[\{\text{PtCl}_2\}_3(\mu\text{-Ph}_2\text{P-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-PPh}_2)_3]$ , que se encuentran en equilibrio en disolución, evolucionan espontáneamente a temperatura ambiente a sistemas con un anillo cíclico central de 8 y 12 átomos de carbono respectivamente (Ecuación I.4).<sup>9b</sup>



Ecuación I.4

○ *Ataques nucleofílicos o electrofílicos.* Por otro lado, la coordinación de este tipo de ligandos a centros metálicos a través del átomo de fósforo ( $\kappa P$ ) induce una cierta polarización de la densidad electrónica del triple enlace, concentrándola en el átomo de carbono  $C_\alpha$  y generando por tanto una cierta densidad de carga positiva en el átomo de  $C_\beta$  (Figura I.1). Como consecuencia de esta polarización, el fragmento acetilénico puede sufrir *ataques nucleofílicos* en el átomo de carbono  $C_\beta$  o *electrofílicos* en el átomo de carbono  $C_\alpha$ .<sup>2g, 3b, c, 6c, 13</sup>

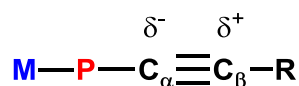
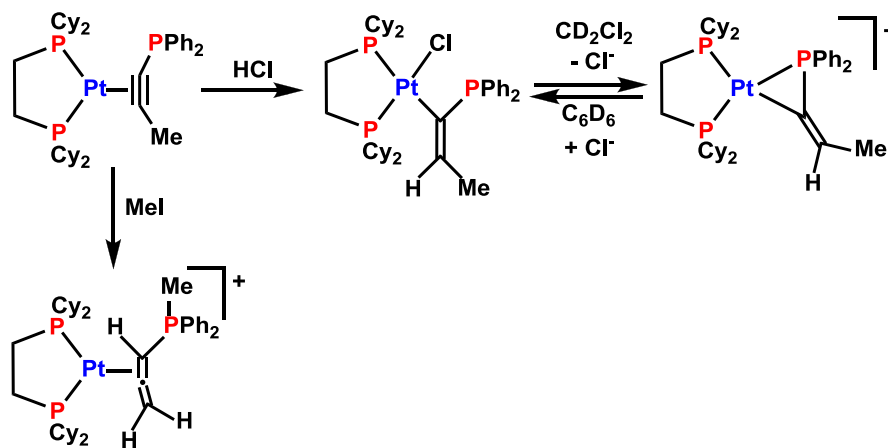


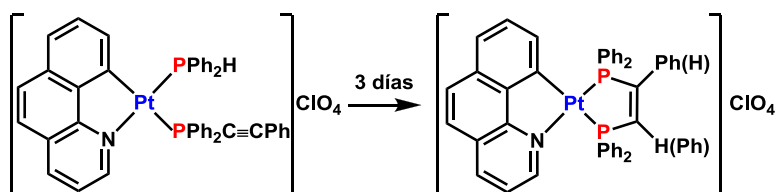
Figura I.1

Ejemplos seleccionados de ataques nucleófilos y electrófilos se recogen en los Esquemas I.6 y I.7 y en la Ecuación I.6. Así, la susceptibilidad de la unidad alquino hacia ataques electrófilos se manifiesta en la del compuesto de  $Pt^0$   $[Pt(\eta^2-PPh_2C\equiv CMe)(dcpe)]$  [dcpe = 1,2-bis(diciclohexilfosfino)etano] con HCl, que transcurre inicialmente con adición oxidante al centro metálico y formación de un cloro vinilfosfina derivado de  $Pt^{II}$  (Esquema I.6).<sup>3c</sup> Éste evoluciona fácilmente en  $CD_2Cl_2$  generando la especie iónica final  $[Pt\{\kappa P, \eta^1-C(PPh_2)=CHMe\}(dcpe)]Cl$  que contiene un fosfaplatinaciclo de tres miembros. Sin embargo, en contraste con este comportamiento, la reacción de  $[Pt(\eta^2-PPh_2C\equiv CMe)(dcpe)]$  con MeI genera  $[Pt\{\eta^2-C(=CH_2)=CHPPh_2Me\}(dcpe)]I$ , en el que la alquiniolfosfina se ha reorganizado para formar un ligando alenilfosfonio.

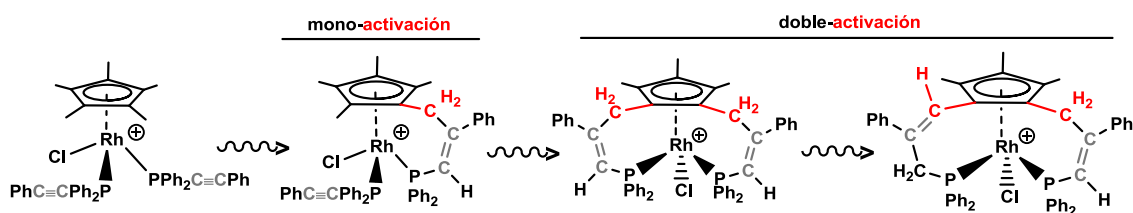


Esquema I.6

En este área, nuestro grupo ha descrito la síntesis del complejo catiónico [Pt(bzq)(PPh<sub>2</sub>C≡CPh)(PPh<sub>2</sub>H)]ClO<sub>4</sub>,<sup>2g</sup> y su evolución, incluso a baja temperatura, a una mezcla de isómeros del derivado 1,2-bis(difenilfosfino)-1-eno, [Pt(bzq)(PPh<sub>2</sub>C(Ph)C(H)PPh<sub>2</sub>)ClO<sub>4</sub>, formalmente generado por adición intramolecular del enlace P-H al ligando PPh<sub>2</sub>C≡CPh coordinado (Ecuación I.6). En la misma línea la coordinación de dos ligandos PPh<sub>2</sub>C≡CPh en el compuesto catiónico de Rh<sup>III</sup> [Rh( $\eta^5$ -Cp\*)Cl(PPh<sub>2</sub>C≡CPh)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> induce bajo condiciones térmicas (o en presencia de base) la fácil activación de uno o dos enlaces C-H en el grupo metilciclopentadienil generando fosfinas funcionalizadas mono- $\kappa P$ : $\eta^5$  y di- $\kappa PP'$ : $\eta^5$ -ciclopentadienil a través de procesos inusuales de hidroalquilación de los triples enlaces en la alquiniolfosfina (Esquema I.7).<sup>14</sup>



Ecuación I.6



Esquema I.7

En esta área, nuestro grupo de investigación ha descrito varios derivados homo y hetometalicos que contienen sistemas de puentes mixto ( $\mu$ -PPh<sub>2</sub>C≡CR)( $\mu$ -X). Las reacciones de los compuestos *cis*-[M'Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>C≡CPh)<sub>2</sub>] (M' = Pd, Pt) frente a *cis*-[Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] dan lugar a compuestos estabilizados por un sistema de puentes mixto ( $\mu$ -PPh<sub>2</sub>C≡CPh)( $\mu$ -Cl)<sup>2a</sup> como el que se presenta en la Figura I.2.

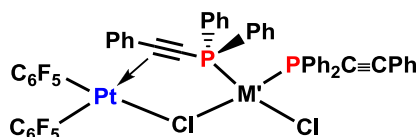


Figura I.2

Se han preparado también, derivados heterometálicos  $M(d^6)$ - $Pt(d^8)$  con un sistema de puentes mixtos  $(\mu\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-Cl})$ , tanto neutros como catiónicos (Figura I.3).<sup>2i,j</sup>

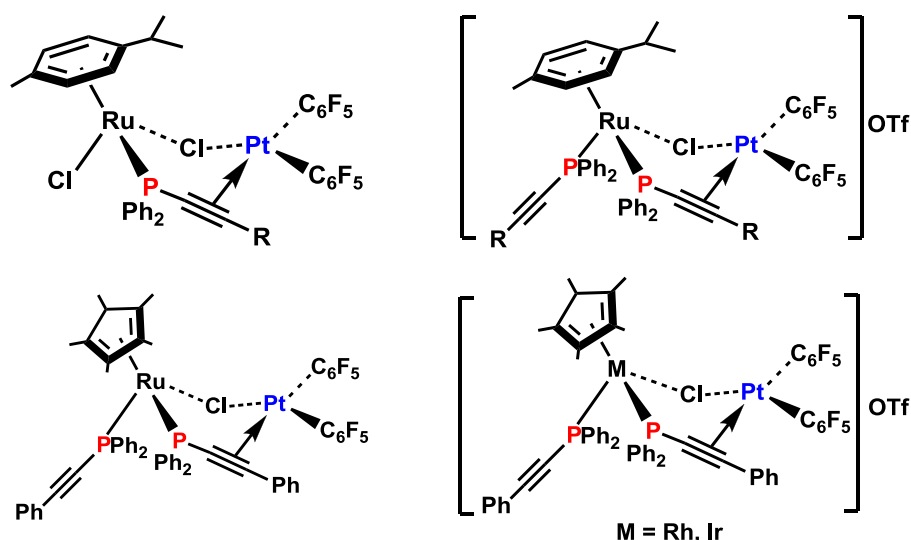


Figura I.3

Por otro lado, también se conocen derivados que contienen un sistema de puentes  $(\mu\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})(\mu\text{-C}\equiv\text{CR}')$ <sup>2b</sup> o  $(\mu\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CPh})$ <sup>2h</sup> Por ejemplo, en la Figura I.4 se muestra el resultado del tratamiento del compuesto *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_2]$  con dos equivalentes de *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{thf})_2]$  que conduce a la formación de derivados trinucleares simétricos  $[\{\text{Pt}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR}')_2(\mu\text{-}1\kappa\text{P:}2\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})\}\{\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2]$ , en los que dos unidades terminales “ $\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ” se unen al fragmento central de platino a través de un sistema de puentes mixto  $(\mu\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})(\mu\text{-C}\equiv\text{CR}')$ .

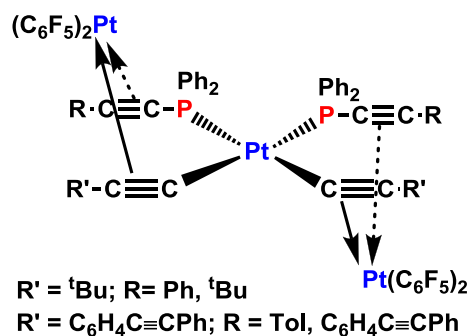


Figura I.4

La reacción del derivado *cis*-[Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] con el compuesto *cis*-[Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>C≡CR)<sub>2</sub>(tht)] conduce a la formación de derivados binucleares [(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Pt(μ-tht)(μ-κP:η<sup>2</sup>-PPh<sub>2</sub>C≡CR)Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] como el que se muestra en la Figura I.5, que contienen un sistema de puentes mixto tht/PPh<sub>2</sub>C≡CR.<sup>2e, 15</sup>

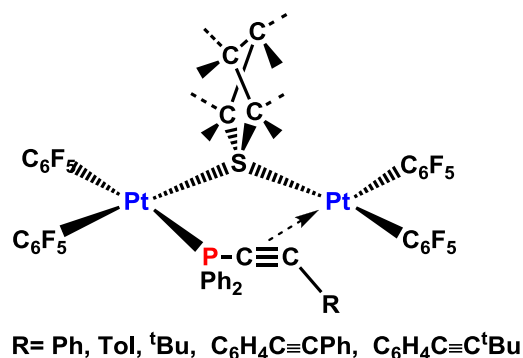


Figura I.5

Cuando se hace reaccionar el complejo mononuclear [Pt(*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>E<sub>2</sub>)-(PPh<sub>2</sub>C≡CPh)<sub>2</sub>] en la proporción adecuada (1:1 o 1:2) con el derivado *cis*-[Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] se obtienen compuestos homo- bi- o trinucleares [Pt(PPh<sub>2</sub>C≡CPh)(μ-κE-*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>E<sub>2</sub>)(μ-κP:η<sup>2</sup>-PPh<sub>2</sub>C≡CPh)Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (E = O, S) y [Pt(μ<sub>3</sub>-κ<sup>2</sup>EE'-*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>E<sub>2</sub>)(μ-κP:η<sup>2</sup>-PPh<sub>2</sub>C≡CPh)<sub>2</sub>]{Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] (E = O, S) estabilizados a través de un sistema de puentes (μ-PPh<sub>2</sub>C≡CR)(μ-*o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>E<sub>2</sub>) (Figura I.6).<sup>2f</sup>

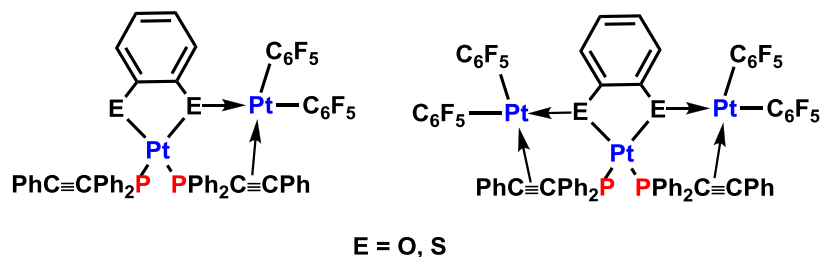


Figura I.6

Además de los compuestos homo y heteropolimetálicos anteriormente comentados, nuestro grupo de investigación ha descrito también la síntesis y comportamiento electroquímico de sistemas bi o polinucleares que contienen grupos ferrocenilalquinilfosfinas como ligandos puente ( $\mu$ -PPh<sub>2</sub>C≡Cfc)<sub>2</sub><sup>16</sup> entre los centros metálicos. Un ejemplo de estos derivados se muestra en la Figura I.7.

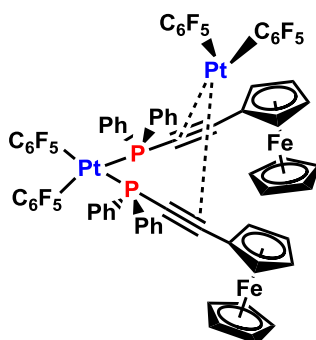
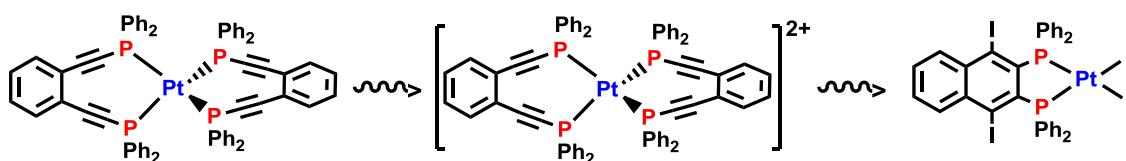


Figura I.7

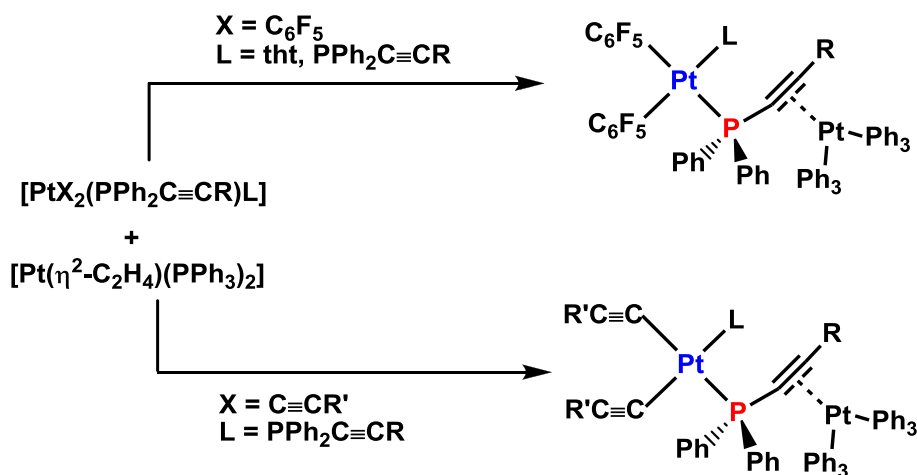
A pesar de las posibilidades de coordinación de estos ligandos, sólo se conocen unos pocos ejemplos en los que los ligandos alquinilfosfina se coordinan a los centros de Pt<sup>0</sup>,<sup>3c, 15, 17</sup> y los que se han caracterizado estructuralmente son particularmente escasos.<sup>3c,13b,17b</sup> De estos sistemas destaca el complejo [Pt(dppeb)<sub>2</sub>] con el ligando 1,2-bis((difenilfosfino)etnil)benzeno, que presenta un entorno tetraédrico en torno al Pt<sup>0</sup> que lo hace particularmente estable frente a procesos de acoplamiento. Sin embargo, la oxidación con I<sub>2</sub> genera un intermedio catiónico [Pt(dppeb)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> que evoluciona finalmente con acoplamiento de los fragmentos acetilénicos (ciclación de Bergman)

formando el producto [Pt(dppnap-I<sub>2</sub>)]I<sub>2</sub> (dppnap-I<sub>2</sub> = 1,4-diiodonaftaleno-2,3-diil-bis(difenilfosfina) (Esquema I.7).<sup>12d</sup>



Esquema I.7

Nuestro grupo ha descrito algunos derivados de valencia mixta Pt<sup>II</sup>-Pt<sup>0</sup> (Esquema I.8), generados por reacción de precursores [PtX<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>C≡CR)<sub>2</sub>] frente al sustrato de Pt<sup>0</sup> [Pt(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] estabilizados a través de un único puente alquiniolfosfina (μ-PPh<sub>2</sub>C≡CR) [R = Ph, Tol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C≡CPh].<sup>15</sup> En estos compuestos, el fosforo se coordina al Pt<sup>II</sup> y el fragmento de Pt<sup>0</sup> se estabiliza coordinándose al grupo dador más blando [P]-C≡CR, en relación a la unidad Pt-alquino Pt-C≡CR.



Esquema I.8





## Objetivos

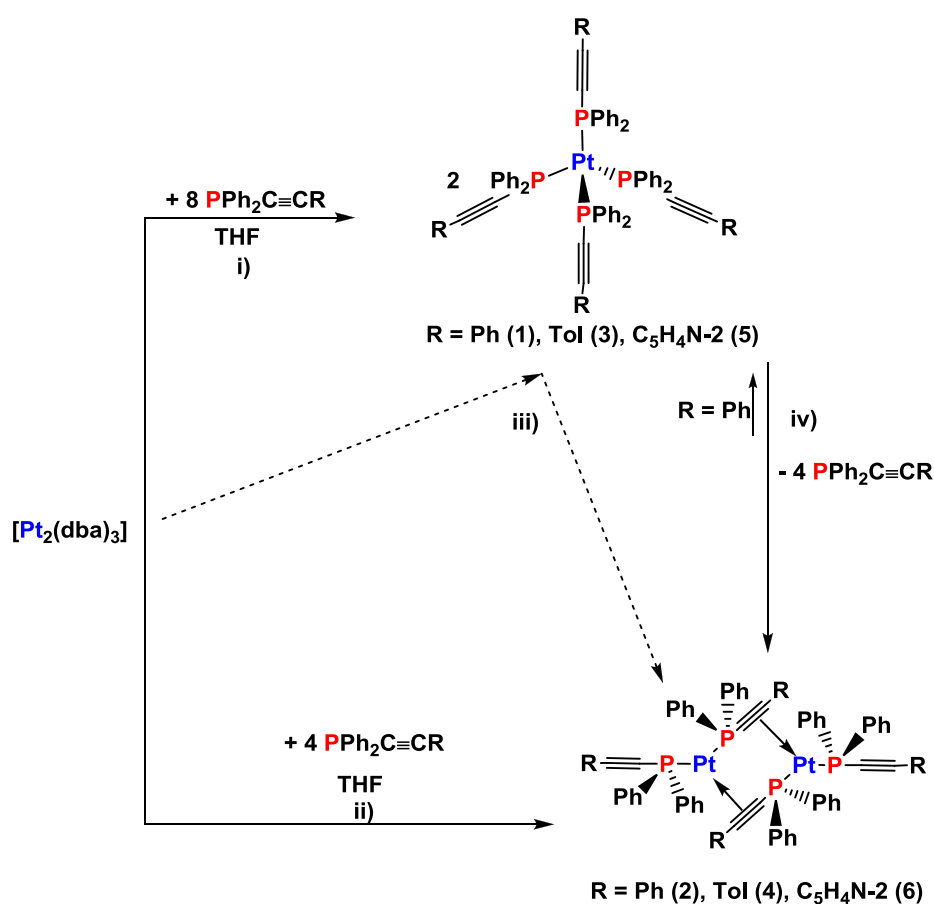
Con el fin de profundizar en el comportamiento de estos ligandos puente a Pt<sup>0</sup> hemos considerado de interés abordar la preparación y análisis estructural de nuevos sustratos de Pt<sup>0</sup> con distintos ligandos alquiniolfosfina PPh<sub>2</sub>C≡CR (R = Ph, Tol, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N-2) y con el ligando bis(difenilfosfina)acetileno (dppa) PPh<sub>2</sub>C≡CPh.



## 1.1. Síntesis y caracterización de derivados de Pt<sup>0</sup> con ligandos PPh<sub>2</sub>C≡CR

### 1.1.1. Síntesis

Para investigar el comportamiento de los ligandos alquiniolfosfinas con Pt<sup>0</sup>, se han explorado las reacciones del derivado precursor [Pt<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] con PPh<sub>2</sub>C≡CR (R = Ph, Tol, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N-2).



**Esquema 1.1:** Rutas sintéticas para la preparación de los compuestos 1-6

El tratamiento de [Pt<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] en tetrahidrofurano a temperatura ambiente con la correspondiente alquiniolfosfina PPh<sub>2</sub>C≡CR en una relación molar 1:8 conduce a la formación de los derivados neutros mononucleares [Pt(PPh<sub>2</sub>C≡CR)<sub>4</sub>] [R = Ph (1), Tol

(**3**), C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N-2 (**5**)] (Esquema 1.1i), que se aislaron como sólidos amarillos como se recoge en la Experimental. En el caso de los compuestos **1** y **3**, los sólidos no se obtienen puros, ya que sus espectros de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} contienen trazas de la correspondiente alquilfosfina libre y del derivado de evolución dinuclear [ $\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})(\mu-\kappa\text{P}:\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})\}_2$ ] [R = Ph (**2**), Tol (**4**)]. Por ese motivo, estos compuestos deben ser recristalizados de una mezcla de THF/*n*-hexano. Se considera que el tiempo óptimo de reacción estimado es de aproximadamente 2 horas porque con menos tiempo hay todavía una gran proporción de fosfina libre en la mezcla de reacción, mientras que con mayores tiempos de reacción aumenta la formación de los derivados de dinucleares **2** o **4**. Se debe indicar que el complejo [Pt(PPh<sub>2</sub>C≡CCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] se ha publicado con anterioridad,<sup>17c</sup> caracterizado únicamente mediante técnicas espectroscópicas (IR, RMN de <sup>1</sup>H, UV-vis).

Con el fin de obtener los derivados dinucleares [ $\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})(\mu-\kappa\text{P}:\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})\}_2$ ] [R = Ph (**2**), Tol (**4**), C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N-2 (**6**)], se llevaron a cabo las reacciones de [Pt<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] con PPh<sub>2</sub>C≡CR en proporción estequiométrica. Así, como se recoge en el Esquema 1.1ii, el tratamiento de [Pt<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] con PPh<sub>2</sub>C≡CR (R = Ph, Tol, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N-2) en relación molar 1:4 en THF a temperatura ambiente, conduce a la formación de los derivados bimetalicos neutros **2**, **4** y **6** como únicos productos con rendimientos de ~90%. El seguimiento por espectroscopía de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>) de la mezcla de reacción que conduce al derivado **4** en THF revela que la formación del producto dinuclear se produce a partir del mononuclear [Pt(PPh<sub>2</sub>C≡CR)<sub>4</sub>] (Esquema 1.1iii). Por tanto, después de adicionar la fosfina (~1 min), se empieza a formar el compuesto **3**, siendo el único producto, con ligandos fosforo, observado, junto con una pequeña cantidad de fosfina libre oxidada PPh<sub>2</sub>(O)-C≡CTol que está siempre presente. Con el tiempo, la señal debida al derivado **3** decrece, mientras que la correspondiente al compuesto **4** se incrementa gradualmente. Después de 24 horas, el compuesto **3** ha desaparecido quedando únicamente el producto **4** en el medio de reacción. Este resultado indica que los complejos tetracoordinados formados inicialmente parecen ser los productos cinéticamente accesibles, que evolucionan gradualmente en disolución a los derivados dinucleares de Pt<sup>0</sup>, más estables termodinámicamente. De hecho, el derivado **5** evoluciona en tolueno a temperatura ambiente, después de 4 días de agitación, a una mezcla de **6** y fosfina libre (Esquema 1.1iv), mientras que el derivado de tolueno **3** necesita reflujo de tolueno durante 6 horas para formar la especie dinuclear **4**

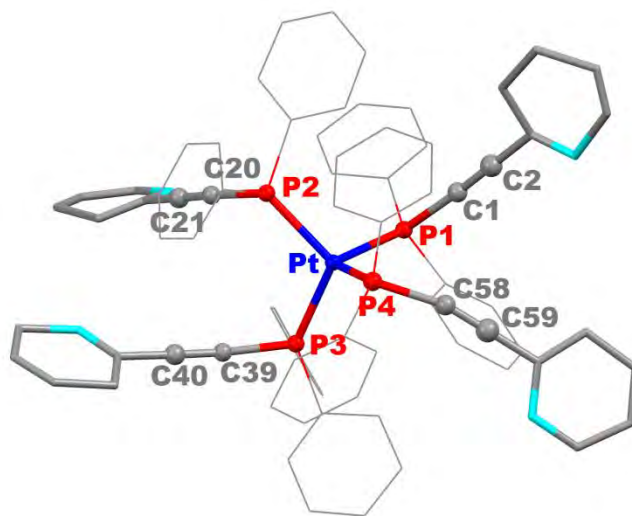
junto con la fosfina libre. Sin embargo, el complejo **1** una vez aislado, no evoluciona al derivado **2** de forma completa, incluso utilizando condiciones drásticas de reacción como tolueno a reflujo, apareciendo siempre señales correspondientes a la mezcla de compuestos **2/1**/PPh<sub>2</sub>C≡CPh. Por otra parte, el control de la reacción de **2** con PPh<sub>2</sub>C≡CPh (exceso 1:4) por espectroscopia de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} revela que la formación de **1** no es completa lo que indica que, probablemente las especies **2**, **1** y PPh<sub>2</sub>C≡CPh estén en equilibrio en disolución.

La formación de los derivados dinucleares de forma irreversible **4** y **6** o claramente mayoritaria **2** y, especialmente la presencia de éstos en las mezclas de reacción acompañando a los productos mononucleares finales (**1**, **3** y **5**), indican que el centro de Pt(0) tiene una fuerte preferencia por la densidad acetilénica π de los ligandos alquínifosfina, a diferencia de los centros de Pt<sup>II</sup> que tienen una mayor preferencia por la coordinación a través del fósforo. Esta diferencia se puede explicar en términos de la fuerte habilidad π-aceptora de la unidad –P-C≡CR que favorece la coordinación al centro más rico en electrones (Pt<sup>0</sup>). Este comportamiento está de acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente en nuestro grupo en sistemas dinucleares Pt<sup>II</sup>-Pt<sup>0</sup> que contienen ligandos puente μ-κP:η<sup>2</sup>-PPh<sub>2</sub>C≡CR.<sup>15</sup> En el contexto de los resultados obtenidos, debemos indicar que se han descrito previamente los derivados relacionados [ {M(μ-κP:η<sup>2</sup>-PPh<sub>2</sub>C≡CCF<sub>3</sub>)L} <sub>2</sub> ] (M = Pt, Pd; L = PPh<sub>2</sub>C≡CCF<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>), aislados por Carty y colaboradores en 1974 a partir de la reducción de *cis*-[MCl<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>C≡CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] con NaBH<sub>4</sub> en THF. La estructura del derivado dinuclear de paladio [ {Pd(μ-κP:η<sup>2</sup>-PPh<sub>2</sub>C≡CCF<sub>3</sub>)PPh<sub>3</sub>} <sub>2</sub> ] se confirmó por difracción de Rayos X.<sup>17b</sup>

### 1.1.2. Caracterización

Todos los complejos han sido caracterizados mediante los métodos analíticos (C, H y N) y espectroscópicos habituales (IR, masas, RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}). En el caso de los compuestos mononucleares, **1**, **3** y **5**, a pesar de los numerosos intentos de obtener cristales para llevar a cabo un estudio estructural por difracción de Rayos X, sólo se han conseguido sólidos microcristalinos que no resultaron ser adecuados. No obstante, se pudo establecer la conectividad de los átomos en el derivado **5** (Figura 1.1) mediante

difracción de Rayos X, confirmando la presencia de cuatro ligandos alquínilfosfinas coordinadas en un entorno tetraédrico al centro de Pt<sup>0</sup>.



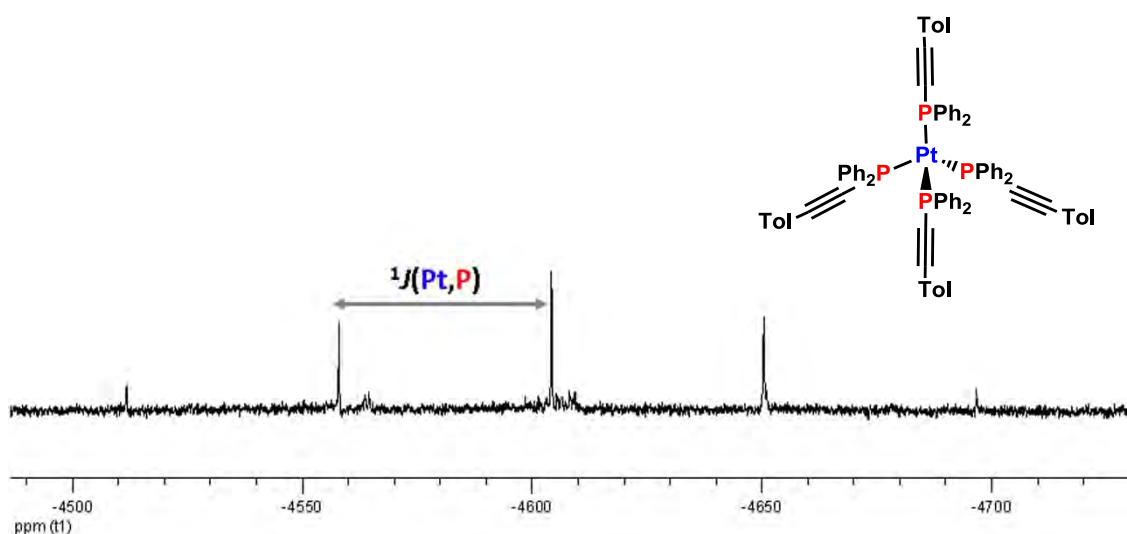
**Figura 1.1:** Conectividad atómica del derivado [Pt(PPh<sub>2</sub>C≡CC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N-2)<sub>4</sub>] (**5**).

Los espectros de masas de los derivados mononucleares **1**, **3** y **5** exhiben los picos correspondientes a los fragmentos [Pt(PPh<sub>2</sub>C≡CR)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> como picos padre en cada uno de los compuestos. La zona más interesante en los espectros de IR es la correspondiente a las vibraciones de tensión ν(C≡C), observándose una banda de intensidad media en el rango 2160-2164 cm<sup>-1</sup> (Tabla 1.1), típica de alquínilfosfinas coordinadas a través del átomo de P.

**Tabla 1.1:** Datos de IR (cm<sup>-1</sup>) ν(C≡C) y de RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (δ en ppm y *J* en Hz) de los derivados **1**, **3** y **5** y de las fosfinas libres [Δδ(P) = δ(P) complejo – δ(P) fosfina libre].

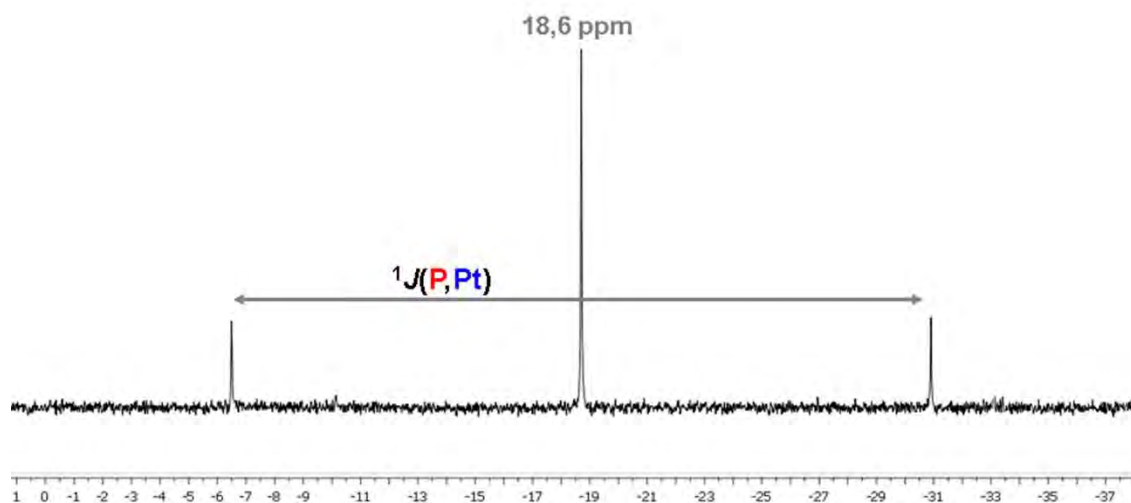
	ν(C≡C)	δ(P)	<sup>1</sup> J(P-Pt)	Δδ(P)	δ( <sup>195</sup> Pt)
PPh <sub>2</sub> C≡CPh	2153( mf)	-33.5			
PPh <sub>2</sub> C≡CTol	2171(mf), 2155( mf)	-33.2			
PPh <sub>2</sub> C≡CC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N-2	2170( m)	-33.6			
[Pt(PPh <sub>2</sub> C≡CPh) <sub>4</sub> ] ( <b>1</b> )	2160( m)	-18.7	3954	14.8	-4606
[Pt(PPh <sub>2</sub> C≡CTol) <sub>4</sub> ] ( <b>3</b> )	2164( m)	-18.7	3956	14.5	-4604
[Pt(PPh <sub>2</sub> C≡CC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N-2) <sub>4</sub> ] ( <b>5</b> )	2163( m)	-17.9	3942	15.7	-4601

La coordinación de los ligandos alquinioldifenilfosfina al platino a través del fósforo se confirma también por los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y de  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  a temperatura ambiente. La coordinación de las cuatro alquiniolfosfinas en disolución en los derivados **1**, **3** y **5** se confirma de forma inequívoca por espectroscopia de RMN de  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ . Todos los compuestos muestran un quintuplete debido al acoplamiento a cuatro fósforos ( $\delta$  -4601 a -4606), con una constante de acoplamiento  $^1J(\text{Pt-P})$  (3942 a 3956 Hz) (Figura 1.2) en el rango típico de compuestos de Pt<sup>0</sup>.<sup>18</sup>



**Figura 1.2:** Espectro de RMN  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  de  $[\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CTol})_4]$  (**3**) en  $\text{CDCl}_3$  a 298K.

Todos los compuestos muestran en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  la esperada señal singlete en el rango -17.7 a -18.6 ppm con satélites a platino con unas constantes de acoplamiento grandes, como se ha mencionado anteriormente (Figura 1.3). El notable desplazamiento de la señal de  $^{31}\text{P}$  a campo bajo con respecto al ligando libre  $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$  ( $\Delta\delta = 14.8$  **1**, 14.5 **3**, 15.7 **5**) (Tabla 1.1) indica claramente la coordinación del fósforo al centro de Pt<sup>0</sup>.



**Figura 1.3:** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de  $[\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CTol})_4]$  (**3**) en  $\text{CDCl}_3$  a 298 K.

La formulación de los compuestos **2**, **4** y **6** como derivados bimetalícos estabilizados con un sistema de doble puente alquínifosfina ( $\mu\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$ ) entre los centros de platino es coherente con los datos analíticos y espectroscópicos, y se ha confirmado mediante difracción de Rayos X en el compuesto **4**.

Los espectros MALDI-TOF (+) exhiben los picos correspondientes al pico molecular y los debidos a los fragmentos  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_3]^+$ . La presencia de ligandos  $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$  terminales y puente ( $\eta^2$ -coordinados) se confirma mediante el análisis de sus espectros de IR (Tabla 1.2). Así, estos derivados muestran una banda  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  ( $2167\text{-}2178\text{ cm}^{-1}$ ) a frecuencias ligeramente superiores a las de los derivados mononucleares **1**, **3**, **5** ( $2160\text{-}2164\text{ cm}^{-1}$ ), atribuida al fragmento  $\text{PC}\equiv\text{CR}$  terminal, y una banda a bajas frecuencias con un hombro ( $1717\text{-}1756\text{ cm}^{-1}$ ) en la típica región de alquínilos coordinados a  $\text{Pt}^0$ . El notable desplazamiento de esta banda en relación a la observada en los derivados mononucleares con ligandos alquínifosfina *P*-coordinados (**1**, **3**, **5**) está de acuerdo con una coordinación  $\eta^2$  a un centro de  $\text{Pt}^0$ .<sup>15, 19</sup>



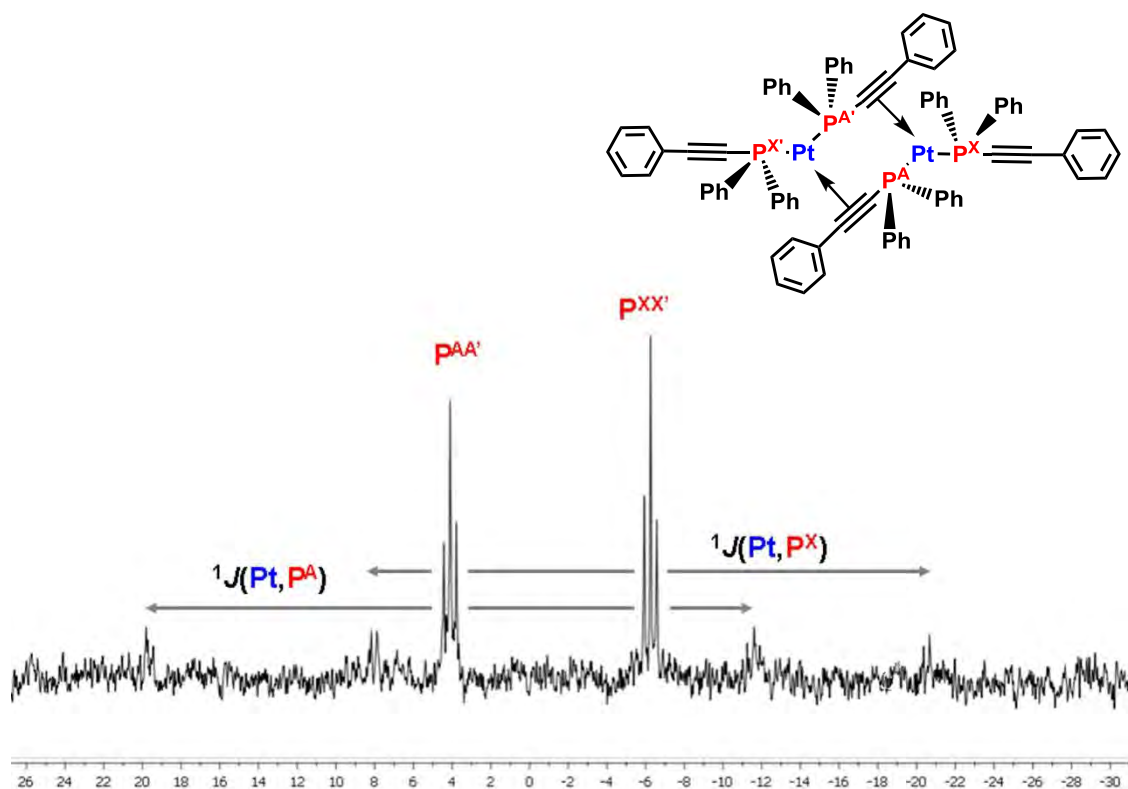
**Tabla 1.2:** Datos de las frecuencias de vibración  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  en  $\text{cm}^{-1}$  de los derivados **2**, **4**, **6**.

	$\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$	$\mu\text{-}\kappa\text{P}:\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$
$[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-}\kappa\text{P}:\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})\}_2]$ ( <b>2</b> )	2167(m)	1741(m), 1722(h)
$[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CTol})(\mu\text{-}\kappa\text{P}:\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CTol})\}_2]$ ( <b>4</b> )	2168(m)	1743(h), 1717(m)
$[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N-2})(\mu\text{-}\kappa\text{P}:\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N-2})\}_2]$ ( <b>6</b> )	2178(m)	1756(h), 1717(m)

El dato más relevante obtenido de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  es la presencia de dos señales diferentes correspondientes a los grupos metilo inequivalentes de los grupos toliilo [ $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ; 2.31, 2.09 ppm] en el derivado **4**.

Todos los complejos binucleares (**2**, **4** y **6**) exhiben en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figura 1.4, Tabla 1.3) el patrón esperado para un sistema de espín AA'XX' con los correspondientes satélites de  $^{195}\text{Pt}$ , generado por los átomos de fósforo de los ligandos alquiniolfosfina puente así como los correspondientes a los ligandos alquiniolfosfina terminales, que son química pero no magnéticamente equivalentes. En general, en el patrón de un sistema de espín AA'XX' aparecen, para cada una de las dos regiones distintas, diez señales de las cuales dos son muy intensas junto con otras ocho señales que aparecen como dos sistemas AB.<sup>20</sup> En los compuestos **2**, **4** y **6**, la señal de cada una de las zonas aparece como un pseudotriplete ( $\delta_{\text{AA}'} = 4.06$  a  $8.10$ ,  $\delta_{\text{XX}'} = -5.78$  a  $-7.22$ ) lo que indica que  $^5J_{\text{PXPX}'}$  es muy pequeña en relación a  $^3J_{\text{PAPA}'}$ , por lo que no es posible obtener todos los valores de acoplamiento entre los átomos de fósforo, y solamente es posible obtener directamente el valor del parámetro  $N$  [ $N = ^2J(\text{P}^{\text{A}}, \text{P}^{\text{X}}_{\text{cis}}) + ^3J(\text{P}^{\text{A}}, \text{P}^{\text{X}}_{\text{trans}}) = 79.3\text{-}79.6$  Hz]. Ambas señales aparecen notablemente desplazadas a campo bajo con respecto a los correspondientes precursores mononucleares **1**, **3** y **5**, lo que sugiere la existencia de enlaces Pt-P más robustos en las unidades de platino tricoordinado. En cada uno de los complejos, la señal más desapantallada ( $\delta$  4.06 a 8.10), con constantes de acoplamiento  $^1J(\text{P}^{\text{A}}, \text{Pt})$  en el rango de 3764-3834 Hz, se atribuye tentativamente a los ligandos alquiniolfosfina puente, mientras que la señal de baja frecuencia [ $\delta$  -7.22 a -5.78;  $^1J(\text{P}^{\text{X}}, \text{Pt}) = 3523\text{-}3643$  Hz] se asigna a los ligandos alquiniolfosfina terminales coordinados a través del P. Esta asignación concuerda con lo observado en estudios previos para derivados heterometálicos  $\text{d}^8\text{-Pt}^{\text{II}}$  ( $\text{d}^8 = \text{Pt}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}$ )<sup>2a, b, 2f, 2h</sup> y/o  $\text{d}^6\text{-Pt}^{\text{II}}$  ( $\text{d}^6 = \text{Rh}^{\text{III}}, \text{Ir}^{\text{III}}, \text{Ru}^{\text{III}}$ )<sup>2i, j</sup> y en compuestos de valencia mixta  $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-Pt}^0$ <sup>2e, 15</sup> que contienen ligandos alquiniolfosfina terminales y puentes; en los que las señales de

fósforo de los ligandos puente aparecen desplazadas a frecuencias más altas con respecto a los terminales.

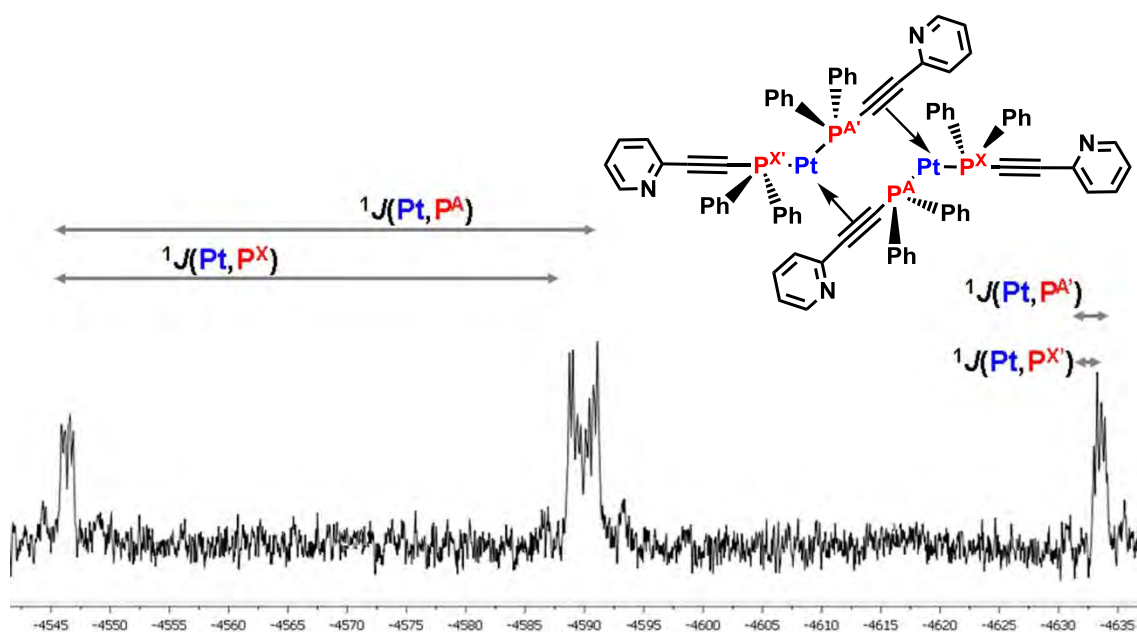


**Figura 1.4:** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de  $[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-}\kappa\text{P}:\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})\}_2]$  (**2**) en  $\text{CDCl}_3$  a 298K.

**Tabla 1.3:** Datos de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta$  en ppm y  $J$  en Hz) de los derivados 4-6.

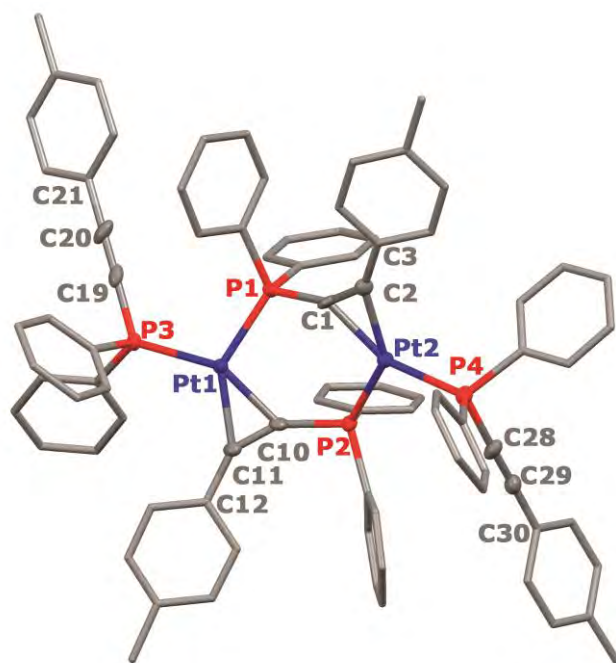
	$\delta_{\text{pAA}'}$	$\delta_{\text{pXX}'}$	$N = J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}$	$^1J(\text{Pt}, \text{P}_A)$	$^1J(\text{Pt}, \text{P}_X)$	$\delta_{\text{Pt}'}$	$^2J(\text{Pt}, \text{P}^A)$	$^4J(\text{Pt}, \text{P}^X)$
<b>2</b>	4.11	-6.25	79.3	3814	3523	-4609	71	24
<b>4</b>	4.06	-5.78	79.4	3834	3536	-4614	75	26
<b>6</b>	8.10	-7.22	79.6	3764	3643	-4590	56	24

Los espectros de RMN de  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  muestran una única señal que aparece en forma de dddd en el rango de  $\delta$  -4.614 a -4.590 (Figura 1.5), zona muy cercana a la que aparece la señal en los correspondientes precursores mononucleares. El análisis de estas señales como sistemas de espín de primer orden permite la obtención de las constantes de acoplamiento platino-fósforo, dos de ellas de corto alcance [ $^1J(\text{Pt}, \text{P}^A) = 3764\text{-}3834$  Hz;  $^1J(\text{Pt}, \text{P}^X) = 3523\text{-}3643$  Hz], y otras dos de largo alcance [ $^2J(\text{Pt}, \text{P}^A) = 56\text{-}75$ ,  $^4J(\text{Pt}, \text{P}^X) = 24\text{-}26$ ].



**Figura 1.5:** Espectro de RMN de  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  de  $[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}-2)(\mu-\kappa\text{P}:\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CC}_5\text{H}_4\text{N}-2)\}_2]$  (6).

La formulación propuesta para los derivados dinucleares se ha confirmado mediante la determinación de la estructura cristalina del complejo  $[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CTol})(\mu-\kappa\text{P}:\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CTol})\}_2]$  (4) por difracción de Rayos X. Cristales de tamaño adecuado para su estudio se obtuvieron por lenta difusión de *n*-hexano sobre una disolución de 4 en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a baja temperatura ( $-30^\circ\text{C}$ ).



**Figura 1.6:** Estructura molecular del derivado  $[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CTol})(\mu-\kappa\text{P}:\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CTol})\}_2]$  (4).

**Tabla 1.4:** Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados para el compuesto (4).

Distancias [Å]			
Pt1-C10	2.039(6)	P1-C1	1.778(7)
Pt1-C11	2.068(7)	P2-C10	1.767(7)
Pt1-P3	2.2447(16)	P3-C19	1.784(8)
Pt1-P1	2.272(2)	P4-C28	1.785(8)
Pt2-C1	2.026(6)	C1-C2	1.305(9)
Pt2-C2	2.068(7)	C10-C11	1.290(9)
Pt2-P4	2.2472(16)	C19-C20	1.187(10)
Pt2-P2	2.278(2)	C28-C29	1.181(10)
Ángulos [°]			
C11-Pt1-P3	114.5(2)	C19-P3-Pt1	121.1(2)
C10-Pt1-P1	102.0(2)	C28-P4-Pt2	119.6(3)
C11-Pt1-P1	138.1(2)	C2-C1-P1	152.2(6)
P3-Pt1-P1	107.37(6)	C1-C2-C3	142.2(6)
C2-Pt2-P4	116.9(2)	C11-C10-P2	152.9(6)
C1-Pt2-P2	102.1(2)	C10-C11-C12	144.5(7)
C2-Pt2-P2	139.0(2)	C20-C19-P3	179.3(7)
P4-Pt2-P2	103.94(7)	C19-C20-C21	179.3(9)
C1-P1-Pt1	109.6(2)	C29-C28-P4	178.4(7)
C10-P2-Pt2	110.2(2)	C28-C29-C30	176.6(8)

La estructura [ $\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CTol})(\mu\text{-}\kappa\text{P}:\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CTol})\}_2$ ] (4) se muestra en la Figura 1.6 y las distancias y ángulos de enlace más relevantes se recogen en la Tabla 1.4. La estructura consiste en dos fragmentos "Pt(PPh<sub>2</sub>C≡CTol)" situados a una distancia Pt-Pt de 4.267 Å y conectados por dos ligandos alquilfosfina que se coordinan con un modo de enlace  $\mu\text{-}\kappa\text{P}:\eta^2$ . El núcleo central Pt<sub>2</sub>P<sub>2</sub>C<sub>4</sub> es plegado, con un ángulo de 57.91° entre los planos de coordinación de los átomos de platino. La geometría alrededor de los centros de Pt es aproximadamente trigonal plana, típica de los complejos alquino de metales d<sup>10</sup>.<sup>3c, 15, 19b, 21</sup> Así, el ángulo diedro entre los planos P1-Pt1-P3 y C10-Pt1-C11 es 9.7(4)° y entre los planos P2-Pt2-P4 y C1-Pt2-C2 de 5.6(4)°. Los ángulos de torsión P1-C1-C2-C3 y P2-C10-C11-C12 son 7.97° y 0.66°, respectivamente.

El enlace  $\eta^2$ -acetileno-platino(0) es asimétrico con distancias Pt-C <sub>$\alpha$</sub>  [2.026(6), 2.039(6) Å] ligeramente más cortas que las correspondientes Pt-C <sub>$\beta$</sub>  [2.068(7) Å]. Como es de esperar, las distancias de enlace C $\equiv$ C en el sistema de puentes [1.305 (9) y 1.290 (9) Å] son considerablemente más largas que las distancias en las alquiniolfosfinas terminales [1.187(10), 1.181(10) Å] y comparables a las encontradas en los complejos de valencia mixta Pt<sup>II</sup>-Pt<sup>0</sup> [Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(tht)( $\mu$ -PPh<sub>2</sub>C $\equiv$ CR)Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [R = Ph<sup>15</sup> 1.302 (5) Å; R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C $\equiv$ CPh<sup>2e</sup> 1.303 (7) Å].

El esqueleto P-C <sub>$\alpha$</sub> -C <sub>$\beta$</sub> -C <sub>$\gamma$</sub>  en los ligandos puente muestra una marcada desviación de la linealidad [P-C <sub>$\alpha$</sub> -C <sub>$\beta$</sub>  152.2(6), 152.9(6); C <sub>$\alpha$</sub> -C <sub>$\beta$</sub> -C <sub>$\gamma$</sub>  142.2(6), 144.5(7)°] en relación con estos mismos ángulos en los ligandos alquiniolfosfina terminales P-C <sub>$\alpha$</sub> -C <sub>$\beta$</sub> -C <sub>$\gamma$</sub>  [P-C <sub>$\alpha$</sub> -C <sub>$\beta$</sub>  178.4(7), 179.3(7); C <sub>$\alpha$</sub> -C <sub>$\beta$</sub> -C <sub>$\gamma$</sub>  176.6(8), 179.3(9)°]. Esta desviación de la linealidad está de acuerdo con la existencia de un enlace por retrodonación desde los centros de Pt(0) hacia los orbitales  $\pi^*$  de los grupos C $\equiv$ C en los ligandos puente, que aportan cierto carácter metalaciclopropeno al enlace. Las distancias de enlace Pt-P en el sistema de puentes [2.272(2), 2.278(2) Å] son ligeramente más largas que las correspondientes distancias de enlace Pt-P terminales [2.2447(16), 2.2472(16) Å]. Sin embargo, las distancias P-C <sub>$\alpha$</sub> (acetilénico) son casi idénticas [1.778(7), 1.767(7) Å (en los ligandos puente); 1.784(8), 1.785(8) Å (en los ligandos terminales)].

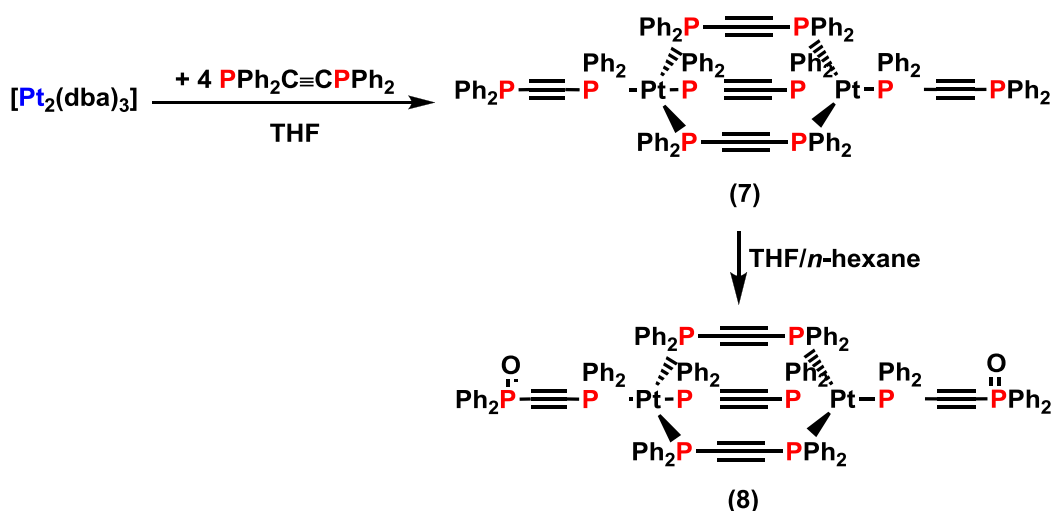


## 1.2. Síntesis y caracterización de derivados de Pt<sup>0</sup> con el ligando PPh<sub>2</sub>C≡CPh<sub>2</sub>

### 1.2.1. Síntesis

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, consideramos de interés ampliar el estudio de la reactividad del sustrato de Pt<sup>0</sup> [Pt<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] frente al ligando bis(difenilfosfina)acetileno PPh<sub>2</sub>C≡CPh<sub>2</sub> (dppa). Es de destacar, que se ha investigado con anterioridad la preparación de derivados de Pt<sup>0</sup> con dppa. Así, King y colaboradores describieron la reacción de K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> con exceso de PPh<sub>2</sub>C≡CPh<sub>2</sub> en EtOH/H<sub>2</sub>O a reflujo en presencia de NaBH<sub>4</sub>, que da lugar a un sólido de color amarillo de estequiometría [Pt(PPh<sub>2</sub>C≡CPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>],<sup>17a</sup> para el que se propuso una disposición lineal κ-P dicoordinada mediante espectroscopía IR. También se conoce un complejo dinuclear de platino(0), [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>C≡CPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> con un entorno tetraédrico alrededor del Pt y coordinación de los ligandos dppa a través del P,<sup>17c</sup> caracterizado únicamente mediante técnicas espectroscópicas (IR, RMN de <sup>1</sup>H y UV-vis). A la vista del escaso número de Pt<sup>0</sup> con ligandos alquiniolfosfina caracterizados estructuralmente, nuestro objetivo fue sintetizar y caracterizar mediante difracción de Rayos X algún derivado de Pt<sup>0</sup> con el ligando dppa.

Como se muestra en la Esquema 1.2, cuando se trata [Pt<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] con el ligando bis(difenilfosfina)acetileno PPh<sub>2</sub>C≡CPh<sub>2</sub> (dppa) en una relación molar 1:4 en THF a temperatura ambiente se produce la formación de un sólido amarillo identificado como el derivado neutro dinuclear [Pt<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>C≡CPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-κ<sup>2</sup>PP'-PPh<sub>2</sub>C≡CPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (7), en el que dos fragmentos "Pt(PPh<sub>2</sub>C≡CPh<sub>2</sub>)" están unidos a través de un sistema de tres ligandos puente (μ-κ<sup>2</sup>PP'-PPh<sub>2</sub>C≡CPh<sub>2</sub>). Esta formulación, principalmente basada en datos espectroscópicos (espectroscopia de masas y RMN) está de acuerdo con la típica coordinación tetraédrica de Pt<sup>0</sup>. Este compuesto es moderadamente estable al aire en estado sólido, pero evoluciona en disolución incluso a baja temperatura hacia el producto oxidado [Pt<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>C≡C(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-κ<sup>2</sup>PP'-PPh<sub>2</sub>C≡CPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](8).



Esquema 1.2

### 1.2.2. Caracterización

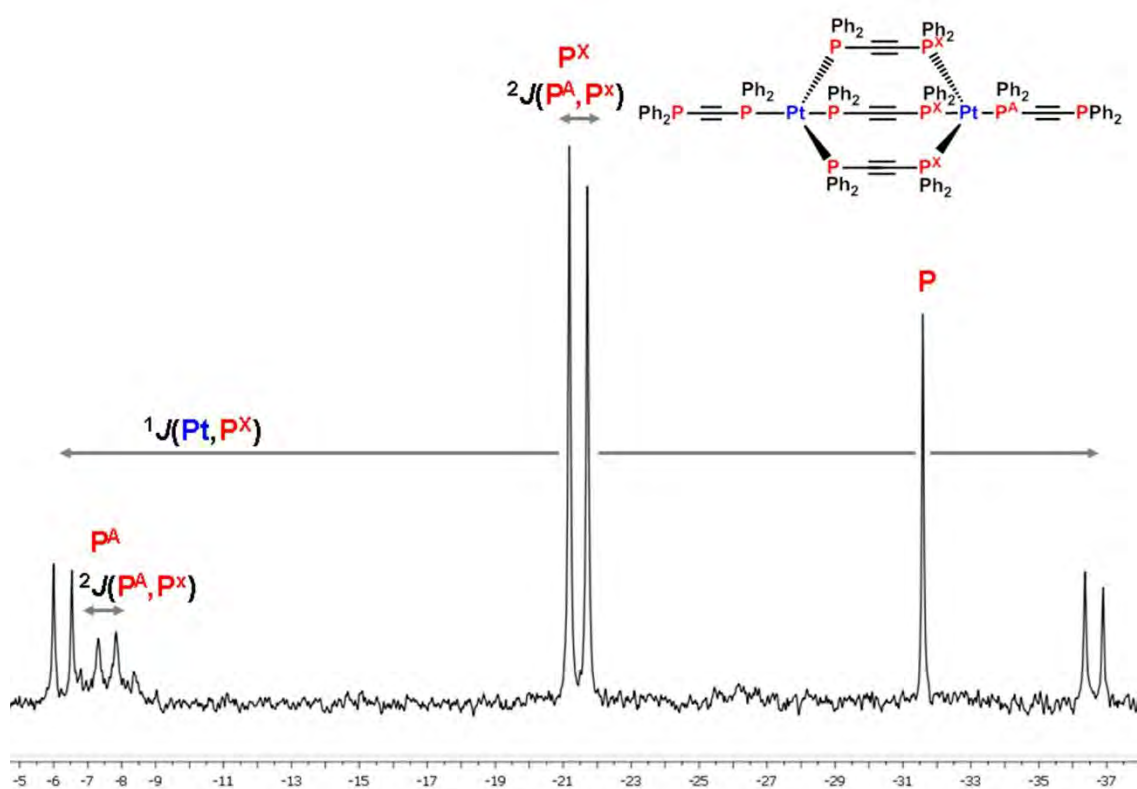
La caracterización del compuesto **7** está basada en datos analíticos y métodos espectroscópicos habituales (IR, masas, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ ). Se ha intentado además obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de Rayos X de monocristal. Sin embargo, el producto obtenido resultó ser, como se describe posteriormente, el producto oxidado  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{O})\text{Ph}_2)_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{PP}'\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_3]$  (**8**).

El espectro de masas del compuesto **7** exhibe los picos correspondientes a los fragmentos  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_3]^+$  (100%) y  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_4]^+$  (40%), mientras que el compuesto **8** muestra además del fragmento  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_3]^+$  (100%), el pico correspondiente al fragmento  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_3(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{O})\text{Ph}_2)]^+$  (50%). El espectro IR de **7** exhibe la característica banda de intensidad media a  $2107\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la frecuencia de vibración del enlace  $\text{C}\equiv\text{C}$ , en derivado **8** esta señal aparece a frecuencias similares ( $2109\text{ cm}^{-1}$ ), junto con una nueva banda en la región de vibración  $\text{P}=\text{O}$  a  $1211\text{ cm}^{-1}$ , de acuerdo con la presencia de los ligandos dppa parcialmente oxidados  $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{O})\text{PPh}_2$ .

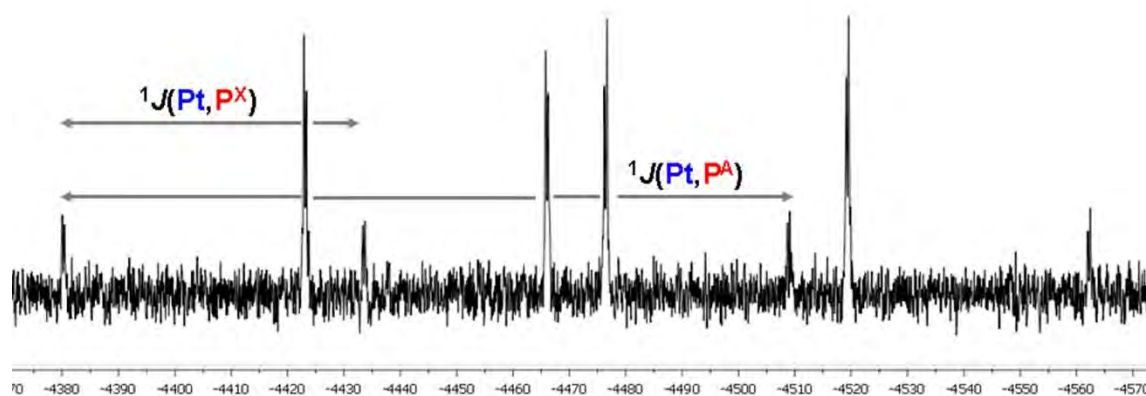
El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figura 1.7) muestra un patrón de primer orden  $\text{AX}_3$  con un doblete centrado a  $-21.4\text{ ppm}$  [ $\delta^x$ ,  $^2J(\text{P}^A, \text{P}^X) = 64\text{ Hz}$ ] debido al acoplamiento de los átomos de  $\text{P}^X$  con el átomo  $\text{P}^A$ , con satélites debido a su



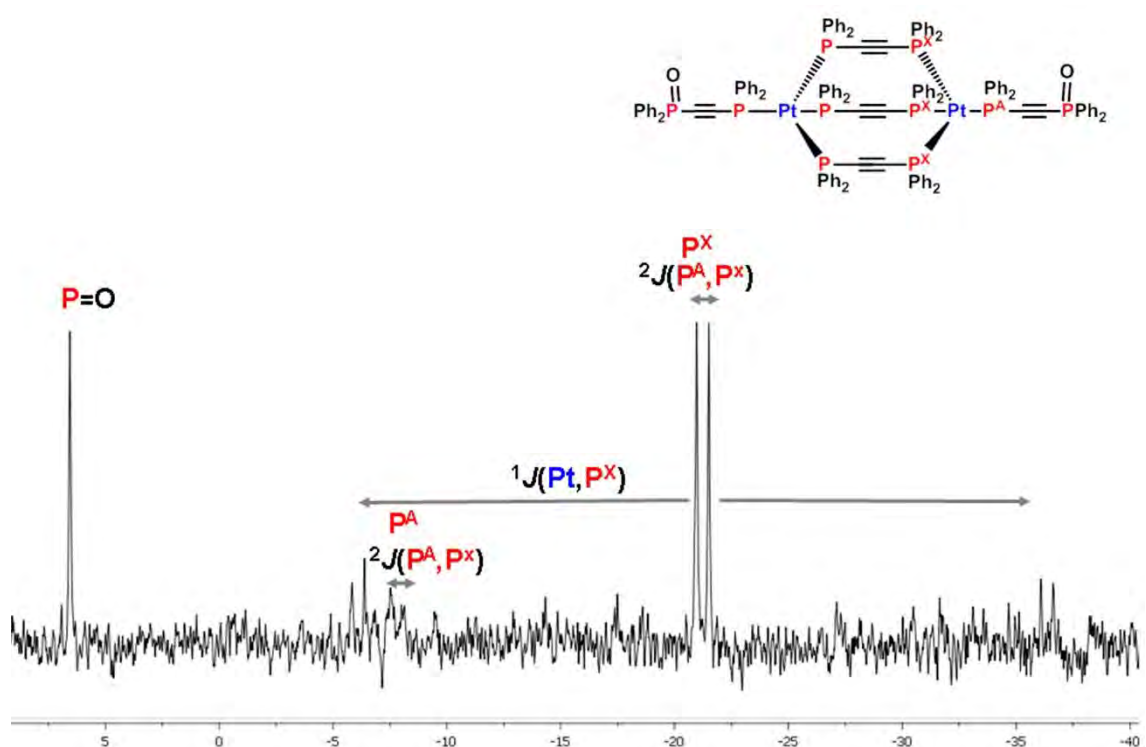
acoplamiento a platino [ $^1J(\text{Pt}, \text{P}^{\text{X}}) = 3692 \text{ Hz}$ ]; un cuartete a  $-7.60 \text{ ppm}$  [ $\delta^{\text{A}}, ^2J(\text{P}^{\text{A}}, \text{P}^{\text{X}}) = 64 \text{ Hz}$ ] debido al acoplamiento de  $\text{P}^{\text{A}}$  con  $\text{P}^{\text{X}}$  y un singlete a  $-31.6 \text{ ppm}$  asignado al fósforo terminal. Su espectro de RMN de  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  muestra un doblete de cuartetos de dobletes centrado en  $-4471 \text{ ppm}$  (Figura 1.8), como un sistema de espín de primer orden cuyo análisis permite calcular no sólo la constante de acoplamiento a un enlace [ $^1J(\text{Pt}, \text{P}^{\text{A}}) = 4594 \text{ Hz}$ ;  $^1J(\text{Pt}, \text{P}^{\text{X}}) = 3692 \text{ Hz}$ ], sino también a cuatro enlaces [ $^4J(\text{Pt}, \text{P}) = 30 \text{ Hz}$ ] que no se resolvían en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Como es de esperar, en el espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **8** se observa claramente la señal del fósforo oxidado (P), notablemente desapantallada con relación al derivado **7** ( $\delta$  **6.6 8** vs  $-31.6$  **7**) (ver Figura 1.9). Mientras que las señales correspondientes al  $\text{P}^{\text{A}}$  y al  $\text{P}^{\text{X}}$  se ven mínimamente afectadas [ $\text{P}^{\text{A}}$ :  $\delta$   $-7.52$  (c),  $\text{P}^{\text{X}}$ :  $\delta$   $-21.23$  (d);  $^2J(\text{P}^{\text{A}}, \text{P}^{\text{X}}) = 65 \text{ Hz}$ ].



**Figura 1.7:** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente de  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{PP}'\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_3](\mathbf{7})$ .



**Figura 1.8:** Espectro de RMN de  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$  de  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{PP}'\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_3]$ .

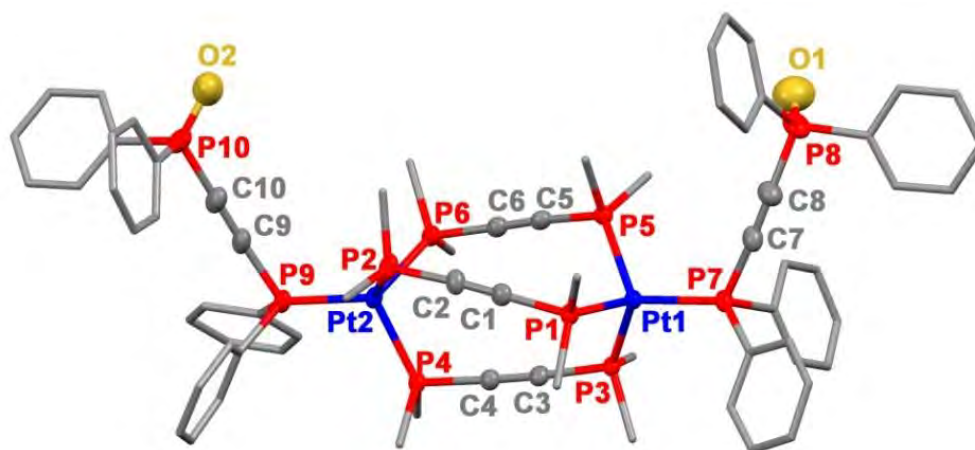


**Figura 1.9:** Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente de  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{PP}'\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_3]$  (**8**).

Como se ha comentado con anterioridad, los intentos de cristalizar el complejo **7** mediante lenta difusión de *n*-hexano en THF a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , dieron lugar a cristales en forma de bloques amarillos del producto con las fosfinas terminales oxidadas  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{PP}'\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_3]$  (**8**). En la Figura 1.10 se muestra la estructura molecular del derivado  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{PP}'\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_3]$  (**8**) y en la Tabla 1.5 se recogen las distancias y ángulos de enlace más relevantes.

La estructura del compuesto **8** consiste en dos fragmentos de óxido de bis(difenilfosfina)acetileno terminales “[PPh<sub>2</sub>C≡CP(O)Ph<sub>2</sub>]” enlazados a platino unidos a través de tres ligandos puente bis(difenilfosfina)acetileno (dppa) girando helicoidalmente y generando así dos enantiómeros posibles, el que gira en sentido de las agujas del reloj y el que gira en sentido contrario. No obstante, para el derivado **8** se ha obtenido la mezcla racémica aunque en la Figura 1.10 se representa el enantiómero con el giro en el sentido antihorario.

Los centros de Pt<sup>0</sup> exhiben un entorno tetraédrico distorsionado, con ángulos Pt-Pt-P en el esqueleto central del sistema de puentes (P1, P3, P5; P2, P4, P6) en el rango 99.91(4)-109.22(4)° y ángulos P7/9-Pt-P<sub>dppa</sub> en el rango 111.73(3)-118.95(3)°. Los ángulos Pt-P-C<sub>acetileno</sub> de los ligandos dppa puente se desvían ligeramente [112.39(13)-114.01(13)°] del ángulo tetraédrico ideal. Los tres ligandos dppa puente muestran ángulos P-C≡C en el rango 175.0(4)-177.3(4)°, mientras que en los ligandos oxidados dppa terminales, esos ángulos oscilan desde 170.1(5) a 177.8(5)°. Las distancias de enlace C≡C [1.201(5)-1.213(6) Å] son similares a los fragmentos acetilénicos terminales en la estructura del derivado [ $\{Pt(PPh_2C\equiv CTol)(\mu-\kappa^2P-PPh_2C\equiv CTol)\}_2$ ] (**4**), descrito anteriormente. Las distancias de enlace P-O [1.370(6), 1.418(5) Å] y los ángulos O-P-C [114.6(3), 117.17(14)°] están en el rango observado en alquiniolfosfinas oxidadas.<sup>2f, 3c, 22</sup>



**Figura 1.10:** Estructura molecular del derivado [Pt<sub>2</sub>(PPh<sub>2</sub>C≡CP(O)Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(μ-κ<sup>2</sup>PP'-PPh<sub>2</sub>C≡CPPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>·1.5THF] (**8**·1.5THF). Los Ph de los ligandos dppa puente se han omitido por claridad.

El giro helicoidal para el esqueleto  $\text{Pt}_2(\text{dppa})_3$  sobre el eje  $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$  es de  $27.5^\circ$ , tomando la media de los ángulos de torsión P5-Pt1-Pt2-P6  $28.9^\circ$ , P1-Pt1-Pt2-P2  $30.1^\circ$  y P3-Pt1-Pt2-P4  $23.6^\circ$ . Debemos indicar que los derivados  $d^{10}$  tris(dppa) relacionados  $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{dppa})_3]$ ,<sup>23</sup>  $[\text{Cu}_2(\text{dppa})_3(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{BF}_4]_2$ ,<sup>9h</sup>  $[\text{Cu}_2(\text{dppa})_3(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2]$ ,<sup>9h</sup>  $[\text{Cu}_2(\text{X})_2(\text{dppa})_3]$  (X= TeBu, SSiMe<sub>3</sub>),<sup>24</sup>  $[\text{Ag}_2(\text{dppa})_3(\text{BF}_4)]$ ,<sup>25</sup>  $[\text{Au}_2(\text{dppa})_3\text{Cl}_2]$ ,<sup>9g</sup> y derivados  $d^6$   $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{dppa})_3]$ ,<sup>26</sup> y  $[\text{W}_2(\text{CO})_6(\text{dppa})_3]$ ,<sup>9f</sup> también son helicoidales. Esta disposición permite que los fragmentos de óxido de difenilfosfinaacetileno terminales se sitúen con un ángulo de torsión entre los dos vectores C9-C10 y C8-C7 de  $51.23^\circ$ .

**Tabla 1.5:** Distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlaces seleccionados para **8**·1.5THF.

Distancias [Å]			
Pt1-P7	2.2643(10)	C1-C2	1.201(7)
Pt1-P3	2.2940(9)	C3-C4	1.201(5)
Pt1-P1	2.3034(10)	C5-C6	1.213(6)
Pt1-P5	2.3073(10)	C7-C8	1.205(6)
Pt2-P9	2.2731(10)	C9-C10	1.207(6)
Pt2-P4	2.3065(10)	P8-O1	1.370(6)
Pt2-P6	2.3178(10)	P10-O2	1.418(5)
Pt2-P2	2.3180(11)		
Ángulos [ $^\circ$ ]			
P7-Pt1-P3	112.08(2)	C5-P5-Pt1	113.14(14)
P7-Pt1-P1	117.11(2)	C6-P6-Pt2	114.01(13)
P3-Pt1-P1	104.32(3)	C2-C1-P1	177.0(4)
P7-Pt1-P5	113.69(3)	C1-C2-P2	176.0(4)
P3-Pt1-P5	107.28(3)	C4-C3-P3	176.9(4)
P1-Pt1-P5	101.24(3)	C3-C4-P4	177.3(4)
P9-Pt2-P4	111.74(3)	C6-C5-P5	175.0(4)
P9-Pt2-P6	118.93(3)	C5-C6-P6	176.1(4)
P4-Pt2-P6	103.63(4)	C8-C7-P7	171.9(4)
P9-Pt2-P2	112.39(3)	C7-C8-P8	170.1(5)
P4-Pt2-P2	109.22(4)	C10-C9-P9	174.6(5)
P6-Pt2-P2	99.91(4)	C9-C10-P10	177.8(5)
C1-P1-Pt1	112.39(13)	C7-P7-Pt1	117.17(14)
C2-P2-Pt2	113.87(14)	O1-P8-C8	114.6(3)
C3-P3-Pt1	113.86(13)	C9-P9-Pt2	117.06(14)
C4-P4-Pt2	113.08(13)	O2-P10-C10	116.7(2)

La formación de óxido de alquiniolfosfina a partir del correspondiente ligando alquiniolfosfina, aunque inesperada, tiene precedentes en la bibliografía. Por ejemplo, el primer complejo caracterizado estructuralmente que presenta un óxido de alquiniolfosfina coordinado en forma  $\eta^2$ ,  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\}_2\{\text{PPh}_2(\text{O})\text{C}\equiv\text{CF}_3\}]$  fue obtenido como subproducto de la reacción de  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\}$  con  $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ .<sup>22</sup> Más

recientemente, se ha descrito la oxidación al aire del complejo  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CMe})(\text{dcpe})]$  al correspondiente  $[\text{Pt}\{\eta^2\text{-PPh}_2(\text{O})\text{C}\equiv\text{CMe}\}(\text{dcpe})]$ ,<sup>3c</sup> y en nuestro grupo de investigación la formación del derivado  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pt}\{\mu\text{-}\kappa\text{O}:\eta^2\text{-PPh}_2(\text{O})\text{C}\equiv\text{CPh}\}]_2$ ,<sup>2f</sup> obtenido como subproducto en la reacción entre  $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_2](\text{ClO}_4)$  y  $[\text{cis-Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{THF})_2]$ , en los que el óxido de fosfina también se coordina de forma  $\eta^2$ .



### 1.3. Bibliografía

- 1 (a) Went, M. J., *Polyhedron* 1995, 14 (4), 465; (b) Low, P. J., *J. Clust. Sci.* 2008, 19 (1), 5.
- 2 (a) Forniés, J.; Lalinde, E.; Martín, A.; Moreno, M. T.; Welch, A. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1995, (8), 1333; (b) Ara, I.; Falvello, L. R.; Fernández, S.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martín, A.; Moreno, M. T., *Organometallics* 1997, 16 (26), 5923; (c) Ara, I.; Forniés, J.; García, A.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T., *Chem. Eur. J.* 2002, 8 (16), 3698; (d) Charmant, J. P. H.; Forniés, J.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Orpen, A. G.; Solano, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38 (20), 3058; (e) Forniés, J.; García, A.; Gil, B.; Lalinde, E.; Moreno, M. T., *Dalton Trans.* 2004, (22), 3854; (f) Berenguer, J. R.; Bernechea, M.; Forniés, J.; García, A.; Lalinde, E.; Moreno, M. T., *Inorg. Chem.* 2004, 43 (25), 8185; (g) Díez, A.; Forniés, J.; García, A.; Lalinde, E.; Moreno, M. T., *Inorg. Chem.* 2005, 44 (7), 2443; (h) García, A.; Lalinde, E.; Moreno, M. T., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, (22), 3553; (i) Berenguer, J. R.; Bernechea, M.; Forniés, J.; Gómez, J.; Lalinde, E., *Organometallics* 2002, 21 (11), 2314; (j) Berenguer, J. R.; Bernechea, M.; Forniés, J.; García, A.; Lalinde, E., *Organometallics* 2004, 23 (18), 4288; (k) Bernechea, M.; Lugan, N.; Gil, B.; Lalinde, E.; Lavigne, G., *Organometallics* 2006, 25 (3), 684.
- 3 (a) Bennett, M. A.; Cobley, C. J.; Rae, A. D.; Wenger, E.; Willis, A. C., *Organometallics* 2000, 19 (8), 1522; (b) Bennett, M. A.; Castro, J.; Edwards, A. J.; Kopp, M. R.; Wenger, E.; Willis, A. C., *Organometallics* 2001, 20 (5), 980; (c) Bennett, M. A.; Kwan, L.; Rae, A. D.; Wenger, E.; Willis, A. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002, (2), 226.
- 4 (a) Carty, A. J.; Paik, H. N.; Ng, T. W., *J. Organomet. Chem.* 1974, 74 (2), 279; (b) Hong, F. E.; Ho, Y. J.; Chang, Y. C.; Lai, Y. C., *Tetrahedron* 2004, 60 (11), 2639.
- 5 Miller, A. D.; Johnson, S. A.; Tupper, K. A.; McBee, J. L.; Tilley, T. D., *Organometallics* 2009, 28 (4), 1252.
- 6 (a) Lucas, N. T.; Cifuentes, M. P.; Nguyen, L. T.; Humphrey, M. G., *J. Clust. Sci.* 2001, 12 (1), 201; (b) Jia, G.; Puddephatt, R. J.; Vittal, J. J., *J. Organomet. Chem.* 1993, 449 (1-2), 211; (c) Bardají, M.; Laguna, A.; Jones, P. G., *Organometallics* 2001, 20 (18), 3906.

- 7 Mays, M. J.; Sarveswaran, K.; Solan, G. A., *Inorg. Chim. Acta* 2003, 354, 21.
- 8 (a) Louattani, E.; Suades, J., *J. Organomet. Chem.* 2000, 604 (2), 234; (b) Baumgartner, T.; Huynh, K.; Schleidt, S.; Lough, A. J.; Manners, I., *Chem. Eur. J.* 2002, 8 (20), 4622.
- 9 (a) Lozano, E.; Nieuwenhuyzen, M.; James, S. L., *Chem. Eur. J.* 2001, 7 (12), 2644; (b) Martin-Redondo, M. P.; Scoles, L.; Sterenberg, B. T.; Udachin, K. A.; Carty, A. J., *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127 (14), 5038; (c) Shin, K. S.; Son, K. I.; Kim, J. I.; Hong, C. S.; Suh, M.; Noh, D. Y., *Dalton Trans.* 2009, (10), 1767; (d) Di Credico, B.; Fabrizi De Biani, F.; Gonsalvi, L.; Guerri, A.; Ienco, A.; Laschi, F.; Peruzzini, M.; Reginato, G.; Rossin, A.; Zanello, P., *Chem. Eur. J.* 2009, 15 (44), 11985; (e) Tsui, J. A.; Sterenberg, B. T., *Organometallics* 2009, 28 (17), 4906; (f) Yeh, W. Y.; Peng, S. M.; Lee, G. H., *J. Organomet. Chem.* 2003, 671 (1-2), 145; (g) Bardají, M.; de la Cruz, M. T.; Jones, P. G.; Laguna, A.; Martínez, J.; Villacampa, M. D., *Inorg. Chim. Acta* 2005, 358 (5), 1365; (h) Liu, Y. C.; Li, C. I.; Yeh, W. Y.; Lee, G. H.; Peng, S. M., *Inorg. Chim. Acta* 2006, 359, 2361; (i) Forniés, J.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T., *Chem. Eur. J.* 2004, 10 (4), 888; (j) Haehnel, M.; Hansen, S.; Schubert, K.; Arndt, P.; Spannenberg, A.; Jiao, H.; Rosenthal, U., *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135 (46), 17556; (k) Falvello, L. R.; Fornies, J.; Gomez, J.; Lalinde, E.; Martin, A.; Martinez, F.; Moreno, M. T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001, (14), 2132; (l) Garon, C. N.; McIsaac, D. I.; Vogels, C. M.; Decken, A.; Williams, I. D.; Kleeberg, C.; Marder, T. B.; Westcott, S. A., *Dalton Trans.* 2009, (9), 1624; (m) Bhargava, S.; Kitadai, K.; Masashi, T.; Drumm, D. W.; Russo, S. P.; Yam, V. W.-W.; Lee, T. K.-M.; Wagler, J.; Mirzadeh, N., *Dalton Trans.* 2012, 41 (16), 4789; (n) Nabavizadeh, S. M.; Sepehrpour, H.; Jamshidi, M.; Hosseini, F. N.; Owczarzak, A. M.; Kubicki, M., *J. Organomet. Chem.* 2016, 808, 34.
- 10 (a) Davies, J. E.; Mays, M. J.; Raithby, P. R.; Sarveswaran, K.; Solan, G. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001, (8), 1269; (b) Cherkas, A. A.; Randall, L. H.; MacLaughlin, S. A.; Mott, G. N.; Taylor, N. J.; Carty, A. J., *Organometallics* 1988, 7 (4), 969; (c) Benvenuti, M. H. A.; Vargas, M. D.; Braga, D.; Grepioni, F.; Mann, B. E.; Naylor, S., *Organometallics* 1993, 12 (8), 2947; (d) Albinati, A.; Filippi, V.; Leoni, P.; Marchetti, L.; Pasquali, M.; Passarelli, V., *Chem. Commun.* 2005, (16), 2155; (e) Carty, A. J.; Hogarth, G.; Enright, G.; Frapper, G., *Chem. Commun.* 1997, (19), 1883; (f) Davies, J. E.; Mays, M. J.; Raithby, P. R.; Sarveswaran, K., *Angew.*



- Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36 (23), 2668; (g) Delgado, E.; Chi, Y.; Wang, W.; Hogarth, G.; Low, P. J.; Enright, G. D.; Peng, S. M.; Lee, G. H.; Carty, A. J., *Organometallics* 1998, 17 (14), 2936; (h) Ekkert, O.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Erker, G., *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133 (12), 4610; (i) Guo, C.-S.; Weng, C.-M.; Hong, F.-E., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 2010 (20), 3220; (j) Li, B.; Xu, S.; Song, H.; Wang, B., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 2008 (35), 5494; (k) Colquhoun, V.; Goeta, A.; Low, P., *J. Clust. Sci.* 2007, 18 (3), 564.
- 11 (a) Montlo, D.; Suades, J.; Dahan, F.; Mathieu, R., *Organometallics* 1990, 9 (11), 2933; (b) Rosa, P.; Le Floch, P.; Ricard, L.; Mathey, F., *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119 (40), 9417; (c) Miquel, Y.; Igau, A.; Donnadiou, B.; Majoral, J. P.; Pirio, N.; Meunier, P., *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120 (14), 3504; (d) Edwards, A. J.; Macgregor, S. A.; Rae, A. D.; Wenger, E.; Willis, A. C., *Organometallics* 2001, 20 (13), 2864; (e) El Harouch, Y.; Cadierno, V.; Igau, A.; Donnadiou, B.; Majoral, J. P., *J. Organomet. Chem.* 2004, 689 (5), 953; (f) Xu, X.; Fröhlich, R.; Daniliuc, C. G.; Kehr, G.; Erker, G., *Chem. Commun.* 2012, 48 (49), 6109; (g) Chen, S.; Pullarkat, S. A.; Li, Y.; Leung, P.-H., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 2012 (11), 1823.
- 12 (a) Carty, A. J.; Taylor, N. J.; Johnson, D. K., *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101 (18), 5422; (b) Johnson, D. K.; Rukachaisirikul, T.; Sun, Y.; Taylor, N. J.; Carty, A. J.; Carty, A. J., *Inorg. Chem.* 1993, 32 (24), 5544; (c) García, A.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T., *Organometallics* 2006, 25 (16), 3926; (d) Lindahl, S. E.; Park, H.; Pink, M.; Zaleski, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135 (10), 3826; (e) Tan, K.-W.; Yang, X.-Y.; Li, Y.; Huang, Y.; Pullarkat, S. A.; Leung, P.-H., *Organometallics* 2012, 31 (23), 8407; (f) Chacko, A.; Sterenberg, B. T.; East, A. L. L., *J. Phys. Chem. A* 2011, 115 (19), 4951.
- 13 (a) Liu, X.; Ong, T. K. W.; Selvaratnam, S.; Vittal, J. J.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Leung, P. H., *J. Organomet. Chem.* 2002, 643-644, 4; (b) Carty, A. J.; Jacobson, E.; Simpson, R. T.; Taylor, N. J., *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97 (25), 7254.
- 14 Bernechea, M.; Berenguer, J. R.; Lalinde, E.; Torroba, J., *Organometallics* 2009, 28 (1), 312.
- 15 Forniés, J.; García, A.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T., *Organometallics* 2002, 21 (18), 3733.
- 16 Díez, A.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Sánchez, S., *Dalton Trans.* 2009, (18), 3434.
- 17 (a) King, R. B.; Kapoor, P. N., *Inorg. Chem.* 1972, 11 (7), 1524; (b) Jacobson, S.; Carty, A. J.; Mathew, M.; Palenik, G. J., *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96 (13), 4330; (c)

- Wheelock, K. S.; Nelson, J. H.; Jonassen, H. B., *Inorg. Chim. Acta* 1970, 4 (C), 399.
- 18 Pregosin, P. S.; Kunz, R. W., *<sup>31</sup>P and <sup>13</sup>C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes*. Springer; New York, 1997.
- 19 (a) Louattani, E.; Lledós, A.; Suades, J.; Alvarez-Larena, A.; Piniella, J. F., *Organometallics* 1995, 14 (2), 1053; (b) Ara, I.; Berenguer, J. R.; Eguizábal, E.; Forniés, J.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Sáez-Rocher, J., *Organometallics* 2000, 19 (21), 4385.
- 20 Günther, H., *NMR Spectroscopy. An Introduction*. John Curley B Sons: 1980.
- 21 (a) Hartley, F. R., In *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson; F. G. A. Stone; Abel, E. W., Eds. Pergamon Press: Oxford, U. K., 1982; Vol. 6; (b) In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G., Eds. Oxford, U. K., 1995; Vol. 9.
- 22 Restivo, R. J.; Ferguson, G.; Ng, T. W.; Carty, A. J., *Inorg. Chem.* 1977, 16 (1), 172.
- 23 Carty, A. J.; Efraty, A.; Ng, T. W., *Can. J. Chem.* 1969, 47, 1429.
- 24 (a) Semmelmann, M.; Fenske, D.; Corrigan, J. F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998, (15), 2541; (b) Wallbank, A. I.; Corrigan, J. F., *Can. J. Chem.* 2002, 80 (11), 1592.
- 25 James, S. L.; Lozano, E.; Nieuwenhuyzen, M., *Chem. Commun.* 2000, (7), 617.
- 26 Hogarth, G.; Norman, T., *Polyhedron* 1996, 15 (17), 2859.

*Capítulo 2:  
Reactividad de  
clusters  
luminescentes  
[Pt<sub>2</sub>M<sub>4</sub>(C≡CR)<sub>8</sub>]*



## *Introducción*

El interés creciente que han despertado los complejos luminiscentes de metales de transición se debe, en gran medida, a la singularidad de sus propiedades ópticas. Estos complejos se han convertido en materiales de utilidad potencial en dispositivos cuyo funcionamiento consiste en la emisión de luz provocada por un estímulo previo, tales como diodos emisores de luz (OLED),<sup>1</sup> quimiosensores,<sup>2</sup> dispositivos basados en óptica no lineal<sup>3</sup> y dispositivos para el registro de bioimágenes<sup>4</sup> o para la realización de ensayos biológicos.<sup>5</sup>

### *1. Luminiscencia*

El término “luminiscencia” fue introducido en 1888 por el químico alemán Eilhard Wiedemann, y la definió como “todo fenómeno luminoso no causado solamente por un aumento de la temperatura”.<sup>6</sup>

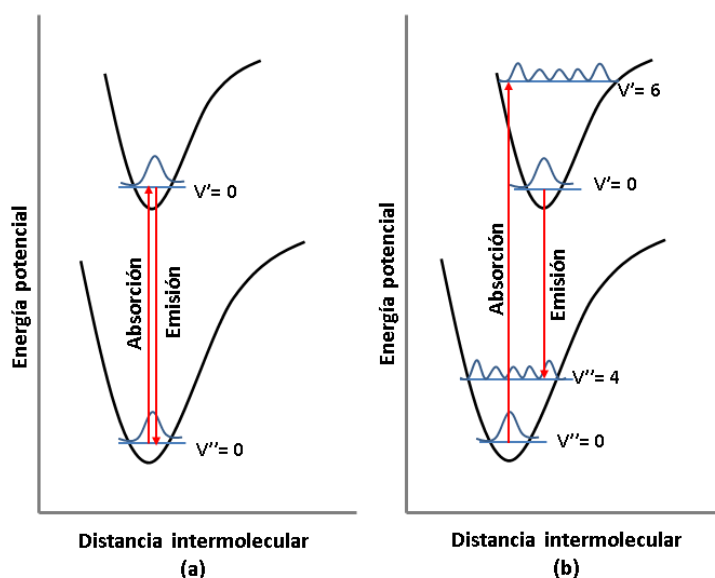
Hoy en día, entendemos la luminiscencia<sup>7</sup> como un proceso de emisión de luz que no viene causado por una combustión. El fenómeno luminiscente implica dos pasos. En el primero, los electrones de los átomos o moléculas que forman parte de un material, en su estado fundamental, aumentan su energía, y pasan a estados excitados de mayor energía. Posteriormente, los electrones vuelven a su estado energético inicial, de menor energía, emitiendo la sobrante en forma de energía radiante (luz). En función de la fuente de energía de excitación del material, se puede clasificar la luminiscencia como:

- Quimioluminiscencia: Aquella causada por reacciones químicas.
- Bioluminiscencia: Es la emisión de luz producida por organismos vivos, sin que haya emisión de calor apreciable. Se trata de un caso de quimioluminiscencia en el interior de un ser vivo.
- Roentgenluminiscencia: La producida por Rayos X de altas energías cuando bombardean ciertos materiales.
- Triboluminiscencia: La luminiscencia resultante de golpes o rascado de ciertos materiales.
- Termoluminiscencia: La de ciertos materiales al ser calentados, siendo el calor el desencadenante de la reacción. Inicialmente, la luz visible es débil, se acentúa

entre 50 y 100°C, y cesa a partir de los 475°C. Es el caso de la calcita, la escapolita o la lepidolita, por citar algunos.

- Sonoluminiscencia: La luminiscencia producida por ondas sonoras de ultra altas frecuencias.
- Electroluminiscencia: Emisión de luz por parte de un material cuando es sometido a la aplicación de un voltaje. Como ejemplo, los cada vez más en auge LEDs u OLEDs.
- Fotoluminiscencia: Es la luz que emiten ciertos materiales al ser irradiados por luz visible o ultravioleta.

El principio de Franck-Condon establece que es más probable que una transición electrónica ocurra entre estados que no presentan diferencias notables en la posición de los núcleos de la molécula ni de su entorno (Figura II.1). La transición involucrada se denomina transición vertical.<sup>8</sup> En términos de mecánica cuántica, para que tenga lugar esta transición se requiere que los estados inicial y final presenten una disposición nuclear similar y que el solapamiento de sus funciones de onda sea positivo.

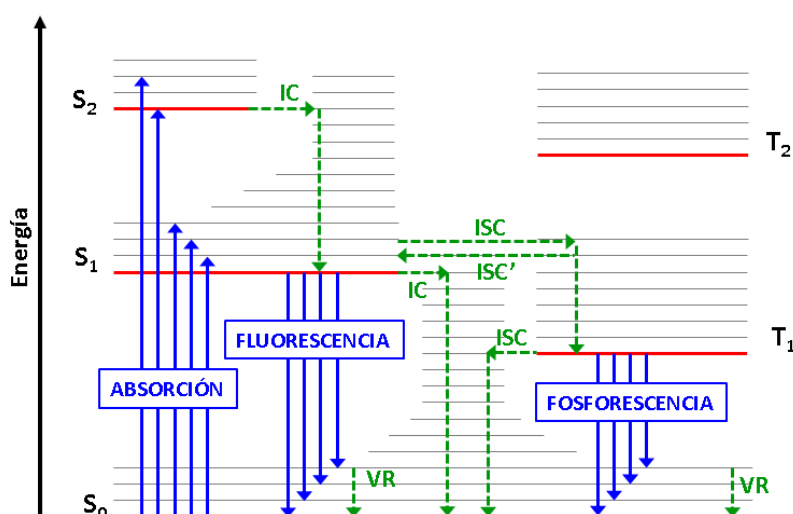


**Figura II.1:** Representación esquemática de las transiciones electrónicas desde el estado vibracional de menor energía para (a) un pequeño cambio de la geometría entre el estado fundamental y el estado excitado, y (b) una variación importante de la geometría entre el estado fundamental y el estado excitado.

Así, la molécula se excita desde el estado fundamental al estado excitado de menor energía, desde donde se relaja de nuevo al estado fundamental a través de procesos radiativos o no radiativos. En el estado fundamental la gran mayoría de las

moléculas existen como estados singlete, donde el espín total,  $S$ , es igual a 0, debido a que todos los electrones están apareados. Después de la excitación, el espín total puede ser 0 (espines antiparalelos) o 1 (espines paralelos), lo que da lugar a un estado singlete (S) o un estado triplete (T) respectivamente. Por ello, el estado fundamental se denota  $S_0$  y los estados vibracionales superiores como  $S_1, S_2, \dots, S_n$  y  $T_1, T_2, \dots, T_n$ .

El diagrama de Jablonski muestra los tipos de transiciones que se producen después de la excitación (Figura II.2). La desactivación de los estados emisores puede producirse a través de procesos no radiativos, debido a la relajación vibracional, o mediante la emisión de luz en forma de fluorescencia o fosforescencia.



**Figura II.2:** Diagrama de Jablonski; las líneas sólidas y las líneas discontinuas representan transiciones radiativas y no radiativas, respectivamente.

La fluorescencia es un proceso mecanocuántico de espín permitido, es decir, un proceso entre estados con la misma multiplicidad ( $\Delta S = 0$ , por lo tanto  $S \leftarrow S$  o  $T \leftarrow T$ ), mientras que la fosforescencia es un proceso de espín formalmente prohibido, que implica una transición entre estados con diferente multiplicidad (por ejemplo,  $S \leftarrow T$ ). Por consiguiente, la fluorescencia se produce de forma más rápida y se caracteriza por una vida media más corta, del orden de  $10^{-9}$ - $10^{-7}$  s, en comparación con la fosforescencia ( $10^{-3}$ - $10^{-2}$  s). Debido a la pérdida de energía por procesos simultáneos de desactivación no radiativa, la energía del fotón emitido es menor que la energía absorbida, lo que se traduce en que el espectro de la luz emitida se desplaza hacia el rojo, fenómeno conocido como desplazamiento de Stokes.<sup>9</sup> La magnitud de este desplazamiento depende del grado de reorganización de la estructura nuclear cuando se produce la transición entre el estado fundamental y el excitado.

Los estados triplete poseen una energía menor que los equivalentes estados singlete, lo que explica que den lugar a una emisión de fosforescencia de menor energía que la correspondiente emisión desde el estado singlete. La emisión de fluorescencia casi siempre se origina desde los niveles vibracionales más bajos del primer estado excitado,  $S_1$ , una observación conocida como la regla de Kasha y que se fundamenta en la premisa de que en los estados vibracionales más elevados los procesos no radiativos ocurren más fácilmente que los procesos radiativos.<sup>10</sup> Los procesos no radiativos se clasifican en: conversión interna (IC), cruce intersistemas (ISC), cruce intersistemas inverso (ISC') y relajación vibracional (VR).

En los compuestos organometálicos de metales de transición, incluso si la transición está formalmente prohibida por el espín, se puede llegar a observar fosforescencia. Por un lado, el acoplamiento vibrónico permite transiciones vibrónicas y, por otro, el acoplamiento espín-órbita, más fuerte en el caso de los metales de transición, facilita la emisión de fosforescencia. Como consecuencia del aumento de las interacciones entre el momento angular de espín y el momento angular orbital, la regla de selección de espín ( $\Delta S=0$ ) no resulta aplicable.<sup>11</sup> Por tanto, cualquier proceso que implique un cambio en la multiplicidad se vuelve más favorable debido a que se incrementan los coeficientes de velocidad de todas las transiciones en las que participan ambos estados, singlete y triplete, facilitando la fosforescencia.

La emisión de luz desde el estado triplete no es un proceso sencillo en el caso particular de complejos de metales de transición, debido a la variedad de estado excitados y posibles transiciones electrónicas que pueden tener lugar en este tipo de compuestos. Una clasificación general del tipo de transiciones electrónicas que se originan en los complejos de metales de transición se recoge a continuación y se ilustra en las Figuras II.3 y II.4.

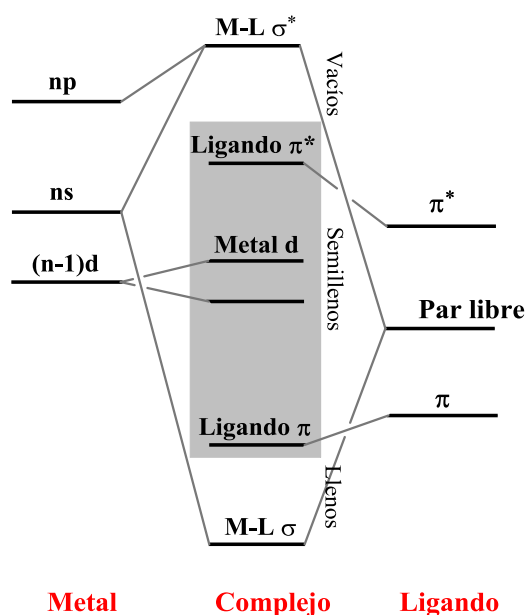
- Transiciones centradas en el ligando (LC)/Intraligando (IL)  $\pi \rightarrow \pi^*$  o  $n \rightarrow \pi^*$ . Implica la transferencia de un electrón desde un orbital  $\pi$  o un orbital no enlazante  $n$  centrado en el ligando a un orbital antienlazante  $\pi^*$ .
- Transiciones centradas en el metal (MC) o transiciones  $d \rightarrow d$ . En este caso se considera la transferencia de un electrón entre orbitales  $d$  no degenerados, que surgen del desdoblamiento de los orbitales  $d$  del metal al coordinarse con el ligando. En estas transiciones el centro metálico experimenta notables distorsiones respecto al estado fundamental y el estado excitado suele relajar



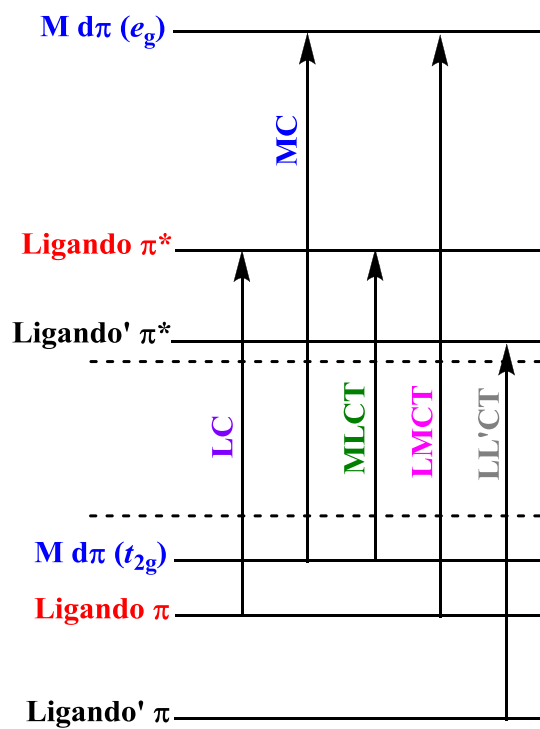
a través de procesos vibracionales, por lo que compuestos que presentan un estado excitado de baja energía de tipo d-d, en general no son emisivos.

- Transiciones de transferencia de carga metal-ligando (**MLCT**)  $d \rightarrow \pi^*$ . Fundamentalmente en esta transición se produce transferencia de un electrón desde un orbital d centrado en el metal a un orbital antienlazante  $\pi^*$  centrado en el ligando.
- Transiciones de transferencia de carga ligando-metal (**LMCT**)  $\pi \rightarrow d$ . Se originan por transferencia de un electrón desde un orbital  $\pi$  centrado en el ligando a un orbital d vacío centrado en el metal. Y, finalmente,
- Transiciones de transferencia de carga ligando-ligando (**LL'CT**)  $\pi \rightarrow \pi^*$ , en las que el electrón se transfiere, en general, desde un orbital  $\pi$  centrado en un ligando a un orbital antienlazante  $\pi^*$  centrado en otro ligando diferente.

