



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TESIS DOCTORAL

Título
Compuestos heterometálicos de iones de capa cerrada con ligandos macrocíclicos
Autor/es
Rocío Donamaría Sáez
Director/es
José María López de Luzuriaga Fernández y María Elena Olmos Pérez
Facultad
Facultad de Ciencia y Tecnología
Titulación
Departamento
Química
Curso Académico



Compuestos heterometálicos de iones de capa cerrada con ligandos macrocíclicos, tesis doctoral de Rocío Donamaría Sáez, dirigida por José María López de Luzuriaga Fernández y María Elena Olmos Pérez (publicada por la Universidad de La Rioja), se difunde bajo una Licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported.

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

- © El autor
- © Universidad de La Rioja, Servicio de Publicaciones, 2019
publicaciones.unirioja.es
E-mail: publicaciones@unirioja.es



**UNIVERSIDAD
DE LA RIOJA**



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA

COMPUESTOS HETEROMETÁLICOS DE IONES DE CAPA CERRADA CON LIGANDOS MACROCÍCLICOS.

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

Rocío Donamaría Sáez

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

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

CERTIFICAN:

Que la presente memoria, titulada “*Compuestos heterometálicos de iones de capa cerrada con ligandos macrocíclicos*”, ha sido realizada en el Departamento de Química de la Universidad de La Rioja, área de Química Inorgánica, bajo nuestra dirección por la Licenciada y Máster Rocío Donamaría Sáez y autorizamos su presentación para que sea calificada como *Tesis Doctoral*.

Logroño, octubre de 2018

Porf. Dr. José M^a López de Luzuriaga

Dra. M^a Elena Olmos Pérez

"Acérquense al borde"
"No podemos. Tenemos miedo"
"Acérquense al borde"
"No podemos. Nos caeremos"
"Acérquense al borde"
Y se acercaron
Y él los empujó
Y volaron.

Guillaume Apollinaire

*"...porque hasta una patada en el culo
te empuja hacia adelante."*

Anónimo

A Jesús y Maite, mis padres.

A la memoria de Santos.

Escribir una Tesis Doctoral no se hace en dos días, ni es mérito de una sola persona. Ahora, que parece que esta etapa está llegando a su fin, me gustaría dar las gracias a todas las personas que han participado, tanto de forma directa como indirecta, en la realización de esta memoria, que ha supuesto varios años de dedicación.

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a los directores de este trabajo y que son responsables de que esta tesis haya salido adelante. Al Prof. Dr. José María López de Luzuriaga y la Dr. M^o Elena Olmos, por abrirme las puertas al mundo de la investigación, por vuestra confianza, comprensión y apoyo, por todo lo que me habéis enseñado tanto en el ámbito de la química como en lo personal.

Al Dr. Miguel Monge, por su ayuda en la realización de los cálculos teóricos, por su paciencia cada vez que he llamado a su puerta con dudas sobre los mismos (¡que no han sido pocas!), y por su interés en el desarrollo de esta tesis.

Al Prof. Dr. Sandy Blake, por darme la oportunidad de realizar una estancia de investigación en su grupo de la Universidad de Nottingham y por enseñarme tanto de cristalografía. A Alex Seal y Edgar Peris, por vuestro apoyo, tan necesario cuando estás lejos de casa, por hacer de esta experiencia un antes y un después en mi vida.

A mis compañeras de laboratorio y despacho y, sobre todo, amigas: Sábel y María R. Son muchas las cosas que hemos compartido (y seguimos haciéndolo): máster, tesis, clases de pilates y de zumba, días de piscina y noches de pincho-pote. Gracias por todo, por el apoyo en los malos momentos, por ser mi pañuelo cuando necesito desahogarme y, sobre todo, gracias por los muchos buenos ratos que hemos pasado juntas, tanto dentro como fuera de la universidad,

A María G., por esos ratitos cuando bajamos al café y al vicio, por tu alegría diaria y tu amistad.

Al resto de compañeros de laboratorio y amigos, con los que he compartido tantas experiencias: a Sonia, Marta, Dani, Quintana y a las nuevas incorporaciones. A David, Juli y Elena M., por guiar mis primeros pasos en el laboratorio.

Al resto del Departamento de química: platineros, orgánicos, químico-físicos... por tener siempre un gesto amable.

A la Comunidad Autónoma de La Rioja (C.A.R.) por la concesión de una beca FPI.

Por último, quisiera dar las gracias a todas aquellas personas, que sin pertenecer al mundo de la química me han apoyado y han mostrado interés por este trabajo.

A mis amigos/as, Natalia, David, Esther, Víctor, Carlos y Alfredo por escucharme con paciencia hablar sobre la tesis, aunque les pareciese un auténtico peñazo. A Judith, por hacer que la portada

de esta tesis parezca profesional (y no tenga marcas de agua y se vea pixelada, jeje). A Nuria y Víctor, por guiarme y acogerme en su casa los primeros días de la estancia. A Germán, Merchi, Lucía y Rubén, por esa visita de pirados en Nottingham, siempre lo recordaré.

A mi familia, mis tías, tíos, mi abuela y mis primos, en especial a Carla y Raúl, por apoyarme en cada paso. Con una mención aparte para Ascen y María, mis chicas Aransay, por esas tardes de paseo, coca-cola y patas fritas que me hacen desconectar y recargar pilas. Y a Javi, por interesarse siempre por cómo llevo la tesis y recordarme que la dedicatoria y los agradecimientos son muy importantes 😊.

A Rafa. Sin tu ayuda, paciencia, comprensión, cariño y apoyo nunca hubiese llegado hasta aquí, gracias por estar a mi lado en cada paso.

Y, por último, a mis padres, Jesús y Maitte, y a mi hermano, Jesús. No hay palabras para agradeceros todo lo que hacéis por mí día a día, todo lo que he sido, soy y seré es gracias a vosotros.

ÍNDICE

Resumen	1
Summary	3
Abreviaturas	5

INTRODUCCIÓN

1. Introducción	9
1.1. El oro y la aurofilia	9
1.2. Interacciones heterometálicas Au ⁺ ···M	13
1.3. Ligandos macrocíclicos	19
1.4. Objetivos	22
2. Bibliografía	24

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Capítulo 1. Síntesis de derivados heterometálicos Au(I)-M(I) (M=Cu, Ag y Tl) con ligandos tioéter corona [9]aneS₃ (L₁), [14]aneS₄ (L₂) y [24]aneS₈ (L₃).

1.1. Introducción	27
1.2. Derivados de Au(I)-Cu(I) (1-6)	30
1.2.1. Síntesis y caracterización espectroscópica	30
1.2.2. Estudio de las estructuras cristalinas de los complejos de Au(I)-Cu(I) 1-5	34
1.2.3. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos de Au(I)-Cu(I) 1-6	39
1.2.4. Estudio teórico a nivel TD-DFT de las propiedades ópticas de los complejos de Au(I)-Cu(I) 1, 4 y 5	45
1.3. Derivados de Au(I)-Ag(I) (7-13)	55
1.3.1. Síntesis y caracterización espectroscópica	55
1.3.2. Estudio de las estructuras cristalinas de los complejos de Au(I)-Ag(I) 7, 8, 9, 10a, 10b, 12 y 13	60
1.3.3. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos de Au(I)-Ag(I) 7-13	69
1.3.4. Estudio teórico a nivel TD-DFT de las propiedades ópticas de los complejos de Au(I)-Ag(I) 7, 9, 12 y 13	76

1.3.5. Estudio teórico a nivel DFT y TD-DFT de las propiedades ópticas de los complejos de Au(I)-Ag(I) de estequiometría $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)\}]_2$ (10a y 10b)	88
1.4. Derivados de Au(I)-Tl(I) (14-19)	99
1.4.1. Síntesis y caracterización espectroscópica	99
1.4.2. Estudio de las estructuras cristalinas de los complejos de Au(I)-Tl(I) 14, 16, 18 y 19	102
1.4.3. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos de Au(I)-Tl(I)	109
1.4.4. Estudio teórico a nivel TD-DFT de los complejos de Au(I)-Tl(I) 14, 16 y 19	115
1.5. Bibliografía	125

Capítulo 2. Síntesis de derivados heterometálicos Au(I)-M(I) (M=Cu, Ag y Tl) con ligandos macrocíclicos L₄ y L₅.

2.1. Introducción	131
2.2. Derivados de Au(I)-Cu(I) (20-23)	135
2.2.1. Síntesis y caracterización espectroscópica	135
2.2.2. Estudio de las estructuras cristalinas de los complejos de Au(I)-Cu(I) 20-23	140
2.2.3. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos de Au(I)-Cu(I) 20 y 22	145
2.2.4. Estudio teórico a nivel DFT y TD-DFT de los complejos de Au(I)-Cu(I) 20 y 22	148
2.3. Derivados de Au(I)-Ag(I) (24-29)	156
2.3.1. Síntesis y caracterización espectroscópica	156
2.3.2. Estudio de las estructuras cristalinas de los complejos de Au(I)-Ag(I) 24-29	160
2.3.3. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos de Au(I)-Ag(I) 24-29	167
2.3.4. Estudio teórico a nivel TD-DFT de las propiedades ópticas de los complejos de Au(I)-Ag(I) 25 y 27	174
2.4. Derivados de Au(I)-Tl(I) (30-35)	183
2.4.1. Síntesis y caracterización espectroscópica	183
2.4.2. Estudio de las estructuras cristalinas de los complejos de Au(I)-Tl(I) 30, 31a, 31b, 32 y 33	187
2.4.3. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos de Au(I)-Tl(I) 30-35	199
2.5. Síntesis, caracterización y propiedades ópticas del complejo $\{[Ag(L_4)][Au_2Tl(C_6F_5)_4]\}_n$ (36)	209
2.6. Bibliografía	218

Capítulo 3. Isómeros *E* y *Z* del complejo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}] \text{aneS}_3)\}]_2$ (10a-10b).

3.1. Introducción	223
3.1.1. Polimorfismo.....	223
3.1.2. Cristalografía de alta presión	225
3.1.3. Objetivos y características de los isómeros <i>E</i> y <i>Z</i> del complejo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}] \text{aneS}_3)\}]_2$ (10a y 10b)	230
3.2. Isomerización <i>Z/E</i>	233
3.3. Estudio teórico de las interacciones presentes en el isómero <i>E</i> - $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}] \text{aneS}_3)\}]_2$ (10a)	236
3.3.1. Sistemas modelo	236
3.3.2. Análisis de las interacciones	239
3.4. Cristalografía a alta presión	248
3.4.1. Estudio cristalográfico a diferente temperatura y a alta presión del isómero <i>E</i> - $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}] \text{aneS}_3)\}]_2$ (10a)	251
3.4.1.1. Experimento a temperatura variable	252
3.4.1.2. Cambios en las dimensiones de la celdilla unidad en función de la presión	253
3.4.1.3. Cambio de fase	255
3.4.1.4. Cambios estructurales en función de la presión	256
3.4.1.5. Estudios de luminiscencia y estudio teórico a nivel DFT a diferente presión	263
3.4.2. Estudio cristalográfico a alta presión del isómero <i>Z</i> - $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}] \text{aneS}_3)\}]_2$ (10b)	275
3.4.2.1. Cambios en las dimensiones de la celdilla unidad en función de la presión	276
3.4.2.2. Cambio de fase	278
3.4.2.3. Cambios estructurales en función de la presión	281
3.5. Bibliografía.....	287

PARTE EXPERIMENTAL

1. Técnicas instrumentales y espectroscópicas empleadas en la caracterización de compuestos	289
1.1. Análisis elemental	289
1.2. Espectros de Infrarrojo.....	289

1.3. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear.....	289
1.4. Espectros de masas.....	289
1.5. Difracción de Rayos X de monocristal	290
1.6. Difracción de Rayos X de monocristal a alta presión y a temperatura variable.....	291
1.7. Espectros de UV-Vis	292
1.8. Espectros de luminiscencia. Determinación de tiempos de vida de emisión.....	292
1.9. Medidas de conductividad.....	293
2. Síntesis de reactivos	294
3. Síntesis de nuevos compuestos.....	295
3.1. Síntesis de $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Cu([9]aneS_3)\}]$ (1)	295
3.2. Síntesis de $[Cu([14]aneS_4)][Au(C_6F_5)_2]$ (2).....	299
3.3. Síntesis de $[Cu_2([24]aneS_8)][Au(C_6F_5)_2]$ (3).....	303
3.4. Síntesis de $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Cu([9]aneS_3)\}]$ (4).....	307
3.5. Síntesis de $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Cu([14]aneS_4)\}]$ (5).....	311
3.6. Síntesis de $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}_2\{Cu_2([24]aneS_8)\}]$ (6).....	315
3.7. Síntesis de $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)_2\}]_2$ (7).....	317
3.8. Síntesis de $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ag([14]aneS_4)_2\}]_2$ (8).....	321
3.9. Síntesis de $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Ag_2([24]aneS_8)\}]$ (9).....	325
3.10. Síntesis de $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)\}]_2$ (10a-10b).....	329
3.11. Síntesis de $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)_2\}]_2$ (11).....	337
3.12. Síntesis de $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([14]aneS_4)\}]$ (12).....	339
3.13. Síntesis de $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}_2\{Ag_2([24]aneS_8)\}]$ (13).....	343
3.14. Síntesis de $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ti([9]aneS_3)\}]_2$ (14).....	347
3.15. Síntesis de $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ti([14]aneS_4)\}]$ (15).....	351
3.16. Síntesis de $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Ti_2([24]aneS_8)\}]$ (16).....	353
3.17. Síntesis de $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ti([9]aneS_3)\}]$ (17).....	357
3.18. Síntesis de $[\{AuTi(C_6Cl_5)_2\}([14]aneS_4)]_n$ (18).....	359
3.19. Síntesis de $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}_2\{Ti_2([24]aneS_8)\}]_n$ (19).....	363
3.20. Síntesis de $[Cu(L_4)][Au(C_6F_5)_2]$ (20).....	367
3.21. Síntesis de $[Cu(L_5)][Au(C_6F_5)_2]$ (21).....	371
3.22. Síntesis de $[Cu(L_4)][Au(C_6Cl_5)_2]$ (22).....	375
3.23. Síntesis de $[Cu(L_5)][Au(C_6Cl_5)_2]$ (23).....	379
3.24. Síntesis de $[Ag(L_4)][Au(C_6F_5)_2]$ (24).....	383
3.25. Síntesis de $[\{Au_2Ag_2(C_6F_5)_4\}\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Ag(L_4)\}_2]$ (25).....	387
3.26. Síntesis de $[Ag(L_5)][Au(C_6F_5)_2]$ (26).....	391
3.27. Síntesis de $[\{Au_2Ag_2(C_6F_5)_4\}\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ag(L_5)\}]_n$ (27).....	395

3.28. Síntesis de $[Ag(L_4)][Au(C_6Cl_5)_2]$ (28).....	399
3.29. Síntesis de $[Ag(L_5)][Au(C_6Cl_5)_2]$ (29).....	403
3.30. Síntesis de $[Au(C_6F_5)_2]\{Ti(L_4)\}$ (30).....	407
3.31. Síntesis de $[AuTi(C_6F_5)_2]_2(L_4)_n$ (31).....	411
3.32. Síntesis de $[Au(C_6F_5)_2]\{Ti(L_5)\}$ (32).....	417
3.33. Síntesis de $[Au_2Ti(C_6F_5)_4]\{Ti(L_5)\}_n$ (33).....	421
3.34. Síntesis de $[Au(C_6Cl_5)_2]\{Ti(L_4)\}$ (34).....	425
3.35. Síntesis de $[Au(C_6Cl_5)_2]\{Ti(L_5)\}$ (35).....	427
3.36. Síntesis de $[Ag(L_4)][Au_2Ti(C_6F_5)_2]_4$ (36).....	429
4. Tablas de datos cristalográficos de los estudios a alta presión.....	433
4.1. Datos del complejo $E-\{Au(C_6Cl_5)_2\}Ag([9]aneS_3)_2$ (10a) a diferentes presiones.....	433
4.2. Datos del complejo $Z-\{Au(C_6Cl_5)_2\}Ag([9]aneS_3)_2$ (10b) a diferentes presiones.....	447
5. Detalles computacionales.....	457
6. Bibliografía.....	458

Conclusiones

Conclusiones.....	461
Conclusions.....	464

Resumen

El presente trabajo está dedicado a la síntesis y caracterización de nuevos complejos heterometálicos de oro(I) con otros metales de capa cerrada, como cobre(I), plata(I) o talio(I). La reactividad de los precursores heterometálicos de Au(I)/Cu(I), Au(I)/Ag(I) y Au(I)/Tl(I) frente a ligandos macrocíclicos de diferente naturaleza y capacidad coordinativa da lugar a la obtención de nuevos derivados que, en la mayoría de los casos, presentan interacciones metalofílicas. La realización de estudios experimentales de forma conjunta con estudios teóricos ha permitido analizar la relación entre las propiedades ópticas que presentan estos nuevos derivados y su estructura.

Esta memoria se ha dividido en tres capítulos; en los capítulos 1 y 2 se emplean diferentes tipos de ligandos macrocíclicos, mientras que el capítulo 3 se centra en el estudio de factores ajenos a la composición atómica de un complejo que pueden afectar a las propiedades ópticas del mismo.

El primer capítulo recoge la síntesis de complejos heterometálicos de Au(I) y Cu(I), Ag(I) o Tl(I) con ligandos macrocíclicos de tipo tioéter corona con diferente capacidad coordinativa ([9]aneS₃, [14]aneS₄ y [24]aneS₈). Se han obtenido complejos de diferente dimensionalidad y nuclearidad en función de las distintas variables, como son el tamaño del ligando tioéter corona, el heterometal empleado (Cu(I), Ag(I) o Tl(I)) o la variación del grupo perhalofenilo coordinado al centro de oro (C₆F₅ o C₆Cl₅). Además, se ha estudiado la influencia de la disposición estructural y de los ligandos arilo coordinados al centro de oro en las propiedades ópticas que presentan, junto con cálculos teóricos DFT y TD-DFT.

Asimismo, en el capítulo 2 se analiza la reactividad de los precursores heterometálicos de Au(I)/Cu(I), Au(I)/Ag(I) y Au(I)/Tl(I) frente a dos ligandos macrocíclicos que incorporan uno o dos sustituyentes metilquinolina para ampliar su capacidad coordinativa ([12]aneS₃N-CH₂Q y [12]aneS₂N₂-(CH₂Q)₂). En este caso, la proporción heterometal:ligando empleada en la reacción es un factor clave a la hora de obtener complejos de mayor o menor dimensionalidad o que presenten o no interacciones metalofílicas. En este apartado también se incluye un estudio de la relación entre la disposición estructural de los nuevos derivados sintetizados y las propiedades ópticas que presentan, completando el análisis con cálculos teóricos DFT y TD-DFT.

El tercer y último apartado de esta memoria recoge un estudio exhaustivo de las propiedades ópticas y de la naturaleza de las interacciones metalofílicas presentes en dos isómeros del complejo [Au(C₆Cl₅)₂]{Ag([9]aneS₃)₂}, cuya síntesis se describe en el capítulo 1. En primer lugar,

se ha realizado un estudio teórico de la naturaleza y la fortaleza de todas las interacciones débiles presentes en el isómero E - $\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)\}_2$. Por otro lado, se ha investigado la posible transformación de un isómero en el otro mediante variaciones de temperatura, presión y el empleo de diferentes disolventes. Por último, se han llevado a cabo estudios de cristalografía a alta presión analizando cómo los cambios en la interacción aurofílica provocados por el aumento de presión modifican las propiedades luminiscentes.

Summary

The present work is devoted to the synthesis and characterization of new heterometallic gold(I) complexes with other closed-shell metal ions, such as copper(I), silver(I) or thallium(I). The reactivity of the heterometallic Au(I)/Cu(I), Au(I)/Ag(I) and Au(I)/Tl(I) precursors against macrocyclic ligands of different nature and coordination capability leads to new derivatives which, in most cases, show metallophilic interactions. Experimental studies along with theoretical has allowed us to analyse the relationship between the optical properties that these new complexes show and their crystal structures.

This work is divided in three chapters; in chapters 1 and 2 different types of macrocyclic ligands have been used, while chapter 3 is devoted to the study of factors unrelated to the atomic composition of a complex which can affect its optical properties.

The first chapter deals with the synthesis of Au(I) and Cu(I), Ag(I) or Tl(I) heterometallic complexes with crown thioether macrocyclic ligands with different coordination capability ([9]aneS₃, [14]aneS₄ y [24]aneS₈). Complexes with different dimensionality and nuclearity have been obtained depending on the different variables, such as the size of the crown thioether ligand, the heterometal used (Cu(I), Ag(I) or Tl(I)) or the perhalophenyl group bonded to the Au(I) centre (C₆F₅ o C₆Cl₅). In addition, the influence of the structural arrangement and of the aryl ligands in the optical properties that the new derivatives show, together with DFT and TD-DFT theoretical calculations, have been studied.

Likewise, in chapter 2 the reactivity of the Au(I)/Cu(I), Au(I)/Ag(I) and Au(I)/Tl(I) heterometallic precursors against two macrocyclic ligands, which incorporate one or two methylquinoline substituents to extend their coordinative capability ([12]aneS₃N-CH₂Q y [12]aneS₂N₂-(CH₂Q)₂), has been analysed. In this case, the heterometal:ligand ratio used in the reaction is a key factor to obtain complexes of higher or lower dimensionality, or with or without metallophilic interactions. This section also includes a study of the relationship between the structural disposition of the new derivatives and their optical properties, completing this analysis with DFT and TD-DFT theoretical calculations.

The third and last chapter of this work includes an exhaustive study of the optical properties and the nature of the metallophilic interactions present in two isomers of the complex [Au(C₆Cl₅)₂]{Ag([9]aneS₃)₂}, whose synthesis is described in chapter 1. First, a theoretical study of the nature and strength of all the weak interactions that the *E*-[Au(C₆Cl₅)₂]{Ag([9]aneS₃)₂} isomer shows has been carried out. On the other hand, the possible transformation of one isomer into the

other has been studied through temperature and pressure variations and through the use of different solvents. Finally, high-pressure crystallographic studies have been carried out in order to analyse how changes in aurophilic interactions caused by pressure increases modify the luminescent properties.

Abreviaturas

General

RMN	Resonancia magnética nuclear
FT-IR	Transformada de Fourier para Infrarrojo
MS	Espectrometría de masas
UV-vis	Ultravioleta-visible
Λ_M	Conductividad molar
PM	Peso molecular
L	Ligando neutro
X	Halógeno o ligando monoaniónico
R	Arilo
E	Ligando quelato
M	Metal de transición
A	Metal alcalino
Mc	Macrociclo
Q	Quinolina
Me	Metilo
Et	Etilo
Ph	Fenilo
mes	Mesitilo
bipy	Bipiridina
py	Piridina
Phen	Fenantrolina
tht	Tetrahidrotiofeno
THF	Tetrahidrofurano
VOCs	Compuestos orgánicos volátiles (<i>volatile organic compounds</i>)
LED	Diodo emisor de luz (<i>light-emitting diode</i>)

OLED Diodo orgánico emisor de luz (*organic light-emitting diode*)

R Distancia entre dos átomos

V(R) Energía potencial a una distancia R

En RMN

m multiplete

t triplete

d doblete

s singlete

J Constante de acoplamiento

ppm partes por millón

o- orto-

p- para-

m- meta-

En IR

ν número de onda

ATR Reflectancia total atenuada (*Attenuated Total Reflectance*)

En MS

m/z masa/carga

MALDI Desorción/ionización láser asistida por una matriz (*matrix-assisted laser desorption/ionization*)

TOF Tiempo de vuelo (*Time of Flight*)

DIT Dithranol

HCCA ácido- α -ciano-4-hidroxicinámico

DCTB 1,1-diciano-4-*t*-butilfenil-3-metilbutadieno

En Rayos-X

ρ_e Densidad electrónica

Goof Bondad del ajuste (*Goodness of fit*)

Refl.	Reflexiones
d_{vdw}	distancia Van der Waals
PXRD	Difracción de rayos-X de polvo (<i>Powder X-Ray Diffraction</i>)

En Rayos-X a alta presión

DAC	Celda de yunque de diamante (<i>Diamond-Anvil Cell</i>)
PTM	Medio de transmisión de la presión (<i>Pressure Transmitting Medium</i>)
PRL	Luminiscencia de rubí a presión (<i>Pressure Rubi Luminescence</i>)
P	Presión
V	Volúmen
V/Z	Volúmen por molécula

En propiedades ópticas (UV-vis y luminiscencia)

ϵ	Absortividad molar
λ	Longitud de onda
λ_{abs}	Longitud de onda de absorción
T_{amb}	Temperatura ambiente
K_r	Constante de desactivación radiativa de la fluorescencia
K_p	Constante de desactivación radiativa de la fosforescencia
K_{nr}	Constante de desactivación no radiativa
ϕ	Rendimiento cuántico
ϕ_F	Rendimiento cuántico de la fluorescencia
ϕ_P	Rendimiento cuántico de la fosforescencia
τ	Tiempo de vida
τ_F	Tiempo de vida de la fluorescencia

τ_P	Tiempo de vida de la fosforescencia
ISC	Cruzamiento entre sistemas (<i>Intersystem crossing</i>)
em	Emisión
ex	Excitación
sh	Hombro (<i>shoulder</i>)

En cálculos teóricos

HOMO	Orbital molecular ocupado más alto en energía (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
LUMO	Orbital molecular vacío más bajo en energía (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
SOMO	Orbital molecular ocupado por un solo electrón (<i>Singly Occupied Molecular Orbital</i>)
HF	<i>Hartree Fock</i>
MP2	<i>Second-Order Møller-Plesset</i>
DFT	Teoría del funcional de la densidad (<i>Density Functional Theory</i>)
TD-DFT	Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (<i>Time Dependent Density Functional Theory</i>)
BSSE	Error de superposición de los conjuntos de bases (<i>Basis Set Superposition Error</i>)
PCM	Modelo continuo polarizable (<i>Polarizable Continuum Model</i>)
S	Singlete
T	Triplete
SVP	Potencial de núcleo efectivo de Stuttgart (<i>Stuttgart effective core potential</i>)
λ_{calc}	Longitud de onda calculada teóricamente
f	Fuerza del oscilador

MMLCT Transferencia de carga de metal-metal al ligando (*Metal-metal to ligand charge transfer*)

LMMCT Transferencia de carga del ligando a metal-metal (*Ligand to metal-metal charge transfer*)

MMC Transferencia de carga centrada en el metal

Rel. Relativistas

No rel. No relativistas

VE Electrones de valencia (*Valence Electrons*)



Introducción

1. Introducción

1.1. El oro y la *aurofilia*.

Actualmente, el estudio de la química del oro está creciendo rápidamente debido a su relevancia en una gran cantidad de temas relacionados con la ciencia de materiales. Por ejemplo: el oro metálico y sus aleaciones con otros metales se emplean en pequeñas cantidades en la industria eléctrica y electrónica ^[1,2]; existen clústeres de oro que actúan como centros activos en importantes reacciones catalíticas ^[3]; se han conseguido nanopartículas de una gran variedad de tamaños y formas con diferentes propiedades ópticas y aplicaciones ^[4]; hay sales y compuestos organometálicos de oro que, además de emplearse como catalizadores altamente activos en reacciones orgánicas ^[5], también resultan de gran interés por sí mismos debido a sus interesantes propiedades físicas, como la luminiscencia ^[6], la capacidad de formar cristales líquidos ^[7-10], la desactivación de moléculas fluoróforas ^[11], o la formación de geles de bajo peso molecular ^[12], entre otros.

Algunas de las características del oro son su gran ductilidad, maleabilidad y baja dureza, lo que significa que puede modelarse para formar hilos finos o láminas delgadas e incluso cortarse con facilidad. También es un excelente conductor de la electricidad y el calor; además, es un metal que no se ve afectado por la exposición al aire ni a la mayoría de los reactivos; también es el más electronegativo de todos los metales y tiene el potencial electroquímico más bajo.

Su color y su brillo hacen del oro un metal atractivo, lo que unido a su ductilidad y maleabilidad ha permitido su uso en el mundo de la joyería, así como en la acuñación de monedas. Además, éstas no son sus únicas aplicaciones, sino que, gracias a sus interesantes propiedades físicas, actualmente, su uso se ha extendido a distintas áreas de la ciencia y la tecnología, y es habitual su empleo en electrónica o telecomunicaciones ^[1,2].



Figura 1. Moneda de oro española, elaborada durante los siglos XIV y XV (izquierda). Circuito electrónico en el que se emplea oro como conductor eléctrico (derecha).

Con los años, los físicos teóricos y los químicos pudieron relacionar la mayoría de las propiedades especiales que presenta el oro con los efectos relativistas, ya que es el elemento químico, entre los metales del sexto periodo, que presenta una mayor influencia relativista. Así, como puede observarse en la parte izquierda de la figura 2, es el elemento que sufre mayor contracción del radio atómico al considerarse estos efectos, localizándose en un mínimo a lo largo de todo su periodo desde el Grupo 1 (Cs) al Grupo 18 (Rn) ^[13]. De acuerdo con la teoría de la relatividad de Albert Einstein, la masa de una partícula se hace mayor con relación a su masa en reposo si su velocidad se aproxima a la de la luz. Así, en los átomos más pesados los electrones más internos aumentan su velocidad, y, por lo tanto, su masa, lo que se traduce en una contracción del radio atómico. Esto conduce a una mayor estabilización de los orbitales *s*, y, en menor medida, de los orbitales *p* a la vez que se produce una desestabilización de los orbitales *d* y *f*, debido a que serán más eficientemente apantallados por la contracción de las capas *s* y *p* [14, 15].

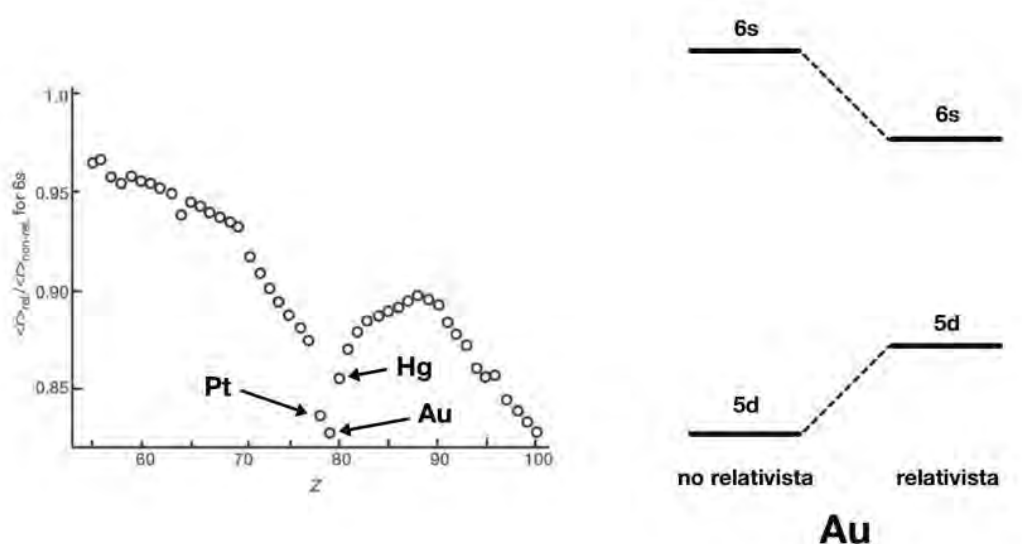


Figura 2. Fracción $\text{radio}(r)(\text{relativista}) / \text{radio}(r)(\text{no-relativista})$ frente al número atómico para electrones 6s (izquierda). Variación energética de los orbitales 5d y 6s del oro como consecuencia de los efectos relativistas (derecha).

Una consecuencia muy interesante de los efectos relativistas es la tendencia que presentan los centros de oro(I) a situarse a distancias inferiores al doble de su radio de Van der Waals ($r_{vdw} = 1.66 \text{ \AA}$), estableciéndose interacciones que se han dado en llamar aurofilicas. Empíricamente, la aurofilia fue observada mediante el estudio estructural de compuestos de oro(I) y a partir del curso inesperado de las reacciones químicas. Inicialmente, esta interacción atractiva fue desconcertante, ya que los centros de oro(I) tienen una configuración electrónica de capa

cerrada ($5d^{10}$) y desde el punto de vista del enlace covalente convencional no se esperaría ninguna interacción. Por otro lado, considerando un enlace iónico, las interacciones entre las cargas eléctricas +1 de los cationes de oro deberían dar como resultado, según la ley de Coloumb, una repulsión significativa a distancias cortas. Fue a finales de la década de los 90 cuando se propuso un origen dispersivo para la "aurofilia" [16-20]. Además, la contracción relativista provoca que la diferencia energética entre los orbitales s , p y d del oro sea pequeña, lo que conduce a la formación de hibridaciones s/d o s/p , las cuales son importantes para explicar la pronunciada tendencia del oro(I) a formar complejos dicoordinados lineales. Este hecho, deja la esfera de coordinación del oro(I) libre para que se produzca el acercamiento de otros átomos metálicos y se formen interacciones metalofílicas más fácilmente que en complejos de otros metales.

Los estudios computacionales llevados a cabo por Pyykkö y Zhao sobre modelos teóricos de compuestos de oro(I) dejaron patente la importancia de introducir los efectos de correlación electrónica en el desarrollo de los cálculos teóricos, ya que sólo de esta forma se conseguiría reproducir el fenómeno de la aurofilia [21]. De este modo, el origen de la aurofilia fue atribuido a los efectos de correlación electrónica, y, más concretamente, a la parte dispersiva (Van der Waals) de los mismos [22]. Gracias a estos cálculos, se ha podido determinar la energía asociada a las interacciones aurofílicas, llegando a la conclusión de que son de fortaleza comparable a la de los enlaces de hidrógeno ($30\text{-}50\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Podemos clasificar las interacciones aurofílicas en dos grandes grupos: interacciones *soportadas* o *no soportadas*. Las primeras son aquellas en las que uno o más ligandos actúan como puente entre dos centros de oro(I), forzando a que éstos se aproximen entre sí hasta una distancia determinada por la longitud y flexibilidad del ligando puente (figura 3: 1-3). En cambio, las interacciones no soportadas son aquellas que se forman sin el refuerzo de ligandos puente, y que pueden ser controladas mediante la sustitución de los ligandos coordinados al centro de oro(I) (figura 3: 4-7). La posición de estos ligandos puede ser eclipsada (figura 3: 4-6) o alternada (figura 3: 7), observando en la bibliografía que se cubre todo el rango de ángulos diedros X-Au-Au-X desde 0 hasta 180° .

También, con los años de investigación, se ha demostrado que la aurofilia juega un papel clave, no solo en la conformación, configuración y la estequiometría de las moléculas, sino que también es causante de la agregación inusual de algunos compuestos en estado sólido, determinando así la estructura molecular y cristalina de éstos, y, por tanto, las propiedades que presentan. Las disposiciones más comunes son los dímeros y los polímeros en forma de cadenas lineales (figura 3: 8-9), en zigzag o helicoidales, pero también se conocen oligómeros con una disposición compacta (figura 3: 10-11).

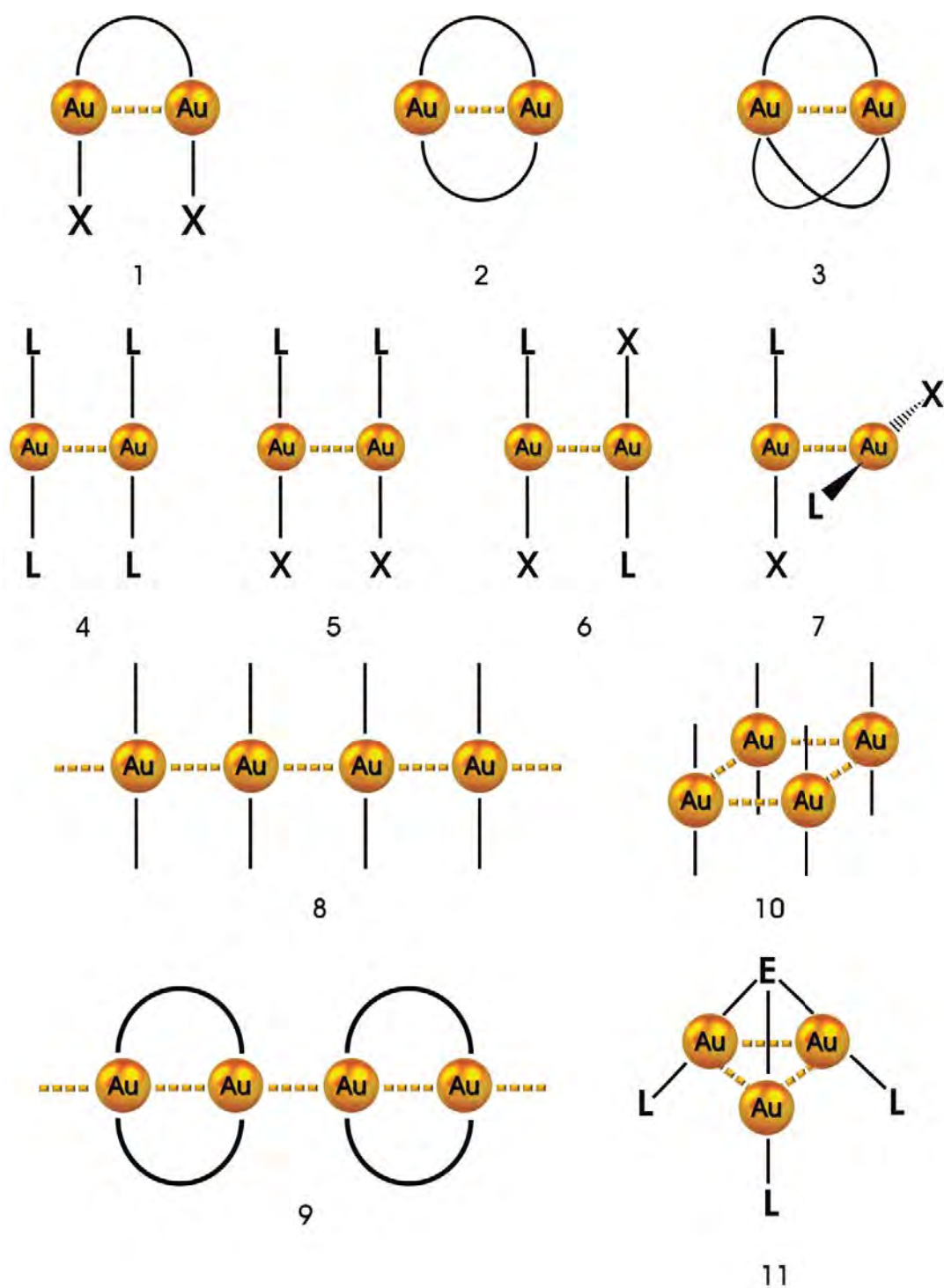


Figura 3. Esquema que representa algunas de las interacciones aurofílicas *soportadas* (1-3) o *no soportadas* (4-7). Ejemplos de diferentes agregaciones a las que pueden dar lugar las interacciones aurofílicas (8-11).

1.2. Interacciones heterometálicas Au...M.

Se ha observado que no solo metales con una configuración electrónica homóloga a la del ión oro(I) (d^{10}), como cobre(I), plata(I), o mercurio(II), sino también otros metales con configuración electrónica de capa cerrada ($d^{10}s^2$), como talio(I) o plomo(II), son capaces de formar este tipo de interacciones [23]. Este hecho dio lugar a la acuñación del término *metalofilia* [24], de carácter más general, para referirse a este tipo de interacciones intermetálicas que pueden ser homometálicas ($M\cdots M$) o heterometálicas ($M\cdots M'$).

De este modo, durante los últimos años, la síntesis e investigación de compuestos que contienen interacciones oro-metal ha experimentado un creciente interés, debido principalmente a sus propiedades luminiscentes y sus potenciales aplicaciones en la química del estado sólido, como por ejemplo LEDs o sensores selectivos de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) [25-28]. Por ello, se han desarrollado tres estrategias básicas para sintetizar este tipo de compuestos:

- i. La primera es la utilización de ligandos puente que contienen diferentes átomos dadores con afinidad por estos metales, los cuales acercan los dos centros metálicos hasta una distancia suficientemente corta como para formar interacciones soportadas oro-metal.
- ii. La segunda es mediante el empleo de compuestos de oro(I) del tipo metalocriptando, los cuales producen interacciones no soportadas oro-metal mediante la encapsulación del átomo metálico.
- iii. En último lugar, utilizando una estrategia ácido-base en la que se emplean compuestos básicos de oro(I) que reaccionan con sales ácidas de otros metales de capa cerrada, como $TlPF_6$ o $AgClO_4$, dando lugar en muchos casos a la formación de cadenas poliméricas que contienen interacciones oro-metal no soportadas.

El desarrollo de este campo dentro de la química del oro viene respaldado por los avances en la técnica de difracción de rayos X de monocristal, que ha proporcionado un gran número de estructuras cristalinas de compuestos de oro en los que las interacciones intermetálicas juegan un papel clave. De hecho, muchas de ellas presentan centros metálicos a distancias cercanas a la suma de sus radios de Van der Waals [29], si bien el rango de distancias que se ha encontrado en ellas es muy variado.

Teniendo en cuenta lo comentado hasta ahora, durante los últimos años, el Grupo de Estudio de Interacciones Metálicas y sus Aplicaciones (GEIMA) de la Universidad de La Rioja ha centrado una de sus líneas de investigación en la síntesis de derivados que presentan interacciones $\text{Au}\cdots\text{Au}$ y $\text{Au}\cdots\text{M}$. Así, siguiendo la estrategia ácido-base explicada anteriormente, y utilizando como sustrato básico compuestos de oro(I) del tipo $[\text{AuR}_2]^-$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3, o\text{-C}_6\text{BrF}_4, p\text{-C}_6\text{BrF}_4, o\text{-C}_6\text{F}_4, p\text{-C}_6\text{F}_4$), se han conseguido obtener numerosos compuestos con interacciones metalofílicas.

Se ha comprobado que los ligandos de tipo perhalofenilo ($\text{C}_6\text{Cl}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$) confieren alta estabilidad termodinámica y cinética a los compuestos de los que forman parte. Estudios de espectroscopía Mössbauer han señalado que el complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ presenta un exceso de densidad electrónica en el centro de oro(I) que lo hace especialmente adecuado para formar compuestos con interacciones metalofílicas ^[30]. Además, parece claro que los responsables de esta basicidad en el centro metálico son los grupos pentafluorofenilo unidos a éste. Igualmente, se han realizado trabajos en los que se estudia la reactividad del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$, en el que la diferente electronegatividad de los halógenos presentes en el anillo, así como su mayor volumen respecto del ya comentado $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$, producen variaciones en el tipo y en la fortaleza de las interacciones con los sustratos ácidos y, como consecuencia, también en sus estructuras, así como en las propiedades que presentan y que parecen estar relacionadas con las interacciones metalofílicas ^[31-39].

Por ejemplo, empleando como ácido de Lewis sales de Tl(I), como TlPF_6 , y como precursor básico compuestos de oro(I) del tipo $[\text{AuR}_2]^-$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{Cl}_5, \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3$), se obtienen productos cuya estructura también depende de factores como el disolvente empleado y la presencia de otros ligandos en el medio de reacción. Muchos de estos compuestos han sido caracterizados mediante difracción de rayos X de monocristal observando una gran variedad estructural, como moléculas discretas, cadenas poliméricas lineales o en zigzag, o redes bi- o tridimensionales ^[23]. La mayoría de estas estructuras están construidas mediante interacciones débiles metal-metal no soportadas. Además, se observan contactos largos $\text{Tl}\cdots\text{X}$ ($\text{X} = \text{halógeno}$) entre los centros de talio y los átomos de halógeno de las unidades $[\text{AuR}_2]^-$, que también parecen contribuir a la estabilidad de estas estructuras. Hay que destacar que cálculos teóricos llevados a cabo sobre alguno de estos sistemas muestran para la interacción $\text{Au}\cdots\text{Tl}$ una fortaleza de aproximadamente 276 kJ/mol, de la cual el 80% es una contribución iónica y el 20% restante debida a las fuerzas dispersivas ^[38].

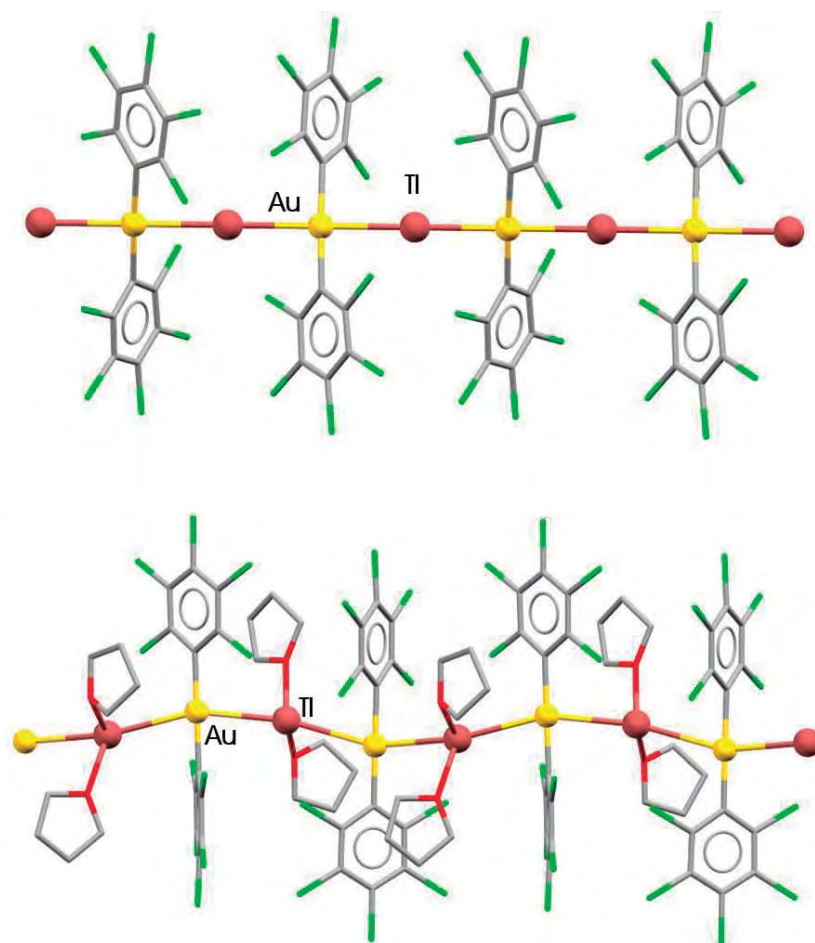


Figura 4. Cadena polimérica $[\text{Tl}\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}]_n$ (superior) y cadena polimérica $[\text{Tl}(\text{THF})_2\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}]_n$ (inferior).

Una característica particular de los compuestos poliméricos $[\text{Tl}(\text{AuR}_2)]_n$, como el de la figura 4 (superior) ^[32], es que el centro de talio sigue manteniendo su carácter ácido a pesar de tener el par de electrones solitario. El centro de talio reacciona fácilmente con ligandos neutros con átomos dadores para dar lugar a una gran variedad de compuestos. En muchos casos, como en el compuesto de la figura 4 (inferior) ^[35], en el que se coordinan dos moléculas de THF a cada centro de talio(I), la estructura polimérica se mantiene. Sin embargo, en otros casos la cadena polimérica se rompe para dar lugar a la formación de moléculas discretas dinucleares ^[39] o tetranucleares ^[33] como las de la figura 5. Normalmente, en estas estructuras se mantienen las interacciones secundarias entre átomos metálicos y con los átomos de halógeno de los grupos perhalofenilo, ya que contribuyen a la estabilidad de los compuestos formados.

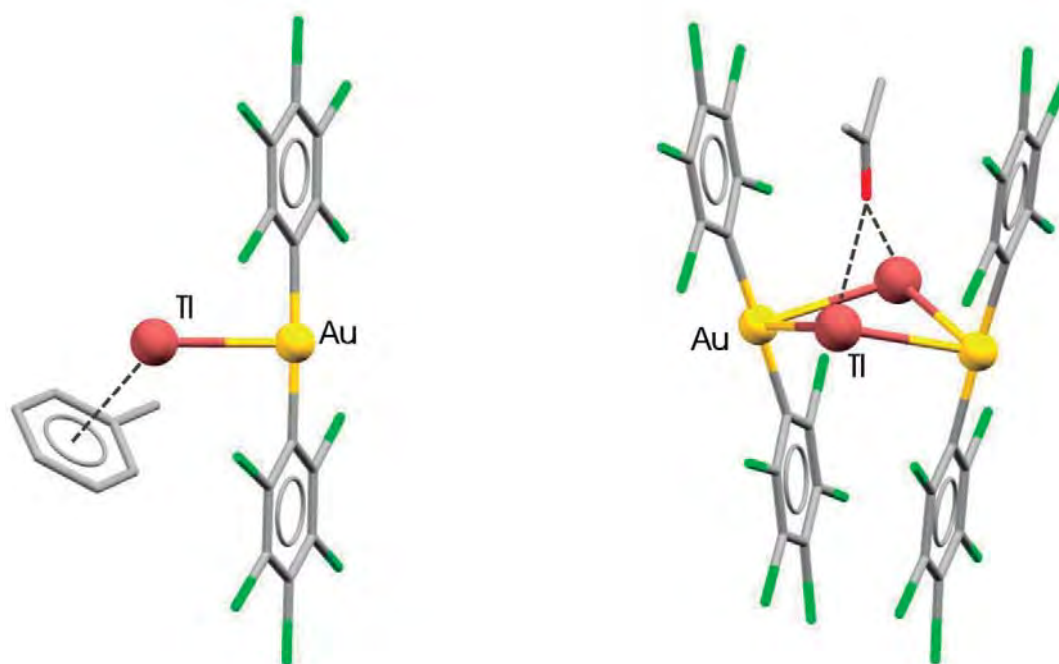


Figura 5. Compuesto dinuclear $\text{Tl}(\eta^6\text{-tolueno})[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ (izquierda) y compuesto tetranuclear en forma de mariposa $[\text{Tl}_2\text{Au}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4(\text{acetona})]$ (derecha).

Esta misma estrategia sintética ácido-base puede emplearse también con sales de plata, como por ejemplo AgClO_4 , frente a compuestos de oro(I) iguales a los utilizados en el caso de los compuestos de oro-talio. De este modo, se obtienen compuestos con interacciones Au-Ag no soportadas o soportadas solo por el ligando arilo coordinado al centro de oro(I), que puede actuar como puente entre los dos centros metálicos. Así, el tratamiento de $[\text{NBu}_4][\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ con AgClO_4 conduce a la formación del compuesto $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]_n$ (figura 6). Este tipo de complejos, al igual que ocurría con los compuestos poliméricos de oro-talio, pueden reaccionar con ligandos neutros para dar compuestos del tipo $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{X}_5)_4(\text{L})_2]_n$, como por ejemplo el de la parte inferior de la figura 6 de estequiometría $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{acetona})_2]_n$ ^[40-43].

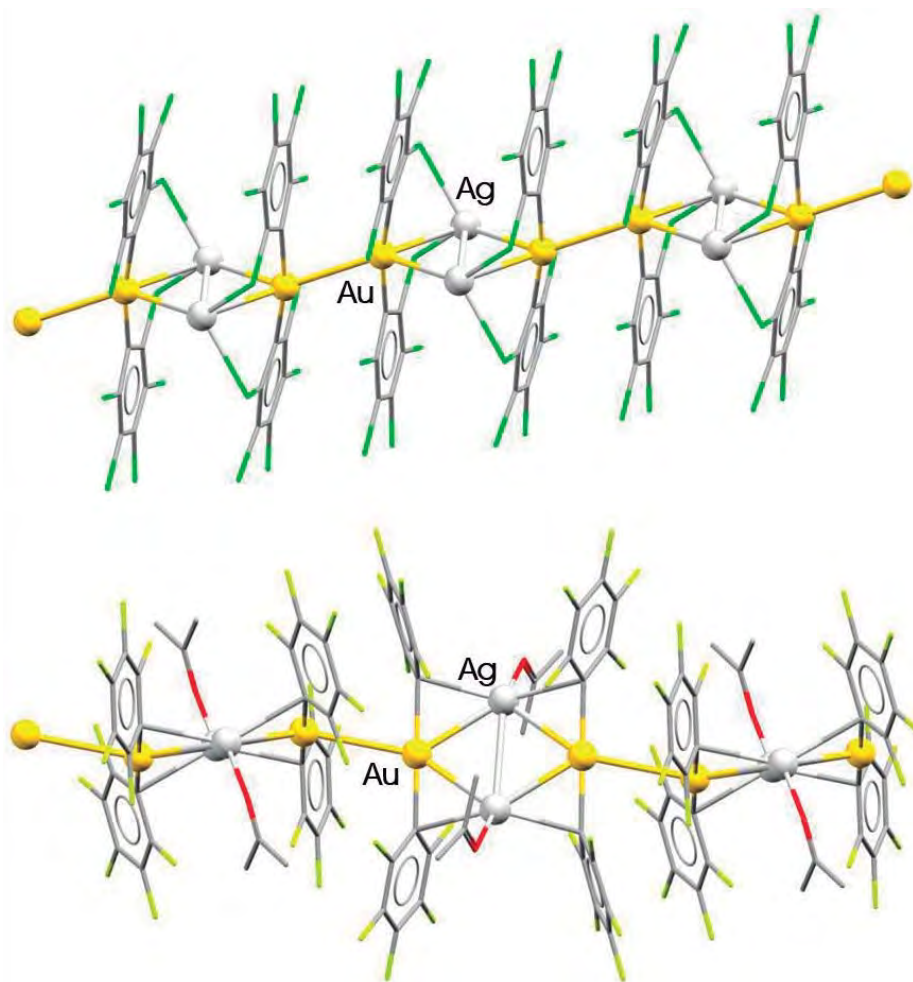


Figura 6. Estructuras poliméricas de los compuestos $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]_n$ (superior) y $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{acetona})_2]_n$ (inferior).

En el caso de compuestos mixtos de oro y plata los derivados dinucleares no son muy comunes debido a la tendencia a formar unidades tetranucleares Au_2Ag_2 que suelen asociarse mediante la formación de interacciones aurofílicas formando polímeros. Sin embargo, si se emplean estrategias sintéticas apropiadas a la vez que ligandos especialmente seleccionados se pueden obtener moléculas discretas que contienen interacciones Au-Ag. En la figura 7 podemos ver dos ejemplos de este tipo de estructuras: la que aparece en la parte izquierda corresponde con el primer compuesto dinuclear de oro(I) y plata(I) ^[44]; y la de la derecha es el único compuesto pentanuclear conocido con un núcleo AuAg_4 con estructura de pirámide de base cuadrada ^[45].

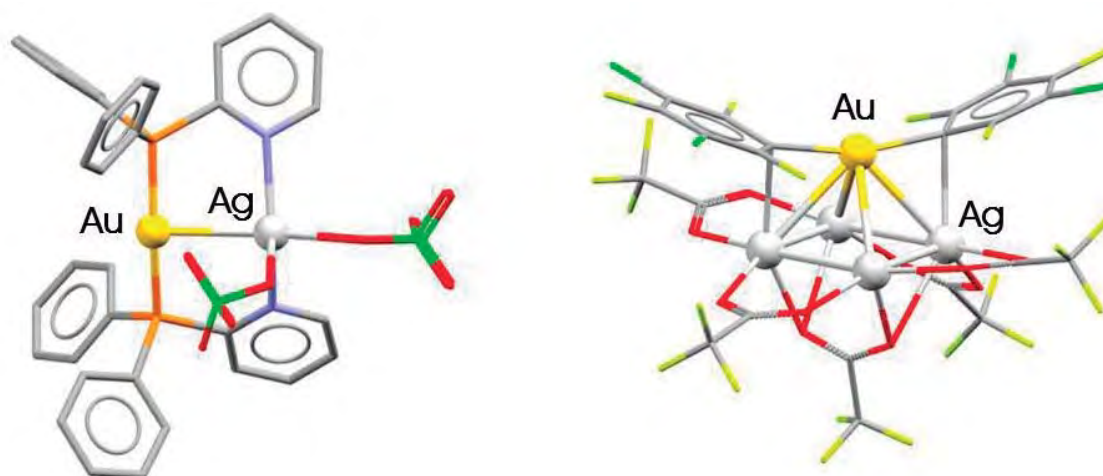


Figura 7. Parte catiónica del compuesto dinuclear $[\text{AuAg}(\text{PPh}_2\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2$ (izquierda) y parte aniónica del compuesto pentanuclear $[\text{NBu}_4]_2[\text{Au}(\mu\text{-}3,5\text{-C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2\text{Ag}_4(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_5]$ (derecha).

Sin embargo, la estrategia sintética ácido-base, que ha sido empleada de forma satisfactoria en la preparación de compuestos de oro(I) y talio(I) o plata(I), no funciona a la hora de obtener compuestos con interacciones metalofílicas Au(I)-Cu(I). Para la obtención de este tipo de sistemas es necesario llevar a cabo la reacción de transmetalación entre el compuesto heterometálico $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ y una sal de cobre(I), CuCl , dando lugar al complejo $[\text{Au}_2\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ ^[40]. Su estructura la podemos ver en la figura 8, y consiste en unidades tetranucleares Au_2Cu_2 que polimerizan a través de interacciones cortas Au-Au no soportadas.

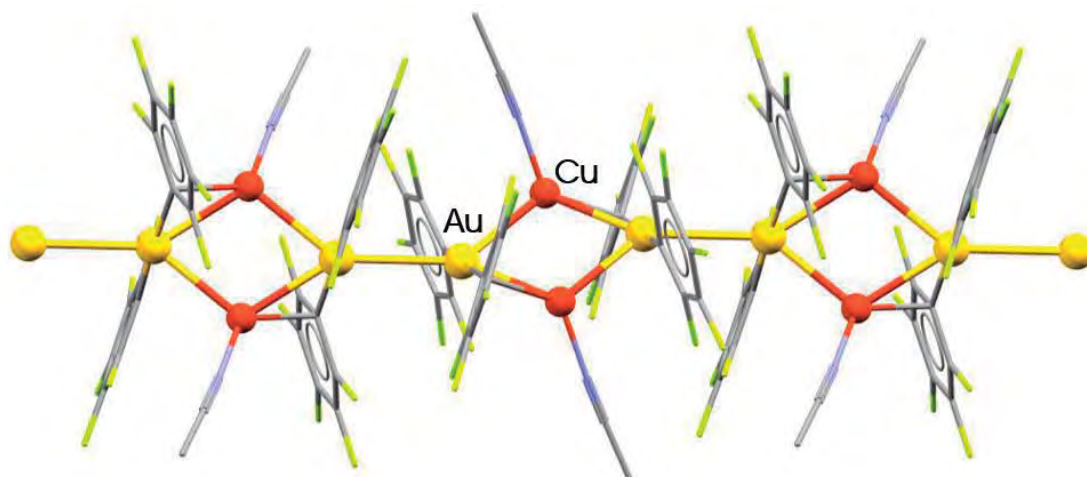


Figura 8. Polímero unidimensional del compuesto $[\text{Au}_2\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$.

1.3. Ligandos macrocíclicos.

Como se ha comentado hasta el momento, numerosos grupos de investigación han invertido años de estudio en la síntesis de compuestos organometálicos con metales de transición que presenten interacciones metalofílicas. El diseño racional de ligandos que permitan controlar el proceso de auto-ensamblaje en el proceso de formación de dichos compuestos y, así, controlar las propiedades que exhiben es todavía un reto en este ámbito de la química. A continuación, se exponen los diferentes motivos por los que los ligandos macrocíclicos pueden considerarse como unos candidatos ideales para este propósito.

Un ligando macrocíclico es aquel que, poseyendo un mínimo de tres heteroátomos dadores en un anillo de al menos nueve miembros, puede albergar un ión metálico dentro de su cavidad central. La primera síntesis de ligandos de este tipo se produce a mediados del siglo XX con la obtención de las ftalocianinas; pero no es hasta finales de los 60, con la aparición de los éteres corona ^[47], cuando esta química experimenta su máximo desarrollo. La involucración de ligandos macrocíclicos en procesos biológicos de alto interés, como la fotosíntesis o el transporte de oxígeno en mamíferos, puso de manifiesto la gran importancia de investigar la química de coordinación de estos sistemas ^[48]. Un ejemplo de este tipo de estructuras que podemos encontrar en la naturaleza es la valinomicina (figura 9), que se coordina de forma selectiva al ion K^+ para transportarlo a través de la membrana celular ^[49].

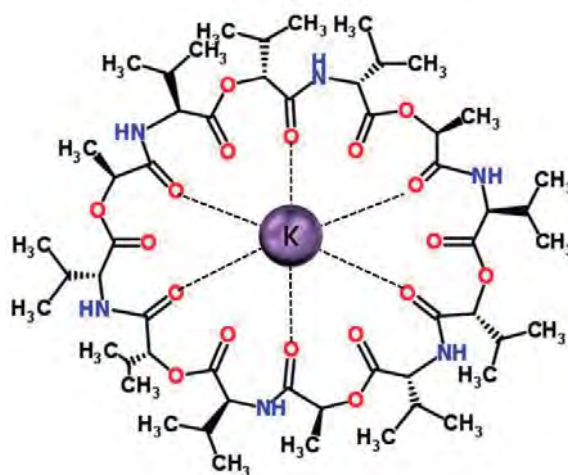


Figura 9. Esquema del complejo $[K(\text{Valinomicina})]^+$

Una forma práctica de clasificar los ligandos macrocíclicos es en función de la naturaleza de los átomos dadores que poseen, es decir, siguiendo la teoría ácido-base, duro-blando, establecida por R. G. Pearson ^[50]. Así, en primer lugar, están los ligandos que contienen como dadores principalmente átomos de nitrógeno (aza-macrociclos), azufre (tioéter corona), fósforo o

arsénico, los cuales tienden a formar complejos muy estables con iones de metales de transición y átomos pesados, como en el ejemplo del compuesto de Pt(II) de la figura 10 ^[51]. En segundo lugar, están los ligandos macrocíclicos que contienen átomos de oxígeno como dadores, como los éteres corona, y que presentan una mayor afinidad por los cationes metálicos duros como alcalinos, alcalinotérreos o lantánidos, como en el caso de la valinomicina (figura 9).

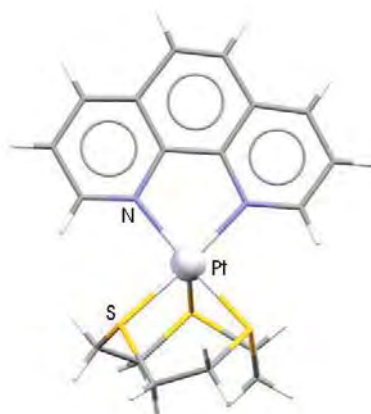


Figura 10. Estructura del catión $[Pt([9]aneS_3)(1,10-fentantolina)]^{2+}$.

Entre las características que muestran estos ligandos está el denominado *efecto macrociclo*, término que se refiere a la estabilidad cinética y termodinámica adicional que presentan los complejos formados con ligandos cíclicos respecto a otros complejos con ligandos de cadena abierta ^[52]. Otro factor que afecta a la estabilidad de los compuestos formados por ligandos macrocíclicos es el tamaño de la cavidad del mismo. Así, cuando los radios del ion metálico y de la cavidad son adecuados, el ion puede situarse en el centro de la cavidad del ligando o en su mismo plano, formando complejos de gran estabilidad, lo que se conoce como *principio de complementariedad*.

Una forma de ampliar el campo de actuación de los ligandos macrocíclicos es añadir sustituyentes que incorporen átomos dadores. La síntesis del primer macrociclo con sustituyentes con átomos dadores se publicó en el año 1976 ^[53], esta clase de ligandos aún a características tanto de los ligandos macrocíclicos como de los ligandos de cadena abierta ^[54]. Así, por ejemplo, muchos de los compuestos que forman exhiben la estabilidad debida al efecto macrociclo y al mismo tiempo muestran cierta flexibilidad de coordinación asociada con los ligandos de cadena abierta. Existe una gran variedad de compuestos susceptibles de actuar como sustituyentes con átomos dadores, lo que genera un amplio abanico de posibilidades y los convierte en buenos candidatos para el diseño racional de ligandos capaces de controlar la dimensionalidad y nuclearidad de sistemas organometálicos, y, por ende, sus propiedades. En la figura 11 se pueden ver algunos ejemplos de este tipo de ligandos.

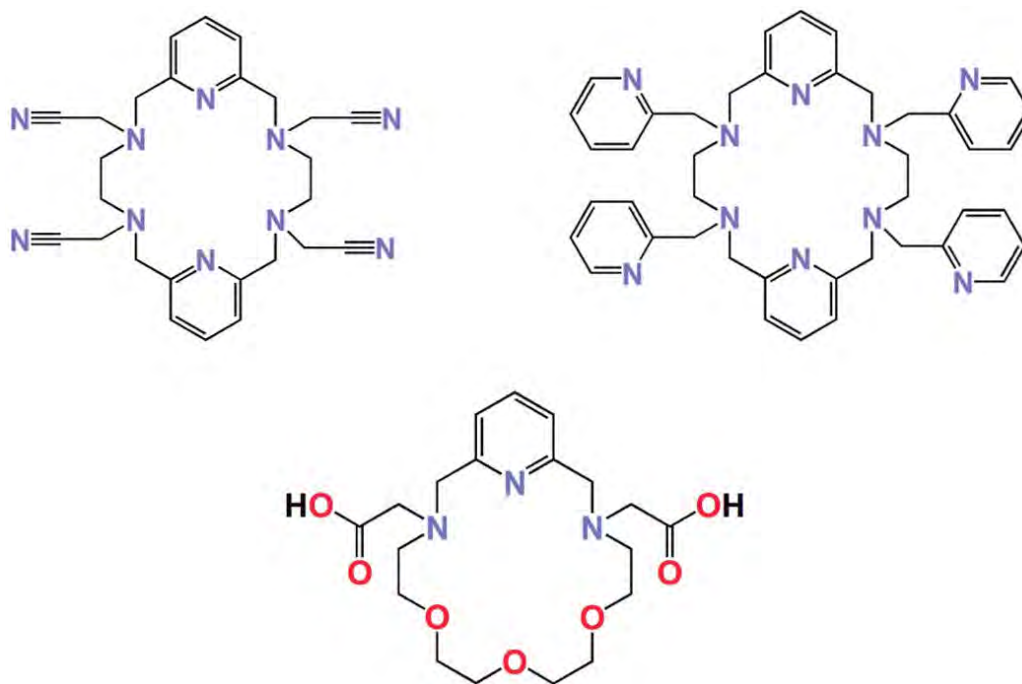


Figura 11. Ejemplos de ligandos macrociclo con sustituyentes que incorporan átomos dadores.

1.4. Objetivos.

A la vista de los antecedentes expuestos, y considerando el interés que presentan los derivados con interacciones entre iones de capa cerrada, nos propusimos como objetivo en el presente trabajo llevar a cabo la síntesis y caracterización de compuestos heterometálicos de oro(I) y cobre(I), plata(I) o talio(I) que pudiesen presentar contactos intermetálicos. Además, nuestro objetivo también es el de llevar a cabo un estudio detallado, tanto experimental como teórico, de las interesantes propiedades ópticas que estos pueden presentar, en gran parte debidas a la presencia de dichas interacciones, aunque también pueden verse afectadas por factores externos al complejo.

A la hora de plantear el trabajo se han tenido en cuenta diferentes variables que se pueden modificar y que pueden afectar a la estequiometría, estructura y propiedades de las especies sintetizadas, como son la naturaleza del heterometal [Cu(I), Ag(I), Tl(I)], del grupo arilo coordinado al oro(I) [C₆F₅, C₆Cl₅] o del ligando macrocíclico unido al heterometal.

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

- i. El **Capítulo 1** recoge un estudio sobre la síntesis, caracterización estructural y propiedades ópticas de nuevos complejos heterometálicos de Au(I)-M(I) (M = Cu, Ag o Tl) con ligandos tioéter corona en los que la presencia de interacciones heterometálicas está fuertemente influenciada por la naturaleza del heteroátomo. Estos compuestos se han preparado por reacción de los precursores [AuTlR₂]_n, [Au₂Ag₂(C₆Cl₅)₄]_n, [Au₂Ag₂(C₆F₅)₄(Et₂O)₂]_n o [Au₂Cu₂R₄(NCMe)₂]_n (R = C₆F₅, C₆Cl₅) con tioéteres corona con distinto número de eslabones y de átomos dadores, como [9]aneS₃, [14]aneS₄ o [24]aneS₈ (figura 11). De este modo, en función del tamaño del ligando macrocíclico utilizado, se obtienen compuestos de diversa nuclearidad y dimensionalidad, lo que, junto con los cálculos teóricos llevados a cabo, nos permite evaluar cómo afectan las diferentes disposiciones estructurales a las propiedades ópticas.

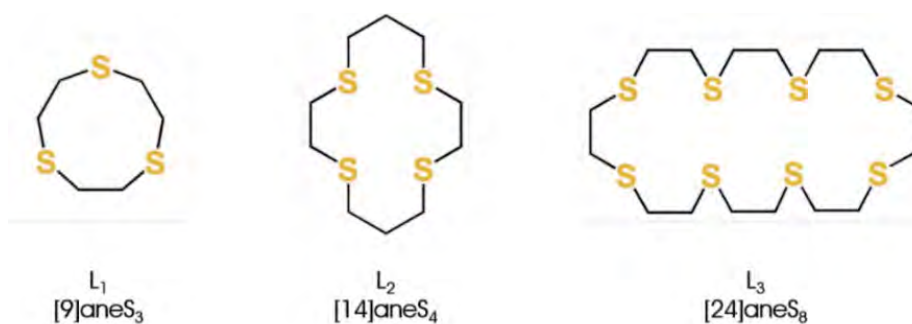


Figura 11. Ligandos tioéter corona utilizados en el capítulo 1.

- ii. A continuación, en el **Capítulo 2**, se estudia la síntesis, caracterización y propiedades ópticas de los compuestos heterometálicos obtenidos mediante la reacción de ligandos macrocíclicos con sustituyentes con átomos dadores frente a los mismos precursores heterometálicos de Au(I)-Cu(I), Au(I)-Ag(I) y Au(I)-Ti(I) empleados en el capítulo anterior. De este modo, se ha podido evaluar cómo afecta la existencia de sustituyentes que incorporan átomos dadores en los ligandos macrocíclicos al número de interacciones metal-metal y a la dimensionalidad de las estructuras obtenidas, así como a las propiedades ópticas que presentan.

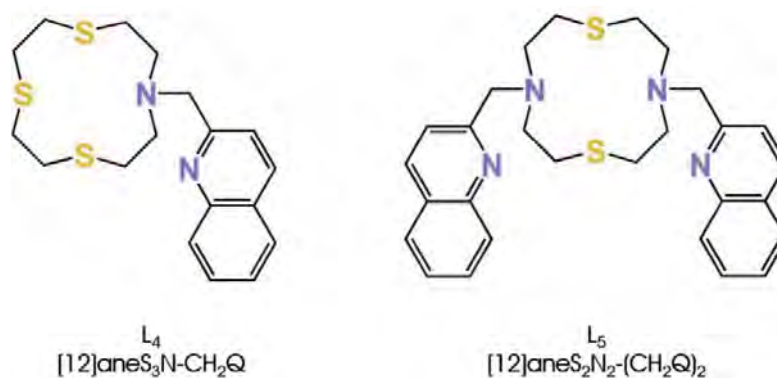


Figura 12. Ligandos macrocíclicos con sustituyentes con átomos dadores empleados en el capítulo 2.

- iii. Finalmente, en el **Capítulo 3** de esta memoria, se recoge el estudio de cómo factores ajenos a la composición atómica de un compuesto, como el disolvente empleado en la reacción, la temperatura o la presión externa, pueden afectar a la estructura del mismo, así como a sus propiedades ópticas. Para ello, se han seleccionado los dos isómeros del compuesto $[\{Au(C_6Cl_6)_2\}\{Ag([9]aneS_3)\}]_2$ sintetizados en el capítulo 1, y han sido sometidos a un exhaustivo estudio estructural por difracción de rayos X a diferentes presiones y temperaturas, estudiando también sus propiedades ópticas bajo esas condiciones.

2. Bibliografía

- [1] W. S. Rapson and T. Groenewald, *Gold Usage*, Academic Press, London, **1978**.
- [2] *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology*, ed. by H. Schmidbaur, Wiley, Chichester, **1999**.
- [3] G. C. Bond and D. T. Thompson, *Gold Bull.*, **2000**, 33, 41.
- [4] B. K. Min and C. M. Friend, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2709.
- [5] A. S. Hashmi, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 3180.
- [6] V. W.-W. Yam, V. K.-M. Au, S. Y.-L. Leung, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, 7589.
- [7] T. Kaharu, R. Ishii, T. Adachi, T. Yoshida, S. Takahashi, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 687.
- [8] R. Bayón, S. Coco, P. Espinet, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 1079.
- [9] J. Arias, M. Bardají and P. Espinet, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 3559.
- [10] C. Domínguez, B. Donnio, S. Coco and P. Espinet, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 15774.
- [11] T. Lasanta, J. M. López-de-Luzuraiga, M. Monge, M. E. Olmos, D. Pascual, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 4754.
- [12] J. C. Lima, L. Rodríguez, *Inorganics*, 2015, 3(1), 1.
- [13] P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 3573.
- [14] P. Pyykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, 276.
- [15] N. Bartlett, *Gold Bull.*, **1998**, 31, 22.
- [16] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger and H. Schmidbaur, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1544.
- [17] H. Schmidbaur, W. Graf and G. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 417.
- [18] W. S. Rapson, *Gold Bull.*, **1989**, 22, 19.
- [19] H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, **1990**, 23, 11.
- [20] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **2000**, 33, 3.
- [21] P. Pyykkö, Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**, 30, 604.

- [22] P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4412.
- [23] *Modern Supramolecular Gold Chemistry*, ed. by A. Laguna, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [24] P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 218, 133.
- [25] E. J. Fernández, A. Laguna, and M.E. Olmos, *Advances in Organometallic Chemistry*, **2005**, 52, 77.
- [26] E. J. Fernández, A. Laguna, and J.M. López-de-Luzuriaga, *Coord. Chem. Reviews*, **2005**, 249, 1423.
- [27] E. J. Fernández, A. Laguna, and J.M. López-de-Luzuriaga, *Dalton Trans.*, **2007**, 1969.
- [28] E. J. Fernández, A. Laguna, and M.E. Olmos, *Coord. Chem. Reviews*, **2007**, 252, 1630.
- [29] www.webelements.com
- [30] K. Moss, R. Parish, A. Laguna, M. Laguna, R. Usón, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1983**, 2071.
- [31] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, *Investigación Química*, **2001**, 34.
- [32] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, A. Laguna, A. A. Mohamed, J. P. Fackler Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125(8), 2022.
- [33] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, A. Laguna, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(21), 5942.
- [34] E. J. Fernández, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41(5), 1056.
- [35] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, J. Pérez, A. Laguna, F. Mendizábal, A. A. Mohamed, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 3573.
- [36] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, A. Laguna, M. C. Lagunas, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 6012.
- [37] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, *Chem. Commun.*, **2003**, 43, 1760.
- [38] E.J. Fernández, A. Laguna, J.M. López-de-Luzuriaga, F. Mendizabal, M. Monge, M.E. Olmos, and J. Perez, *Chemistry—A European Journal*, **2003**, 9, 456.
- [39] E.J. Fernández, A. Laguna, J.M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M.E. Olmos, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 2953.

- [40] E.J. Fernández, A. Laguna, J.M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M.E. Olmos and M. Rodeiguez-Castillo, *Organometallics*, **2006**, 25, 3639.
- [41] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, P. G. Jones and G. M. Sheldrick, *Chem. Comm.*, **1981**, 1097.
- [42] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, B. R. Manzano, P. G. Jones and G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 285.
- [43] E. J. Fernández, M. C. Gimeno, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, P. Pykkö and D. Sundholm, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7287.
- [44] M. E. Olmos, A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1997**, 52, 203.
- [45] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, J. Pérez, R. C. Puelles and J. C. Sáenz, *Daton Trans.*, **2005**, 1162.
- [46] D. Coucouvanis, S. Kanodia, D. Swenson, S.-J. Chen, T. Studemann, N. C. Baenziger, R. Pedelty, and M. Chu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 11271.
- [47] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017.
- [48] D. H. Busch, *Rec. Chem. Prog.*, **1964**, 25, 107.
- [49] *Macrocyclic chemistry*, by B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, VCH, Weinheim, Alemania, **1993**.
- [50] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 85, 3533.
- [51] H. Nikol, H.-B. Buergi, K. I. Hardcastle, H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34 (25), 6319.
- [52] D. K. Cabbiness, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 6540.
- [53] H. Setetter, W. Frank, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1976**, 15, 686.
- [54] K. P. Wainwright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1980**, 2117.

Síntesis de Derivados
Heterometálicos Au(I)-M(I)
(M=Cu, Ag o Tl) con Ligandos
Tioéter Corona.



Capítulo
1

1.1. Introducción

Como ha sido ampliamente documentado, los átomos de metales pesados tienden a formar agregados polinucleares mediante interacciones metal...metal que exhiben distancias más cortas que la suma de sus radios de van der Waals. En el caso de los metales de capa cerrada, este hecho se ha relacionado principalmente con los efectos de correlación electrónica reforzados por los efectos relativistas ^[1]. En el caso concreto del oro, se han descrito numerosos ejemplos de asociaciones homonucleares a través de contactos aurofílicos ^[2], sin embargo, debido a la aparición de compuestos con interacciones entre otros iones metálicos de capa cerrada, como Cu(I) ^[3], Ag(I) ^[4] o Tl(I) ^[5], el concepto *aurofilia* evolucionó hasta un término más general denominado *metalofilia*. Estos complejos presentan una gran variedad estructural, que va desde moléculas discretas ^[6] a cadenas lineales extendidas mediante interacciones Au...Au o interacciones Au...M (M = ión de capa cerrada) ^[7], o incluso estructuras bi- o tridimensionales ^[8].

Estos complejos con frecuencia muestran interesantes propiedades fotofísicas, como es, por ejemplo, la luminiscencia, la cual está estrechamente relacionada con la presencia de interacciones M...M. Además, existen otros factores capaces de influir en esta interesante propiedad, como son la disposición estructural de los metales, su entorno de coordinación o la naturaleza de los ligandos presentes en el complejo.

En este sentido, los ligandos de tipo perhalofenilo (C₆X₅)⁻ han sido y continúan siendo ampliamente empleados en la química de metales de transición y post-transición. Una de las principales razones es la gran estabilidad que aportan al complejo, así como las propiedades electrónicas que le confieren debido a la alta electronegatividad del ligando, que es causado por el efecto inductivo de los halógenos (F, Cl, Br y I). Por ello, estos ligandos se han empleado en la síntesis de derivados con un buen número de iones metálicos, como por ejemplo Au(I), Au(II), Au(III), Pt(II), Pt(IV), Pd(II), Cu(I), Ag(I) o Hg(II), entre otros ^[9-17].

Por otro lado, ligandos tioéter corona con diferente número de átomos S-dadores han sido empleados en la síntesis de un gran número de compuestos de coordinación con una gran variedad de centros metálicos ^[18]. Estos macrociclos pueden formar compuestos estables con muchos iones de metales de transición, incluso forzando al centro metálico a adoptar geometrías de coordinación y estados de oxidación inusuales. En función del tamaño del macrociclo y del número de átomos dadores presentes en él, se pueden obtener derivados metálicos con distinta nuclearidad y dimensionalidad, pudiéndose obtener desde moléculas discretas hasta materiales poliméricos. Además, en este punto hay que destacar otro factor que puede afectar a la estructura y las propiedades de los compuestos sintetizados, y es que los ligandos macrocíclicos cuando se

coordinan con metales de transición, se reorganizan de tal forma que los pares de electrones solitarios adoptan generalmente una conformación endodentada hacia el centro metálico. Por el contrario, si analizamos la estructura de los ligandos libres, los pares electrónicos solitarios de los átomos dadores tienden a adoptar una orientación exodentada para evitar repulsiones, tanto desde el punto de vista estérico como electrónico.

Así, con ligandos con pocos centros dadores, como por ejemplo el 1,4,7-tritriciclononano ([9]aneS₃), se obtiene el complejo con un único centro de plata(I) [Ag([9]aneS₃)₂]⁺, en el que la plata está hexacoordinada a los átomos de azufre presentes en los ligandos, con una conformación endodentada en ambos ligandos ^[19] (figura 1.1).

Sin embargo, con macrociclos con un mayor número de átomos dadores, como por ejemplo el 1,4,7,10,13,16,22-octaticiclooctacosano ([24]aneS₈), se obtienen especies poliméricas, como sucede en el caso del complejo de talio(I) [{Tl([24]aneS₈)₂]⁺ ^[20], en el que los átomos de azufre de una mitad del ligando están dirigidos hacia un centro de talio mientras que la otra mitad está orientada en sentido contrario, hacia otro centro metálico (figura 1.1).

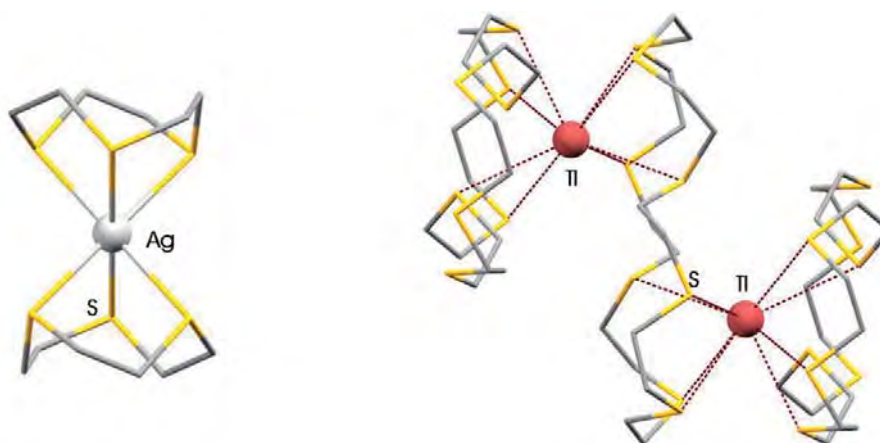


Figura 1.1. Estructura de los cationes [Ag([9]aneS₃)₂]⁺ (izquierda) y [{Tl([24]aneS₈)₂]⁺ _n (derecha).

Teniendo en cuenta estos antecedentes, en el presente capítulo se planteó como objetivo estudiar la reactividad de especies básicas de oro(I) del tipo [AuR₂]⁻ con sales ácidas de cobre(I), plata(I) o talio(I), en presencia de ligandos macrocíclicos S-dadores con diferente número de átomos dadores. Ello podría conducir a la obtención de especies moleculares discretas en las que el requerimiento estérico del ligando impida la formación de polímeros, o bien a una mayor dimensionalidad si, además de las interacciones intermetálicas, los ligandos polidentados actuaran como puente entre cadenas o capas.

Para ello se han elegido como precursores de oro(I)-cobre(I), oro(I)-plata(I) y oro(I)-talio(I) los compuestos poliméricos $[\text{Au}_2\text{Cu}_2\text{R}_4(\text{NCCH}_3)_2]_n$, $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]_n$ y $[\text{AuTlR}_2]_n$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ o C_6Cl_5). Esto nos permitirá evaluar tanto la influencia del heterometal como de los halógenos presentes en el grupo perhalofenilo. En cuanto a los ligandos tioéter empleados, se han seleccionado tres con diferente capacidad coordinativa: $[\text{9}]_{\text{aneS}_3}$, $[\text{14}]_{\text{aneS}_4}$ y $[\text{24}]_{\text{aneS}_8}$, con tres, cuatro y ocho átomos S-dadores, respectivamente, los cuales están representados en la figura 1.2.

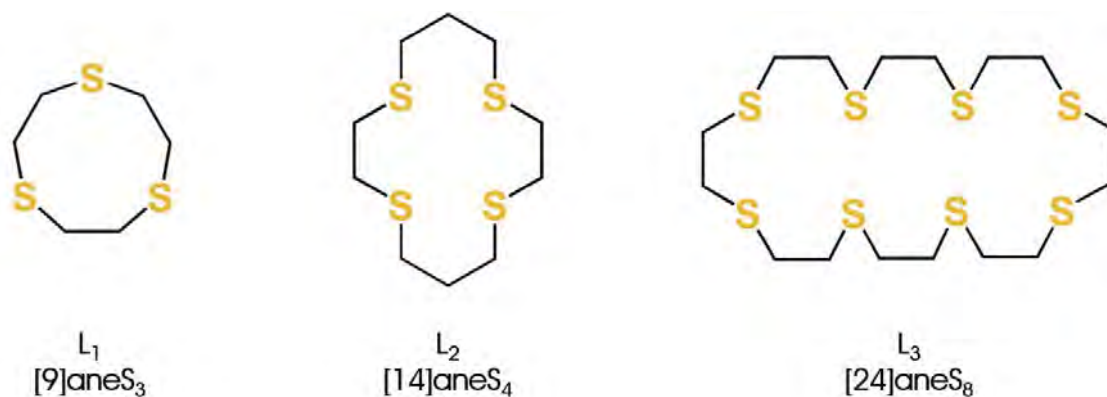


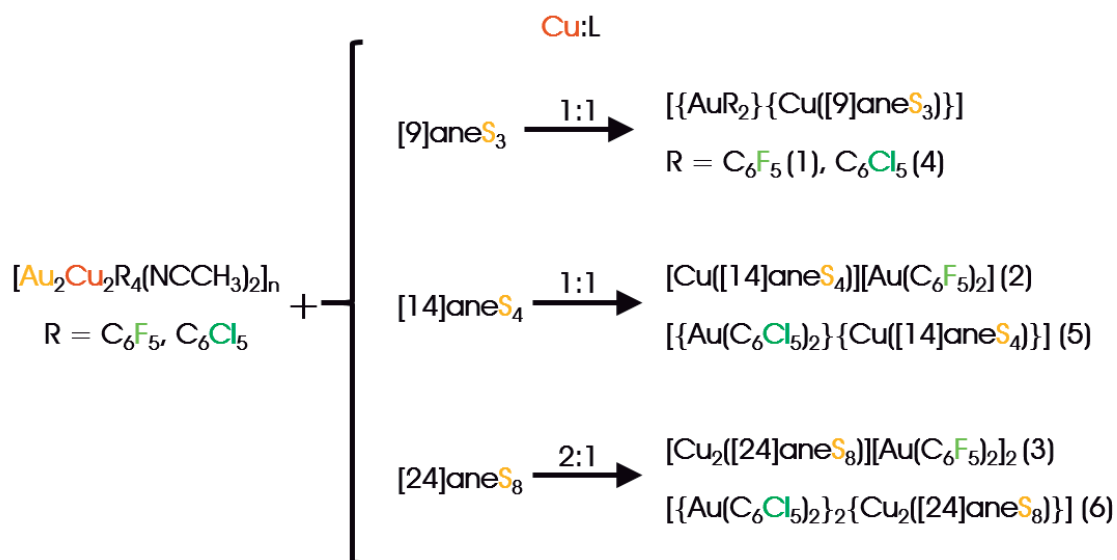
Figura 1.2. Ligandos tioéter corona $[\text{9}]_{\text{aneS}_3}$, $[\text{14}]_{\text{aneS}_4}$ y $[\text{24}]_{\text{aneS}_8}$.

A lo largo de este capítulo estudiaremos cómo la modificación del heterometal, el anillo y el ligando empleado determinan la estructura de los compuestos obtenidos y, por tanto, sus propiedades ópticas, tanto desde un punto de vista experimental como mediante la realización de cálculos teóricos.

1.2. Derivados de Au(I)-Cu(I) (1-6)

1.2.1. Síntesis y caracterización espectroscópica.

De acuerdo con los objetivos expresados en la introducción, llevamos a cabo el estudio de la reactividad de los complejos heterometálicos de Au(I)-Cu(I) de estequiometría $[Au_2Cu_2R_4(CH_3CN)_2]_n$ ($R = C_6F_5$ o C_6Cl_5) con los ligandos [9]aneS₃, [14]aneS₄ y [24]aneS₈ para evaluar la influencia del número de átomos dadores en el ligando y de los halógenos presentes en el grupo perhalofenilo. La proporción en la que se llevan a cabo las reacciones depende del tamaño del ligando S-dador que empleemos; es decir, depende del número de centros dadores que tenga cada ligando. Esto se traduce en que para las reacciones con ligandos con pocos centros dadores, como [9]aneS₃ y [14]aneS₄, éstas se llevan a cabo en proporción molar 1:1 (Cu:ligando), mientras que, si empleamos el ligando con ocho centros dadores, [24]aneS₈, la reacción se lleva a cabo en proporción molar 2:1 (Cu:ligando). Esto se debe a que previsiblemente, cada ligando con tres o cuatro átomos dadores se coordinará a un único átomo de cobre(I), mientras que el ligando [24]aneS₈ podría coordinarse simultáneamente a dos centros metálicos actuando como puente, de hecho, en cobre(I) la coordinación más frecuente es la tetraédrica. Estas reacciones se han llevado a cabo disolviendo el ligando en tetrahidrofurano (THF) y añadiendo posteriormente a esta disolución la cadena polimetálica de oro y cobre $[Au_2Cu_2R_4(CH_3CN)_2]_n$ ($R = C_6F_5$ o C_6Cl_5) en la proporción molar adecuada.



Esquema 1.2.1. Reacciones que conducen a la síntesis de los complejos 1-6.

Como era de esperar, en el caso de los ligandos [9]aneS₃ y [14]aneS₄ las reacciones transcurren con la coordinación de un ligando macrocíclico a cada centro de cobre, mientras que el ligando [24]aneS₈ se coordina a dos centros metálicos. Así, tras la evaporación parcial del disolvente y posterior adición de *n*-hexano se obtienen compuestos de estequiometría [AuCuR₂L] (R = C₆F₅, L = [9]aneS₃ (**1**), [14]aneS₄ (**2**); R = C₆Cl₅, L = [9]aneS₃ (**4**), [14]aneS₄ (**5**)) o [Au₂Cu₂R₄([24]aneS₈)] (R = C₆F₅ (**3**) o C₆Cl₅ (**6**)), todos ellos sólidos blancos a excepción del compuesto **5** que es de color amarillento. Además, en el caso del ligando de menor tamaño, [9]aneS₃, se han llevado a cabo las reacciones en proporción molar Cu:L 1:2, obteniéndose una mezcla de productos entre los que se han podido identificar los complejos [AuCuR₂L] (R = C₆F₅ (**1**); R = C₆Cl₅ (**4**)) y los complejos iónicos de estequiometría [Cu₃([9]aneS₃)₄][AuR₂]₃ (R = C₆F₅ o C₆Cl₅).

Los compuestos son solubles en tetrahidrofurano, parcialmente solubles en acetona, e insolubles en disolventes halogenados, *n*-hexano y dietiléter. Además, son estables al aire y a la humedad durante largos periodos de tiempo. Sus análisis elementales de C, H y S están de acuerdo con las estequiometrías propuestas.

En sus espectros de infrarrojo podemos observar las bandas características de los ligandos perhalofenilo contenidos en las unidades [Au(C₆X₅)₂]: C₆F₅ a 1502, 950, 782 cm⁻¹ (**1**), 1501, 950, 781 cm⁻¹ (**2**) y 1497, 951, 779 cm⁻¹ (**3**), y C₆Cl₅ a 834, 611 cm⁻¹ (**4**), 835, 613 cm⁻¹ (**5**) y 832, 617 cm⁻¹ (**6**).

Se han registrado los espectros de RMN de ¹H de todos los compuestos y de ¹⁹F de los compuestos **1-3**, utilizando en todos los casos THF deuterado como disolvente. En el espectro de RMN de ¹H de los complejos **1** y **4** aparece un singlete correspondiente a los doce átomos de hidrógeno equivalentes del ligando [9]aneS₃ a 2.93 y 2.88 ppm, respectivamente. Por su parte, la no equivalencia de los grupos metileno presentes en los derivados **2** y **5** se pone de manifiesto en su espectro de RMN de ¹H, el cual muestra tres señales diferentes. La primera es un quintuplete a 2.01 (**2**) o 1.93 (**5**) ppm, correspondiente a los cuatro hidrógenos del grupo CH₂ etiquetado como A en la figura 1.2.1., la segunda es un triplete a 2.73 (**2**) o 2.64 (**5**) ppm, correspondiente a los ocho átomos de hidrógeno del metileno B, y la tercera aparece como un siglete a 2.85 (**2**) o 2.76 (**5**) ppm, que se debe a los ocho átomos de hidrógeno del metileno C. En los espectros de RMN de ¹H de los complejos **3** y **6**, al igual que en el caso de los complejos **1** y **4**, aparece una única señal correspondiente a los treinta y dos átomos de hidrógeno de los grupos metileno equivalentes del ligando [24]aneS₈ a 3.07 y 2.82 ppm, respectivamente. Merece la pena destacar que en general las señales aparecen ligeramente desplazadas respecto a la frecuencia a la que aparecen los ligandos S-dadores libres ([9]aneS₃: 3.20 ppm; [14]aneS₄: 2.01, 2.74 y 2.86 ppm; [24]aneS₈: 2.92 ppm), lo que está de acuerdo con la coordinación del ligando macrocíclico al metal.

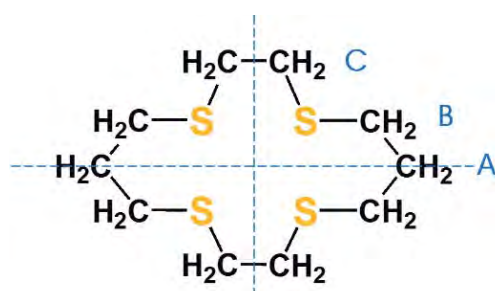


Figura 1.2.1. Asignación de los protones presentes en el ligando [14]aneS₄.

Por otra parte, se han registrado los espectros de RMN de ¹⁹F de los complejos **1-3**. En ellos aparecen tres señales correspondientes a los átomos de flúor en posiciones *orto*, *para* y *meta* de los grupos pentafluorofenilo, tal y como se muestra en la tabla 1.2.1. En todos ellos se pone de manifiesto la presencia de un único tipo de arilo C₆F₅ coordinado a oro(I). La frecuencia a la que aparecen estas señales es la misma que para el precursor NBu₄[Au(C₆F₅)₂], lo que sugiere que los aniones [Au(C₆F₅)₂]⁻ se encuentran libres en la disolución.

También se han registrado los espectros de masas (MALDI) de los compuestos, observándose en todos los casos los picos correspondientes con los fragmentos catiónicos [Cu(L)]⁺ y de los aniónicos [AuR₂]⁻, como queda recogido en la tabla 1.2.1. Así, podemos ver en el caso de los complejos **1** y **4** la presencia del pico correspondiente al fragmento [Cu([9]aneS₃)]⁺ en el espectro de MALDI(+) a una relación masa-carga de 243, el fragmento [Cu([14]aneS₄)]⁺ a 331 para los complejos **2** y **5**, y el fragmento catiónico [Cu([24]aneS₈)]⁺ a 543 para los derivados **3** y **6**. Hay que señalar que en el caso de estos últimos compuestos no se observa el pico correspondiente al fragmento en el que dos átomos de cobre se coordinarían al ligando macrocíclico [24]aneS₈ generando el dicatión [Cu₂([24]aneS₈)]²⁺. En todos los casos, las distribuciones isotópicas encontradas experimentalmente están de acuerdo con las calculadas de forma teórica.

Por otro lado, se llevaron a cabo las medidas de conductividad molar en acetona como disolvente y con una concentración 5·10⁻⁴ M. Para los compuestos **1**, **2**, **4** y **5** se han obtenido valores que entran dentro del intervalo correspondiente a electrolitos 1:1, mientras que para los compuestos **3** y **6** obtenemos un valor típico de electrolitos 1:2, de acuerdo con lo esperado (ver tabla 1.2.1).

Tabla 1.2.1. Datos espectroscópicos y conductividad molar de los complejos 1-6.

	1	2	3	4	5	6
IR (cm ⁻¹)	1502	1501	1497			
	950	950	951	834	835	832
	782	781	779	611	613	617
RMN de ¹ H (ppm)		2.01 (q, 4H, H _A)			1.93 (q, 4H, H _A)	
	2.93 (s, 12H)	2.73 (t, 8H, H _B)	3.07 (s, 32H)	2.88 (s, 12H)	2.64 (t, 8H, H _B)	2.82 (s, 32H)
		2.85 (s, 8H, H _C)			2.76 (s, 8H, H _C)	
RMN de ¹⁹ F (ppm)	-115.6 (m, 4F, F _o)	-115.0 (m, 4F, F _o)	-115.1 (m, 4F, F _o)			
	-163.4 (t, 2F, F _p)	-164.8 (t, 2F, F _p)	163.9 (t, 2F, F _p)	-	-	-
	-166.7 (m, 4F, F _m)	-165.6 (m, 4F, F _m)	-165.1 (m, 4F, F _m)			
MALDI (+) (m/z)	243	331	543	243	331	543
MALDI (-) (m/z)	531	531	531	695	695	695
Conductividad molar (Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	105	138	172	126	112	199

1.2.2. Estudio de las estructuras cristalinas de los complejos de Au(I)-Cu(I) 1-5.

Se han conseguido monocristales de los derivados **1-5**, adecuados para la determinación de su estructura mediante difracción de rayos X, mediante difusión lenta de *n*-hexano sobre una disolución de éstos en THF. Las principales distancias y ángulos de enlace de estas estructuras se encuentran recogidos en la tabla 1.2.2., mientras que en el apartado 3 de la Parte Experimental se muestran más detalles estructurales y los detalles experimentales de las tomas de datos y refinado de las estructuras cristalinas.

Todas las estructuras contienen unidades $[\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]^-$, en las que el centro de oro(I) se coordina de forma lineal con los dos grupos perhalofenilo, con una desviación máxima de la linealidad para el ángulo C-Au-C de 4.0° en el compuesto **3**, mostrando distancias Au-C que van desde 2.024(8) a 2.070(17) Å, valores típicos en este tipo de sistemas. Sin embargo, hay diferencias notables entre las estructuras, no sólo debido a la naturaleza de los ligandos tioéter corona coordinados al centro metálico, sino también debido a la naturaleza de los halógenos presentes en los grupos arilo coordinados a oro.

En el caso de los compuestos **1** y **4**, donde se ha empleado el ligando macrocíclico de menor capacidad coordinativa, [9]aneS₃, las estructuras obtenidas son muy similares independientemente de los halógenos presentes en los grupos arilo, como se puede ver en la superposición de ambas estructuras de la figura 1.2.2. De este modo, en ambos casos se obtiene una molécula discreta en la que el fragmento aniónico $[\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]^-$ se une con el fragmento catiónico $[\text{Cu}(\text{[9]aneS}_3)]^+$ a través de una interacción Au...Cu soportada por un contacto Cu...C_{ipso}. Cálculos teóricos de optimización a nivel DFT y de energías de interacción teniendo en cuenta la corrección del error de superposición de las bases (BSSE), demostraron que en el caso de sistemas con interacción Au...Cu existe una gran tendencia a la formación de interacciones Cu...C_{ipso} independientemente de los halógenos presentes en el grupo arilo ^[21], lo que está de acuerdo con lo observado experimentalmente en los nuevos derivados sintetizados **1** y **4**. Las distancias Au-Cu (2.6523(8) y 2.6104(18) Å, para los compuestos **1** y **4**, respectivamente) y Cu-C_{ipso} (2.259(7) (1) y 2.285(16) Å (4)) encontradas están dentro del rango comúnmente observado en sistemas heteronucleares de oro(I) y cobre(I) que presentan estas mismas interacciones (Au-Cu = 2.5741(6)–2.9335(11) Å; Cu-C_{ipso} = 2.141(4)–2.919(1) Å) ^[22, 23, 24].

El centro metálico de cobre(I) se coordina a los tres átomos de azufre presentes en el ligando, que actúa como terminal con una conformación endodentada, elevándose a cinco el número de coordinación de cobre. En ambos complejos el entorno del centro del heterometal podría describirse indistintamente como una pirámide de base cuadrada o como una bipirámide

trigonal, ya que el parámetro τ que sistematiza la selección de una u otra geometría es en ambos casos próximo a 0.5 (0.54 (**1**) y 0.53 (**4**))^[25]. Así, se puede describir como una pirámide de base cuadrada, con el átomo S3 o S2 en el vértice de la pirámide en los complejos **1** y **4**, respectivamente, o como una bipirámide trigonal con los átomos S1 y Au (**1**) o S3 y Au (**4**) en las posiciones apicales de la bipirámide. Hay que destacar que es la primera vez que se observa este entorno de coordinación para el átomo de cobre(I) en compuestos con el ligando [9]aneS₃, ya que hasta ahora siempre presentaba un número de coordinación de cuatro con un entorno tetraédrico, como se puede observar, por ejemplo, en los compuestos [Cu([9]aneS₃)], [Cu₂([9]aneS₃)₃]BF₄ o [{Cu([9]aneS₃)}{Au(PPh₃)}]ClO₄^[26, 27, 28]. Las distancias Cu-S obtenidas están dentro del rango observado experimentalmente en compuestos con la unidad [Cu([9]aneS₃)]⁺, que va desde 2.238(1)^[27] a 2.424(6) Å^[29], siendo la media Cu-S 2.364(2) Å en el compuesto **1** y 2.362(9) Å en el compuesto **4**.

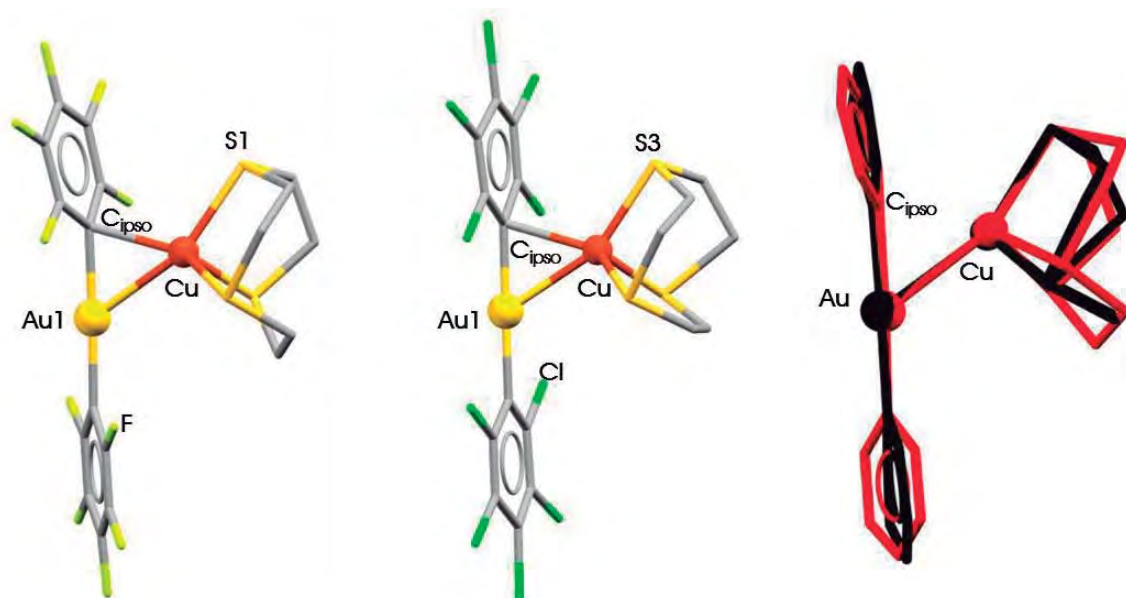


Figura 1.2.2. Estructuras cristalinas de los complejos $\{[Au(C_6X_5)_2]\{Cu([9]aneS_3)\}$ [X = F(**1**) (izquierda) y con X = Cl(**4**) (centro)]. Superposición de la estructura cristalina de los complejos **1** (rojo) y **4** (negro) (derecha). Los átomos de H han sido omitidos por claridad.

Por otro lado, en los compuestos en los que se ha empleado el ligando con cuatro átomos S-dadores, [14]aneS₄, como ligando macrocíclico, el halógeno presente en el grupo arilo coordinado al centro de oro(I) parece jugar un papel clave en su estructura. Así, el complejo **2**, con el grupo pentafluorofenilo, presenta una estructura iónica en la que los fragmentos [Au(C₆F₅)₂] y [Cu([14]aneS₄)]⁺ están separados el uno del otro. Sin embargo, en el complejo con el anillo pentaclorofenilo (**5**) la estructura es una molécula discreta similar a la encontrada en los complejos

1 y **4**, en la que los dos fragmentos están unidos entre sí mediante un contacto Au...Cu no soportado de 2.680(2) Å. La mayor electronegatividad de los átomos de flúor presentes en el complejo **2** frente a los átomos de cloro del complejo **5**, podría limitar la capacidad dadora del centro de oro(I) en el primer caso, por lo que se ve favorecida la formación de un contacto Au...Cu en el segundo de los compuestos mencionados. Hay estudios teóricos que avalan esta hipótesis, en los cuales se analizó la basicidad de diferentes aniones bis(aril)aurato(I), obteniendo como resultado un orden de basicidad: $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^- > [\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)_2]^- > [\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ [21].

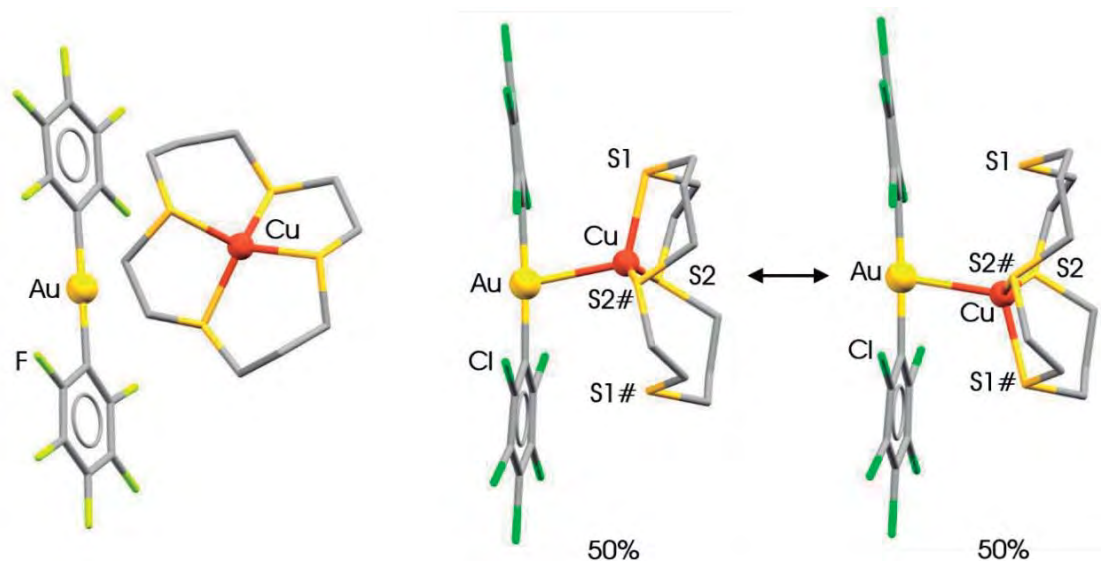


Figura 1.2.3. Estructuras cristalinas de los complejos $[\text{Cu}([14]\text{aneS}_4)][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (**2**) (izquierda) y $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Cu}([14]\text{aneS}_4)\}]$ (**5**) (derecha) (# = $-x+1$, y , $-z+3/2$). Los átomos de H han sido omitidos por claridad.

En el complejo **2** el centro de cobre(I) está enlazado a los cuatro átomos de azufre presentes en el macrociclo, mientras que en el complejo **5** se coordina a tres átomos de azufre y al centro de oro(I), siendo en ambos casos el número de coordinación de cobre cuatro y mostrando un entorno de coordinación tetraédrico ligeramente distorsionado. La conformación de este ligando tioéter corona, [14]aneS₄, se visualiza fácilmente en términos de la orientación de los pares de electrones solitarios de los cuatro átomos azufre dadores respecto al anillo macrocíclico, siendo “+” o “-” “encima” o “debajo” del anillo, respectivamente [18]. Así, hay que destacar que en el caso del complejo **2** el átomo de cobre se coloca dentro de la cavidad del macrociclo siguiendo el principio de complementariedad, quedando el ligando en una conformación tetraédrica (+ - + -) similar a la que adopta en estado libre, es decir, sin coordinarse a un centro metálico, como se ha observado previamente en compuestos como $[\text{Cu}\{\text{trans-2,3-ciclopentano-[14]aneS}_4\}]\text{ClO}_4$ [30] o $[\text{Cu}\{\text{di-trans,trans-2,3:9,10-dibutano-[14]aneS}_4\}]\text{ClO}_4$ [31]. Las distancias Cu-S en la estructura del

complejo **2** van de 2.2777(12) a 2.2871(11) Å, lo que está dentro del rango de distancias comúnmente encontradas en complejos de cobre(I) con este ligando, que van de 2.2619(9) a 2.364(1) Å ^[30, 31]. Sin embargo, el ligando [14]aneS₄ que actúa como terminal en el complejo **5** adopta una conformación *syn* (+ + + +) hacia el centro de cobre(I), quedando éste fuera de la cavidad del macrociclo.

Hay que destacar que en el caso del complejo **5** la unidad asimétrica contiene únicamente media molécula, generándose la otra mitad por simetría a través de un centro de inversión. Además, el átomo de cobre(I) se encuentra desordenado en dos posiciones con una ocupación del 50% en cada una de ellas. En la primera posición, el centro de cobre(I) se encuentra coordinado a los átomos de azufre S1, S2 y S2#, mientras que se coordina a los átomos S1#, S2 y S2# (figura 1.2.3), con distancias Cu-S que van desde 2.232(3) a 2.399(3) Å. La distancia de 2.232(3) Å es ligeramente inferior a las encontradas en el complejo **2** y en la bibliografía, mientras que el resto están dentro de los valores normalmente encontrados en complejos con el fragmento [Cu([14]aneS₄)]⁺ (2.2619(9) a 2.364(1) Å) ^[30, 31].

Por último, se han obtenido cristales del complejo **3**, que contiene un ligando macrocíclico [24]aneS₈ por cada dos átomos de cobre(I). Sin embargo, no se han conseguido obtener monocristales aptos para la determinación estructural del complejo **6**, en el que se ha empleado este mismo ligando. Así, el complejo **3** muestra una estructura iónica en la que hay un fragmento dicatiónico [Cu₂([24]aneS₈)]²⁺ por cada dos fragmentos aniónicos [Au(C₆F₅)₂]. En esta estructura los dos centros de cobre se colocan en el interior de la cavidad del macrociclo, coordinándose cada uno de ellos a cuatro átomos de azufre con un entorno tetraédrico ligeramente distorsionado, cómo se había observado previamente en los compuestos [Cu₂([24]aneS₈)](BF₄)₂ o [Cu₂([24]aneS₈)](ClO₄)₂ ^[32] y como se aprecia en la figura 1.2.4. Cada átomo de cobre se coordina a cuatro átomos de azufre de forma similar, siendo en cada caso dos distancias Cu-S más cortas (2.268(2) y 2.264(2) Å para Cu1 y 2.2750(18) y 2.2611(19) Å para Cu2) y las otras dos más largas (2.352(2) y 2.350(2) Å para Cu1 y 2.333(2) y 2.3642(19) Å para Cu2). En cualquier caso, estas distancias son todas similares a las encontradas en los compuestos descritos previamente con el catión [Cu₂([24]aneS₈)]²⁺ y que van desde 2.261(3) a 2.363(3) Å ^[32].

A modo de resumen, la tabla 1.2.2. recoge las principales distancias y ángulos de enlace observados en las estructuras cristalinas de los complejos **1-5**.

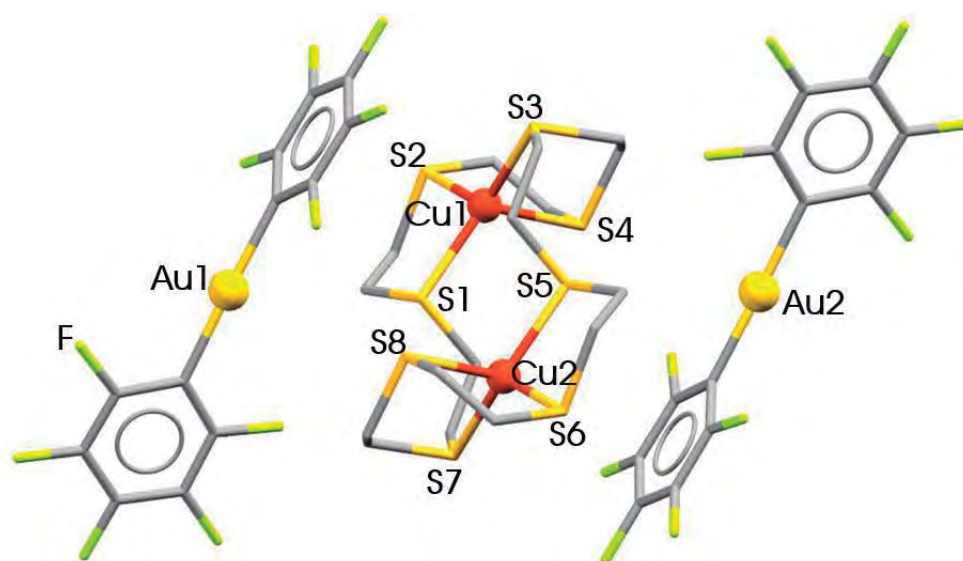


Figura 1.2.4. Estructura cristalina del complejo $[\text{Cu}_2([\text{24}] \text{aneS}_8)][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ (**3**). Los átomos de H han sido omitidos por claridad.

Tabla 1.2.2. Distancias y ángulos seleccionados de las estructuras cristalinas de los complejos 1-5.

	1	2	3	4	5
Au-Cu	2.6523(8)	---	---	2.6104(18)	2.680(2)
Au-C	2.068(6)	2.044(4)	2.059(7)	2.040(20)	2.024(8)
	2.034(6)	2.039(4)	2.056(7) 2.047(7) 2.037(8)	2.070(17)	
Cu-S			2.268(2)		
			2.264(2)		
	2.3719(18)	2.2814(11)	2.352(2)	2.314(5)	2.399(3)
	2.3916(18)	2.2777(12)	2.350(2)	2.360(6)	2.232(3)
	2.331(2)	2.2810(11)	2.2750(18)	2.413(9)	2.269(2)
		2.2871(11)	2.2611(19) 2.333(2) 2.3642(19)		
Cu-C _{ipso}	2.259(7)	---	---	2.285(16)	---
C-Au-C	178.3(3)	178.83(16)	176.8(3)	178.8(11)	177.4(3)
			176.0(3)		
C-Au-Cu	55.5(2)	---	---	57.3(5)	---

1.2.3. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos de Au(I)-Cu(I) 1-6.

En primer lugar, se han registrado los espectros de absorción UV-vis de los complejos 1-6 en disoluciones diluidas de tetrahidrofurano como disolvente.

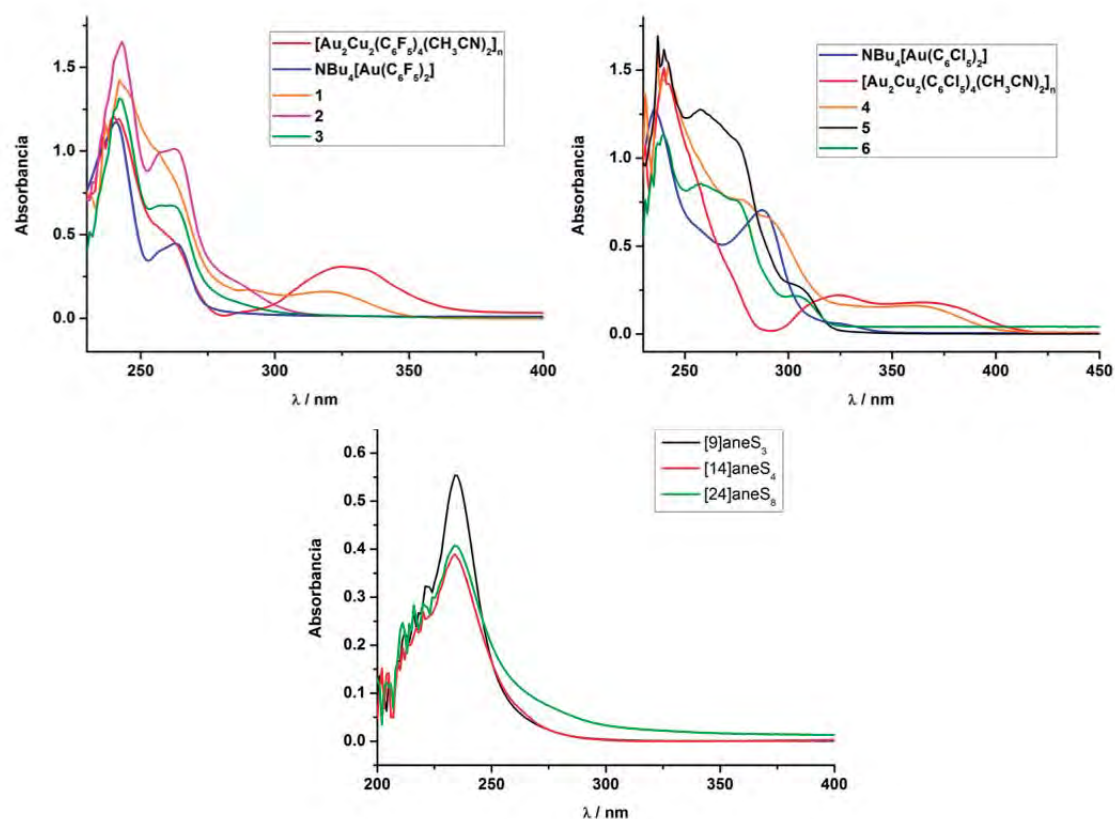


Figura 1.2.5. Espectros de absorción UV-vis de los compuestos 1-3 y de los precursores $[\text{Au}_2\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ y $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ en THF (superior izquierda). Espectros de absorción UV-vis de los compuestos 4-6 y de los precursores $[\text{Au}_2\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ y $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ (superior derecha). Espectros de absorción UV-vis de los ligandos macrocíclico en THF (inferior).

Para los derivados 1-3 se observan dos absorciones idénticas, siendo más intensa la de mayor energía, que aparece a 243 nm (ϵ entre 14245 y 23873 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$), mientras que la de menor energía e intensidad aparece a 260 nm (ϵ entre 8785 y 12322 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$). Estas dos bandas también están presentes en los espectros de absorción de los precursores $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ y

$[\text{Au}_2\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{F}_4)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$, y se asignan a transiciones que tienen lugar entre los orbitales $\pi-\pi^*$ de los anillos perhalofenílicos ^[33].

Los ligandos macrocíclicos S-dadores libres muestran una única banda de absorción a 234 nm (ϵ entre 590 y 2269 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$), que se asigna a una transición desde un orbital no enlazante a un orbital σ antienlazante ^[34], lo que coincide con la banda de alta energía que presentan estos compuestos, estando entonces ambas transiciones solapadas en el espectro de absorción.

Además, el complejo **1** muestra una banda de poca intensidad a 320 nm ($\epsilon = 1599 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$), que coincide con la banda que muestra el precursor heterometálico $[\text{Au}_2\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{F}_4)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$, y que podría deberse a las interacciones $\text{Au}\cdots\text{Cu}$ existentes en ambos derivados y que no están presentes en el resto de los complejos.

Tabla 1.2.3. Posición de las bandas de los espectros de absorción UV-vis en THF de los complejos **1-6** y de los ligandos tioéter corona.

Complejo	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm} (\epsilon / \text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1})$	Ligando	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm} (\epsilon / \text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1})$
1	243 (14245), 260 (9217), 320 (1599)	[9]aneS ₃	234 (590)
2	243 (14499), 260 (8785)	[14]aneS ₄	234 (668)
3	243 (23873), 260 (12322)	[24]aneS ₈	234 (2269)
4	240 (24198), 257 (16605), 274 (12898), 293 (10677), 366 (2647)		
5	240 (26603), 257 (20968), 274 (18222), 304 (4544)		
6	240 (33964), 257 (25543), 274 (22895), 304 (6508)		

En cuanto a los complejos **4-6**, muestran una banda de absorción estructurada con máximos a 240 nm (ϵ entre 24198 y 33964 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$), 257 nm (ϵ entre 16605 y 25543 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$), 274 nm (ϵ entre 12898 y 22895 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$) y 293 nm ($\epsilon = 10677 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$) en el compuesto **4** o 304 nm en los complejos **5** y **6** (ϵ 4544 y 6508 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente). Al igual que para los complejos **1-3**, las bandas aparecen en el rango de las transiciones que afectan a los grupos perhalofenílicos ^[33]. Además, la banda que muestran los ligandos S-dadores libres a 234 nm se encuentra solapada con la de mayor energía, por lo que no se detecta en estos espectros de absorción.

Al igual que ocurre con el complejo **1**, el complejo **4** muestra una banda de absorción a 366 nm ($\epsilon = 2647 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$), semejante a la que muestra el precursor $[\text{Au}_2\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{Cl}_4)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$, lo que podría indicar que la interacción $\text{Au}\cdots\text{Cu}$ se mantiene en cierto grado en disolución. Esto está

en desacuerdo con la conductividad molar observada para estos complejos, típica de electrolitos 1:1. Sin embargo, no se puede descartar la posibilidad de que se esté estableciendo un equilibrio en disolución mayoritariamente desplazado hacia la ruptura del complejo en sus correspondientes iones, pero en el que se mantenga una pequeña concentración de la molécula discreta sin disociar, la cual podría dar lugar a la aparición de la banda de absorción que aparece a menor energía. Esta hipótesis se puede reforzar teniendo en cuenta que esta banda a baja energía únicamente aparece en los complejos en los que el ligando empleado es el [9]aneS₃. Éste se coordina con el centro de cobre(I) a través de tres enlaces Cu-S, quedando el entorno de coordinación de cobre insaturado; además, debido a su pequeño tamaño no puede alojar el centro de cobre en su cavidad, por lo que podría mantener algún tipo de interacción con los centros de oro en disolución. Por otro lado, en los complejos con los ligandos [14]aneS₄ y [24]aneS₈ **2**, **3** y **6** los átomos de cobre se sitúan en la cavidad del macrociclo coordinándose a cuatro átomos S-dadores, por lo que se impediría el contacto entre los centros metálicos de oro y cobre. Un caso especial es el del complejo **5**, en el que el tioéter corona se coordina al centro de cobre a través de tras de los cuatro átomos de azufre, permitiendo así la aparición de una interacción Au...Cu, si bien esta no parece que permanezca en disolución a la vista de su espectro UV-visible y de su medida de conductividad molar en disolución.

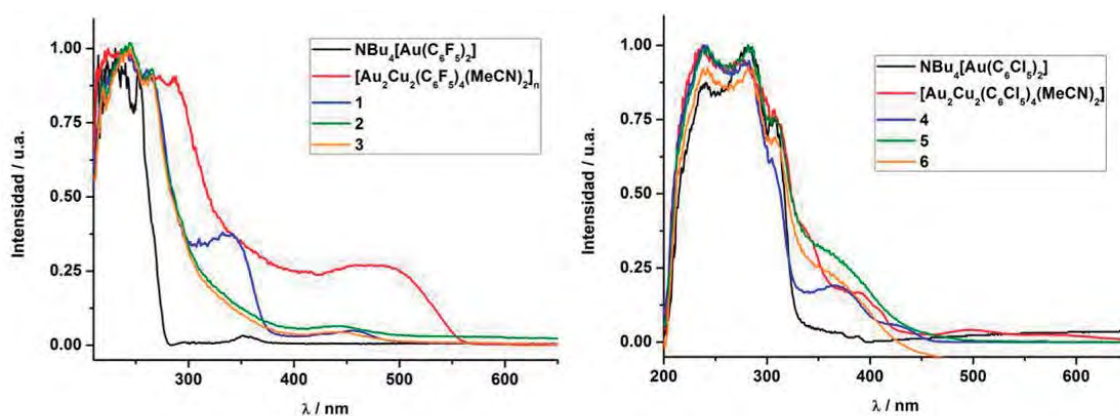


Figura 1.2.6. Espectros de absorción UV-vis en estado sólido de los complejos **1-3** y de los precursores $[\text{Au}_2\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ y $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (izquierda). Espectros de absorción UV-vis en estado sólido de los complejos **4-6** y de los precursores $[\text{Au}_2\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ y $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ (derecha).

Por otro lado, se llevaron a cabo las medidas de absorción en estado sólido para los seis complejos. En todos los casos se observa una banda ancha con dos máximos a alta energía que pueden asignarse a transiciones entre los anillos perhalofenílicos, a 245 y 265 nm para los complejos **1-3**, y a 240 y 280 nm para los complejos **4-6**. No obstante, en el espectro de absorción

del complejo **1** se observa una banda adicional de baja intensidad a 338 nm, que también se observa en los espectros de los derivados **4-6**, en este caso a 370 nm. Estas bandas no aparecen en los espectros de absorción correspondientes a los precursores $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]$ y a los complejos **2** y **3**, los cuales no presentan interacciones metalofílicas en estado sólido, con lo que, tentativamente, se puede asociar esta banda con una transición que involucra los centros metálicos que interactúan entre sí. Hay que destacar que en el caso del complejo **6** la estructura es desconocida, pero a la vista de su espectro de absorción UV-vis en estado sólido, en el cual se puede observar la banda de pequeña intensidad a 370 nm, podríamos predecir que en dicho derivado la interacción $\text{Au}\cdots\text{Cu}$ estaría presente, si bien ésta se rompería en disolución.

A continuación, se llevaron a cabo las medidas de luminiscencia en estado sólido, tanto a temperatura ambiente como a 77 K, encontrándose que el único de los pentafluorofenil derivados que es luminiscente es el complejo **1**, lo que pone de manifiesto la gran importancia que tiene la presencia de interacciones metalofílicas en las propiedades ópticas. Por su parte, los derivados con los grupos C_6Cl_5 coordinados al centro de oro (**4-6**) son todos luminiscentes, hecho que refuerza la hipótesis de que el complejo **6** presenta interacciones metalofílicas en estado sólido. También se comprobó que ninguno de los seis complejos es luminiscente en disolución de tetrahidrofurano, acetona o acetonitrilo, lo que está de acuerdo con la ruptura de las interacciones $\text{Au}\cdots\text{Cu}$ en disolución o con procesos de desactivación por efecto del disolvente.

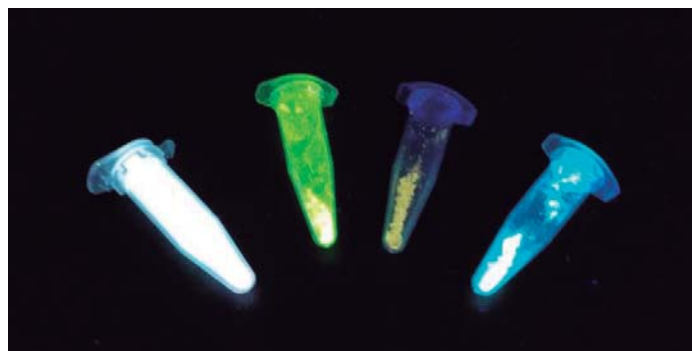


Figura 1.2.7. Fotografía de los complejos **1**, **4**, **5** y **6** (de izquierda a derecha) bajo luz ultravioleta.

Así, en estado sólido a temperatura ambiente el complejo **1** presenta una luminiscencia de color azul, obteniéndose un máximo de emisión a 474 nm (máximo de excitación 367 nm), con un hombro a 509 nm, mientras que a la temperatura del nitrógeno líquido aparece una sola banda a 509 nm. Esto parece indicar que a temperatura ambiente hay dos estados excitados interconectados vibracionalmente, ya que ambas emisiones se obtienen con la misma energía de excitación (367 nm); sin embargo, al descender la temperatura, se emite desde un único estado excitado más bajo en energía que los existentes a temperatura ambiente.

Tabla 1.2.4. Propiedades fotofísicas de los complejos 1-6 en estado sólido.

Complejo	Emisión (Excitación)		τ / ns	ϕ
	Tª ambiente	77 K		
1	474, 509 (sh) (367)	509 (347)	150.2	26
4	529 (425)	529 (425)	726.1	16
5	561 (408)	540 (375)	154.1	12
6	479 (358)	475 (358)	194.0	40

Por otro lado, el complejo **4**, que exhibe una estructura semejante a la del complejo **1**, muestra una luminiscencia verde con una única banda de emisión a 529 nm (máximo de excitación a 425 nm) a temperatura ambiente, que no varía su posición al descender la temperatura. La presencia de diferentes halógenos en el grupo arilo de estos dos complejos será, previsiblemente, la causa de las diferentes propiedades emisivas, ya que el resto de los factores estructurales que podrían afectar a la luminiscencia, como por ejemplo el entorno de los centros metálicos, son muy similares en ambas estructuras (figura 1.2.2).

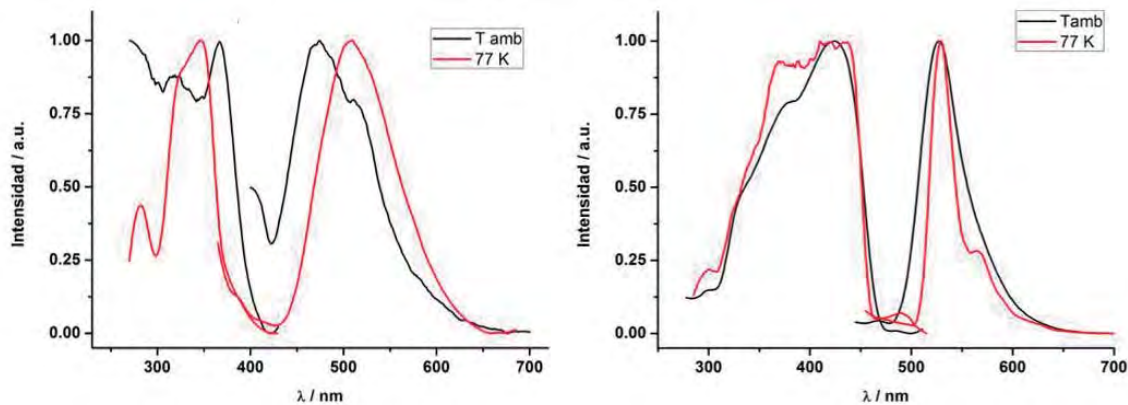


Figura 1.2.8. Espectros de excitación y emisión de los complejos **1** (izquierda) y **4** (derecha) en estado sólido.

Por su parte, el complejo **5** muestra una única banda de emisión a temperatura ambiente con el máximo a 561 nm (máximo de excitación a 408 nm), que se desplaza ligeramente a 540 nm cuando la medida se lleva a cabo a 77 K. Este desplazamiento hacia valores de energía superiores es poco frecuente, pero tampoco es inusual en sistemas poliméricos con centros metálicos similares, y se asocia con la rigidez de la estructura ^[34].

En cuanto al complejo **6**, su espectro de emisión muestra una única banda a 479 nm (máximo de excitación a 358 nm), tanto a temperatura ambiente como a temperatura del nitrógeno líquido. Hay que destacar que se desconoce la estructura de este derivado, por lo que no se puede establecer una relación entre esta y las propiedades fotofísicas. Por otro lado, la banda de absorción a baja energía que se observa en el espectro de absorción UV-vis en estado sólido y el hecho de que este complejo sea luminiscente, indica que existen interacciones intermetálicas en su estructura, a diferencia de lo observado en el complejo **3**, en el que esta interacción no está presente.

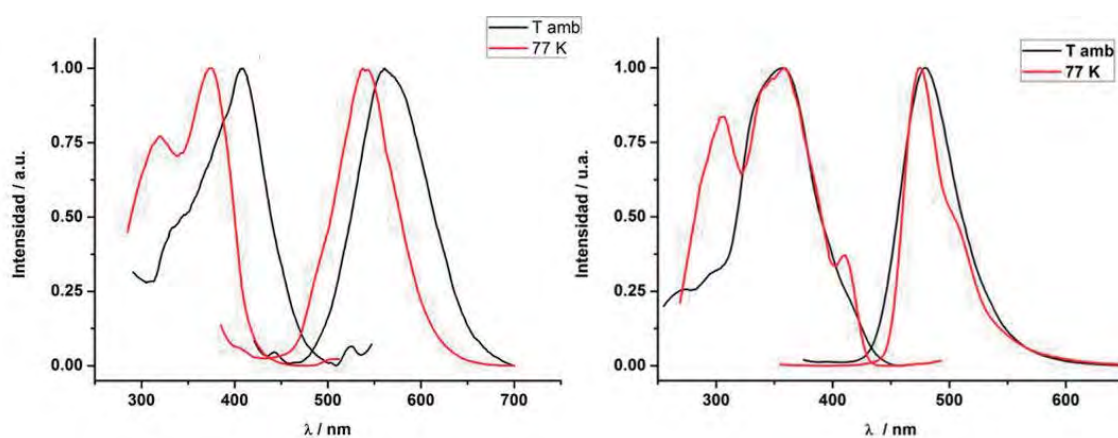


Figura 1.2.9. Espectros de excitación y emisión de los complejos **5** (izquierda) y **6** (derecha) en estado sólido.

Por último, se midieron los tiempos de vida de emisión de todos los derivados luminiscentes en estado sólido y a temperatura ambiente, obteniendo en todos los casos valores en el rango de los nanosegundos. Así, los valores obtenidos son 150.2, 154.1 y 194.0 ns para los complejos **1**, **5** y **6**, respectivamente, lo que indica que el proceso de emisión puede tratarse de un proceso fluorescente. Sin embargo, el tiempo de vida de emisión obtenido para el complejo **4** es de 726.1 ns, lo que podría indicar que, en este caso, la emisión tiene su origen en una transición prohibida singlete-triplete, es decir, en un proceso fosforescente, si bien el fuerte acoplamiento spin-órbita debido a la presencia del oro en este complejo no nos permite hacer una asignación definitiva.

1.2.4. Estudio teórico a nivel TD-DFT de las propiedades ópticas de los complejos de Au(I)-Cu(I) **1**, **4** y **5**.

A continuación, se han realizado cálculos TD-DFT con objeto de explicar la estructura electrónica y las excitaciones teóricas que pueden asociarse a las propiedades ópticas de los derivados **1**, **4** y **5**.

En primer lugar, se han llevado a cabo los estudios teóricos para los complejos **1** y **4**, cuya estructura en ambos casos consiste en una molécula discreta en la que el fragmento aniónico $[\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]^-$ se une con el fragmento catiónico $[\text{Cu}(\text{[9]aneS}_3)]^+$ a través de una interacción $\text{Au}\cdots\text{Cu}$ soportada por un contacto $\text{Cu}\cdots\text{C}_{\text{ipso}}$. Para ello se han utilizado los modelos estructurales $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Cu}(\text{[9]aneS}_3)\}]$ **1a** y $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Cu}(\text{[9]aneS}_3)\}]$ **4a**, contruidos a partir de las estructuras cristalinas obtenidas mediante difracción de rayos-X de monocristal que podemos ver en la siguiente imagen.

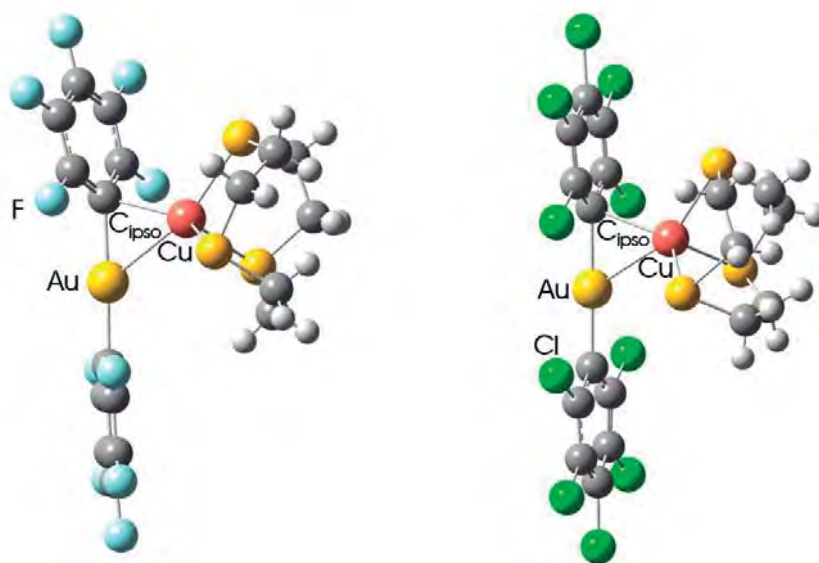


Figura 1.2.10. Sistemas modelo teóricos $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Cu}(\text{[9]aneS}_3)\}]$ **1a** (izquierda) y $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Cu}(\text{[9]aneS}_3)\}]$ **4a** (derecha).

El estudio de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes, junto con cálculos de análisis de población, han permitido comprobar la contribución de cada parte de la molécula a cada orbital molecular para los modelos **1a** y **4a** (tabla 1.2.5).

En el caso del modelo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Cu}(\text{[9]aneS}_3)\}]$ **1a** el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) se centra en el fragmento catiónico $[\text{Cu}(\text{[9]aneS}_3)]^+$ (61%) con una participación del átomo de cobre elevada (39%), aunque toda la molécula contribuye a este orbital. Esta misma

tendencia se observa en el orbital HOMO-6, aunque con una mayor contribución del átomo de cobre (54%). Por el contrario, el orbital HOMO-4 está localizado esencialmente en el fragmento aniónico $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ con una alta participación del átomo de oro (49%). Por otro lado, el orbital molecular vacío de menor energía (LUMO) está centrado en la parte aniónica de la molécula (76%), con una mayor contribución de los ligandos pentafluorofenilo (61%) que del átomo de oro (15%). Sin embargo, los orbitales LUMO+1 y LUMO+4 se centran mayoritariamente en el catión $[\text{Cu}([9]\text{aneS}_3)]^+$ (80 y 79% respectivamente) (figura 1.2.11 y tabla 1.2.5).

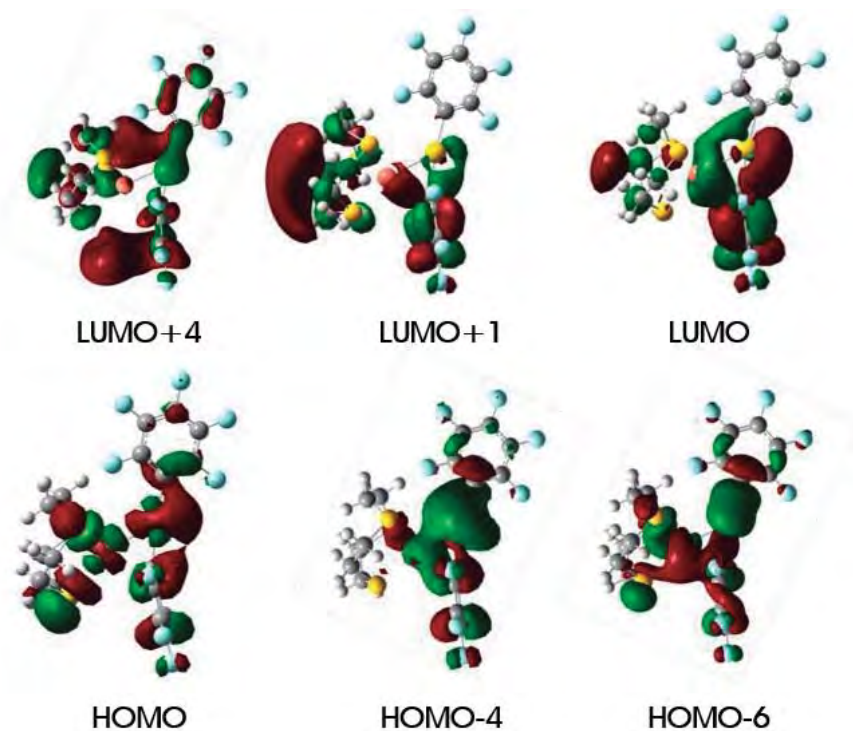


Figura 1.2.11. Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo **1a**.

Por su parte, el modelo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Cu}([9]\text{aneS}_3)\}]^+$ **4a** muestra el orbital HOMO deslocalizado a partes iguales entre el fragmento catiónico $[\text{Cu}([9]\text{aneS}_3)]^+$ (50%) y el fragmento aniónico $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$ (50%). En cambio, los orbitales HOMO-1, HOMO-4, HOMO-5 y HOMO-7 están localizados principalmente en la parte aniónica de la molécula (94, 84, 95 y 68%, respectivamente), al contrario que el orbital HOMO-3, que se localiza en la parte catiónica (86%) con una elevada contribución del centro de cobre (47%). En el orbital molecular vacío de menor energía se observa una mayor contribución de los ligandos pentaclorofenilo (76%), mientras que en el orbital LUMO+1 se contempla una mezcla de contribuciones de toda la molécula, $[\text{Cu}([9]\text{aneS}_3)]^+$ (55%) y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$ (46%) (figura 1.2.12 y tabla 1.2.5).

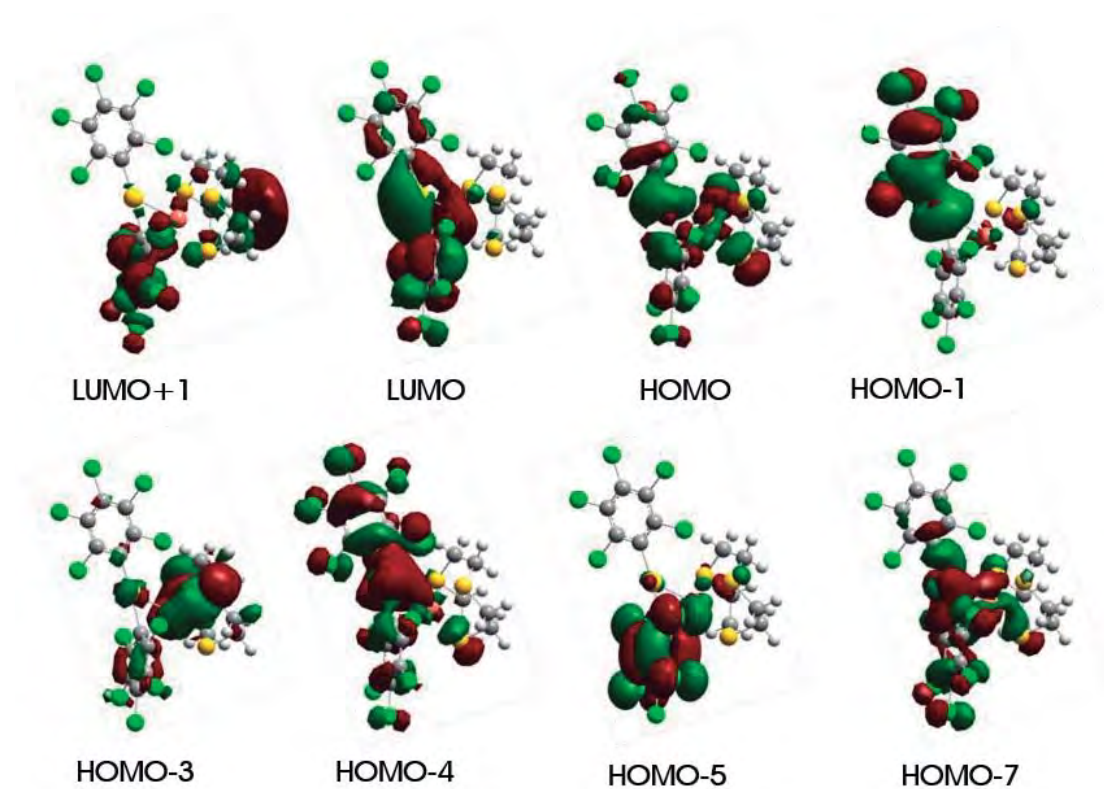


Figura 1.2.12. Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo **4a**.

Por lo tanto, teniendo en cuenta los resultados de los análisis de población, se puede anticipar que lo más probable es que en ambos modelos (**1a** y **4a**) las transiciones electrónicas más importantes se produzcan entre el fragmento catiónico y el fragmento aniónico unidos entre sí a través de la interacción $\text{Au}\cdots\text{Cu}$ y el contacto $\text{Au}\cdots\text{C}_{\text{ipso}}$.

El siguiente paso en el estudio teórico fue el cálculo de las primeras energías de excitación singlete-singlete mediante cálculos TD-DFT, ya que los datos experimentales obtenidos se encuentran en el rango de los nanosegundos, sugiriendo una transición fluorescente. Estos cálculos permiten la comparación entre los espectros de absorción UV-vis en estado sólido obtenidos experimentalmente y las excitaciones teóricas.

Tabla 1.2.5. Análisis de población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para los modelos 1a y 4a.

Modelo	Orbital	Au	C ₆ X ₅	Cu	[9]aneS ₃
1a	LUMO+4	9	22	35	34
	LUMO+3	14	8	0	78
	LUMO+1	11	9	29	51
	LUMO	15	61	15	9
	HOMO	19	20	39	22
	HOMO-1	10	76	8	6
	HOMO-3	4	29	37	30
	HOMO-4	49	37	11	3
	HOMO-6	9	28	54	9
4a	LUMO+6	6	86	4	4
	LUMO+5	10	55	6	29
	LUMO+4	2	25	1	72
	LUMO+3	0	54	28	19
	LUMO+2	3	88	4	5
	LUMO+1	17	29	31	24
	LUMO	12	76	11	1
	HOMO	23	27	33	18
	HOMO-1	26	68	4	2
	HOMO-2	2	97	1	0
	HOMO-3	4	10	47	39
	HOMO-4	34	50	10	6
	HOMO-5	1	94	3	3
	HOMO-6	5	38	48	9
	HOMO-7	23	45	25	7

Tabla 1.2.6. Cálculos TD-DFT de las primeras excitaciones singlete-singlete de los modelos **1a** y **4a** y de la primera excitación singlete-triplete del modelo **4a**. ^a Se incluyen las excitaciones con fuerza del oscilador mayor de 0.01. ^b Valor $2x|\text{coeff}|^2 \times 100$.

Modelo	Excitación ^a	$\lambda_{\text{calc}} / \text{nm}$	f / s	Contribución ^b	
1a	$S_0 \rightarrow S_1$	293.3	0.0652	HOMO \rightarrow LUMO (78%) HOMO \rightarrow LUMO+1 (16%)	
	$S_0 \rightarrow S_3$	275.3	0.0154	HOMO \rightarrow LUMO (15%) HOMO \rightarrow LUMO+1 (64%)	
	$S_0 \rightarrow S_5$	264.1	0.0234	HOMO \rightarrow LUMO+1 (10%) HOMO \rightarrow LUMO+3 (78%)	
	$S_0 \rightarrow S_{11}$	245.3	0.0334	HOMO-4 \rightarrow LUMO (41%) HOMO-4 \rightarrow LUMO+1 (11%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+3 (13%)	
	$S_0 \rightarrow S_{13}$	243.6	0.0154	HOMO-6 \rightarrow LUMO (21%) HOMO \rightarrow LUMO+4 (58%)	
	$S_0 \rightarrow S_{14}$	242.6	0.0683	HOMO-6 \rightarrow LUMO (20%) HOMO-4 \rightarrow LUMO (13%) HOMO \rightarrow LUMO+4 (15%)	
4a	$S_0 \rightarrow S_1$	339.1	0.0782	HOMO \rightarrow LUMO (94%)	
	$S_0 \rightarrow S_3$	298.8	0.0697	HOMO-3 \rightarrow LUMO (19%) HOMO-1 \rightarrow LUMO (45%) HOMO \rightarrow LUMO+1 (13%)	
	$S_0 \rightarrow S_4$	294.6	0.0203	HOMO \rightarrow LUMO+1 (26%) HOMO \rightarrow LUMO+2 (43%) HOMO \rightarrow LUMO+3 (11%)	
	$S_0 \rightarrow S_5$	292.4	0.0686	HOMO-4 \rightarrow LUMO (10%) HOMO-3 \rightarrow LUMO (45%) HOMO-1 \rightarrow LUMO (26%)	
	$S_0 \rightarrow S_7$	278.9	0.0114	HOMO-2 \rightarrow LUMO (68%)	
	$S_0 \rightarrow S_8$	276.2	0.0250	HOMO \rightarrow LUMO+3 (13%) HOMO \rightarrow LUMO+4 (54%)	
	$S_0 \rightarrow S_9$	274.4	0.0365	HOMO-6 \rightarrow LUMO (34%) HOMO-4 \rightarrow LUMO (23%) HOMO \rightarrow LUMO+5 (12%)	
	$S_0 \rightarrow S_{10}$	273.7	0.0278	HOMO-7 \rightarrow LUMO (21%) HOMO-6 \rightarrow LUMO (26%) HOMO-4 \rightarrow LUMO (31%)	
	$S_0 \rightarrow S_{11}$	270.9	0.0146	HOMO-5 \rightarrow LUMO (32%) HOMO \rightarrow LUMO+5 (16%)	
	$S_0 \rightarrow S_{12}$	268.4	0.0404	HOMO-6 \rightarrow LUMO (16%) HOMO \rightarrow LUMO+5 (69%)	
	$S_0 \rightarrow S_{14}$	260.7	0.0121	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (21%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+6 (12%) HOMO \rightarrow LUMO+6 (13%)	
	$S_0 \rightarrow S_{16}$	258.7	0.0168	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (18%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+2 (14%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (13%) HOMO \rightarrow LUMO+6 (17%)	
	$S_0 \rightarrow S_{19}$	255.2	0.0724	HOMO-7 \rightarrow LUMO (40%)	
	$S_0 \rightarrow S_{20}$	253.3	0.0137	HOMO-5 \rightarrow LUMO+1 (10%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (20%)	
		$S_0 \rightarrow T_1$	444.8	---	HOMO \rightarrow LUMO (47%)

El modelo $\{[Au(C_6F_5)_2]\}\{Cu([9]aneS_3)\}$ **1a** muestra las excitaciones singlete-singlete más intensas a 293.3 y 242.6 nm, entre las cuales aparecen varias excitaciones teóricas de diferente naturaleza (tabla 1.2.6). El conjunto de estas excitaciones describe las bandas que aparecen en el espectro experimental, pero desplazadas a mayor energía (figura 1.2.13). La excitación a 293.3 nm consiste mayoritariamente en una transición HOMO→LUMO, lo que, teniendo en cuenta el carácter de los orbitales involucrados, nos permite asignar esta excitación electrónica con una transferencia de carga desde el fragmento $[Cu([9]aneS_3)]$ al fragmento $[Au(C_6F_5)_2]$. Sin embargo, la excitación que aparece a 242.6 nm consiste en una mezcla de transiciones HOMO-6→LUMO, HOMO-4→LUMO y HOMO→LUMO+4. Estas transiciones, teniendo en cuenta el diferente carácter de los orbitales involucrados en ellas, pueden asignarse a una transferencia de carga desde la parte catiónica $([Cu([9]aneS_3)]^+)$ hacia la parte aniónica $([Au(C_6F_5)_2]^-)$ de la molécula, junto con transiciones internas que se producen en los diferentes fragmentos de la molécula.

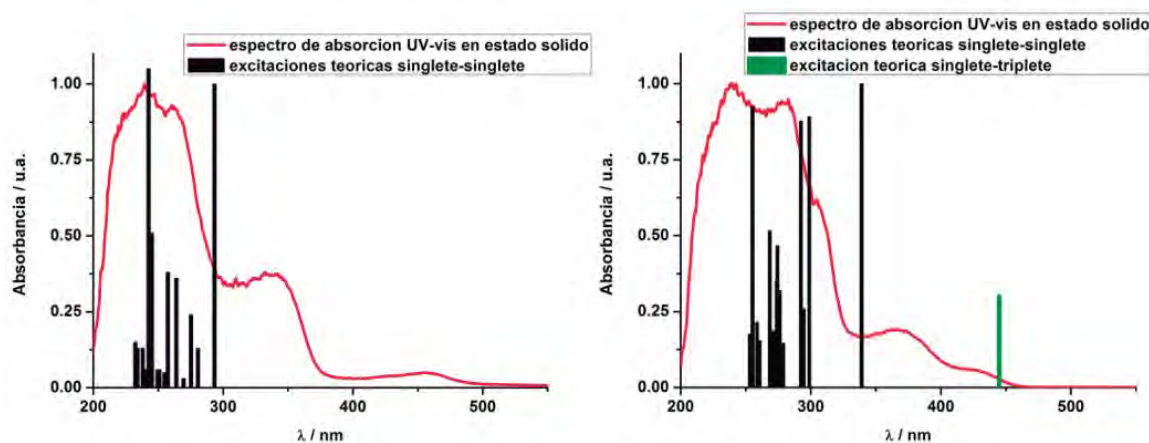


Figura 1.2.13. Comparación entre el espectro de absorción UV-vis en estado sólido del complejo **1** y excitaciones teóricas calculadas a partir del modelo **1a** (izquierda) y comparación entre el espectro de absorción UV-vis en estado sólido del complejo **4** y excitaciones teóricas calculadas a partir del modelo **4a** (derecha).

En el caso del modelo $\{[Au(C_6Cl_5)_2]\}\{Cu([9]aneS_3)\}$ **4a**, entre 339.1 y 253.3 nm aparecen varias excitaciones teóricas singlete-singlete de diferente naturaleza que describen las bandas más energéticas observadas experimentalmente (tabla 1.2.6). La excitación de mayor intensidad (339.1 nm) consiste en una transición HOMO→LUMO que, teniendo en cuenta el carácter de los orbitales, se puede asignar a una transferencia de carga desde el fragmento $[Cu([9]aneS_3)]$ al grupo $[Au(C_6Cl_5)_2]$ de la molécula, como ocurre en el modelo **1a**. Analizando el resto de excitaciones, se observa que son de naturaleza variada, y que pueden asignarse tanto a transferencias de carga entre los fragmentos que conforman la molécula, como a transferencias

que ocurren en el interior de cada fragmento. En este caso, teniendo en cuenta la posible naturaleza fosforescente de la emisión, se ha calculado la primera excitación singlete-triplete, la cual aparece a 444.8 nm y consiste mayoritariamente una transición HOMO→LUMO, al igual que la excitación singlete-singlete de mayor intensidad.

A continuación, se llevaron a cabo cálculos teóricos sobre un modelo representativo del complejo **5**. Para ello se ha utilizado el modelo estructural $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Cu([14]aneS_4)\}]$ **5a** construido a partir de la estructura cristalina obtenida mediante difracción de rayos-X de monocristal, y en el que cada centro de cobre se coordina a tres átomos de azufre del ligando tioéter corona y al centro de oro del grupo $[Au(C_6Cl_5)_2]$.



Figura 1.2.14. Sistema modelo teórico $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Cu([14]aneS_4)\}]$ **5a**.

Primero se llevó a cabo un análisis de población, lo que permite conocer la distribución de los orbitales moleculares y la participación de cada parte de la molécula al orbital analizado. Los resultados obtenidos pueden verse en la tabla 1.2.7. Así, en el modelo **5a** el orbital vacío de menor energía LUMO está centrado en el anión $[Au(C_6Cl_5)_2]^-$ (74%), aunque con una participación significativa del centro de cobre (22%). El orbital ocupado de mayor energía HOMO se centra mayoritariamente en el catión $[Cu([14]aneS_4)]^+$ (89%), mientras que el HOMO-1 se localiza prácticamente en su totalidad en el fragmento $[Au(C_6Cl_5)_2]^-$ (95%), y especialmente en los anillos perhalofenilo (58%).

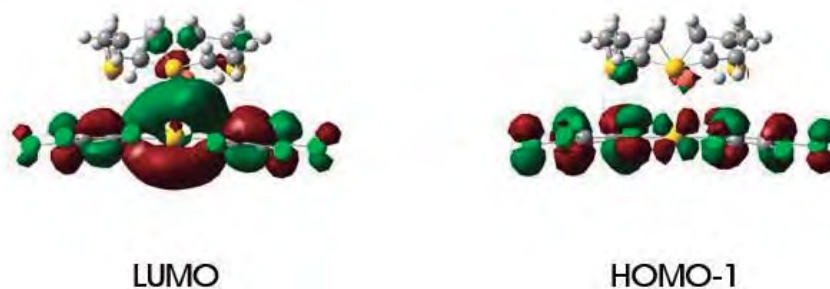


Figura 1.2.15. Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo **5a**.

La transición de mayor fuerza del oscilador, es decir, la de mayor importancia, parte desde el orbital HOMO-1 hacia el LUMO. Así, teniendo en cuenta el carácter de estos orbitales, se puede decir que esta transición consiste en una transferencia de carga interna en el fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ junto con una transferencia de carga desde esta misma parte de la molécula al centro metálico de cobre, lo que reafirma la importancia de la presencia de interacciones metalofílicas en la molécula.

A continuación, con el fin de conocer la posición e intensidad de las transiciones electrónicas más importantes, y que pueden ser el origen de las propiedades luminiscentes, se han llevado a cabo cálculos teóricos del tipo TD-DFT, calculando las veinte primeras excitaciones singlete-singlete, teniendo en cuenta el origen fluorescente de las propiedades emisivas. Los resultados de estos cálculos quedan resumidos en la tabla 1.2.8 y en la figura 1.2.16, observándose que las bandas aparecen desplazadas respecto al espectro de absorción UV-vis en estado sólido del complejo estudiado, aunque el perfil de las mismas es similar al experimental.

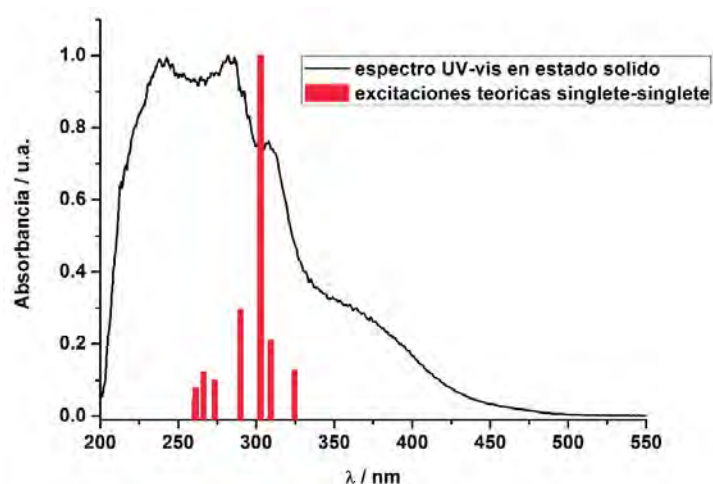


Figura 1.2.16. Espectro de absorción UV-vis en estado sólido del complejo **5**, junto con las primeras excitaciones teóricas singlete-singlete calculadas a partir del modelo **5a** (rojo).

Tabla 1.2.7. Análisis de población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo **5a**.

Modelo	Orbital	Au	C ₆ Cl ₆	Cu	Ligando macrocíclico
5a	LUMO+4	4	94	1	1
	LUMO+3	2	94	1	2
	LUMO+2	0	53	43	5
	LUMO+1	21	31	50	0
	LUMO	16	58	22	4
	HOMO	9	2	28	61
	HOMO-1	13	82	1	3
	HOMO-2	45	13	15	27
	HOMO-3	4	67	11	18
	HOMO-4	5	48	19	29
	HOMO-6	4	92	2	2
	HOMO-8	29	5	35	50

Tabla 1.2.8. Cálculos TD-DFT de las primeras excitaciones singlete-singlete del modelo **5a**. ^a Se incluyen las excitaciones con fuerza del oscilador mayor de 0.01. ^b Valor $2x|\text{coeff}|^2 \times 100$.

Modelo	Excitación ^a	$\lambda_{\text{calc}} / \text{nm}$	f / s	Contribución ^b
5a	S ₀ → S ₁	324.6	0.0328	HOMO → LUMO (90%)
	S ₀ → S ₂	309.4	0.0546	HOMO-2 → LUMO (87%)
	S ₀ → S ₃	302.9	0.2574	HOMO-1 → LUMO (86%)
	S ₀ → S ₄	289.9	0.0760	HOMO-3 → LUMO (46%) HOMO-4 → LUMO (36%)
	S ₀ → S ₇	273.5	0.0259	HOMO-1 → LUMO+1 (33%) HOMO-1 → LUMO+2 (29%)
	S ₀ → S ₁₁	266.1	0.0318	HOMO-8 → LUMO (14%) HOMO-6 → LUMO (31%) HOMO-2 → LUMO+1 (11%) HOMO-1 → LUMO+4 (12%)
	S ₀ → S ₁₂	261.3	0.0203	HOMO-8 → LUMO (15%) HOMO-1 → LUMO+4 (12%) HOMO → LUMO+3 (25%)
	S ₀ → S ₁₃	260.7	0.0119	HOMO-2 → LUMO+3 (17%) HOMO → LUMO+3 (38%)

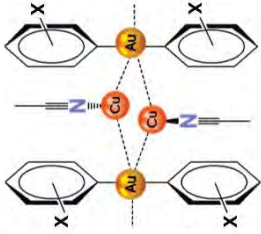


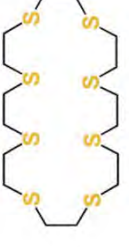
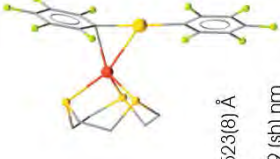
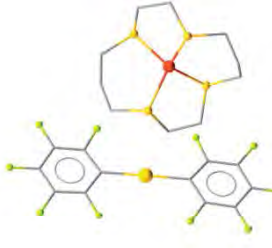
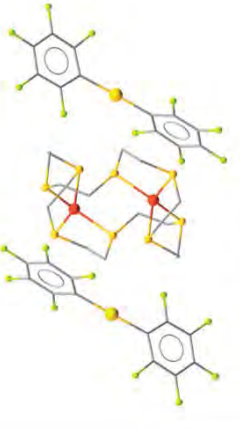
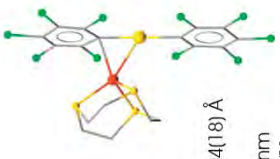

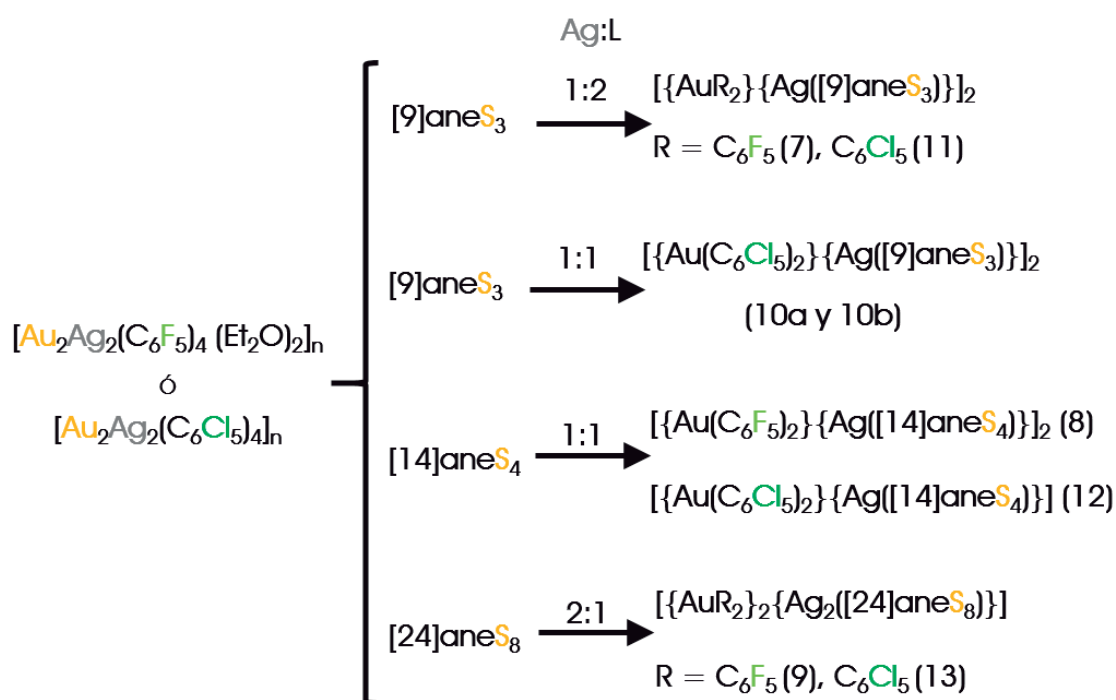
	<p>X = F</p>	 <p>$L_1 = [9]aneS_9$</p>	 <p>$L_2 = [14]aneS_4$</p>	 <p>$L_3 = [24]aneS_8$</p>	
		<p>X = Cl</p>	 <p>(1)</p> <p>Au-Cu = 2.6523(8) Å $\lambda_{em} = 474, 509$ (sh) nm $\tau = 150.2$ ns $\phi = 26$</p>	 <p>(2)</p> <p>No luminiscente</p>	 <p>(3)</p> <p>No luminiscente</p>
		 <p>(4)</p> <p>Au-Cu = 2.6104(18) Å $\lambda_{em} = 529$ nm $\tau = 726.1$ ns $\phi = 16$</p>	 <p>(5)</p> <p>Au-Cu = 2.680(2) Å $\lambda_{em} = 561$ nm $\tau = 154.1$ ns $\phi = 12$</p>	<p>[Au₂Cu₂(C₆Cl₅)₄][[24]aneS₈]</p> <p>$\lambda_{em} = 479$ nm $\tau = 194.0$ ns $\phi = 40$</p>	<p>(6)</p>

Figura 1.2.17. Cuadro resumen de los complejos de oro y cobre obtenidos en este apartado, junto con las distancias intermetálicas y las propiedades ópticas en estado sólido a temperatura ambiente.

1.3. Derivados de Au(I)-Ag(I) (7-13)

1.3.1. Síntesis y caracterización espectroscópica.

De manera similar a lo comentado para los complejos de oro(I) y cobre(I), se ha estudiado la reactividad de los compuestos poliméricos heterometálicos de oro(I) y plata(I) $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$ o $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]_n$ frente a los ligandos macrocíclicos tioéter corona [9]aneS₃, [14]aneS₄ y [24]aneS₈. La modificación del grupo arilo o el tamaño del ligando y el número de átomos de azufre presentes en él, así como la de un centro metálico diferente al caso anterior, pueden influir en el número de interacciones intermetálicas y la fortaleza de éstas y, consecuentemente, se pueden obtener compuestos con diferentes estructuras cristalinas y propiedades ópticas. En el esquema 1.3.1 se muestran los compuestos de oro(I) y plata(I) 7-13, cuya síntesis y caracterización se va a comentar a continuación.



Esquema 1.3.1. Reacciones que conducen a la síntesis de los complejos 7-13.

En primer lugar, se llevó a cabo la reacción de la cadena polimetálica $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$ con cada uno de los tioéteres corona comentados anteriormente en proporción molar Ag:L 1:1 ([9]aneS₃, [14]aneS₄) o 2:1 ([24]aneS₈) y empleando tolueno como disolvente. A diferencia de lo observado en el caso de los derivados de oro(I) y cobre(I), merece la pena señalar que la reacción con el ligando de menor tamaño [9]aneS₃ no conduce al compuesto esperado a priori, si no a un

derivado de estequiometría $[\text{AuAg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{L}_2]$ (**7**) en el que la proporción Ag:L es 1:2, por lo que, posteriormente se sintetizó este mismo producto con mayor rendimiento y pureza empleando las proporciones molares adecuadas de los productos de partida. En los otros casos, los compuestos obtenidos sí presentan la estequiometría adecuada $[\text{AuAg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{L}]$ (**8**) o $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{L}]$ (**9**). Experimentalmente, aunque la síntesis de estos compuestos se puede llevar a cabo utilizando tetrahidrofurano como disolvente, el empleo de tolueno conduce a mayores rendimientos en la reacción.

A continuación, se ensayaron las mismas reacciones empleando el precursor de oro con grupos pentaclorofenilo. A diferencia de lo que sucede con el arilo fluorado, en este caso, la reacción con el ligando macrocíclico más pequeño de los tres, [9]aneS₃, conduce a la síntesis de dos compuestos diferentes en función de la relación molar Ag:L empleada. Así, cuando las proporciones son equimoleculares, se obtiene un derivado de estequiometría $[\text{AuAg}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{L}]$ (**10**), mientras que si la relación molar Ag:L en la reacción es 1:2, el complejo obtenido, de estequiometría $[\text{AuAg}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{L}_2]$ (**11**), contiene dos ligandos unidos a la plata, al igual que el caso del derivado con grupos pentafluorofenilo **7**. En cambio, las reacciones con los ligandos [14]aneS₄ y [24]aneS₈ en proporción Ag:L 1:1 y 2:1, respectivamente, conducen a los derivados esperados de estequiometría $[\text{AuAg}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\text{L}]$ (**12**) y $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4\text{L}]$ (**13**), semejantes a los obtenidos con pentafluorofenilo como grupo arilo. Merece la pena comentar que el disolvente empleado en la síntesis de los complejos **11-13** fue tetrahidrofurano, dada la baja solubilidad del precursor heterometálico en tolueno, cuyo uso conduce a rendimientos muy bajos. Además, en el caso del compuesto **10**, el empleo de tetrahidrofurano o diclorometano como disolvente en su síntesis, da lugar a la aparición de dos isómeros de diferente color y, por ende, propiedades ópticas. Así, cuando se utiliza tetrahidrofurano como disolvente, se obtiene un sólido de color verde (**10a**), mientras que si el disolvente es diclorometano se obtiene un sólido de color amarillo intenso (**10b**). En el Capítulo 3 de esta tesis se profundizará en el estudio de la solubilidad de estos complejos y en las posibles transformaciones de uno en el otro por medio del empleo de distintos disolventes y de su comportamiento bajo presión.

Todos los compuestos obtenidos en este apartado son estables al aire y a la humedad a temperatura ambiente durante largos periodos de tiempo. Los complejos con pentafluorofenilo como arilo coordinado al centro de oro(I) (**7-9**) son solubles en disolventes O-dadores, como tetrahidrofurano o acetona, parcialmente solubles en diclorometano o acetonitrilo, e insolubles en *n*-hexano y dietiléter. Por otro lado, mientras que el complejo **10a** es soluble en tetrahidrofurano, acetona, diclorometano y acetonitrilo, el complejo **10b** es únicamente soluble en tetrahidrofurano. Por su parte, el complejo **11** es soluble en los mismos disolventes que los complejos **7-9**; sin

embargo, los complejos **12** y **13** son prácticamente insolubles en todos los disolventes orgánicos comúnmente empleados.

Los análisis elementales y los datos espectroscópicos obtenidos para los complejos **7-13** están en todos los casos de acuerdo con la estequiometría propuesta para cada uno de ellos.

La presencia de los grupos perhalofenilo enlazados al centro de oro se pone de manifiesto en sus espectros de infrarrojo, los cuales muestran, entre otras, las bandas debidas a los ligandos C_6F_5 o C_6Cl_5 alrededor de 1505 , 955 y 785 cm^{-1} (**7-9**) o 834 y 613 cm^{-1} (**10-13**).