No obstante, debido a la notable mezcla que puede producirse entre los orbitales del metal y de los ligandos, esta clasificación es demasiado simple y, en general, las transiciones reales se describen mejor como mezclas de diversas contribuciones. En este sentido, los ligandos de campo fuerte suelen elevar la energía de los estados excitados d-d, que no son radiativos, y favorecen la aparición de estados excitados emisivos centrados en los ligandos (LC, LL'CT) o de transferencia de carga implicando al centro metálico (MLCT, LMCT).



**Figura II.3:** Diagrama de orbitales moleculares típico de un complejo de metal de transición.



**Figura II.4:** Diagrama de posibles transiciones electrónicas en complejos de metales de transición.

## 2. Dispositivos orgánicos emisores de luz (OLEDs)

Una de las principales aplicaciones de los complejos luminiscentes son los dispositivos orgánicos emisores de luz (OLEDs), también conocidos como diodos orgánicos emisores de luz, que funcionan según el principio de la electroluminiscencia.<sup>12</sup> Este fenómeno se observó por primera vez en 1907 en el carburo de silicio (SiC) y posteriormente, en 1936, en el sulfuro de zinc (ZnS).<sup>13</sup> No fue hasta 1955 cuando Bernanose observó fluorescencia en un compuesto orgánico, en concreto en cristales de antraceno.<sup>14</sup> Bevacqua descubrió la emisión de luz por semiconductores inorgánicos, en concreto en una aleación de GaAsP en el año 1962.<sup>15</sup> El descubrimiento, por Pope y colaboradores, de la electroluminiscencia en semiconductores orgánicos data de 1963.<sup>16</sup> En esa misma década, Helfrich y Schneider,<sup>17</sup> Dresner<sup>18</sup> y Williams & Schadt,<sup>19</sup> realizaron diversos intentos para incorporar materiales orgánicos en la tecnología LED, pero el funcionamiento de estos dispositivos de película gruesa requería voltajes demasiado grandes, del orden de 100 V. En 1987 Tang y VanSlyke, del grupo Kodak,<sup>20</sup> fueron los responsables de la fabricación del primer dispositivo incorporando un complejo metálico y capaz de operar a un voltaje razonable que es todavía prototipo de los OLEDs actuales (Figura II.5). Consta de un ánodo transparente de ITO (óxido de estaño e indio), que permite que los fotones pasen a través de él, una capa emisora de tris(8-hidroxi-quinolinato)aluminio (Alq<sub>3</sub>) (o un material huésped dopado con un material emisor en los dispositivos actuales) y un cátodo metálico como aluminio o calcio, o una aleación como Mg/Al o Li/Al.

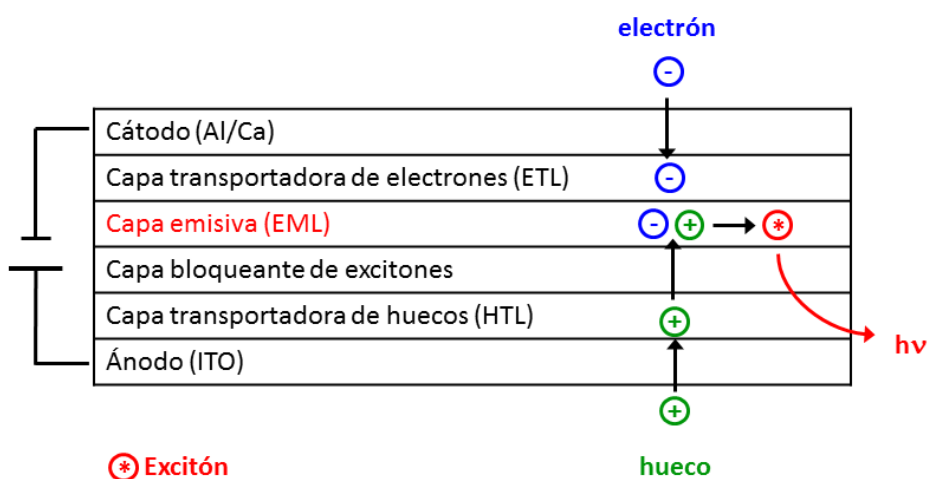


Figura II.5: Diagrama esquemático de la estructura de un OLED.

El fundamento de la electroluminiscencia es la formación de excitones que se desactivan mediante la emisión de energía en forma de luz. A través del material orgánico se aplica un potencial eléctrico mediante la inyección de electrones y huecos (vacantes de electrones) desde el cátodo y el ánodo, respectivamente. Bajo la influencia del campo aplicado, los electrones y los huecos migran a través del dispositivo y se produce la recombinación de cargas opuestas formando un estado excitado, llamado excitón. El excitón se puede formar en un estado singlete o triplete y su desactivación puede ser mediante fluorescencia o fosforescencia, respectivamente, liberando fotones de luz a través del ánodo transparente. Dependiendo de dónde se produzca la recombinación, la población del estado excitado puede ocurrir de diferentes formas. Así, puede ocurrir que uno de los transportadores de carga esté atrapado en el dopante emisor y se produzca la recombinación directamente en la entidad molecular, o bien que el excitón quede atrapado en la molécula huésped y evolucione con posterior transferencia de energía al dopante emisor.<sup>21</sup> En el último proceso, la transferencia de energía puede ocurrir mediante un proceso de corto alcance donde los excitones difunden desde el donante (D) al aceptor (A) mediante un intercambio electrónico intermolecular (más probable en transferencias triplete-triplete),<sup>22</sup> o mediante un proceso de largo alcance (40-100 Å aproximadamente) donde existen un acoplamiento dipolo-dipolo de moléculas D y A (más probable en transferencias singlete-singlete).<sup>23</sup>

El rendimiento de estos dispositivos se puede mejorar mediante el uso de capas sinérgicas que incrementan las propiedades de transporte e inyección de huecos y electrones, para optimizar la formación del excitón. En general, una capa transportadora de electrones (ETL) y una capa transportadora de huecos (HTL), contiguas a los electrodos, incrementan la movilidad de las cargas hacia la capa emisora (EML). Adicionalmente, se pueden incluir capas de inyección de electrones y huecos (EIL y HIL, respectivamente) y capas bloqueantes de electrones y huecos (EBL y HBL, respectivamente) para prevenir el movimiento y desactivación del excitón mediante el confinamiento de los electrones y huecos en la EML.

Los esfuerzos investigadores para disminuir los voltajes de operación y aumentar la eficiencia, partiendo del modelo de Tang *et al*, se han de concentrar en tres objetivos:

1. Mejorar la inyección y el transporte de huecos.
2. Mejorar la eficiencia de las capas emisoras.

### 3. Mejorar la inyección de electrones.

En relación al primer objetivo los problemas más importantes que hay que abordar son: disminuir la barrera energética para la inyección de huecos desde el ánodo de ITO hacia la capa de transporte de huecos (HTL), mejorar el contacto entre la capa HTL y el ITO, resolver los problemas de estabilidad de algunas moléculas en las capas HTL y controlar la preparación del ánodo de ITO.

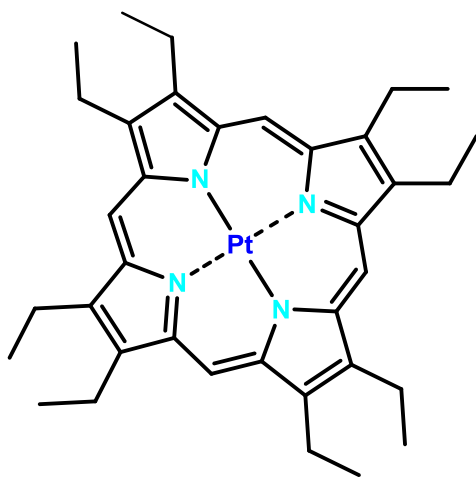
El segundo objetivo está relacionado con el diseño de nuevos complejos metálicos alternativos al Alq<sub>3</sub>, y que sean capaces de emitir en las regiones azul, verde y roja del espectro electromagnético. Sin embargo, para la mejora de la eficiencia ha resultado más exitoso el uso de dopantes emisores.<sup>24</sup> En relación con este objetivo es donde la investigación en compuestos fosforescentes basados en metales de transición tiene un papel estratégico. La fabricación de monitores a todo color requiere una combinación de los tres colores primarios de la luz: rojo, verde y azul. Al tramo central del espectro visible es relativamente fácil de acceder, siendo el verde el color más común para la emisión fosforescente, pero los extremos de la región visible, en particular el azul de alta energía, se han revelado como los más difícilmente accesibles a través del uso de complejos de metales de transición. Este hecho permite entender lo que, al menos en parte, ha motivado el interés por obtener complejos emisores en distintos tramos del espectro visible y por establecer los mecanismos que permitan modular las propiedades ópticas de estos compuestos.

Para su aplicación en OLEDs lo ideal es que los complejos fosforescentes tengan una vida corta (alrededor de 1  $\mu$ s) para reducir los procesos de aniquilación triplete-triplete.<sup>25</sup> En este sentido, los complejos que emiten desde un estado de transferencia de carga suelen presentar mejores características para su aplicación en OLEDs que los emisores LC, ya que estos últimos suelen presentar vidas medias más largas.

El tercer objetivo a conseguir es la mejora de la inyección de electrones en las capas orgánicas, en aspectos de eficiencia y equilibrio.

### Complejos de metales de transición en OLEDs

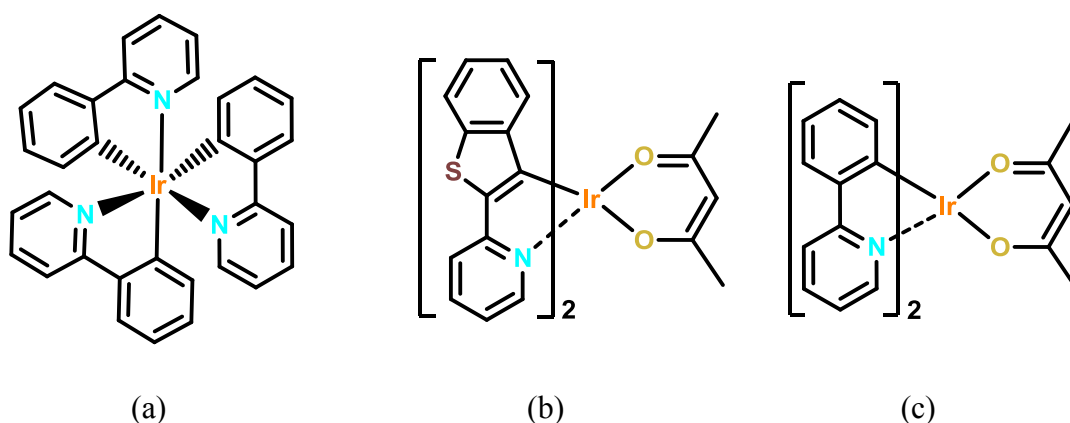
Si la emisión de luz solo se produjera a través de la fluorescencia por la desactivación del estado singlete, estadísticamente, tendríamos una eficiencia cuántica interna máxima de un 25%, debido a que la generación de singletes y tripletes se produce en proporción aproximada de 1:3. Aunque algunos estudios han explorado la posibilidad de manipular la fracción de excitones que se forman como singletes,<sup>26</sup> la mayoría de ellos se han centrado en la producción de tripletes mediante el empleo de emisores fosforescentes como dopantes en OLEDs. Así, aunque los primeros dispositivos multicapa utilizaron emisores fluorescentes, básicamente poliarenos y heterociclos,<sup>27</sup> en el año 1998, Baldo y colaboradores<sup>28</sup> lograron incorporar con éxito el primer compuesto con un metal de transición en un OLED construyendo un dispositivo que contenía 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21*H*,23*H*-porfirina platino(II) (PtOEP) (Figura II.6). Este dispositivo presentaba una eficiencia interna del 23%, lo que correspondía a una eficiencia externa de 4%,<sup>28</sup> y un tiempo de vida tan largo que, especialmente a corrientes elevadas, daba lugar al proceso de aniquilación triplete-triplete. Desde entonces, el diseño de OLEDs que contienen complejos de metales de transición se ha generalizado y una gran parte de la información sobre este tema ya ha sido recopilada en varias revisiones,<sup>12, 29</sup> por lo que a continuación solo se recogerá una breve descripción de algunos ejemplos interesantes de este tipo de OLEDs.



**Figura II.6:** Estructura de PtOEP, primer compuesto fosforescente utilizado en un OLED.

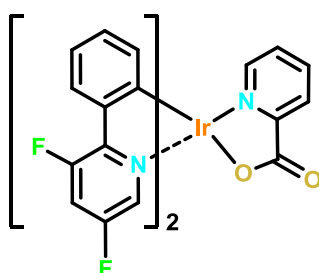
Se han estudiado ampliamente los OLEDs basados en complejos de Ir(III) y, al igual que con rutenio y osmio,<sup>30</sup> se han obtenido una gama de colores desde el rojo al azul mediante modificación de los ligandos. Thompson y colaboradores, describieron una serie de OLEDs basados en complejos de Ir<sup>III</sup> ciclometalados. Inicialmente se

utilizó el complejo *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] (Figura II.7a) para fabricar un dispositivo de color verde. Poco después se diseñó un OLED rojo basado en el complejo bis(2-(2'-benzo[4,5-a]tienil)piridinato-*N,C*<sup>3'</sup>)acetilacetato)iridio(III), [Ir(btp)<sub>2</sub>(acac)] (Figura II.7b),<sup>31</sup> y un dispositivo verde, que incorporaba el complejo bis(2-fenilpiridinato-*N,C*<sup>3'</sup>)(acetilacetato)iridio(III), [Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)] (Figura II.7c).<sup>1b, 32</sup>



**Figura II.7:** Estructuras de los complejos (a) *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>], (b) [Ir(btp)<sub>2</sub>(acac)] y (c) [Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)].

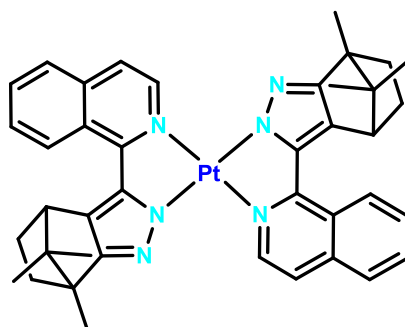
Se ha demostrado que la fluoración de los complejos de iridio mejora el rendimiento cuántico de la fosforescencia y la emisión se desplaza hacia el azul. Uno de los emisores más conocidos en OLEDs y en dispositivos orgánicos emisores de luz blanca (WOLEDs) es el complejo bis[(4,6-difluorofenil)piridinato-*N,C*<sup>2'</sup>](picolato)iridio(III), FIrpic (Figura II.8).



**Figura II.8:** Estructura del emisor azul FIrpic.

Los compuestos de Pt<sup>II</sup> se han empleado con éxito en una serie de OLEDs, de colores que abarcan la gama desde el rojo al azul, e incluso como dopantes en WOLEDs. La geometría plano-cuadrada del Pt<sup>II</sup> facilita el establecimiento de interacciones intermoleculares,<sup>29a, 33</sup> dando lugar a la formación de excímeros y

agregados. Carty y colaboradores prepararon un dispositivo que contenía un complejo de Pt<sup>II</sup> con ligandos indazolilisoquinolina (Figura II.9), que supuso una mejora con respecto al OLED rojo inicial basado en el complejo PtOEP.<sup>34</sup> Mediante la modificación del ligando, Che y colaboradores crearon una gama de OLEDs rojos y naranjas que contenían complejos de Pt<sup>II</sup>, demostrando que pequeños cambios en los ligandos pueden modificar la emisión de luz de un OLED.<sup>35</sup>



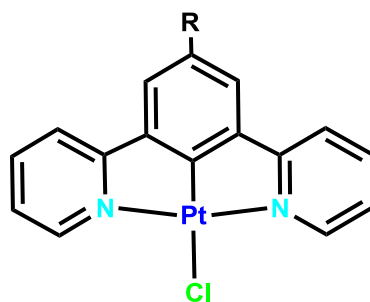
**Figura II.9:** Estructura del complejo de Pt<sup>II</sup> con dos ligandos de tipo indazolilo, [Pt(iqdz)<sub>2</sub>].

### Dispositivos orgánicos emisores de luz blanca (WOLEDs)

Los compuestos de iridio y platino han desempeñado un papel clave en dispositivos emisores de luz blanca.<sup>29e</sup> Los WOLEDs multicapa donde se combinan dos o más compuestos fosforescentes en un único dispositivo, ya sea en un única capa emisora o en dos capas contiguas, han resultado eficientes en la producción de luz blanca adecuada para la iluminación en estado sólido.<sup>29e, 36</sup> Forrest y colaboradores fueron los pioneros en el desarrollo de WOLEDs multicapa que contenían complejos fosforescentes de iridio o platino.<sup>29e, 37</sup> En este campo cabe destacar que tanto los compuestos de Pt<sup>II</sup> con ligandos derivados de la 2-(4,6-difluorofenil)piridina (dFppy), como los compuestos basados en [Ir(btp)<sub>2</sub>(acac)] han resultado particularmente útiles en la emisión de alta energía.

Los compuestos de platino muestran un gran potencial para su uso en WOLEDs que contienen una única capa emisora, ya que su emisión excimérica produce una luz de un color diferente a la del monómero. Cocchi, Williams y colaboradores han publicado una extensa investigación en OLEDs basada en el complejo [Pt(dpyb)Cl] con diferentes sustituyentes (Figura II.10). Los resultados dependen del sustituyente y de la concentración del dopante, lo que afecta a la proporción monómero/excímico en los WOLEDs.<sup>33b, 38</sup>



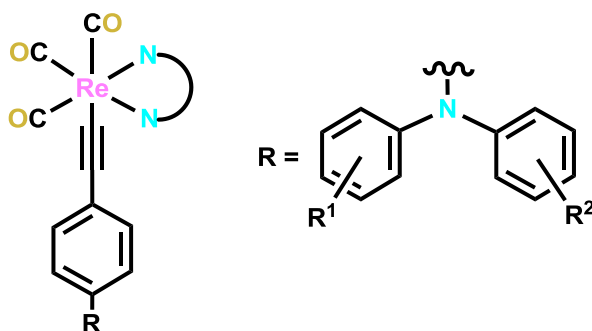


**Figura II.10:** Estructura de complejos tipo [Pt(dpyb)Cl] empleados en WOLEDs.

### Alquinilos metálicos en OLEDs

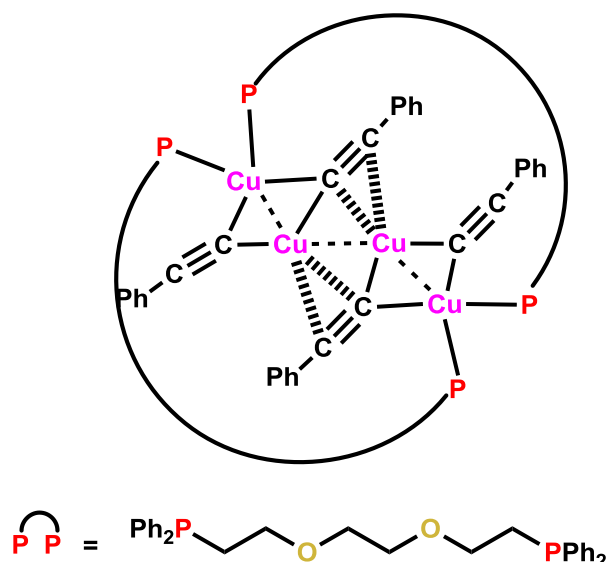
Como ya hemos señalado, una forma de mejorar la eficiencia como emisores de los complejos metálicos es introducir ligandos de campo fuerte en su esfera de coordinación. Dentro de este grupo se encuentran los ligandos alquinilo C≡CR. Se han empleado con éxito alquinilos metálicos de iones d<sup>6</sup>, d<sup>8</sup> y d<sup>10</sup> fundamentalmente, como dopantes en una serie de OLEDs.

Con iones d<sup>6</sup>, se han descrito OLEDs basados en compuestos de diimino-alquinilo-Re<sup>I</sup> con sustituyentes R en el alquinilo de tipo tri(aril)amina (Figura II.11).<sup>39</sup> El origen de su emisión deriva fundamentalmente de un estado excitado <sup>3</sup>MLCT, mezclado con estados <sup>3</sup>L'LCT y <sup>3</sup>IL (L' = alquinilo, L = diimina).



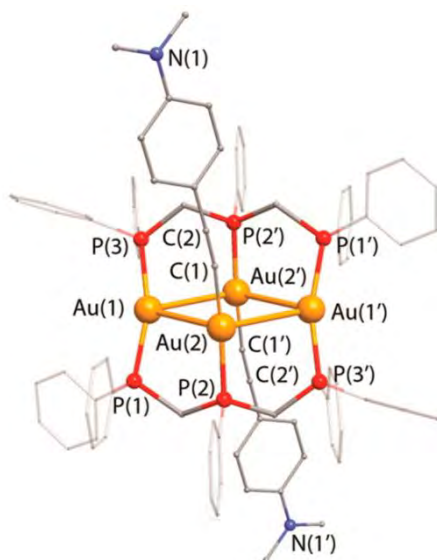
**Figura II.11:** Estructura esquemática de compuestos diimino-alquinilo de Re<sup>I</sup>.

Con iones d<sup>10</sup>, merece la pena destacar el OLED basado en el compuesto tetranuclear de Cu<sup>I</sup>, [Cu<sub>4</sub>(C≡CPh)<sub>4</sub>L<sub>2</sub>] [L = 1,8-bis(difenilfosfino)-3,6-dioxaoctano] (Figura II.12),<sup>40</sup> que exhibe una emisión a 540 nm con un rendimiento cuántico ( $\phi$ ) de 0.42.



**Figura II.12:** Estructura esquemática de  $[\text{Cu}_4(\text{C}\equiv\text{CPh})_4\text{L}_2]$  ( $\text{L} = \text{P}^{\wedge}\text{P}$ ).

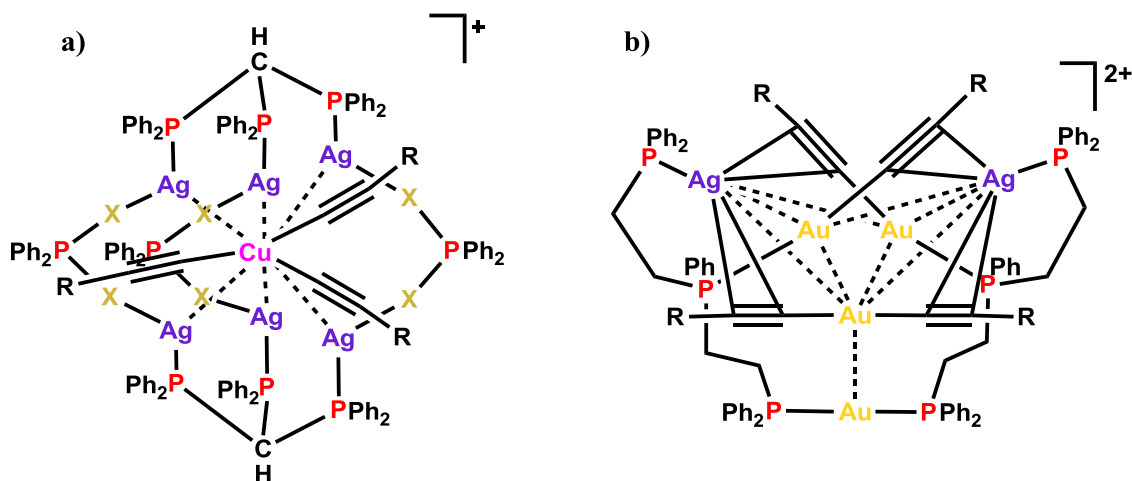
Recientemente, han sido publicados una serie de clusters tetranucleares de  $\text{Au}^{\text{I}}$  conteniendo grupos alquinilo que exhiben una intensa luminiscencia en estado sólido con rendimientos cuánticos desde 0.07 a 0.51. Debido a su emisión, el compuesto  $[\text{Au}_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-4)_2(\text{PPh}_2\text{PCH}_2\text{PPhCH}_2\text{PPh}_2)_2](\text{PF}_6)_2$  (Figura II.13) ha sido empleado en la fabricación de un OLED con una eficiencia cuántica externa de 3.1%.<sup>41</sup>



**Figura II.13:** Estructura cristalina del dicatión  $[\text{Au}_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-4)_2(\text{PPh}_2\text{PCH}_2\text{PPhCH}_2\text{PPh}_2)_2]^{2+}$ .

Se han preparado también compuestos heterometálicos fosforescentes CuAg y AuAg con ligandos  $\text{C}\equiv\text{CR}$ , que han sido incorporados en OLEDs. Los clusters

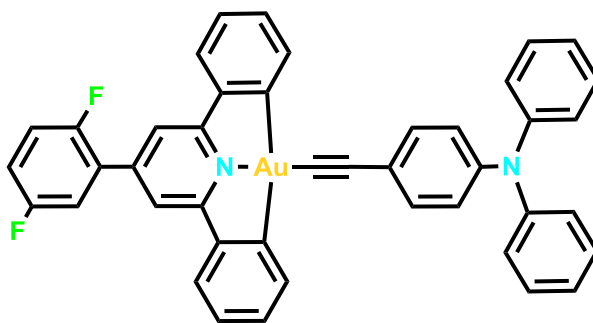
heteroheptanucleares Ag<sub>6</sub>Cu soportados por el ligando rígido tris(difenilfosfino)metano (Figura II.14a) muestran rendimientos cuánticos en el rango de 0.5 a 0.78 y eficiencia cuántica externa (EQE) máxima de 13.9%,<sup>42</sup> que es el mejor valor obtenido para un OLED basado en un cluster metálico fosforescente.



**Figura II.14:** Ejemplos de compuestos fosforescentes CuAg y AuAg con C≡CR incorporados en OLEDs.

El mismo grupo ha descrito también los clusters heterohexanucleares Au<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub> [Au<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>(dpep)<sub>2</sub>(C≡CR)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> soportados por bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina (dpep), incorporados en OLEDs con EQE máxima del 7% (Figura II.14b).<sup>43</sup> Por modificación de los sustituyentes R se ha obtenido una gama de colores desde el púrpura al amarillo.

Los OLEDs basados en compuestos de iones d<sup>8</sup> con ligandos alquinilo han sido más explorados. Los compuestos ciclometalados de Au<sup>III</sup> han demostrado ser unos materiales fosforescentes prometedores como dopantes en OLEDs en términos de eficiencia y estabilidad térmica. Yam y colaboradores han descrito algunos sistemas en los que el color de la emisión se puede modificar mediante la variación de la concentración del complejo luminiscente con eficiencias cuánticas que alcanzan el 11% (Figura II.15).<sup>44</sup>



**Figura II.15:** Estructura del compuesto  $[\text{Au}(2,5\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})(\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-p})]$ .

La extensión del trabajo con  $\text{Au}^{\text{III}}$  a ligandos dendríticos conteniendo unidades alquinilo ha permitido su aplicación en la fabricación de OLEDs.<sup>44c, 44e</sup>

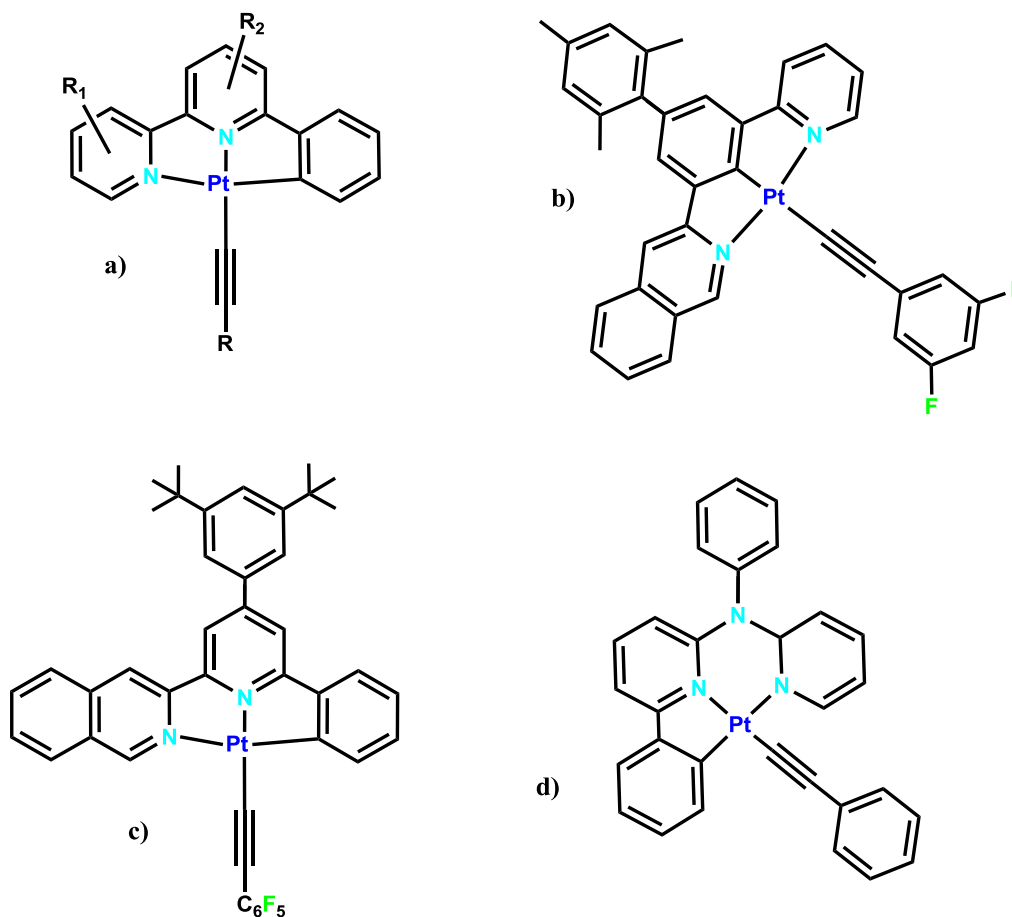
Algunos compuestos de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  con ligandos alquinilo se han empleado con éxito en la preparación de OLEDs. Che y colaboradores han combinado los beneficios de incluir un ligando ciclometalado terdentado rígido con ligandos alquinilo de campo fuerte como coligandos, en compuestos del tipo  $[\text{Pt}(\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C})(\text{C}\equiv\text{CR})]$  ( $\text{HC}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N} = 6\text{-aril-2,2'}$ -bipiridina), con rendimientos cuánticos en disolución en el rango de 0.05-0.10 (Figura II.16a). Las emisiones abarcan el rango de 560-660 nm por modificación del sustituyente R y del ligando ciclometalado empleado y son apropiados para ser depositados como lámina emisora en OLEDs dada su alta estabilidad térmica y su fácil tratamiento de deposición en fase vapor, alcanzando eficiencias cuánticas del 11%.<sup>1d, 35c</sup>

En esta misma línea, Williams y colaboradores han preparado el derivado  $[\text{Pt}(\text{N}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_3\text{F}_2)]$  ( $\text{HN}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}\text{N} = 5\text{-metil-1,3-di}(2\text{-piridil})\text{benceno}$ ), empleando el grupo mesitilo en el anillo central, alcanzando el dispositivo una eficiencia del 12%. (Figura II.16b).<sup>45</sup>

Más recientemente, Che ha publicado el compuesto de la Figura II.16c ( $\lambda_{\text{max}}$  521 nm) que muestra un rendimiento cuántico ( $\phi$ ) de la fosforescencia de casi uno en disolución a temperatura ambiente.<sup>46</sup> Estudios teóricos muestran una distorsión muy pequeña entre el estado fundamental  $\text{S}_0$  y el excitado  $\text{T}_1$ , factor que disminuye considerablemente la desactivación no radiativa. Con este derivado se ha fabricado un dispositivo de color amarillo verdoso con una eficiencia cuántica del 22.8%, de los más altos descritos para un OLED fabricado con  $\text{Pt}^{\text{II}}$ .

Huo y colaboradores han descrito modificaciones en el ligando terdentado ciclometalado pasando de metalaciclos (5,5) a metalaciclos de 5,6 miembros (Figura II.16d). Este complejo muestra una luminiscencia mejorada, con  $\phi$  de 0.56, y una clara disminución de la constante no radiativa ( $k_{\text{nr}}$ ).<sup>47</sup>

Por otro lado, el grupo del Profesor Wong ha mostrado que las unidades *trans*-Pt<sup>II</sup>(C≡CR)<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sirven como bloques de construcción de sistemas multinucleares con interesantes propiedades luminiscentes, de interés en el diseño de dispositivos OLEDs.<sup>48</sup>

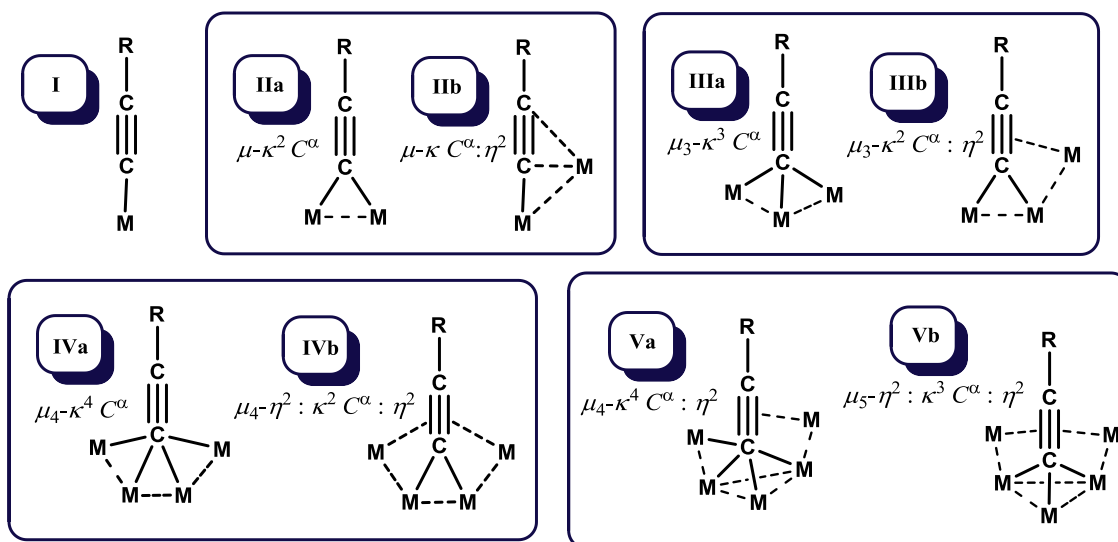


**Figura II.16:** Ejemplos de algunos compuestos de Pt<sup>II</sup>-C≡CR empleados en OLEDs.

### 3. Alquínidos metálicos

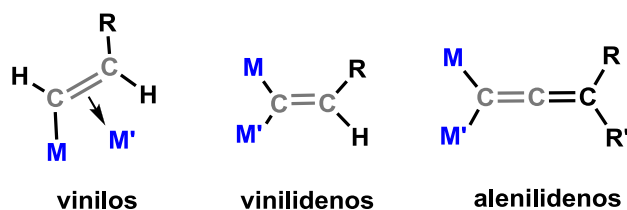
Desde la primera revisión dedicada a los alquínidos  $C\equiv CR$  metálicos publicada por R. Nast en 1982,<sup>49</sup> su interés ha aumentado de forma exponencial como lo demuestra el buen número de excelentes revisiones publicadas sobre el tema.<sup>50</sup>

Como se recoge en la Figura II.17, el ligando alquínido puede adoptar una gran variedad de modos de coordinación, actuando como ligando terminal<sup>48a, 50a, 50g, 51</sup> o puente a dos,<sup>50b, 52</sup> tres,<sup>53</sup> cuatro<sup>54</sup> o incluso a cinco<sup>55</sup> átomos metálicos (modos de coordinación II, III, IV y V, respectivamente), lo que facilita la formación de sistemas metálicos de una gran diversidad estructural, incluyendo la formación de clusters y agregados homo y heteropolinucleares.<sup>50b-d, 50k, 50m, 50p-r, 56</sup>



**Figura II.17:** Distintos modos de coordinación de los ligandos alquínidos.

Además, los alquínidos metálicos muestran una rica reactividad, incluyendo su transformación en vinilos, vinilidenos, alenilidenos o cumunilidenos no solo en complejos mononucleares sino también en sistemas polimetálicos (Figura II.18).<sup>50i, 50r, 50t, 57</sup> Estos procesos han sido ampliamente estudiados no solo por su alto potencial sintético, sino también por su posible implicación en procesos catalíticos.<sup>58</sup> De esta reactividad cabe destacar un gran número de reacciones de formación y ruptura de enlaces de carbono-carbono, mediados por los centros metálicos, en particular con metales del principio de las series de transición.<sup>59</sup>



**Figura II.18:** Estructura de compuestos de tipo vinilo, vinilidenos y allenilidenos.

Por otro lado, la geometría lineal del fragmento alquinílico, así como la densidad electrónica  $\pi$  del triple enlace  $C\equiv C$ , facilitan la deslocalización electrónica y convierte a este tipo de ligandos en excelentes candidatos en la preparación de materiales oligoméricos y poliméricos ricos en carbono con propiedades únicas relacionadas con procesos de transferencia de carga, como procesos redox, propiedades ópticas y electrónicas, propiedades magnéticas o de cristales líquidos (Figura II.19).<sup>29a, 50e-g, 60</sup>

En este área, y como se ha puesto de manifiesto en el punto 2 de esta Introducción, en las últimas dos décadas, su potencial como materiales luminiscentes ha crecido, con interesantes aplicaciones en diodos emisores de luz, sensores ópticos o dispositivos electrónicos (Figura II.19).<sup>48a, b, 51a, 60h, 60j-l, 60o-r, 61</sup> Además, los ligandos alquinilo bifuncionalizados con oligopiridinas muestran una favorable conjugación electrónica y se han utilizado con éxito en la construcción de agregados heterometálicos de metales d o f, con peculiares propiedades fotofísicas y electroquímicas.<sup>50a, 61a, 62</sup>



**Figura II.19:** Potencial de los alquinilos metálicos en la preparación de materiales con distintas propiedades.

Hasta la fecha, en el área de sistemas luminiscentes se ha dedicado una especial atención a los alquinilos metálicos de iones de capa cerrada  $d^{10}$  ( $Cu^I$ ,  $Ag^I$ ,  $Au^I$ ,  $Hg^{II}$ ), de subcapa cerrada  $d^8$  ( $Pt^{II}$ ) y  $d^6$  ( $Re^I$ ), que han mostrado una rica variedad estructural<sup>148a, 50b, 51a, 60k, l, 60o-r, 61b, 61d, 63</sup> con interesantes propiedades emisivas. En este grupo, los

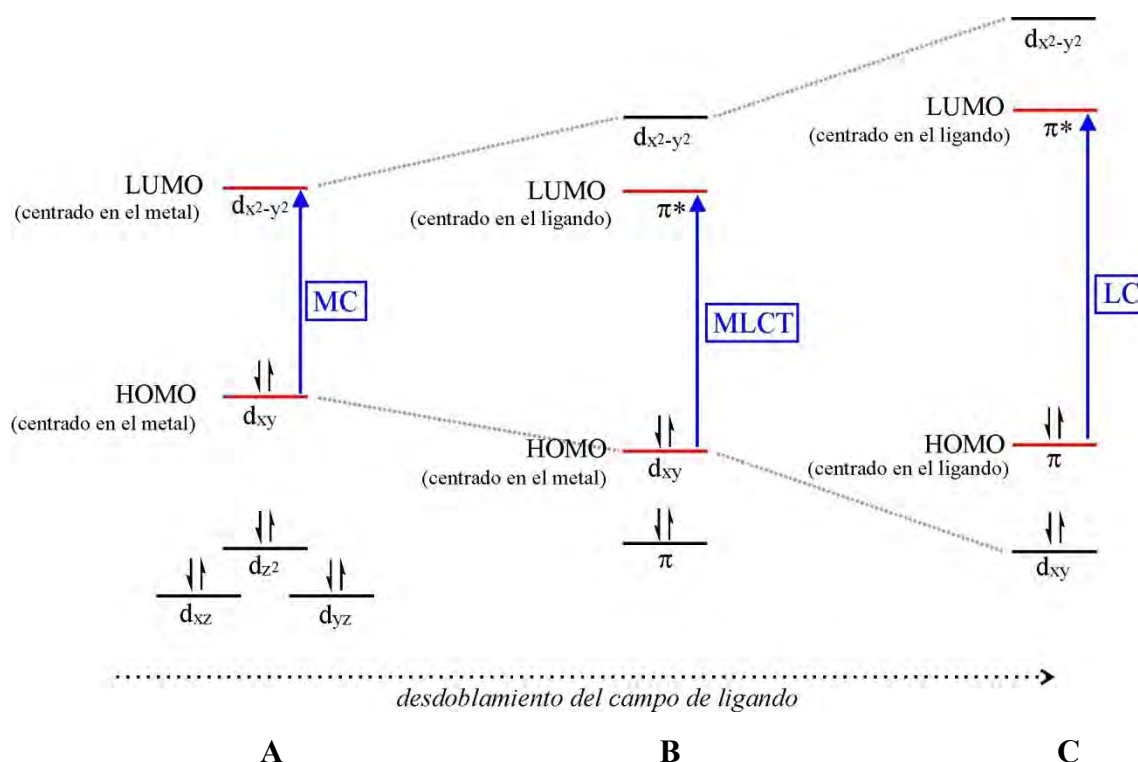
derivados que contienen  $\text{Pt}^{\text{II}}$  han experimentado un progreso espectacular, debido a su diversidad estructural, a la facilidad para derivatizar sus estructuras y a sus interesantes, y a veces sorprendentes, propiedades ópticas asociadas a interacciones  $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$  o  $\pi\cdots\pi$  facilitadas por su geometría plano-cuadrada.

### Luminiscencia en compuestos de $\text{Pt}^{\text{II}}$ con ligandos alquínilo

Desde los primeros estudios de las propiedades ópticas de los derivados *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PEt}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$ ), llevados a cabo por Luckehart,<sup>64</sup> en los que se asigna la emisión a una transferencia de carga  $^3\text{MLCT}$  desde el orbital  $d_{z^2}(\text{Pt})$  a los orbitales  $\pi^*$  ( $\text{C}\equiv\text{CR}$ ), son numerosos los grupos de investigación que han estudiado las propiedades ópticas de compuestos de platino con ligandos  $\sigma$ -alquínilo, tanto mononucleares como de mayor nuclearidad.<sup>1a, 29i, 48b, 61d, 63b, 65</sup>

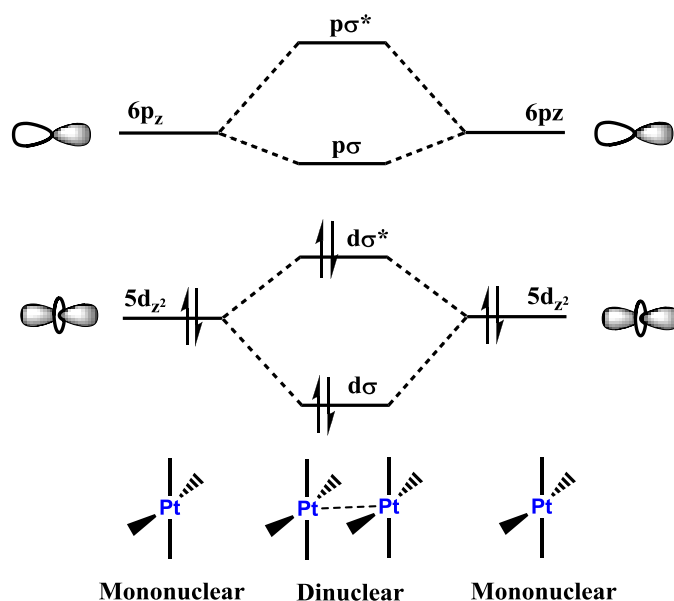
Actualmente, está bien establecido que las propiedades luminiscentes de los complejos de  $\text{Pt}^{\text{II}}$  dependen de la naturaleza de los ligandos. Como se recoge en la Figura II.20A, la coordinación de ligandos de campo débil (aminas, fosfinas, halogenuros...) origina la presencia de un estado excitado d-d que, como hemos señalado, no es emisivo. En este estado excitado se puebla el orbital  $d_{x^2-y^2}$  y la molécula sufre una gran distorsión favoreciéndose, por el principio de Frank-Condon, la desactivación no radiante a través de procesos como la conversión interna (IC) o el cruce entre sistemas (ISC). La introducción de ligandos fuertemente dadores como acetiluros, a los que nos referimos, cianuros o ligandos aromáticos conjugados (polipiridilos, ciclometalados...) desestabiliza los estados d-d centrados en el metal permitiendo la formación de estados excitados de transferencia de carga del metal al ligando (MLCT) (Figura II.20B), o incluso centrados en el ligando (LC) de tipo  $\pi\cdots\pi^*$  (Figura II.20C), que son emisivos.





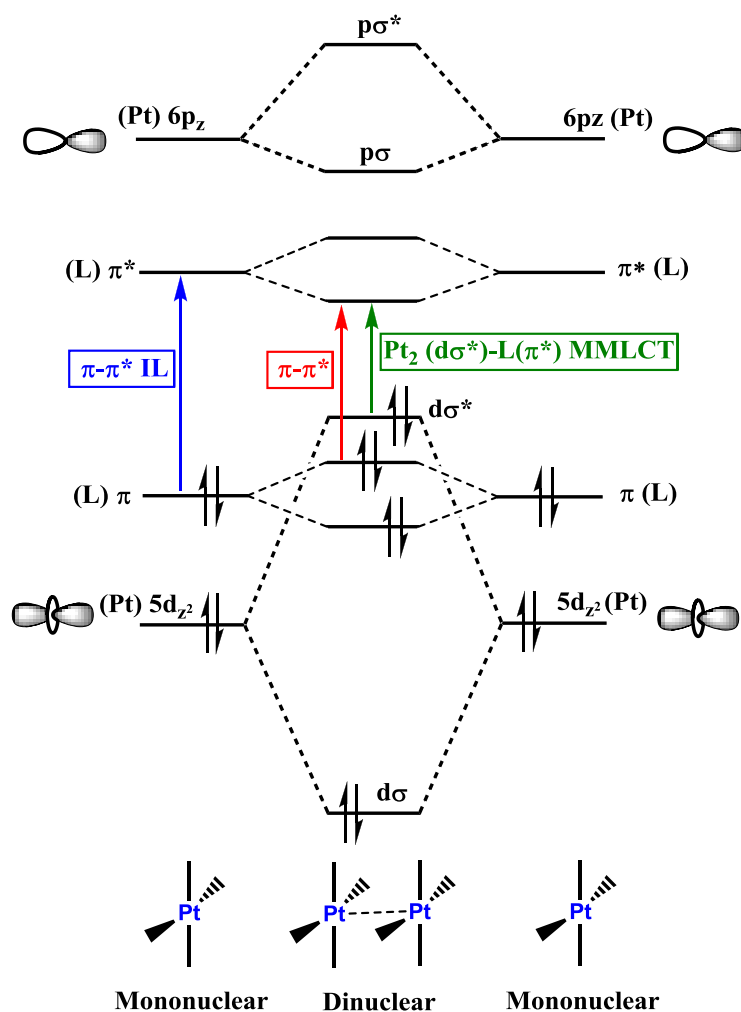
**Figura II.20:** Representación esquemática de las transiciones HOMO (Orbital ocupado de mayor energía)-LUMO (Orbital vacío de menor energía) en función del tipo de ligando.

Además, como ya hemos señalado la geometría plano cuadrada permite la existencia de interacciones Pt···Pt entre moléculas adyacentes, especialmente si los ligandos no son voluminosos. El apilamiento en el estado fundamental implica una interacción Pt···Pt a través de los orbitales  $d_{z^2}$  de los centros de Pt, que se encuentran perpendiculares al plano de coordinación del metal. Una separación intermolecular suficientemente pequeña permite el solapamiento de los orbitales  $6p_z$  y  $5d_{z^2}$ , dando lugar a nuevos orbitales moleculares enlazantes ( $p\sigma$ ,  $d\sigma$ ) y antienlazantes ( $p\sigma^*$ ,  $d\sigma^*$ )<sup>66</sup> (Figura II.21). Aunque formalmente el orden de enlace Pt···Pt es cero, porque los orbitales  $d\sigma$  y  $d\sigma^*$  están completamente ocupados, la interacción neta, aunque débil, es energéticamente favorable y el dímero resultante es más estable que el monómero.



**Figura II.21:** Diagrama de orbitales moleculares general de un compuesto plano cuadrado de Pt<sup>II</sup> que presenta interacciones Pt···Pt.

Este comportamiento, junto con la elección de ligandos esencialmente planos con sistemas  $\pi$ -conjugados, permite establecer contactos e interacciones  $\pi \cdots \pi$  con otras moléculas iguales (apilamiento intermolecular o agregados si se forman en el estado fundamental y excímeros si se forman en el estado excitado) o con moléculas distintas (exciplejos), que modifican las propiedades ópticas. El diagrama de energías de la Figura II.22 representa un sistema dinuclear (Pt<sub>2</sub>) con interacciones Pt···Pt y  $\pi \cdots \pi$ . El orbital ocupado de mayor energía (HOMO) está principalmente formado por el orbital antienlazante d $\sigma^*$ , que se orienta hacia el exterior en la línea Pt···Pt, mientras que el LUMO se localiza principalmente en los orbitales  $\pi^*$  del ligando.



**Figura II.22:** Diagrama simplificado de orbitales moleculares de un complejo de Pt<sup>II</sup> (d<sup>8</sup>) dinuclear con interacciones Pt···Pt y π···π.

Como consecuencia, estos sistemas presentan emisiones que provienen de estados excitados de transferencia de carga metal-metal ligando <sup>3</sup>MMLCT [<sup>3</sup>(Pt)<sub>2</sub>dσ\*→(L)π\*] y/o estados excitados exciméricos ligando-ligando (<sup>3</sup>ππ\*).<sup>60o, p, 63a, 67</sup> Estas propiedades difieren de las que se observan para los complejos mononucleares aislados, ya que la emisión aparece desplazada hacia el rojo y depende de la extensión de las interacciones intermoleculares Pt···Pt/π···π.<sup>42o, 42p, 45a, 50</sup>

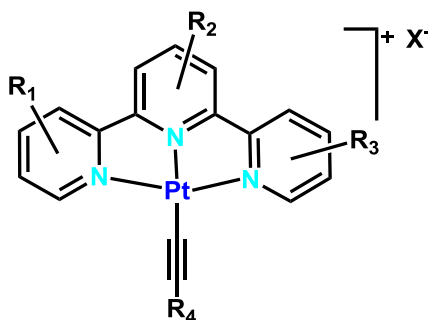
En ocasiones, los complejos di u oligonucleares de Pt con débiles interacciones Pt···Pt, están soportados por ligandos puente,<sup>52c, 68</sup> presentando propiedades fotoluminiscentes interesantes, que dependen del número (uno o dos), tipo de conector (rígido o flexible) y del medio (sólido o fluido).

### Derivados de Pt con ligandos alquinilo terminales

A continuación se describen algunos derivados de Pt<sup>II</sup> con ligandos alquínulos haciendo especial hincapié en aquellos sistemas que presentan luminiscencia. Se consideran derivados de Pt<sup>II</sup> con ligandos alquínulos terminales, con ligandos puente y especialmente compuestos heteropolinucleares Pt<sup>II</sup>·(C≡CR)·M (M = Cu<sup>I</sup>, Ag<sup>I</sup>, Au<sup>I</sup>).

En general, los compuestos de Pt<sup>II</sup> con ligandos alquinilo terminales se pueden clasificar en dos tipos: compuestos neutros y compuestos iónicos (catiónicos o aniónicos).

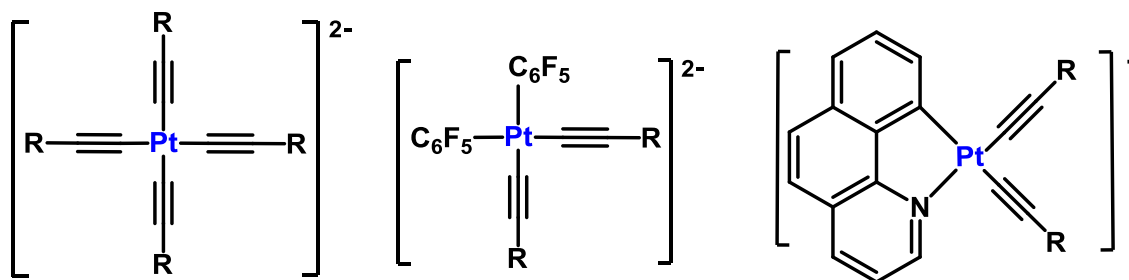
La mayor parte de los complejos **catiónicos** son derivados con ligandos tridentados del tipo terpiridina (o ligandos funcionalizados) de fórmula general [Pt(N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N)(C≡CR)]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> (X = contraanión)<sup>51a, 63a</sup> (Figura II.23). La presencia de los ligandos alquinilo mejora la solubilidad, lo que hace posible que muchos de estos compuestos catiónicos muestren luminiscencia en disolución.



**Figura II.23:** Estructura de compuestos de fórmula general [Pt(N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N)(C≡CR)]<sup>+</sup>X<sup>-</sup>.

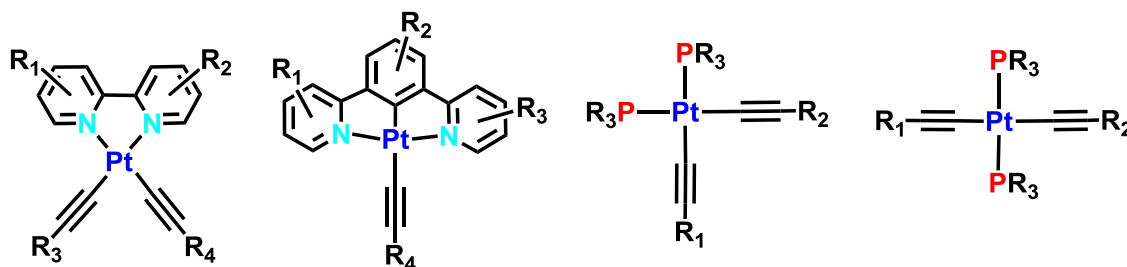
Algunos de estos compuestos experimentan agregación supramolecular, especialmente basada en interacciones intermoleculares  $\pi \cdots \pi$ .<sup>60o, p, 63a, 67</sup> Con esta idea, los grupos de Yam,<sup>69</sup> Ziessel<sup>70</sup> y otros grupos<sup>71</sup> han descrito la preparación de metalogeles formados mediante interacciones intermoleculares Pt<sup>II</sup>·Pt<sup>II</sup> y  $\pi \cdots \pi$  con propiedades luminiscentes únicas.

En cuanto a los derivados **aniónicos**, debemos destacar los complejos homolépticos M<sub>2</sub>[Pt(C≡CR)<sub>4</sub>] (M = K<sup>+</sup><sup>72</sup> o NBu<sub>4</sub><sup>+</sup><sup>73</sup>) y los heterolépticos *cis* y *trans*-[Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C≡CR)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup><sup>74</sup> y con ligandos ciclometalados (NBu<sub>4</sub>)[Pt(bzq)(C≡CR)<sub>2</sub>],<sup>75</sup> en los que han sido muy importantes las aportaciones de nuestro grupo de investigación (Figura II.24). Estos derivados aniónicos han demostrado ser excelentes precursores en la síntesis de derivados polinucleares neutros o iónicos homo y heterometálicos con topologías muy variadas e interesantes propiedades fotofísicas.<sup>50b, 76</sup>



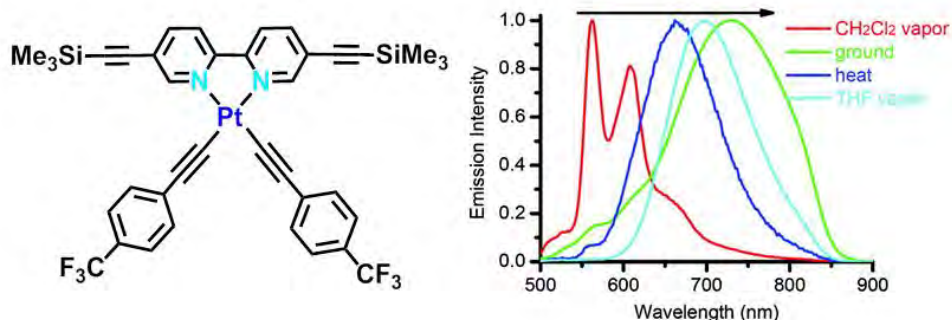
**Figura II.24:** Estructura de derivados aniónicos de compuestos de Pt<sup>II</sup> con ligandos alquínilo terminales.

Los alquínil derivados **neutros** de Pt se pueden dividir en cuatro tipos de fórmulas generales [Pt(N<sup>^</sup>N)(C≡CR)<sub>2</sub>], [Pt(N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N)(C≡CR)], *cis*-[Pt(C≡CR)<sub>2</sub>(L<sub>2</sub>)] (L<sub>2</sub>= 2PR<sub>3</sub>, P<sup>^</sup>P) y *trans*-[Pt(C≡CR)<sub>2</sub>(PR'<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Figura II.25).<sup>50a, 60k, 77</sup>



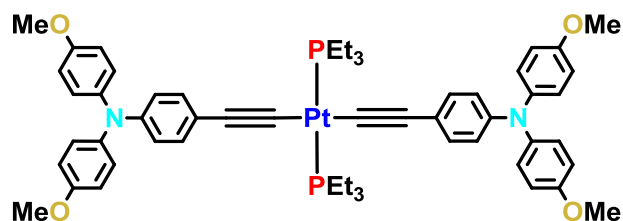
**Figura II.25:** Estructura de derivados neutros de compuestos de Pt con ligandos alquínilos.

Los derivados del tipo [Pt(N<sup>^</sup>N)(C≡CR)<sub>2</sub>] y [Pt(N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N)(C≡CR)] tienen propiedades fotofísicas y de agregación similares a las de los derivados catiónicos [Pt(N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N)(C≡CR)]<sup>+</sup>X<sup>-</sup>, incluyendo transiciones de fase de gel a sólido<sup>78</sup> o formación de complejos nanoestructurados 2D mediante interacciones Pt⋯Pt e interacciones secundarias C-H⋯π.<sup>79</sup> Algunos de estos sistemas exhiben interesantes propiedades vapocrómicas y mecanocrómicas basadas en la modificación reversible de este tipo de interacciones (Figura II.26).<sup>80</sup>



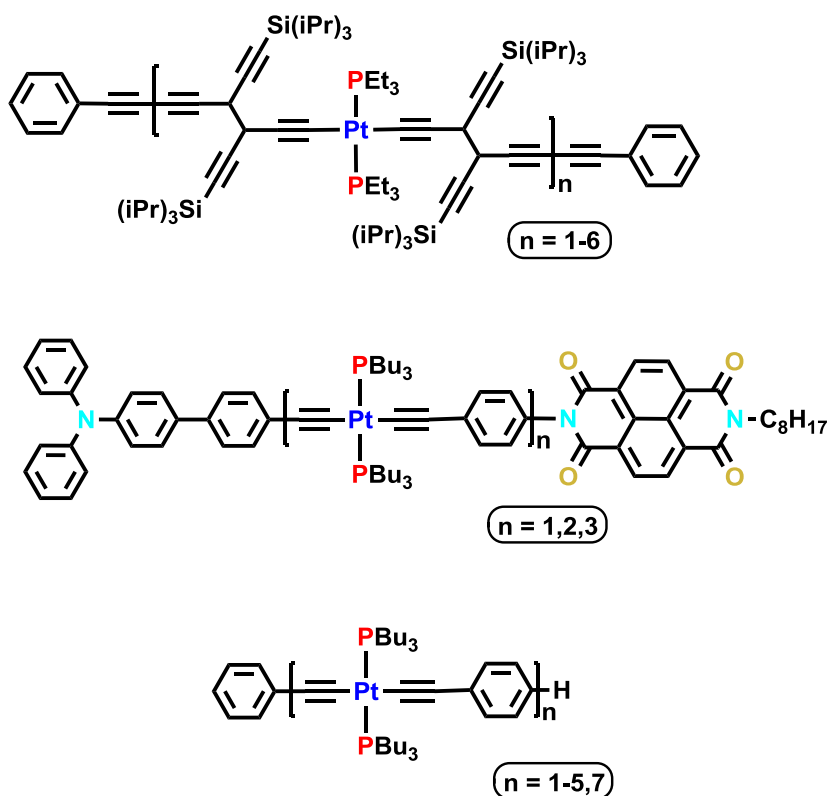
**Figura II.26:** Estructura del compuesto  $[\text{Pt}(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CbpyC}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{CF}_3-4)_2]$  y espectros de emisión en estado sólido a T<sup>a</sup> ambiente.

Uno de los tipos más estudiados son los derivados *trans*-bis(alquínilo)bisfosfina *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PR}'_3)_2]$ . Como ya se ha comentado, el grupo de Luckehart fue uno de los primeros en estudiar las propiedades ópticas de compuestos mononucleares de Pt, en concreto los derivados *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PEt}_3)_2]$  (R = H, Ph), asignando su emisión a una banda de transferencia de carga desde el orbital de  $d_{z^2}$  del platino a los orbitales  $\pi^*$  de los grupos alquínilo.<sup>64</sup> A partir de este hito, y dadas las atractivas propiedades de estos compuestos como su geometría lineal bien definida, su accesibilidad sintética y sus interesantes propiedades fotofísicas, han sido objeto de estudio en varios aspectos desde la química supramolecular a la ciencia de materiales, como lo muestran las excelentes revisiones publicadas.<sup>48a, 50a, 60h, 60k, 81</sup> Estas especies presentan interesantes propiedades ópticas,<sup>48a, 60k, 81b, c</sup> que parecen estar asociadas a procesos de comunicación electrónica entre los ligandos alquínilo a través del platino, con pobre o nula influencia de las fosfinas, convirtiéndolas en especies idóneas para el diseño de dispositivos captadores de fotones (Figura II.27).<sup>48a, 60k, 82</sup>



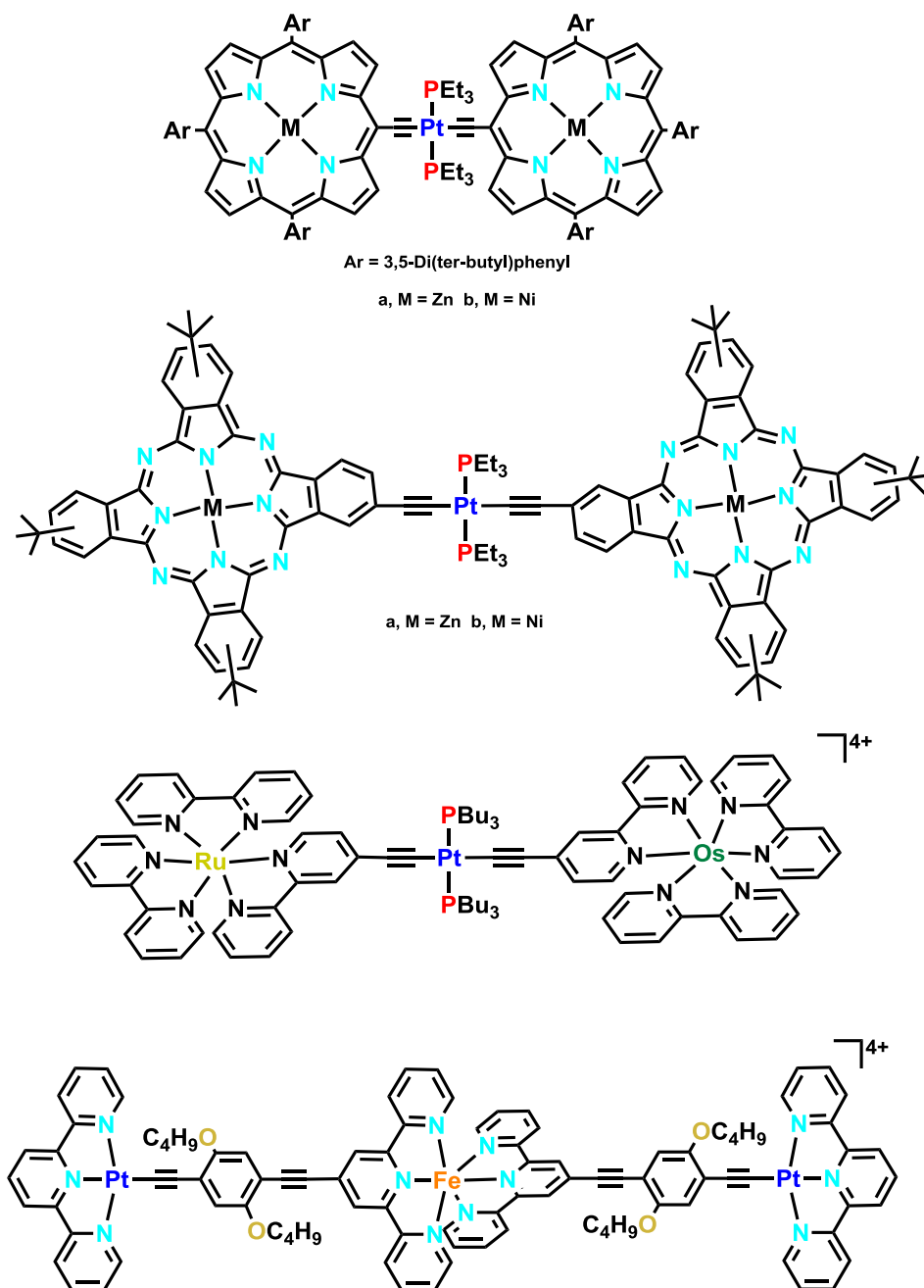
**Figura II.27:** Ejemplo de un compuesto tipo *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PEt}_3)_2]$ .

Esta geometría además permite generar oligómeros con un número variable de centros de platino,<sup>83</sup> en algunos casos formando diadas dador-aceptor (Figura II.28).<sup>84</sup>



**Figura II.28:** Oligómeros de geometría *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{PR}'_3)]$ .

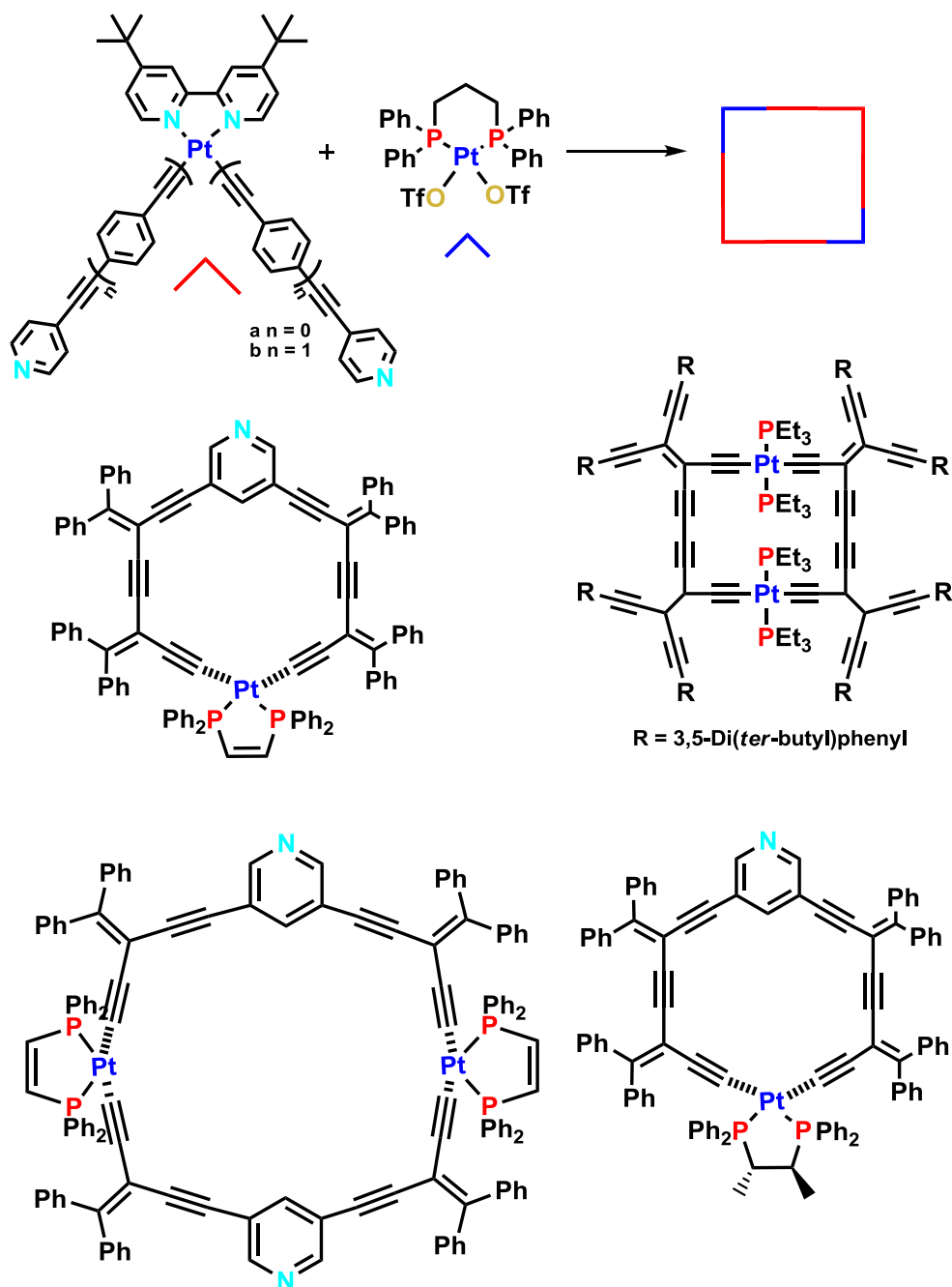
Por otro lado, la incorporación de unidades platino-acetiluro como conectores para formar entidades multicromóforas es de enorme interés por sus potenciales aplicaciones. Se han usado como puentes entre unidades porfirina,<sup>85</sup> phtalocianinas,<sup>86</sup> o compuestos metálicos de piridilo o polipiridilo (Figura II.29).<sup>62b</sup>



**Figura II.29:** Entidades multicromóforos basados en unidades  $trans$ -[Pt(C≡CR)<sub>2</sub>(PR'<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

Algunos de estos alquinderivados de Pt se han utilizado como unidades básicas de construcción de estructuras poligonales cíclicas de diversos tamaños o macrociclos mediante ensamblaje molecular (Figura II.30).<sup>50a</sup>





**Figura II.30:** Estructuras poligonales cíclicos con unidades  $\text{Pt-C}\equiv\text{CR}$ .

Por último, las unidades platino-acetiluro pueden formar complejos arquitectónicos tipo metalodendrímicos, con interesantes propiedades redox, luminiscentes, de óptica no lineal y catalíticas, y que pueden extenderse para llegar a alcanzar nuclearidades altas (Figura II.31).<sup>50a,87</sup>

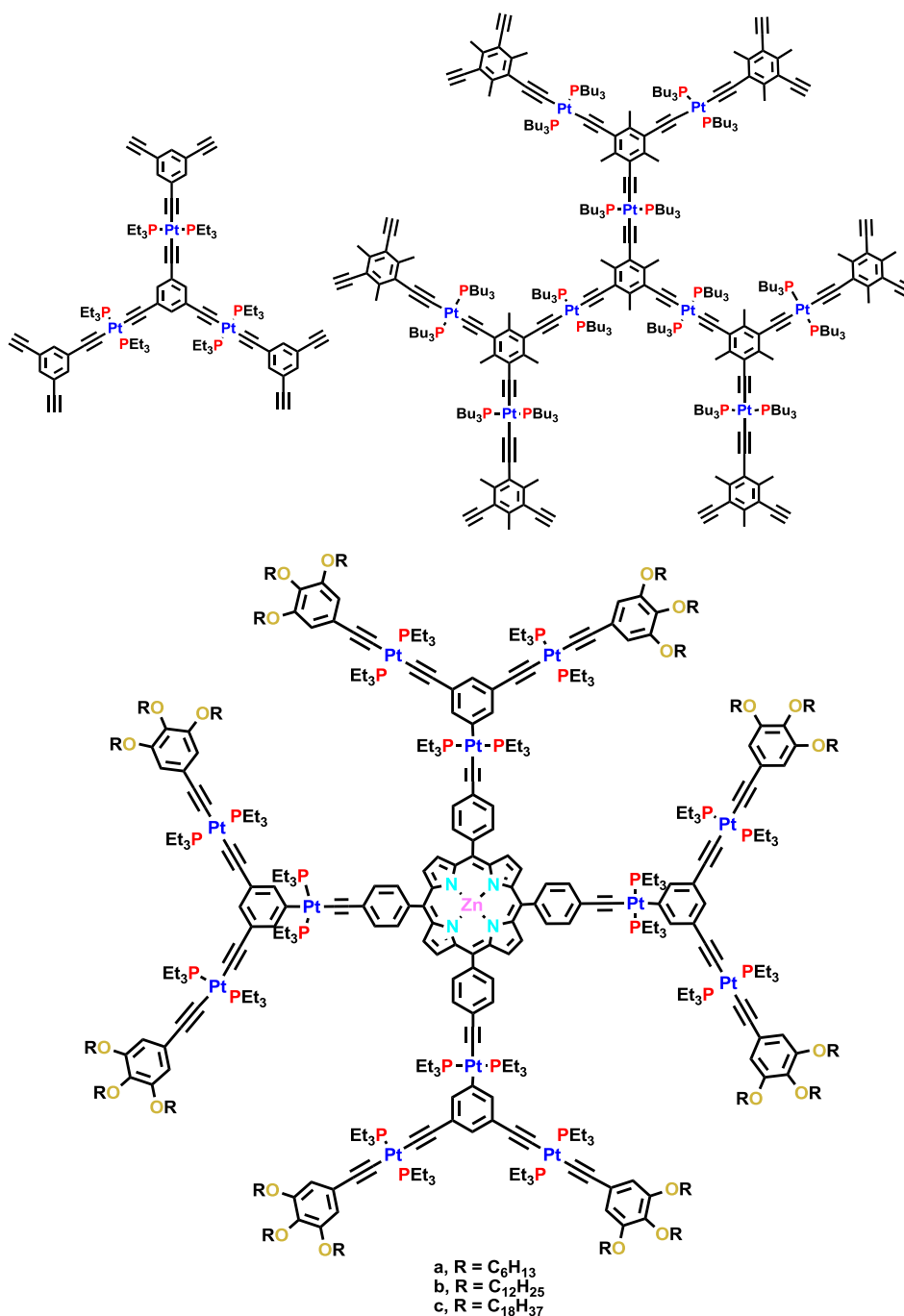


Figura II.31: Ejemplos de metalodendrimeros con unidades platino-acetiluro.

### Derivados de Pt<sup>II</sup> con ligandos alquinilo actuando como puente

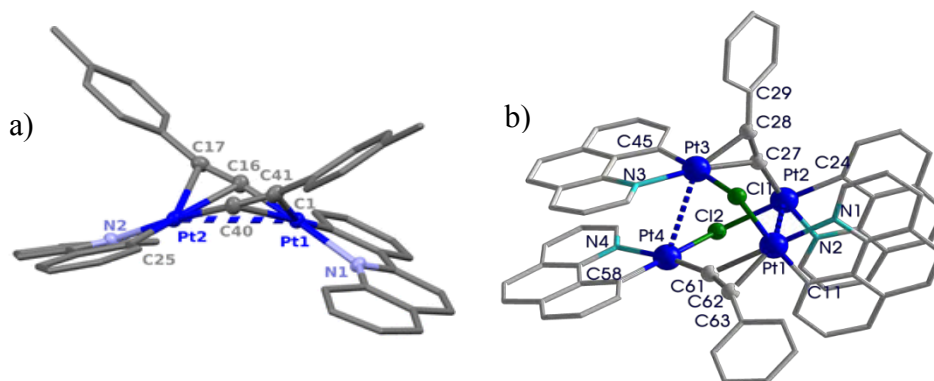
La habilidad de los ligandos acetiluro para coordinarse simultáneamente a varios centros metálicos, tanto a través de enlaces de tipo  $\sigma$ , como de interacciones de tipo  $\pi$ -lateral, los convierte en excelentes ligandos para la síntesis y la estabilización de compuestos polinucleares y de clusters polimetálicos. En este sentido, en los últimos años se han publicado un buen número de artículos de revisión acerca de la química de compuestos que contienen ligandos acetiluro puente,<sup>50f, 50j, k, 50m, 60j, 60q, 88</sup> habiendo

dedicado recientemente nuestro grupo de investigación uno de ellos exclusivamente a compuestos homo- y heteropolinucleares de platino.<sup>50b</sup> Por ello, en esta parte de la introducción no nos planteamos hacer una revisión extensiva acerca de la gran cantidad de compuestos que contienen grupos alquinilo puente y sus propiedades, sino principalmente, exponer algunas de las aportaciones que nuestro grupo ha hecho en esta área y que nos han llevado a desarrollar el trabajo que se presenta en esta Memoria.

En relación a **derivados homopolinucleares** estabilizados por interacciones entre el centro de Pt y los ligandos alquinilo destacamos la preparación de los derivados binucleares de fenilquinoleína neutros [Pt(pq)(μ-C≡CR)]<sub>2</sub> con un sistema de doble puente alquinilo, obtenidos por tratamiento del derivado de puentes cloro [Pt(pq)(μ-Cl)]<sub>2</sub> con alquil-litio en exceso. Sus emisiones están influenciadas por la naturaleza de los sustituyentes R y se correlacionan con las distancias intramoleculares Pt···Pt encontradas por estudios de difracción de Rayos X (Figura II.32a).

Utilizando condiciones de alquilación menos agresivas (HC≡CR/NaOMe o HC≡CR/NEt<sub>3</sub>/CuI) se obtuvieron derivados binucleares [{Pt(dppyH)}<sub>2</sub>(μ-Cl)(μ-C≡C<sup>t</sup>Bu)] o clusters tetranucleares [{Pt(bzq)}<sub>2</sub>(μ-Cl)(μ-C≡CR)]<sub>2</sub> (R = <sup>t</sup>Bu, Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-4), estabilizados por puentes mixtos cloro/alquinilo, dependiendo del ligando ciclometalado empleado (Figura II. 32b).<sup>89</sup> Mientras los derivados binucleares no son luminiscentes, los tetranucleares muestran una emisión intensa en medios rígidos, que se atribuye, con soporte de cálculos teóricos, a un estado excitado de carácter platino/platino/alquinilo a bzq/bzq (Pt···Pt/C≡CR→π\* (bzq/bzq)).

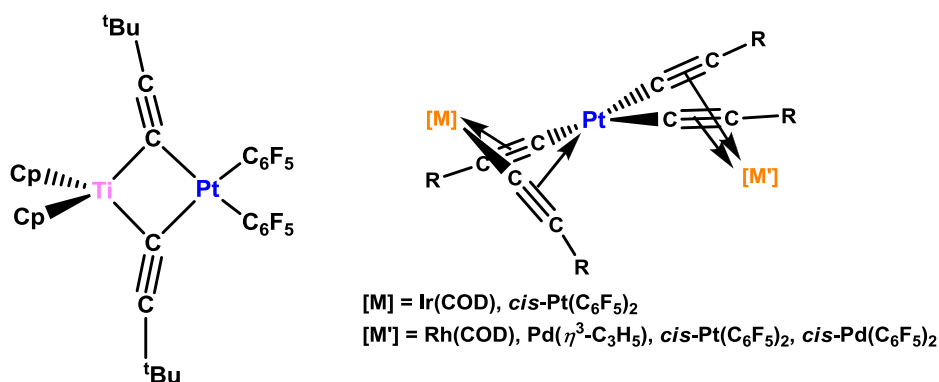
Sin duda, una de las líneas de trabajo de mayor riqueza estructural y de modulación de propiedades se centra en el diseño de **sistemas heteropolinucleares**.



**Figura II.32:** Estructuras moleculares de a) [Pt(pq)(μ-κC<sup>α</sup>:η<sup>2</sup>-C≡CTol)]<sub>2</sub> y b) [{Pt(bzq)}<sub>2</sub>(μ-Cl)(μ-C≡CPh)]<sub>2</sub>.

Uno de los métodos sintéticos que mejores resultados ha dado a la hora de preparar compuestos de este tipo se basa en el tratamiento de sustratos de platino homo- ( $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]^{2-}$ ) o heterolépticos (*cis*- o *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2\text{X}_2]$ ), que contienen ligandos acetiluro terminales, frente a especies metálicas ácidas o potencialmente insaturadas. Esta reactividad nos ha permitido obtener compuestos homo y heteropolimetálicos de platino con ligandos acetiluro puente de una gran variedad de iones metálicos [ $d^6$  ( $\text{Rh}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ir}^{\text{III}}$ );  $d^7$  ( $\text{Co}^{\text{II}}$ );  $d^8$  ( $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ,  $\text{Rh}^{\text{I}}$ ,  $\text{Ir}^{\text{I}}$ );  $d^{10}$  ( $\text{Cu}^{\text{I}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$  y  $\text{Hg}^{\text{II}}$ );  $ns^2(n-1)d^{10}$  ( $\text{Tl}^{\text{I}}$ )],<sup>50b</sup> con una gran riqueza estructural.

Cabe destacar que en un buen número de reacciones de obtención de especies  $d^6$ - $d^8$  y  $d^8$ - $d^8$ , así como en las de Pt-Ti (obtenidas por reacción de  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2]$  con especies insaturadas de  $\text{Pt}^0$  y  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ), se han observado procesos de mono- y dialquinilación muy interesantes, que han permitido establecer la diferente preferencia que estos centros metálicos (Pt y  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , Ir y  $\text{Rh}^{\text{I,III}}$ ) poseen hacia la coordinación  $\sigma$  ( $\kappa\text{C}^\alpha$ ) de los ligandos acetiluro.<sup>52f, 52h, 90</sup> A modo de ilustración en la Figura II.33 se presentan algunas de las disposiciones estructurales obtenidas para estos derivados.



**Figura II.33:** Sistemas heteropolinucleares de platino con ligandos alquinilo puente en los que se han observado procesos de mono y dialquinilación.

En contraste a este comportamiento, en el caso de las reacciones correspondientes a la preparación de especies  $\text{Pt-}d^{10}$  y  $\text{Pt-}ns^2(n-1)d^{10}$  **no** se han observado procesos de alquinilación, sino que los heterometales se estabilizan mediante interacciones M-alkinilo y/o  $\text{M}\cdots\text{Pt}$ . La mayor parte de estos agregados polinucleares y/o clusters polimetálicos obtenidos exhiben propiedades fotoluminiscentes muy interesantes, cuyo estudio es una de las líneas de investigación abierta en nuestro grupo.

De hecho, este es el área en la que se enmarca el trabajo presentado en esta Memoria, por lo que a continuación se describen algunos de estos sistemas, especialmente Pt-d<sup>10</sup>, con mayor detalle.

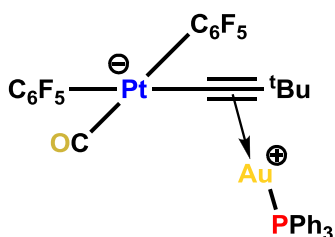
### Compuestos heteropolinucleares Pt<sup>II</sup>⋯(C≡CR)⋯M (M = Cu<sup>I</sup>, Ag<sup>I</sup>, Au<sup>I</sup>)

Se han publicado numerosas revisiones relativas a la química de sistemas heteropolinucleares de platino con metales del grupo 11 (Cu<sup>I</sup>, Ag<sup>I</sup>, Au<sup>I</sup>)<sup>48b, 50b, 50m, 50p, q, 51a, 52k</sup> basados en unidades planocuadradas de Pt<sup>II</sup> con grupos alquínilo.

La síntesis de estos derivados ha seguido fundamentalmente dos rutas: a) reacción de alquínilcomplejos de Pt<sup>II</sup> con diversas fuentes de M<sup>I</sup> (Cu<sup>I</sup>, Ag<sup>I</sup>, Au<sup>I</sup>) o b) tratamiento de derivados de Pt con ligandos débilmente coordinantes (tales como SMe<sub>2</sub>, tht, thf, etc) con acetiluros de estos metales (en algunas ocasiones preparados *in situ* con HC≡CR/amina/CuI). Estudios espectroscópicos y estructurales han mostrado que en los agregados heteropolinucleares finales el ligando alquínilo siempre se enlaza κC<sup>α</sup> al centro de Pt y η<sup>2</sup> (simétrico o asimétrico) o intermedio entre η<sup>2</sup> y κC<sup>α</sup> al heterometal. No obstante, la estabilidad, estructura y propiedades de estos derivados depende de los sustituyentes del ligando alquínilo, de los coligandos y del heterometal.

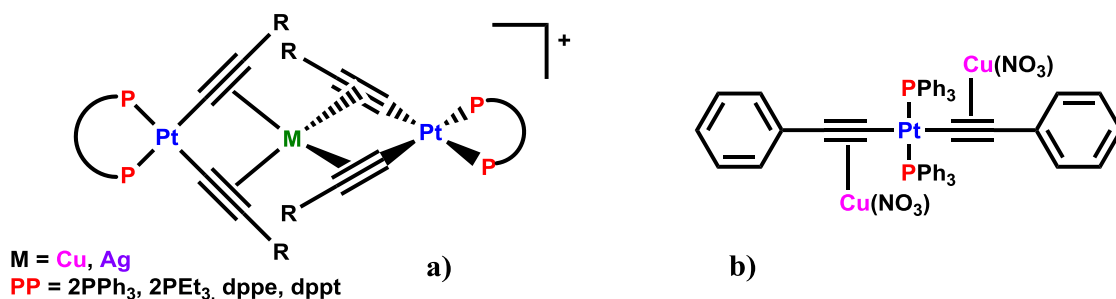
La intención de esta Introducción no es hacer un análisis exhaustivo de los sistemas publicados sino describir algunos ejemplos recientes, algunos de ellos descritos por nuestro grupo, que ilustren no solo la flexibilidad de los ligandos alquínilo sino también el papel de las interacciones metalofílicas (Pt⋯Pt, Pt⋯M y M⋯M) en las estructuras y propiedades finales de los agregados. En consecuencia, la presencia de los ligandos alquínilo permite que las propiedades emisivas se modulen a través de enlaces η<sup>2</sup>-(C≡C)⋯M, mediante modificaciones en los sustituyentes de los ligandos alquínilo y a través de interacciones Pt⋯M y/o M⋯M.

Con un único ligando alquínilo en la unidad de platino se conocen pocos complejos. Podemos destacar el derivado zwitteriónico bimetálico Pt-Au publicado por nuestro grupo, obtenido por reacción de Au(C≡C<sup>t</sup>Bu), PPh<sub>3</sub> y el solvato [*cis*-Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CO)(thf)], que tiene lugar con migración del alquínilo desde el oro al centro de platino (Figura II.34).<sup>91</sup>



**Figura II.34:** Estructura de *cis*-[(CO)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Pt(μ-C≡C<sup>t</sup>Bu)Au(PPh<sub>3</sub>)].

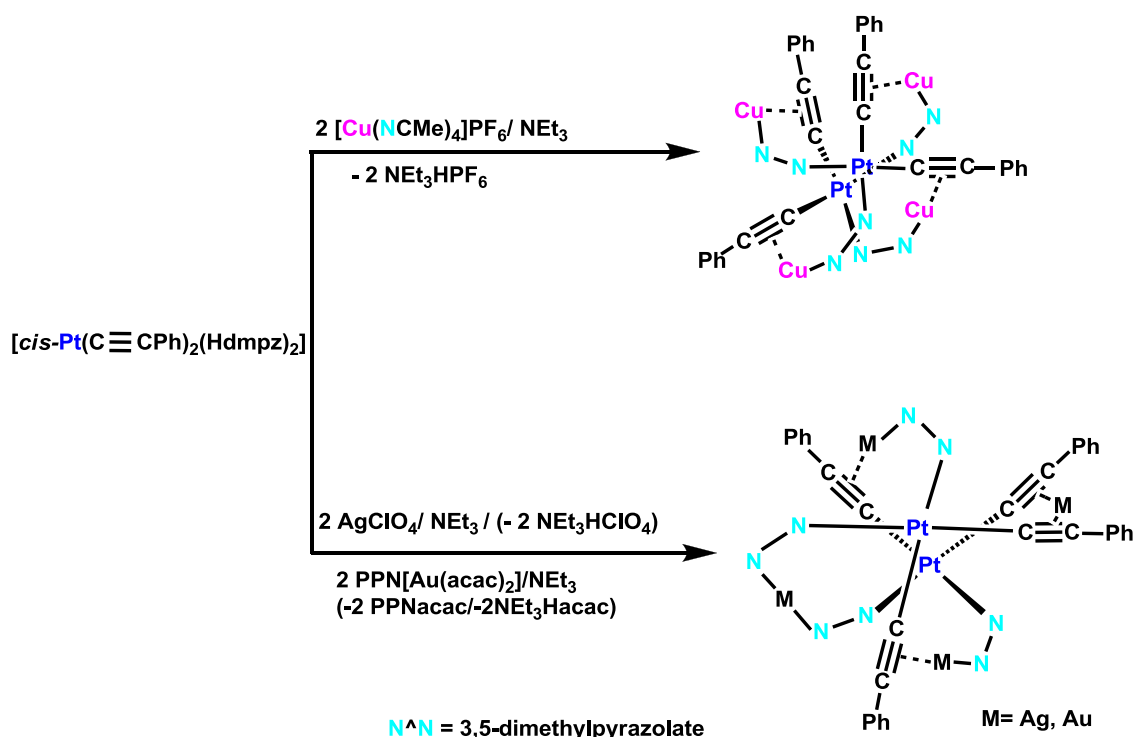
Los derivados del tipo *cis*-bis(alkinil)bis(fosfina)platino(II) se han empleado como unidades básicas para la formación de especies trinucleares Pt<sub>2</sub>M [{{Pt}(μ-C≡CR)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>M]<sup>+</sup>, en las que el centro metálico se encuentra coordinado a cuatro ligandos alquinilo (Figura II.35a).<sup>92</sup> Por otro lado, el empleo de precursores de platino análogos con geometría *trans*- y Cu(NO<sub>3</sub>) conduce al compuesto trinuclear PtCu<sub>2</sub> (Figura II.35b).<sup>93</sup>



**Figura II.35:** Especies trinucleares Pt<sub>2</sub>M con ligandos alquinilo.

La doble desprotonación del derivado neutro *cis*-[Pt(C≡CPh)<sub>2</sub>(Hdmpz)<sub>2</sub>] (Hdmpz = 3,5-dimetilpirazol) en presencia de [Cu(NCMe)<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub>, AgClO<sub>4</sub> o PPN[Au(acac)<sub>2</sub>] (ver Esquema II.1) produce clusters discretos [Pt<sub>2</sub>M<sub>4</sub>(μ-C≡CPh)<sub>4</sub>(μ-dmpz)<sub>4</sub>] (M = Cu, Ag, Au).<sup>94</sup> En el derivado Pt<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub> todos los centros de Cu tienen la misma simetría local con una coordinación lineal a un átomo de N y η<sup>2</sup> a un ligando alquinilo. Sin embargo, los derivados Pt<sub>2</sub>M<sub>4</sub> (M = Ag, Au) muestran diferentes entornos para M. Dos de los átomos se coordinan como los átomos de Cu, mientras los otros dos se enlazan a dos átomos de N y η<sup>2</sup> a dos unidades alquinilo, respectivamente. Estos clusters muestran una intensa emisión, que sigue el orden de energía Ag > Au > Cu, asociada a las entidades η<sup>2</sup>-platino-alkinilo, adscrita a un estado excitado <sup>3</sup>MLM'CT [Pt(d)/π(C≡CPh)→Pt(p<sub>z</sub>)/M'(5p)/π\*(C≡CPh)], modificado por interacciones

Pt···M'(d<sup>10</sup>). En medio rígido, se observa una emisión adicional de alta energía, claramente estructurada en el derivado de Au, que se atribuye a transiciones <sup>3</sup>LM'CT [π(dmpz)→M'(d<sup>10</sup>)].

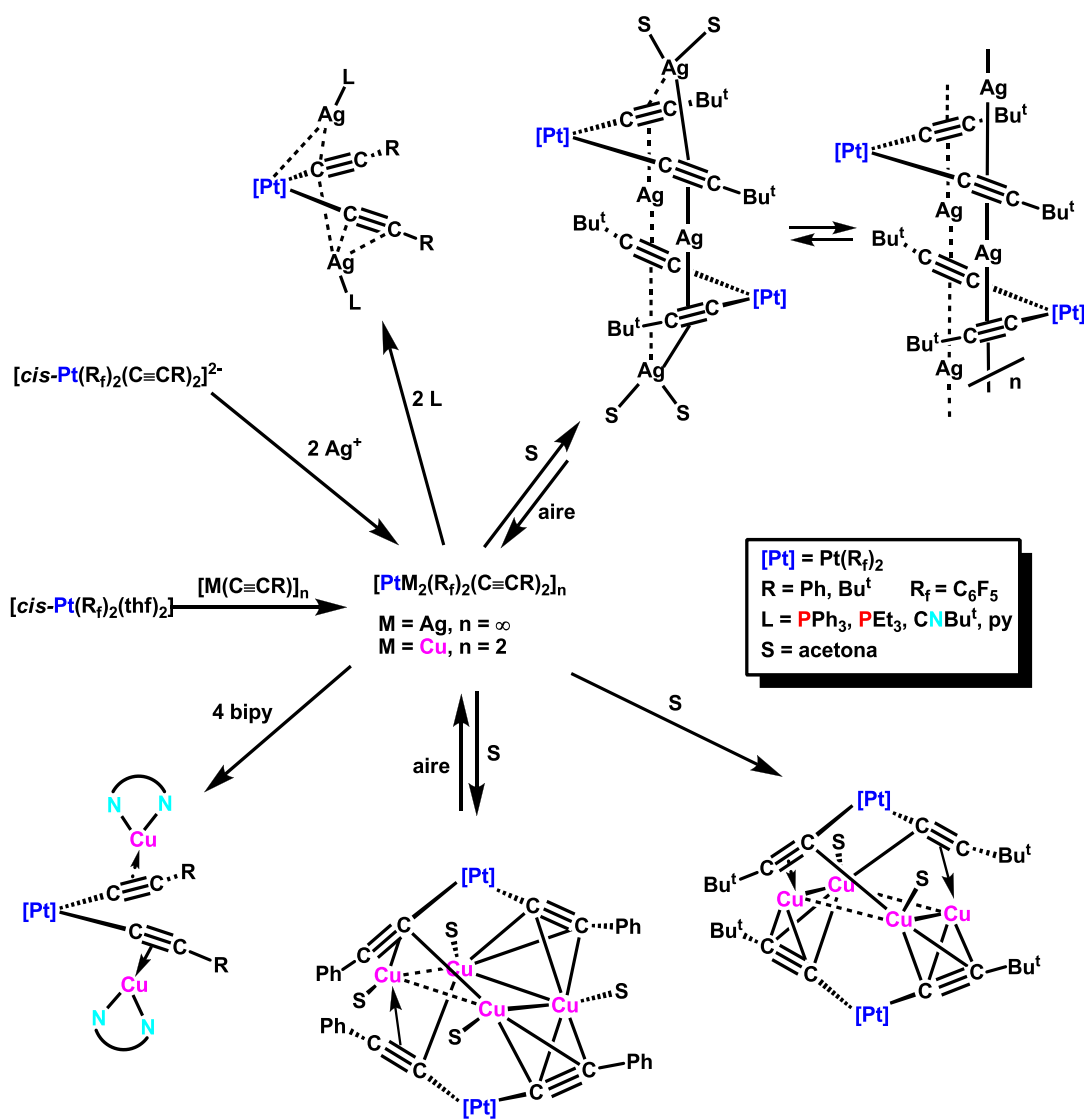


Esquema II.1

Uno de los focos de interés de nuestro grupo de investigación se ha centrado en el estudio de las posibilidades que ofrecen los sustratos aniónicos heterolépticos de tipo *cis*- y *trans*-  $\text{Q}_2[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2]$  (R = Ph, <sup>t</sup>Bu, SiMe<sub>3</sub>; Q = NBu<sub>4</sub>, PPh<sub>3</sub>Me) y homolépticos de platino  $\text{Q}_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]$  como precursores en la preparación de compuestos heteropolinucleares con iones Cu<sup>I</sup><sup>95</sup> y Ag<sup>I,53a, 74a, 94-95, 96</sup> así como en el estudio de las propiedades luminiscentes de los nuevos compuestos sintetizados.

Los fragmentos dianiónicos *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2]^{2-}$  (R = Ph, <sup>t</sup>Bu) son excelentes unidades de construcción para obtener especies de mayor nuclearidad, en las que la unidad dialquinilplatino actúa como un ligando tetradentado puente  $\mu_3$  o  $\mu_4$ . Como se muestra en el Esquema II.2, el tratamiento de este precursor con 2 equivalentes de AgClO<sub>4</sub> produce especies insolubles de color amarillo intenso de estequiometría  $[\text{PtAg}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2]_n$ .<sup>97</sup> Estas especies y las de Cu relacionadas se obtienen alternativamente a partir del solvato *cis*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{thf})_2]$  con la correspondiente especie

polimérica  $[M(C\equiv CR)]_n$  ( $M = Ag, Cu$ ).<sup>98</sup> El derivado de Pt/Ag/ $C\equiv C^tBu$  se disuelve reversiblemente en acetona dando lugar al derivado hexanuclear  $[Pt_2Ag_4(C_6F_5)_2(C\equiv CR)_2(acetona)_4]$ , con dos centros de Ag puentes  $\eta^2-(C\equiv CR)\cdots Ag$  y dos terminales enlazados débilmente a acetona. Con ligandos neutros L ( $L = PPh_3, PEt_3, CN^tBu, py$ ) se obtienen los compuestos hexanucleares relacionados  $[Pt_2Ag_4(C_6F_5)_4(C\equiv CR)_4L_2]$ .<sup>53e</sup> En contraste, la total depolimerización produce los derivados trinucleares  $[PtAg_2(C_6F_5)_2(C\equiv CR)_2L_2]$ .<sup>53a, 53e</sup> La estructura del derivado Pt/Ag/Ph/ $PPh_3$  muestra una unidad  $AgPPh_3$  asimétricamente enlazada a ambos grupos alquínilo, mientras la segunda se enlaza esencialmente a uno de los enlaces Pt- $C_\alpha$ .

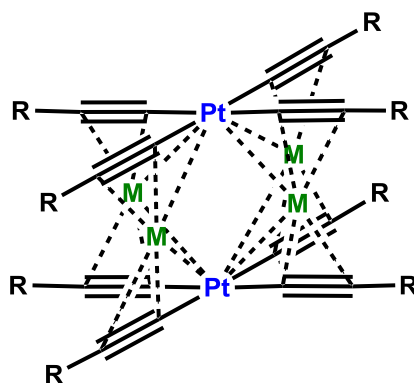


Esquema II.2



Los derivados de Cu también se enlazan a acetona pero producen estructuras diferentes, produciendo estructuras con unidades tetranucleares  $\text{Cu}_4$  planas con interacciones  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  cortas y largas, soportadas por dos fragmentos “ $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ ”.<sup>98</sup> El tratamiento con bipy produce derivados trinucleares en los que la unidad “ $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ ” actúa como un ligando bidentado puente a dos iones tricoordinados  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . La presencia de contactos muy débiles  $\text{M}\cdots\text{M}$  parece ser la responsable de las propiedades emisivas de estos clusters. La comparación de la fotoluminiscencia de los derivados de Ag, Cu y los derivados precursores sugiere la presencia de estados emisores de naturaleza de transferencia de carga desde el cluster a los ligandos  $(\text{C}\equiv\text{CR})^3$  (CLCT).

Nuestras primeras aportaciones utilizando sustratos homolépticos  $\text{Q}_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]$  datan de 1990, cuando se publicó la síntesis de los clusters hexanucleares de estequiometría  $[\text{Pt}_2\text{M}_4(\text{C}\equiv\text{CR})_8]$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}; \text{R} = \text{Ph}, \text{}^t\text{Bu}$ ) (Figura II.36) ( $\text{M} = \text{Au}, \text{R} = \text{}^t\text{Bu}$ ).<sup>95a</sup> Una estrategia similar ha sido empleada también por los equipos de investigación de los profesores Yam y Chen para formar agregados heteropolinucleares luminiscentes Pt-Cu y Pt-Ag.<sup>99</sup>

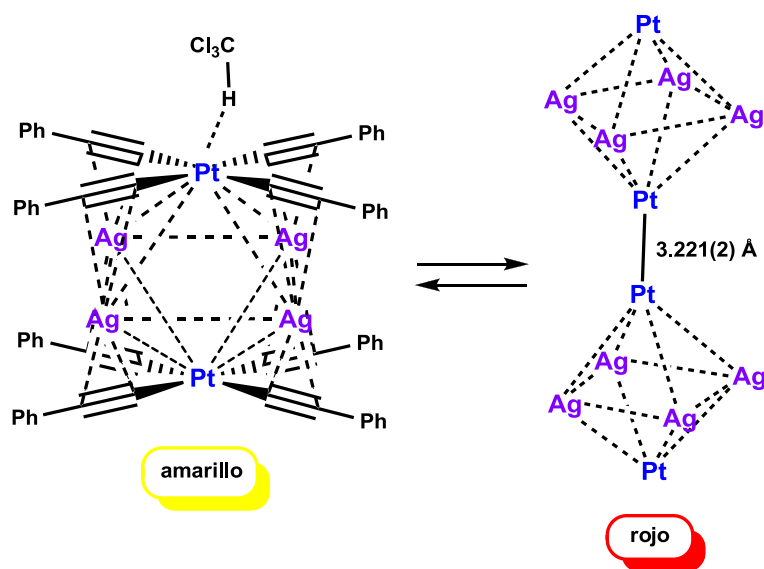


**Figura II.36:** Empleo de los precursores homolépticos  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]^{2-}$  en la construcción de sistemas heterolépticos luminiscentes  $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-Ag}^{\text{I}}$  y  $\text{Pt}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{I}}$ .

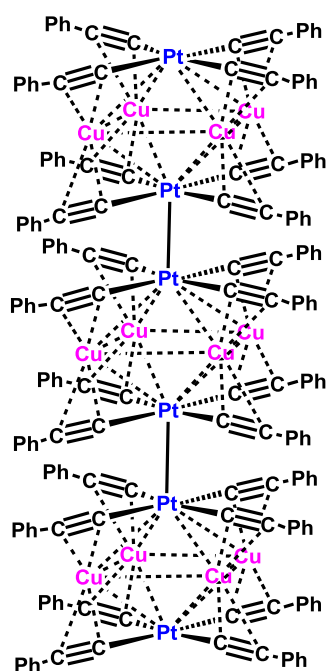
Más recientemente, tanto en nuestro grupo como en el de la profesora Yam, se han sintetizado agregados análogos con distintos sustituyentes en el ligando alquínido, encontrándose un interesante y rico polimorfismo, que condiciona de forma determinante las propiedades emisivas de estos compuestos.<sup>95c, 99a, 99c, 100</sup> Así, por ejemplo, los fenilacetiluro derivados muestran un rico polimorfismo y unas interesantes

propiedades ópticas.<sup>95c, 99a, 100</sup> Del derivado de Ag se han podido aislar dos polimorfos, el monómero  $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\text{C}\equiv\text{CPh})_4]$  de color amarillo con contactos cortos  $\text{Pt}\cdots\text{HCCl}_3$  y el dímero  $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\text{C}\equiv\text{CPh})_8]_2$  de color rojo, con una interacción  $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$  de  $3.221\text{Å}$  (Figura II.37).<sup>100</sup> Por su parte, el derivado de Cu(I) cristaliza, dependiendo de la concentración de la disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , en dos tipos de polimorfos, dímeros y trímeros  $[\text{Pt}_2\text{Cu}_4(\text{C}\equiv\text{CPh})_8]_x$  ( $x = 2, 3$ ), de colores rojo y verde respectivamente, generados por la unión de dos o tres clusters a través de enlaces  $\text{Pt-Pt}$  no soportados  $[\text{Pt}\cdots\text{Pt} : \text{dímero } 3.116(2)\text{Å}, ^{99a} \text{trímero } 2.995(1)\text{Å}^{95c}]$  (Figura II.38). En estado sólido, la fuerte interacción axial  $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$  en los dímeros y trímeros produce una gran perturbación en la estructura electrónica reduciendo considerablemente la energía de las emisiones. Así, mientras la forma trímica  $[\text{Pt}_2\text{Cu}_4(\text{C}\equiv\text{CPh})_8]_3$  exhibe una débil emisión en el IR cercano ( $\lambda_{\text{em}} 806\text{ nm}$ ), la emisión aumenta en energía y notablemente en intensidad en la forma roja dímica  $[\text{Pt}_2\text{Cu}_4(\text{C}\equiv\text{CPh})_8]_2$  ( $\lambda_{\text{em}} 715\text{ nm}$ ). En estos derivados las emisiones se atribuyen, al igual que en otros sistemas apilados de Pt, a una transición  $^3\text{MMLCT}$  de transferencia de carga platino-platino-ligando.