Los espectros de resonancia magnética nuclear de todos los derivados han sido llevados a cabo en THF deuterado, incluso los de los complejos **12** y **13**, que pesar de su baja solubilidad se han podido detectar las señales de los protones presentes en los ligandos. En los espectros de RMN de ^{19}F de los complejos **7-9** se observan las señales características asociadas a la presencia de grupos C_6F_5 unidos a oro(I), cuyas posiciones en el espectro quedan resumidas en la tabla 1.3.1. Por otro lado, la coordinación del ligando macrocíclico al centro de plata es evidente en los espectros de RMN de 1H de todos los complejos, ya que las señales debidas a los protones presentes en estos ligandos aparecen en todos los casos ligeramente desplazadas respecto a los espectros de los ligandos libres. Así, todos los protones del ligando [9]aneS₃ aparecen como un singlete a 3.08 (**7**), 2.77 (**10a** y **10b**) o 2.92 ppm (**11**), mientras que en el espectro del ligando libre en el mismo disolvente esta señal se localiza a 3.21 ppm. En el caso del ligando de tamaño intermedio, [14]aneS₄, el espectro de RMN de 1H en el ligando libre muestra tres señales a 2.02 (q, 4H), 2.74 (t, 8H) y 2.86 ppm (s, 8H) con una integración relativa 1:2:2. Estas señales aparecen a 2.03, 2.85 y 2.87 ppm para el complejo **8**, y a 2.01, 2.73 y 2.85 ppm en el caso del complejo **12**. Por último, el singlete debido a los treinta y dos hidrógenos equivalentes del ligando [24]aneS₈ aparece a 2.99 ppm para el complejo **9** y a 2.90 ppm para el complejo **13**, mientras que en el espectro del ligando libre esta señal aparece a 2.92 ppm.

Sus espectros de masas (MALDI+) muestran como pico mayoritario los picos correspondientes a los fragmentos catiónicos $[Ag([9]aneS_3)_2]^+$ ($m/z=469$) en los complejos **7** y **11**, $[Ag([9]aneS_3)]^+$ ($m/z=269$) en los derivados **10a** y **10b**, $[Ag([14]aneS_4)]^+$ ($m/z=377$) en los complejos **8** y **12** y $[Ag([24]aneS_8)]^+$ ($m/z=589$) en los complejos **9** y **13**. Esto confirma la coordinación de los ligandos macrocíclicos a los centros de plata. Por su parte, en los espectros de masas (MALDI-) de los nuevos complejos sintetizados se observa el pico correspondiente al anión bis(perhalofenil)aurato(I) $[Au(C_6X_5)_2]^-$ a una relación masa/carga de 531 en los complejos **7-9** y de 695 para los derivados **10-13**. Sin embargo, no se observan fragmentos de mayor dimensionalidad, lo que está de acuerdo con un proceso de disociación en disolución en condiciones de masas. En todos los

casos las distribuciones isotópicas encontradas experimentalmente están de acuerdo con las calculadas de forma teórica.

Por otro lado, las medidas de conductividad molar de los compuestos **7-9**, **10a** y **11** en disoluciones de acetona están de acuerdo con la disociación de los complejos en iones. Así, los complejos **7**, **8**, **10a** y **11** muestran valores de conductividad molar típicos de electrolitos 1:1, y el complejo **9** de electrolitos 2:1 (tabla 1.3.1). Esto sugiere la disociación en disolución de los complejos en aniones $[\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]^-$ y cationes $[\text{AgL}_2]^+$ (**7**, **11**), $[\text{AgL}]^+$ (**8** y **10a**) o $[\text{Ag}_2\text{L}]^{2+}$ (**9**). La baja solubilidad de los complejos **10b**, **12** y **13** impiden las medidas de su conductividad molar en disolución. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en el apartado anterior para los complejos heterometálicos de oro(I) y cobre(I), o en otros complejos obtenidos mediante reacciones ácido-base del anión $[\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]^-$ con un heterometal, en los cuales se ha observado la disociación en sus correspondientes iones al disolver los compuestos.

Tabla 1.3.1. Resumen de los datos espectroscópicos y la conductividad molar de los complejos 7-13.

	7	8	9	10a	10b	11	12	13
IR (cm ⁻¹)	1506	1505	1502					
	953	953	958	834	834	834	834	834
	784	784	781	613	613	613	613	613
RMN de ¹ H (ppm)		2.03 (q, 4H, H _A)					2.01 (q, 4H, H _A)	
	3.08 (s, 12H)	2.85 (t, 8H, H _B)	2.99 (s, 32H)	2.77 (s, 12H)	2.77 (s, 12H)	2.92 (s, 12H)	2.73 (t, 8H, H _B)	2.90 (s, 32H)
		2.87 (C) (s, 8H, H _C)					2.85 (s, 8H, H _C)	
RMN de ¹⁹ F (ppm)	-110.8 (m, 4F, F _o)	-110.8 (m, 4F, F _o)	-111.3 (m, 4F, F _o)					
	-158.1 (t, 2F, F _p)	-158.7 (t, 2F, F _p)	-159.8 (t, 2F, F _p)	-	-	-	-	-
	-161.3 (m, 4F, F _m)	-161.4 (m, 4F, F _m)	-161.4 (m, 4F, F _m)					
MALDI (+) (m/z)	469	337	589	269	269	469	377	589
MALDI (-) (m/z)	531	531	531	695	695	695	695	695
Conductividad molar (Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	66	90	159	67	-	97	-	-

1.3.2. Estudio de las estructuras cristalinas de los complejos de Au(I)-Ag(I) **7**, **8**, **9**, **10a**, **10b**, **12** y **13**.

Las estructuras cristalinas de los complejos **7-10**, **12** y **13** han sido establecidas mediante estudios de difracción de rayos-X sobre monocristales obtenidos por diversas técnicas de cristalización. Los cristales de los complejos **7** y **10a** han sido obtenidos mediante difusión lenta de *n*-hexano sobre una disolución saturada de cada complejo en THF; mientras que los del complejo **8** han crecido mediante evaporación lenta del disolvente de una disolución del complejo en THF. Otros cristales han sido obtenidos por difusión lenta de dietiléter en una disolución del complejo **6** en butironitrilo, o de *n*-hexano en una disolución del complejo **10b** en diclorometano. Además, debido a la baja solubilidad de los complejos **12** y **13**, los cristales de ambos se han obtenido mediante la difusión lenta de una disolución del ligando tioéter corona en dietiléter sobre una disolución del precursor $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]_n$ en THF (**12**) o butironitrilo (**13**).

Las distancias y ángulos de enlace más importantes en estas estructuras cristalinas se recogen en la tabla 1.3.2, mientras que los detalles estructurales y los detalles de las tomas de datos y refinado de las estructuras cristalinas se muestran en el apartado 3 de la Parte Experimental.

La sustitución del centro de cobre(I) por un centro de plata(I) conlleva cambios estructurales interesantes, que también influyen en las propiedades ópticas de estos compuestos, como veremos más adelante. En primer lugar, se puede observar un aumento de la nuclearidad en las estructuras, ya que, excepto el compuesto **3**, los complejos de cobre son todos dinucleares, mientras que, de todas las estructuras de los derivados de plata, solamente la del complejo **12** es dinuclear, siendo el resto tetranculeares (**7**, **8**, **9**, **10a**, **10b** y **13**). Esto está también asociado a la tendencia a presentar interacciones $\text{Au}\cdots\text{M}$, pues si bien solo tres de las estructuras de cobre presentan contactos $\text{Au}\cdots\text{Cu}$, todas las estructuras cristalinas que contienen plata como heteroátomo muestran la presencia de interacciones $\text{Au}\cdots\text{Ag}$, y cuatro de ellas (**7**, **8**, **10** y **10b**) presentan también interacciones aurofílicas que conducen a una disposición de metales Ag-Au-Au-Ag. Merece la pena comentar que, aparte del complejo $\{[(\text{Tab})_2\text{Ag}][\text{Au}(\text{CN})_2]\}_2$ (Tab = 4-(trimetilamonio)bencenotiolato) ^[35], las estructuras de estos cuatro derivados son las únicas moléculas discretas en las que se observa esta disposición lineal o pseudo-lineal de metales, que además conlleva una disposición de cargas $+ - - +$, contraria a la ley de Coulomb.

Otra diferencia asociada al cambio de heterometal se puede encontrar en el índice de coordinación del mismo. Así, mientras que en todos los derivados que contienen cobre éste se encuentra tetracoordinado y en un entorno tetraédrico más o menos distorsionado, todos los centros de plata en las estructuras de los complejos **7-10**, **12** y **13** presentan un índice de coordinación de cinco. Esto conlleva la coordinación de un mayor o menor número de ligandos

macrocíclicos, la coordinación de los mismos a través de mayor o menor número de átomos de azufre, o la presencia o ausencia de interacciones $\text{Au}\cdots\text{M}$ y/o $\text{M}\cdots\text{C}_{\text{ipso}}$ con objeto de obtener siempre este índice de coordinación para los centros de plata.

Por otro lado, la influencia de la naturaleza del grupo arilo unido a oro se observa claramente en la aparición o no de contactos $\text{Ag}\cdots\text{C}_{\text{ipso}}$ en estas estructuras. Así, si bien en todas ellas el fragmento aniónico $[\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]^-$ ($\text{X} = \text{F}$ o Cl) se une al fragmento catiónico $[\text{Ag}(\text{L})_x]^+$ ($x = 1, 2, 0.5$) a través de interacciones $\text{Au}\cdots\text{Ag}$, en las estructuras de los fluoro derivados éstas son no soportadas, mientras que en los cloro complejos se encuentran soportadas por la presencia de contactos $\text{Ag}\cdots\text{C}_{\text{ipso}}$ de mayor o menor fortaleza.

Por su parte, el tamaño del ligando tioéter corona es el factor estructural que determina su comportamiento como ligando terminal o como puente. Así, en las estructuras que contienen los macrociclos de menor tamaño, $[\text{9}]_{\text{aneS}_3}$ y $[\text{14}]_{\text{aneS}_4}$, éstos actúan como ligando terminal, coordinándose a un único centro de plata, mientras que el ligando $[\text{24}]_{\text{aneS}_8}$ actúa como puente a dos centros de plata, al igual que se ha observado en los compuestos de $\text{Au}(\text{I})/\text{Cu}(\text{I})$ comentados anteriormente.

Como era de esperar, todas estas estructuras contienen unidades $[\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]^-$ ($\text{X} = \text{F}$ o Cl) en las que el centro de oro se encuentra linealmente coordinado a dos ligandos arilo, mostrando distancias $\text{Au}-\text{C}$ que van de 2.031(10) a 2.070(10) Å, siendo el complejo **10a** el que muestra una desviación de la linealidad más marcada, de 7.43°.

Aunque los pentafluorofenil derivados **7** y **8** contienen diferente ligando tioéter corona, $[\text{9}]_{\text{aneS}_3}$ y $[\text{14}]_{\text{aneS}_4}$, respectivamente, como puede verse en la figura 1.3.1, sus estructuras son muy semejantes. En ambos casos se trata de moléculas tetranucleares discretas formadas por dos aniones $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ y dos cationes $[\text{Ag}(\text{L})_x]^+$ ($x = 2$ (**7**), 1 (**8**)) conectados entre sí mediante dos interacciones $\text{Au}\cdots\text{Ag}$ y una $\text{Au}\cdots\text{Au}$ y en los que cada centro de plata se enlaza a cuatro átomos de azufre, si bien, de acuerdo con las distancias $\text{Ag}-\text{S}$ observadas, estos enlaces tienen distinta fortaleza. Así, mientras que en el complejo **7** hay un enlace débil (2.8907(11) Å) y tres más fuertes (2.4727(10)-2.5965(11) Å), los cuatro enlaces $\text{Ag}-\text{S}$ del compuesto **8** son de fortaleza semejante, con distancias que varían entre 2.638(7) y 2.706(7) Å.

Todos estos valores entran dentro del rango de distancias $\text{Ag}-\text{S}$ observados en otros derivados de plata que contienen los mismos ligandos macrocíclicos, en los que la longitud del enlace $\text{Ag}-\text{S}$ varía desde 2.443(2) Å en el complejo $[\text{Ag}([\text{9}]_{\text{aneS}_3})_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4\cdot\text{MeNO}_2$ ^[36] a 2.777(2) Å en el derivado $[\text{Ag}([\text{9}]_{\text{aneS}_3})_2]_5$ ^[37], en el caso del ligando $[\text{9}]_{\text{aneS}_3}$; y desde 2.4655(13) a 3.0199(13) Å en el complejo $[\text{Ag}_2(\text{Fod})_2([\text{14}]_{\text{aneS}_4})_n$ ($\text{H-Fod} = 2,2\text{-dimetil-6,6,7,7,8,8,8\text{-heptafluoro-3,5-octenodieno}$) ^[38], en el caso del ligando $[\text{14}]_{\text{aneS}_4}$. Cabe mencionar que los ligandos $[\text{9}]_{\text{aneS}_3}$ en el complejo **7**

muestran una conformación diferente. Así, el ligando que se coordina al centro de plata a través de los tres átomos de azufre tiene en una conformación endodentada, con todos los átomos dadores situados en la dirección del enlace Ag-S, mientras que el ligando macrocíclico que sólo se une al centro de plata a través de un enlace Ag-S mantiene una conformación exodentada.

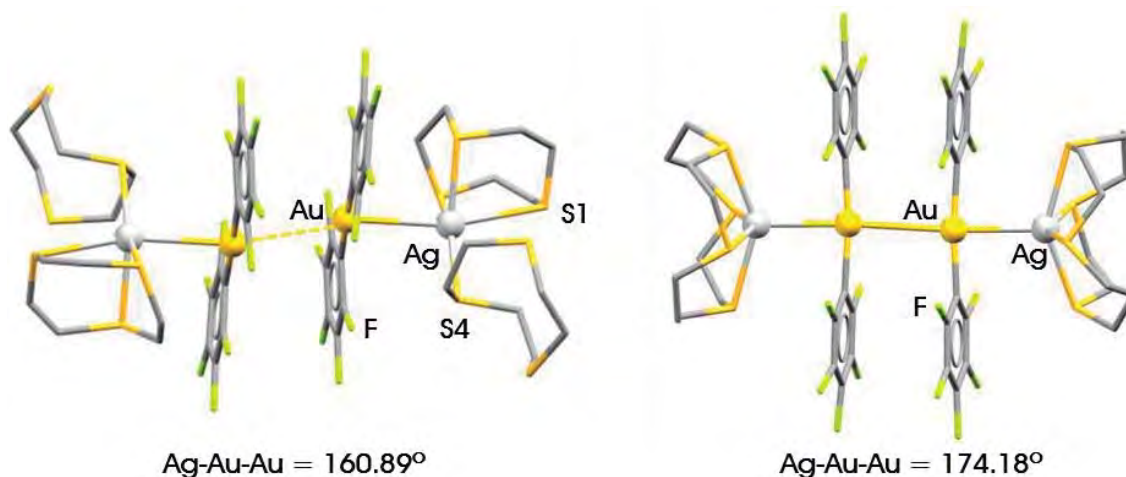


Figura 1.3.1. Estructuras cristalinas de los complejos de estequiometría $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)_2\}]_2$ (**7**) (izquierda) y $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ag([14]aneS_4)\}]_2$ (**8**) (derecha). Los átomos de H han sido omitidos por claridad.

La principal diferencia entre ambas estructuras se encuentra en la geometría de los centros de plata, que, si bien ambas presentan el mismo índice de coordinación, muestran un entorno de coordinación diferente. El entorno observado en el complejo **7** puede describirse como de bipirámide trigonal distorsionada con los átomos Au1 y S1 en las posiciones apicales o como de pirámide de base cuadrada con el S4 en el vértice de la pirámide ($\tau = 0.49$), mientras que en la estructura del complejo **8** el entorno de coordinación de los centros de plata es de pirámide de base cuadrada casi perfecta ($\tau = 0.04$) con el átomo de oro en el vértice de la pirámide.

Como hemos dicho, ambas estructuras presentan interacciones $Au \cdots Ag$ y $Au \cdots Au$, que dan lugar a la estructura tetranuclear con una disposición pseudo-lineal L-Ag-Au-Au-Ag-L, con ángulos Ag-Au-Au de 160.89° en **7** y de 174.18° en **8**, estando en el caso del complejo **8** más próximo a la linealidad que el complejo **7**. Otra diferencia apreciable entre ambas estructuras cristalinas es la fortaleza de las interacciones intermetálicas, que es mayor en el caso del compuesto **8** que en el complejo **7**. Así, mientras que la distancia Au-Ag en **7** es de $3.0763(4)$ Å, en **8** es de tan solo $2.7724(18)$ Å, siendo la primera una de las más largas encontradas hasta la fecha y solo comparable con una de las distancias Au-Ag del complejo $[AuAg_4(mes)(CF_3CF_2CO_2)_4(tht)]_n$, de $3.0782(6)$ Å ^[39]. Por su parte, la distancia Au-Au en **8** es de $3.2023(17)$ Å; mientras que en el derivado

7 el calor aumenta hasta $3.3702(3) \text{ \AA}$, lo que refleja un contacto aurofílico muy débil en este último caso, ya que la distancia Au-Au es ligeramente superior al doble del radio de van der Waals de oro ($r_{vdW}(\text{Au}) = 1.66 \text{ \AA}$ [40]).

Por otro lado, como se ha comentado anteriormente, el pentaclorofenil derivado **10**, que contiene un ligando [9]aneS₃ por cada centro de plata, se obtiene en forma de dos isómeros diferentes en función del disolvente empleado en su síntesis: los compuestos **10a** (de color verde) y **10b** (de color amarillo). Como se puede apreciar en la figura 1.3.2, las estructuras de ambos isómeros son muy similares entre sí y también semejantes a las de los compuestos **7** y **8** que se acaban de describir, puesto que nuevamente consisten en moléculas tetranucleares discretas formadas gracias a la presencia de contactos Au⋯Ag y Au⋯Au y con una disposición de metales Ag-Au-Au-Ag. Ahora bien, en estas dos nuevas estructuras cristalinas, cada centro de plata se enlaza únicamente a tres átomos de azufre de un ligando [9]aneS₃ en conformación endodentada, por lo que, para que el índice de coordinación de la plata sea nuevamente cinco, se establece una interacción Ag⋯C_{ipso} que no está presente en las estructuras de los fluoro-derivados **7** y **8**.

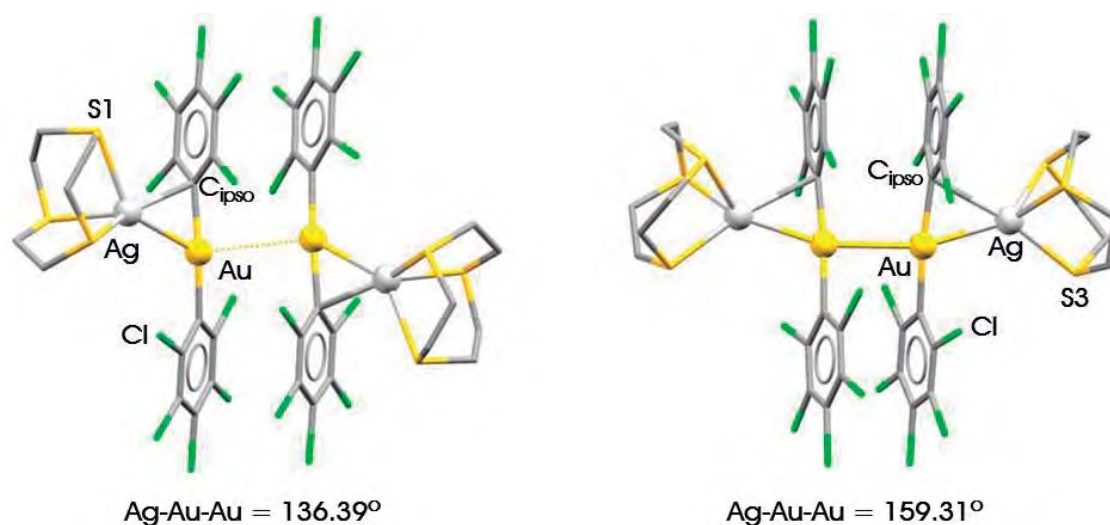


Figura 1.3.2. Estructuras cristalinas de los complejos de estequiometría $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}]_2$, **10a** (izquierda) y **10b** (derecha). Los átomos de H han sido omitidos por claridad.

Como puede verse en la figura 1.3.2, la principal diferencia entre las estructuras de estos dos isómeros es la posición relativa de los fragmentos catiónicos $[\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)]^+$, lo que da lugar a una conformación *E* para el complejo **10a** y a una conformación *Z* para el **10b** con respecto a la dirección del contacto Au⋯Au.

Al igual que en el caso de los compuestos **7** y **8**, los centros de plata de los compuestos **10a** y **10b** se encuentra en entornos de coordinación diferentes. Así, mientras que en el isómero *E* (**10a**) la geometría entorno a los centros de plata es de pirámide de base cuadrada ($\tau = 0.14$) con el átomo de azufre S1 en el vértice de la pirámide, en el caso del isómero *Z* (**10b**) su geometría se describe mejor como bipirámide trigonal distorsionada ($\tau = 0.64$) con el C_{ipso} y el azufre S3 ocupando las posiciones apicales de la bipirámide.

En cuando a las distancias Ag-S, éstas son menos asimétricas que en las estructuras de los complejos **7** y **8**, mostrando valores de entre 2.5698(8) y 2.6859(8) Å en el compuesto **10a**; y entre 2.5797(11) y 2.6049(11) Å en **10b**, estando todas ellas dentro del rango de distancias Ag-S descritas para otros complejos que contienen el mismo ligando, que va de 2.443(2) [36] a 2.777(2) Å [37].

Por su parte, los átomos de oro se encuentran en su habitual entorno de coordinación lineal, si bien se observa una cierta desviación de la linealidad, de 7.43° en **10a** y 5.74° en **10b**, probablemente debida a la presencia de la interacción entre el C_{ipso} de uno de los grupos pentaclorofenilo y el centro de plata. Esta desviación es además más pronunciada en el isómero *E* (**10a**), que es el que también muestra un contacto Ag...C_{ipso} más fuerte, con una distancia Ag-C de 2.461(3) Å. En cualquier caso, ambas distancias Ag-C_{ipso} se encuentra dentro del rango observado en otros complejos de oro(I) y plata(I) con unidades bis(aril)aurato(I), y que varían entre 2.4396(6) y 2.687(6) Å [3, 41-46].

Al contrario de lo que sucede con las distancias Ag...C_{ipso}, más corta en **10a** que en **10b**, las interacciones metalofílicas son más fuertes en **10b** que en **10a**, con distancias Au-Ag y Au-Au de 2.7501(2) y 3.4136(8) Å en **10b** y de 2.6772(3) y 3.0397(3) Å en **10a**. Merece la pena destacar que la distancia Au-Ag en **10b** es la más corta encontrada hasta la fecha en compuestos del tipo [Au₂Ag₂R₄L₂]_n (R = perhalofenilo, L =ligando neutro), que varían entre 2.7003(4) y 2.794(2) Å [3, 41-46], mientras que la observada en **10a** sí que se encuentra en ese rango. No obstante, la diferencia entre la fortaleza de estas interacciones en ambos compuestos no es tan grande como la que se observa entre los contactos aurofílicos, que es aproximadamente 0.37 Å más corto en **10b**. Esta diferencia tan significativa puede ser la responsable de las diferentes propiedades ópticas que presentan ambos isómeros y que veremos posteriormente.

En cuanto al cloro complejo **12**, que contiene una molécula del tioéter corona [14]aneS₄ por átomo de plata, es decir, tiene la misma estequiometría que el fluoro derivado **8**, presenta curiosamente una estructura dinuclear, en lugar de tetranuclear como las cuatro que acabamos de describir (figura 1.3.3). En ella, la distancia Au-Au más corta es de 8.446 Å, lo que implica la ausencia de interacción aurofílica. Hay que destacar que esta estructura representa el primer ejemplo de una molécula dinuclear que muestra un contacto Au...Ag no soportado por un ligando

puente, ya que los dos derivados descritos anteriormente ($[\text{AuAg}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{SPh})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ y $[(\text{O}_3\text{ClO})_2\text{Ag}(\mu\text{-PPh}_2\text{py})_2\text{Au}]$) contienen al menos un ligando que actúa como puente entre los dos centros metálicos, favoreciendo así esta interacción ^[47-48], que en el caso del compuesto **12** está únicamente reforzada por un contacto adicional $\text{Ag}\cdots\text{C}_{\text{ipso}}$. No obstante, este contacto, de 2.900(6) Å, es más débil que los descritos hasta el momento para otros compuestos con unidades bis(aril)aurato(I) interaccionando con un centro de plata(I), en los que las distancias Ag-C van desde 2.4396(6) hasta 2.687(6) Å ^[3, 41, 42, 45, 46].



Figura 1.3.3. Estructura cristalina del complejo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([14]\text{aneS}_4)\}]$ (**12**) (derecha). Los átomos de H han sido omitidos por claridad.

En este complejo, las distancias Ag-S varían desde 2.640(2) hasta 2.740(2) Å, lo que está dentro del rango comúnmente observado en complejos relacionados y que se ha estado viendo hasta ahora. En este caso, si no se tiene en cuenta el contacto $\text{Ag}\cdots\text{C}_{\text{ipso}}$, el entorno de coordinación del átomo de plata es de pirámide de base cuadrada casi perfecta ($\tau = 0.02$), igual que el complejo **8** con el mismo ligando macrocíclico. Hay que destacar que en ambos complejos con el ligando [14]aneS₄, éste experimenta un cambio de conformación respecto a la que tiene en su estado libre, pasando a ser un ligando endodentado en su conformación *syn* (+ + + +). Este hecho está de acuerdo con estudios realizados anteriormente en los que se observa cómo la conformación que adopta el ligando macrocíclico depende fundamentalmente del tamaño del ion metálico al que se coordina ^[18].

Por otro lado, y como se ha venido explicando hasta el momento, los ligandos de menor tamaño [9]aneS₃ y [14]aneS₄ actúan como ligandos terminales, mientras que en los complejos **9** y **13**, el ligando de mayor capacidad [24]aneS₈ actúa como puente entre dos centros de plata. Por

lo tanto, el aumento de átomos de azufre presentes en el ligando macrocíclico, así como el tamaño de éste, son factores que controlan el comportamiento del ligando y, por consiguiente, la estructura del complejo.

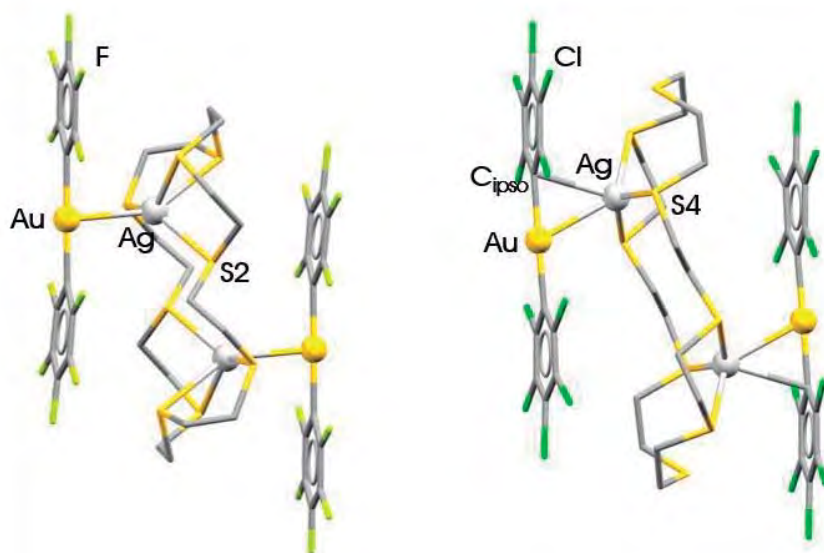


Figura 1.3.4. Estructuras cristalinas de los complejos $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Ag_2[[24]aneS_8)\}]$ (**9**) (izquierda) y $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}_2\{Ag_2[[24]aneS_8)\}]$ (**13**) (derecha). Los átomos de H han sido omitidos por claridad.

En los complejos **9** y **13** se observa la misma secuencia Au-Ag-L-Ag-Au encontrada en el complejo de Au(I)/Cu(I) $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}_2\{Cu_2[[24]aneS_8)\}]$ (**6**). De nuevo, la naturaleza de los halógenos presentes en el grupo arilo parece jugar un papel clave en la presencia o no de las interacciones $Ag \cdots C_{ipso}$, así como en la fortaleza de la interacción $Ag \cdots Au$. Así, únicamente en el complejo con ligandos pentaclorofenilo se observan interacciones $Ag \cdots C_{ipso}$, mientras que en el pentafluorofenil complejo éstas no están presentes, al igual que ocurre comparando los complejos **7** y **10** ó **8** y **12**.

Por otro lado, la distancia $Ag \cdots C_{ipso}$ (2.695(6) Å) es algo más larga que las descritas anteriormente para sistemas de Au(I)/Ag(I) con unidades bis(aril)aurato(I) con interacciones $Ag \cdots C_{ipso}$, y $Ag \cdots Au$, con la excepción de la que se observa en el complejo **12** (2.900(6) Å). De forma similar, la interacción $Au \cdots Ag$ en **12** es también más débil que en **13**, que muestran distancias Au-Ag de 2.8200(6) y 2.8077(6) Å, respectivamente, siendo también cualquiera de ellas mas larga que las encontradas en las estructuras de los compuestos **10a** y **10b**, así como en las descritas para especies poliméricas de estequiometría $[Au_2Ag_2R_4L_2]_n$ (R = perhalofenilo, L = ligando neutro) que van de 2.7003(4) a 2.792(2) Å ^[3, 41-46].

Aunque los complejos **9** y **13** contienen el ligando [24]aneS₈ actuando como puente, la principal diferencia entre ambas estructuras es la coordinación del mismo a través de cuatro o tres átomos de azufre, respectivamente, lo que está probablemente causado por la tendencia anteriormente comentada a que los centros de plata se encuentren pentacoordinados. Así, en la estructura cristalina del derivado **9** se observan cuatro enlaces Ag(I)-S y una interacción Au(I)⋯Ag(I), mientras que en la estructura del complejo **13** hay tres enlaces Ag(I)-S, una interacción Au(I)⋯Ag(I) y un contacto Ag(I)⋯C_{ipso}. Tanto en el caso del complejo **9** como en el del derivado **13**, los centros de plata se encuentran en un entorno de pirámide de base cuadrada, con los átomos de S2 ($\tau = 0.19$) o S4 ($\tau = 0.27$), respectivamente, en el vértice de la pirámide. La fortaleza de los enlaces Ag(I)-S varía desde 2.5419(18) hasta 2.648(2) Å en el caso del complejo **13**, mientras que el complejo **9** muestra dos interacciones cortas (2.5881(12) y 2.5900(12) Å) y dos interacciones más largas (2.7231(13) y 2.8800(15) Å). Una situación similar se observa en los complejos descritos en la bibliografía [Ag₂[[24]aneS₈](CF₃SO₃)₂(MeCN)₂]_n, con distancias Ag(I)-S entre 2.5400(14) y 2.627(2) Å, y en el complejo [Ag₂[[24]aneS₈]](NO₃)₂, donde las distancias Ag(I)-S están entre 2.4921(11) y 2.8932(12) Å [49,50].

Por último, hay que destacar que en sistemas poliméricos del tipo [Au₂Ag₂(C₆X₅)₄]_n, los contactos Ag⋯C_{ipso} han sido observados de forma recurrente en derivados en los que el grupo arilo es el pentafluorofenilo. Además, estas observaciones están de acuerdo con los cálculos teóricos DFT y BSSE llevados a cabo en sistemas con interacciones entre el anión [AuR₂]⁻ y el centro de plata, y que dan como resultado una preferencia por la interacción Ag⋯C_{ipso} cuando R=C₆F₅ y por la interacción Ag⋯Cl cuando R=C₆Cl₅ [21]. A diferencia de lo observado hasta ahora, en los nuevos derivados sintetizados en este apartado con ligandos tioéter corona, las interacciones Ag⋯C_{ipso} aparecen cuando se emplea el ligando pentaclorofenilo coordinado al centro de oro, mientras que esta interacción no se da en los complejos con pentafluorofenilo, lo que evidencia la importancia, tanto de los grupos arilo como de los ligandos macrocíclicos en la interacción entre los fragmentos [Au(C₆X₅)₂]⁻⋯[Ag(L)_x]⁺ (x= 0.5, 1, 2).

Tabla 1.3.2. Distancias y ángulos seleccionados de las estructuras cristalinas de los complejos 7-9, 10a, 10b, 12 y 13.

	7	8	9	10a	10b	12	13
Au-Au	3.3702(3)	3.2023(17)	3.5580(3)	3.4136(1)	3.0397(3)	---	---
Au-Ag	3.0763(4)	2.7724(18)	2.8583(4)	2.7501(2)	2.6772(3)	2.8200(6)	2.8077(6)
Au-C	2.048(5)	2.031(10)	2.037(5)	2.052(3)	2.054(4)	2.053(6)	2.061(6)
	2.047(5)	2.070(11)	2.042(4)	2.063(3)	2.062(4)	2.055(7)	2.069(7)
Ag-S	2.8907(11)	2.638(7)	2.5881(12)	2.5778(8)	2.6049(11)	2.640(2)	2.6254(19)
	2.5612(10)	2.643(6)	2.7231(13)	2.6859(8)	2.6040(11)	2.676(2)	2.648(2)
	2.5965(11)	2.681(7)	2.8800(15)	2.5698(8)	2.5797(11)	2.675(2)	2.5419(18)
	2.4727(10)	2.706(7)	2.5900 (12)			2.740(2)	
Ag-C_{prox}	---	---	---	2.461(3)	2.677(4)	2.900(6)	2.695(6)
C-Au-C	17.83(16)	174.1(6)	177.75(18)	172.57(11)	174.26(14)	179.6(3)	178.6(3)
C-Au-Ag	---	---	---	59.49(8)	67.35(15)	71.1(2)	65.234(6)

1.3.3. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos de Au(I)-Ag(I) 7-13.

Se han llevado a cabo los espectros de absorción UV-vis en disoluciones diluidas de THF de los complejos 7-11. Sin embargo, no se han podido registrar los espectros de los complejos 12 y 13, ya que son insolubles en disolventes orgánicos.

En el caso de los derivados con pentafluorofenilo, 7-9, los espectros muestran en todos los casos patrones similares, con tres bandas que aparecen a 236, 256 y 280 nm (figura 1.3.5). Las dos primeras bandas, que aparecen a mayor energía, también están presentes en el precursor de oro(I) $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$, por lo que es probable que esta banda se deba a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ u $\text{Au} \rightarrow \pi^*$ en los fragmentos bis(aril)aurato(I). Además, no puede descartarse la posibilidad de que se produzcan transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ en los ligandos tioéter corona que, como se observa en la figura 1.2.5, absorben también a alta energía (234 nm). Sin embargo, la tercera absorción, que aparece a baja energía y que es de menor intensidad, no aparece en el espectro del precursor de oro, pero sí lo hace en el espectro del precursor heterometálico $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_n$. Por lo tanto, esta banda se puede asignar, tentativamente, a transiciones que involucran los orbitales formados por la interacción entre oro y plata. En este sentido, como se ha comentado en estudios publicados con anterioridad, la interacción $\text{Au} \cdots \text{Ag}$ puede permanecer en disolución y, entre otros factores, ser la responsable del comportamiento óptico que muestran los complejos que la contienen [51].

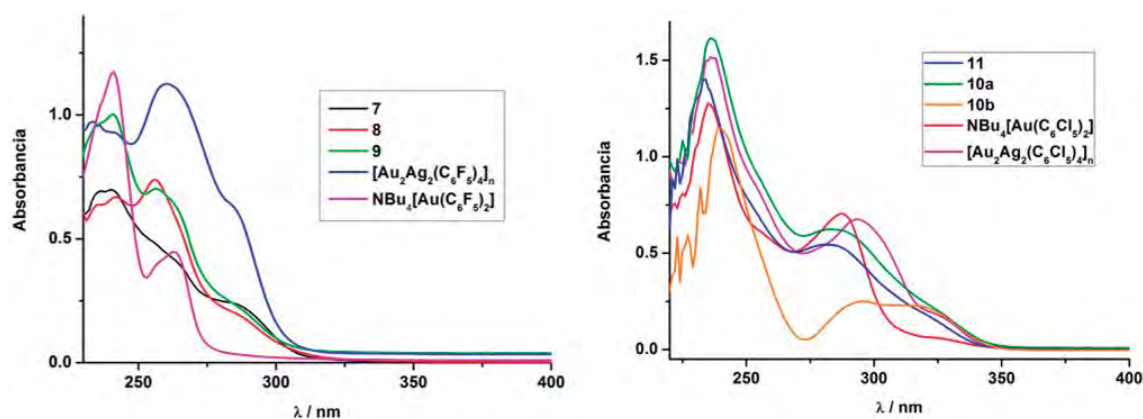


Figura 1.3.5. Espectros de absorción UV-vis de los compuestos 7-9 y de los precursores $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_n$ y $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ en THF (izquierda) y de los complejos 10a, 10b y 11 y de los precursores $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]_n$ y $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ en THF (derecha).

Tabla 1.3.3. Posición de las bandas de los espectros de absorción UV-vis en THF de los complejos 7-11.

Complejo	$\lambda_{\text{obs}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)
7	236 (23281), 256 (13200), 280 (8130)
8	236 (11155), 256 (12324), 280 (3443)
9	236 (40064), 256 (28105), 280 (9703)
10a	236 (37542), 285 (14477)
10b	239 (36945), 295 (14970)
11	236 (20239), 284 (8212)

Por su parte, los espectros de absorción de los complejos **10a**, **10b** y **11** muestran dos bandas de absorción a 236 y 284 nm, las cuales están también presentes en el espectro del precursor heterometálico $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]_n$ y en el de $\text{Au(I)} \text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$. Así, la banda de mayor energía parece tener su origen en una transición localizada entre los orbitales π de los ligandos pentaclorofenilo junto con una transición $n \rightarrow \sigma^*$ dentro del ligando $[\text{9}]_{\text{ane}}\text{S}_3$, mientras que la banda que aparece a menor energía puede asignarse a una transición entre el átomo de oro y los orbitales π^* del ligando arilo. Un comportamiento similar ha sido analizado en detalle en complejos de oro con sustituyentes aromáticos ^[52].

A continuación, se registraron los espectros de absorción UV-visible en estado sólido de los derivados de $\text{Au(I)}/\text{Ag(I)}$. Así, se observa para los complejos **7-9** un espectro de absorción estructurado que va desde los 200 hasta aproximadamente 400 nm. La zona de mayor energía se puede asignar a transiciones electrónicas que se producen entre los anillos perhalofenílicos, mientras que la zona de menor energía se podría estar relacionada con transiciones que involucran las interacciones metalofílicas, puesto que no aparecen en los espectros de los precursores $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ y $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$. Por otro lado, hay que destacar que en los espectros de absorción de los derivados **10a** y **10b** se observa una banda a menor energía (420 nm) y de menor intensidad que el resto de las bandas, por lo que se podría deber a una transición prohibida.

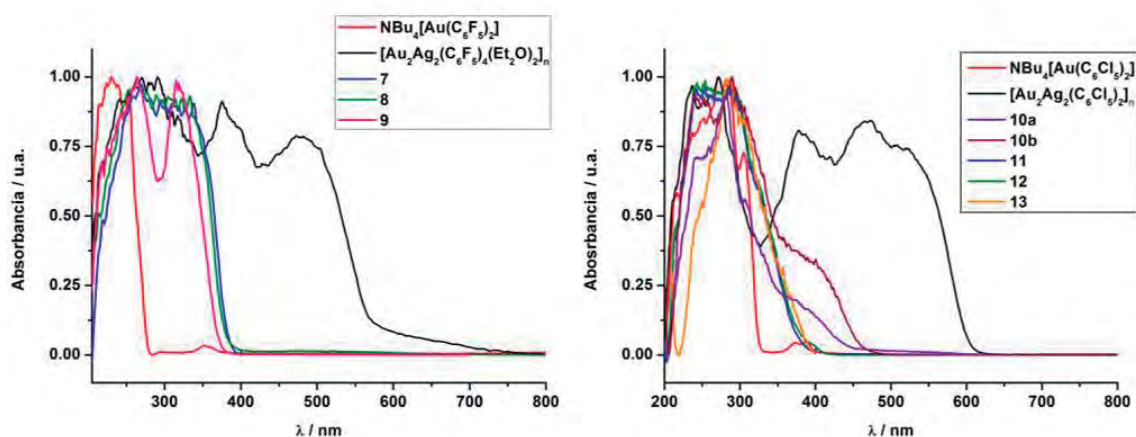


Figura 1.3.6. Espectros de absorción UV-vis en estado sólido de los compuestos **7-9** y de los precursores $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_n$ y $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (izquierda) y de los complejos **10a**, **10b** y **11** y de los precursores $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]_n$ y $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ (derecha).

Siguiendo con el estudio de las propiedades ópticas, se llevaron a cabo las medidas de luminiscencia en estado sólido de los diferentes derivados estudiados en este apartado, tanto a temperatura ambiente como a 77 K. La gran diversidad estructural observada en ellos da lugar a diferentes respuestas ópticas cuando los complejos son irradiados con luz ultravioleta. Así, mientras los complejos con el ligando pentafluorofenilo como grupo arilo coordinado al centro de oro muestran una luminiscencia azul de poca intensidad, los derivados que contienen grupos pentaclorofenilo exhiben una luminiscencia azul (**12** y **13**), verde (**10a** y **11**) o amarilla (**10b**) sumamente intensa, como se puede apreciar en la figura 1.3.7.



Figura 1.3.7. Fotografía de los complejos **12** (azul), **10a** (verde) y **10b** (amarillo) bajo luz ultravioleta.

Por otro lado, ninguno de los derivados es luminiscente en disolución, probablemente debido a la disociación de los complejos en sus respectivos iones al disolver los compuestos, como sugieren las medidas de conductividad. En cuanto a los complejos **12** y **13**, no se ha podido comprobar su luminiscencia en disolución debido a su baja solubilidad.

Los complejos **7**, **8** y **9** muestran una única banda de emisión en el azul a 462, 440 y 444 nm, respectivamente, que no se desplaza (**8**, **9**), o se desplaza ligeramente hacia mayor energía (**7**) al descender la temperatura. Los tres exhiben tiempos de vida en el rango de los nanosegundos, entre 307 y 666 ns, además de rendimientos cuánticos bajos, como máximo del 5% (ver tabla 1.3.4).

Por su parte, la excitación a 366 nm del isómero **10a** da lugar a una emisión con el máximo localizado a 518 nm a temperatura ambiente, que se mantiene en la misma posición al descender la temperatura hasta 77 K. Sin embargo, para el isómero **10b**, el máximo de excitación a temperatura ambiente aparece a 546 nm excitando a 368 nm, y se desplaza hacia menor energía (561 nm) a temperatura de nitrógeno líquido. Ambos complejos muestran un amplio desplazamiento de Stokes y un tiempo de vida en el rango de los microsegundos (2.5 μ s en **10a** y 3.9 μ s en **10b**), lo que sugiere que existe una gran diferencia estructural entre el estado fundamental y el estado excitado y que la emisión se debe, probablemente, a una transición prohibida singlete-triplete. Sin embargo, el fuerte acoplamiento spin-órbita debido a la presencia de oro en estos complejos no nos permite hacer una asignación definitiva.

La luminiscencia del complejo **11** muestra una banda de emisión con un máximo a 509 nm (excitación a 364 nm), que se desplaza ligeramente hacia el azul al bajar la temperatura. Este complejo, a diferencia de lo observado para los isómeros **10a** y **10b**, exhibe un tiempo de vida más corto (286.4 ns) y un rendimiento cuántico bajo, al igual que los pentafluorofenil complejos **7-9**.

Por último, los complejos **12** y **13** emiten ambos en el azul, con máximos a 450 y 476 nm, respectivamente. En el caso del complejo **13**, al descender la temperatura hasta 77 K la banda de emisión no sufre desplazamiento, mientras que en complejo **12** ésta se desplaza hacia mayor energía (433 nm). El tiempo de vida que muestra el complejo **12** es el más elevado del conjunto de compuestos sintetizados, siendo 4,8 μ s; por otro lado, el complejo **13** también presenta un tiempo de vida elevado (896 ns).

Merece la pena destacar los elevados rendimientos cuánticos obtenidos para los complejos **10a**, **10b**, **12** y **13**, con valores que oscilan entre 82 y 98%.

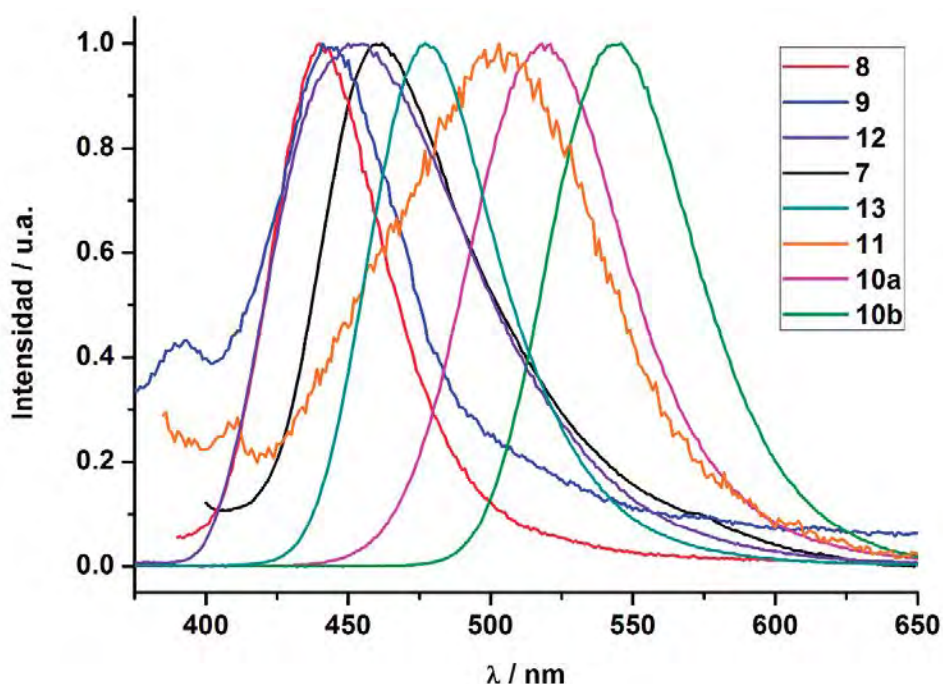


Figura 1.3.8. Espectros emisión de los complejos 7-13 en estado sólido a temperatura ambiente.

Las medidas de los tiempos de vida (τ) de emisión junto con las de los rendimientos cuánticos (ϕ) de cada complejo nos permite calcular las constantes radiativas [k_r (fluorescencia) o k_p (fosforescencia)] y no radiativas (k_{nr}) para cada uno de ellos empleando las siguientes ecuaciones:

$$k_r = \frac{\phi_F}{\tau_F} \quad k_p = \frac{\phi_p}{\tau_p} \quad k_{nr} = \frac{1}{\tau} (1 - \phi)$$

Hay que destacar que los valores de las constantes radiativas obtenidas para los derivados con C_6F_5 como arilo están dentro de las obtenidas normalmente para compuestos homometálicos de oro(I) ^[53-55], mientras que las constantes radiativas de fosforescencia obtenidas para los derivados con C_6Cl_5 son muy elevadas y comparables, e incluso superiores, a las previamente obtenidas para complejos heterometálicos de Au(I)-Cu(I) e Ir(III) ^[56]. Este hecho convierte a estos derivados en potenciales candidatos para el desarrollo de nuevos dispositivos orgánicos emisores de luz u OLEDs. En este sentido, los primeros dispositivos OLEDs utilizaban pequeñas moléculas orgánicas fluorescentes como moléculas dopantes de la capa emisiva (polímero orgánico) ^[57]; sin embargo, el empleo de materiales fosforescentes puede multiplicar la eficiencia de los OLEDs hasta por un factor de cuatro. Por ello, durante los últimos años se han realizado numerosos esfuerzos en el desarrollo de nuevos materiales fosforescentes para esta aplicación ^[58].

Tabla 1.3.4. Propiedades fotofísicas de los complejos **7-13** en estado sólido.

Complejo	Emisión (Excitación) / nm		τ / ns	ϕ	k_r o k_p/k_{rr} / s^{-1}
	Tª ambiente	77 K			
7	462 (340)	451 (354)	665.8	5	$7.37 \times 10^4 /$ 1.43×10^6
8	440 (374)	442 (364)	307.0	2	$7.17 \times 10^4 /$ 3.19×10^6
9	444 (368)	446 (340)	316.7	3	$8.86 \times 10^4 /$ 3.06×10^6
10a	518 (366)	518 (352)	2500	79	$3.16 \times 10^5 /$ 8.40×10^4
10b	546 (368)	561 (365)	3900	98	$2.51 \times 10^5 /$ 5.13×10^4
11	509 (364)	503 (335)	286.4	10	$3.60 \times 10^5 /$ 3.13×10^6
12	450 (273)	433 (321)	4800	98	$2.03 \times 10^5 /$ 5.00×10^3
13	476 (277)	476 (364)	896	82	$9.15 \times 10^5 /$ 1.97×10^5

Por otro lado, establecer una relación entre las características estructurales, el contenido metálico y el tipo de ligando unido a los centros metálicos con el tipo de emisión o la eficiencia de ésta no es evidente. Así, por ejemplo, si se tienen en cuenta las interacciones entre los centros metálicos observadas, hay complejos que exhiben una luminiscencia intensa (**12** y **13**) y sin embargo no presentan interacciones aurofílicas, pero, por otro lado, los complejos **10a** y **10b** también tienen rendimientos cuánticos de emisión elevados y sí está presente esta interacción. Lo único que tienen en común estos compuestos es que el ligando arilo coordinado al centro de oro es el grupo pentaclorofenilo, por lo que, presumiblemente, la presencia de átomos de cloro (más pesados y menos electronegativos que los átomos de flúor puede favorecer de alguna manera que la relajación desde el estado excitado hacia el estado fundamental sea más eficiente. Además, las interacciones Au...Ag están presentes en todas las estructuras caracterizadas de este apartado, pero su fortaleza no puede ser considerada como el origen de la eficiencia de la emisión ya que, aunque los complejos **12** y **13** muestran distancias Au-Ag más cortas que los derivados **7** y **9**, el complejo **8**, en el que el arilo es pentafluorofenilo, muestra una distancia Au-Ag incluso más corta que los derivados **12** y **13**.

Otro aspecto que se puede considerar es la disposición estructural de los metales y/o del ligando. Así, los complejos **9** y **13** presentan la misma estructura; sin embargo, mientras que el complejo **13** es muy luminiscente, el **9** es un emisor débil. Además, también se puede tener en cuenta el número de ligandos coordinados al centro de plata: en los complejos **10a** y **10b** hay un macrociclo [9]aneS₃ enlazado a cada átomo de plata, mientras que en el derivado **11** hay dos ligandos [9]aneS₃, y todos ellos presentan una constante radiativa del mismo orden, aunque los rendimientos cuánticos obtenidos para los isómeros **10a** y **10b** son mucho más elevados que el del complejo **11**. En este punto es importante tener en cuenta que no se ha determinado la estructura de este último mediante difracción de rayos X y que, por tanto, su bajo rendimiento de emisión puede deberse a otros factores.

1.3.4. Estudio teórico a nivel TD-DFT de las propiedades ópticas de los complejos de Au(I)-Ag(I) 7, 9, 12 y 13.

Como se acaba de comentar al analizar las propiedades ópticas de estos derivados, la asignación del origen de su luminiscencia es complicada y, por tanto, se necesita emplear herramientas adicionales. Por esta razón, se llevaron a cabo cálculos teóricos DFT y TD-DFT a partir de modelos que representan las estructuras obtenidas mediante difracción de rayos X de alguno de estos sistemas, concretamente de los complejos **7**, **9**, **12** y **13**.

Debido a la peculiaridad del estudio de las propiedades ópticas de los isómeros *E*- $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}]aneS_3)\}]_2$ (**10a**) y *Z*- $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}]aneS_3)\}]_2$ (**10b**), se ha dedicado el apartado posterior exclusivamente a su análisis, por lo que no aparecerá en la presente discusión.

Los sistemas modelo seleccionados permiten estudiar muchos de los parámetros que pueden influir en las propiedades ópticas, como los grupos C_6F_5 o C_6Cl_5 coordinados al centro de oro, el ligando tioéter corona unido al centro de plata ($[\text{9}]aneS_3$, $[\text{14}]aneS_4$ o $[\text{24}]aneS_8$), la nuclearidad de la molécula (dinuclear o tetranuclear), o la disposición metal-ligando (figura 1.3.9). Así, el modelo **7a** representa la disposición metálica inusual $[\text{Ag}]^+ - [\text{Au}]^- - [\text{Au}]^- - [\text{Ag}]^+$ con dos ligandos C_6F_5 enlazados a cada átomo de oro y con dos ligandos $[\text{9}]aneS_3$ coordinados a cada centro de plata. El modelo **9a** consiste en dos fragmentos $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\text{Ag}]$, en los que hay una interacción $\text{Au}\cdots\text{Ag}$ no soportada, conectados entre sí mediante un ligando $[\text{24}]aneS_8$ que actúa como puente enlazándose a cada centro de plata. El modelo **12a** representa el complejo **12**, en el que el fragmento aniónico $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$ se coordina con el fragmento catiónico $[\text{Ag}([\text{14}]aneS_4)]^+$ a través de una interacción $\text{Au}\cdots\text{Ag}$ reforzada por una interacción $\text{Ag}\cdots\text{C}_{\text{ipso}}$. Finalmente, el modelo **13a** es similar al modelo **9a** pero con los ligandos C_6Cl_5 sustituyendo a los C_6F_5 y además presenta una interacción $\text{Ag}\cdots\text{C}_{\text{ipso}}$ y un enlace Ag-S menos por centro de plata.

En primer lugar, se calcularon las estructuras electrónicas de todos los modelos, mostrándose en las figuras 1.3.10-1.3.13, mientras que en la tabla 1.3.5 se recogen los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas y los análisis de población de dichos orbitales. A partir de estos datos podemos anticipar la contribución de cada parte de la molécula a los orbitales ocupados de más alta energía (HOMO) y los orbitales vacíos de menor energía (LUMO).

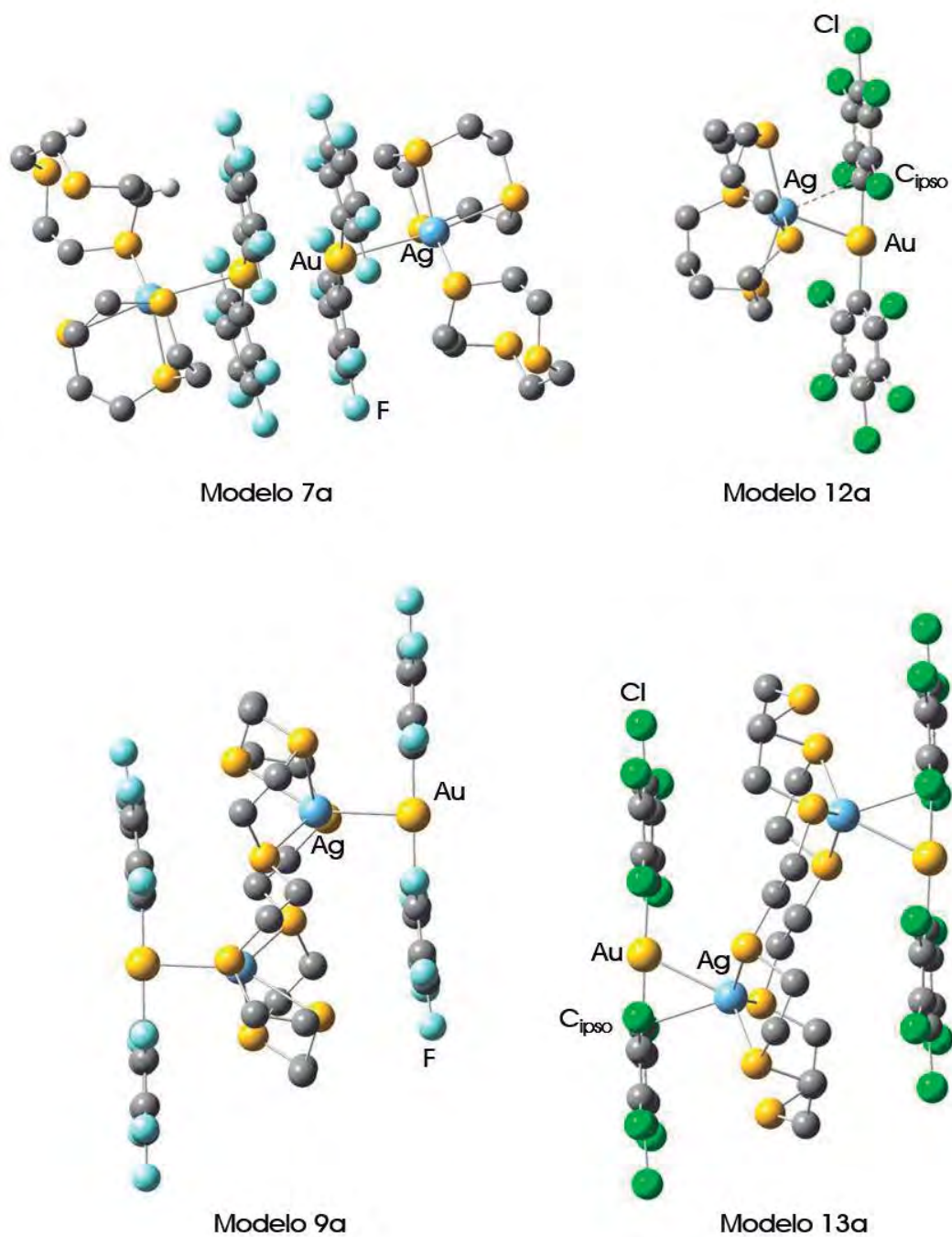


Figura 1.3.9. Sistemas modelo teóricos $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Ag}([9]\text{aneS}_3)_2\}]_2$ (**7a**), $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Ag}_2([24]\text{aneS}_8)\}]$ (**9a**), $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([14]\text{aneS}_4)\}]$ (**12a**) y $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}_2\{\text{Ag}_2([24]\text{aneS}_8)\}]$ (**13a**). Los átomos de H han sido omitidos por claridad.

Tabla 1.3.5. Análisis de población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo **7a**, **9a**, **12a** y **13a**.

Modelo	Orbital	Au	C ₆ X ₅	Ag	Macrocielo
7a	LUMO+2	40	0	56	4
	LUMO+1	32	0	53	15
	LUMO	11	24	31	34
	HOMO	56	12	14	18
	HOMO-1	20	74	2	4
	HOMO-2	20	67	5	8
	HOMO-3	18	17	19	46
	HOMO-4	8	81	4	7
9a	LUMO+1	19	39	22	20
	LUMO	14	29	27	30
	HOMO	22	6	19	53
	HOMO-1	21	5	23	51
	HOMO-2	22	73	2	3
	HOMO-3	25	69	3	3
	HOMO-4	2	13	23	62
	HOMO-5	2	91	2	5
12a	LUMO+3	39	25	34	2
	LUMO+2	11	80	6	3
	LUMO+1	29	5	63	3
	LUMO	23	30	40	7
	HOMO	5	3	21	71
	HOMO-1	45	32	8	15
	HOMO-2	35	61	1	3
	HOMO-3	4	94	1	1
HOMO-4	2	94	2	2	
13a	LUMO+1	16	45	26	13
	LUMO	14	57	11	18
	HOMO	34	17	19	30
	HOMO-1	33	17	18	32
	HOMO-2	17	47	7	29
	HOMO-3	21	33	7	29
	HOMO-4	4	59	2	35
	HOMO-5	5	69	3	22

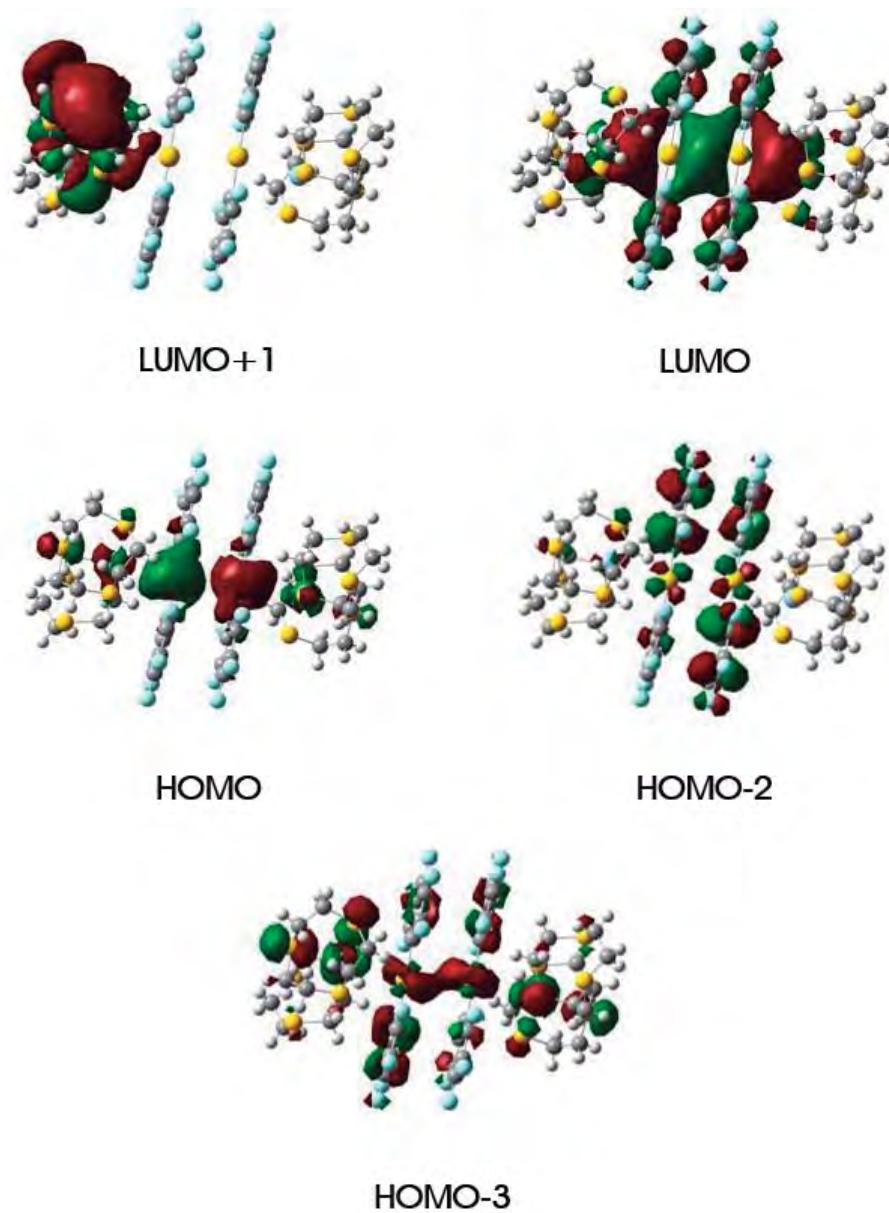


Figura 1.3.10. Orbitales moleculares involucrados en las principales excitaciones singlete-singlete calculadas para el modelo $[[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Ag}([9]\text{aneS}_3)_2\}]_2$ (**7a**).

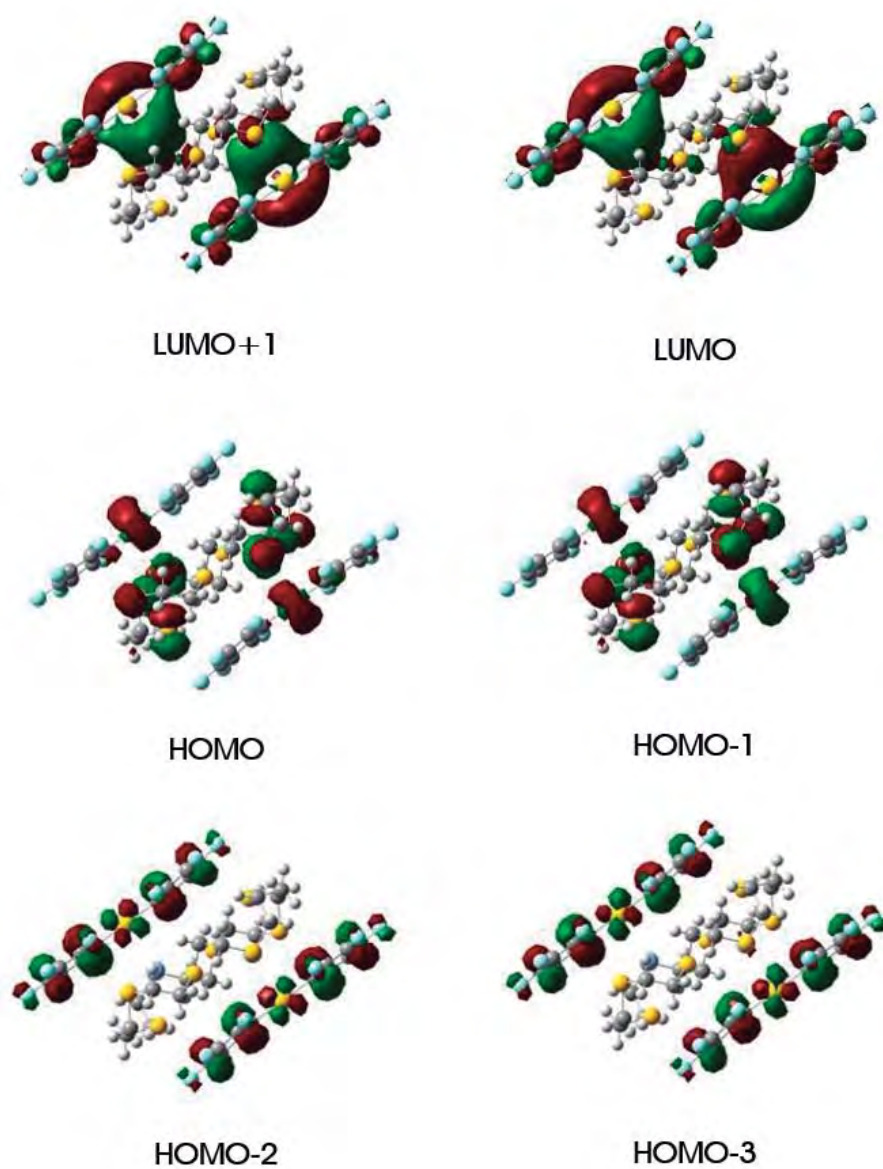


Figura 1.3.11. Orbitales moleculares involucrados en las principales excitaciones singlete-singlete calculadas para el modelo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Ag}_2\{[24]\text{aneS}_8\}\}]$ (**9a**).

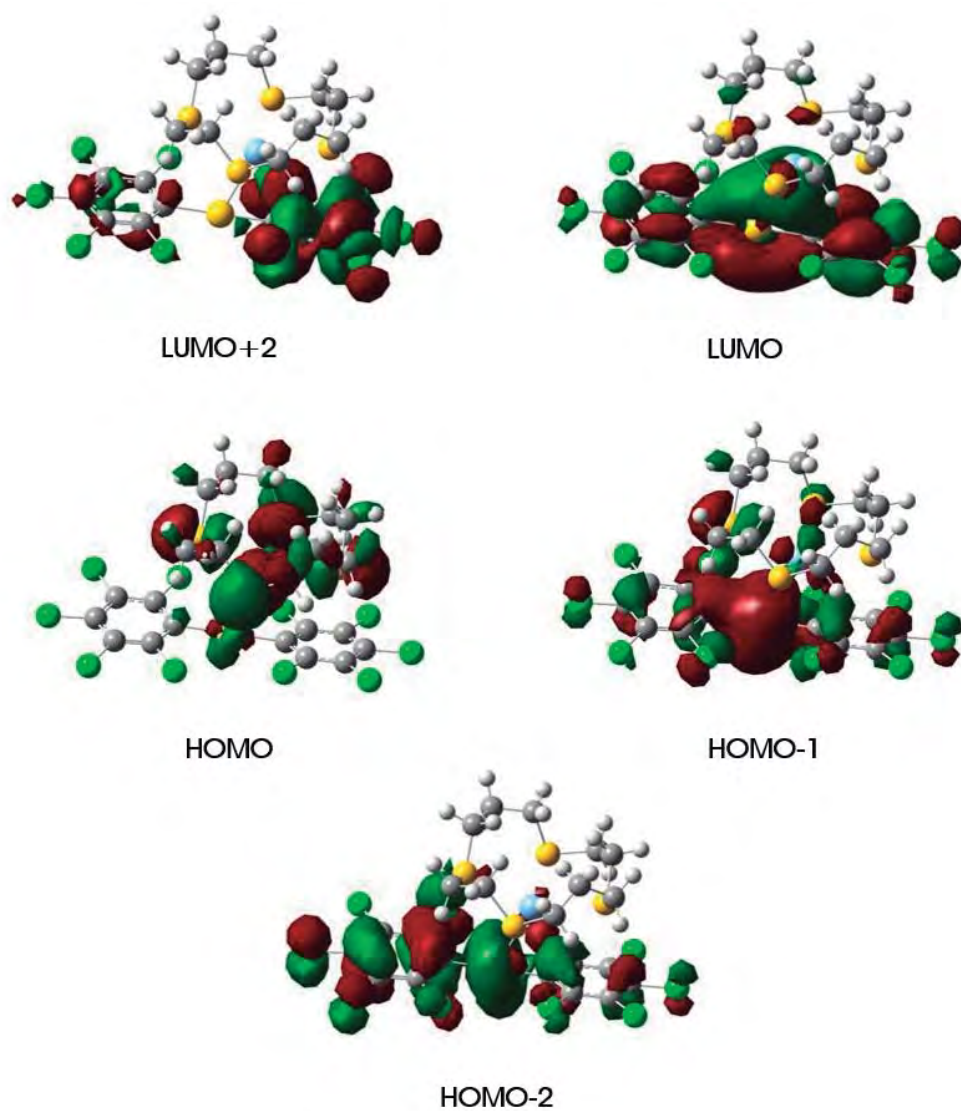


Figura 1.3.12. Orbitales moleculares involucrados en las principales excitaciones singlete-singlete y la primera singlete-triplete calculadas para el modelo $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([14]aneS_4)\}]$ (**12a**).

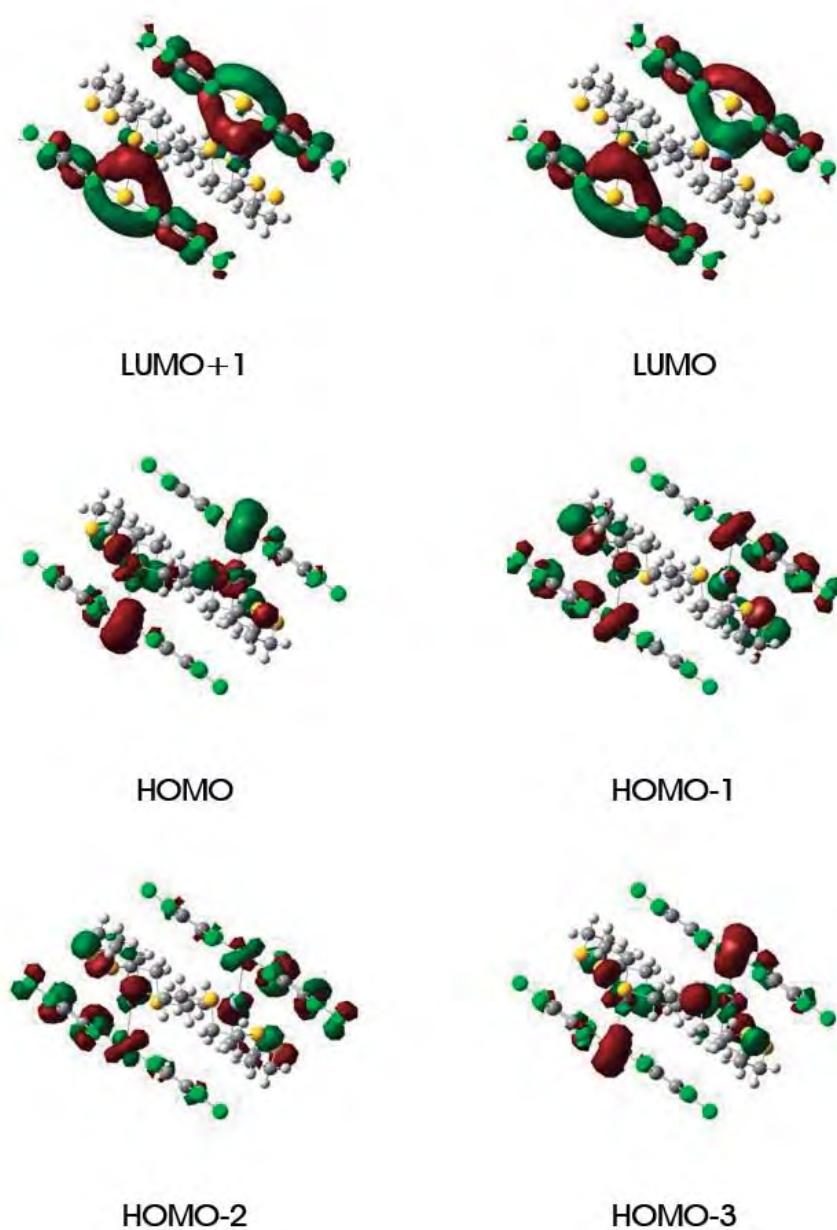


Figura 1.3.13. Orbitales moleculares involucrados en las principales excitaciones singlete-singlete y la primera singlete-triplete calculadas para el modelo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_6)_2\}_2\{\text{Ag}_2[[24]\text{aneS}_8]\}]$ (**13a**).

El modelo $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)_2\}]_2$ (**7a**) muestra un alto grado de mezcla en las contribuciones de cada parte de la molécula a los orbitales moleculares frontera. No obstante, hay que destacar que el fragmento $[Ag([9]aneS_3)_2]^+$ contribuye de forma importante en los orbitales HOMO (32%) y LUMO (65%), los cuales están involucrados en las excitaciones teóricas más intensas, como veremos más adelante.

En el caso del modelo $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Ag_2([24]aneS_8)\}]$ (**9a**) el fragmento $[Ag_2([24]aneS_8)]^{2+}$ participa mayoritariamente en los orbitales HOMO, HOMO-1 y HOMO-4, además de en los orbitales LUMO y LUMO+1. Por otro lado, los orbitales HOMO-2, HOMO-3 y HOMO-5 se centran, principalmente, en los fragmentos aniónicos $[Au(C_6F_5)_2]^-$, siendo en el caso de los dos primeros la participación del centro de oro(I) de un 22 y 25%, respectivamente.

En el modelo dinuclear $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([14]aneS_4)\}]$ (**12a**) el orbital molecular ocupado más alto en energía (HOMO) se localiza en el fragmento catiónico $[Ag([14]aneS_4)]^+$, sin embargo, el HOMO-1 y el HOMO-2 están principalmente centrados en el fragmento $[Au(C_6Cl_5)_2]^-$ y el HOMO-3 y HOMO-4 se localizan en los ligandos arilo C_6Cl_5 . En el caso del orbital molecular vacío de menor energía (LUMO) y el LUMO+2 están centrados mayoritariamente en la unidad $[Au(C_6Cl_5)_2]^-$.

En el caso del modelo $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}_2\{Ag_2([24]aneS_8)\}]$ (**13a**), aunque su disposición estructural es similar a la del modelo **9a**, el cambio del ligando C_6F_5 por el C_6Cl_5 afecta al conjunto de la estructura electrónica del sistema. Los orbitales moleculares ocupados de mayor energía desde el HOMO-3 hasta el HOMO están distribuidos a lo largo de toda la molécula, aunque con un mayor porcentaje de participación del fragmento $[Au(C_6Cl_5)_2]^-$. Por su parte, los orbitales LUMO y LUMO+1 se localizan mayoritariamente en las unidades $[Au(C_6Cl_5)_2]^-$.

En vista de las contribuciones de cada parte de la molécula a los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para cada modelo podemos anticipar que la participación del fragmento $[AgL]^+$ es más importante cuando los ligandos coordinados al centro de oro son C_6F_5 que cuando son C_6Cl_5 .

A continuación, se calcularon las diez primeras energías de excitación singlete-singlete mediante cálculos teóricos TD-DFT. Además, ya que el tiempo de vida de los complejos **12** y **13** está en el rango de los microsegundos y presentan desplazamientos de Stokes más amplios que los complejos **7** y **9**, también se calculó la excitación singlete-triplete más baja para los modelos **12a** y **13a**. Se llevó a cabo el análisis de las longitudes de onda de excitación, de la fuerza del oscilador y de los orbitales involucrados en estas transiciones electrónicas, las cuales pueden relacionarse con el origen del comportamiento luminiscente observado experimentalmente. Los resultados que incluyen las transiciones más importantes están incluidos en la Tabla 1.3.6.

El análisis TD-DFT de las transiciones singlete-singlete más importantes calculadas para el modelo $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)_2\}]_2$ (**7a**) muestra una excitación muy intensa a 325 nm entre los orbitales HOMO y LUMO, lo que está de acuerdo con el espectro de excitación en estado sólido obtenido experimentalmente. El carácter de estos orbitales está repartido a lo largo de toda la molécula, estando el HOMO mayoritariamente centrado en la unidad $[Au(C_6F_5)_2]^-$ (68%) y el LUMO en el catión $[Ag([9]aneS_3)_2]^+$ (65%), con lo que se puede asignar esta excitación electrónica a una transición interna en el anión aurato(I) junto con una transferencia de carga desde dicho fragmento hacia la unidad $[Ag([9]aneS_3)_2]^+$.

El modelo $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Ag_2([24]aneS_8)\}]$ (**9a**) muestra dos transiciones singlete-singlete intensas a 294 y 279 nm (tabla 1.3.6). Estas transiciones teóricas involucran a los orbitales moleculares ocupados desde el HOMO al HOMO-3, y a los orbitales moleculares vacíos LUMO y LUMO+1. Teniendo en cuenta el carácter de estos orbitales, el origen de estas excitaciones electrónicas se puede atribuir a transiciones internas en las unidades $[Au(C_6F_5)_2]^-$ junto con una transferencia de carga desde el anión aurato al fragmento $[Ag_2([24]aneS_8)]^{2+}$, al igual que ocurre en el modelo **7a**.

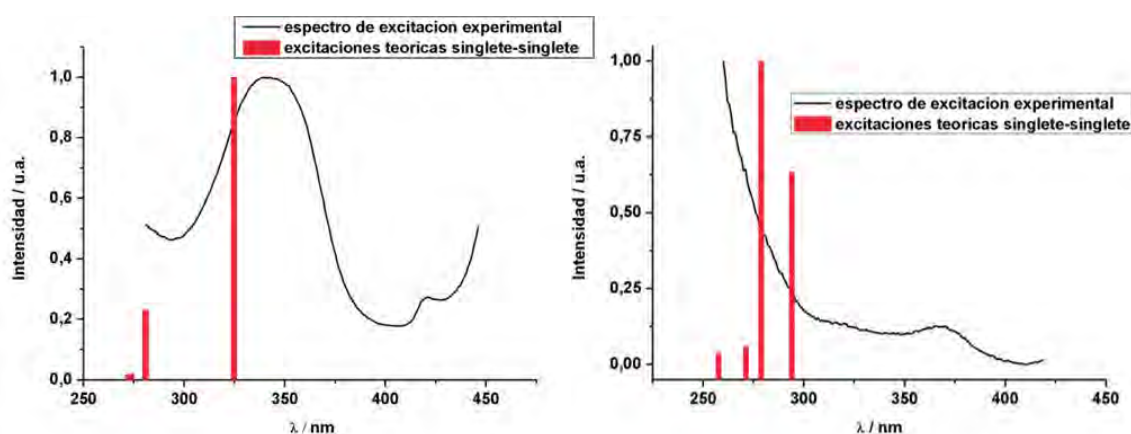


Figura 1.3.14. Espectro de excitación experimental y primeras excitaciones teóricas singlete-singlete calculadas para el modelo $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)_2\}]_2$ (**7a**) (izquierda) y para el modelo $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Ag_2([24]aneS_8)\}]$ (**9a**) (derecha).

El análisis TD-DFT para el modelo $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([14]aneS_4)\}]$ (**12a**) indica que las transiciones singlete-singlete más intensas aparecen entre 317 y 290 nm, mientras que la excitación singlete-triplete aparece a 431 nm. Estos valores están de acuerdo con el espectro de excitación experimental que muestra un máximo a 273 nm y un hombro a baja energía con el máximo a 415 nm. Las principales contribuciones a las excitaciones electrónicas singlete-singlete teóricas a 290 nm provienen de transiciones HOMO-2→LUMO y HOMO-1→LUMO. Los tres orbitales moleculares involucrados en estas transiciones se centran mayoritariamente en la unidad

$[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$ con una pequeña contribución del fragmento $[\text{Ag}([14]\text{aneS}_4)]^+$. En vista de esto, se puede asignar esta excitación electrónica a una transición interna en la unidad $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$ que involucra tanto al centro metálico de oro(I) como a los ligandos arilo C_6Cl_5 , con una pequeña contribución de una transferencia de carga desde el fragmento aurato hacia el fragmento catiónico $[\text{Ag}([14]\text{aneS}_4)]^+$. Hay que destacar que la asignación de las excitaciones singlete-singlete en este modelo es similar a la descrita para los modelos **7a** o **9a**, siendo la principal diferencia entre ellos la mayor participación del fragmento catiónico $[\text{AgL}]^+$ en los modelos en los que el perhalofenilo coordinado al centro de oro es C_6F_5 . La excitación singlete-triplete calculada teóricamente muestra características similares; así, como se puede observar en la tabla 1.3.6, la transición electrónica tiene tres contribuciones principales, en las que el electrón parte de los orbitales HOMO-4, HOMO-2 y HOMO-1, y llega a los orbitales LUMO+2 y LUMO. El carácter de estos orbitales permite hacer una asignación de la transición electrónica similar a la anterior, es decir, consiste en una transición interna en la unidad $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$ que involucra tanto al metal como a los ligandos pentaclorofenilo, junto con una transferencia de carga desde el fragmento aniónico $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$ al fragmento catiónico $[\text{Ag}([14]\text{aneS}_4)]^+$.

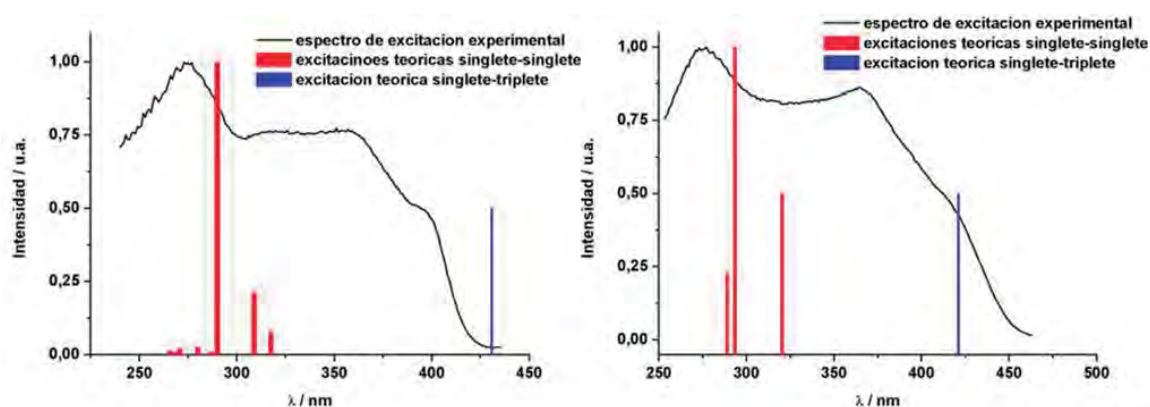


Figura 1.3.15. Espectro de excitación experimental y primeras excitaciones teóricas singlete-singlete y singlete-triplete calculadas para el modelo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([14]\text{aneS}_4)\}]$ (**12a**) (izquierda) y para el modelo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}_2\{\text{Ag}_2([24]\text{aneS}_8)\}]$ (**13a**) (derecha).

El último modelo analizado mediante cálculos TD-DFT es el modelo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}_2\{\text{Ag}_2([24]\text{aneS}_8)\}]$ (**13a**), el cual también muestra las excitaciones singlete-singlete más intensas entre 289 y 320 nm, mientras que la excitación más baja en energía singlete-triplete aparece a 434 nm. Otra vez, estos valores están de acuerdo con el espectro de excitación experimental que tiene el máximo a 277 nm y un hombro a baja energía con el máximo a 425 nm. La transición singlete-singlete más intensa aparece a 293 nm y consiste en la suma de una transición HOMO-2→LUMO y una HOMO-3→LUMO+1. El carácter de los orbitales involucrados en

estas transiciones es similar lo observado en el modelo **12a**, en el que se observaba una mayor contribución del fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$, aunque en este caso la contribución del fragmento catiónico $[\text{Ag}_2([24]\text{aneS}_8)]^{2+}$ a los orbitales ocupados parece ser más importante. De todos modos, esta excitación electrónica puede ser caracterizada como una transición interna en las unidades $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$ con la contribución de una transferencia de carga desde el anión aurato(I) al fragmento $[\text{Ag}_2([24]\text{aneS}_8)]^{2+}$. Del mismo modo, la excitación electrónica singlete-triplete involucra los mismos orbitales moleculares que la excitación singlete-singlete comentada, excepto el orbital HOMO-3, con lo que se puede hacer una asignación similar para esta transición prohibida.

Hay que señalar que las transiciones singlete-singlete con menor fuerza del oscilador pueden contribuir a las propiedades emisivas en menor grado y tener un origen diferente a las comentadas en este apartado.