Curiosamente, a pesar de la similitud entre los ligandos  $\text{C}\equiv\text{CPh}$  y  $\text{C}\equiv\text{CTol}$ , los derivados  $[\text{Pt}_2\text{M}_4(\text{C}\equiv\text{CTol})_8]^{101}$  cristalizan como clusters discretos de color naranja ( $\text{M} = \text{Ag}$ ) y rojo ( $\text{M} = \text{Cu}$ ).



**Figura II.37:** El compuesto  $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\text{C}\equiv\text{CPh})_8]$  presenta dos pseudopolimorfos de cristalización.

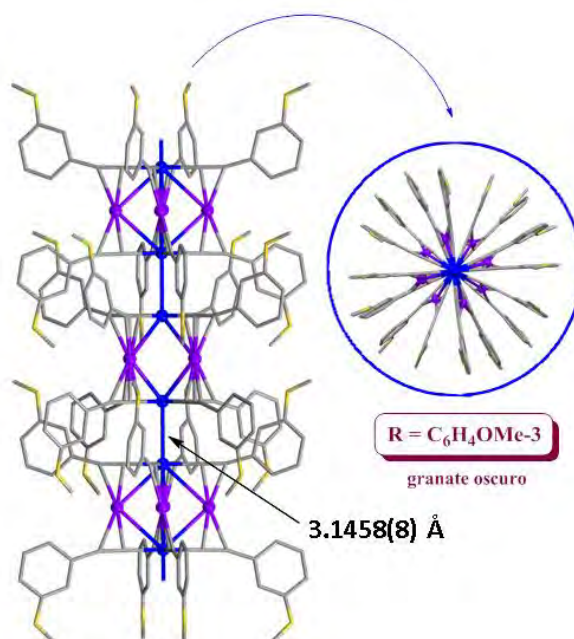


**Figura II.38:** Forma trímica del derivado [Pt<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>(C≡CPh)<sub>8</sub>].

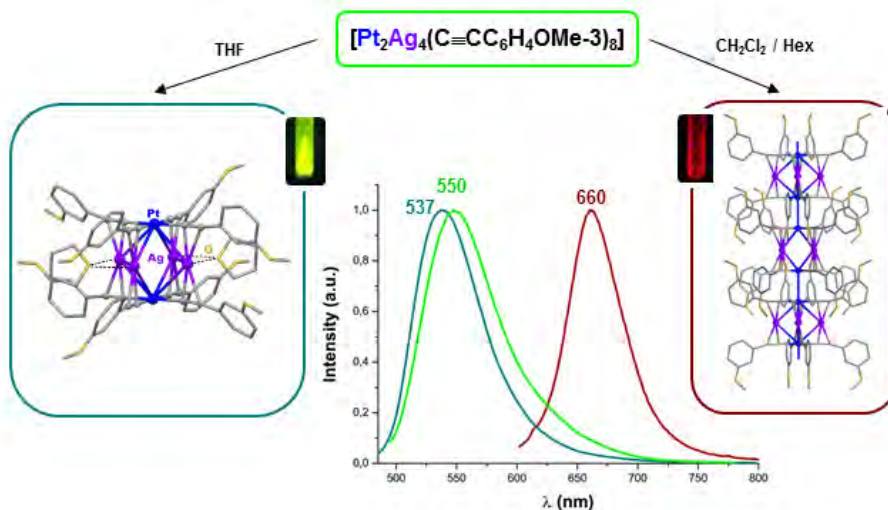
Debido al polimorfismo inherente a estos sistemas, se estudió la reactividad de otros precursores aniónicos [Pt(C≡CR)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3, 1-Np, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-4) frente a Cu<sup>I</sup> y Ag<sup>I</sup>.<sup>100, 102</sup>

A partir de disoluciones concentradas del compuesto [Pt<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>(C≡CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3)<sub>8</sub>] en disolventes no dadores se obtuvieron cristales granates, cuyo estudio por difracción de Rayos X confirmó la presencia de una cadena lineal formada por la unión de las unidades hexanucleares a través de enlaces Pt...Pt (3.1458(8) Å) y estabilizada por contactos adicionales C-H...O(OMe) entre clusters alternados (Figura II.39). El disolvente juega un papel muy importante en las estructuras finales (Figura II.40). Así, en acetona se obtiene una forma monómera de color amarillo que no contiene disolvente, mientras que en THF se forma un aducto discreto 1:2 en el que dos moléculas de THF actúan de puente entre cada dos centros de Ag. El monómero amarillo muestra una intensa luminiscencia amarilla-verdosa en estado sólido ( $\lambda_{em}$  550 nm), que se desplaza hacia el azul y disminuye en intensidad en el solvato de THF [Pt<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>(C≡CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3)<sub>8</sub>]·2THF (537 nm sólido). Sin embargo, las cadenas infinitas de clusters exhiben en estado sólido una luminiscencia en el IR cercano (660 nm, Ag), asociada con el enlace axial Pt...Pt y asignada a fosforescencia de transferencia de

carga  $^3\text{MMLCT}$ , o a una mezcla de estados excitados centrados en el enlace Metal-Metal ( $\text{Pt-Pt}$ )  $^3(\text{d}\sigma^* \text{p}_z\sigma)$  y  $^3\text{MMLCT}$ .<sup>100</sup>



**Figura II.39:** Estructura cristalina del compuesto  $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_8]^{100}$ .

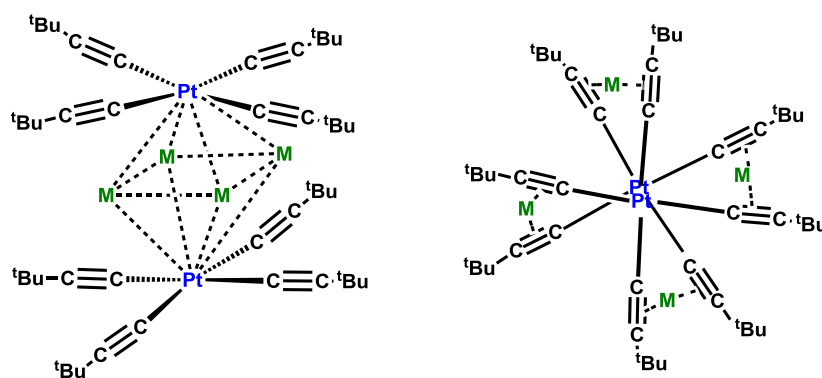


**Figura II.40:** Influencia del pseudo-polimorfismo en las propiedades ópticas del compuesto  $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_8]$ .

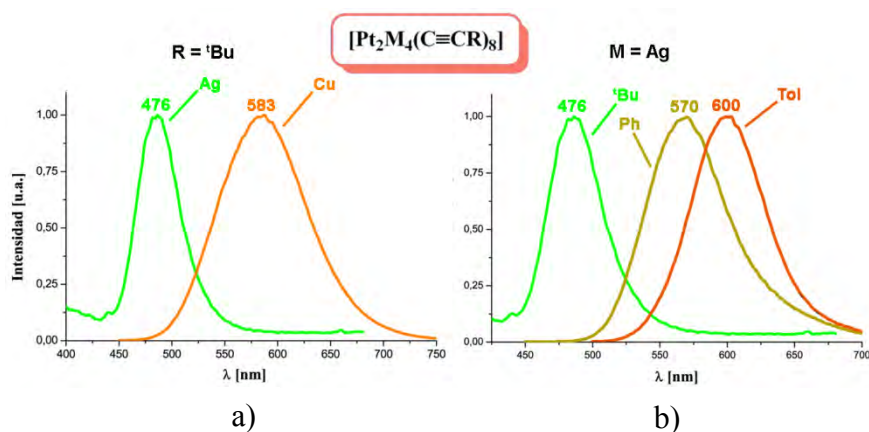
También pudo determinarse la estructura cristalina de los derivados  $[\text{Pt}_2\text{M}_4(\text{C}\equiv\text{C-1-Np})_8]$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ) pero, en este caso, la presencia de sustituyentes con

una mayor deslocalización electrónica favorece la polimerización a través de interacciones  $\pi \cdots \pi$  entre los anillos de Naftilo.<sup>102</sup>

El análisis detallado de las propiedades ópticas que presentan estos clusters pone de manifiesto que éstas dependen tanto del heterometal como del sustituyente de los ligandos alquinilo. Así, los clusters [Pt<sub>2</sub>M<sub>4</sub>(C≡C<sup>t</sup>Bu)<sub>8</sub>], que contienen los sustituyentes voluminosos <sup>t</sup>Bu en los ligandos alquinilo, cristalizan como clusters discretos en los que dos unidades platinato “Pt(C≡C<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>” giradas [C<sub>α</sub>-Pt-Pt-C<sub>α</sub> 37.13° (M = Ag), 36.7° (M = Cu)] se conectan por iones M<sup>I</sup> dicoordinados (Figura II.41). Estos derivados presentan una intensa luminiscencia en el estado sólido, en la que se observa un notable desplazamiento hacia el azul en la emisión del derivado de Ag ( $\lambda_{em}$  476 nm) en relación a la del derivado de Cu ( $\lambda_{em}$  583 nm) (Figura II.42a). Este hecho pone de manifiesto el notable papel que juegan los orbitales del heterometal en las propiedades emisivas. No obstante, cálculos teóricos llevados a cabo sobre el compuesto [Pt<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>(C≡C<sup>t</sup>Bu)<sub>8</sub>] han puesto de manifiesto la notable participación de los ligandos C≡CR en la transición MLM’CT [Pt(d $\pi$ )/ $\pi$ (C≡CR) → Pt(p<sub>z</sub>)/Ag(sp)/ $\pi^*$ (C≡CR)]. Por otro lado, si se comparan los espectros de emisión de los distintos clusters discretos de plata con los distintos ligandos alquinilo [Pt<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>(C≡CR)<sub>8</sub>] (R = <sup>t</sup>Bu, Ph, Tol) (Figura II.42b), se comprueba que los arilderivados emiten a energías menores en relación al derivado con R = <sup>t</sup>Bu, lo que está de acuerdo con la menor energía de los orbitales  $\pi^*$ (C≡CR) en los arilderivados. El desplazamiento al rojo en el derivado con R = Tol en relación a Ph en [Pt<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>(C≡CR)<sub>8</sub>] está de acuerdo con cálculos teóricos recientes, que revelan que el salto energético HOMO-LUMO en grupos de tipo ariletinilo (C≡CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X-4) decrece ligeramente conforme aumentan las propiedades dadoras de X.<sup>74c, 103</sup>



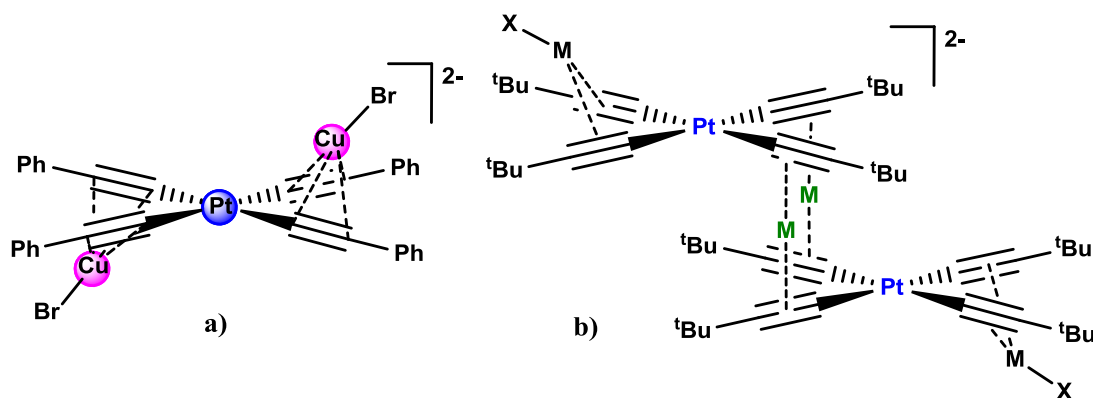
**Figura II.41:** Vista esquemática de [Pt<sub>2</sub>M<sub>4</sub>(C≡C<sup>t</sup>Bu)<sub>8</sub>] (M = Ag, Cu).



**Figura II.42:** Influencia del heterometal (a) y del sustituyente del ligando alquinilo (b) en la luminiscencia de los compuestos  $[\text{Pt}_2\text{M}_4(\text{C}\equiv\text{CR})_8]$ .

Además de las intrigantes propiedades ópticas, estos clusters exhiben un interesante potencial químico,<sup>50p</sup> en el que tanto la reactividad como la estabilidad de los sistemas finales resultantes dependen del sustituyente R de los alquinos y de los ligandos empleados.

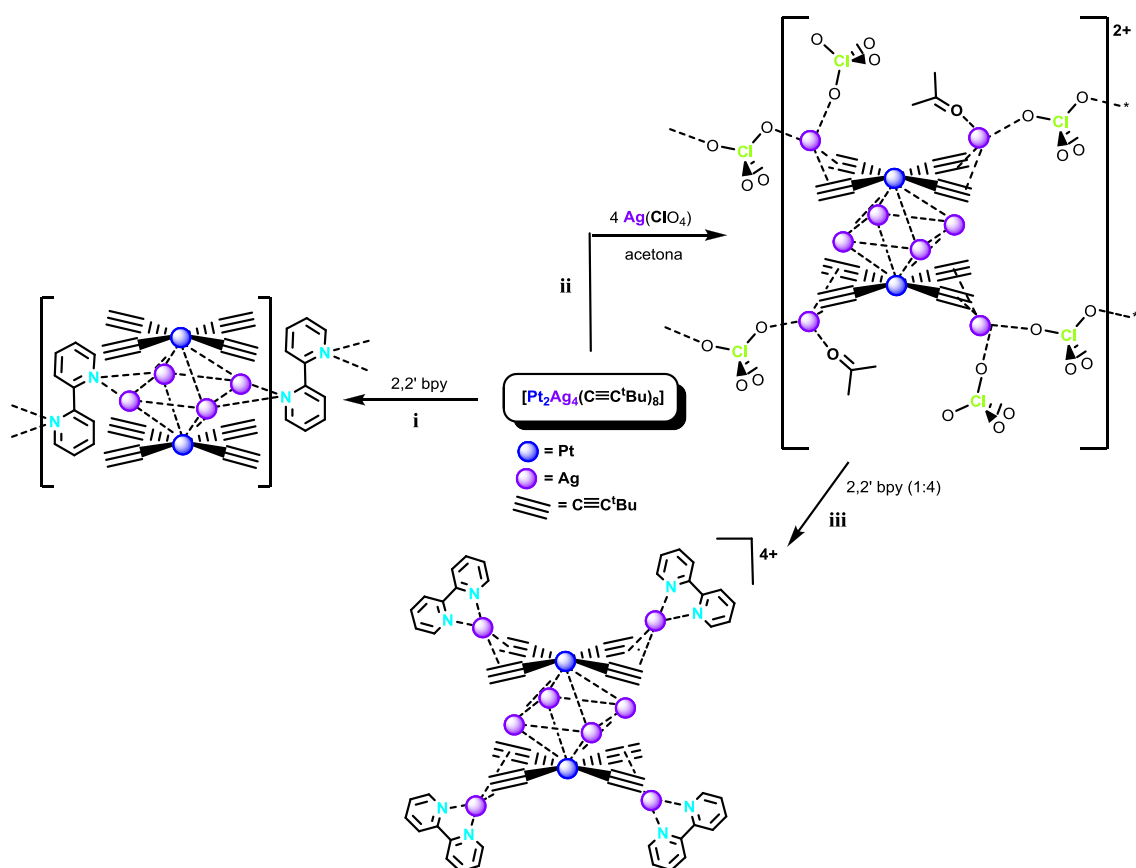
Así, hace algunos años, nuestro grupo de investigación observó que la reacción de los derivados  $[\text{Pt}_2\text{M}_4(\text{C}\equiv\text{CPh})_8]$  con 4 equiv. de los ligandos aniónicos  $\text{Cl}^-$  o  $\text{Br}^-$  destruye los clusters, generando compuestos trinucleares  $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_4\}(\text{MX})_2]$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ), en los que el fragmento “ $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_4$ ” quelata dos unidades MX, como ha sido confirmado por difracción de Rayos X en el derivado  $(\text{NBu}_4)_2[\{\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_4\}(\text{CuBr})_2]$  (Figura II.43a).<sup>95b</sup> Sin embargo, las reacciones análogas con  $[\text{Pt}_2\text{M}_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_8]$ , que presentan el grupo más dador  $\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ , generan derivados hexanucleares (Figura II.43b). Únicamente en presencia de exceso de ligando (8 equiv. de  $\text{NBu}_4\text{Br}$ ) se accede a los compuestos trinucleares análogos  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4(\text{MBr})_2]$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ). En disolución, estas especies trinucleares no son estables y coexisten en equilibrio no solo con los cúmulos hexanucleares dianiónicos intermedios, sino también con los clusters neutros precursores, poniendo de manifiesto la estabilidad de estos últimos.



**Figura II.43:** Derivados  $[\{\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_4\}(\text{CuBr})_2]^{2-}$  y  $[\text{Pt}_2\text{M}_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_8\text{X}_2]^{2-}$ .

El compuesto  $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_8]$  se empleó con éxito como unidad de construcción de sistemas más complejos.<sup>96b</sup> Así, el tratamiento de este cluster con exceso de 2,2'-bipiridina origina la cristalización de un polímero monodimensional  $[\{\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_8\}(\mu\text{-bpy})]_\infty$  formado por la interacción débil del ligando bidentado, que actúa de puente, con los átomos de plata ecuatoriales de dos clusters  $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_8]$  adyacentes (Esquema II.3i).

Además, el cluster hexanuclear  $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_8]$  es capaz de reaccionar con exceso de  $\text{Ag}(\text{ClO}_4)$  (relación molar 1:4) generando una cadena  $\{[\{\text{Pt}_2\text{Ag}_8(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_8\}(\text{OCIO}_3)_2(\text{acetona})_2](\text{O}_2\text{ClO}_2)_2\}_\infty$  basada en columnas decanucleares  $[\text{Pt}_2\text{Ag}_8(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_8(\text{OCIO}_3)_2(\text{acetona})_2]^{2+}$  conectadas a través de grupos perclorato puente (Esquema II.3ii), como se ha confirmado por difracción de Rayos X.<sup>96a</sup> En esta cadena, la interacción de las platas externas con las moléculas de acetona y con los grupos perclorato puente es débil y puede ser desplazada por bipyridina, dando lugar a dos nuevos agregados en función de la estequiometría empleada  $[\{\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_8\}\{\text{Ag}(\text{bpy})\}_4](\text{ClO}_4)_4$  (Esquema II.3iii) y  $[\text{Pt}_2\text{Ag}_8(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_8(\text{bpy})_6](\text{ClO}_4)_4$ .<sup>96b</sup>



**Esquema II.3:** Reactividad del compuesto  $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_8]$ .

El estudio de las propiedades fotoluminiscentes de estos derivados reveló que los sistemas basados en cúmulos decanucleares  $\text{Pt}_2\text{Ag}_8$  exhiben la misma luminiscencia verde ( $\lambda_{\text{max}}$  476 nm,  $\tau = 0.35 \mu\text{s}$ ) que el cluster  $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_8]$ , poniendo de manifiesto que las propiedades emisivas se centran en el cromóforo hexanuclear octaédrico. De hecho, las modificaciones estructurales en este cúmulo hexanuclear sí que influyen en las propiedades. Así, en el cluster de cocrystalización 1:1  $[\{\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_8\}(\mu\text{-bpy})]_{\infty}$ , en el que los átomos de N contactan con los centros de Ag, se observa un desplazamiento batocrómico de la emisión ( $\lambda_{\text{max}} = 513 \text{ nm}$ ) respecto de los anteriores, así como un notable incremento (más del triple) en la eficiencia de la emisión.<sup>96b</sup>



## Objetivos

Considerando el potencial que presentan las propiedades fotofísicas de este tipo de sistemas heteropolinucleares, nos planteamos la preparación de algunos nuevos agregados heteropolinucleares Pt<sup>II</sup>(C≡CR)···M (M= Cu<sup>I</sup>, Ag<sup>I</sup>) a partir de clusters hexanucleares [Pt<sub>2</sub>M<sub>4</sub>(C≡CR)<sub>8</sub>].

Para evaluar la importancia de la nuclearidad en las propiedades emisivas, en la primera parte del Capítulo 2 se estudia la reactividad de los clusters [Pt<sub>2</sub>M<sub>4</sub>(C≡C-1-Np)<sub>8</sub>] frente al compuesto homoléptico (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Pt(C≡C-1-Np)<sub>4</sub>] con el fin de obtener los cúmulos heteropolimetálicos pentanucleares (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Pt<sub>2</sub>M<sub>3</sub>(C≡C-1-Np)<sub>8</sub>], evaluando comparativamente sus propiedades luminiscentes en relación a los derivados hexanucleares.

Con el fin de profundizar en la influencia de los ligandos auxiliares en las estructuras y propiedades ópticas de estos derivados heteropolinucleares, se decidió abordar la reactividad de los clusters [Pt<sub>2</sub>M<sub>4</sub>(C≡CR)<sub>8</sub>] (M = Ag, Cu; R = Tol, 1-Np) frente a diferentes ligandos auxiliares tipo difosfina, y frente a ligandos isocianuro C≡NR.

Así, la segunda parte del Capítulo 2 se centra en el estudio de la reactividad de los derivados discretos [Pt<sub>2</sub>M<sub>4</sub>(C≡CR)<sub>8</sub>] (R = Tol, 1-Np; M = Ag, Cu) con ligandos difosfina de tipo POP: bis[2-(difenilfosfino)fenil]éter (DPEphos) y 9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfino)xantano (Xantphos).

Por otra parte, teniendo en cuenta el potencial de numerosos isonitril-derivados como materiales luminiscentes,<sup>104</sup> se ha considerado de interés estudiar la reactividad de los agregados [Pt<sub>2</sub>M<sub>4</sub>(C≡C-1-Np)<sub>8</sub>] frente a C≡NR (R = <sup>t</sup>Bu, Xyl). Así, en la tercera parte del Capítulo 2 se describe la preparación y caracterización de los compuestos [Pt(C≡C-1-Np)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>{Ag(C≡NR)}<sub>4</sub> y [Pt(C≡C-1-Np)<sub>4</sub>]{Cu(C≡NR)}<sub>2</sub> (R = <sup>t</sup>Bu, Xyl), y el estudio de sus propiedades luminiscentes en relación a las de sus precursores hexanucleares, con especial atención a la influencia que tienen los coligandos isocianuro en las mismas.



## 2.1. Bibliografía

- 1 (a) Yersin, H.; Finkenzeller, W., *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2008; (b) Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R., *J. Appl. Phys.* **2001**, *90* (10), 5048; (c) Kalinowski, J., *Organic light-emitting diodes: principles characteristics and processes*. New York, 2005; Vol. 91; (d) Williams, J. A. G.; Develay, S.; Rochester, D. L.; Murphy, L., *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252* (23–24), 2596.
- 2 (a) Siu, P. K. M.; Lai, S.-W.; Lu, W.; Zhu, N.; Che, C.-M., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003* (15), 2749; (b) Tang, W.-S.; Lu, X.-X.; Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W., *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (27-28), 2714.
- 3 (a) Guerchais, V.; Ordroneau, L.; Le Bozec, H., *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (21–22), 2533; (b) Aubert, V.; Ordroneau, L.; Escadeillas, M.; Williams, J. A. G.; Boucekkine, A.; Coulaud, E.; Dragonetti, C.; Righetto, S.; Roberto, D.; Ugo, R.; Valore, A.; Singh, A.; Zyss, J.; Ledoux-Rak, I.; Le Bozec, H.; Guerchais, V., *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (11), 5027.
- 4 (a) Botchway, S. W.; Charnley, M.; Haycock, J. W.; Parker, A. W.; Rochester, D. L.; Weinstein, J. A.; Williams, J. A. G., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. A.* **2008**, *105* (42), 16071; (b) Koo, C.-K.; Wong, K.-L.; Man, C. W.-Y.; Lam, Y.-W.; So, L. K.-Y.; Tam, H.-L.; Tsao, S.-W.; Cheah, K.-W.; Lau, K.-C.; Yang, Y.-Y.; Chen, J.-C.; Lam, M. H.-W., *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (3), 872.
- 5 (a) Ma, D.-L.; Shum, T. Y.-T.; Zhang, F.; Che, C.-M.; Yang, M., *Chem. Commun.* **2005**, (37), 4675; (b) Eryazici, I.; Moorefield, C. N.; Newkome, G. R., *Chem. Rev.* **2008**, *108* (6), 1834.
- 6 Harvery, E. N., *A History of Luminescence*. American Philosophical Society Press: Philadelphia, PA, 1957.
- 7 (a) Lakowitz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 2nd ed.; Plenum Publishing Corp.: New York, 1999; (b) Kitai, A., *Luminiscent Materials and Applications*. John Wiley & Sons: Weinheim, 2008; (c) Ronda, C., *Luminescence from theory to applications*. John Wiley & Sons: Weinheim, 2008; (d) O'Hara, P. B.; St. Peter, W.; Engelson, C., *J. Chem. Educ.* **2005**, *82* (1), 49.
- 8 Naught, A.; Wilkinson, A., *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. Blackwell Science: 1997.

- 9 Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer: New York, 2006.
- 10 Kasha, M., *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 9, 14.
- 11 Wayne, R., *Principles and Applications of Photochemistry*. Oxford University Press: Oxford, 1988.
- 12 *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent materials*. Yersin, H. ed.; Wiley-VCH: Weinheim: Germany, 2008.
- 13 Destriau, G., *J. Chim. Phys.* **1936**, 33, 587.
- 14 Bernanose, A., *Br. J. Appl. Phys.* **1955**, 6 (S4), S54.
- 15 Holonyak Jr, N.; Bevacqua, S. F., *Appl. Phys. Lett.* **1962**, 1 (4), 82.
- 16 Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P., *J. Chem. Phys.* **1963**, 38 (8), 2042.
- 17 Helfrich, W.; Schneider, W. G., *Phys. Rev. Lett.* **1965**, 14 (7), 229.
- 18 Dresner, J., *RCA Rev.* **1969**, 332.
- 19 Williams, D. F.; Schadt, M., *Proc. IEEE* **1970**, 58 (3), 476.
- 20 Tang, C. W.; VanSlyke, S. A., *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913.
- 21 Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R., *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 2095.
- 22 Dexter, D., *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 836.
- 23 Förster, T., *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, 27, 7.
- 24 Tang, C. W.; VanSlyke, S. A.; Chen, C. H., *J. Appl. Phys.* **1989**, 65, 3610.
- 25 Hofbeck, T.; Yersin, H., *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (20), 9290.
- 26 Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R., *Phys. Rev. B* **1999**, 60 (20), 14422.
- 27 (a) Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, T.; Saito, S., *Japan J. Appl. Phys.* **1988**, 27 (2), 269; (b) Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, T.; Saito, S., *Japan J. Appl. Phys.* **1988**, 27 (4), 713.
- 28 Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R., *Nature* **1998**, 395, 151.
- 29 (a) Evans, R. C.; Douglas, P.; Winscom, C. J., *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250 (15-16), 2093; (b) Chen, C. H.; Shi, J., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 161; (c) Mitschke, U.; Bauerle, P., *J. Mater. Chem.* **2000**, 10 (7), 1471; (d) Hung, L., *Mater. Sci. Eng. R* **2002**, 39, 143; (e) D'Andrade, B. W.; Brooks, J.; Adamovich, V.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R., *Adv. Mater.* **2002**, 14 (15), 1032; (f) Borchardt, J. K., *Mater. Today* **2004**, 7 (8), 42; (g) Xiao, L.; Chen, Z.; Qu, B.; Luo, J.; Kong, S.; Gong, Q.; Kido, J., *Adv. Mater.* **2011**, 23 (8), 926; (h) Gaspar, D. J.;

- Polikarpov, E., *OLED Fundamentals: Materials, Devices, and Processing of Organic Light-Emitting Diodes*. CRC Press: 2015; (i) Wong, M. C.; Yam, V. W. W., *Molecular Design and Applications of photofunctional Polymers and Materials*. RSC Polymer Chemistry Series No.2: Cambridge, UK, 2012; (j) *Organic light-emitting diodes: Materials, devices and applications*. Buckley, A ed.; Woodhead: Cambridge, 2013.
- 30 Chou, P.-T.; Chi, Y., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006 (17), 3319.
- 31 Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; Lamansky, S.; Thompson, M. E.; Kwong, R. C., *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78 (11), 1622.
- 32 Nazeeruddin, M. K.; Wegh, R. T.; Zhou, Z.; Klein, C.; Wang, Q.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Grätzel, M., *Inorg. Chem.* **2006**, 45 (23), 9245.
- 33 (a) Chou, P.-T.; Chi, Y., *Chem. Eur. J.* **2007**, 13 (2), 380; (b) Kalinowski, J.; Fattori, V.; Cocchi, M.; Williams, J. A. G., *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255 (21–22), 2401.
- 34 Kavitha, J.; Chang, S. Y.; Chi, Y.; Yu, J. K.; Hu, Y. H.; Chou, P. T.; Peng, S. M.; Lee, G. H.; Tao, Y. T.; Chien, C. H.; Carty, A. J., *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15 (2), 223.
- 35 (a) Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Zhu, N.; Lee, S.-T.; Che, C.-M., *Chem. Commun.* **2002**, (3), 206; (b) Lu, W.; Chan, M. C. W.; Cheung, K.-K.; Che, C.-M., *Organometallics* **2001**, 20 (12), 2477; (c) Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C.-M.; Zhu, N.; Lee, S.-T., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (15), 4958.
- 36 (a) Williams, E. L.; Haavisto, K.; Li, J.; Jabbour, G. E., *Adv. Mater.* **2007**, 19 (2), 197; (b) Pearson, C.; Cadd, D. H.; Petty, M. C.; Hua, Y. L., *J. Appl. Phys.* **2009**, 106 (6).
- 37 (a) D'Andrade, B. W.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R., *Adv. Mater.* **2002**, 14 (2), 147; (b) D'Andrade, B. W.; Holmes, R. J.; Forrest, S. R., *Adv. Mater.* **2004**, 16 (7), 624.
- 38 (a) Cocchi, M.; Kalinowski, J.; Virgili, D.; Fattori, V.; Develay, S.; Williams, J. A. G., *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90 (16); (b) Cocchi, M.; Kalinowski, J.; Fattori, V.; Williams, J. A. G.; Murphy, L., *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94 (7); (c) Cocchi, M.; Kalinowski, J.; Murphy, L.; Williams, J. A. G.; Fattori, V., *Organic Electronics* **2010**, 11 (3), 388.

- 39 Chung, W.-K.; Wong, K. M.-C.; Lam, W. H.; Zhu, X.; Zhu, N.; Kwok, H.-S.; Yam, V. W.-W., *New J. Chem.* **2013**, 37 (6), 1753.
- 40 Ma, Y.-G.; Chan, W.-H.; Zhou, X.-M.; Che, C.-M., *New J. Chem.* **1999**, 23 (3), 263.
- 41 Dau, T. M.; Chen, Y.-A.; Karttunen, A. J.; Grachova, E. V.; Tunik, S. P.; Lin, K.-T.; Hung, W.-Y.; Chou, P.-T.; Pakkanen, T. A.; Koshevoy, I. O., *Inorg. Chem.* **2014**, 53 (24), 12720.
- 42 Xu, L.-J.; Zhang, X.; Wang, J.-Y.; Chen, Z.-N., *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4 (9), 1787.
- 43 Xu, L.-J.; Wang, J.-Y.; Zhu, X.-F.; Zeng, X.-C.; Chen, Z.-N., *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25 (20), 3033.
- 44 (a) Au, V. K.-M.; Tsang, D. P.-K.; Wong, Y.-C.; Chan, M.-Y.; Yam, V. W.-W., *J. Organomet. Chem.* **2015**, 792, 109; (b) Tang, M.-C.; Tsang, D. P.-K.; Wong, Y.-C.; Chan, M.-Y.; Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (51), 17861; (c) Tang, M.-C.; Chan, C. K.-M.; Tsang, D. P.-K.; Wong, Y.-C.; Chan, M. M.-Y.; Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W., *Chem. Eur. J.* **2014**, 20 (46), 15233; (d) To, W.-P.; Chan, K. T.; Tong, G. S. M.; Ma, C.; Kwok, W.-M.; Guan, X.; Low, K.-H.; Che, C.-M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52 (26), 6648; (e) Tang, M.-C.; Tsang, D. P.-K.; Chan, M. M.-Y.; Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52 (1), 446; (f) Au, V. K.-M.; Tsang, D. P.-K.; Wong, K. M.-C.; Chan, M.-Y.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W., *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (21), 12713; (g) Au, V. K.-M.; Wong, K. M.-C.; Tsang, D. P.-K.; Chan, M.-Y.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (40), 14273; (h) Wong, K. M.-C.; Zhu, X.; Hung, L.-L.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W.; Kwok, H.-S., *Chem. Commun.* **2005**, (23), 2906.
- 45 Rossi, E.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Roberto, D.; Ugo, R.; Valore, A.; Falcicola, L.; Brulatti, P.; Cocchi, M.; Williams, J. A. G., *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (21), 10650.
- 46 Chow, P.-K.; Cheng, G.; Tong, G. S. M.; To, W.-P.; Kwong, W.-L.; Low, K.-H.; Kwok, C.-C.; Ma, C.; Che, C.-M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54 (7), 2084.
- 47 Ravindranathan, D.; Vezzu, D. A. K.; Bartolotti, L.; Boyle, P. D.; Huo, S., *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (19), 8922.
- 48 (a) Zhou, G. J.; Wong, W. Y., *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40 (5), 2541; (b) Wong, W.-Y., *Dalton Trans.* **2007**, (40), 4495; (c) Zhou, G.-J.; Wong, W.-Y.; Lin, Z.;

- Ye, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (37), 6189; (d) Wong, W.-Y.; Lu, G.-L.; Choi, K.-H.; Shi, J.-X., *Macromolecules* **2002**, *35* (9), 3506.
- 49 Nast, R., *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *47* (1-2), 89.
- 50 (a) Wang, W.; Yang, H.-B., *Chem. Commun.* **2014**, *50* (40), 5171; (b) Berenguer, J. R.; Lalinde, E.; Moreno, M. T., *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (7-8), 832; (c) Mathur, P.; Chatterjee, S.; Avasare, V. D., Mixed Metal Acetylide Complexes. In *Adv. Organomet. Chem.*, 2007; Vol. 55, pp 201; (d) Mak, T. C. W.; Zhao, L., *Chem. Asian, J.* **2007**, *2* (4), 456; (e) Bruce, M. I.; Low, P. J., Transition Metal Complexes Containing All-Carbon Ligands. In *Adv. Organomet. Chem.*, 2004; Vol. 50, pp 179; (f) Rosenthal, U., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42* (16), 1794; (g) Long, N. J.; Williams, C. K., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42* (23), 2586; (h) Ren, T., *Organometallics* **2005**, *24* (21), 4854; (i) Rosenthal, U.; Arndt, P.; Baumann, W.; Burlakov, V. V.; Spannenberg, A., *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670* (1-2), 84; (j) Lang, H.; Stein, T., *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641* (1-2), 41; (k) Mingos, D. M. P.; Vilar, R.; Rais, D., *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641* (1-2), 126; (l) Osakada, K.; Yamamoto, T., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198* (1), 379; (m) Lang, H.; George, D. S. A.; Rheinwald, G., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206-207*, 101; (n) Belluco, U.; Bertani, R.; Michelin, R. A.; Mozzon, M., *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600* (1-2), 37; (o) Stang, P. J., *Chem. Eur. J.* **1998**, *4* (1), 19; (p) Forniés, J.; Lalinde, E., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, (13), 2587; (q) Lang, H.; Köhler, K.; Blau, S., *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 113; (r) Lotz, S.; Van Rooyen, P. H.; Meyer, R.,  $\sigma$ ,  $\pi$ -Bridging Ligands in Bimetallic and Trimetallic Complexes. In *Adv. Organomet. Chem.*, 1995; Vol. 37, pp 219; (s) Manna, J.; John, K. D.; Hopkins, M. D., *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 79; (t) Beck, W.; Niemer, B.; Wieser, M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32* (7), 923.
- 51 (a) Yam, V. W. W.; Au, V. K. M.; Leung, S. Y. L., *Chem. Rev.* **2015**, *115* (15), 7589; (b) Muro, M. L.; Rachford, A. A.; Wang, X.; Castellano, F. N., *Top. Organomet. Chem.* **2011**, *40*, 2541.
- 52 (a) Berenguer, J. R.; Falvello, L. R.; Fornies, J.; Lalinde, E.; Tomas, M., *Organometallics* **1993**, *12* (1), 6; (b) Evans, W. J.; Drummond, D. K.; Hanusa, T. P.; Olofson, J. M., *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376* (2-3), 311; (c) Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Ruiz, S.; Sánchez, S., *Organometallics* **2014**, *33* (12), 3078; (d) Casas, J. M.; Forniés, J.; Fuertes, S.; Martín, A.; Sicilia, V., *Organometallics* **2007**, *26* (7), 1674; (e) Hoogervorst, W. J.; Elsevier, C. J.; Lutz, M.; Spek, A. L.,



- Organometallics* **2001**, *20* (21), 4437; (f) Fornies, J.; Gomez-Saso, M. A.; Lalinde, E.; Martinez, F.; Moreno, M. T., *Organometallics* **1992**, *11* (8), 2873; (g) Ara, I.; Falvello, L. R.; Fernández, S.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martín, A.; Moreno, M. T., *Organometallics* **1997**, *16* (26), 5923; (h) Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martín, A.; Serrano, B., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, (19), 2926; (i) Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Martínez, F.; Cubero, J. C.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Welch, A. J., *Polyhedron* **1993**, *12* (14), 1797; (j) Berenguer, J. R.; Eguizábal, E.; Falvello, L. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martín, A., *Organometallics* **2000**, *19* (4), 490; (k) Lang, H.; del Villar, A., *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670* (1–2), 45; (l) Zhang, D.; McConville, D. B.; Tessier, C. A.; Youngs, W. J., *Organometallics* **1997**, *16* (5), 824; (m) Ara, I.; Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E., *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *264* (1-2), 199; (n) Pellny, P.-M.; Peulecke, N.; Burlakov, V. V.; Tillack, A.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Kempe, R.; Rosenthal, U., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36* (23), 2615; (o) Pin, C.-W.; Peng, J.-J.; Shiu, C.-W.; Chi, Y.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H., *Organometallics* **1998**, *17* (3), 438; (p) Ara, I.; Berenguer, J. R.; Eguizábal, E.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martín, A.; Martínez, F., *Organometallics* **1998**, *17* (21), 4578; (q) Falvello, L. R.; Forniés, J.; Martín, A.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Sacristán, J., *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (13), 3116.
- 53 (a) Ara, I.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Tomás, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, (18), 2735; (b) Janssen, M. D.; Donkervoort, J. G.; van Berlekom, S. B.; Spek, A. L.; Grove, D. M.; van Koten, G., *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (16), 4752; (c) Díez, J.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J.; Aguirre, A.; García-Granda, S., *Organometallics* **1997**, *16* (16), 3684; (d) Yam, V. W.-W.; Fung, W. K.-M.; Cheung, K.-K., *Organometallics* **1998**, *17* (15), 3293; (e) Ara, I.; Fornies, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Tomas, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, (14), 2397; (f) Yam, V. W.-W.; Choi, S. W.-K.; Chan, C.-L.; Cheung, K.-K., *Chem. Commun.* **1996**, (17), 2067; (g) Wei, Q.-H.; Yin, G.-Q.; Zhang, L.-Y.; Chen, Z.-N., *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (25), 10371; (h) Siu, S. K. L.; Ko, C. C.; Au, V. K. M.; Yam, V. W. W., *J. Clust. Sci.* **2014**, *25* (1), 287.
- 54 (a) Wei, Q.-H.; Yin, G.-Q.; Zhang, L.-Y.; Shi, L.-X.; Mao, Z.-W.; Chen, Z.-N., *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (11), 3484; (b) Akita, M.; Hirakawa, H.; Sakaki, K.; Morooka, Y., *Organometallics* **1995**, *14* (6), 2775; (c) Chi, Y.; Wu, C. H.; Peng, S. M.; Lee, G. H., *Organometallics* **1991**, *10* (6), 1676.



- 55 (a) Adams, C. J.; Bruce, M. I.; Horn, E.; Skelton, B. W.; Tiekink, E. R. T.; White, A. H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, (22), 3313; (b) Akita, M.; Hirakawa, H.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y., *J. Organomet. Chem.* **1995**, 485 (1-2), C14.
- 56 (a) Bruce, M. I., *Chem. Rev.* **1991**, 91 (2), 197; (b) Bruce, M. I.; Gaudio, M.; Melino, G.; Zaitseva, N. N.; Nicholson, B. K.; Skelton, B. W.; White, A. H., *J. Clust. Sci.* **2008**, 19 (1), 147; (c) Lang, H.; Packheiser, R., *Collection of Czechoslovak Chem. Commun.* **2007**, 72 (4), 435; (d) Wing-Wah Yam, V.; Kam-Wing Lo, K.; Kit-Mai Fung, W.; Wang, C.-R., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 17.
- 57 (a) Rosenthal, U.; Pellny, P. M.; Kirchbauer, F. G.; Burlakov, V. V., *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33 (2), 119; (b) Bruce, M. I., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248 (15–16), 1603; (c) Selegue, J. P., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248 (15–16), 1543; (d) Puerta, M. C.; Valerga, P., *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193-195, 977; (e) Cadierno, V.; Gamasa, M. P.; Gimeno, J., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248 (15-16 SPEC. ISS.), 1627; (f) Rigaut, S.; Touchard, D.; Dixneuf, P. H., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248 (15–16), 1585; (g) Wakatsuki, Y., *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689 (24), 4092; (h) Werner, H., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248 (15–16), 1693; (i) Winter, R. F.; Zálíš, S., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248 (15–16), 1565; (j) Jia, G., *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251 (17–20), 2167.
- 58 (a) McCandlish, L. E., *J. Catal.* **1983**, 83 (2), 362; (b) Hoel, E. L., *Organometallics* **1986**, 5 (3), 587; (c) Gibson, V. C.; Parkin, G.; Bercaw, J. E., *Organometallics* **1991**, 10 (1), 220.
- 59 (a) Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martínez, F.; Sánchez, L.; Serrano, B., *Organometallics* **1998**, 17 (9), 1640; (b) Choukroun, R.; Cassoux, P., *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32 (6), 494; (c) Rigaut, S.; Massue, J.; Touchard, D.; Fillaut, J.-L.; Golhen, S.; Dixneuf, P. H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41 (23), 4513; (d) Dewhurst, R. D.; Hill, A. F.; Rae, A. D.; Willis, A. C., *Organometallics* **2005**, 24 (20), 4703; (e) Yamazaki, S.; Taira, Z.; Yonemura, T.; Deeming, A. J., *Organometallics* **2006**, 25 (4), 849; (f) Takemoto, S.; Shimadzu, D.; Kamikawa, K.; Matsuzaka, H.; Nomura, R., *Organometallics* **2006**, 25 (4), 982; (g) Ni, C.; Long, G. J.; Power, P. P., *Organometallics* **2009**, 28 (17), 5012; (h) Yamazaki, S., *Inorg.Chim. Acta* **2011**, 366 (1), 1.
- 60 (a) Szafert, S.; Gladysz, J. A., *Chem. Rev.* **2003**, 103 (11), 4175; (b) Long, N. J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34 (1), 21; (c) Marder, S. R., *Inorganic Materials*, Wiley. Bruce, D.W.

- O'Hare, D. ed.; Chichester, 1996; (d) Whittall, I. R.; McDonagh, A. M.; Humphrey, M. G.; Samoc, M., *Organometallic Complexes in Nonlinear Optics I: Second-Order Nonlinearities*. In *Adv. Organomet. Chem.*, 1998; Vol. 42, pp 291; (e) Szafert, S.; Gladysz, J. A., *Chem. Rev.* **2006**, *106* (11), PR1; (f) Bruce, D. W., *Inorganic Materials* Bruce, D.W.
- O'Hare, D. ed.; Chichester, 1996; (g) Nguyen, P.; Gómez-Elipé, P.; Manners, I., *Chem. Rev.* **1999**, *99* (6), 1515; (h) Powell, C. E.; Humphrey, M. G., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248* (7–8), 725; (i) Silverman, E. E.; Cardolaccia, T.; Zhao, X.; Kim, K.-Y.; Haskins-Glusac, K.; Schanze, K. S., *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249* (13–14), 1491; (j) Wong, W.-Y., *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (17–20), 2400; (k) Muro, M. L.; Rachford, A. A.; Wang, X.; Castellano, F. N., *PlatinumII acetylide photophysics*. In *Top. Organomet. Chem.*, 2010; Vol. 29, pp 159; (l) Yam, V. W. W.; Lo, K. K. W.; Wong, K. M. C., *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578* (1-2), 3; (m) Shelton, A. H.; Price, R. S.; Brokmann, L.; Dettlaff, B.; Schanze, K. S., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (16), 7867; (n) Wang, D.; Zou, J. Y.; Huang, S.; Feng, J. K.; Ren, A. M., *Dyes and Pigments* **2014**, *105*, 75; (o) Yam, V. W. W.; Lo, K. K. W., *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28* (5), 323; (p) Yam, V. W. W., *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35* (7), 555; (q) Yam, V. W. W.; Lo, W. Y.; Lam, C. H.; Fung, W. K. M.; Wong, K. M. C.; Lau, V. C. Y.; Zhu, N., *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245* (1-2), 39; (r) Yam, V. W. W., *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689* (8), 1393.
- 61 (a) Hissler, M.; McGarrah, J. E.; Connick, W. B.; Geiger, D. K.; Cummings, S. D.; Eisenberg, R., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208* (1), 115; (b) Castellano, F. N.; Pomestchenko, I. E.; Shikhova, E.; Hua, F.; Muro, M. L.; Rajapakse, N., *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250* (13–14), 1819; (c) Wong, W.-Y.; Ho, C.-L., *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250* (19–20), 2627; (d) Chen, Z. N.; Zhao, N.; Fan, Y.; Ni, J., *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (1-2), 1.
- 62 (a) Harriman, A.; Ziessel, R., *Chem. Commun.* **1996**, (15), 1707; (b) Ziessel, R.; Hissler, M.; El-ghayoury, A.; Harriman, A., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, Part 2, 1251; (c) Chen, Z. N.; Fan, Y.; Ni, J., *Dalton Trans.* **2008**, (5), 573.
- 63 (a) Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W., *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44* (6), 424; (b) Williams, J. A. G., *Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Platinum*. In *Top. Curr. Chem.*, 2007; Vol. 281, pp 205; (c) Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W., *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (17–20), 2477; (d) Yam, V. W. W.; Wong, K. M. C., *Chem. Commun.* **2011**, *47* (42), 11579.

- 64 (a) Baralt, E.; Boudreaux, E. A.; Demas, J. N.; Lenhert, P. G.; Lukehart, C. M.; McPhail, A. T.; McPhail, D. R.; Myers, J. B.; Sacksteder, L.; True, W. R., *Organometallics* **1989**, *8* (10), 2417; (b) Sacksteder, L.; Baralt, E.; DeGraff, B. A.; Lukehart, C. M.; Demas, J. N., *Inorg. Chem.* **1991**, *30* (11), 2468.
- 65 (a) Anderson, G. K., Platinum-Carbon  $\sigma$ -Bonded. In *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Puddephatt, R. J., Ed. Pergamon: 1995; Vol. 9. Nickel, Palladium, and Platinum, pp 431; (b) Osakada, K., Platinum-Carbon  $\sigma$ -Bonded Complexes. In *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Canty, A., Ed. Elsevier: Oxford: 2007; Vol. 8. Compounds of group 10, pp 445.
- 66 Roundhill, D. M.; Gray, H. B.; Che, C. M., *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22* (2), 55.
- 67 Yam, V. W. W.; Wong, K. M. C.; Zhu, N., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (23), 6506.
- 68 (a) Kwok, W. M.; Phillips, D. L.; Yeung, P. K.-Y.; Yam, V. W.-W., *J. Phys., Chem. A* **1997**, *101* (49), 9286; (b) Yam, V. W. W.; Yu, K. L.; Wong, K. M. C.; Cheung, K. K., *Organometallics* **2001**, *20* (4), 721; (c) Yam, V. W. W.; Hui, C. K.; Wong, K. M. C.; Zhu, N.; Cheung, K. K., *Organometallics* **2002**, *21* (21), 4326.
- 69 (a) Tam, A. Y. Y.; Wong, K. M. C.; Zhu, N.; Wang, G.; Yam, V. W. W., *Langmuir* **2009**, *25* (15), 8685; (b) Tam, A. Y.-Y.; Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6253; (c) Li, Y.; Lam, E. S.-H.; Tam, A. Y.-Y.; Wong, K. M.-C.; Lam, W. H.; Wu, L.; Yam, V. W.-W., *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (30), 9987.
- 70 Camerel, F.; Ziessel, R.; Donnio, B.; Bourgoigne, C.; Guillon, D.; Schmutz, M.; Iacovita, C.; Bucher, J.-P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (15), 2659.
- 71 (a) Strassert, C. A.; Chien, C.-H.; Galvez Lopez, M. D.; Kourkoulos, D.; Hertel, D.; Meerholz, K.; De Cola, L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (4), 946; (b) Wang, J.; Chen, Y.; Law, Y. C.; Li, M.; Zhu, M. X.; Lu, W.; Chui, S. S. Y.; Zhu, N.; Che, C. M., *Chem. Asian J.* **2011**, *6* (11), 3011.
- 72 Buschbeck, R.; Low, P. J.; Lang, H., *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (1-2), 241.
- 73 Benito, J.; Berenguer, J. R.; Fornies, J.; Gil, B.; Gomez, J.; Lalinde, E., *Dalton Trans.* **2003**, (22), 4331.
- 74 (a) Espinet, P.; Forniés, J.; Martínez, F.; Sotes, M.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Ruiz, A.; Welch, A. J., *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403* (1-2), 253; (b) Berenguer, J. R.; Fernández, J.; Lalinde, E.; Sánchez, S., *Chem. Commun.* **2012**, *48* (51), 6384; (c) Berenguer, J. R.; Fernández, J.; Lalinde, E.; Sánchez, S., *Organometallics* **2013**, *32* (3), 835.

- 75 Fernández, S.; Forniés, J.; Gil, B.; Gómez, J.; Lalinde, E., *Dalton Trans.* **2003**, (5), 822.
- 76 Díez, Á.; Lalinde, E.; Moreno, M. T., *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255 (21-22), 2426.
- 77 Paw, W.; Cummings, S. D.; Mansour, M. A.; Connick, W. B.; Geiger, D. K.; Eisenberg, R., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 125
- 78 Chang, K.-C.; Lin, J.-L.; Shen, Y.-T.; Hung, C.-Y.; Chen, C.-Y.; Sun, S.-S., *Chem. Eur. J.* **2012**, 18 (5), 1312.
- 79 Chen, Y.; Li, K.; Lu, W.; Chui, S. S.-Y.; Ma, C.-W.; Che, C.-M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48 (52), 9909.
- 80 Zhang, X.; Wang, J.-Y.; Ni, J.; Zhang, L.-Y.; Chen, Z.-N., *Inorg. Chem.* **2012**, 51 (10), 5569.
- 81 (a) Yam, V. W. W., *Pure Appl. Chem* **2001**, 73, 543; (b) Wong, W. Y.; Harvey, P. D., *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31 (8), 671; (c) Liao, C.; Shelton, A. H.; Kim, K. Y.; Schanze, K. S., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3 (9), 3225.
- 82 Jones, S. C.; Coropceanu, V.; Barlow, S.; Kinnibrugh, T.; Timofeeva, T.; Bre'das, J.-L.; Marder, S. R., *J. Am. Chem Soc.* **2004**, 11782
- 83 Liu, Y.; Jiang, S.; Glusac, K.; Powell, D. H.; Anderson, D. F.; Schanze, K. S., *J. Am. Chem Soc.* **2002**, 124, 12412
- 84 (a) Liao, C.; Yarnell, J. E.; Glusac, K. D.; Schanze, K. S., *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114 (45), 14763; (b) Li, Y.; Köse, M. E.; Schanze, K. S., *J. Phys. Chem. B* **2013**, 117 (30), 9025.
- 85 Chen, Y.-J.; Chen, S.-S.; Lo, S.-S.; Huang, T.-H.; Wu, C.-C.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Yeh, C.-Y., *Chem. Commun.* **2006**, (9), 1015.
- 86 Jiménez, A. J.; Marcos, M. L.; Hausmann, A.; Rodríguez-Morgade, M. S.; Guldi, D. M.; Torres, T., *Chem. Eur. J.* **2011**, 17 (50), 14139.
- 87 Xie, P.; Wang, L.; Huang, Z.; Guo, F.; Jin, Q., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014 (15), 2544.
- 88 (a) Mak, T. C. W.; Zhao, X.-L.; Wang, Q.-M.; Guo, G.-C., *Coord. Chem Rev* **2007**, 251, 2311; (b) Chen, Z.-N.; Zhao, N.; Fan, Y.; Ni, J., *Coord. Chem Rev* **2009**, 253, 1.
- 89 Berenguer, J. R.; Díez, Á.; García, A.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Sánchez, S.; Torroba, J., *Organometallics* **2011**, 30 (6), 1646.
- 90 (a) Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martín, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 2083; (b) Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martínez, F., *J. Chem.*

- Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1227; (c) Ara, I.; Berenguer, J. R.; Eguizábal, E.; Forniés, J.; Lalinde, E., *Organometallics* **2001**, *20*, 2686.
- 91 Berenguer, J. R.; Fornies, J.; Lalinde, E.; Martinez, F.; Urriolabeitia, E.; Welch, A. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, (8), 1291.
- 92 (a) Ara, I.; Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T., *J. Organomet. Chem.* **1996**, *510*, 63; (b) Wong, W.-Y.; Lu, G.-L.; Choi, K.-H., *J. Organomet. Chem.* **2002**, *659*, 107; (c) Yamazaki, S.; Deeming, A. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, (20), 3051.
- 93 Lang, H.; Villar, A. d.; Walfort, B.; Rheinwald, G., *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1464
- 94 Forniés, J.; Fuertes, S.; Martín, A.; Sicilia, V.; Lalinde, E.; Moreno, M. T., *Chem. Eur. J.* **2006**, *12* (32), 8253.
- 95 (a) Espinet, P.; Forniés, J.; Martinez, F.; Tomás, M.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Ruiz, A.; Welch, A. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, (3), 791; (b) Forniés, J.; Lalinde, E.; Martín, A.; Moreno, M. T., *J. Organomet. Chem.* **1995**, *490* (1-2), 179; (c) Charmant, J. P. H.; Forniés, J.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Merino, R. I.; Moreno, M. T.; Orpen, A. G., *Organometallics* **1999**, *18* (17), 3353.
- 96 (a) Ara, I.; Forniés, J.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Merino, R. I.; Moreno, M. T., *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2* (2), 62; (b) Ara, I.; Forniés, J.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T., *Organometallics* **2000**, *19* (16), 3137.
- 97 Forniés, J.; Gómez-Saso, M. A.; Martínez, F., *New J. Chem.* **1992**, *16*, 483.
- 98 Ara, I.; Berenguer, J. R.; Eguizábal, E.; Forniés, J.; Gómez, J.; Lalinde, E., *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670* (1-2), 221.
- 99 (a) Yam, V. W. W.; Yu, K. L.; Cheung, K. K., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, (17), 2913; (b) Wei, Q. H.; Yin, G. Q.; Ma, Z.; Shi, L. X.; Chen, Z. N., *Chem. Commun.* **2003**, *9* (17), 2188; (c) Yam, V. W. W.; Hui, C. K.; Yu, S. Y.; Zhu, N., *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (2), 812; (d) Yin, G. Q.; Wei, Q. H.; Zhang, L. Y.; Chen, Z. N., *Organometallics* **2006**, *25* (3), 580.
- 100 Gil, B.; Forniés, J.; Gómez, J.; Lalinde, E.; Martín, A.; Moreno, M. T., *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (19), 7788.
- 101 Gómez-Cordón, J., *Tesis Doctoral*. Universidad de la Rioja. Logroño, 2000.
- 102 Gil, B., *Tesis Doctoral*. Universidad de la Rioja. Logroño, 2007.
- 103 Lind, P.; Boström, D.; Carlsson, M.; Eriksson, A.; Glimsdal, E.; Lindgren, M.; Eliasson, B., *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (9), 1598.

- 104 Buss, C. E.; Mann, K. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1031.
- 105 Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Gil, B.; Lalinde, E., *Chem. Eur. J.* **2006**, *12* (3), 785.
- 106 Elsenbroich, C., *Organometallics*. 3<sup>a</sup> ed.; VCH: Weinheim, 2006.
- 107 Lupinetti, A. J.; Strauss, S. H.; Frenking, G., Nonclassical metal carbonyls. In *Prog. Inorg. Chem.*, 2001; Vol. 49, pp 1.
- 108 Wei, Q.-H.; Han, L.-J.; Jiang, Y.; Lin, X.-X.; Duan, Y.-N.; Chen, G.-N., *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (20), 11117.
- 109 (a) Rota Martir, D.; Bansal, A. K.; Di Mascio, V.; Cordes, D. B.; Henwood, A. F.; Slawin, A. M. Z.; Kamer, P. C. J.; Martinez-Sarti, L.; Pertegas, A.; Bolink, H. J.; Samuel, I. D. W.; Zysman-Colman, E., *Inorg. Chem. Front.* **2016**, *3* (2), 218; (b) Yuasa, J.; Dan, M.; Kawai, T., *Dalton Trans.* **2013**, *42* (45), 16096; (c) Smith, C. S.; Branham, C. W.; Marquardt, B. J.; Mann, K. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (40), 14079; (d) McCormick, T.; Jia, W.-L.; Wang, S., *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (1), 147; (e) Medina-Rodriguez, S.; Orriach-Fernandez, F. J.; Poole, C.; Kumar, P.; de la Torre-Vega, A.; Fernandez-Sanchez, J. F.; Baranoff, E.; Fernandez-Gutierrez, A., *Chem. Commun.* **2015**, *51* (57), 11401; (f) Baranyai, P.; Marsi, G.; Hamza, A.; Jobbágy, C.; Deák, A., *Struct. Chem.* **2015**, *26* (5-6), 1377; (g) Crestani, M. G.; Manbeck, G. F.; Brennessel, W. W.; McCormick, T. M.; Eisenberg, R., *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (15), 7172; (h) Jobbágy, C.; Molnar, M.; Baranyai, P.; Deak, A., *Dalton Trans.* **2014**, *43* (31), 11807; (i) Partyka, D. V.; Teets, T. S.; Zeller, M.; Updegraff Iii, J. B.; Hunter, A. D.; Gray, T. G., *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (7), 2100; (j) Pintado-Alba, A.; De La Riva, H.; Nieuwhuyzen, M.; Bautista, D.; Raithby, P. R.; Sparkes, H. A.; Teat, S. J.; López-De-Luzuriaga, J. M.; Lagunas, M. C., *Dalton Trans.* **2004**, (21), 3459.
- 110 Zhang, Q.; Zhou, Q.; Cheng, Y.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F., *Adv. Mater.* **2004**, *16* (5), 432.
- 111 (a) Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martín, A.; Moreno, M. T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, (23), 3343; (b) Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martínez, F., *Organometallics* **1996**, *15* (21), 4537; (c) Ara, I.; Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E., *Organometallics* **1997**, *16* (18), 3921.
- 112 Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S., *Dalton Trans.* **2008**, (21), 2832.



- 113 Lang, H.; del Villar, A.; Stein, T.; Zoufalá, P.; Ruffer, T.; Rheinwald, G., *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692* (23), 5203.
- 114 Haskins-Glusac, K.; Ghiviriga, I.; Abboud, K. A.; Schanze, K. S., *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (16), 4969.
- 115 (a) Kranenburg, M.; Van Der Burgt, Y. E. M.; Kamer, P. C. J.; Van Leeuwen, P. W. N. M.; Goubitz, K.; Fraanje, J., *Organometallics* **1995**, *14* (6), 3081; (b) Kamer, P. C. J.; Van Leeuwen, P. W. N. M.; Reek, J. N. H., *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34* (11), 895.
- 116 (a) Balakrishna, M. S.; Venkateswaran, R.; Mobin, S. M., *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362* (1), 271; (b) Balakrishna, M. S.; Venkateswaran, R.; Mobin, S. M., *Polyhedron* **2008**, *27* (3), 899; (c) Kaltzoglou, A.; Cox, P. J.; Aslanidis, P., *Polyhedron* **2007**, *26* (8), 1634.
- 117 Lagunas, M. C.; Mendicute Fierro, C.; Pintado-Alba, A.; de la Riva, H.; Betanzos-Lara, S., *Gold Bull.* **2007**, *40* (2), 135.
- 118 Hillebrand, S.; Bruckmann, J.; Krüger, C.; Haenel, M. W., *Tetrahedron Let.* **1995**, *36* (1), 75.
- 119 Chan, W. H.; Zhang, Z. Z.; Mak, T. C. W.; Che, C. M., *J. Organomet. Chem.* **1998**, *556* (1-2), 169.
- 120 Rico, M.; Sepulveda, A. E.; Ruiz, S.; Serrano, E.; Berenguer, J. R.; Lalinde, E.; Garcia-Martinez, J., *Chem. Commun.* **2012**, *48* (71), 8883.
- 121 (a) Sculfort, S.; Braunstein, P., *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (5), 2741; (b) Pyykkö, P., *Chem. Rev.* **1997**, *97* (3), 597.
- 122 Fernández, J., *Tesis Doctoral*. Universidad de la Rioja. Logroño, 2011.
- 123 Takemura, Y.; Nakajima, T.; Tanase, T., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009* (32), 4820.
- 124 (a) Zhang, X.; Chi, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Xu, J., *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (21), 3376; (b) Seki, T.; Takamatsu, Y.; Ito, H., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (19), 6252.





*Capítulo 3:  
Compuestos  
ciclometalados  
de  $\text{Ir}^{\text{III}}$  con  
ligandos alquinilo  
puente*



## Introducción

Como se ha comentado en la Introducción del Capítulo 2, nuestro grupo tiene una larga experiencia en la síntesis de derivados de platino homo y heterometálicos con ligandos alquinilo.<sup>1</sup> Una de las más importantes aportaciones del grupo es la síntesis de derivados aniónicos homolépticos (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Pt(C≡CR)<sub>4</sub>]<sup>2</sup> y heterolépticos *cis* o *trans*-(NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C≡CR)<sub>2</sub>],<sup>3</sup> (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[*trans*-Pt(C≡CR)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sup>4</sup> y (NBu<sub>4</sub>)[Pt(bzq)(C≡CR)<sub>2</sub>]<sup>5</sup> (bzq = benzoquinolinilo), que se han empleado con éxito como unidades de construcción en la síntesis de una gran variedad de compuestos polinucleares y clusters (Pt-M, M = Ag, Cu, Au, Tl, Cd, Pb),<sup>1, 6</sup> que, en general, exhiben propiedades fotofísicas muy interesantes, que pueden ser modulados por la fortaleza de las interacciones η<sup>2</sup>-C≡CR-M, Pt⋯Pt, Pt⋯M y/o M⋯M en el agregado final.

Como continuación al trabajo desarrollado por el grupo, especialmente en compuestos ciclometalados de Pt con ligandos alquinilo, decidimos extender el trabajo a sistemas bis(ciclometalados) de Ir<sup>III</sup> con ligandos alquinilo.

A continuación, se hará un breve resumen acerca de los compuestos de iridio, por un lado, con ligandos alquinilo y por otra parte, con grupos ciclometalados, resaltando en estos últimos su importancia como materiales fosforescentes.

### Derivados de Ir con ligandos alquinilo

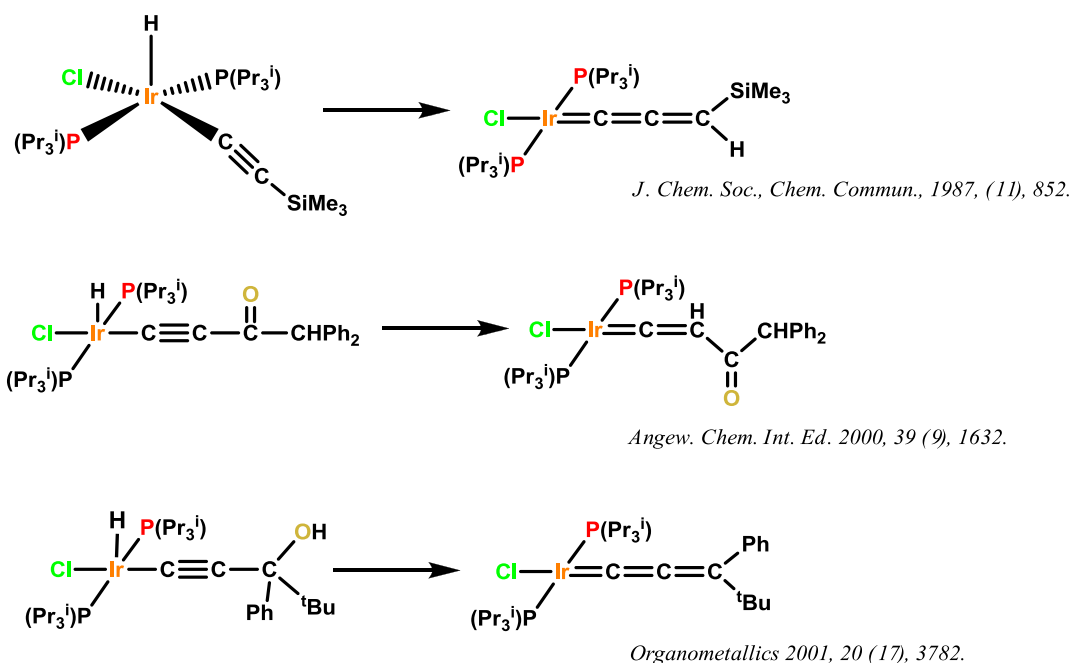
Aunque se conocen desde hace años derivados de Ir con ligandos acetiluro coordinados tanto σ como π, su número es escaso debido a su baja estabilidad. Los derivados se pueden clasificar como mononucleares y polinucleares.<sup>7</sup>

#### Mononucleares

La mayoría de los derivados de Ir con ligandos alquinilo conocidos son mononucleares, de los que se destacan a continuación algunos ejemplos publicados en los últimos años.

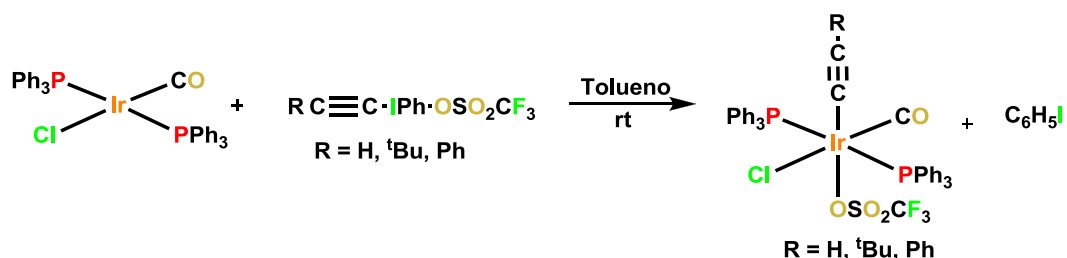
Como se indicó en la Introducción del Capítulo 2, los ligandos alquinilo exhiben una rica reactividad tras su coordinación a los centros metálicos, como su

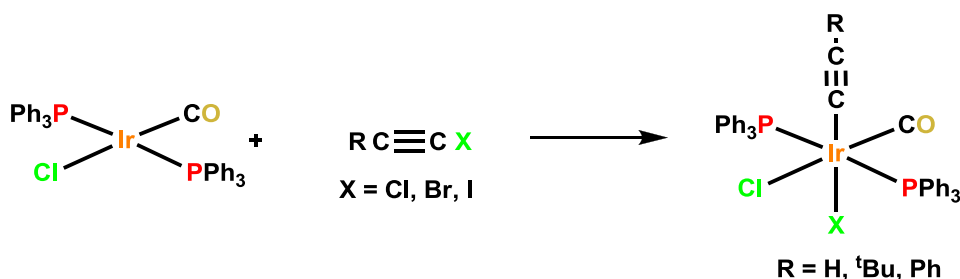
transformación en vinilos, vinilidenos, alenilidenos, etc. Los grupos de Oro, Esteruelas, Werner y Chin han realizado aportaciones interesantes en esta línea.<sup>7</sup> En la Figura III.1 se muestran algunos ejemplos de transformación de alquinilos en cumunilidenos descritos por el grupo de Werner.<sup>8</sup>



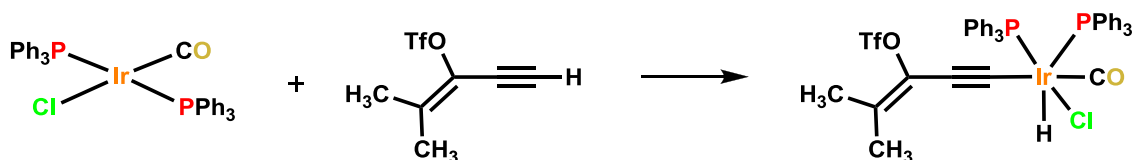
**Figura III.1:** Ejemplos de transformación de alquinilos en cumunilidenos.

Para obtener compuestos mononucleares de Ir con ligandos acetiluro se conocen distintas rutas de síntesis. Una de ellas consiste en la adición oxidante de triflato de alquinilfenilydo(III)  $\text{RC}\equiv\text{CIPh}\cdot\text{OSO}_2\text{CF}_3$  (Ecuación III.1), o haloalquinos  $\text{RC}\equiv\text{CX}$  (Ecuación III.2) o enilnitriflato  $\text{RCH}=\text{CH}(\text{OTf})\text{C}\equiv\text{CR}'$  (Ecuación III.3) sobre complejos tipo Vaska, formándose los correspondientes  $\sigma$ -alquinil derivados de  $\text{Ir}^{\text{III}}$ .<sup>9</sup>



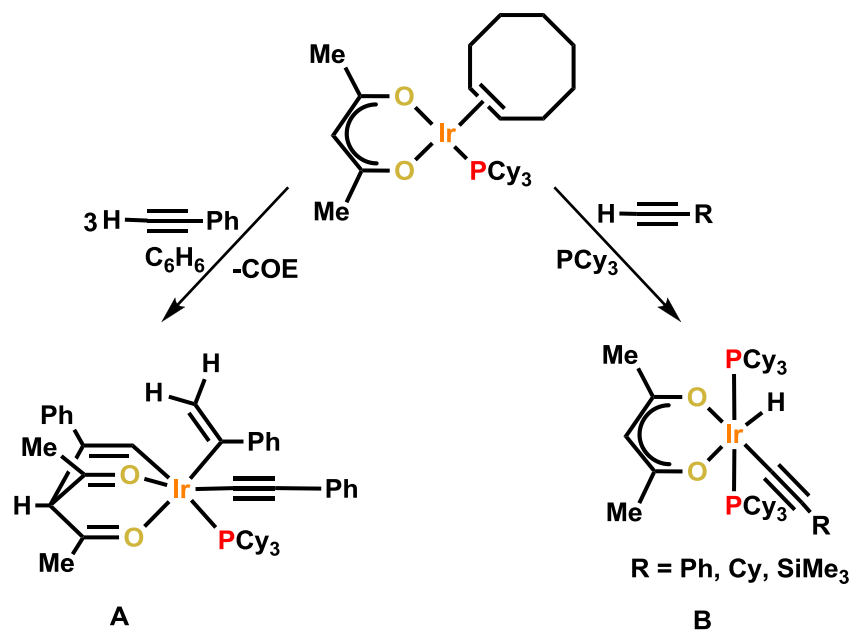


Ecuación III.2



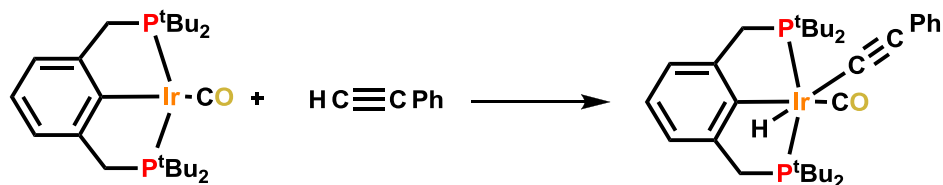
Ecuación III.3

La activación C-H de alquinos terminales es una reacción común en la química de alquinos de Ir. Se cree que la reacción procede a través de la coordinación  $\pi$  del alquino, y es muy sensible a pequeñas modificaciones del sistema. Como ejemplo, el profesor Esteruelas ha descrito que el derivado de acetilacetato  $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{coe})(\text{PCy}_3)]$  reacciona con 3 equiv. de  $\text{HC}\equiv\text{CPh}$  a través de procesos de inserción y activación para dar el inusual producto **A**. Sin embargo, en presencia de  $\text{PCy}_3$  se produce una simple adición oxidativa para dar el producto  $[\text{Ir}(\text{acac})\text{H}(\text{C}\equiv\text{CPh})(\text{PCy}_3)_2]$  (**B**) (Esquema III.1).<sup>10</sup>



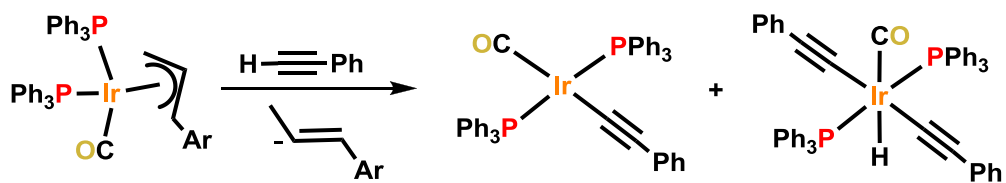
Esquema III.1

Más recientemente, Goldman y colaboradores<sup>11</sup> han descrito la adición oxidante de un enlace C-H de un alquino en el complejo pinza [(PCP)Ir(CO)] (Ecuación III.4).



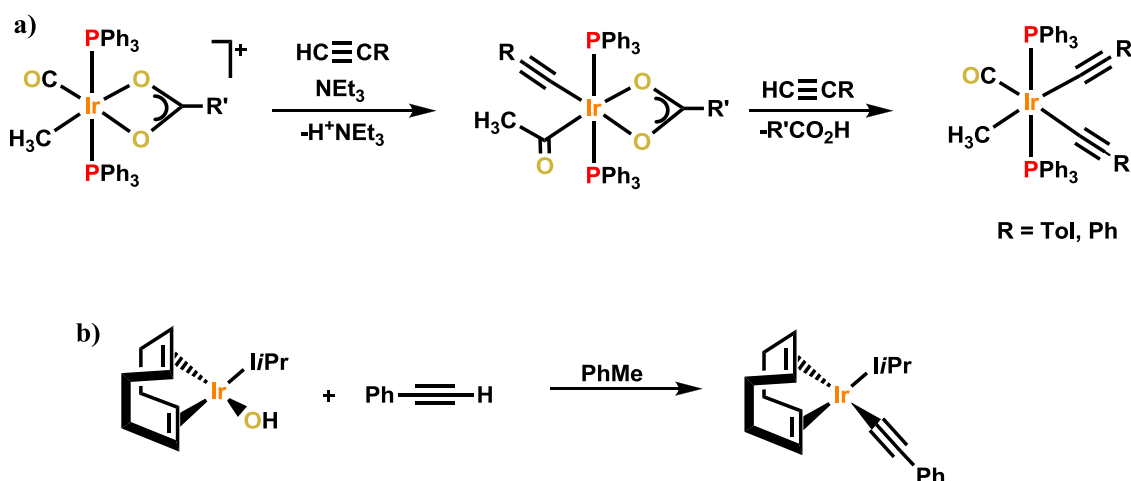
Ecuación III.4

El grupo de Osaka ha descrito compuestos de Ir<sup>I</sup> e Ir<sup>III</sup> con ligandos alquinilo obtenidos por reacción de los alquinos con complejos  $\pi$ -alílicos (Ecuación III.5).<sup>12</sup>



Ecuación III.5

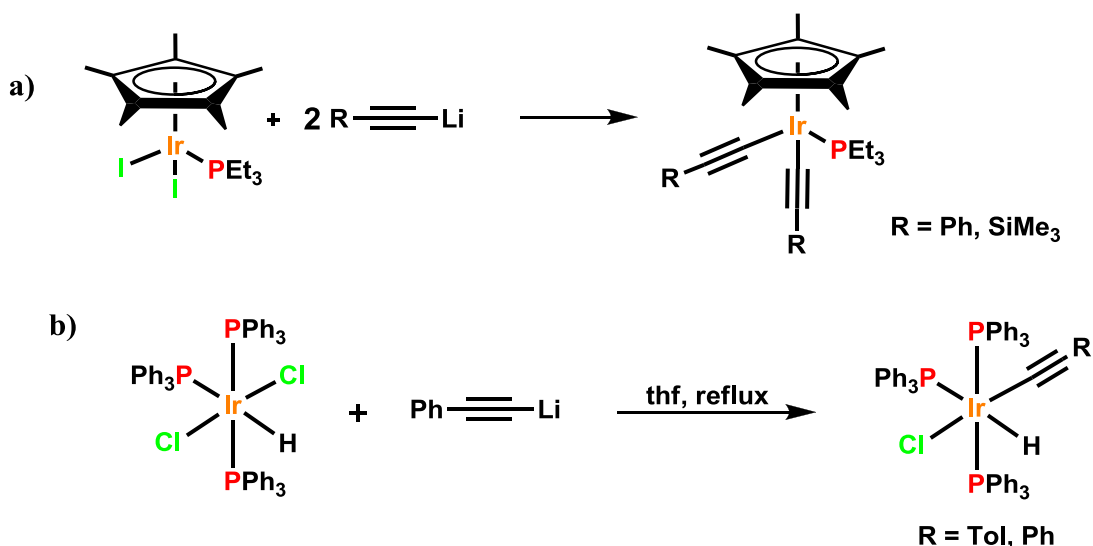
Otro método sintético para este tipo de compuestos es el tratamiento del precursor de iridio con el correspondiente acetileno en medio básico. Ejemplos de reacciones llevadas a cabo en medio básico se representan en el Esquema III.2(a y b).<sup>13</sup> En presencia de NEt<sub>3</sub>, los complejos de Ir [Ir(CH<sub>3</sub>)(CO)(η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>CR')(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> reaccionan con acetilenos para dar alquinil compuestos de iridio como se representa en el Esquema III.2a. También se conoce la formación de alquinil derivados de iridio (I) mediante la reacción de hidróxidos de Ir<sup>I</sup> con PhC≡CH (Esquema III.2b).



Esquema III.2

En la misma línea, se han obtenido los complejos quirales [CpIr(AA)(C≡CR)]<sup>+</sup> (AA = Pro, MePro; R = Ph, <sup>t</sup>Bu, SiMe<sub>3</sub>) por reacción de los correspondientes cloruros con el alquino en medio básico (KOH).<sup>14</sup>

Se pueden formar también alquinilos de Iridio mediante el tratamiento del correspondiente derivado precursor de Ir con acetiluros de litio. Ejemplos de este tipo de reacciones se representan en el Esquema III.3 (a y b).<sup>15</sup>



Esquema III.3

Aunque se conocen gran variedad de compuestos mononucleares de Ir con ligandos alquinilo, el número de derivados polinucleares es más escaso. A continuación se describirán algunos de esos ejemplos.

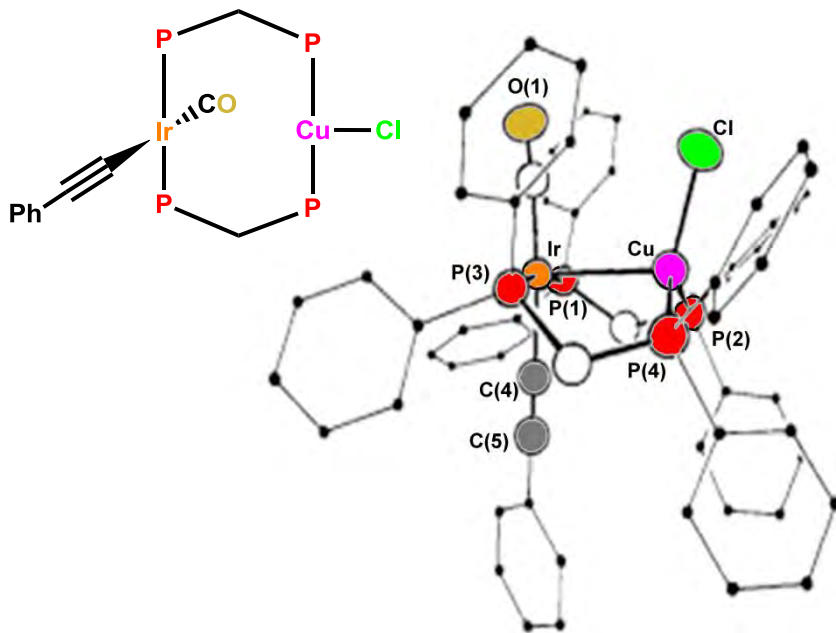
### Polinucleares

En la mayoría de los compuestos polinucleares de Ir con ligandos alquinilo, los fragmentos acetilénicos se encargan de conectar los centros metálicos uniéndose mediante enlaces tipo  $\sigma$ . Como se puede observar en el Esquema III.4, las reacciones del complejo de Vaska *trans*-[Ir(CO)(Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] con los oxidantes triflato de bis-[fenil(yodonio)]diino o triflato de tris-[fenil(yodonio)]triino conducen a la formación de los correspondientes compuestos homopolimetálicos de iridio (III) con ligandos  $\sigma$ -acetiluro (Esquema III.4).<sup>16</sup>



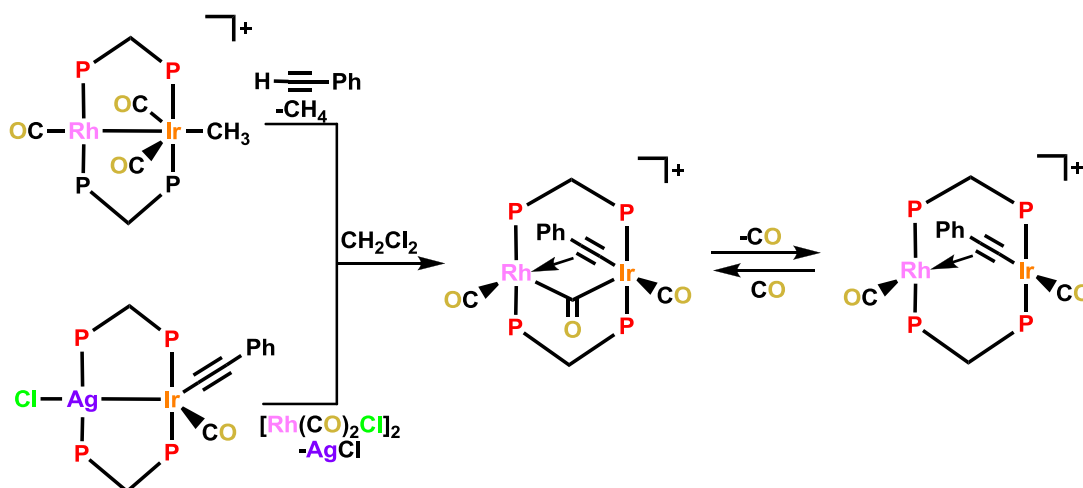


ligandos alquinilo, éstos pueden coordinarse al centro de Ir de diferentes maneras. Por ejemplo, el tratamiento del compuesto  $[\text{Ir}(\text{dppm})_2(\text{CO})]\text{Cl}$  con  $[\text{CuC}\equiv\text{CPh}]_n$  produce el compuesto bimetalico  $[(\text{PhC}\equiv\text{C})(\text{CO})\text{Ir}(\mu\text{-dppm})_2\text{CuCl}]$  representado en la Figura III.2, en el que el ligando alquinilo se coordina de forma terminal ( $\sigma$ ) al centro de Ir, como se pudo determinar por difracción de Rayos X.<sup>18</sup>



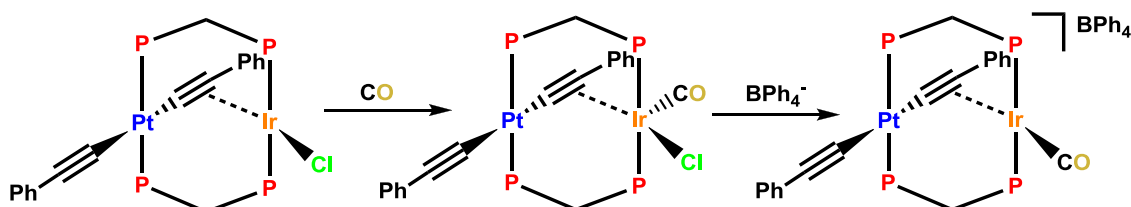
**Figura III.2:** Estructura de  $[(\text{PhC}\equiv\text{C})(\text{CO})\text{Ir}(\mu\text{-dppm})_2\text{CuCl}]$ .

Se conocen también sistemas que contienen el ligando alquinilo coordinado  $\sigma$  al átomo de Ir y  $\pi$  a otro metal. Por ejemplo, el derivado heterodinuclear “*A-frame*”  $[\text{RhIr}(\text{CO})_2(\mu\text{-}\eta^{1:2}\text{-C}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})_2]\text{OTf}$ , preparado por reacción de  $[\text{RhIrMe}(\text{CO})_3(\text{dppm})_2]\text{OTf}$  con  $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ , contiene un acetiluro coordinado  $\sigma$  al  $\text{Ir}^{\text{I}}$  y  $\pi$  al  $\text{Rh}^{\text{I}}$  (Esquema III.5).<sup>19</sup>



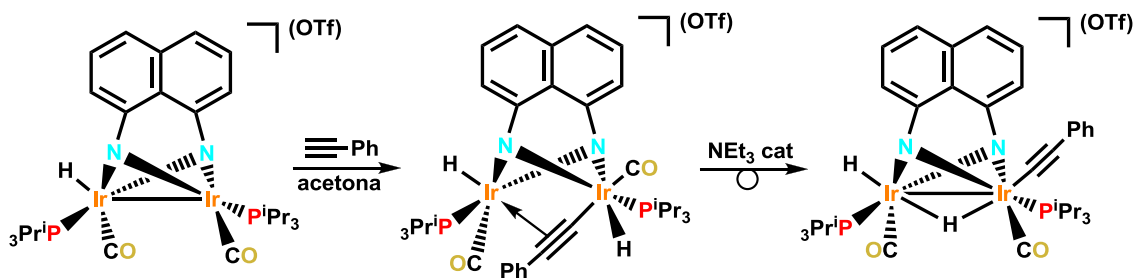
Esquema III.5

Entre los métodos que conducen a las síntesis de este tipo de compuestos heterobimetálicos con ligandos alquinilo, el más empleado se basa en el tratamiento de especies del tipo  $trans\text{-}[M(\text{C}\equiv\text{CR})_2(\text{dppm})_2]$  con un complejo del segundo metal que posea ligandos lábiles. Por ejemplo, en el Esquema III.6 se representa el derivado dinuclear  $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Ir}^{\text{I}}$ ,<sup>20</sup> obtenido mediante reacción entre el complejo de Ir<sup>I</sup>  $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_{14})_4]$  y el derivado  $trans\text{-}[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2(\text{dppm})_2]$ , en el que un ligando alquinilo se coordina vía  $\sigma$  al Pt y vía  $\pi$  al centro de Ir, y la posterior reactividad de dicho complejo dinuclear.



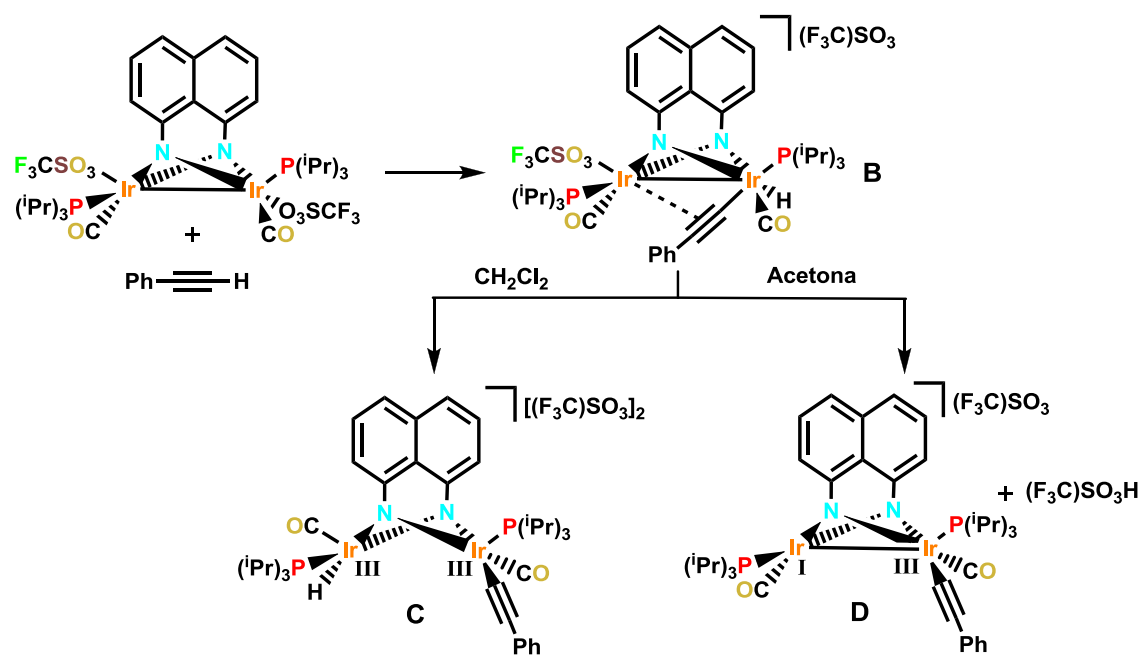
Esquema III.6

La adición oxidante del alquino terminal  $\text{HC}\equiv\text{CPh}$  sobre complejos de diiridio con un puente diamiduronaftaleno  $[\text{Ir}_2\{\mu\text{-}1,8\text{-(NH)}_2\text{naft}\}\text{H}(\text{CO})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{OTf}$  genera el producto de puente alquinilo entre los dos centros de Ir (Esquema III.7). Sin embargo, este es el producto cinético, ya que en acetona rápidamente isomeriza al derivado con un puente hidruro.<sup>21</sup>



Esquema III.7

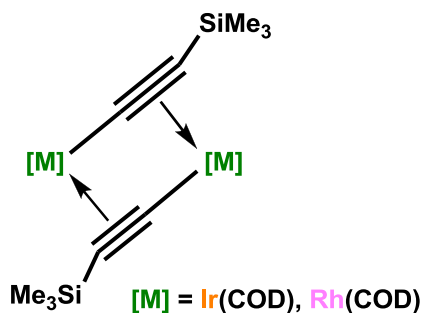
Más recientemente, el mismo grupo de investigación ha publicado un ejemplo de activación del complejo dinuclear de Ir<sup>II</sup>, cuyo resultado depende del disolvente empleado (Esquema III.8).<sup>22</sup> Uno de los centros de Ir sufre una adición oxidante de fenilacetileno para dar el derivado bimetálico que contiene un ligando alquinilo puente  $\sigma/\pi$  entre los dos centros de iridio (**B**). Posteriormente, la migración del ligando alquinilo al otro átomo de Ir forma el complejo **C** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, mientras que, en acetona, se obtiene el complejo **D** mediante deprotonación con reducción de Ir<sup>III</sup> a Ir<sup>I</sup>.



Esquema III.8

No se conocen muchos compuestos homo o heteropolinucleares de Ir con dos o más ligandos alquinilo puente entre los centros metálicos. A continuación, se realizará un breve resumen de aquellos ejemplos que se consideran de interés para esta Memoria.

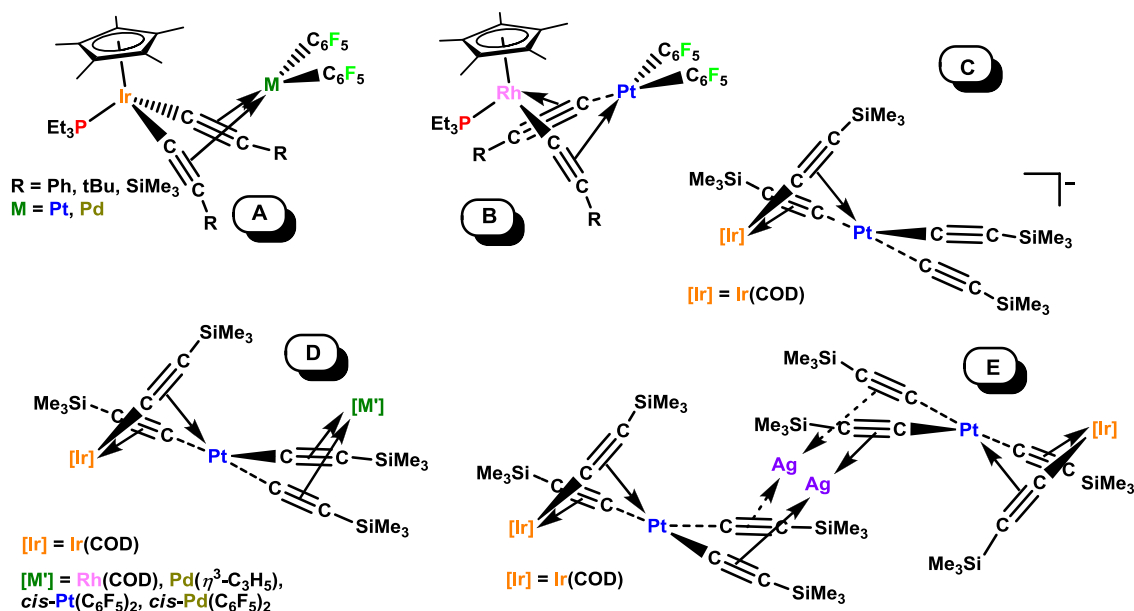
El primer compuesto homometálico de Ir con un sistema de doble puente alquinilo fue descrito por Müller en 1988.<sup>23</sup> Mediante el tratamiento del derivado precursor [(COD)M( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub> (M = Rh, Ir) con trimetilsililacetileno y LiCH<sub>3</sub> se obtienen los compuestos [(COD)M( $\mu$ -C $\equiv$ CSiMe<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>, cuya estructura se pudo confirmar mediante difracción de Rayos X para el compuesto de Ir (Figura III.3).



**Figura III.3:** Representación esquemática de los compuestos [(COD)M( $\mu$ -C $\equiv$ CSiMe<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>.

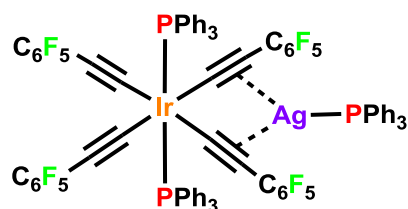
Nuestro grupo de investigación ha descrito la doble transferencia de los alquínulos desde el derivado *cis*-[Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C $\equiv$ CPh)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> a [Cp\*Ir(PEt<sub>3</sub>)(acetona)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, para generar los complejos Ir(III)-Pt(II) [Cp\*Ir(PEt<sub>3</sub>)( $\mu$ - $\sigma$ / $\pi$ -C $\equiv$ CR)<sub>2</sub>{Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}] (R = Ph, <sup>t</sup>Bu, SiMe<sub>3</sub>). Estos compuestos Ir<sup>III</sup>Pt<sup>II</sup> y los derivados análogos mixtos Ir<sup>III</sup>Pd<sup>II</sup> son accesibles por reacción directa de los complejos [IrCp\*(C $\equiv$ CR)<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)] con [M(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>]. En estos compuestos finales, los grupos alquinilo se enlazan  $\sigma$  al centro de Ir y  $\pi$  al centro de Pt o Pd (Figura III.4A).<sup>15a, 24</sup> Curiosamente, se observa una diferente forma de enlace de los grupos alquinilo en los derivados análogos de Rh/Pt (Figura III.4B) en coherencia con la mayor fortaleza de enlace M-C con un elemento de la 3<sup>a</sup> serie de transición respecto a uno de la 2<sup>a</sup> serie de transición.<sup>15a</sup> Las especies dinucleares [Cp\*Ir(PEt<sub>3</sub>)( $\mu$ -C $\equiv$ CR)<sub>2</sub>{Pt(C $\equiv$ CR)<sub>2</sub>}] se han preparado por doble alquínulación a partir de [Pt(C $\equiv$ CR)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> y el solvato [Cp\*Ir(PEt<sub>3</sub>)S<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.<sup>25</sup> El uso del solvato [Ir(COD)S<sub>2</sub>]<sup>+</sup> permite la síntesis del complejo aniónico [{(COD)Ir( $\mu$ - $\sigma$ / $\pi$ -C $\equiv$ CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}{Pt(C $\equiv$ CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sup>-</sup> (Figura III.4C), que se puede usar como fragmento de construcción en la formación de compuestos heterometálicos por coordinación de los ligandos alquinilo terminales a unidades M(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (M = Pd, Pt), [Rh(COD)]<sup>+</sup> y [Pd(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>+</sup> (Figura III.4D).<sup>26</sup> De forma similar, la reacción con Ag(ClO<sub>4</sub>) da el complejo hexanuclear trimetálico Ir<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub> (Figura III.4E), en los que dos cationes de Ag se coordinan a dos unidades aniónicas heterobimetálicas.<sup>26</sup>

La reacción de  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PEt}_3)(\mu\text{-Cl})_2\{\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) con  $[\text{M}'(\text{C}\equiv\text{CR})]_n$  ( $\text{M}' = \text{Cu}, \text{Ag}$ ) genera los derivados  $\text{IrM}'_2\text{M}$   $[\{\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PEt}_3)(\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\{\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{C}\equiv\text{CR})_2\}\text{M}'_2]$  en los que los dos centros  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Cu}^+$  soportan un modo de enlace similar al descrito en la Figura III.4E.<sup>27</sup>



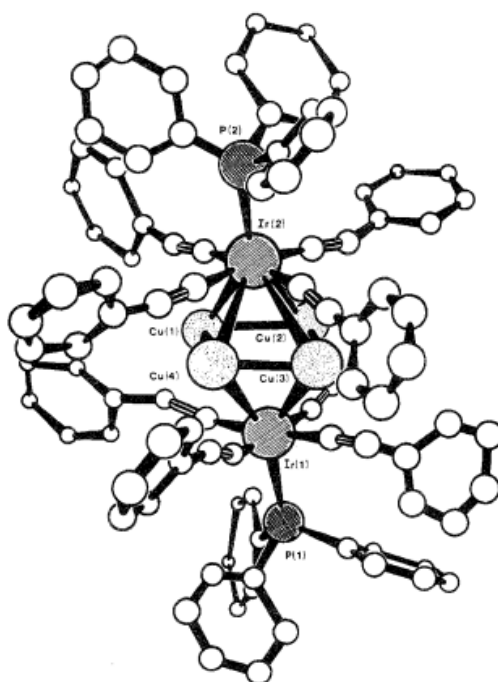
**Figura III.4:** Distintos tipos de compuestos polimetálicos de Iridio con ligandos alquinilo preparados por nuestro grupo de investigación.

Los complejos zwitteriónicos  $[\text{M}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{F}_5)_4(\text{PPh}_3)_2][\text{Ag}(\text{PPh}_3)]^+$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ) se obtienen mediante reacción de  $\text{AgC}\equiv\text{CC}_6\text{F}_5$  con  $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$  en tolueno.<sup>28</sup> En estos derivados, como se ha confirmado por difracción de Rayos X, el centro de  $\text{Ir}^{\text{III}}$  presenta un entorno octaédrico enlazándose de forma  $\sigma$  a cuatro grupos alquinilo y a dos ligandos  $\text{PPh}_3$ , mientras que la  $\text{Ag}^{\text{I}}$  se coordina vía  $\pi$  a dos de los grupos acetiluro (Figura III.5).



**Figura III.5:** Estructura del derivado  $[\text{Ir}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{F}_5)_4(\text{PPh}_3)_2][\text{Ag}(\text{PPh}_3)]^+$ .

Bruce y colaboradores han obtenido clusters hexanucleares de fórmula  $[\text{Ir}_2\text{M}_4(\text{C}\equiv\text{CR})_8(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ), cuyas estructuras ha sido confirmadas por difracción de Rayos X para los derivados  $[\text{Ir}_2\text{Cu}_4(\text{C}\equiv\text{CR})_8(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Fc}$ ) y  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_4(\text{C}\equiv\text{CPh})_8(\text{PPh}_3)_2]$  (Figura III.6).<sup>29</sup> En todas las estructuras, los 6 átomos metálicos forman un octaedro ligeramente distorsionado en el que las posiciones ecuatoriales son ocupadas por los cuatro átomos del heterometal y las dos posiciones apicales por los átomos de Ir. Cada átomo de Ir se enlaza a través de un enlace  $\sigma$  a un ligando fosfina y a cuatro ligandos acetiluro, y cada átomo de M es sostenido mediante interacciones de tipo  $\pi$  por dos grupos acetiluro.



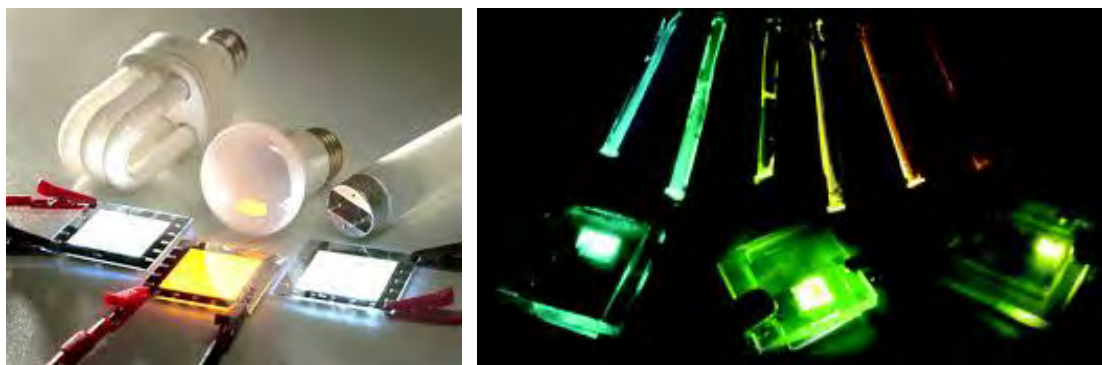
**Figura III.6:** Estructura de Rayos X del derivado  $[\text{Ir}_2\text{Cu}_4(\text{C}\equiv\text{CPh})_8(\text{PPh}_3)_2]$ .

### *Derivados de Ir con ligandos ciclometalados*

El deseo de obtener compuestos con una alta eficiencia en la emisión ha conducido al desarrollo de varios métodos para mejorar el rendimiento cuántico de fosforescencia. Un procedimiento general para aumentar el grado de contribución metálica y dotar al estado emisor de carácter de transferencia de carga consiste en el uso de ligandos ciclometalados, que además de unirse al átomo metálico a través del par electrónico solitario del nitrógeno, también se coordinan a través de uno o más átomos de carbono formalmente aniónicos. Los complejos ciclometalados muestran una mejora en las propiedades luminiscentes debido a que el carácter dador  $\sigma$  y aceptor  $\pi$  del ligando da lugar a estados excitados de baja energía de tipo MLCT. Además, el alto desdoblamiento de campo que genera el carbono dador y la posibilidad de la retrodonación  $\pi$  en el anillo quelato elevan la energía de los estados MC d-d, disminuyendo así sus efectos desactivantes.

En consecuencia, los compuestos ciclometalados de Ir<sup>III</sup> han resultado ser materiales fosforescentes de alta eficiencia debido a la fácil modulación de la emisión, alto rendimiento cuántico y vidas medias relativamente cortas.<sup>30</sup> Además, ofrecen un buen resultado en aplicaciones tecnológicas, debido a su notable estabilidad durante el tratamiento térmico en la fabricación de dispositivos.