En resumen, aunque hay muchos parámetros que pueden afectar a las propiedades emisivas de estos complejos heterometálicos de Au(I)/Ag(I), parece que el cambio del ligando perhalofenilo coordinado al centro de oro en la unidad $[\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]^-$ conduce a una menor (C_6Cl_5) o mayor (C_6F_5) participación del fragmento catiónico $[\text{Ag}(\text{L})]^+$ en las transiciones electrónicas relacionadas con las propiedades emisivas de los complejos estudiados. Estos fragmentos constituyen la parte más flexible de la molécula, y probablemente las transiciones con una mayor participación del fragmento catiónico favorecen que los procesos de desactivación no radiativos sean más eficientes, reduciendo así el rendimiento cuántico, como se observa experimentalmente, por lo tanto, una selección cuidadosa del grupo perhalofenilo coordinado al centro de oro es importante.

Tabla 1.3.6. Cálculos TD-DFT de las primeras excitaciones singlete-singlete de los modelos **7a**, **9a**, **12a** y **13a**, y de la primera excitación siglete-triplete de los modelos **12a** y **13a**. ^a Se incluyen las excitaciones con fuerza del oscilador mayor de 0.01. ^b Valor $2x|\text{coeff}|^2 \times 100$.

Modelo	Excitación ^a	$\lambda_{\text{calc}} / \text{nm}$	f / s	Contribución ^b
7a	$S_0 \rightarrow S_1$	324.6	0.7360	HOMO \rightarrow LUMO (97%)
	$S_0 \rightarrow S_3$	291.3	0.0143	HOMO \rightarrow LUMO+1 (73%)
	$S_0 \rightarrow S_4$	280.7	0.1805	HOMO-2 \rightarrow LUMO (95%)
	$S_0 \rightarrow S_7$	273.9	0.0286	HOMO-3 \rightarrow LUMO (62%) HOMO \rightarrow LUMO+2 (10%)
	$S_0 \rightarrow S_8$	272.1	0.0263	HOMO-4 \rightarrow LUMO (79%)
9a	$S_0 \rightarrow S_1$	294.0	0.3239	HOMO-1 \rightarrow LUMO (60%) HOMO \rightarrow LUMO+1 (36%)
	$S_0 \rightarrow S_4$	278.8	0.5105	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (30%) HOMO-2 \rightarrow LUMO (53%)
	$S_0 \rightarrow S_5$	271.1	0.0299	HOMO-1 \rightarrow LUMO (27%) HOMO \rightarrow LUMO+1 (47%)
	$S_0 \rightarrow S_{10}$	257.5	0.0199	HOMO-5 \rightarrow LUMO (34%) HOMO-4 \rightarrow LUMO+1 (41%)
12a	$S_0 \rightarrow S_1$	317.4	0.0229	HOMO \rightarrow LUMO (95%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	308.7	0.0639	HOMO-2 \rightarrow LUMO (16%) HOMO-1 \rightarrow LUMO (76%)
	$S_0 \rightarrow S_3$	289.9	0.3034	HOMO-2 \rightarrow LUMO (75%) HOMO-1 \rightarrow LUMO (18%)
	$S_0 \rightarrow T_1$	430.7	---	HOMO-4 \rightarrow LUMO+2 (17%) HOMO-2 \rightarrow LUMO (15%) HOMO-1 \rightarrow LUMO (18%)
13a	$S_0 \rightarrow S_1$	320.2	0.1486	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (41%) HOMO \rightarrow LUMO (50%)
	$S_0 \rightarrow S_4$	293.4	0.2986	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (35%) HOMO-2 \rightarrow LUMO (42%)
	$S_0 \rightarrow S_8$	288.9	0.0683	HOMO-5 \rightarrow LUMO+1 (22%) HOMO-4 \rightarrow LUMO (15%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (22%) HOMO \rightarrow LUMO (24%)
	$S_0 \rightarrow T_1$	434.0	---	HOMO \rightarrow LUMO (53%)

1.3.5. Estudio teórico a nivel DFT y TD-DFT de las propiedades ópticas de los complejos de Au(I)-Ag(I) de estequiometría $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]\{\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}_2$ (10a y 10b).

Como se ha comentado anteriormente, el estudio de las propiedades ópticas de los isómeros $E\text{-}[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]\{\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}_2$ (10a) y $Z\text{-}[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]\{\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}_2$ (10b) se ha realizado separadamente y, así, se ha dedicado el siguiente apartado al estudio del origen de las propiedades emisivas de estos complejos mediante cálculos teóricos DFT y TD-DFT. Los sistemas modelo utilizados para realizar los cálculos se han construido a partir de las estructuras de rayos X para ambos isómeros. En una primera etapa, se optimizaron los modelos tetranucleares $E\text{-S}_0$ y $Z\text{-S}_0$, que corresponden a las estructuras en el estado fundamental para los complejos 10a y 10b, respectivamente. Además, teniendo en cuenta la posible naturaleza fosforescente de las propiedades emisivas, también se optimizaron los modelos $E\text{-T}_1$ y $Z\text{-T}_1$ y que se corresponden con el estado excitado triplete más bajo en energía de los complejos 10a y 10b, respectivamente.

El objetivo de estos cálculos es obtener información de la naturaleza de la distorsión estructural que se produce en cada complejo cuando tiene lugar la transición $S_0 \rightarrow T_1$. En función del fragmento de la molécula que se vea afectado y del grado de distorsión observado, se puede proponer una idea inicial de cuál es el origen de las propiedades emisivas.

La estructura optimizada para el modelo $E\text{-S}_0$ es muy similar a la estructura obtenida experimentalmente para el isómero $E\text{-}[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]\{\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}_2$ (10a) mediante estudios de difracción de rayos X. Así, las distancias Au-Au y Au-Ag encontradas teóricamente son ligeramente más cortas, pero comparables con las experimentales; del mismo modo, las distancias Ag-S también están de acuerdo con las experimentales, aunque en este caso las teóricas son ligeramente más largas. El resto de las distancias, ángulos y ángulos diedros del modelo optimizado a través de cálculos teóricos DFT concuerdan con los valores observados en la estructura determinada mediante difracción de rayos X. Sin embargo, la estructura del estado excitado triplete optimizado $E\text{-T}_1$ muestra un importante acortamiento de la distancia intermetálica Au-Au. En este estado excitado T_1 los centros de oro(I) se aproximan entre sí desde una distancia de 3.289 Å en el estado fundamental $E\text{-S}_0$ hasta una distancia de 2.747 Å, lo que supone una contracción del 16% (ver figura 1.3.16 y tabla 1.3.7). Además, la estructura del estado excitado triplete muestra una ligera distorsión en el entorno de coordinación del centro de oro, que se desvía de la linealidad pasando el ángulo C-Au-C de ser 174.69°/171.29° en el estado fundamental a 167.37°/167.49° en el estado excitado triplete. Esta tendencia ha sido observada y descrita previamente en el estudio del estado excitado triplete más bajo en energía para un modelo de

estequiometría $[\{\text{Ti}(\eta^6\text{-benceno})\}\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}]$ ^[61]. Así mismo, se observa un ligero alargamiento de una de las distancias Au-Ag, que va de 2.694 Å a 2.718 Å (Tabla 1.3.6), igual que ocurre con las distancias Au-Ti del complejo comentado.

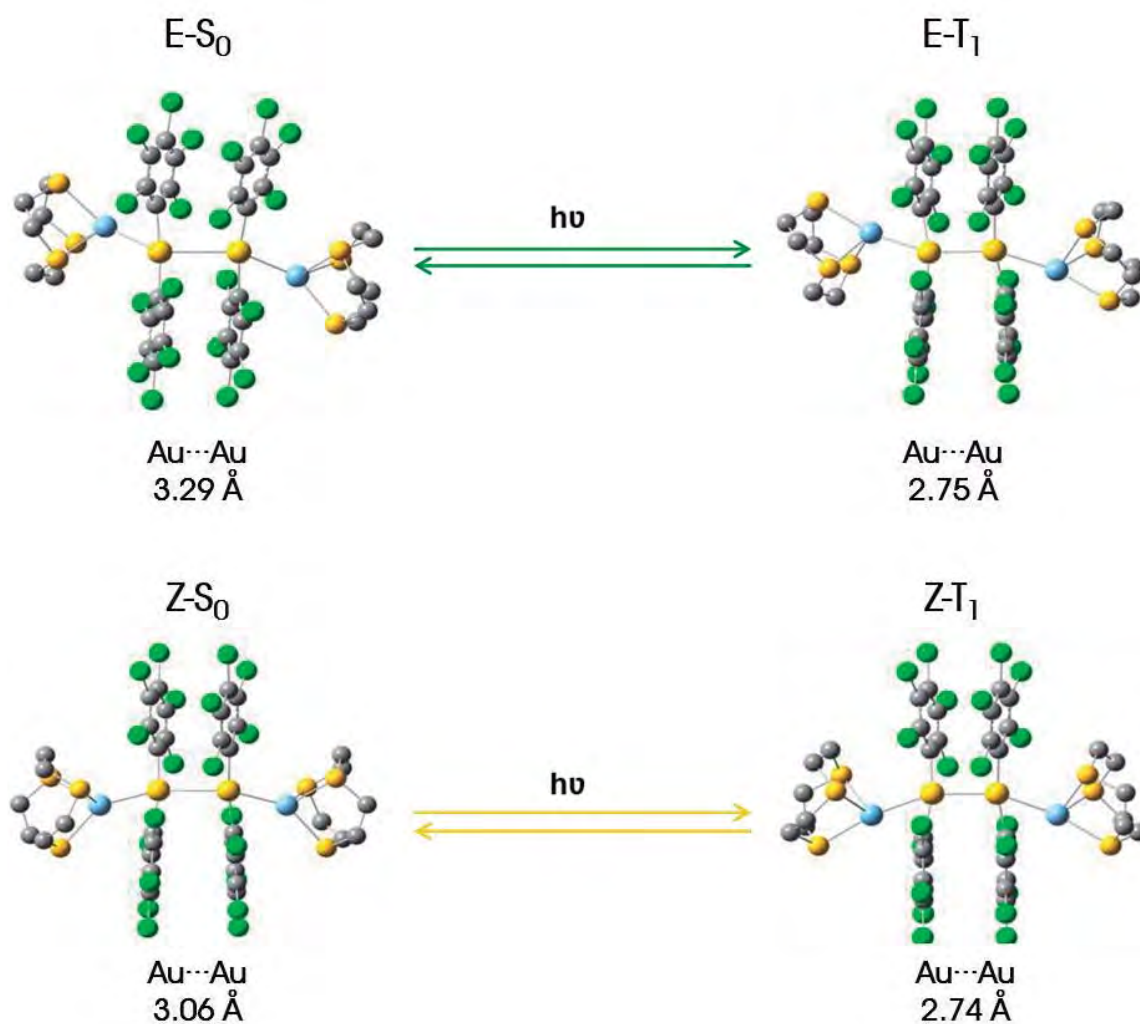


Figura 1.3.16. Parte superior: modelo optimizado $E-S_0$ en el estado fundamental (izquierda) y $E-T_1$ en el estado excitado triplete (derecha). Parte inferior: modelo optimizado $Z-S_0$ en el estado fundamental (izquierda) y $Z-T_1$ en el estado excitado triplete (derecha). Los átomos de H han sido omitidos por claridad.

Tabla 1.3.7. Parámetros estructurales experimentales seleccionados para los complejos **10a** y **10b** y parámetros estructurales de los modelos optimizados en el estado fundamental **E-S₀** y **Z-S₀**, y en el primer estado excitado triplete **E-T₁** y **Z-T₁**.

	10a (Rayos X)	E-S₀	E-T₁	10b (Rayos X)	Z-S₀	Z-T₁
Au-Au	3.4136(1)	3.289	2.747	3.0397(3)	3.061	2.741
Au-Ag	2.7501(2)	2.714/2.694	2.715/2.718	2.6772(3)	2.674	2.713
Ag-S1	2.5778(8)	2.668/2.664	2.639/2.648	2.6049(11)	2.621	2.643
Ag-S2	2.6859(8)	2.635/2.634	2.700/2.706	2.6040(11)	2.637	2.655/2.701
Ag-S3	2.5698(8)	2.687/2.687	2.667/2.662	2.5797(11)	2.658	2.701/2.655
Ag-C11	2.461(3)	2.061/2.067	2.056/2.056	2.677(4)	2.624	2.395
C11-Au-Ag	59.46(7)	59.43/63.30	58.46/58.37	67.34(10)	65.64	58.10
C1-Au-Ag	120.85(7)	116.43/107.99	108.95/109.15	107.18(10)	107.66	109.58
C1-Au-C1	172.57(11)	174.69/171.29	167.37/167.49	174.26(14)	173.17	167.27
Ag-Au-Au	136.388(6)	135.55/156.05	156.50/156.51	159.311(10)	151.13	154.72
Ag-Au-Au-Ag	-97.38	-115.46	-122.56	65.48	114.86	64.77

En el caso del isómero $Z\text{-}\{[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]\text{-}\{[\text{Ag}(\text{[9]aneS}_3)]\}_2$ (**10b**), en el modelo optimizado del estado fundamental ($Z\text{-S}_0$), las distancias calculadas Au-Au, Au-Ag y Ag-S son muy parecidas a las experimentales; además, el resto de distancias, ángulos y ángulos diedros están de acuerdo con la estructura de rayos X de este complejo. En el caso del modelo optimizado en el estado excitado triplete ($Z\text{-T}_1$), se observa una disminución de la distancia Au-Au desde 3.061 Å hasta 2.741 Å, lo que supone una contracción del 10%, y una distorsión del entorno de coordinación del centro de oro(I), igual que lo observado en el modelo $E\text{-T}_1$. Sin embargo, en este modelo se produce un alargamiento de la distancia Au-Ag superior al que tiene lugar en el estado excitado del isómero E ($E\text{-T}_1$), y va de 2.674 Å a 2.713 Å; mientras que el ángulo C-Au-C se aleja de la linealidad pasando de 173.17° a 167.27°.

Analizando la distorsión de las estructuras en el estado excitado triplete $E\text{-T}_1$ y $Z\text{-T}_1$ se puede anticipar que el origen de las propiedades fosforescentes de los complejos **10a** y **10b** puede estar relacionado con transiciones centradas en el metal, involucrando principalmente los centros de oro(I) que interaccionan entre sí y, en un menor grado, los centros de plata(I).

Para verificar esta hipótesis, se calcularon las estructuras electrónicas de los modelos $E\text{-S}_0$ y $Z\text{-S}_0$ y el correspondiente análisis de población de los orbitales moleculares frontera. En el caso del modelo $E\text{-S}_0$, el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) está localizado entre los centros metálicos oro y plata (60%) y el ligando arilo C_6Cl_5 (31%), mientras que el HOMO-2 está localizado principalmente en el fragmento aniónico $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$ (97%). Ambos orbitales muestran un carácter antienlazante entre los centros de oro(I), lo que puede deducirse del análisis de las fases positivas (rojo) y negativas (verde) de los orbitales moleculares que vemos en la figura 1.3.17. El orbital molecular vacío de menor energía (LUMO) está localizado completamente en las unidades $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$ (100%) y muestra un carácter enlazante entre los centros de oro que interaccionan entre sí. En el caso del modelo $Z\text{-S}_0$, el orbital HOMO está mayoritariamente localizado entre los centros metálicos oro y plata (57%) y en el grupo arilo C_6Cl_5 (36%), mientras que el HOMO-2 está localizado en la unidad $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$ (89%), mostrando ambos un carácter antienlazante entre los centros de oro. Por su parte, el orbital LUMO está también localizado en el fragmento aniónico $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$ (90%), pero en este caso con una pequeña contribución del centro de plata (10%) y muestra el mismo carácter enlazante entre los centros de oro que el orbital LUMO del modelo $E\text{-S}_0$. Si se analiza la energía de los orbitales moleculares frontera de ambos modelos, se observa una clara estabilización del LUMO y una desestabilización del HOMO cuando la distancia Au-Au es más corta (modelo $Z\text{-S}_0$), como era de esperar debido a que se produce un mayor y más eficiente solapamiento de los orbitales atómicos vacíos $6s/6p$ o del orbital lleno $5d_z^2$ cuando los centros de oro están más próximos entre sí, lo que conduce a la formación de un orbital σ -enlazante menos estable y a un orbital σ -antienlazante más estable, respectivamente. Por

lo tanto, la diferencia de energía entre los orbitales HOMO-LUMO es mayor para el modelo $E-S_0$ que para el modelo $Z-S_0$.

Además, la forma de los orbitales moleculares frontera para el estado excitado triplete de menor energía en ambos complejos muestran que en ambos modelos $E-T_1$ y $Z-T_1$, el orbital molecular ocupado por un solo electrón de mayor en energía (SOMO) es de la misma composición y naturaleza que el orbital LUMO de los modelos $E-S_0$ y $Z-S_0$, respectivamente. Lo mismo se puede aplicar para los orbitales SOMO-1 y HOMO cuando comparamos los modelos $E-T_1$ y $Z-T_1$ con los correspondientes modelos $E-S_0$ y $Z-S_0$, respectivamente.

Por lo tanto, en vista de estos resultados, se puede afirmar que en ambos casos la emisión observada para los complejos **10a** y **10b** (SOMO→SOMO-1) se puede asignar a una transición centrada en los metales y localizada principalmente entre los centros de oro que interaccionan entre sí, con una menor contribución de una transferencia de carga desde los centros de plata a las unidades aurato(I).

Tabla 1.3.8. Análisis de población (%) de los orbitales moleculares implicados en las transiciones más importantes de los modelos $E-S_0$ y $Z-S_0$.

Modelo	Orbital	Au	C ₆ Cl ₆	Ag	[9]aneS ₃
$E-S_0$	LUMO+1	26	47	22	5
	LUMO	42	58	0	0
	HOMO	41	31	19	9
	HOMO-2	11	86	1	1
	HOMO-3	1	97	1	1
	HOMO-4	7	95	1	1
	HOMO-5	23	50	13	13
	HOMO-7	7	83	4	5
	HOMO-8	17	63	13	8
$Z-S_0$	LUMO	50	40	10	0
	HOMO	38	36	19	7
	HOMO-1	10	88	1	1
	HOMO-2	8	81	6	4
	HOMO-3	0	99	0	0
	HOMO-4	0	98	1	1
	HOMO-6	2	85	6	6
	HOMO-8	14	65	9	12

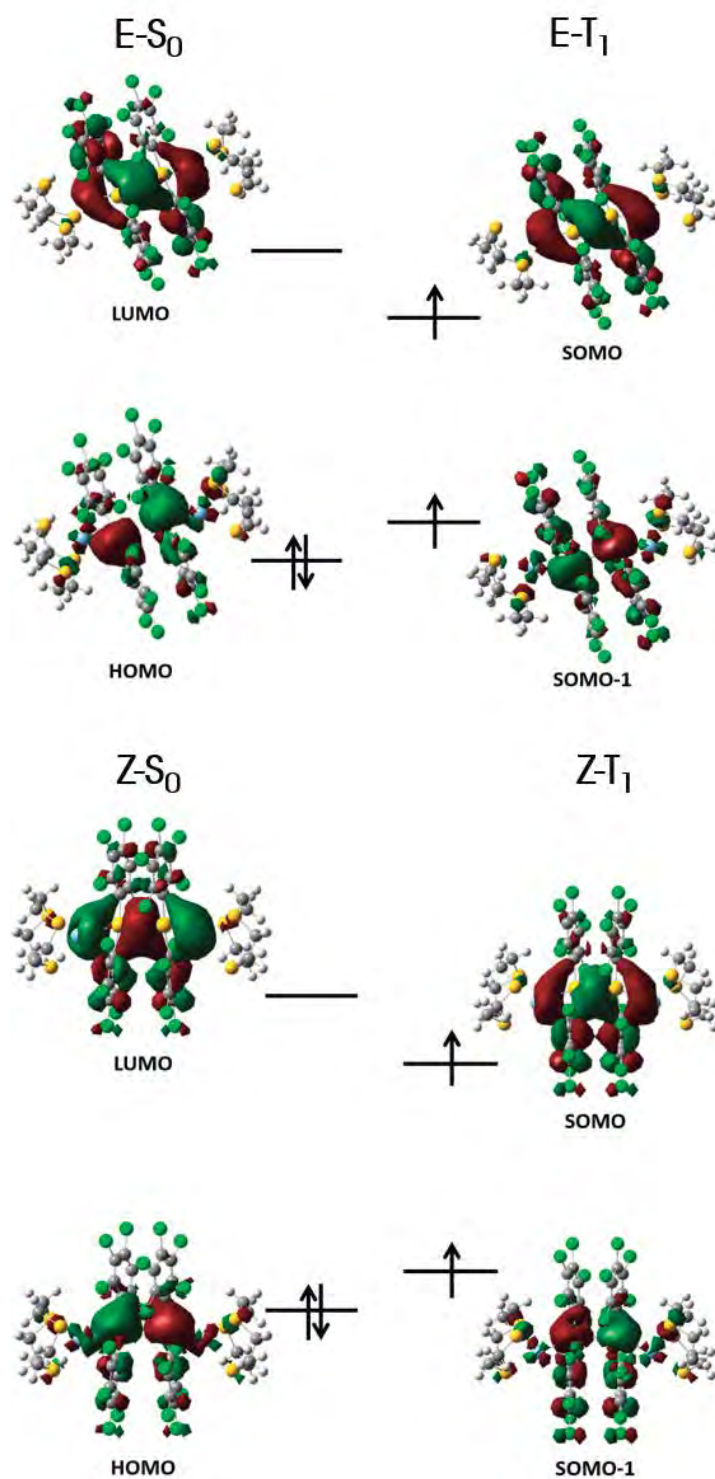


Figura 1.3.17. Parte superior: diagrama de orbitales moleculares en el S_0 (izquierda) y en el T_1 (derecha) para el isómero E. Parte inferior: diagrama de orbitales moleculares en el S_0 (izquierda) y en el T_1 (derecha) para el isómero Z.

Tabla 1.3.9. Cálculos TD-DFT de las primeras excitaciones singlete-singlete y de la primera excitación siglete-triplete de los modelos **E-S₀** y **Z-S₀**. ^a Se incluyen las excitaciones con fuerza del oscilador mayor de 0.01. ^b Valor $2x|\text{coeff}|^2x100$.

Modelo	Excitación ^a	$\lambda_{\text{calc}} / \text{nm}$	f / s	Contribución ^b
E-S₀	S ₀ →S ₁	376.85	0.2772	HOMO → LUMO (100%)
	S ₀ →S ₃	319.61	0.0922	HOMO-2 → LUMO (91%)
	S ₀ →S ₄	311.87	0.0463	HOMO-3 → LUMO (22%)
				HOMO-4 → LUMO (31%)
				HOMO-5 → LUMO (21%)
	S ₀ →S ₅	307.39	0.0123	HOMO-3 → LUMO (60%)
				HOMO-4 → LUMO (35%)
	S ₀ →S ₉	300.37	0.0199	HOMO → LUMO+1 (13%)
HOMO-5 → LUMO (14%)				
HOMO-7 → LUMO (51%)				
S ₀ →S ₁₀	293.42	0.0449	HOMO-8 → LUMO (75%)	
S ₀ →T ₁	458.48		HOMO → LUMO (53%)	
Z-S₀	S ₀ →S ₁	406.27	0.3298	HOMO → LUMO (98%)
	S ₀ →S ₂	360.96	0.0204	HOMO-1 → LUMO (97%)
	S ₀ →S ₃	345.97	0.1730	HOMO-2 → LUMO (97%)
	S ₀ →S ₄	337.52	0.0108	HOMO-3 → LUMO (98%)
	S ₀ →S ₅	328.77	0.0173	HOMO-4 → LUMO (96%)
	S ₀ →S ₈	312.00	0.0130	HOMO-6 → LUMO (86%)
	S ₀ →S ₉	308.59	0.0125	HOMO-8 → LUMO (86%)
	S ₀ →T ₁	492.21		HOMO → LUMO (100%)

Para averiguar cuáles son las transiciones electrónicas que involucran a los centros metálicos de oro, se calcularon las diez primeras excitaciones singlete-singlete a nivel TD-DFT para los modelos **E-S₀** y **Z-S₀** que se recogen en la tabla 1.3.9. Se ha llevado a cabo un análisis de la energía y de la fortaleza de las excitaciones verticales más intensas, y se han comparado con los espectros de absorción UV-vis en estado sólido (figuras 1.3.19 y 1.3.20). También, ya que las propiedades emisivas de estos complejos pueden deberse a un proceso fosforescente, se ha calculado la primera excitación singlete-triplete a nivel TD-DFT en ambos sistemas.

La primera observación interesante es que la excitación singlete-singlete más intensa, así como la primera excitación singlete-triplete, son de la misma naturaleza en ambos modelos, pero aparecen a diferente longitud de onda dependiendo del sistema estudiado. Así, la transición $S_0 \rightarrow S_1$ es la excitación singlete-singlete más intensa en ambos modelos y consiste en una transición HOMO \rightarrow LUMO. Esta transición aparece a 377 nm para el modelo **E-S₀** y 406 nm para el modelo **Z-S₀**. En ambos casos, esta consiste en una transición centrada en los átomos metálicos de oro que interactúan entre sí junto con una contribución de una transferencia de carga desde los fragmentos $[Ag([9]aneS_3)]^+$ hacia los fragmentos aniónicos $[Au(C_6Cl_5)_2]^-$. Además, la siguiente excitación más intensa en ambos modelos ($S_0 \rightarrow S_3$) consiste en una transición HOMO-2 \rightarrow LUMO, que tiene lugar entre las unidades $[Au(C_6Cl_5)_2]^-$ que interactúan entre sí. En el caso del modelo **E-S₀**, esta transición aparece a 320 nm, mientras que en el modelo **Z-S₀** aparece a 346 nm. Asimismo, la primera transición singlete-triplete para ambos modelos consiste en una transición HOMO \rightarrow LUMO que aparece a 458 nm en el modelo **E-S₀** y a 492 nm en el modelo **Z-S₀**. En vista de estos resultados, se puede proponer que el origen de la luminiscencia en ambos polimorfos puede asignarse a una transición que involucra a los centros de oro que mantienen interacciones intermetálicas.

Estos resultados están de acuerdo con los espectros de absorción experimentales de UV-vis en estado sólido para cada complejo, que muestran máximos a 281 y 290 nm y un hombro a 390 y 400 nm en los complejos **10a** y **10b**, respectivamente. El hombro que aparece a baja energía en el espectro experimental puede relacionarse con la primera transición singlete-triplete, una transición prohibida por la regla de espín, que se ha descrito de forma teórica y que aparece ligeramente desplazada hacia menor energía si la comparamos con los valores experimentales.

Finalmente, se calculó la energía de emisión para ambos complejos mediante cálculos teóricos a nivel DFT. En primer lugar, se calculó la energía correspondiente a cada modelo en el estado excitado triplete (**E-T₁** y **Z-T₁**) mediante un cálculo de energía puntual. Además, también se calculó la energía de cada modelo en el estado fundamental, pero manteniendo la geometría del estado triplete optimizado (**E-S₀** y **Z-S₀**). De este modo, se puede estimar la energía de emisión para cada sistema. Así, se han obtenido que el modelo **E-T₁** emite a 548 nm y el modelo **Z-T₁** a 577 nm. Por un lado, ambos valores están ligeramente desplazados hacia menor energía que los

valores obtenidos experimentalmente, 518 nm en el isómero *E*-[Au(C₆Cl₅)₂]{Ag([9]aneS₃)₂} (10a) y 546 nm en el isómero *Z*-[Au(C₆Cl₅)₂]{Ag([9]aneS₃)₂} (10b). Por otro lado, si se comparan las diferencias entre las emisiones obtenidas experimentalmente entre ambos isómeros (917 cm⁻¹) con la diferencia de las emisiones obtenidas teóricamente (990 cm⁻¹), se puede observar que éstas son muy similares, con lo que se puede establecer que los resultados obtenidos teóricamente son una buena representación de las propiedades emisivas observadas experimentalmente. La siguiente figura resume los resultados obtenidos mediante cálculos teóricos tanto a nivel DFT (emisión) como TD-DFT (excitación) en ambos sistemas.

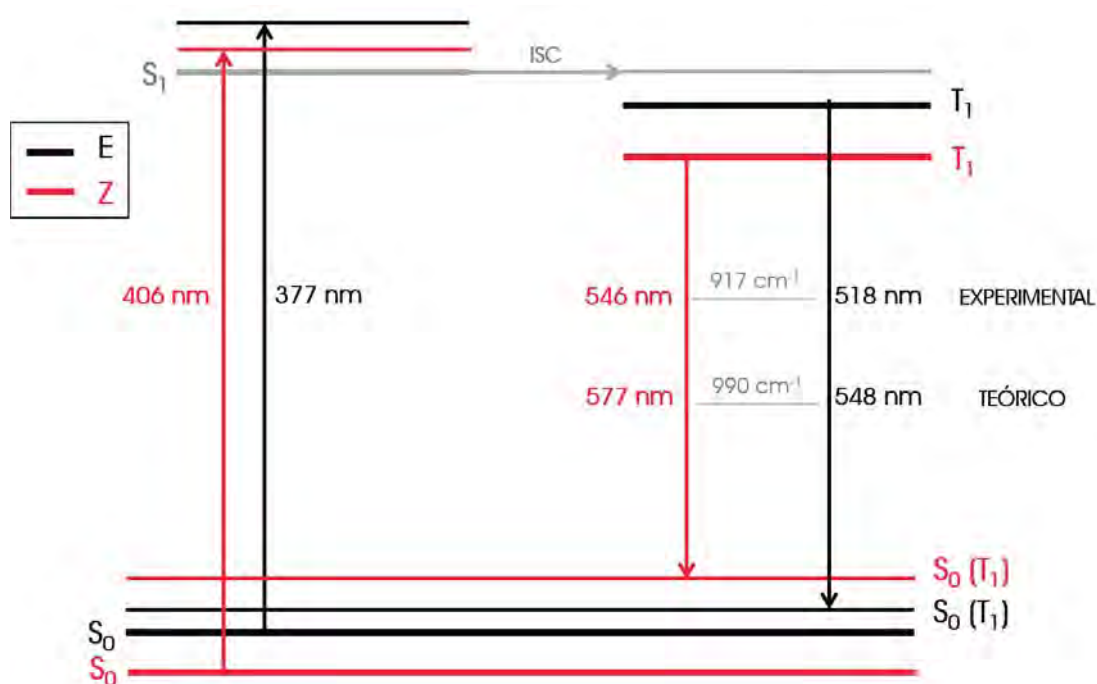


Figura 1.3.18. Diagrama de energía obtenido a partir de los cálculos teóricos DFT y TD-DFT para los modelos de los isómeros *E*-[Au(C₆Cl₅)₂]{Ag([9]aneS₃)₂} (10a) y *Z*-[Au(C₆Cl₅)₂]{Ag([9]aneS₃)₂} (10b).

En resumen, se ha analizado cómo la diferencia conformacional en la estructura de los isómeros *E*-[Au(C₆Cl₅)₂]{Ag([9]aneS₃)₂} (10a) y *Z*-[Au(C₆Cl₅)₂]{Ag([9]aneS₃)₂} (10b) provoca cambios sutiles en la estructura electrónica correspondiente a cada complejo, dando lugar a diferentes propiedades ópticas. La variación en el comportamiento emisivo observado experimentalmente se puede explicar mediante cálculos DFT y TD-DFT, que muestran que la presencia de interacciones intermetálicas es una condición necesaria para que los complejos exhiban propiedades luminiscentes. Además, los cálculos muestran cómo la diferente distancia Au-Au, debida a la

diferente configuración de los isómeros, da lugar a una mayor o menor distorsión del estado excitado triplete de menor energía y, por tanto, a una mayor (verde) o menor (amarilla) energía de emisión.

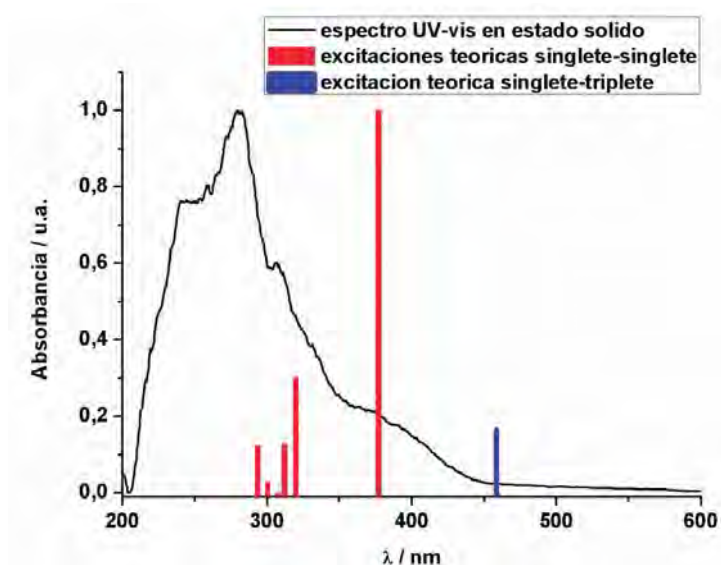


Figura 1.3.19. Espectro de absorción UV-vis en estado sólido del isómeros *E*- $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}]_2$ (**10a**), primeras excitaciones teóricas singlete-singlete (rojo) y primera singlete-triplete (azul).

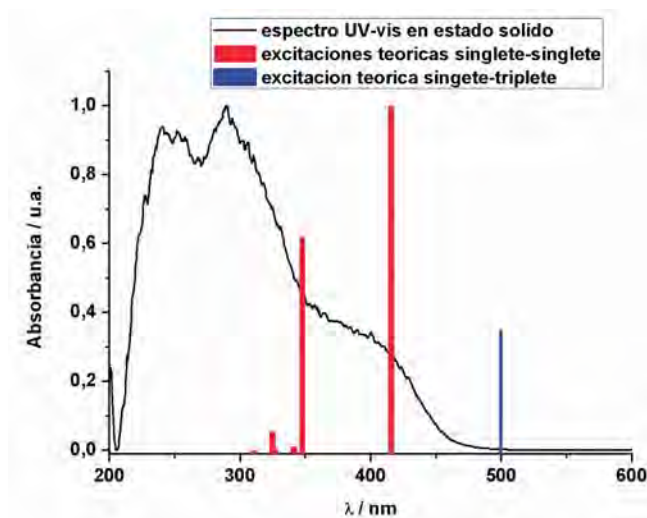


Figura 1.3.20. Espectro de absorción UV-vis en estado sólido del isómero *Z*- $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}]_2$ (**10b**), primeras excitaciones teóricas singlete-singlete (rojo) y primera singlete-triplete (azul).

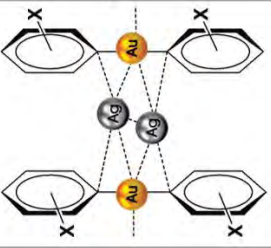
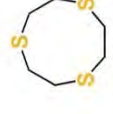
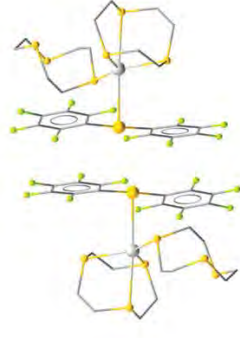
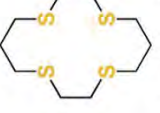
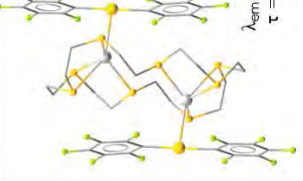
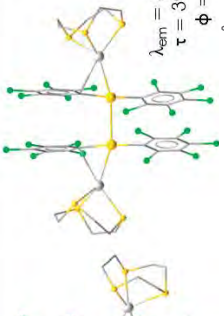
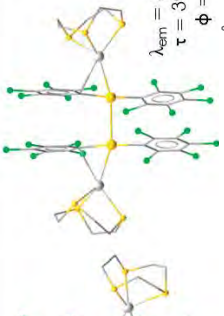
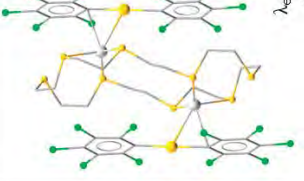
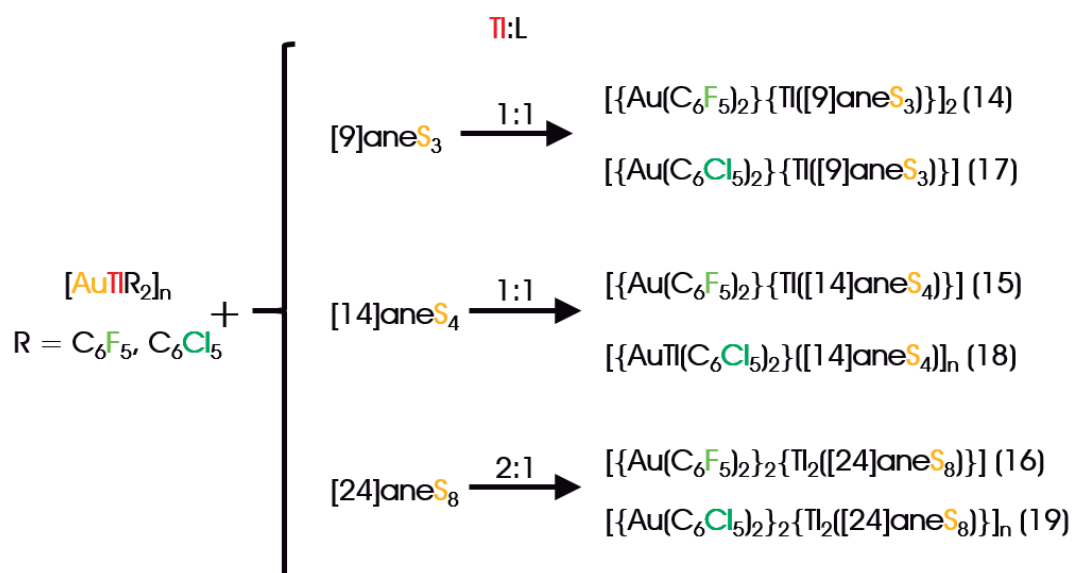
	<p>X = F</p>	<p>$L_1 = [9]aneS_3$</p>  <p>$L_1 = [9]aneS_3$</p> <p>Au-Au = 3.3702(3) Å Au-Ag = 3.0763(4) Å</p> <p>$\lambda_{em} = 462 \text{ nm}$ $\tau = 665.8 \text{ ns}$ $\phi = 5$</p>	 <p>(7)</p>	<p>$L_2 = [14]aneS_4$</p>  <p>$L_2 = [14]aneS_4$</p> <p>Au-Au = 3.2023(17) Å Au-Ag = 2.7724(18) Å</p> <p>$\lambda_{em} = 440 \text{ nm}$ $\tau = 307.0 \text{ ns}$ $\phi = 2$</p>	 <p>Au-Ag = 2.8583(4) Å</p> <p>(9)</p>
<p>X = Cl</p>	 <p>$\lambda_{em} = 518 \text{ nm}$ $\tau = 2500 \text{ ns}$ $\phi = 79$</p> <p>Au-Au = 3.4136(1) Å Au-Ag = 2.7501(2) Å</p> <p>(10a)</p> <p>$[AuAg(C_6Cl_5)_2][9]aneS_{3/2}$</p> <p>$\lambda_{em} = 509 \text{ nm}$ $\tau = 286.4 \text{ ns}$ $\phi = 10$</p> <p>(11)</p>	 <p>$\lambda_{em} = 546 \text{ nm}$ $\tau = 3900 \text{ ns}$ $\phi = 98$</p> <p>Au-Au = 3.0397(3) Å Au-Ag = 2.6772(3) Å</p> <p>(10b)</p> <p>Au-Ag = 2.8200(6) Å</p> <p>$\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$ $\tau = 4800 \text{ ns}$ $\phi = 98$</p> <p>(12)</p>	 <p>Au-Ag = 2.8077(6) Å</p> <p>$\lambda_{em} = 476 \text{ nm}$ $\tau = 896 \text{ ns}$ $\phi = 82$</p> <p>(13)</p>		

Figura 1.3.21. Cuadro resumen de los complejos de oro y plata obtenidos en este apartado, junto con las distancias intermetálicas y las propiedades ópticas en estado sólido a temperatura ambiente.

1.4. Derivados de Au(I)-Tl(I) (14-19)

1.4.1. Síntesis y caracterización espectroscópica.

En este apartado se estudia la reactividad de los compuestos poliméricos heterometálicos de oro(I) y talio(I) de estequiometría $[AuTl(C_6X_5)_2]_n$ frente a los ligandos macrocíclicos tioéter corona [9]aneS₃, [14]aneS₄ y [24]aneS₈, empleando la misma proporción metal:ligando que se ha estado utilizando hasta el momento para los derivados de Au(I)-Cu(I) y Au(I)-Ag(I). De este modo, se podrá evaluar cómo afecta la introducción de un metal de mayor tamaño, como es el talio, a la disposición y dimensionalidad y, por tanto, a las propiedades ópticas, de los nuevos derivados sintetizados.



Esquema 1.4.1. Reacciones que conducen a la síntesis de los complejos 14-19.

Como se puede ver en el esquema 1.4.1, la naturaleza del arilo unido a oro no afecta a la estequiometría de los compuestos sintetizados. Así, cuando se hace reaccionar cualquiera de las cadenas heterometálicas $[AuTlR_2]_n$ ($R = C_6F_5, C_6Cl_5$) con cantidades equimoleculares de los ligandos macrocíclicos de pequeño tamaño se obtienen complejos de estequiometría $[AuTlR_2L]$ ($R = C_6F_5, L = [9]aneS_3$ (14), [14]aneS₄ (15); $R = C_6Cl_5, L = [9]aneS_3$ (17), [14]aneS₄ (18)), mientras que con el ligando con un mayor número de átomos de azufre, [24]aneS₈, se obtienen complejos con proporción molar metal:ligando 2:1, $[Au_2Tl_2R_4L]$ ($R = C_6F_5$ (16), C_6Cl_5 (19)). Si bien todos los productos sintetizados se pueden obtener llevando a cabo la reacción en tolueno, el uso de tetrahidrofurano como disolvente en el caso de los pentaclorofenil derivados conduce a mayores rendimientos.

Todos los complejos sintetizados son estables al aire y a la humedad a temperatura ambiente durante largos periodos de tiempo. Asimismo, todos ellos son sólidos de color amarillo, excepto el complejo **14**, que es blanco, y el complejo **19**, que es de color verde. Además, son insolubles en diclorometano, acetonitrilo o dietil éter, pero son solubles en disolventes oxígeno dadores como tetrahidrofurano o acetona. Sus análisis elementales y datos espectroscópicos están de acuerdo con las estequiometrías propuestas.

Los espectros de Infrarrojo se llevaron a cabo en Nujol y muestran, entre otras, las bandas de absorción debidas a los grupos arilo C_6F_5 o C_6Cl_5 coordinados al centro de oro(I) a aproximadamente 1500 , 950 y 780 cm^{-1} o 834 y 614 cm^{-1} , respectivamente.

La presencia del fragmento $[Au(C_6F_5)_2]^-$ en los complejos **14-16** se evidencia en los espectros de RMN de ^{19}F , que recuerdan al espectro del complejo precursor $NBu_4[Au(C_6F_5)_2]$, lo que parece indicar que ha tenido lugar un proceso de disociación en disolución por el cual el anión aurato(I) se ha separado del catión de talio(I). Esto también se podía observar en los nuevos derivados de $Au(I)/Cu(I)$ o $Au(I)/Ag(I)$ (**1-13**) anteriormente comentados.

Los espectros de RMN de 1H se han llevado a cabo en THF deuterado y, en el caso de los pentaclorofenil derivados **17-19**, sus resonancias aparecen a desplazamientos químicos casi idénticos a los que presentan los ligandos tioéter corona en su forma libre, es decir, sin coordinarse al metal. Esto significa que, en estos compuestos, o el centro de talio no permanece coordinado al ligando en disolución, o que el enlace del centro de talio al ligando no afecta significativamente a la posición de las señales observadas en su espectro de RMN de 1H . Así, los espectros de RMN de 1H de los complejos **14**, **16**, **17** y **19** muestran un singlete, de acuerdo con la equivalencia de todos los átomos de H, a 3.12 , 3.20 , 2.84 y 2.92 ppm, respectivamente, mientras que en los espectros de los compuestos con el ligando $[14]aneS_4$ se observan un quintuplete, un triplete y un singlete, correspondientes a los protones A, B y C, respectivamente, de la figura 1.2.1.

Las medidas de conductividad molar en disolución de acetona son de especial relevancia, ya que son consistentes con una formulación como electrolitos 1:1 en el caso de los complejos **14**, **15**, **17** y **18**, y como electrolitos 2:1 en el caso de los derivados **16** y **19**. Esto sugiere que las unidades $[Au(C_6X_5)_2]^-$ y $[Tl(L)]^+$ (**14**, **15**, **17** y **18**) o $[Tl_2(L)]^{2+}$ (**16** y **19**) son las especies presentes en la disolución.

Por último, en el espectro MALDI(+) aparece en todos los casos el fragmento $[Tl(L)]^+$ a una relación $m/z = 385$ (**14**, **17**), 473 (**15**, **18**) o 685 (**16**, **19**). Por su parte, en sus espectros MALDI(-) se observa un pico debido al fragmento $[Au(C_6X_5)_2]Tl$ a una relación $m/z = 1267$ (**14-16**) o 1595 (**17-19**), así como una señal correspondiente al pico $[Au(C_6X_5)_2]^-$ a $m/z = 531$ (**14-16**) o 695 (**17-19**).

que aparece como pico base. Todos los picos observados presenten distribuciones isotópicas de acuerdo con las esperadas teóricamente.

Tabla 1.4.1. Datos espectroscópicos y conductividad molar de los complejos **14-19**.

	14	15	16	17	18	19
IR (cm ⁻¹)	1503	1508	1502			
	953	956	953	834	837	835
	784	786	779	617	615	613
RMN de ¹ H (ppm)		1.93 (q, 4H, H _A)			2.01 (q, 4H, H _A)	
	3.12 (s, 12H)	2.64 (t, 8H, H _B)	2.84 (s, 32H)	3.20 (s, 12H)	2.73 (t, 8H, H _B)	2.92 (s, 32H)
		2.76 (s, 8H, H _C)			2.85 (s, 8H, H _C)	
RMN de ¹⁹ F (ppm)	-112.0 (m, 4F, F _O)	-112.0 (m, 4F, F _O)	-112.0 (m, 4F, F _O)			
	-159.8 (t, 2F, F _P)	-159.9 (t, 2F, F _P)	-159.8 (t, 2F, F _P)	-	-	-
	-161.3 (m, 4F, F _M)	-161.4 (m, 4F, F _M)	-161.3 (m, 4F, F _M)			
MALDI (+) (m/z)	385	473	685	385	473	685
MALDI (-) (m/z)	531	531	531	695	695	695
	1267	1267	1267	1595	1595	1595
Conductividad molar (Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	133	108	280	117	117	220

1.4.2. Estudio de las estructuras cristalinas de los complejos de Au(I)-Tl(I) **14**, **16**, **18** y **19**.

Mediante difusión lenta de *n*-hexano en disoluciones saturadas de los complejos en THF se han obtenido monocristales adecuados para llevar a cabo estudios de difracción de rayos X de los derivados **14**, **16**, **18** y **19**. Los detalles estructurales y los detalles de las tomas de datos y refinado de las estructuras cristalinas se recogen en el apartado 3 de la Parte Experimental.

Aunque todas estas estructuras cristalinas contienen motivos estructurales similares, aniones $[\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]^-$ unidos a centros de talio(I) mediante interacciones $\text{Au}\cdots\text{Tl}$ y con los átomos de talio conectados a tioéteres corona a través de átomos de azufre, las cuatro estructuras son diferentes entre sí y algunas de ellas también muy diferentes a las descritas para los complejos de Au(I)/Cu(I) y Au(I)/Ag(I) en este mismo capítulo. Estas diferencias se deben a varios factores, como el mayor tamaño de los átomos de talio, lo que permite alcanzar índices de coordinación más variados y elevados; el comportamiento del ligando macrocíclico como terminal o como puente y la presencia o ausencia de interacciones aurofílicas. Todos estos factores conducen también, en general, a una mayor nuclearidad que en los casos anteriores, apareciendo en estos nuevos derivados estructuras en forma de moléculas tetranucleares discretas (**14** y **16**) o en forma de polímeros uni- (**19**) o tridimensionales (**18**).

Como viene siendo habitual, las unidades bis(perhalofenil)aurato(I) en estas cuatro estructuras presentan distancias de enlace Au-C típicas para estos fragmentos (entre 2.038(8) y 2.056(11) Å) y entornos lineales para los centros de oro, con una máxima desviación de la linealidad de 6.3° en el caso del complejo **16** (ver tabla 1.4.2).

La estructura cristalina del complejo **14** está formada por unidades tetranucleares discretas con una disposición L-Tl-Au-Au-Tl-L (ver figura 1.4.1), semejante a las estructuras descritas para los derivados de Au(I)/Ag(I) **7**, **8**, **10a** y **10b** en el anterior apartado de la presente memoria, y con una distribución de cargas $+ - - +$ contraria a la ley de Coulomb. Esta estructura representa el primer ejemplo de una molécula discreta de Au(I)-Tl(I) con la citada secuencia de metales y ligandos, ya que hasta ahora la gran mayoría de complejos con contactos $\text{Au}\cdots\text{Tl}$ son sistemas poliméricos con los átomos de oro y talio situados de forma alternada, incluso cuando los ligandos unidos a talio son voluminosos [7, 33, 52, 59-71]. Las distancias Au-Au y Au-Tl observadas en **14** son de 3.3295(6) y 3.0360(4) Å, respectivamente, siendo la primera ligeramente superior al radio de van der Waals del oro (1.66 Å) [40] e intermedia entre las distancias Au-Au encontradas en los derivados **7**, **8**, **10a** y **10b**, que varían entre 3.0397(3) en **10b** y 3.4136(1) Å en **10a**. Por su parte, la distancia Au-Tl muestra que esta interacción es más fuerte que la aurofílica, de acuerdo con la menor distancia Au-Tl frente a la Au-Au y teniendo en cuenta el mayor tamaño de talio ($r_{\text{vdW}}(\text{Tl}) = 1.96 \text{ \AA}$) [40].

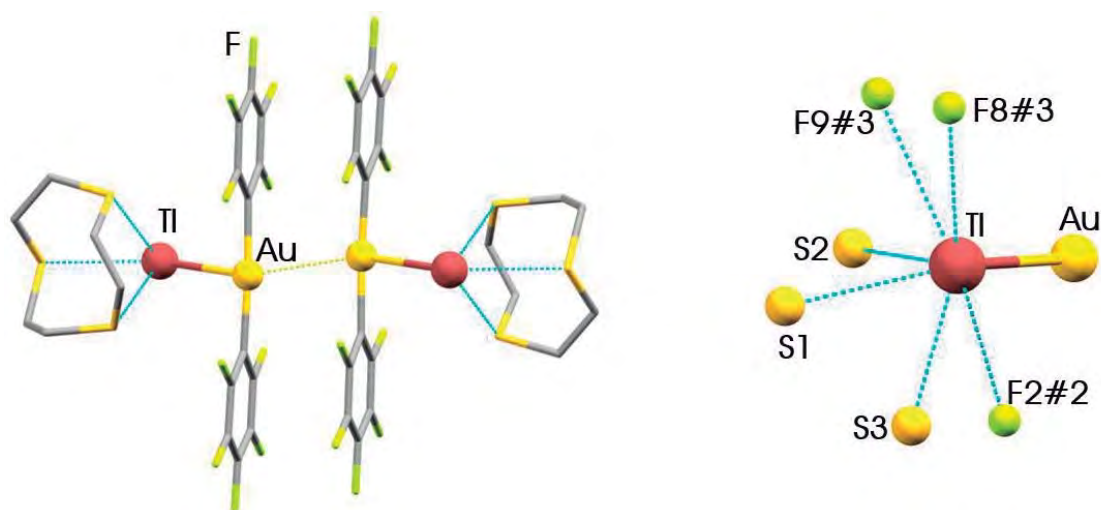


Figura 1.4.1. Estructura cristalina del complejo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Ti}([9]\text{aneS}_3)\}]_2$ (**14**) (izquierda) y entorno de coordinación del centro de talio (derecha). Los átomos de H han sido omitidos por claridad.

En esta estructura cristalina, los ligandos macrocíclicos se coordinan a los centros de talio a través de sus tres átomos dadores, con distancias Tl-S que oscilan entre 3.025(2) y 3.115(2) Å, siendo éstas más cortas que en las estructuras de los otros tres complejos de Au(I)/Tl(I) **16**, **18** y **19** (tabla 1.4.2). La distancia más larga de las tres observadas en **14** es del mismo orden que las descritas para el complejo $[\text{Ti}([9]\text{aneS}_3)][\text{PF}_6]$ (3.092(3)-3.114(3) Å), que contiene el mismo ligando ^[72].

Por último, si además de los tres enlaces Tl-S y el contacto $\text{Au}\cdots\text{Tl}$, se tienen en cuenta las tres interacciones $\text{Tl}\cdots\text{F}$ en el rango 3.257(5)-3.336(6) Å, el índice de coordinación de talio aumenta hasta siete. Si estas últimas se consideran, el entorno de coordinación del talio se puede describir como una bipirámide pentagonal distorsionada con los átomos de Au y S1 ocupando las posiciones apicales de la bipirámide. Esto supone que el par inerte de los centros de talio es estereoquímicamente no activo (ver figura 1.4.1).

Por su parte, el complejo $[\{\text{AuTl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{[14]\text{aneS}_4\}]_n$ (**18**), muestra una estructura muy diferente a lo visto hasta ahora en esta memoria, especialmente si tenemos en cuenta el modo de coordinación del tioéter corona. Sí bien este actúa siempre como ligando terminal y habitualmente se coordina al heterometal a través de todos sus átomos dadores (o, al menos, a través de tres de ellos, como en **5**), en el caso del derivado **18**, el ligando [14]aneS₄ actúa como puente entre dos centros de talio, enlazándose a cada uno de ellos únicamente a través de uno de sus cuatro átomos dadores. Además, en esta estructura los átomos metálicos se disponen alternadamente formando cadenas unidimensionales infinitas gracias a la presencia de interacciones metalofílicas $\text{Au}\cdots\text{Tl}$ de 3.0731(5) y 3.1116(5) Å, es decir, ligeramente superiores a las descritas para **14**. Esta

disposición de metales es habitual en compuestos de Au(I)-Tl(I), pero única en estos tioéter derivados.

Por su parte, como puede verse en la figura 1.4.2, los ligandos [14]aneS₄ en **18** actúan como puente entre centros de talio de cadenas poliméricas adyacentes, de modo que cada centro de talio se une de forma asimétrica a dos átomos de azufre de ligandos macrocíclicos diferentes. De este modo, la estructura se extiende en las tres direcciones del espacio, dando lugar a una red tridimensional infinita gracias a la interconexión entre cadenas poliméricas.

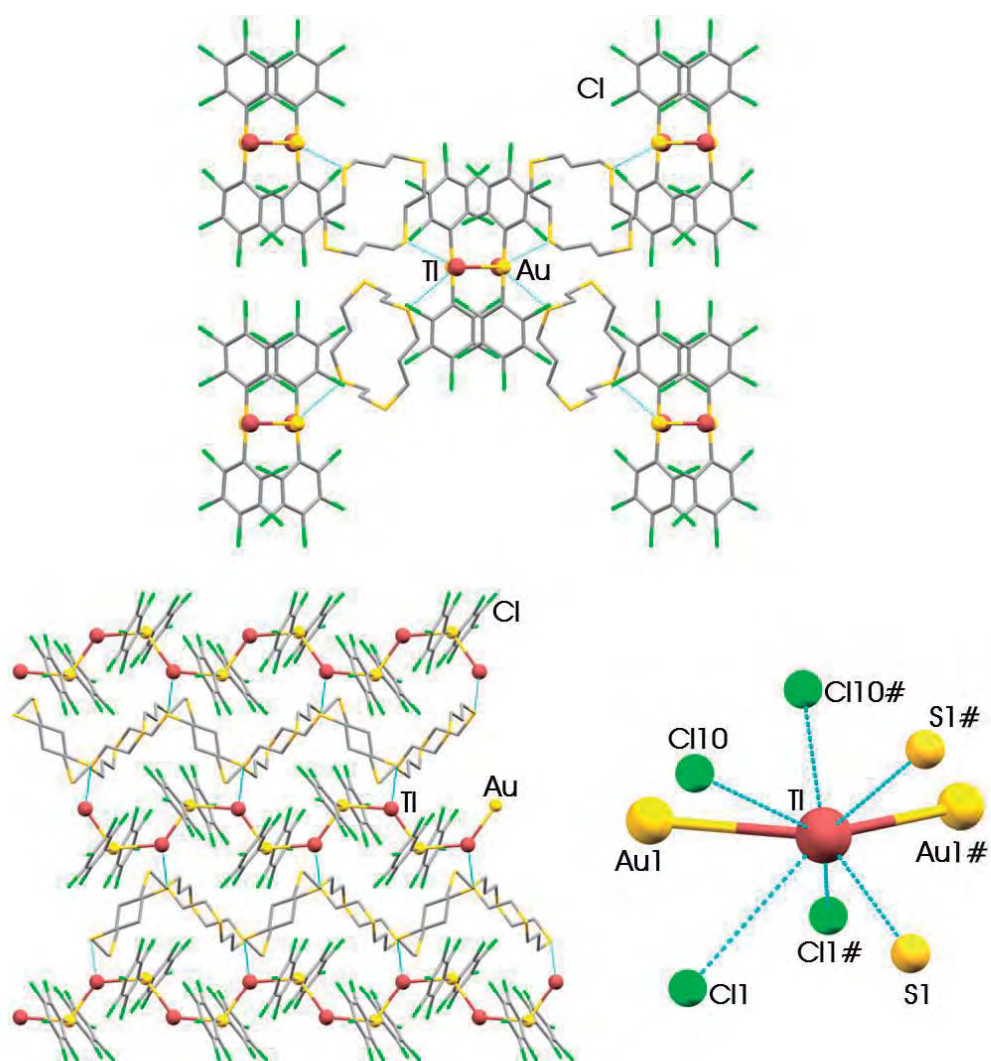


Figura 1.4.2. Estructura cristalina polimérica del complejo $[\{AuTl(C_6Cl_5)_2\}\{[14]aneS_4\}]_n$ (**18**) vista desde el eje *a* (superior) y desde el eje *c* (inferior izquierda). Entorno de coordinación de talio(I) (inferior derecha). Los átomos de H han sido omitidos por claridad.

Como puede verse en la figura 1.4.2, los ligandos [14]aneS₄ presentes en el complejo **18** exhiben una conformación *anti* (+ – – +) con dos pares de electrones solitarios sobre el plano del macrociclo y los otros dos hacia la parte inferior del plano del anillo. Además, como hemos comentado, cada centro de talio se une de forma asimétrica a dos átomos de azufre, de acuerdo con las distancias Tl-S tan dispares que se observan en esta estructura, de 3.095(2) y 3.460(2) Å. Así, mientras que la primera de ellas es comparable a las descritas para **14**, la segunda es de las más largas encontradas en las estructuras de estos tioéter derivados.

Por último, merece la pena comentar que el índice de coordinación del talio, inicialmente de cuatro por unión a dos átomos de oro y a dos de azufre, aumenta hasta ocho si se considera la presencia de cuatro contactos Tl···Cl adicionales con átomos de cloro de aniones aurato(I) cercanos, mostrando distancias Tl-Cl que oscilan entre 3.350(2) y 3.681(2) Å. El par de electrones solitarios del centro de talio parece ser inactivo estereoquímicamente.

Por otro lado, en el caso de los complejos **16** y **19**, los ligandos de mayor tamaño [24]aneS₈ actúan como puente entre dos heterátomos, al igual que en el caso del derivado de Au(I)-Cu(I) **3** o de los compuestos de Au(I)-Ag(I) **9** y **13**, observándose también la misma disposición de metales y ligando Au-M-L-M-Au que en el caso de los dos últimos compuestos mencionados. Sin embargo, si bien la estructura del complejo **16** es similar a la de los derivados **9** y **13**, mostrando moléculas tetranucleares discretas, en el caso del compuesto **19**, la presencia de contactos aurofílicos adicionales conduce a la formación de un polímero unidimensional, como puede verse en la figura 1.4.3. Por su parte, la estructura del derivado **16** representa una disposición muy inusual en compuestos de Au(I)-Tl(I), y que únicamente se ha encontrado hasta la fecha en el complejo [[Au(C₆Cl₅)₂Tl(tolueno)]₂(dioxano)], en el que la molécula de dioxano actúa como puente entre los dos átomos de talio(I) y no se observan contactos aurofílicos ^[73].

Los efectos electrónicos asociados a la modificación de los halógenos presentes en los grupos arilo pueden ser la causa de la ausencia o presencia de interacciones Au···Au en las estructuras cristalinas de los derivados **16** y **19**, respectivamente, y, por tanto, de su diferente nuclearidad. Esto puede explicarse porque si los efectos estéricos fuesen los dominantes, los átomos de flúor en **16** deberían favorecer la presencia de interacciones aurofílicas al presentar menor requerimiento estérico que los átomos de cloro que contienen el complejo **19**. En cambio, mientras que la distancia Au-Au más corta en **16** es de 3.825(4) Å, en la estructura de **19** es de 3.3497(11) Å, más corta que las encontradas en otros polímeros de Au(I)-Tl(I) ^[3, 33, 52, 59-71], que muestran una separación entre los centros de oro superiores a 3.5 Å en todos los casos, lo que excluye la posibilidad de que existan interacciones aurofílicas significativas.

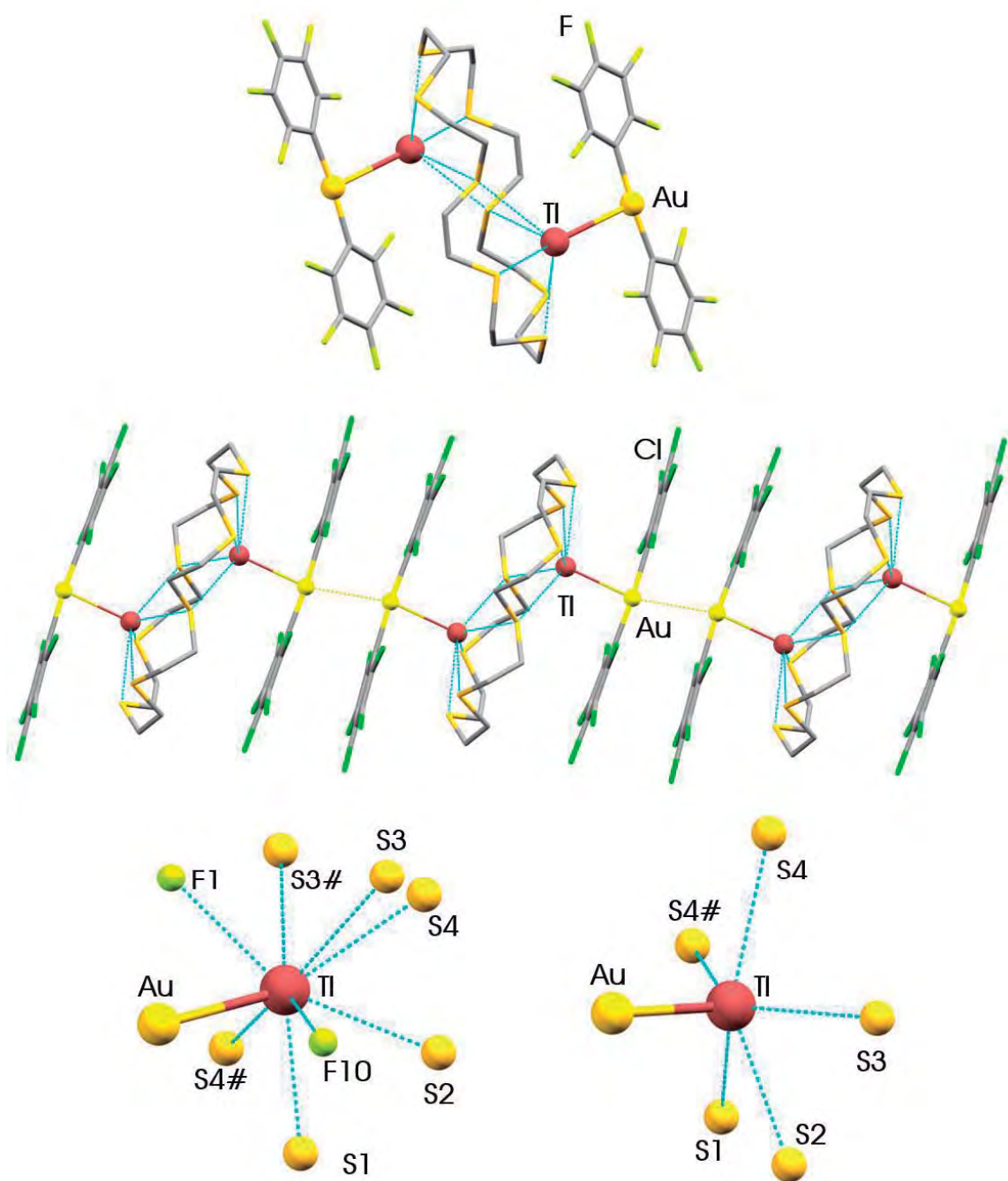


Figura 1.4.3. Estructuras cristalinas de los complejos de estequiometría $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Tl}_2[\{24\}\text{aneS}_8\}]$ (**16**) (superior) y $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}_2\{\text{Tl}_2[\{24\}\text{aneS}_8\}]_n$ (**19**) (medio). Entorno de coordinación de los centros de talio(I) en el complejo **16** (inferior izquierda) y **19** (inferior derecha). Los átomos de H han sido omitidos por claridad.

Curiosamente, estos compuestos **16** y **19** presentan la distancia Au-Tl más larga (3.1483(4) Å en **16**) y la más corta (2.8881(8) Å en **19**) de las observadas en estas cuatro estructuras cristalinas.

Además, en el último compuesto se encuentra la interacción Au...Tl más fuerte y el contacto Au...Au más débil (tabla 1.4.2). No obstante, todas las distancias Au-Tl encontradas en estas cuatro estructuras están dentro del rango de distancias Au-Tl encontradas habitualmente en compuestos que presentan este tipo de contacto intermetálico, en los que los valores descritos para las mismas varían desde 2.804 Å en el complejo [AuPdTi(Pphen₃)] [BF₄]·2.5CH₂Cl₂ [74] hasta 3.4899(6) Å en el polímero [Ti(1,10-phen)][Au(C₆F₅)₂] [61].

En cuanto a la conformación de los ligandos [24]aneS₈ en estos dos compuestos, en ambos casos los macrociclos adquieren una conformación endodentada y se unen a los centros de talio a través de cinco de los ocho átomos dadores (figura 1.4.3). No obstante, aunque todas las distancias Tl-S en ambos derivados son más largas que en las estructuras de los complejos **14** y **18**, en las dos estructuras se observa una interacción Tl...S más débil que las cuatro restantes (ver tabla 1.4.2), correspondiendo, lógicamente, las mayores distancias Tl-S al azufre que interacciona con los dos centros de talio (Tl-S: 3.744(2) Å en **16** y 3.587(7) Å en **19**). Las cuatro distancias Tl-S restantes en cada caso, que varían entre 3.201(2) y 3.418(3) Å en **16** y entre 3.256(7) y 3.366(6) en **19**, son comparables a las distancias Tl-S encontradas en el derivado [Ti([24]aneS₈)]PF₆, que oscilan entre 3.2413(11) y 3.4734(14) Å.

Por último, si prestamos atención al índice de coordinación y al entrono geométrico de talio en la estructura del complejo **16**, encontramos que la interacción de cada talio con seis átomos de azufre (cinco del mismo ligando y uno de un ligando contiguo) y con un centro de oro conduce a un índice de coordinación de siete, que aumenta hasta nueve debido a la aparición de dos contactos Tl...F de 2.968(6) y 3.110(4) Å, que dan lugar a un entorno de coordinación de talio complejo en el que el par solitario del ión metálico parece no ser activo estereoquímicamente. En cambio, en la estructura cristalina de **19**, el centro de talio únicamente mantiene interacciones con cinco átomos de azufre y con el centro de oro. Las distancias Tl-Cl son demasiado largas como para considerar la presencia de contactos entre estos átomos y, por tanto, muestra un entorno de coordinación de pirámide pentagonal, en la que el átomo de oro ocupa el vértice de la pirámide (figura 1.4.3).

Tabla 1.4.2. Distancias y ángulos seleccionados de las estructuras cristalinas de los complejos 14, 16, 18 y 19.

	14	16	18	19
Au-Au	3.3295(6)	---	---	3.3497(11)
Au-Tl	3.0360(4)	3.1483(4)	3.1116(5) 3.0731(5)	2.8881(8)
Au-C	2.056(7) 2.052(7)	2.047(7) 2.046(7)	2.056(8) 2.038(8)	2.056(11) 2.046(12)
Tl-S		3.201(2) 3.259(2) 3.115(2) 3.058(2) 3.025(2)		3.327(7) 3.319(6) 3.256(7) 3.366(6) -----
		----- 3.600(2)		3.587(7)
Tl-X	X = F 3.257(5) 3.285(5) 3.336(6)	X = F 2.968(6) 3.110(4)	X = Cl 3.350(2) 3.666(2) 3.678(2) 3.681(2)	---
C-Au-C	176.9(3)	172.7(3)	178.1(3)	175.6(5)

1.4.3. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos de Au(I)-Tl(I) 14-19.

Los espectros de absorción UV-vis en disolución de THF de los fluoro complejos **14-16** son similares, mostrando todos ellos una banda ancha entre 225 y 275 nm que parece contener los máximos de absorción correspondientes al precursor $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$, que aparecen a 241 y 263 nm. En el caso de los derivados con el grupo pentaclorofenilo (**17-19**), todos muestran un espectro de absorción UV-vis en disolución con dos bandas, una con el máximo a 235 nm y la otra a 287 nm. La primera, que también está presente en el precursor $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$, se puede asignar a una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos arilo, como ya se ha asignado previamente para los complejos de Au(I)-Cu(I) y Au(I)-Ag(I). En ningún caso se puede descartar la posibilidad de una transición $n \rightarrow \sigma^*$ en los ligandos tioéter corona, ya que la energía de esta transición aparece a energías similares con un máximo de absorción en los espectros de los ligandos libres a 234 nm (figura 1.2.5), pero con menor intensidad. Por ello, esta transición puede estar enmascarada por las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los anillos perhalofenilicos de ambos grupos de derivados (C_6F_5 o C_6Cl_5).

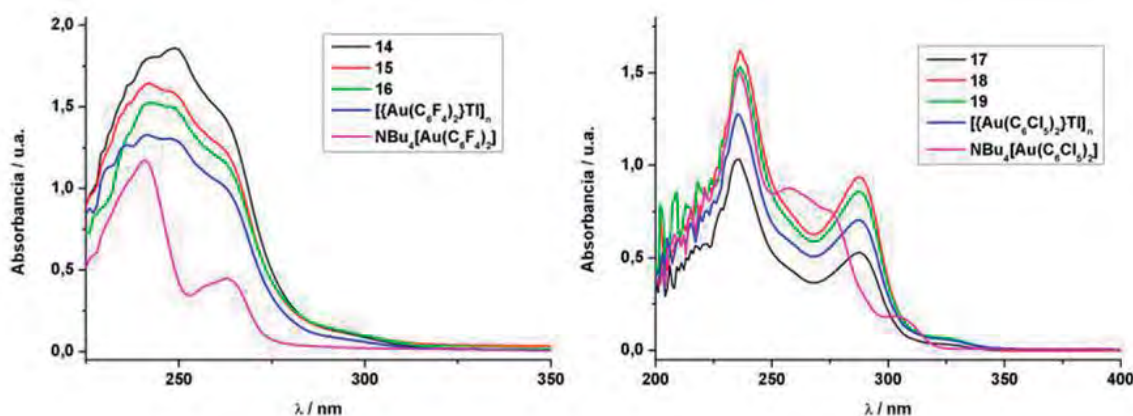


Figura 1.4.4. Espectros de absorción UV-vis de los compuestos **14-16** y de los precursores $[\text{AuTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_n$ y $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ en THF (izquierda), y de los compuestos **17-19** y de los precursores $[\text{AuTl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]_n$ y $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ en THF (derecha).

Por otro lado, se han registrado los espectros de absorción UV-vis que muestran estos derivados en estado sólido (figura 1.4.14), los cuales se van a analizar más adelante junto con el estudio teórico a nivel TD-DFT de sus propiedades ópticas.

Como era de esperar, todos los complejos son luminiscentes en estado sólido. Así, muestran emisiones que van desde 445 nm a 526 nm a temperatura ambiente, y desde 441 nm a 599 nm cuando se llevan a cabo las medidas a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K). Los datos de las propiedades ópticas medidas en estado sólido quedan recogidos en la tabla 1.4.4.

Tabla 1.4.3. Posición de las bandas de los espectros de absorción UV-vis en THF de los complejos 14-19.

Complejo	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm} (\epsilon / \text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1})$
14	249 (21384)
15	241 (15539)
16	242 (10896)
17	235 (42974), 287 (21995)
18	236 (50624), 288 (29235)
19	236 (63849), 287 (35208)

Tabla 1.4.4. Propiedades fotofísicas de los complejos 14-19 en estado sólido.

Complejo	Emisión (Excitación) / nm		τ / ns	ϕ	k_r o $k_p/k_{nr} / \text{s}^{-1}$
	Tª ambiente	77 K			
14	501 (371)	441, 505 (sh) (363)	339.1	22	$6.49 \times 10^5 / 2.30 \times 10^6$
15	445, 507 (sh) (394)	460, 541 (sh) (379)	78.2	25	$3.20 \times 10^6 / 9.59 \times 10^6$
16	471 (372)	484 (358)	484.8	25	$5.16 \times 10^5 / 1.55 \times 10^6$
17	525 (405)	471, 512 (sh) (360)	629.6	26	$4.13 \times 10^6 / 1.17 \times 10^6$
18	507 (369)	599 (369)	139.9	37	$2.64 \times 10^6 / 4.50 \times 10^6$
19	526 (433)	534 (374)	3069.2	89	$2.90 \times 10^5 / 3.58 \times 10^4$

Por el contrario, ninguno de los complejos es luminiscente en disolución, como se ha observado en todos los derivados sintetizados hasta el momento, lo que está de acuerdo con las medidas de conductividad molar y que parece indicar que se produce la ruptura de las interacciones metal-metal en disolución.

Así, la presencia de interacciones intermetálicas en estado sólido y su fortaleza parecen ser la clave para explicar el origen de la luminiscencia en estos complejos. Un factor que debe considerarse es la disposición de los centros metálicos en las estructuras, que depende del ligando macrocíclico presente en cada caso y del grupo perhalofenilo coordinado al centro de oro. En este sentido, como se ha analizado a través de los estudios de difracción de rayos-X de monocristal, se observan tres disposiciones estructurales diferentes: la observada en el complejo

14, con una disposición TI-Au-Au-TI; la disposición -Au-TI-Au-TI observada en la cadena polimérica del complejo **18**; y la disposición Au-TI-L-TI-Au que muestran los complejos **16** y **19** en los que dos fragmentos Au-TI se conectan entre sí a través del ligando [24]aneS₈ que actúa como ligando puente.

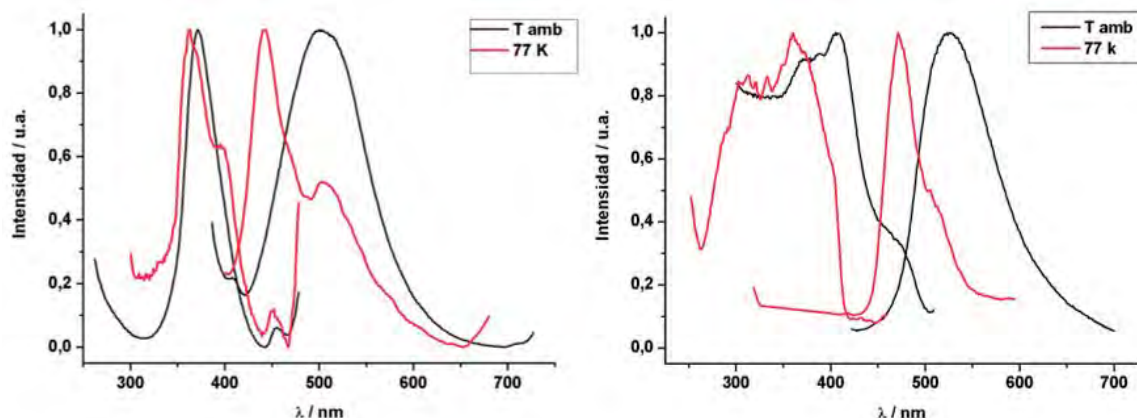


Figura 1.4.5. Espectros de emisión y excitación en estado sólido de los complejos $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Ti}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}]_2$ (**14**) (izquierda) y $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ti}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}]$ (**17**) (derecha).

En el caso del complejo **14**, su espectro de emisión muestra una banda ancha a 501 nm a temperatura ambiente y dos bandas a 77 K, una de alta intensidad a 441 nm y otra de baja intensidad ligeramente desplazada hacia menor energía a 505 nm. Estas bandas parecen tener su origen en dos estados excitados conectados, ya que ambas se obtienen con la misma energía de excitación (363 nm). En este sentido, la banda que aparece a mayor energía podría tener su origen en una transferencia de carga desde los centros de oro que interactúan entre sí hacia los ligandos pentafluorofenilo coordinados a los átomos de oro (orbitales π^* de los C_6F_5) (MMLCT), ya que el precursor de Au(I) $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ exhibe una emisión a 443 nm a baja temperatura, mientras que a temperatura ambiente no es luminiscente. El ligero desplazamiento de la emisión puede atribuirse a la interacción entre las dos unidades $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Ti}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}] \cdots [\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Ti}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}]$, lo que desestabiliza el orbital HOMO y estabiliza el LUMO, reduciendo la diferencia de energía HOMO-LUMO. Por otro lado, la banda que aparece a baja energía podría deberse a una transferencia de carga desde la unidad $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (metal-ligando) hacia los centros de oro y talio que forman una interacción $\text{Au} \cdots \text{Ti}$ (metal-metal) (LMMCT). De hecho, el complejo tetranuclear $[\text{Ti}(\text{bipy})]_2[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ muestra una emisión a energías similares, cuyo origen se ha atribuido a una transición de estas características mediante cálculos teóricos a nivel TD-DFT^[60].

En el complejo **17**, que contiene el mismo ligando macrocíclico [9]aneS₃, el espectro de emisión tiene una apariencia similar, es decir, presenta una única banda de emisión a temperatura ambiente (525 nm) y una banda intensa a 471 nm junto con un hombro a 512 nm a 77 K, por lo que podría indicar que su estructura es similar. En este caso, el precursor NBu₄[Au(C₆Cl₅)₂] muestra una emisión a 514 nm a 77 K, por lo que se puede asignar esta emisión a una transición que tiene su origen en una transferencia de carga desde los átomos de oro (metal-metal) hacia los orbitales π* de los ligandos C₆Cl₅ (MMLCT). La banda de mayor intensidad y que aparece a mayor energía se asigna a una transferencia de carga desde las unidades [Au(C₆Cl₅)₂] hacia los metales (Au···Tl), como en el caso anterior; sin embargo, se puede anticipar que la estructura de este complejo tendrá una distancia Au-Tl más larga que la del complejo **14**, ya que una distancia más corta Au-Tl conduce a una menor diferencia de energía entre los orbitales HOMO-LUMO [75-76]. De este modo, teniendo en cuenta lo comentado, se propone que el complejo **17** podría tener una estructura similar a la encontrada para el complejo **14**, pero con una distancia Au-Tl más larga.

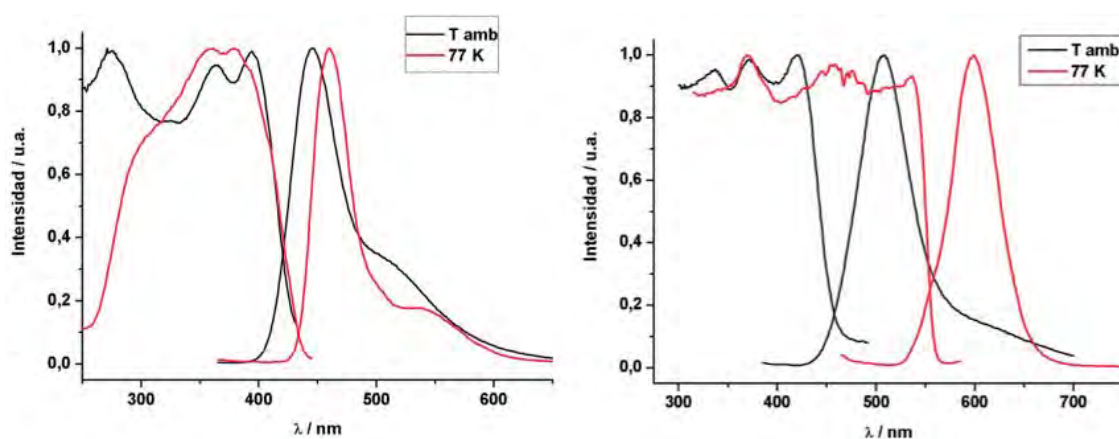


Figura 1.4.6. Espectros de emisión y excitación en estado sólido de los complejos $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Tl}([\text{14}]\text{aneS}_3)\}]$ (**15**) (izquierda) y $[\{\text{AuTl}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}([\text{14}]\text{aneS}_4)]_n$ (**18**) (derecha).

Los espectros emisión de los complejos **15** y **18**, con el ligando [14]aneS₄, muestran una única emisión asimétrica cuya forma puede enmascarar una segunda banda de emisión, como se observa en el caso de los complejos **14** y **17**. Sin embargo, en el caso del complejo **18** esta asimetría desaparece al bajar la temperatura, desplazándose la emisión hacia el rojo (de 507 nm a 599 nm), mientras que para el complejo **15** la asimetría se mantiene a 77 K, pero desplazada hacia menores energías. El comportamiento observado en el complejo **18** es muy similar al observado en el precursor β-Tl{Au(C₆Cl₅)₂}_n, el cual presenta una banda de emisión asimétrica con el máximo a 510 nm a temperatura ambiente que se desplaza hacia el rojo y pierde la asimetría al descender la temperatura hasta las 77 K [71]. En este precursor heterometálico, el origen de la luminiscencia se ha asignado en estudios previos a una transferencia de carga entre los

orbitales HOMO y LUMO que se centran en los metales oro y talio. Así, considerando que la estructura del complejo **18** presenta la misma cadena heterometálica de centros de oro y talio alternados que el precursor, se propone que las propiedades ópticas que presenta este nuevo derivado involucran orbitales centrados en la cadena polimérica. Por su parte, el comportamiento observado en el complejo **15** es similar al de los complejos **14** y **17** pero diferente a lo que se observa para el complejo **18**, por lo que se puede proponer que los complejos con el ligando [14]aneS₄ podrían tener diferente estructura. Como ya se ha mencionado el complejo **18** consiste en una estructura polimérica de centros de oro y talio alternados en la que el ligando macrocíclico actúa como puente entre cadenas adyacentes, ahora bien, si se tiene en cuenta lo observado en anteriores apartados, este ligando también puede actuar como ligando terminal. Por lo tanto, se propone una disposición de los metales Tl-Au-Au-Tl para el complejo **15** similar a la de los derivados **14** y **17**, pero con un entorno de coordinación diferente para los centros de talio ya que el ligando tioéter corona [14]aneS₄ se colocaría como ligando terminal coordinándose a ellos.

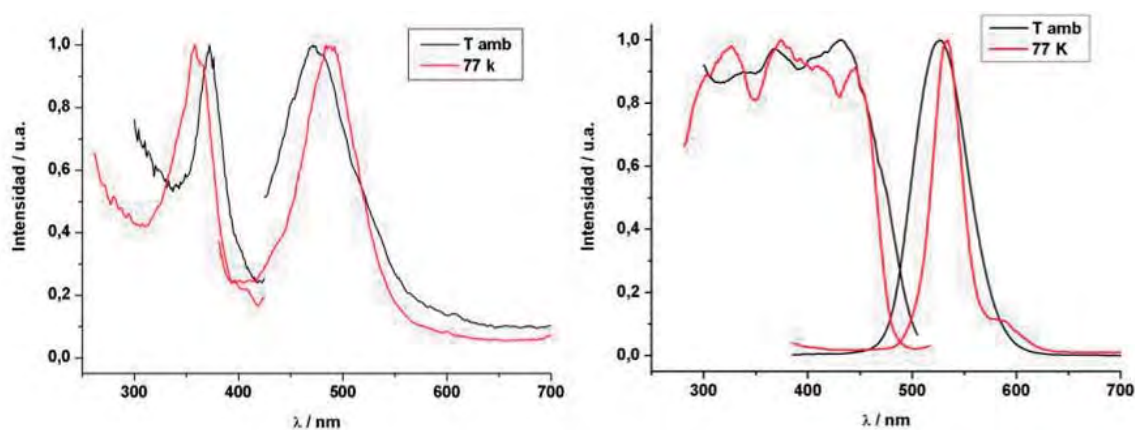


Figura 1.4.7. Espectros de emisión y excitación en estado sólido de los complejos $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Tl_2([24]aneS_8)\}]$ (**16**) (izquierda) y $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}_2\{Tl_2([24]aneS_8)\}]_n$ (**19**) (derecha).