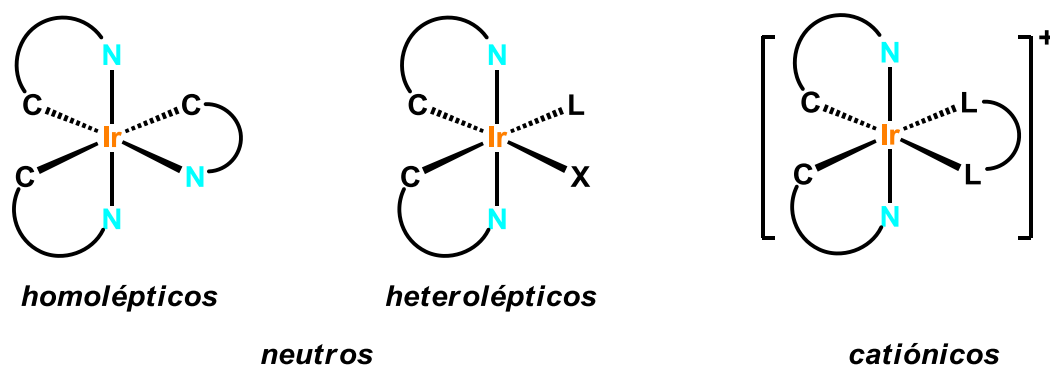
Así, desde la contribución de Thompson y Forrest en el desarrollo de OLEDs introduciendo compuestos fosforescentes ciclometalados de Ir<sup>III</sup> como emisores,<sup>31</sup> el estudio de las propiedades del estado excitado de compuestos de Ir<sup>III</sup> con diferentes grupos ciclometalados ha tenido un gran interés, hecho que se refleja en el gran número de revisiones acerca de estos compuestos.<sup>30b, 32</sup>



**Figura III.7:** Dispositivos OLEDs.

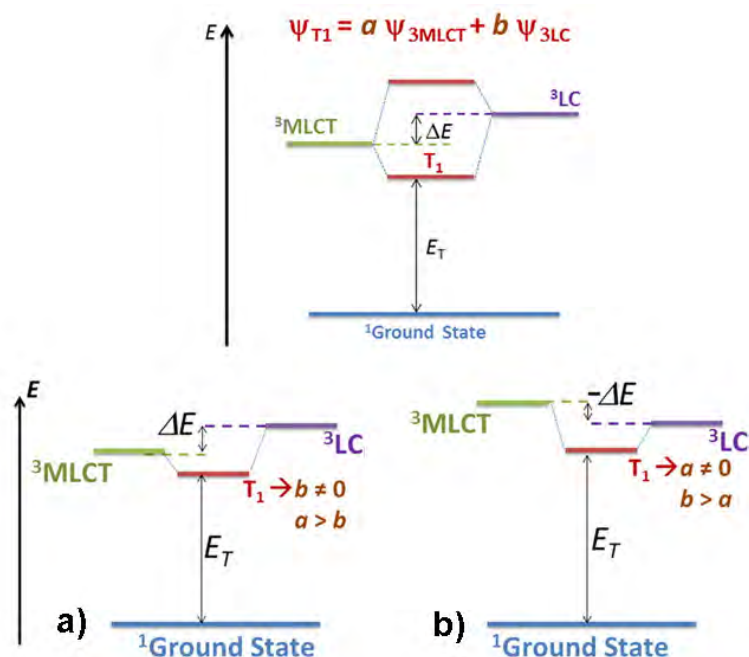


Hasta la fecha, la mayor parte de los compuestos publicados incorporan un único centro metálico, y se pueden clasificar en neutros y catiónicos. Con ligandos ciclometalados bidentados (C<sup>^</sup>N), los compuestos neutros pueden ser homolépticos [Ir(C<sup>^</sup>N)<sub>3</sub>] o heterolépticos [Ir(C<sup>^</sup>N)<sub>2</sub>(LX)] (LX = ligando monoaniónico) y los catiónicos suelen tener un ligando bidentado en su esfera de coordinación [Ir(C<sup>^</sup>N)<sub>2</sub>(L-L)]<sup>+</sup> (L-L = ligando bidentado neutro) (Figura III.8).



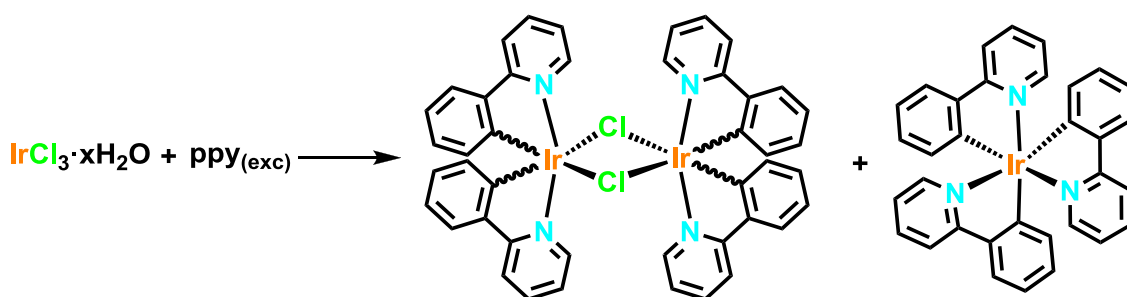
**Figura III.8:** Clasificación de compuestos de Ir<sup>III</sup> con ligandos ciclometalados bidentados (C<sup>^</sup>N).

Por lo general, estos compuestos son foto y químicamente estables, muestran un comportamiento electroquímico reversible y tienen una alta eficiencia fosforescente.<sup>30b, 32a-n</sup> Se ha demostrado que se puede modular el color de la emisión funcionalizando los ligandos ciclometalados y que las propiedades luminiscentes fundamentalmente provienen de transiciones debidas a transferencias de carga metal-ligando (<sup>3</sup>MLCT) o de mezclas de transiciones <sup>3</sup>MLCT-<sup>3</sup>LC. Como se refleja en la Figura III.9, cuando los estados <sup>3</sup>MLCT y <sup>3</sup>LC están próximos en energía, la emisión proviene de un estado excitado T<sub>1</sub> mezcla de ambos. La ecuación  $\Psi_{T_1} = a\Psi_{^3MLCT} + b\Psi_{^3LC}$  refleja la contribución de cada uno de los estados a la emisión, dándose, en general, dos situaciones extremas dependiendo de la energía de los estados iniciales. Si el estado <sup>3</sup>MLCT es más estable, su contribución al T<sub>1</sub> será mayor, y la emisión será de una naturaleza fundamentalmente <sup>3</sup>MLCT (Figura III.9a). Si por el contrario, el estado <sup>3</sup>LC se estabiliza por debajo del <sup>3</sup>MLCT (Figura III.9b), la naturaleza de la emisión tendrá más contribución <sup>3</sup>LC, dando lugar a bandas estructuradas. La contribución de cada estado al estado excitado depende de varios factores, como pueden ser la temperatura y el tipo de ligando.



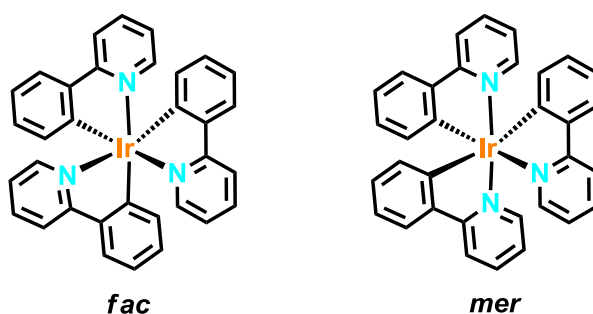
**Figura III.9:** Diagrama de energía de los estados  ${}^3\text{MLCT}$  y  ${}^3\text{LC}$ .

En este área, el ligando bidentado 2-fenilpiridina, ppy, es uno de los ligandos ciclometalados más empleado y forma parte del complejo de iridio más conocido, *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  que se ha convertido en referencia para evaluar el comportamiento del resto de las especies luminiscentes de  $\text{Ir}^{\text{III}}$ . Este complejo no fue descrito por primera vez hasta el año 1985 en el trabajo pionero de Watts y colaboradores,<sup>33</sup> donde se obtuvo como un producto secundario en la preparación del compuesto dinuclear  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$  (Esquema III.9). El isómero con disposición *fac* es el producto de control termodinámico y se forma mayoritariamente como consecuencia del fuerte efecto *trans* que ejerce el carbono dador que orienta al nitrógeno del ligando adyacente preferentemente a una disposición *trans*.



**Esquema III.9:** Preparación del compuesto dinuclear  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ .

En el año 2003, Thompson y colaboradores aislaron por primera vez el isómero meridional  $\text{mer-}[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ . El producto de control cinético se sintetizó mediante el tratamiento del  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$  con la ppy bajo unas condiciones de reacción suaves.<sup>34</sup>

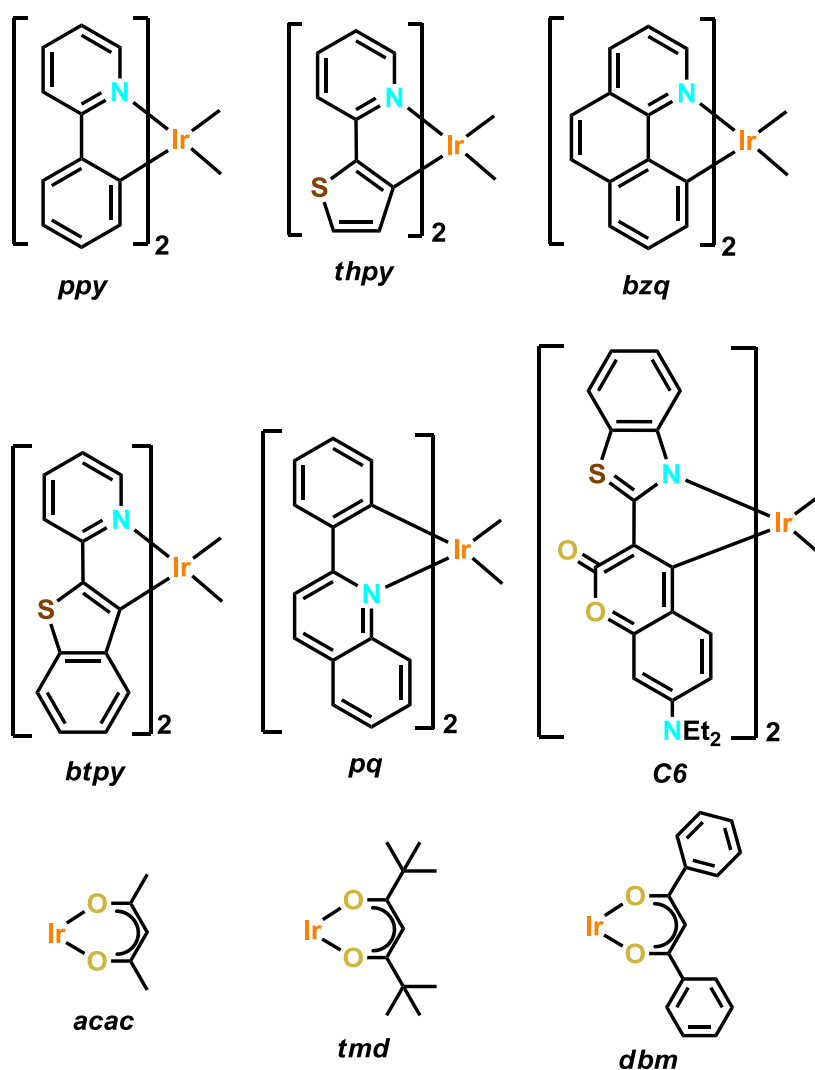


**Figura III.10:** Estructura de los complejos  $\text{fac-}[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  y  $\text{mer-}[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$

Ambos isómeros del complejo  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  muestran emisiones verdes procedentes de transferencias de tipo  $^3\text{MLCT}$ , aunque el rendimiento cuántico para el isómero facial es de un orden de magnitud mayor con respecto al del isómero meridional (0.4 vs 0.036).<sup>34</sup> Los tiempos de vida para los isómeros facial y meridional son  $1.9 \mu\text{s}$  y  $0.15 \mu\text{s}$  respectivamente, y las constantes de velocidad radiativas son comparables, por lo tanto se cree que las vías de desactivación no radiativas son la causa de sus diferentes propiedades emisoras.

El grupo de Thompson ha realizado una extensa investigación sobre una amplia familia de complejos ciclometalados de iridio,  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{O}-\text{O})]$  (Figura III.11), conteniendo dos ligandos bidentados ciclometalados ( $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ ) y un ligando bidentado de tipo  $\beta$ -dicetonato ( $\text{O}-\text{O}$ ).<sup>35</sup> La mayoría de los complejos  $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{O}-\text{O})]$  resultaron ser fotoluminiscentes, con rendimientos cuánticos en el rango de 0.1-0.6 y tiempos de vida

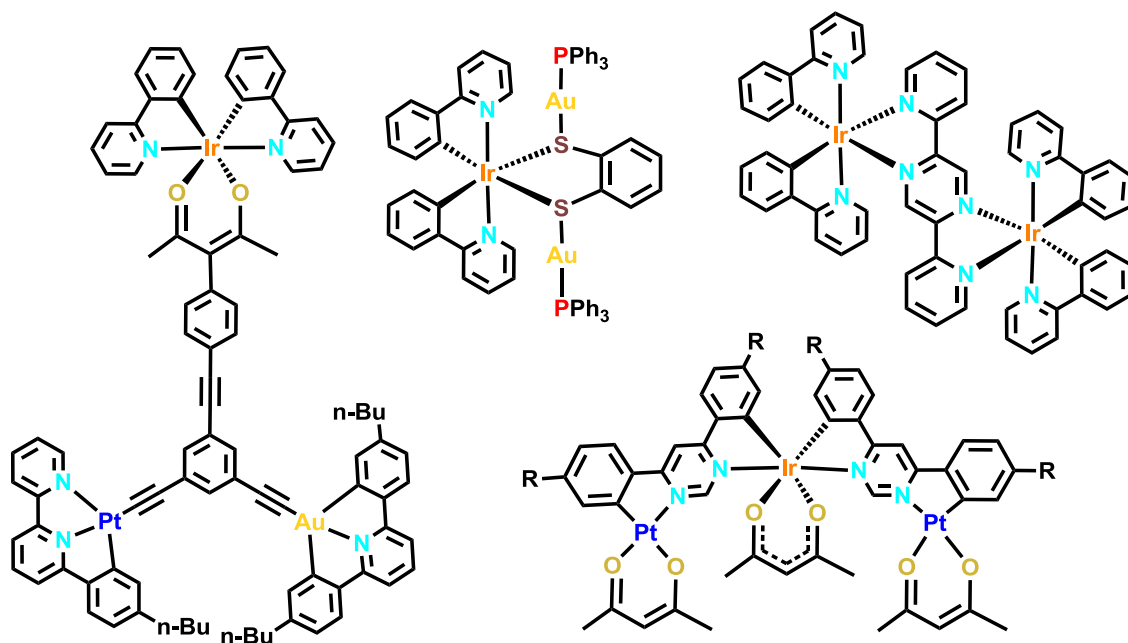
media en la escala de los microsegundos. La modificación en los ligandos ciclometalados permitió preparar una serie de complejos que emiten en un intervalo que abarca desde el verde hasta el rojo. El origen de las emisiones se debe a transferencias de tipo  $^3\text{MLCT} / ^3(\pi-\pi^*)$ . Además, los derivados con el mismo ligando  $\text{C}^{\wedge}\text{N}$  presentan un espectro de emisión casi idéntico y un rendimiento cuántico y tiempos de vida muy similares debido a que la emisión proviene fundamentalmente del fragmento “ $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2$ ”.



**Figura III.11:** Ejemplos de ligandos ciclometalados y  $\beta$ -dicetonatos empleados por Thompson y colaboradores

En este contexto, los fragmentos “ $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2$ ” han sido utilizados con éxito como unidades de construcción en sistemas multinucleares lineales o ramificados para el estudio de transferencia de electrones y/o para formar variedad de compuestos

luminiscentes homo y heterometálicos.<sup>36</sup> En la Figura III.12 se representan ejemplos de compuestos polinucleares que contienen las unidades “Ir(C<sup>^</sup>N)<sub>2</sub>” en su estructura.

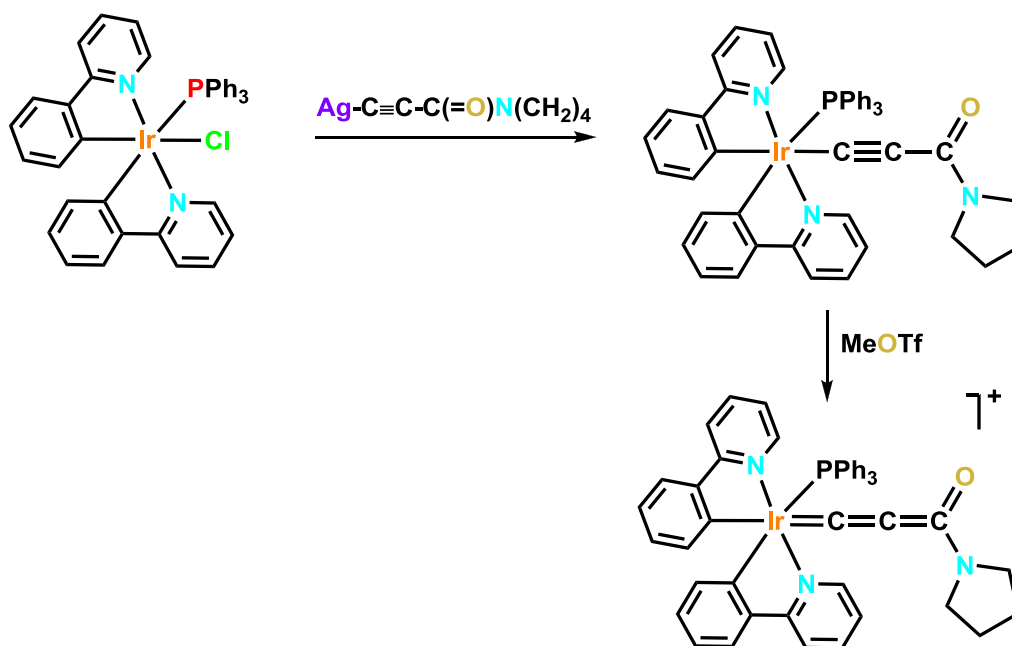


**Figura III.12:** Ejemplos de compuestos multinucleares con unidades “Ir(C<sup>^</sup>N)<sub>2</sub>”.

## Derivados ciclometalados de Ir<sup>III</sup> con ligandos alquínilo

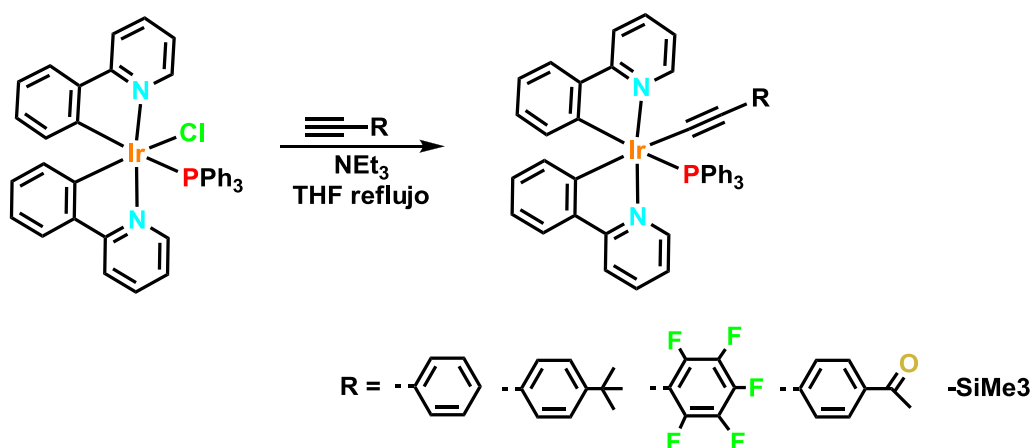
Teniendo en cuenta todos los antecedentes comentados, resulta sorprendente que a pesar de la intensa actividad en el diseño de compuestos ciclometalados de Ir<sup>III</sup> luminiscentes y las interesantes propiedades que se podrían esperar de la combinación de ligandos alquínilo y ligandos ciclometalados, ambos ligandos de campo fuerte, en el centro de Iridio, este tipo de compuestos está casi sin explorar. Solo recientemente se han descrito algunos ejemplos, todos ellos mononucleares, simultáneamente al desarrollo del trabajo experimental recogido en esta Memoria.

El primer derivado de iridio con ligandos alquínilo y ciclometalados en su esfera de coordinación se describió en 2012.<sup>37</sup> En el Esquema III.10 se representa la síntesis de este compuesto. El tratamiento de [Ir(ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)Cl] con Ag-C≡C-C(=O)N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> en 1,2-dicloroetano a temperatura ambiente produce el alquínil derivado de iridio [Ir(ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>){C≡C-C(=O)N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>}] que, reacciona con MeOTf con formación final del alenilideno de iridio representado en el Esquema III.10. Ambos derivados presentan excelentes propiedades fotofísicas y constituyen los primeros ejemplos con este tipo de grupos insaturados como coligandos auxiliares de los cromóforos ciclometalados.



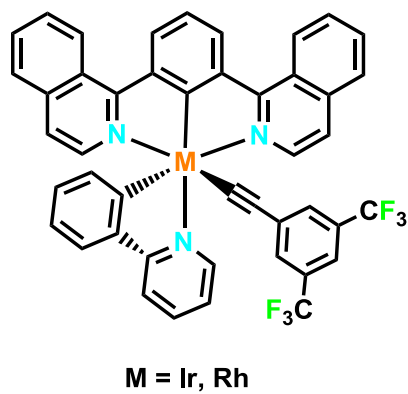
Esquema III.10

Chen y colaboradores han publicado una serie de compuestos ciclometalados de Ir(III) con ligandos acetiluro (Esquema III.11)<sup>38</sup> sintetizados a partir del precursor [Ir(ppy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)Cl] y del correspondiente acetileno en exceso en presencia de NEt<sub>3</sub>. Los derivados obtenidos presentan emisiones tanto en estado sólido como en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura ambiente, que se atribuyen a transiciones <sup>3</sup>MLCT [dπ(Ir) → π\*(ppy)] y <sup>3</sup>LLCT [π(C≡CR) → π\*(ppy)] mezcladas con transiciones de carácter intraligando (<sup>3</sup>IL).



Esquema III.11

El grupo de Williams ha descrito recientemente la síntesis y propiedades fotofísicas de dos compuestos ciclometalados de Rh e Ir(III) [M(biqb)(ppy)(C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)] (M = Rh, Ir) (Figura III.13),<sup>39</sup> que incorporan un ligando tridentado N<sup>^</sup>C<sup>^</sup>N [bis(isoquinolil)benceno:biqb], un ligando bidentado C<sup>^</sup>N (fenilpiridina: ppy) y un ligando alquinilo. Los compuestos se prepararon bajo condiciones de reacción Sonogashira, por tratamiento del correspondiente complejo precursor [M(biqb)(ppy)Cl] con el alquino correspondiente en presencia de una base y yoduro de cobre (I) como catalizador. Estos derivados son excelentes emisores fosforescentes rojos en disolución con rendimientos cuánticos de ~0.5, particularmente altos para ser emisores rojos.



**Figura III.13:** Compuestos ciclometalados  $[M(\text{biqb})(\text{ppy})(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3-3,5-(\text{CF}_3)_2)]$  ( $M = \text{Rh}, \text{Ir}$ ).



## Objetivos

La escasa representación de derivados de iridio conteniendo simultáneamente ligandos ciclometalados C<sup>N</sup> y alquinilos y la amplia experiencia de nuestro grupo en la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades ópticas de compuestos cicloplatinados con ligandos alquinilo, nos ha impulsado a explorar la preparación de nuevos sistemas homo y heteropolinucleares ciclometalados de Ir<sup>III</sup> con distintos ligandos alquinilo puente.

En la primera parte del Capítulo 3 se plantea la síntesis de compuestos dinucleares de Ir<sup>III</sup> con el ligando ciclometalado fenilpiridina (ppy) estabilizados mediante la formación de un sistema de doble puente alquinilo,  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu-\kappa\text{C}^\alpha:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})]_2$  (R= Tol **23**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4 **24**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3 **25**, 1-Np **26**, SiMe<sub>3</sub> **27**, <sup>t</sup>Bu **28**). Éstos representan los primeros ejemplos descritos en la bibliografía de derivados ciclometalados de Ir<sup>III</sup> con un sistema de puentes  $(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})_2$ . Se estudia con detalle su caracterización espectroscópica, estructural, su comportamiento dinámico en disolución y sus propiedades electroquímicas y fotofísicas, con el soporte de cálculos teóricos TD y TD-DFT.

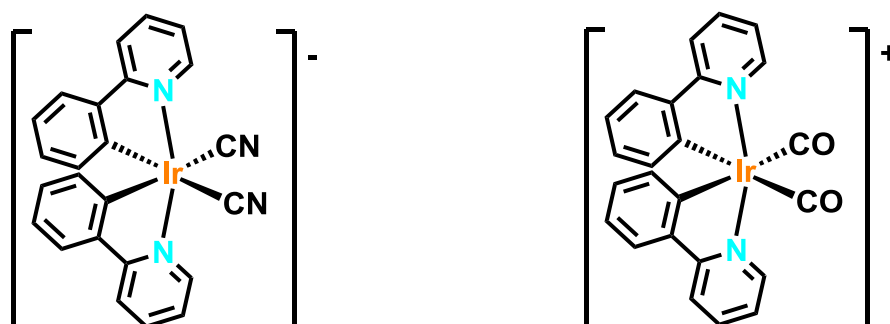
En la segunda parte del Capítulo 3 se estudia la preparación de una serie de clusters heteropolimetálicos tetranucleares Ir<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub> e Ir<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub> del tipo  $[\text{Ir}_2\text{M}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})_4]$  (M = Ag, Cu; **30-36**) con diferentes ligandos alquinilo, introduciendo sustituyentes arilo (R = Tol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3) y alquilo (R = <sup>t</sup>Bu), con el fin de estudiar la modulación de la emisión al variar R. Todos los derivados presentan interesantes propiedades electroquímicas y fotoluminiscentes, que varían fundamentalmente con el heterometal. Sus diferentes propiedades se pueden racionalizar analizando en detalle sus estructuras cristalinas y sus optimizaciones mediante cálculos teóricos. Finalmente, se han estudiado las propiedades electroluminiscentes de algunos de ellos en diodos emisores de luz de una sola capa.



### 3.1. Síntesis y caracterización de compuestos ciclometalados de Ir<sup>III</sup> con ligandos alquínilo puente

#### 3.1.1. Síntesis y caracterización espectroscópica de compuestos [Ir(ppy)<sub>2</sub>(μ-C≡CR)]<sub>2</sub>

Dada la experiencia de nuestro grupo en la preparación de compuestos cicloplatinados homo y heteropolimetálicos con ligandos alquínilo, nuestro primer objetivo fue sintetizar especies monoaniónicas de Ir bis(ciclometaladas) y dos ligandos alquínilo [Ir(ppy)<sub>2</sub>(C≡CR)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. De hecho, se conocen los derivados análogos con los ligandos isoelectrónicos CN<sup>-</sup> y CO, el derivado aniónico [Ir(ppy)<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>]<sup>-40</sup> y el catiónico [Ir(ppy)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>+41</sup> (Esquema 3.1.1).<sup>41</sup> Con esa finalidad utilizamos las dos vías alternativas que se comentan a continuación.

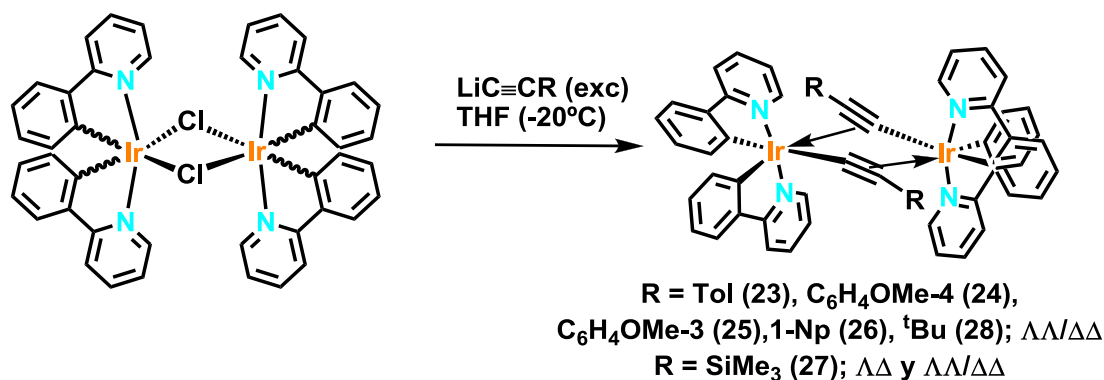


Esquema 3.1.1

#### Método A:

Inicialmente, decidimos ensayar una estrategia análoga a la establecida para la síntesis de los derivados con ligandos ciclometalados bzq, (NBu<sub>4</sub>)[Pt(bzq)(C≡CR)<sub>2</sub>],<sup>5</sup> basado en el tratamiento del derivado dinuclear [Pt(bzq)(μ-Cl)]<sub>2</sub> con exceso del alquínillitio, LiC≡CR, correspondiente. Sin embargo, como se muestra en el Esquema 3.1.2, el tratamiento del derivado precursor [Ir(ppy)<sub>2</sub>(μ-Cl)]<sub>2</sub><sup>42</sup> con un exceso del correspondiente acetiluro de litio (LiC≡CR) generado *in situ* en THF, conduce a la formación de nuevos compuestos bimetalicos de iridio de estequiometría [Ir(ppy)<sub>2</sub>(μ-κC<sup>α</sup>:η<sup>2</sup>-C≡CR)]<sub>2</sub> (R= Tol **23**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4 **24**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3 **25**, 1-Np **26**, SiMe<sub>3</sub> **27**, <sup>t</sup>Bu

28) como sólidos amarillos (23, 27 y 28) o naranjas (24, 25 y 26) con buenos rendimientos. Debemos indicar que existen muy pocos ejemplos de compuestos dinucleares de Ir con ligandos alquinilo puente<sup>21, 23, 43</sup> y, hasta donde nosotros sabemos, estos derivados representan los primeros ejemplos de compuestos de diiridio (III) con grupos ciclometalados estabilizados a través de un sistema de doble puente acetiluro.



Esquema 3.1.2: Ruta sintética para la preparación de los compuestos 23-28.

Todos los complejos son moderadamente estables al aire en estado sólido, pero descomponen lentamente en disolución, y han sido caracterizados mediante métodos analíticos (C, H y N) y espectroscópicos habituales [IR, espectrometría MALDI-TOF, RMN [monodimensional ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) y bidimensional]. En el caso de los derivados 23, 25 y 27 se han confirmado sus estructuras cristalinas mediante difracción de Rayos X.

Los espectros de MALDI-TOF de los derivados 23, 24, 26, y 28 exhiben el correspondiente pico molecular junto con diferentes picos de fragmentación, mientras que los derivados 25 y 27 solo muestran picos debidos a diferentes fragmentos obtenidos por pérdida de grupos ppy y/o  $\text{C}\equiv\text{CR}$ .

En los espectros de IR de los derivados 23-26 y 28 lo más destacable es la presencia de una absorción de intensidad media-fuerte correspondiente a la vibración  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  (1988 23, 1991 24, 1997 25, 1954 26 y 1942 28  $\text{cm}^{-1}$ ), mientras que el compuesto 27 muestra una banda intensa a 1895  $\text{cm}^{-1}$  y dos más débiles adicionales (1869 y 1853  $\text{cm}^{-1}$ ), todas ellas en el rango típico de los ligandos alquinilo puente  $\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR}$ .<sup>44</sup> Estas frecuencias de vibración son comparables a las observadas en compuestos dinucleares neutros de platino estabilizados mediante sistemas de doble

puente alquinilo  $\sigma/\pi$ , como por ejemplo  $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_3)(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})]_2$ ,<sup>45</sup> lo que sugiere la presencia de una interacción similar de los ligandos alquinilo con el metal  $\eta^2\text{-(C}\equiv\text{CR)-M}$ .

Debemos destacar que el único complejo de iridio dinuclear con puentes alquinilo descrito en la bibliografía,  $[\text{Ir}(\text{COD})(\mu\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ ,<sup>23</sup> presenta una banda  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  localizada a  $1830\text{ cm}^{-1}$ . El incremento de la frecuencia  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  en el derivado **27** con respecto a este último puede ser debido a una retrodonación más débil hacia los orbitales  $\pi^*$  en el sistema Ir<sup>III</sup>- $\eta^2$  alquinilo comparado con la retrodonación en el derivado Ir<sup>I</sup>- $\eta^2$  alquinilo.

**Tabla 3.1.1:** Datos de IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los compuestos **23-28**.

Compuesto	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CTol})]_2$ <b>23</b>	1988 (m), 1940 (sh)
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-4})]_2$ <b>24</b>	1991(s), 1937 (sh)
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})]_2$ <b>25</b>	1997 (m)
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-1-Np})]_2$ <b>26</b>	1954 (s)
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ <b>27</b>	1895 (s), 1869 (m), 1835 (m)
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})]_2$ <b>28</b>	1942 (s), 1961(sh)

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  muestran de forma inequívoca la presencia de los ligandos ciclometalado y alquinilo. La asignación de las señales (ver Experimental) se ha llevado a cabo utilizando la información obtenida de los experimentos bidimensionales COSY (correlación  $^1\text{H-}^1\text{H}$ ), HSQC (correlación  $^1\text{H-}^{13}\text{C}$  a un enlace), HMBC (correlación  $^1\text{H-}^{13}\text{C}$  a más de un enlace) y TOCSY. A modo de ilustración, en las Figuras 3.1.1-3.1.5 se recogen los espectros de RMN del derivado  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CTol})]_2$  (**23**). El resto de espectros se recogen en el Apéndice A.

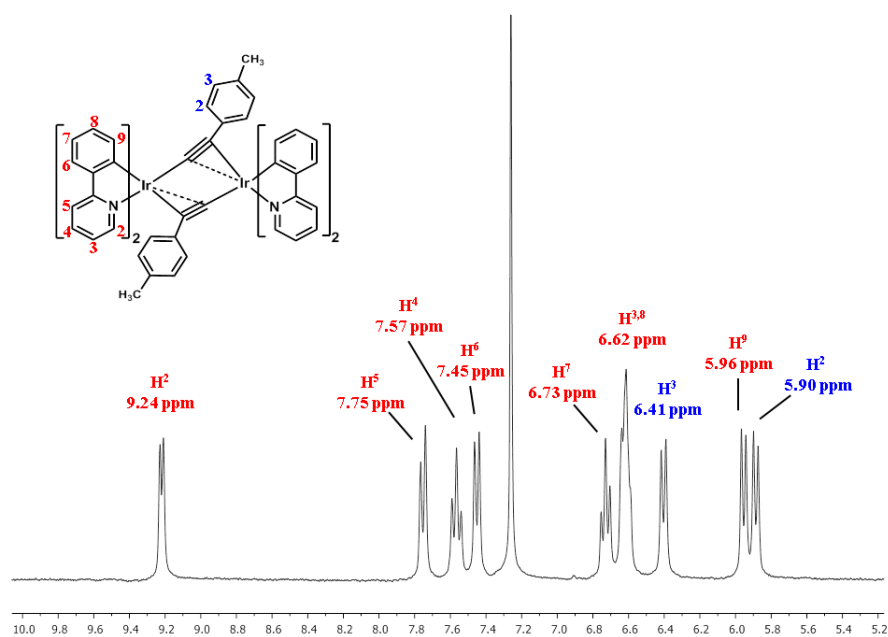


Figura 3.1.1: Región seleccionada del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del derivado **23** en  $\text{CDCl}_3$ .

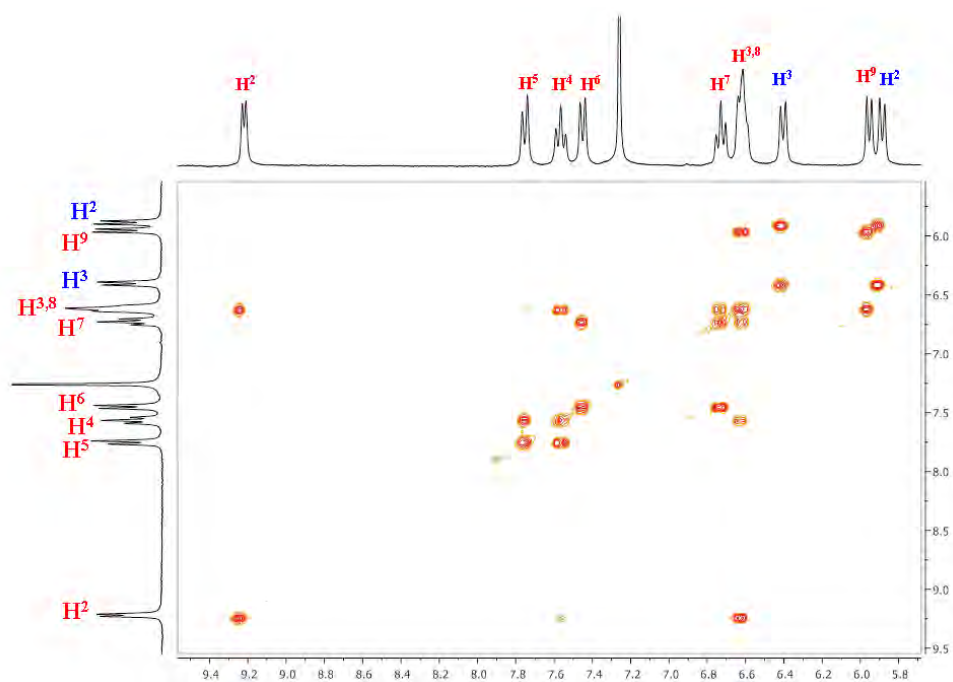


Figura 3.1.2: Región seleccionada del espectro de correlación COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del derivado **23** en  $\text{CDCl}_3$ .

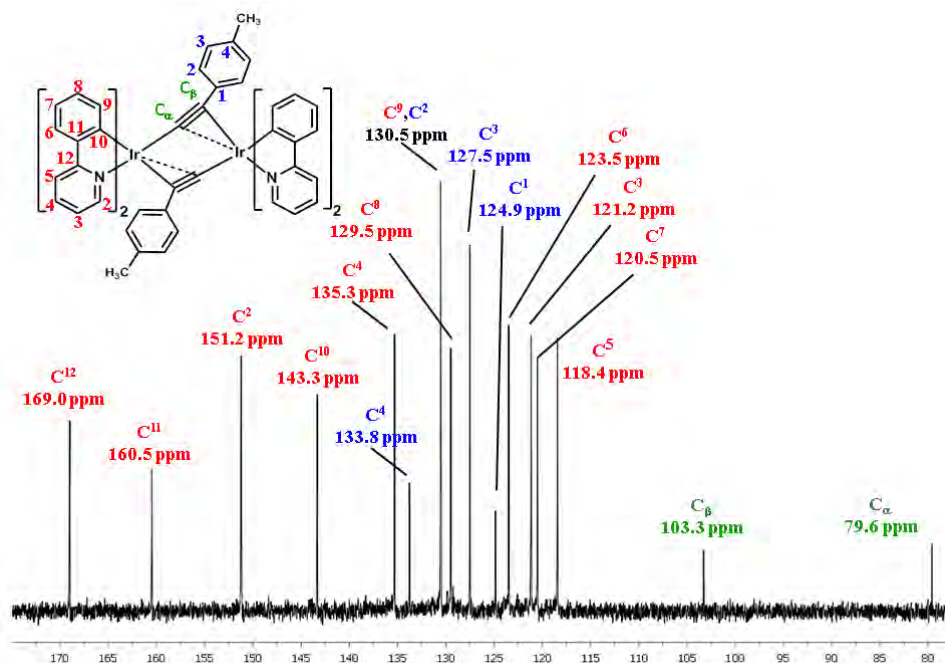


Figura 3.1.3: Región seleccionada del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del derivado **23** en  $\text{CDCl}_3$ .

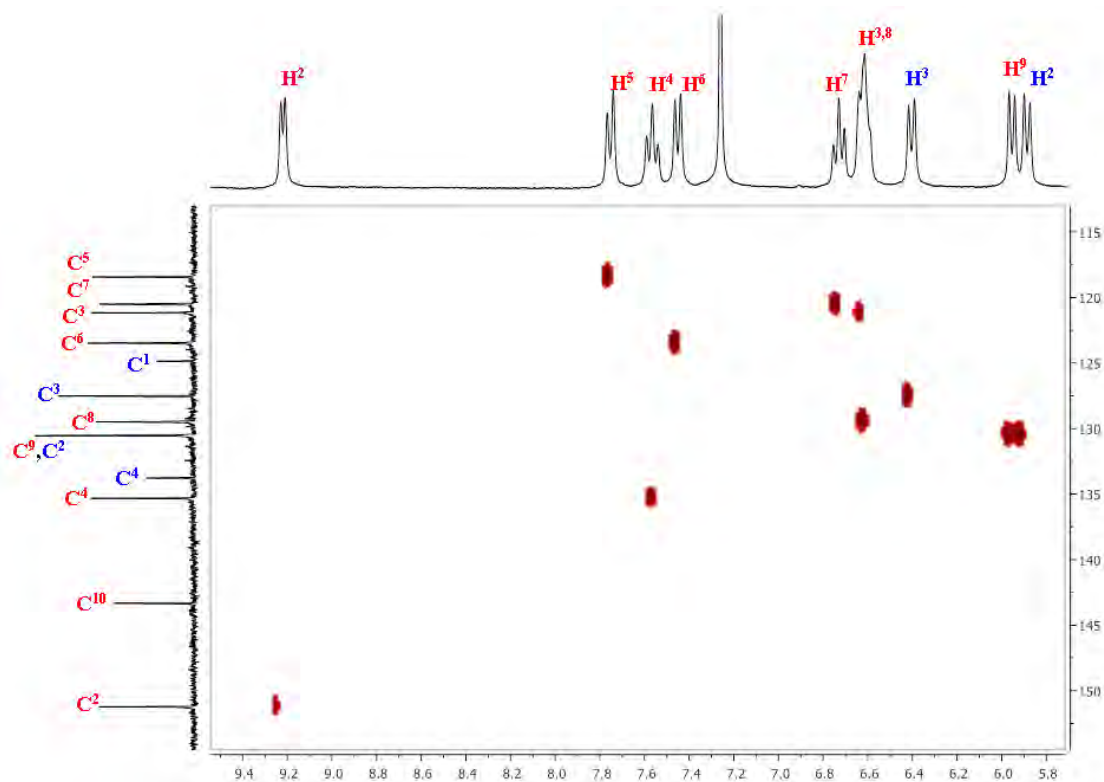
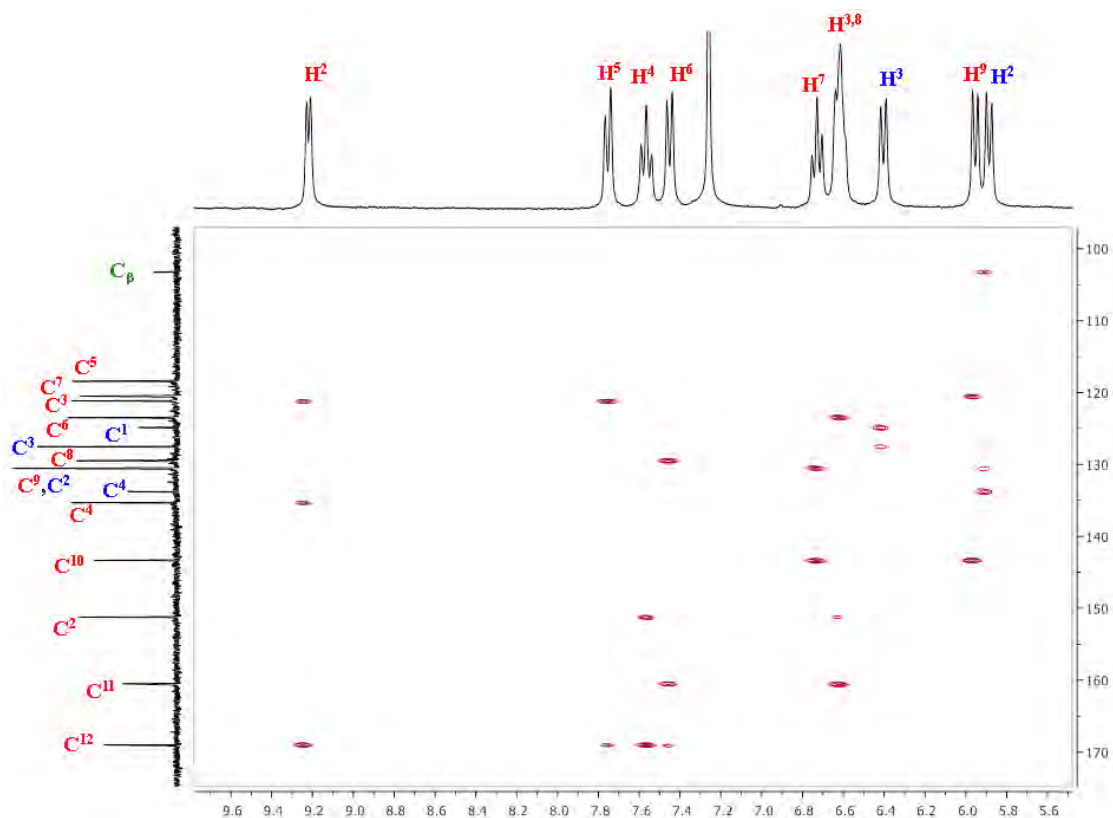


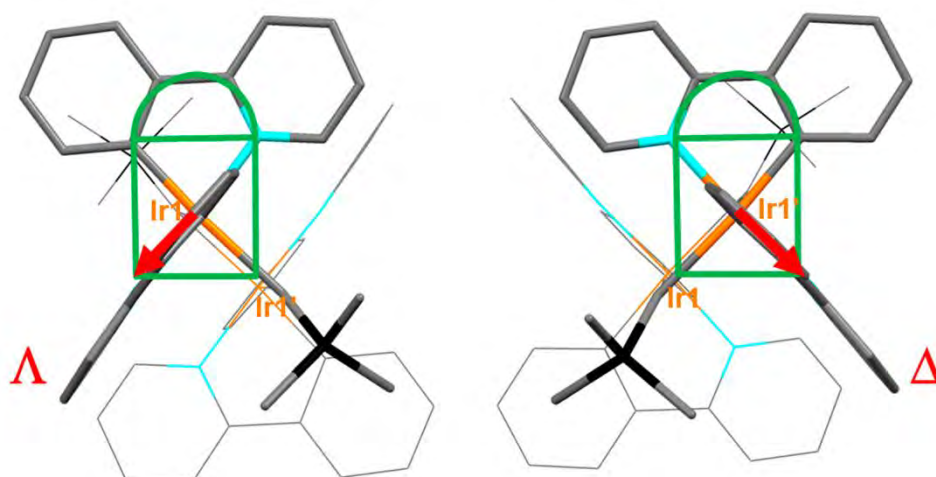
Figura 3.1.4: Región seleccionada del espectro de HSQC del derivado **23** en  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura 3.1.5:** Región seleccionada del espectro de HMBC del derivado **23** en  $\text{CDCl}_3$ .

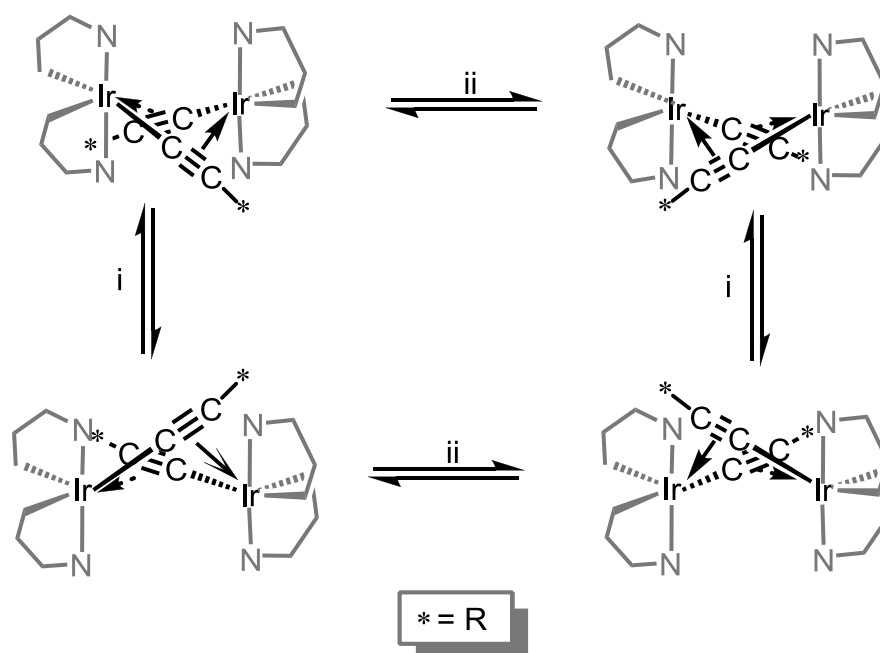
Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de los derivados **23-26** y **28** indican la formación de un único diastereoisómero de los dos posibles, que ha sido confirmado por difracción de Rayos X para los derivados **23** ( $\text{R} = \text{Tol}$ ) y **25** ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-3}$ ) como la forma  $\Lambda\Lambda/\Delta\Delta$  (teniendo en cuenta para esta nomenclatura la posición de los grupos quelato (ppy) como se muestra en la Figura 3.1.6). Sin embargo en el derivado **27** ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ) se forma una mezcla de los dos diastereoisómeros ( $\Lambda\Delta$  y  $\Lambda\Lambda/\Delta\Delta$ ).<sup>46</sup>





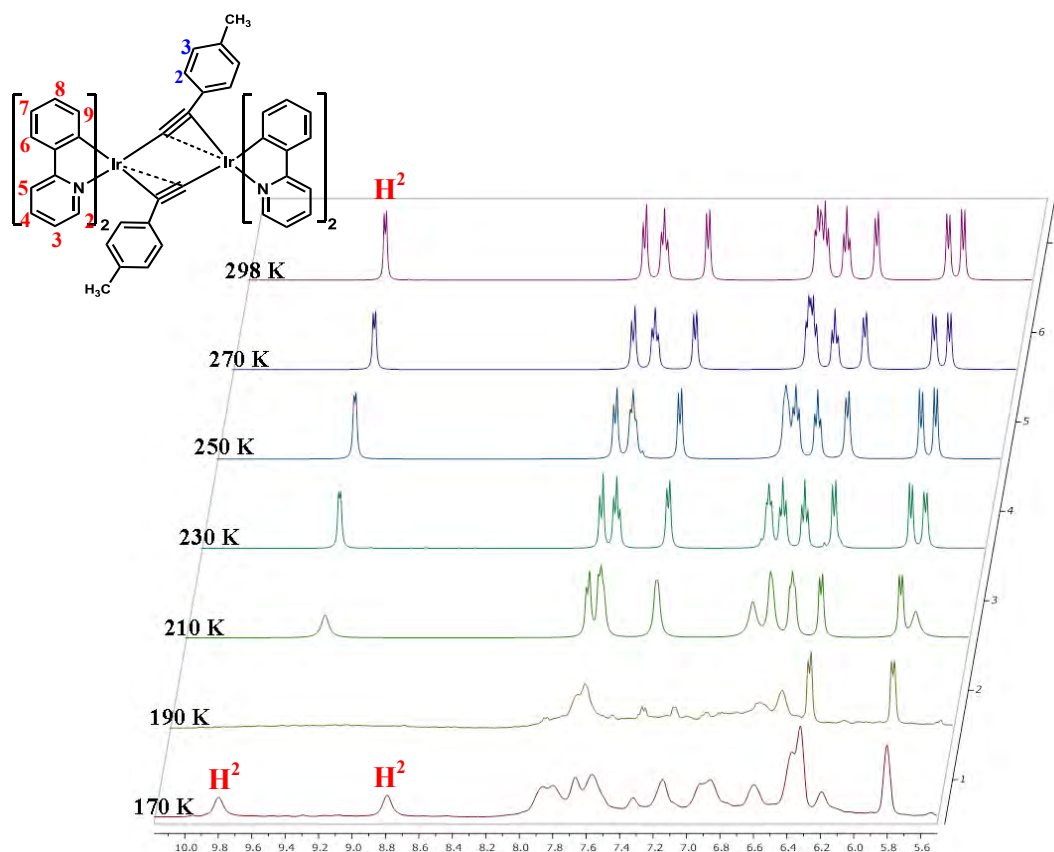
**Figura 3.1.6:** Visión de los dos diastereoisómeros del derivado **27**. Para determinar la configuración ( $\Lambda$  o  $\Delta$ ) se deben colocar los ligandos quelato de tal manera que uno quede en el plano (semicírculo verde) y que el otro quede por encima del plano (flecha roja). Si la flecha roja apunta a la derecha la configuración será  $\Delta$  y si apunta a la izquierda será  $\Lambda$ .

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  a temperatura ambiente de los derivados **23-26** que contienen ligandos ariletinilo presentan un único grupo de señales para los ligandos ppy y alquinilo, lo que indica que tanto los ligandos ciclometalados como los grupos alquinilo son equivalentes. La presencia de un solo tipo de ligando ciclometalado no es coherente con una disposición rígida del sistema de doble puente acetiluro en el que un C metalado se localiza *trans* al  $\text{C}_\alpha$  y el otro es *trans* al enlace  $\pi$ . Esto sugiere la existencia de un comportamiento dinámico *intramolecular*, como el propuesto en el Esquema 3.1.3. Teniendo en cuenta que el dimetalaciclo central  $\text{Ir}_2(\text{C}\equiv\text{C})_2$  en el complejo **23** no es plano, este proceso se puede explicar suponiendo una rápida inversión del dimetalaciclo central (Esquema 3.1.3i), junto con un rápido intercambio *intramolecular*  $\sigma/\pi$  de ambos grupos  $\text{C}\equiv\text{CR}$  entre los centros de iridio (Esquema 3.1.3ii), lo que hace equivalentes no solo a los ligandos ciclometalados sino también a los grupos alquinilo. Este proceso tiene precedentes tanto en compuestos *homo-* como *hetero-* dinucleares con ligandos alquinilo puente.<sup>45, 47</sup>



Esquema 3.1.3: Propuesta de equilibrio de intercambio dinámico.

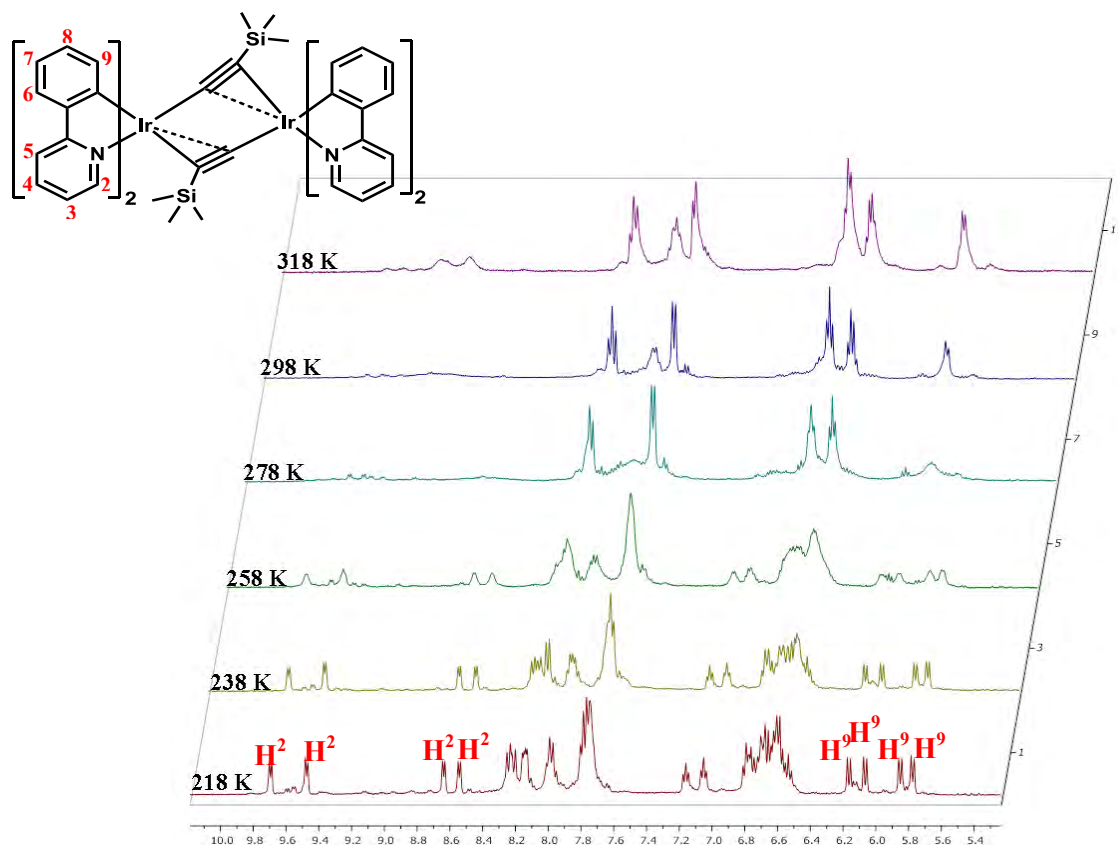
Como era de esperar, los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  a baja temperatura de algunos derivados seleccionados (**23**, **24** y **26**) indican la presencia de un patrón rígido. A modo de ejemplo, en la Figura 3.1.7 se muestran los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  del compuesto **23** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a temperatura variable. El seguimiento de la señal del protón  $\text{H}^2$  *orto* al átomo de nitrógeno de la ppy, que aparece en una zona muy limpia del espectro, ( $\delta$   $\text{H}^2$  9.24 **23**, 9.27 **24**, 9.53 **26**, 298 K) muestra que esta señal se va ensanchando, coalesce y se resuelve en dos señales distintas a baja temperatura (170 K) ( $\delta$   $\text{H}^2$  9.80 y 8.80 **23**, 9.78 y 8.78 **24**) de acuerdo con una desaceleración del proceso dinámico. La coalescencia y la división de las señales del protón  $\text{H}^2$  se observan por debajo de  $-83^\circ\text{C}$  para **23** ( $\text{R} = \text{Tol}$ ) y de  $-78^\circ\text{C}$  para **24** ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$ ). La energía de activación asociada al proceso es de 35 KJ/mol para **23** y 36 KJ/mol para **24**, valores ligeramente inferiores a los observados en otros derivados relacionados, como por ejemplo en el complejo  $(\text{NBu}_4)[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\mu\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2\text{Ir}(\text{COD})]$ , en el que es de 45KJ/mol.<sup>47b</sup> Para el derivado **26** ( $\text{R} = 1\text{-Np}$ ) no se ha podido calcular la energía asociada a este proceso debido a que a la temperatura más baja accesible en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $-92^\circ\text{C}$ ), solo se observa la coalescencia (Figura A3.16).



**Figura 3.1.7:** Espectros de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto **23** en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a diferentes temperaturas.

Los complejos alquiletinilo (**27** (R = SiMe<sub>3</sub>) y **28** (R = <sup>t</sup>Bu)) son inestables en disolución, especialmente en disolventes clorados (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y CHCl<sub>3</sub>), ya que evolucionan formando el producto dinuclear de puentes cloro, de partida [Ir(ppy)<sub>2</sub>(μ-Cl)]<sub>2</sub>. Este es el motivo por el que siempre se observan pequeñas señales adicionales en sus espectros aunque han sido registrados en deuteroacetona. El derivado de *tert*-butilacetiluro (**28**) muestra dos resonancias separadas debidas a los grupos ppy, mientras que muestra una sola señal para los grupos <sup>t</sup>Bu, tanto a temperatura ambiente como a 198 K, lo que sugiere que este compuesto tiene una estructura más rígida que sus derivados análogos en la escala de tiempo de la técnica de RMN (Figura A3.23). Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H a temperatura variable para el derivado de SiMe<sub>3</sub> **27** (Figura 3.1.8) sugieren, que en este caso, existe una mezcla de diastereoisómeros en una proporción molar 1:1. Así, a 218 K se observan cuatro conjuntos de señales aromáticas correspondientes a los cuatro grupos de ppy distintos, claramente visibles en las resonancias de los protones H<sup>2</sup> (δ 9.71, 9.49, 8.65 y 8.56) y H<sup>9</sup> (δ 6.18, 6.08, 5.87 y

5.79). Al aumentar la temperatura, las señales de los grupos ppy se ensanchan. Las cuatro señales debidas a los protones H<sup>2</sup> finalmente colapsan en dos ( $\delta$  9.24 y 9.07) por encima de 298 K, cada uno de ellos correspondiente a uno de los dos diastereoisómeros. La temperatura de coalescencia es aproximadamente de 288 K, y la energía de activación de este proceso de ~54 KJ/mol.



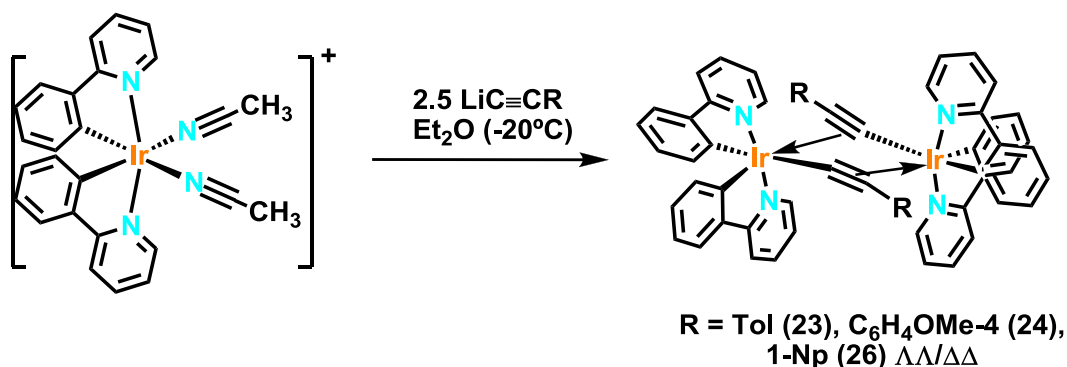
**Figura 3.1.8:** Espectros de RMN de <sup>1</sup>H del compuesto **27** en CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub> a diferentes temperaturas.

Por otra parte, los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} muestran las señales esperadas para el ligando ppy, además de las correspondientes a los grupos C≡CR. Al igual que se observa en los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, los derivados **23-26** exhiben las correspondientes señales de un único tipo de ligando ppy y un único tipo de grupo C≡CR. Sin embargo, el derivado de <sup>t</sup>Bu (**28**) muestra las señales correspondientes a dos diferentes grupos ppy, lo que indica un comportamiento rígido en disolución, mientras que el derivado de SiMe<sub>3</sub> (**27**) exhibe las resonancias correspondientes a los cuatro grupos ppy, de acuerdo con la presencia de los dos diastereoisómeros. Las resonancias de los carbono alquínílicos se asignaron de forma inequívoca (excepto en el derivado

27) con la ayuda de los experimentos de correlación HMBC. En los complejos **23-26** y **28**, la señal de C<sub>α</sub> (79.6 **23**, 77.2 **24**, 80.2 **25**, 77.0 **26**, 71.7 **28** ppm) aparece a campo más alto que la del C<sub>β</sub> (103.3 **23**, 102.7 **24**, 103.0 **25**, 102.5 **26**, 112.8 **28** ppm), hecho que ha sido descrito previamente en complejos heterometálicos de Ir-Pt<sup>47b, c</sup> y en el derivado [Ir<sub>2</sub>(μ-1,8,(NH)<sub>2</sub>naphtha)(μ-C≡CPh)H<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(Pipr)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) (C<sub>α</sub>/C<sub>β</sub> 53.7/128.6).<sup>21</sup>

### Método B: Reacciones de [Ir(ppy)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>](OTf) con Li(C≡CR)

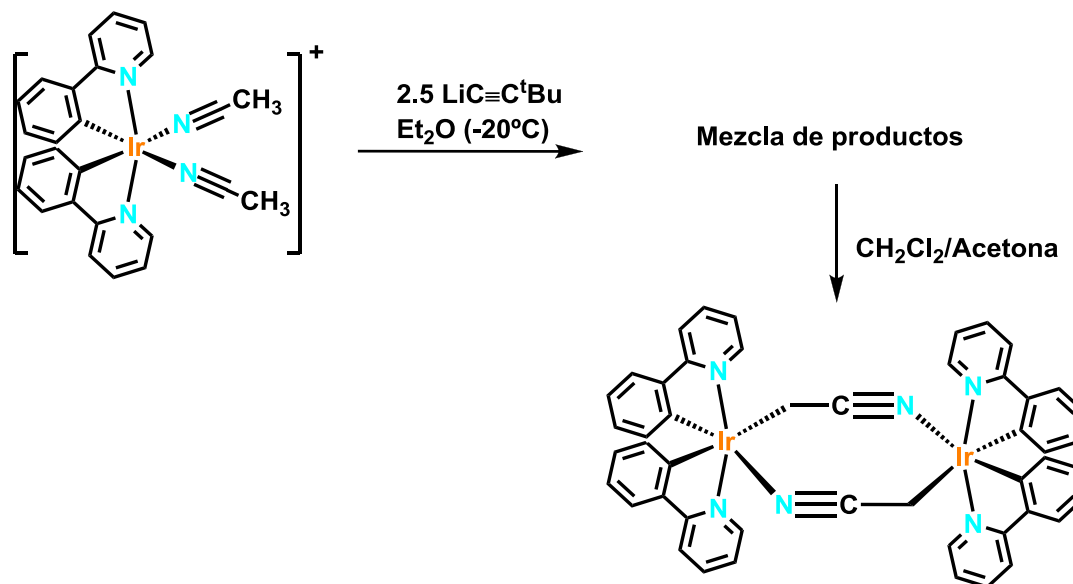
La segunda ruta sintética que examinamos se centró en estudiar las reacciones del solvato de acetonitrilo [Ir(ppy)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>](OTf) con el correspondiente acetiluro de litio (LiC≡CR). Como se recoge en el Esquema 3.1.4, Estas reacciones evolucionan también con formación de los compuestos dinucleares con sustituyentes R = Tol (**23**), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3 (**24**) y 1-Np (**26**).



Esquema 3.1.4: Ruta sintética alternativa para la preparación de los compuestos **23**, **24** y **26**.

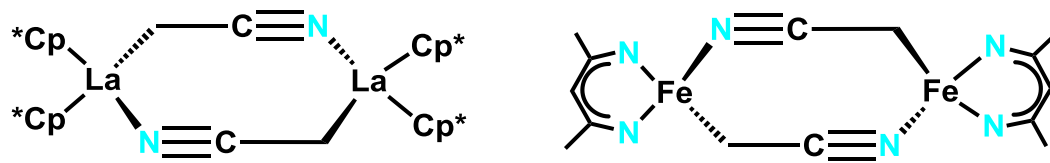
Sorprendentemente, bajo las mismas condiciones, la reacción entre el solvato de acetonitrilo [Ir(ppy)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>](OTf) y LiC≡C<sup>t</sup>Bu (Esquema 3.1.5) dio lugar a un sólido naranja que resultó ser una mezcla de productos (como se confirmó por RMN de <sup>1</sup>H). Mediante lenta cristalización del residuo sólido en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/acetona a baja temperatura aparecieron una pequeña cantidad de cristales naranjas aptos para la determinación estructural mediante Rayos X, que permitió identificarlos como el derivado dinuclear de Ir con dos ligandos cianometanuro puente [Ir(ppy)<sub>2</sub>(μ-CH<sub>2</sub>CN)]<sub>2</sub>(**29**) (ver sección 3.1.2). Probablemente debido a la baja estabilidad del derivado **29**, todos los intentos por obtener una muestra pura de este compuesto para su estudio espectroscópico

completo fueron infructuosos, incluso mediante el tratamiento de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{MeCN})_2](\text{OTf})$  con  $n\text{BuLi}$ , o por interacción del compuesto dinuclear **28** con MeCN.



Esquema 3.1.5

En este contexto, vale la pena indicar que los complejos de metales de transición que contienen ligandos MeCN unidos a través del N han sido ampliamente utilizados como precursores para la síntesis de compuestos más elaborados, ya que el acetonitrilo es suficientemente lábil y fácilmente sustituible por otros ligandos.<sup>48</sup> A pesar de esto, se conocen algunos ejemplos de metalación de acetonitrilo para dar compuestos del tipo cianometanuro  $\text{M}-\text{CH}_2\text{CN}$ ,<sup>49</sup> e incluso se han descrito algunos complejos en los que se ha producido una triple deprotonación del acetonitrilo.<sup>50</sup> Sorprendentemente, hasta donde nosotros sabemos, sólo se conocen dos ejemplos precedentes con un doble puente cianometanuro  $[\text{M}](\mu-\text{CH}_2\text{CN})_2[\text{M}]$ :  $[(\text{Cp}^*)_2\text{La}(\mu-\text{CH}_2\text{CN})]_2$  ( $\text{Cp}^*$  = pentametilciclopentadienilo)<sup>51</sup> y  $[\text{L}^{\text{Me}}\text{Fe}(\mu-\text{CH}_2\text{CN})]_2$  ( $\text{L}^{\text{Me}}$  = 2,4-bis(2,6-diisopropilfenilimino)pent-3-ilo) (Figura 3.1.9).<sup>52</sup>



**Figura 3.1.9:** Ejemplos de compuestos con un doble puente cianometanuro.

### 3.1.2. Caracterización mediante difracción de Rayos X

Con objeto de confirmar la estructura de los derivados estudiados, así como la disposición espacial de los anillos ciclometalados se llevó a cabo un estudio estructural por difracción de Rayos X de monocristal de los derivados **23**, **25** y **27**.

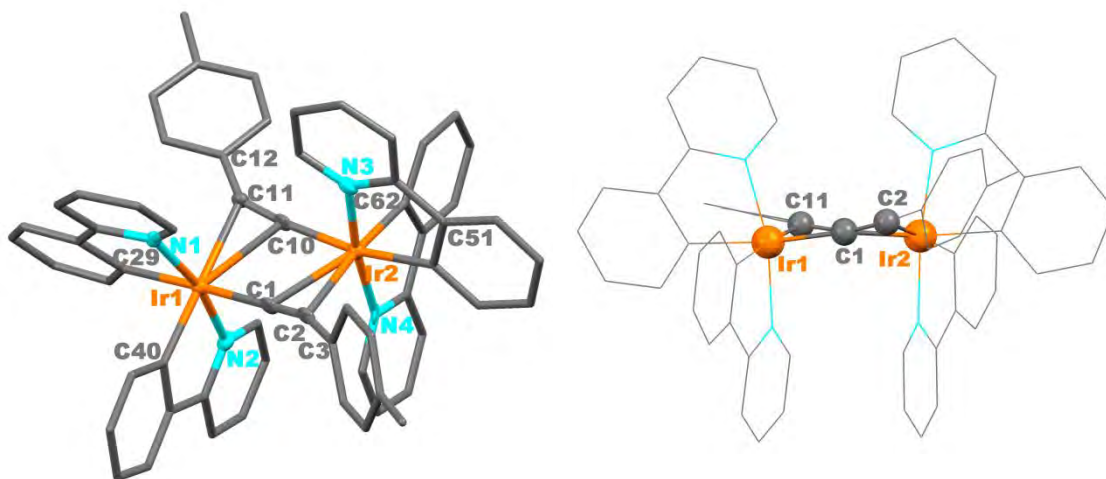
Se obtuvieron cristales amarillos de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CTol})]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$  mediante lenta difusión de *n*-hexano sobre una disolución saturada del derivado **23** en acetona y de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$  por lenta evaporación del compuesto **25** en acetona a temperatura ambiente. Cuando se cristalizó el compuesto  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$  **27** de una disolución concentrada de acetona, se obtuvieron dos tipos de cristales, unos en forma de bloques y otros en forma de agujas. Solo se pudo obtener la estructura cristalina de los cristales en forma de bloques como **27**·2CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>. La estructura molecular de los derivados **23**, **25** y **27** se muestran en las Figuras 3.1.10, 3.1.11 y 3.1.12 y las distancias y ángulos de enlace más relevantes se recogen en las Tablas 3.1.2-3.1.4.

Los compuestos **23**·2CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> y **25**·2CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> contienen en la unidad asimétrica ambas configuraciones ( $\Lambda\Lambda$  y  $\Delta\Delta$ ). En las Figuras 3.1.10 y 3.1.11 se muestra la forma enantiomérica  $\Lambda\Lambda$  para el derivado de tolilo (**23**) y la forma  $\Delta\Delta$  para el de metametoxi (**25**). Sin embargo, el complejo **27**·2CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> cristaliza con la configuración  $\Lambda\Delta$  (Figura 3.1.12). La estructura molecular de los compuestos consiste en dos unidades Ir(ppy)<sub>2</sub> conectadas mediante un sistema de doble puente tolil (**23**), metametoxi (**25**) o SiMe<sub>3</sub> (**27**) acetiluro. Aunque se conocen algunos derivados diiridio con ligandos alquinilo puente,<sup>21, 23, 43</sup> estos compuestos representan los primeros ejemplos con ligandos ciclometalados caracterizados estructuralmente. En todos los compuestos cada centro de iridio conserva la configuración *cis*-CC y *trans*-NN en los ligandos ppy del derivado precursor, con distancias Ir-C e Ir-N en el rango observado previamente para otros compuestos ciclometalados de Ir<sup>III</sup> neutros y catiónicos.<sup>36a-f</sup>

Cada ligando alquinilo se coordina vía  $\sigma$  a un centro de iridio y  $\eta^2$  a un segundo centro de iridio a través de un sistema  $\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2$ . De acuerdo con los datos de IR, las distancias de enlace  $\eta^2$  [2.374(8)-2.422(8) **23**; 2.414(5)-2.387(5) **25**; 2.335(5)-2.555(5) Å **27**] son más largas que las encontradas en el derivado  $[\text{Ir}(\text{COD})(\mu\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$



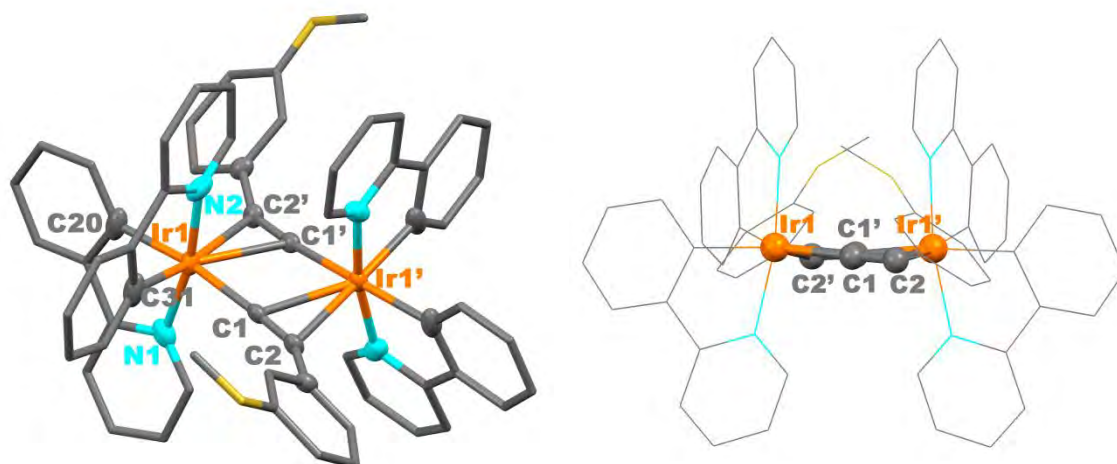
[2.18(1)-2.24(2) Å].<sup>23</sup> Este hecho se puede atribuir no solo a la menor retrodonación del centro de Ir<sup>III</sup> en los orbitales  $\pi^*$  de los ligandos  $C\equiv CR$ , sino también a la fuerte influencia *trans* del átomo de C metalado.



**Figura 3.1.10:** Dos diferentes visiones de la estructura molecular del compuesto  $[Ir(ppy)_2(\mu-\kappa C^\alpha:\eta^2-C\equiv CTol)]_2 \cdot 2CH_3COCH_3$  (**23** ·  $2CH_3COCH_3$ ).

**Tabla 3.1.2:** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para **23** ·  $2CH_3COCH_3$ .

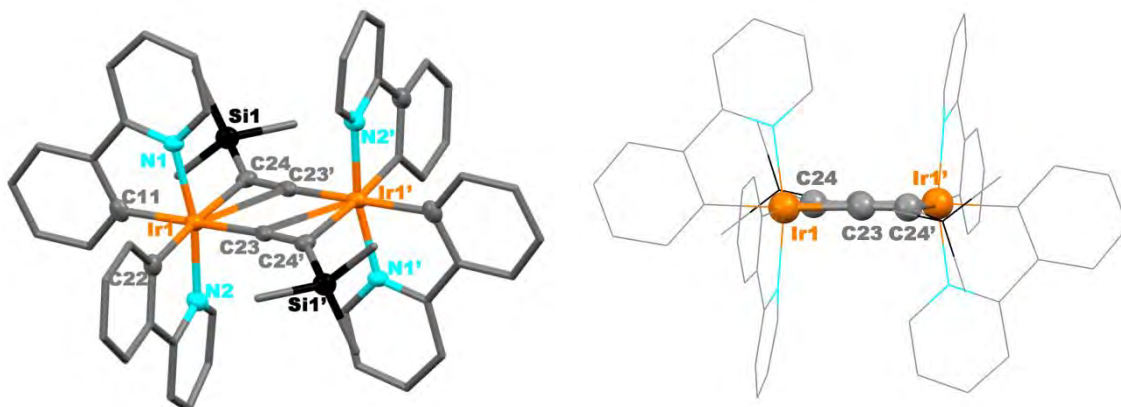
Distancias [Å]			
Ir1-C1	2.080(9)	Ir2-C10	2.056(9)
C1-C2	1.22(1)	C10-C11	1.23(1)
C2-C3	1.44(1)	C11-C12	1.44(1)
Ir1-C10	2.413(8)	Ir2-C1	2.422(8)
Ir1-C11	2.374(8)	Ir2-C2	2.387(8)
Ir1-N1	2.071(7)	Ir2-N3	2.066(8)
Ir1-N2	2.047(7)	Ir2-N4	2.071(7)
Ir1-C29	2.054(9)	Ir2-C51	2.070(9)
Ir1-C40	2.01(1)	Ir2-C62	2.011(8)
Ángulos [°]			
Ir1-C1-C2	173.8(8)	Ir2-C10-C11	174.0(8)
C1-C2-C3	158(1)	C10-C11-C12	144.7(9)
C11-Ir1-C1	97.3(3)	C2-Ir2-C10	96.9(3)
C11-Ir1-N1	93.0(3)	C2-Ir2-N3	87.7(3)
C11-Ir1-N2	94.9(3)	C2-Ir2-N4	95.7(3)
C11-Ir1-C29	87.7(3)	C2-Ir2-C51	89.1(3)
N1-Ir1-C29	79.9(3)	N3-Ir2-C51	79.9(3)
N2-Ir1-C40	79.6(4)	N4-Ir2-C62	80.2(3)
N1-Ir1-C40	91.8(4)	N3-Ir2-C62	95.9(3)
N2-Ir1-C29	89.8(3)	N4-Ir2-C62	80.2(3)
C29-Ir1-C40	88.8(4)	C10-Ir2-C62	87.8(4)



**Figura 3.1.11:** Dos diferentes visiones de la estructura molecular del compuesto  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (**25**· $2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ).

**Tabla 3.1.3:** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para **25**· $2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ .

Distancias [Å]			
Ir1-C1	2.061(6)	Ir1-N1	2.051(6)
C1-C2	1.227(8)	Ir1-N2	2.069(7)
C2-C3	1.458(8)	Ir1-C20	2.045(6)
Ir1-C1'	2.414(5)	Ir1-C31	2.033(6)
Ir1-C2'	2.387(5)	Ir1-Ir1'	3.6891(6)
Ángulos [°]			
Ir1-C1-C2	174.6(5)	C2'-Ir1-C31	171.5(3)
C1-C2-C3	148.5(6)	C2'-Ir1-N2	91.8(2)
C1-Ir1-C2'	97.8(2)	N1-Ir1-C20	79.4(5)
C1-Ir1-N1	93.7(3)	N1-Ir1-C31	93.6(3)
C1-Ir1-C20	171.7(4)	N1-Ir1-N2	169.6(3)
C1-Ir1-C31	86.2(2)	N2-Ir1-C31	80.3(3)
C1-Ir1-N2	94.3(3)	N2-Ir1-C20	92.1(5)
C2'-Ir1-N1	93.6(2)	C20-Ir1-C31	89.7(3)
C2'-Ir1-C20	87.3(2)		

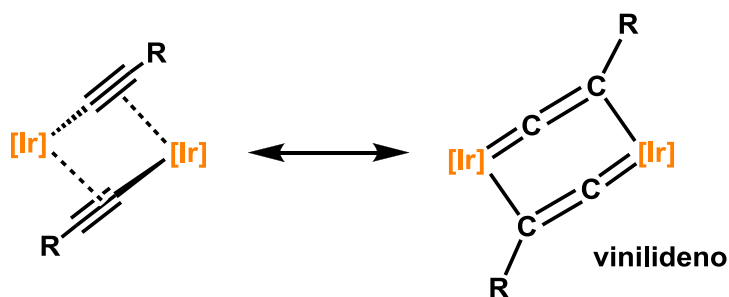


**Figura 3.1.12:** Dos diferentes visiones de la estructura molecular del compuesto  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (**27**·2CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>).

**Tabla 3.1.4:** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para **27**·2CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>.

Distancias[Å]			
Ir1-C22	2.009(5)	Ir1-C23'	2.555(5)
Ir1-C23	2.052(6)	Ir1-N1	2.055(4)
C23-C24'	1.255(7)	Ir1-N2	2.039(4)
Ir1-C24	2.335(5)	C24-Si1	1.839(6)
Ángulos[°]			
Ir1-C23-C24'	176.4(5)	N1-Ir1-C11	79.5(2)
C23'-C24-Si1	140.4(5)	N2-Ir1-C22	79.97(19)
C23-Ir1-N1	97.42(18)	N2-Ir1-C11	88.5(2)
C23'-Ir1-N2	96.55(16)	N1-Ir1-C22	96.69(19)
C23-Ir1-C22	86.4(2)	C22-Ir1-C11	88.5(2)
C24-Ir1-C11	93.60(19)	N2-Ir1-N1	167.60(17)

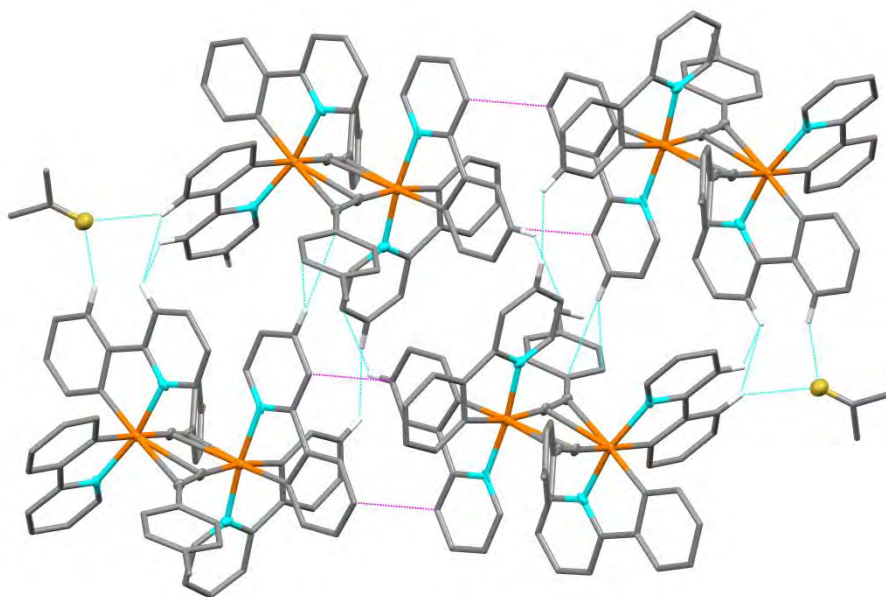
Los enlaces  $\eta^2\text{-M-C}_\alpha\equiv\text{C}_\beta$  son algo (**23**, **25**) o muy (**27**) asimétricos con distancias desde el Ir al C<sub>β</sub> claramente más cortas que al C<sub>α</sub>. Este hecho apunta a una cierta contribución de tipo vinilideno al enlace  $\eta^2$ -iridio (Esquema 3.1.6).<sup>47b</sup>



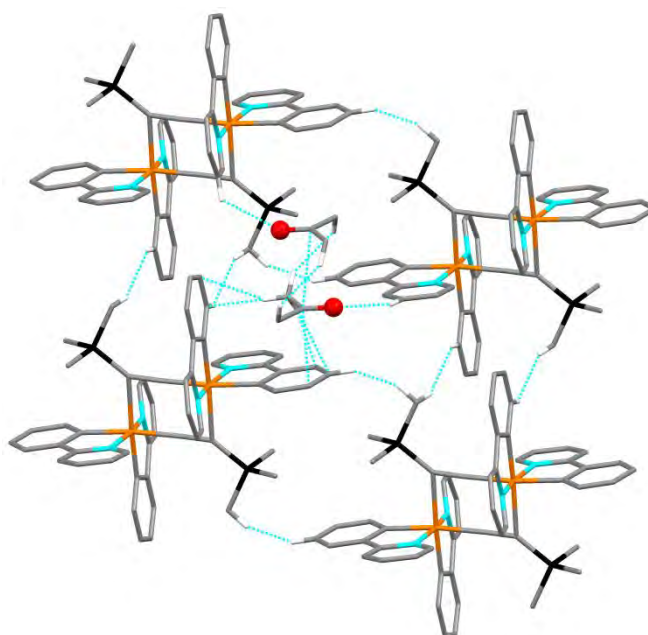
**Esquema 3.1.6**

De acuerdo con esta asimetría, mientras los ángulos en torno al  $C_\alpha$  (Ir- $C_\alpha$ - $C_\beta$ ) son casi lineales, los ángulos  $C_\alpha$ - $C_\beta$ - $C_\gamma$  exhiben una marcada desviación de la linealidad [144.7(9) y 158(1)° **23**, 148.5(6)° **25**, 140.4(5)° **27**]. Como se puede observar en las Figuras 3.1.10-3.1.12, las líneas que unen los átomos N(ppy)-Ir-N(ppy) son casi paralelas en **23** y **25** siendo el ángulo dihedral de 9.9° y 5.3 respectivamente y en el caso de **27** son totalmente paralelas. El dimetalaciclo central adopta una conformación ligeramente plegada en **23** y **25** (ángulo dihedral entre los planos Ir1-Ir2- $C_\alpha$ - $C_\beta$  e Ir1-Ir2- $C_{\alpha'}$ - $C_{\beta'}$  de 19.84° **23** (R = Tol) y 13.96° **25** (R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4)), mientras que en el derivado **27** (R = SiMe<sub>3</sub>) es plano. Las distancias Ir...Ir son largas, descartando cualquier tipo de interacción entre los centros metálicos. La distancia más larga se observa en el compuesto **27** [3.9480(4) **27**, 3.6896(6) **25** y 3.669(1) Å **23**], lo que está de acuerdo con la presencia de enlaces  $\eta^2$ -Ir- $C_\alpha \equiv C_\beta$  más asimétricos en este derivado. En los derivados **23** y **25** esta distancia es comparable a las encontradas en derivados con ligandos Cl puentes [Ir(C<sup>^</sup>N)<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)]<sub>2</sub>.<sup>53</sup> No obstante, todos ellos muestran distancias superiores a la encontrada en el complejo [Ir(C<sup>^</sup>N)<sub>2</sub>( $\mu$ -NCO)]<sub>2</sub><sup>54</sup> [3.402(1) Å].

La estructura supramolecular de **23**·2CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> revela que los ligandos fenilpiridina de moléculas adyacentes se unen mediante interacciones  $\pi \cdots \pi$  formando dímeros con una separación mínima de 3.226 Å, que a su vez se empaquetan en la red mediante interacciones secundarias (ver Figura 3.1.13). Sin embargo la estructura supramolecular del derivado **27**·2CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> solo muestra la existencia de interacciones secundarias débiles, en la red cristalina (Figura 3.1.14).

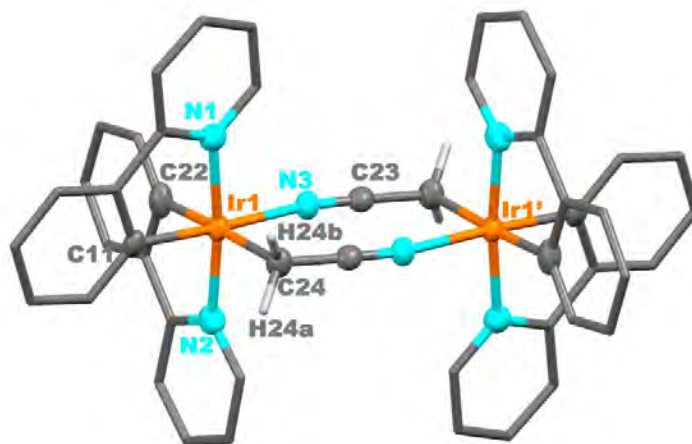


**Figura 3.1.13:** Estructura supramolecular del complejo  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CTol})]_2\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3$  **23** $\cdot\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (interacciones  $\pi\cdots\pi$  3.226 Å formando dimeros líneas rosa). Los dimeros se empaquetan en la red cristalina mediante interacciones secundarias (azules) [ $\text{H}\cdots\text{H}_{\text{ppy}}$  2.320-2.395 Å,  $\text{H}\cdots\text{C}_{\text{ppy}}$  2.772 Å,  $\text{H}_{\text{ppy}}\cdots\text{C}_{\text{Tol}}$  2.850, 2.865 Å,  $\text{H}_{\text{ppy}}\cdots\text{O}_{\text{acetona}}$  2.499 Å].



**Figura 3.1.14:** Estructura supramolecular del complejo  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2\cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$  **27** $\cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$ . Los dimeros se empaquetan en la red cristalina mediante interacciones secundarias (azules) [ $\text{H}_{\text{ppy}}\cdots\text{H}_{\text{SiMe}_3}$  2.307-2.13 Å,  $\text{H}_{\text{ppy}}\cdots\text{O}_{\text{acetona}}$  2.632-2.701,  $\text{C}_{\text{acetona}}\cdots\text{C}_{\text{acetona}}$  3.280,  $\text{C}_{\text{acetona}}\cdots\text{C}_{\text{ppy}}$  3.304 Å,  $\text{H}_{\text{acetona}}\cdots\text{H}_{\text{acetona}}$  2.351,  $\text{C}_{\text{ppy}}\cdots\text{H}_{\text{acetona}}$  2.796-3.045 Å].

La cristalización en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /acetona del sólido naranja obtenido de la reacción del solvato de acetonitrilo  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{MeCN})_2](\text{OTf})$  con  $\text{LiC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ , dio lugar a cristales naranjas aptos adecuados para su estudio mediante difracción de Rayos X. El estudio estructural revela la presencia del inesperado compuesto  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-CH}_2\text{CN})]_2 \cdot 1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**29**· $1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), como ya se ha comentado anteriormente, en la forma *meso* ( $\Delta\Lambda$ ) (Figura 3.1.15, Tabla 3.1.5).



**Figura 3.1.15:** Estructura cristalina del derivado  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-CH}_2\text{CN})]_2 \cdot 1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**29**· $1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Tabla 3.1.5:** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para **29**· $1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Distancias [Å]			
Ir1-C11	2.003(5)	Ir1-N2	2.057(5)
Ir1-C22	2.049(5)	Ir1-N3	2.123(4)
Ir1-C24	2.222(5)	N3-C23	1.145(7)
Ir1-N1	2.031(4)	C23-C24'	1.427(8)
Ángulos [°]			
N1-Ir1-C11	80.9(2)	C11-Ir1-C24	89.2(2)
N2-Ir1-C22	80.5(2)	N3-Ir1-C22	89.7(2)
C11-Ir1-C22	90.5(2)	N3-Ir1-C24'	90.7(2)
N1-Ir1-C24	85.7(2)	Ir1-N3-C23	167.8(4)
N2-Ir1-C24	96.9(2)	N3-C23-C24	172.7(5)

La distancia entre los centros de iridio es larga [5.4207(4) Å] en coherencia con el hecho de que, en general, se obtiene la configuración *meso* en sistemas dinucleares cuando los centros de iridio se sitúan distantes.<sup>36k</sup> Los dos centros de iridio retienen la geometría del derivado precursor con distancias Ir-N similares a las encontradas en derivados relacionados. El dimetalacilo central de ocho miembros es prácticamente

plano [ángulo de torsión C24-Ir-N3C23 12(2)°]. La distancia de enlace Ir-C24 [2.222(5) Å] es más larga que las encontradas en otros compuestos de iridio con grupos cianometanuro terminales ([Ir(CH<sub>2</sub>CN)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 2.155(5) Å promedio; [Ir(PPMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(D)(CD<sub>2</sub>CN)] 2.177(3) Å),<sup>49c, 55</sup> mientras que la distancia Ir-N3 [2.123(4) Å] es comparable a la encontrada en el catión [Ir(ppy)<sub>2</sub>(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [2.131(7) Å promedio]<sup>53b</sup> y en otros nitrilo complejos de iridio (III).<sup>56</sup> El grupo cianometanuro puente es casi lineal con distancias de enlace C-C y C-N [C23-C24 1.427(4) y N23-C23 1.145(7) Å] coherentes con enlace simple y triple, respectivamente. Las dos distancias Ir-C(ppy) [Ir-C22 2.049(5) e Ir-C11 2.003(5) Å] reflejan la distinta influencia *trans* de los átomos de C y N de los grupos cianometanuro puente.



### 3.1.3. Estudio de las propiedades electroquímicas y ópticas de los derivados 23-28

#### Propiedades electroquímicas

Las propiedades electroquímicas de los compuestos **23-28** se han medido mediante experimentos de voltametría cíclica (VC). Esta técnica nos permite no solo obtener información sobre las oxidaciones/reducciones que se pueden producir en cada compuesto, sino que además nos permite evaluar la comunicación electrónica entre los centros de iridio a través de los fragmentos acetilénicos. Algunos de los voltamogramas se ilustran en la Figura 3.1.16 y todos los datos obtenidos junto con los datos del precursor  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$  se recogen en la Tabla 3.1.6.

**Tabla 3.1.6:** Datos electroquímicos<sup>a</sup> obtenidos para los complejos **23-28** y su precursor.

Compuesto	$E_{1/2(\text{ox})}$ <sup>b</sup> (V)
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CTol})]_2$ <b>23</b>	0.40, 0.66 <sup>c</sup>
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-4})]_2$ <b>24</b>	0.36, 0.62 <sup>c</sup>
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})]_2$ <b>25</b>	0.51, 0.76 <sup>c</sup>
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha:\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-1-Np})]_2$ <b>26</b>	0.38, 0.79 <sup>c</sup>
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$ <b>27</b>	0.84 <sup>d,e</sup>
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha:\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})]_2$ <b>28</b>	0.48, 0.84 <sup>d</sup>
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$	0.97, 1.22 <sup>f</sup>

<sup>a</sup>Las medidas se llevaron a cabo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ <sup>c</sup> y en THF<sup>d</sup>, usando  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  como electrolito soporte y frente a  $\text{Ag}^+/\text{AgCl}$ . Velocidad de barrido 100 mv/s.

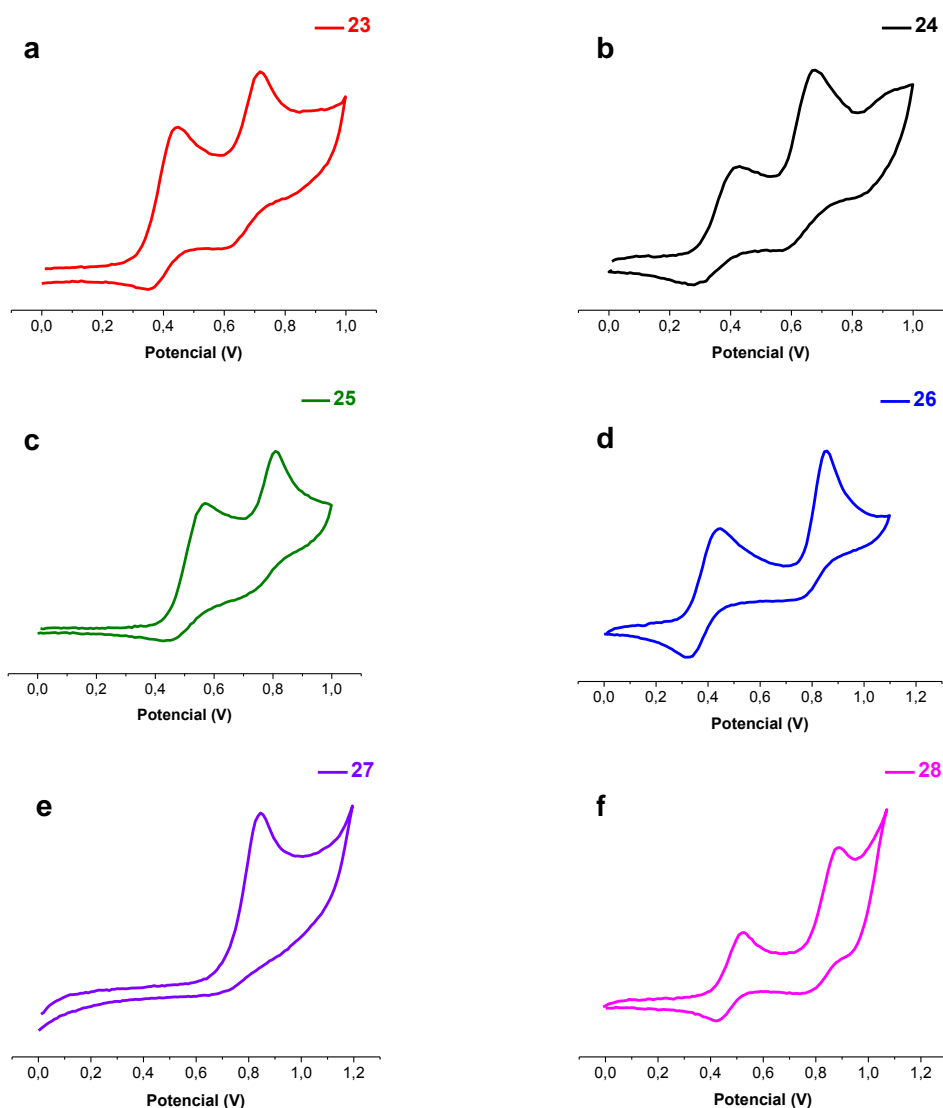
<sup>b</sup> $E_{1/2} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$

<sup>c</sup> $E_{\text{pa}}$  para procesos irreversibles

<sup>f</sup>Ref<sup>53c</sup>

Como se muestra en la Figura 3.1.16e, la voltametría cíclica en THF del compuesto  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$  **27** muestra una única onda de oxidación irreversible a 0.84 V, que se asigna a la oxidación simultánea de los dos centros de iridio. Sin embargo, los complejos **23-26** y **28** exhiben dos ondas en el barrido aniónico, que se asignan a un proceso de oxidación secuencial  $\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{IV}}$  (Figura 3.1.16).





**Figura 3.1.16:** Voltamogramas de los derivados **23-26** en  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y **27** y **28** en  $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{THF}$  con una velocidad de barrido de 100 mV/s.

En algunos ejemplos publicados anteriormente de complejos bimetalicos del tipo  $[(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Ir}(\mu\text{-X})_2\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{NCO}$ )<sup>42, 53c, 54</sup> la voltametría cíclica exhibe ondas reversibles con relaciones  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$  cercanas a 1. Sin embargo, las especies oxidadas de los complejos **23-26** y **28** son solo parcialmente estables después de la oxidación, mostrando, como se puede observar en los voltamogramas, una relación  $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$  menor que 1. En compuestos bimetalicos de Ir con ligandos puente, previamente publicados, se ha establecido que la separación entre las dos ondas de oxidación  $\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{IV}}$  (220-260 mV) está relacionada con la proximidad de los átomos de Ir (3.7-3.8 Å), sin implicación del puente en el proceso de oxidación.<sup>36k</sup> En los compuestos preparados por nosotros con puentes alquinilo  $(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})_2$  la distancia entre los átomos de iridio [3.699(1) **23**,

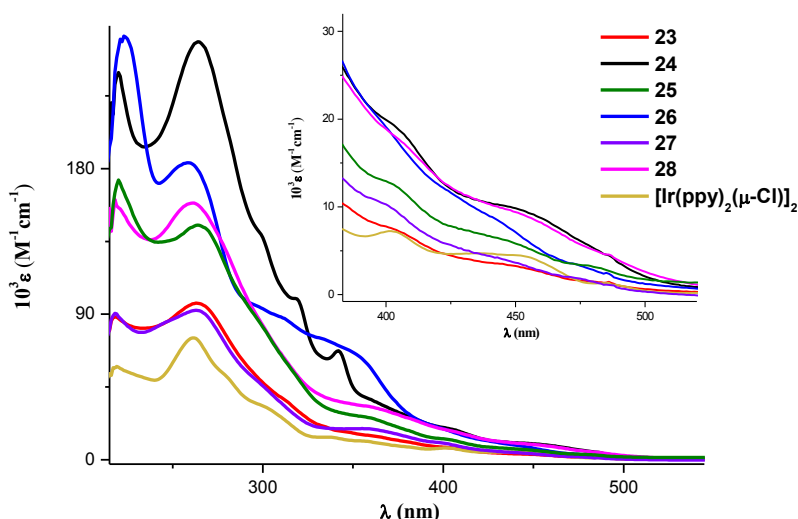
3.6891(6) Å **25**] es comparable a las observadas en estos derivados previamente publicados  $[(C^{\wedge}N)_2Ir(\mu-X)_2Ir(C^{\wedge}N)_2]$  ( $X = Cl, NCO$ ).<sup>42, 53c, 54</sup> Sin embargo, aunque para los derivados **23-25** la separación entre las dos ondas es comparable a la encontrada en los complejos publicados comentados (260 **23** y 250 mV **25**), para los complejos **26** (R = 1-Np) y **28** (R = <sup>t</sup>Bu) la separación entre las dos ondas es claramente mayor (410 **26** y 360 mV **28**). Como referencia, recientemente se ha publicado un derivado dinuclear ciclometalado de iridio con el ligando diarilhidracina actuando de puente, con una separación entre los centros de Ir grande de 5.1 Å y una separación entre las ondas Ir<sup>III</sup>/Ir<sup>IV</sup> de 400 mV, en el que se postula que el ligando puente desempeña un importante papel en el proceso de oxidación.<sup>36k</sup>

Estos datos sugieren que en los derivados **23-28** tanto la comunicación a través del espacio como la comunicación a través de los alquinilo puente son importantes en la interacción electrónica entre fragmentos de iridio. Esta posibilidad de comunicación electrónica entre los centros de Ir a través de los ligandos alquinilo puente está apoyada por cálculos teóricos DFT, como se describe en la sección 3.1.4. Así, el orbital HOMO en los complejos **23** (R = Tol) y **26** (R = 1-Np) se distribuye principalmente en el dimetalacido central, lo que sugiere que existe una posible vía a través de los ligandos alquinilo puente para la comunicación electrónica entre los centros de iridio. Dentro de este contexto, merece la pena señalar que la implicación de los ligandos alquinilo en la oxidación de complejos metálicos con grupos alquinilo, ya se ha sugerido con anterioridad,<sup>57</sup> mostrando el importante efecto de estos ligandos en los procesos redox en los que están implicados estos complejos. La presencia de estos grupos es también responsable del desplazamiento del potencial de oxidación de los nuevos derivados dinucleares a potenciales más bajos en relación al sustrato de partida  $[Ir(ppy)_2(\mu-Cl)]_2$  ( $\Delta E_{1/2}$  570 **23**, 610 **24**, 460 **25**, 590 **26**, 490 mV **28**), lo que es coherente con la mayor capacidad  $\sigma$  y  $\pi$  dadora de los ligandos alquinilo (M-(C $\equiv$ CR) en relación al grupo cloruro.

## Propiedades ópticas

### Espectros de absorción

Se han registrado los espectros de UV-vis de los compuestos  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})_2]$  **23-28** en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   $5 \times 10^{-5}$  a 298 K (Figura 3.1.17). Debemos indicar que especialmente para los compuestos **27** (R= SiMe<sub>3</sub>) y **28** (R = <sup>t</sup>Bu) las disoluciones deben estar recién preparadas y realizar las medidas rápidamente, ya que estos derivados evolucionan en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  al  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ . Los datos obtenidos se recogen en la Tabla 3.1.7 en la que también se incluyen, con fines comparativos, las bandas de absorción del derivado  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ .



**Figura 3.1.17:** Espectros de absorción de UV-vis de **23-28** y  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $5 \times 10^{-5}$  M) a 298 K.

**Tabla 3.1.7:** Datos de absorción UV-vis en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $5 \times 10^{-5}$  M, 298 K) de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})_2]$  **25-28** y  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ .

R (Compuesto)	$\lambda(\text{nm})(\epsilon \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
Tol ( <b>23</b> )	217(87.8), 262(96.6), 312(37.1), 360(14.9), 404(7.4), 453(3), 486(1.5)
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe-4 ( <b>24</b> )	264(259), 298(141), 319(99.4), 342(67.3), 402(19.5), 456(9.2), 485(4.5)
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe-3 ( <b>25</b> )	220(173), 264(145), 295(90), 315(57.0), 357(26.4), 381(18.0), 403(12.5), 447(6.2), 483(3.0)
1-Np ( <b>26</b> )	223(262), 258(184), 309(88.7), 351(65.8), 403(18.0), 447(7.7), 485(2.5)
SiMe <sub>3</sub> ( <b>27</b> )	218(90.5), 263(92.4), 358(19.2), 399(10.4), 443(4.2), 485(1.1)
<sup>t</sup> Bu ( <b>28</b> )	218(161), 261(158), 359(33.0), 382(25.2), 407(17.2), 455(8.8), 487(4.5)
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$	219(59.1), 262(75.4), 279(52.4), 300(33.3), 336(13.9), 356(11.5), 380(8.1), 402(7.2), 436(4.7), 453(4.4), 486(1.4)

Como se muestra en la Figura 3.1.17, todos los derivados exhiben bandas de alta energía ( $\lambda < \sim 310$  nm), asignadas a transiciones  $^1\pi-\pi^*$  solapadas, centradas en los ligandos ppy y en los ligandos alquinilo. Las absorciones en la región comprendida entre 320 y 410 nm se atribuyen, teniendo en cuenta los estudios teóricos TD-DFT (sección 3.1.4), a transiciones permitidas de transferencia de carga metal-ligando, intraligando y ligando-ligando [ $^1\text{MLCT}$ ,  $^1\text{ILCT}$  y  $^1\text{L}'\text{LCT}$  ( $\text{L} = \text{ppy}$ ,  $\text{L}' = \text{alquinilo}$ )]. Como ya se ha descrito para otros derivados de iridio ciclometalados,<sup>58</sup> las absorciones de más baja energía (450-487 nm) se atribuyen tentativamente a transiciones prohibidas de espín debido al acoplamiento spin-órbita en los centros de iridio. Como se puede observar en la Figura 3.1.17, la modificación de los sustituyentes en los ligandos alquinilo no tiene un impacto significativo en los máximos de las bandas de absorción de baja energía, pero sí en los valores de los coeficientes de extinción ( $\epsilon$ ) de estas bandas, que son significativamente menores para los complejos **23** ( $\text{R} = \text{Tol}$ ) y **27** ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$ ).

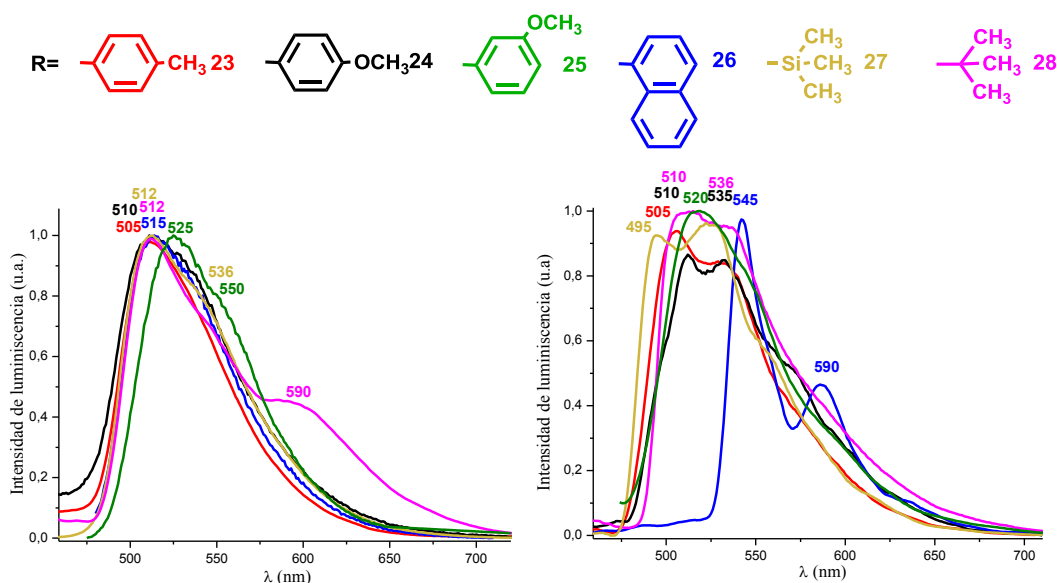
### Espectros de emisión

Se han estudiado las propiedades emisivas de estos compuestos en estado sólido y en disolución ( $10^{-4}$  M  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  **23**, **24**, **26**; THF **25**, **27**, **28**) a temperatura ambiente y a 77 K. Los complejos no son emisivos en estado sólido, pero sí muestran emisión en disolución y en vidrio congelado. Los datos de luminiscencia de los derivados se recogen en la Tabla 3.1.8. La falta de luminiscencia en estado sólido se puede atribuir a la típica desactivación causada por agregación [“Aggregation caused quenching” (ACQ)]<sup>59</sup> debida a la presencia de interacciones intermoleculares  $\pi \cdots \pi$ , como se observa en la estructura cristalina del derivado **23**. Los espectros de emisión de los derivados **23-28** en disolución a 298 K y 77 K se muestran en la Figura 3.1.18.

**Tabla 3.1.8:** Datos fotofísicos en disolución (10<sup>-4</sup> M CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **23**, **24**, **26**; THF **25**, **27**, **28**).

	<i>T</i> /K	$\lambda_{em}(\lambda_{ex})/nm$	$\tau(\mu s)^a$	$\phi^b$	$k_r(s^{-1})^c$	$k_{nr}(s^{-1})^d$
<b>23</b>	298	505 (420)	0.07	0.007	1.0×10 <sup>5</sup>	1.41×10 <sup>7</sup>
	77	505, 530 (365)	4.8 (68%), 9.6 (32%)			
<b>24</b>	298	510 (420)	0.2	0.012	6.0×10 <sup>4</sup>	4.9×10 <sup>6</sup>
	77	510, 535 (365)	1.9 (91%), 9.1 (9%)			
<b>25</b>	298	525, 550(420)	0.7	0.006	8.5×10 <sup>3</sup>	3.1×10 <sup>6</sup>
	77	520, 545(365)	15.9			
<b>26</b>	298	515 (390)	0.37	0.024	6.5×10 <sup>4</sup>	2.6×10 <sup>6</sup>
	77	545, 590 (365)	86.1 (60%), 17.7 (40%)			
<b>27</b>	298	512 <sub>max</sub> , 536 (380)	1.36	0.01	7.3×10 <sup>3</sup>	7.3×10 <sup>5</sup>
	77	495, 525 <sub>max</sub> (365)	20.3 (6.6%), 7.9 (93.4%)			
<b>28</b>	298	512, 545, 590 (410)	1.0	0.009	9.0×10 <sup>3</sup>	9.9×10 <sup>5</sup>
	77	510, 536, 590 <sub>sh</sub> (420)	11.3			

<sup>a</sup>Medido en  $\lambda_{max}$ 
<sup>b</sup>Rendimiento cuántico medido con esfera integradora (Ver Experimental)

<sup>c</sup>Constante radiativa  $k_r = \phi/\tau$ 
<sup>d</sup>Constante no radiativa  $k_{nr} = (1-\phi)/\tau$ 

**Figura 3.1.18:** Espectros de emisión de los compuestos **23-28** en disolución a 298 K ambiente (izquierda) y a 77 K (derecha).

Los espectros de emisión de los derivados **23-27** en disolución a temperatura ambiente, presentan bandas más o menos simétricas con máximos de emisión en el rango de 505 a 525 nm. El perfil de emisión del derivado [Ir(ppy)<sub>2</sub>( $\mu$ - $\kappa$ C <sup>$\alpha$</sup> : $\eta$ <sup>2</sup>-C≡C<sup>t</sup>Bu)]<sub>2</sub> **28**, que contiene el grupo más dador de electrones, es algo más estructurado, con una cola que llega hasta menores energías, lo que pone de manifiesto la participación del

ligando alquinilo en el HOMO. Teniendo en cuenta los cálculos teóricos llevados a cabo y descritos en la sección 3.1.4, la emisión se atribuye a una mezcla de transferencia de carga metal-ligando y ligando-ligando  $^3\text{MLCT}/^3\text{L}'\text{LCT}$  (L = ppy, L' = C≡CR).

Al bajar la temperatura a 77 K, la emisión se estructura de forma clara para todos los compuestos, pero en particular para el derivado de naftilo **26**, que muestra el perfil típico del grupo naftilo con máximos a 545 y 590 nm. A temperatura ambiente, los tiempos de vida media se ajustan a un decaimiento monoexponencial y se encuentran en el rango de los microsegundos, mientras que a 77 K los tiempos de vida de todos los derivados, excepto **25** y **28**, se ajustan a un decaimiento biexponencial. Para el derivado  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-1-Np})]_2$  **26**, el perfil de la emisión observado, sufre un desplazamiento inusual al rojo a baja temperatura en comparación con el de temperatura ambiente, y el tiempo de vida aumenta considerablemente respecto al obtenido a temperatura ambiente [86.1 (60%), 17.7 (40%)  $\mu\text{s}$ ], lo que sugiere la participación del grupo naftilo en el estado excitado. Este comportamiento junto con el apoyo de los cálculos teóricos realizados sugiere que la emisión se atribuye a un típico estado excitado  $^3\text{LC}$  localizado en el grupo naftilo.

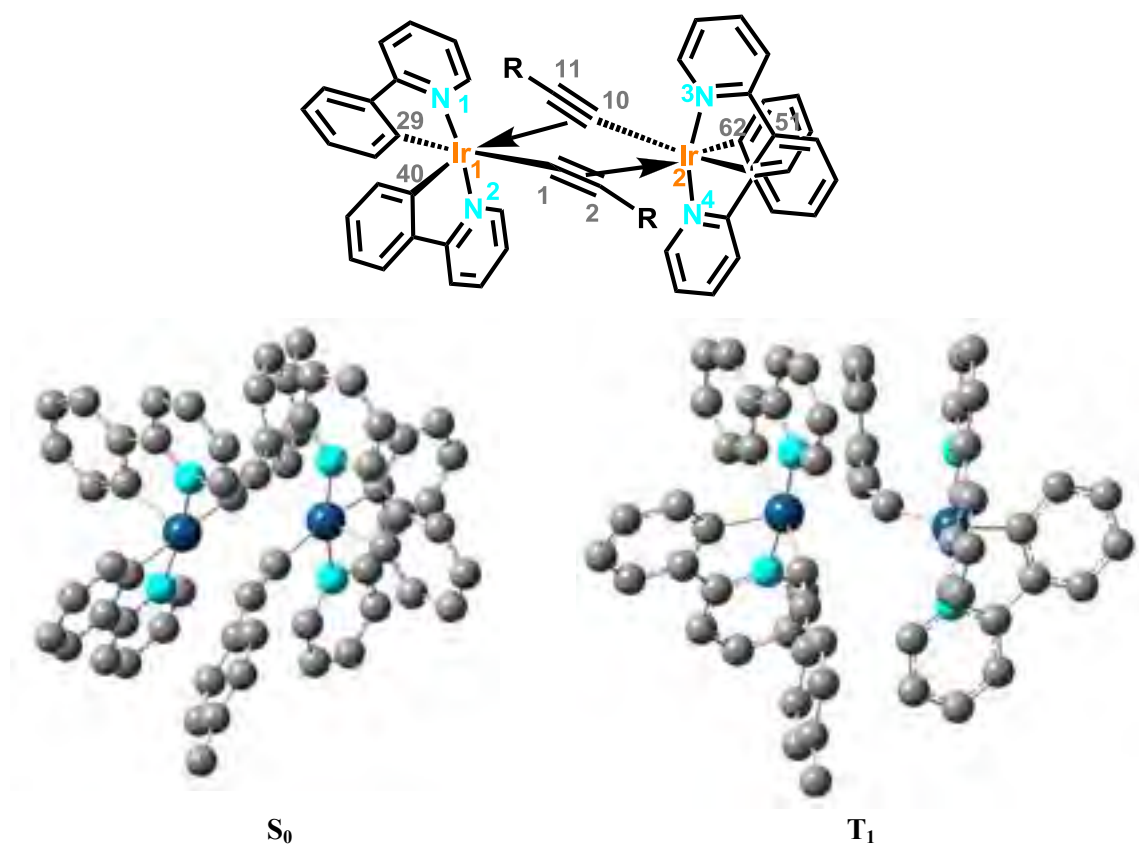
El estudio de las propiedades fotofísicas de varias familias de compuestos de iridio dinucleares ha demostrado que los derivados dinucleares exhiben menores rendimientos cuánticos (incluso menos de un 1%) que los derivados mononucleares análogos.<sup>36e, 42a, 53, 60</sup> Sin embargo, se reconoce que la naturaleza del ligando puente juega un papel fundamental, obteniéndose rendimientos cuánticos relativamente altos para varios sistemas.<sup>36a, 36k, 54, 61</sup> En nuestro caso, se han medido los rendimientos cuánticos en disolución desoxigenada para los derivados **23-28** y se han obtenido valores en el intervalo de 0.6 a 2.4 %, superiores a los obtenidos para el derivado precursor de puentes cloro  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$  (0.37%)<sup>36k</sup> y en el rango de otros compuestos dinucleares de iridio (0.03-2%).<sup>53c, 60</sup> Sin embargo, reconocemos que estos rendimientos no son competitivos ya que se han encontrado rendimientos cuánticos más altos en algunos derivados dimetálicos de iridio con ligandos puente rígidos, como por ejemplo los publicados por Bryce (71%, 88%),<sup>36k</sup> Williams (59-65%),<sup>61a</sup> o Bruce (38-58%).<sup>61b</sup> En relación con esto, debemos indicar que en principio deberíamos esperar un mayor aumento del rendimiento cuántico en los derivados dinucleares de Ir con ligandos de campo fuerte como los ligandos alquinilo, en relación al precursor  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ . Sin embargo, el comportamiento dinámico de estos derivados en disolución comentado

anteriormente puede compensar en parte el esperado aumento del rendimiento cuántico. El cambio  $\sigma/\pi$  del alquinilo entre los centros de Ir, relativamente rápido en disolución, podría favorecer una desactivación por procesos no radiativos, explicando así los bajos rendimientos cuánticos observados en disolución.

### 3.1.4. Cálculos Teóricos TD-DFT

En contraste con el gran número de estudios teóricos publicados sobre complejos mononucleares de iridio, el número de estudios similares para sistemas dimetálicos de iridio es bastante escaso.<sup>36k, 53c, 54, 60b</sup> Debemos indicar además que para algunos de estos últimos sistemas, los datos obtenidos para la emisión optimizando la geometría T<sub>1</sub> no se ajustan con los datos experimentales.<sup>54, 62</sup> Con el fin de comprender mejor la naturaleza de las propiedades fotofísicas de estos derivados, se han llevado a cabo cálculos teóricos mediante Density Functional Theory (DFT) y Time Dependent-Density Functional Theory (TD-DFT). Como ejemplos representativos el estudio se ha centrado en los derivados **23** y **26**. Las geometrías optimizadas del estado fundamental se llevaron a cabo usando el método B3LYP con la base LanL2DZ para el Ir y la base 6-31G\* para los átomos de los ligandos.

Las estructuras optimizadas S<sub>0</sub> y T<sub>1</sub> de los compuestos [Ir(ppy)<sub>2</sub>(μ-κC<sup>α</sup>:η<sup>2</sup>-C≡CTol)]<sub>2</sub> **23** y [Ir(ppy)<sub>2</sub>(μ-κC<sup>α</sup>:η<sup>2</sup>-C≡C-1-Np)]<sub>2</sub> **26** se muestran en las Figuras 3.1.19 y 3.1.20 y los principales parámetros geométricos en las Tablas 3.1.9 y 3.1.10.

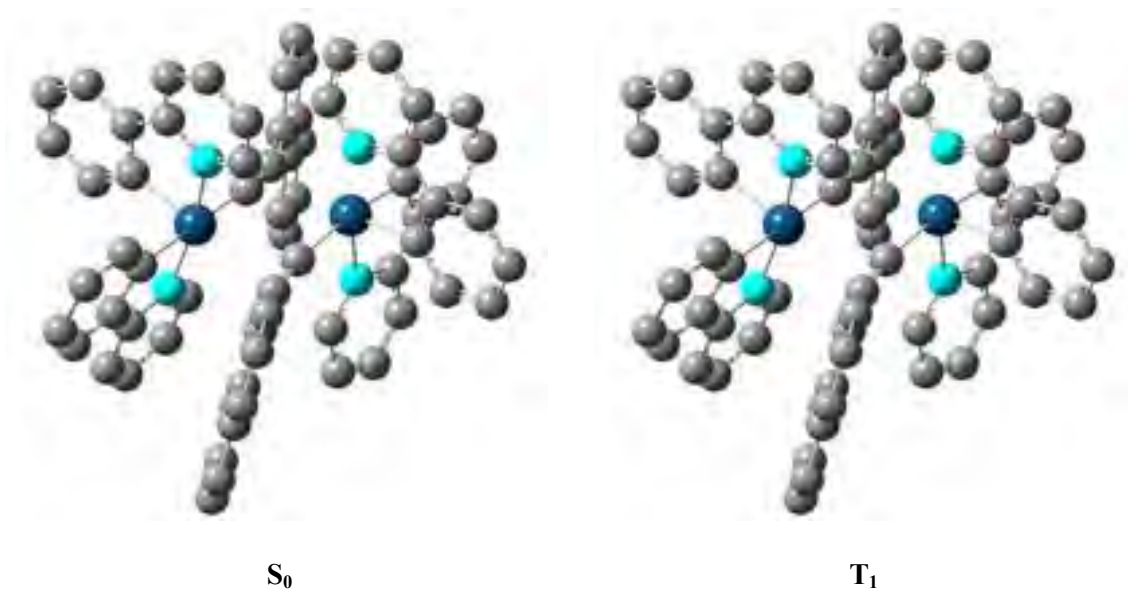


**Figura 3.1.19:** Estructura optimizada de los estados S<sub>0</sub> y T<sub>1</sub> de [Ir(ppy)<sub>2</sub>(μ-κC<sup>α</sup>:η<sup>2</sup>-C≡CTol)]<sub>2</sub> **23**.



**Tabla 3.1.9:** Comparación de las distancias y ángulos de enlace de las estructuras experimentales y las optimizadas (S<sub>0</sub> y T<sub>1</sub>) mediante cálculos DFT de **23**.

	Rayos X	S <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>
<b>Distancias [Å]</b>			
Ir1-C29	2.054(9)	2.073	2.091
Ir1-C40	2.01(1)	2.017	2.023
Ir1-N1	2.071(7)	2.085	2.075
Ir1-N2	2.047(2)	2.080	2.078
Ir1-C1	2.080(9)	2.087	2.069
Ir1-C10	2.413(8)	2.585	2.656
Ir1-C11	2.374(8)	2.642	2.548
Ir2-C51	2.070(9)	2.073	2.053
Ir2-C62	2.011(8)	2.017	2.042
Ir2-N3	2.066(8)	2.085	2.073
Ir2-N4	2.071(7)	2.081	2.075
Ir2-C10	2.056(8)	2.087	2.019
Ir2-C1	2.422(8)	2.585	4.026
Ir2-C2	2.387(8)	2.642	4.516
C1-C2	1.22(1)	1.245	1.231
C10-C11	1.23(1)	1.245	1.252
Ir1-Ir2	3.6891(6)	3.828	4.324
<b>Ángulos [°]</b>			
Ir1-C1-C2	173.8(8)	170.49	170.39
C1-C2-C3	158(1)	163.03	178.44
Ir2-C10-C11	174.0(8)	170.49	153.44
C10-C11-C12	144.7(9)	163.03	155.62
Ir1-C1-C2	173.8(8)	170.49	170.39



**Figura 3.1.20:** Estructura optimizada de los estados  $S_0$  y  $T_1$  de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha:\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-1-Np})]_2$  **26**.

**Tabla 3.1.10:** Comparación de las distancias y ángulos de enlace de las estructuras optimizadas ( $S_0$  y  $T_1$ ) mediante cálculos DFT de **26**.

	$S_0$	$T_1$
<b>Distancias [Å]</b>		
Ir1-C29	2.075	2.071
Ir1-C40	2.014	2.074
Ir1-N1	2.085	2.092
Ir1-N2	2.079	2.096
Ir1-C1	2.095	2.195
Ir1-C10	2.607	2.154
Ir1-C11	2.711	3.229
Ir2-C51	2.075	2.071
Ir2-C62	2.014	2.074
Ir2-N3	2.085	2.092
Ir2-N4	2.079	2.096
Ir2-C10	2.095	2.195
Ir2-C1	2.607	2.154
Ir2-C2	2.711	3.229
C1-C2	1.244	1.266
C10-C11	1.244	1.266
Ir1-Ir2	3.827	2.915
<b>Ángulos [°]</b>		
Ir1-C1-C2	170.13	135.75
C1-C2-C3	165.05	176.63
Ir2-C10-C11	170.13	135.75
C10-C11-C12	165.05	176.63
Ir1-C1-C2	170.13	135.75

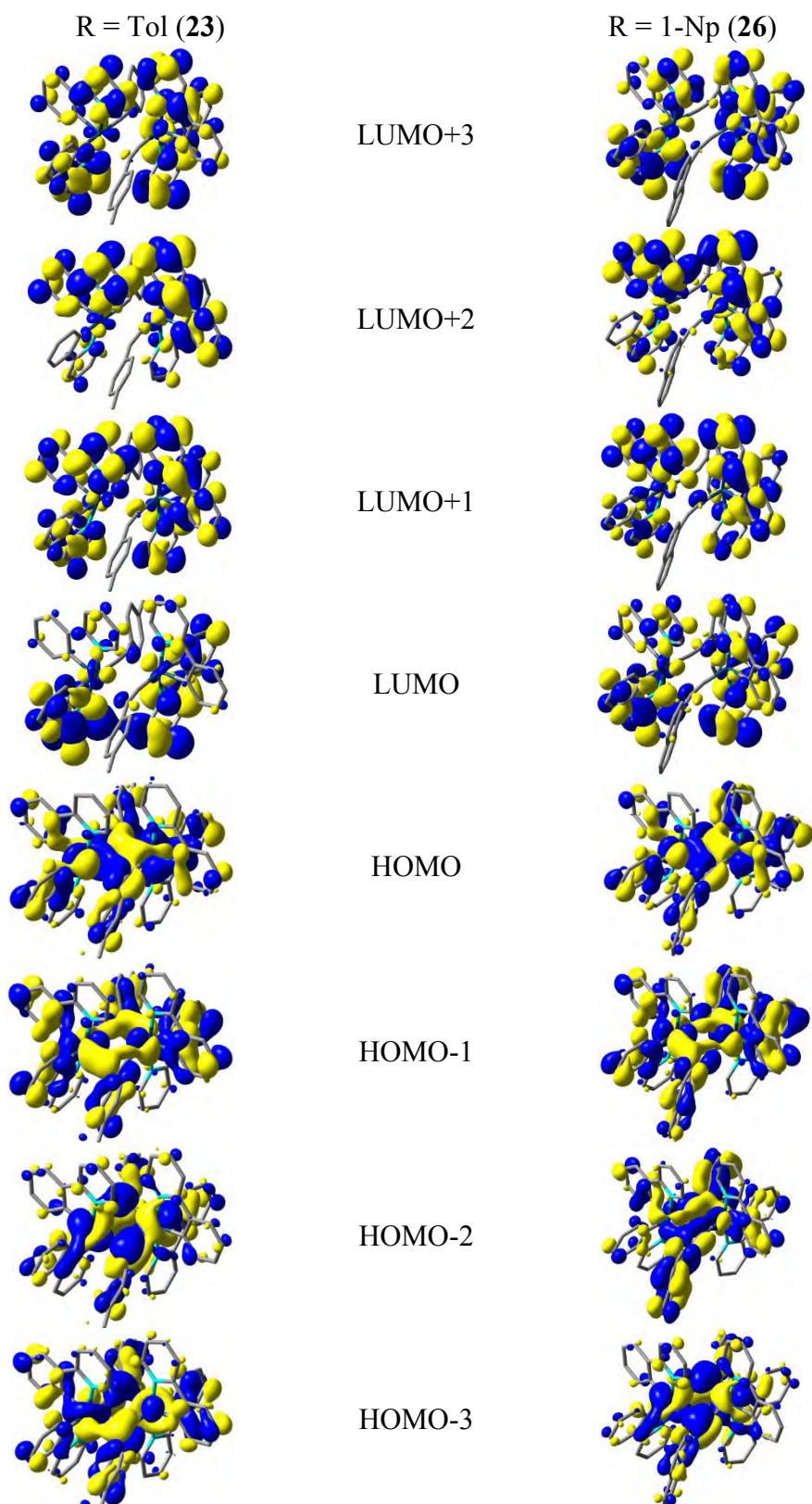
Para el complejo **23**, la geometría optimizada en el estado fundamental  $S_0$  es muy similar a la experimental obtenida por difracción de Rayos X (Figura 3.1.19). Especialmente, las longitudes de enlace Ir-C(ppy), Ir-N e Ir-C( $\sigma$ , acetiluro) son prácticamente idénticas a las encontradas experimentalmente en la estructura de Rayos X. Sin embargo, las longitudes de enlace observadas para los enlaces Ir-C( $\eta^2$ ,  $C^\alpha \equiv C^\beta$ ) se desvían de las experimentales considerablemente ( $\Delta = 0.172\text{-}0.268$  Å) y los ángulos al  $C_\beta$  se distorsionan menos que los experimentales (calculados  $C^\alpha\text{-}C^\beta\text{-}C^{\text{Tol}}$   $163.03^\circ$  vs  $C1\text{-}C2\text{-}C3$   $158^\circ$ ;  $C10\text{-}C11\text{-}C12$   $144.7^\circ$ ). Por otro lado, aunque la distancia Ir $\cdots$ Ir optimizada es algo mayor que la obtenida por difracción de Rayos X ( $3.828$  vs  $3.669$  Å), ajusta mejor que en la estimada en los cálculos teóricos llevados a cabo en el precursor  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ .<sup>63</sup>

En general, la optimización en el estado fundamental  $S_0$  de la estructura del derivado **26** (Figura 3.1.20) es comparable a la del compuesto **23**, aunque las distancias Ir $\cdots$ C( $\eta^2$ ,  $C^\alpha \equiv C^\beta$ ) son algo más largas ( $2.607$ ,  $2.711$  Å en **26** vs.  $2.585$ ,  $2.642$  Å en **23**), lo que refleja una interacción Ir $\cdots$ alquinilo más débil.

En la Tabla 3.1.11 se recoge la composición de los orbitales frontera para ambos compuestos, y la Figura 3.1.21 recoge una selección de los orbitales más relevantes implicados en las absorciones de baja energía.

**Tabla 3.1.11:** Composición de los orbitales moleculares de los compuestos **23** y **26**.

	<b>23</b>			<b>26</b>		
	C $\equiv$ CTol	Ir	ppy	C $\equiv$ CNp	Ir	ppy
LUMO+6	2	3	95	86	2	12
LUMO+5	1	1	98	26	3	71
LUMO+4	1	2	97	63	3	34
LUMO+3	1	5	94	1	6	93
LUMO+2	1	4	95	3	4	93
LUMO+1	2	4	94	4	4	93
LUMO	3	4	94	4	4	92
HOMO	22	47	31	25	43	32
HOMO-1	25	33	42	29	31	40
HOMO-2	36	41	23	57	16	27
HOMO-3	35	34	30	38	43	19
HOMO-4	46	30	25	39	45	16
HOMO-5	6	8	87	60	10	29
HOMO-6	6	5	88	3	16	81

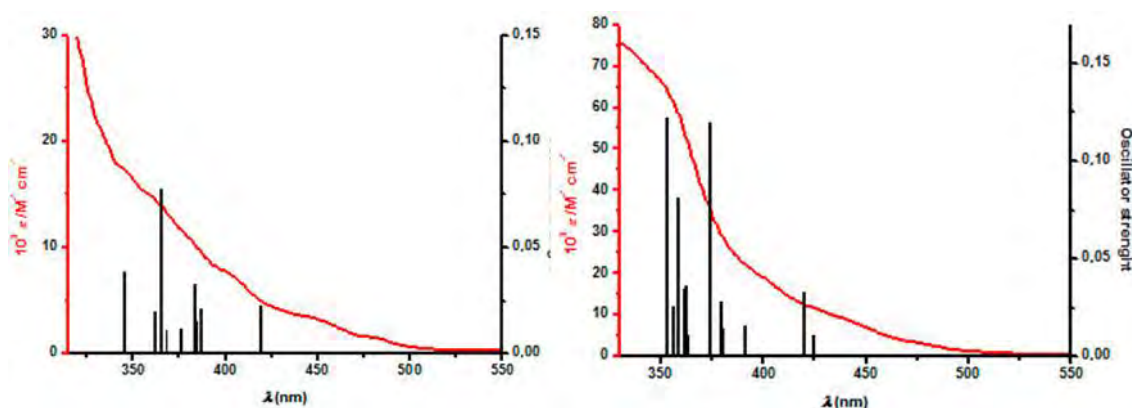


**Figura 3.1.21:** Orbitales frontera de los compuestos  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})]_2$  (R = Tol 23, 1-Np 26).

Como se puede apreciar, los últimos orbitales ocupados (desde HOMO-4 a HOMO en **23** y desde HOMO-5 a HOMO en **26**) son similares en los dos compuestos y se centran principalmente en los centros de Ir, en los ligandos alquinilo y en los anillos fenílicos de la ppy; mientras que los primeros orbitales desocupados (LUMO y los cuatro siguientes) se centran en los ligandos ciclotmetalados ppy.

En la Tabla 3.1.12 se recogen las energías, los estados excitados calculados en disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (los primeros singletes y tripletes) con la fuerza del oscilador y las transiciones con sus principales contribuciones, mientras que en la Figura 3.1.22 se muestra la región de baja energía de los espectros de absorción frente a los espectros experimentales de ambos derivados.

De acuerdo con los espectros experimentales, la intensidad calculada para la transición singlete de más baja energía en el derivado de naftilo **26** (424.3 nm,  $f = 0.011$ ) es de un orden de magnitud mayor que en el derivado **23** (423 nm,  $f = 0.0011$ ). La principal contribución a esta banda es la transición HOMO→LUMO (87% **23** y 82% **26**), que se produce desde un orbital con una gran contribución del dimetalaciclo central Ir<sub>2</sub>(C≡CR)<sub>2</sub> (>65%) a los orbitales π\* de las piridinas de los grupos fenilpiridina, por lo que se atribuye a una mezcla de transiciones con carácter de transferencia de carga metal-ligando y ligando-ligando [<sup>1</sup>MLCT, <sup>1</sup>ILCT y <sup>1</sup>L'LCT (L = ppy; L' = C≡CR)]. Las siguientes transiciones singlete también involucran transiciones de carácter mixto similares a las anteriores, lo que indica una notable influencia del grupo alquinilo en la estructura electrónica de estos compuestos.



**Figura 3.1.22:** Espectros de absorción calculados (dibujados en barras) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y espectros experimentales UV-Vis en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de **23** (izquierda) y **26** (derecha).

**Tabla 3.1.12:** Energías de transición calculadas en disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

$\lambda$ (nm)	$f^a$	Transición (Contribución porcentual)	
<b>[Ir(ppy)<sub>2</sub>(<math>\mu</math>-<math>\kappa</math>C<sup><math>\alpha</math></sup>:<math>\eta^2</math>-C<math>\equiv</math>CTol)]<sub>2</sub> <b>23</b></b>			
T <sub>1</sub>	461.52	0.0	HOMO→LUMO (51%), H-1→L+1 (9%)
T <sub>2</sub>	460.04	0.0	H-1→LUMO (14%), HOMO→L+1 (39%), H-2→LUMO (8%), HOMO→L+3 (8%)
T <sub>3</sub>	450.97	0.0	H-1→L+2 (19%), HOMO→L+3 (31%), H-5→L+1 (7%), HOMO→L+1 (9%)
T <sub>4</sub>	414.06	0.0	H-2→LUMO (15%), H-1→LUMO (37%)
S <sub>1</sub>	423.01	0.0011	HOMO→LUMO (87%), H-1→L+1 (7%)
S <sub>2</sub>	418.84	0.0226	H-1→LUMO (11%), HOMO→L+1 (83%)
S <sub>3</sub>	386.61	0.0209	H-2→LUMO (32%), H-1→LUMO (56%)
S <sub>4</sub>	383.92	0.0155	H-3→LUMO (14%), H-1→L+1 (68%), H-2→L+1 (2%), HOMO→LUMO (7%)
S <sub>5</sub>	383.45	0.0329	H-3→L+1 (15%), H-2→LUMO (43%), H-1→LUMO (18%)
S <sub>6</sub>	376.00	0.0114	H-2→L+3 (11%), H-1→L+3 (65%), H-3→L+2 (8%)
S <sub>7</sub>	368.50	0.011	H-2→L+1 (24%), H-2→L+3 (50%)
S <sub>8</sub>	361.69	0.0197	H-3→L+1 (68%), H-1→L+2 (8%)
S <sub>9</sub>	344.70	0.0383	H-1→L+4 (56%), HOMO→L+6 (35%)
<b>[Ir(ppy)<sub>2</sub>(<math>\mu</math>-<math>\kappa</math>C<sup><math>\alpha</math></sup>:<math>\eta^2</math>-C<math>\equiv</math>C-1-Np)]<sub>2</sub> <b>26</b></b>			
T <sub>1</sub>	505.29	0.0	H-5→L+5 (15%), H-2→L+4 (21%), H-1→L+5 (16%), HOMO→L+4 (15%)
T <sub>2</sub>	505.00	0.0	H-5→L+4 (14%), H-2→L+5 (21%), H-1→L+4 (17%), HOMO→L+5 (14%)
T <sub>3</sub>	462.21	0.0	H-1→L+1 (13%), HOMO→LUMO (45%)
T <sub>4</sub>	461.21	0.0	H-1→LUMO (19%), HOMO→L+1 (34%)
T <sub>5</sub>	451.58	0.0	H-1→L+3 (12%), HOMO→L+2 (36%)
S <sub>1</sub>	424.28	0.011	H-1→L+1 (11%), HOMO→LUMO (82%)
S <sub>2</sub>	420.25	0.0329	H-1→LUMO (20%), HOMO→L+1 (72%)
S <sub>3</sub>	390.75	0.0157	H-1→LUMO (64%), HOMO→L+1 (17%), HOMO→L+3 (12%)
S <sub>4</sub>	380.03	0.0142	H-1→L+2 (65%), HOMO→L+3 (18%)
S <sub>5</sub>	378.76	0.0279	H-1→L+3 (66%), HOMO→L+2 (18%)
S <sub>6</sub>	374.19	0.1199	HOMO→L+4 (84%)
S <sub>7</sub>	362.56	0.0103	H-3→L+1 (27%), H-3→L+3 (44%)
S <sub>8</sub>	361.35	0.0358	H-3→L+2 (71%), H-1→L+4 (8%)
S <sub>9</sub>	361.29	0.0342	H-4→LUMO (11%), H-2→LUMO (38%), HOMO→L+6 (18%), H-3→L+3 (8%)
S <sub>10</sub>	357.84	0.0815	H-4→L+1 (32%), H-2→L+1 (45%)
S <sub>11</sub>	353.07	0.0281	H-4→LUMO (24%), H-4→L+2 (14%), H-2→LUMO (21%), H-2→L+2 (19%)
S <sub>12</sub>	352.77	0.1223	H-4→LUMO (19%), H-4→L+2 (16%), H-2→L+2 (27%), H-1→L+5 (13%)

<sup>a</sup> Fuerza del oscilador



Con el fin de entender mejor las propiedades emisivas de estos derivados, se optimizaron también los estados triplete ( $T_1$ ) para ambos complejos. En la geometría del triplete se observó una notable distorsión del dimetalaciclo central en relación con el estado fundamental. Mientras que en el compuesto **23** ( $R = \text{Tol}$ ) uno de los enlaces del iridio con un ligando alquinilo puente se rompe produciendo la separación de los centros de Ir (3.820 Å en  $S_0$ , 4.324 Å en  $T_1$ ), en el derivado **26** los dos alquinos se coordinan solamente a través del  $C_\alpha$ , cambiando por tanto la coordinación desde un sistema de  $\mu\text{-}\eta^{1,2}\text{C}\equiv\text{CNp}$  a una coordinación  $\mu\text{-}\eta^{1,1}\text{C}\equiv\text{CNp}$ , lo que conlleva un acortamiento de la distancia Ir...Ir (3.827 Å en  $S_0$  a 2.915 Å en  $T_1$ ). Sin embargo, las emisiones calculadas como la diferencia de energía entre el estado  $S_0$  y  $T_1$  (613 nm **23** y 774 nm **26**) no concuerdan con los datos experimentales, lo que sugiere que los datos de las emisiones desde el estado excitado triplete optimizado ( $T_1$ ) llevados a cabo con cálculos TD-DFT no son fiables, como se ha sugerido con anterioridad para otros sistemas.<sup>36k, 54, 62, 64</sup>

Teniendo en cuenta que los desplazamientos de Stokes son pequeños, las transiciones verticales TD-DFT desde el estado optimizado  $S_0$  previsiblemente se ajustan más a la realidad. Las dos transiciones triplete de más baja energía ( $T_1$  y  $T_2$ ) aparecen muy cercanas y prácticamente degeneradas en ambos derivados con valores de 461.5 y 460.0 nm para **23** y de 505.3 y 505 nm para **26**, ajustando de forma razonable a los máximos experimentales (505 nm **23** y 515 nm **26**). En el derivado de tolueno (**23**), la principal contribución a esta banda es la transición HOMO→LUMO (51%), con menor participación de H-1→L+1 (9%), por lo que esta transición puede ser atribuida a un estado excitado mezcla de transferencia de carga metal-ligando y ligando-ligando ( ${}^3\text{MLCT}/{}^3\text{L'LCT}$ ). En el derivado **26** la transición tiene una configuración más compleja, que implica la excitación desde H-5 + H-1→L+5 (31%) y HOMO + H-2→L+4 (36%) entre otras. Como se observa en la Tabla 3.1.9, los orbitales H-5 y L+4 están principalmente localizados en los fragmentos  $\text{C}\equiv\text{CNp}$ , lo que soporta, como hemos señalado anteriormente, que esta emisión proviene de una transición centrada en el ligando,  ${}^3\text{LC}$ .





## 3.2. Compuestos heterometálicos ciclometalados de Ir<sup>III</sup> con ligandos alquinilo puente

Como se ha mencionado en la Introducción de este Capítulo, los compuestos fosforescentes ciclometalados de Ir<sup>III</sup> han despertado un gran interés debido a sus propiedades foto y electroluminiscentes, aunque se conocen muy pocos ejemplos de compuestos ciclometalados de Ir<sup>III</sup> con ligandos alquinilo.<sup>37-39</sup> Por otra parte, los ligandos C≡CR son excelentes grupos en la estabilización de agregados o clusters homo y heterometálicos con d<sup>8</sup> (Pt<sup>II</sup>, Au<sup>III</sup>) y/o d<sup>10</sup> (Au<sup>I</sup>, Ag<sup>I</sup>, Cu<sup>I</sup>), que presentan estructuras fascinantes y también interesantes propiedades ópticas incluyendo mecanocromismo, termocromismo o vapoluminiscencia.<sup>1, 44c, 65</sup> En este Capítulo consideramos de interés investigar las propiedades fotofísicas de derivados en los que se combinan las unidades Ir(C<sup>^</sup>N)<sub>2</sub> con acetiluros metálicos de iones d<sup>10</sup> en la misma molécula. En estos sistemas, las propiedades emisivas se podrían atribuir al cromóforo de Ir<sup>III</sup>, a la unidad heterometal-alquinilo o exhibir propiedades únicas derivadas de interacciones específicas de corto alcance favorecidas por la presencia de ligandos alquinilo puente.

### 3.2.1. Síntesis y caracterización espectroscópica

Durante la investigación de posibles rutas sintéticas para la preparación de los derivados dinucleares descritos en la primera parte de este Capítulo [Ir(ppy)<sub>2</sub>(μ-C≡CR)]<sub>2</sub>, encontramos que el precursor dinuclear de puentes Cl, [Ir(ppy)<sub>2</sub>(μ-Cl)]<sub>2</sub>, reacciona a temperatura ambiente en THF con los correspondientes acetiluros de plata [Ag(C≡CR)]<sub>n</sub> como se muestra en el Esquema 3.2.1.A, produciendo los clusters tetranucleares de estequiometría [Ir<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(ppy)<sub>4</sub>(μ-C≡CR)<sub>4</sub>] (R = Tol **30**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4 **31**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3 **32** y <sup>t</sup>Bu **33**) como sólidos amarillos microcristalinos con altos rendimientos de reacción (72% **30**, 82% **31**, 75% **32**, 87% **33**).

Alternativamente, estos cúmulos tetranucleares de Ag se pueden obtener de forma directa por reacción entre los derivados dinucleares de puentes alquinilo, [Ir(ppy)<sub>2</sub>(μ-C≡CR)]<sub>2</sub> y los correspondientes acetiluros de plata en la proporción



para preparar el derivado  $[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4]$  por este método o por tratamiento de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$  con  $[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CR})]_n$  resultaron infructuosos.

Aunque se han descrito numerosos clusters heterometálicos luminiscentes con ligandos alquinilo usando como precursores acetiluros metálicos de iones  $d^{10}$  poliméricos  $[\text{M}(\text{C}\equiv\text{CR})]_n$ ,<sup>1, 27, 29a, 44c, 66</sup> su empleo con fragmentos ciclometalados fosforescentes de Ir<sup>III</sup> no tiene precedente.

Todos los complejos son moderadamente estables al aire en estado sólido, pero descomponen lentamente en disolución, especialmente los derivados de Cu, y han sido caracterizados mediante métodos analíticos (análisis elemental de C, H y N; MALDI-TOF) y espectroscópicos habituales [IR, RMN monodimensional (<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}) y bidimensional]. En el caso de los derivados **32**, **33** y **36** se han confirmado sus estructuras cristalinas mediante difracción de Rayos X.

Los espectros de masas (MALDI-TOF) de todos los cúmulos exhiben el correspondiente pico molecular y picos resultantes de la fragmentación de los clusters, adición de unidades “MC≡CR”, o iones M<sup>+</sup>. Todos los derivados muestran en el IR dos bandas  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  características en el rango 2031-1951 cm<sup>-1</sup> (Tabla 3.2.1) en la región típica de los ligandos acetiluro puente ( $\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR}$ ).<sup>6</sup>

**Tabla 3.2.1:** Datos de IR (cm<sup>-1</sup>) de los compuestos **30-36**.

Compuesto	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$
$[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CTol})_4]$ <b>30</b>	1983(mf), 1967(mf)
$[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_4]$ <b>31</b>	1981(f), 1968(f)
$[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$ <b>32</b>	1990(f), 1964(f)
$[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4]$ <b>33</b>	1987(mf), 1951(f)
$[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CTol})_4]$ <b>34</b>	2031(d), 1965(f)
$[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_4]$ <b>35</b>	2030(d), 1966(f)
$[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$ <b>36</b>	2021(md), 1952(f)

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  muestran la presencia de un solo grupo de ligandos ciclometalados y alquinilos, respectivamente, lo que indica que son equivalentes. La asignación de las señales (ver Experimental) se ha llevado a cabo con ayuda de la información obtenida de los experimentos bidimensionales COSY (correlación  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ), HSQC (correlación  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  a un enlace), HMBC (correlación  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  a más de un enlace) y TOCSY. A modo de ilustración, en las Figuras 3.2.1-3.2.5 se recogen los espectros de RMN del derivado  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$  **32**. El resto se recogen en el Apéndice B.

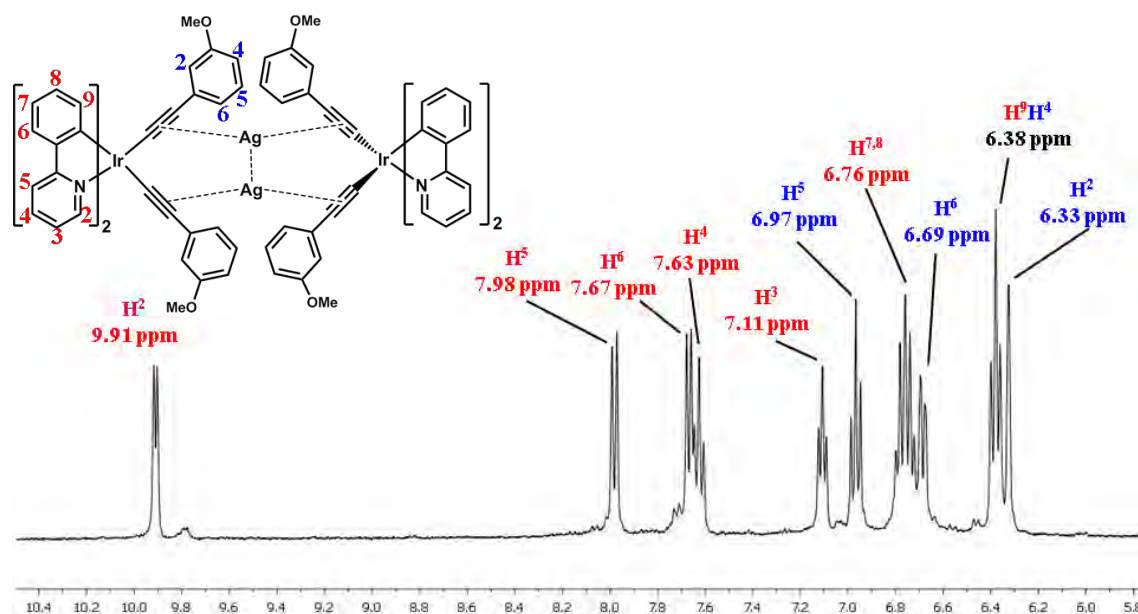


Figura 3.2.1: Región seleccionada del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del derivado **32** en  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ .

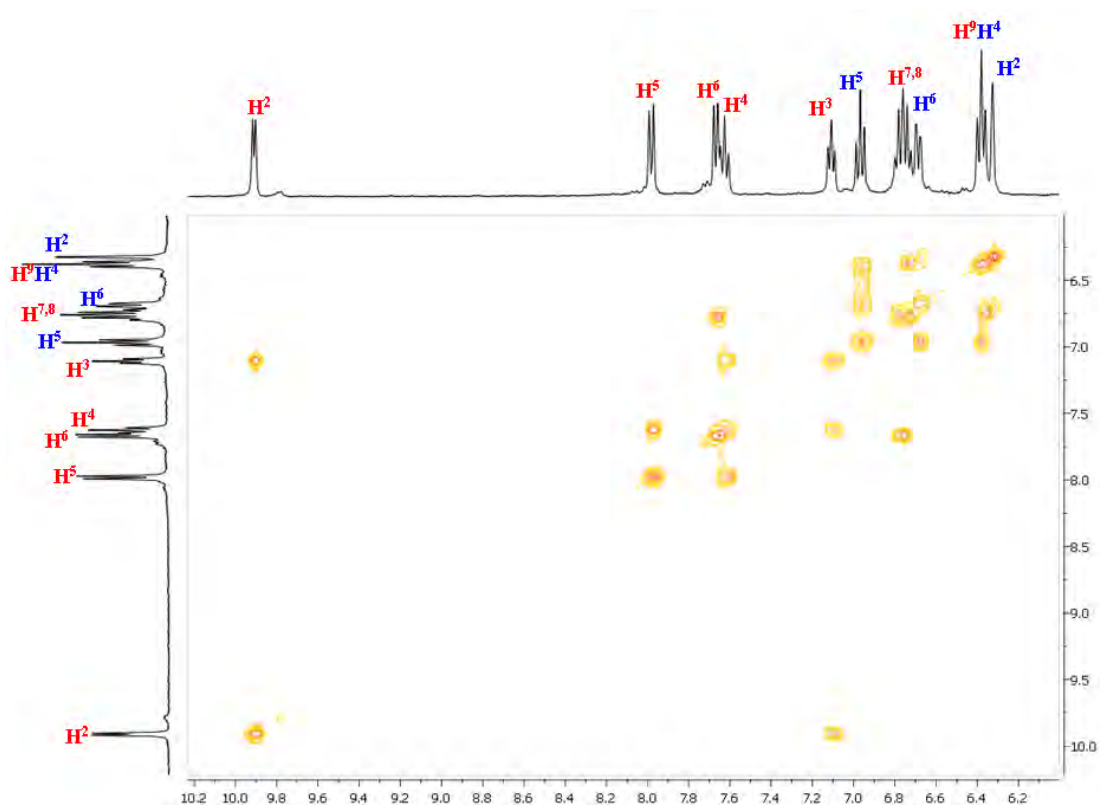


Figura 3.2.2: Región seleccionada del espectro de correlación COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del derivado **32** en  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ .

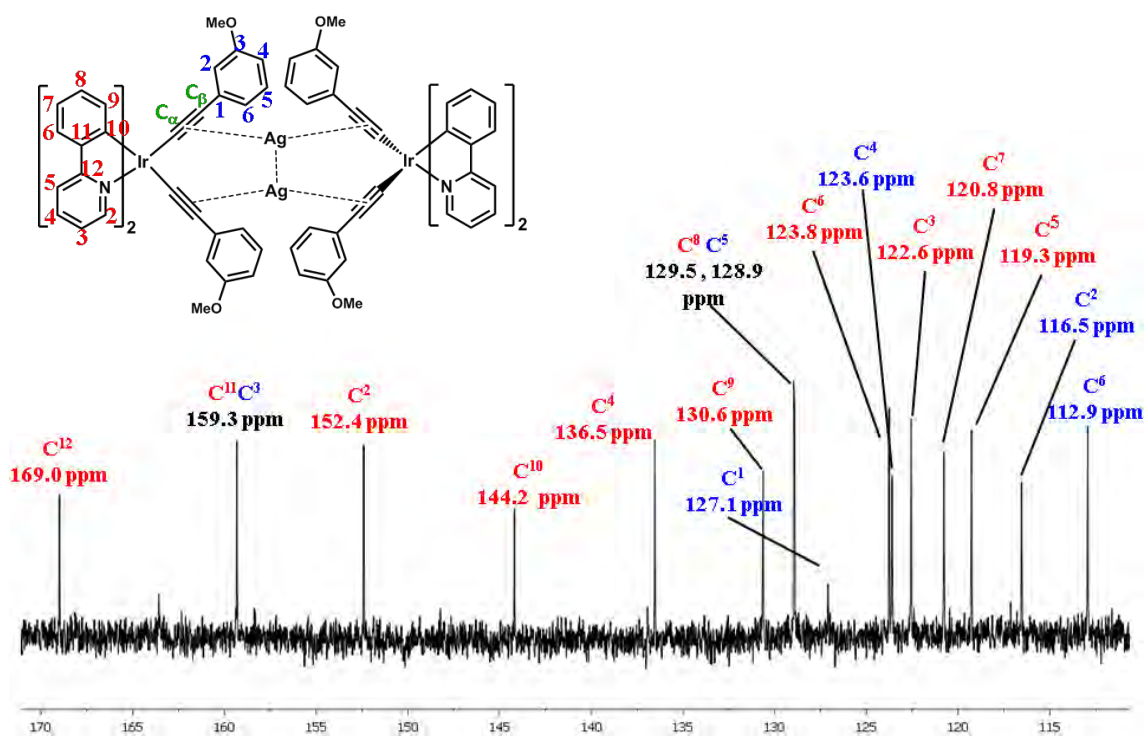


Figura 3.2.3: Región seleccionada del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del derivado **32** en  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ .

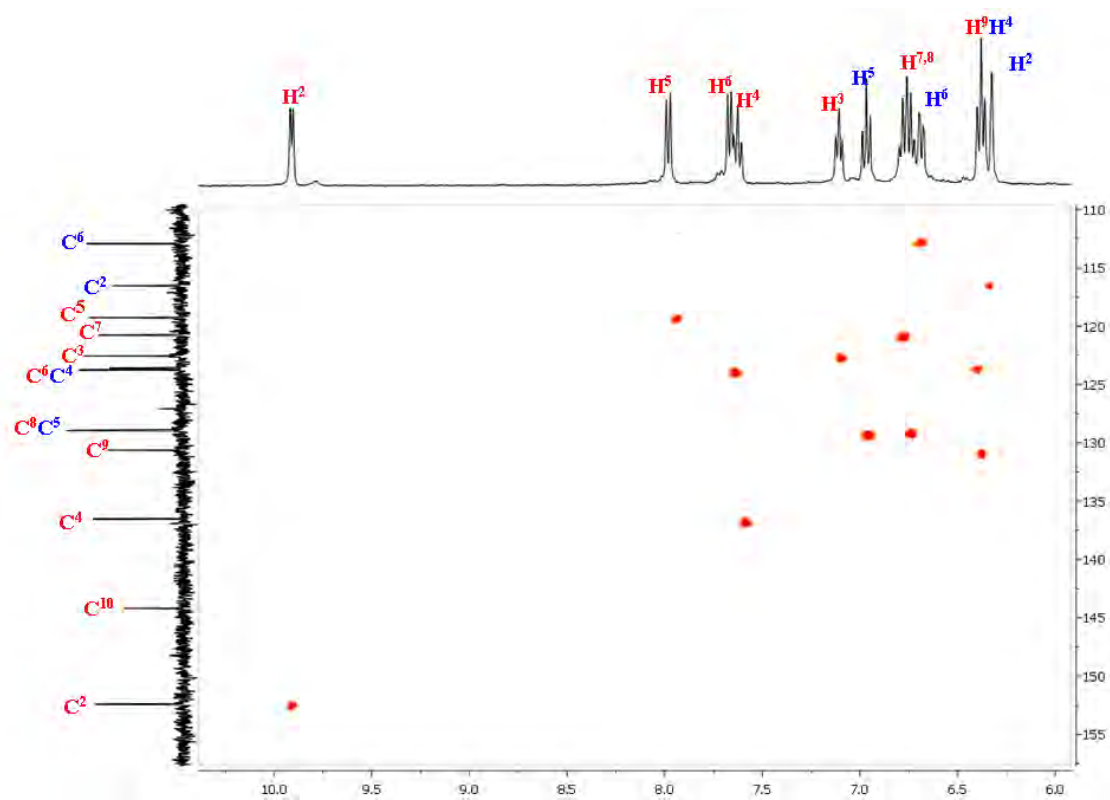


Figura 3.2.4: Región seleccionada del espectro de HSQC del derivado **32** en  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ .

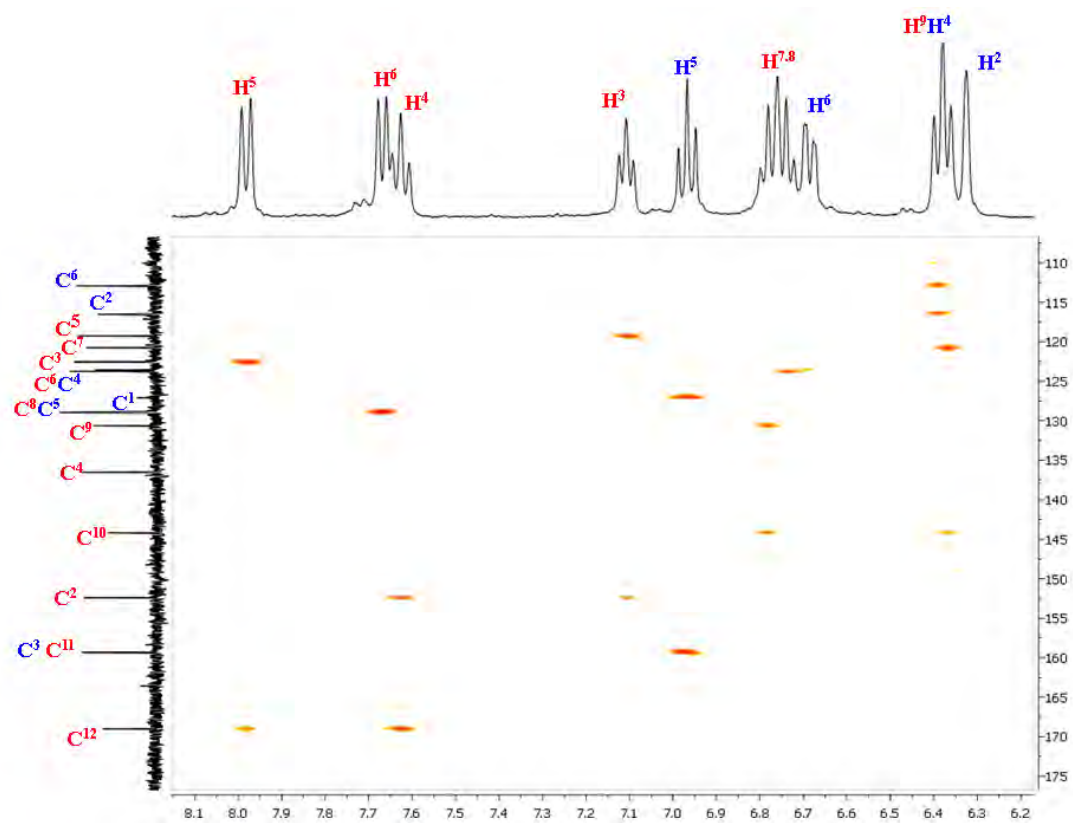


Figura 3.2.5: Región seleccionada del espectro de HMBC del derivado **32** en  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ .

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} indican que de los dos posibles, solo se forma un único diastereoisómero con retención de la configuración del producto de partida en los centros de Ir. Además, se ha confirmado por difracción de Rayos X para los derivados **32**, **33** y **36** que el diastereoisómero formado es el  $\Lambda\Lambda/\Delta\Delta$  (teniendo en cuenta para esta nomenclatura la posición de los anillos de ppy).

Lo más destacable de los espectros de protón es el desplazamiento a campo bajo que experimentan los protones del anillo ppy en relación a los compuestos precursores dinucleares de Ir<sup>III</sup>, [Ir(ppy)<sub>2</sub>( $\mu$ -C $\equiv$ CR)]<sub>2</sub>, particularmente remarcable en los protones H<sup>2</sup><sub>ppy</sub> (Tabla 3.2.2.). Este fuerte desapantallamiento puede atribuirse a la presencia de enlaces  $\eta^2(\text{C}\equiv\text{CR})\cdots\text{M}$ .

**Tabla 3.2.2:** Desplazamiento del protón H<sup>2</sup> de los ligandos ppy en ppm [ $\Delta\delta\text{H}^2 = \delta\text{H}_2$  [Ir<sub>2</sub>M<sub>2</sub>(ppy)<sub>4</sub>( $\mu$ -C $\equiv$ CR)<sub>4</sub>] -  $\delta\text{H}^2$  [Ir(ppy)<sub>2</sub>( $\mu$ -C $\equiv$ CR)]<sub>2</sub>]

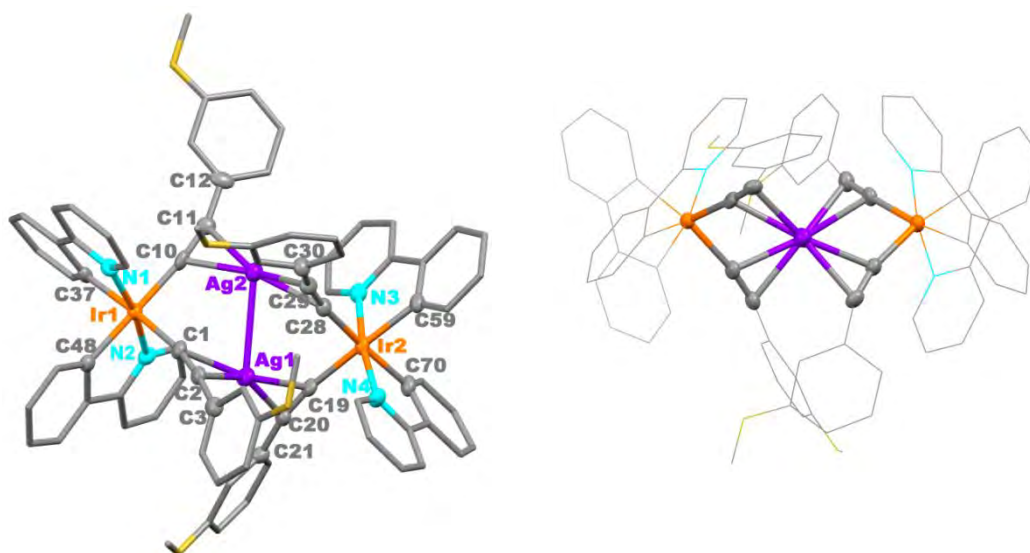
	Tol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe-4	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe-3	<sup>t</sup> Bu
$\delta\text{H}^2$ [Ir(ppy) <sub>2</sub> ( $\mu$ -C $\equiv$ CR)] <sub>2</sub>	9.24	9.27	9.41	9.26
$\delta\text{H}_2$ [Ir <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (ppy) <sub>4</sub> ( $\mu$ -C $\equiv$ CR) <sub>4</sub> ]	9.93[0.69]	9.95[0.68]	9.91[0.50]	9.85[0.59]
$\delta\text{H}^2$ [Ir <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (ppy) <sub>4</sub> ( $\mu$ -C $\equiv$ CR) <sub>4</sub> ]	9.81[0.57]	9.83[0.56]	9.82[0.41]	—

En los espectros de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} de todos los derivados se observan las resonancias esperadas para un único tipo de ligando ppy, además de las correspondientes a los grupos C $\equiv$ CR, excepto en el derivado [Ir<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(ppy)<sub>4</sub>( $\mu$ -C $\equiv$ C C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4)<sub>4</sub>] (**35**) ya que su baja estabilidad en disolución no permite el registro del espectro de RMN de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}. En los compuestos **30**, **33**, **34** y **36** se resuelven las señales correspondientes a los carbonos acetilénicos en el rango típico de acetiluros  $\sigma/\pi$  (124.1/107.9 **30**; 120.6/96.7 **33**; 117.2/108.1 **34**; 116.5/107.6 **36**). Sin embargo, su asignación al C <sub>$\alpha$</sub>  o C <sub>$\beta$</sub>  no es inequívoca.

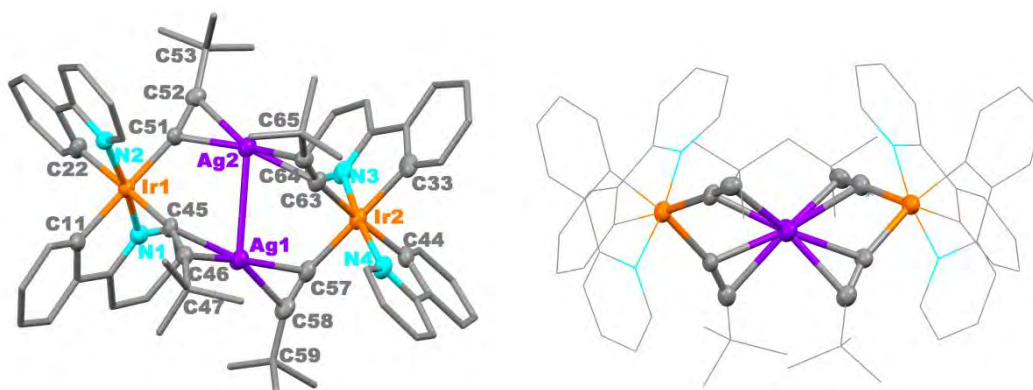


### 3.2.2. Caracterización mediante difracción de Rayos X

Se han podido determinar las estructuras cristalinas de los compuestos  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**32** $\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4]\cdot 2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$  (**33** $\cdot 2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ ) y  $[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$  (**36**). Los detalles de la obtención de los monocristales empleados para los correspondientes estudios se detallan en la Experimental. Las Figuras 3.2.6-3.2.8 muestran las estructuras cristalinas de los diferentes compuestos y las Tablas 3.2.3-3.2.5 recogen los datos de sus distancias y ángulos más representativos.



**Figura 3.2.6:** Dos diferentes visiones de la estructura molecular del compuesto  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**32** $\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).



**Figura 3.2.7:** Dos diferentes visiones de la estructura molecular del compuesto  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4]\cdot 2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$  (**33** $\cdot 2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ ).

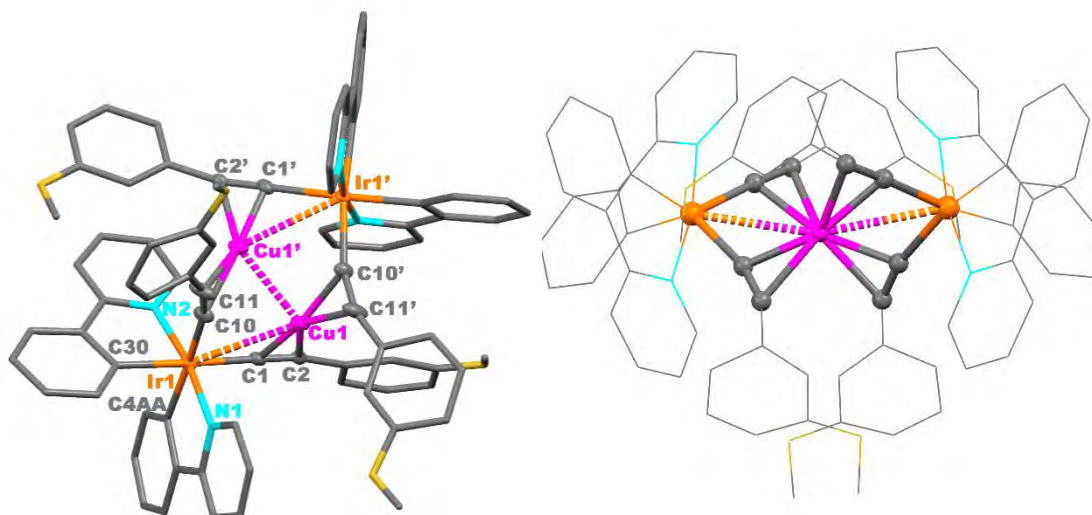


**Tabla 3.2.3:** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para 32·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Distancias [Å]			
Ir1-C1	2.082(6)	Ir2-C28	2.065(6)
C1-C2	1.213(8)	C28-C29	1.234(8)
C2-C3	1.467(8)	C29-C30	1.456(8)
Ir1-C10	2.051(6)	Ir2-N3	2.058(5)
C10-C11	1.241(8)	Ir2-N4	2.073(5)
C11-C12	1.449(8)	Ir2-C59	2.068(6)
Ir1-N1	2.062(4)	Ir2-C70	2.065(6)
Ir1-N2	2.055(4)	Ag2-C10	2.288(5)
Ir1-C37	2.041(5)	Ag2-C28	2.305(6)
Ir1-C48	2.037(6)	Ag2-C11	2.292(6)
Ag1-C1	2.302(6)	Ag2-C29	2.287(6)
Ag1-C2	2.283(5)	Ir1-Ag1	3.6603(6)
Ag1-C19	2.233(5)	Ir1-Ag2	3.5937(7)
Ag1-C20	2.324(6)	Ir2-Ag1	3.4654(7)
Ir2-C19	2.075(6)	Ir2-Ag2	3.7806(6)
C19-C20	1.216(8)	Ag1-Ag2	2.9985(7)
C20-C21	1.448(8)	Ir1-Ir2	6.5373(6)
Ángulos [°]			
Ir1-C1-C2	169.2(5)	Ir2-C19-C20	171.6(5)
C1-C2-C3	171.4(6)	C19-C20-C21	168.5(6)
C1-Ir1-N1	95.1(2)	C19-Ir2-N3	96.7(2)
C1-Ir1-N2	92.5(2)	C19-Ir2-N4	89.2(2)
C1-Ir1-C48	84.4(2)	C19-Ir2-C70	85.9(2)
C1-Ir1-C10	97.5(2)	C19-Ir2-C28	99.7(2)
Ir1-C10-C11	172.6(5)	Ir2-C28-C29	166.4(5)
C10-C11-C12	164.4(6)	C28-C29-C30	163.5(6)
C10-Ir1-N1	88.6(2)	C28-Ir2-N3	92.5(2)
C10-Ir1-N2	97.7(2)	C28-Ir2-N4	92.9(2)
C10-Ir1-C37	87.4(2)	C28-Ir2-C59	84.7(2)
N1-Ir1-C37	79.7(2)	N3-Ir2-C59	79.6(2)
N2-Ir1-C48	79.4(2)	N4-Ir2-C70	79.3(2)
N1-Ir1-C48	94.0(2)	N3-Ir2-C70	94.6(2)
N2-Ir1-C37	92.1(2)	N4-Ir2-C59	94.0(2)
C37-Ir1-C48	91.0(2)	C59-Ir2-C70	90.2(2)
N1-Ir1-N2	169.46(19)	N3-Ir2-N4	171.21(19)
C1-Ag1-C2	30.67(19)	C10-Ag2-C11	31.4(2)
C19-Ag1-C20	30.9(2)	C28-Ag2-C29	31.2(2)
C1-Ag1-C19	166.7(2)	C10-Ag2-C28	161.7(2)
C2-Ag1-C20	151.5(2)	C11-Ag2-C29	154.2(2)

**Tabla 3.2.4:** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para  $33 \cdot 2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ .

Distancias [Å]			
Ir1-C45	2.083(7)	Ir2-C63	2.08 (1)
C45-C46	1.24(1)	C63-C64	1.22(1)
C46-C47	1.49(1)	C64-C65	1.48(1)
Ir1-C51	2.045(9)	Ir2-N3	2.069(7)
C51-C52	1.26(1)	Ir2-N4	2.073(7)
C52-C53	1.47(1)	Ir2-C33	2.068(9)
Ir1-N1	2.041(7)	Ir2-C44	2.04(1)
Ir1-N2	2.050(7)	Ag2-C63	2.272(8)
Ir1-C11	2.052(9)	Ag2-C64	2.298(9)
Ir1-C22	2.049(8)	Ag2-C51	2.212(7)
Ag1-C45	2.286(8)	Ag2-C52	2.307(8)
Ag1-C46	2.31(1)	Ir1-Ag1	3.7186(8)
Ag1-C57	2.27(1)	Ir1-Ag2	3.5593(8)
Ag1-C58	2.30(1)	Ir2-Ag1	3.5782(8)
Ir2-C57	2.072(8)	Ir2-Ag2	3.7386(8)
C57-C58	1.21(1)	Ag1-Ag2	3.1259(9)
C58-C59	1.51(2)	Ir1-Ir2	6.4929(5)
Ángulos [°]			
Ir1-C45-C46	163.4(7)	Ir2-C57-C58	165.4(8)
C45-C46-C47	163.2(9)	C57-C58-C59	162(1)
C45-Ir1-N1	92.7(3)	C57-Ir2-N3	98.0(2)
C45-Ir1-N2	93.7(3)	C57-Ir2-N4	84.8(3)
C45-Ir1-C11	83.5(3)	C57-Ir2-C44	88.2(4)
C45-Ir1-C51	98.1(3)	C57-Ir2-C63	96.7(4)
Ir1-C51-C52	165.2(7)	Ir2-C63-C64	164.7(8)
C51-C52-C53	163.6(9)	C63-C64-C65	164.4(9)
C51-Ir1-N1	97.8(3)	C63-Ir2-N3	95.2(3)
C51-Ir1-N2	84.9(3)	C63-Ir2-N4	92.2(3)
C51-Ir1-C22	84.9(4)	C63-Ir2-C33	83.7(4)
N1-Ir1-C22	93.8(3)	N3-Ir2-C44	91.7(3)
N2-Ir1-C11	97.7(3)	N4-Ir2-C33	96.8(3)
N1-Ir1-C11	79.5(3)	N3-Ir2-C33	80.3(4)
N2-Ir1-C22	79.6(3)	N4-Ir2-C44	80.5(3)
C22-Ir1-C11	93.8(4)	C44-Ir2-C33	91.6(4)
N1-Ir1-N2	172.7(3)	N3-Ir2-N4	171.7(3)
C45-Ag1-C46	31.1(3)	C51-Ag2-C52	32.4(3)
C57-Ag1-C58	30.6(3)	C63-Ag2-C64	31.0(3)
C45-Ag1-C57	163.3(3)	C51-Ag2-C63	162.2(3)
C46-Ag1-C58	146.6(3)	C52-Ag2-C64	150.5(3)



**Figura 3.2.8:** Dos diferentes visiones de la estructura molecular del compuesto  $[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$  (**36**).

**Tabla 3.2.5:** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para **36**.

Distancias [Å]			
Ir1-C1	2.080(10)	Ir1-C30	2.077(9)
C1-C2	1.220(13)	Cu1-C1	1.991(10)
C2-C3	1.445(15)	Cu1-C2	2.102(10)
Ir1-C10	2.086(10)	Cu1'-C10	2.032(9)
C10-C11	1.212(15)	Cu1'-C11	2.062(12)
C11-C12A	1.487(15)	Cu1-Cu1'	2.732(2)
Ir1-N1	2.066(8)	Ir1-Cu1	3.154(1)
Ir1-N2	2.047(8)	Ir1-Cu1'	3.529(1)
Ir1-C4AA	2.063(9)	Ir1-Ir1'	6.0202(5)
Ángulos [°]			
Ir1-C1-C2	178.1(9)	N1-Ir1-C4AA	79.7(3)
C1-C2-C3	167.2(10)	N2-Ir1-C30	80.0(3)
C1-Ir1-N1	91.8(3)	N1-Ir1-C30	93.2(3)
C1-Ir1-N2	94.5(3)	N2-Ir1-C4AA	93.2(3)
C1-Ir1-C4AA	88.0(3)	C4AA-Ir1-C30	88.2(3)
C1-Ir1-C10	99.5(4)	N1-Ir1-N2	170.4(3)
Ir1-C10-C11	166.1(10)	C1-Cu1-C2	34.6(4)
C10-C11-C12A	158.4(13)	C10-Cu1'-C11	34.4(4)
C10-Ir1-N1	92.9(4)	C1-Cu1-C10'	163.2(4)
C10-Ir1-N2	93.2(4)	C2-Cu1-C11'	136.8(5)
C10-Ir1-C30	85.0(4)	Cu1-Ir1-Cu1'	47.86(3)

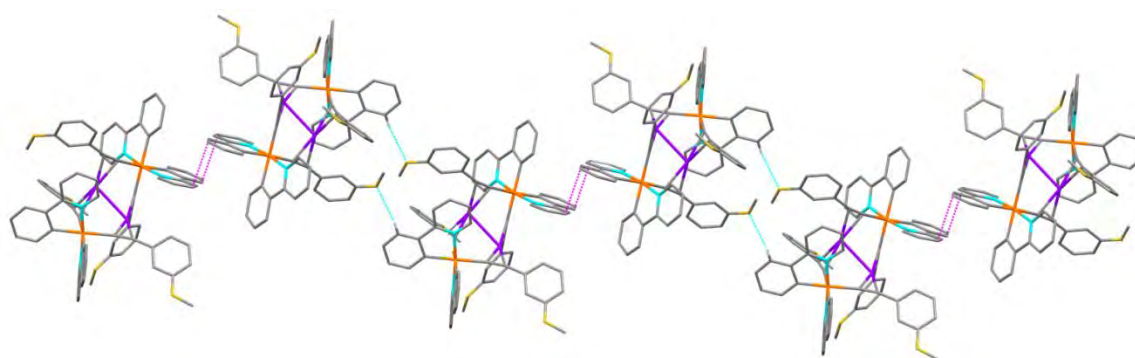
En los tres clusters están presentes en la celdilla unidad los dos enantiómeros del único diastereoisómero formado (ver Esquema 3.2.1). Las formas enantioméricas que se muestran en las Figuras 3.2.6-3.2.8 son  $\Lambda\Lambda$ ,  $\Lambda\Lambda$  y  $\Delta\Delta$  para **32**, **33** y **36**, respectivamente. La estructura básica de las unidades tetranucleares es similar en todos los compuestos, formada por dos fragmentos aniónicos bis(alquinil)bis(fenilpiridinil)iridiato(III)  $\{\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2\}^-$ , unidos entre sí a través de dos centros de Ag(I) (**32** y **33**) o Cu(I) (**36**) mediante enlaces  $\pi\cdots\text{C}\equiv\text{CM}^{\text{I}}$  e interacciones  $\text{M}^{\text{I}}\cdots\text{M}^{\text{I}}$ . Aun teniendo en cuenta el mayor tamaño de la plata en relación al cobre ( $r_{\text{cov}} \text{Cu} = 1.32 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{cov}} \text{Ag} = 1.45 \text{ \AA}$ ), las distancias  $\text{M}^{\text{I}}\text{-C}_{\alpha\beta}$  son apreciablemente más largas en los cúmulos de plata que las encontradas en el homólogo de Cu [2.233(5)-2.324(6)  $\text{ \AA}$  **30**, 2.212(7)-2.31(1)  $\text{ \AA}$  **33** vs 1.991(10)-2.102(10)  $\text{ \AA}$  **36**], lo que sugiere que en estos clusters los enlaces  $\text{Cu}-(\eta^2\text{-C}\equiv\text{C})$  son más fuertes que los  $\text{Ag}-(\eta^2\text{-C}\equiv\text{C})$  en la línea de observaciones previas.<sup>1, 44c</sup>

La coordinación  $\eta^2\text{-M-C}_{\text{C}\equiv\text{C}}$  provoca una ligera desviación de la linealidad en los fragmentos alquinilo, con ángulos  $\text{Ir-C}_{\alpha}\text{-C}_{\beta}$  y  $\text{C}_{\alpha}\text{-C}_{\beta}\text{-C}_{\gamma}$  en los rangos  $163.4(7)\text{-}178.1(9)^{\circ}$  y  $162(1)\text{-}171.4(6)^{\circ}$ , respectivamente. Los dos fragmentos bidentados puente  $[\text{Ir}](\text{C}\equiv\text{C})_2$  están orientados de forma casi perpendicular, observándose ángulos diedrales de  $84.2^{\circ}$  (**32**),  $83.89^{\circ}$  (**33**) y  $79.3^{\circ}$  (**36**). El esqueleto metálico central tiene una forma romboidal con una separación entre los metales  $\text{M}^{\text{I}}\cdots\text{M}^{\text{I}}$  [2.9985(7) **32**; 3.1259(9) **33**; 2.732(2)  $\text{ \AA}$  **36**] menor que la suma de los radios de Van der Waals ( $3.34 \text{ \AA}$   $\text{Ag}^{\text{I}}$  y  $2.8 \text{ \AA}$   $\text{Cu}^{\text{I}}$ ) y en el rango típico de interacciones metalofílicas.<sup>67</sup> Con respecto a las distancias  $\text{Ir-M}^{\text{I}}$ , las distancias más cortas observadas en estos compuestos [3.4654(7)  $\text{ \AA}$  en **32**, 3.5593(8)  $\text{ \AA}$  en **33** y 3.154(1)  $\text{ \AA}$  en **36**] son más largas que las encontradas en otros clusters heterometálicos  $\text{Ir-M}^{\text{I}}$ ,<sup>67b</sup> como por ejemplo en los compuestos  $[\text{Ir}_2\text{M}_4(\text{C}\equiv\text{CPh})_8(\text{PPh}_3)_2]$  en los que se observan distancias medias de  $\sim 3.09 \text{ \AA}$  para el derivado de Ag y de  $\sim 2.86 \text{ \AA}$  para el de Cu.<sup>29a</sup> Estos valores excluyen cualquier interacción significativa  $d^6\cdots d^{10}$ .

El entorno de coordinación del átomo de iridio está compuesto por los dos ligandos ciclometalados fenilpiridina [ $\text{Ir-C}_{\text{orto}}$  2.037(6)-2.077(9)  $\text{ \AA}$ ;  $\text{Ir-N}_{\text{ppy}}$  2.041(7)-2.073(7)  $\text{ \AA}$ ] y los átomos de carbono  $\text{C}_{\alpha}$  de los ligandos alquinilo, adoptando la típica configuración *cis-C,C* y *trans-N,N*, mientras que los dos iones de  $\text{Ag}^{\text{I}}$  (**32** y **33**) o  $\text{Cu}^{\text{I}}$  (**36**) se coordinan cada uno a dos unidades alquinilo giradas (una de cada centro de iridio), mutuamente en *trans*.

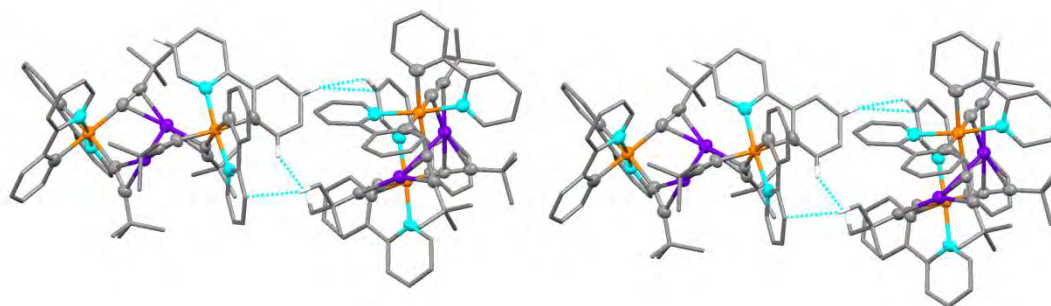
En los complejos **33** y **36**, unos de los grupos <sup>t</sup>Bu y uno de los anillos C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3 presentan un desorden que se ha podido modelizar en dos posiciones A y B con una ocupancia de 0.5 y 0.5 en **33** y de 0.75 y 0.25 en **36**. Sin embargo, este desorden no afecta significativamente a los parámetros principales de las estructuras. Las Figuras 3.2.7 y 3.2.8 y los datos estructurales para los derivados **33** y **36** que aparecen en las Tablas 3.2.4 y 3.2.5 se refieren a la posición A para **33** y a la posición mayoritaria del desorden para **36**.

El análisis de las interacciones intermoleculares en las estructuras cristalinas permite conocer el tipo de red supramolecular que se genera. Así, el empaquetamiento de [Ir<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(ppy)<sub>4</sub>(μ-C≡CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**32**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), muestra la formación de cadenas en zig-zag estabilizadas por interacciones débiles entre O<sub>OMe</sub>...H<sub>ppy</sub> (2.670 Å) e interacciones π...π (3.370 Å) entre unidades ppy.



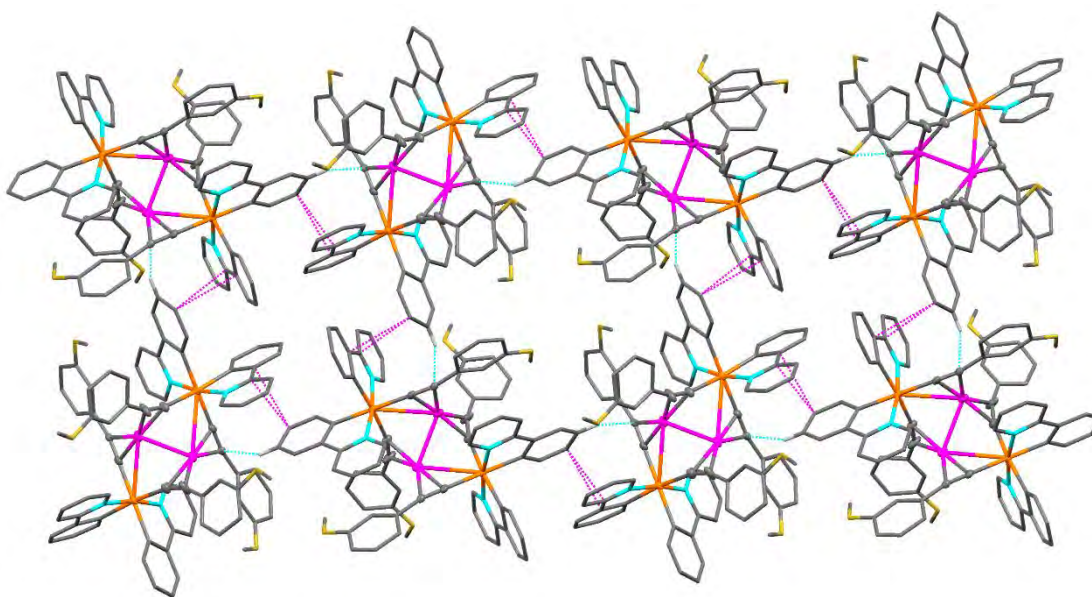
**Figura 3.2.9:** Estructura supramolecular del complejo [Ir<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(ppy)<sub>4</sub>(μ-C≡CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**32**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (las interacciones π...π formando dímeros aparecen en rosa y las interacciones secundarias O<sub>OMe</sub>...H<sub>ppy</sub>, en azul).

En el derivado [Ir<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(ppy)<sub>4</sub>(μ-C≡C<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·2(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)O<sub>2</sub> (**33**·2(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)O) solo se observan interacciones débiles C<sub>ppy</sub>...H<sup>t</sup>Bu (2.818 Å) y H<sub>ppy</sub>...C<sub>ppy</sub> (2.753 Å) (Figura 3.2.10).



**Figura 3.2.10:** Estructura supramolecular del complejo  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4] \cdot 2(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{O}_2$  (**33**· $2(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{O}_2$ ).

En el compuesto  $[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$  (**36**) se encuentran interacciones  $\pi\cdots\pi$  mal dirigidas entre los ligandos ppy de distintas moléculas (3.299 Å), reforzadas por interacciones secundarias débiles entre protones del grupo fenilpiridina con el  $\text{C}_\beta$  de las unidades alquínicas (2.672 Å) formando láminas (Figura 3.2.11).



**Figura 3.2.11:** Estructura supramolecular del complejo  $[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$  (**36**) (las interacciones  $\pi\cdots\pi$  aparecen en rosa y las interacciones secundarias  $\text{H}_{\text{ppy}}\cdots\text{C}_\beta$  en azul).



### 3.2.3. Estudio de las propiedades electroquímicas y ópticas de los derivados 30-36

#### Propiedades electroquímicas

Las propiedades electroquímicas de los compuestos **30-36** se han medido mediante experimentos de voltametría cíclica (VC). Algunos de los voltamogramas se ilustran en la Figura 3.2.12 y todos los datos obtenidos se recogen en la Tabla 3.2.6.

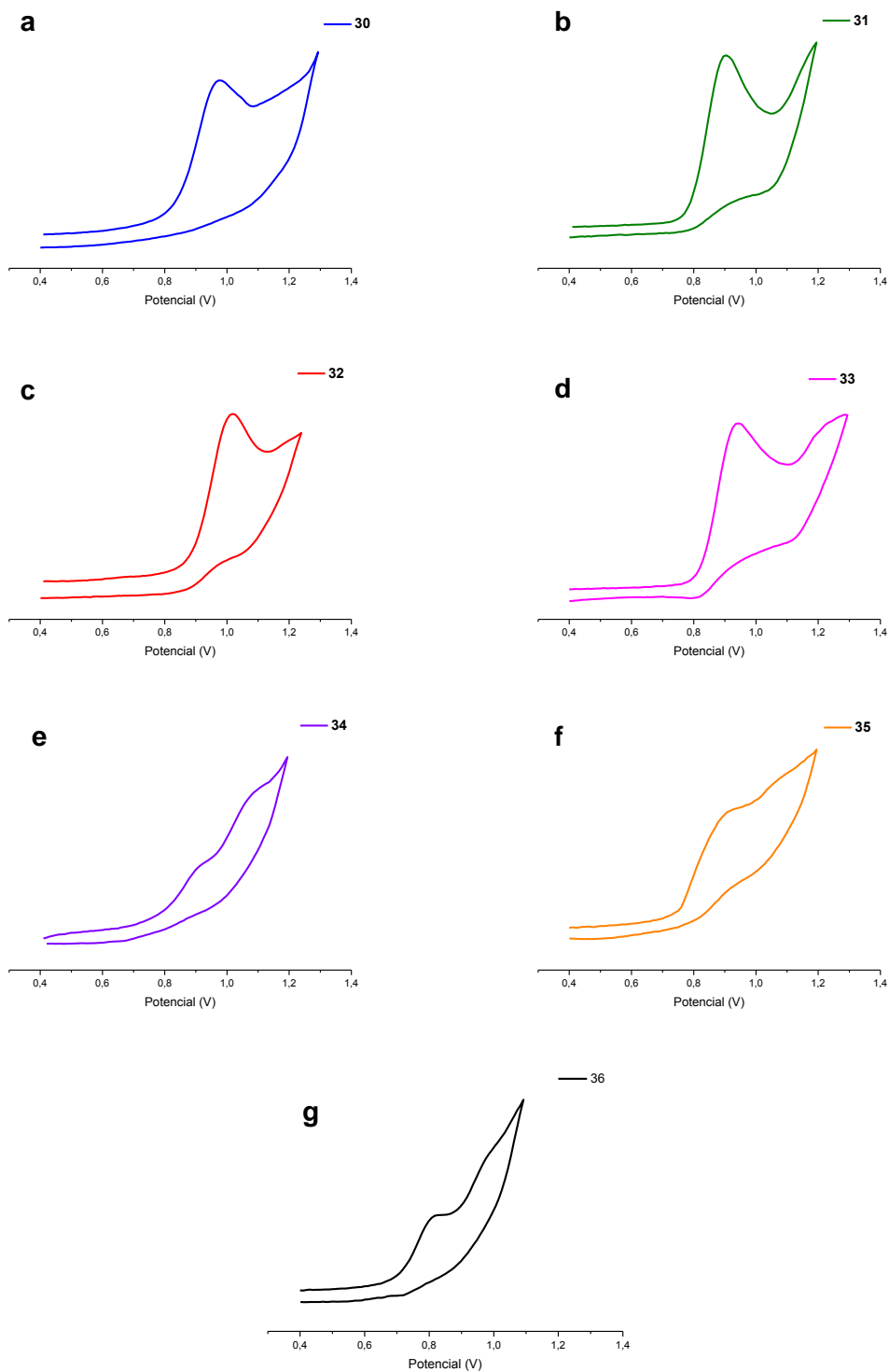
**Tabla 3.2.6:** Datos electroquímicos<sup>a</sup> obtenidos para los complejos **30-36**

Compuesto	E <sub>(ox)</sub> <sup>b</sup> (V)
[Ir <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (ppy) <sub>4</sub> (μ-C≡CTol) <sub>4</sub> ] <b>30</b>	0.97
[Ir <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (ppy) <sub>4</sub> (μ-C≡CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe-4) <sub>4</sub> ] <b>31</b>	0.90
[Ir <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (ppy) <sub>4</sub> (μ-C≡CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe-3) <sub>4</sub> ] <b>32</b>	0.94
[Ir <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (ppy) <sub>4</sub> (μ-C≡C <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ] <b>33</b>	0.95
[Ir <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (ppy) <sub>4</sub> (μ-C≡CTol) <sub>4</sub> ] <b>34</b>	0.90, 1.09
[Ir <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (ppy) <sub>4</sub> (μ-C≡CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe-4) <sub>4</sub> ] <b>35</b>	0.88, 1.05
[Ir <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (ppy) <sub>4</sub> (μ-C≡CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe-3) <sub>4</sub> ] <b>36</b>	0.82, 0.98

<sup>a</sup>Las medidas se llevaron a cabo en THF, usando NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> como electrolito soporte y frente a Ag<sup>+</sup>/AgCl. Velocidad de barrido 100 mv/s

<sup>b</sup>E<sub>pa</sub> para procesos irreversibles

Como se muestra en la Figura 3.2.12, las voltametrías cíclicas en THF de los clusters tetranucleares siguen el mismo patrón dependiendo del heterometal. Los cúmulos de plata [Ir<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(ppy)<sub>4</sub>(μ-C≡CR)<sub>4</sub>] (R = Tol **30**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4 **31**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3 **32**, <sup>t</sup>Bu **33**) exhiben una única onda irreversible en el barrido anódico en el rango de 0.90-0.97 V, con muy pocas diferencias en el potencial en función del sustituyente R. Sin embargo, los complejos de cobre [Ir<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(ppy)<sub>4</sub>(μ-C≡CR)<sub>4</sub>] (R = Tol **34**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4 **35**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3 **36**) muestran dos ondas de menor intensidad que sus homólogos de plata.



**Figura 3.2.12:** Voltamogramas de los derivados **30-36** (a-g) en NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>/THF con una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Las ondas de los cúmulos tetranucleares aparecen en todos los casos desplazadas anódicamente en relación a los dímeros precursores [Ir(ppy)<sub>2</sub>(μ-κC<sup>α</sup>:η<sup>2</sup>-C≡CR)]<sub>2</sub> (0.40, 0.66 V Tol **23**, 0.36,0.62 V C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4 **24**, 0.51, 0.76 V C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3 **25**, 0.48, 0.84 V <sup>t</sup>Bu **28**), cuyos datos se recogen en la primera parte de este capítulo en la Tabla 3.1.6.



Este hecho indica que los orbitales moleculares ocupados de más alta energía (HOMOs) están relativamente más estabilizados en los clusters tetranucleares que en los dímeros. Este resultado podría atribuirse a la menor capacidad  $\pi$ -dadora del ligando alquinilo una vez que se produce la interacción enlazante con los iones de plata y/o cobre, provocando que la oxidación de los centros metálicos de iridio (III) sea más difícil en los clusters. Sin embargo, como se ha comentado para las estructuras cristalinas, los enlaces Cu-( $\eta^2$ -C $\equiv$ C) son más fuertes que los Ag-( $\eta^2$ -C $\equiv$ C), hecho que se demuestra por las menores distancias M<sup>I</sup>-C $_{\alpha\beta}$  encontradas en el derivado de Cu [Ir<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(ppy)<sub>4</sub>( $\mu$ -C $\equiv$ CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3)<sub>4</sub>] (**36**) en relación a las encontradas en los de Ag [Ir<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(ppy)<sub>4</sub>( $\mu$ -C $\equiv$ CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3)<sub>4</sub>] (**32**) y [Ir<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(ppy)<sub>4</sub>( $\mu$ -C $\equiv$ C<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>] (**33**). A la vista de este hecho experimental, los derivados de Cu (**34-36**) deberían exhibir un potencial de oxidación mayor que los cúmulos de Ag (**30-33**). Sin embargo, experimentalmente se aprecia lo contrario, los clusters de Cu presentan potenciales de oxidación ligeramente más bajos que los de plata, lo que está de acuerdo con los cálculos teóricos DFT que se han llevado a cabo sobre los derivados [Ir<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(ppy)<sub>4</sub>( $\mu$ -C $\equiv$ CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3)<sub>4</sub>] **32** y [Ir<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(ppy)<sub>4</sub>( $\mu$ -C $\equiv$ CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3)<sub>4</sub>] **36**, como se describe en la sección 3.2.4. La naturaleza irreversible de los procesos de oxidación sugiere una alta contribución de los ligandos en los HOMOs. Los cálculos DFT y el análisis de la composición de los orbitales atómicos en la geometría optimizada S<sub>0</sub> muestra que los orbitales frontera son bastante diferentes para ambos compuestos (ver sección 3.2.4). Así, el orbital HOMO en el cluster de Ir<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub> (**32**) se localiza principalmente en uno de los centros de Ir (Ir<sup>III</sup> 41%; ppy 40%, C $\equiv$ CR 17%) con una pequeña contribución de una Ag<sup>I</sup> (5sp, 2%). Sin embargo, en el cúmulo de Ir<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub> (**36**) el HOMO está deslocalizado entre los dos fragmentos de iridio con una mayor contribución de los grupos alquinilo (36%) y una menor contribución de las unidades ppy (22%) e Ir<sup>III</sup> (34%) que su homólogo de Ag. Además, la diferencia de energía en eV (0.1 eV) entre los orbitales HOMO de los dos compuestos (-6.82 eV **32** vs -6.72 eV **36**) está de acuerdo con la tendencia experimental. Teniendo en cuenta la mayor contribución de los grupos dadores C $\equiv$ CR en el orbital HOMO y la energía de éste, se puede entender que el derivado de cobre **36** muestre un potencial de oxidación menor que el de plata debido a que aumenta la densidad electrónica de los grupos alquinilo, lo que hace que el HOMO se desestabilice y aumente su energía haciendo más fácil la oxidación. Aunque este hecho se ha confirmado por cálculos teóricos solo para los derivados [Ir<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(ppy)<sub>4</sub>( $\mu$ -C $\equiv$ CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3)<sub>4</sub>] **32** y [Ir<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(ppy)<sub>4</sub>( $\mu$ -C $\equiv$ CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3)<sub>4</sub>]

36, esta explicación se puede extrapolar a todos los derivados ya que el patrón redox que muestran es muy similar y solo depende del heterometal.

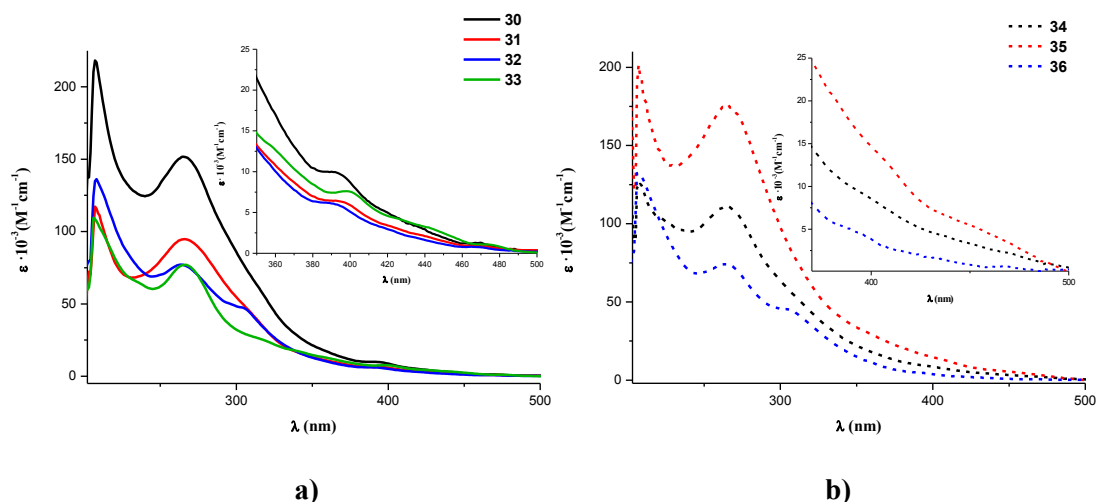
*Propiedades ópticas***Espectros de absorción**

Con el fin de examinar la influencia del heterometal en los derivados hetopolimetálicos de iridio(III) ciclometalados con ligandos alquinilo puente, se han estudiado las propiedades fotofísicas de estos compuestos. En la Tabla 3.2.7 se recogen los datos de los espectros de absorción de los compuestos  $[\text{Ir}_2\text{M}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})_4]$  (M = Ag, R = Tol **30**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4 **31**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3 **32**, <sup>t</sup>Bu **33**; M = Cu, R = Tol **34**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4 **35**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3 **36**) en estado sólido y en disolución.

**Tabla 3.2.7:** Datos de absorción UV-visible de los compuestos  $[\text{Ir}_2\text{M}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})_4]$  (M = Ag, R = Tol **30**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4 **31**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3 **32**, <sup>t</sup>Bu **33**; M = Cu, R = Tol **34**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4 **35**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3 **36**) en disolución 10<sup>-4</sup> M de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y THF y en estado sólido (Reflectancia Difusa).

	$\lambda(\text{nm})(\epsilon \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
<b>30</b>	207(218), 265(151), 313(64.0), 357(18.2), 395(9.6), 433(3.5), 469(1.3) <b>THF</b> 220(127), 267(131), 313(58.3), 353(18.2), 394(9.5), 426(4.5), 470(1.8) <b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b> 215, 283, 318, 360, 390, 435, 470 <sup>a</sup> <b>sólido</b>
<b>31</b>	207(117), 265(94.6), 314(38.7), 356(11.7), 396(6.3), 435(2.4), 470(0.9) <b>THF</b> 217(114.4), 268(134.9), 312(61.6), 355(16.3), 394(8.9), 436(3.8), 468(2.0) <b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b> 217, 280, 328, 360, 390, 440, 468 <sup>a</sup> <b>sólido</b>
<b>32</b>	208(136), 264(77.1), 304(47.5), 392(6.0), 433(2.0), 468(0.8) <b>THF</b> 221(180), 267(145.8), 304(92.0), 394(13.4), 433(6.1), 464(2.9) <b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b> 216, 260, 322, 355, 370, 400, 415, 467 <sup>a</sup> <b>sólido</b>
<b>33</b>	206(109), 266(77.1), 315(26.1), 360 (12.65), 399(7.59), 442(3.2), 478(0.9) <b>THF</b> 220(93.6), 268(86.8), 341(20.7), 368 (16.1), 401(11.6), 446(4.8), 486(1.8) <b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b> 220, 272, 295, 322, 360, 400, 430, 475 <sup>a</sup> <b>sólido</b>
<b>34</b>	208(126), 265(111), 319(44.6), 396(9.1), 427(5.0), 489(1.1) <b>THF</b> 220(182), 262(177), 311(88.4), 356(32.5), 398(14.8), 432(7.0), 464(3.7) <b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b> 216, 285, 318, 360, 386, 442, 479 <sup>b</sup> <b>sólido</b>
<b>35</b>	207(201), 266(176), 315(69.1), 354(31.9), 406(13.3), 444(6.0), 488(1.2) <b>THF</b> 221(198), 265(227), 315(91.2), 356(41.6), 400(19.6), 441(9.1), 468(4.1) <b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b> 224, 278, 340, 396, 445, 477 <sup>b</sup> <b>sólido</b>
<b>36</b>	207(321), 264(74.1), 305(45.3), 358(12.4), 392(4.7), 427(1.7), 469(0.7) <b>THF</b> 221(131), 266(112), 304(71.6), 354(20.8), 392(13.5), 433(6.1), 464(3.7) <b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b> 226, 271, 294, 314, 368, 400, 436, 469 <sup>b</sup> <b>sólido</b>

<sup>a</sup> colas hasta 500 nm, <sup>b</sup> colas hasta 525 nm



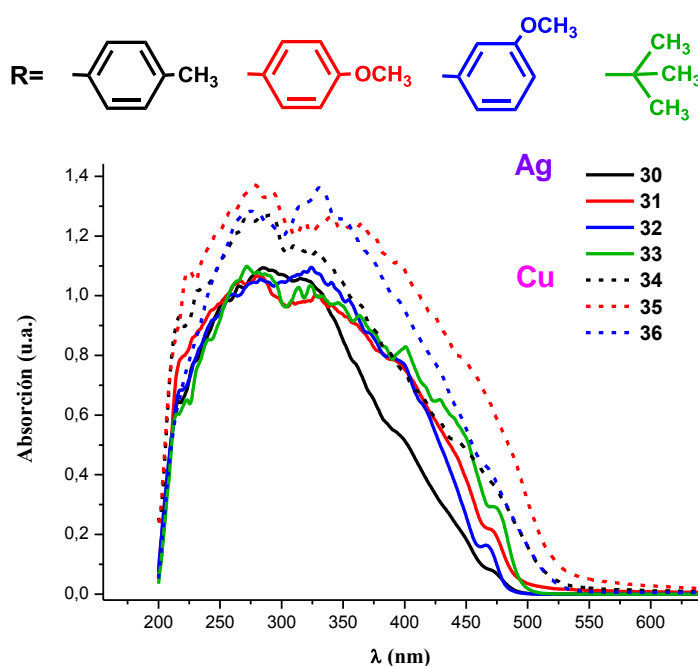
**Figura 3.2.13:** Espectros de absorción de UV-vis de a)  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})_4]$  ( $\text{R} = \text{Tol}$  **30**,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$  **31**,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-3}$  **32**,  $^t\text{Bu}$  **33**) b)  $[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})_4]$  ( $\text{R} = \text{Tol}$  **34**,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$  **35**,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-3}$  **36**) en THF ( $10^{-4}$  M) a 298 K.

Los espectros de UV-vis de todos los derivados son similares, independientemente del heterometal y del disolvente empleado, y son comparables a los del correspondiente precursor, aunque con un ligero desplazamiento al azul en la región de baja energía (p.ej. 394 nm **32**, 392 nm **36** vs 406 nm en  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_2]$  **25**). Debemos indicar que especialmente para los compuestos de Cu (**34-36**), las disoluciones deben estar recién preparadas y realizar las medidas rápidamente, ya que estos derivados descomponen en disolución rápidamente.

Como se muestra en la Figura 3.2.14, todos los derivados exhiben bandas de alta energía ( $\lambda < \sim 280$  nm), asignadas a transiciones  $^1\pi\text{-}\pi^*$  solapadas centradas en los ligandos ppy y en los ligandos alquinilo. Las bandas de absorción de baja energía aparecen ligeramente desplazadas hacia el rojo dependiendo del sustituyente del alquinilo en el orden  $\text{Tol} \sim \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-3} < \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4} < ^t\text{Bu}$  ( $\text{Ir}_2\text{Ag}_2$  433 **30,3 2** < 435 **31** < 442 **33**;  $\text{Ir}_2\text{Cu}_2$  424 **34, 36** < 444 **35**) de acuerdo con el efecto dador del sustituyente del alquinilo, lo que sugiere la participación de los grupos  $\text{C}\equiv\text{CR}$  en el HOMO. De acuerdo con esta tendencia, las bandas de baja energía en los derivados de Ag se asignan a una mezcla de transiciones permitidas intraligando y de transferencia de carga metal-ligando en el cromoforo de iridio ( $^1\text{ILCT}/^1\text{MLCT}$ ) con cierto carácter ligando-ligando ( $^1\text{L}'\text{LCT}$ ) del ligando alquinilo al ciclometalado en coherencia con los cálculos teóricos que se comentan más adelante para el derivado **32**. Por otro lado, y en base a los estudios teóricos realizados para el derivado **36**, las bandas de baja energía en

los clusters de Cu se atribuyen a transiciones Ir<sup>III</sup>/Cu<sup>I</sup>/C≡CR/ppy → ppy con carácter de transferencia de carga metal-ligando/ligando-ligando (<sup>1</sup>MLCT / <sup>1</sup>L'LCT).

Como ya se ha descrito para otros derivados de iridio ciclometalados,<sup>58a, b, 58d, e, 68</sup> las absorciones de más baja energía (468-489 nm) se atribuyen tentativamente a transiciones prohibidas de espín debido al importante acoplamiento spin-órbita en los centros de iridio.