En el caso de los complejos **16** y **19**, donde ambas estructuras son conocidas, se puede hacer una comparación más fundamentada. Estos complejos tienen casi la misma estructura, con dos unidades $[\{Au(C_6X_5)_2\}Tl]$ en las que cada átomo de talio interactúa con cinco átomos de azufre de un ligando [24]aneS₈ común para ambos. Los dos exhiben una única emisión a temperatura ambiente y a baja temperatura, mostrando un desplazamiento hacia el rojo de la emisión a temperatura de nitrógeno líquido. En este caso se puede proponer que la emisión tiene su origen en una transferencia de carga desde las unidades $[Au(C_6X_5)_2]$ hacia los centros de oro y talio (LMMCT), como se propone para los derivados **14** y **17**. Merece la pena destacar la importancia de la fortaleza de la interacción Au...Tl, ya que una distancia Au-Tl más corta (2.8881(8) Å) da lugar a una banda de emisión menos energética (526 nm) en el caso del complejo **19**,

mientras que una emisión más energética (471 nm) se corresponde con una distancia Au-Tl más larga (3.1483(4) Å) en el complejo **16**. De forma similar, el desplazamiento hacia mayor energía a temperatura ambiente cuando son comparadas con las correspondientes medidas a 77 K es consecuencia de la expansión térmica, que provoca el alargamiento de la distancia Au-Tl y, por tanto, una mayor diferencia de energía entre los orbitales HOMO-LUMO.

Por otro lado, si se analizan los tiempos de vida de emisión y los rendimientos cuánticos obtenidos a temperatura ambiente para todos estos complejos, se observa que todos ellos tienen valores similares, con excepción del complejo **19**. Así, mientras todos los derivados presentan un tiempo de vida inferior a 1 microsegundo, el complejo **19** exhibe un tiempo de vida de aproximadamente 3.07 μs , lo que, junto con el amplio desplazamiento de Stokes que se observa en sus espectros de excitación y emisión, sugiere que en este caso la emisión puede tratarse de un proceso fosforescente, es decir, que la emisión puede tener su origen en una transición prohibida singlete-triplete. Además, estos complejos de Au(I)-Tl(I) muestran rendimientos cuánticos moderados, que van desde un 22% a un 37%; sin embargo, el rendimiento cuántico del complejo **19** es bastante elevado (89%) y solo comparable con los obtenidos para los derivados de Au(I)-Ag(I) con el anillo pentaclorofenilo que se han estudiado en el apartado 1.3.3. Con estos datos, se calculó la constante de desactivación radiativa de la fosforescencia para el complejo **19**, obteniéndose un valor de k_f de $2.90 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, siendo del mismo orden que las obtenidas en los derivados de Au(I)-Ag(I), por lo que podría ser un buen candidato para el desarrollo de nuevos dispositivos emisores de luz u OLEDs.



Figura 1.4.8. Fotografía del complejo **19** bajo luz ultravioleta.

1.4.4. Estudio teórico a nivel TD-DFT de las propiedades ópticas de los complejos de Au(I)-Tl(I) **14**, **16** y **19**.

Las interesantes propiedades ópticas que muestran los nuevos complejos sintetizados, así como su dependencia de la estructura cristalina observada, son razones que incitan al estudio del origen de las transiciones electrónicas responsables de este comportamiento desde un punto de vista teórico.

Por ello, se han llevado cabo cálculos teóricos DFT y TD-DFT a partir de sistemas modelo representativos de los complejos **14**, **16** y **19** (modelos **14a**, **16a** y **19a**, respectivamente) que muestran dos de las tres disposiciones estructurales determinadas para estos sistemas de Au(I)-Tl(I) con diferente tamaño del ligando tioéter corona. Ya que los modelos teóricos incorporan un gran número de átomos con un elevado número de electrones no se ha llevado a cabo su optimización, sino que los modelos se han construido directamente a partir de la estructura obtenida mediante estudios de difracción de rayos X. Por otro lado, no se han llevado a cabo cálculos teóricos para el complejo **18**, puesto que su estructura polimérica con el ligando macrocíclico actuando como puente entre cadenas contiguas hace más complejo el diseño de un buen modelo que pueda reproducir las excitaciones responsables de sus propiedades ópticas.

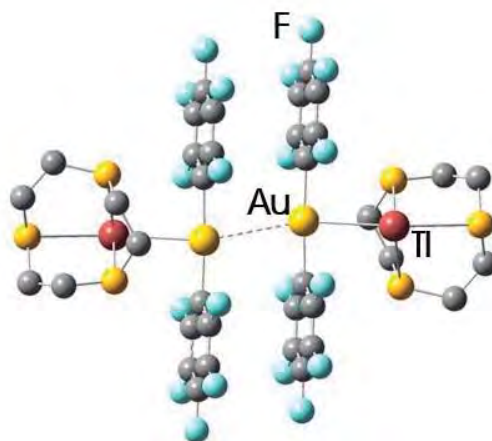


Figura 1.4.9. Sistema modelo teórico $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Tl([9]aneS_3)\}]_2$ (**14a**). Los átomos de H han sido omitidos por claridad.

El modelo **14a** representa la inusual disposición tetranuclear L-Tl-Au-Au-Tl-L encontrada en la correspondiente estructura del complejo **14** (figura 1.4.9), mientras que los modelos **16a** y **19a** representan las interacciones metalofílicas $Au \cdots Tl$ y $Au \cdots Au$ mediante un modelo que deja el ligando tioéter corona $[24]aneS_8$ únicamente coordinado a un centro de talio (figura 1.4.10). La diferencia fundamental entre estos dos últimos modelos, aparte del halógeno presente en el grupo

arilo, es la distancia entre los centros de oro; así, mientras que en el modelo **19a** estos átomos se encuentran a una distancia de aproximadamente 3.35 Å, en el modelo **16a** la distancia Au-Au de 3.83 Å es muy superior al doble del radio de Van der Waals de oro (3.32 Å).

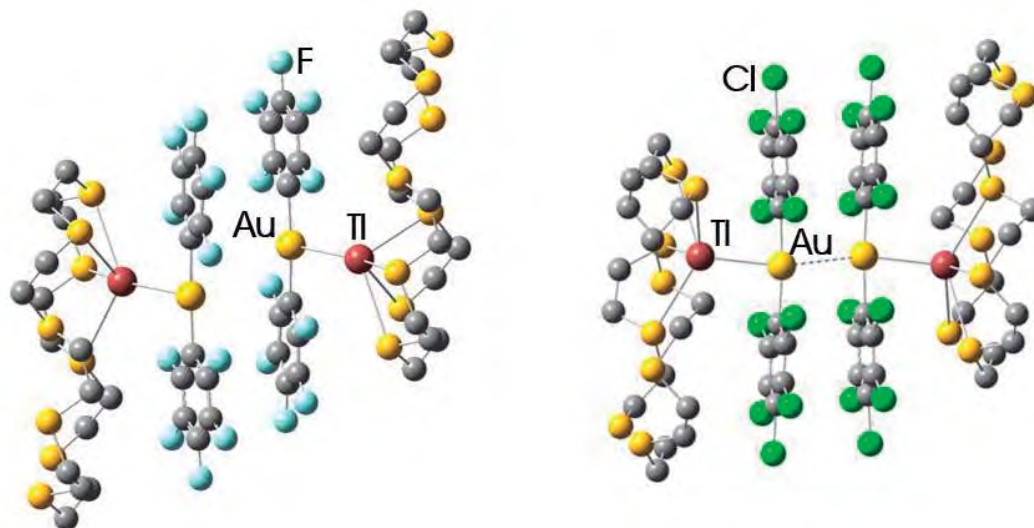


Figura 1.4.10. Sistemas modelo teóricos $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Ti}_2[[24]\text{aneS}_8]\}]$ (**16a**) (izquierda) y $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}_2\{\text{Ti}_2[[24]\text{aneS}_8]\}]_n$ (**19a**) (derecha). Los átomos de H han sido omitidos por claridad.

En primer lugar, en el modelo **14a** se ha llevado a cabo un estudio de los orbitales moleculares junto con un análisis de población para comprobar la contribución de cada átomo a cada orbital, que se muestran en la figura 1.4.11 y en la tabla 1.4.5. El análisis de población de los orbitales moleculares ocupados de mayor energía muestra que mientras el HOMO está principalmente localizado en las unidades $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ (79%) con una pequeña contribución del centro de talio (14%), desde el HOMO-1 al HOMO-4 los ligandos C_6F_5 son prácticamente los únicos que contribuyen a la formación de estos orbitales. Por otro lado, el análisis de población de los orbitales moleculares vacíos de menor energía revela una gran participación de los centros de talio(I) en el orbital LUMO (43%) junto con una participación del fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ (50%). Por su parte, los orbitales LUMO+1 y LUMO+2 se centran mayoritariamente en los centros de talio(I) (>80%). A la vista de estos resultados, las transiciones electrónicas más bajas deben ser del tipo transferencia de carga, ya que hay una clara diferencia en la composición de los orbitales ocupados de mayor en energía y los orbitales vacíos de menor energía. La forma de los orbitales se puede ver en la figura 1.4.11, y cabe destacar que son de la misma naturaleza que los encontrados en los complejos de Au(I)/Ag(I) estudiados anteriormente y que exhiben la misma disposición estructural L-Ag-Au-Au-Ag-L que la estudiada con este modelo; esto es, el orbital HOMO es de carácter antienlazante entre los centros de oro que interaccionan entre sí, mientras que el orbital LUMO tiene un carácter enlazante entre estos mismos átomos.

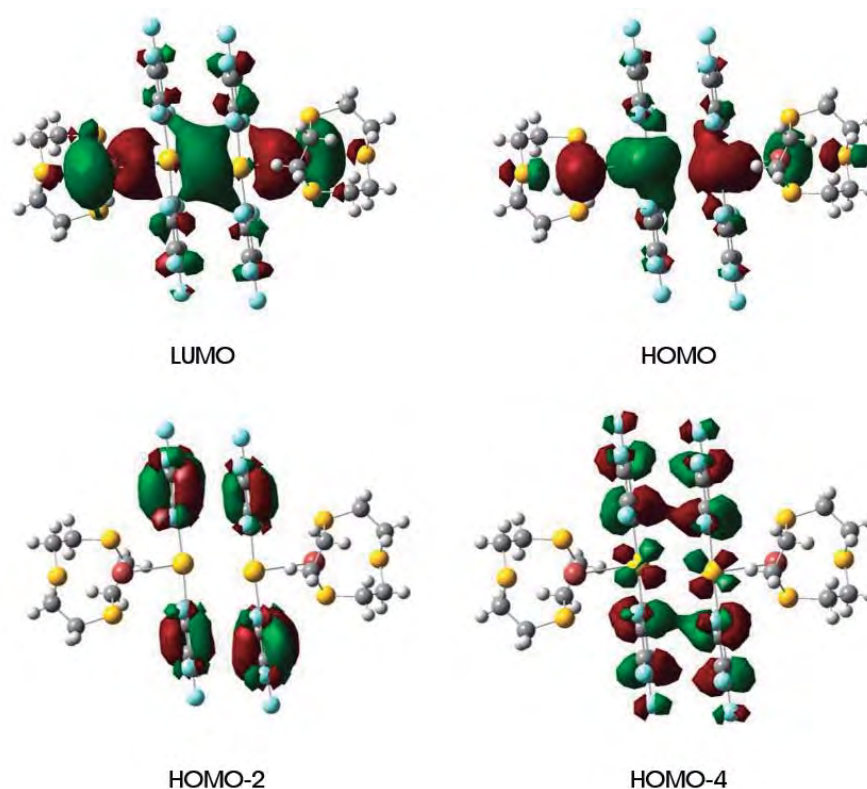


Figura 1.4.11. Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más intensas del modelo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Ti}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}]_2$ (**14a**).

A continuación, se calcularon las diez primeras excitaciones singlete-singlete a nivel TD-DFT y se analizó la energía, la fortaleza y los orbitales moleculares involucrados en estas transiciones, que reproducen las excitaciones electrónicas verticales que pueden estar relacionadas con el comportamiento óptico observado del complejo **14**. Los resultados de estos cálculos se muestran en la tabla 1.4.6 y en la figura 1.4.14, donde se comprueba que los resultados de los cálculos teóricos están de acuerdo con el espectro de absorción UV-vis en estado sólido obtenido experimentalmente. Entre las diez excitaciones calculadas, se han estudiado en detalle aquellas con mayor fuerza del oscilador, que en el caso del modelo **14a** son la $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_3$ y $S_0 \rightarrow S_7$. Así, la excitación teórica singlete-singlete de menor energía y con mayor fuerza del oscilador aparece a 323 nm (excitación experimental a 363 nm a 77 K). Esta excitación consiste en una transición electrónica entre los orbitales HOMO y LUMO y, como se ha comentado anteriormente, puede considerarse como una transferencia de carga desde las unidades $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^\cdots [\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^\cdots$ que interactúan entre sí y contribuyen al orbital HOMO en un 79%, hacia los metales talio y oro que contribuyen mayoritariamente al orbital LUMO (71%). Esta transición puede asignarse a la observada experimentalmente y que es responsable de la emisión a baja energía del complejo **14** a 77 K (emisión experimental a 505 nm).

Tabla 1.4.5. Análisis de población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo **14a**, **16a** y **19a**.

Modelo	Orbital	Au	C ₆ Cl ₆	Tl	Tioéter corona
14a	LUMO+2	0	1	83	16
	LUMO+1	0	2	81	17
	LUMO	28	22	43	7
	HOMO	54	25	14	7
	HOMO-1	11	88	0	0
	HOMO-2	2	98	0	1
	HOMO-3	2	98	0	1
	HOMO-4	15	85	0	1
16a	LUMO+2	0	9	74	17
	LUMO+1	2	4	70	24
	LUMO	26	26	34	14
	HOMO	6	4	2	88
	HOMO-2	36	25	7	32
	HOMO-3	13	10	6	72
	HOMO-4	4	20	0	76
	HOMO-5	20	48	4	28
19a	LUMO	26	42	28	4
	HOMO	54	13	12	21
	HOMO-1	0	5	1	94
	HOMO-8	4	61	1	35
	HOMO-9	6	55	1	37
	HOMO-10	0	57	2	41
	HOMO-11	2	32	2	64

Tabla 1.4.6. Cálculos TD-DFT de las primeras excitaciones singlete-singlete de los modelos **14a**, **16a** y **19a**, y de la primera excitación siglete-triplete del modelo **19a**. ^a Se incluyen las excitaciones con fuerza del oscilador mayor de 0.01. ^b Valor $2x|\text{coeff}|^2 \times 100$.

Modelo	Excitación ^a	$\lambda_{\text{calc}} / \text{nm}$	f / s	Contribución ^b
14a	$S_0 \rightarrow S_1$	323.5	0.8299	HOMO \rightarrow LUMO (100%)
	$S_0 \rightarrow S_3$	302.5	0.0414	HOMO-2 \rightarrow LUMO (100%)
	$S_0 \rightarrow S_7$	295.8	0.2048	HOMO-4 \rightarrow LUMO (94%)
				HOMO \rightarrow LUMO+2 (6%)
$S_0 \rightarrow S_8$	285.5	0.0019	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (82%)	
			HOMO-4 \rightarrow LUMO+2 (12%)	
16a	$S_0 \rightarrow S_1$	298.2	0.4651	HOMO-2 \rightarrow LUMO (65%)
				HOMO \rightarrow LUMO (32%)
	$S_0 \rightarrow S_6$	278.2	0.1903	HOMO-5 \rightarrow LUMO (27%)
				HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 (16%)
				HOMO \rightarrow LUMO (14%)
				HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (12%)
$S_0 \rightarrow S_7$	277.5	0.0712	HOMO \rightarrow LUMO+1 (11%)	
			HOMO-5 \rightarrow LUMO (39%)	
$S_0 \rightarrow S_7$	277.5	0.0712	HOMO-4 \rightarrow LUMO (14%)	
			HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 (12%)	
$S_0 \rightarrow S_7$	277.5	0.0712	HOMO \rightarrow LUMO+2 (11%)	
19a	$S_0 \rightarrow S_1$	386.7	0.5874	HOMO \rightarrow LUMO (100%)
	$S_0 \rightarrow S_9$	303.7	0.0236	HOMO-11 \rightarrow LUMO (44%)
				HOMO-9 \rightarrow LUMO (56%)
	$S_0 \rightarrow S_{10}$	303.2	0.1358	HOMO-11 \rightarrow LUMO (13%)
				HOMO-10 \rightarrow LUMO (62%)
HOMO-9 \rightarrow LUMO (12%)				
$S_0 \rightarrow S_{10}$	303.2	0.1358	HOMO-8 \rightarrow LUMO (11%)	
$S_0 \rightarrow T_1$	450.0	---	HOMO \rightarrow LUMO (100%)	

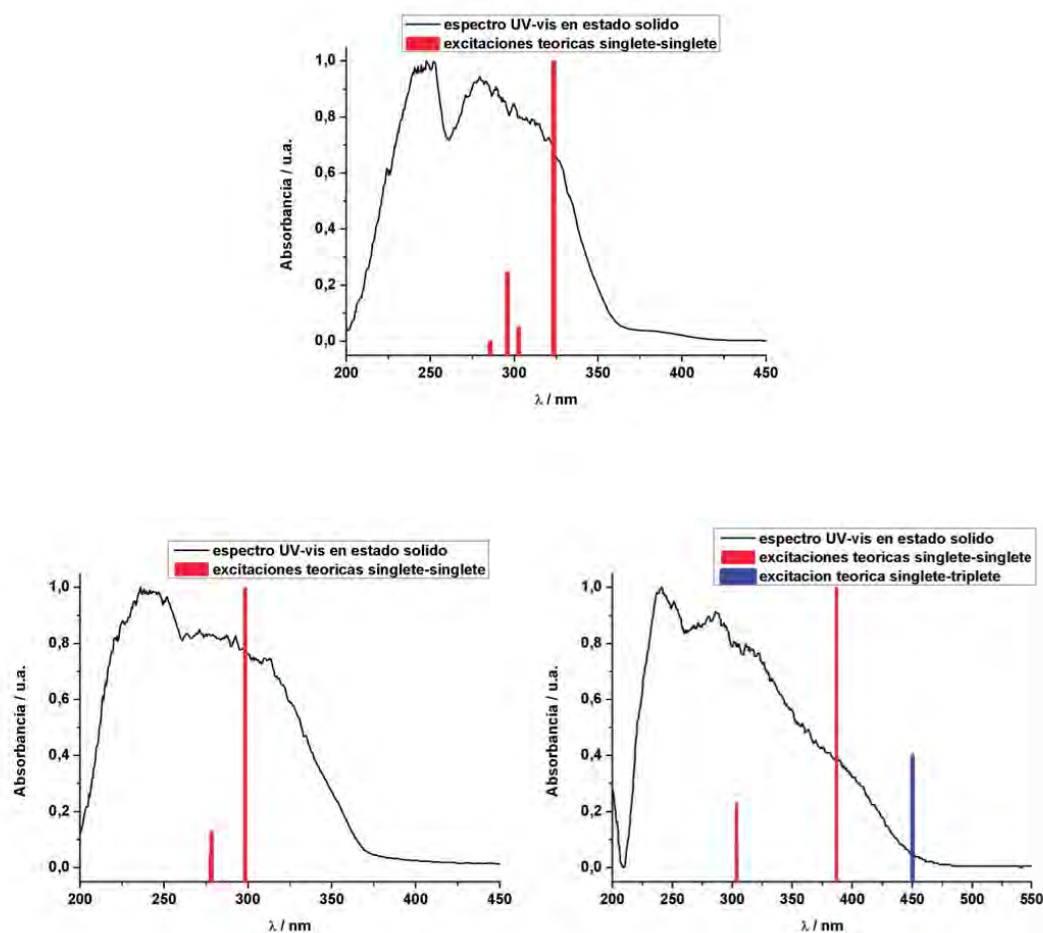


Figura 1.4.12. Espectros de absorción UV-vis en estado sólido de los complejos **14**, **16** y **19**, junto con las primeras excitaciones teóricas singlete-singlete (rojo) y primera singlete-triplete (azul).

Si se analizan la tercera y séptima excitaciones singlete-singlete teóricas, que aparecen a 302 y 296 nm, se observa una ligera diferencia con la primera, mostrando un origen distinto para la transición electrónica. Los orbitales de partida en ambos casos (HOMO-2 y HOMO-4) están principalmente localizados en los ligandos arilo C_6F_5 , mientras que el orbital al que llega el electrón es el mismo que en la primera excitación singlete-singlete, el orbital LUMO. En vista de estos resultados, se puede afirmar que las excitaciones singlete-singlete más importantes llegan principalmente al orbital vacío de menor energía, el orbital LUMO. Sin embargo, las observaciones experimentales de la emisión a alta energía (441 nm) que se habían asignado a una transferencia de carga desde los átomos metálicos Au(I)-Tl(I) hacia los orbitales π^* de los ligandos C_6F_5 no es fácil de confirmar mediante los cálculos teóricos TD-DFT llevados a cabo a partir del sistema modelo en el estado fundamental. El hecho de que aparezcan dos emisiones mediante la excitación a una misma energía y que, además, cambien su intensidad relativa al cambiar la temperatura, parece

indicar la presencia de dos estados excitados singlete térmicamente conectados (el tiempo de vida de emisión está en el rango de los nanosegundos). Parece como si tras la excitación, la molécula en el estado excitado pudiera relajarse de forma no radiativa hacia dos mínimos locales diferentes desde los cuales podría ocurrir la emisión, favoreciéndose uno u otro dependiendo de la temperatura. Las diferentes distorsiones estructurales podrían explicarse mediante la optimización de ambos estados excitados, pero, desafortunadamente, el gran tamaño del modelo teórico dificulta estos cálculos. Así, aunque la asignación de la emisión a alta energía es razonable desde un punto de vista experimental, no puede ser evaluada desde un punto de vista teórico debido al alto coste computacional que supondría.

La siguiente parte del estudio se centra en el análisis de las excitaciones calculadas para los complejos de Au(I)-Tl(I) con el ligando [24]aneS₈ (modelos **16a** y **19a**). Como se ha comentado en la parte de descripción de las estructuras cristalinas, ambos complejos [$\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Tl_2([24]aneS_8)\}$] (**16**) y [$\{Au(C_6Cl_5)_2\}_2\{Tl_2([24]aneS_8)\}_n$] (**19**) muestran estructuras análogas, a excepción de los grupos perhalofenilo, C₆F₅ (**16**) y C₆Cl₅ (**19**), y la presencia de interacciones aurofílicas en el complejo **19** que están ausentes en el complejo **16**. Considerando estas diferencias estructurales representadas en los modelos teóricos, se han obtenido diferencias significativas en las estructuras electrónicas y en los análisis de población calculados. Además, hay que tener en cuenta la posible naturaleza fosforescente de las propiedades emisivas del complejo **19**, ya que, como se ha comentado al estudiar sus propiedades ópticas (Apartado 1.4.3), este complejo exhibe un tiempo de vida en el rango de los microsegundos y un amplio desplazamiento de Stokes.

En el caso del modelo **19a** los orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO están mayoritariamente localizados en las unidades $[Au(C_6Cl_5)_2]^-$ y en los centros de talio, mientras que los siguientes orbitales moleculares ocupados (HOMO-1, HOMO-8 y HOMO-11) se localizan tanto en los ligandos arilo (C₆Cl₅) como en los ligandos macrocíclicos ([24]aneS₈). Por otro lado, para el modelo **16a**, la presencia de interacciones intermetálicas más largas cambia la composición del orbital HOMO, que ahora se centra mayoritariamente en el ligando tioéter corona, mientras que los orbitales HOMO-2 y LUMO se localizan entre los fragmentos aniónicos $[Au(C_6Cl_5)_2]^-$ y en los átomos de talio. No obstante, aunque el análisis de población de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones de mayor importancia muestra algunas diferencias entre estos complejos, las excitaciones teóricas singlete-singlete calculadas que presentan una mayor fuerza del oscilador muestran un comportamiento similar en ambos casos. En el modelo **19a**, la excitación teórica de mayor fuerza del oscilador ($S_0 \rightarrow S_1$) aparece a 387 nm (el espectro de excitación es un continuo que va desde 300 a 450 nm) y consiste en una excitación vertical entre los orbitales HOMO y LUMO, es decir, una transferencia de carga desde las unidades $[Au(C_6Cl_5)_2]^- \cdots [Au(C_6Cl_5)_2]^-$, que interaccionan entre sí y contribuyen mayoritariamente a la formación del orbital

HOMO (67%), hacia los metales oro y talio que forman principalmente el LUMO (54%) aunque con una importante participación de los ligandos arilo (42%). Además, teniendo en cuenta el posible origen fosforescente de sus propiedades ópticas, se ha calculado la primera excitación singlete-triplete, que aparece a 450.0 nm y que también consiste en una transición desde el orbital HOMO al orbital LUMO. El origen de las propiedades emisivas calculado para el modelo **19a** es muy similar al observado en el modelo **14a**, lo que pone de manifiesto la influencia de las interacciones metalofílicas en la luminiscencia de estos derivados.

Si se analizan las excitaciones singlete-singlete calculadas para el modelo **16a** se observa que la excitación con mayor fuerza del oscilador también es la excitación $S_0 \rightarrow S_1$, que en este caso aparece a 298 nm (máximo experimental a 358 nm) y consiste en una transición electrónica mixta desde los orbitales HOMO-2 (centrado en las unidades $\{Au(C_6Cl_5)_2\}Tl\}$) y HOMO (centrado en el fragmento $[Tl([24]aneS_8)]^+$) hacia el orbital LUMO (centrado en los metales Au-Tl). A la vista del carácter de los orbitales involucrados, se puede proponer que para distancias intermetálicas más largas la excitación singlete-singlete de mayor importancia es una transferencia de carga desde las unidades bis(aril)aurato(I), que contribuyen en un 61% al orbital HOMO-2, y los metales Au-Tl, que contribuyen en un 60% al orbital LUMO. Sin embargo, no se puede descartar una transferencia de carga desde el ligando macrocíclico hacia los metales, ya que estos también contribuyen a los orbitales involucrados en esta transición, aunque en menor medida. Por lo tanto, la relación entre las distancias intermetálicas con las diferentes contribuciones de los orbitales a las excitaciones responsables del comportamiento emisivo para los modelos **19a** y **16a** podría explicar las diferentes energías de emisión encontradas experimentalmente para los correspondientes complejos.

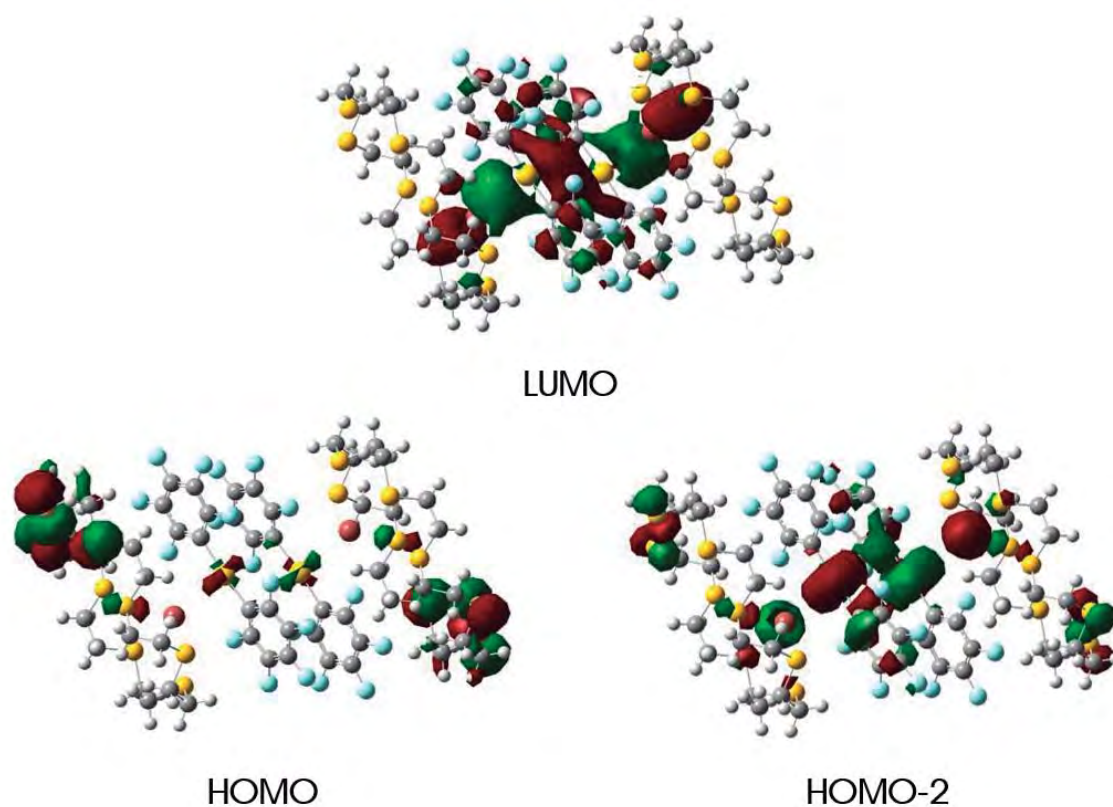


Figura 1.4.13. Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Tl}_2[[24]\text{aneS}_8]_2\}]$ (**16a**).

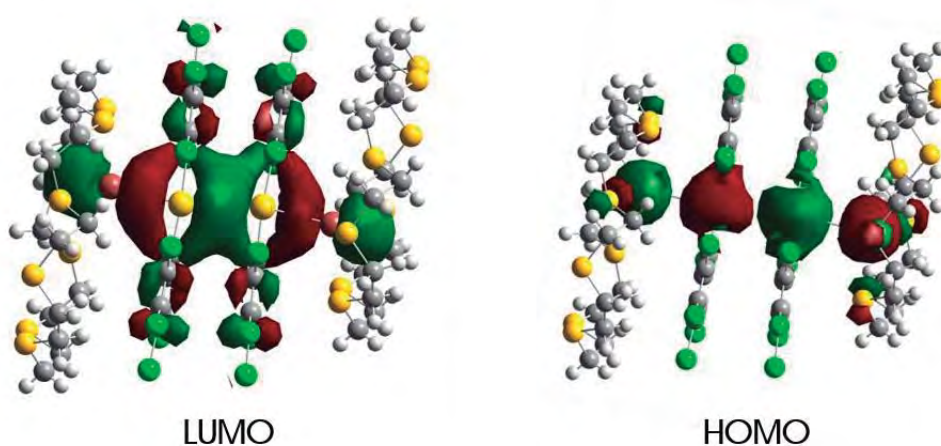


Figura 1.4.14. Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}_2\{\text{Tl}_2[[24]\text{aneS}_8]_2\}]$ (**19a**).


			
<p>X = F</p>	<p>[AuII(C₆F₅)₂([14]aneS₄)]</p> <p>$\lambda_{\text{em}} = 445, 507$ (sh) nm $\tau = 78.2$ ns $\phi = 25$</p> <p>(15)</p>	<p>I₁ = [9]aneS₃</p> <p>Au-Au = 3.3295(6) Å Au-Tl = 3.0360(4) Å</p> <p>$\lambda_{\text{em}} = 501$ nm $\tau = 339.1$ ns $\phi = 22$</p> <p>(14)</p>	<p>I₂ = [14]aneS₄</p> <p>Au-Tl = 3.1483(4) Å</p> <p>$\lambda_{\text{em}} = 471$ nm $\tau = 484.8$ ns $\phi = 25$</p> <p>(16)</p>
<p>X = Cl</p>	<p>[AuIII(C₆Cl₅)₂([9]aneS₃)]</p> <p>$\lambda_{\text{em}} = 525$ nm $\tau = 629.6$ ns $\phi = 26$</p> <p>(17)</p>	<p>Au-Tl = 3.1116(5) Å Au-Tl = 3.0731(5) Å</p> <p>$\lambda_{\text{em}} = 507$ nm $\tau = 139.9$ ns $\phi = 37$</p> <p>(18)</p>	<p>Au-Au = 3.3497(11) Å Au-Tl = 2.8881(8) Å</p> <p>$\lambda_{\text{em}} = 526$ nm $\tau = 3069$ ns $\phi = 89$</p> <p>(19)</p>

Figura 1.4.15. Cuadro resumen de los complejos de oro y talio obtenidos en este apartado, junto con las distancias intermetálicas y las propiedades ópticas en estado sólido a temperatura ambiente.

1.5. Bibliografía

- [1] P. Pyykkö, Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**, 30, 604.
- [2] *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology*, ed. by H. Schmidbaur, Wiley, Chichester, **1999**.
- [3] Por ejemplo: E. J. Fernández, M. C. Gimeno, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, P. Pyykkö and D. Sundholm, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7287.
- [4] Por ejemplo: E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. A. Rodríguez, O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 636.
- [5] Por ejemplo: S. Wang, J. P. Fackler Jr., C. King, J. C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3308.
- [6] Por ejemplo: E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, A. Laguna, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124(21), 5942.
- [7] Por ejemplo: S. Wang, G. Garzón, C. King, J. C. Wang, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 4623.
- [8] Por ejemplo: E. J. Fernández, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, R. C. Puelles, *Organometallics*, **2007**, 26, 5931.
- [9] R. Usón, A. Laguna, J. Vicente, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 131, 471.
- [10] J. Coetzee, W. F. Gabrielli, K. Coetzee, O. Schuster, S. D. Nogai, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2497.
- [11] V. R. Bojan, J. M. López-de-Luzuriaga, E. Manso, M. Monge, M. E. Olmos, *Organometallics*, **2011**, 30, 4486.
- [12] F. Jäkle, *Dalton Trans.* **2007**, 27, 2851.
- [13] F. Schulz, I. Pantenburg, D. Naumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2312.
- [14] W. T. Miller Jr, K. K. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6985.
- [15] J. Ruiz, F. Florenciano, C. Vicente, M. Carmen Ramírez de Arellano, G. López, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, 3, 73.
- [16] J. Ruiz, V. Rodríguez, N. Cutillas, G. López, D. Bautista, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10025.

- [17] J. R. Berenguer, J. Fernández, N. Giménez, E. Lalinde, M. T. Moreno, S. Sánchez, *Organometallics* **2013**, 32, 3943.
- [18] S. R. Cooper and S. C. Rawle, Crown Thioether Chemistry in *Bioinorganic Chemistry, Structure and Bonding*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, **1990**, 72.
- [19] A. J. Blake, R. O. Gould, W. S. Li, V. Lippolis, S. Parson, C. Radek, M. Schröder, *Inorg. Chem.* **1988**, 37, 5070.
- [20] A. J. Blake, D. Fenske, W. S. Li, V. Lippolis, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3961.
- [21] J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, A. Laguna, F. Mendizábal, *Theor. Chem., Acc.*, **2011**, 129, 593.
- [22] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, *Organometallics*, **2006**, 25, 3639.
- [23] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 1163.
- [24] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, *Dalton Trans.*, **2009**, 7509.
- [25] A. W. Addison, T. Nageswara Rao, *J. Chem. Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- [26] H.-J. Kuppers, K. Weighardt, Y.-H. Tsay, C. Kruger, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1987**, 26, 575.
- [27] J. A. Clarkson, R. Yagbasan, P. J. Blower, S. R. Cooper, *Chem. Commun.*, **1989**, 1244.
- [28] A. J. Blake, R. O. Gould, A. J. Lavery, M. Schröder, *Polyhedron*, **1990**, 9, 2919.
- [29] T. Naito, K. Nishibe, T. Inabe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 2725.
- [30] P. Wijetunge, C. P. Kulatilleke, L. T. Dressel, M. J. Heeg, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 2897.
- [31] Q. Yu, C. A. Salhi, E. A. Ambundo, M. J. Heeg, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 5720.
- [32] A. J. Blake, A. Taylor, M. Schröder, *Polyhedron*, **1990**, 9, 2911.
- [33] E. J. Fernández, J. M. López de Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, A. Laguna, A. A. Mohamed, J. P. Fackler Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 2022.

- [34] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, Alhambra Longman, **1980**.
- [35] G. J. Ferrandi in *Elements of Inorganic Photochemistry*, John Wiley & Sons: New York, **1988**.
- [36] E. Barreiro, J. C. Casas, M. D. Couce, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, A. Sánchez, J. Sordo, J. M. Varela, E. M. Vázquez López, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 1322.
- [37] T. Yamaguchi, F. Yamazaki, T. Ito, *Acta Crystallogr.*, **2002**, C58, m213.
- [38] A. J. Blake, R. O. Gould, W. S. Li, V. Lippolis, S. Parson, C. Radek, M. Schröder, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5070.
- [39] A. J. Blake, N. R. Champness, S. M. Howdle, K. S. Morley, P. B. Webb, C. Wilson, *Crys. Eng. Comm.*, **2002**, 4, 88.
- [40] www.webelements.com
- [41] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, R. C. Puelles, A. Laguna, A. A. Mohamed, J. P. Fackler Jr. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 8069.
- [42] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Olmos, R. C. Puelles, *Z. Naturforsch.*, **2009**, 64b, 1500.
- [43] M. A. Fuentes, M. Rodríguez-Castillo, M. Monge, M. E. Olmos, J. M. López-de-Luzuriaga, A. Caballero, J. P. Pérez, *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, 369, 146.
- [44] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, *Organometallics*, **2006**, 25, 3639.
- [45] T. Lasanta, M. E. Olmos, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, P. Naumov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 16358.
- [46] J. X. Chen, W. H. Zhang, X. Y. Tang, Z. G. Ren, H. X. Li, Y. Zhang, J. P. Lang, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 7671.
- [47] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Rodríguez, O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 636.
- [48] M. E. Olmos, A. Schier, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.*, **1997**, 52b, 203.
- [49] A. J. Blake, W. S. Li, V. Lippolis, M. Schröder, *Chem. Commun.*, **1997**, 1943.
- [50] A. J. Blake, W. S. Li, V. Lippolis, A. Taylor, M. Schröder, *Dalton Trans.*, **1998**, 2931.

- [51] E. J. Fernández, H. Hardacre, A. Laguna, M. C. Lagunas, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, R. C. Puelles, E. Sánchez-Forcada, *Chem.-Eur. J.*, **2009**, 15, 6222.
- [52] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, J. Pérez, A. Laguna, F. Mendizábal, A. A. Mohamed, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 3573.
- [53] L. Rodríguez, M. Ferrer, R. Crehuet, J. Anglada, J. C. Lima, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 7636.
- [54] G. S. Ming Tong, K. T. Chan, X. Chang, C. M. Che, *Chem. Sci.*, **2015**, 6, 3026.
- [55] R. Gavara, J. C. Lima, L., Rodríguez, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2016**, 15, 635.
- [56] E. Hobbollahi, M. List, B. Hupp, F. Mohr, R. J. F. Berger, A. Steffen, U. Monkowius, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 3438 y referencias en el mismo.
- [57] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913.
- [58] R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, *Coor. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 2093.
- [59] E. J. Fernández, A. Garau, A. Laguna, T. Lasanta, V. Lippolis, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Montiel, M. E. Olmos, *Organometallics*, **2010**, 29, 2951.
- [60] E. J. Fernández, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, J. Pérez, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 1056.
- [61] E. J. Fernández, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, J. Pérez, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **2004**, 59, 1379.
- [62] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, *Organometallics*, **2005**, 24, 1631.
- [63] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, J. Pérez, *Organometallics*, **2004**, 23, 774.
- [64] E. J. Fernández, A. Laguna, T. Lasanta, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Montiel, M. E. Olmos, *Organometallics*, **2008**, 27, 2971.
- [65] S. Wang, J. P. Fackler Jr., C. King, J. C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3308.
- [66] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. E. Olmos, J. Pérez, *Dalton Trans.*, **2004**, 1801.
- [67] O. Crespo, E. J. Fernández, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, A. Mendiá, M. Monge, M. E. Olmos, *Chem. Commun.*, **1998**, 2233.

- [68] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, F. Mendizabal, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, *Chem.-Eur. J.*, **2003**, 9, 456.
- [69] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Montiel, M. E. Olmos, J. Pérez, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 4293.
- [70] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Montiel, M. E. Olmos, J. Pérez, *Organometallics*, **2006**, 25, 1689.
- [71] M. Montiel, *Tesis doctoral*, Universidad de La Rioja: Logroño, **2006**.
- [72] A. J. Blake, J. A. Geig, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1991**, 529.
- [73] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. E. Olmos, J. Pérez, *Chem. Commun.*, **2003**, 1760.
- [74] V. J. Catalano, M. A. Malwitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 6560.
- [75] A. Laguna, T. Lasanta, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, P. Naumov, M. E. Olmos, *J. A. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 456.
- [76] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, *Dalton Trans.*, **2007**, 1969.

Síntesis de Derivados
Heterometálicos Au(I)-M(I)
(M=Cu, Ag o Tl) con Ligandos
Macrocíclicos que Incorporan
Sustituyentes Metilquinolina.



Capítulo
2

2.1. Introducción

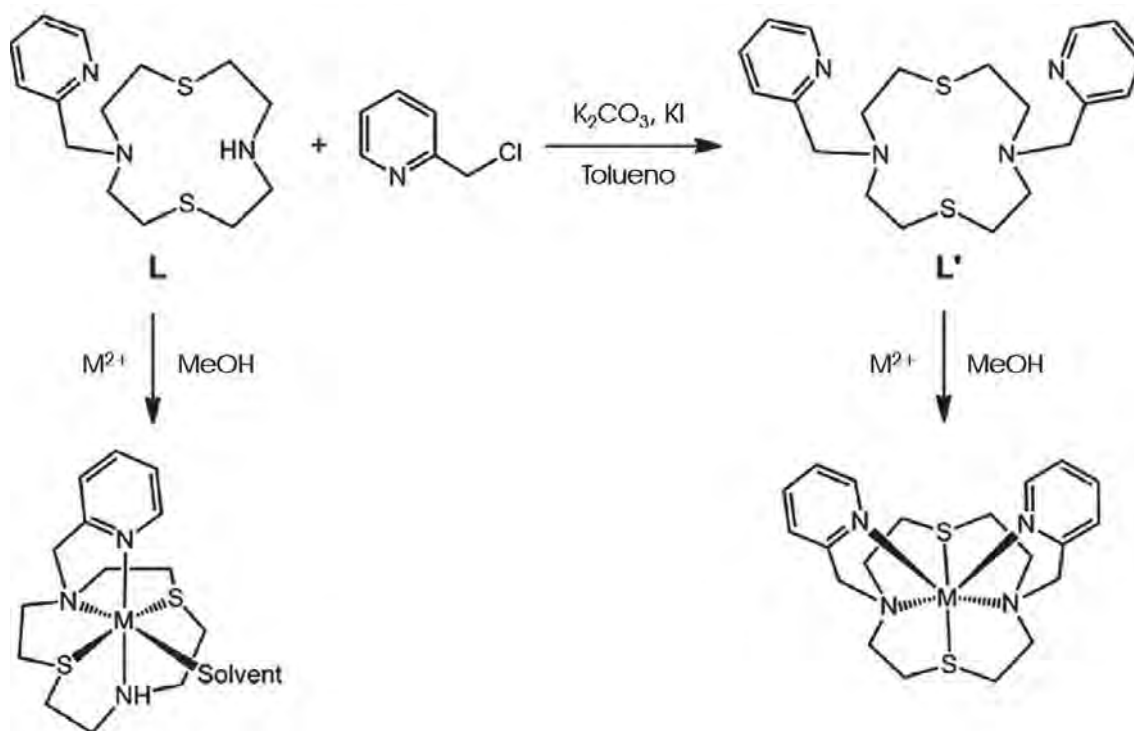
Gracias a las numerosas investigaciones llevadas a cabo por diversos grupos, se ha llegado a la conclusión de que las interacciones metalofílicas, así como la naturaleza de los metales involucrados en dichas interacciones, juegan un papel clave en la determinación del origen de las propiedades ópticas que exhiben los complejos con este tipo de contactos. En concreto, se han desarrollado numerosos estudios detallados en complejos sintetizados con interacciones metalofílicas entre Au(I) y otros centros metálicos de capa cerrada, como son Cu(I) ^[1-3], Ag(I) ^[4, 5], Tl(I) ^[5-8], Pb(II) ^[9], Hg(II) ^[10, 11], Bi(III) ^[12] o Sn(II) ^[13], debido a las interesantes propiedades que presentan. Sin embargo, la síntesis de complejos de metales de transición con propiedades fotofísicas que se puedan sintonizar sigue siendo uno de los retos más importantes en este campo de la química. Para ello, el diseño racional de ligandos que puedan controlar el proceso de auto-ensamblaje en la formación de estos complejos es un factor a tener en cuenta.

En este sentido, es bien conocida la alta capacidad coordinativa de ligandos macrocíclicos con iones de metales de transición, como se ha podido comprobar a lo largo del capítulo 1 de esta memoria. En él, se ha observado cómo la reacción de los ligandos tioéter corona [9]aneS₃, [14]aneS₄ o [24]aneS₈ con los complejos heterometálicos [Au₂Cu₂R₄(CH₃CN)₂]_n, [Au₂Ag₂(C₆Cl₅)₄]_n, [Au₂Ag₂(C₆F₅)₄(Et₂O)₂]_n o [Au₂IR₂]_n (R = C₆F₅, C₆Cl₅) conduce a la formación de especies discretas o poliméricas, en las que la naturaleza del ligando macrocíclico determina la dimensionalidad y/o nuclearidad de los complejos obtenidos. Así, se ha observado que el ligando con menor capacidad coordinativa ([9]aneS₃) actúa siempre como ligando terminal. Por su parte, el ligando de tamaño intermedio ([14]aneS₄) puede actuar como ligando terminal o como puente en función de la naturaleza del ion metálico al que se coordine, mientras que el ligando de mayor tamaño ([24]aneS₈) siempre se coordina a dos centros metálicos actuando como ligando puente entre ellos.

Por su parte, la síntesis de complejos con iones de metales de transición con ligandos macrocíclicos con sustituyentes que incorporan átomos dadores ha adquirido gran importancia durante los últimos años. Esto es debido a que proporcionan un mayor número de posibilidades a la hora de ajustar las propiedades de los complejos y conseguir funcionalidades concretas, debido en gran medida a la amplia variedad de ligandos que pueden actuar como sustituyentes ^[14-18]. Esta clase de ligandos proporcionan las ventajas del uso de ligandos macrocíclicos (efecto macrociclo), junto con la flexibilidad de coordinación que se relaciona con los ligandos de cadena abierta. Así, el tamaño del macrociclo controla

en cierta medida la química de coordinación de estos ligandos; sin embargo, el tipo y número de sustituyentes en el ligando es un factor clave en esta química. Por ejemplo, los macrociclos que presentan sustituyentes π -aceptores pueden mejorar la estabilidad de iones de metales de transición en estado de oxidación bajo, mientras que si el sustituyente es únicamente σ -dador puede estabilizar iones en estado de oxidación alto.

En este aspecto, ligandos macrocíclicos con grupos piridilo (σ -dador y π -aceptor) como sustituyente, han demostrado tener una gran habilidad para coordinarse a iones de metales de transición y son capaces de estabilizar estados de oxidación bajos de algunos iones metálicos [19]. Éste es el caso de los ligandos 4-(piridin-2-ilmetil)-1,7-ditia-4,10-diazaciclododecano o 4,10-bis(piridin-2-ilmetil)-1,7-ditia-4,10-diazaciclododecano, que reaccionan con un equivalente de iones de metales de transición en estado de oxidación +2 ($M = Co, Ni, Cu$), como se puede ver en el siguiente esquema:



Esquema 2.1. Reacción de los ligandos con uno o dos sustituyentes metilpiridina con iones de metales de transición en bajo estado de oxidación [19].

En el ejemplo anterior, los complejos formados son moléculas discretas independientemente del número de sustituyentes metilpiridina; sin embargo, gracias a la flexibilidad de estos sustituyentes y a las diferentes posiciones en las que puede estar el átomo de nitrógeno coordinante del anillo aromático, también pueden actuar como ligandos

puente. Esto se puede observar en el caso del ligando 4-(piridin-4-ilmetil)-1,7-ditio-4,10-diazaciclododecano, en el que el nitrógeno del grupo piridilo está en posición *para*, en el complejo de estequiometría $[Ag_2(L)_2]^{+2}$ [20].

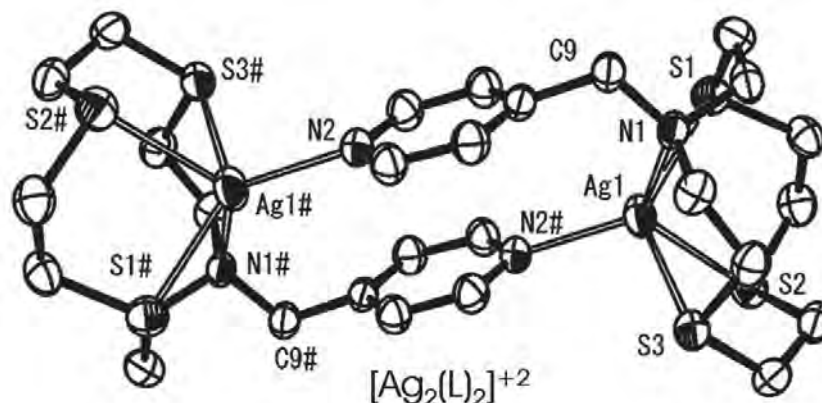


Figura 2.1. Dibujo del catión $[Ag_2(L)_2]^{+2}$ en el que los ligandos macrocíclicos con sustituyentes dadores actúan como puente [20].

Teniendo en cuenta estos antecedentes, nos planteamos emplear ligandos mixtos tio-aza-macrociclo para la síntesis de nuevos complejos heterometálicos con interacciones metalofílicas. La presencia de aminas secundarias en el macrociclo permite modificar sus propiedades dadoras añadiendo sustituyentes con átomos dadores, lo que, además de aumentar la flexibilidad de estos ligandos, les confiere suficiente capacidad coordinativa como para poder enlazarse a más de un centro metálico. De este modo, en el presente capítulo se ha estudiado la reactividad de los complejos poliméricos heterometálicos $[Au_2Cu_2R_4(CH_3CN)_2]_n$, $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(Et_2O)_2]_n$, $[Au_2Ag_2(C_6Cl_5)_4]_n$ o $[AuTIR_2]_n$ ($R = C_6F_5$, C_6Cl_5) frente a dos ligandos mixtos tio-aza-macrocíclicos. Ambos macrociclos son de doce miembros, pero se ha modificado su capacidad coordinativa mediante la adición de uno o dos sustituyentes σ -dador y π -aceptor, que ayudaran a estabilizar los bajos estados de oxidación de los iones metálicos empleados. Así, el primer ligando seleccionado es el N-quinolinilmetil-1-aza-4,7-ditiaciclododecano, que a partir de este momento se denotará como L_4 , con un total de cinco átomos dadores (N_2S_3); mientras que el segundo ligando es el N,N'-bis(quinolinilmetil)-1,7-aza-4,10-ditiaciclododecano, L_5 , en el que el número de átomos dadores asciende a seis (N_4S_2).



L_4
[12]aneS₃N-CH₂Q



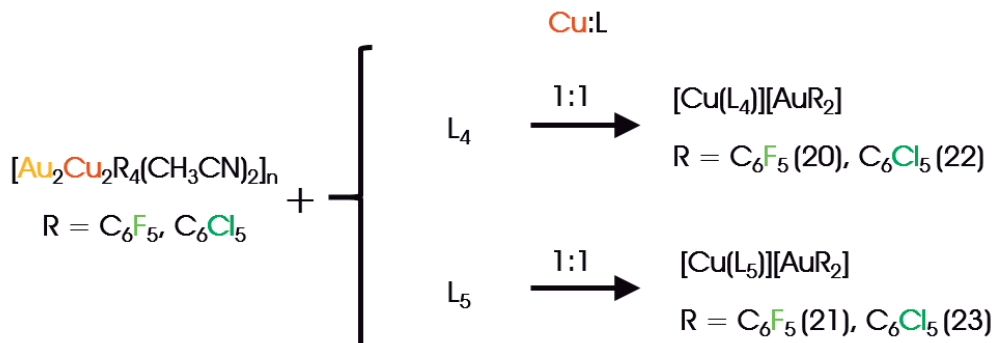
L_5
[12]aneS₂N₂-(CH₂Q)₂

El objetivo de este capítulo es estudiar la influencia del número de átomos dadores presentes en el ligando, además de la estequiometría metal:ligando empleada en la reacción, en la nuclearidad y las propiedades fotofísicas de los complejos obtenidos. Asimismo, se ha analizado cómo influye la naturaleza del heterometal empleado (Cu(I), Ag(I) o Tl(I)) y de los halógenos presentes en el grupo arilo (C₆F₅ o C₆Cl₅) coordinado al centro de Au(I).

2.2. Derivados de Au(I)-Cu(I) (20-23)

2.2.1. Síntesis y caracterización espectroscópica.

En este primer apartado se ha estudiado la reactividad de los ligandos macrocíclicos L_4 y L_5 con sustituyentes que incorporan átomos dadores frente a los complejos heterometálicos de Au(I) y Cu(I) de estequiometría $[Au_2Cu_2R_4(CH_3CN)_2]_n$ ($R = C_6F_5$ o C_6Cl_5). Así, sobre una disolución del ligando macrocíclico (L_4 o L_5) en tetrahidrofurano se añade el precursor heterometálico $[Au_2Cu_2R_4(CH_3CN)_2]_n$ ($R = C_6F_5$ o C_6Cl_5) en proporción molar 1:1, obteniendo en todos los casos sólidos marrones de estequiometría $[AuCuR_2L]$ ($L = L_4$ (**20**, **22**) o L_5 (**21**, **23**)), según indican sus datos analíticos y espectroscópicos. Todos los derivados son sólidos a temperatura ambiente y estables al aire y a la humedad durante largos periodos de tiempo, algo que es poco común en complejos de cobre en estado de oxidación +1, en los que el centro metálico se oxida con facilidad pasando a tener un estado de oxidación +2. Este hecho confirma la capacidad de este tipo de ligandos macrocíclicos con sustituyentes σ -dadores y π -aceptores de estabilizar estados de oxidación bajos de iones de metales de transición.



Esquema 2.2.1. Reacciones que conducen a la síntesis de los complejos 20-23.

Sin embargo, a pesar de que estos ligandos tienen una mayor flexibilidad y capacidad coordinativa que los ligandos tioéter corona empleados en el capítulo anterior, cuando se aumenta la proporción de cobre por ligando (2:1 o 3:1) no se obtienen los derivados en la correspondiente estequiometría, sino que se obtienen los complejos en proporción molar 1:1 y exceso del producto de partida $[Au_2Cu_2R_4(CH_3CN)_2]_n$ sin reaccionar.

Los espectros de infrarrojo de los complejos **20** y **21**, en los que el grupo arilo es el C_6F_5 , muestran las bandas características del anión aurato(I) a 1497, 952 y 780 cm^{-1} para el derivado **20**, y a 1497, 948 y 778 cm^{-1} para el **21**. Por su parte, los espectros infrarrojos de los

derivados con C_6Cl_5 muestran dos bandas a 833 y 612 cm^{-1} (**22**) y 829 y 614 cm^{-1} (**23**) correspondientes al fragmento $[Au(C_6Cl_5)_2]^-$. Además, todos los complejos muestran en su espectro de infrarrojo bandas correspondientes a los sustituyentes metilquinolina, entre 1560 - 1740 cm^{-1} .

Los espectros de RMN de 1H en acetona- D_6 de los nuevos derivados sintetizados muestran las mismas bandas que los ligandos neutros, aunque un poco ensanchadas y ligeramente desplazadas respecto a las de los espectros de los ligandos libres, por lo que se puede deducir que el centro de cobre permanece coordinado a los ligandos en disolución (tabla 2.2.1). En el espectro del ligando libre se observa un singlete a aproximadamente 4 ppm , correspondiente a los protones del grupo metileno puente entre la unidad quinolina y el macrociclo. Las señales de los protones del fragmento macrocíclico aparecen como multipletes centrados alrededor de 3 ppm , mientras que las señales debidas a los protones aromáticos de los grupos quinolina aparecen bien definidos a resonancias entre 7.62 y 8.57 ppm . Para la correcta asignación de los protones aromáticos se han llevado a cabo los correspondientes experimentos COSY 1H y NOESY 1H del ligando L_4 , y, por similitud, se han extrapolado los resultados para asignar los protones aromáticos del ligando macrocíclico L_5 (figuras 2.2.1-2).

Por su parte, en los espectros de RMN de ^{19}F en acetona- D_6 de los complejos **20** y **21** se observan tres señales típicas del fragmento $[Au(C_6F_5)_2]^-$ a -115.7 , -164.6 y -165.5 ppm , para los átomos de flúor en posiciones *orto*, *para* y *meta*, respectivamente.

En cuanto a las medidas de conductividad molar, éstas se han llevado a cabo en disoluciones de acetona de concentración $5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$. En todos los casos estas medidas están de acuerdo con una formulación iónica $([AuR_2]^- [AgL]^+)$, ya que se comportan como electrolitos 1:1, mostrando valores que van desde 106 a $130\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Por último, los espectros de masas MALDI(+) de los nuevos derivados muestran los picos correspondientes a los fragmentos catiónicos de estequiometría $[CuL]^+$ con una relación masa/carga de 427 cuando el ligando es L_4 (**20** y **22**) o 551 cuando el ligando es L_5 (**21** y **23**). En los espectros de MALDI(-) se observan los picos correspondientes al anión $[Au(C_6F_5)_2]^-$ a $m/z=531$ (**20** y **21**) y al anión $[Au(C_6Cl_5)_2]^-$ a $m/z=695$ (**22** y **23**).

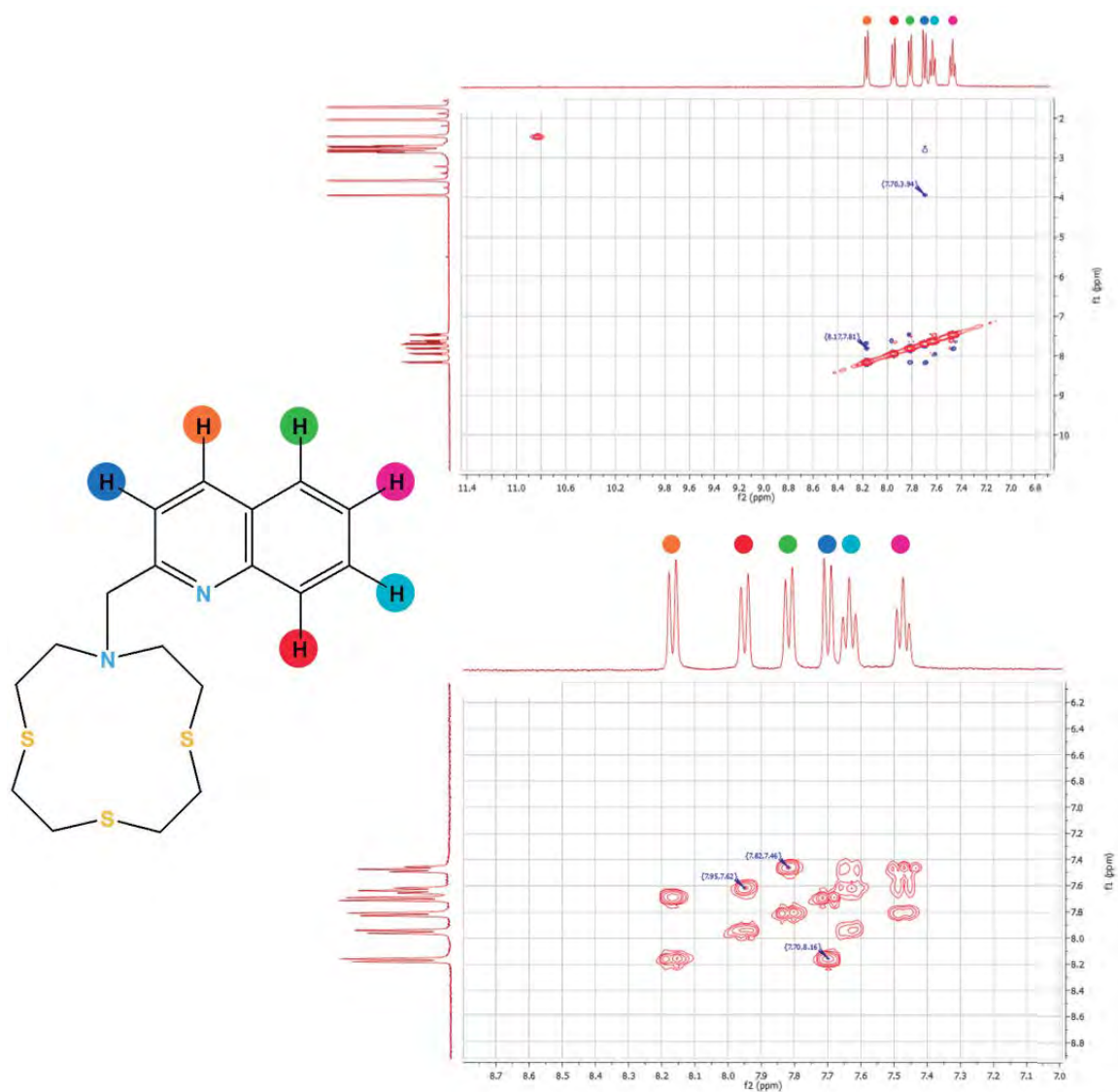
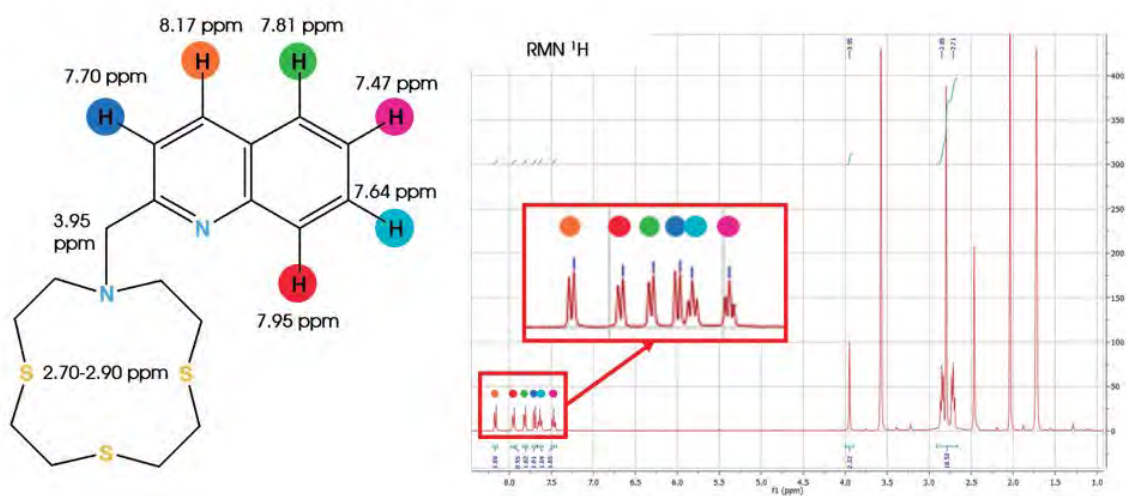


Figura 2.2.1. COSY ¹H y NOESY ¹H del ligando L₄ libre.

Ligando L₄ libre



Ligando L₅ libre

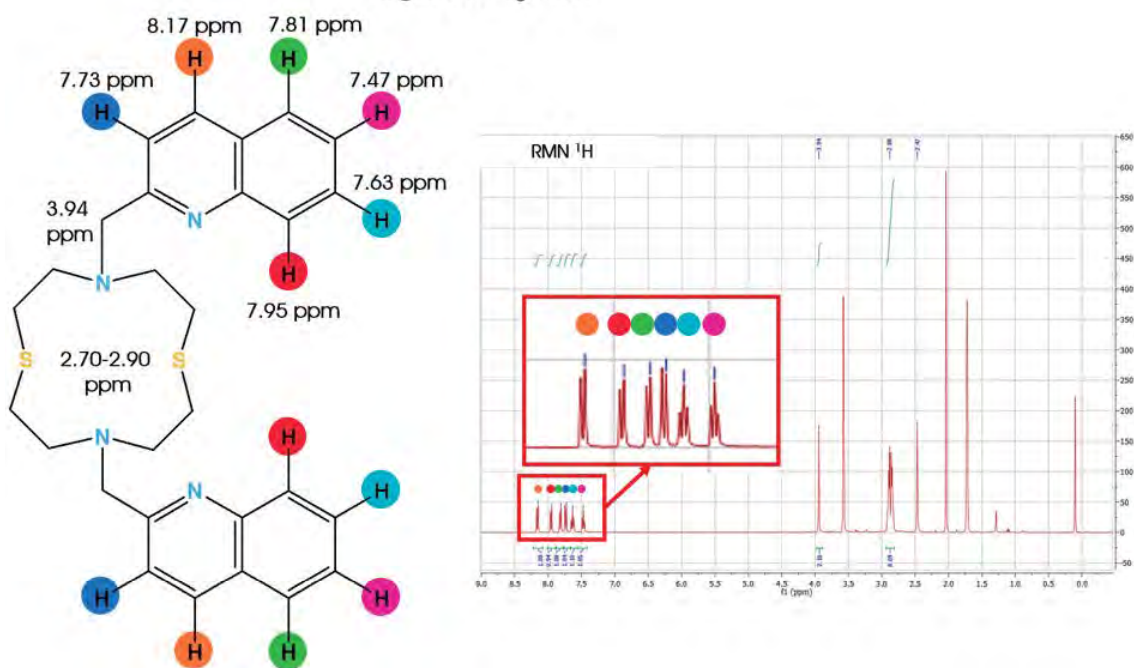


Figura 2.2.2. Espectros de RMN de ¹H y asignación de los protones para los ligandos L₄ y L₅ libres.

Tabla 2.2.1. Resumen de los datos espectroscópicos y la conductividad molar de los complejos **20-23**.

	20	21	22	23
IR (cm ⁻¹)	1497	1497	833	834
	952	948	612	611
	780	778	1620-1560	1725-1560
	1640-1590	1740-1570		
RMN de ¹ H (ppm)	3.01-3.23 (m, 16H, CH ₂ Mc)	2.95-3.29 (m, 16H, CH ₂ Mc)	3.01-3.20 (m, 16H, CH ₂ Mc)	2.96-3.29 (m, 16H, CH ₂ Mc)
	4.17 (s, 2H, CH ₂ Q)	4.27 (s, 4H, CH ₂ Q)	4.16 (s, 2H, CH ₂ Q)	4.27 (s, 4H, CH ₂ Q)
	7.64 (d, 1H)	7.62 (t, 2H)	7.64 (d, 1H)	7.63 (t, 2H)
	7.73 (t, 1H)	7.73 (t, 2H)	7.73 (t, 1H)	7.74 (t, 2H)
	7.92 (t, 1H)	7.86 (d, 2H)	7.92 (t, 1H)	7.86 (d, 2H)
	8.10 (d, 1H)	8.02 (d, 2H)	8.09 (d, 1H)	8.03 (d, 2H)
	8.46 (d, 1H)	8.20 (d, 2H)	8.46 (d, 1H)	8.20 (d, 2H)
	8.57 (d, 1H)	8.48 (d, 2H)	8.57 (d, 1H)	8.49 (d, 2H)
RMN de ¹⁹ F (ppm)	-115.7 (m, 4F, F _o)	-115.7 (m, 4F, F _o)	-	-
	-164.6 (t, 2F, F _p)	-164.6 (t, 2F, F _p)	-	-
	-165.5 (m, 4F, F _m)	-165.5 (m, 4F, F _m)	-	-
MALDI (+) (m/z)	427	551	427	551
MALDI (-) (m/z)	531	531	695	695
Conductividad molar (Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	106	130	108	126

2.2.2. Estudio de las estructuras cristalinas de los complejos de Au(I)-Cu(I) 20-23.

Se ha podido determinar la estructura cristalina de los cuatro derivados sintetizados en este apartado (**20-23**), a partir de monocristales obtenidos mediante difusión lenta de *n*-hexano en disoluciones saturadas de los complejos en tetrahidrofurano (**20, 23**), tolueno (**21**·(*n*-hexano)) o diclorometano (**22**).

Como se puede observar en la siguiente figura, en todos los casos se confirma la naturaleza iónica de los nuevos derivados sintetizados $[CuL][AuR_2]$ ($L = L_4$ (**20, 22**) o L_5 (**21, 23**)), como parecía indicar la conductividad molar.

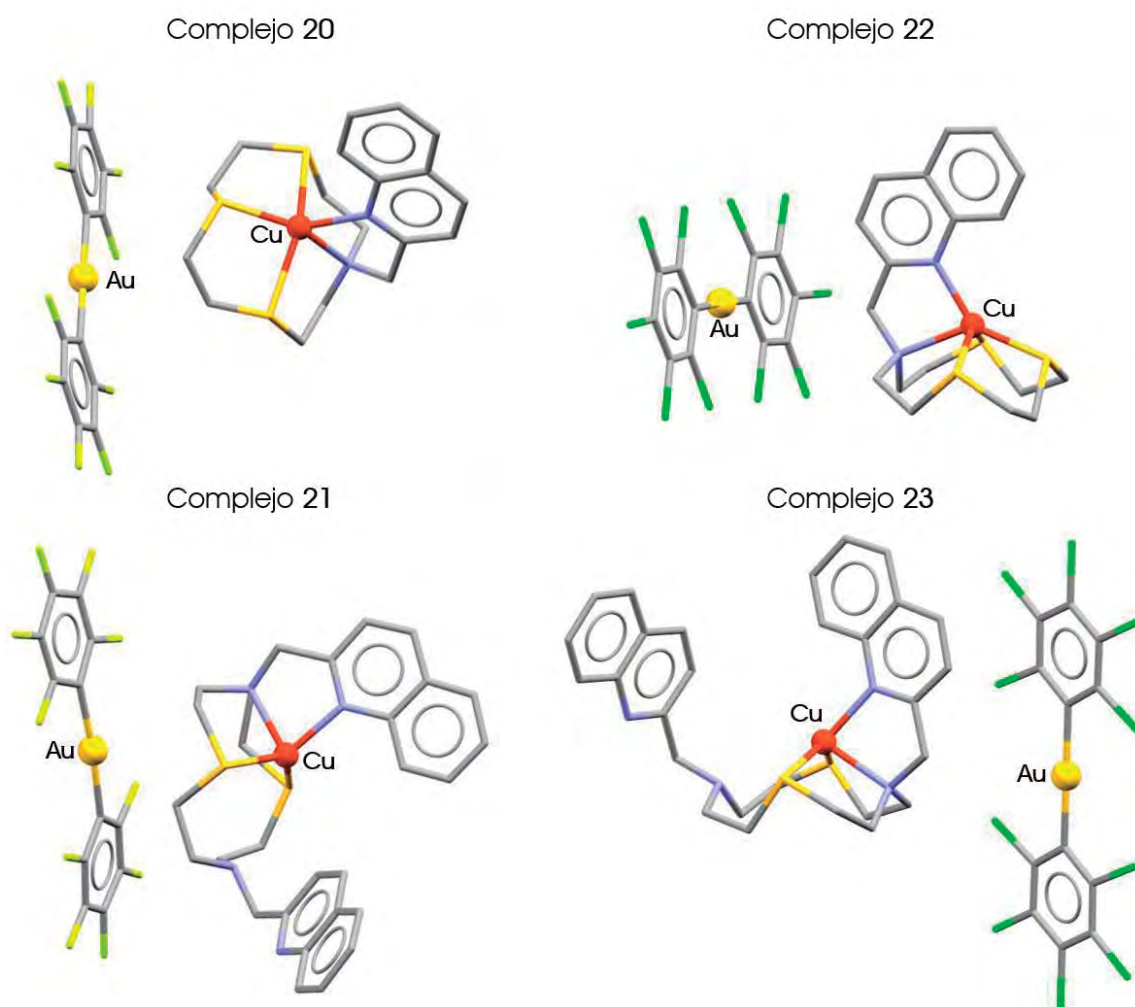


Figura 2.2.3. Estructuras cristalinas de los complejos $[CuL][AuR_2]$ ($L = L_4$ (**20, 22**) y L_5 (**21**·(*n*-hexano), **23**)).

En los fragmentos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]^-$ se mantiene la estructura típica de aniones bis(perhalofenil)aurato(I), con ángulos C-Au-C próximos a la linealidad en todos los casos (máxima desviación 4.59° en el complejo **21**·(*n*-hexano)) y distancias Au-C que van desde 2.035(4) a 2.069(10) Å.

En cuanto a los fragmentos catiónicos $[\text{Cu}(\text{L})]^+$, la presencia de uno o dos grupos metilquinolina determina el entorno de coordinación del centro metálico. Así, en los complejos en los que el ligando macrocíclico es L_4 , el centro de cobre se coordina a todos los átomos dadores presentes en el ligando (S_3N_2). El índice de coordinación de cobre asciende a cinco, adoptando un entorno de pirámide de base cuadrada ligeramente distorsionada ($\tau = 0.11$ (**20**) y 0.12 (**21**·(*n*-hexano))), con el nitrógeno de la quinolina en el vértice de la pirámide y los cuatro átomos dadores del macrociclo ocupando las posiciones basales de la pirámide. Sin embargo, cuando el macrociclo empleado es el que tiene dos grupos metilquinolina (L_5), el centro de cobre se coordina únicamente a los dos átomos de azufre, a uno de los átomos de nitrógeno del macrociclo y al nitrógeno de un grupo metilquinolina, es decir, a cuatro átomos dadores de los seis posibles ($\text{S}_2\text{N}_2/\text{S}_2\text{N}_4$). El índice de coordinación de cobre en estos complejos es cuatro, mostrando una geometría tetraédrica muy distorsionada con los ángulos A-Cu-B (A y/o B = S y/o N) que van desde aproximadamente 80 a 130° . La distorsión observada en todos los derivados se debe, presumiblemente, a la rigidez del ligando macrocíclico.

Las distancias de enlace Cu-S y Cu- N_{Mc} (N_{Mc} = nitrógeno presente en el fragmento macrocíclico [12]ane S_3N) en los complejos con el ligando L_4 (**20** y **22**) están en el rango 2.233(2)-2.8769(16) y 2.233(6)-2.306(4) Å, respectivamente. Al ser los primeros complejos obtenidos con este ligando macrocíclico y cobre en estado de oxidación +1, no hay en la bibliografía estructuras con las que poder comparar este rango de valores. Sin embargo, sí que existe una estructura con un ligando que contiene la unidad macrocíclica S_3N coordinado a un centro de cobre en estado de oxidación +2 ^[21], en la que las distancias Cu-S van de 2.347(7) a 2.801(8) Å y la Cu-N es 2.059(17) Å, distancias en general más cortas que las que observamos en los complejos **20** y **22**. En cuanto a las distancias Cu- N_{Q} (N_{Q} = nitrógeno presente en el fragmento quinolina) observadas en estos nuevos derivados sintetizados (2.050(4) (**20**), 2.015(6) y 2.014(6) (**22**)), éstas son más cortas que las Cu- N_{Mc} , lo que está relacionado con la existencia de una retrodonación π desde el centro metálico a la unidad quinolina ^[22].

En cuanto a los complejos con el ligando L_5 (**21**·(*n*-hexano) y **23**) las distancias Cu-S van desde 2.259(3) hasta 2.2819(12) Å, siendo ligeramente más cortas que las encontradas en los complejos con el ligando L_4 . Las distancias Cu- N_{Mc} son 2.181(3) y 2.217(7) Å para los complejos **21**·(*n*-hexano) y **23**, respectivamente, las cuales son también ligeramente más cortas que las

encontradas en los derivados con el ligando L_4 . Esto puede deberse a que el centro de cobre presenta un menor índice de coordinación en los complejos con el ligando L_5 que con L_4 , por lo que forma enlaces más fuertes. Por último, las distancias Cu-N_Q en este caso también son más cortas que en el caso de los complejos **20** y **22**, siendo 2.054(3) y 2.040(7) Å en los complejos **21**·(*n*-hexano) y **23**, respectivamente. Las distancias Cu-S encontradas en otros complejos con el cobre en estado de oxidación +2 con la unidad macrocíclica del ligando L_5 son ligeramente superiores a las encontradas en estos derivados, y van desde 2.3136(6) ^[23] a 2.6669(7) Å ^[22]. Sin embargo, las distancias Cu-N_{Mc} y Cu-N_{Pv} (N_{Pv} = nitrógeno presente en el grupo piridilo) encontradas en la bibliografía son ligeramente más cortas que las que muestran estos derivados, y van desde 2.007(3) a 2.259(3) Å y desde 1.992(3) a 2.003(2) Å ^[22, 24], respectivamente.

Merece la pena señalar que si bien las distancias Cu-N_Q son muy parecidas en las cuatro estructuras (ver tabla 2.2.2), las distancias Cu-N_{Mc} muestran una mayor variedad de valores, correspondiendo las distancias más cortas a los derivados tetracoordinados, como es de esperar. En cuanto a las distancias Cu-S, éstas son en general más cortas lógicamente en los complejos con índice de coordinación cuatro, si bien en los compuestos pentacoordinados **20** y **22** cada centro de cobre presenta una distancia Cu-S corta y otras dos bastante más largas, como puede observarse en la tabla 2.2.2.

Por otro lado, en esta serie de complejos merece la pena analizar con detalle el empaquetamiento molecular de la estructura cristalina. Así, en el complejo $[\text{Cu}(L_4)][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (**20**) los fragmentos catiónicos $[\text{Cu}(L_4)]^+$ se colocan a lo largo del eje cristalográfico α , de tal forma que hay dos unidades catiónicas que interactúan entre sí a través de contactos π entre los anillos aromáticos del ligando, con una distancia entre centroides de 3.594 Å.

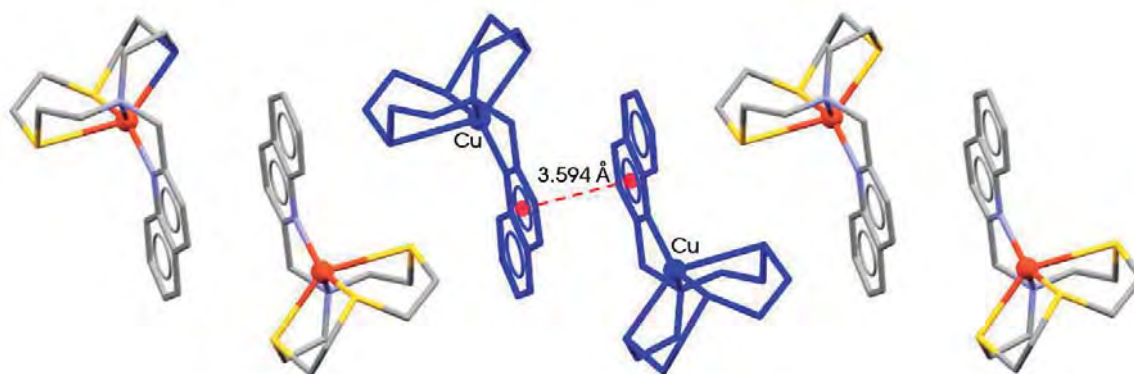


Figura 2.2.4. Estructura extendida de las unidades catiónicas del complejo $[\text{Cu}(L_4)][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (**20**).

Sin embargo, en el complejo $[\text{Cu}(\text{L}_4)][\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ (**22**), que tienen el mismo fragmento catiónico que el complejo **20**, las unidades $[\text{Cu}(\text{L}_4)]^+$ se colocan de forma diferente. La estructura se extiende en las tres dimensiones del espacio a través de contactos $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ que van desde 3.380 a 3.497 Å, formando cavidades rectangulares o cuadradas a lo largo del plano cristalográfico bc , y en las que se sitúan dos fragmentos catiónicos $[\text{Cu}(\text{L}_4)]^+$ por cavidad. Las unidades que se sitúan en las cavidades rectangulares mantienen contactos π entre los sustituyentes quinolina (3.691 Å), mientras que las que se sitúan en las cuadradas se colocan de forma complementaria.

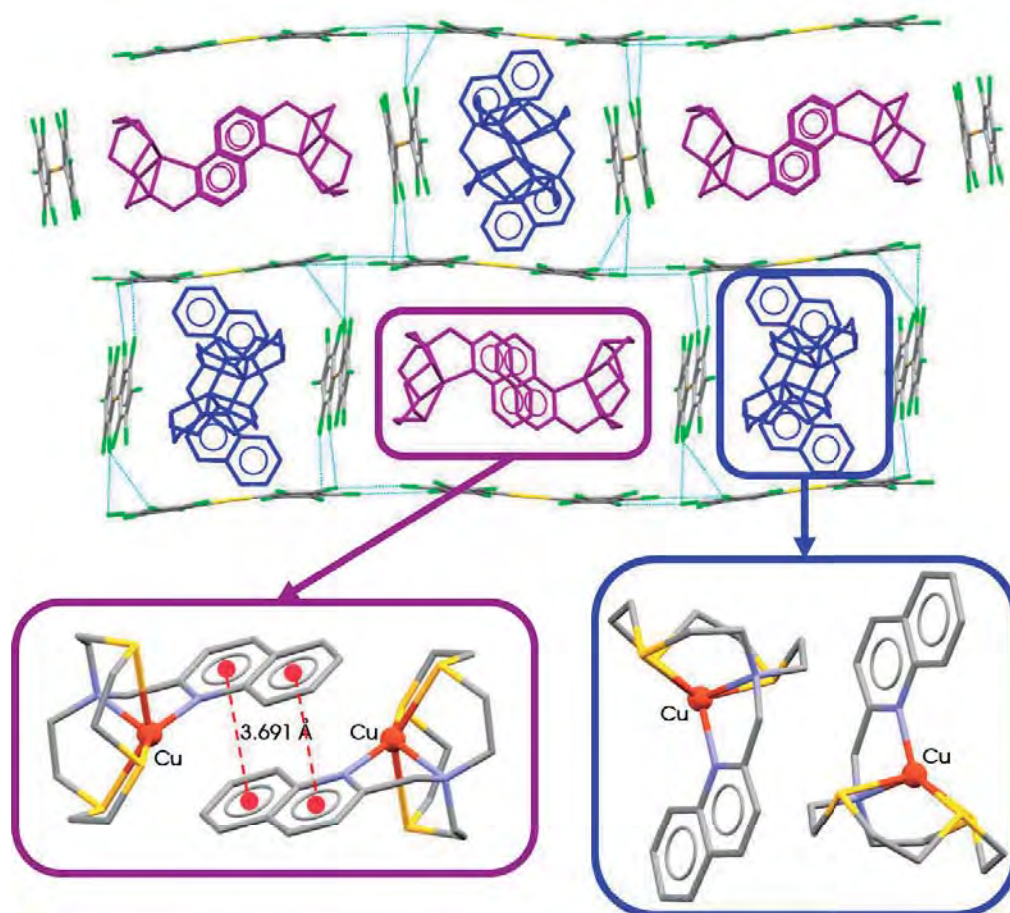


Figura 2.2.5. Estructura extendida del complejo $[\text{Cu}(\text{L}_4)][\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ (**22**).

El complejo $[\text{Cu}(\text{L}_5)][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (**21**) cristaliza con una molécula de *n*-hexano por cada molécula de complejo, y se extiende en el espacio a través de contactos $\text{F}\cdots\text{F}$ (2.830 Å) entre unidades bis(aril)aurato(I), y $\text{F}\cdots\text{H}$ (2.561 Å) entre aniones $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ y los hidrógenos de la molécula de disolvente de cristalización. En esta estructura, los fragmentos catiónicos $[\text{Cu}(\text{L}_5)]^+$ se colocan con una de las unidades quinolina interaccionando con una molécula contigua a través de contactos π entre los anillos aromáticos de 3.741 Å (figura 2.2.6). Por otro lado, el

complejo $[\text{Cu}(\text{L}_5)][\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ (**23**) no tiene disolvente de cristalización y se extiende a través de interacciones $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ de 3.445 Å, como el complejo **22** que tiene el mismo grupo arilo coordinado al centro de Au(I). Además, la diferencia principal entre ambas estructuras con el ligando L_5 es la colocación de los fragmentos catiónicos $[\text{Cu}(\text{L}_5)]^+$, ya que en el complejo **23** se sitúan de forma complementaria sin que se produzcan interacciones entre los diferentes grupos quinolina (figura 2.2.6).

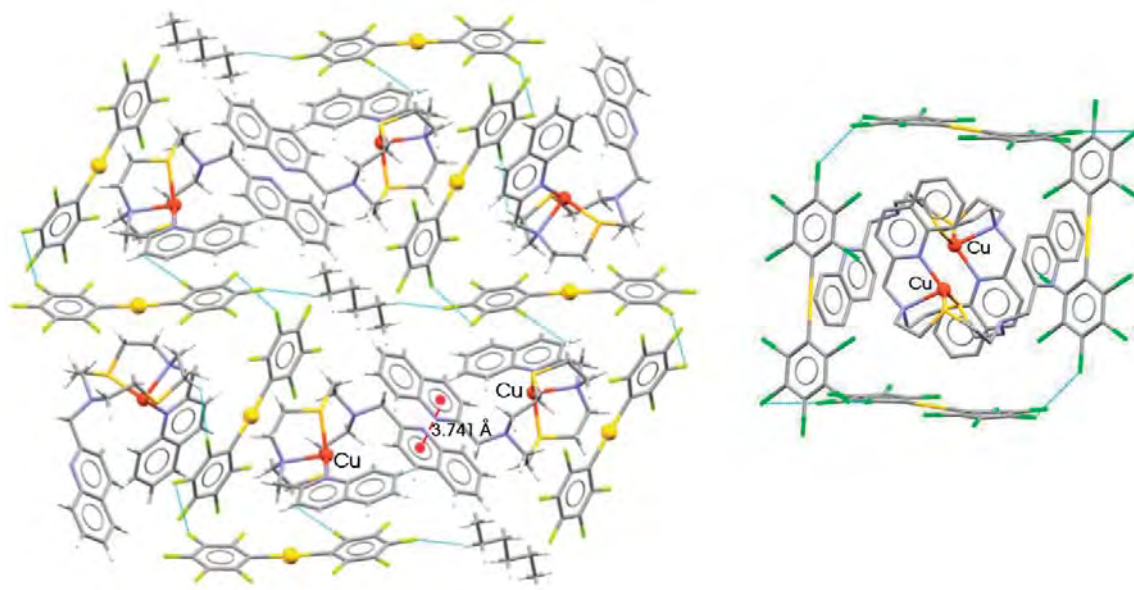


Figura 2.2.6. Estructura extendida de los complejos $[\text{Cu}(\text{L}_5)][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\cdot(n\text{-hexano})$ (**21**) (izquierda) y $[\text{Cu}(\text{L}_5)][\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ (**23**) (derecha).

Tabla 2.2.2. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados de las estructuras cristalinas de los complejos **20-23**. * La estructura del complejo **22** tiene dos unidades $\{[\text{Cu}(\text{L}_4)][\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]\}$ por unidad asimétrica.

	20	21	22*	23
Au-C	2.049(5)	2.035(4)	2.040(6)	2.057(6)
	2.054(5)	2.039(5)	2.037(6)	2.059(6)
C-Au-C	178.9(2)	175.41(17)	178.0(3)	176.2(3)
Cu-S	2.5517(15)	2.2601(11)	2.673(2)	2.526(2)
	2.2558(16)	2.2819(12)	2.233(2)	2.240(2)
	2.8769(16)		2.705(2)	2.840(2)
Cu-N _{Mc}	2.306(4)	2.181(3)	2.233(6)	2.238(6)
Cu-N _Q	2.050(4)	2.054(3)	2.015(6)	2.014(6)

2.2.3. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos de Au(I)-Cu(I) **20** y **22**.

A continuación, se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades ópticas de los complejos $[\text{Cu}(\text{L}_4)][\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]$ ($\text{X} = \text{F}$ (**20**), Cl (**22**)), ya que los complejos obtenidos a partir de las reacciones con el ligando L_5 con dos sustituyentes metilquinolina (**21** y **23**) no son luminiscentes. Si se analizan las estructuras de los complejos $[\text{Cu}(\text{L}_5)][\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]$ ($\text{X} = \text{F}$ (**21**·(*n*-hexano)), Cl (**23**)), se observa que uno de los dos sustituyentes metilquinolina presentes en el L_5 queda libre, es decir, sin coordinarse al centro de cobre, lo que podría favorecer procesos de desactivación no radiativos gracias a la formación de estados excitados plano-cuadrados.

En primer lugar, se han registrado los espectros de absorción UV-visible en disoluciones diluidas empleando THF como disolvente (figura 2.2.7). El ligando L_4 libre muestra un espectro de absorción estructurado, con máximos a 240, 260, 303 y 316 nm (ϵ entre 1031 y 1919 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$). Las bandas a alta energía se pueden asignar a transiciones desde un orbital no enlazante a un orbital σ antienlazante, mientras que los máximos que aparecen a menor energía corresponden a transiciones internas en los grupos quinolina^[25]. Por su parte, los complejos **20** y **22** muestran bandas de absorción a alta energía (247 y 264 nm para el complejo **20**, o 258 y 276 para el complejo **22**), que coinciden con las bandas de los espectros de absorción de los precursores heterometálicos y del ligando L_4 . Estas han sido previamente asignadas a transiciones que tienen lugar entre los orbitales $\pi\text{-}\pi^*$ de los anillos perhalofenílicos^[26] o a transiciones internas en el macrociclo^[25]. Además, en los espectros de absorción de estos derivados se pueden observar las bandas de absorción a baja energía debidas a las transiciones internas que se producen en el sustituyente quinolina, que aparecen a 306 y 319 ($\epsilon = 4259$ y 3724 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$) para el complejo **20** y a 305 y 318 ($\epsilon = 7970$ y 4919 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$) para el complejo **22**.

Tabla 2.2.3. Posición de las bandas de los espectros de absorción UV-vis en THF de los complejos **20** y **22** y del ligando L_4 .

Complejo	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$)
20	247 (12369), 264 (8407), 306 (4259), 319 (3724)
22	258 (18141), 276 (17189), 305 (7970), 318 (4919)
L_4	240 (1919), 260 (1379), 303 (1031), 316 (1206)

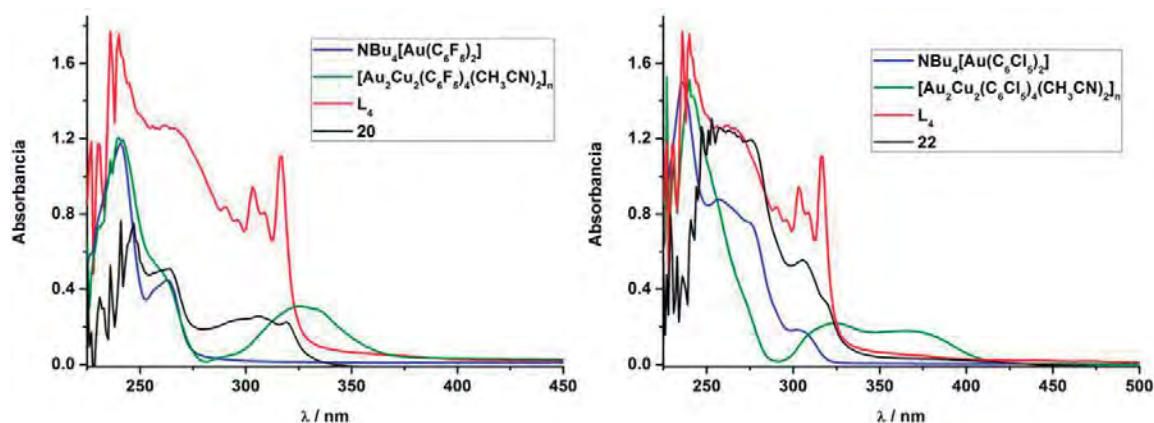


Figura 2.2.7. Espectros de absorción UV-vis en disolución del complejo **20** y de los precursores $[\text{Au}_2\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$, $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ y L_4 en THF (izquierda) y del complejo **22** y de los precursores $[\text{Au}_2\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$, $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ y L_4 en THF (derecha).

Asimismo, se han registrado los espectros de absorción UV-visible en estado sólido para ambos derivados, los cuales se van a analizar en detalle en el estudio teórico a nivel TD-DFT de las propiedades ópticas.

Por último, se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades luminiscentes de estos dos complejos. Así, se registró el espectro de emisión de los derivados **20** y **22** en estado sólido (figura 2.2.8), observando que ambos tienen la misma emisión, tanto a temperatura ambiente como a 77 K. A temperatura ambiente muestran un máximo a 595 y 596 nm, respectivamente, que se mantienen al realizar las medidas a la temperatura del nitrógeno líquido.

Tabla 2.2.4. Propiedades fotofísicas de los complejos **20** y **22** en estado sólido.

Complejo	Emisión (Excitación)		τ / ns	ϕ
	Tª ambiente	77 K		
20	595 (366)	595 (440)	739	5.7
22	596 (367)	596 (390)	871	5.3

Además, para los complejos **20** y **22** se ha medido el tiempo de vida (739 y 871 ns, respectivamente) y el rendimiento cuántico (5.7 y 5.3%, respectivamente), obteniendo también valores muy similares para los dos derivados. El tiempo de vida de ambos complejos es del orden de cientos de nanosegundos, lo que, junto con el amplio desplazamiento de Stokes, sugieren que la emisión se puede tratar de un proceso fosforescente.

Analizando estos resultados se observa que ambos complejos exhiben las mismas propiedades ópticas, independientemente del ligando perhalofenilo coordinado al centro de oro. Por tanto, teniendo en cuenta la naturaleza iónica de estos derivados, se puede proponer que la luminiscencia tiene su origen únicamente en el fragmento catiónico $[\text{Cu}(\text{L}_4)]^+$ presente en ambos complejos.

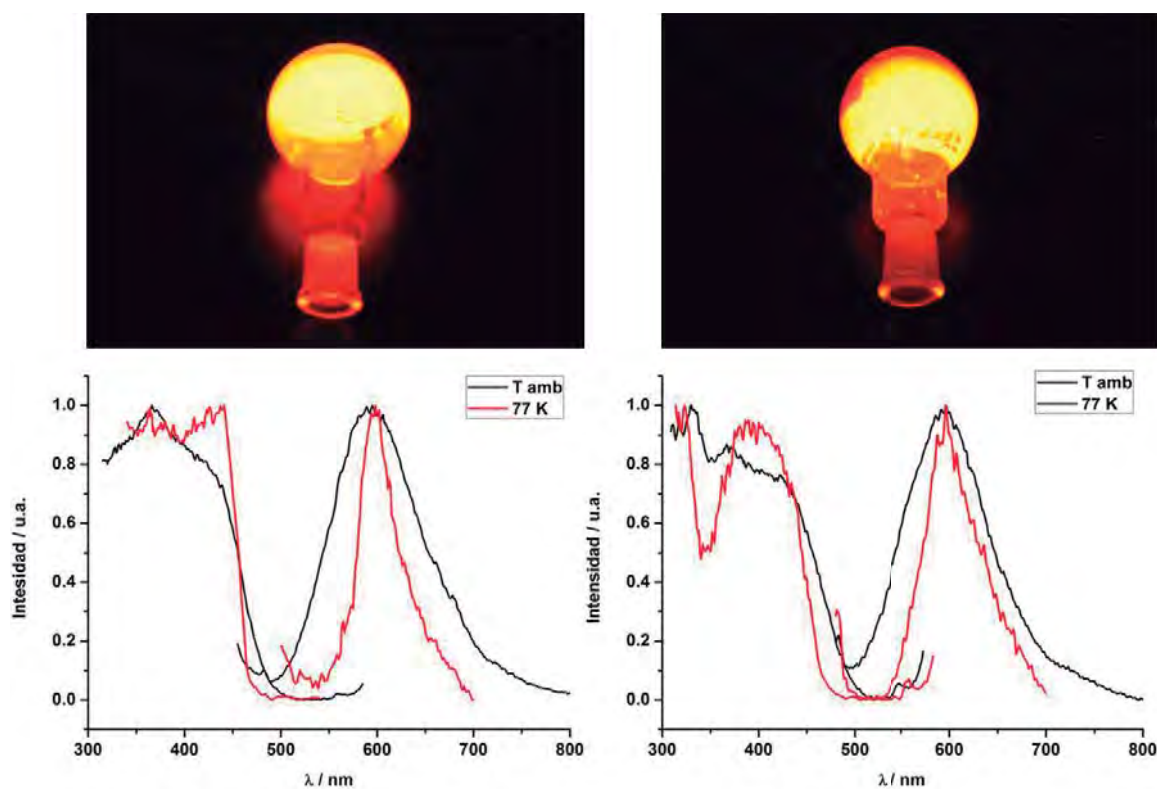


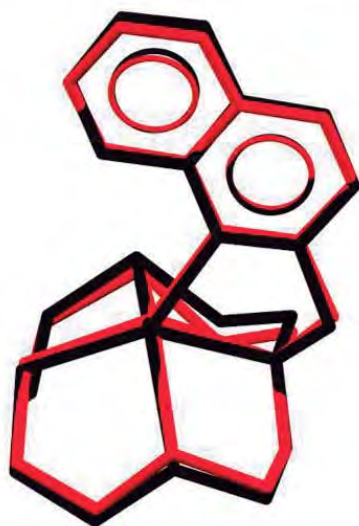
Figura 2.2.8. Fotografía de los complejos **20** (superior izquierda) y **22** (superior derecha) bajo luz ultravioleta y espectros de excitación y emisión de los complejos **20** (inferior izquierda) y **22** (inferior derecha) en estado sólido.

2.2.4. Estudio teórico a nivel DFT y TD-DFT de las propiedades ópticas de los complejos de Au(I)-Cu(I) **20** y **22**.

Con el objetivo de estudiar el origen de las propiedades ópticas que presentan los derivados $[\text{Cu}(\text{L}_4)][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (**20**) y $[\text{Cu}(\text{L}_4)][\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ (**22**), se han llevado a cabo cálculos teóricos DFT y TD-DFT para calcular las excitaciones electrónicas que se pueden asociar con su comportamiento luminiscente.

Teniendo en cuenta que ambos complejos exhiben las mismas propiedades ópticas, en el apartado anterior se ha planteado la hipótesis de que el origen de la luminiscencia puede deberse únicamente al fragmento catiónico $[\text{Cu}(\text{L}_4)]^+$. Debido a ello, los cálculos teóricos se han realizado sobre un modelo optimizado de dicho fragmento, partiendo de la estructura obtenida mediante difracción de rayos X de monocristal. En primer lugar, se han comparado los fragmentos catiónicos obtenidos para cada complejo mediante la superposición de sus estructuras y, como puede observarse en la figura 2.2.9, ambos son muy similares. A continuación, se seleccionó el fragmento catiónico del complejo **20** como estructura a partir de la cual se ha llevado a cabo la optimización a nivel DFT/pbe1pbe, obteniendo una estructura optimizada (modelo **20a**), que representa las interacciones y el entorno de coordinación encontrados para estos complejos en sus estructuras cristalinas (tabla 2.2.5).

Fragmento $[\text{Cu}(\text{L}_4)]^+$ de los complejos **20** (rojo) y **22** (negro)



Modelo **20a** optimizado mediante cálculos DFT

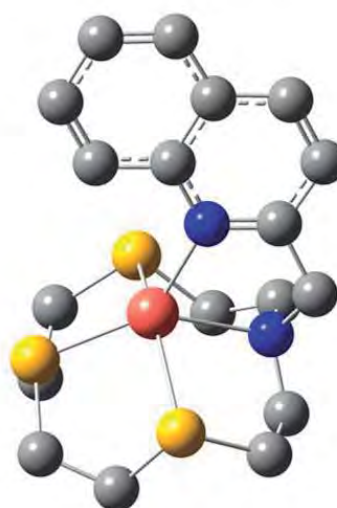


Figura 2.2.9. Superposición de los fragmentos catiónicos $[\text{Cu}(\text{L}_4)]^+$ de los complejos **20** y **22** (izquierda) y modelo optimizado **20a** (derecha).

Tabla 2.2.5. Distancias y ángulos seleccionados de las estructuras cristalinas de los complejos **20-22** y del modelo optimizado **20a**.

	20	22	20a
Cu-S	2.5517(15)	2.673(2)	2.526(2)
	2.2558(16)	2.233(2)	2.240(2)
	2.8769(16)	2.705(2)	2.840(2)
Cu-N_{Mc}	2.306(4)	2.233(6)	2.238(6)
Cu-N_Q	2.050(4)	2.015(6)	2.014(6)

Así, con el modelo optimizado a partir de a la estructura se ha realizado, en primer lugar, un estudio de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones de mayor intensidad (figura 2.2.11). Para ello, se ha realizado un análisis de población, que nos muestra la composición de dichos orbitales y cuyos resultados aparecen recogidos en la tabla 2.2.6.

En base a los resultados obtenidos a partir del análisis de población, se puede establecer que los orbitales moleculares vacíos de menor energía, los orbitales LUMO y LUMO+1, se centran mayoritariamente en el fragmento metilquinolina del ligando L₄ (98%). Por su parte, el orbital LUMO+2 se centra en la parte macrocíclica de dicho ligando (81%), mientras que el LUMO+3 se localiza entre esta parte macrocíclica (42%) y el centro metálico de cobre (58%). Por otro lado, los orbitales moleculares ocupados de mayor energía, los orbitales HOMO-HOMO-3 y HOMO-7, están localizados principalmente en la parte macrocíclica del ligando y en el centro de Cu(I) (67-99%). Sin embargo, el orbital HOMO-4 está deslocalizado a lo largo de todo el fragmento catiónico y el orbital HOMO-6 se localiza en el sustituyente metilquinolina del ligando L₄ (87%). Analizando estos resultados, se puede anticipar que las transiciones de mayor intensidad serán, mayoritariamente, transferencias de carga desde el fragmento macrocíclico y el centro de Cu(I) hacia el sustituyente metilquinolina.

A continuación, se ha llevado a cabo el cálculo TD-DFT de las primeras excitaciones single-singlete en el modelo optimizado **20a**. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 2.2.7 y describen las bandas de absorción que aparecen en el espectro de absorción UV-visible en estado sólido a mayores energías. Así, la transición de mayor intensidad aparece a 306.5 nm, y consiste en una transición desde el orbital ocupado HOMO-2 al orbital vacío LUMO. Teniendo en cuenta el carácter de estos orbitales, esta excitación se puede describir como una transferencia de carga desde la parte macrociclo+Cu(I) (67% del orbital HOMO-2) hacia el sustituyente metilquinolina (98% del orbital LUMO). Si se analizan el resto de las excitaciones, se observa que son de naturaleza variada, y que pueden asignarse a transferencias de carga entre las diferentes partes de la

molécula o a transferencias internas entre cada una de las partes que conforman el catión $[\text{Cu}(\text{L}_4)]^+$.

Por otro lado, teniendo en cuenta que el origen de la luminiscencia puede ser una transición prohibida, se ha calculado la primera excitación singlete-triplete, que aparece a 477.09 nm y consiste en una transición mixta HOMO-4 \rightarrow LUMO (19%) y HOMO-2 \rightarrow LUMO (44%). Estas excitaciones se pueden asignar a una transferencia de carga desde la parte macrociclo+Cu(I), que participa en un 65 y 67% en los orbitales HOMO-4 y HOMO-2, respectivamente, hacia el sustituyente metilquinolina, que contribuye al orbital LUMO en un 98%. Como se puede observar en la siguiente imagen, esta excitación aparece desplazada hacia el rojo respecto del máximo de absorción de la parte de menor energía e intensidad del espectro de absorción UV-vis en estado sólido. Este hecho no es inusual en transiciones cuyo origen está en una transferencia de carga, como es este caso, ya que los cálculos teóricos DFT y TD-DFT tienden a subestimar las transferencias de carga^[27].

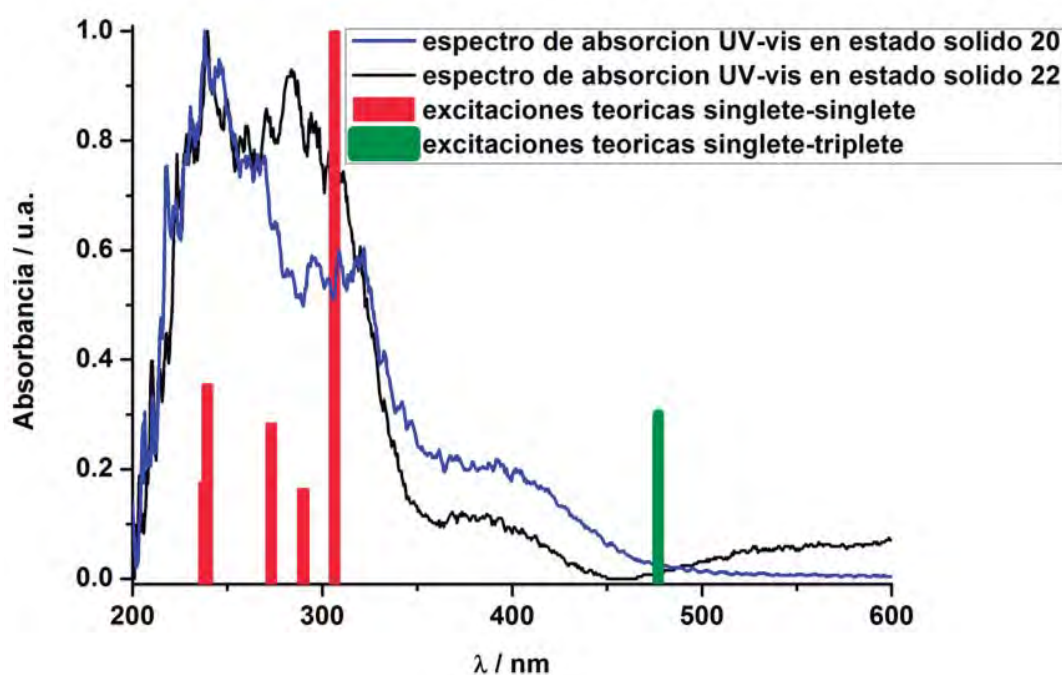


Figura 2.2.10. Espectro de absorción UV-vis en estado sólido de los complejos 20 y 22, junto con las primeras excitaciones teóricas singlete-singlete (rojo) y la primera excitación teórica singlete-triplete (verde).

Tabla 2.2.6. Análisis de población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes calculadas para el modelo **20a**.

Modelo	Orbital	Cu	Metilquinolina	Macrocielo
20a	LUMO+3	58	0	42
	LUMO+2	11	8	81
	LUMO+1	1	98	1
	LUMO	1	98	1
	HOMO	49	2	49
	HOMO-1	68	8	24
	HOMO-2	46	33	21
	HOMO-3	71	17	12
	HOMO-4	55	35	10
	HOMO-6	13	87	1
HOMO-7	40	1	59	

Tabla 2.2.7. Cálculos TD-DFT de las primeras excitaciones singlete-singlete y de la primera excitación singlete-triplete del modelo **20a**. ^a Se incluyen las excitaciones con fuerza del oscilador mayor de 0.01. ^b Valor $2 \times |\text{coeff}|^2 \times 100$.

Modelo	Excitación ^a	$\lambda_{\text{calc}} / \text{nm}$	f / s	Contribución ^b
20a	S ₀ → S ₃	306.53	0.076	HOMO-2 → LUMO (88%)
	S ₀ → S ₆	290.23	0.0124	HOMO → LUMO+2 (77%)
	S ₀ → S ₇	289.74	0.0125	HOMO-4 → LUMO (57%) HOMO-3 → LUMO (14%) HOMO → LUMO+2 (11%)
	S ₀ → S ₁₀	273.1	0.0216	HOMO-6 → LUMO (65%) HOMO-2 → LUMO+1 (23%)
	S ₀ → S ₁₆	239.49	0.027	HOMO-4 → LUMO+1 (14%) HOMO-3 → LUMO+1 (14%) HOMO-2 → LUMO+1 (54%)
	S ₀ → S ₁₇	237.6	0.0134	HOMO-7 → LUMO (11%) HOMO-1 → LUMO+3 (72%)
	S ₀ → T ₁	477.09	---	HOMO-4 → LUMO (19%) HOMO-2 → LUMO (44%)

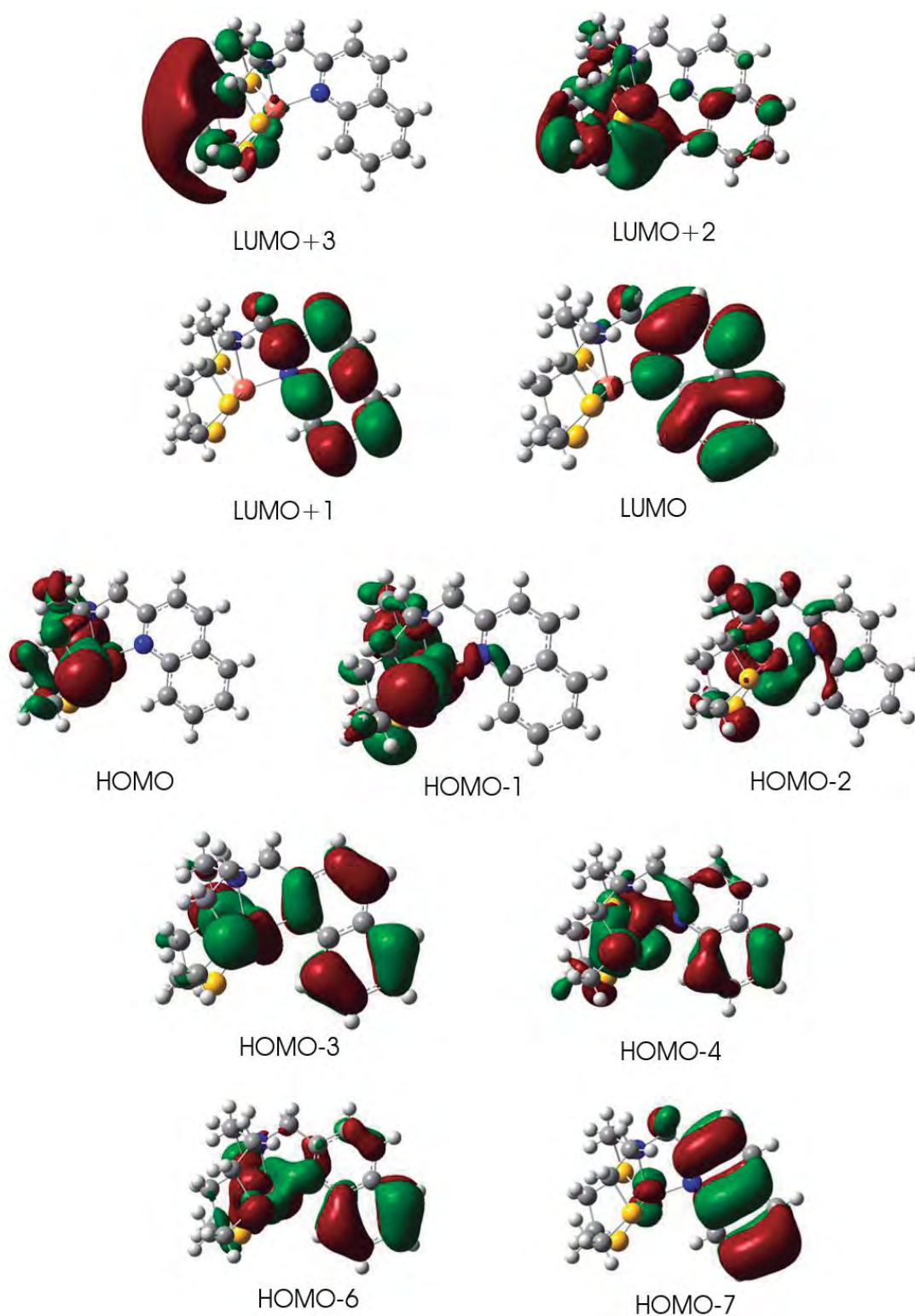


Figura 2.2.11. Orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas más intensas calculadas para el modelo 20a.

A continuación, a la vista de los resultados experimentales y de los cálculos teóricos TD-DFT, se han llevado a cabo cálculos DFT de optimización del primer estado excitado triplete T_1 partiendo del modelo $[Cu(L_4)]^+$ **20a** optimizado previamente en el estado fundamental S_0 .

Con la optimización del primer estado excitado triplete, se puede obtener información de la distorsión estructural que sufre el catión $[Cu(L_4)]^+$ en el estado excitado. Como puede verse en la siguiente imagen, la modificación más significativa en la estructura del modelo **20a-T₁** respecto a la del **20a-S₀** es la posición del grupo quinolina. Esta distorsión se puede evaluar a través del ángulo Centroide*-N_Q-Cu, que pasa de ser 172.07° en el estado fundamental a 150.48° en el estado excitado triplete (*centroide calculado para el anillo aromático NC₅H₂ del grupo quinolina).

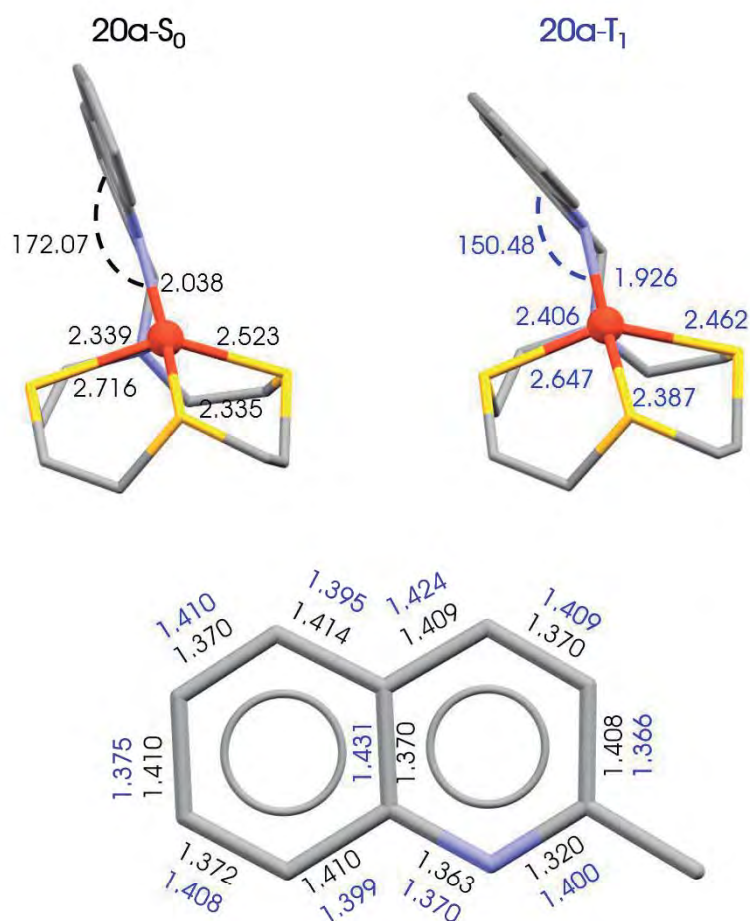


Figura 2.2.12. Modelo optimizado **20a-S₀** en el estado fundamental (superior izquierda) y modelo optimizado **20a-T₁** en el primer estado excitado triplete (superior derecha) con distancias Cu-S, Cu-N y el ángulo Centroide*-N_Q-Cu. Representación del grupo metilquinolina con las distancias de enlace en el estado fundamental (negro) y en el estado excitado (azul) (inferior).

En cuanto a las distancias de enlace, tanto las distancias Cu-S y Cu-N, como las distancias de enlace en el ligando quinolina sufren modificaciones al pasar del estado fundamental al primer estado excitado triplete. La distancia Cu-N_Q es la que mayor distorsión sufre en la excitación, pasando de ser 2.038 a 1.926 Å, junto con una de las distancias C-N_Q que se alarga desde 1.320 hasta los 1.400 Å en el estado excitado.

Analizando la distorsión de la estructura en el estado excitado triplete **20a-T₁** se confirma que el origen de las propiedades fosforescentes de los complejos **20** y **22** puede estar relacionado con transiciones de carga que involucran principalmente al centro de cobre y al ligando quinolina, como anticipaban los cálculos teóricos TD-DFT llevados a cabo.

Por último, se ha determinado la energía de emisión teórica para este modelo [Cu(L₄)]⁺ **20a**. Para ello, en primer lugar, se calculó la energía del primer estado excitado triplete **20a-T₁**, y a continuación se calculó la energía del estado fundamental manteniendo la estructura del estado triplete optimizado a través de un cálculo DFT de energía puntual (**20a-S₀** con estructural del **20a-T₁**). La diferencia energética entre las dos estructuras es una estimación de la energía de emisión del sistema, así, el resultado obtenido es 620 nm. Este valor está ligeramente desplazado hacia menor energía respecto a lo obtenido experimentalmente (595 y 596 nm) para los complejos **20** y **22**, respectivamente. No obstante, como se ha comentado anteriormente, los cálculos DFT tienden a infravalorar las transiciones cuyo origen es una transferencia de carga ^[27], con lo que se puede establecer que el resultado obtenido es una buena representación de la emisión obtenida experimentalmente. En la siguiente imagen se pueden observar los resultados obtenidos mediante cálculos teóricos tanto a nivel DFT (emisión) como TD-DFT (excitación).

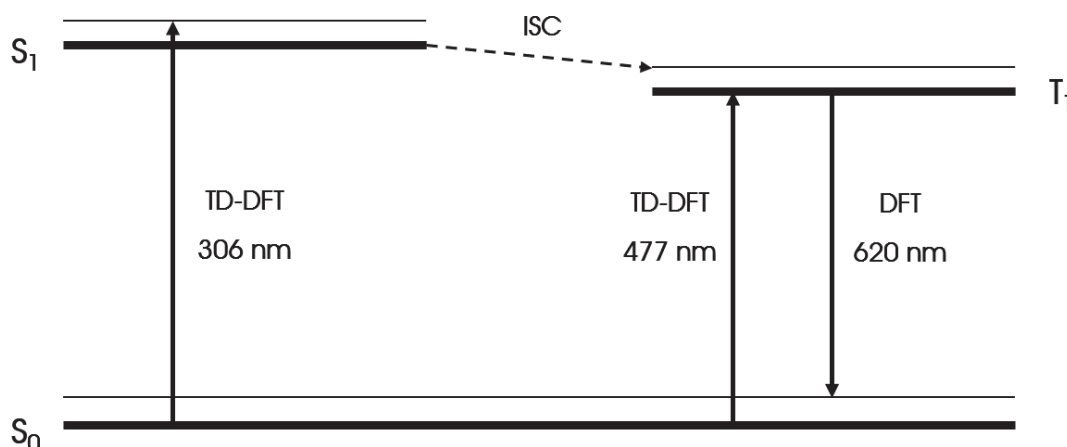


Figura 2.2.13. Representación de los cálculos teóricos llevados a cabo en el modelo **20a**.

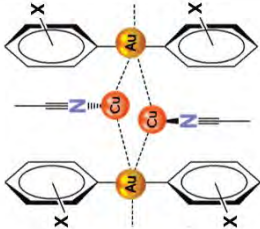
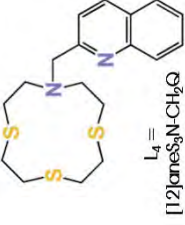
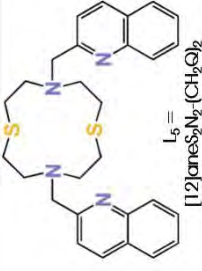
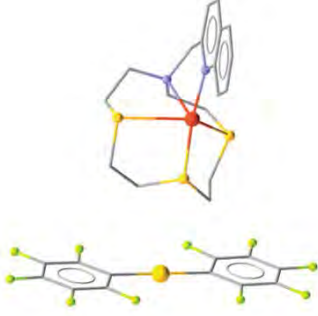
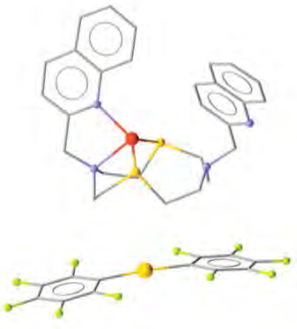
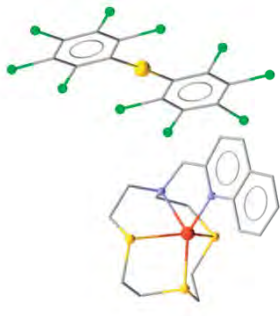
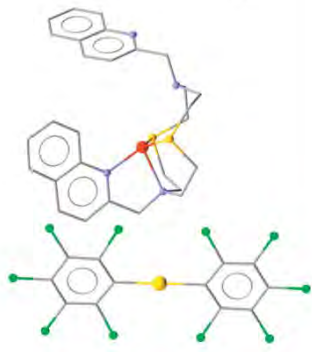
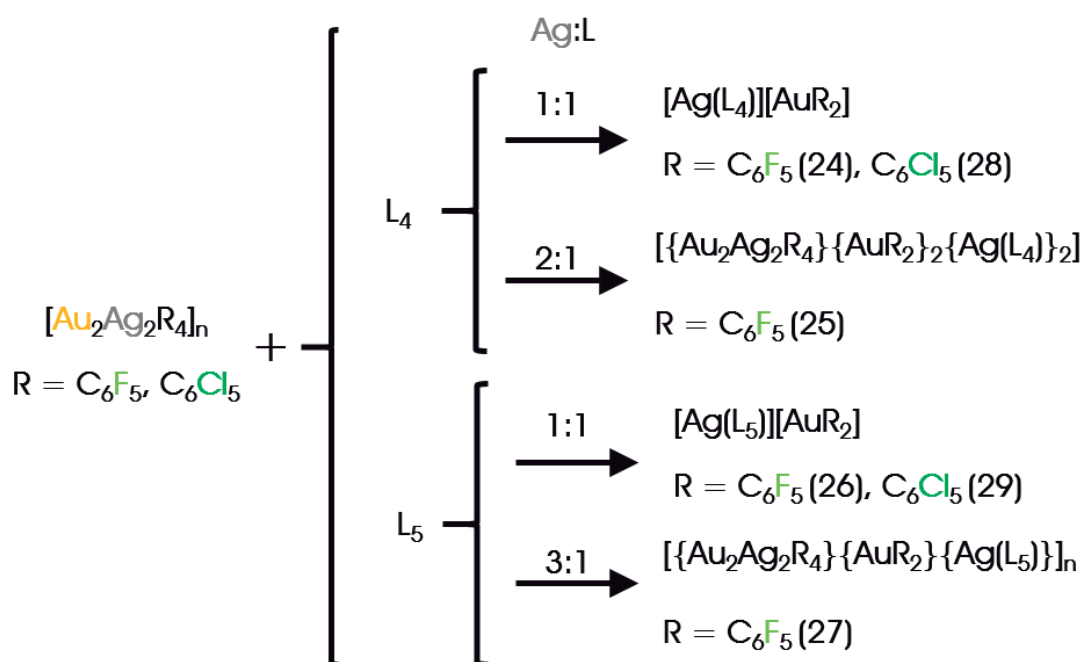
	<p>$X = F$</p>	<p>$L_4 = [12]aneS_2N-CH_2Q$</p>  <p>$L_5 = [12]aneS_2N_2-(CH_2Q)_2$</p> 	<p>$\lambda_{em} = 595 \text{ nm}$ $\tau = 739 \text{ ns}$ $\phi = 5.7$</p>  <p>(20)</p>	 <p>No luminiscente</p> <p>(21)</p>
<p>$X = Cl$</p>	 <p>$\lambda_{em} = 596 \text{ nm}$ $\tau = 871 \text{ ns}$ $\phi = 5.3$</p> <p>(22)</p>	 <p>No luminiscente</p> <p>(23)</p>		

Figura 2.2.14. Cuadro resumen de los complejos de oro y cobre obtenidos en este apartado, junto las propiedades ópticas en estado sólido a temperatura ambiente.

2.3. Derivados de Au(I)-Ag(I) (24-29)

2.3.1. Síntesis y caracterización espectroscópica.

En este apartado se ha estudiado la reactividad de los precursores heterometálicos de oro(I) y plata(I) $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$ y $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]_n$ frente a los ligandos macrocíclicos L_4 y L_5 en diferente proporción molar plata:ligando. En este caso, a diferencia de lo observado para los derivados de Au(I)/Cu(I) estudiados en el apartado anterior, la capacidad coordinativa del ligando, así como la proporción molar empleada, influye en la dimensionalidad y nuclearidad de los complejos obtenidos y, por lo tanto, en el número de interacciones intermetálicas presentes en ellos. Asimismo, se ha observado que el halógeno presente en el grupo arilo coordinado al centro de oro también es un factor clave a la hora de obtener complejos de mayor o menor dimensionalidad.



Esquema 2.3.1. Reacciones que conducen a la síntesis de los complejos 24-29.

La reacción en proporción molar Ag:ligando 1:1, empleando tetrahidrofurano como disolvente, da lugar a la formación de complejos iónicos $[\text{Ag(L)}][\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]$ ($L = L_4$ (**24** (C_6F_5) y **28** (C_6Cl_5)) o L_5 (**26** (C_6F_5) y **29** (C_6Cl_5))), en los que el macrociclo actúa como ligando terminal, coordinándose únicamente al centro de plata, al igual que ocurre en los derivados de oro y cobre.

Teniendo en cuenta el mayor número de átomos dadores presentes en estos ligandos respecto a los empleados en el Capítulo 1 debido a la presencia de los sustituyentes metilquinolina, se pensó en la posibilidad de que éstos pudiesen actuar como ligandos puente entre más de un átomo metálico. Por ello, se llevó a cabo la reacción del ligando L_4 frente al precursor heterometálico $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(Et_2O)_2]_n$ en proporción molar plata:ligando 2:1, obteniéndose el complejo $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ag(L_4)\}_2]$ (**25**). Este nuevo derivado, como se verá más adelante en el análisis de su estructura cristalina, es una macromolécula discreta en la que el ligando actúa como puente entre dos centros de plata a través de uno de los átomos de azufre, y muestra contactos $Au \cdots Au$, $Au \cdots Ag$ y $Ag \cdots Ag$. Sin embargo, cuando se llevó a cabo la misma reacción con el ligando L_5 en lugar de con L_4 , se obtuvo el polímero $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ag(L_5)\}]_n$ (**27**), que muestra una proporción molar 3:1, por lo que queda ligando L_4 sin reaccionar en la disolución. Así, al llevar a cabo la reacción en la proporción molar adecuada, se obtiene el derivado **27** puro sin que quede exceso de ligando macrocíclico en disolución. Del mismo modo, para intentar sintetizar un complejo polimérico similar al complejo **27**, pero empleando el ligando L_4 en proporción molar 3:1, se obtiene el derivado **25**, y el precursor heterometálico que se ha añadido en exceso queda sin reaccionar. Este hecho parece indicar que la estequiometría obtenida depende únicamente del número de centros dadores presentes en el ligando macrocíclico, N_2S_3 en L_4 y N_4S_2 en L_5 .

Por otro lado, las reacciones del precursor heterometálico $[Au_2Ag_2(C_6Cl_5)_4]_n$ frente a cualquiera de los dos ligandos (L_4 o L_5) en mayor proporción de plata por cada ligando (2:1 o 3:1), dan lugar a la formación de los derivados iónicos **28** o **29**, quedando en todos los casos $[Au_2Ag_2(C_6Cl_5)_4]_n$ sin reaccionar en la disolución. Estos resultados apuntan a que la presencia de átomos de cloro en lugar de flúor en los grupos arilo coordinados al centro de oro, bien sea por motivos electrónicos o estéricos, impide la formación de complejos de mayor nuclearidad y/o dimensionalidad.

Todos los complejos obtenidos a temperatura ambiente son estables al aire y la humedad durante largos periodos de tiempo. Además, todos ellos son solubles en disolventes oxígeno dadores, como el tetrahidrofurano o la acetona, parcialmente solubles en diclorometano o dietiléter, e insolubles en hexano. Sus análisis elementales y los datos espectroscópicos están de acuerdo con las estequiometrías propuestas, como se puede observar en la tabla 2.3.1.

Los espectros IR de los nuevos derivados sintetizados muestran, entre otras, las bandas de absorción características del grupo perhalofenilo enlazado al centro de oro, alrededor de 1500, 950 y 780 cm^{-1} para los fluoro-complejos **24-27**, y a 830 y 610 cm^{-1} para los derivados clorados **28** y **29**. Además, todos ellos muestran bandas de absorción correspondientes a los ligandos quinolina, que son de baja intensidad y aparecen entre 1750 y 1500 cm^{-1} .

En sus espectros de RMN de ^1H aparecen las señales de los ligandos neutros L_4 y L_5 , aunque ligeramente ensanchadas y desplazadas respecto a las que aparecen en los ligandos libres, lo que indica que los centros de plata podrían permanecer coordinados al ligando en disolución. En ellos, se observa un multiplete alrededor de 3.0 ppm, correspondiente a los protones del anillo macrocíclico, además de un singlete alrededor de 4.0 ppm, característico del grupo metileno que actúa como puente entre el fragmento quinolina y el macrociclo. Por otro lado, los protones aromáticos del grupo quinolina aparecen como señales bien definidas a resonancias entre 7.18 y 8.47 ppm. Por su parte, los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{19}F de los complejos **24-27** en THF- D_8 recuerdan a los del precursor $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$, mostrando señales alrededor de -116, -165 y -167 ppm, con el patrón característico del derivado pentafluorofenilaurato(I).

En los espectros de masas MALDI(+) se observan picos a una relación masa/carga de 473 (**24**, **25** y **28**) o 597 (**26**, **27** y **29**), correspondientes al fragmento catiónico $[\text{Ag}(\text{L})]^+$ ($\text{L} = \text{L}_4$ o L_5 , respectivamente), lo que confirma la coordinación del centro de $\text{Ag}(\text{I})$ a los ligandos macrocíclicos con sustituyentes colgantes. En los espectros de masas MALDI(-) se observa como pico base la señal correspondiente al anión $[\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]^-$ a una relación m/z de 531 (**24-27**) o 695 (**28-29**). En todos ellos, las distribuciones isotópicas observadas experimentalmente están de acuerdo con las teóricas.

Finalmente, las medidas de conductividad molar en disoluciones diluidas de acetona están de acuerdo con una formulación iónica o con un proceso de disociación en los iones $[\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]^-$ y $[\text{Ag}(\text{L})]^+$ en los complejos **24**, **26**, **28** y **29**, ya que se comportan como electrolitos 1:1, como queda recogido en la tabla 2.3.1. En cambio, el valor de conductividad molar obtenido para el complejo **25** es característico de electrolitos 2:1 (anión/catión), lo que podría indicar la disociación de la molécula en los iones $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ y $[\{\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}\{\text{Ag}(\text{L}_4)\}_2]^{2+}$. Por su parte, la conductividad molar del complejo **27** es la más alta de todas, lo que puede deberse a la formación en disolución de diferentes iones de distinta composición, nuclearidad y carga, ya que el complejo en estado sólido es un polímero.

Tabla 2.3.1. Resumen de los datos espectroscópicos y la conductividad molar de los complejos 24-29.

	24	25	26	27	28	29	
IR (cm ⁻¹)	1498	1501	1496	1501	832	831	
	950	947	950	947	610	610	
	779	780	779	780	1620-1500	1630-1500	
	1750-1600	1630-1600	1625-1580	1680-1600			
RMN de ¹ H (ppm)	2.88-3.22 (m, 16H, CH ₂ Mc)	2.86-3.26 (m, 16H, CH ₂ Mc)	2.86-3.08 (m, 16H, CH ₂ Mc)	2.87-3.11 (m, 16H, CH ₂ Mc)	2.75-3.10 (m, 16H, CH ₂ Mc)	2.87-3.11 (m, 16H, CH ₂ Mc)	
	3.98 (s, 2H, CH ₂ Q)	3.99 (s, 2H, CH ₂ Q)	4.06 (s, 4H, CH ₂ Q)	4.07 (s, 4H, CH ₂ Q)	3.92 (s, 2H)	4.07 (s, 4H)	
	7.53 (d, 1H)	7.54 (d, 1H)	7.18 (t, 2H)	7.18 (t, 2H)	7.49 (d, 1H)	7.18 (t, 2H)	
	7.67 (t, 1H)	7.67 (t, 1H)	7.42 (t, 2H)	7.42 (t, 2H)	7.64 (t, 1H)	7.42 (t, 2H)	
	7.87 (t, 1H)	7.87 (t, 1H)	7.55 (d, 2H)	7.55 (d, 2H)	7.84 (t, 1H)	7.55 (d, 2H)	
	8.01 (d, 1H)	8.01 (d, 1H)	7.93 (d, 2H)	7.92 (d, 2H)	7.98 (d, 1H)	7.92 (d, 2H)	
	8.21 (d, 1H)	8.21 (d, 1H)	8.03 (d, 2H)	8.02 (d, 2H)	8.17 (d, 1H)	8.02 (d, 2H)	
	8.46 (d, 1H)	8.47 (d, 1H)	8.43 (d, 2H)	8.43 (d, 2H)	8.42 (d, 1H)	8.43 (d, 2H)	
	RMN de ¹⁹ F (ppm)	-115.1 (m, 4F, F _o)	-116.4 (m, 4F, F _o)	-116.9 (m, 4F, F _o)	-116.4 (m, 4F, F _o)		
		-165.0 (t, 2F, F _p)	-163.3 (t, 2F, F _p)	-166.8 (t, 2F, F _p)	-163.6 (t, 2F, F _p)	-	-
-165.7 (m, 4F, F _m)		-166.3 (m, 4F, F _m)	-167.5 (m, 4F, F _m)	-166.5 (m, 4F, F _m)			
MALDI (+) (m/z)	473	473	597	597	473	597	
MALDI (-) (m/z)	531	531	531	531	695	695	
Conductividad molar (Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	113	171	115	202	113	105	

2.3.2. Estudio de las estructuras cristalinas de los complejos de Au(I)-Ag(I) 24-29.

Las estructuras cristalinas de los complejos **24-29** se han determinado mediante estudios de difracción de rayos X de monocristal, siendo necesario el empleo de diferentes disolventes para la cristalización de los seis compuestos cuyas estructuras se describen a continuación. Así, se han obtenido monocristales mediante la difusión lenta de *n*-hexano (**24**·THF y **26**) o de vapores de éste (**25** y **27**) sobre una disolución saturada del complejo en tetrahidrofurano. Además, para la cristalización de los complejos **28** y **29** se ha empleado la difusión lenta de *n*-hexano sobre una disolución saturada del compuesto en acetona (**28**) o tolueno (**29**). Hay que señalar que el compuesto **24** cristaliza con una molécula de THF por cada molécula de compuesto.

Las estructuras cristalinas de los complejos **24**·THF, **26**, **28** y **29** confirman la naturaleza iónica de estos derivados, mostrando iones $[Ag(L)]^+$ y $[Au(C_6X_5)_2]^-$ aislados, siendo la distancia metal-metal más corta próxima a 6 Å. En las cuatro estructuras de estos compuestos, el anión bis(perhalofenil)aurato(I) exhibe distancias y ángulos de enlace típicos de estas unidades, las cuales aparecen recogidas en la tabla 2.3.2. Además, en la figura 2.3.1 se puede apreciar que los anillos arilo coordinados al mismo centro de oro son casi coplanares en los complejos **24**·THF, **26** y **28**, mientras que en el complejo **29** estos anillos están girados formando un ángulo diedro próximo a 50°.

En cuanto a los fragmentos catiónicos $[Ag(L)]^+$, la presencia de uno o dos grupos metilquinolina en el ligando L_4 o L_5 , respectivamente, da lugar a que el centro de plata adopte un índice de coordinación de cinco (**24**·THF y **28**) o seis (**26** y **29**), ya que los ligandos se enlazan al metal a través de todos los átomos dadores de que disponen (N_2S_3 o N_4S_2 , respectivamente). El átomo de plata en los complejos **24**·THF y **28** adopta una geometría de pirámide de base cuadrada, ligeramente distorsionada en el complejo **24**·THF ($\tau = 0.11$ y 0.05 para Ag(1) y Ag(2) en las dos unidades asimétricas, respectivamente), y algo más distorsionada en el complejo **28** ($\tau = 0.27$ y 0.34 para Ag(1) y Ag(2) en las dos unidades asimétricas, respectivamente). En estos complejos el nitrógeno de la quinolina se sitúa en el vértice de la pirámide y los cuatro átomos dadores del macrociclo ocupan las posiciones basales. En el caso de los complejos **26** y **29**, los centros de plata muestran una geometría octaédrica bastante distorsionada, con los átomos de azufre en vértices opuestos, aunque con ángulos S-Ag-S de aproximadamente 126° en ambos derivados. En todos los casos, la distorsión es debida a la rigidez del ligando polidentado. Las distancias Ag-S y Ag- N_{Mc} están dentro del rango de valores observados en otras ocasiones para complejos de plata con el ligando 1-aza-4,7,10-trifitriaciclodecano [20, 21, 28-30], que se encuentran en el intervalo 2.503(2)-2.9605(7) y 2.485(4)-2.709(9) Å, respectivamente. Hay que destacar que, al

igual que ocurre en las unidades $[\text{Cu}(\text{L})]^+$ analizadas en el apartado anterior, las distancias Ag-N son más largas en los complejos con el ligando L_5 que en los que el ligando presente es L_4 . Esto se debe, presumiblemente, al mayor impedimento estérico que provoca el L_5 y al número de coordinación más elevado en los complejos con este ligando. Además, las distancias Ag-N_Q (2.238(12)-2.434(5) Å) en todos los complejos son más cortas que las distancias Ag-N_{Mc} (2.482(6)-2.650(4) Å). Este hecho está relacionado con la existencia de un enlace retrodonador π entre el centro de plata y el fragmento quinolina, como se ha observado anteriormente en otros complejos que contienen metilpiridina en lugar de metilquinolina como grupo coordinante ^[19].

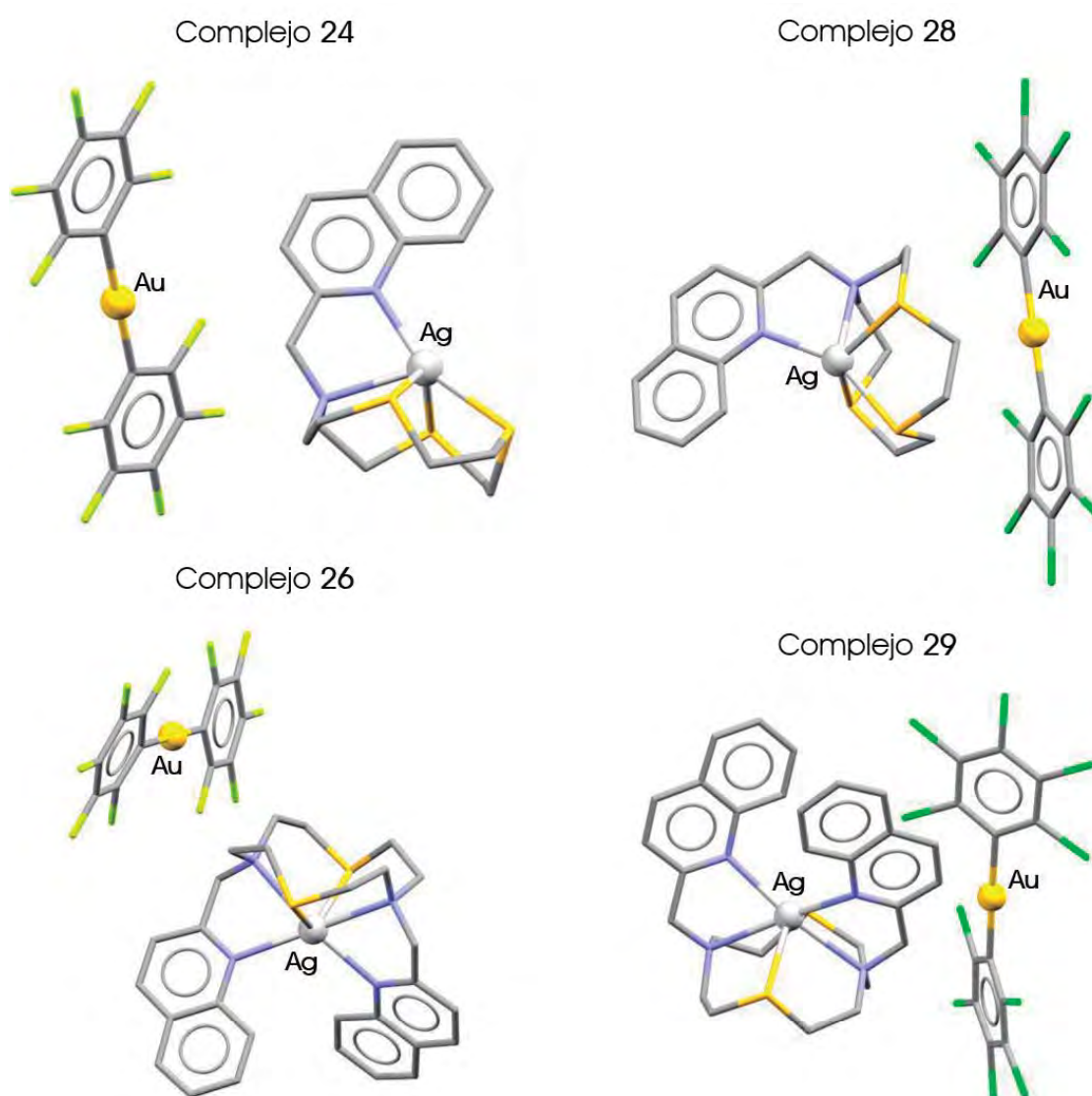


Figura 2.3.1. Estructuras cristalinas de los complejos $[\text{AgL}][\text{AuR}_2]$ ($\text{L} = \text{L}_4$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**24**·THF), C_6Cl_5 (**28**)); L_5 ($\text{L} = \text{L}_4$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ (**26**), C_6Cl_5 (**29**))).

Tabla 2.3.2. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados de las estructuras cristalinas de los complejos iónicos $[\text{Ag}(\text{L})][\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]$ **24**·THF, **26**, **28** y **29**.

	24·THF		28		26	29
Au-C	2.026(7)	2.064(6)	2.056(13)	1.997(14)	2.053(6)	2.047(6)
	2.042(6)	2.045(7)	2.065(13)	2.015(14)	2.042(6)	2.050(5)
C-Au-C	180	180	179.2(5)	179.0(5)	178.8(2)	178.9(2)
	180	180				
Ag-S	2.783(2)	2.764(2)	2.678(4)	2.790(5)	2.7422(15)	2.6887(14)
	2.524(2)	2.536(2)	2.513(4)	2.512(4)	2.7582(16)	2.7031(15)
	2.7423(19)	2.7384(19)	2.890(4)	2.701(4)		
Ag-N _{Mc}	2.512(5)	2.482(6)	2.522(13)	2.562(12)	2.591(5)	2.650(4)
					2.605(5)	2.633(4)
Ag-N _Q	2.261(5)	2.274(5)	2.254(12)	2.238(12)	2.434(5)	2.434(4)
					2.423(4)	2.426(4)

Por otro lado, teniendo en cuenta que los iones presentes en las estructuras de los compuestos $[\text{Cu}(\text{L})][\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]$ (**20-23**) estudiadas en el apartado anterior se empaquetan a través de interacciones π entre los anillos aromáticos del grupo quinolina, en este caso también se ha estudiado el modo de empaquetamiento de los iones en la red cristalina. Así, en el caso del derivado **28** se observa cómo las unidades catiónicas se colocan de forma que los anillos aromáticos del grupo quinolina quedan enfrentados, con una distancia entre centroides de 4.097 Å; sin embargo, en la estructura cristalina de **24**·THF, que contiene el mismo ligando L₄, no presenta ningún tipo de interacción entre las unidades catiónicas, probablemente debido a la presencia de dos moléculas de tetrahidrofurano por unidad asimétrica.

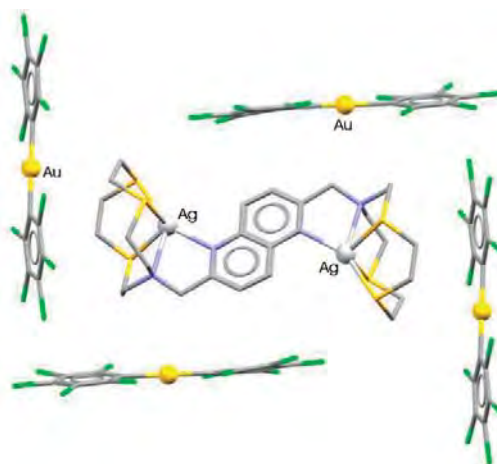


Figura 2.3.2. Estructura extendida del complejo $[\text{AgL}_4][\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ (**28**).

En el caso de los complejos iónicos con el ligando L_5 , para el fragmento $[Ag(L_5)]^+$ se han encontrado dos tipos de empaquetamiento diferente. En el complejo **26**, los fragmentos catiónicos se colocan de dos en dos manteniendo interacciones π (3.815 Å) entre dos unidades quinolina de ligandos contiguos, como se puede ver en la figura 2.3.3 (izquierda). Sin embargo, en el complejo **29** las unidades $[Ag(L_5)]^+$ se colocan de forma alternada. De este modo no se producen contactos π entre los diferentes fragmentos catiónicos, si no que se forman interacciones π (4.003 Å) entre los dos grupos quinolina del mismo ligando.

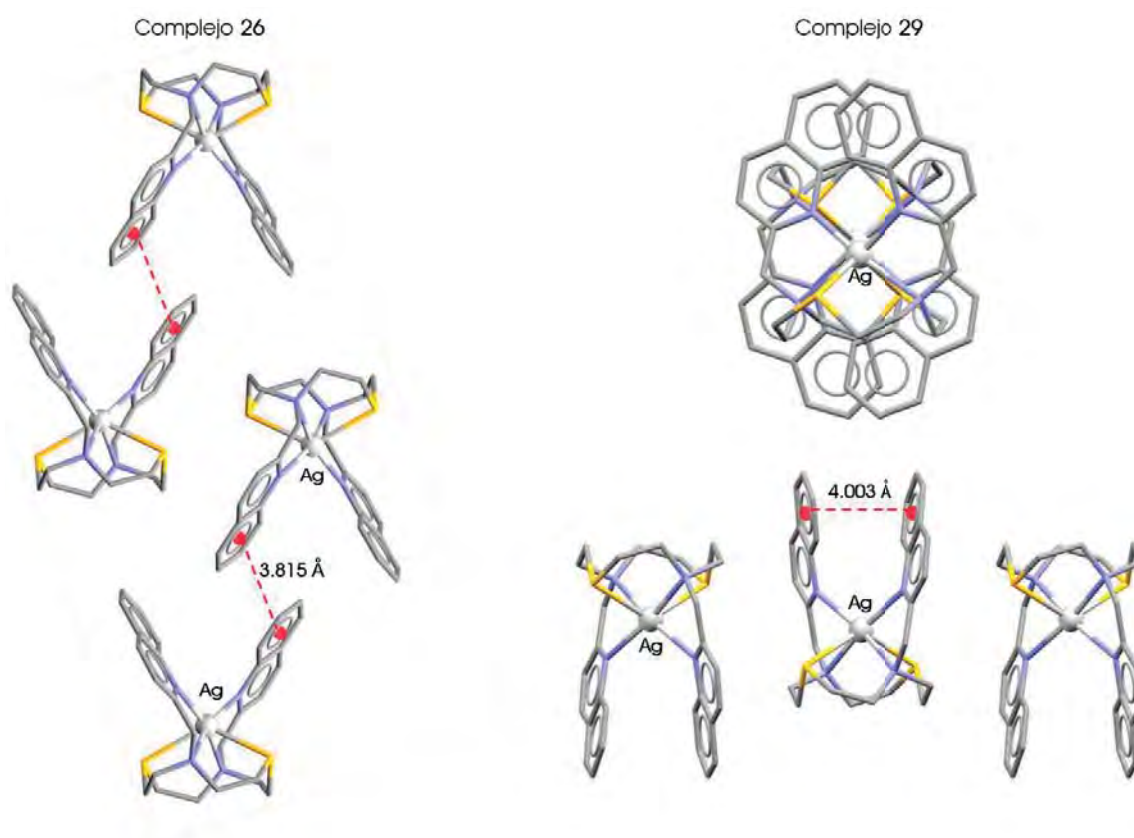


Figura 2.3.3. Estructura extendida de las unidades catiónicas de los complejos $[AgL_5][Au(C_6F_5)_2]$ (**26**) (izquierda) y $[AgL_5][Au(C_6Cl_5)_2]$ (**29**) (derecha).

Como se ha comentado anteriormente, el aumento de la relación molar plata:ligando en las reacciones da lugar a modificaciones drásticas en la dimensionalidad y nuclearidad de los complejos obtenidos. Así, la estructura cristalina del complejo $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4]\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Ag(L_4)\}_2$ **25** (dos Ag(I) por cada L_4) está formada por macromoléculas discretas con ocho centros metálicos por molécula, en las que el ligando actúa tanto como ligando terminal como a modo de puente entre dos centros de plata. El núcleo central de cada macromolécula es una unidad tetranuclear $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4]$, que está conectada con dos aniones $[Au(C_6F_5)_2]^-$ y dos cationes $[Ag(L_4)]^+$ periféricos

a través de contactos aurofílicos no soportados y un enlace puente Ag-S, respectivamente. La distancia Au-Au es de 2.8835(4) Å, considerablemente más corta que las encontradas en los complejos con ligandos tioéter corona descritos en el capítulo anterior (3.0397(3)-3.4136(1) Å). De hecho, es más corta que las distancias encontradas normalmente en complejos con unidades tetranucleares $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{X}_5)_4]$, que varían desde 2.7853(14) hasta 3.1959(3) [2, 31-38]. Las distancias Au-Ag (2.7084(6) y 2.7385(6) Å) y Ag-C_{ipso} (2.548(8) Å) dentro del núcleo $[\text{Au}_2\text{Ag}_2]$ están en el rango de las descritas para complejos construidos a partir de estas mismas unidades, en los que varían entre 2.6607(15) y 2.9478(7) y entre 2.422(4) y 2.707(18), respectivamente [2, 31-38]. Por su parte, la interacción argentofílica (3.0238(11) Å) también está dentro de los valores de distancias Ag-Ag encontrados en estos núcleos tetranucleares $[\text{Au}_2\text{Ag}_2]$ [2, 31-38].

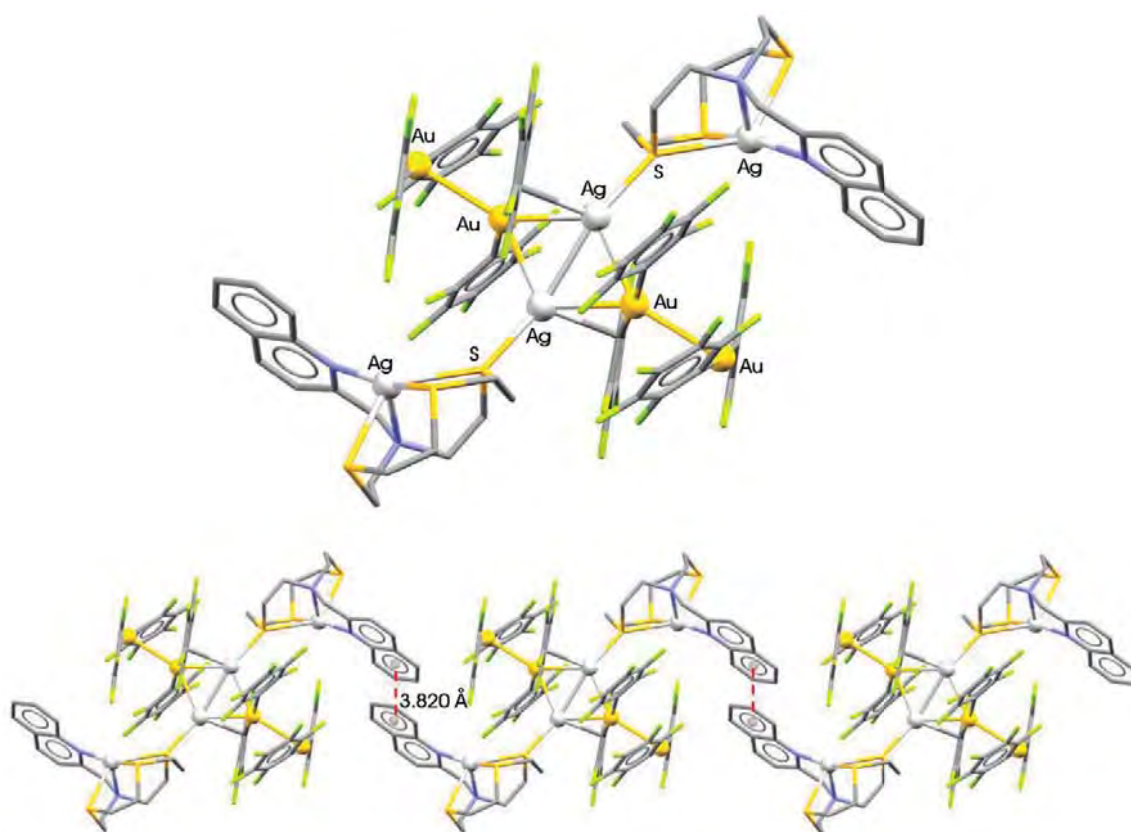


Figura 2.3.4. Estructura molecular (superior) y extendida (inferior) del complejo **25**.

En cuanto al fragmento $[\text{Ag}(\text{L}_4)]^+$ periférico, el centro de plata tiene un índice de coordinación de cinco y muestra una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada ($\tau = 0.11$) con el nitrógeno del grupo quinolina en el vértice de la pirámide. Las distancias Ag-S son diferentes, con dos distancias cortas (2.474(2) y 2.529(2) Å) y dos más largas (2.802(2) y 2.928(2) Å), pero no hay una relación entre estos valores y el comportamiento de los átomos de azufre como puente o terminales. Todas ellas están en los rangos de distancias Ag-S_{terminal} (2.503(2)-2.9605(7) Å) o Ag-S_{puente}

(2.4767(13)-3.0096(10) Å) encontrados para otros complejos de plata con el ligando 1-aza-4,7,10-tritriaciclodecano [20, 21, 29-31]. Además, como en el caso de los complejos iónicos, la distancia Ag-N_Q (2.249(6) Å) es más corta que la Ag-N_{MC} (2.468(7) Å), y ambas están dentro de los valores encontrados normalmente.

Asimismo, hay que destacar que el empaquetamiento de moléculas da lugar a la formación de un polímero unidimensional a través de interacciones π (3.820 Å) entre los anillos aromáticos de los sustituyentes quinolina, como puede apreciarse en la figura 2.3.4.

Por último, el complejo $[\{Au_2Ag_2(C_6F_5)_4\}\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ag(L_5)\}]_n$ (**27**) muestra una estructura polimérica en la que la unidad de repetición es semejante a la del complejo **25**. La principal diferencia entre ambas es que en el complejo **27** las unidades $[Au(C_6F_5)_2]^-$ y $[Ag(L_4)]^+$, que antes actuaban como fragmentos terminales, actúan como puente entre unidades tetranucleares $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4]$, dando lugar a un polímero en dos dimensiones. Asimismo, la polimerización ocurre a través de interacciones Au...Au (3.0620(13) y 3.0993(13) Å) y Au...Ag (2.7219(19)-2.759(2) Å), y de puentes S-Ag-S (Ag-S = 2.533(5) y 2.512(6) Å), con todas las distancias dentro de los rangos de valores normalmente encontrados en este tipo de sistemas. Las distancias de enlace encontradas en el fragmento $[Ag(L_4)]^+$ que actúa como puente están también dentro del intervalo de distancias típicas que cabría esperar (ver tabla 2.3.3), siendo la distancia Ag...N_{MC} más larga que la Ag...N_Q, como se ha estado observando hasta el momento en el resto de estructuras cristalinas descritas en este capítulo. La baja calidad de los cristales obtenidos para el complejo **27** no nos permite analizar con más detalle las distancias y ángulos de enlace, ya que la incertidumbre en los valores es elevada.

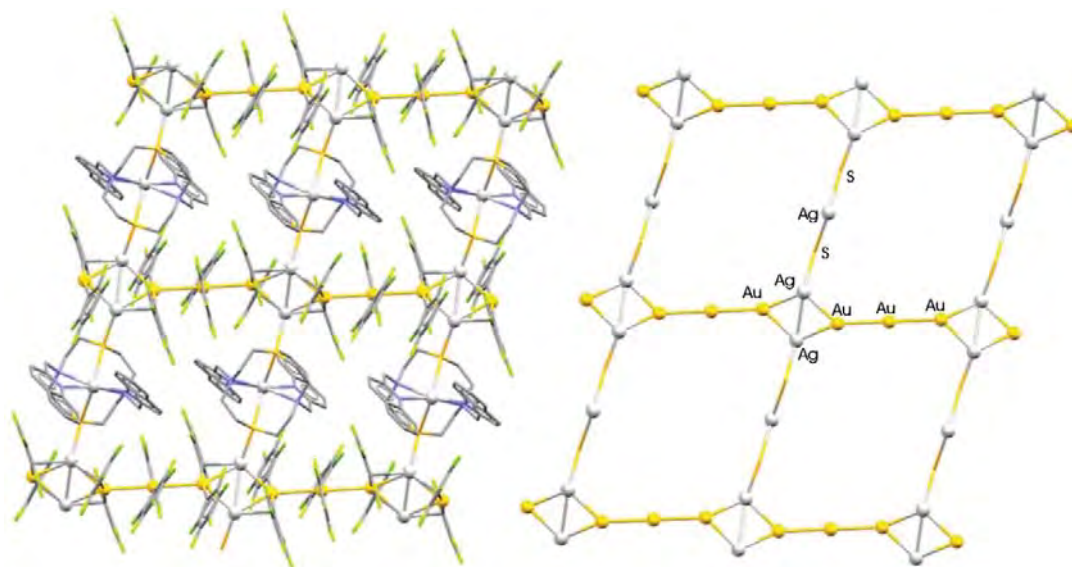


Figura 2.3.5. Estructura polimérica en dos dimensiones del complejo **27**.

Finalmente, hay que destacar que esta estructura presenta una secuencia de tres aniones bis(perhalofenil)aurato(I) muy poco común, que se conectan entre sí a través de interacciones aurofilicas no soportadas contradiciendo la ley de Coulomb, como se puede observar en la figura 2.3.5.

Tabla 2.3.3. Distancias (Å) y ángulos (°) seleccionados de las estructuras cristalinas de los complejos **25** y **27**.

	25			27	
Au-Au	2.8835(4)			3.0620(13)	3.0993(13)
Au-Ag	2.7082(7)			2.7219(19)	2.759(2)
	2.7392(7)				
	2.7391(7)				
Ag-Ag	3.0238(11)			3.082(3)	
Au-C	2.053(11)	2.070(9)	2.02(2)	2.03(3)	2.09(2)
	2.060(10)	2.077(9)	2.08(3)	1.97(3)	2.03(3)
Ag-C _{ipso}	2.548(8)			2.59(2)	2.68(2)
Ag-S	2.928(2)			2.804(6)	2.819(6)
	2.474(2)				
	2.802(3)				
Ag-S _{puente}	2.529(2)			2.533(5)	2.512(6)
Ag-N _{Mc}	2.468 (7)			2.63(2)	2.65(3)
Ag-N _Q	2.249(6)			2.40(2)	2.358(19)
C-Au-C	175.9(3)	174.5(3)	168.8(9)	178.8(11)	171.2(9)

2.3.3. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos de Au(I)-Ag(I) 24-29.

Todos los derivados presentan emisiones luminiscentes cuando son irradiados con luz ultravioleta en estado sólido a diferentes temperaturas. Además, se ha conseguido obtener la estructura cristalina de todos ellos, lo que nos permite llevar a cabo un estudio fotofísico comparativo con el objetivo de analizar la influencia de la nuclearidad y dimensionalidad de estos complejos en sus propiedades ópticas.

En primer lugar, se registraron los espectros de absorción de los nuevos complejos sintetizados en disoluciones diluidas empleando tetrahidrofurano como disolvente.

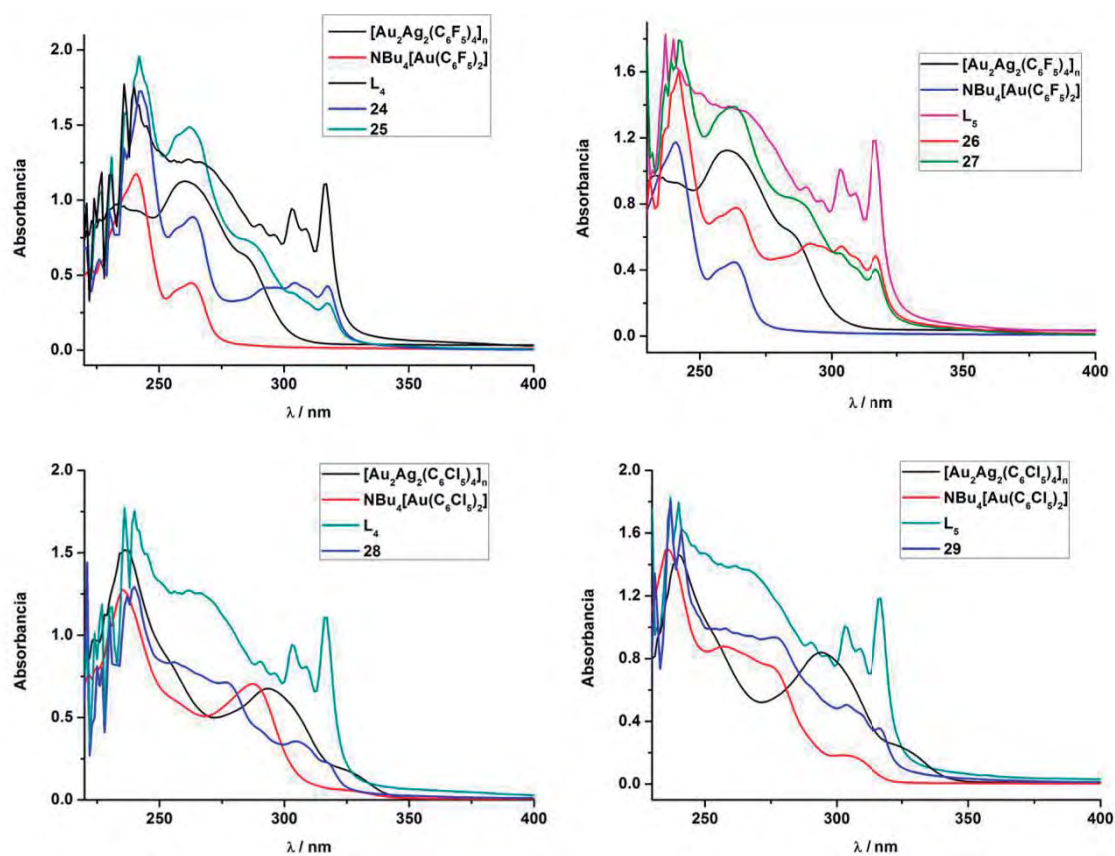


Figura 2.3.6. Espectros de absorción UV-vis de los complejos 24-29, de los precursores heterometálicos y de los ligandos L₄ o L₅ en THF.

Todos los espectros muestran dos bandas de absorción a alta energía que están presentes en los precursores NBu₄[Au(C₆X₅)₂] (X = F o Cl), [Au₂Ag₂(C₆F₅)₄(Et₂O)₂]_n o [Au₂Ag₂(C₆Cl₅)₄]_n, y que se han asignado en estudios anteriores a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $\text{Au} \rightarrow \pi^*$ dentro de las unidades bis(perhalofenil)aurato(I) [26]. Asimismo, los ligandos macrocíclicos muestran una banda poco

intensa a 235 nm, en la misma zona energética, que se asocia con una transición $n \rightarrow \sigma^*$; esta banda puede quedar enmascarada por las bandas más intensas debidas al precursor heterometálico. Por otro lado, estos espectros también muestran las bandas de absorción debidas a la presencia de los sustituyentes metilquinolina a menor energía e intensidad. Curiosamente, los complejos **25** y **27** muestran una banda a 285 nm que no muestran los complejos **24** y **26**, sintetizados a partir de los mismos productos de partida, pero en diferente proporción Ag:L. Esta banda ha sido asignada en estudios previos a transiciones entre los orbitales que involucran los centros de plata y oro, lo que implica que la interacción $Au \cdots Ag$ puede existir en cierto grado incluso en disolución, lo que estaría de acuerdo también con los altos valores de conductividad molar obtenidos para los derivados **25** y **27** [39].

Complejo	$\lambda_{abs} / nm (\epsilon / mol^{-1} \cdot L \cdot cm^{-1})$
24	243 (15440), 264 (7950), 304 (4022), 317 (3800)
25	242 (29366), 262 (22293), 285 (11005), 304 (5697), 318 (4658)
26	242 (23455), 264 (11343), 304 (7927), 317 (7092)
27	242 (30077), 263 (23350), 285 (14011), 304 (8316), 317 (6803)
28	240 (34429), 278 (18795), 305 (9465), 318 (5842)
29	241 (24534), 277 (14173), 304 (7648), 317 (5360)

Tabla 2.3.4. Posición de las bandas de los espectros de absorción UV-vis de los complejos **24-29** en THF.

A continuación, se registraron los espectros de absorción UV-visible en estado sólido, algunos de los cuales se analizarán en detalle junto con un estudio teórico de las posibles transiciones responsables de las propiedades ópticas en el siguiente apartado. Así, los espectros de absorción UV-visible de los complejos iónicos **24**, **26**, **28** y **29** son un continuo de absorción a alta energía que engloba las bandas que aparecen tanto en el precursor de oro(I) $NBu_4[Au(C_6X_5)_2]$ ($X = F$ o Cl) como en los ligandos L_4 o L_5 , y que se asignan a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $Au \rightarrow \pi^*$ o $n \rightarrow \sigma^*$. Sin embargo, los complejos cuya estructura está construida a partir de interacciones intermetálicas (**25** y **27**) muestran, además del continuo a alta energía, una banda a energías más bajas que también está presente en el precursor heterometálico $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(Et_2O)_2]_n$. Estas bandas, presumiblemente, tendrán su origen en orbitales que involucren los centros metálicos que interactúan entre sí en las respectivas estructuras.

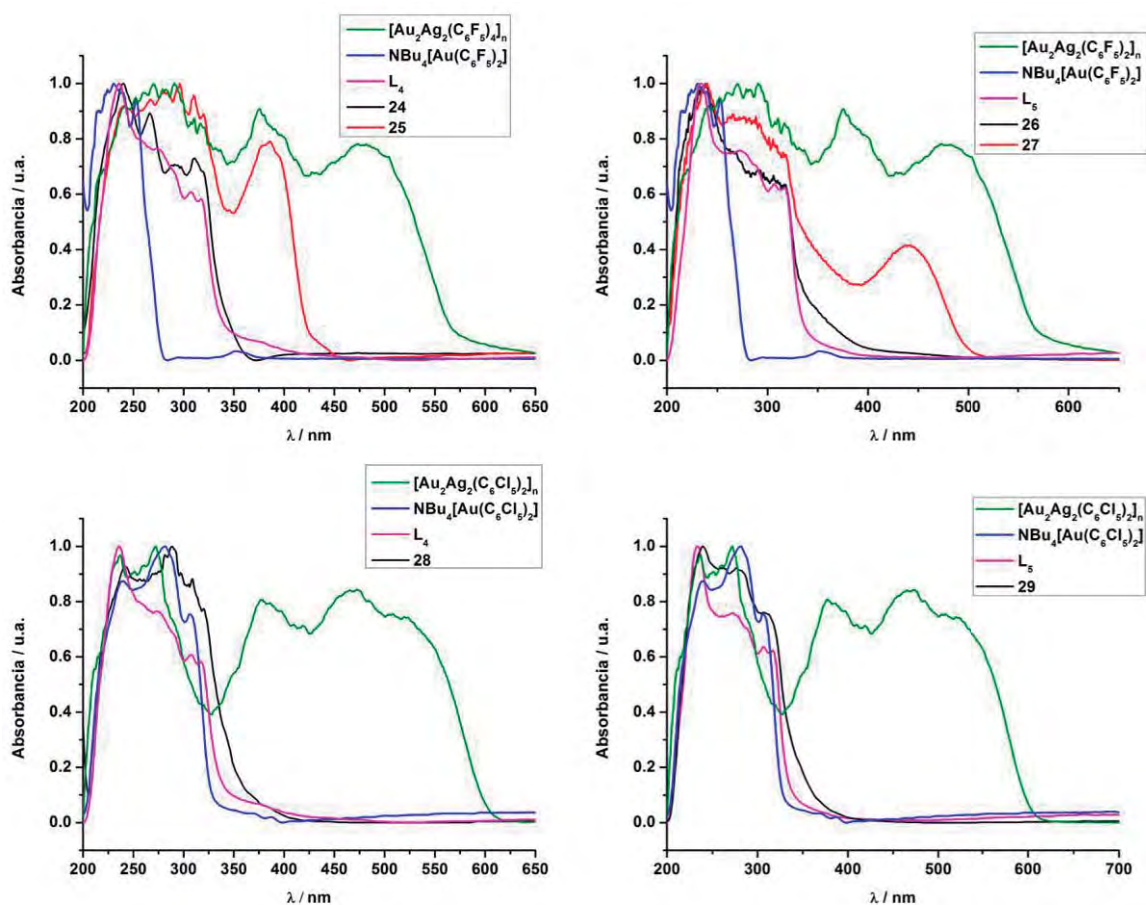


Figura 2.3.7. Espectros de absorción UV-vis de los complejos **24-29**, de los precursores heterometálicos y de los ligandos L_4 o L_5 en estado sólido.

Dada a la gran variedad estructural que muestran estos complejos debido, como se ha comentado anteriormente, a la diferente estequiometría y a la diferente capacidad de coordinación de los ligandos empleados, se han encontrado comportamientos ópticos muy diversos en estado sólido. Así, todos los complejos son luminiscentes a temperatura ambiente y a 77K, excepto los complejos de estructura iónica con el ligando L_5 (**26** y **29**), que sólo son luminiscentes a temperatura de nitrógeno líquido.

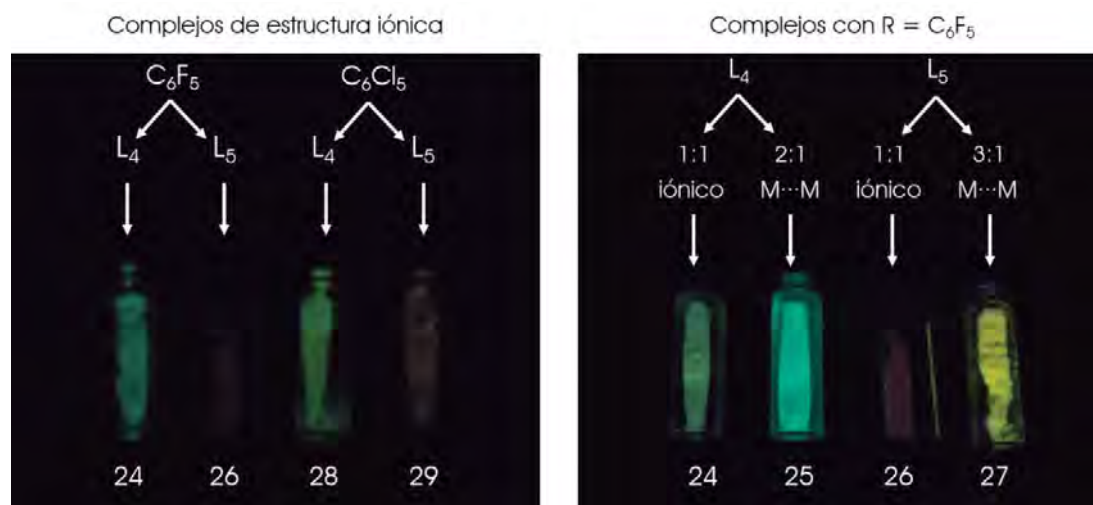


Figura 2.3.8. Fotografías de los complejos 24-29 bajo luz ultravioleta en estado sólido y a temperatura ambiente.