**Figura 3.2.14:** Espectros de absorción calculados a partir de los espectros de Reflectancia Difusa de los derivados  $[\text{Ir}_2\text{M}_2(\text{ppy})_4(\text{C}\equiv\text{CR})_4]$  ( $\text{M} = \text{Ag}$ ,  $\text{R} = \text{Tol}$  **30**,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$  **31**,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-3}$  **32**,  ${}^t\text{Bu}$  **33**;  $\text{M} = \text{Cu}$ ,  $\text{R} = \text{Tol}$  **34**,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$  **35**,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-3}$  **36**) en estado sólido.

Los espectros de absorción en estado sólido se obtuvieron usando la transformación Kubelka-Munk a partir de los espectros de Reflectancia Difusa en el estado sólido. Como se observa en la Figura 3.2.14, todos los derivados muestran absorciones intensas en el rango de 240-450 nm, más envolventes en el caso del Cu, con colas que llegan hasta ~500 nm en los derivados de Ag, o ~525 nm en los derivados de Cu, en coherencia con los colores algo más oscuros de los derivados de Cu. Se observa que la absorción ocurre a energías ligeramente menores en el  ${}^t\text{Bu}$  derivado (**33**) en los cúmulos  $\text{Ir}_2\text{Ag}_2$  o en el parametoxiderivado (**35**) en los  $\text{Ir}_2\text{Cu}_2$  que en el resto de los

derivados lo que es coherente con una cierta contribución de los ligandos alquilos en los orbitales de salida (HOMO), al igual que ocurría en disolución.

### **Espectros de emisión**

Se han estudiado las propiedades emisivas de estos compuestos en estado sólido, y en disolución  $10^{-4}$  M de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y THF a temperatura ambiente y a 77 K. También se han medido las propiedades fotofísicas de finas láminas de PMMA (poli(metilmetacrilato)) dopadas con el correspondiente compuesto (10% peso). Los datos de las propiedades emisivas se recogen en la Tabla 3.2.8 y los espectros de emisión se muestran en las Figuras 3.2.15-3.2.18.

**Tabla 3.2.8:** Datos de absorción UV-visible de los compuestos [Ir<sub>2</sub>M<sub>2</sub>(ppy)<sub>4</sub>(μ-C≡CR)<sub>4</sub>] (M = Ag, R = Tol **30**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4 **31**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3 **32**, <sup>t</sup>Bu **33**; M = Cu, R = Tol **34**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4 **35**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3 **36**) en estado sólido, en disolución 5×10<sup>-5</sup> M de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y THF y en PMMA (10% en peso).

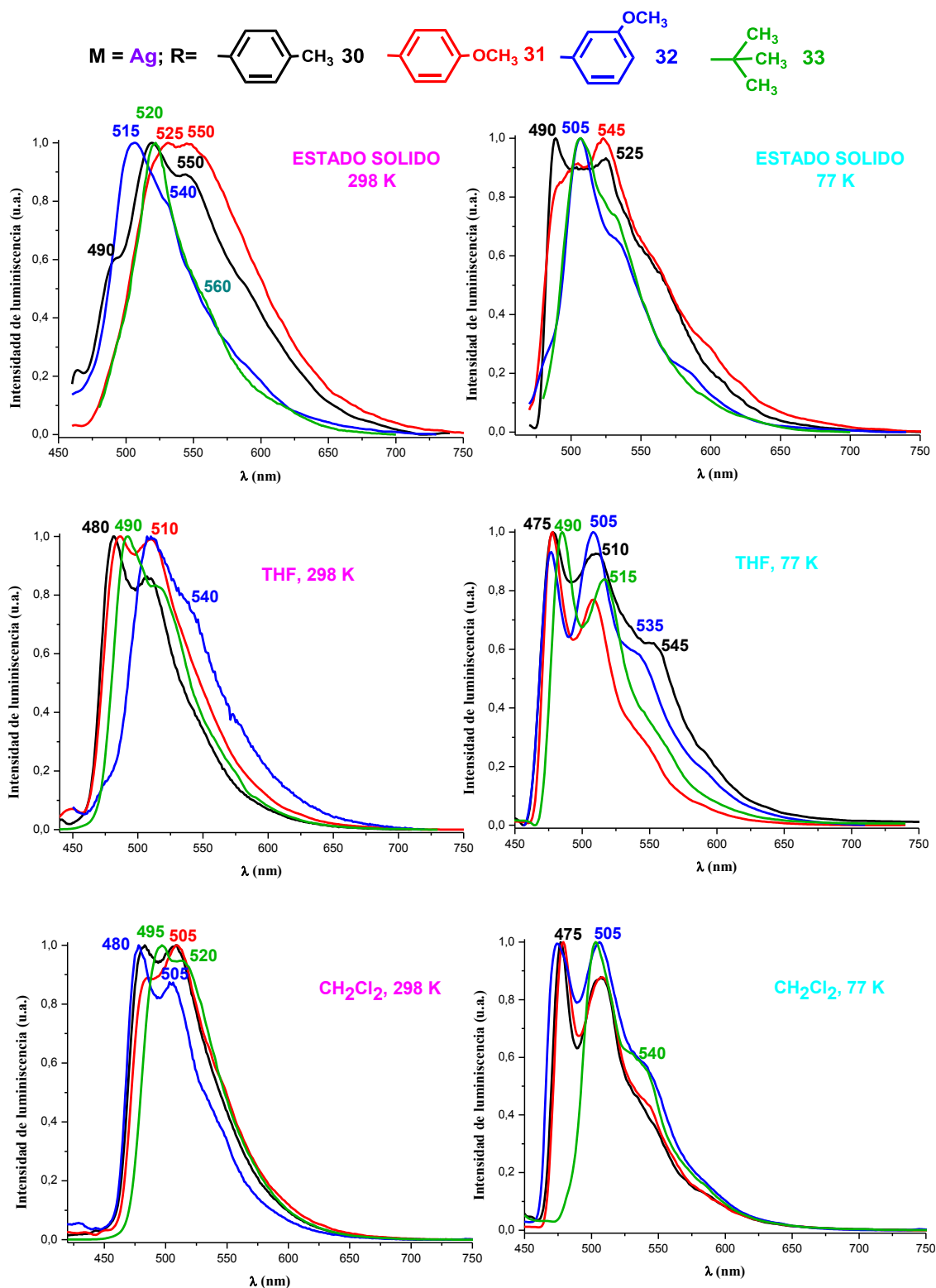
		298 K				77 K		
		λ <sub>em</sub> (λ <sub>ex</sub> )/nm	τ(μs) <sup>a</sup>	φ <sup>b</sup>	k <sub>r</sub> (s <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	k <sub>nr</sub> (s <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>	λ <sup>em</sup> (λ <sup>ex</sup> )/ nm	τ/μs
<b>30</b>	<b>sólido</b>	490,520,550(400)	0.8	0.03	3.7×10 <sup>4</sup>	1.3×10 <sup>6</sup>	490,525(420)	5.4(77%), 11.8(23%)
	<b>THF</b>	480,505(390)	0.8	0.02	2.5×10 <sup>4</sup>	1.3×10 <sup>6</sup>	475,510,545(400)	14.7
	<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	485,505(390)	0.8	0.03	3.8×10 <sup>4</sup>	1.3×10 <sup>6</sup>	475,505,545(430)	10.6
	<b>10% PMMA</b>	485,515(430)	0.9	0.16	1.8×10 <sup>5</sup>	9.3×10 <sup>5</sup>	—	—
<b>31</b>	<b>sólido</b>	525,550(440)	0.4	0.06	1.5×10 <sup>5</sup>	2.7×10 <sup>6</sup>	490,545(440)	8.7
	<b>THF</b>	485,510(390)	1.0	0.02	2.0×10 <sup>4</sup>	1.0×10 <sup>7</sup>	480,510(390)	9.1
	<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	485,505(395)	0.08	0.02	2.5×10 <sup>5</sup>	1.3×10 <sup>7</sup>	480,505,540(400)	9.1
	<b>10% PMMA</b>	490,515,540(430)	1.1	0.18	1.6×10 <sup>5</sup>	7.5×10 <sup>5</sup>	—	—
<b>32</b>	<b>sólido</b>	515,540(430)	0.3	0.07	2.3×10 <sup>5</sup>	3.1×10 <sup>6</sup>	505,530(430)	14.6(88%), 60.7(12%)
	<b>THF</b>	510,540(430)	1.1	0.02	1.6×10 <sup>4</sup>	8.9×10 <sup>5</sup>	475,505,535(430)	9.6
	<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	480,505(430)	0.02	0.01	5×10 <sup>5</sup>	4.9×10 <sup>7</sup>	475,505,545(430)	9.4
	<b>10% PMMA</b>	487,507(430)	1.3	0.23	1.8×10 <sup>5</sup>	5.9×10 <sup>5</sup>	—	—
<b>33</b>	<b>sólido</b>	520,560(460)	0.4	0.07	1.8×10 <sup>5</sup>	2.7×10 <sup>6</sup>	505,530(460)	10.4
	<b>THF</b>	490,515(390)	1.2	0.05	4.2×10 <sup>4</sup>	8.8×10 <sup>5</sup>	490,515(390)	13.9
	<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	495,520(400)	0.1	0.03	3.0×10 <sup>5</sup>	1.0×10 <sup>7</sup>	505,540(430)	11.2
	<b>10% PMMA</b>	525(420)	1.0	0.12	1.2×10 <sup>5</sup>	8.8×10 <sup>5</sup>	—	—
<b>34</b>	<b>sólido</b>	600(440)	2.2	0.12	5.4×10 <sup>4</sup>	5.2×10 <sup>5</sup>	590(440)	39.2(16%), 10.2(84%)
	<b>THF</b>	620(460)	0.9	0.01	1.1×10 <sup>4</sup>	1.1×10 <sup>6</sup>	515,545(460)	14.23
	<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	615(480)	0.7	0.02	2.8×10 <sup>4</sup>	1.5×10 <sup>6</sup>	585(480)	15.90
	<b>10% PMMA</b>	593(480)	18.9	0.05	2.6×10 <sup>3</sup>	5.0×10 <sup>4</sup>	—	—
<b>35</b>	<b>sólido</b>	605(440)	3.2	0.15	4.7×10 <sup>4</sup>	3.7×10 <sup>5</sup>	595(440)	19.17
	<b>THF</b>	615(460)	0.9	0.03	3.3×10 <sup>4</sup>	1.1×10 <sup>6</sup>	520,545(460)	15.12
	<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	620(480)	0.9	0.02	2.9×10 <sup>4</sup>	1.5×10 <sup>6</sup>	585(480)	14.84
	<b>10% PMMA</b>	596(480)	20.2	0.06	2.9×10 <sup>3</sup>	4.7×10 <sup>4</sup>	—	—
<b>36</b>	<b>sólido</b>	615(500)	6.1	0.18	2.9×10 <sup>4</sup>	1.3×10 <sup>5</sup>	605(480)	24.4(61%), 6.5(39%)
	<b>THF</b>	625(430)	1.0	0.02	1.8×10 <sup>4</sup>	9.8×10 <sup>5</sup>	520,550(450)	42.3
	<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	620(480)	0.9	0.01	1.1×10 <sup>4</sup>	1.1×10 <sup>6</sup>	595(480)	32.7
	<b>10% PMMA</b>	600(490)	22.1	0.07	3.2×10 <sup>3</sup>	4.2×10 <sup>4</sup>	—	—

<sup>a</sup>Medido en λ<sub>max</sub>

<sup>b</sup>Rendimiento cuántico medido con esfera integradora (Ver Experimental)

<sup>c</sup>Constante radiativa k<sub>r</sub> = φ/τ

<sup>d</sup>Constante no radiativa k<sub>nr</sub> = (1-φ)/τ

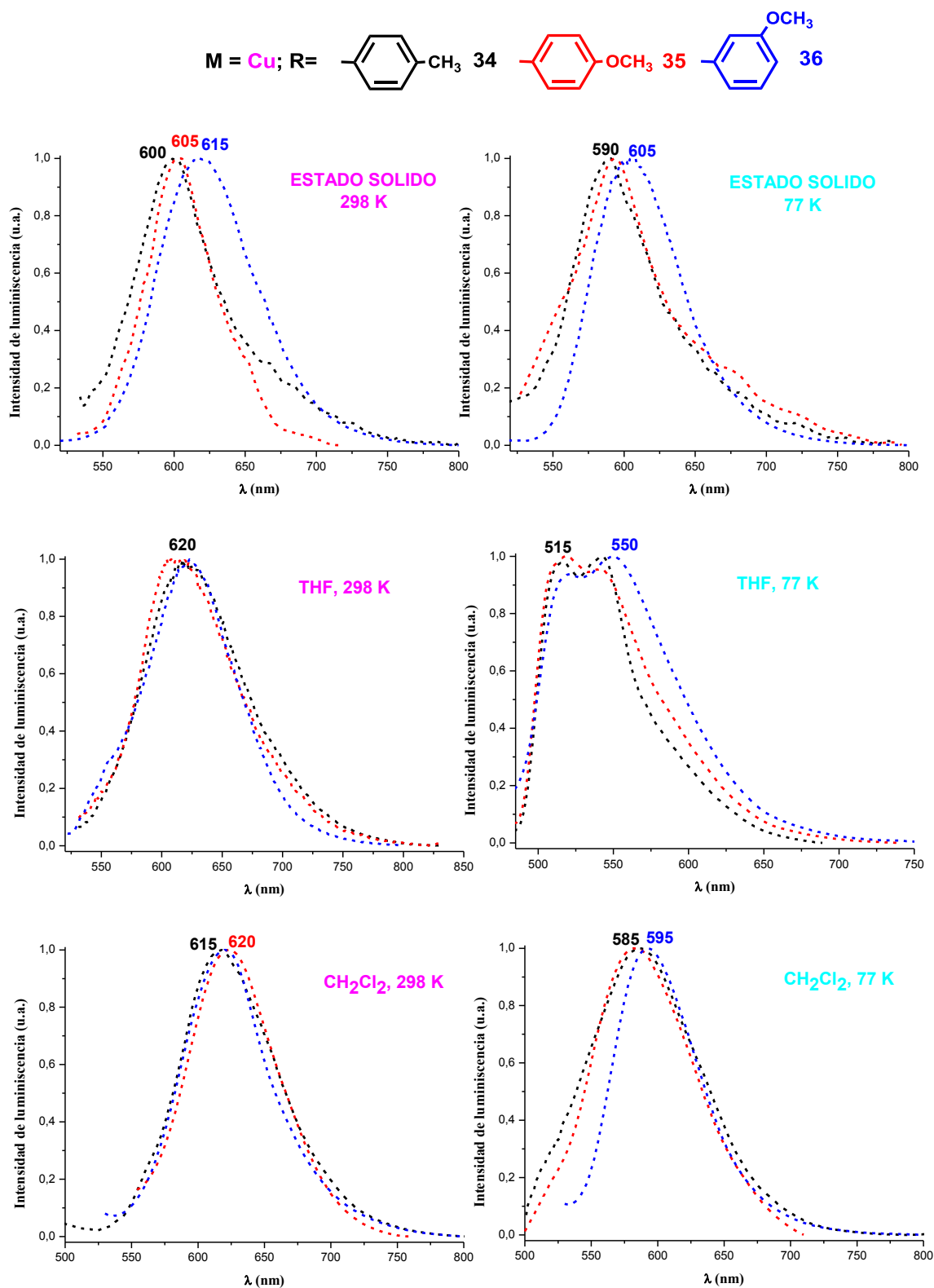


**Figura 3.2.15:** Espectros normalizados de emisión de los compuestos 30-33 en estado sólido, y en disolución de THF y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> M) a 298 K y a 77 K.



Como se aprecia en la Figura 3.2.15, todos los derivados de Ag exhiben, independientemente del medio (estado sólido o disolución), una emisión más o menos estructurada de color verde, que se desplaza al azul al bajar la temperatura (77 K), lo que sugiere un cierto carácter de transferencia de carga en la emisión. En estado sólido, las bandas están desplazadas batocrómicamente en relación a las obtenidas en medios fluidos, lo que puede atribuirse a la contribución de interacciones  $\pi \cdots \pi$  entre anillos ciclometalados en sólido. En vidrios congelados la emisión llega a estar bien estructurada. Los tiempos de vida se encuentran en el rango de los microsegundos y no muestran variaciones significativas al cambiar el medio, siendo en todos los casos superiores a baja temperatura. Si se analiza la influencia del sustituyente en el máximo de emisión (ej. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 77 K) se observa que aunque la variación es insignificante en los aril derivados [**30** (Tol), **32** (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3) 475 nm < **31** (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4) 480], aparece ligeramente desplazada al rojo en el <sup>t</sup>Bu derivado ( $\lambda_{\text{max}}$  505 nm **33**) lo que sugiere una cierta contribución de los grupos C≡CR en el HOMO. No obstante, las emisiones en todos los derivados Ir<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub> aparecen desplazadas al azul en relación a los derivados binucleares [Ir(ppy)<sub>2</sub>( $\mu$ - $\kappa$ C <sup>$\alpha$</sup> : $\eta$ <sup>2</sup>-C≡CR)]<sub>2</sub> [p. ej. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 77 K 475 nm **30** (Tol) vs 505 nm **23** (Tol), o a 298 K 480 nm **32** (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3) vs 525 nm **25** (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3)], lo que apunta a una menor contribución de los ligandos C≡CR dadores en el HOMO probablemente debido a su interacción lateral con los centros de Ag.

La naturaleza de la emisión se puede atribuir, con apoyo de cálculos teóricos relacionados con el cluster [Ir<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>(ppy)<sub>4</sub>( $\mu$ -C≡CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3)]<sub>4</sub> **32** (sección 3.2.4), a una mezcla de estados excitados principalmente de carácter intraligando <sup>3</sup>LC y de transferencia de carga metal-ligando <sup>3</sup>MLCT (L= ppy). Aunque los rendimientos cuánticos en disolución desoxigenadas son menores que en estado sólido (p. ej. **32**, disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1%, THF 2% vs sólido 7%) son superiores al del derivado precursor (0.6 %), debido seguramente a la mayor rigidez de los clusters heterometálicos. Los moderados rendimientos cuánticos pueden ser atribuidos a sus elevadas constantes no radiativas ( $k_{\text{nr}}$ ), que son una o dos órdenes de magnitud superiores a las constantes radiativas ( $k_r$ ). Ya que los derivados son muy emisivos a 77 K, parece claro que se produce un proceso de desactivación no radiativo a temperatura ambiente debido a la proximidad del estado emisor con estados excitados desactivantes.

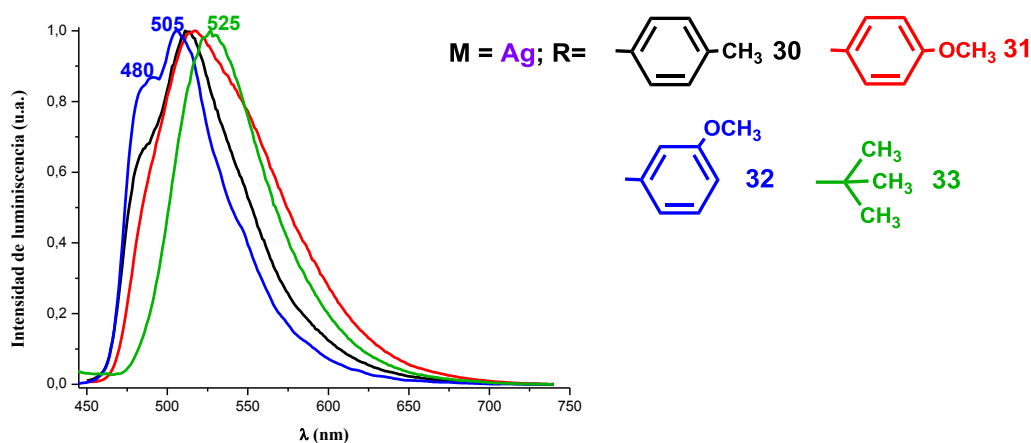


**Figura 3.2.16:** Espectros normalizados de emisión de los compuestos **34-36** en estado sólido, en disolución de THF y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup> M) a 298 K y a 77 K.

A diferencia de sus análogos de Ag, los derivados de Cu (Figura 3.2.16) muestran emisiones naranjas con bandas más o menos simétricas a menores energías, y también sufren un desplazamiento hipsocrómico al bajar la temperatura. El notable desplazamiento al rojo y la forma no estructurada de la banda es inequívocamente resultado de la participación del grupo Cu- $\pi$ -alquinilo en el estado excitado de la emisión. En medios fluidos, la influencia del sustituyente del alquinilo es pequeña, observándose un ligero desplazamiento al rojo en el orden **36** > **35** > **34** en medios rígidos/sólidos o vidrios.

Los rendimientos cuánticos en estado sólido de los derivados de Cu (12-18 %) son superiores a los obtenidos para los clusters de plata, aunque, en disolución se obtienen valores similares.

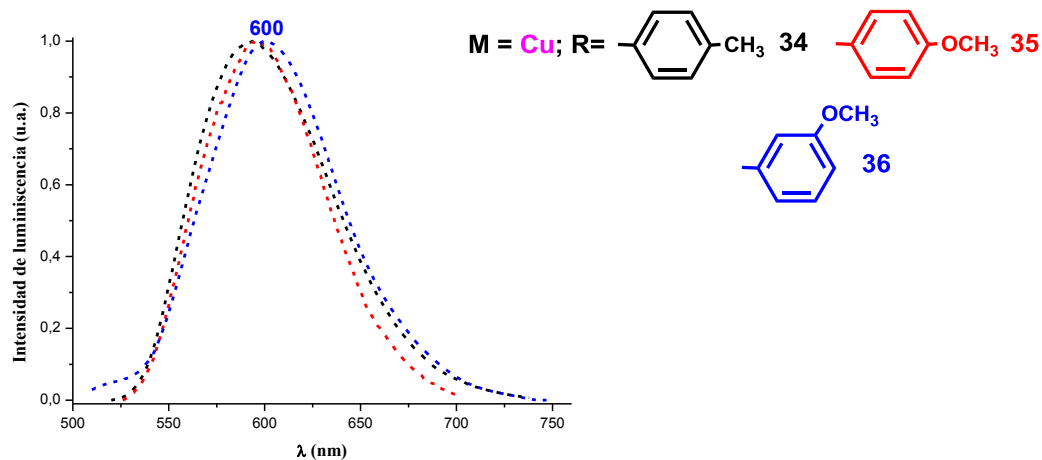
Con objeto de estudiar las propiedades emisivas en una matriz rígida que pudiera servir de soporte en la fabricación de dispositivos OLEDs, también se han medido las propiedades ópticas de láminas finas de PMMA (polimetilmetacrilato) dopadas con un 10% en peso de cada uno de los derivados. Los espectros obtenidos se representan en las Figuras 3.2.17-3.2.18.



**Figura 3.2.17:** Espectros normalizados de emisión de los compuestos **30-33** en PMMA (10%) a 298 K.

Todos los clusters de Ag muestran una emisión verdosa con cierta estructuración a excepción del derivado  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4]$  (**33**), que exhibe una banda simétrica. Los tiempos de vida se ajustan a un decaimiento monoexponencial en el

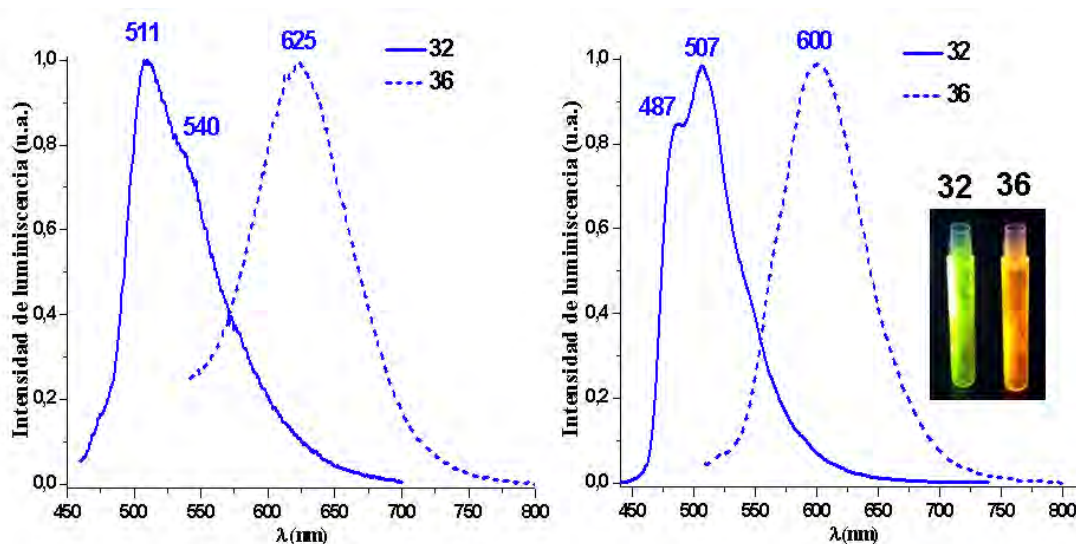
rango de los microsegundos y los rendimientos cuánticos son muy superiores a los obtenidos en los otros medios (12-23 %).



**Figura 3.2.18:** Espectros normalizados de emisión de los compuestos **34-36** en PMMA (10%) a 298 K.

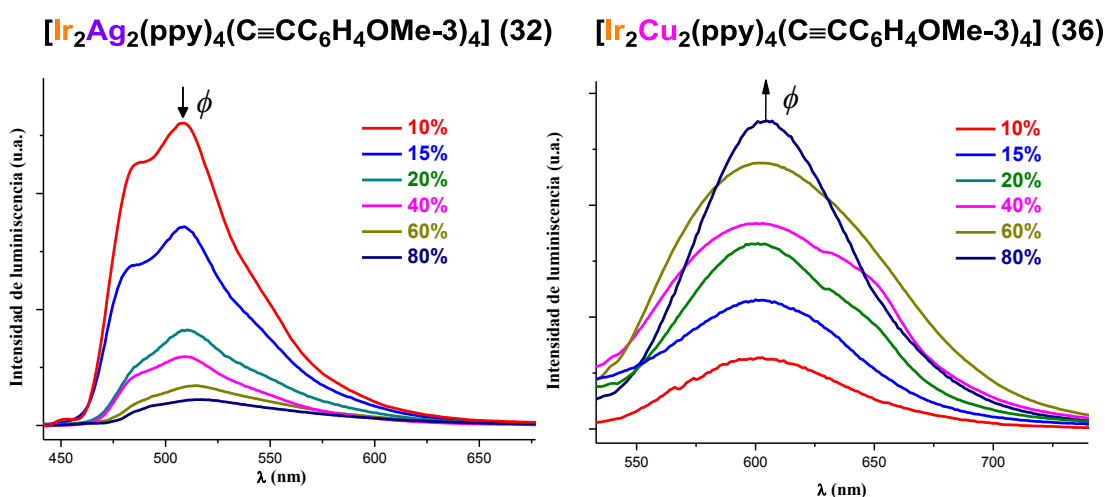
Las emisiones de los cúmulos de Cu en PMMA son de color naranja y siguen el mismo patrón que las obtenidas en estado sólido, observándose bandas simétricas centradas en un rango de 593-600 nm. Los tiempos de vida son superiores a los obtenidos en estado sólido, mientras que los rendimientos cuánticos son inferiores (5-7 %).

Con el objetivo de visualizar mejor las diferencias entre los clusters de Ag (**30-33**) y los de Cu (**34-36**) en la Figura 3.2.19 se muestran como ejemplos representativos las emisiones de los derivados  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$  (**32**) y  $[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$  (**36**). Como se puede apreciar, el notable desplazamiento al rojo de la emisión de los clusters de Cu y la diferente forma de la banda pone de manifiesto la influencia del heterometal y probablemente la diferente naturaleza del estado excitado en ambos tipos de cúmulos.



**Figura 3.2.19:** Espectros de emisión normalizados de los derivados  $[\text{Ir}_2\text{M}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$  ( $\text{M} = \text{Ag}$  **32**,  $\text{Cu}$  **36**) en THF ( $10^{-4}$  M) (izquierda) y en PMMA (10%) (derecha) a 298 K.

Además, se han estudiado las emisiones de los derivados  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$  (**32**) y  $[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$  (**36**) en PMMA a diferentes concentraciones (Figura 3.2.20). En el derivado **32** la intensidad de la luminiscencia disminuye, y por lo tanto el rendimiento cuántico, a medida que aumentamos la concentración del compuesto, mientras que en el derivado **36**, la intensidad de la emisión aumenta, lo que refleja de nuevo la diferente naturaleza del estado emisor de los dos clusters.

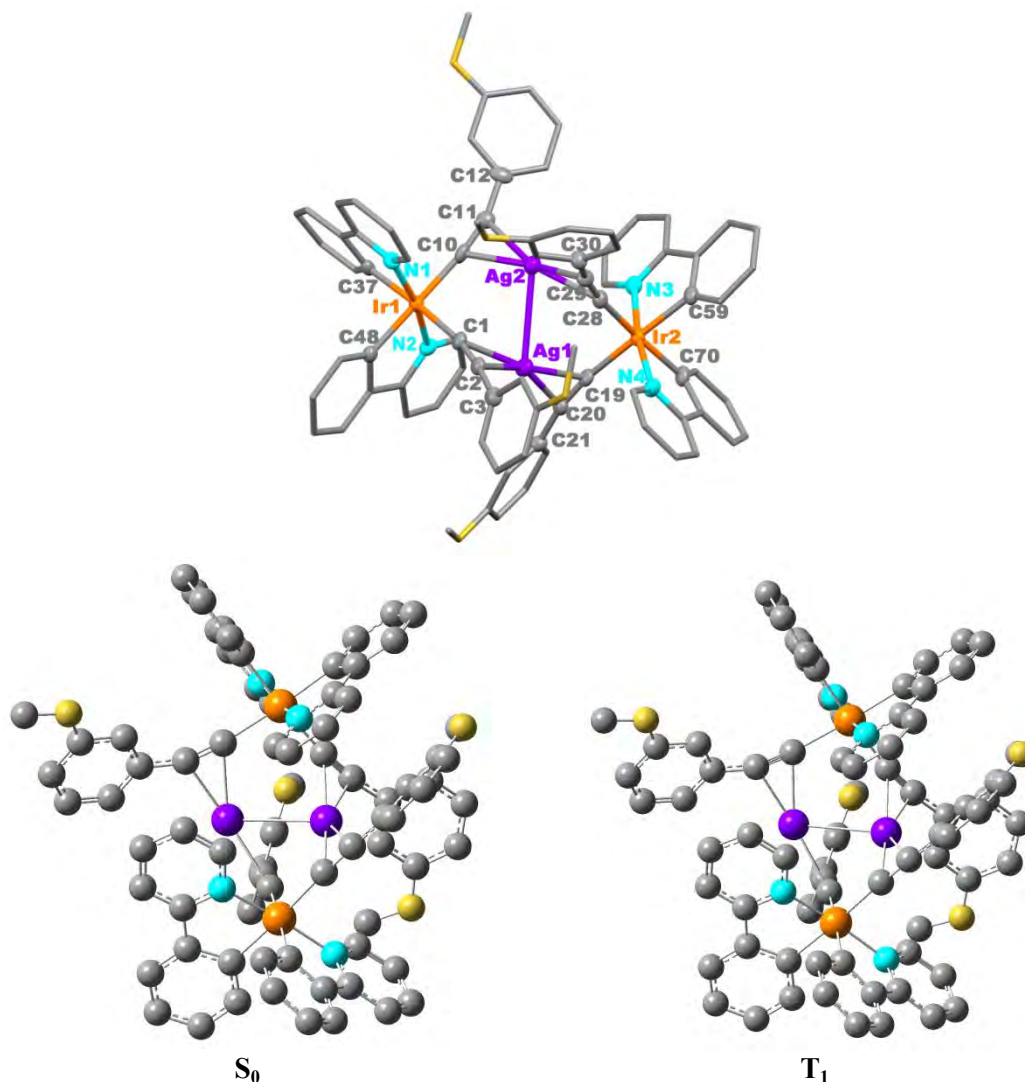


**Figura 3.2.20:** Espectros de emisión de los compuestos **32** ( $\phi = 0.23\text{-}0.01$ ) y **36** ( $\phi = 0.07\text{-}0.14$ ) en PMMA a distintas concentraciones de compuesto (% en peso) a 298 K.

### 3.2.4. Cálculos Teóricos TD-DFT

Con el fin de comprender mejor la naturaleza de las propiedades fotofísicas de estos derivados, se han llevado a cabo cálculos teóricos mediante Density Functional Theory (DFT) y Time Dependent-Density Functional Theory (TD-DFT). Como ejemplos representativos el estudio se ha centrado en los derivados  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$  **32** y  $[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$  **36**. Las geometrías optimizadas del estado fundamental se llevaron a cabo usando el método B3LYP con la base LanL2DZ para el Ir y la base 6-31G\* para los átomos de los ligandos.

Las estructuras optimizadas  $S_0$  y  $T_1$  de los compuestos **32** y **36** en fase gas se muestran en las Figuras 3.2.21 y 3.2.22 y los principales parámetros geométricos en las Tablas 3.2.9 y 3.2.10.

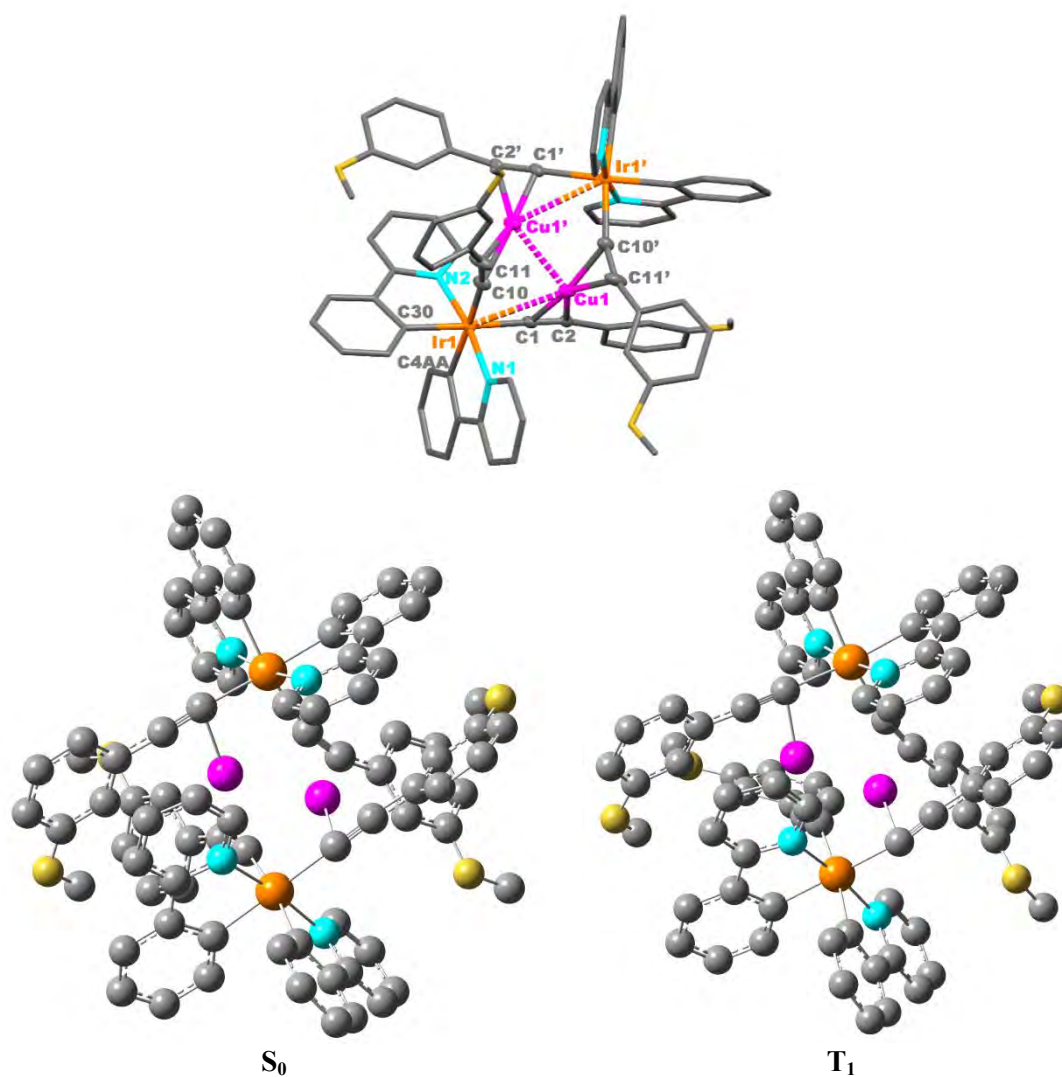


**Figura 3.2.21:** Estructura optimizada de los estados  $S_0$  y  $T_1$  de  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$  **32**.

**Tabla 3.2.9:** Comparación de las distancias y ángulos de enlace de las estructuras experimentales y las optimizadas (S<sub>0</sub> y T<sub>1</sub>) mediante cálculos DFT de **32**.

	Rayos X	S <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>
<b>Distancias [Å]</b>			
Ir1-Ag2	3.5937(7)	3.742	3.752
Ir1-Ag1	3.6603(6)	3.782	3.767
Ir2-Ag1	3.4654(7)	3.366	3.363
Ir2-Ag2	3.7806(6)	3.838	3.846
Ir1-C1	2.082(6)	2.048	2.073
Ir1-C10	2.051(6)	2.063	2.062
Ir2-C19	2.075(6)	2.077	2.082
Ir2-C28	2.065(6)	2.081	2.077
C1-C2	1.213(8)	1.241	1.241
C10-C11	1.241(8)	1.250	1.248
C19-C20	1.216(8)	1.246	1.239
C28-C29	1.234(8)	1.240	1.246
Ag1-C1	2.302(6)	2.398	2.397
Ag2-C10	2.288(5)	2.309	2.308
Ag1-C19	2.233(5)	2.364	2.355
Ag2-C28	2.305(6)	2.400	2.401
Ag1-C2	2.283(5)	2.364	2.368
Ag2-C11	2.292(6)	2.434	2.434
Ag1-C20	2.324(6)	2.268	2.282
Ag2-C29	2.287(6)	2.311	2.311
Ag1-Ag2	2.9985(7)	3.103	3.095
Ir1-Ir2	6.5373(6)	6.527	6.536
<b>Ángulos [°]</b>			
Ir1-C1-C2	169.2(5)	172.33	171.75
Ir2-C19-C20	171.6(5)	171.84	171.42
Ir1-C10-C11	172.6(5)	169.41	168.99
Ir2-C28-C29	166.4(5)	177.31	177.10
C1-C2-C3	168.5(6)	171.88	172.28
C19-C20-C21	168.2(7)	158.13	159.81
C10-C11-C12	164.4(6)	166.51	166.72
C28-C29-C30	163.5(6)	176.65	176.13





**Figura 3.2.22:** Estructura optimizada de los estados  $S_0$  y  $T_1$  de  $[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$  **36**.



**Tabla 3.2.10:** Comparación de las distancias y ángulos de enlace de las estructuras optimizadas (S<sub>0</sub> y T<sub>1</sub>) mediante cálculos DFT de **36**.

	Rayos X	S <sub>0</sub>	T <sub>1</sub>
<b>Distancias [Å]</b>			
Ir1-Cu1	3.144(2)	2.928	3.078
Ir1-Cu1'	3.533(1)	3.653	3.707
Ir1'-Cu1	3.533(1)	3.651	3.575
Ir1'-Cu1'	3.144(2)	2.928	2.725
Ir1-C1	2.085(13)	2.083	2.079
Ir1-C10	2.192(12)	2.085	2.069
Ir1'-C1'	2.085(13)	2.083	2.083
Ir1'-C10'	2.192(12)	2.088	2.081
C1-C2	1.221(16)	1.240	1.241
C10-C11	1.222(18)	1.245	1.244
C1'-C2'	1.221(16)	1.240	1.239
C10'-C11'	1.222(18)	1.245	1.304
Cu1-C1	1.992(12)	2.004	2.008
Cu1-C10'	2.036(11)	2.134	1.996
Cu1'-C10	2.036(11)	2.134	2.211
Cu1'-C1'	1.992(12)	2.004	2.069
Cu1-C2	2.096(11)	2.227	2.182
Cu1-C11'	2.082(15)	2.127	2.423
Cu1'-C11	2.082(15)	2.127	2.188
Cu1'-C2'	2.096(11)	2.226	2.315
Cu1-Cu1'	2.729(3)	2.692	2.520
Ir1-Ir1'	6.0141(5)	5.943	6.025
<b>Ángulos [°]</b>			
Ir1-C1-C2	177.1(11)	173.55	176.26
Ir1-C10-C11	165.3(12)	162.20	166.96
Ir1'-C1'-C2'	177.1(11)	173.35	166.83
Ir1'-C10'-C11'	165.3(12)	162.14	143.11
C1-C2-C3	168.6(12)	177.3	177.11
C10-C11-C12	160.5(17)	162.47	169.18
C1'-C2'-C3'	168.6(12)	176.98	174.82
C10'-C11'-C12'	160.5(17)	162.66	171.64

\*Relativo a la posición mayoritaria (0.75) del desorden del anillo metoxifenilo

Para ambos derivados, la geometría optimizada en el estado fundamental S<sub>0</sub> es muy similar a la experimental obtenida por difracción de Rayos X. Sin embargo, en el derivado **36** las distancias Ir-Cu se desvían más de las experimentales ( $\Delta = 0.118$ - $0.216$  Å) que las distancias Ir-Ag ( $\Delta = 0.06$ - $0.148$  Å) en el derivado **32**.

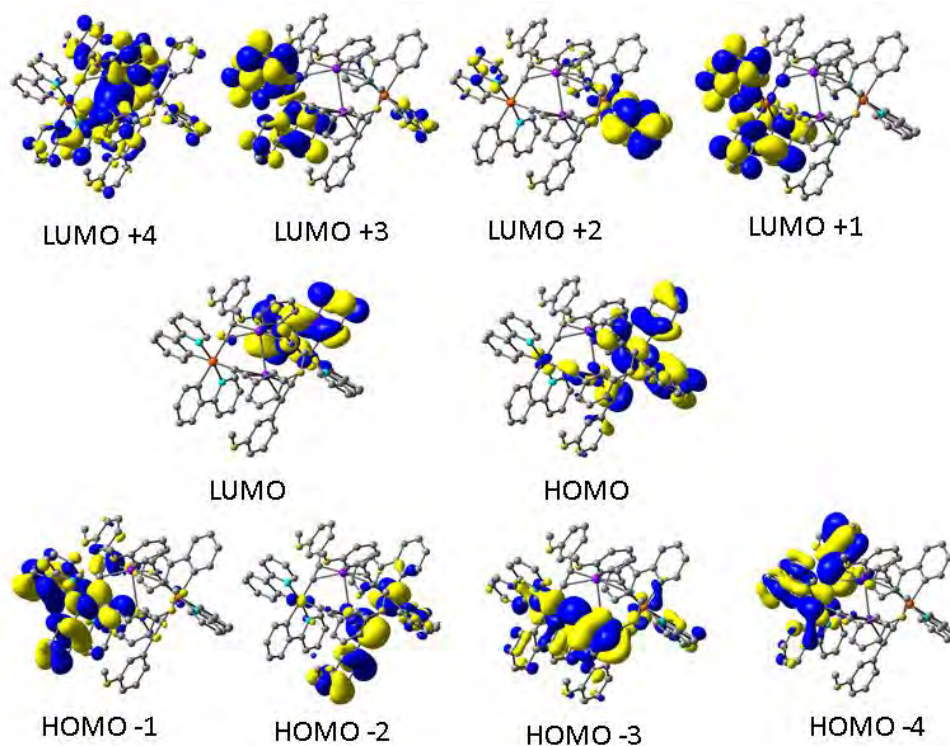
En las Tabla 3.2.11 y 3.2.12 se recoge la composición de los orbitales frontera para ambos compuestos y las Figuras 3.2.23 y 3.2.24 recogen una selección de los orbitales más relevantes implicados en las absorciones de baja energía.

**Tabla 3.2.11:** Composición de los orbitales moleculares del compuesto 32.

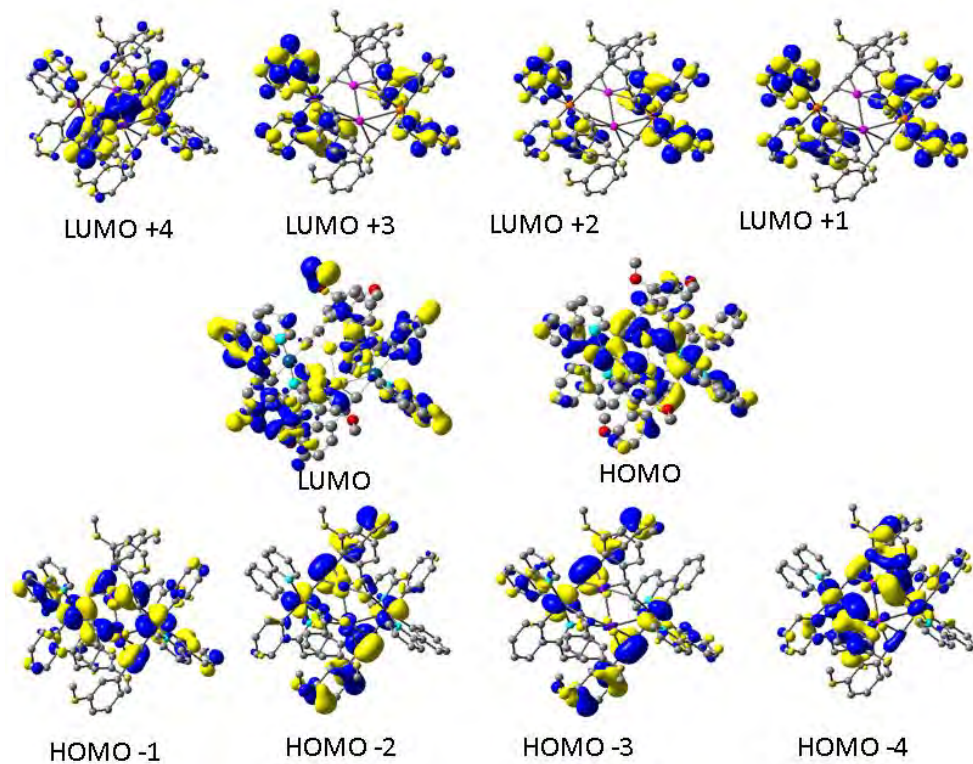
	eV	Ag1	Ag2	Ir1	C≡C(Ir1)	ppy(Ir1)	Ir2	C≡C(Ir1)	ppy(Ir2)
L+8	1.22	3	1	1	26	2	0	6	61
L+7	1.18	1	2	2	20	59	0	4	12
L+6	1.09	3	4	1	14	15	2	2	58
L+5	0.96	2	4	0	4	12	3	56	18
L+4	0.74	10	8	0	17	17	0	23	25
L+3	0.68	1	0	2	1	88	0	2	6
L+2	0.65	1	0	0	1	4	2	2	89
L+1	0.6	0	1	2	3	92	0	1	1
LUMO	0.51	0	1	0	1	1	2	4	91
HOMO	-6.82	2	0	1	3	0	40	14	40
H-1	-6.91	1	1	38	11	46	1	2	0
H-2	-7.17	2	0	1	2	2	25	61	8
H-3	-7.25	4	0	30	42	11	2	5	6
H-4	-7.3	0	2	34	43	19	0	0	1
H-5	-7.5	1	1	1	2	5	8	10	73
H-6	-7.53	0	0	4	9	79	1	3	5
H-7	-7.58	0	3	0	1	1	36	26	33
H-8	-7.77	1	1	4	8	36	5	32	13

**Tabla 3.2.12:** Composición de los orbitales moleculares del compuesto 36.

	eV	Cu1	Cu2	Ir1	C≡C(Ir1)	ppy(Ir1)	Ir2	C≡C(Ir1)	ppy(Ir2)
L+8	1.21	1	1	1	20	30	1	18	28
L+7	1.17	2	2	1	42	3	1	45	4
L+6	1.06	1	3	1	21	6	2	26	39
L+5	1.06	3	1	1	11	55	1	5	22
L+4	0.84	9	9	0	7	34	0	7	33
L+3	0.62	0	0	1	1	34	1	1	62
L+2	0.61	0	0	1	1	62	1	1	34
L+1	0.58	0	0	1	1	50	1	1	46
LUMO	0.56	0	0	1	1	46	1	1	50
HOMO	-6.72	4	4	17	18	11	17	18	11
H-1	-6.8	4	4	20	12	14	20	12	14
H-2	-7.16	3	3	10	34	5	9	31	5
H-3	-7.24	1	1	13	26	8	13	28	9
H-4	-7.27	3	4	9	27	9	10	29	9
H-5	-7.39	2	2	11	18	20	11	17	19
H-6	-7.55	1	0	0	4	50	1	4	41
H-7	-7.57	3	3	0	10	31	0	10	43
H-8	-7.61	2	2	6	11	31	7	10	31



**Figura 3.2.23:** Orbitales frontera del compuesto  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$  32.



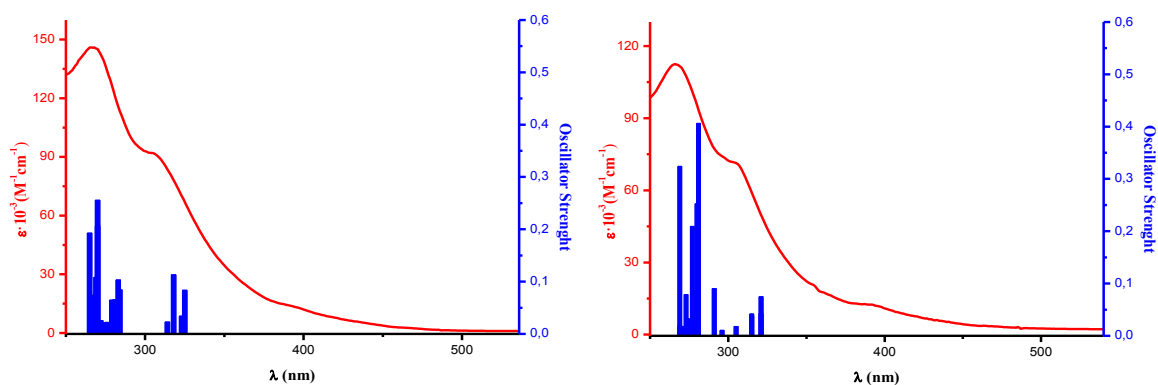
**Figura 3.2.24:** Orbitales frontera del compuesto  $[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$  36.

Como se observa en la Figura 3.2.23 y en la Tabla 3.2.11, el orbital HOMO del compuesto **32** está localizado principalmente en uno de los fragmentos Ir-ppy, con una composición en el ligando ppy del 40%, en el Ir del 40% y en el C≡CR del 17%, mientras que el LUMO está formado mayoritariamente por uno de los ligandos ppy (91%). En contraste con los resultados obtenidos para el derivado de Ag, el orbital HOMO del compuesto de Cu (**36**) está deslocalizado uniformemente por toda la molécula, con una mayor contribución de los grupos alquinilo (36 %) y una menor contribución de las unidades ppy (22 %) e Ir<sup>III</sup> (34 %). Sin embargo, el LUMO está, al igual que en el derivado de Ag (**32**), localizado principalmente en los orbitales  $\pi^*$  de las unidades ppy (96%). El resto de orbitales de más baja energía no ocupados hasta LUMO+3 (L+1, L+2, L+3) en ambos compuestos también están centrados en los ligandos ppy. La principal diferencia entre el derivado de Ag y el de Cu es que en el de Ag las unidades ppy que contribuyen a cada orbital (de LUMO a LUMO+3) están asociados al mismo centro de Ir<sup>III</sup>, mientras que en el de Cu se distribuyen sobre los cuatro ligandos ppy.

En la Tabla 3.2.13 se recogen las energías, los estados excitados calculados en disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (los primeros singletes) con la fuerza del oscilador y las transiciones con sus principales contribuciones, mientras que en la Figura 3.2.25 se muestran las transiciones de la Tabla 3.2.13 frente a los espectros de absorción experimentales de ambos derivados. Como puede apreciarse, estas transiciones mimetizan relativamente bien con el espectro de absorción experimental, aunque las bandas de baja energía a 395 nm (**32**) y 392 nm (**36**) no aparecen en el estudio teórico. La banda de absorción de más baja energía del compuesto **32** está compuesta de cuatro transiciones (S<sub>1</sub>-S<sub>4</sub> 314-325 nm) desde los orbitales HOMO, HOMO-1 y HOMO-6, fundamentalmente centrados en los fragmentos de Ir y en las unidades de ppy (ppy 40-84%, Ir 5-41%, C≡CR 12-17%), al LUMO-LUMO+3, mayoritariamente distribuidos en las unidades ppy. Teniendo en cuenta el carácter de los orbitales, en el derivado Ir<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub> (**32**) esta banda de baja energía puede atribuirse a una mezcla de transiciones de tipo <sup>1</sup>ILCT y <sup>1</sup>MLCT con una cierta contribución <sup>1</sup>L'LCT (del alquinilo a la ppy).

Para el derivado Ir<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub> (**36**) la primera transición singlete-singlete calculada (S<sub>1</sub> 321 nm) está desplazada al azul en relación a la de su homólogo de Ag (325 nm), como se observa experimentalmente. La banda de más baja energía está compuesta de cuatro transiciones (S<sub>1</sub>-S<sub>4</sub> 315-321 nm) desde el HOMO, distribuido por toda la molécula con

contribución mayoritaria de los metales y los grupos C≡CR (Ir 34%, ppy 22%, C≡CR 36%, Cu 8%), y el HOMO-1 (Ir 40%, ppy 28%, C≡CR 24 %, Cu 8) al LUMO, LUMO+1, LUMO+2 y LUMO+3, distribuidos principalmente en las unidades ppy. Por tanto, estas bandas se pueden atribuir a transiciones Ir<sup>III</sup>/Cu<sup>I</sup>/C≡CR/ppy → ppy con carácter de transferencia metal-ligando/ligando-ligando (<sup>1</sup>MLCT y <sup>1</sup>L'LCT).



**Figura 3.2.25:** Espectros de absorción calculados (dibujados en barras) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y espectros experimentales UV-Vis en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de **32** (izquierda) y **36** (derecha).

**Tabla 3.2.13:** Energías de excitación verticales seleccionadas, fuerzas del oscilador y composición en términos de las contribuciones de orbitales moleculares de las transiciones de **32** y **36** calculadas con TD-DFT usando el modelo de disolvente CPCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

$\lambda$ (nm)	$f^a$	Transición (Contribución porcentual)
<b>32</b>		
S <sub>1</sub>	325	0.0835 HOMO→LUMO (32%), HOMO→L+2 (46%)
S <sub>2</sub>	323	0.034 HOMO→LUMO (45%), HOMO→L+2 (31%)
S <sub>3</sub>	318	0.113 H-1→L+1 (78%)
S <sub>4</sub>	314	0.0227 H-6→L+1 (10%), H-1→L+3 (75%)
S <sub>5</sub>	284	0.0843 H-4→L+3 (10%), H-3→L+1 (28%)
S <sub>6</sub>	283	0.1032 H-4→L+1 (46%), H-4→L+3 (14%)
S <sub>7</sub>	281	0.0654 H-2→L+2 (48%)
S <sub>8</sub>	279	0.0647 H-5→LUMO (18%), H-2→LUMO (21%), HOMO→L+4 (13%)
S <sub>9</sub>	278	0.0068 H-4→L+3 (34%), H-3→L+1 (19%)
S <sub>10</sub>	276	0.0221 H-3→L+3 (42%)
S <sub>11</sub>	274	0.0219 H-1→L+4 (30%)
S <sub>12</sub>	272	0.0257 HOMO→L+6 (25%)
S <sub>13</sub>	271	0.0159 H-9→L+2 (12%), H-5→L+2 (50%)
S <sub>14</sub>	270	0.2064 HOMO→L+6 (23%)
S <sub>15</sub>	270	0.2555 HOMO→L+5 (13%)
S <sub>16</sub>	269	0.1081
S <sub>17</sub>	267	0.0741 HOMO→L+8 (12%)
S <sub>18</sub>	265	0.1929 H-9→L+2 (14%), H-7→L+2 (16%)
<b>36</b>		
S <sub>1</sub>	321	0.0748 H-1→LUMO (30%), HOMO→L+1 (27%)
S <sub>2</sub>	321	0.0424 H-1→L+1 (33%), HOMO→LUMO (26%)
S <sub>3</sub>	315	0.0417 H-1→L+2 (11%), H-1→L+3 (22%), HOMO→L+2 (24%)
S <sub>4</sub>	315	0.0384 H-1→L+2 (21%), H-1→L+3 (11%), HOMO→L+3 (26%)
S <sub>5</sub>	305	0.0179 HOMO→L+4 (47%), HOMO→L+12 (14%)
S <sub>6</sub>	296	0.0104 H-1→L+4 (51%), H-1→L+12 (10%)
S <sub>7</sub>	291	0.0901 H-3→L+4 (15%), H-2→L+4 (12%)
S <sub>8</sub>	281	0.4061 H-1→L+5 (22%), HOMO→L+7 (21%)
S <sub>9</sub>	280	0.0348 H-5→L+3 (10%)
S <sub>10</sub>	280	0.2523 H-1→L+7 (14%), HOMO→L+5 (18%)
S <sub>11</sub>	279	0.0856 H-4→L+2 (13%), H-2→L+3 (14%)
S <sub>12</sub>	278	0.0345 H-4→L+1 (16%), H-2→LUMO (11%), H-2→L+2 (10%)
S <sub>13</sub>	277	0.2094 H-4→LUMO (10%), H-2→L+1 (11%)
S <sub>14</sub>	274	0.0328 H-8→LUMO (11%)
S <sub>15</sub>	273	0.0791 H-8→L+3 (12%), H-3→L+3 (12%)
S <sub>16</sub>	271	0.018 H-5→LUMO (10%), HOMO→L+6 (21%)
S <sub>17</sub>	269	0.3241 H-7→LUMO (16%)
S <sub>18</sub>	269	0.0194 H-1→L+6 (21%), HOMO→L+8 (14%)

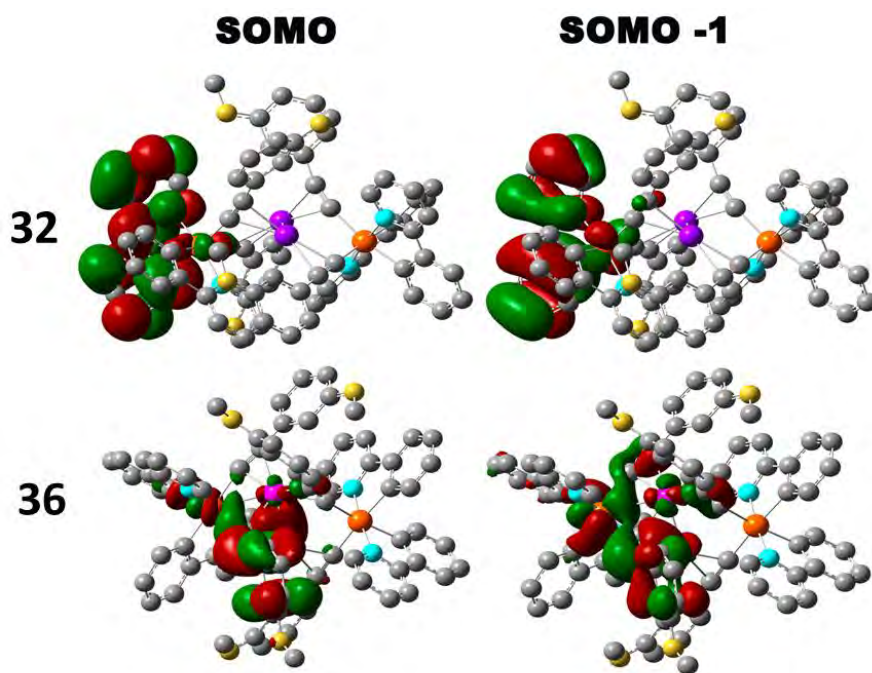
<sup>a</sup> Fuerza del oscilador

Con el fin de comprender mejor las diferentes propiedades emisivas de estos derivados, se han optimizado en fase gas los estados triplete ( $T_1$ ) para los complejos **32** y **36**. En el derivado **32** no se observan cambios estructurales significativos en el estado  $T_1$  en relación al estado fundamental ( $S_0$ ) (Figura 3.2.21, Tabla 3.2.9), lo que está de acuerdo con el pequeño desplazamiento de Stokes encontrado en la emisión. En el derivado Ag (**32**), los orbitales SOMO y SOMO-1 se localizan principalmente en uno de los grupos ppy con una pequeña contribución del dentro de Ir<sup>III</sup> y de los ligandos alquinilo (Figura 3.2.26 y Tabla 3.2.14). En consecuencia, el estado emisor de este clúster tiene una naturaleza principalmente de intraligando  $^3LC$ , con una menor contribución de transferencia de carga iridio-ligando  $^3MLCT$  ( $L = ppy$ ). La emisión calculada se estima en 495 nm, lo que está de acuerdo con los valores obtenidos experimentalmente (sólido 515 nm y PMMA 487, 507 nm).

**Tabla 3.2.14:** Composición de los orbitales moleculares frontera en el estado triplete para los compuestos **32** y **36**.

<b>32</b>	<b>Ag1</b>	<b>Ag2</b>	<b>Ir1</b>	<b>C≡C(Ir1)</b>	<b>ppy(Ir1)</b>	<b>Ir(2)</b>	<b>C≡C(Ir2)</b>	<b>ppy(Ir2)</b>
SOMO	0	0	3	1	95	0	1	0
SOMO-1	0	0	9	1	89	0	1	0
<b>36</b>	<b>Cu1</b>	<b>Cu2</b>	<b>Ir1</b>	<b>C≡C(Ir1)</b>	<b>ppy(Ir1)</b>	<b>Ir(2)</b>	<b>C≡C(Ir2)</b>	<b>ppy(Ir2)</b>
SOMO	7	6	0	3	1	4	73	6
SOMO-1	3	13	0	4	0	24	49	7



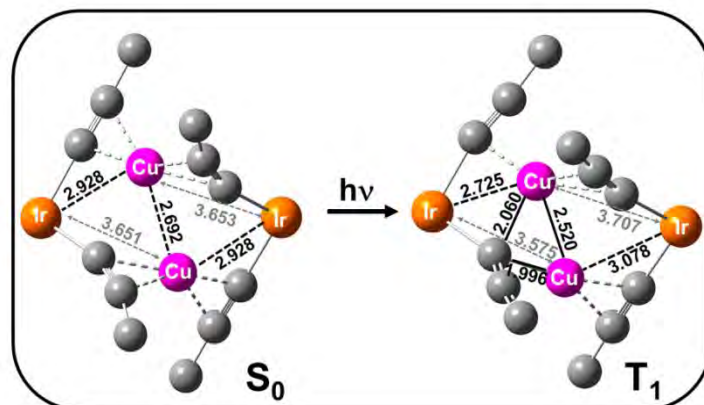


**Figura 3.2.26:** Orbitales moleculares para el estado triplete en los derivados **32** y **36**.

Sorprendentemente, la estructura optimizada del estado triplete ( $T_1$ ) en el compuesto **36** (Figura 3.2.27) sufre una notable distorsión estructural en comparación con la geometría de estado fundamental  $S_0$ . Como se muestra en la Figura 3.2.27, la coordinación de una de las unidades  $C\equiv CR$  cambia de  $\mu\text{-}\eta^1(\text{Ir}^{\text{III}}):\eta^2(\text{Cu}^{\text{I}})$  a  $\mu^3\text{-}\eta^1,\eta^1,\eta^1(\text{Ir}^{\text{III}}, \text{Cu}^{\text{I}}, \text{Cu}^{\text{I}})$ , lo que se refleja también en el ángulo en torno al átomo de  $C_\alpha$  ( $\text{Ir}^{\text{I}}\text{C}10'\text{C}11'$   $143.11^\circ$  en  $T_1$  vs  $162.14^\circ$  en  $S_0$ ). Como consecuencia, la separación  $\text{Cu}^{\text{I}}\cdots\text{Cu}^{\text{I}}$  ( $\text{Cu}^{\text{I}}\cdots\text{Cu}^{\text{I}}$   $2.520$  en  $T_1$  vs  $\text{Cu}^{\text{I}}\cdots\text{Cu}^{\text{I}}$   $2.692$  Å en  $S_0$ ;  $\Delta = 0.172$  Å) y la distancia  $\text{Cu}^{\text{I}}\cdots\text{Ir}^{\text{III}}$  en uno de los grupos " $\text{Ir}_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})$ " disminuye considerablemente ( $\text{Ir}^{\text{III}}\cdots\text{Cu}^{\text{I}}$   $2.725$  Å en  $T_1$  vs  $\text{Ir}^{\text{III}}\cdots\text{Cu}^{\text{I}}$   $2.928$  Å en  $S_0$ ;  $\Delta = 0.203$  Å). Para el derivado **36**, el orbital SOMO se localiza principalmente en el grupo alquinilo, que une los tres metales ( $\text{IrCu}_2$ ), con una contribución de los dos átomos de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  de carácter enlazante  $\text{Cu-Cu}$  ( $\text{C}\equiv\text{CR}/\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  73/4/13%) (Figura 3.2.26 y Tabla 3.2.14). El SOMO-1 se extiende sobre ambos alquínulos a través del centro  $\text{Ir}^{\text{III}}(\text{d})$  y tiene una mayor contribución metálica ( $\text{C}\equiv\text{CR}/\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  53/24/13%). Por lo tanto, la emisión en el compuesto de Cu (**36**) tiene una naturaleza centrada en el ligando alquinilo ( ${}^3\text{L}'\text{C}$ ), mezclada con una transferencia de carga desde el ligando alquinilo al metal ( ${}^3\text{ML}'\text{CT}$ ) con una mayor contribución de los centros metálicos ( ${}^3\text{MMCT}$ ) que en el derivado de



Ag (32). El valor calculado para la emisión es de 625 nm, muy próximo al obtenido experimentalmente en el estado sólido (615 nm).



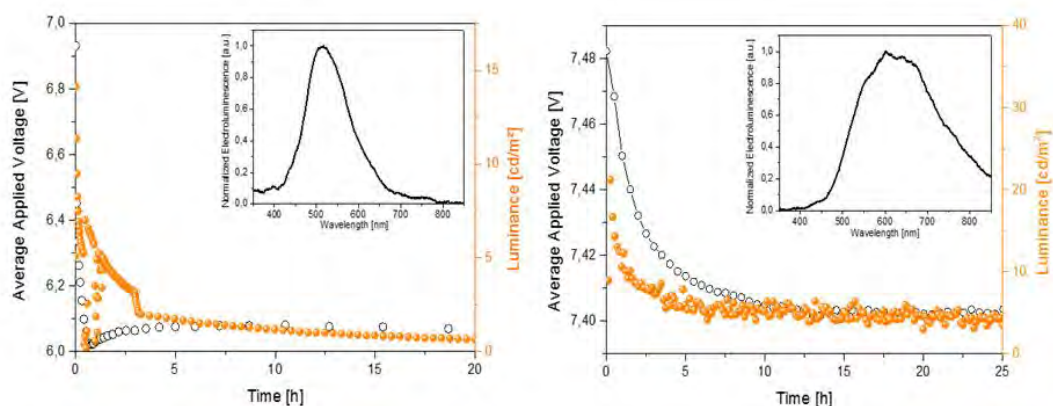
**Figura 3.2.27:** Estructura optimizada (estados S<sub>0</sub> y T<sub>1</sub>) del núcleo central para el derivado [Ir<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(ppy)<sub>4</sub>(μ-C≡CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3)] 36 (distancias en Å).

### 3.2.5. Electroluminiscencia

Como ejemplos representativos de todos los derivados se han estudiado las propiedades de electroluminiscencia de los derivados  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$  **32** y  $[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$  **36** en dispositivos de iluminación de una sola capa. La elección de estos dos derivados no ha sido por casualidad, sino por presentar los mayores rendimientos cuánticos en estado sólido y en PMMA en relación a sus análogos.

Este estudio ha sido llevado a cabo por el Dr. Rubén D. Costa de la Friedrich-Alexander-Universität Erlangen (Alemania). Se decidió seguir un procedimiento reciente basado en el diseño de *host-guest* LECs (Light-Emitting Electrochemical Cells) debido a la fácil preparación y optimización del dispositivo en comparación con el diseño de un OLED (ver detalles en la Experimental). Se prepararon dispositivos con una capa activa consistente en una matriz electroactiva (guest) (CBP = 4, 4'-bis(9-carbazolil)bifenilo) dopada con líquidos iónicos (aniones móviles) que incluyen el correspondiente complejo emisor (**32** o **36**).

Como se muestra en la Figura 3.2.27, los espectros de electroluminiscencia de ambos compuestos son similares a los observados en los estudios de fotoluminiscencia, lo que sugiere que el mismo estado  $T_1$  participa tanto en las condiciones de foto como de electro-excitación.



**Figura 3.2.27:** Luminiscencia y voltaje aplicado vs tiempo de dispositivo **32** (izquierda) y **36** (derecha) impulsado con una corriente de 2.5 mA. Las gráficas interiores muestran el espectro de electroluminiscencia de los dispositivos.

Los dispositivos del derivado **32** son de color verde con el máximo de emisión a 518 nm con coordenadas de color x/y de 0.29/0.44, mientras que los dispositivos del compuesto **36** muestran una banda de emisión ancha de color naranja centrada a 625 nm y las coordenadas de color x/y son 0.47/0.46. Es de destacar que la emisión de la matriz (CBP = 4, 4'-bis(9-carbazolil)bifenilo) no se observa en la región de alta energía (390 a 450 nm), lo que sugiere un proceso de transferencia de energía eficiente desde la matriz a los emisores. En cuanto al rendimiento del dispositivo, aunque el rendimiento cuántico de la emisión es moderado, la eficiencia es aproximadamente 0.5 cdA<sup>-1</sup> y tiene una gran estabilidad (varias horas). Estos resultados son alentadores con respecto al futuro diseño de dispositivos de utilidad.



### 3.3. Bibliografía

- 1 Berenguer, J. R.; Lalinde, E.; Moreno, M. T., *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254 (7-8), 832.
- 2 (a) Benito, J.; Berenguer, J. R.; Fornies, J.; Gil, B.; Gomez, J.; Lalinde, E., *Dalton Trans.* **2003**, (22), 4331; (b) Espinet, P.; Forniés, J.; Martínez, F.; Tomás, M.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Ruiz, A.; Welch, A. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, (3), 791.
- 3 (a) Espinet, P.; Forniés, J.; Martínez, F.; Sotes, M.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Ruiz, A.; Welch, A. J., *J. Organomet. Chem.* **1991**, 403 (1-2), 253; (b) Ara, I.; Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T., *Organometallics* **1996**, 15 (7), 1820; (c) Díez, A.; Fernández, J.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Sanchez, S., *Dalton Trans.* **2008**, (36), 4926.
- 4 Berenguer, J. R.; Fernández, J.; Lalinde, E.; Sánchez, S., *Organometallics* **2013**, 32 (3), 835.
- 5 Fernández, S.; Forniés, J.; Gil, B.; Gómez, J.; Lalinde, E., *Dalton Trans.* **2003**, (5), 822.
- 6 Díez, Á.; Lalinde, E.; Moreno, M. T., *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255 (21-22), 2426.
- 7 Peruzzini, M.; Bianchini, C.; Gonsalvi, L., In *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Crabtree, R. H., Ed. Elsevier: Oxford, 2007; pp 324.
- 8 (a) Hohn, A.; Otto, H.; Dziallas, M.; Werner, H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, (11), 852; (b) Ilg, K.; Werner, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39 (9), 1632; (c) Ilg, K.; Werner, H., *Organometallics* **2001**, 20 (17), 3782.
- 9 (a) Stang, P. J.; Crittall, C. M., *Organometallics* **1990**, 9 (12), 3191; (b) Burgess, J.; Howden, M. E.; Kemmitt, R. D. W.; Sridhara, N. S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, (11), 1577; (c) Stang, P. J.; Dixit, V.; Schiavelli, M. D.; Drees, P., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109 (4), 1150.
- 10 Esteruelas, M. A.; Lahoz, F. J.; Oñate, E.; Oro, L. A.; Rodríguez, L., *Organometallics* **1996**, 15 (2), 823.
- 11 Hackenberg, J. D.; Kundu, S.; Emge, T. J.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (25), 8891.
- 12 Osakada, K.; Kimura, M.; Choi, J.-C., *J. Organomet. Chem.* **2000**, 602 (1-2), 144.

- 13 (a) Truscott, B. J.; Nelson, D. J.; Lujan, C.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P., *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (24), 7904; (b) Chin, C. S.; Lee, H.; Lee, M. K.; Noh, S.; Eum, M.-S.; Hong, S., *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (5), 1306.
- 14 Carmona, D.; Vega, C.; Lahoz, F. J.; Atencio, R.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; San José, E., *Organometallics* **2000**, *19* (12), 2273.
- 15 (a) Ara, I.; Berenguer, J. R.; Eguizábal, E.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martín, A.; Martínez, F., *Organometallics* **1998**, *17* (21), 4578; (b) Li, Y.; Chan, P. K.; Leong, W. K., *J. Organomet. Chem.* **2016**, *810*, 40; (c) Albertin, G.; Antoniutti, S.; Bacchi, A.; Pelizzi, G.; Piasente, F., *Dalton Trans.* **2003**, (14), 2881.
- 16 Tykwinski, R. R.; Stang, P. J., *Organometallics* **1994**, *13* (8), 3203.
- 17 Dewhurst, R. D.; Hill, A. F.; Willis, A. C., *Organometallics* **2004**, *23* (8), 1646.
- 18 Hutton, A. T.; Pringle, P. G.; Shaw, B. L., *Organometallics* **1983**, *2* (12), 1889.
- 19 Antwi-Nsiah, F. H.; Oke, O.; Cowie, M., *Organometallics* **1996**, *15* (2), 506.
- 20 McEwan, D. M.; Markham, D. P.; Pringle, P. G.; Shaw, B. L., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, (9), 1809.
- 21 Jiménez, M. V.; Sola, E.; Martínez, A. P.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A., *Organometallics* **1999**, *18* (7), 1125.
- 22 Rubio-Perez, L.; Iglesias, M.; Munarriz, J.; Polo, V.; Sanz Miguel, P. J.; Perez-Torrente, J. J.; Oro, L. A., *Chem. Commun.* **2015**, *51* (48), 9860.
- 23 Müller, J.; Tschampel, M.; Pickardt, J., *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355* (1–3), 513.
- 24 Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martínez, F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1227.
- 25 Berenguer, J. R.; Eguizábal, E.; Falvello, L. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martín, A., *Organometallics* **2000**, *19* (4), 490.
- 26 Ara, I.; Berenguer, J. R.; Eguizábal, E.; Forniés, J.; Lalinde, E., *Organometallics* **2001**, *20*, 2686.
- 27 Ara, I.; Berenguer, Jesús R.; Eguizábal, E.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martín, A., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001* (6), 1631.
- 28 Salah, O. M. A.; Bruce, M. I., *Aust. J. Chem.* **1977**, *30*, 2639.
- 29 (a) Bruce, M. I.; Zaitseva, N. N.; Skelton, B. W.; Somers, N., *Aust. J. Chem.* **2003**, *56* (5), 509; (b) Salah, O. M. A.; Bruce, M. I.; Churchill, M. R.; Bezman, S. A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, (15), 858; (c) Churchill, M. R.; Bezman, S. A., *Inorg. Chem.* **1974**, *13* (6), 1418.

- 30 (a) *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent materials*. Yersin, H. ed.; Wiley-VCH: Weinheim: Germany, 2008; (b) Xiao, L.; Chen, Z.; Qu, B.; Luo, J.; Kong, S.; Gong, Q.; Kido, J., *Adv. Mater.* **2011**, *23* (8), 926; (c) Baranoff, E.; Curchod, B. F. E., *Dalton Trans.* **2015**, *44* (18), 8318.
- 31 (a) Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R., *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4; (b) Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R., *Nature* **2000**, *403*, 750.
- 32 (a) Flamigni, L.; Collin, J. P.; Sauvage, J. P., *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (7), 857; (b) Chi, Y.; Chou, P.-T., *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (2), 638; (c) Ho, C. L.; Wong, W. Y., *New J. Chem.* **2013**, *37* (6), 1665; (d) Ulbricht, C.; Beyer, B.; Friebe, C.; Winter, A.; Schubert, U. S., *Adv. Mat.* **2009**, *21* (44), 4418; (e) Lo, K. K. W.; Choi, A. W. T.; Law, W. H. T., *Dalton Trans.* **2012**, *41* (20), 6021; (f) Lowry, M. S.; Bernhard, S., *Chem. Eur. J.* **2006**, *12* (31), 7971; (g) Chou, P.-T.; Chi, Y., *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* (2), 380; (h) Williams, J. A. G., Photochemistry and photophysics of coordination compounds: Platinum. In *Top. Curr. Chem.*, 2007; Vol. 281, pp 205; (i) Ho, C.-L.; Li, H.; Wong, W.-Y., *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 261; (j) Dixon, I. M.; Collin, J. P.; Sauvage, J. P.; Flamigni, L.; Encinas Perea, S.; Barigelletti, F., *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29* (6), 385; (k) Lo, K. K. W.; Hui, W. K.; Chung, C. K.; Tsang, K. H. K.; Ng, D. C. M.; Zhu, N.; Cheung, K. K., *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249* (13-14), 1434; (l) You, Y.; Park, S. Y., *Dalton Trans.* **2009**, (8), 1267; (m) You, Y.; Nam, W., *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7061; (n) Evans, R. C.; Douglas, P.; Winscom, C. J., *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250* (15-16), 2093; (o) Zanoni, K. P. S.; Coppo, R. L.; Amaral, R. C.; Murakami Iha, N. Y., *Dalton Trans.* **2015**, *44* (33), 14559.
- 33 King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts, R. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (5), 1431.
- 34 Tamayo, A. B.; Alleyne, B. D.; Djurovich, P. I.; Lamansky, S.; Tsyba, I.; Ho, N. N.; Bau, R.; Thompson, M. E., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (24), 7377.
- 35 Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Lee, H.-E.; Adachi, C.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (18), 4304.
- 36 (a) Baranoff, E.; Orselli, E.; Allouche, L.; Di Censo, D.; Scopelliti, R.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K., *Chem. Commun.* **2011**, *47* (10), 2799; (b) Zhou, G.; He, Y.; Yao, B.; Dang, J.; Wong, W.-Y.; Xie, Z.; Zhao, X.; Wang, L., *Chem. Asian J.* **2010**, *5* (11), 2405; (c) Whittle, V. L.; Williams, J. A. G., *Dalton Trans.* **2009**,

- (20), 3929; (d) Kozhevnikov, V. N.; Durrant, M. C.; Williams, J. A. G., *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (13), 6304; (e) Donato, L.; McCusker, C. E.; Castellano, F. N.; Zysman-Colman, E., *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (15), 8495; (f) Graf, M.; Czerwieniec, R.; Sünkel, K., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639* (7), 1090; (g) Nguyen, V. H.; Khoo, R. S. H.; Yip, J. H. K., *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (5), 2264; (h) Munoz-Rodriguez, R.; Bunuel, E.; Fuentes, N.; Williams, J. A. G.; Cardenas, D. J., *Dalton Trans.* **2015**, *44* (18), 8394; (i) Schallenberg, D.; Neubauer, A.; Erdmann, E.; Tänzler, M.; Villinger, A.; Lochbrunner, S.; Seidel, W. W., *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (17), 8859; (j) Soliman, A. M.; Abdelhameed, M.; Zysman-Colman, E.; Harvey, P. D., *Chem. Commun.* **2013**, *49* (49), 5544; (k) Zheng, Y.; Batsanov, A. S.; Fox, M. A.; Al-Attar, H. A.; Abdullah, K.; Jankus, V.; Bryce, M. R.; Monkman, A. P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (43), 11616.
- 37 Kessler, F.; Curchod, B. F. E.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Scopelliti, R.; Di Censo, D.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Baranoff, E., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (32), 8030.
- 38 Fu, J. Z.; Zhang, X.; Wang, J. Y.; Zhang, L. Y.; Chen, Z. N., *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *22* (0), 123.
- 39 Gildea, L. F.; Batsanov, A. S.; Williams, J. A. G., *Dalton Trans.* **2013**, *42* (29), 10388.
- 40 Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Berner, D.; Rivier, S.; Zuppiroli, L.; Graetzel, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (29), 8790.
- 41 Shik Chin, C.; Eum, M.-S.; Yi Kim, S.; Kim, C.; Kwon Kang, S., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007* (3), 372.
- 42 (a) Carlson, G. A.; Djurovich, P. I.; Watts, R. J., *Inorg. Chem.* **1993**, *32* (21), 4483; (b) Mauro, M.; De Paoli, G.; Otter, M.; Donghi, D.; D'Alfonso, G.; De Cola, L., *Dalton Trans.* **2011**, *40* (45), 12106.
- 43 (a) Dubs, C.; Yamamoto, T.; Inagaki, A.; Akita, M., *Organometallics* **2006**, *25* (6), 1359; (b) Oke, O.; McDonald, R.; Cowie, M., *Organometallics* **1999**, *18* (9), 1629.
- 44 (a) Forniés, J.; Lalinde, E., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2587; (b) Berenguer, J. R.; Lalinde, E.; Moreno, M. T., *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 832; (c) Lang, H.; Jakob, A.; Milde, B., *Organometallics* **2012**, *31* (22), 7661; (d) Lang, H.; George, D. S. A.; Rheinwald, G., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206 - 207*, 101; (e) Buschbeck, R.; Low, P. J.; Lang, H., *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (1-2), 241; (f) Mak, T. C. W.; Zhao, L., *Chem. - Asian J.* **2007**, *2* (4), 456; (g) Mathur, P.; Chatterjee, S.;



- Avasare, V. D., In *Adv. Organomet. Chem.*, 2007; Vol. 55, p 201; (h) Bruce, M. I.; Gaudio, M.; Melino, G.; Zaitseva, N. N.; Nicholson, B. K.; Skelton, B. W.; White, A. H., *J. Clust. Sci.* **2008**, *19* (1), 147; (i) Ren, T., *Organometallics* **2005**, *24* (21), 4854.
- 45 (a) Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Martínez, F.; Cubero, J. C.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Welch, A. J., *Polyhedron* **1993**, *12*, 1797; (b) Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martín, A.; Serrano, B., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2926.
- 46 (a) Herrero, S.; Usón, M. A., *J. Chem. Educ.* **1995**, *72* (12), 1065; (b) Gary L. Miessler; Paul J. Fischer; Tarr., D. A., *Inorganic Chemistry*. 5th ed.; Harlow (England) : Pearson Education Limited, 2014; (c) Zelewsky, A. v., *Stereochemistry of coordination compounds*. Wiley: Chichester, 1996.
- 47 (a) Forniés, J.; Gómez-Saso, M. A.; Lalinde, E.; Martínez, F.; Moreno, M. T., *Organometallics* **1992**, *11*, 2873; (b) Ara, I.; Berenguer, J. R.; Eguizábal, E.; Forniés, J.; Lalinde, E.; Martínez, F., *Organometallics* **1999**, *18*, 4344; (c) Ara, I.; Berenguer, J. R.; Eguizábal, E.; Forniés, J.; Lalinde, E., *Organometallics* **2001**, *20* (13), 2686.
- 48 Collman, J. P.; Hegedus, L. s.; Norton, J. R.; G., F. R., In *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, Sausalito, U. S. B., Ed. 1987; p 199.
- 49 (a) Oertel, A. M.; Ritleng, V.; Chetcuti, M. J.; Veiros, L. F., *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (39), 13588; (b) Derrah, E. J.; Giesbrecht, K. E.; McDonald, R.; Rosenberg, L., *Organometallics* **2008**, *27* (19), 5025; (c) Crestani, M. G.; Steffen, A.; Kenwright, A. M.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Marder, T. B., *Organometallics* **2009**, *28* (9), 2904; (d) Tehranchi, J.; Donoghue, P. J.; Cramer, C. J.; Tolman, W. B., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013* (22-23), 4077; (e) Tanabe, T.; Evans, M. E.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D., *Organometallics* **2011**, *30* (4), 834.
- 50 (a) Pei, X.-L.; Yang, Y.; Lei, Z.; Wang, Q.-M., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (17), 6435; (b) Liu, Q.-X.; Li, S.-J.; Zhao, X.-J.; Zang, Y.; Song, H.-b.; Guo, J.-H.; Wang, X.-G., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010* (6), 983.
- 51 Heeres, H. J.; Meetsma, A.; Teuben, J. H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29* (4), 420.
- 52 Vela, J.; Vaddadi, S.; Cundari, T. R.; Smith, J. M.; Gregory, E. A.; Lachicotte, R. J.; Flaschenriem, C. J.; Holland, P. L., *Organometallics* **2004**, *23* (22), 5226.

- 53 (a) Constable, E. C.; Ertl, C. D.; Housecroft, C. E.; Zampese, J. A., *Dalton Trans.* **2014**, 43 (14), 5343; (b) McGee, K. A.; Mann, K. R., *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (19), 7800; (c) Bettington, S.; Tavasli, M.; Bryce, M. R.; Batsanov, A. S.; Thompson, A. L.; Al Attar, H. A.; Dias, F. B.; Monkman, A. P., *J. Mat. Chem. C* **2006**, 16 (11), 1046.
- 54 M'Hamedi, A.; Batsanov, A. S.; Fox, M. A.; Bryce, M. R.; Abdullah, K.; Al-Attar, H. A.; Monkman, A. P., *J. Mat. Chem.* **2012**, 22 (27), 13529.
- 55 Porta, F.; Ragaini, F.; Cenini, S.; Demartin, F., *Organometallics* **1990**, 9 (4), 929.
- 56 Chin, C. S.; Eum, M.-S.; Kim, S. Y.; Kim, C.; Kang, S. K., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007 (3), 372.
- 57 (a) Low, P. J., *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257 (9-10), 1507; (b) Kaim, W., *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (20), 9752; (c) Berenguer, J.; Bernechea, M.; Fernández, J.; Gil, B.; Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Ruiz, S.; Sánchez, S., *Organometallics* **2011**, 30 (17), 4665.
- 58 (a) Thorp-Greenwood, F. L.; Balasingham, R. G.; Coogan, M. P., *J. Organomet. Chem.* **2012**, 714, 12; (b) Zhao, Q.; Huang, C.; Li, F., *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40 (5), 2508; (c) Chen, Z. Q.; Bian, Z. Q.; Huang, C. H., *Adv. Mat.* **2010**, 22 (13), 1534; (d) Zhang, G.; Zhang, H.; Gao, Y.; Tao, R.; Xin, L.; Yi, J.; Li, F.; Liu, W.; Qiao, J., *Organometallics* **2014**, 33 (1), 61; (e) Baggaley, E.; Weinstein, J. A.; Williams, J. A. G., *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256 (15-16), 1762.
- 59 (a) Birks, J. B., *Photophysic of Aromatic Molecules*. Wiley: London, 1970; (b) Hong, Y.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z., *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40 (11), 5361.
- 60 (a) Auffrant, A.; Barbieri, A.; Barigelletti, F.; Collin, J.-P.; Flamigni, L.; Sabatini, C.; Sauvage, J.-P., *Inorg. Chem.* **2006**, 45 (26), 10990; (b) Costa, R. D.; Fernández, G.; Sánchez, L.; Martín, N.; Ortí, E.; Bolink, H. J., *Chem. Eur. J.* **2010**, 16 (32), 9855.
- 61 (a) Lanoe, P.-H.; Tong, C. M.; Harrington, R. W.; Probert, M. R.; Clegg, W.; Williams, J. A. G.; Kozhevnikov, V. N., *Chem. Commun.* **2014**, 50 (52), 6831; (b) Prokhorov, A. M.; Santoro, A.; Williams, J. A. G.; Bruce, D. W., *Angew Chem. Int. Ed.* **2012**, 51 (1), 95; (c) Maity, A.; Stanek, R. J.; Anderson, B. L.; Zeller, M.; Hunter, A. D.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Gray, T. G., *Organometallics* **2014**, 34 (1), 109.
- 62 Tavasli, M.; Moore, T. N.; Zheng, Y.; Bryce, M. R.; Fox, M. A.; Griffiths, G. C.; Jankus, V.; Al-Attar, H. A.; Monkman, A. P., *J. Mat. Chem.* **2012**, 22 (13), 6419.

- 63 M'Hamed, A.; Batsanov, A. S.; Fox, M. A.; Bryce, M. R.; Abdullah, K.; Al-Attar, H. A.; Monkman, A. P., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (27), 13529.
- 64 (a) Li, G.; Wu, Y.; Shan, G.; Che, W.; Zhu, D.; Song, B.; Yan, L.; Su, Z.; Bryce, M. R., *Chem. Commun.* **2014**, *50* (53), 6977; (b) Chandrasekhar, V.; Mahanti, B.; Bandipalli, P.; Bhanuprakash, K., *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (20), 10536.
- 65 (a) Yam, V. W. W.; Au, V. K. M.; Leung, S. Y. L., *Chem. Rev.* **2015**, *115* (15), 7589; (b) Wang, W.; Yang, H.-B., *Chem. Commun.* **2014**, *50* (40), 5171; (c) Yam, V. W. W.; Wong, K. M. C., *Chem. Commun.* **2011**, *47* (42), 11579; (d) Krytchankou, I. S.; Koshevoy, I. O.; Gurzhiy, V. V.; Pomogaev, V. A.; Tunik, S. P., *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (17), 8288; (e) Berenguer, J. R.; Fernández, J.; Gil, B.; Lalinde, E.; Sánchez, S., *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (9), 2574; (f) C. Lima, J.; Rodríguez, L., *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (11), 5442; (g) Wang, Y.; Su, H.; Xu, C.; Li, G.; Gell, L.; Lin, S.; Tang, Z.; Häkkinen, H.; Zheng, N., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (13), 4324; (h) Guo, W.-J.; Wang, Y.-T.; Kong, D.-X.; Wang, J.-Y.; Wei, Q.-H.; Chen, G.-N., *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (11), 4205.
- 66 (a) Shakirova, J. R.; Grachova, E. V.; Melnikov, A. S.; Gurzhiy, V. V.; Tunik, S. P.; Haukka, M.; Pakkanen, T. A.; Koshevoy, I. O., *Organometallics* **2013**, *32* (15), 4061; (b) Jiang, Y.; Guo, W.-J.; Kong, D.-X.; Wang, Y.-T.; Wang, J.-Y.; Wei, Q.-H., *Dalton Trans.* **2015**, *44* (9), 3941; (c) Meana, I.; Espinet, P.; Albéniz, A. C., *Organometallics* **2014**, *33* (1), 1.
- 67 (a) Schmidbaur, H.; Schier, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (3), 746; (b) Sculfort, S.; Braunstein, P., *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (5), 2741; (c) Pyykkö, P., *Chem. Rev.* **1997**, *97* (3), 597.
- 68 Chen, Z.-q.; Bian, Z.-q.; Huang, C.-h., *Adv. Mat.* **2010**, *22* (13), 1534.



### 3.4. Apéndice A

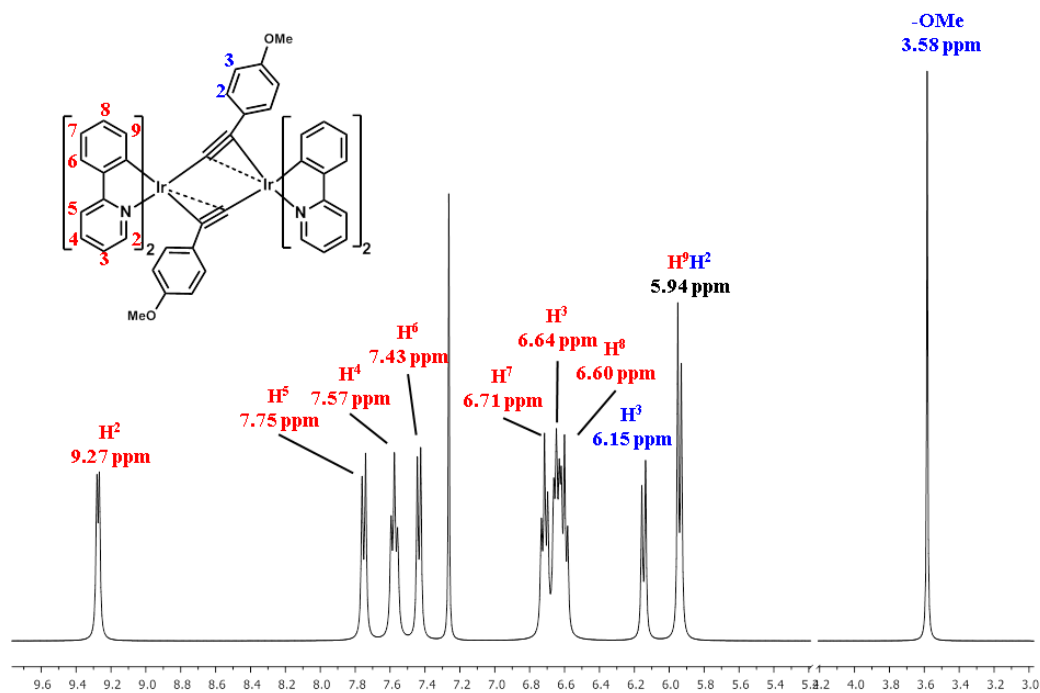


Figura A3.1: Región seleccionada del espectro de RMN de <sup>1</sup>H del derivado **24** en CDCl<sub>3</sub>.

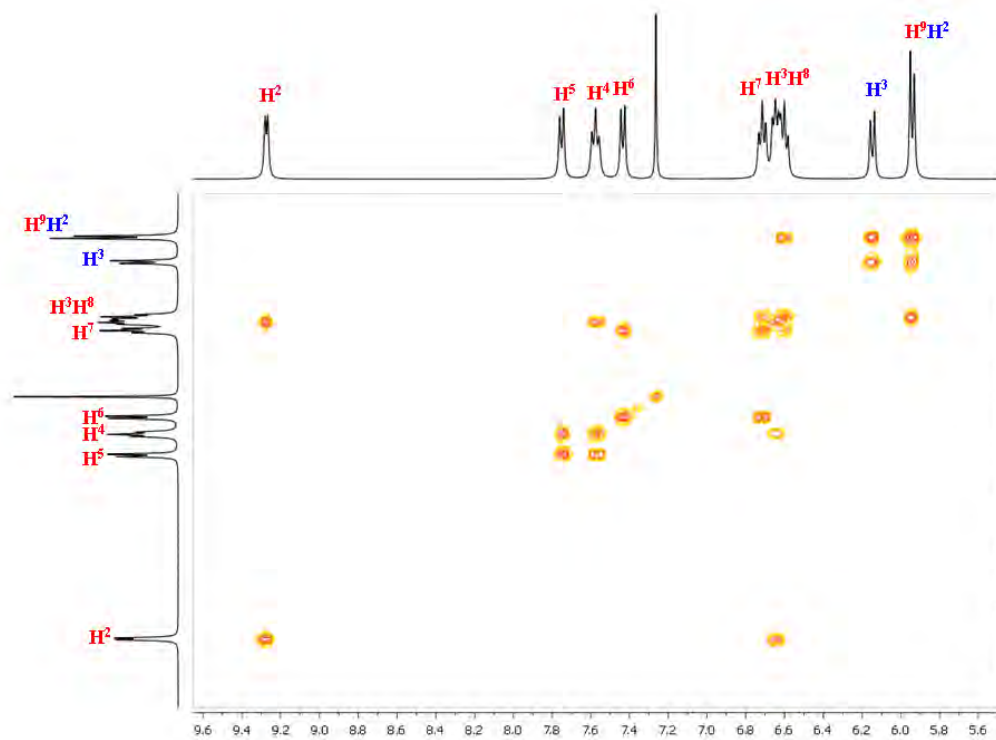


Figura A3.2: Región seleccionada del espectro de correlación COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H del derivado **24** en CDCl<sub>3</sub>.

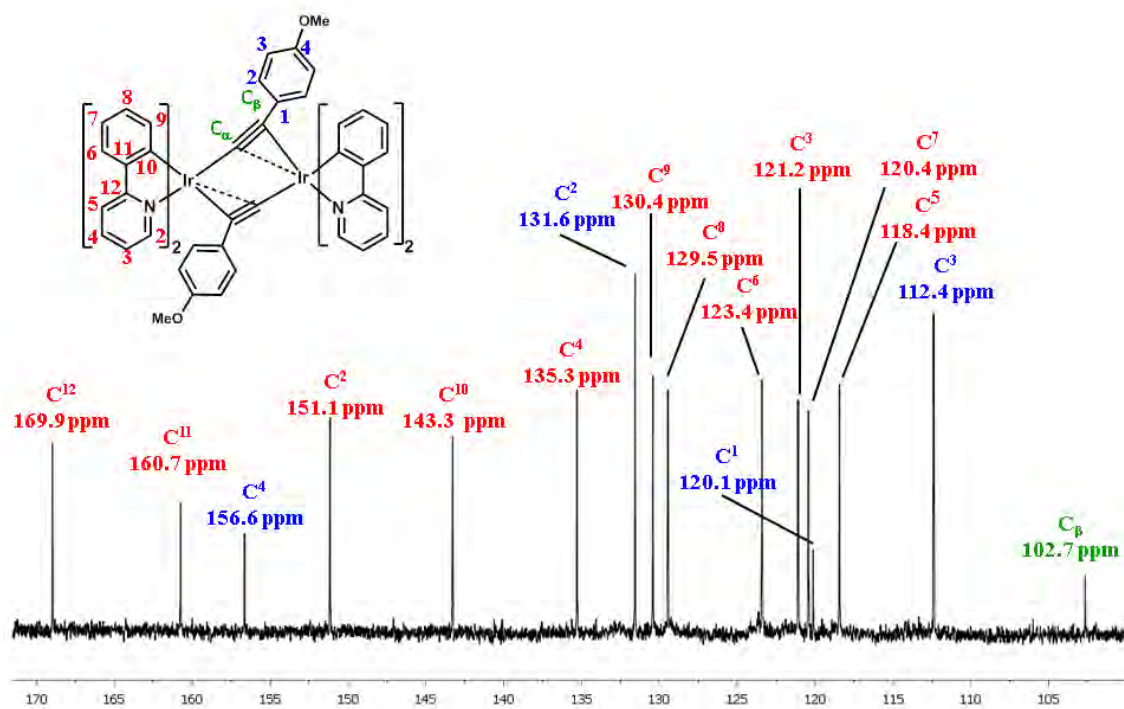


Figura A3.3: Región seleccionada del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del derivado **24** en  $\text{CDCl}_3$ .

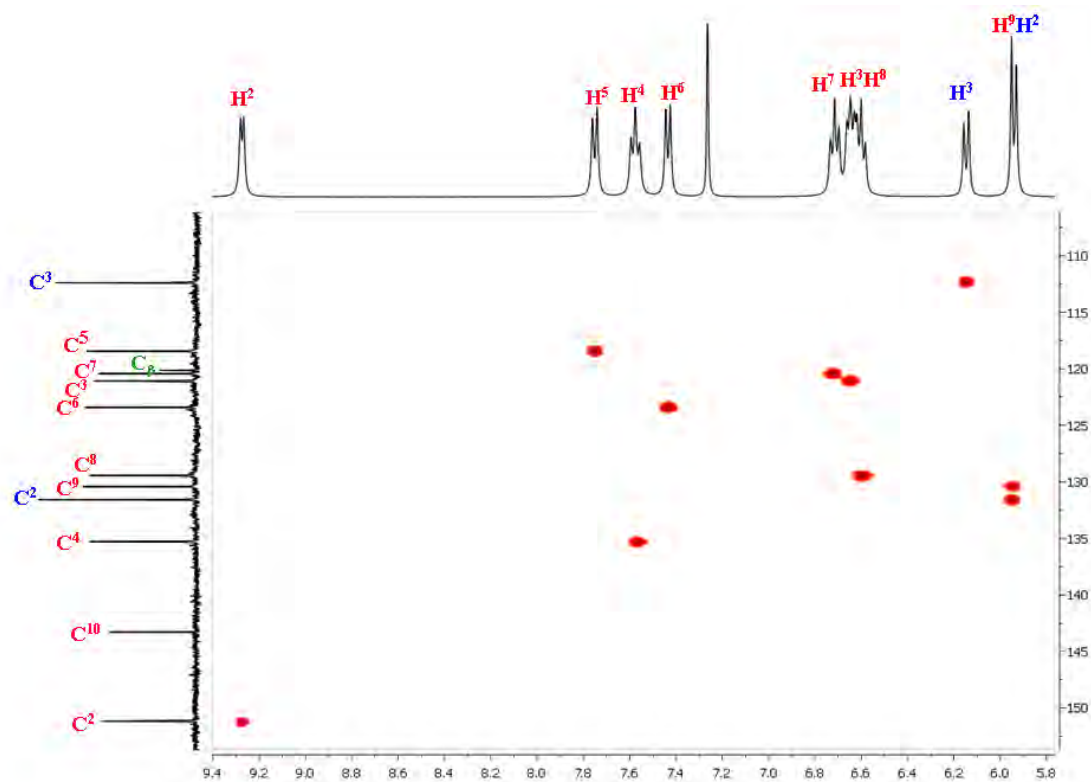


Figura A3.4: Región seleccionada del espectro de HSQC del derivado **24** en  $\text{CDCl}_3$ .

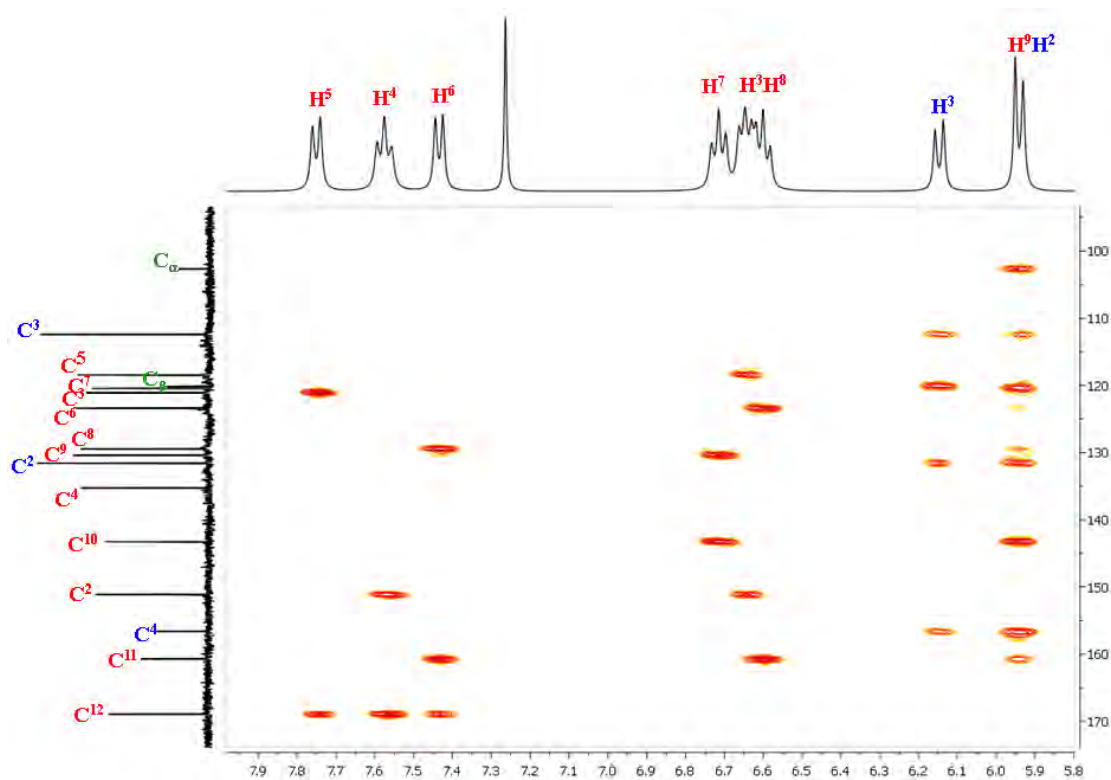


Figura A3.5: Región seleccionada del espectro de HMBC del derivado **24** en CDCl<sub>3</sub>.