El número, tipo y disposición de los centros dadores de cada ligando parecen ser factores clave en la dimensionalidad y nuclearidad de los complejos obtenidos y, por lo tanto, en las propiedades ópticas que muestra cada complejo. En consecuencia, los espectros de emisión de los complejos 25 y 27, construidos a partir de interacciones metalofílicas, muestran una única banda de emisión no estructurada (figura 2.3.9), mientras que los de los complejos con estructura iónica muestran emisiones estructuradas en todos los casos, lo que indica que las transiciones responsables de la luminiscencia podrían estar centradas en los ligandos.

Los complejos 25 y 27 presentan el máximo de emisión a 490 nm (exc. 333 nm) o 525 nm (exc. 469 nm), respectivamente, que se desplazan hacia el rojo al descender la temperatura hasta 77 K, apareciendo los nuevos máximos a 497 y 552 nm, respectivamente. En la estructura de estos dos complejos, la existencia de interacciones metalofílicas en varias direcciones puede favorecer la aproximación de los átomos metálicos mediante la compresión de la estructura en las diferentes direcciones, con la consecuente disminución de la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO. Los tiempos de vida de emisión de estos dos complejos están en el rango de los nanosegundos, 219 y 75 ns, respectivamente, valores característicos de emisiones fluorescentes. Sin embargo, la posibilidad de acceder a un estado excitado triplete gracias al fuerte acoplamiento spin-órbita esperado en estos sistemas, no nos permite asignar la emisión a un proceso puramente fluorescente.

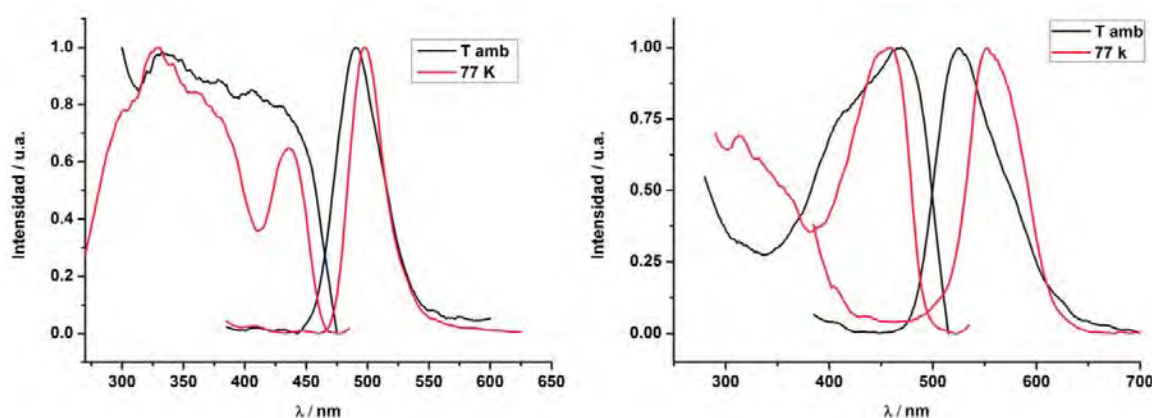


Figura 2.3.9. Espectros de excitación y emisión de los complejos **25** (izquierda) y **27** (derecha) en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K.

Tabla 2.3.5. Propiedades fotofísicas de los complejos **24-29**, $[\text{Ag}(\text{L}_4)]\text{ClO}_4$ y $[\text{Ag}(\text{L}_5)]\text{ClO}_4$ en estado sólido.

Complejo	Emisión (Excitación)			τ / ns	Φ
	Sólido		Disolución THF		
	Tª ambiente	77 K			
24	480, 511, 545(sh) (362)	501, 470(sh), 535(sh) (311)	452 (366)	194	4
25	490 (333)	497 (333)	452 (366)	219	9
26	---	587, 523(sh), 488(sh) (357)	448 (370)	---	---
27	525 (469)	552 (457)	540 (471)	75	6
28	518, 554(sh) (390)	524, 496(sh), 560(sh) (372)	415 (360)	110	3
29	---	521, 496(sh), 564(sh) (328)	418 (360)	---	---
$[\text{Ag}(\text{L}_4)]\text{ClO}_4$	---	490, 455(sh), 515(sh) (365)	454 (300)	---	---
$[\text{Ag}(\text{L}_5)]\text{ClO}_4$	---	538, 555(sh) (372)	440 (370)	---	---

Por otro lado, los complejos de estructura iónica $[\text{Ag}(\text{L}_4)][\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]$ con $\text{X} = \text{F}$ (**24**·THF) o Cl (**28**), son luminiscentes en estado sólido tanto a temperatura ambiente como a 77 K, mostrando bandas estructuradas que a temperatura ambiente presentan el máximo a 511 y 518 nm, y se desplazan sutilmente hasta 501 y 524 nm al bajar la temperatura, respectivamente. Por su parte, los complejos iónicos $[\text{Ag}(\text{L}_5)][\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]$ con $\text{X} = \text{F}$ (**26**) o Cl (**29**), son únicamente luminiscentes a temperatura de nitrógeno líquido, con un espectro de emisión estructurado en el que los máximos aparecen a 587 y 521 nm, respectivamente.

Estos resultados sugieren que la luminiscencia en los complejos iónicos tiene su origen en transiciones entre los orbitales localizados en los ligandos L_4 y L_5 y están influenciados por los centros metálicos. De hecho, estos ligandos no son luminiscentes en estado sólido ni en disolución. Sin embargo, los complejos de fórmula $[\text{Ag}(\text{L})]\text{ClO}_4$ ($\text{L} = \text{L}_4$ o L_5), donde los ligandos están coordinados al centro de plata, son luminiscentes en estado sólido a temperatura de nitrógeno líquido (tabla 2.3.5) y muestran espectros de emisión con una banda estructurada similares a los de los complejos **24**, **26**, **28** y **29**, pero desplazados en energía. Estos resultados, junto con lo observado para los complejos $[\text{Cu}(\text{L})][\text{Au}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]$ ($\text{X} = \text{F}$ o Cl y $\text{L} = \text{L}_4$ o L_5) en el apartado anterior, nos permiten proponer que la emisión en estos complejos es probable que surja de una transición centrada en los ligandos, concretamente en el sustituyente metilquinolina, con una contribución del centro de plata.

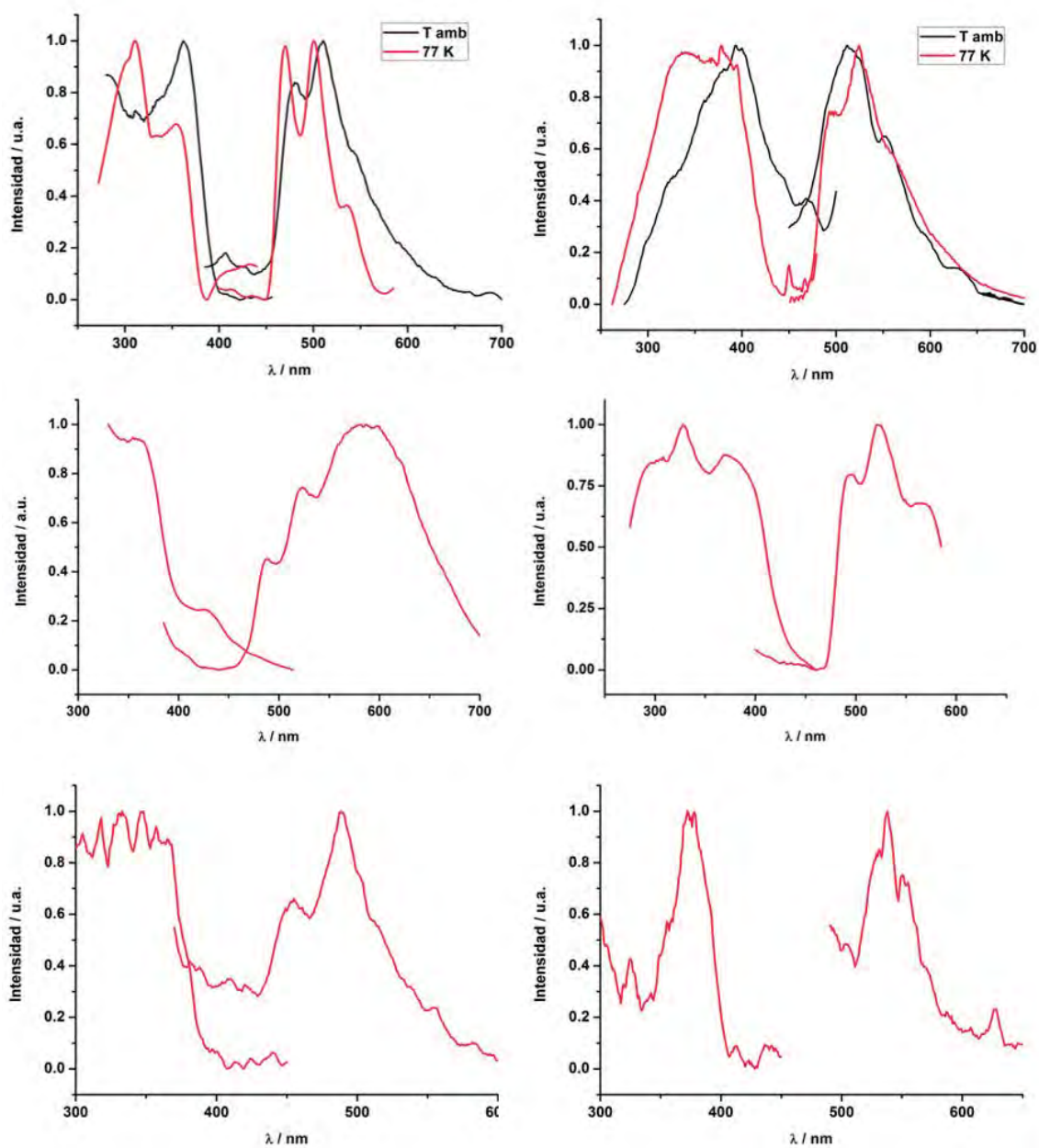


Figura 2.3.10. Espectros de excitación y emisión de los complejos **24** (superior izquierda) y **28** (superior derecha) en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K. Espectros de excitación y emisión de los complejos **26** (medio izquierda) y **29** (medio derecha) en estado sólido a 77 K. Espectros de excitación y emisión de los complejos [Ag(L₄)]ClO₄ (inferior izquierda) y [Ag(L₅)]ClO₄ (inferior derecha) en estado sólido a 77 K.

2.3.4. Estudio teórico a nivel TD-DFT de las propiedades ópticas de los complejos de Au(I)-Ag(I) 25 y 27.

Siendo conscientes de la complejidad estructural que muestran los derivados construidos a partir de interacciones metalofílicas obtenidos en este apartado ($[\{Au_2Ag_2(C_6F_5)_4\}\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ag(L_4)\}]_2$ (**25**) y $[\{Au_2Ag_2(C_6F_5)_4\}\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ag(L_5)\}]_n$ (**27**)), se ha llevado a cabo un estudio estructural para intentar explicar el origen de las propiedades fotofísicas que exhiben. Para ello, se han llevado a cabo cálculos teóricos TD-DFT en sistemas representativos construidos a partir de las estructuras obtenidas mediante difracción de rayos-X de monocristal, siendo el modelo $[\{Au_2Ag_2(C_6F_5)_4\}\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ag(L_4)\}]_2$ (**25a**) el empleado en el caso del derivado **25**. Para el complejo **27**, se han construido dos modelos diferentes debido a que es un complejo polimérico que crece en una dimensión a través de interacciones metal-metal ($[\{Au_2Ag_2(C_6F_5)_4\}]_2[Au(C_6F_5)_2]$ (**27a**)) y en una segunda dimensión a través de los fragmentos $[Ag(L_5)]$, que actúan como puente entre dos unidades tetranucleares ($[Au_2Ag_2][\{Au_2Ag_2(C_6F_5)_4\}]_2[Ag(L_5)]$ (**27b**)).

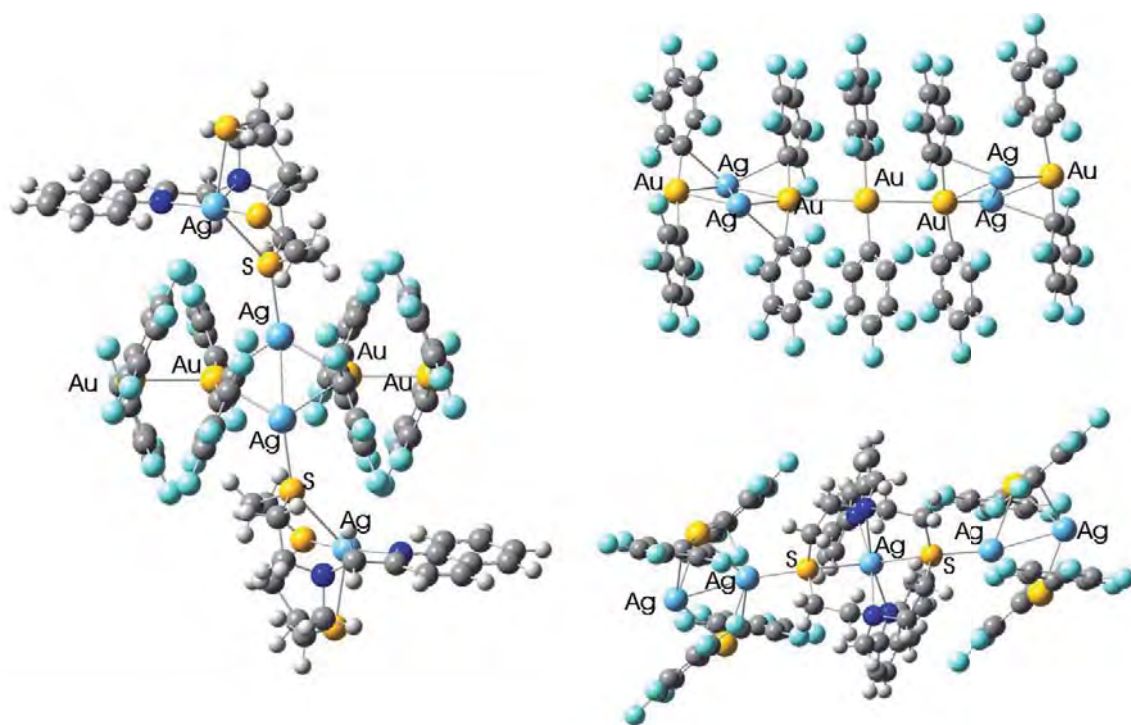


Figura 2.3.11. Modelo **25a** (izquierda) y modelos **27a** (superior derecha) y **27b** (inferior derecha).

A partir de estos tres modelos se ha realizado un estudio de los orbitales moleculares junto con un análisis poblacional para comprobar la contribución de cada átomo a cada orbital. Este estudio permite anticipar la contribución de cada parte de la molécula a los orbitales involucrados en las transiciones responsables de las propiedades fotofísicas.

Así, en el caso del modelo $[\{Au_2Ag_2(C_6F_5)_4\}\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ag(L_4)\}_2]$ (**25a**), cuando se analizan los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas más intensas calculadas a nivel TD-DFT (ver tablas 2.3.6 y 2.3.7), los orbitales vacíos de menor energía, LUMO, LUMO+1 y LUMO+2, están localizados en el fragmento tetranuclear $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4]$, mientras que en los orbitales vacíos que aparecen a mayor energía, LUMO+9, LUMO+13 y LUMO+15, participa mayoritariamente el fragmento catiónico $[Ag(L_4)]^+$. De este modo, el orbital LUMO+2 se distribuye a lo largo de toda la molécula, pero está localizado principalmente en el núcleo metálico Au_2Ag_2 (62%). Por otro lado, los orbitales moleculares ocupados HOMO y HOMO-17 están también mayoritariamente localizados en el fragmento metálico Au_2Ag_2 (73 y 54%, respectivamente), mientras que el HOMO-2 y el HOMO-15 se centran en el fragmento catiónico $[Ag(L_4)]^+$ (85 y 63%, respectivamente).

En el caso del complejo polimérico **27**, la estructura electrónica calculada para el sistema construido a partir de interacciones intermetálicas $[\{Au_2Ag_2(C_6F_5)_4\}_2\{Au(C_6F_5)_2\}]$ (**27a**) muestra que el orbital vacío de menor energía, el orbital LUMO, está localizado principalmente en el fragmento $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4]$ (94%). Los orbitales moleculares ocupados de mayor energía se centran mayoritariamente en el fragmento $[Au(C_6F_5)_2]$ que actúa como puente entre dos unidades $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4]$, siendo la contribución de esta parte de la molécula un 70, 58 o 77% en los orbitales HOMO, HOMO-1 y HOMO-2, respectivamente. Por su parte, el análisis de los orbitales del modelo $[\{Au_2Ag_2(C_6F_5)_4\}_2\{Ag(L_5)\}]$ (**27b**), en el que el fragmento $[Ag(L_5)]^+$ actúa como puente entre dos unidades tetranucleares $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4]$, muestra que tanto el orbital LUMO como el LUMO+1 se centran al 100% en las unidades $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4]$, como ocurre en el modelo **27a**. Los orbitales ocupados de mayor energía se deslocalizan por toda la molécula, así, el HOMO-2 se localiza principalmente en la unidad $[Ag(L_5)]$ (58%), mientras los orbitales HOMO-4, HOMO-5 y HOMO-6 están localizados mayoritariamente en el fragmento $[Au(C_6F_5)_2]$ (84, 96 y 65%, respectivamente) de las unidades tetranucleares $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4]$.

A continuación, se han calculado las primeras excitaciones singlete-singlete a nivel TD-DFT utilizando el funcional pbe1pbe y, además, en este caso, debido al gran tamaño de los modelos estudiados, se han empleado los conjuntos de base SVP para describir los átomos no metálicos del sistema (ver Parte Experimental).

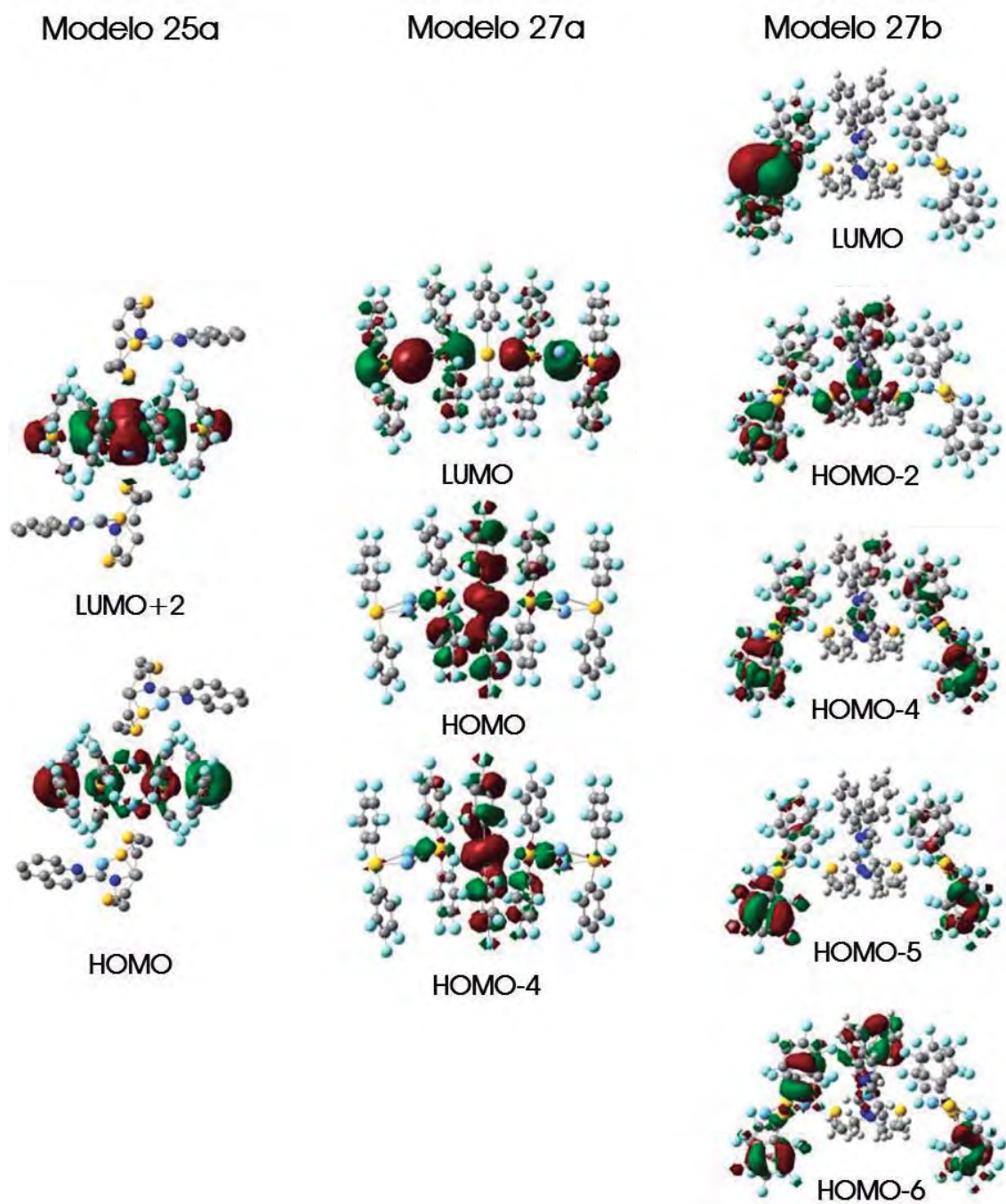


Figura 2.3.12. Orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas más intensas calculadas para los modelos 25a, 27a y 27b.

Tabla 2.3.6. Análisis de población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas más importantes calculadas para el modelo **25a**. (C₆F₅)_T, Au_T y Ag_T corresponden a la unidad tetranuclear.

Modelo	Orbital	Ag	L ₄	(C ₆ F ₅) _T	Au _T	Ag _T
25a	LUMO+15	21	38	17	5	19
	LUMO+13	1	94	2	1	2
	LUMO+9	55	6	9	22	8
	LUMO+5	14	26	10	22	29
	LUMO+2	1	35	1	52	10
	LUMO+1	1	0	99	0	0
	LUMO	1	0	99	0	0
	HOMO	0	27	0	67	6
	HOMO-2	0	85	0	15	0
	HOMO-3	0	30	1	68	2
	HOMO-6	11	65	23	1	1
	HOMO-8	24	18	54	1	3
	HOMO-9	20	30	46	1	3
	HOMO-10	1	88	2	9	0
	HOMO-15	9	54	21	6	10
	HOMO-17	7	24	16	48	6
	HOMO-18	1	87	3	9	1
	HOMO-19	10	30	22	35	3
	HOMO-20	7	75	14	3	1
	HOMO-27	2	1	91	6	0
	HOMO-28	2	2	87	7	2
HOMO-31	0	0	99	0	0	
HOMO-32	0	0	99	0	0	

Tabla 2.3.7. Análisis de población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas más importantes calculadas para los modelos **27a** y **27b**. $(C_6F_5)_T$, Au_T y Ag_T corresponden a la unidad tetranuclear. Ag_L corresponde al fragmento $[AgL]^+$.

Modelo	Orbital	(C_6F_5)	Au	$(C_6F_5)_T$	Ag_T	Au_T
27a	LUMO+3	1	3	28	38	30
	LUMO+2	0	1	15	54	30
	LUMO+1	0	1	16	52	31
	LUMO	2	5	28	17	48
	HOMO	51	19	18	5	7
	HOMO-1	38	20	18	8	16
	HOMO-2	74	3	18	1	3
Modelo	Orbital	$(C_6F_5)_T$	Au_T	Ag_T	Ag_L	L_5
27b	LUMO+1	26	41	32	0	0
	LUMO	28	41	32	0	0
	HOMO-1	72	6	3	1	18
	HOMO-2	35	4	4	15	43
	HOMO-3	22	2	3	13	60
	HOMO-4	76	8	4	2	10
	HOMO-5	91	5	2	0	2
	HOMO-6	60	5	4	1	30
	HOMO-8	53	5	3	1	38

En el caso del modelo **25a** ha sido necesario calcular las 70 primeras excitaciones singlete-singlete a nivel TD-DFT, ya que el análisis de estas excitaciones revela que la mayoría tiene una fuerza del oscilador muy baja, es decir, son muy poco intensas. Del estudio de estas excitaciones se puede extraer que la excitación más intensa es la $S_0 \rightarrow S_3$, que aparece a 391 nm y surge de una transición HOMO \rightarrow LUMO+2. El carácter de los orbitales involucrados en esta transición indica una transición interna entre las unidades tetranucleares Au_2Ag_2 con una contribución de una transferencia de carga desde el fragmento metal-metal hacia el fragmento catiónico $[Ag(L_4)]^+$. El resto de las transiciones calculadas son de baja intensidad, y principalmente tienen su origen en los orbitales moleculares de mayor energía, que se centran en el fragmento $[Ag(L_4)]^+$, apareciendo a partir de 342 nm hacia mayores energías. Los valores encontrados concuerdan con el espectro de absorción UV-visible del complejo **25** en estado sólido, el cual muestra una banda de absorción continua desde 225 hasta 325 nm, parte que se corresponde con las excitaciones teóricas de

más baja intensidad, y una banda con el máximo a 380 nm que se corresponde con la transición electrónica más intensa centrada en las unidades Au_2Ag_2 .

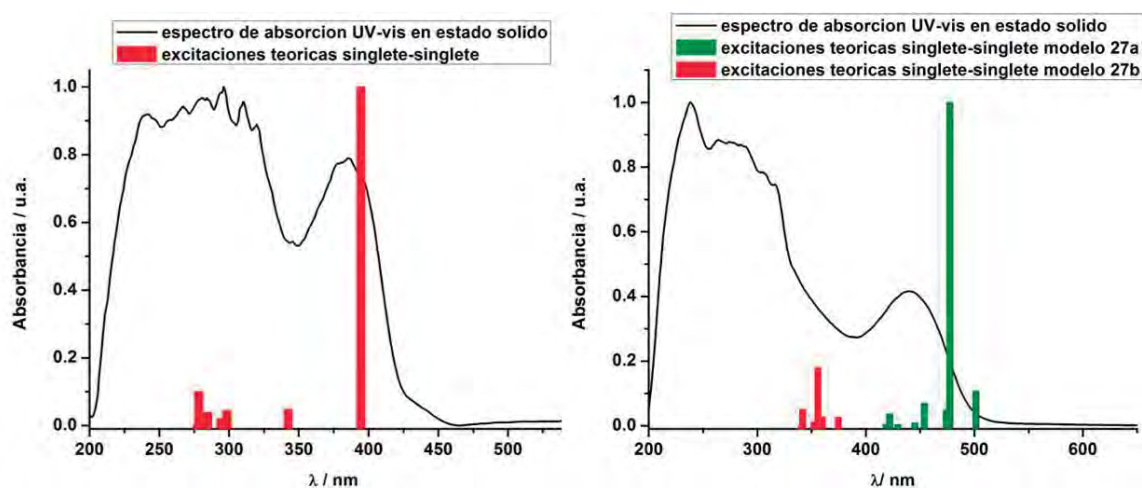


Figura 2.3.13. Espectro de absorción UV-vis en estado sólido del complejo **25**, junto con las primeras excitaciones teóricas singlete-singlete calculadas a nivel TD-DFT a partir del modelo **25a** (izquierda). Espectro de absorción UV-vis en estado sólido del complejo **27**, junto con las primeras excitaciones teóricas singlete-singlete calculadas a nivel TD-DFT a partir del modelo **27a** (verde) y del **27b** (rojo) (derecha).

Finalmente, se ha llevado a cabo el cálculo de las 10 primeras excitaciones singlete-singlete a nivel TD-DFT para cada modelo del complejo **27**, $\{[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\}$ (**27a**) y $\{[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_2\{\text{Ag}(\text{L}_5)\}\}$ (**27b**). Debido al hecho de que el complejo **27** es un polímero, no se puede construir un modelo que represente la molécula completa, por lo que se ha analizado el comportamiento emisoro a través de estos dos modelos. El modelo **27a** muestra las transiciones singlete-singlete más intensas a 504 y 484 nm, la primera consiste en una transición HOMO→LUMO y la segunda en una transición HOMO-1→LUMO. Ambas transiciones pueden describirse como una transferencia de carga desde las unidades $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$, que contribuyen mayoritariamente a los orbitales HOMO y HOMO-1, hacia los fragmentos $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, que contribuyen principalmente al LUMO. En el caso del modelo **27b**, las transiciones singlete-singlete de mayor intensidad aparecen a mayor energía, entre 378 y 343 nm. La excitación más intensa tiene lugar a 362 nm y consiste en una mezcla de excitaciones HOMO-6→LUMO y HOMO-2→LUMO. Estas transiciones electrónicas pueden considerarse como transferencias de carga desde el fragmento $[\text{Ag}(\text{L}_5)]^+$ hacia la unidad $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, con una contribución de una transición interna en las unidades Au_2Ag_2 . El empleo de dos modelos simplificados para el estudio de este complejo puede ser la causa del desplazamiento hacia el rojo de las energías de excitación calculadas al compararlas con los valores obtenidos experimentalmente. En cualquier caso, las excitaciones teóricas

observadas para los modelos **27a** y **27b** están de acuerdo con el espectro de absorción UV-vis en estado sólido del complejo **27**, en el que las excitaciones calculadas que se centran en los metales (modelo **27a**) aparecen a menor energía que las relacionadas con el fragmento $[\text{Ag}(\text{L}_5)]^+$ (modelo **27b**).

Tabla 2.3.8. Cálculos TD-DFT de las primeras excitaciones singlete-singlete del modelo **25a**. ^a Se incluyen las excitaciones con fuerza del oscilador mayor de 0.01. ^b Valor $2x|\text{coeff}|^2 \times 100$.

Modelo	Excitación ^a	$\lambda_{\text{calc}} / \text{nm}$	f / s	Contribución ^b
25a	$S_0 \rightarrow S_3$	391	0.6549	HOMO \rightarrow LUMO+2 (100%)
	$S_0 \rightarrow S_{13}$	342	0.0415	HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 (100%)
	$S_0 \rightarrow S_{43}$	299	0.0391	HOMO-10 \rightarrow LUMO+2 (15%) HOMO-9 \rightarrow LUMO+2 (47%) HOMO-8 \rightarrow LUMO+2 (21%)
	$S_0 \rightarrow S_{47}$	296	.0105	HOMO \rightarrow LUMO+7 (82%)
	$S_0 \rightarrow S_{48}$	294	0.0237	HOMO-10 \rightarrow LUMO+2 (63%) HOMO-6 \rightarrow LUMO+2 (13%)
	$S_0 \rightarrow S_{58}$	285	0.0354	HOMO-32 \rightarrow LUMO (10%) HOMO-28 \rightarrow LUMO (23%) HOMO-27 \rightarrow LUMO (26%)
	$S_0 \rightarrow S_{59}$	284	0.0172	HOMO-31 \rightarrow LUMO+1 (10%) HOMO-28 \rightarrow LUMO+1 (27%) HOMO-27 \rightarrow LUMO+1 (23%)
	$S_0 \rightarrow S_{60}$	283	0.0318	HOMO-20 \rightarrow LUMO (10%) HOMO-18 \rightarrow LUMO (10%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+5 (15%) HOMO \rightarrow LUMO+9 (15%) HOMO \rightarrow LUMO+15 (16%)
	$S_0 \rightarrow S_{67}$	279	0.0111	HOMO \rightarrow LUMO+13 (82%)
	$S_0 \rightarrow S_{69}$	278	0.0750	HOMO-17 \rightarrow LUMO+2 (23%) HOMO-15 \rightarrow LUMO+2 (47%)
	$S_0 \rightarrow S_{70}$	277	0.0118	HOMO-19 \rightarrow LUMO+2 (10%) HOMO-17 \rightarrow LUMO+2 (27%) HOMO-15 \rightarrow LUMO+2 (23%)

Tabla 2.3.8. Cálculos TD-DFT de las primeras excitaciones singlete-singlete de los modelos **27a** y **27b**. ^a Se incluyen las excitaciones con fuerza del oscilador mayor de 0.01. ^b Valor $2x|\text{coeff}|^2 \times 100$.

Modelo	Excitación ^a	$\lambda_{\text{calc}} / \text{nm}$	f / s	Contribución ^b
27a	$S_0 \rightarrow S_1$	504	0.1148	HOMO \rightarrow LUMO (93%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	485	0.5438	HOMO-1 \rightarrow LUMO (92%)
	$S_0 \rightarrow S_3$	476	0.0307	HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (21%) HOMO \rightarrow LUMO+1 (72%)
	$S_0 \rightarrow S_4$	456	0.0345	HOMO-2 \rightarrow LUMO (45%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (39%)
	$S_0 \rightarrow S_6$	447	0.0108	HOMO-2 \rightarrow LUMO (21%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (72%) HOMO \rightarrow LUMO+2 (21%)
27b	$S_0 \rightarrow S_2$	378	0.0208	HOMO-1 \rightarrow LUMO (87%)
	$S_0 \rightarrow S_4$	362	0.0798	HOMO-6 \rightarrow LUMO (24%) HOMO-2 \rightarrow LUMO (53%)
	$S_0 \rightarrow S_5$	360	0.0671	HOMO-5 \rightarrow LUMO (58%) HOMO-4 \rightarrow LUMO (30%)
	$S_0 \rightarrow S_6$	356	0.0160	HOMO-6 \rightarrow LUMO+1 (14%) HOMO-5 \rightarrow LUMO+1 (32%) HOMO-4 \rightarrow LUMO+1 (38%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (12%)
	$S_0 \rightarrow S_7$	343	0.0495	HOMO-8 \rightarrow LUMO+1 (13%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (41%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (25%)

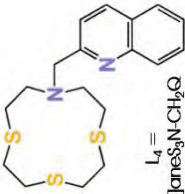
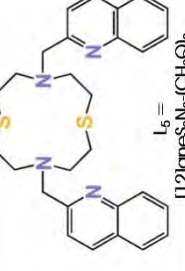
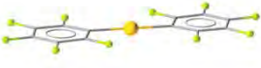
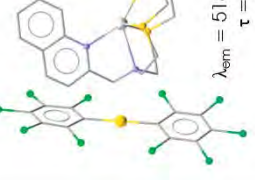
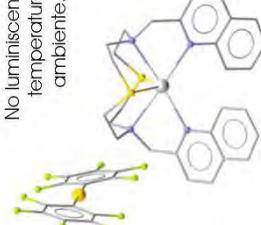
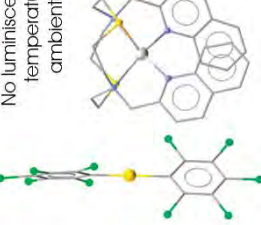
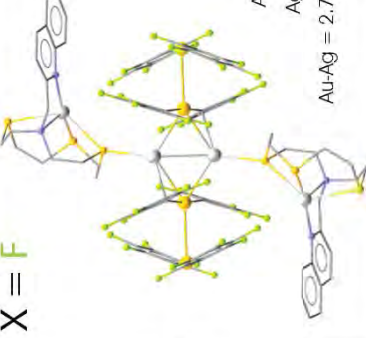
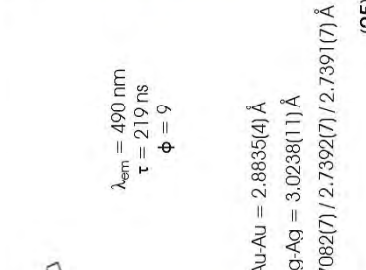
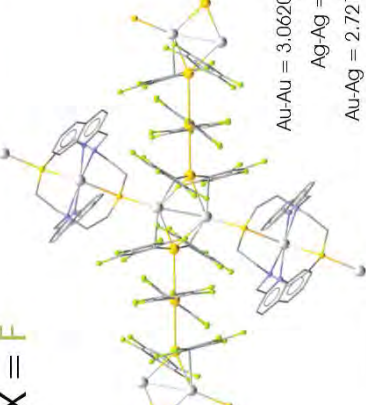
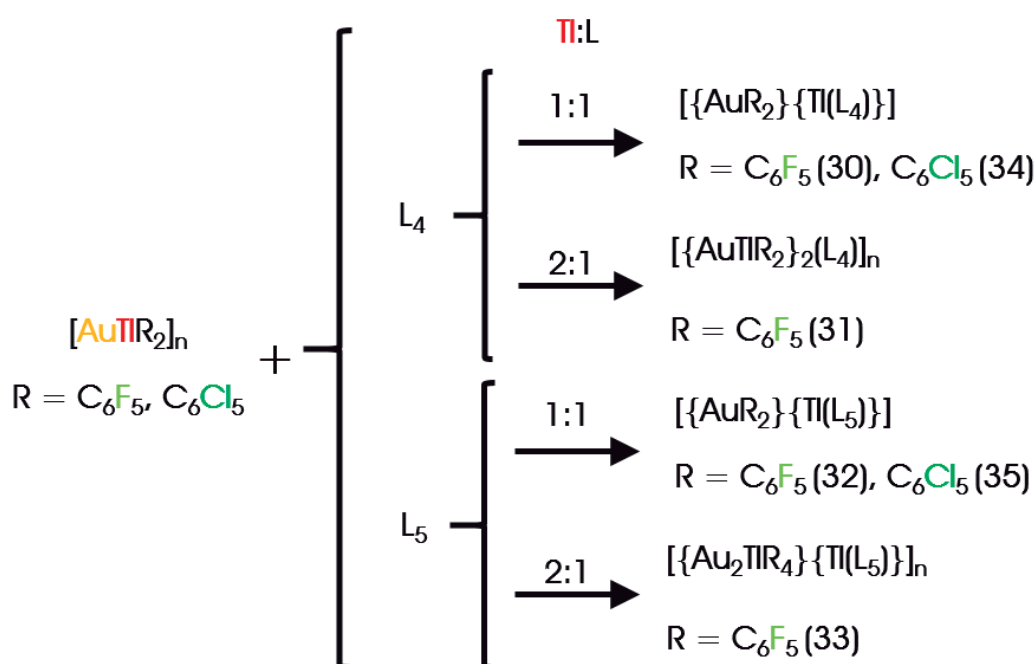
M:L	 <p>$L_4 = [12]jamesiteN-CH_2Q$</p>	 <p>$L_5 = [12]jamesiteN_2-(CH_2Q)_2$</p>		
1:1	<p>X = F</p>  <p>$\lambda_{em} = 511, 480(sh), 545(sh) \text{ nm}$ $\tau = 194 \text{ ns}$ $\phi = 4$</p> <p>(24)</p>	<p>X = Cl</p>  <p>$\lambda_{em} = 518, 554(sh) \text{ nm}$ $\tau = 110 \text{ ns}$ $\phi = 3$</p> <p>(28)</p>	<p>X = F</p>  <p>No luminiscente a temperatura ambiente.</p> <p>(26)</p>	<p>X = Cl</p>  <p>No luminiscente a temperatura ambiente.</p> <p>(29)</p>
2 o 3:1	<p>X = F</p>  <p>$\lambda_{em} = 490 \text{ nm}$ $\tau = 219 \text{ ns}$ $\phi = 9$</p> <p>Au-Au = 2.8835(4) Å Ag-Ag = 3.0238(11) Å Au-Ag = 2.7082(7) / 2.7392(7) / 2.7391(7) Å</p> <p>(25)</p>	<p>X = F</p>  <p>Au-Au = 3.0620(13) / 3.0993(13) Å Ag-Ag = 3.082(3) Å Au-Ag = 2.7219(19) / 2.759(2) Å</p> <p>(27)</p>	<p>X = F</p>  <p>$\lambda_{em} = 525 \text{ nm}$ $\tau = 75 \text{ ns}$ $\phi = 6$</p>	

Figura 2.3.14. Cuadro resumen de los complejos de oro y plata obtenidos en este apartado, junto con las distancias intermetálicas y las propiedades ópticas en estado sólido a temperatura ambiente.

2.4. Derivados de Au(I)/Tl(I) (30-35)

2.4.1. Síntesis y caracterización espectroscópica.

A continuación, a la vista de lo descrito hasta el momento sobre la variedad estructural y de propiedades ópticas que presentan los complejos de Au(I)/Cu(I) y Au(I)/Ag(I) con los ligandos macrocíclicos L₄ o L₅, nos propusimos abordar la síntesis de complejos heterometálicos de Au(I)/Tl(I) empleando estos mismos ligandos.



Esquema 2.4.1. Reacciones que conducen a la síntesis de los complejos 30-35.

Así, cuando se hace reaccionar el complejo [AuTl(C₆X₅)₂]_n (X = F o Cl) en proporción molar talio:Ligando 1:1 con cualquiera de los dos ligandos macrocíclicos empleados en este capítulo, se obtienen cuatro complejos [{AuR₂}{Tl(L)}] (L = L₄, R = C₆F₅ (30) R = C₆Cl₅ (34); L₅, R = C₆F₅ (32) R = C₆Cl₅ (35)). En estos nuevos derivados sintetizados el macrociclo actúa como ligando terminal enlazándose al heterometal, igual que en los derivados de Au(I)/Cu(I) y Au(I)/Ag(I) sintetizados con estos ligandos en proporción molar metal:ligando 1:1 en los apartados anteriores. A continuación, debido al elevado número de centros dadores presentes en estos ligandos, N₂S₃ y N₄S₂ para los ligandos L₄ y L₅, respectivamente, se han llevado a cabo las reacciones aumentando la cantidad de heterometal por cada ligando, empezando por una proporción molar talio:Ligando 2:1. Así, cuando el ligando arilo es pentafluorofenilo, se han obtenido los complejos [{AuTl(C₆F₅)₂]₂(L₄)_n (31)

y $[\{Au_2Ti(C_6F_5)_4\}\{Ti(L_5)\}]_n$ (**33**). Sin embargo, cuando el anillo coordinado al centro de oro es el pentaclorofenilo, tras 24 horas de reacción se obtienen los complejos en proporción molar 1:1 ($L = L_4$ (**34**) o L_5 (**35**)) quedando parte del ligando sin reaccionar en la disolución. Lo mismo se ha podido observar en los derivados de Au(I)/Ag(I) cuando el anillo es C_6Cl_5 , lo que refleja la importancia en la selección del halógeno presente en el grupo anillo coordinado al centro de oro. Finalmente, se han llevado a cabo las reacciones incrementando el número de centros de talio a tres por cada ligando, pero en todos los casos se obtienen mezclas de compuestos de menor nuclearidad y ligando sin reaccionar.

Los complejos obtenidos son de color marrón claro (**30**, **32**, **33**) o amarillo (**31**, **34** y **35**). Además, todos son estables al aire y a la humedad durante largos periodos de tiempo, presentan buena solubilidad en disolventes coordinantes, como acetona o tetrahidrofurano, son parcialmente solubles en diclorometano y tolueno e insolubles en dietiléter y *n*-hexano.

En sus espectros de infrarrojo se observan, además de las bandas típicas de las unidades $[Au(C_6F_5)_2]^-$ o $[Au(C_6Cl_5)_2]^-$ a aproximadamente 1500, 950 y 780 cm^{-1} o 833 y 612 cm^{-1} , respectivamente, bandas asociadas a la presencia del ligando quinolina, que son de baja intensidad y aparecen entre 1635 y 1550 cm^{-1} .

Los espectros de RMN de 1H se han registrado en THF- D_6 y muestran las señales correspondientes a los protones del anillo macrocíclico del ligando como un multiplete entre 2.72-3.14 ppm. La señal correspondiente a los protones del grupo metileno que conecta el macrociclo con el ligando quinolina aparecen como un singlete alrededor de los 4 ppm. Por su parte, los protones aromáticos dan señales bien definidas, que aparecen como tripletes o dobletes, entre 7.41 y 8.28 ppm, pero desplazadas respecto a las señales del ligando libre, por lo que se puede asumir que el centro de talio permanece coordinado al ligando en disolución (tabla 2.4.1).

En el espectro de RMN de ^{19}F de los complejos **30-33** aparecen las tres señales típicas de los grupos $[Au(C_6F_5)_2]^-$, correspondientes a los átomos de flúor en posiciones *orto*, *para* y *meta*, tal y como se muestra en la tabla 2.4.1. En todos ellos se pone de manifiesto la presencia de un único tipo de pentafluorofenilo coordinado al centro de oro. Además, la frecuencia a la que aparecen las señales es muy similar a la del precursor $NBu_4[Au(C_6F_5)_2]$ y a la del producto de partida $[AuTi(C_6F_5)_2]_n$, lo que sugiere que los iones $[Au(C_6F_5)_2]^-$ están libres en disolución.

Por su parte, se han registrado los espectros de masas de los seis derivados, observándose en el espectro de MALDI(+) en el caso de los complejos **30**, **31** y **34** la presencia del pico correspondiente al fragmento $[Ti(L_4)]^+$ a una relación masa/carga de 569, y para los complejos **32**, **33** y **35** el pico del fragmento $[Ti(L_5)]^+$ a una relación masa/carga de 693. En los espectros de MALDI(-) de los derivados **30-33** se observa como pico base el debido al fragmento $[Au(C_6F_5)_2]^-$ a

una relación masa/carga de 531, mientras que para los complejos **34** y **35** se observa como pico base el correspondiente al fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^+$ a 695.

Además, se han realizado las medidas de conductividad molar en acetona obteniéndose para los complejos en los que la proporción heterometal:ligando es 1:1 (**30**, **32**, **34** y **35**) unos valores entre 106 y 148 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, que están de acuerdo con su carácter de electrolitos univalente. Por el contrario, para los complejos **31** y **33**, en los que la proporción Tl:ligando es 2:1, se obtienen unos valores de conductividad molar de 275 y 292 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, respectivamente, valores que corresponden a electrolitos 2:1.

Tabla 2.4.1. Resumen de los datos espectroscópicos y la conductividad molar de los complejos 30-35.

	30	31	32	33	34	35	
IR (cm ⁻¹)	1502	1502	1503	1503	833	833	
	951	946	946	944	612	612	
	780	778	775	782	1620-1550	1620-1550	
	1635-1590	1620-1590	1630-1590	1620-1590			
RMN de ¹ H (ppm)	2.72-2.91 (m, 16H, CH ₂ Mc)	2.86-2.99 (m, 16H, CH ₂ Mc)	2.99-3.14 (m, 16H, CH ₂ Mc)	2.99-3.14 (m, 16H, CH ₂ Mc)	2.72-2.87 (m, 16H, CH ₂ Mc)	2.87-3.01 (m, 16H, CH ₂ Mc)	
	4.00 (s, 2H, CH ₂ Q)	4.11 (s, 2H, CH ₂ Q)	4.19 (s, 4H, CH ₂ Q)	4.19 (s, 4H, CH ₂ Q)	4.12 (s, 2H)	4.11 (s, 4H)	
	7.49 (t, 1H)	7.54 (t, 1H)	7.46 (d, 2H)	7.46 (d, 2H)	7.50 (t, 1H)	7.41 (d, 2H)	
	7.66 (t, 1H)	7.57 (t, 1H)	7.56 (t, 2H)	7.56 (t, 2H)	7.58 (d, 1H)	7.54 (t, 2H)	
	7.66 (d, 1H)	7.70 (d, 1H)	7.70 (t, 2H)	7.70 (t, 2H)	7.66 (t, 1H)	7.69 (t, 2H)	
	7.84 (d, 1H)	7.88 (d, 1H)	7.91 (d, 2H)	7.91 (d, 2H)	7.83 (d, 1H)	7.87 (d, 2H)	
	7.98 (d, 1H)	8.09 (d, 1H)	8.11 (d, 2H)	8.11 (d, 2H)	7.97 (d, 1H)	8.08 (d, 2H)	
	8.18 (d, 1H)	8.25 (d, 1H)	8.28 (d, 2H)	8.28 (d, 2H)	8.19 (d, 1H)	8.23 (d, 2H)	
	RMN de ¹⁹ F (ppm)	-117.2 (m, 4F, F _o)	-117.2 (m, 4F, F _o)	-117.1 (m, 4F, F _o)	-117.1 (m, 4F, F _o)		
		-165.9 (t, 2F, F _p)	-165.3 (t, 2F, F _p)	-165.9 (t, 2F, F _p)	-166.0 (t, 2F, F _p)	-	-
-167.0 (m, 4F, F _m)		-166.7 (m, 4F, F _m)	-167.0 (m, 4F, F _m)	-167.3 (m, 4F, F _m)			
MALDI (+) (m/z)	569	569	693	693	569	693	
MALDI (-) (m/z)	531	531	531	531	695	695	
Conductividad molar (Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	139	275	148	292	106	132	

2.4.2. Estudio de las estructuras cristalinas de los complejos de Au(I)-Tl(I) **30**, **31a**, **31b**, **32** y **33**.

En el caso de los complejos de Au(I)/Tl(I) únicamente se han podido determinar las estructuras cristalinas de los pentafluorofenil complejos. Por el contrario, cuando el anillo presente en los complejos es pentaclorofenilo, no se han conseguido obtener monocristales adecuados para su resolución estructural mediante difracción de rayos X. Los monocristales del complejo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Tl}(\text{L}_4)\}]$ (**30**) se han formado como resultado de la difusión lenta de *n*-hexano sobre una disolución saturada del complejo en THF; asimismo los monocristales de los complejos $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Tl}(\text{L}_5)\}]$ (**32**) y $\{[\text{Tl}(\text{L}_5)][\text{Au}_2\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\}_n$ (**33**) se han obtenido mediante la misma técnica, pero empleando CH_2Cl_2 como disolvente. En este punto hay que destacar que mediante el proceso de cristalización del complejo $[\{\text{AuTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{L}_4)]_n$ (**31**) se obtienen dos cristales diferentes dentro de la misma muestra de cristalización. Es decir, disolviendo el sólido del derivado **31** en CH_2Cl_2 y tras la difusión lenta de *n*-hexano sobre la disolución resultante se obtienen dos tipos de cristales de diferente color y luminiscencia, aunque con la misma morfología; ambos tienen forma de aguja. Se han conseguido resolver las estructuras cristalinas de ambos polimorfos del complejo **31**, que hemos denominado $[\{\text{AuTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Tl}(\text{L}_4)\}\}_2]_n$ (**31a**) y $\{[\text{Tl}(\text{L}_4)][\text{Au}_2\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\}_n$ (**31b**), los cuales tienen la misma estequiometría, pero diferente disposición estructural y se estudiarán en detalle a lo largo de este apartado.

En primer lugar, se van a analizar las estructuras de los dos derivados obtenidos empleando una proporción molar talio:ligando 1:1, los complejos $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Tl}(\text{L}_4)\}]$ (**30**) y $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Tl}(\text{L}_5)\}]$ (**32**).

El complejo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Tl}(\text{L}_4)\}]$ (**30**), en el que el ligando empleado L_4 tiene un total de cinco centros dadores (N_2S_3), cristaliza en forma de moléculas discretas dinucleares en las que el centro de talio se coordina, tanto a la unidad $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^+$ mediante un contacto metalofílico $\text{Au}\cdots\text{Tl}$ y un contacto largo $\text{Tl}\cdots\text{F}$, como a todos los átomos dadores del ligando. Hay que destacar que el par de electrones solitario del talio en este caso ocupa una posición en la esfera de coordinación del mismo. Éste está dirigido hacia la densidad electrónica de un anillo piridínico del ligando L_4 de una molécula contigua, como puede observarse en la figura 2.4.1. La distancia Au-Tl observada en esta estructura es de 3.3862(10) Å, distancia mayor que la encontrada en el complejo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Tl}([\text{12}] \text{aneNS}_3)\}_2][\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$, en el que el centro de talio se coordina al ligando macrocíclico $[\text{12}] \text{aneNS}_3$, donde la distancia Au-Tl es de 3.2410(2) Å; pero comparable a la observada en el complejo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Tl}([\text{12}] \text{aneN}_2\text{S}_2)\}_2][\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ en el que el talio se enlaza a los cuatro átomos dadores del ligando $[\text{12}] \text{aneN}_2\text{S}_2$, siendo la distancia Au-Tl de 3.3853(5) Å^[40]. Las distancias Tl-S son 3.103(4), 3.151(5) y 3.281(5) Å, valores próximos a los observados en complejos

con la unidad $[Ti([12]aneNS_3)]$, en los que las distancias Ti-S van desde 3.0808(14) hasta 3.2022(14) Å^[40]. Por otro lado, en este complejo no hay una diferencia significativa entre las distancias Ti-N, como puede observarse en la tabla 2.4.2, independientemente de que el nitrógeno unido al átomo de talio sea el del macrociclo o el del grupo quinolina.

En cuanto al complejo $[Au(C_6F_5)_2]\{Ti(L_5)\}$ (**32**), su unidad asimétrica está compuesta por dos moléculas dinucleares independientes. Como se puede observar en la figura 2.4.1, en cada una de estas moléculas el ligando L_5 se coordina de forma diferente al centro de talio: en una de ellas lo hace a través de los átomos dadores del macrociclo y del nitrógeno de uno de los grupos quinolina (N_3S_2), quedando el otro ligando quinolina sin coordinar; y en la otra se une al talio a través de todos los átomos dadores presentes en el ligando (N_4S_2). Las distancias de enlace Ti-S en estas moléculas dinucleares son muy parecidas entre sí y algo inferiores a las del compuesto **30**, con valores que van desde 3.052(6) hasta 3.086(6) Å. Estos valores son comparables a las distancias Ti-S observadas previamente en el complejo $[Au(C_6F_5)_2]\{Ti([12]aneN_2S_2)\}[Au(C_6F_5)_2]$, de 3.044(7) y 3.075(6) Å^[40]. En ambas moléculas, como se ha observado previamente para los complejos de Au(I)/Cu(I) y Au(I)/Ag(I) con este mismo ligando, las distancias Ti- N_{Mc} (2.90866(14)-3.27798(19) Å) son mayores que las Ti- N_Q (2.87739(17)-3.00743(13) Å), lo que está relacionado con la presencia de una enlace retrodonador π entre el centro de talio y el ligando quinolina^[19].

En cuanto a las unidades $[Au(C_6F_5)_2]^-$ presentes en ambos complejos, todas ellas presentan distancias y ángulos de enlace típicos de estos fragmentos. El centro de oro tiene un entorno lineal típico por la coordinación de dos anillos pentafluorfenilo con ángulos C-Au-C entre 174.0(12) y 178.7(6)°, y las distancias Au-C van desde 1.998(15) hasta 2.026(15) Å.

Merece la pena destacar que cada una de las moléculas de la unidad asimétrica presentan una interacción $Au \cdots Ti$, si bien su fortaleza es muy diferente a la vista de las distancias Au-Ti encontradas en cada una de ellas. Así, mientras que en la molécula en la que el ligando se coordina a través de cinco átomos dadores esa distancia es de 3.3032(11) Å, ligeramente inferior a la observada en **30**, en el caso de la segunda molécula, esa distancia asciende a 3.604(2) Å, es decir, distancia próxima a la suma de radios de Van der Waals de oro y talio (3.62 Å^[41]). En cuanto al entorno de coordinación del centro de talio en la primera molécula, si tenemos en cuenta la interacción metalofílica y la presencia del par de electrones solitario, que en este caso es estereoquímicamente activo, presenta un entorno hemidirigido con un índice de coordinación de siete, mostrando un entorno de bipirámide de base pentagonal con el centro de oro y el S(2) en los vértices de la bipirámide, y el resto de átomos dadores y el par de electrones solitario de talio en las posiciones ecuatoriales. Por su parte, la segunda molécula también presenta un índice de coordinación de siete, pero en este caso la geometría que adopta el entorno de talio es de

octaedro monoapicado distorsionado, como puede observarse en la figura 2.4.1. En este caso, el par de electrones no enlazante de talio no se muestra esteroquímicamente activo.

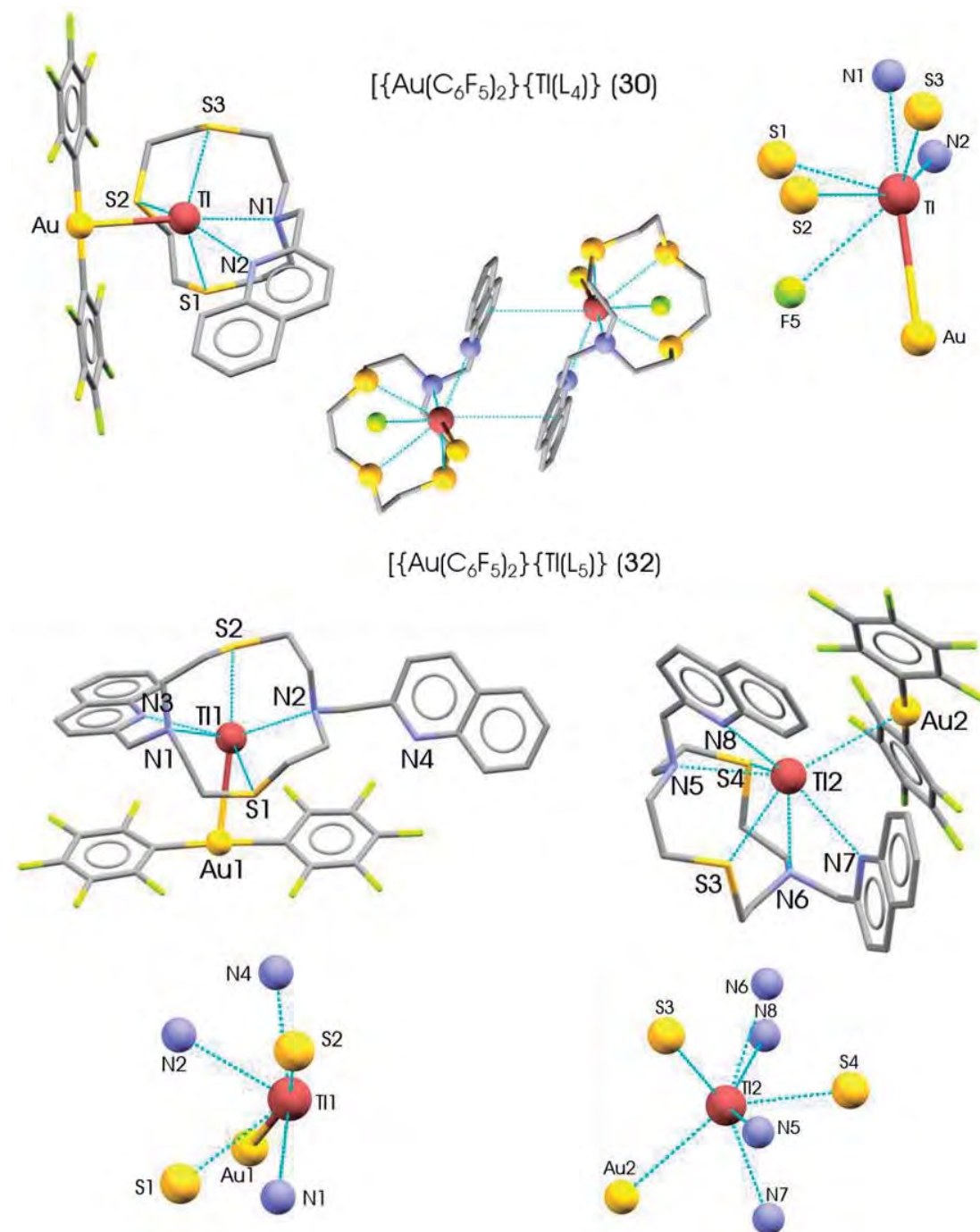


Figura 2.4.1. Estructuras de los complejos $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Tl}(\text{L}_4)\}]$ (30) (superior) y $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Tl}(\text{L}_5)\}]$ (32) (inferior) junto con los entornos de coordinación del centro de talio.

Por último, teniendo en cuenta que muchas de las estructuras estudiadas hasta el momento en este capítulo se extienden a lo largo de las diferentes dimensiones del espacio a través de interacciones π - π entre los ligandos quinolina, se han analizado este tipo de interacciones en los complejos **30** y **32**. Sin embargo, para el complejo **30** la distancia más corta entre los centroides de diferentes fragmentos quinolina es de 4.486 Å, y en el complejo **32** las diferentes moléculas que conforman la unidad asimétrica se colocan de tal forma que este tipo de interacciones no es posible.

Tabla 2.4.2. Distancias y ángulos seleccionados de las estructuras cristalinas de los complejos **30** y **32**.

	30	32	
Au-Tl	3.3862(10)	3.3032(11)	3.604(2)
Au-C	1.998(15)	2.05(2)	2.016(19)
	2.026(15)	2.07(2)	2.01(2)
Tl-S	3.103(4)	3.062(6)	3.068(6)
	3.281(5)	3.052(6)	3.086(6)
	3.151(5)		
Tl-N _{Mc}	2.873(5)	3.27798(19)	3.12358(19)
		2.90866(14)	3.08859(14)
Tl-N _Q	2.901(5)	2.87739(17)	3.00743(13)
			3.00342(18)
C-Au-C	178.7(6)	174.0(12)	175.8(10)

A continuación, se van a analizar las estructuras obtenidas para los dos polimorfos obtenidos del derivado **31** $[\{\text{AuTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2(\text{L}_4)]_n$.

En primer lugar, se ha estudiado la estructura del polimorfo $[\{\text{AuTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Tl}(\text{L}_4)\}\}_2]_n$ (**31a**), cuya naturaleza polimérica recuerda a alguno de los complejos de Au(I)/Tl(I) descritos en estudios previos a este trabajo ^[42-46]. Este complejo consiste en una cadena polimetálica de centros de oro y talio alternados en la que a cada átomo de talio se enlaza un fragmento neutro $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Tl}(\text{L}_4)\}]$ periférico a través de una interacción $\text{Au}\cdots\text{Tl}$, formándose una cadena infinita, como puede observarse en la figura 2.4.2.

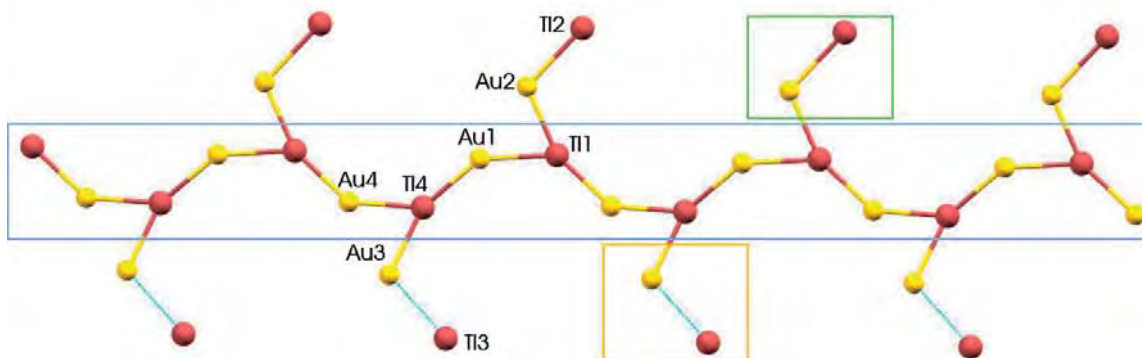


Figura 2.4.2. Detalles de la cadena polimetálica del complejo **31a**. Recuadro azul: cadena polimetálica $[\text{AuTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$. Recuadros naranja y verde: fragmentos $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Tl}(\text{L}_4)\}]$ diferentes.

Las distancias Au-Tl observadas a lo largo de la cadena van desde 3.063(2) hasta 3.117(2) Å, distancias que están dentro del rango normalmente observado en este tipo de sistemas poliméricos, y que oscila entre 2.9571(10) y 3.4659(9) Å ^[42-46]. Como es habitual, el centro de oro está linealmente coordinado a los anillos pentafluorofenilo; sin embargo, teniendo en cuenta las interacciones intermetálicas, este átomo tiene un entorno plano cuadrado bastante distorsionado, con ángulos Tl-Au-Tl de 140.90(8) y 141.72(6)°, la mayor distorsión observada hasta el momento en cadenas polimetálicas de Au(I)/Tl(I) y cuya mayor distorsión de la linealidad es la observada en $[\text{Tl}\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\}]_n$ con un ángulo Tl-Au-Tl de 160.15(2)° ^[44]. En cuanto a los átomos de talio de la cadena polimetálica, éstos se encuentran tricoordinados al interactuar con tres átomos de oro cada uno de ellos, mostrando un entorno en forma de Y, con ángulos Au-Tl-Au que van desde 69.00(2) hasta 156.450(1)° (ver tabla 2.4.3). Hay que destacar que dentro de la cadena polimetálica se observan contactos Tl-F relativamente cortos de hasta 2.868(1) Å, lo que, probablemente, contribuye a la estabilidad de la estructura.

Por otro lado, en la unidad asimétrica del polimorfo $[\{\text{AuTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Tl}(\text{L}_4)\}\}]_n$ (**31a**) dos fragmentos periféricos $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Tl}(\text{L}_4)\}]$ diferentes se enlazan a la cadena polimetálica unidimensional a través de contactos $\text{Au}\cdots\text{Tl}$ de 3.026(2) y 3.0335(17) Å (figura 2.4.2). En estos fragmentos, la unidad $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ es la que se une a la cadena polimetálica, quedando el fragmento $[\text{Tl}(\text{L}_4)]^+$ como unidad terminal. La diferencia principal entre los dos fragmentos $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Tl}(\text{L}_4)\}]$ de la unidad asimétrica es la distancia de enlace Au-Tl dentro de la misma, que en un caso es 3.274(2) Å y en el otro es de 3.6941(2) Å, es decir, está en el límite de la suma de los radios de Van der Waals de estos átomos ($d_{\text{vdw}}(\text{Au}+\text{Tl}) = 3.62$ Å ^[41]).

Por otro lado, en ambos fragmentos, el ligando L_4 se coordina al centro de talio a través de todos sus átomos dadores (N_2S_3), con distancias Tl-S, Tl-N_{Mc} y Tl-N_Q dentro del rango normalmente observado, como se puede observar en la tabla 2.4.3.

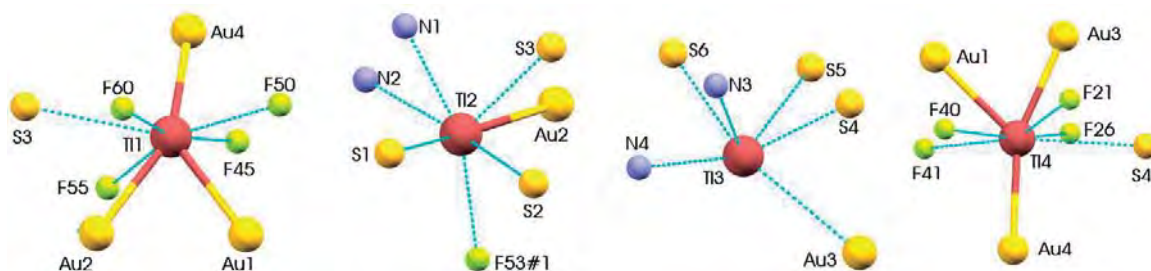


Figura 2.4.3. Entornos de coordinación de los diferentes centros de talio en el complejo **31a**.

$$\#1 = 2-x, 1-y, 1-z$$

Se pueden observar diversos entornos de coordinación para los centros de talio presentes en esta estructura. Ambos átomos de talio presentes en la cadena polimetálica (Tl(1) y Tl(4)) mantienen contactos con átomos de flúor de fragmentos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ adyacentes y un átomo de azufre del ligando L_4 , aumentando el índice de coordinación a ocho con un entorno de antiprisma cuadrado en ambos casos. Por su parte, el centro de talio del fragmento periférico etiquetado como Tl(2) se enlaza a todos los átomos dadores presentes en el ligando y al centro de Au(2), y mantiene un contacto adicional con un átomo de flúor de un fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$, alcanzando un índice de coordinación de siete y una geometría de bipirámide de base pentagonal con el Au(2) y el S(1) ocupando los vértices de la pirámide. Por último, el centro de talio del fragmento periférico con la distancia $\text{Au}\cdots\text{Tl}$ más larga (Tl(3)) se enlaza a todos los centros dadores del ligando L_4 (N_2S_3). Además, el par de electrones solitarios del talio está hemidirigido ocupando una posición en la esfera de coordinación del centro metálico, por lo que el índice de coordinación aumenta hasta siete y adopta una geometría de bipirámide pentagonal con los átomos Au(3) y S(6) ocupando los vértices de la bipirámide. Por lo tanto, en esta estructura todos los centros de talio con excepción del Tl(3), muestran entornos holodirigidos sin que el par inerte sea estereoquímicamente activo.

Por último, analizando el resto de los contactos presentes en la estructura, se observó que los anillos aromáticos de los fragmentos $[\text{Tl}(L_4)]^+$ que contienen los átomos de talio etiquetados como Tl(3) mantienen interacciones de tipo π de 3.602 Å con los anillos aromáticos de otra unidad semejante de una cadena polimetálica contigua, como puede observarse en la figura 2.4.4, dando lugar a la formación de una estructura en forma de dobles cadenas infinitas.

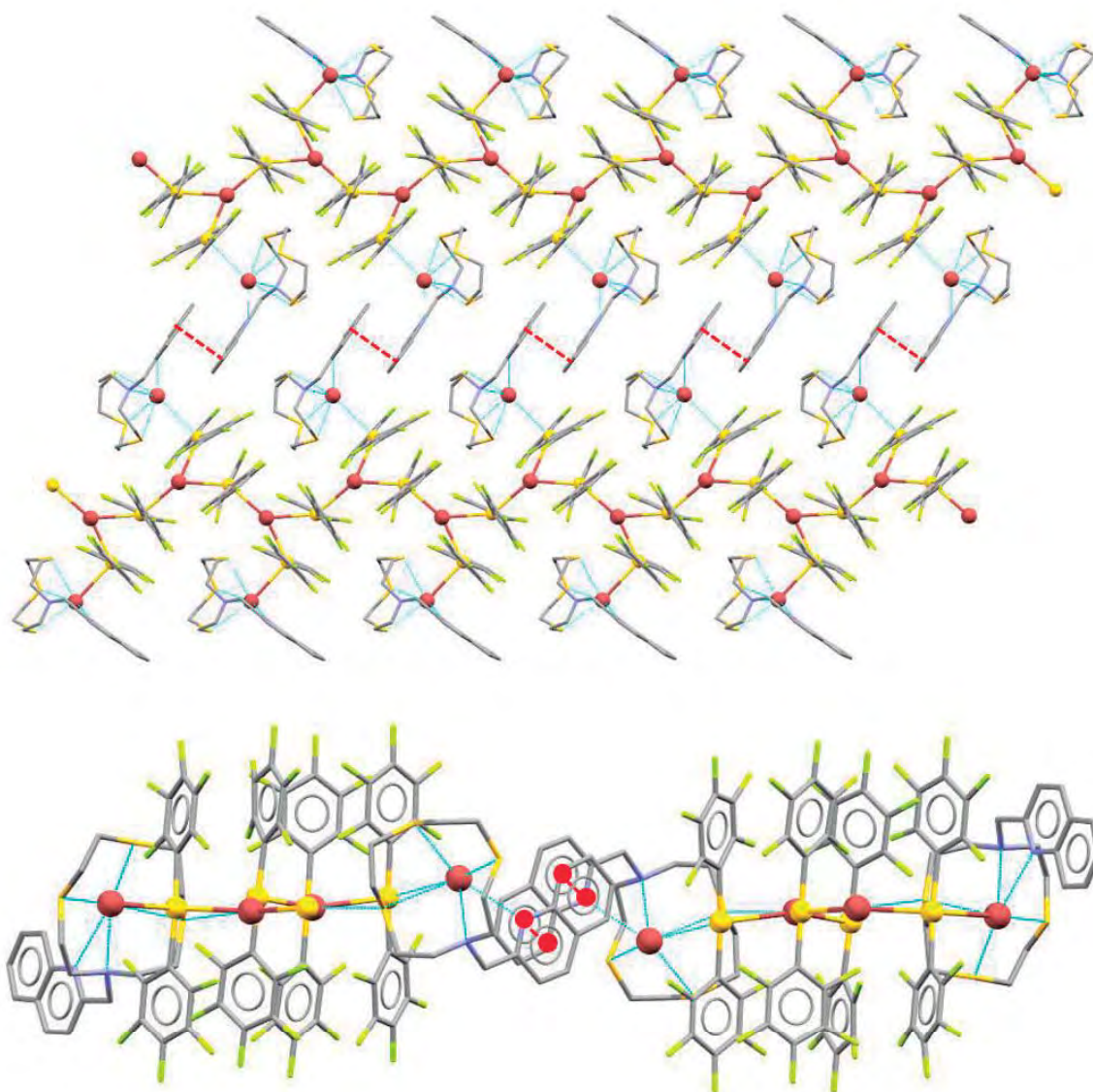


Figura 2.4.4. Vista perpendicular al eje cristalográfico *b* de la extensión del complejo **31a** a través de interacciones π - π (superior). Vista perpendicular al eje cristalográfico *c* de la extensión del complejo **31a** a través de interacciones π - π (inferior).

En segundo lugar, se ha estudiado la otra estructura obtenida para el complejo **31**, el polimorfo de fórmula $\{[\text{Tl}(\text{L}_4)][\text{Au}_2\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\}_n$ (**31b**). Ésta consiste, al igual que el polimorfo **31a**, en una cadena polimetálica de centros de oro y talio alternados; sin embargo, en este caso a cada átomo de talio se enlaza un fragmento aniónico $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ a través de una interacción $\text{Au}\cdots\text{Tl}$ de 3.06573(19) Å, formándose una cadena infinita aniónica similar a la observada en los complejos $\{\text{NBu}_4[\text{Tl}\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2\}_2]\}_n$ y $\{\text{NBu}_4[\text{Tl}\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_3)_2\}]\}_n$ descritos en estudios previos ^[45],

que, en este caso, se neutralizan por interacciones muy débiles entre los átomos de oro periféricos y centros de talio de cationes $[\text{Tl}(\text{L}_4)]^+$, como se muestra en la figura 2.4.5.

Los centros de oro de la cadena polimetálica etiquetados como Au(1) muestran ángulos Tl-Au-Tl de $153.82(1)^\circ$, lo que supone una menor distorsión que en el caso del polimorfo **31a**, en el que el ángulo es unos 13° inferior (ver tabla 2.4.3). Asimismo, el entorno del átomo de talio de la cadena polimetálica es en forma de "Y" con ángulos Au-Tl-Au que van desde $77.60(1)$ hasta $147.22(3)^\circ$. Además, se han detectado contactos Tl \cdots F que, como en la estructura **31a**, podrían ayudar a estabilizar el sistema. Teniendo en cuenta estos contactos Tl \cdots F, el índice de coordinación del centro de talio asciende a ocho adoptando una geometría de antiprisma cuadrado, y, aparentemente, el par de electrones solitario del centro de talio es estereoquímicamente no activo.

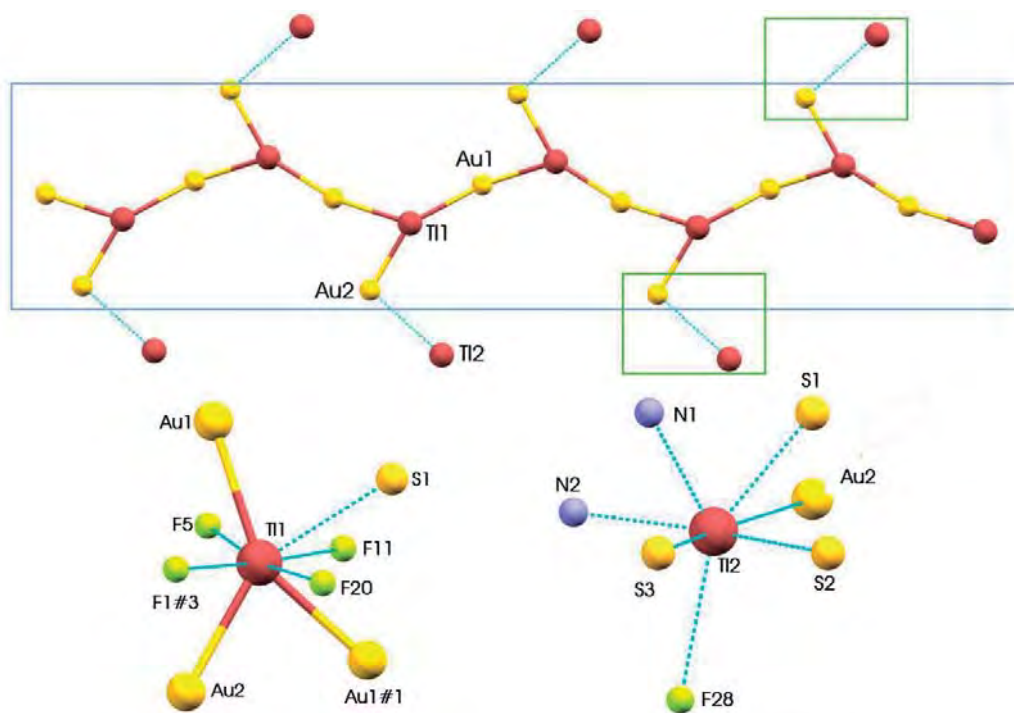


Figura 2.4.5. Detalles de la cadena polimetálica del complejo **31b** y entornos de coordinación de los centros de talio presentes en la estructura. Recuadro azul: cadena polimetálica aniónica

$[\text{Au}_2\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$. Recuadro verde: fragmentos catiónicos $[\text{Tl}(\text{L}_4)]^+$.

#1 = $2-x, 1-y, 1-z$ #3 = $1.5-x, 1/2+y, 1.5-z$

Con cada fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ terminal de la cadena polimetálica aniónica interacciona muy débilmente un fragmento catiónico $[\text{Tl}(\text{L}_4)]^+$ a través de un contacto Au \cdots Tl de $3.8060(2)$ Å, una distancia ligeramente superior a la suma de sus radios de Van der Waals ($d_{\text{vdw}}(\text{Au}+\text{Tl}) = 3.62$ Å ^[41]). En estos fragmentos el centro de talio está enlazado a todos los átomos dadores del ligando con

distancias y ángulos de enlace dentro de lo esperado (tabla 2.4.3). Además, hay que tener en cuenta que este átomo de talio mantiene un contacto adicional con un átomo de flúor de un fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ adyacente. Teniendo en cuenta todos los contactos, y que el par de electrones solitario del talio no parece ser estereoquímicamente activo, el índice de coordinación del centro de talio asciende a siete, con un entorno de octaedro monoapicado distorsionado.

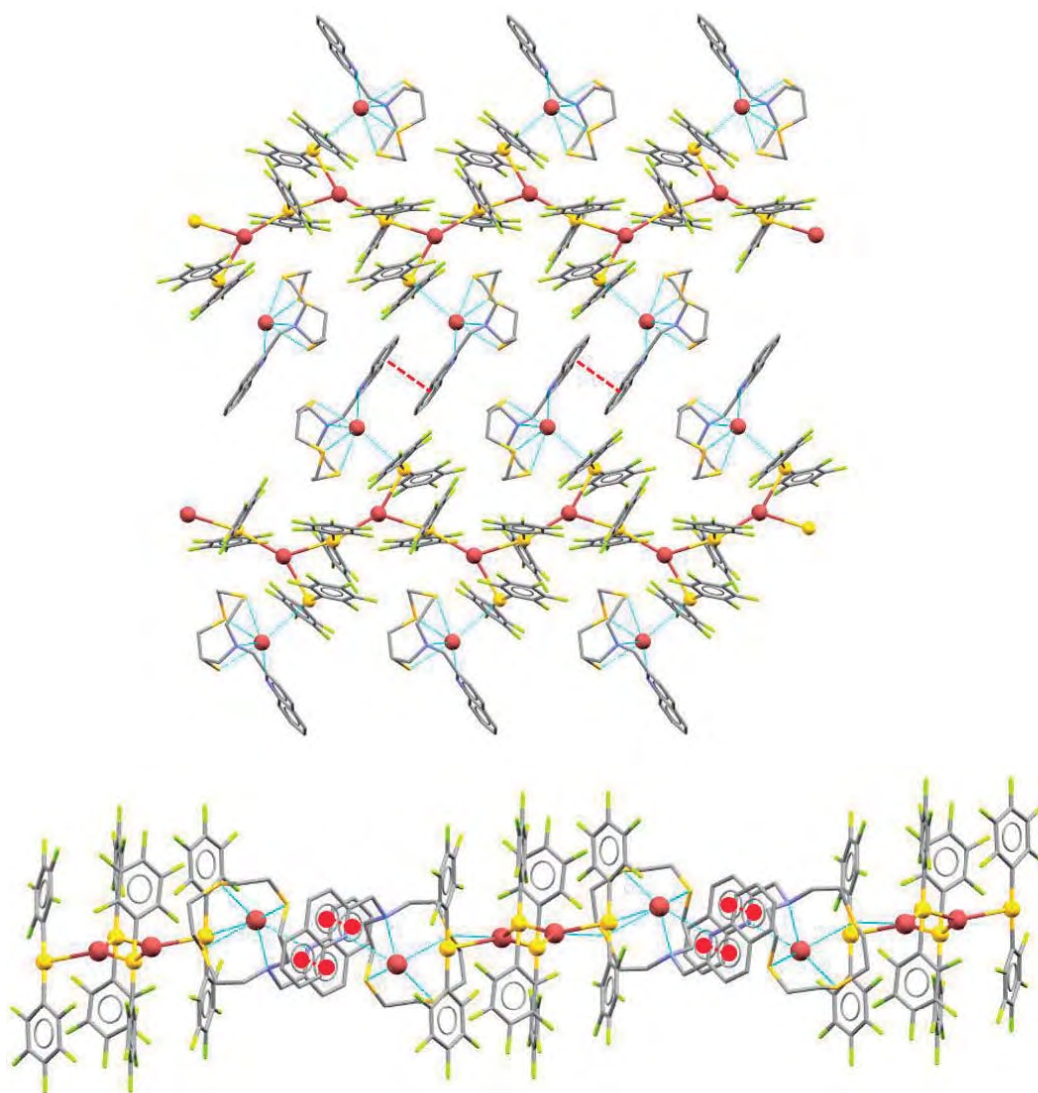


Figura 2.4.6. Vista perpendicular al eje cristalográfico *b* de la extensión del complejo **31b** a través de interacciones π - π (superior). Vista perpendicular al eje cristalográfico *c* de la extensión del complejo **31b** a través de interacciones π - π (inferior).

Por otro lado, las distancias intermetálicas $\text{Au}\cdots\text{Tl}$ no son la única diferencia entre los polimorfos **31a** y **31b**, ya que este último se extiende en una segunda dimensión a través de interacciones π - π (3.691 Å) entre los grupos quinolina de ligandos contiguos, como puede apreciarse en la figura

2.4.6. La presencia de estos contactos en los dos laterales de la cadena polimetálica da lugar a la extensión de la estructura formando una red bidimensional infinita en el plano cristalográfico *ac*.

Por último, se ha analizado la estructura obtenida para el complejo $\{[\text{Tl}(\text{L}_5)][\text{Au}_2\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\}_n$ (**33**), en el que el ligando L_5 unido a talio contiene seis átomos dadores (N_4S_2). La unidad asimétrica de este derivado consiste en un fragmento aniónico $[\text{Au}_2\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, en el que los átomos metálicos se colocan alternados dando lugar a una secuencia Au-Tl-Au, junto con un fragmento catiónico $[\text{Tl}(\text{L}_5)]^+$ que interacciona con el fragmento aniónico a través de un contacto largo $\text{Tl}\cdots\text{S}$ (3.4211(2) Å).

Esta estructura crece en una dimensión mediante la formación de contactos débiles $\text{Au}\cdots\text{Au}$ y $\text{Au}\cdots\text{Tl}$ entre fragmentos aniónicos $[\text{Au}_2\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ de 3.333(1) y 3.675(1) Å, respectivamente, dando lugar a la cadena polimetálica de átomos de oro y talio que puede verse en la figura 2.4.7. Como en casos anteriores, la presencia de contactos $\text{Tl}\cdots\text{F}$ puede ayudar a mejorar la estabilidad de este sistema. Teniendo en cuenta los diferentes enlaces y contactos que mantiene el centro de talio de la unidad aniónica, su índice de coordinación asciende a diez, estando la esfera de coordinación del talio saturada y con el par de electrones solitario no estereoquímicamente activo (figura 2.4.8).

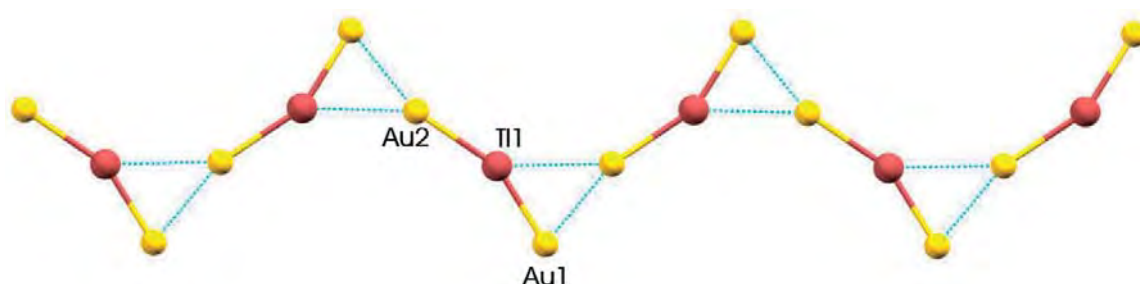


Figura 2.4.7. Detalles de la cadena polimetálica del complejo **33**.