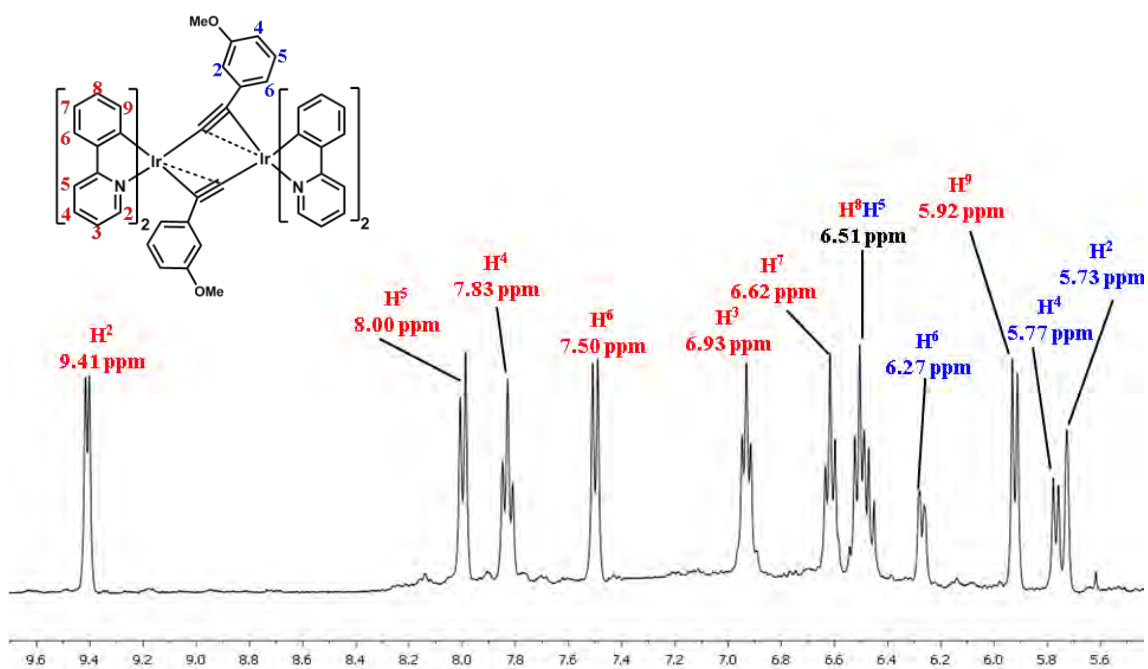
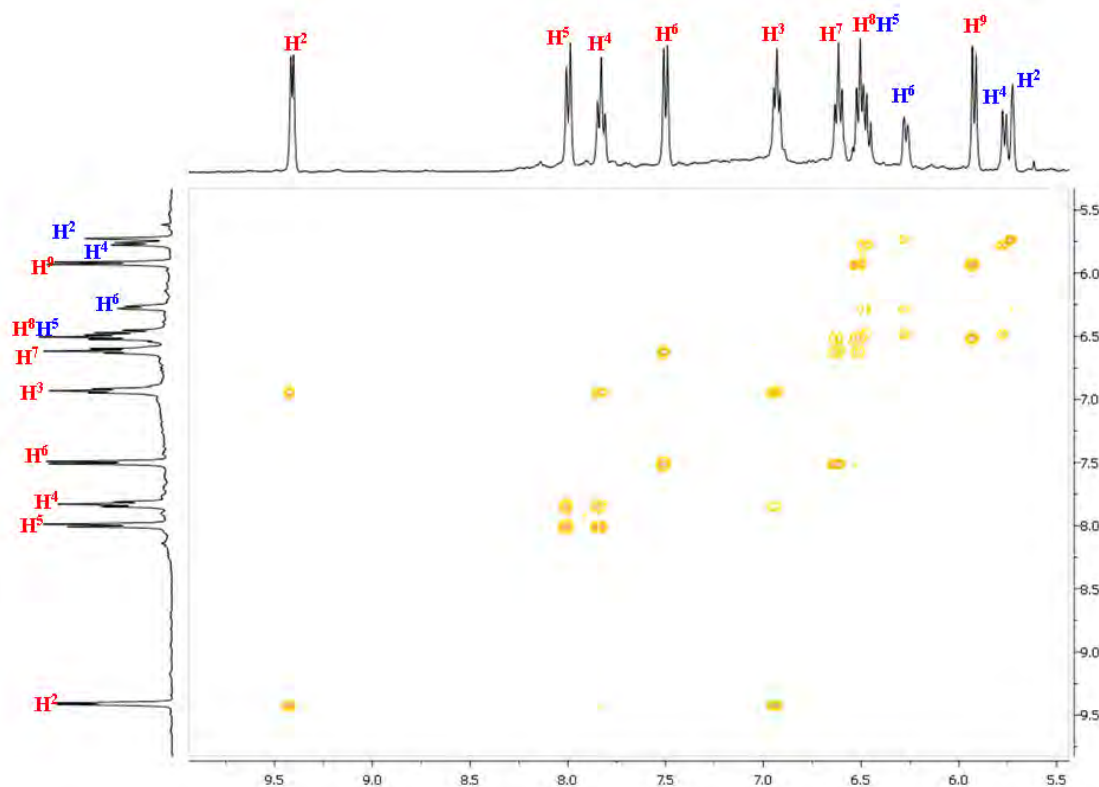
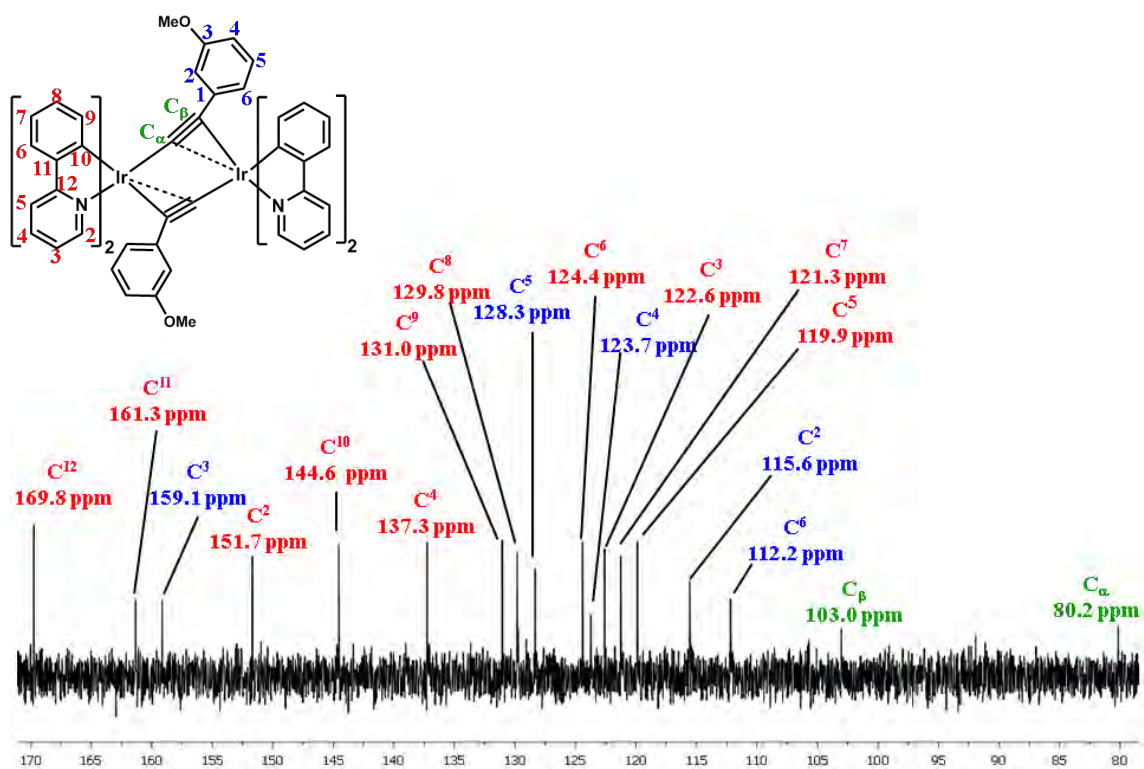


Figura A3.6: Región seleccionada del espectro de RMN de <sup>1</sup>H del derivado **25** en CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>.





**Figura A3.7:** Región seleccionada del espectro de correlación COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del derivado **25** en  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ .



**Figura A3.8:** Región seleccionada del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del derivado **25** en  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ .



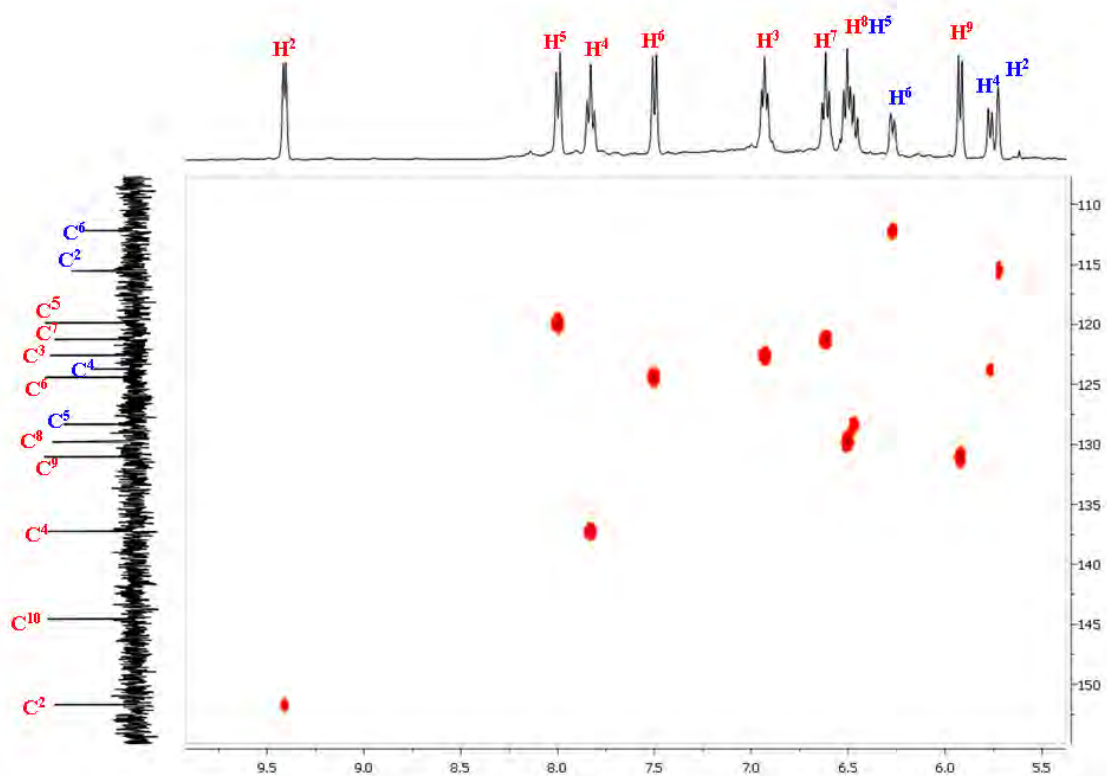


Figura A3.9: Región seleccionada del espectro de HSQC del derivado **25** en CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>.

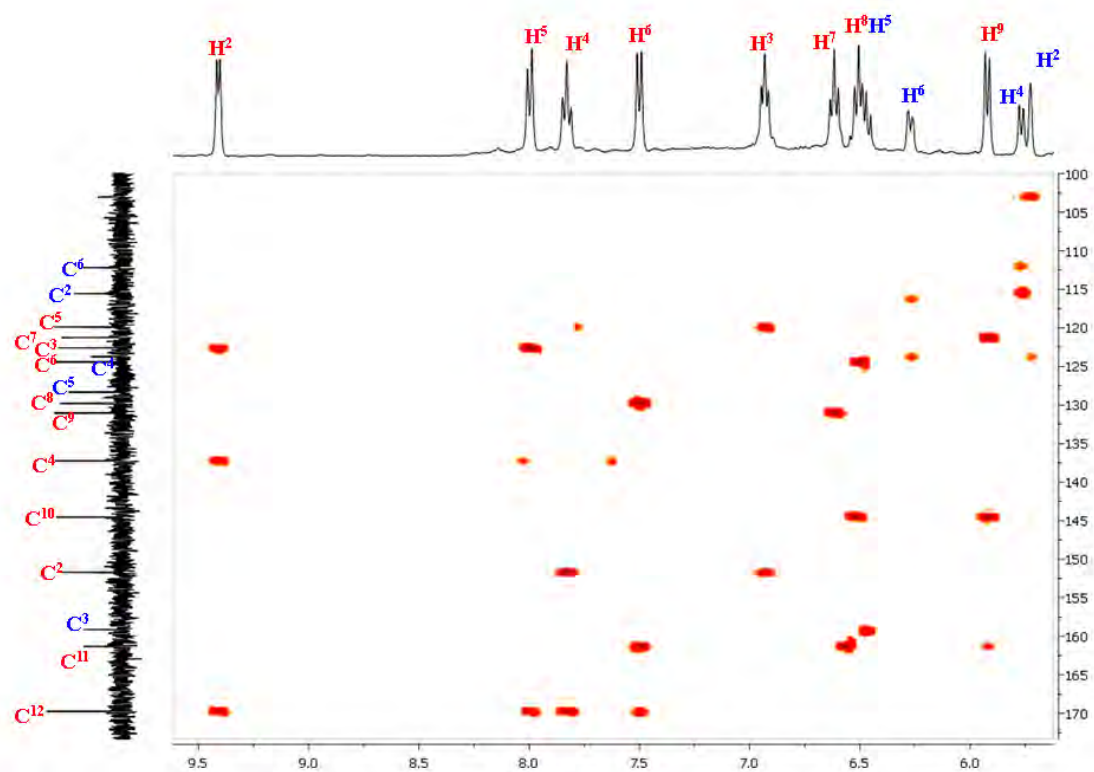


Figura A3.10: Región seleccionada del espectro de HMBC del derivado **25** en CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>.

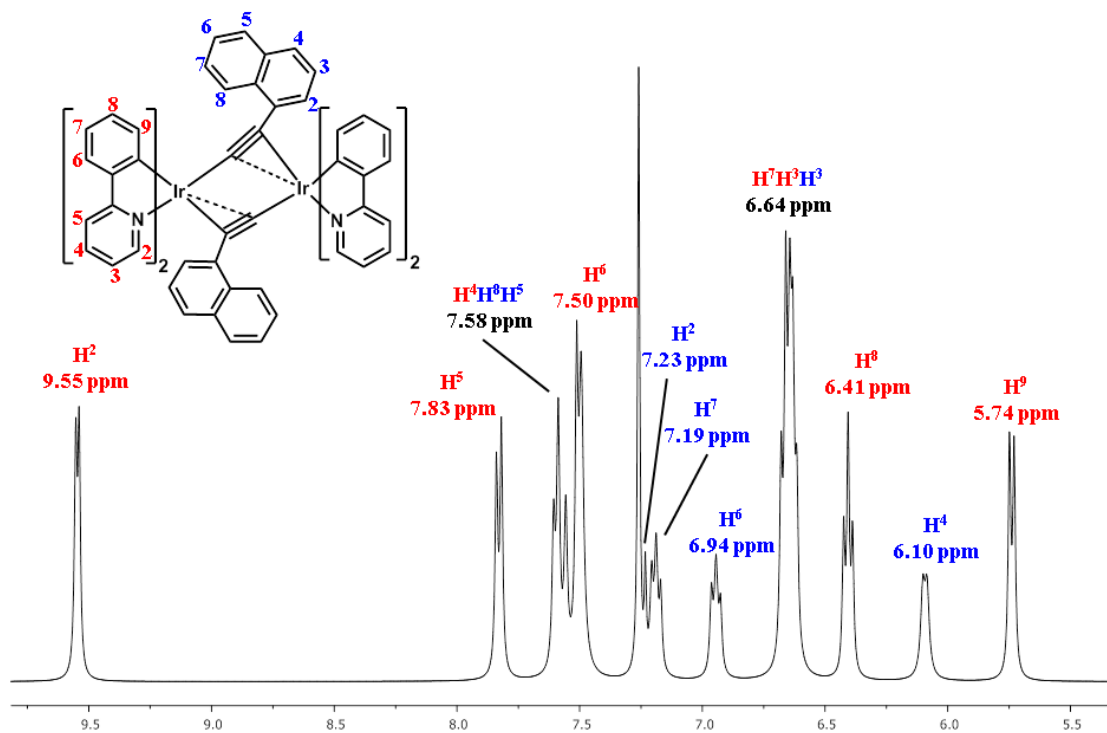


Figura A3.11: Región seleccionada del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del derivado **26** en  $\text{CDCl}_3$ .

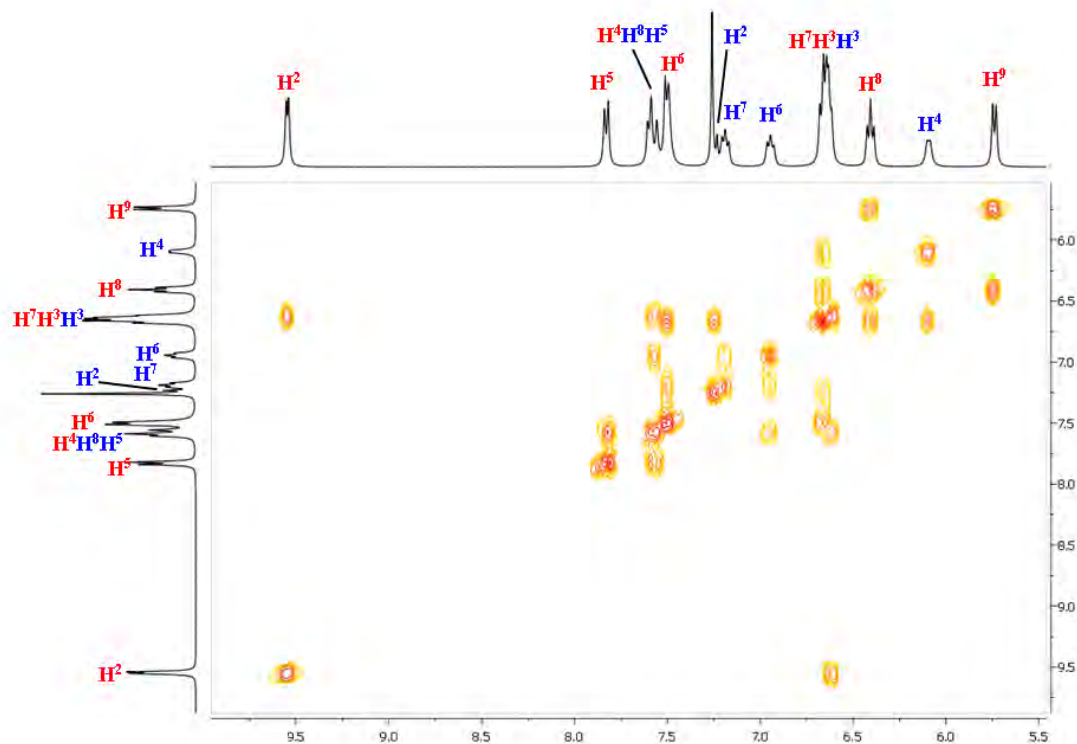


Figura A3.12: Región seleccionada del espectro de correlación COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del derivado **26** en  $\text{CDCl}_3$ .

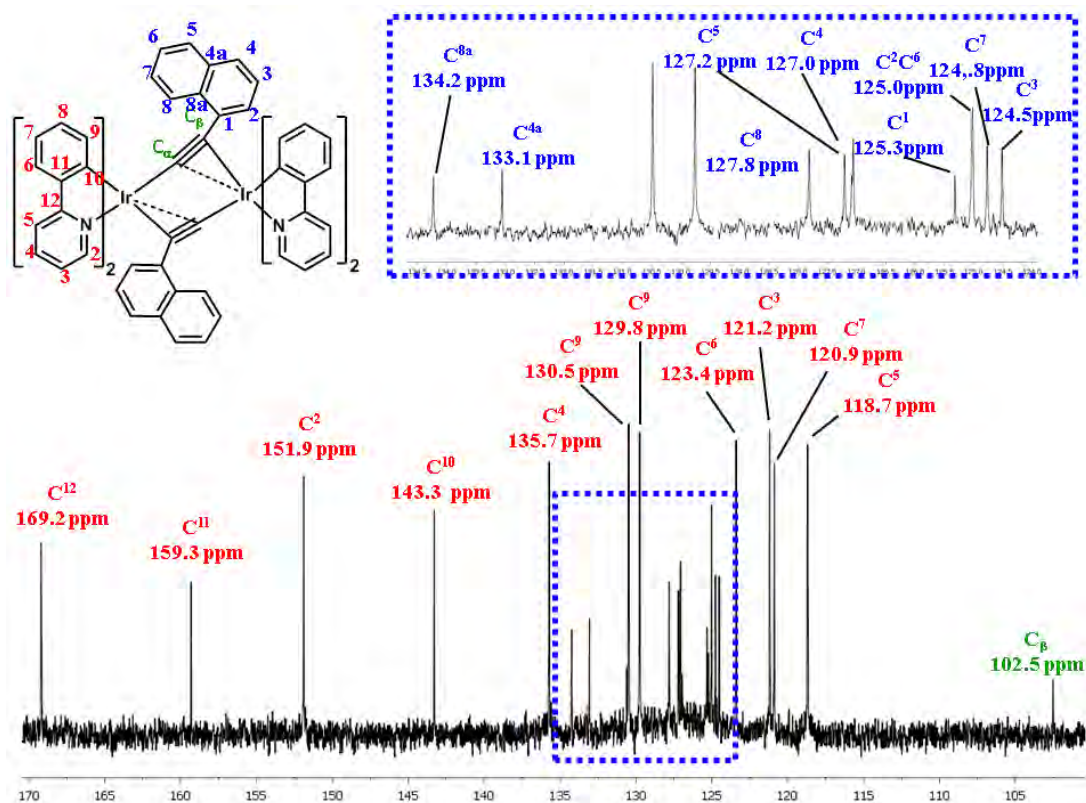


Figura A3.13: Región seleccionada del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del derivado **26** en  $\text{CDCl}_3$ .

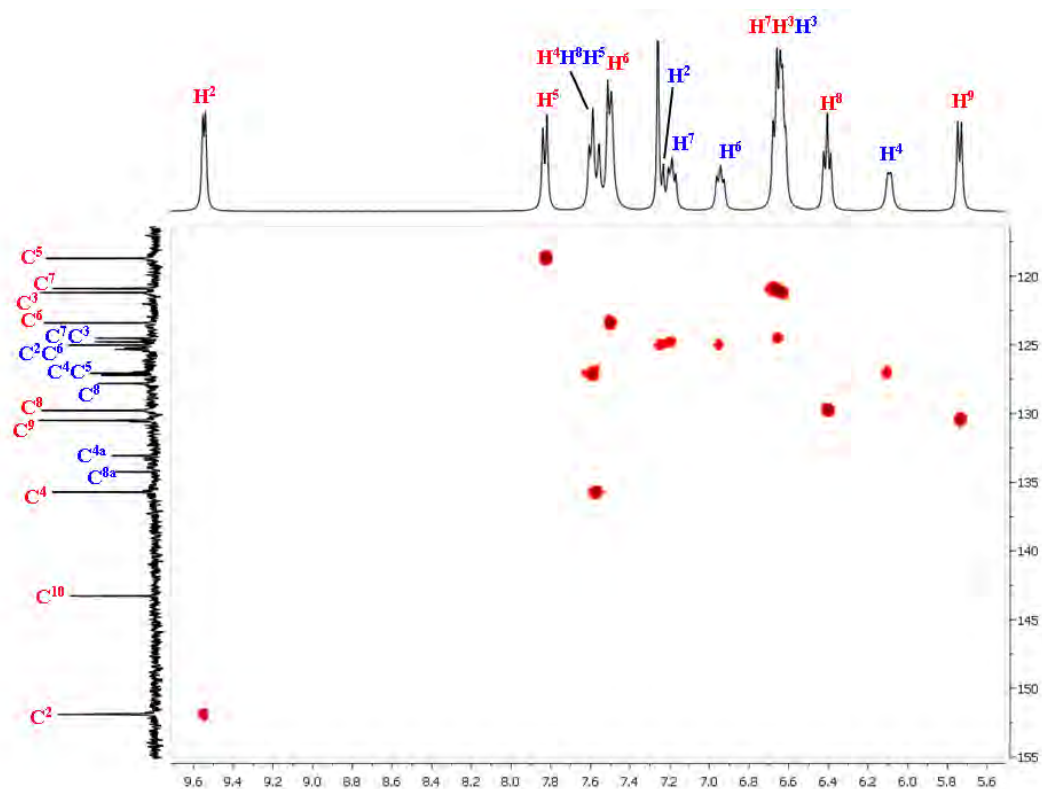


Figura A3.14: Región seleccionada del espectro de HSQC del derivado **26** en  $\text{CDCl}_3$ .

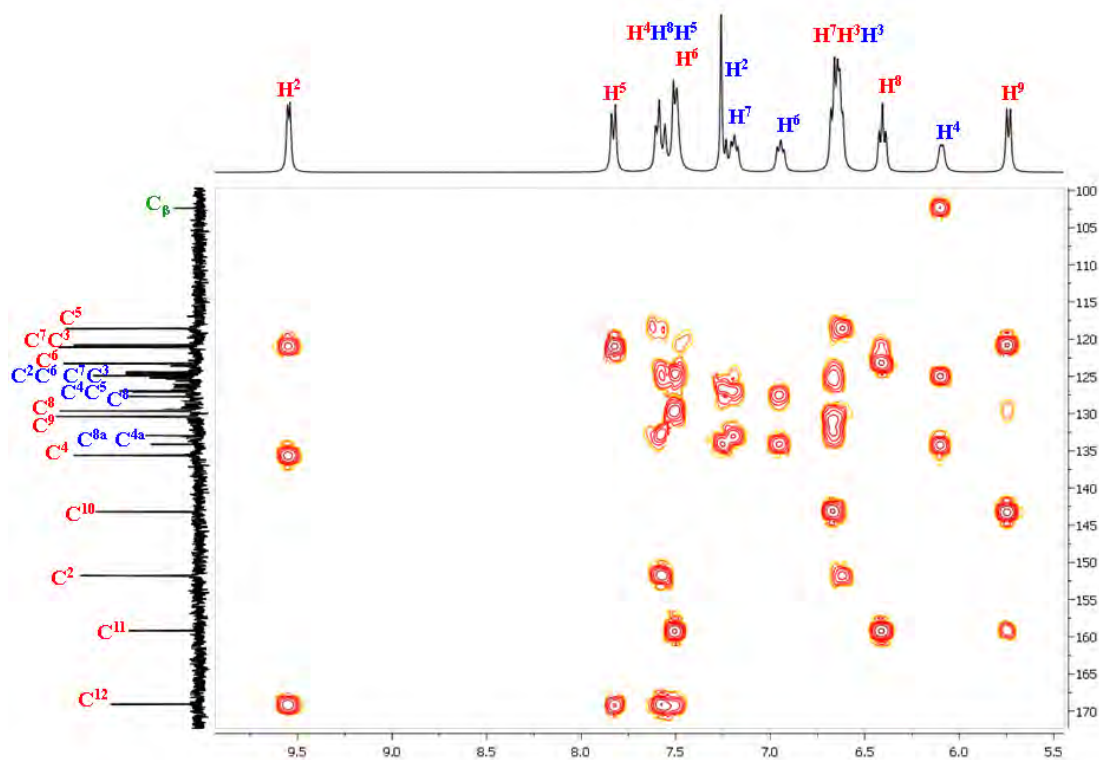


Figura A3.15: Región seleccionada del espectro de HMBC del derivado **26** en  $\text{CDCl}_3$ .

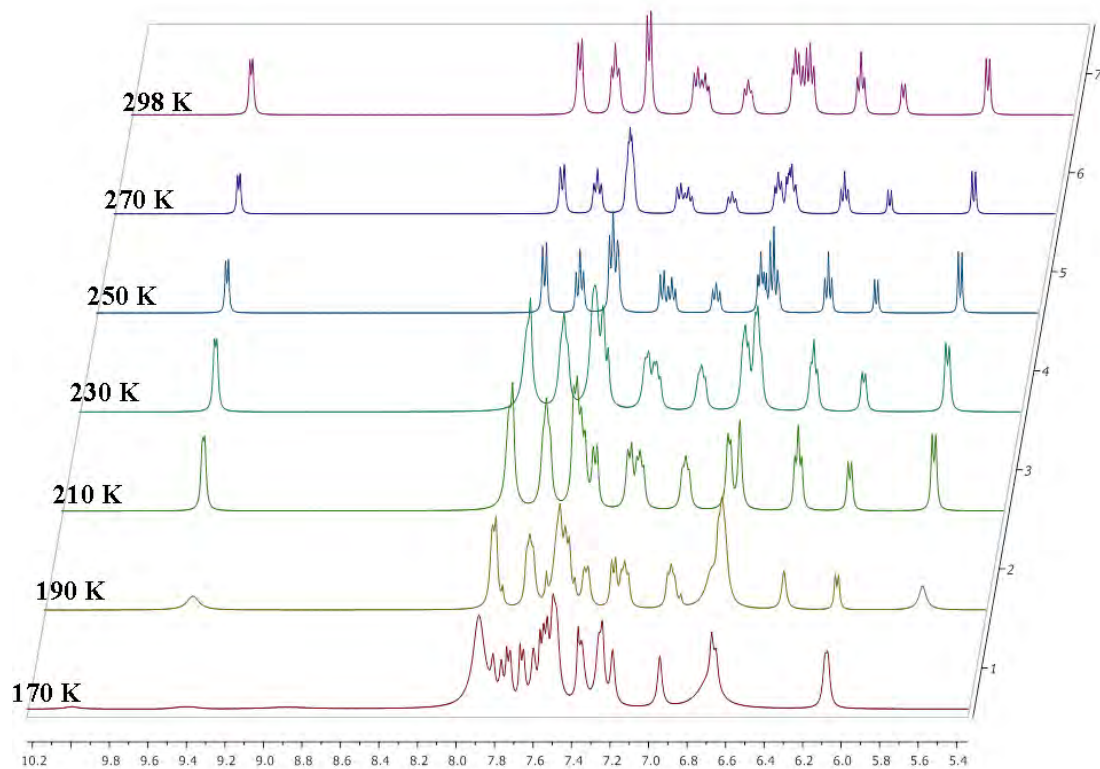


Figura A3.16: Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de una disolución del compuesto **26** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a diferentes temperaturas.



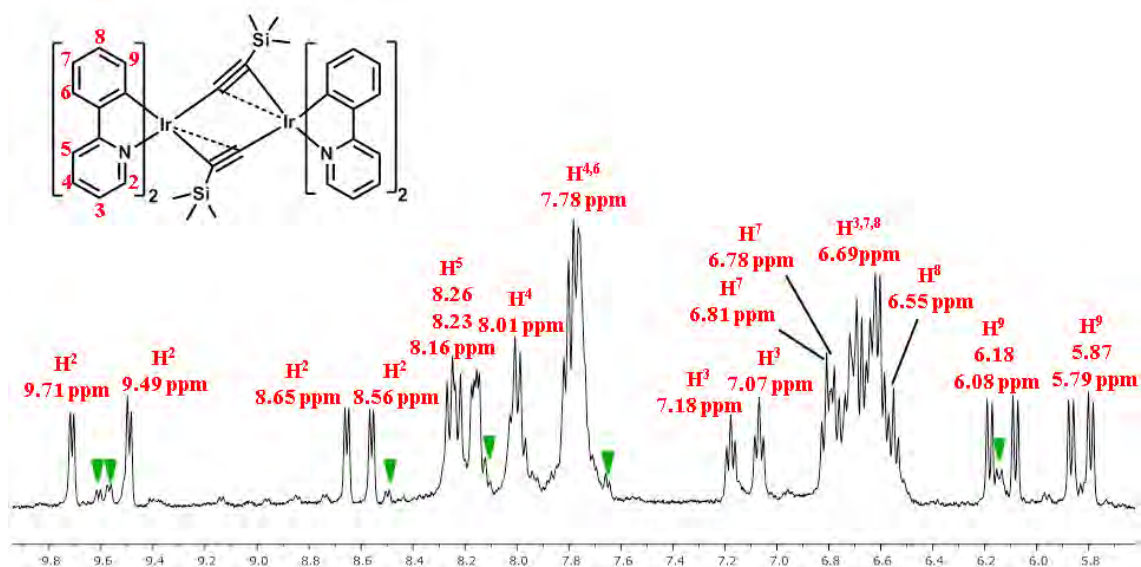


Figura A3.17: Región seleccionada del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del derivado **27** en  $\text{CDCl}_3$ .

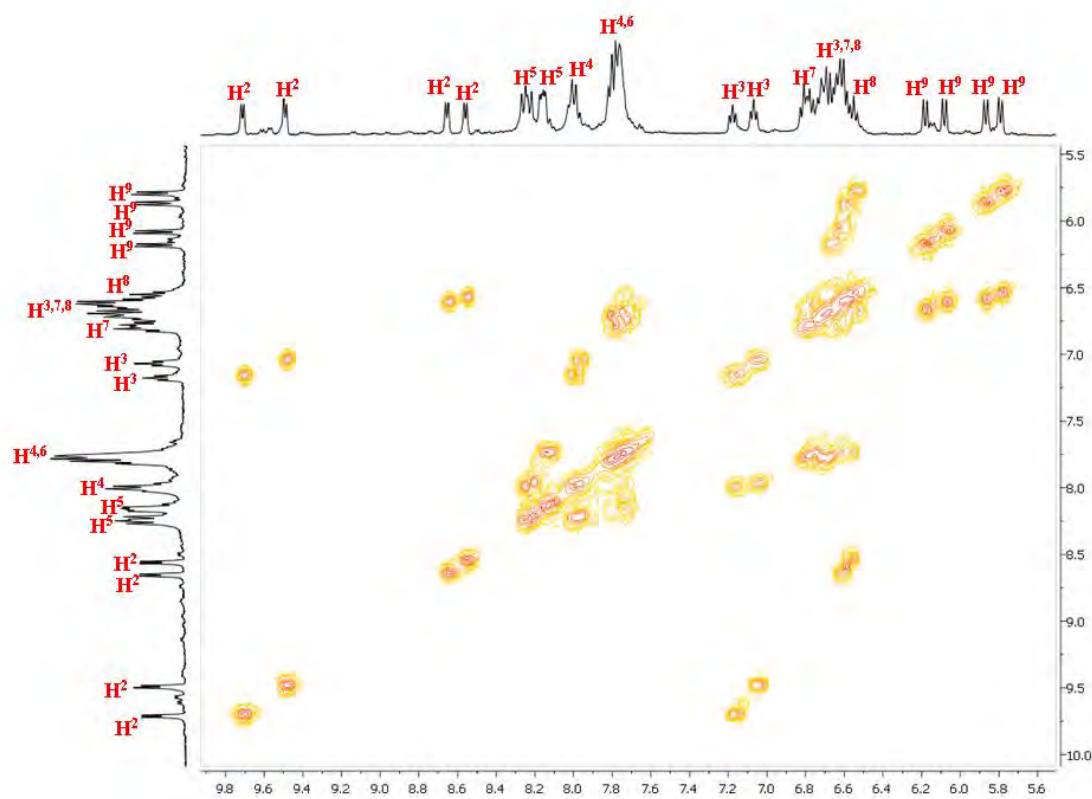


Figura A3.18: Región seleccionada del espectro de correlación COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del derivado **27** en  $\text{CDCl}_3$ .



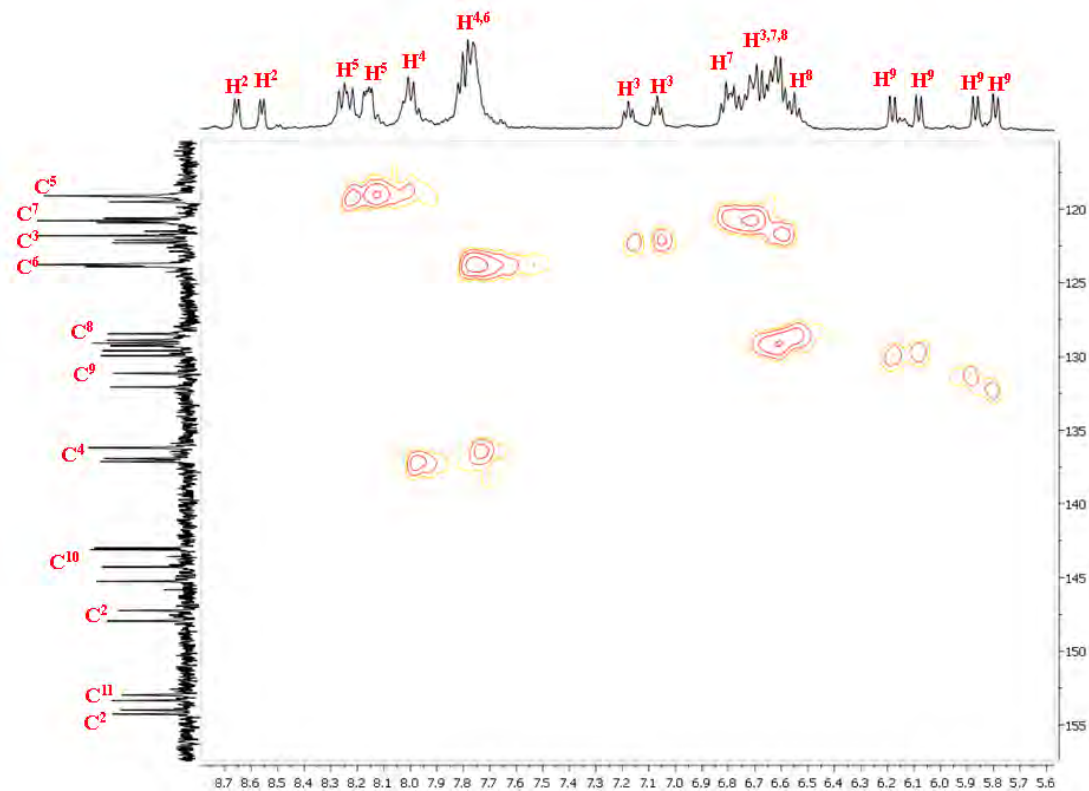


Figura A3.21: Región seleccionada del espectro de HSQC del derivado **27** en CDCl<sub>3</sub>.

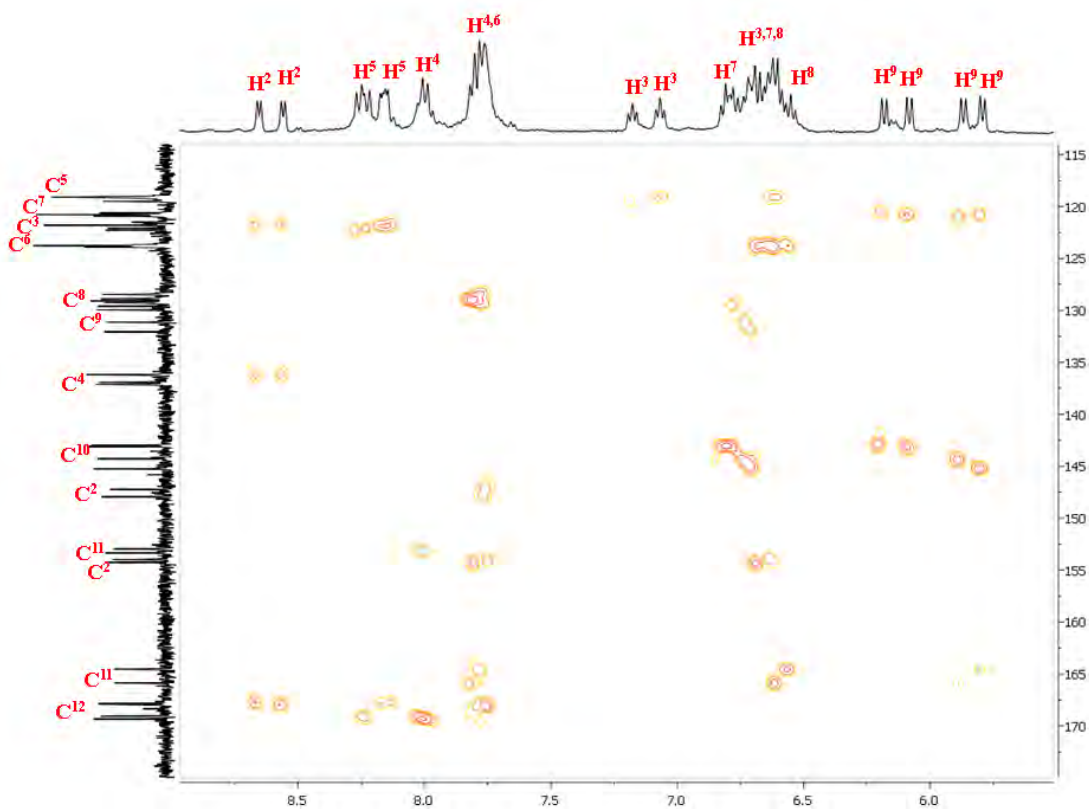


Figura A3.22: Región seleccionada del espectro de HMBC del derivado **27** en CDCl<sub>3</sub>.

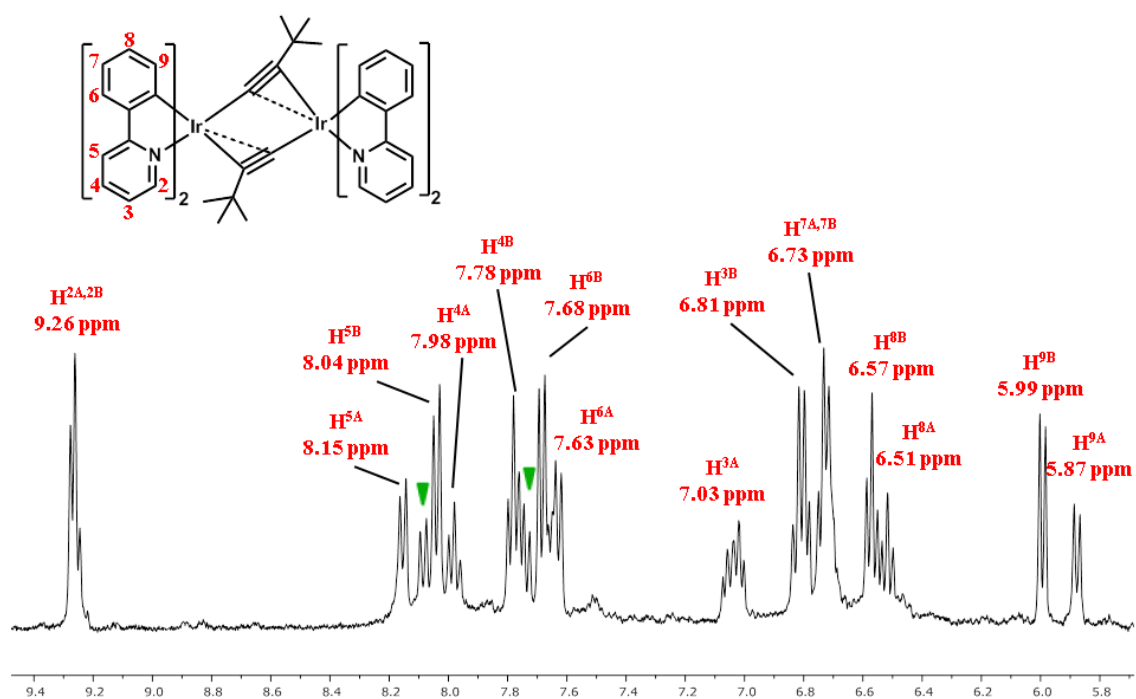


Figura A3.23: Región seleccionada del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del derivado **28** en  $\text{CDCl}_3$ .

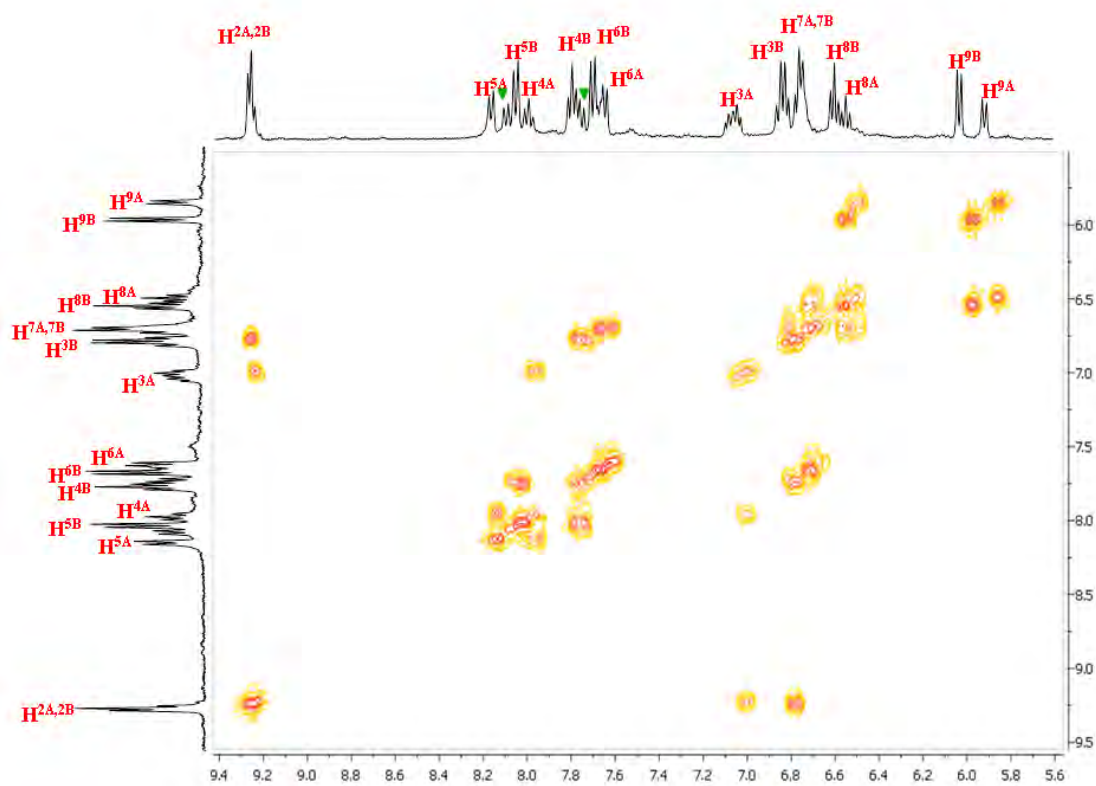


Figura A3.24: Región seleccionada del espectro de correlación COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del derivado **28** en  $\text{CDCl}_3$ .



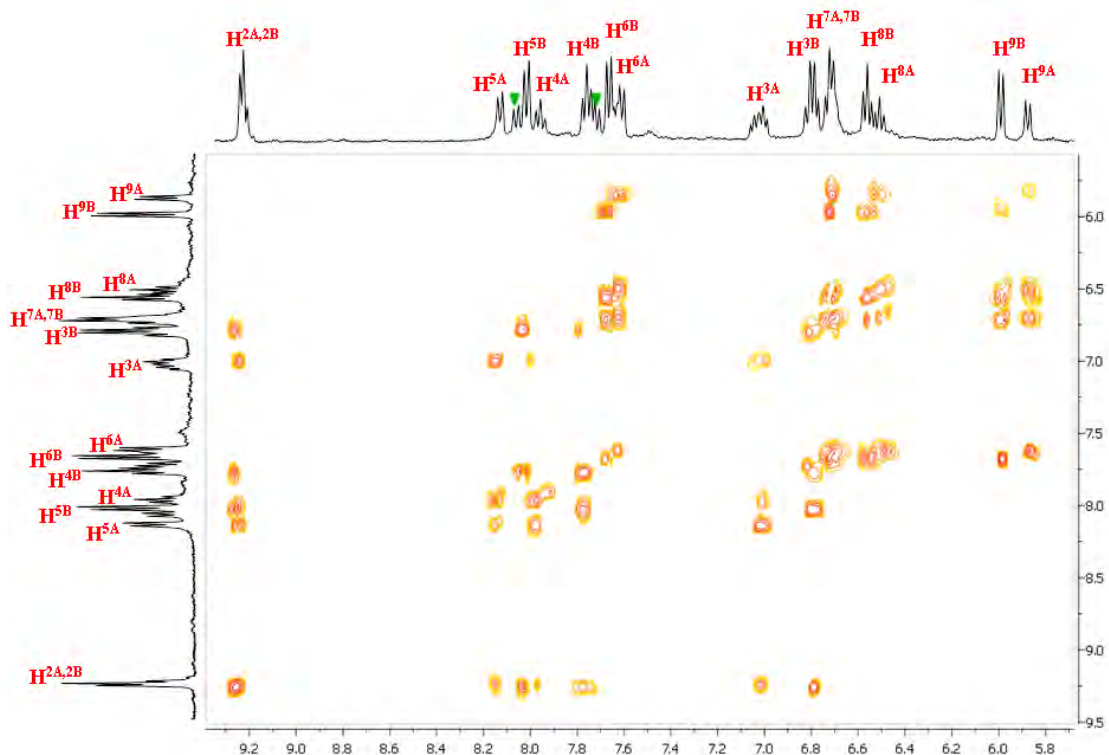


Figura A3.25: Región seleccionada del espectro de TOCSY del derivado **28** en  $\text{CDCl}_3$ .

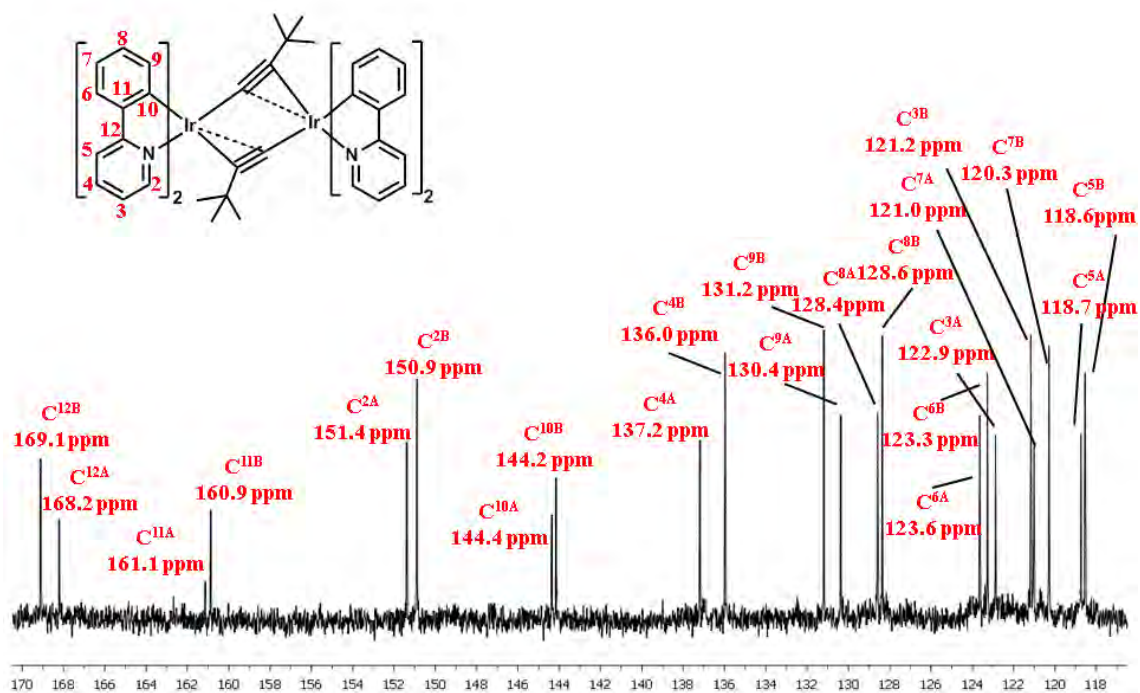


Figura A3.26: Región seleccionada del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del derivado **28** en  $\text{CDCl}_3$ .

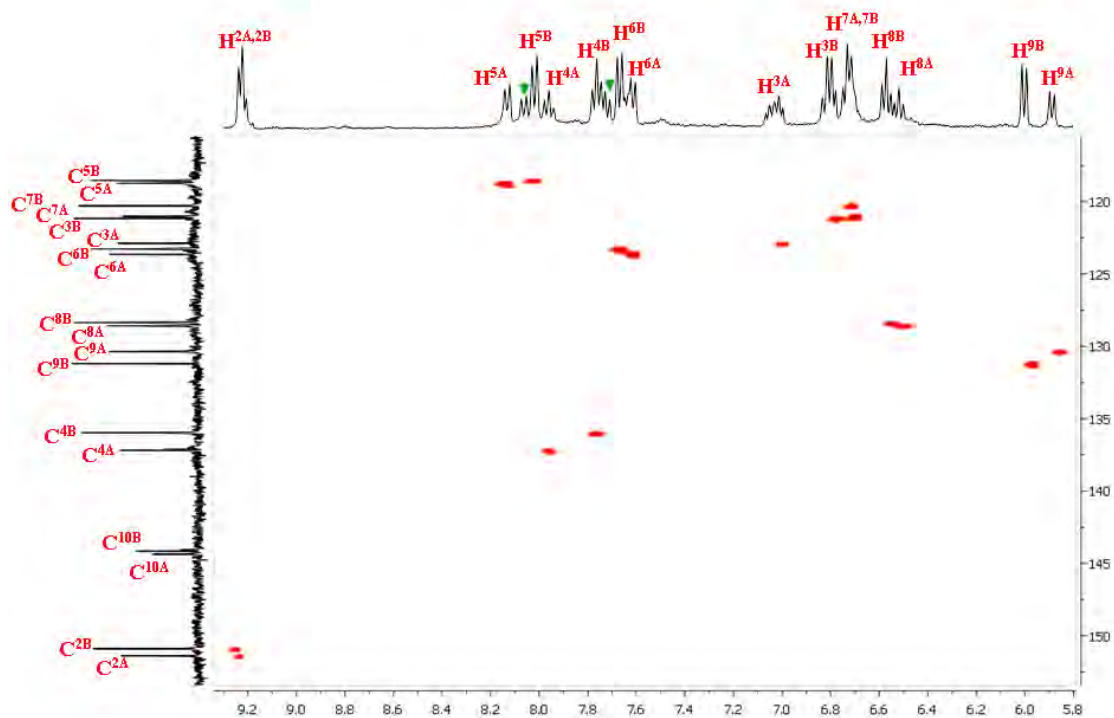


Figura A3.27: Región seleccionada del espectro de HSQC del derivado **28** en  $\text{CDCl}_3$ .

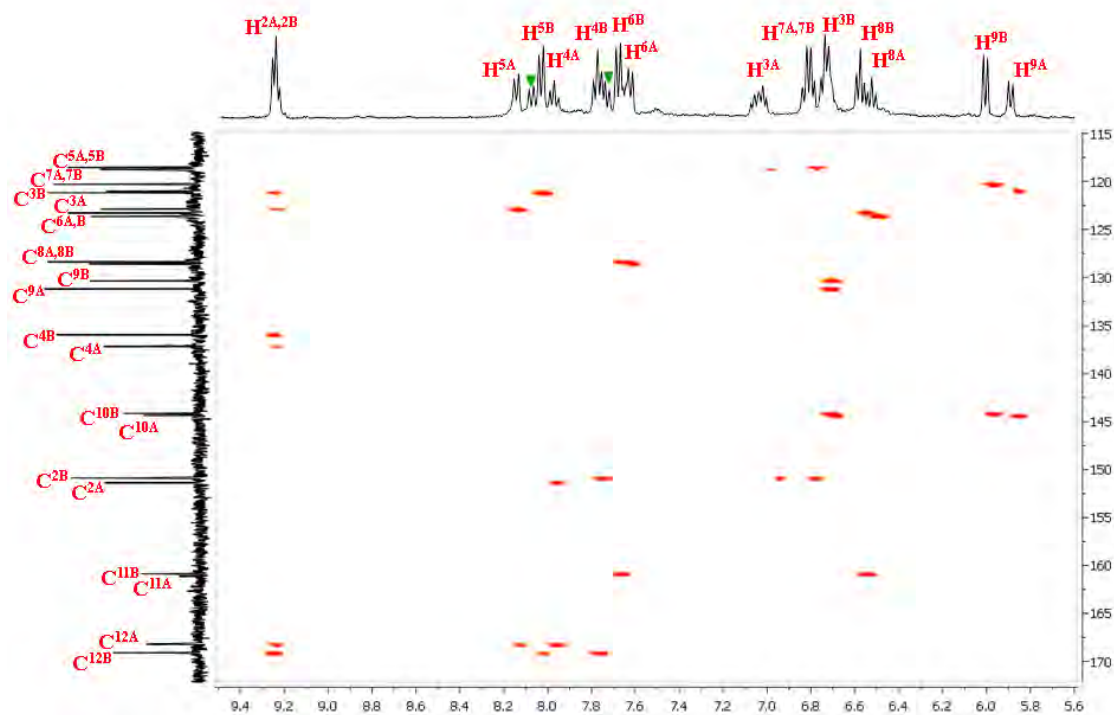


Figura A3.28: Región seleccionada del espectro de HMBC del derivado **28** en  $\text{CDCl}_3$ .

## 3.5. Apéndice B

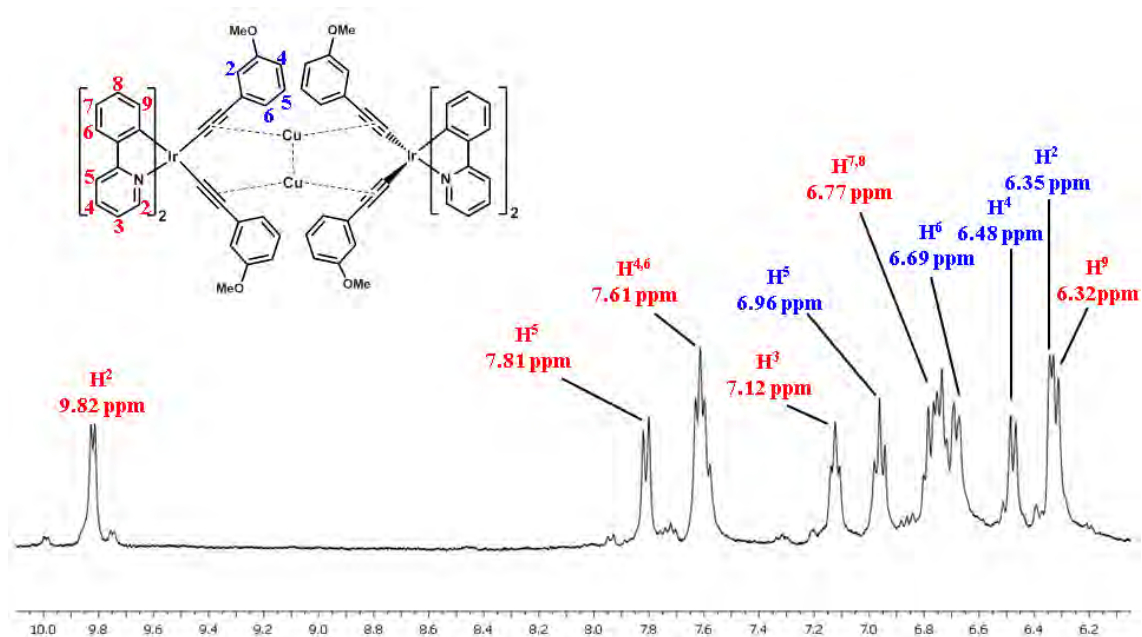


Figura B3.19: Región seleccionada del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del derivado **36** en  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ .

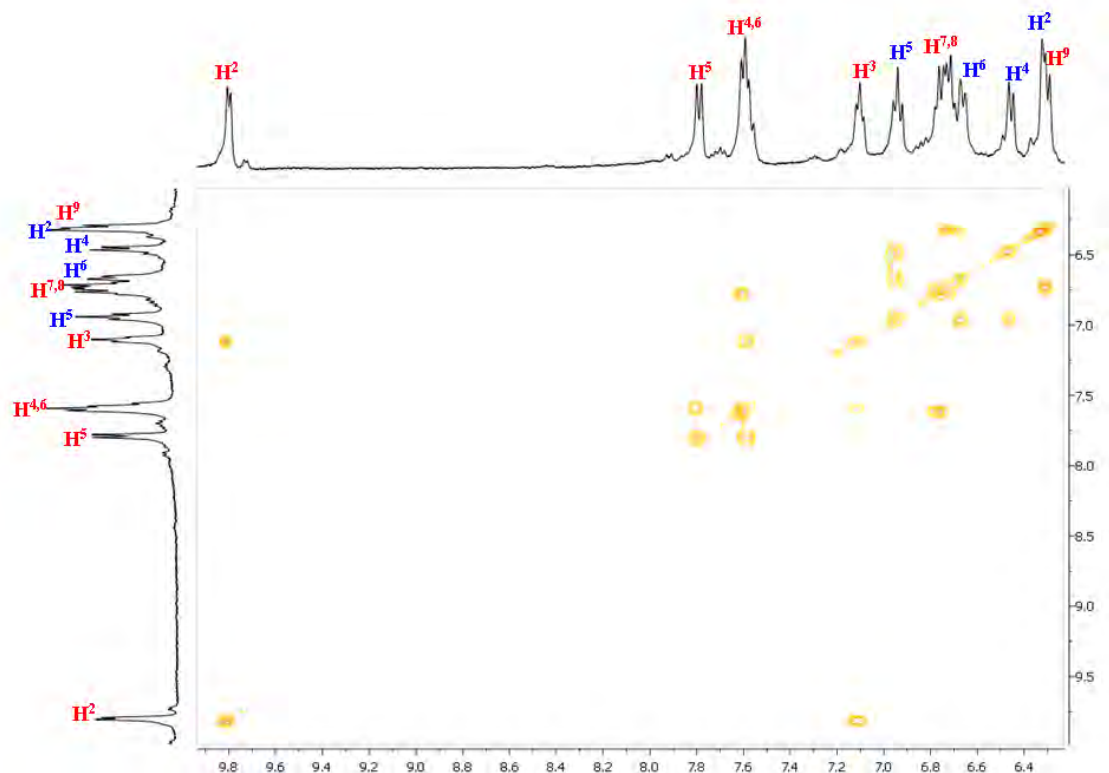


Figura B3.20: Región seleccionada del espectro de correlación COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  del derivado **36** en  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ .

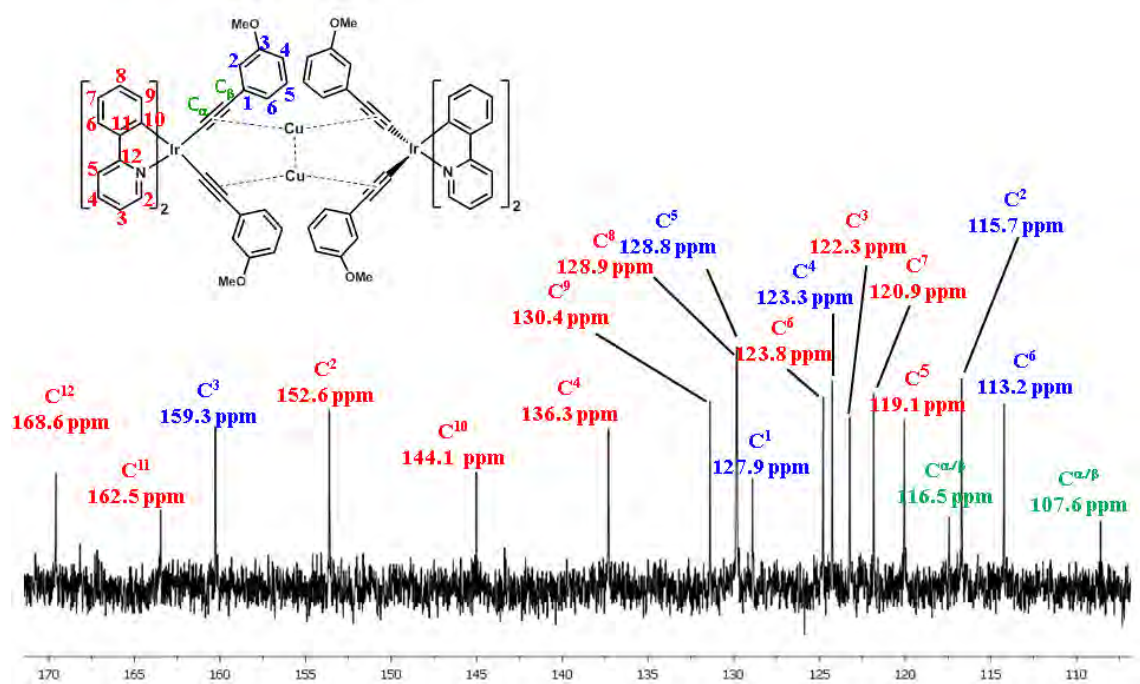


Figura B3.21: Región seleccionada del espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del derivado 36 en  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ .

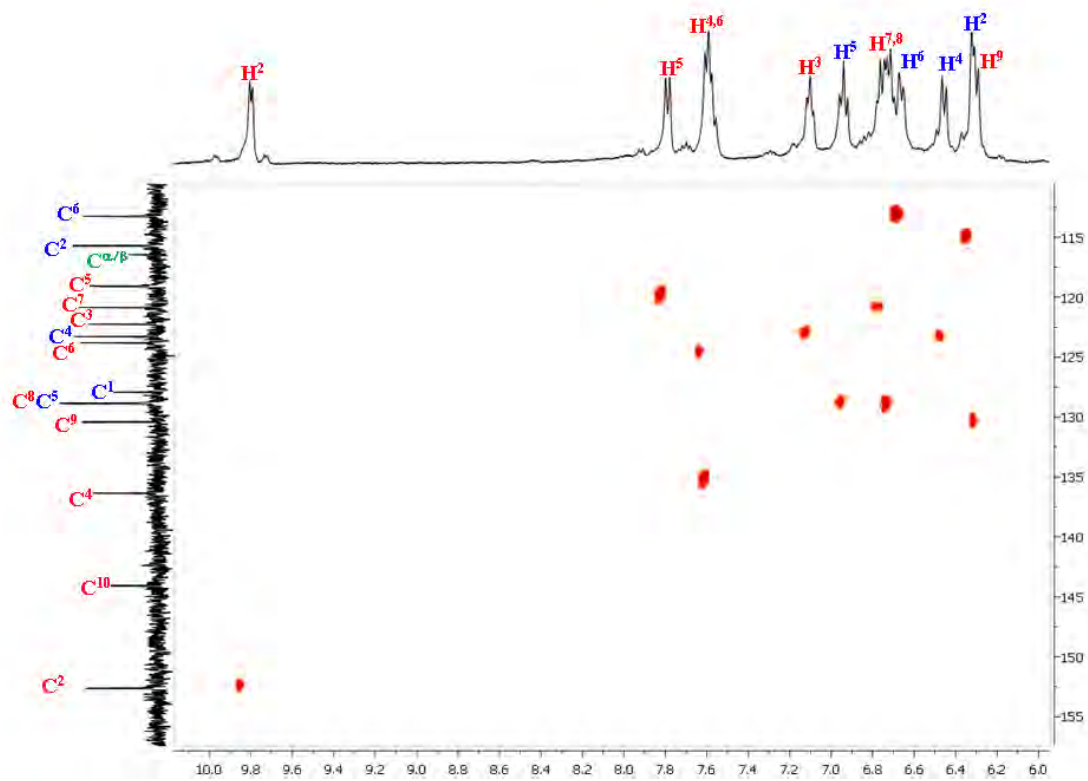


Figura B3.22: Región seleccionada del espectro de HSQC del derivado 36 en  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ .

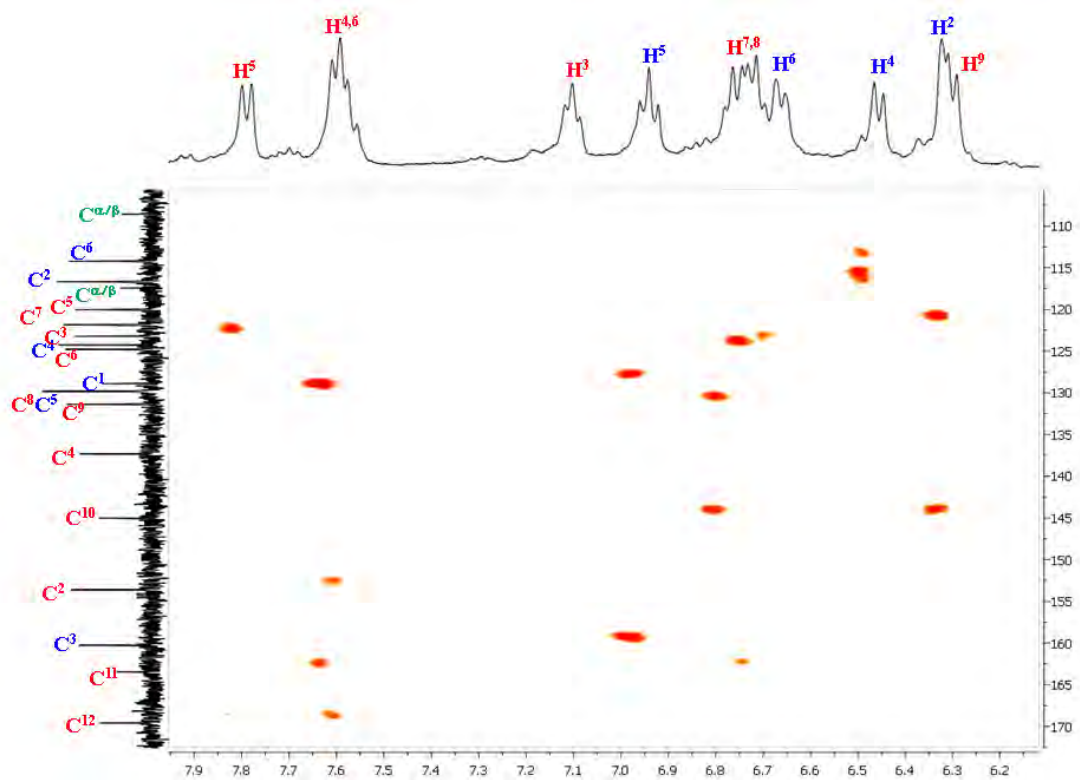


Figura B3.23: Región seleccionada del espectro de HMBC del derivado **36** en CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>.



*Resumen y  
conclusiones*





## ***Resumen y conclusiones***

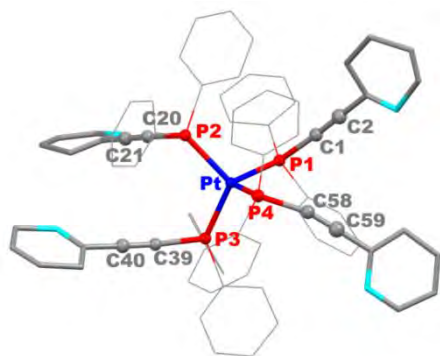
El interés en la química de los complejos organometálicos de metales de transición que contienen grupos hidrocarbonados insaturados, como ligandos alquínilo o alquínilfosfina entre otros, se debe a que estos ligandos favorecen la deslocalización electrónica, y los procesos de transferencia electrónica entre distintos grupos metálicos, así como la coordinación a otros centros metálicos una vez coordinados, lo que ha generado una extensa química polinuclear. No obstante, aunque la química de sistemas homo y heteropolinucleares con ligandos alquínilo puente ha sido estudiada de forma extensa, se ha dedicado menos esfuerzo al estudio de sus propiedades ópticas.

Dada la amplia experiencia del grupo de investigación “Materiales moleculares Organometálicos” en la química de derivados homo- y heteropolinucleares de platino con ligandos insaturados, se decidió abordar la síntesis y estudio de las propiedades de nuevos compuestos de Pt e Ir con este tipo de ligandos en su esfera de coordinación.

### ***Capítulo 1: Compuestos de Pt<sup>0</sup> con ligandos alquínilfosfina***

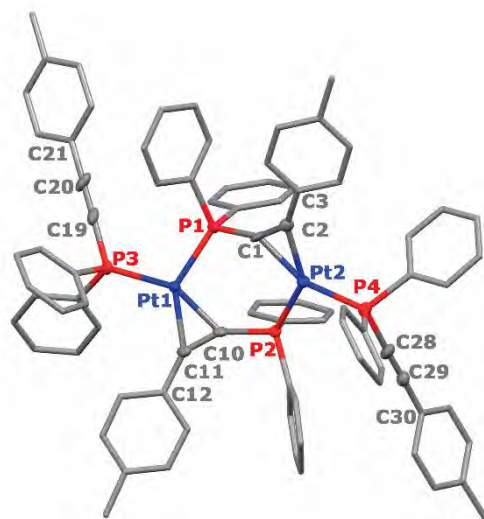
En este capítulo se recoge la síntesis y caracterización por resonancia magnética nuclear y difracción de Rayos X de nuevos derivados de Pt<sup>0</sup> con ligandos alquínilfosfina. En concreto se ha estudiado la reactividad de [Pt<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] frente a PPh<sub>2</sub>C≡CR (R = Ph, Tol, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N-2), cuyos resultados dependen de la estequiometría empleada. Usando una relación molar 1:8 se obtienen los sistemas tetraédricos mononucleares [Pt(PPh<sub>2</sub>C≡CR)<sub>4</sub>] (R = Ph **1**, Tol **3**, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N-2 **5**), mientras que en proporción 1:4 se forman los derivados bimetalicos neutros [Pt(PPh<sub>2</sub>C≡CR)(μ-κP:η<sup>2</sup>-PPh<sub>2</sub>C≡CR)<sub>2</sub>] (R = Ph **2**, Tol **4**, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N-2 **6**), obtenidos a través de los complejos mononucleares **1**, **3** y **5** como especies intermedias.

Los estudios de RMN (<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>195</sup>Pt{<sup>1</sup>H}) en los compuestos mononucleares confirman de manera inequívoca la coordinación de las cuatro alquínilfosfinas al átomo de Pt a través del fósforo. Se ha podido establecer también la conectividad de los átomos en el derivado [Pt(PPh<sub>2</sub>C≡CC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N-2)<sub>4</sub>] (**5**), aunque los cristales obtenidos para



llevar a cabo el estudio estructural por difracción de Rayos X no tenían calidad suficiente para completar el estudio.

La formulación de los compuestos **2**, **4** y **6** como derivados bimetalicos estabilizados con un sistema de doble puente alquilfosfina  $\mu\text{-}\kappa\text{P}:\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$  entre los centros de Pt se infiere del patrón AA'XX' obtenido en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y de los espectros de RMN de  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  en disolución, y se confirma con el estudio por difracción de Rayos X del derivado **4**.

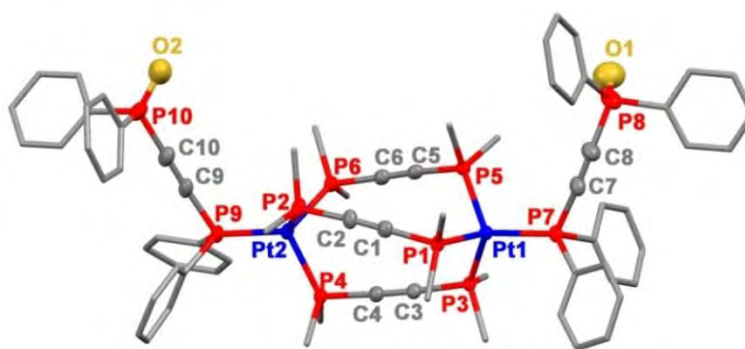


Se ha estudiado también la reactividad del sustrato  $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]$  frente al ligando  $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2$  (dppa), obteniéndose el complejo dinuclear  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{PP}':\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_3]$

(7), en el que dos fragmentos

“ $\text{Pt}\{\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2\}$ ” están unidos a través de tres ligandos puente ( $\mu\text{-}\kappa^2\text{PP}'\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2$ ), que adoptan una disposición helicoidal.

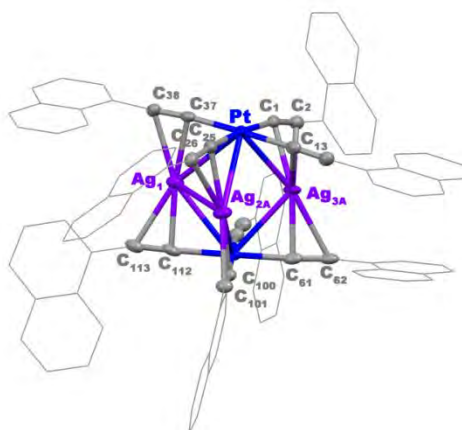
Esta formulación ha sido confirmada mediante difracción de Rayos X para el derivado oxidado  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{O})\text{Ph}_2)_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{PP}':\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_3]$  (8).



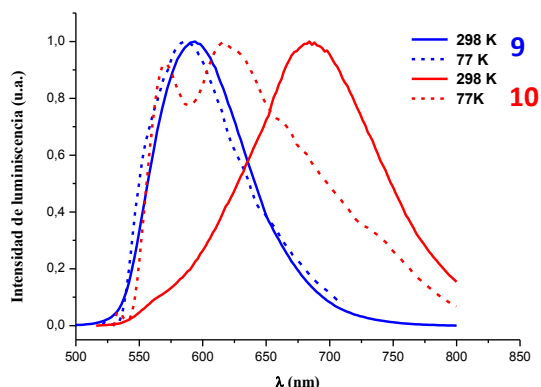
## Capítulo 2: Reactividad de clusters luminiscentes [Pt<sub>2</sub>M<sub>4</sub>(C≡CR)<sub>8</sub>]

En este capítulo nos planteamos la preparación de nuevos agregados heteropolinucleares Pt<sup>II</sup>(C≡CR)⋯M (M = Cu<sup>I</sup>, Ag<sup>I</sup>) a partir de clusters hexanucleares [Pt<sub>2</sub>M<sub>4</sub>(C≡CR)<sub>8</sub>].

En la **primera parte** del capítulo se recoge la síntesis y caracterización de nuevas especies pentanucleares Pt<sub>2</sub>M<sub>3</sub>(NBu<sub>4</sub>)[Pt<sub>2</sub>M<sub>3</sub>(C≡C-1-Np)<sub>8</sub>] (M = Ag **9**, Cu **10**), obtenidas por reacción de (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Pt(C≡C-1-Np)<sub>8</sub>] y los derivados hexanucleares [Pt<sub>2</sub>M<sub>4</sub>(C≡C-1-Np)<sub>8</sub>]. Se ha confirmado por difracción de Rayos X la estructura del derivado (NBu<sub>4</sub>)[Pt<sub>2</sub>Ag<sub>3</sub>(C≡C-1-Np)<sub>8</sub>] **9**.

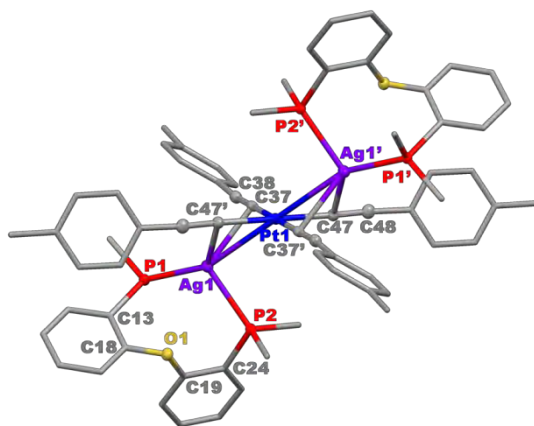


desplaza hacia mayores energías que el de  $\text{Pt}_2\text{Cu}_3$ , poniendo de manifiesto el notable papel que juegan los orbitales del heterometal en las propiedades emisivas. Al descender la temperatura, el derivado  $\text{Pt}_2\text{Cu}_3$  (**10**) exhibe un notable desplazamiento al azul y una clara estructuración, mientras que en el derivado de Ag (**9**) la emisión es similar. Este hecho sugiere una mayor contribución de los ligandos alquinilo en el estado excitado al bajar la temperatura en el derivado de Cu.



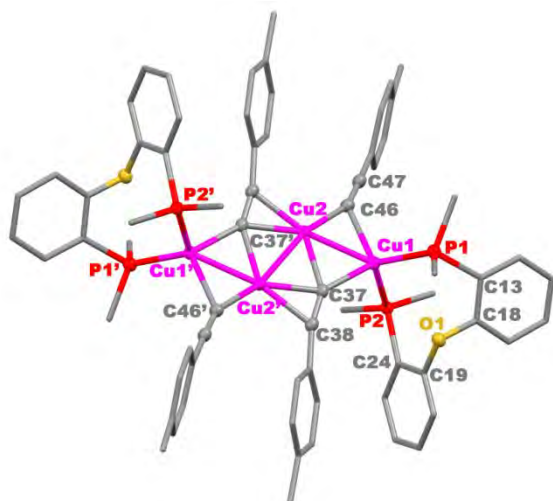
En estado sólido la emisión también depende del heterometal, pero en sentido contrario a lo que es de esperar, ya que el derivado de Ag emite a menores energías que el de Cu. Este hecho podría atribuirse a la presencia de interacciones  $\pi \cdots \pi$  desplazadas entre los anillos naftilo en el derivado de Ag.

En la **segunda parte** del Capítulo 2 se ha abordado el estudio de la reactividad de los clusters hexametálicos  $[\text{Pt}_2\text{M}_4(\text{C}\equiv\text{CR})_8]$  ( $\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$ ;  $\text{R} = \text{Tol}, 1\text{-Np}$ ) frente a los ligandos bidentados fosfina de tipo POP: bis[2-difenil(fosfina)fenil]éter (DPEphos) y 9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfina)xantano (Xantphos). Este estudio nos ha permitido aislar derivados trinucleares del tipo  $[\{\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_4\}\{\text{Ag}(\text{POP})\}_2]$  ( $\text{R} = \text{Tol}, 1\text{-Np}$ , POP = DPEphos **11**, **13**; Xantphos **12**, **14**) y  $[\{\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_4\}\{\text{Cu}(\text{POP})\}_2]$  ( $\text{R} = \text{Tol}, 1\text{-Np}$ , POP = DPEphos **17**; Xantphos **16**, **18**). La estructura molecular de estos derivados se ha podido confirmar mediante difracción de Rayos X para los derivados **11** y **12**, en los que dos fragmentos catiónicos “M(POP)” se estabilizan por interacción con los fragmentos alquínílicos y con el centro



de Pt de una unidad  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_4]^{2-}$ .

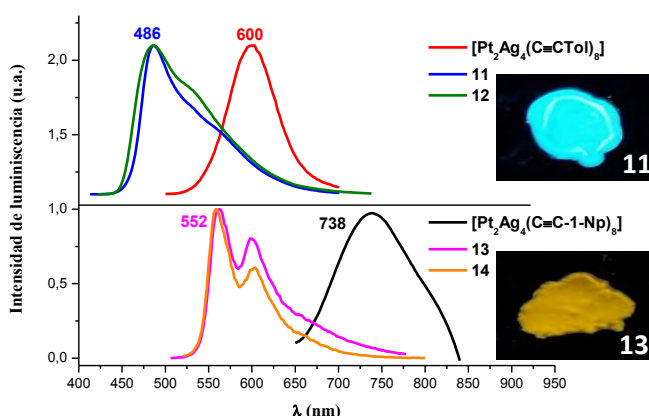
Sin embargo, en el caso de la reacción del derivado  $[\text{Pt}_2\text{Cu}_4(\text{C}\equiv\text{CTol})_8]$  con DPEphos el sistema evoluciona con formación de una mezcla de los productos  $[\text{Pt}(\text{DPEphos})(\text{C}\equiv\text{CTol})_2]$  (**15A**) y  $[\text{Cu}_4(\text{C}\equiv\text{CTol})_4(\text{DPEphos})_2]$  (**15B**). El estudio



estructural de **15B** revela que se trata de una especie tetranuclear de cobre formada por un núcleo central dianiónico dinuclear de átomos de cobre  $[\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CTol})_4]^{2-}$ , compuesto de dos unidades “ $\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{CTol})_2$ ” con dos tipos de ligandos alquinilo  $[(\mu-\kappa\text{C}^\alpha-\text{Cu},\text{Cu})$  y  $(\mu_3-1,2-\kappa\text{C}^\alpha-3\eta^2(\text{Cu},\text{Cu},\text{Cu}))$ , rodeado por dos fragmentos catiónicos “ $\text{Cu}(\text{DPEphos})^{2+}$ ”.

Se han estudiado con detalle las propiedades ópticas de los derivados trinucleares **11-14** y **16-18**. Los espectros de reflectancia difusa muestran absorciones en la región 200-450 nm, con la banda de baja energía desplazada a mayores energías que los precursores hexanucleares, de acuerdo con el color amarillo de los derivados. Los espectros de UV-vis de los derivados suficientemente solubles muestran bandas de alta energía de carácter  $^1\text{IL}(\text{C}\equiv\text{CR})$  junto con bandas de baja energía, que se atribuyen tentativamente a mezcla de transiciones de tipo  $^1\text{MLM}'\text{CT}$  ( $\text{MM}' = \text{Pt}, \text{Ag}$ ) con transiciones intraligando  $^1\text{IL}(\text{C}\equiv\text{CR})$ .

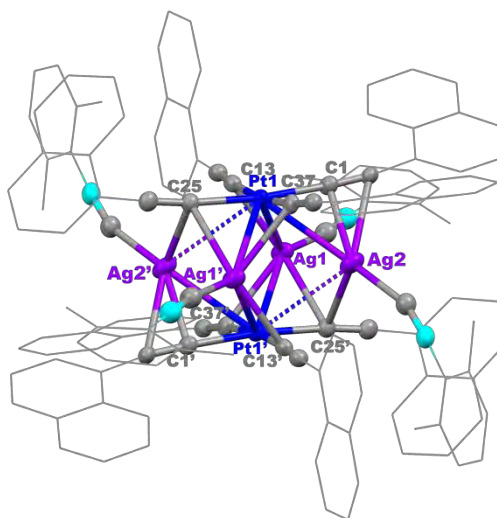
La emisión en estado sólido de estos derivados depende del heterometal y del ligando alquinilo. Los derivados trinucleares de Ag exhiben a 298 K una emisión estructurada desplazada notablemente a energías más altas en relación al correspondiente precursor  $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\text{C}\equiv\text{CR})_8]$  ( $\text{R} = \text{Tol}, 1-\text{Np}$ ), que apenas modifica su energía al bajar la temperatura a 77 K. La similitud de las



emisiones de los compuestos trinucleares en estado sólido, tanto en la forma como en energía, indica muy poca influencia del ligando difosfina, por lo que las emisiones se atribuyen fundamentalmente a una transición intraligando modificada por la interacción Pt-Ag y Ag-alquiniilo.

La emisión de los derivados de Cu (**16-18**) sigue un patrón muy parecido al de sus análogos de Ag (**11-14**), pero se desplazada hacia el rojo, poniendo de manifiesto el notable papel que juegan los orbitales del heterometal en las propiedades emisivas. Esta tendencia se puede atribuir a la mayor acidez del fragmento Cu-POP en relación a la unidad Ag-POP, que rebaja la energía del orbital de llegada y la de los orbitales  $\pi^*(C\equiv CR)$  [ $Cu/\pi^*(C\equiv CR)$ ].

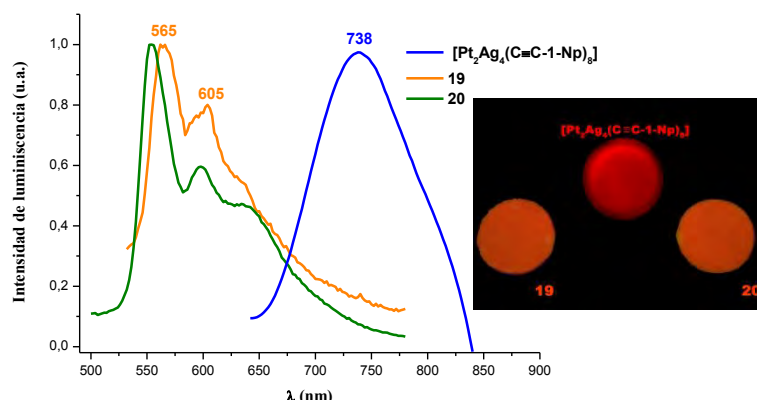
La reactividad de los clusters luminiscentes  $[Pt_2M_4(C\equiv C-1-Np)_8]$  ( $M = Ag, Cu$ ) frente a los ligandos isocianuro  $C\equiv NR$  ( $R = {}^tBu, Xyl$ ), que se estudia en la **tercera parte** del Capítulo, revela dos tipos de comportamiento diferentes. Mientras los ligandos  $C\equiv NR$  se coordinan de forma reversible a los centros de Ag de  $[Pt_2Ag_4(C\equiv C-1-Np)_8]$  generando los nuevos agregados hexanucleares  $[\{Pt(C\equiv C-1-Np)_4\}_2\{Ag(C\equiv NR)\}_4]$  ( $R = {}^tBu$  **19**,  $Xyl$  **20**), estos ligandos son capaces de romper el núcleo metálico del precursor  $[Pt_2Cu_4(C\equiv C-1-Np)_8]$  dando lugar a las especies de menor nuclearidad  $[Pt(C\equiv C-1-Np)_4\{Cu(C\equiv NR)\}_2]$  ( $R = {}^tBu$  **21**,  $Xyl$  **22**). La permanencia del núcleo hexanuclear  $Pt_2Ag_4$  con un ligando isocianuro enlazado a cada centro de plata se ha confirmado por difracción de Rayos X para el derivado de  $Xyl$  (**20**).



En estado sólido, los compuestos de plata **19** y **20** exhiben una intensa luminiscencia desplazada a menores longitudes de onda en relación a  $[Pt_2Ag_4(C\equiv C-1-Np)_8]$ , que ha sido asignada a una transición  ${}^3IL/{}^3MLCT$  ( $L = C\equiv C-1-Np$ ) perturbada por su coordinación al heterometal. El desplazamiento a mayores energías, que se observa también en los espectros de reflectancia difusa, está de acuerdo con la menor fortaleza de la interacción entre los centros de  $Ag^I$  y los fragmentos de platino, como

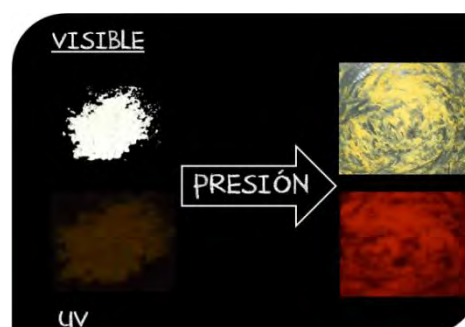


consecuencia de la coordinación de los ligandos isocianuro. La interacción Ag-CNR se rompe fácilmente en disolución, y ambos agregados hexanucleares **19** y **20** se encuentran en equilibrio con el cluster de partida  $[\text{Pt}_2\text{Ag}_4(\text{C}\equiv\text{C}-1\text{-Np})_8]$ .



En concordancia con la destrucción del cluster, las absorciones de más baja energía de los compuestos  $\text{PtCu}_2$  (**21** y **22**), que se asignan a una mezcla de transiciones  $^1\text{IL} [\pi \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{CR})]/^1\text{MLCT} [d\pi(\text{Pt}) \rightarrow \pi^*(\text{C}\equiv\text{CR})]$ , se encuentran desplazadas a mayores energías en relación al cluster  $[\text{Pt}_2\text{Cu}_4(\text{C}\equiv\text{C}-1\text{-Np})_8]$  y aparecen incluso a menores longitudes de onda que en  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}-1\text{-Np})_4]$ . Este hecho está de acuerdo con la estabilización del HOMO, centrado en los alquínulos, y el menor acoplamiento de los orbitales  $\pi^*(\text{C}\equiv\text{C})$  y  $\text{Pt}(d\pi)$ , causado por la coordinación “en el plano” del  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . En contraste con la luminiscencia roja asociada a  $[\text{Pt}_2\text{Cu}_4(\text{C}\equiv\text{C}-1\text{-Np})_8]$  y, de acuerdo con las notables diferencias estructurales, los compuestos **21** y **22** exhiben emisiones estructuradas a mayores energías que se asignan tentativamente a un estado excitado  $^3\pi\pi^*(\text{C}\equiv\text{CR})/^3\text{MLCT}$  centrado en los grupos alquínulo, perturbado por su coordinación al Cu.

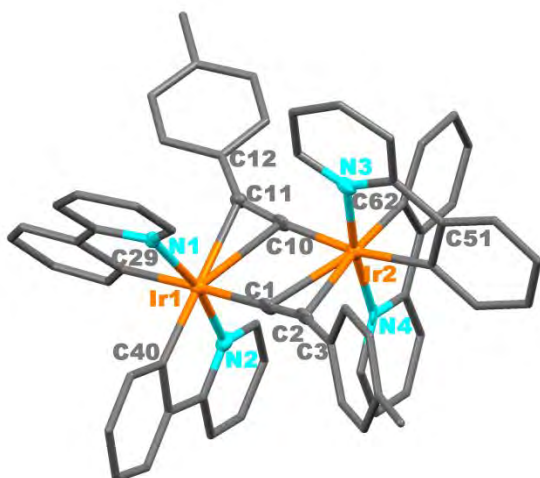
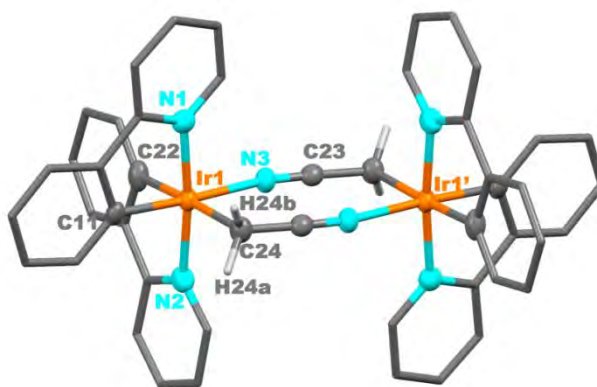
El derivado  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}-1\text{-Np})_4\{\text{Cu}(\text{C}\equiv\text{NXyl})\}_2]$  **22** presenta un interesante comportamiento mecanocrómico reversible, con cambios en el color y en las propiedades ópticas por efecto de la presión. Cuando se presiona el sólido blanco se obtiene un sólido amarillo (**22A**) que exhibe una emisión no estructurada centrada en el rojo. Por adición de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se revierte al color y a la luminiscencia de la forma **22** durante varios ciclos.



### Capítulo 3: Compuestos ciclometalados de Ir<sup>III</sup> con ligandos alquinilo puente

Debido a la escasa representación de derivados de iridio conteniendo simultáneamente ligandos ciclometalados C<sup>^</sup>N y alquinilos y la amplia experiencia de nuestro grupo en la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades ópticas de compuestos cicloplatinados con ligandos alquinilo, decidimos explorar la preparación de nuevos sistemas homo y heteropolinucleares ciclometalados de Ir<sup>III</sup> con distintos ligandos alquinilo puente, cuyos resultados se resumen en el Capítulo 3.

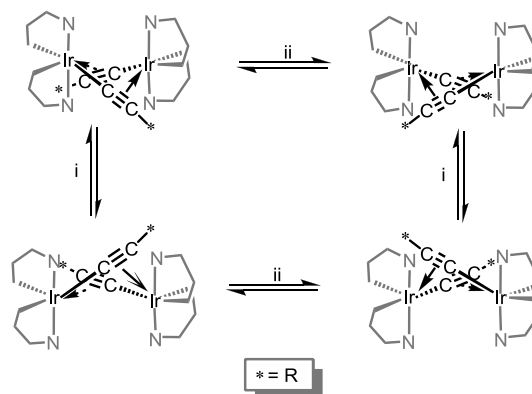
Así, en la **primera parte** de este Capítulo, se ha abordado la preparación de los primeros ejemplos de compuestos dinucleares de Ir<sup>III</sup> ciclometalados con ligandos alquinilo puente  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha:\eta^2\text{-C}\equiv\text{CR})_2]$  (R = Tol **23**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4 **24**, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-3 **25**, 1-Np **26**, SiMe<sub>3</sub> **27**, <sup>t</sup>Bu **28**), obtenidos por alquinilación del derivado precursor de puentes cloro  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$  o por tratamiento del solvato  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{MeCN})_2](\text{OTf})$  con exceso de LiC≡CR (**23**, **24** y **26**). Sin embargo, para el sistema de <sup>t</sup>Bu, esta última ruta genera el inesperado complejo dinuclear de Ir que contiene un doble puente cianometanuro,  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-CH}_2\text{CN})]_2$  **29**, con una configuración absoluta de forma *meso* ( $\Delta\Delta$ ), según se ha confirmado mediante Rayos X.



Las estructuras cristalinas de **23** y **25** confirman la presencia de los dos enantiómeros  $\Lambda\Lambda$  y  $\Delta\Delta$  en el mismo cristal del único diastereoisómero obtenido, mientras que cristales de **27**, elegidos de una mezcla de dos tipos distintos de cristales, resultaron ser el diastereoisómero *meso*  $\Lambda\Delta$ .

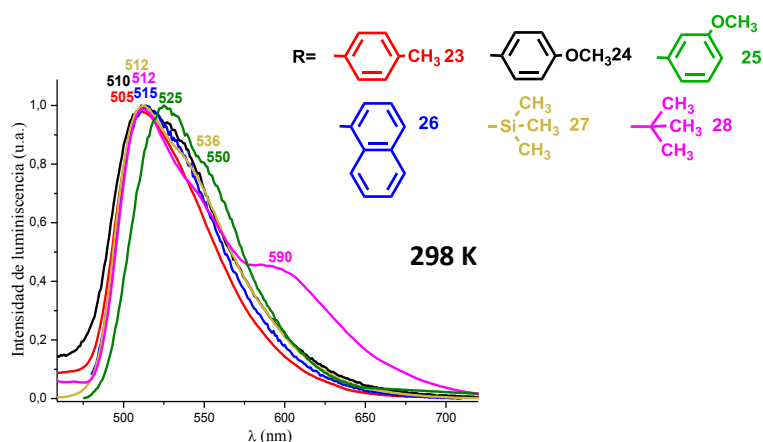


Los estudios de RMN a temperatura variable confirman la formación de un único diastereoisómero ( $\Lambda\Lambda/\Delta\Delta$ ) para **23-26** y **28**, mientras que **27** se obtiene como una mezcla de diastereoisómeros ( $\Lambda\Delta$  y  $\Lambda\Lambda/\Delta\Delta$ ). A temperatura ambiente, estos complejos muestran un comportamiento dinámico, con un intercambio intramolecular  $\sigma/\pi$  típico de los ligandos  $C\equiv CR$  entre los dos centros de iridio.



Se han estudiado las propiedades electroquímicas y ópticas de los derivados **23-28**. Los estudios electroquímicos y cálculos teóricos DFT indican que la comunicación electrónica a través de los ligandos alquinilo puente  $C\equiv CR$  juega un importante papel en la interacción electrónica entre los centros metálicos en estos complejos dinucleares. Estos derivados no muestran propiedades luminiscentes en estado sólido, debido probablemente a su empaquetamiento molecular, que podría desactivar la fotoluminiscencia

debido al conocido efecto *Aggregation Causing Quenching* (ACQ). Sin embargo, sí son luminiscentes en disolución tanto a 298 K como a 77 K mostrando emisiones en la región verde del

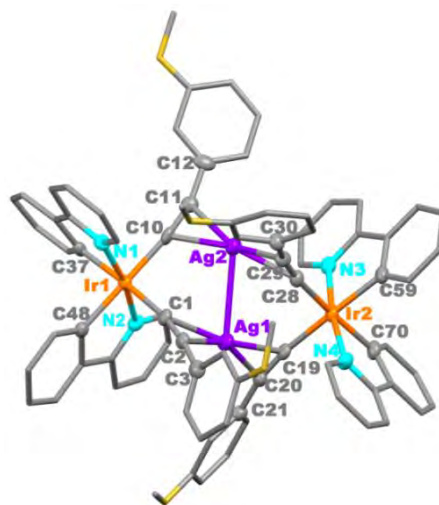


espectro electromagnético, con rendimientos cuánticos bajos, pero superiores al del precursor  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ .

Con el apoyo de cálculos teóricos la emisión se atribuye a una mezcla de estados excitados de transferencia de carga  ${}^3\text{MLCT}/{}^3\text{L}'\text{LCT}$  ( $L = \text{ppy}$ ;  $L' = C\equiv CR$ ). El perfil de la emisión del derivado de naftilo **26** a baja temperatura, su notable desplazamiento al rojo y su larga vida media, sugieren la participación del grupo naftilo en el estado

excitado, por lo que la emisión se asigna a un estado excitado  $^3\text{LC}$  localizado en el grupo naftilo, soportado también por cálculos teóricos.

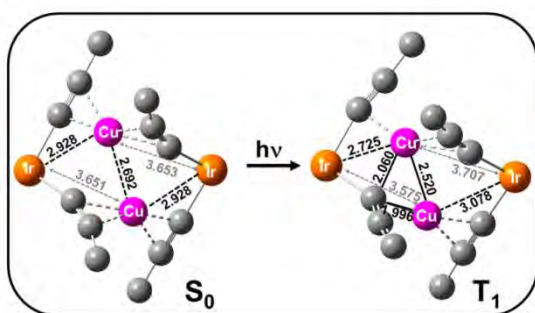
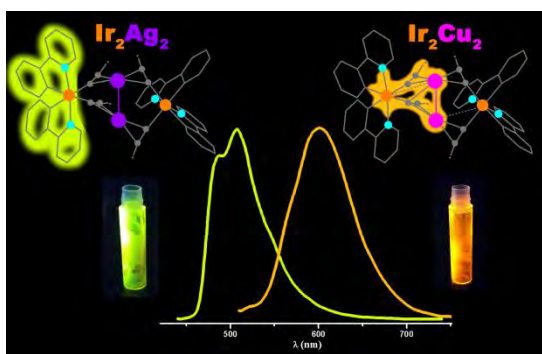
En la **segunda parte** de este Capítulo, se recoge la preparación de clusters luminiscentes tetranucleares  $\text{Ir}_2\text{M}_2$  con ligandos alquinilo puente  $[\text{Ir}_2\text{M}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})_4]$  ( $\text{M} = \text{Ag}$ ,  $\text{R} = \text{Tol}$  **30**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OMe-4}$  **31**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OMe-4}$  **32**,  $^t\text{Bu}$  **33**;  $\text{M} = \text{Cu}$ ,  $\text{R} = \text{Tol}$  **34**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OMe-4}$  **35**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OMe-4}$  **36**). Estos clusters representan los primeros ejemplos de sistemas formados por fragmentos Ir-bis(ciclometalado) y ligandos alquinilo conectando centros metálicos  $d^{10}$ . Los derivados de Ag se pueden obtener mediante dos rutas sintéticas, por reacción entre el precursor dinuclear  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$  y el correspondiente acetiluro de Ag,  $[\text{Ag}(\text{C}\equiv\text{CR})_n]$ , o bien mediante la reacción del derivado dinuclear de puentes alquinilo  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-C}\equiv\text{CR})]_2$  y el acetiluro metálico correspondiente. Los clusters de Cu se han sintetizado a través de esta última ruta. Con los datos espectroscópicos de RMN se puede afirmar que para cada uno de los compuestos se obtiene un único diastereoisómero ( $\Lambda\Lambda/\Delta\Delta$ ). Además, se han podido determinar las estructuras cristalinas de los compuestos  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**32**· $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4] \cdot 2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$  (**33**· $2(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ ) y  $[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$  (**36**), confirmando así la presencia de los dos enantiómeros  $\Lambda\Lambda$  y  $\Delta\Delta$  en el mismo cristal. En todos los casos, la estructura de las unidades tetranucleares está formada por dos fragmentos aniónicos “[ $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ ]” unidos entre sí a través de dos centros de  $\text{Ag}^{\text{I}}$  o  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , mediante enlaces  $\pi \cdots \text{C}\equiv\text{C}-\text{M}^{\text{I}}$  e interacciones  $\text{M} \cdots \text{M}$ .



Se han estudiado las propiedades electroquímicas de todos los derivados e indican que los clusters de Cu se oxidan con mayor facilidad que los de Ag, lo que es coherente con los resultados de cálculos teóricos DFT. Teniendo en cuenta la mayor contribución de los grupos dadores  $\text{C}\equiv\text{CR}$  en el orbital HOMO en los derivados de Cu y la energía de éste, se puede entender que los derivados de cobre muestren un potencial de oxidación menor que los de plata, debido a que aumenta la densidad electrónica de

los grupos alquínilo, lo que hace que el HOMO se desestabilice y aumente su energía haciendo más fácil la oxidación.

Con el fin de examinar la influencia del heterometal y los sustituyentes R de los ligandos alquínilo en los derivados heteropolimetálicos de iridio(III) ciclometalados con ligandos alquínilo puente, se han estudiado sus propiedades fotofísicas. Las bandas de absorción de más baja energía en disolución en los derivados de Ag se asignan, con apoyo de cálculos teóricos para **32** y **36**, a una mezcla  ${}^1\text{ILCT}/{}^1\text{MLCT}$  ( $M = \text{Ir}$ ) con cierto carácter  ${}^1\text{L}'\text{LCT}$  ( $L = \text{ppy}$ ,  $L' = \text{C}\equiv\text{CR}$ ), mientras que en los clusters de Cu se atribuyen a transiciones  $\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Cu}^{\text{I}}/\text{C}\equiv\text{CR}/\text{ppy} \rightarrow \text{ppy}$ . Estos derivados muestran propiedades luminiscentes en estado sólido, en disolución y en PMMA, a 298 K y a 77 K. Los derivados de Ag muestran emisiones verdosas con bandas más o menos estructuradas, mientras que los de Cu exhiben perfiles de emisión más simétricas a menores energías (naranjas). Todas ellas sufren un desplazamiento hipsocrómico al bajar la temperatura a 77 K. La influencia del sustituyente del alquínilo es pequeña, observándose un ligero desplazamiento al rojo en el orden  $t\text{Bu} > \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4} > \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-3} \sim \text{Tol}$  lo que es coherente con cierta participación de los alquínilos en los orbitales de salida (HOMOs).



Los cálculos teóricos realizados para los compuestos **32** y **36** indican que la emisión de los derivados  $\text{Ir}_2\text{Ag}_2$  está localizada en los cromóforos de iridio, por lo que se atribuye a una mezcla  ${}^3\text{LC}/{}^3\text{MLCT}$  ( $L = \text{ppy}$ ,  $M = \text{Ir}$ ). Sin embargo, la emisión en los compuestos  $\text{Ir}_2\text{Cu}_2$  se localiza en el ligando alquínilo ( ${}^3\text{L}'\text{C}$ ) con contribución alquínilo-metal y de los centros metálicos. La diferente naturaleza de la emisión para los derivados de Ag y Cu se origina de la notable distorsión estructural en el estado excitado en los derivados de Cu, que modifica la coordinación de uno de los ligandos alquínilo, incrementando las interacciones metalofílicas ( $\text{IrCu}_2$ ) en el estado excitado  $T_1$ .

Como ejemplos representativos de todos los derivados se han estudiado las propiedades electroluminiscentes de los derivados **32** y **36**. Los resultados obtenidos auguran un futuro prometedor para estos clusters en el diseño de dispositivos optoelectrónicos.

### ***Conclusiones***

El trabajo realizado en esta Memoria nos permite establecer las siguientes conclusiones:

- Se han sintetizado y caracterizado nuevos derivados de Pt<sup>0</sup> con ligandos alquiniolfosfina: mononucleares y binucleares con dos ligandos alquiniolfosfina actuando de puente entre los centros metálicos. Y derivados binucleares con tres ligandos puente bisdifenilfosfinoacetileno (dppa), adoptando una disposición helicoidal.
- Se ha estudiado la reactividad de los clusters [Pt<sub>2</sub>M<sub>4</sub>(C≡CR)<sub>8</sub>] frente al derivado mononuclear (NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Pt(C≡C-1-Np)<sub>4</sub>], frente a difosfinas tipo POP y frente a ligandos isocianuro con el fin de comprobar la influencia en las propiedades emisivas de la nuclearidad, los coligandos y el heterometal.
- El análisis de las propiedades ópticas de los nuevos derivados pentanucleares (NBu<sub>4</sub>)[Pt<sub>2</sub>M<sub>4</sub>(C≡C-1-Np)<sub>8</sub>] en comparación con sus análogos hexanucleares pone de manifiesto el notable papel que juegan los orbitales del heterometal en las propiedades emisivas en estos sistemas.
- Los compuestos trinucleares [Pt(C≡CR)<sub>4</sub>]{M(POP)}<sub>2</sub>] sintetizados a partir de los clusters hexanucleares y los ligandos difosfina tipo POP son notablemente emisivos y sus propiedades ópticas no dependen de la naturaleza del ligando difosfina, pero sí del heterometal y del ligando alquiniolo.
- Se ha demostrado el diferente comportamiento de los clusters [Pt<sub>2</sub>M<sub>4</sub>(C≡C-1-Np)<sub>8</sub>] (M = Ag, Cu) frente a ligandos isocianuro, lo que permite la formación de los nuevos clusters hexanucleares [Pt(C≡C-1-Np)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>{Ag(C≡NR)}<sub>4</sub>] y trinucleares [Pt(C≡C-1-Np)<sub>4</sub>]{Cu(C≡NR)}<sub>2</sub>].

- Se han sintetizado los primeros derivados ciclometalados de Ir<sup>III</sup> bimetalicos, estabilizados mediante un sistema de puentes alquinilo. Estos derivados muestran propiedades ópticas que dependen del sustituyente del alquinilo
- Por último, se han preparado clusters tetranucleares [Ir<sub>2</sub>M<sub>2</sub>(ppy)<sub>4</sub>(μ-C≡CR)<sub>4</sub>] (M = Ag, Cu) estabilizados por ligandos alquinilo puente, que muestran propiedades ópticas que dependen del heterometal.



*Experimental*





## *A. Técnicas instrumentales y espectroscópicas utilizadas en la caracterización de los compuestos*

### **Análisis elemental**

Los análisis elementales de C, H, N de todos los compuestos descritos en esta Memoria han sido llevados a cabo en un microanalizador Carlo Erba EA11100 CHNS/O.

### **Espectros de Masas**

Los espectros de masas se han llevado a cabo en un espectrómetro V.G. Autoespec, mediante las técnicas FAB (utilizando alcohol 3-nitrobencílico (nba) como matriz), y electrospray en un HP5989B con interfase API-SE HP 59987A (en el modo ion negativo utilizando metanol como fase móvil). Los espectros de MALDI-TOF fueron realizados en un espectro Bruker Microflex MALDI-TOF, operando en modo lineal y reflector, empleando ditranol como matriz.

### **Espectros de Absorción de Infrarrojo**

Los espectros IR de los sólidos se registraron sobre emulsiones de las muestras en Nujol, entre dos láminas de polietileno como soporte o en KBr, utilizando un espectrofotómetro Nicolet Nexus FT-IR, que cubre la región comprendida entre 4000 y 200  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Espectros de Resonancia Magnética Nuclear**

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  y bidimensionales (COSY, TOCSY, HSQC y HMBC) se han realizado en espectrofotómetros Bruker ARX 300 y/o Bruker AVANCE 400, utilizando como referencias externas  $\text{SiMe}_4$  para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $\text{CFCl}_3$  para  $^{19}\text{F}$ , 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  para  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $\text{Na}[\text{PtCl}_6]$  para  $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ . Los desplazamientos químicos se expresan en ppm y las constantes de acoplamiento en Hz.

### Medidas de conductividad en disolución

Las medidas de conductividad se han realizado sobre disoluciones de concentración aproximada  $5 \times 10^{-4}$  M, empleando para ello conductímetros Crison GLP31 o JENWAY 4510.

En función de los valores obtenidos (ver Tabla) se determina qué tipo de electrolito está presente en disolución.

	Electrolito 1:1	Electrolito 2:1	Electrolito 3:1	Electrolito 4:1
Acetona	100-140	160-200	440	
Acetonitrilo	120-160	220-300	340-420	>500
DCM	~33*			

\*Conductividades molares de  $(\text{NBu}_4)(\text{ClO}_4)$  ( $33.3 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ) y  $(\text{NBu}_4)(\text{PF}_6)$  ( $33.8 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ).

### Determinación estructural por difracción de Rayos X

La toma de datos se realizó con un difractómetro de detección de área NONIUS  $\kappa$ -CCD (con un controlador de temperatura Oxford Instruments), utilizando una radiación monocromática de molibdeno ( $\text{MoK}_\alpha$ ). Las imágenes se procesaron empleando los programas DENZO y SCALEPACK,<sup>1</sup> y las correcciones de absorción se realizaron mediante SORTAV,<sup>2</sup> MULTI-SCAN,<sup>2</sup> Scalepack<sup>1</sup> o XABS2.<sup>3</sup>

Las estructuras se resolvieron por Métodos Directos, Patterson o Fourier usando los programas DIRDIF2008,<sup>4</sup> SHELXL<sup>5</sup> o SHELXS-97<sup>6</sup> (integrado en el paquete WingX<sup>7</sup>), y se refinaron por mínimos cuadrados de la matriz total de  $F^2$  (utilizándose el programa SHELXL-97<sup>6</sup>).

Las estructuras fueron resueltas por los doctores Jesús Rubén Berenguer, Julio Fernández y Santiago Ruiz y por la doctoranda Nora Giménez. En el Apartado D se recogen los datos más relevantes de los cristales presentados y los métodos de resolución y corrección de absorción.

## **Espectroscopía de Absorción UV-Visible**

Los espectros se han registrado en un espectrofotómetro Hewlet Packard 8453, en disoluciones en el rango de concentración  $10^{-2}$ - $10^{-5}$  M, en cubetas de cuarzo de camino óptico 1 mm o 1 cm. Los espectros de DRUV (reflectancia difusa, en estado sólido) se recogieron en un espectrofotómetro Shimadzu UV-3600, con un accesorio Harrick Praying Mantis. Las muestras se diluyeron de forma homogénea con SiO<sub>2</sub>. Los espectros de absorción se obtuvieron por aplicación de la transformación de Kubelka-Munk sobre los espectros de reflectancia.

## **Espectroscopía de Emisión, Rendimientos Cuánticos y Tiempos de vida**

Los espectros de excitación y emisión, los tiempos de vida y los rendimientos cuánticos se han obtenido con un espectrofluorímetro Jobin-Yvon Horiba Fluorolog FL3-11 Tau3. Los tiempos de vida se han registrado en el modo fosforímetro, con un accesorio PMT (F1-1029), usando una lámpara pulsada de xenón de 450W o usando la técnica Single Photon Counting, empleando como instrumentación adicional un Datastation HUB-B, con controladores nanoLEDs de distintas longitudes de onda y software DAS6. Los rendimientos cuánticos de emisión se midieron con una Esfera Integradora F-3018 montada sobre el FL3-11 Tau3.

El ajuste de los datos se realizó empleando el correspondiente software de Jobin-Yvon y el programa Origin 8.

## **Voltametría cíclica**

Los experimentos de voltametría cíclica se han llevado a cabo en una disolución de concentración  $5 \times 10^{-4}$  M en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> o THF, utilizando como electrolito soporte NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>. Se ha empleado un potencióstato Voltalab PST050 con una configuración de tres electrodos (hilo de Pt como electrodo auxiliar, disco de Pt como electrodo de trabajo y un electrodo Ag/AgCl como referencia), en el que la pareja Fc/Fc<sup>+</sup> posee un E<sub>1/2</sub> 0.46 V (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) y 0.58 V (THF).

## **Cálculos Teóricos**

Todos los cálculos teóricos incluidos en esta Memoria han sido llevado a cabo por Sergio Sánchez usando el programa Gaussian 09,<sup>8</sup> a un nivel B3LYP o wB97XD. El set base para los átomos metálicos fue LanL2DZ, y 6-31G(d,p) para los átomos de los

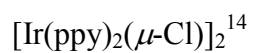
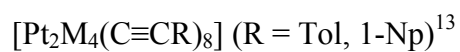
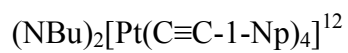
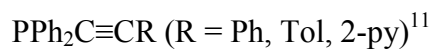
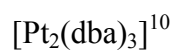
ligandos. Las energías de las excitación, tanto singlete como tripletes, se obtuvieron usando *Time Dependent Theory* (TD-DFT). La energía de emisión se calculó como la diferencia de energías de la geometría optimizada T<sub>1</sub>-DFT para ambos estados (transición electrónica adiabático).

### Electroluminiscencia

Se han fabricado un LECs de doble capa siguiendo el procedimiento encontrado en la bibliografía y que se comenta a continuación.<sup>9</sup> Se recubrieron placas de ITO mediante fotolitografía convencional (“Naranja Substrates”). Previamente, los sustratos se limpiaron mediante baños de ultrasonidos en agua-jabón, agua, etanol e isopropanol. Una vez secos, los sustratos se colocaron en un limpiador UV-ozono (Jetlight 42-220) durante 8 min. Para aumentar el rendimiento de la preparación del dispositivo se depositó sobre el sustrato de ITO una capa de 100 nm del polímero conductor PEDOT:PSS. La capa luminiscente se preparó mediante el depósito de una mezcla de la matriz de referencia CBP (4, 4'-bis(9-carbazolil)bifenilo) y el emisor en una relación de masas de 80:20 en THF (20 mg / ml). La capa activa se deposita mediante *spin-coating* hasta alcanzar un espesor de 90-100 nm. La luminiscencia, el voltaje y la corriente se midieron mediante la aplicación de tensión constante monitorizando los parámetros mediante *Avantes spectrophotometer* (Avaspec-ULS2048L-USB2) con una esfera integrada calibrada Avasphere 30-Irrad y el sistema de test de vida media Botest OLT OLED. Los espectros de electroluminiscencia se registraron utilizando el espectrofotómetro mencionado.

### *B. Preparación de productos de partida*

La preparación de los productos de partida se ha realizado mediante los métodos expuestos en las referencias bibliográficas que se indican a continuación:

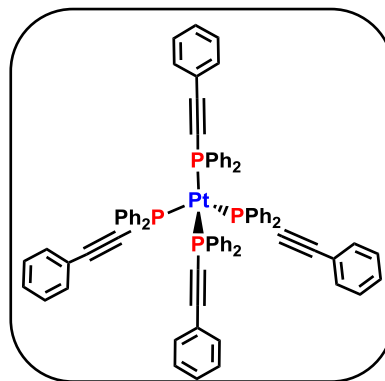


### C. Síntesis de nuevos compuestos

Todas las reacciones se llevan a cabo bajo atmósfera de Ar utilizando disolventes secos obtenidos de un sistema de purificación de disolventes M-BRAUN MB SPS-800.

#### Síntesis de $[\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4]$ (**1**)

Sobre una disolución morada de  $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]$  (0.200 g, 0.183 mmol) en THF (30 ml) se añaden 0.420 g (1.467 mmol) de  $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$  (relación 1:8) y a los 30 minutos de reacción la disolución se vuelve amarilla. Tras 1.5 horas agitando a temperatura ambiente, se evapora a pequeño volumen (~ 5 ml) y se adiciona MeOH frío (~ 10 ml), precipitando un sólido amarillo (0.213 g, Rto:



43%), que se recoge por filtración y se lava con MeOH frío (2 ml). El espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  indica la presencia de **1**, pequeñas trazas de  $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$  y derivado dinuclear **2**. Por recristalización en THF/n-hexano se obtiene  $[\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_4]$  **1** como un sólido puro.

**Análisis elemental:** calculados (%) para  $[\text{C}_{80}\text{H}_{60}\text{P}_4\text{Pt}]$  (1340.34): C, 71.69; H, 4.51. Encontrados C, 72.06; H, 4.31.

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2160 (m).

**MALDI-TOF (+):**  $m/z$  (%) 1054  $[\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_3]^+$  (100).

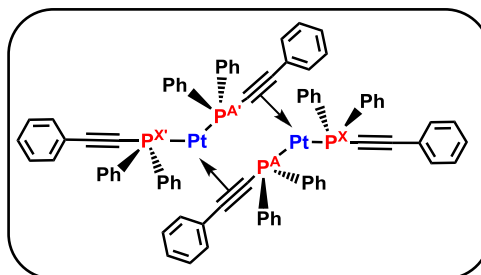
**$^1\text{H}$  RMN (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 7.42 (m, 18H, Ph), 7.35 (m, 6H, Ph), 7.18 [d,  $J(\text{H,H}) = 4$ , 14H, Ph], 7.06 [t,  $J(\text{H,H}) = 8$ , 8H, Ph], 6.92 [t,  $J(\text{H,H}) = 8$ , 14H, Ph].

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** -18.5 [s,  $^1J(\text{Pt,P}) = 3954$ ].

**$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  RMN (85.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** -4606 [quintet,  $^1J(\text{Pt,P}) = 3954$ ].

Síntesis de  $[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-}\kappa\text{P}:\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})\}_2]$  (**2**)

Se añade  $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$  (0.100g, 0.366 mmol) (relación 1:4) a una disolución de  $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]$  (0.100 g, 0.092 mmol) en 30 ml de THF. La disolución morada inicial cambia lentamente a naranja (2 h) y después de 8 h



agitando a amarillo. Por evaporación a pequeño volumen ( $\sim 5$  ml) y adición de MeOH frío ( $\sim 10$  ml) precipita  $[\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})(\mu\text{-}\kappa\text{P}:\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})]_2$  (**2**) como un sólido amarillo (0.120 g, Rto: 85%).

**Análisis elemental:** calculados (%) para  $[\text{C}_{80}\text{H}_{60}\text{P}_4\text{Pt}_2]$  (1535.43): C, 62.58; H, 3.94. Encontrados: C, 62.94; H, 4.09.

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{terminal}}$  2167(m);  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{puente}}$  1741 (m), 1722 (h).

**MALDI-TOF (+):**  $m/z$  (%) 1534  $[\text{M}-\text{H}]^+$  (38), 1248  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh})_3]^+$  (100).

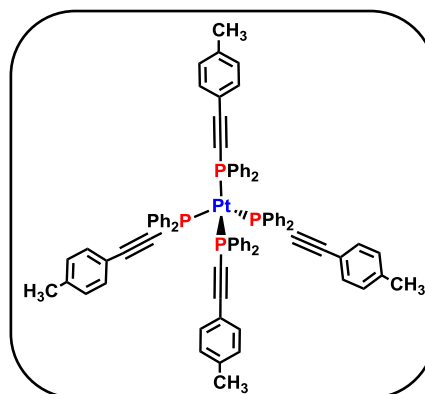
**$^1\text{H}$  RMN (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 7.67 (m, 10H, Ph), 7.42 (m, 6H, Ph), 7.35 (m, 2H, Ph), 7.19 (m, 20H, Ph), 7.03 (m, 6H, Ph), 6.85 (m, 8H, Ph), 6.71 (t,  $J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 4H, Ph), 6.56 (d,  $J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 4H, Ph).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):**  $\delta_{\text{AA}'} = 4.11$ ,  $\delta_{\text{XX}'} = -6.25$ ,  $N = J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}$  = 79.3,  $^1J(\text{Pt},\text{P}^{\text{A}}) = 3814$ ,  $^1J(\text{Pt},\text{P}^{\text{X}}) = 3523$ .

**$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  RMN (85.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** -4609 [dddd,  $^1J(\text{Pt},\text{P}^{\text{A}}) = 3814$ ,  $^1J(\text{Pt},\text{P}^{\text{X}}) = 3523$ ,  $^2J(\text{Pt},\text{P}^{\text{A}'}) = 71$ ,  $^1J(\text{Pt},\text{P}^{\text{X}'}) = 24$ ].

Síntesis de  $[\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CTol})_4]$  (**3**)

Una disolución morada de  $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]$  (0.200 g, 0.183 mmol) en THF (30 ml) se trata con  $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CTol}$  (0.440 g, 1.467 mmol) (relación molar 1:8). La mezcla se agita durante 2 horas, obteniéndose una disolución amarilla que se evapora a pequeño volumen (~ 5 ml). La adición de MeOH frío (~ 10 ml) provoca la precipitación de un sólido amarillo (0.238 g, Rto: 47%), que se identifica como producto **3** impurificado con trazas de  $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CTol}$  y derivado dinuclear **4**. Por recristalización en THF/n-hexano se obtiene  $[\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CTol})_4]$  (**3**) como producto puro.



**Análisis elemental:** calculados (%) para  $[\text{C}_{84}\text{H}_{68}\text{P}_4\text{Pt}]$  (1396.45): C, 72.25; H, 4.91. Encontrados C, 71.65; H, 4.74

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2164 (m).

**MALDI-TOF (+):**  $m/z$  (%) 1096  $[\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CTol})_3]^+$  (100).

**$^1\text{H}$  RMN (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 7.40 (m, 18H, *o*-Ph), 7.05 [sistema AB:  $\delta_A = 7.09$ ,  $\delta_B = 6.99$ ,  $J(\text{A,B}) = 8$ , 16H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ], 7.04 [t,  $J(\text{H,H}) = 7$ , 8H, *p*-Ph], 6.91 [t,  $J(\text{H,H}) = 8$ , 14H, *m*-Ph], 2.34 (s, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ).

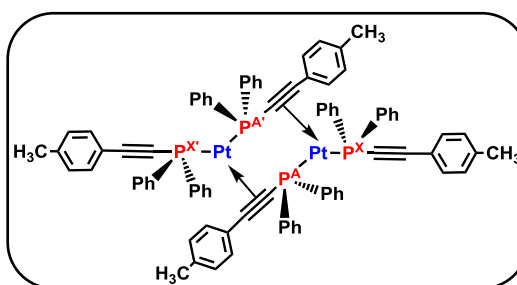
**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** -18.6 [s,  $^1J(\text{Pt,P}) = 3957$ ].

**$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  RMN (85.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** -4604 [quintet,  $^1J(\text{Pt,P}) = 3956$ ].



Síntesis de  $[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CTol})(\mu\text{-}\kappa\text{P}:\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CTol})\}_2]$  (**4**)

El compuesto **4** se prepara como un sólido amarillo (0.123 g, Rto: 84%) de forma análoga al derivado **2**, empleando  $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]$  (0.100 g, 0.092 mmol) y  $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CTol}$  (0.109 g, 0.366 mmol) como precursores (relación molar 1:4).



**Análisis elemental:** calculados (%) para  $[\text{C}_{84}\text{H}_{68}\text{P}_4\text{Pt}_2]$  (1591.54): C, 63.39; H, 4.31. Encontrados: C, 63.56; H, 4.51.

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{terminal}}$  2168 (m);  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{puente}}$  1743 (h), 1717 (m).

**MALDI-TOF (+):**  $m/z$  (%) 1590  $[\text{M}-\text{H}]^+$  (29), 1290  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CTol})_3]^+$  (100).

**$^1\text{H}$  RMN (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 7.69 (m, 14H, Ph), 7.42 (m, 6H, Ph), 7.20 (m, 18H, Ph), 7.03-6.85 (14H, Ph), 6.46 (sistema AB,  $\delta_A = 6.50$ ,  $\delta_B = 6.41$ ,  $J(\text{A,B}) = 6$ , 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 2.31 (s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ), 2.09 (s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ ).

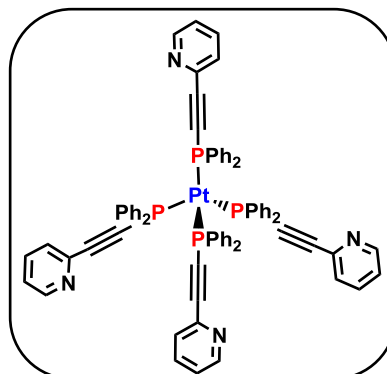
**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):**  $\delta_{\text{PAA}'} = 4.06$ ,  $\delta_{\text{PXX}'} = -5.78$ ,  $N = J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'} = 79.4$ ,  $^1J(\text{Pt},\text{P}^{\text{A}}) = 3834$ ,  $^1J(\text{Pt},\text{P}^{\text{X}}) = 3536$ .

**$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  RMN (85.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** -4614 [dddd,  $^1J(\text{Pt},\text{P}^{\text{A}})=3834$ ,  $^1J(\text{Pt},\text{P}^{\text{X}}) = 3536$ ,  $^2J(\text{Pt},\text{P}^{\text{A}'}) = 75$ ,  $^4J(\text{Pt},\text{P}^{\text{X}'}) = 26$ ].

**Preparación de monocristales:** Por lenta difusión de *n*-hexano sobre una disolución de (**4**) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a  $-30^\circ\text{C}$  se obtienen cristales amarillos de tamaño adecuado para su estudio por difracción de Rayos X.

Síntesis de  $[\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}-2\text{-py})_4]$  (**5**)

Una disolución morada de  $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]$  (0.200 g, 0.183 mmol) en THF (30 ml) se trata con  $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}-2\text{-py}$  (0.421 g, 1.467 mmol) (relación 1:8). Después de 2 h de agitación, la disolución amarilla obtenida se evapora a pequeño volumen ( $\sim 5$  ml) y se adiciona MeOH frío ( $\sim 10$  ml) precipitando **5** como un sólido naranja (0.245 g, Rto: 50%).



**Análisis elemental:** calculados (%) para  $[\text{C}_{76}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{P}_4\text{Pt}]$  (1344.29): C, 67.90; H, 4.20; N, 4.17. Encontrados C, 67.57; H, 4.34; N, 3.82.

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2163 (m).

**MALDI-TOF (+):**  $m/z(\%)$  1057  $[\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}-2\text{-py})_3]^+$  (100).

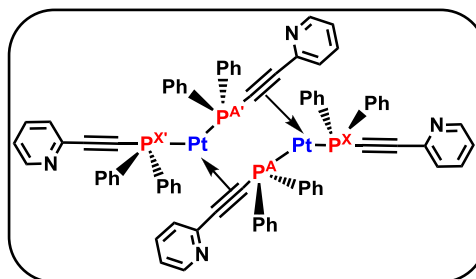
**$^1\text{H}$  RMN (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 8.52 (m, 4H,  $\text{H}^6$ ), 7.46 (m, 18H), 7.35 (m, 4H), 7.12 (m, 8H), 7.02 (m, 8H), 6.94 [t,  $J(\text{H},\text{H}) = 7.2$  Hz, 14H] (aromáticos).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (162.0 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** -17.7 [s,  $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 3942$ ].

**$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  RMN (85.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** -4601 [q,  $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 3942$ ].

Síntesis de  $[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}-2\text{-py})(\mu\text{-}\kappa\text{P}:\eta^2\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}-2\text{-py})\}_2]$  (**6**)

Método A: El compuesto **6** se prepara como un sólido amarillo (0.070 g, Rto: 50%) de forma análoga al derivado **2** empleando  $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]$  (0.100 g, 0.092 mmol) y  $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}-2\text{-py}$  (0.105 g, 0.366 mmol) como precursores (relación 1:4).



Metodo B: Una disolución amarilla de **5** (0.100 g, 0.074 mmol) en 30 ml de tolueno se mantiene agitando a temperatura ambiente durante 4 días y se va generando un precipitado amarillo. El sólido amarillo final (**6**) se filtra y se lava con tolueno (2 ml) y *n*-hexano (2 ml) (0.030 g, Rto: 41%).

**Análisis elemental:** calculados (%) para  $[\text{C}_{76}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{P}_4\text{Pt}_2]$  (1539.38): C, 59.30; H, 3.67; N, 3.64. Encontrados: C, 58.81; H, 3.67, N, 3.62.

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{terminal}}$  2178 (m);  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})_{\text{puente}}$  1756 (h), 1717 (m).

**MALDI-TOF (+):**  $m/z$  (%) 1538  $[\text{M}-\text{H}]^+$  (100), 1290  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{C}-2\text{-py})_3]^+$  (71).

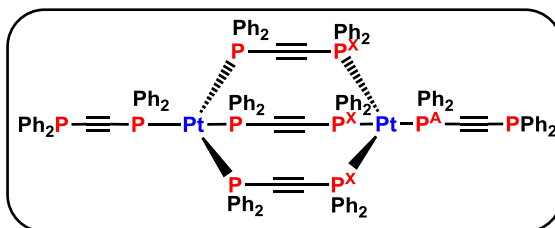
**$^1\text{H}$  RMN (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 8.50 (m, 2H,  $\text{H}^{\delta}$ ), 8.24 (m, 2H,  $\text{H}^{\delta}_{\mu}$ ), 7.87 (m, 8H), 7.35 (m, 10H), 7.16 (m, 4H), 6.82 (m, 12H) (aromáticos), 6.45 [d,  $J(\text{H},\text{H}) = 7.6$ , 2H,  $\text{H}^{\beta}$ ].

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):**  $\delta_{\text{PAA}'} = 8.10$ ,  $\delta_{\text{PXX}'} = -7.22$ ,  $N = J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}$  = 79.6,  $^1J(\text{Pt},\text{P}^{\text{A}}) = 3764$ ,  $^1J(\text{Pt},\text{P}^{\text{X}}) = 3643$ .

**$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  RMN (85.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** -4590 [dddd,  $^1J(\text{Pt},\text{P}^{\text{A}}) = 3764$ ,  $^1J(\text{Pt},\text{P}^{\text{X}}) = 3643$ ,  $^2J(\text{Pt},\text{P}^{\text{A}'}) = 56$ ,  $^4J(\text{Pt},\text{P}^{\text{X}'}) = 24$ ].

Síntesis de  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)(\mu-\kappa^2\text{PP}'\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_3]$  (**7**)

Una disolución morada de  $[\text{Pt}_2(\text{dba})_3]$  (0.100 g, 0.092 mmol) en 30 ml de THF se trata con  $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2$  (0.144 g, 0.366 mmol) y la mezcla se agita durante 2 h. La disolución amarilla



resultante se evapora a pequeño volumen (5 ml) y por adición de MeOH frío (10 ml) se obtiene **7** como un sólido amarillo (0.150 g, Rto: 69%).

**Análisis elemental:** calculados (%) para  $[\text{C}_{130}\text{H}_{100}\text{P}_{10}\text{Pt}_2]$  (2362.14): C, 66.10; H, 4.27. Encontrados: C, 66.12; H, 4.23.

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2107 (m).

**MALDI-TOF (+):**  $m/z$  (%) 1572  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_3]^+$  (100), 1967  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_4]^+$  (40).

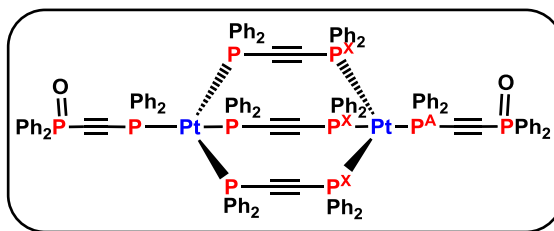
**$^1\text{H}$  RMN (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 7.55 (pt, 8H, Ph), 7.24 (m, 8H, Ph), 7.17 (m, 32H, Ph), 7.07 (m, 4H, Ph), 7.00 (m, 12H, Ph), 6.92 (m, 12H, Ph), 6.72 (m, 24H, Ph).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** sistema  $\text{AX}_3$   $\delta_{\text{P}^{\text{A}}} = -7.6$  [c,  $^2J(\text{P}^{\text{A}}, \text{P}^{\text{X}}) = 64$ , 1P],  $\delta_{\text{P}^{\text{X}}} = -21.4$  [d,  $^2J(\text{P}^{\text{X}}, \text{P}^{\text{A}}) = 64$ ,  $^1J(\text{Pt}, \text{P}^{\text{X}}) = 3692$ , 3 P], -31.6 (s, 1 P).

**$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$  RMN (85.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** -4471 [dcd,  $^1J(\text{Pt}, \text{P}^{\text{A}}) = 4594$ ,  $^1J(\text{Pt}, \text{P}^{\text{X}}) = 3692$ ,  $^4J(\text{Pt}, \text{P}) = 30$ ].

### Cristalización de $[\text{Pt}_2\{\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{PP}'\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_3]$ (**8**)

El compuesto **8** cristaliza en forma de bloques amarillos por difusión de *n*-hexano en una disolución del sólido **7** en THF a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ . Los cristales son adecuados para su estudio por difracción



de Rayos X. El estudio estructural indica que se trata del compuesto  $[\text{Pt}_2\{\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{PP}'\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_3]$  (**8**).

**Análisis elemental:** calculados (%) para  $[\text{C}_{130}\text{H}_{100}\text{O}_2\text{P}_{10}\text{Pt}_2]$  (2394.14): C, 65.22; H, 4.21. Encontrados: C, 64.85; H, 4.22.

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2108 (m),  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1211(f).

**MALDI-TOF (+):**  $m/z$  (%) 1572  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_3]^+$  (100), 1983  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_3\{\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2\}]^+$  (50).

**$^1\text{H}$  RMN (300.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 7.63 (m, 8H, Ph), 7.42 (m, 4H, Ph), 7.14 (m, 40H, Ph), 7.00 (m, 12H, Ph), 6.92 (m, 8H, Ph), 6.72 (m, 28H, Ph).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  RMN (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 6.56 (s, 1P), sistema  $\text{AX}_3$   $\delta_{\text{P}^{\text{A}}} = -7.52$  [c,  $^2J(\text{P}^{\text{A}}, \text{P}^{\text{X}}) = 65$ , 1P],  $\delta_{\text{P}^{\text{X}}} = -21.23$  [d,  $^2J(\text{P}^{\text{X}}, \text{P}^{\text{A}}) = 65$ ,  $^1J(\text{Pt}, \text{P}^{\text{X}}) = 3673$ , 3 P].



























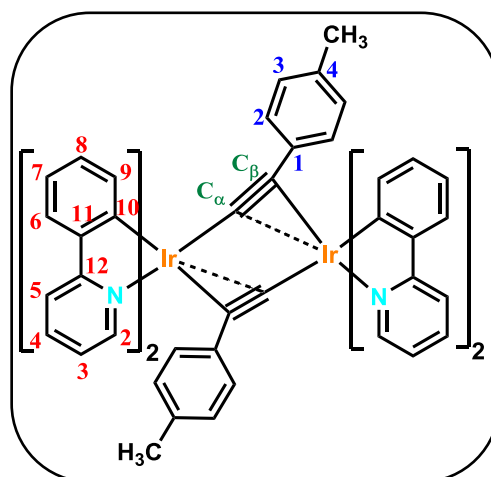






Síntesis de  $[\text{Ir}(\text{ppy})(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CTol})_2]_2$  (**23**)

*Método A:* A una disolución de  $\text{LiC}\equiv\text{CTol}$  (1.68 mmol) en THF (20 ml) ( $-20^\circ\text{C}$ ), preparada a partir de  $\text{HC}\equiv\text{CTol}$  (0.212 ml, 1.68 mmol) y  $n\text{BuLi}$  (1.04 ml, 1.6 N, 1.68 mmol) se añade  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (0.300 g, 0.280 mmol). La mezcla se agita a esta temperatura durante 1 hora, y luego se deja que alcance la temperatura ambiente (48 h). La suspensión amarilla resultante se evapora a sequedad, y el residuo final se trata con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (~ 40 ml). La disolución de color naranja se filtra en atmósfera de Ar a través de diatomeas, y el filtrado se evaporó a sequedad. La adición de EtOH frío (~ 5 ml) proporcionó un sólido amarillo oscuro que se recristaliza en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-hexano}$  para obtener **23** puro (0.194 g, 56%).



*Método B:* Se añadió  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{MeCN})_2](\text{OTf})$  (0.300 g, 0.4099 mmol) sobre una disolución de  $\text{LiC}\equiv\text{CTol}$  (1.025 mmol) (en una relación molar 1:2.5), preparada a partir de  $\text{HC}\equiv\text{CTol}$  (0.130 ml, 1.03 mmol) y  $n\text{BuLi}$  (0.64 ml, 1.6 N, 1.03 mmol) en éter dietílico/ $n\text{-hexano}$  (30 ml) a  $-20^\circ\text{C}$ . La mezcla se agita a esta temperatura durante 10 minutos, y luego se deja que alcance la temperatura ambiente (4 h). La suspensión amarilla resultante se evapora a sequedad, y el residuo final se trata con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (~40 ml). La solución de color naranja se filtra en atmósfera de Ar a través de diatomeas, y el filtrado se evapora a sequedad. La adición de EtOH frío (~ 5 ml) permite obtener **23** como un sólido amarillo (0,203 g, 81%).

**Análisis elemental:** calculados (%) para  $[\text{C}_{62}\text{H}_{46}\text{Ir}_2\text{N}_4]$  (1231.49): C, 60.27; H, 4.08; N, 4.53. Encontrados: C, 59.93; H, 4.18; N, 4.23.

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  1988 (m), 1940 (h).

**MALDI-TOF (+):**  $m/z$  (%) 501  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2]^+$  (100), 616  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{C}\equiv\text{CTol})]^+$  (4), 961  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{C}\equiv\text{CTol})_4]^+$  (19), 1075  $[\text{Ir}_2(\text{ppy})_3(\text{C}\equiv\text{CTol})_2]^+$  (32), 1115  $[\text{Ir}_2(\text{ppy})_4(\text{C}\equiv\text{CTol})]^+$  (7), 1230  $[\text{Ir}_2(\text{ppy})_4(\text{C}\equiv\text{CTol})_2]^+$  (12).

**$^1\text{H}$  RMN (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 9.24 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 5.8$ , 4H,  $\text{H}^2_{\text{ppy}}$ ), 7.75 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ , 4H,  $\text{H}^5_{\text{ppy}}$ ), 7.57 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ , 4H,  $\text{H}^4_{\text{ppy}}$ ), 7.45 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ , 4H,  $\text{H}^6_{\text{ppy}}$ ), 6.73 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ , 4H,  $\text{H}^7_{\text{ppy}}$ ), 6.62 (m, 8H,  $\text{H}^{3,8}_{\text{ppy}}$ ), 6.41 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ , 4H,  $\text{H}^3_{\text{Tol}}$ ), 5.96 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ , 4H,  $\text{H}^9_{\text{ppy}}$ ), 5.90 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ , 4H,  $\text{H}^2_{\text{Tol}}$ ), 2.05 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ , Tol).

**$^1\text{H}$  RMN (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 181 K,  $\delta$ ):** 9.80 (m, 2H,  $\text{H}^2_{\text{ppy}}$ ), 8.80 (m, 2H,  $\text{H}^{2'}_{\text{ppy}}$ ), 7.85 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 7.80 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 7.66 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 7.57 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 7.32 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 7.15 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 6.92 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 6.86 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 6.60 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 6.37 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 6.32 (m, 4H,  $\text{H}^3_{\text{Tol}}$ ), 6.19 (m, 2H,  $\text{H}^9_{\text{ppy}}$ ), 5.80 (m, 4H,  $\text{H}^2_{\text{Tol}}$ ), 5.24 (m, 2H,  $\text{H}^{9'}_{\text{ppy}}$ ), 1.99 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ , Tol).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 169.0 (s,  $\text{C}^{12}_{\text{ppy}}$ ), 160.5 (s,  $\text{C}^{11}_{\text{ppy}}$ ), 151.2 (s,  $\text{C}^2_{\text{ppy}}$ ), 143.3 (s,  $\text{C}^{10}_{\text{ppy}}$ ), 135.3 (s,  $\text{C}^4_{\text{ppy}}$ ), 133.8 (s,  $\text{C}^4_{\text{Tol}}$ ), 130.5 (s,  $\text{C}^9_{\text{ppy}}$ ,  $\text{C}^2_{\text{Tol}}$ ), 129.5 (s,  $\text{C}^8_{\text{ppy}}$ ), 127.5 (s,  $\text{C}^3_{\text{Tol}}$ ), 124.9 (s,  $\text{C}^1_{\text{Tol}}$ ), 123.5 (s,  $\text{C}^6_{\text{ppy}}$ ), 121.2 (s,  $\text{C}^3_{\text{ppy}}$ ), 120.5 (s,  $\text{C}^7_{\text{ppy}}$ ), 118.4 (s,  $\text{C}^5_{\text{ppy}}$ ), 103.3 (s,  $\text{C}_\beta$ ), 79.6 (s,  $\text{C}_\alpha$ ), 21.0 (s,  $\text{CH}_3$ , Tol).

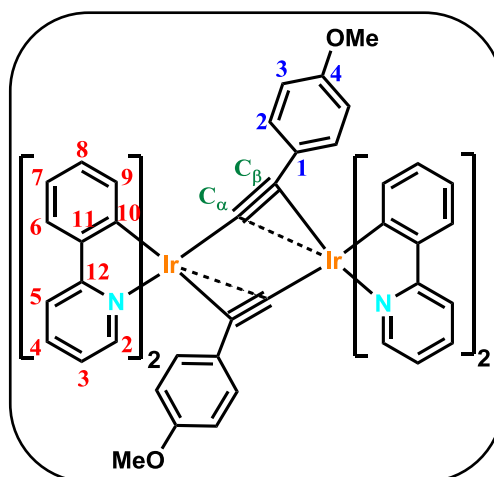
**Preparación de monocristales:** Por lenta difusión de *n*-hexano sobre una disolución de (23) en acetona a temperatura ambiente, se obtienen cristales amarillos de tamaño adecuado para su estudio por difracción de Rayos X.

Síntesis de  $[\text{Ir}(\text{ppy})(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_2]_2$  (**24**)

**Método A:** El compuesto **24** se obtiene como un sólido naranja (0.273 g, 77%) siguiendo un procedimiento similar al derivado **23** pero usando  $\text{LiC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$  (1.68 mmol) y  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (0.300 g, 0.280 mmol) como precursores.

**Método B:** El compuesto **24** se obtiene como un sólido naranja oscuro (0.224 g, 86%)

siguiendo un procedimiento similar al derivado **23** pero usando  $\text{LiC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$  (1.03 mmol) y  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{MeCN})_2](\text{OTf})$  (0.300 g, 0.4099 mmol) como precursores.



**Análisis elemental:** calculados (%) para  $[\text{C}_{62}\text{H}_{46}\text{Ir}_2\text{N}_4\text{O}_2]$  (1263.49): C, 58.94; H, 3.67; N, 4.43. Encontrados: C, 59.36; H, 3.81; N, 4.17.

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  1991 (m), 1937 (h).

**MALDI-TOF (+):**  $m/z$  (%) 501  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2]^+$  (100), 632  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-4})]^+$  (45), 1264  $[\text{Ir}_2(\text{ppy})_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_2]^+$  (40).

**$^1\text{H}$  RMN (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 9.27 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 5.9$ , 4H,  $\text{H}^2_{\text{ppy}}$ ), 7.75 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ , 4H,  $\text{H}^5_{\text{ppy}}$ ), 7.57 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ , 8H,  $\text{H}^4_{\text{ppy}}$ ), 7.43 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ , 4H,  $\text{H}^6_{\text{ppy}}$ ), 6.71 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ , 4H,  $\text{H}^7_{\text{ppy}}$ ), 6.64 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.7$ , 4H,  $\text{H}^3_{\text{ppy}}$ ), 6.60 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ , 4H,  $\text{H}^8_{\text{ppy}}$ ), 6.15 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ , 4H,  $\text{H}^3_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 5.94 (m, 8H,  $\text{H}^9_{\text{ppy}}$ ,  $\text{H}^2_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 3.58 (s, 6H, -OMe).

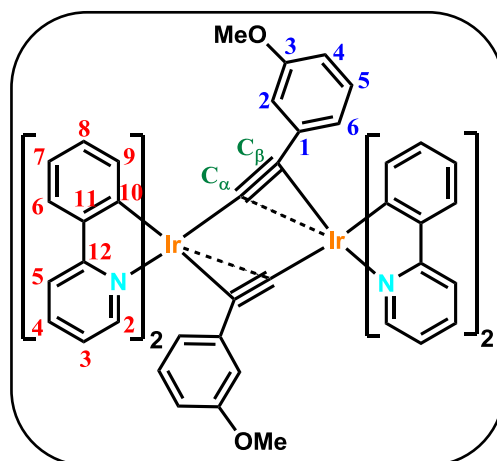
**$^1\text{H}$  RMN (400.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 181 K,  $\delta$ ):** 9.78 (m, 2H,  $\text{H}^2_{\text{ppy}}$ ), 8.78 (m, 2H,  $\text{H}^{2'}_{\text{ppy}}$ ), 7.88 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 7.78 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 7.66 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 7.55 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 7.37 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 7.14 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 6.94 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 6.84 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 6.60 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 6.36 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{ppy}}$ ), 6.21 (m, 2H,  $\text{H}^9_{\text{ppy}}$ ), 6.05 (m, 4H,  $\text{H}^3_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 5.86 (m, 4H,  $\text{H}^2_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 5.23 (m, 2H,  $\text{H}^9_{\text{ppy}}$ ), 3.53 (s, 6H, -OMe).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 169.9 (s,  $\text{C}^{12}_{\text{ppy}}$ ), 160.7 (s,  $\text{C}^{11}_{\text{ppy}}$ ), 156.6 (s,  $\text{C}^4_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 151.1 (s,  $\text{C}^2_{\text{ppy}}$ ), 143.3 (s,  $\text{C}^{10}_{\text{ppy}}$ ), 135.3 (s,  $\text{C}^4_{\text{ppy}}$ ), 131.6 (s,  $\text{C}^{2'}_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 130.4 (s,  $\text{C}^9_{\text{ppy}}$ ), 129.5 (s,  $\text{C}^8_{\text{ppy}}$ ), 123.4 (s,  $\text{C}^6_{\text{ppy}}$ ), 121.2 (s,  $\text{C}^3_{\text{ppy}}$ ), 120.4 (s,  $\text{C}^7_{\text{ppy}}$ ), 120.1

(s, C<sup>1'</sup><sub>C6H4</sub>), 118.4 (s, C<sup>5</sup><sub>ppy</sub>), 112.4 (s, C<sup>3'</sup><sub>C6H4</sub>), 102.7 (s, C<sub>β</sub>), 77.2 (s, C<sub>α</sub>), 55.2 (s, C-OMe).

Síntesis de  $[\text{Ir}(\text{ppy})(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})]_2$  (**25**)

El compuesto **25** se obtiene como un sólido amarillo oscuro (0.216 g, 82%), siguiendo un procedimiento similar al derivado **23** en el *Método A* a partir de  $\text{LiC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3}$  (1.68 mmol) y  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$  (0.300 g, 0.280 mmol).



**Análisis elemental:** calculados (%) para  $[\text{C}_{62}\text{H}_{46}\text{Ir}_2\text{N}_4\text{O}_2]$  (1263.49): C, 58.94; H, 3.67; N, 4.43. Encontrados: C, 59.36; H, 3.71; N, 4.36.

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  1997 (m).

**MALDI-TOF (+):**  $m/z$  (%) 501  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2]^+$  (84), 632  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})]^+$  (100), 763  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_2]^+$  (57), 977  $[\text{Ir}_2(\text{ppy})_3(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})]^+$  (27), 1108  $[\text{Ir}_2(\text{ppy})_3(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_2]^+$  (18), 1148  $[\text{Ir}_2(\text{ppy})_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})(\text{OH})]^+$  (6).

**$^1\text{H}$  RMN (400.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 9.41 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 5.5$ , 4H,  $\text{H}^2_{\text{ppy}}$ ), 8.00 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ , 4H,  $\text{H}^5_{\text{ppy}}$ ), 7.83 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ , 4H,  $\text{H}^4_{\text{ppy}}$ ), 7.50 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ , 4H,  $\text{H}^6_{\text{ppy}}$ ), 6.93 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ , 4H,  $\text{H}^3_{\text{ppy}}$ ), 6.62 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ , 4H,  $\text{H}^7_{\text{ppy}}$ ), 6.51 (m, 6H,  $\text{H}^8_{\text{ppy}}$ ,  $\text{H}^5_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 6.27 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ ,  $^4J(\text{H,H}) = 2.1$ , 2H,  $\text{H}^6_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 5.92 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ , 4H,  $\text{H}^9_{\text{ppy}}$ ), 5.77 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ , 2H,  $\text{H}^4_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 5.73 (s, 2H,  $\text{H}^2_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 3.39 (s, 6H, -OMe).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (100.62 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 169.8 (s,  $\text{C}^{12}_{\text{ppy}}$ ), 161.3 (s,  $\text{C}^{11}_{\text{ppy}}$ ), 159.1 (s,  $\text{C}^3_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 151.7 (s,  $\text{C}^2_{\text{ppy}}$ ), 144.6 (s,  $\text{C}^{10}_{\text{ppy}}$ ), 137.3 (s,  $\text{C}^4_{\text{ppy}}$ ), 131.0 (s,  $\text{C}^9_{\text{ppy}}$ ), 129.8 (s,  $\text{C}^8_{\text{ppy}}$ ), 128.3 (s,  $\text{C}^5_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 124.4 (s,  $\text{C}^6_{\text{ppy}}$ ), 123.7 (s,  $\text{C}^4_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 122.6 (s,  $\text{C}^3_{\text{ppy}}$ ), 121.3 (s,  $\text{C}^7_{\text{ppy}}$ ), 119.9 (s,  $\text{C}^5_{\text{ppy}}$ ), 115.6 (s,  $\text{C}^2_{\text{ppy}}$ ), 112.2 (s,  $\text{C}^6_{\text{ppy}}$ ), 103.0 (s,  $\text{C}_\beta$ ), 80.2 (s,  $\text{C}_\alpha$ ), 55.0 (s,  $\text{C-OMe}$ ).

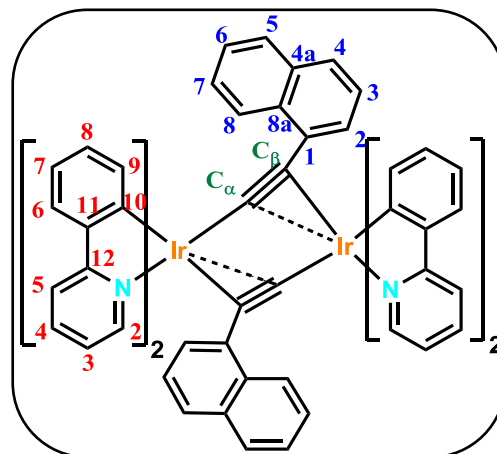
**Preparación de monocristales:** Por lenta evaporación de una disolución del derivado **25** en acetona a temperatura ambiente se obtienen cristales amarillos de tamaño adecuado para su estudio por difracción de Rayos X.



Síntesis de  $[\text{Ir}(\text{ppy})(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-1-Np})_2]_2$  (**26**)

*Método A:* El compuesto **26** se obtiene como un sólido naranja oscuro (0.120 g, 33%) siguiendo un procedimiento similar al derivado **23** pero usando  $\text{LiC}\equiv\text{C-1-Np}$  (1.68 mmol) y  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (0.300 g, 0.280 mmol) como precursores.

*Método B:* El compuesto **26** se obtiene como un sólido naranja oscuro (0.206 g, 78%) siguiendo un procedimiento similar al



derivado **23** pero usando  $\text{LiC}\equiv\text{C-1-Np}$  (1.03 mmol) y  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{MeCN})_2](\text{OTf})$  (0.300 g, 0.4099 mmol) como precursores.

**Análisis elemental:** calculados (%) para  $[\text{C}_{68}\text{H}_{46}\text{Ir}_2\text{N}_4]$  (1303.55): C, 62.65; H, 3.56; N, 4.30. Encontrados: C, 62.33; H, 3.71; N, 3.97.

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  1954 (s).

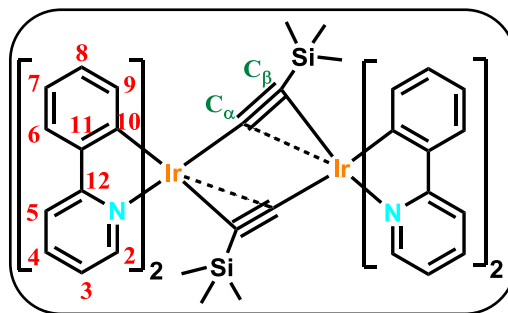
**MALDI-TOF (+):**  $m/z$  (%) 501  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2]^+$  (85), 650  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{C}\equiv\text{CNp})]^+$  (27), 997  $[\text{Ir}(\text{ppy})(\text{C}\equiv\text{CNp})_4]^+$  (100), 1147  $[\text{Ir}_2(\text{ppy})_3(\text{C}\equiv\text{CNp})_2]^+$  (74), 1304  $[\text{Ir}_2(\text{ppy})_4(\text{C}\equiv\text{CNp})_2]^+$  (46).

**$^1\text{H}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 9.55 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 5.9$ , 4H,  $\text{H}^2_{\text{ppy}}$ ), 7.83 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ , 4H,  $\text{H}^5_{\text{ppy}}$ ), 7.58 (m, 8H,  $\text{H}^4_{\text{ppy}}$ ,  $\text{H}^8$ ,  $\text{H}^5$ ), 7.50 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ , 4H,  $\text{H}^6_{\text{ppy}}$ ), 7.23 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ , 2H,  $\text{H}^2$ ), 7.19 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ , 2H,  $\text{H}^7$ ), 6.94 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ , 2H,  $\text{H}^6$ ), 6.64 (m, 10H,  $\text{H}^{7,3}_{\text{ppy}}$ ,  $\text{H}^3$ ), 6.41 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ , 4H,  $\text{H}^8_{\text{ppy}}$ ), 6.10 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ , 2H,  $\text{H}^4$ ), 5.74 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ , 4H,  $\text{H}^9_{\text{ppy}}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (100.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 169.2 (s,  $\text{C}^{12}_{\text{ppy}}$ ), 159.3 (s,  $\text{C}^{11}_{\text{ppy}}$ ), 151.9 (s,  $\text{C}^2_{\text{ppy}}$ ), 143.3 (s,  $\text{C}^{10}_{\text{ppy}}$ ), 135.7 (s,  $\text{C}^4_{\text{ppy}}$ ), 134.2 (s,  $\text{C}^{8a'}$ ), 133.1 (s,  $\text{C}^{4a'}$ ), 130.5 (s,  $\text{C}^9_{\text{ppy}}$ ), 129.8 (s,  $\text{C}^8_{\text{ppy}}$ ), 127.8 (s,  $\text{C}^8$ ), 127.2 (s,  $\text{C}^5$ ), 127.0 (s,  $\text{C}^4$ ), 125.3 (s,  $\text{C}^1$ ), 125.0 (s,  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^6$ ), 124.8 (s,  $\text{C}^7$ ), 124.5 (s,  $\text{C}^3$ ), 123.4 (s,  $\text{C}^6_{\text{ppy}}$ ), 121.2 (s,  $\text{C}^3_{\text{ppy}}$ ), 120.9 (s,  $\text{C}^7_{\text{ppy}}$ ), 118.7 (s,  $\text{C}^5_{\text{ppy}}$ ), 102.5 (s,  $\text{C}_\beta$ ), 77.0 (s,  $\text{C}_\alpha$ ).

Síntesis de  $[\text{Ir}(\text{ppy})(\mu-\kappa\text{C}^\alpha:\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-SiMe}_3)]_2$  (**27**)

A una disolución de  $\text{LiC}\equiv\text{C-SiMe}_3$  (2.80 mmol) en THF (20 ml) a  $-20^\circ\text{C}$ , se añade  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (0.300 g, 0.280 mmol). La mezcla se agita a esta temperatura durante 1 hora, y luego se deja que alcance la temperatura ambiente (72 h). La suspensión



amarilla resultante se evapora a sequedad, y el residuo final se trató con tolueno ( $\sim 40$  ml). La suspensión amarilla se filtra en atmósfera de Ar a través de diatomeas, y el filtrado se evapora a sequedad. La recristalización del sólido de acetona/ $\text{Et}_2\text{O}$  ( $\sim 3:20$  ml) da lugar a **27** como un sólido amarillo (0.198 g, 59%).

**Análisis elemental:** calculados (%) para  $[\text{C}_{54}\text{Si}_2\text{H}_{50}\text{Ir}_2\text{N}_4]$  (1195.63): C, 54.25; H, 4.21; N, 4.69. Encontrados: C, 53.89; H, 3.81; N, 4.85.

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  1895 (f), 1869 (m), 1835 (m).

**MALDI-TOF (+):**  $m/z$  (%) 501  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2]^+$  (100), 845  $[\text{Ir}_2(\text{ppy})_3]^+$  (8), 943  $[\text{Ir}_2(\text{ppy})_3(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]^+$  (6), 1026  $[\text{Ir}_2(\text{ppy})_4(\text{C}\equiv\text{C})]^+$  (5), 1124  $[\text{Ir}_2(\text{ppy})_4(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{C}\equiv\text{C})]^+$  (6).

**$^1\text{H}$  RMN (400.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 325 K,  $\delta$ ):** 9.24 (m, 2H,  $\text{H}^2_{\text{ppy}}$ ), 9.07 (m, 2H,  $\text{H}^{2'}_{\text{ppy}}$ ), 8.05 (m, 4H,  $\text{H}^{5,5'}_{\text{ppy}}$ ), 7.79 (m, 4H,  $\text{H}^{4,4'}_{\text{ppy}}$ ), 7.68 (m, 4H,  $\text{H}^{6,6'}_{\text{ppy}}$ ), 6.75 (m, 8H,  $\text{H}^{3,3',7,7'}_{\text{ppy}}$ ), 6.60 (m, 4H,  $\text{H}^{8,8'}_{\text{ppy}}$ ), 6.06 (m, 4H,  $\text{H}^{9,9'}_{\text{ppy}}$ ), -0.65 (s, 18H,  $-\text{CH}_3$ ).

**$^1\text{H}$  RMN (400.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 218 K,  $\delta$ ):** 9.71 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 5.5$ ,  $\text{H}^2_{\text{ppy}}$ ), 9.49 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 5.5$ ,  $\text{H}^{2'}_{\text{ppy}}$ ), 8.65 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 5.5$ ,  $\text{H}^2_{\text{ppy}}$ ), 8.56 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 5.5$ ,  $\text{H}^{2'}_{\text{ppy}}$ ), 8.26 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ ,  $\text{H}^5_{\text{ppy}}$ ), 8.23 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ ,  $\text{H}^{5'}_{\text{ppy}}$ ), 8.16 (m,  $\text{H}^5_{\text{ppy}}$ ), 8.01 (m, 2H,  $\text{H}^4_{\text{ppy}}$ ), 7.78 (m, 6H,  $\text{H}^{4,6}_{\text{ppy}}$ ), 7.18 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ ,  $\text{H}^3_{\text{ppy}}$ ), 7.07 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ ,  $\text{H}^{3'}_{\text{ppy}}$ ), 6.81 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ ,  $\text{H}^7_{\text{ppy}}$ ), 6.78 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ ,  $\text{H}^{7'}_{\text{ppy}}$ ), 6.69 (m, 7H,  $\text{H}^{3,7,8}_{\text{ppy}}$ ), 6.55 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ ,  $\text{H}^8_{\text{ppy}}$ ), 6.18 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ ,  $\text{H}^9_{\text{ppy}}$ ), 6.08 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ ,  $\text{H}^{9'}_{\text{ppy}}$ ), 5.87 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ ,  $\text{H}^9_{\text{ppy}}$ ), 5.79 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ ,  $\text{H}^{9'}_{\text{ppy}}$ ), -0.73 (s, 18H,  $-\text{CH}_3$ ).

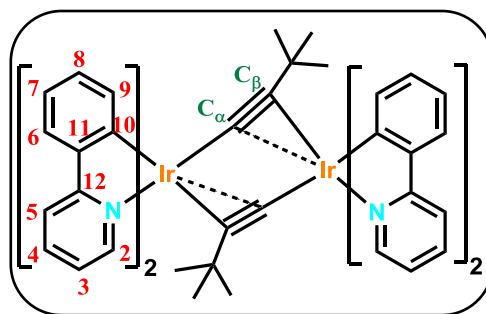
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (100.62 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 325 K,  $\delta$ ):** 170.25 (s,  $\text{C}^{12}_{\text{ppy}}$ ), 170.0 (s,  $\text{C}^{12'}_{\text{ppy}}$ ), 137.2 (s,  $\text{C}^4_{\text{ppy}}$ ), 137.2 (s,  $\text{C}^{4'}_{\text{ppy}}$ ), 132.2 (s,  $\text{C}^9_{\text{ppy}}$ ), 131.3 (s,  $\text{C}^{9'}_{\text{ppy}}$ ), 129.9 (s,  $\text{C}^8_{\text{ppy}}$ ), 129.7 (s,  $\text{C}^{8'}_{\text{ppy}}$ ), 124.6 (s,  $\text{C}^6_{\text{ppy}}$ ), 124.6 (s,  $\text{C}^{6'}_{\text{ppy}}$ ), 122.5 (s,  $\text{C}^3_{\text{ppy}}$ ), 122.5 (s,

$C^{3'}$  ppy), 121.6 (s,  $C^7$  ppy), 121.5 (s,  $C^{7'}$  ppy), 119.9 (s,  $C^5$  ppy), 119.6 (s,  $C^5$  ppy), 113.7 (s,  $C_\beta$ ), 71.0 (s,  $C_\alpha$ ), 1.8 (s,  $-CH_3$ ).

**$^{13}C\{^1H\}$  RMN (100.62 MHz,  $CD_3COCD_3$ , 218 K,  $\delta$ ):** 169.8 (s,  $C^{12}$  ppy), 169.5 (s,  $C^{12}$  ppy), 168.4 (s,  $C^{12}$  ppy), 166.3 (s,  $C^{12}$  ppy), 166.3 (s,  $C^{11}$  ppy), 165.0 (s,  $C^{11}$  ppy), 154.7 (s,  $C^2$  ppy), 154.5 (s,  $C^2$  ppy), 153.8 (s,  $C^{11}$  ppy), 153.4 (s,  $C^{11}$  ppy), 148.4 (s,  $C^2$  ppy), 147.7 (s,  $C^2$  ppy), 145.7 (s,  $C^{10}$  ppy), 144.7 (s,  $C^{10}$  ppy), 143.6 (s,  $C^{10}$  ppy), 143.5 (s,  $C^{10}$  ppy), 137.6 (s,  $C^4$  ppy), 137.4 (s,  $C^4$  ppy), 136.7 (s,  $C^4$  ppy), 136.6 (s,  $C^4$  ppy), 132.5 (s,  $C^9$  ppy), 131.6 (s,  $C^9$  ppy), 130.4 (s,  $C^9$  ppy), 130.1 (s,  $C^9$  ppy), 129.7 (s,  $C^8$  ppy), 129.6 (s,  $C^8$  ppy), 129.4 (s,  $C^8$  ppy), 128.9 (s,  $C^8$  ppy), 124.4 (s,  $C^6$  ppy), 124.2 (s,  $C^6$  ppy), 122.7 (s,  $C^3$  ppy), 122.6 (s,  $C^3$  ppy), 122.3 (s,  $C^3$  ppy), 121.4 (s,  $C^7$  ppy), 121.2 (s,  $C^7$  ppy), 119.9 (s,  $C^5$  ppy), 119.6 (s,  $C^5$  ppy), 100.3 (s,  $C_\beta$ ), 87.4 (s), 81.4 (s), 66.1 (s) ( $C_\beta$  o  $C_\alpha$ ), 1.3 (s,  $-CH_3$ ).

Síntesis de  $[\text{Ir}(\text{ppy})(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2]_2$  (**28**)

El derivado **28** se obtiene como un sólido amarillo (0.186 g, 57%) mediante un procedimiento similar al *Método A* seguido para obtener **26**, pero usando  $\text{LiC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$  (2.80 mmol) y  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (0.300 g, 0.280 mmol) como precursores y manteniendo la mezcla de reacción durante 96 h.



**Análisis elemental:** calculados (%) para  $[\text{C}_{56}\text{H}_{50}\text{Ir}_2\text{N}_4]$  (1163.46): C, 57.81; H, 4.33; N, 4.82. Encontrados: C, 57.72; H, 4.01; N, 5.11.

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  1942 (f), 1961.

**MALDI-TOF (+):**  $m/z$  (%) 501  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2]^+$  (37), 927  $[\text{Ir}_2(\text{ppy})_3(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})]^+$  (100), 1262  $[\text{Ir}_2(\text{ppy})_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2]^+$  (15)

**$^1\text{H}$  RMN (400.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 9.26 (m,  $\text{H}^{2\text{A,B}}_{\text{ppy}}$ ), 8.15 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ ,  $\text{H}^{5\text{A}}_{\text{ppy}}$ ), 8.04 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ ,  $\text{H}^{5\text{B}}_{\text{ppy}}$ ), 7.98 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ ,  $\text{H}^{4\text{A}}_{\text{ppy}}$ ), 7.78 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.1$ ,  $\text{H}^{4\text{B}}_{\text{ppy}}$ ), 7.68 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ ,  $\text{H}^{6\text{B}}_{\text{ppy}}$ ), 7.63 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ ,  $\text{H}^{6\text{A}}_{\text{ppy}}$ ), 7.03 (m,  $\text{H}^{3\text{A}}_{\text{ppy}}$ ), 6.81 (m,  $\text{H}^{3\text{B}}_{\text{ppy}}$ ), 6.73 (m,  $\text{H}^{7\text{A,7B}}_{\text{ppy}}$ ), 6.57 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ ,  $\text{H}^{8\text{B}}_{\text{ppy}}$ ), 6.51 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ ,  $\text{H}^{8\text{A}}_{\text{ppy}}$ ), 5.99 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ ,  $\text{H}^{9\text{B}}_{\text{ppy}}$ ), 5.87 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ ,  $\text{H}^{9\text{A}}_{\text{ppy}}$ ), 0.44 (s, 18H,  $-\text{CH}_3$ ).

**$^1\text{H}$  RMN (400.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 198 K,  $\delta$ ):** 9.20 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 5.2$ ,  $\text{H}^{2\text{A,B}}_{\text{ppy}}$ ), 8.34 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.1$  Hz,  $\text{H}^{5\text{A}}_{\text{ppy}}$ ), 8.21 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.4$ ,  $\text{H}^{5\text{B}}_{\text{ppy}}$ ), 8.08 (m,  $\text{H}^{4\text{A}}_{\text{ppy}}$ ), 7.86 (m,  $\text{H}^{4\text{B}}_{\text{ppy}}$ ), 7.78 (m,  $\text{H}^{6\text{B,A}}_{\text{ppy}}$ ), 7.15 (m,  $\text{H}^{3\text{A}}_{\text{ppy}}$ ), 6.91 (m,  $\text{H}^{3\text{B}}_{\text{ppy}}$ ), 6.72 (m,  $\text{H}^{7\text{A,B}}_{\text{ppy}}$ ), 6.59 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ ,  $\text{H}^{8\text{B}}_{\text{ppy}}$ ), 6.53 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ ,  $\text{H}^{8\text{A}}_{\text{ppy}}$ ), 5.93 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ ,  $\text{H}^{9\text{B}}_{\text{ppy}}$ ), 5.79 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ ,  $\text{H}^{9\text{A}}_{\text{ppy}}$ ), 0.38 (s, 18H,  $-\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (100.62 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 169.1 (s,  $\text{C}^{12\text{B}}_{\text{ppy}}$ ), 168.2 (s,  $\text{C}^{12\text{A}}_{\text{ppy}}$ ), 161.1 (s,  $\text{C}^{11\text{A}}_{\text{ppy}}$ ), 160.9 (s,  $\text{C}^{11\text{B}}_{\text{ppy}}$ ), 151.4 (s,  $\text{C}^{2\text{A}}_{\text{ppy}}$ ), 150.9 (s,  $\text{C}^{2\text{B}}_{\text{ppy}}$ ), 144.4 (s,  $\text{C}^{10\text{A}}_{\text{ppy}}$ ), 144.2 (s,  $\text{C}^{10\text{B}}_{\text{ppy}}$ ), 137.2 (s,  $\text{C}^{4\text{A}}_{\text{ppy}}$ ), 136.0 (s,  $\text{C}^{4\text{B}}_{\text{ppy}}$ ), 131.2 (s,  $\text{C}^{9\text{B}}_{\text{ppy}}$ ), 130.4 (s,  $\text{C}^{9\text{A}}_{\text{ppy}}$ ), 128.6 (s,  $\text{C}^{8\text{A}}_{\text{ppy}}$ ), 128.4 (s,  $\text{C}^{8\text{B}}_{\text{ppy}}$ ), 123.6 (s,  $\text{C}^{6\text{A}}_{\text{ppy}}$ ), 123.3 (s,  $\text{C}^{6\text{B}}_{\text{ppy}}$ ), 122.9 (s,  $\text{C}^{3\text{A}}_{\text{ppy}}$ ), 121.2 (s,  $\text{C}^{3\text{B}}_{\text{ppy}}$ ), 121.0 (s,  $\text{C}^{7\text{A}}_{\text{ppy}}$ ), 120.3 (s,  $\text{C}^{7\text{B}}_{\text{ppy}}$ ), 118.8 (s,  $\text{C}^{5\text{A}}_{\text{ppy}}$ ), 118.6 (s,  $\text{C}^{5\text{B}}_{\text{ppy}}$ ), 112.8 (s,  $\text{C}_\beta$ ), 71.7 (s,  $\text{C}_\alpha$ ), 31.8 (s,  $-\text{CH}_3$ ), 31.6 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)$ ).

**Reacción de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{MeCN})_2](\text{OTf})$  con  $\text{LiC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$** 

Se añade  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{MeCN})_2](\text{OTf})$  (0.300 g, 0.4099 mmol) a una disolución de  $\text{LiC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$  (2.05 mmol) (relación molar 1: 5), preparada a partir de  $\text{HC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$  (0.130 ml, 2.05 mmol) y *n*BuLi (0.64 ml, 1.6 N, 2.05 mmol) en éter dietílico/*n*-hexano (30 ml) a -20°C. La mezcla se agita a esta temperatura durante 10 min, y luego se dejó que alcance la temperatura ambiente (4 h). La suspensión amarilla resultante se evapora a sequedad, y el residuo final se trata con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (~ 40 ml). La disolución de color naranja se filtra en atmósfera de Ar a través de diatomeas, y el filtrado se evapora a sequedad. La adición de EtOH frío (~ 5 ml) da lugar a un sólido naranja (0.165 g). La recristalización del sólido en bruto en una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /acetona a -30°C produjo una pequeña cantidad de cristales de color naranja identificados mediante difracción de Rayos X como  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-CH}_2\text{CN})]_2$  (**29**).



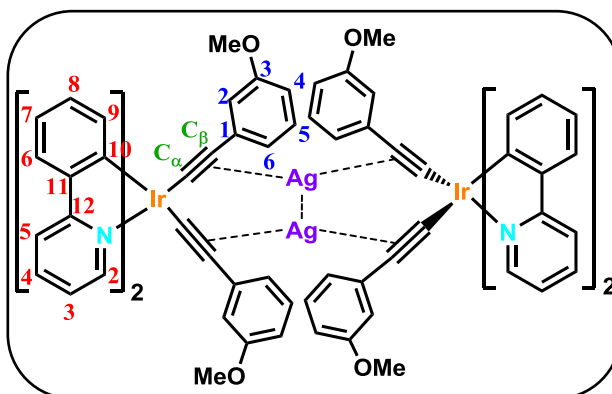


Síntesis de  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$  (**32**)

**Método A:** El derivado **32** se obtiene como un sólido amarillo (0.115 g, 75%) siguiendo un procedimiento similar a **30**, por reacción de  $[\text{AgC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3}]_n$  (0.089 g, 0.373 mmol) y  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (0.1 g, 0.094 mmol).

**Método B:** El compuesto **32** se

obtiene siguiendo un procedimiento similar a **30** por reacción de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_2]$  (0.1 g, 0.080 mmol) y  $[\text{AgC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3}]_n$  (0.04 g, 0.160 mmol) (0.130g, 93%).



**Análisis elemental:** calculados (%) para  $[\text{C}_{80}\text{H}_{60}\text{Ag}_2\text{Ir}_2\text{N}_4\text{O}_4]$  (1741.53): C, 55.17; H, 3.47; N, 3.22. Encontrados: C, 54.87; H, 3.50; N, 3.57.

**IR**( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  1990(f), 1964(f).

**MALDI-TOF (+):**  $m/z$  (%): 501  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2]^+$  (85), 632  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})]^+$  (53), 739  $[\text{IrAg}(\text{ppy})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})]^+$  (15), 763  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_2]^+$  (100), 979  $[\text{IrAg}_2(\text{ppy})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_2]^+$  (33), 1455  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_3(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_3]^+$  (68), 1480  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_2]^+$  (26), 1609  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_3]^+$  (41), 1742  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]^+$  (8), 1849  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_3(\text{ppy})_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]^+$  (37), 2089  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_4(\text{ppy})_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_5]^+$  (34).

**$^1\text{H}$  RMN (400.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 9.91 (d,  $J = 5.7$  Hz, 4H,  $\text{H}^2_{\text{ppy}}$ ), 7.98 (d,  $J = 8.3$  Hz, 4H,  $\text{H}^5_{\text{ppy}}$ ), 7.67 (d,  $J = 8.1$  Hz, 4H,  $\text{H}^6_{\text{ppy}}$ ), 7.63 (t,  $J = 8.0$  Hz, 4H,  $\text{H}^4_{\text{ppy}}$ ), 7.11 (t,  $J = 6.8$  Hz, 4H,  $\text{H}^3_{\text{ppy}}$ ), 6.97 (t,  $J = 8.0$  Hz, 4H,  $\text{H}^5_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 6.76 (m, 8H,  $\text{H}^{7,8}_{\text{ppy}}$ ), 6.69 (dd,  $^3J = 8.3$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 4H,  $\text{H}^6_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 6.38 (m, 8H,  $\text{H}^9_{\text{ppy}}$ ,  $\text{H}^4_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 6.33 (s, 4H,  $\text{H}^2_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 3.52 (s, 12H, -OMe).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (100.62 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 169.0 (s,  $\text{C}^{12}_{\text{ppy}}$ ), 159.3 (s,  $\text{C}^{11}_{\text{ppy}}$ ,  $\text{C}^3_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 152.4 (s,  $\text{C}^2_{\text{ppy}}$ ), 144.2 (s,  $\text{C}^{10}_{\text{ppy}}$ ), 136.5 (s,  $\text{C}^4_{\text{ppy}}$ ), 130.6 (s,  $\text{C}^9_{\text{ppy}}$ ), 129.5, 128.9 (s,  $\text{C}^8_{\text{ppy}}$ ,  $\text{C}^5_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 127.1 (s,  $\text{C}^1_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 123.8 (s,  $\text{C}^6_{\text{ppy}}$ ), 123.6 (s,  $\text{C}^4_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 122.6 (s,  $\text{C}^3_{\text{ppy}}$ ), 120.8 (s,  $\text{C}^7_{\text{ppy}}$ ), 119.3 (s,  $\text{C}^5_{\text{ppy}}$ ), 116.5 (s,  $\text{C}^2_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 112.9 (s,  $\text{C}^6_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 54.6 (s, C-OMe).



**Preparación de monocristales:** Por lenta evaporación de una disolución del derivado **32** en una mezcla 1:2 de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/acetona a temperatura ambiente se obtienen cristales amarillos de tamaño adecuado para su estudio por difracción de Rayos X.

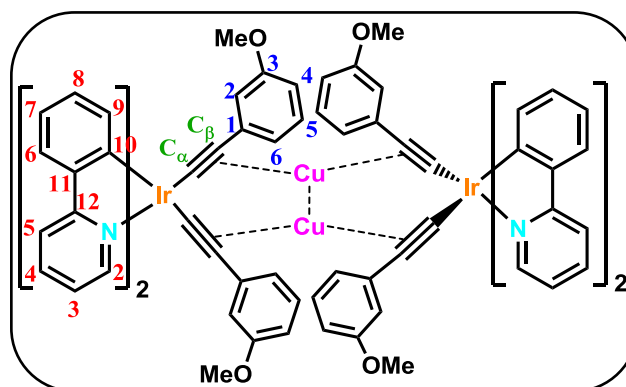






### Síntesis de $[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$ (**36**).

Mediante el mismo procedimiento con el que se preparan los derivados **34** y **35** se obtiene el compuesto **36** como un sólido naranja (0.120 g, 91%), utilizando  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_2$  (0.1 g, 0.080 mmol) y  $\text{CuC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3}]_n$  (0.03 g, 0.160 mmol) como productos de partida.



**Análisis elemental:** calculados (%) para  $[\text{C}_{80}\text{H}_{60}\text{Cu}_2\text{Ir}_2\text{N}_4\text{O}_4]$  (1652.25): C, 58.10; H, 3.66; N, 3.39. Encontrados: C, 57.81; H, 3.75; N, 3.69%.

**IR**( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  2021(md), 1952(f).

**MALDI-TOF (+):**  $m/z$  (%): 501  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2]^+$  (25), 632  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})]^+$  (30), 763  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_2]^+$  (28), 826  $[\text{IrCu}(\text{ppy})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_2]^+$  (24), 1212  $[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_2(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_3]^+$  (10), 1367  $[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_3(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_3]^+$  (100), 1499  $[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_3(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]^+$  (19), 1521  $[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_3]^+$  (10), 1652  $[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]^+$  (6), 1715  $[\text{Ir}_2\text{Cu}_3(\text{ppy})_4(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]^+$  (22).

**$^1\text{H}$  RMN (400.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 9.82 (d,  $J = 5.6$  Hz, 4H,  $\text{H}^2_{\text{ppy}}$ ), 7.81 (d,  $J = 7.9$  Hz, 4H,  $\text{H}^5_{\text{ppy}}$ ), 7.61 (m, 8H,  $\text{H}^{6,4}_{\text{ppy}}$ ), 7.12 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H,  $\text{H}^3_{\text{ppy}}$ ), 6.96 (t,  $J = 7.7$  Hz, 4H,  $\text{H}^5_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 6.77 (m, 8H,  $\text{H}^{7,8}_{\text{ppy}}$ ), 6.69 (dd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 4H,  $\text{H}^6_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 6.48 (d,  $^3J = 7.6$  Hz, 4H,  $\text{H}^4_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 6.35 (s, 4H,  $\text{H}^2_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 6.32 (d,  $J = 7.3$  Hz, 4H,  $\text{H}^9_{\text{ppy}}$ ), 3.37 (s, 12H, -OMe).

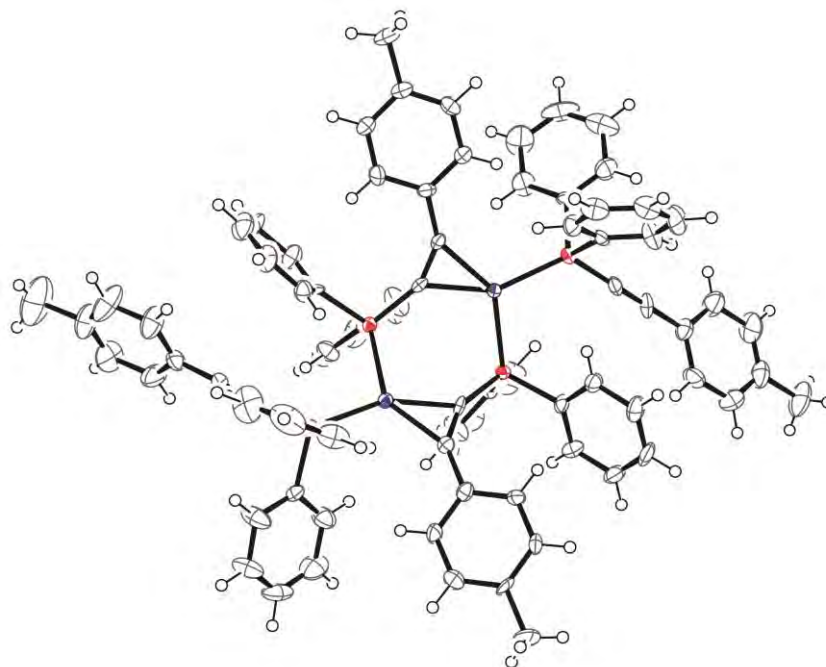
**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (100.62 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , 298 K,  $\delta$ ):** 168.6 (s,  $\text{C}^{12}_{\text{ppy}}$ ), 162.5 (s,  $\text{C}^{11}_{\text{ppy}}$ ), 159.3 (s,  $\text{C}^3_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 152.6 (s,  $\text{C}^2_{\text{ppy}}$ ), 144.1 (s,  $\text{C}^{10}_{\text{ppy}}$ ), 136.3 (s,  $\text{C}^4_{\text{ppy}}$ ), 130.4 (s,  $\text{C}^9_{\text{ppy}}$ ), 128.9 (s,  $\text{C}^8_{\text{ppy}}$ ), 128.8 (s,  $\text{C}^5_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 127.9 (s,  $\text{C}^1_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 123.8 (s,  $\text{C}^6_{\text{ppy}}$ ), 123.3 (s,  $\text{C}^4_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 122.3 (s,  $\text{C}^3_{\text{ppy}}$ ), 120.9 (s,  $\text{C}^7_{\text{ppy}}$ ), 119.1 (s,  $\text{C}^5_{\text{ppy}}$ ), 116.5 (s,  $\text{C}_{\alpha/\beta}$ ), 115.7 (s,  $\text{C}^2_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 113.2 (s,  $\text{C}^6_{\text{C}_6\text{H}_4}$ ), 107.6 (s,  $\text{C}_{\alpha/\beta}$ ), 54.0 (s,  $\text{C}_{\text{-OMe}}$ ).

**Preparación de monocristales:** Por lenta difusión de *n*-hexano en una disolución del derivado **36** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente se obtienen cristales naranjas de tamaño adecuado para su estudio por difracción de Rayos X.

## D. Datos cristalográficos

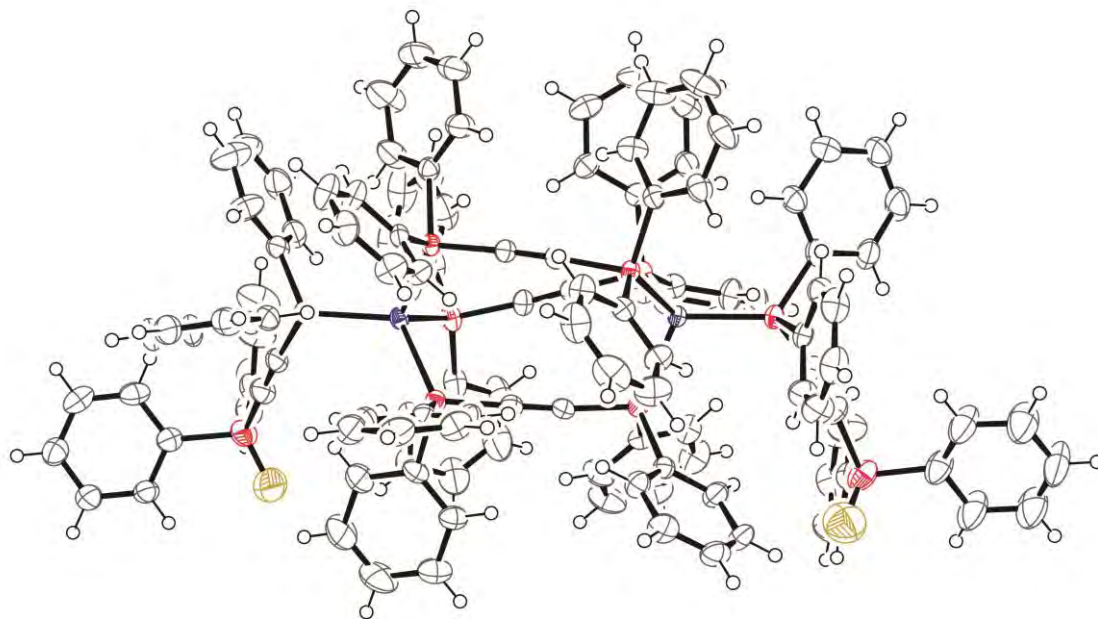
**Tabla D1:** Datos cristalográficos y de la resolución de la estructura para el complejo  $[\{\text{Pt}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CTol})(\mu\text{-}\kappa\text{P}:\eta^2\text{-PPH}_2\text{C}\equiv\text{CTol})\}_2]$  (4).

Fórmula empírica	$\text{C}_{84}\text{H}_{68}\text{P}_4\text{Pt}_2$
Peso molecular	1591.44
Temperatura (K)	173(1)
Sistema cristalino	ortorómbico
Grupo espacial	$P212121$
$a(\text{Å})$ ; $\alpha(^{\circ})$	18.1764(3); 90
$b(\text{Å})$ ; $\beta(^{\circ})$	19.1815(3); 90
$c(\text{Å})$ ; $\gamma(^{\circ})$	19.8367(4); 90
$V(\text{Å}^3)$	6916.1(2)
Z	4
Densidad calculada ( $\text{Mg/m}^3$ )	1.528
Coefficiente de absorción ( $\text{mm}^{-1}$ )	4.179
$F(000)$	3152
Rango de $2\theta(^{\circ})$	1.52 a 27.88
Indices	$0 \leq h \leq 23, 0 \leq k \leq 25, -25 \leq l \leq 26$
Datos / restricciones / parametros	15641 / 0 / 815
Bondad del modelo en $F^2$ <sup>[a]</sup>	1.068
Indices $R$ finales $[I > 2\sigma(I)]$ <sup>[a]</sup>	$R1 = 0.0492, wR2 = 0.1040$
Indices finales $R$ (todos los datos)	$R1 = 0.0834, wR2 = 0.1173$
Mayor y menor pico residual	1.085 y $-1.140 \text{ eÅ}^{-3}$



**Tabla D2:** Datos cristalográficos y de la resolución de la estructura para el complejo  $[\text{Pt}_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CP}(\text{O})\text{Ph}_2)_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{PP}'\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}_2)_3\cdot 1.5\text{THF}]$  (**8**·1.5THF).

Fórmula empírica	$\text{C}_{138.5}\text{H}_{112}\text{O}_7\text{P}_{10}\text{Pt}_2$
Peso molecular	2588.32
Temperatura (K)	173(1)
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P21/n$
$a(\text{Å}); \alpha(^{\circ})$	13.1666(2); 90
$b(\text{Å}); \beta(^{\circ})$	28.5794(5); 99.4900(10)
$c(\text{Å}); \gamma(^{\circ})$	32.5787(5); 90
$V(\text{Å}^3); Z$	12091.4(3)
$Z$	4
Densidad calculada ( $\text{Mg/m}^3$ )	1.374
Coefficiente de absorción ( $\text{mm}^{-1}$ )	2.494
$F(000)$	4774
Rango de $2\theta(^{\circ})$	2.67 a 26.37
Indices	$-16 \leq h \leq 16, -35 \leq k \leq 35, -40 \leq l \leq 40$
Datos / restricciones / parámetros	24620 / 7 / 1364
Bondad del modelo en $F^2$ <sup>[a]</sup>	1.114
Indices $R$ finales $[I > 2\sigma(I)]$ <sup>[a]</sup>	$R1 = 0.0365, wR2 = 0.1036$
Indices finales $R$ (todos los datos)	$R1 = 0.0466, wR2 = 0.1110$
Mayor y menor pico residual	2.149 y -1.183 e.Å <sup>-3</sup>









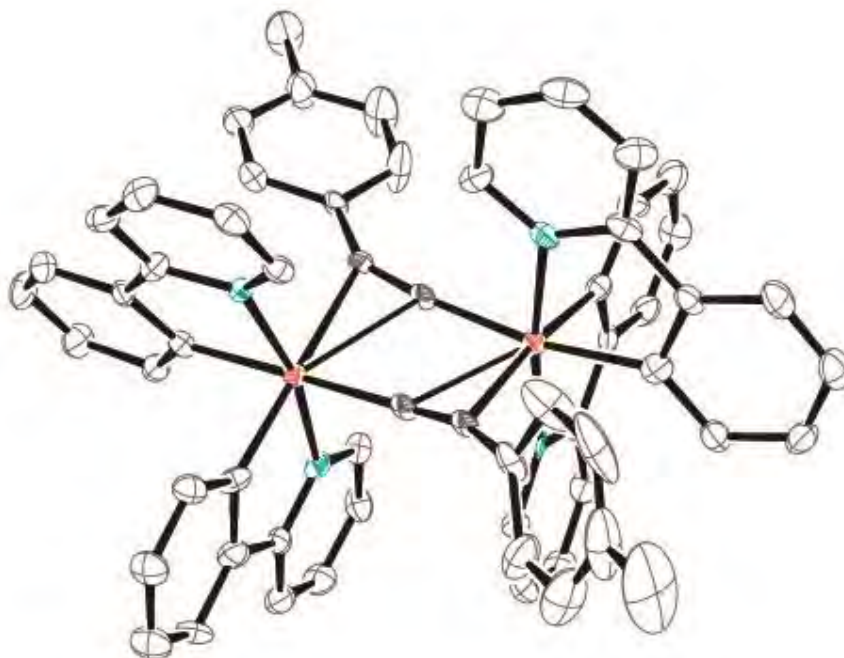






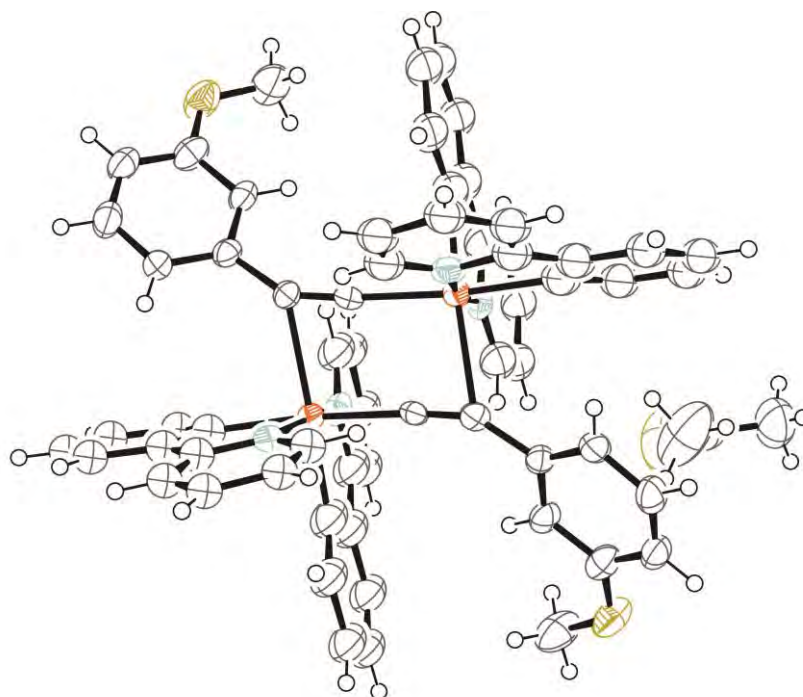
**Tabla D8:** Datos cristalográficos y de la resolución de la estructura para el complejo  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CTol})]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (**23** · 2CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>).

Fórmula empírica	C <sub>68</sub> H <sub>58</sub> Ir <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Peso molecular	1347.58
Temperatura (K)	150(1)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/c
a(Å); α(°)	13.1506(2); 90
b(Å); β(°)	10.13610(10); 98.4640(10)
c(Å); γ(°)	41.1377(6); 90
V (Å <sup>3</sup> )	5423.76(13)
Z	4
Densidad calculada (Mg/m <sup>3</sup> )	1.65
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	4.943
F(000)	2656
Rango 2θ (°)	2.071 a 25.681
Índices	-16 ≤ h ≤ 16, 0 ≤ k ≤ 13, 0 ≤ l ≤ 53
Datos/ restricciones/parámetros	10250 / 0 / 674
Bondad del modelo en F <sup>2(a)</sup>	0.937
Índices R finales [I > 2σ(I)] <sup>(a)</sup>	R1 = 0.0492, wR2 = 0.1115
Índices R finales (con todos los datos)	R1 = 0.0596, wR2 = 0.1209
Mayor y menor pico residual (eÅ <sup>-3</sup> )	2.17 y -1.261



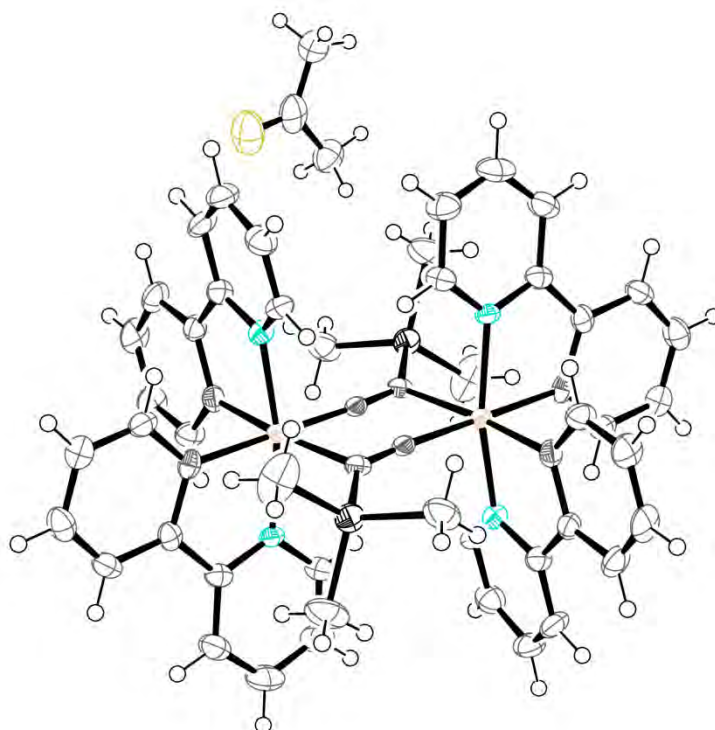
**Tabla D9:** Datos cristalográficos y de la resolución de la estructura para el complejo  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (**25**·2CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>).

Fórmula empírica	C <sub>68</sub> H <sub>58</sub> Ir <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Peso molecular	1347.58
Temperatura (K)	220(2)
Sistema cristalino	Ortorómbico
Grupo espacial	F 2 -2d
a(Å); α(°)	27.9776(10); 90
b(Å); β(°)	14.8461(4); 90
c(Å); γ(°)	26.4911(8); 90
V (Å <sup>3</sup> )	11003.3(6)
Z	8
Densidad calculada (Mg/m <sup>3</sup> )	1.666
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	4.888
F(000)	5440
Rango 2θ (°)	3.146 a 27.478
Índices	-36 ≤ h ≤ 36, -19 ≤ k ≤ 17, -34 ≤ l ≤ 34
Datos/ restricciones/parámetros	6280 / 0 / 234
Bondad del modelo en F <sup>2(a)</sup>	1.213
Índices R finales [I > 2σ(I)] <sup>(a)</sup>	R1 = 0.0351, wR2 = 0.0784
Índices R finales (con todos los datos)	R1 = 0.0426, wR2 = 0.0812
Mayor y menor pico residual (eÅ <sup>-3</sup> )	0.93 y -0.869



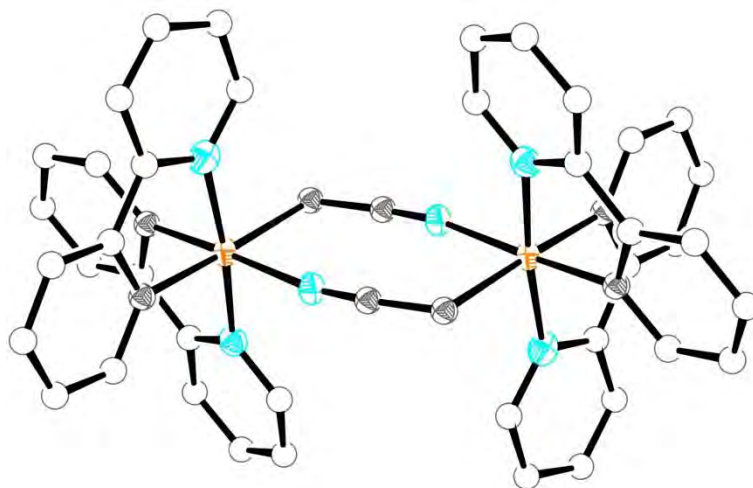
**Tabla D10:** Datos cristalográficos y de la resolución de la estructura para el complejo  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-}\kappa\text{C}^\alpha\text{:}\eta^2\text{-C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (**27**·2CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>).

Fórmula empírica	C <sub>60</sub> H <sub>62</sub> Ir <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Peso molecular	1311.71
Temperatura (K)	173(1)
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P -1
a(Å); α(°)	10.3227(4); 71.462(3)
b(Å); β(°)	11.3061(8); 77.313(4)
c(Å); γ(°)	12.6139(9); 71.342(4)
V (Å <sup>3</sup> )	1310.98(15)
Z	1
Densidad calculada (Mg/m <sup>3</sup> )	1.661
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	5.163
F(000)	648.0
Rango 2θ (°)	2.883 a 25.025
Índices	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15
Datos/ restricciones/parámetros	4615 / 0 / 316
Bondad del modelo en F <sup>2(a)</sup>	1.006
Índices R finales [I > 2σ(I)] <sup>(a)</sup>	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0672
Índices R finales (con todos los datos)	R1 = 0.0475, wR2 = 0.0714
Mayor y menor pico residual (eÅ <sup>-3</sup> )	1.150 y -1.033



**Tabla D11:** Datos cristalográficos y de la resolución de la estructura para el complejo  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-CH}_2\text{CN})_2] \cdot 1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**29** · 1.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

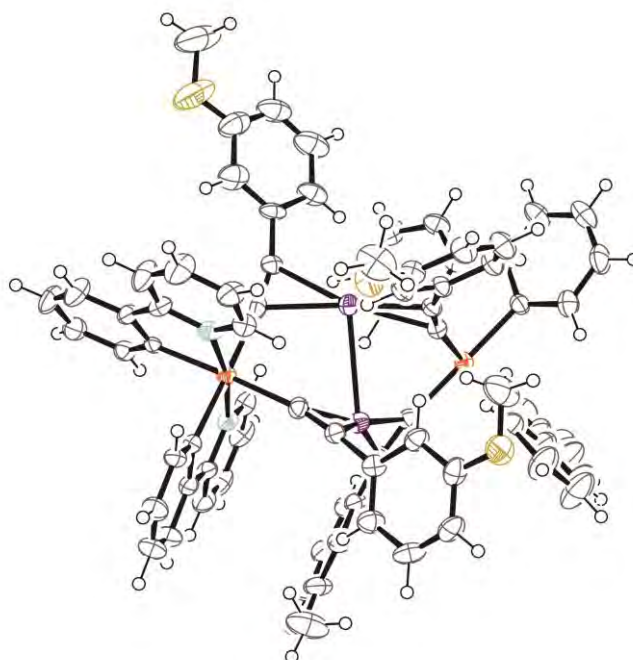
Fórmula empírica	$\text{C}_{56}\text{H}_{50}\text{Ir}_2\text{N}_4$
Peso molecular	1214.62
Temperatura (K)	173(1)
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
a(Å); $\alpha$ (°)	8.7163(4); 86.160(2)
b(Å); $\beta$ (°)	9.9747(5); 89.497(2)
c(Å); $\gamma$ (°)	13.0686(6); 85.358(3)
V (Å <sup>3</sup> )	1129.94(9)
Z	1
Densidad calculada (Mg/m <sup>3</sup> )	1.785
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	6.102
F(000)	586
Rango $2\theta$ (°)	3.125 a 26.371
Índices	$-10 \leq h \leq 10$ , $-12 \leq k \leq 12$ , $-16 \leq l \leq 16$
Datos/ restricciones/parámetros	4602/ 0 / 288
Bondad del modelo en $F^2$ <sup>(a)</sup>	1.073
Índices R finales $[I > 2\sigma(I)]$ <sup>(a)</sup>	R1 = 0.0304, wR2 = 0.0785
Índices R finales (con todos los datos)	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0805
Mayor y menor pico residual (eÅ <sup>-3</sup> )	3.016 y -1.303





**Tabla D12:** Datos cristalográficos y de la resolución de la estructura para el complejo  $[\text{Ir}_2\text{Ag}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**32**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

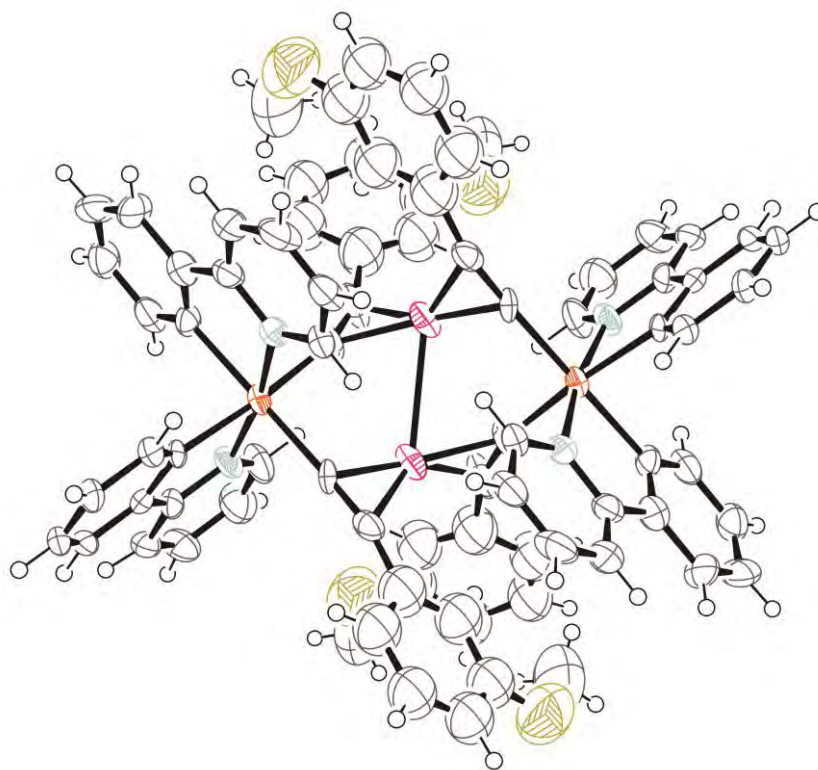
Fórmula empírica	$\text{C}_{82}\text{H}_{64}\text{Ag}_4\text{Cl}_4\text{Ir}_2\text{N}_4\text{O}_4$
Peso molecular	1826.38
Temperatura (K)	173(1)
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P -1
$a(\text{Å}); \alpha(^{\circ})$	15.1965(6); 68.885(2)
$b(\text{Å}); \beta(^{\circ})$	15.8191(7); 77.294(2)
$c(\text{Å}); \gamma(^{\circ})$	17.1188(4); 71.2650(10)
$V(\text{Å}^3)$	3610.2(2)
Z	2
Densidad calculada ( $\text{Mg/m}^3$ )	1.680
Coefficiente de absorción ( $\text{mm}^{-1}$ )	4.259
$F(000)$	1780
Rango $2\theta$ ( $^{\circ}$ )	2.469 a 27.342
Índices	$-19 \leq h \leq 19, -20 \leq k \leq 20, -21 \leq l \leq 22$
Datos/ restricciones/parámetros	16153/ 0 / 860
Bondad del modelo en $F^2(a)$	1.031
Índices R finales $[I > 2\sigma(I)]^{(a)}$	$R1 = 0.0446, wR2 = 0.1054$
Índices R finales (con todos los datos)	$R1 = 0.0684, wR2 = 0.1134$
Mayor y menor pico residual ( $\text{eÅ}^{-3}$ )	1.863 y -1.972





**Tabla D14:** Datos cristalográficos y de la resolución de la estructura para el complejo  $[\text{Ir}_2\text{Cu}_2(\text{ppy})_4(\mu\text{-C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{OMe-3})_4]$  (**36**).

Fórmula empírica	$\text{C}_{86}\text{H}_{72}\text{Cu}_2\text{Ir}_2\text{N}_4\text{O}_6$
Peso molecular	1652.80
Temperatura (K)	120(1)
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	$I-4$
$a(\text{Å}); \alpha(^{\circ})$	17.5630(3); 90
$b(\text{Å}); \beta(^{\circ})$	17.5630(3); 90
$c(\text{Å}); \gamma(^{\circ})$	20.9820(4); 90
$V(\text{Å}^3)$	6472.1(3)
Z	4
Densidad calculada ( $\text{Mg/m}^3$ )	1.696
Coefficiente de absorción ( $\text{mm}^{-1}$ )	4.804
$F(000)$	3248
Rango $2\theta$ ( $^{\circ}$ )	3.135 a 27.479
Índices	$-22 \leq h \leq 22, -22 \leq k \leq 22, -27 \leq l \leq 27$
Datos/ restricciones/parámetros	7402/ 9 / 362
Bondad del modelo en $F^2(a)$	1.043
Índices R finales $[I > 2\sigma(I)]^{(a)}$	$R1 = 0.0430, wR2 = 0.1009$
Índices R finales (con todos los datos)	$R1 = 0.0515, wR2 = 0.1049$
Mayor y menor pico residual ( $\text{eÅ}^{-3}$ )	2.07 y -1.209



## Ε. Bibliografía

- 1 Otwinowski, Z.; Minor, W., In *Methods in Enzymology*, Carter, C. V., Jr.; Sweet, R. M., Eds. Academic Press: New York, 1997; Vol. 276A, pp 307.
- 2 Blessing, R. H., *Acta Crystallogr.* **1995**, *A51*, 33.
- 3 Parkin, S.; Moezzi, B.; Hope, H., *J. Appl. Cryst.* **1995**, *28*, 53.
- 4 Beursken, P. T.; Beursken, G.; de Gelder, R.; Smits, J. M. M.; García-Granda, S.; Gould, R. O., *DIRDIF2008*. Crystallography Laboratory, Radboud University Nijmegen, Toernooiveld 1, 65525 ED Nijmegen, The Netherlands, 2008.
- 5 Sheldrick, G. M., *Acta Crystallogr., Sect. A* **2015**, *71* (1), 3.
- 6 Sheldrick, G. M., *SHELX-97, a Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen: Germany, 1997.
- 7 Farrugia, L. J., *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32* (4), 837.
- 8 Gaussian 09, R. B., 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, T. Keith, 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- 9 (a) Norell Bader, A. J.; Ilkevich, A. A.; Kosilkin, I. V.; Leger, J. M., *Nano Lett.* **2011**, *11* (2), 461; (b) Pertegas, A.; Shavaleev, N. M.; Tordera, D.; Orti, E.; Nazeeruddin, M. K.; Bolink, H. J., *J. Mat. Chem. C* **2014**, *2* (9), 1605; (c) Qian, G.; Lin, Y.; Wantz, G.; Davis, A. R.; Carter, K. R.; Watkins, J. J., *Adv. Funct. Mat.* **2014**, *24* (28), 4484; (d) Tang, S.; Buchholz, H. A.; Edman, L., *J. Mat. Chem. C* **2015**, *3* (31), 8114.

- 10 Kliman, L. T.; Mlynarski, S. N.; Morken, J. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (37), 13210.
- 11 Carty, A. J.; Hota, N. K.; Ng, T. W.; Patel, H. A.; O'Connor, T. J., *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 2706.
- 12 Berenguer, J. R.; Forniés, J.; Gil, B.; Lalinde, E., *Chem. Eur. J.* **2006**, *12* (3), 785.
- 13 (a) Gómez-Cordón, J., *Tesis Doctoral*. Universidad de la Rioja. Logroño, 2000; (b) Gil, B., *Tesis Doctoral*. Universidad de la Rioja. Logroño, 2007.
- 14 Mauro, M.; De Paoli, G.; Otter, M.; Donghi, D.; D'Alfonso, G.; De Cola, L., *Dalton Trans.* **2011**, *40* (45), 12106.
- 15 Schmid, B.; Garces, F. O.; Watts, R. J., *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (1), 9.