Por otro lado, en el fragmento catiónico $[\text{Tl}(\text{L}_5)]^+$ el centro de talio interacciona con todos los átomos dadores presentes en el ligando L_5 (N_4S_2). Las distancias Tl-S y Tl-N dentro del fragmento catiónico son ligeramente más largas que las observadas anteriormente en los complejos con el ligando $[\text{12}]an\text{eN}_2\text{S}_2$ [40], siendo las distancias Tl-S 3.1148(2) y 3.1323(2) Å, las Tl-N_{Mc} 2.83850(13) y 2.94022(14) Å y las Tl-N_Q 3.02215(18) y 2.87525(13) Å. Curiosamente, en este complejo las distancias Tl-N_{Mc} son similares a las Tl-N_Q, lo que es contrario a la tendencia observada normalmente en complejos con ligandos con sustituyentes capaces de establecer un enlace retrodonador π , como la piridina o la quinolina, en las que las distancias Tl-N suelen ser más cortas [22].

Además, hay que destacar que esta estructura crece en una segunda dimensión gracias a la presencia de contactos metalofílicos $\text{Tl}\cdots\text{Tl}$ de 3.8335(12) Å ($d_{vdw}(\text{Tl}+\text{Tl}) = 3.92$ Å) entre unidades

$[\text{Tl}(\text{L}_5)]^+$, como puede apreciarse en la figura 2.4.8. Esto da lugar a un índice de coordinación de siete y una geometría de bipirámide de base pentagonal distorsionada en la que el S(1) y el Tl(2)#2 se colocan en los vértices de la bipirámide, como puede observarse en la figura 2.4.8. Sin embargo, las distancias entre centroides entre los sustituyentes quinolina presentes en el ligando L_5 son lo suficientemente largas como para poder considerar que no hay interacciones π - π en este derivado (la distancia π - π más corta es 4.411 Å).

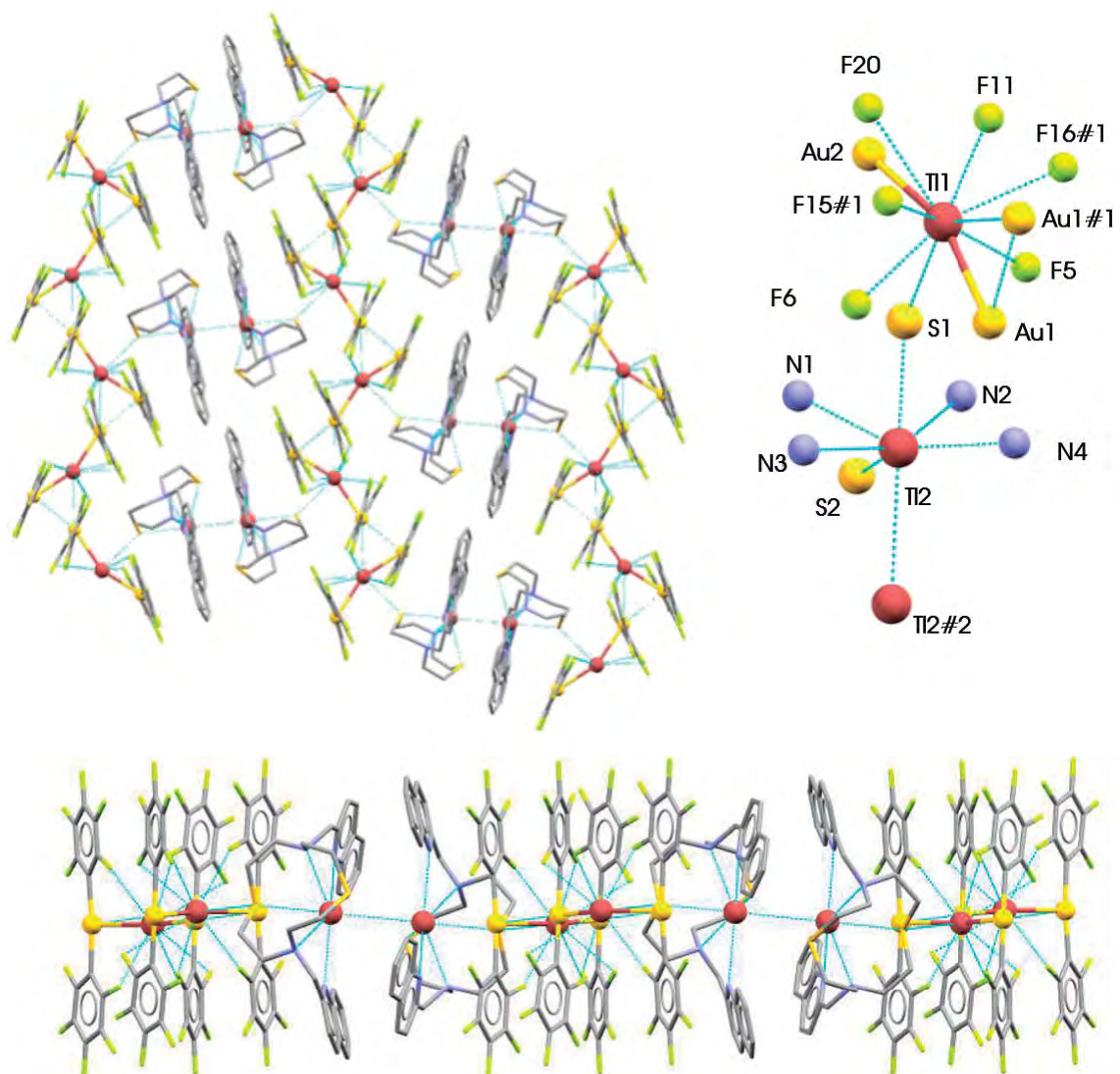


Figura 2.4.8. Vista perpendicular al eje cristalográfico b de la extensión del complejo **33** a través de interacciones $\text{Tl}\cdots\text{Tl}$ y $\text{Tl}\cdots\text{S}$ (superior izquierda). Vista perpendicular al eje cristalográfico a de la extensión del complejo **33** a través de interacciones $\text{Tl}\cdots\text{Tl}$ y $\text{Tl}\cdots\text{S}$ (inferior). Entornos de coordinación de los diferentes centros de talio en el complejo **33a** (superior derecha).

$$\#1 = 1/2-x, -1/2+y, 1.5-z \quad \#2 = 1-x, 1-y, 1-z$$

Tabla 2.4.3. Distancias y ángulos seleccionados de las estructuras cristalinas de los complejos 31a, 31b y 33.

	31a	31b	33	
Cadena polimetálica				
Au-Tl	3.109(2)		2.9342(1)	
	3.117(2)	3.2421(2)	3.1246(2)	
	3.087(2)	3.1701(3)	3.675(1)	
	3.063(2)			
Au-Au	---	---	3.333(1)	
Tl-Au-Tl	140.90(8)	153.82(1)	---	
	141.72(6)			
Au-Tl-Au	69.63(1)	77.60(1)		
	136.13(1)	117.38(2)		
	150.73(1)	133.23(2)	155.44(2)	
	69.00(2)	147.22(3)		
	132.77(1)			
	156.45(1)			
Fragmentos periféricos				
Au-Tl	3.026(2)	3.0335(17)	3.06573(19)	---
	3.274(2)	3.6941(2)	3.8060(2)	
Tl-Tl	---	---	---	3.8335(12)
Tl-S	3.1029(2)	3.0975(2)	3.0788(3)	3.1148(2)
	3.2057(2)	3.2186(2)	3.2398(2)	3.1323(2)
	3.0758(2)	3.0580(2)	3.0608(2)	3.4211(2)
Tl-N _{Mc}	2.9464(2)	2.8715(2)	2.8700(2)	2.8685(1)
				2.9402(1)
Tl-N _Q	2.7734(2)	2.8022(2)	2.8227(3)	3.0221(2)
				2.8752(1)
Tl-Au-Tl	111.70(6)	112.56(7)	101.22(3)	---

2.4.3. Estudio de las propiedades ópticas de los complejos de Au(I)-Tl(I) 30-35.

Siguiendo el mismo esquema que se ha llevado a cabo con el resto de los complejos estudiados en esta memoria, a continuación, se ha llevado a cabo un estudio de las propiedades ópticas que presentan los nuevos derivados de oro y talio sintetizados en este apartado.

En primer lugar, se han llevado a cabo las medidas de los espectros de absorción UV-visible para los complejos **30-35** en disoluciones diluidas de tetrahidrofurano. Como viene siendo habitual en este tipo de sistemas, los espectros de absorción UV-visible de los nuevos derivados sintetizados muestran bandas anchas y estructuradas, que engloban tanto las bandas presentes en los espectros de absorción de los precursores heterometálicos como las que aparecen en los espectros de absorción de los ligandos libres.

Los espectros de absorción UV-visible en disolución de los complejos **30** y **31** son muy similares entre sí, mostrando ambos una banda ancha a alta energía y que se ha asignado anteriormente a transiciones entre los orbitales $\pi-\pi^*$ de los anillos perhalofenílicos ^[26] o a transiciones internas en el macrociclo ^[25]. Además, ambos espectros muestran el perfil característico asignado a los sustituyentes quinolina que aparece a energías más bajas, entre 303 y 317 nm ^[25]. Asimismo, si se comparan los espectros de absorción UV-visible de los complejos **32** y **33** en disolución de THF con los espectros de absorción de los precursores y del ligando L₅, se observa que los espectros de los nuevos derivados sintetizados son semejantes, y engloban las bandas a alta energía de los precursores heterometálicos (240-270 nm) y las bandas más bajas en energía típicas del ligando (300-320 nm) (figura 2.4.9). En esta serie de complejos se observa que, independientemente de la estequiometría inicial del complejo (1:1 Tl:L para los complejos **30** y **32**, y 2:1 Tl:L para los complejos **31** y **33**), el espectro de absorción UV-visible obtenido es prácticamente igual, luego esto sugiere que en disolución se forman especies similares en todos los casos.

Por su parte, los espectros de absorción de los complejos **34** y **35** muestran dos máximos de alta intensidad a aproximadamente 240 y 285 nm y que son característicos del precursor [AuTl(C₆F₅)₂]_n. Estas bandas son bastante anchas e intensas, por lo que enmascaran parcialmente las bandas típicas del grupo quinolina que aparecen a energías más bajas. Así, en estos dos complejos la única banda característica del ligando L₅ que se puede observar es la que aparece a 316 nm.

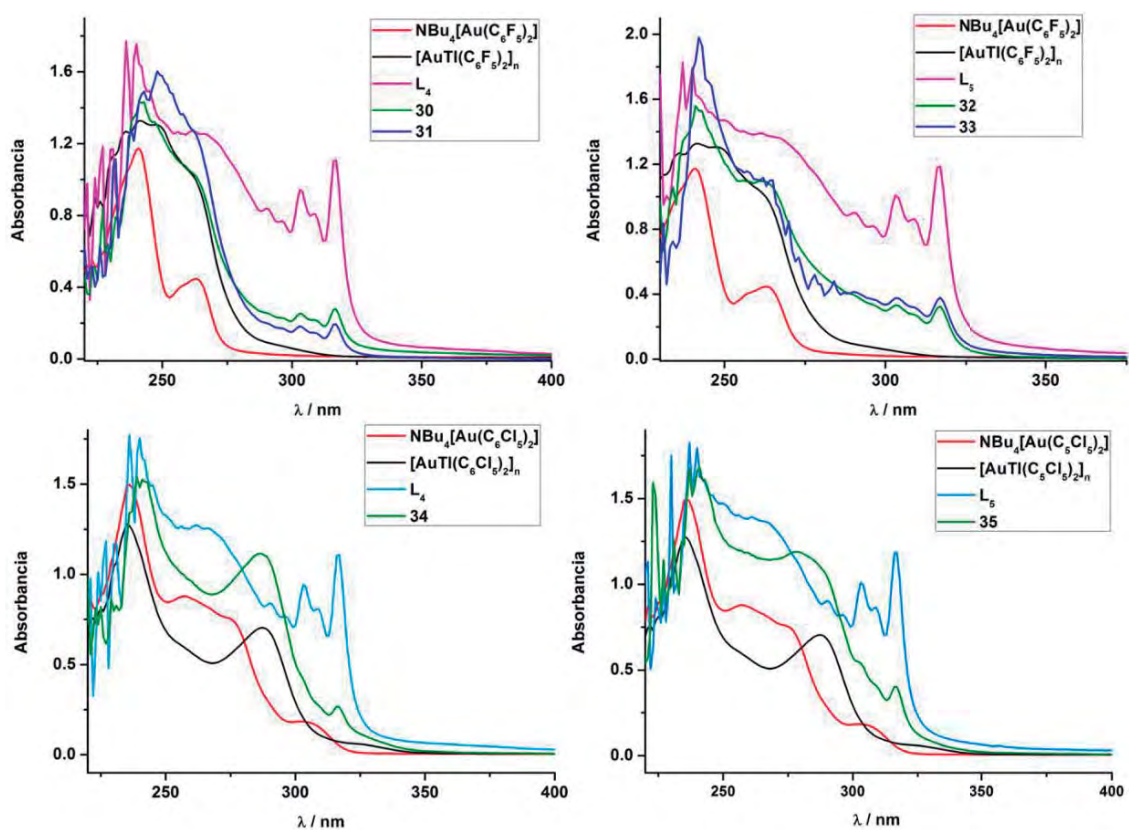


Figura 2.4.9. Espectros de absorción UV-vis de los complejos **30-35**, de los precursores heterometalícos y los ligandos L_4 y L_5 en THF (**30** y **31**: superior izquierda, **32** y **33**: superior derecha, **34**: inferior izquierda, **35**: inferior derecha).

Tabla 2.4.4. Posición de las bandas de los espectros de absorción UV-vis en THF de los complejos **30-35**.

Complejo	$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)
30	242 (23095), 262 (16690), 303 (4107), 316 (4473)
31	243 (32407), 248 (34873), 262 (27686), 303 (3980), 317 (4198)
32	241 (22720), 262 (15962), 303 (4852), 317 (4732)
33	242 (32349), 263 (17388), 303 (6139), 317 (6185)
34	241 (30628), 286 (22364), 316 (5387)
35	241 (33392), 280 (23495), 316 (7959)

A continuación, se han analizado los espectros de absorción UV-visible en estado sólido obtenidos para los complejos en los que grupo arilo es el pentafluorofenilo. En los espectros de los complejos **30** y **32** se observa una banda ancha desde 200 hasta 325 nm, y que engloba las bandas presentes en el compuesto de partida $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ y en el ligando L_4 (figura 2.4.10). Por otro lado, los complejos **31** y **33** muestran un espectro de absorción que va desde 200 hasta aproximadamente 410 nm, con lo que comprende las bandas de absorción características del precursor heterometálico $[\text{AuTi}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_n$. Esto se podría interpretar como un signo de la naturaleza polimérica de los derivados **31** y **33**, ya que esta misma banda no se observa en los complejos **30** y **32**, cuya estructura es una molécula discreta dinuclear. En cuanto a los espectros de absorción UV-visible en estado sólido de los complejos **34** y **35**, presentan una banda ancha desde 200 hasta 400 nm, aproximadamente, que contiene tanto las bandas de los precursores $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ y $[\text{AuTi}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]_n$ como las de los ligandos L_4 y L_5 , respectivamente.

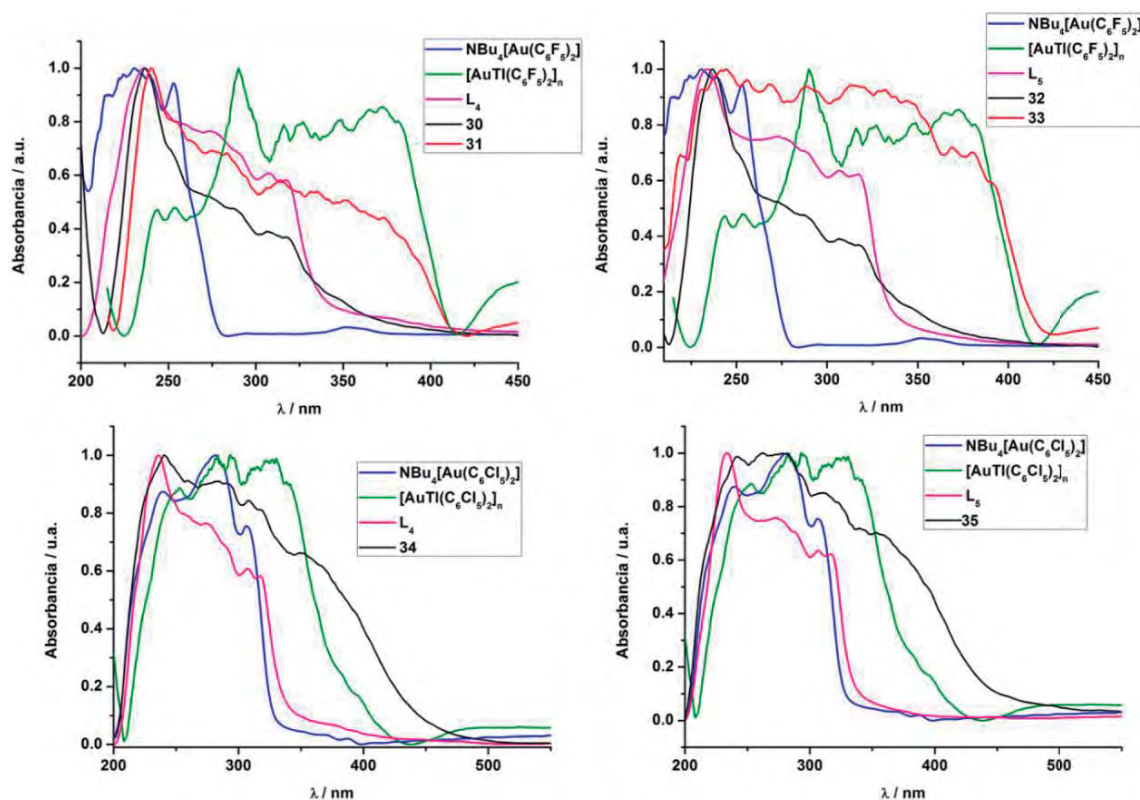


Figura 2.4.10. Espectros de absorción UV-vis de los complejos **30-35**, de los precursores heterometalícos y los ligandos L_4 y L_5 en estado sólido (**30** y **31**: superior izquierda, **32** y **33**: superior derecha, **34**: inferior izquierda, **35**: inferior derecha).

Todos los nuevos complejos sintetizados en este apartado son luminiscentes en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K. Teniendo en cuenta la gran diversidad estructural encontrada entre ellos, a continuación, se ha llevado a cabo un estudio de las propiedades emisivas realizando las medidas a partir de monocristales de cada derivado, a excepción de los complejos **34** y **35** de los cuales no se han conseguido obtener cristales. Además, se ha procurado establecer una relación entre la estructura y las propiedades ópticas que muestra cada uno de los complejos.

El complejo $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ti(L_4)\}]$ (**30**) muestra un espectro de emisión complejo, con una banda asimétrica y estructurada, tanto a temperatura ambiente como a la temperatura del nitrógeno líquido. La estructura fina de la banda nos puede proporcionar información acerca de la diferencia energética entre los modos vibracionales del estado fundamental. El máximo de esta banda aparece a 471 nm (excitación a 280 nm), con hombros a 501 y 536 nm; estos valores traducidos a unidades de energía, es decir a cm^{-1} son: 21231, 19960 y 18657 cm^{-1} , respectivamente. Calculando la diferencia entre estos valores obtendremos una aproximación de la diferencia energética que hay entre los modos de vibración del estado fundamental, siendo los valores obtenidos muy similares, 1271 y 1303 cm^{-1} . Como se ha observado en casos anteriores, este tipo de bandas estructuradas pueden deberse a transiciones que involucran al sustituyente quinolina presente en el ligando. Por otro lado, esta emisión es más energética que las obtenidas previamente en sistemas extendidos de Au(I)/Ti(I) ^[47-53]. Éste hecho se ha explicado en estudios anteriores en los que se considera que el origen de la luminiscencia se centra en la interacción $Au \cdots Ti$ ^[6]. Así, se ha observado que en los complejos cuya estructura consiste en una molécula discreta, la distancia Au-Ti es generalmente más larga que las observadas en los sistemas poliméricos, lo que concuerda con una emisión desplazada hacia zonas más energéticas en los sistemas dinucleares por un menor solapamiento de los orbitales $5d_z^2$ (Au(I)) y $6s$ (Ti(I)), aumentando así la diferencia entre los orbitales frontera y, en consecuencia, la energía de emisión. A continuación, se ha medido el tiempo de vida para esta emisión a temperatura ambiente, obteniendo un valor de 3.46 μs , con lo que podría atribuirse a un proceso fosforescente teniendo en cuenta que el desplazamiento de Stokes es bastante elevado (14500 cm^{-1} aproximadamente). Estos resultados están de acuerdo con los estudios previos realizados en las moléculas discretas con interacciones $Au \cdots Ti$ $[[AuTi(C_6Cl_5)_2] \cdot (\eta^6\text{-tolueno})]_2 \cdot (\text{dioxano})$ ^[47] y $[AuTi(C_6Cl_5)_2] \cdot (\text{acetona})$ ^[48], las cuales muestran tiempos de vida en el rango de los microsegundos, a diferencia de las estructuras extendidas de Au(I)/Ti(I) cuyas emisiones son generalmente procesos fluorescentes. Además, se han llevado a cabo estudios teóricos que confirman la naturaleza fosforescente de la emisión en un sistema dinuclear con interacciones $Au \cdots Ti$, $[AuTi(C_6Cl_5)_2] \cdot (\eta^6\text{-tolueno})$ ^[49]. En este estudio se observa cómo en el primer estado excitado triplete se produce una distorsión del ángulo C-Au-C, pasando de ser lineal a tener un valor de aproximadamente 120°, con la consecuente elongación de la interacción $Au \cdots Ti$. En el estado excitado, el orbital molecular

SOMO-1 se localiza en el fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$, mientras que el SOMO se centra mayoritariamente en el átomo de talio, lo que está de acuerdo con una transferencia de carga desde el fragmento básico de oro al centro de talio.

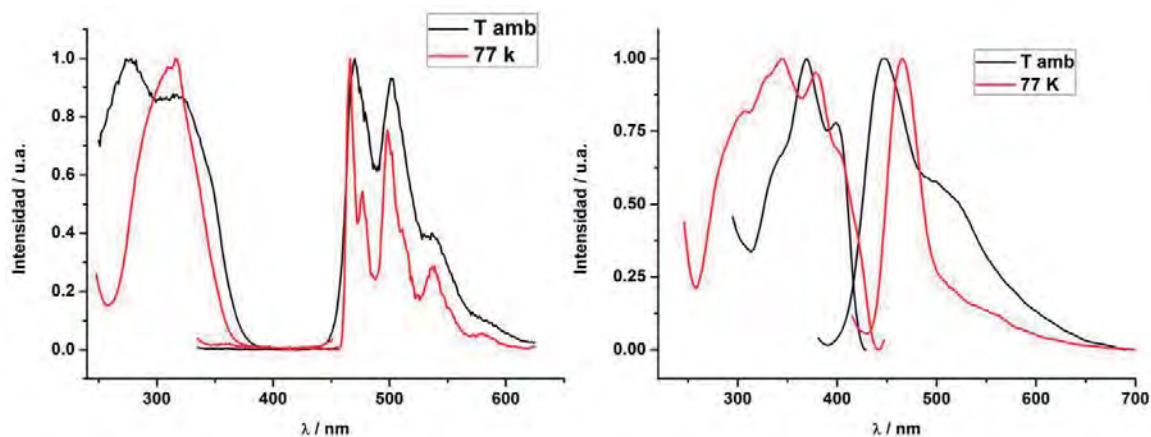


Figura 2.4.11. Espectros de excitación y emisión de los complejos **30** (izquierda) y **32** (derecha) en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K.

En el espectro de emisión del complejo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Tl}(\text{L}_5)\}]$ (**32**) en estado sólido a temperatura ambiente se pueden observar una banda con el máximo a 447 nm y un hombro a 505 nm, que al descender la temperatura hasta 77 K se desplaza ligeramente hacia el rojo debido, posiblemente, a la contracción de la estructura. Además, al bajar la temperatura desaparece casi por completo el hombro que aparecía a temperatura ambiente, como se puede observar en la figura 2.4.11 (derecha). La presencia de dos bandas a temperatura ambiente conduce a pensar en la existencia de dos estados excitados diferentes desde los que se produce emisión luminiscente. Si tenemos en cuenta la estructura cristalina que presenta este complejo, recordamos que la unidad asimétrica se compone de dos unidades $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Tl}(\text{L}_5)\}]$ en las que cada fragmento $[\text{Tl}(\text{L}_5)]$ se enlaza con una fortaleza diferente a la unidad $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ ($\text{Au-Tl} = 3.3032(11)$ y $3.604(2)$ Å). Así, parece probable que los centros que participan en la interacción metalofílica contribuyan de forma significativa a los orbitales involucrados en las transiciones responsables de la emisión y que, por tanto, las distintas distancias Au-Tl sean las responsables de la existencia de diferentes emisiones. Asimismo, al descender la temperatura estas distancias Au-Tl podrían ser similares debido a la contracción de la estructura, lo que podría ser la causa de la aparición de una única banda a 77 K. Por otro lado, se ha medido el tiempo de vida de los dos procesos emisivos a temperatura ambiente, obteniendo unos valores de 66 y 94 ns, respectivamente. Aunque estos valores corresponden con un proceso fluorescente, no se puede asegurar que el proceso emisivo sea puramente fluorescente ya que, gracias al gran acoplamiento spin-órbita que se puede producir en estos sistemas debido a la presencia de

metales pesados, cabe la posibilidad de alcanzar un estado excitado triplete dando lugar a un proceso fosforescente.

En cuanto a las propiedades ópticas de los dos polimorfos del derivado **31**, $[\{\text{AuTi}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Ti}(\text{L}_4)\}\}_2]_n$ (**31a**) y $\{\text{Ti}(\text{L}_4)\}[\text{Au}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_n$ (**31b**), muestran propiedades ópticas muy diferentes entre sí. A simple vista, la única forma de diferenciar los monocristales de ambos derivados es gracias a su diferente luminiscencia, así, mientras los monocristales del polimorfo **31a** son luminiscentes verde, los del polimorfo **31b** exhiben una emisión naranja. El espectro de emisión registrado a temperatura ambiente del polimorfo **31a** muestra una banda ancha con un máximo a 509 nm y un hombro a 470 nm. Teniendo en cuenta la complejidad de esta estructura, en la que hay hasta seis diferentes interacciones $\text{Au}\cdots\text{Ti}$, se puede relacionar la presencia de este hombro con la existencia de dos estados excitados diferentes en los que los orbitales involucrados en las transiciones que dan lugar a dichos estados están centrados en fragmentos diferentes de la estructura. El máximo de emisión se desplaza hacia mayores energías al descender la temperatura, apareciendo a 493 nm a 77 K, hecho que es inusual pero que en otros sistemas extendidos con centros metálicos similares se ha asociado con la rigidez de la estructura [6, 50-51].

Por su parte, el espectro de emisión del polimorfo **31b** muestra una banda ancha con el máximo a 626 nm, que se desplaza hacia el rojo al descender la temperatura hasta los 77 K, cuando aparece el máximo a 666 nm. La diferente energía de emisión encontrada entre ambos polimorfos puede deberse a la distinta disposición de los fragmentos catiónicos $[\text{Ti}(\text{L}_4)]^+$ en las estructuras, lo que provoca que los orbitales involucrados en las transiciones responsables de las propiedades ópticas se centren en diferentes partes de la molécula, ya que, por otro lado, no hay razón aparente para que estos polimorfos, con estructuras similares, exhiban propiedades ópticas tan distintas.

También se han llevado a cabo las medidas de los tiempos de vida a temperatura ambiente, obteniendo unos valores de 580 ns y 1.11 μs para los polimorfos **31a** y **31b**, respectivamente. El tiempo de vida más corto, en el rango de los nanosegundos, se ha observado previamente en sistemas extendidos de $\text{Au}(\text{I})/\text{Ti}(\text{I})$ y ha sido asignado como fluorescencia, con el origen de la emisión localizado en las interacciones $\text{Au}\cdots\text{Ti}$ [52-53]. Sin embargo, el tiempo de vida obtenido para el polimorfo **31b** está en la escala de tiempo de los microsegundos, lo que se podría asignar a un proceso fosforescente. Estos resultados, junto con las diferentes emisiones obtenidas, señalan que las propiedades emisivas en los distintos polimorfos tienen diferente origen.

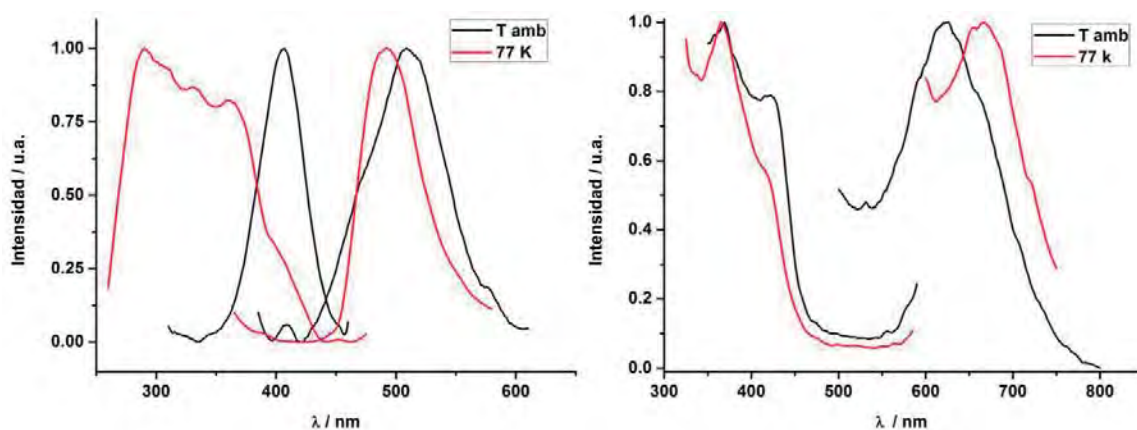


Figura 2.4.12. Espectros de excitación y emisión de los polimorfos del complejo **31a** (izquierda) y **31b** (derecha) en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K.

Si se analizan los espectros de excitación y emisión en estado sólido a temperatura ambiente para el complejo $\{[Ti(L_5)][Au_2Ti(C_6F_5)_4]\}_n$ (**33**), se observa que excitando a 374 nm se obtiene una banda de emisión estrecha con el máximo a 443 nm y una banda ancha de menor intensidad alrededor de los 563 nm, lo que indica la presencia de dos estados excitados distintos. Sin embargo, si se excita a 405 nm, se obtiene únicamente la banda de emisión a 563 nm, lo que conlleva que al excitar a 405 nm se emite desde un único estado excitado. Al descender la temperatura hasta los 77 K, se observa un comportamiento similar al obtenido a temperatura ambiente. Así, excitando a 386 nm se observa una banda de emisión con el máximo a 458 nm, mientras que si se excita a 404 nm se pueden apreciar dos bandas, las que tiene el máximo a 458 nm y otra de menor intensidad a 515 nm.

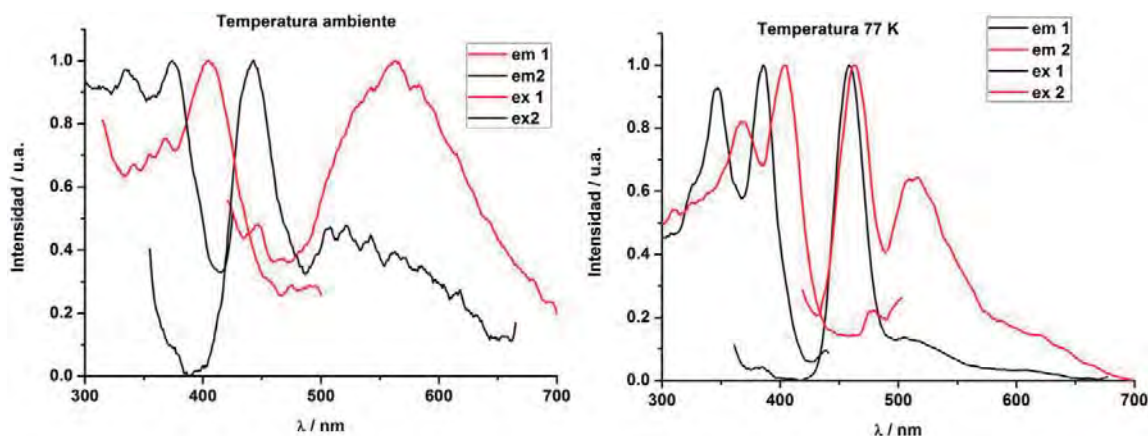


Figura 2.4.13. Espectros de excitación y emisión del complejo **33** en estado sólido a temperatura ambiente (izquierda) y a 77 K (derecha).

Además, se han medido los tiempos de vida a temperatura ambiente para ambas emisiones (443 y 563 nm), obteniendo unos valores muy diferentes. Así, para la emisión a 443 nm se ha obtenido un tiempo de vida de 67 ns, lo que se asigna a un proceso fluorescente cuyo origen podría estar relacionado con la presencia de las interacciones Au \cdots Tl [52-53]. Por otro lado, para la emisión a 563 nm se ha registrado un tiempo de vida de 1.27 μ s, lo que podría señalar que la emisión se produce desde un estado triplete. La complejidad de las propiedades emisivas está relacionada, probablemente, con la variedad de interacciones intermetálicas que presenta la estructura del complejo, ya que es un polímero bidimensional que se extiende en el plano a través de interacciones Au \cdots Au, Au \cdots Tl y Tl \cdots Tl.

Por último, se han registrado los espectros de emisión y excitación en estado sólido de los complejos **34** y **35**, de los cuales no se ha conseguido obtener su estructura cristalina. El complejo **34** muestra una única banda de emisión a 555 nm tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura. Por su parte, el complejo **35** también muestra una única banda de emisión en estado sólido y a temperatura ambiente a 550 nm, que en este caso se desplaza ligeramente hacia el rojo (560 nm) a 77 K. Los tiempos de vida de ambos sólidos están en el rango de cientos de nanosegundos, 666 y 701 ns, respectivamente, lo que podría asignarse a un proceso fluorescente. Sin embargo, debido al fuerte acoplamiento spin-órbita esperado en estos derivados, no se puede descartar la posibilidad de acceder a un estado triplete que de lugar a un proceso fosforescente. Al no disponer de información estructural de estos complejos no se puede asignar de forma inequívoca el origen de la luminiscencia, pero teniendo en cuenta lo analizado hasta el momento, se puede predecir que ambos complejos podrían ser estructuras sencillas con un único tipo de interacciones metalofílicas, probablemente con disposiciones estructurales similares a las observadas en los complejos **30** y/o **32**.

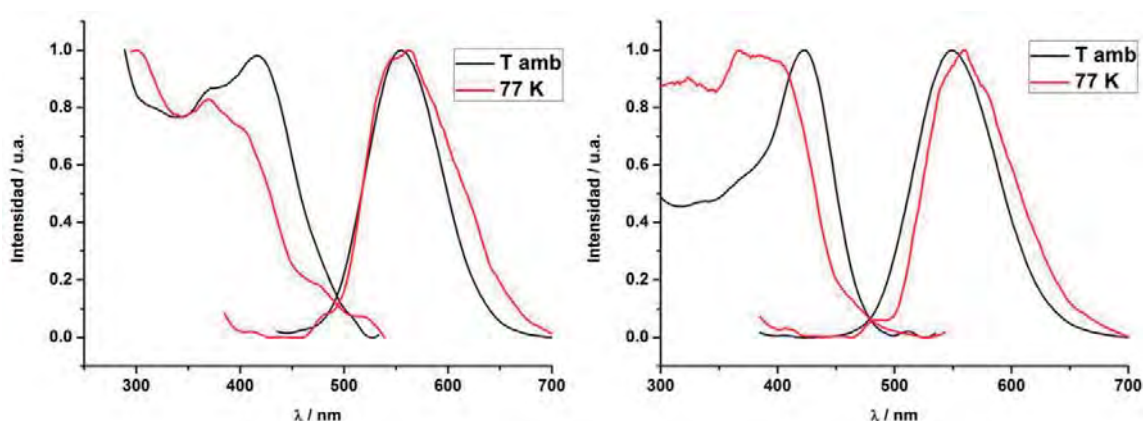


Figura 2.4.14. Espectros de excitación y emisión de los complejos **34** (izquierda) y **35** (derecha) en estado sólido a temperatura ambiente y a 77 K.

Llegados a este punto, hay que señalar que no se han podido registrar los rendimientos cuánticos de esta serie de complejos de Au(I)/Tl(I). Esto es debido a que al disolver los cristales en diclorometano o tetrahidrofurano y mezclarlos con el polimetilmetacrilato, se modifica su estructura y se pierde la luminiscencia que tenían inicialmente.

Estudios teóricos previos han demostrado que las interacciones Au...Tl son las principales responsables de la luminiscencia observada en la mayoría de los sistemas Au(I)/Tl(I) que se extienden formando cadenas poliméricas o estructuras bi- o tridimensionales ^[53], estando el estado excitado deslocalizado a lo largo de la cadena heterometálica ^[52]. Así, teniendo en cuenta la gran complejidad observada en las propiedades ópticas que muestran estos sistemas, se ha estimado la posibilidad de llevar a cabo cálculos teóricos que puedan ayudar a entender el origen de dichas propiedades. Sin embargo, considerando la diversidad estructural que presentan estos derivados, entre las que se han obtenido diferentes formas de coordinación dentro de la misma celdilla unidad ($[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Tl(L_5)\}]$ (**32**)) o estructuras poliméricas construidas a partir de una amplia variedad de interacciones, como Au...Tl, Au...Au, Tl...Tl, Tl...S y $\pi\cdots\pi$ ($[\{AuTl(C_6F_5)_2\}_2\{Au(C_6F_5)_2\}\{Tl(L_4)\}]_n$ (**31a**), $\{[Tl(L_4)][Au_2Tl(C_6F_5)_4]\}_n$ (**31b**) y $\{[Tl(L_5)][Au_2Tl(C_6F_5)_4]\}_n$ (**33**)) no se han podido llevar a cabo. La razón es que sería muy costoso computacionalmente trabajar sobre un modelo que reproduzca todas las situaciones estructurales que se observan dentro de un mismo complejo.

Tabla 2.4.5. Propiedades fotofísicas de los complejos **30-35** en estado sólido.

Complejo	Emisión (Excitación)		τ / ns
	Sólido		
	Tª ambiente	77 K	
30	471, 501(sh), 536(sh) (280)	471, 501(sh), 536(sh) (316)	3460
31a	509, 470(sh) (407)	493 (360)	580
31b	626 (368)	666 (368)	1110
32	447, 505(sh) (369)	465 (378)	66, 94
33	443, 563(sh) (374)	458 (386)	67, 1275
	563 (405)	458, 515(sh) (404)	
34	555 (416)	555 (370)	666
35	550 (423)	560 (367)	701

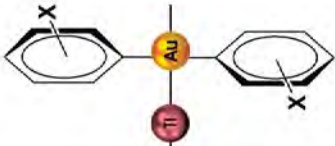
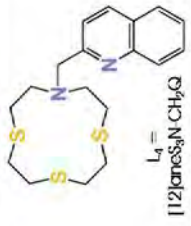
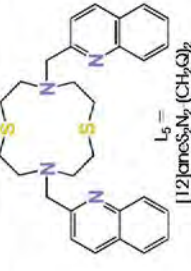
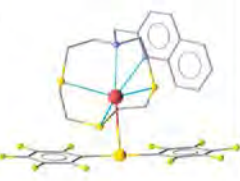
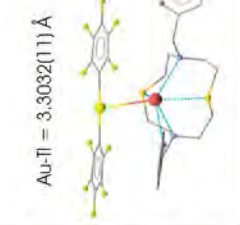
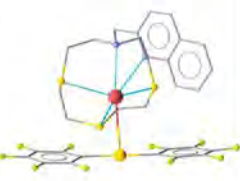
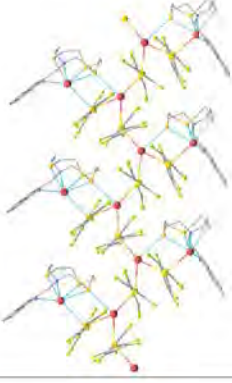
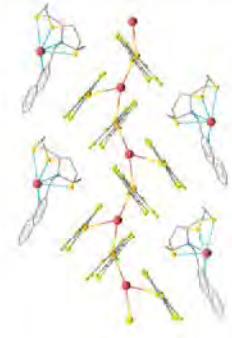
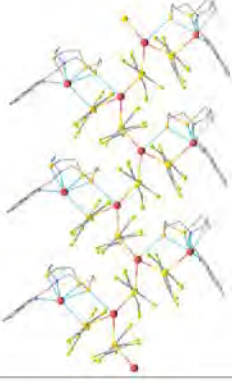
		 $L_4 = 1,12\text{bis}(2\text{-}C_8H_6N_2)CH_2S_2$		 $L_5 = 1,12\text{bis}(2\text{-}C_8H_6N_2)(CH_2S_2)_2$	
1:1	X = F	 $Au-PII = 3.3862(10) \text{ \AA}$ $\lambda_{em} = 471, 501(\text{sh}), 536(\text{sh}) \text{ nm}$ $\tau = 3460 \text{ ns}$	 $Au-PII = 3.3032(11) \text{ \AA}$ $\lambda_{em} = 447, 505(\text{sh}) \text{ nm}$ $\tau = 66, 94 \text{ ns}$	(30)	(32)
	X = Cl	 $\lambda_{em} = 555 \text{ nm}$ $\tau = 666 \text{ ns}$	$[\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Pt(L_4)\}]$	(34)	(35)
2:1	X = F	 $Au-PII = 3.026(2) - 3.694(12) \text{ \AA}$ $\lambda_{em} = 509, 470(\text{sh}) \text{ nm}$ $\tau = 500 \text{ ns}$	 $Au-PII = 3.0657(2) - 3.8060(2) \text{ \AA}$ $\lambda_{em} = 626 \text{ nm}$ $\tau = 1110 \text{ ns}$	(31a)	(31b)
	X = F	 $Au-AU = 3.3331(6) \text{ \AA}$ $PII-PII = 3.8335(12) \text{ \AA}$ $Au-PII = 2.93417(14) \text{ \AA}$ $3.12464(16) \text{ \AA}$ $\lambda_{em} = 443 \text{ nm}$ $\tau = 67 \text{ ns}$ $\lambda_{em} = 563 \text{ nm}$ $\tau = 1275 \text{ ns}$	$[\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Pt(L_5)\}]$	(33)	(33)

Figura 2.4.15. Cuadro resumen de los complejos de oro y talio obtenidos en este apartado, junto con las distancias intermetálicas y las propiedades ópticas en estado sólido a temperatura ambiente.

2.5. Síntesis, caracterización y propiedades ópticas del complejo $\{[Ag(L_4)][Au_2Tl(C_6F_5)_4]\}_n$ (36)

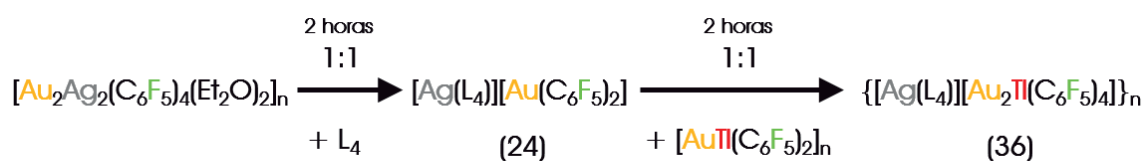
Hasta este punto de la memoria se ha analizado la influencia del número de átomos dadores presentes en el ligando macrocíclico y la naturaleza de éstos en la nuclearidad y dimensionalidad de los nuevos complejos bimetálicos sintetizados. A lo largo de este capítulo se ha observado cómo la presencia de sustituyentes con centros dadores en el ligando macrocíclico permite controlar la dimensionalidad de los complejos obtenidos en función de la proporción heterometal:ligando empleada en la reacción. Así, en el caso de los complejos de Au(I)/Ag(I) y Au(I)/Tl(I), cuando el grupo arilo coordinado al centro de oro es el C_6F_5 y se emplea mayor proporción de heterometal (plata o talio) por ligando, se forman macromoléculas de gran nuclearidad $(\{Au_2Ag_2(C_6F_5)_4\}\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ag(L_4)\}_2)$ (25), o polímeros unidimensionales $(\{AuTl(C_6F_5)_2\}_2\{Au(C_6F_5)_2\}\{Tl(L_4)\}_2)_n$ (31a) o bidimensionales $(\{Au_2Ag_2(C_6F_5)_4\}\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ag(L_5)\})_n$ (27), $\{Tl(L_4)[Au_2Tl(C_6F_5)_4]\}_n$ (31b) o $\{Tl(L_5)[Au_2Tl(C_6F_5)_4]\}_n$ (33).

Por otro lado, la síntesis de sistemas que contengan tres iones metálicos diferentes es relativamente complicada debido principalmente a la dificultad de controlar el proceso sintético, ya que se esperaría obtener mezclas de productos. Es decir, el resultado esperado de la reacción entre un precursor básico de oro y dos sales metálicas ácidas diferentes, por ejemplo, plata y talio, podría dar como resultado una mezcla de complejos de Au(I)/Tl(I) y Au(I)/Ag(I) o el complejo bimetálico en el que la interacción $Au \cdots M$ sea la más favorecida termodinámicamente.

A la vista de los resultados obtenidos en este capítulo y teniendo en cuenta la gran capacidad coordinativa y relativamente buena flexibilidad de los ligandos L_4 y L_5 utilizados en la síntesis de nuevos complejos, se planteó la posibilidad de llevar a cabo la reacción de un ligando macrocíclico que incorpore sustituyentes con átomos dadores (L_4) en proporción heterometal:ligando 2:1 empleando diferentes precursores heterometálicos en la misma reacción. El objetivo de esta reacción es obtener un derivado en el que coexistan los centros de oro, plata y talio, es decir, sintetizar un complejo trimetálico a partir de los precursores $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(Et_2O)_2]_n$ y $[AuTl(C_6F_5)_2]_n$.

Así, en primer lugar, se ha llevado a cabo la reacción del precursor de Au(I)/Ag(I) $[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4(Et_2O)_2]_n$ con el ligando L_4 en proporción molar plata:ligando 1:1 empleando tetrahidrofurano como disolvente. A partir de esta reacción, como se estudiado en el apartado 2.3 de este capítulo, se obtiene el complejo iónico $[Ag(L_4)][Au(C_6F_5)_2]$ (24), que en este caso no se asila por filtración, sino que se mantiene en disolución. En segundo lugar, sobre la disolución obtenida

a partir de esta reacción se ha añadido el precursor heterometálico de Au(I)/Ti(I) $[\text{AuTi}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_n$ en proporción molar talio:ligando 1:1, lo que conlleva una proporción total heterometal:ligando 2:1 $(\text{Ag}+\text{Ti}):\text{L}_4$. Tras dos horas de reacción, se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 2 ml, la posterior adición de *n*-hexano conduce a la precipitación de un sólido amarillo que se separa por filtración. Esta secuencia de reacciones se puede observar en el esquema 2.5.1. Los datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con la formación de un complejo de estequiometría $\{[\text{Ag}(\text{L}_4)][\text{Au}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\}_n$ (36).



Esquema 2.5.1. Reacciones que conducen a la síntesis del complejo 36.

Este complejo es estable al aire y la humedad durante periodos prolongados de tiempo a temperatura ambiente; además, es soluble en disolventes dados, como tetrahidrofurano o acetona, parcialmente soluble en diclorometano o dietiléter, y prácticamente insoluble en hexano.

El espectro de infrarrojo del complejo 36 muestra, entre otras, las señales características del grupo pentafluorofenilo del fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ a 1505, 953 y 779 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu(\text{C-F})$ y $\nu(\text{C-Au})$, además de las bandas típicas de los grupos metilquinolina presentes en L_4 entre 1640-1590 cm^{-1} . En su espectro de RMN de ^1H se pueden observar las señales de los protones del fragmento macrocíclico del ligando L_4 como un multiplete entre 2.86 y 3.09 ppm, la señal singlete correspondiente a los dos protones del grupo metilo puente entre el macrociclo y el grupo quinolina a 3.98 ppm, y las señales de los protones aromáticos entre 7.54 y 8.46 ppm (tabla 2.5.1). Además, el espectro de RMN de ^{19}F muestra las señales asignadas a los anillos pentafluorofenilo a desplazamientos químicos similares (-117.1, -165.8 y -167.0 ppm) a los observados en el precursor $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]_n$.

En el espectro de masas (MALDI+) se observa una única señal a una relación $m/z = 473$ y que se corresponde con el fragmento $[\text{Ag}(\text{L}_4)]^+$, lo que puede indicar que el ligando se coordina únicamente al centro de plata y no al átomo de talio. Sin embargo, en el espectro de masas (MALDI-) se observan tres picos diferentes, uno a una relación $m/z = 531$ y que es característico del fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$, el segundo aparece a una relación $m/z = 1169$ y se corresponde con el fragmento $[\text{Au}_2\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, y el último con una relación $m/z = 1267$ correspondiente a la unidad $[\text{Au}_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$. Estos resultados parecen indicar la presencia de los tres centros metálicos oro, plata y talio en el mismo complejo.

Por último, se ha medido la conductividad molar de este complejo a partir de una disolución diluida en acetona, obteniendo un valor de $235 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$. Este valor es bastante elevado, lo que, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción ($\text{Au}:\text{Ag}:\text{Tl}:\text{L}_4$), puede deberse a la presencia de distintos fragmentos iónicos en disolución de diferente composición, nuclearidad y carga.

Tabla 2.5.1. Resumen de los datos espectroscópicos del complejo **36**.

Datos espectroscópicos			
IR (cm^{-1})	1505	MALDI (+) (m/z)	473
	953		
	779		
	1640-1590		
RMN de ^1H (ppm)	2.86-3.09 (m, 16H, CH_2Mc)	MALDI (-) (m/z)	531, 1169, 1267
	3.98 (s, 2H, CH_2Q)		
	7.54 (d, 1H)		
	7.67 (t, 1H)	Conductividad molar ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)	235
	7.87 (t, 1H)		
	8.01 (d, 1H)		
	8.21 (d, 1H)		
8.46 (d, 1H)			
RMN de ^{19}F (ppm)	-117.1 (m, 4F, F_o)		
	-165.8 (t, 2F, F_p)		
	-167.0 (m, 4F, F_m)		

La estructura cristalina de este complejo se ha determinado mediante difracción de rayos X de monocristal a partir de los cristales obtenidos por difusión lenta de *n*-hexano sobre una disolución saturada del complejo en tetrahidrofurano.

La estructura puede describirse como una cadena polimetálica aniónica formada por unidades hexanucleares $[\text{Au}_4\text{Tl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_8]^{2-}$ que interaccionan entre sí a través de contactos $\text{Tl}\cdots\text{Tl}$ ($3.6826(9) \text{ \AA}$). Por cada una de las unidades hexanucleares Au_4Tl_2 se encuentran dos cationes $[\text{Ag}(\text{L}_4)]^+$ que interaccionan entre sí mediante contactos π entre anillos aromáticos de los ligandos quinolina (3.968 \AA). Así, esta estructura se extiende a lo largo del eje cristalográfico *a* como puede observarse en la figura 2.5.1.

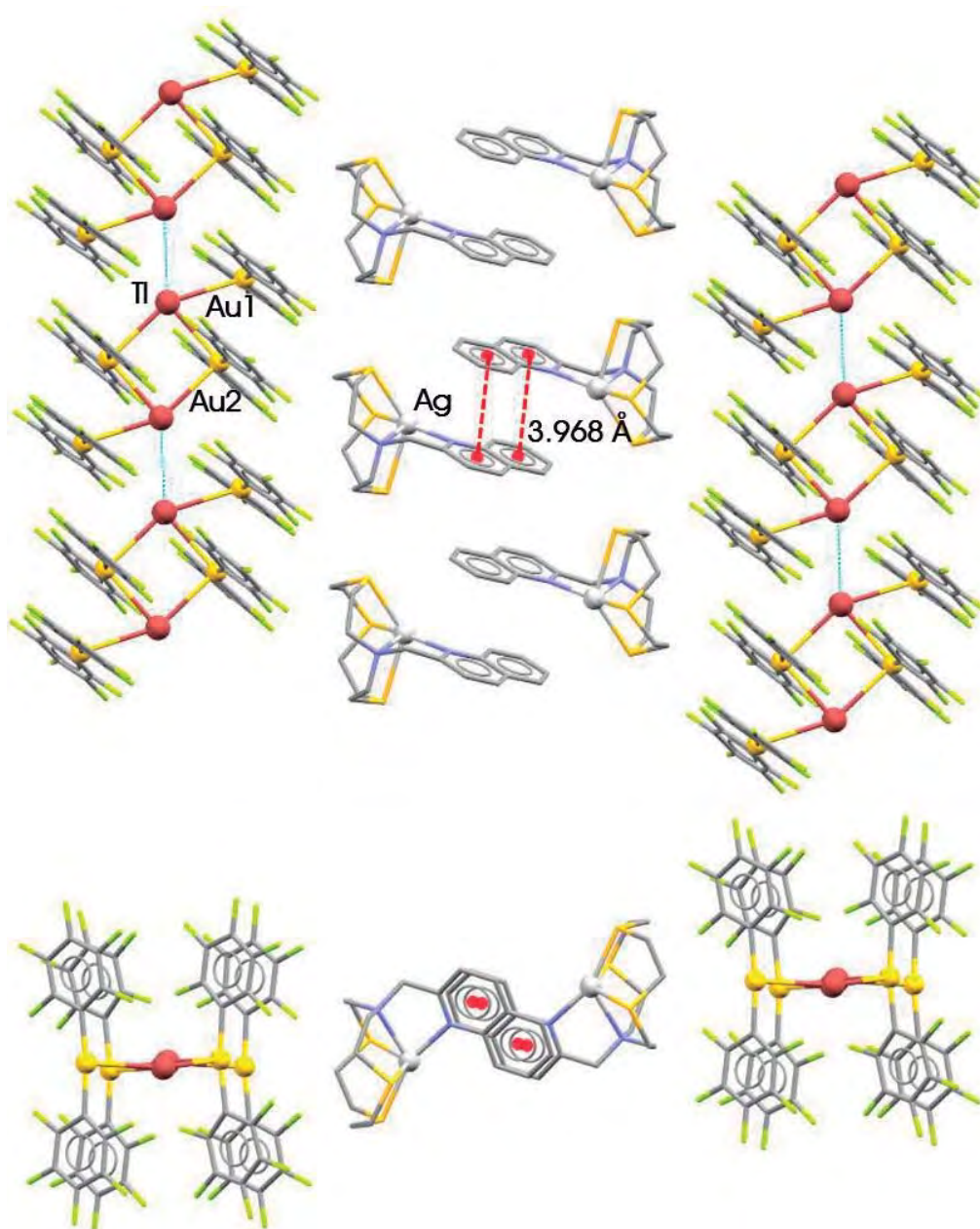


Figura 2.5.1. Estructura polimérica del complejo **36** en el plano cristalográfico *ab* (superior) y a través del eje cristalográfico *a* (inferior).

Dentro de los fragmentos hexanucleares $[\text{Au}_4\text{Tl}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_6]^{2-}$ se puede considerar que existe un fragmento tetranuclear Au_2Tl_2 que recuerda a los núcleos de Au_2Ag_2 que conforman los precursores de Au(I)/Ag(I) empleados en esta memoria. Esta unidad tetranuclear se mantiene unida mediante interacciones $\text{Au}\cdots\text{Tl}$ no soportadas asimétricas, de 3.0473(6) y 3.1485(6) Å. A cada centro de talio de la unidad tetranuclear se enlaza un anión $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ a través de una interacción $\text{Au}\cdots\text{Tl}$ de 3.1647(6) Å y, este anión, a su vez, mantiene una interacción aurofílica ($\text{Au1}\cdots\text{Au2} = 3.4257(3)$ Å)

con el centro de oro de la unidad tetranuclear Au_2Ti_2 . La interacción aurofílica, junto con los contactos $\text{Ti}\cdots\text{F}$ (2.78177(18) y 2.83266(19) Å) contribuyen, probablemente, la estabilidad de la cadena polimetálica aniónica.

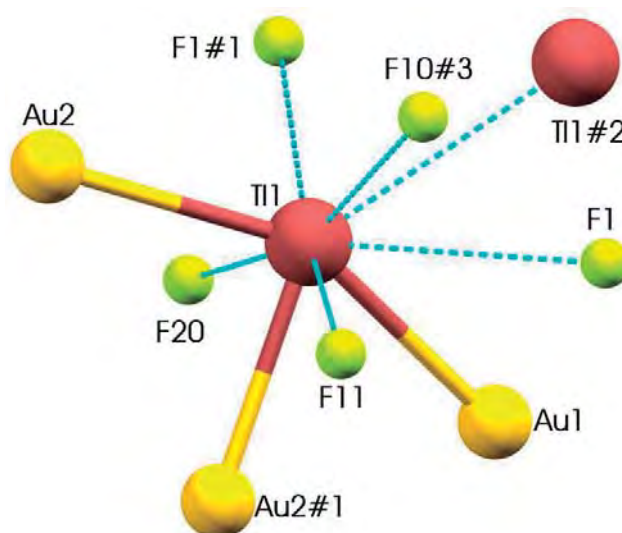


Figura 2.5.2. Entorno de coordinación del centro de talio en complejo 36.

$$\#1 = -x+1, -y+1, -z+1 \quad \#2 = -x, -y+1, -z+1 \quad \#3 = 1+x, y, z$$

Tabla 2.5.2. Distancias y ángulos seleccionados de la estructura cristalina del complejo 36.

36			
Cadena polimetálica		Fragmentos periféricos	
Au-Ti	3.0473(6)	Ag-S	2.571(3)
	3.1485(6)		2.677(3)
	3.1647(6)		2.822(3)
Ti-Ti	3.6826(9)	Ag-N _a	2.287(9)
Au-Au	3.4257(3)	Ag-N _{Mc}	2.522(9)
Ti-Au-Ti	92.477(16)		
Au-Ti-Au	87.523(16)		
	66.905(15)		
	152.753(18)		
Au-Ti-Ti	140.28(2)		
	131.73(2)		
	73.387(16)		

Por su parte, dentro del fragmento $[\text{Ag}(\text{L}_4)]^+$ el centro de plata se coordina a todos los átomos dadores presentes en el ligando (N_2S_3), así adquiere un índice de coordinación de cinco y adopta una geometría de pirámide de base cuadrada bastante distorsionada ($\tau = 0.42$) con el nitrógeno de la quinolina en el vértice de la pirámide. En cuanto a las distancias de enlace, tanto las Ag-S como las Ag-N están dentro del rango observado en los complejos $[\text{Ag}(\text{L}_4)][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (**24**) y $[\text{Ag}(\text{L}_4)][\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ (**28**), que presentan este mismo fragmento catiónico (tablas 2.5.2 y 2.3.2).

A continuación, se han analizado las propiedades ópticas que presenta este complejo comparándolas con las observadas en los precursores heterometálicos $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$, $[\text{AuTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_n$ y $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_n$. También se ha comparado la luminiscencia del complejo **36** con la que muestran los complejos sintetizados a partir de los mismos precursores y el ligando L_4 , en el caso del talio con el complejo $[\{\text{AuTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\{\text{Tl}(\text{L}_4)\}]_n$ (**31a**) cuya luminiscencia se ha asignado previamente a las diferentes interacciones $\text{Au}\cdots\text{Tl}$ que forma la cadena polimetálica, y en el caso de la plata con el complejo $[\text{Ag}(\text{L}_4)][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (**24**) cuya luminiscencia se ha asignado a transiciones internas al fragmento catiónico $[\text{Ag}(\text{L}_4)]^+$.

En primer lugar, se ha registrado el espectro de absorción UV-visible en disolución de tetrahidrofurano. A altas energías se observan dos bandas a 241 nm ($\epsilon = 24248 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$) y 261 nm ($\epsilon = 11450 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$) que se pueden asignar tanto a transiciones internas entre los orbitales π de los anillos pentafluorfenilo coordinados al centro de oro en el fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^{[26]}$, como a transiciones desde un orbital no enlazante a un orbital σ antienlazante centrados en la parte macrocíclica del ligando L_4 ^[25]. Además, aparecen señales de baja intensidad a energías más bajas, 304 nm ($\epsilon = 3638 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$) y 318 nm ($\epsilon = 3222 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$) en la zona que corresponde a transiciones internas en el grupo quinolina presente en el ligando L_4 ^[25].

Por su parte, el espectro de absorción UV-visible registrado en estado sólido muestra un continuo de absorción desde aproximadamente 230 hasta 420 nm. Este rango del espectro comprende las bandas de absorción del ligando L_4 y de los precursores $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ y $[\text{AuTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_n$ y que se asignan a transiciones $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ y $\text{Au} \rightarrow \pi^*$. Sin embargo, la banda de absorción que aparece a energías bajas (500 nm) en el espectro de absorción del precursor heterometálico $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$ no se observa en el espectro del complejo **36**, como era de esperar, puesto que esta banda se asocia a la presencia de cadenas poliméricas formadas por unidades tetranucleares Au_2Ag_2 y que no se dan en la estructura de este complejo.

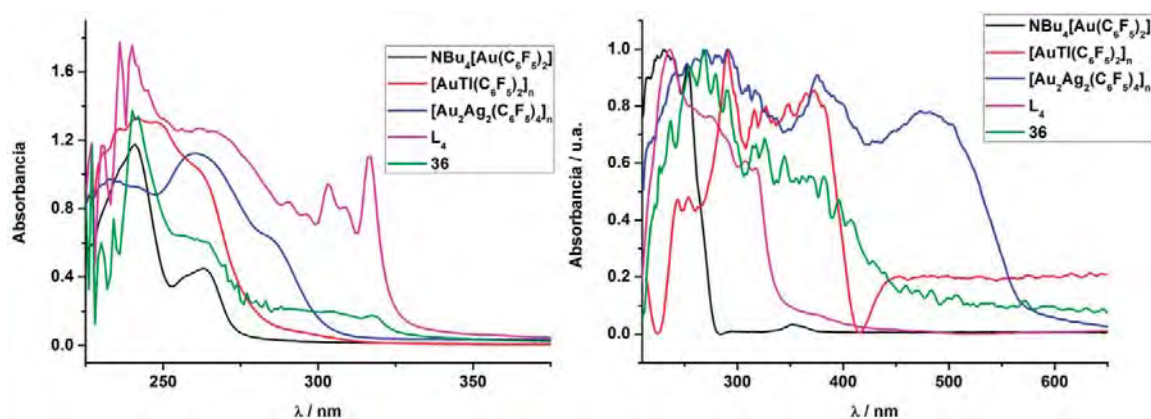


Figura 2.5.3. Espectros de absorción UV-vis en disolución de THF (izquierda) y en estado sólido (derecha) de los complejos **24**, **31** y **36**, y de los precursores $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$, $[\text{AuTi}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_n$ y $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4]_n$.

Tabla 2.5.3. Resumen de las propiedades ópticas del complejo **36**.

$\lambda_{\text{abs}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Emisión (Excitación)		τ / ns
	Tª ambiente	77 K	
241 (24248), 261 (11450), 304 (3638), 318 (3222)	518 (413)	509, 474(sh), 541(sh), 486 (367)	704

En cuanto a la luminiscencia, ésta se ha registrado a partir de los monocristales obtenidos para la resolución estructural mediante difracción de rayos X. El nuevo derivado de $\text{Au(I)}/\text{Ag(I)}/\text{Tl(I)}$ es luminiscente en estado sólido tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura. A temperatura ambiente muestra una única banda de emisión con el máximo a 518 nm (excitación a 413 nm) que apenas se desplaza al descender la temperatura hasta los 77 K, cuando el máximo aparece a 509 nm (excitación a 367 nm) (figura 2.5.4 superior). El tiempo de vida determinado a temperatura ambiente es de 704 ns, lo que se ha asignado a procesos fluorescentes cuyo origen se centra en las cadenas polimetálicas formadas por interacciones $\text{Au} \cdots \text{Tl}$ [49-50]. Sin embargo, debido a la presencia de metales pesados no se puede descartar la posibilidad de que se produzca un fuerte acoplamiento spin-órbita favoreciendo el acceso a un estado excitado triplete que de lugar a un proceso fosforescente.

Además, se han comparado los espectros de emisión luminiscente en estado sólido a las diferentes temperaturas con los espectros obtenidos para los complejos que presentan características estructurales semejantes a las observadas en el complejo **36**, los derivados

$[\{AuTi(C_6F_5)_2\}_2\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ti(L_4)\}_2]_n$ (**31a**) y $[Ag(L_4)][Au(C_6F_5)_2]$ (**24**). Así, la banda de emisión que se observa a temperatura ambiente aparece a una energía similar que la obtenida en los otros dos derivados, con máximos a 511 y 509 nm para los complejos **24** y **31a**, respectivamente. Entonces, esta banda podría deberse a transiciones centradas en la cadena polimetálica de Au(I)/Ti(I), a transiciones internas en el fragmento $[Ag(L_4)]^+$, o a una mezcla de ambas ya que podrían dar lugar a emisiones similares y la más intensa enmascararía la segunda emisión. En cuanto al espectro de emisión obtenido a 77 K, se observa una banda compleja que podría englobar diferentes tipos de emisión luminiscente. Por un lado, se puede apreciar una banda estructurada con los máximos a 474, 509 y 541 nm, y calculando la diferencia energética entre las bandas se obtienen unos valores de 1451 y 1162 cm^{-1} . Si comparamos estos datos con los observados en el espectro de emisión del complejo **24** a 77 K observamos que éste presenta un patrón muy parecido al del complejo tirmetálico, con bandas a 470, 501 y 535 nm que tienen una diferencia energética entre ellas de 1316 y 1269 cm^{-1} . Estos resultados indican que el origen de la luminiscencia en ambos complejos podría ser el mismo, y como se ha propuesto previamente en este capítulo para el complejo **24**, podría surgir de una transición centrada en el sustituyente metilquinolina del ligando L_4 con una contribución del centro de Ag(I). Por último, en el espectro de emisión del complejo **36** a 77 K se puede observar la aparición de un pequeño pico a 486 nm, valor que está muy próximo al obtenido para el compuesto **31a** a la misma temperatura (493 nm), y que, presumiblemente, puede deberse a una emisión cuyo origen está en la cadena polimetálica de Au(I)/Ti(I).

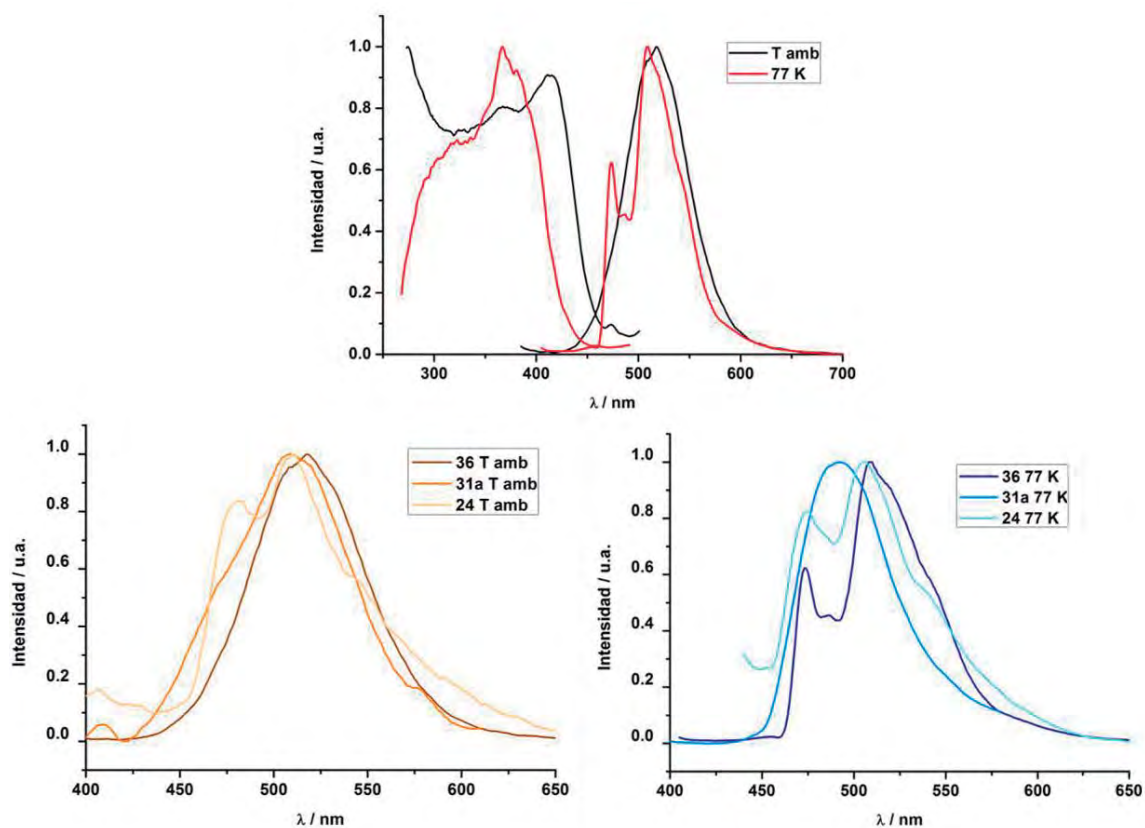


Figura 2.5.4. Espectros de emisión y excitación del complejo 36 en estado sólido a temperatura ambiente y 77 K (superior). Espectros de emisión a temperatura ambiente de los complejos 24, 31a y 36 (inferior izquierda). Espectros de emisión a 77 K de los complejos 24, 31a y 36 (inferior derecha).

2.6. Bibliografía

- [1] C. K. Chan, C. X. Guo, K. K. Cheng, D. Li, C. M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 3677.
- [2] E. J. Fernández, M. C. Gimeno, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, P. Pyykkö, D. Sundholm, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7287.
- [3] V. J. Catalano, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, D. Pascual, *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 16486.
- [4] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. A. Rodríguez, O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 636.
- [5] A. Burini, R. Braver, J. P. Fackler Jr., R. Galassi, T. A. Grant, M. A. Omary, B. R. Pietroni, R. J. Staples, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 3158.
- [6] S. Wang, G. Garzón, C. King, J. C. Wang, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 4623.
- [7] O. Crespo, E. J. Fernández, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, A. Mendía, M. Monge, M. E. Olmos, *Chem. Commun.*, **1998**, 2233.
- [8] V. J. Catalano, B. L. Bennett, H. M. Kar, B. C. Noll, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 10235.
- [9] S. Wang, J. P. Fackler Jr., C. King and J. C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3308.
- [10] A. Burini, J. P. Fackler Jr., R. Galassi, T. A. Grant, M. A. Omary, M. A. Rawashded-Omary, B. R. Pietroni, R. J. Staples, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11264
- [11] J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, D. Pascual, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 1275.
- [12] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Nema, M. E. Olmos, J. Pérez, C. Silvestru, *Chem. Commun.*, **2007**, 571-573.
- [13] R. V. Bojan, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, R. Echeverría, O. Lehtonen, D. Sundholm, *Chem. PlusChem*, **2014**, 79, 67-76.
- [14] P.A. Vigato, V. Peruzzo, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.*, **2012**, 256, 953.
- [15] S.W.A. Bligh, N. Choi, C. Geraldès, S. Knoke, M. McPartlin, M.J. Sanganee, T.M. Woodroffe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 4119.

- [16] M. Rossignoli, P.V. Bernhardt, G.A. Lawrance, M. Maeder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 323.
- [17] A.J. Blake, I.A. Fallis, R.O. Gould, S. Parsons, S.A. Ross, M. Schroder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 4379.
- [18] P. Comba, J. Ensling, P. Gutlich, A. Kuhner, A. Peters, H. Pritzkow, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38 3316.
- [19] Z. Wei, Y. Peng, D. L. Hughes, J. Zhao, L. Huang, X. Liu, *Polyhedron*, **2014**, 69, 181.
- [20] Y. Habata, F. Osaka, *Dalton Trans.*, **2006**, 1836.
- [21] J. B. Love, J. M. Vere, M. W. Glenny, A. J. Blake, M. Schröder, *Chem. Commun.*, **2001**, 2678.
- [22] Z. Wei, Y. Peng, D. L. Hughes, J. Zhao, L. Huang, X. Liu, *Polyhedron*, **2014**, 69, 181.
- [23] Y. Angus, R. Louis, *New J. Chem.*, **1981**, 5, 305.
- [24] Y. Peng, Z. Li, Z. Niu, Y. Liu, X. Zeng, Q. Luo, D. L. Hughes, X. Liu, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 3975.
- [25] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, Alhambra Longman, **1980**.
- [26] E. J. Fernández, J. M. López de Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, A. Laguna, A. A. Mohamed, J. P. Fackler Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 2022.
- [27] M. E. Casida, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **2009**, 914, 3.
- [28] H. O. Davies, J. R. Dilworth, D. V. Griffiths, J. R. Miller, Y. Zheng, *Polyhedron*, **1999**, 18, 459.
- [29] Y. Habata, K. Noto, F. Osaka, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 6529.
- [30] M. W. Glenny, M. Lacombe, J. B. Love, A. J. Blake, L. F. Lindoy, R. C. Luckay, K. Gloe, B. Antonioli, C. Wilson, M. Schröder, *New J. Chem.*, **2006**, 30, 1755.
- [31] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, P. G. Jones and G. M. Sheldrick, *Chem. Comm.*, **1981**, 1097.
- [32] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, B. R. Manzano, P. G. Jones and G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 285.
- [33] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, R. C. Puellas, A. Laguna, A. A. Mohamed, J. P. Fackler Jr. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 8069.
- [34] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Olmos, R. C. Puellas, *Z. Naturforsch.*, **2009**, 64b, 1500.

- [35] A. Laguna, T. Lasanta, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, P. Naumov, M. E. Olmos, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 456.
- [36] T. Lasanta, M. E. Olmos, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, P. Naumov, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 16358.
- [37] J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Quintana, M. Rodríguez-Castillo, *Dalton Trans.*, **2018**, 47, 3231.
- [38] N. Savjani, L. A. Wilkinson, D. L. Hughes, M. Schormann, M. Bochmann, *Organometallics*, **2012**, 31, 7600.
- [39] E. J. Fernández, H. Hardacre, A. Laguna, M. C. Lagunas, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, R. C. Puelles, E. Sánchez-Forcada, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 6222.
- [40] R. Donamaría, V. Lippolis, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Nieddu, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 12551
- [41] www.webelements.com
- [42] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Montiel, M. E. Olmos, J. Pérez, *Organometallics*, **2005**, 24, 163.
- [43] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Montiel, M. E. Olmos, J. Pérez, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 4293.
- [44] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Montiel, M. E. Olmos, J. Pérez, *Organometallics*, **2006**, 25, 1689.
- [45] E. J. Fernández, A. Laguna, T. Lasanta, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Montiel, M. E. Olmos *Organometallics*, **2008**, 27, 2971.
- [46] M. Montiel, *Tesis doctoral*, Universidad de La Rioja: Logroño, **2006**.
- [47] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. E. Olmos, J. Pérez, *Chem. Commun*, **2003**, 1760.
- [48] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, *Inorg. Chem. Acta*, **2005**, 358, 4293.
- [49] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 2953.
- [50] A. J. Lee, *Chem. Rev.*, **1987**, 28, 4623.

- [51] G. J. Ferrandi in *Elements of Inorganic Photochemistry*, John Wiley & Sons: New York, **1988**.
- [52] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, J. Pérez, A. Laguna, F. Mendizábal, A. A. Mohamed y J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 3573.
- [53] E. J. Fernández, A. Laguna y J. M. López-de-Luzuriaga, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1423.

Isómeros **E** y **Z**
del **C**ompuesto
 $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}]_2$



Capítulo
3

3.1. Introducción

A lo largo de los capítulos 1 y 2 de esta memoria se han estudiado diferentes factores que pueden afectar a la estequiometría y a la disposición estructural de un complejo y, por tanto, a sus propiedades ópticas. Estos factores son:

- i) El heterometal de capa cerrada que puede formar interacciones metalofílicas con los átomos de Au(I): Cu(I), Ag(I) o Tl(I).
- ii) La naturaleza de los halógenos presentes en el ligando arilo coordinado al centro de Au(I): C₆F₅ o C₆Cl₅.
- iii) El número de átomos dadores presentes en el ligando y el tamaño de éste: [9]aneS₃, [14]aneS₄ y [24]aneS₈.
- iv) La presencia de uno o dos grupos metilquinolina en el ligando macrocíclico: L₄ y L₅.

Sin embargo, hay otros fenómenos que pueden determinar la luminiscencia de un compuesto y que son de gran interés, por ejemplo, el entorno, y que veremos a continuación.

3.1.1. Polimorfismo.

En el área de la química, el término polimorfismo, que deriva del griego "poli" (muchas) y "morphes" (formas), establece la capacidad de un material sólido para existir en más de una forma o estructura cristalina ^[1], es decir, que las moléculas en estado sólido pueden colocarse en el espacio ordenadamente de varias formas distintas. Este fenómeno fue observado por primera vez por Mitscherlich (1822-1823), que reconoció diferentes estructuras cristalinas del mismo compuesto en varias sales de arseniato ([AsO₄]³⁻) y fosfato ([PO₄]³⁻) ^[1]. El estudio de los materiales polimorfos es de especial importancia, ya que los diferentes polimorfos de un mismo material pueden exhibir propiedades físicas y químicas muy diferentes, como pueden ser la densidad, la solubilidad, la conductividad eléctrica, el color, etc. Así, controlando los factores que pueden afectar a la cristalización de un polimorfo concreto, se pueden controlar las propiedades que tendrá el material cristalino obtenido. El polimorfismo puede producirse en una gran variedad de materiales cristalinos, incluyendo polímeros y minerales, y es de gran importancia, por ejemplo, en la química farmacéutica, agroalimentaria, de colorantes y explosivos.

Un ejemplo de la química de los polimorfos se puede encontrar dentro de la industria alimentaria, ya que la manteca de cacao, principal componente del chocolate, puede cristalizar como seis polimorfos diferentes ^[2]. Unos tienen puntos de fusión bajos y se derriten fácilmente,

mientras que un polimorfo concreto tiene aspecto blanquecino y aparece con el tiempo cuando el chocolate se somete a cambios bruscos de temperatura.

En el caso de la industria farmacéutica, el polimorfismo juega un papel clave, ya que puede haber casos extremos en los que un polimorfo tenga propiedades curativas, mientras que otro sea perjudicial para la salud. Éste es el caso de la *talidomida*, un fármaco que se comercializó a principios de la década de los 60 como calmante para evitar las náuseas matutinas en el embarazo, y tuvo que ser retirado porque su polimorfo causaba anomalías en el feto [3].

En lo que concierne a la química organometálica, concretamente a los complejos de oro(I), el primer estudio sistemático de polimorfos en complejos con interacciones aurofílicas fue publicado en el año 2004 por Alan L. Balch [4]. En él se analizan una serie de complejos de oro(I), entre los cuales está el derivado $[(C_6H_{11}NC)_2Au][PF_6]$ que presenta dos polimorfos con diferentes propiedades ópticas. El primer polimorfo de este complejo forma cristales incoloros de luminiscencia azul, mientras que los cristales del segundo polimorfo son de color amarillo y de luminiscencia verde. En cuanto a su estructura, ambos son polímeros unidimensionales formados a través de contactos aurofílicos (figura 3.1.1), la diferencia se encuentra en que, mientras que en el polimorfo incoloro la distancia Au-Au entre cada dos cationes es de 3.1822(3) Å, en el polimorfo amarillo hay cuatro distancias Au-Au diferentes (2.9803(6), 2.9790(6), 2.9651(6) y 2.9643(6) Å), todas ellas significativamente más cortas que la encontrada en el primero. Este tipo de estudios podrían proporcionar nuevas formas de analizar la naturaleza de las interacciones aurofílicas y mejorar la comprensión de las fuerzas involucradas en este tipo de interacciones débiles.

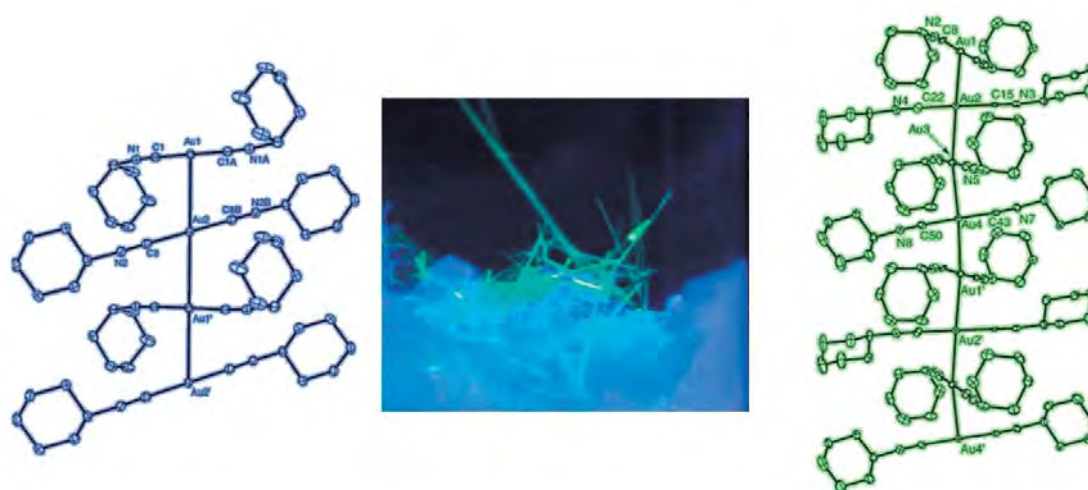


Figura 3.1.1. Estructuras de los polimorfos del complejo $[(C_6H_{11}NC)_2Au][PF_6]$ de luminiscencia azul (izquierda) y verde (derecha), junto con una fotografía de los cristales de ambos polimorfos bajo luz ultravioleta (centro).

Además, este estudio plantea una serie de preguntas de gran interés, como, por ejemplo: ¿Pueden los polimorfos con interacciones aurofílicas interconvertirse térmica o químicamente?, ¿Se pueden controlar las condiciones de síntesis y cristalización para favorecer la formación de un polimorfo respecto del otro?, ¿Se podrá establecer una relación directa entre la estructura de cada polimorfo y las propiedades fotofísicas? En este capítulo trataremos de dar respuesta a estas preguntas.

3.1.2. Cristalografía de alta presión.

La química, además de estudiar las propiedades de los elementos de la tabla periódica, trata de explicar la unión entre átomos de elementos iguales o diferentes, es decir, el enlace químico. Tradicionalmente, se han clasificado los enlaces atendiendo a dos modelos extremos: el enlace iónico y el enlace covalente; en el primer caso se forman entre especies iónicas con cargas opuestas, una metálica y una no metálica, o entre dos centros no metálicos, generalmente de capa abierta compartiendo electrones, en el segundo. Un capítulo aparte merece el enlace metálico. Sin embargo, la realidad es que los enlaces no pueden considerarse puramente iónicos o puramente covalentes, por lo que para describir adecuadamente un enlace hay que tener en cuenta los efectos de correlación, que incluyen las fuerzas de van der Waals ^[5].

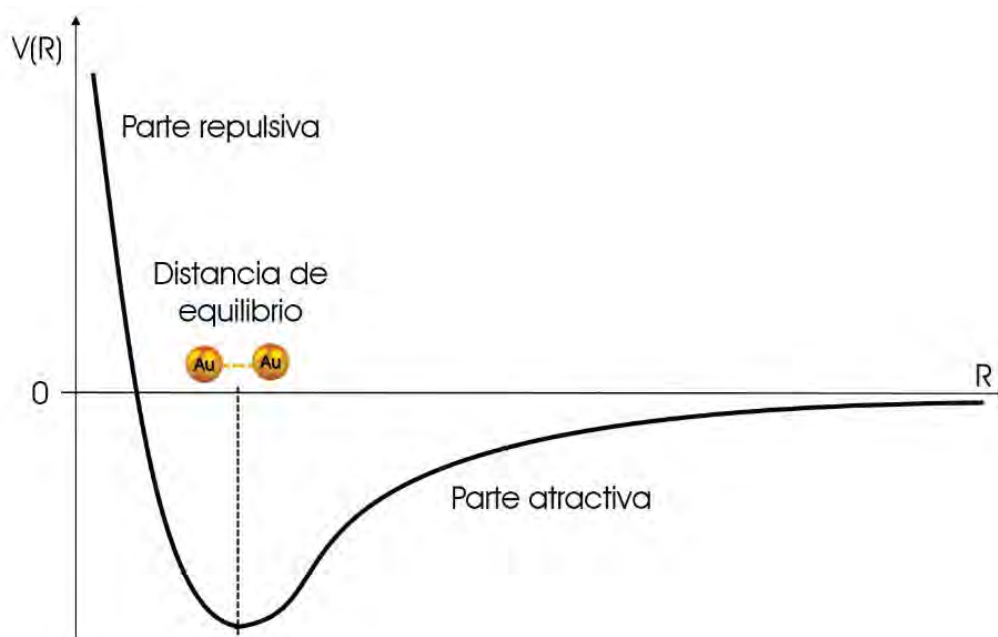


Figura 3.1.2. Representación de la energía potencial $V(R)$ en función de la distancia de enlace (R) .

Las curvas de potencial, que representan la energía de interacción en función de la distancia entre dos átomos ($V(R)$), muestran un mínimo a la distancia de equilibrio, la cual aumenta exponencialmente a medida que se incrementan las repulsiones a medida que disminuye la distancia entre los átomos enlazados. Este tratamiento teórico ha sido utilizado satisfactoriamente en multitud de ejemplos, reproduciendo fielmente las distancias de equilibrio encontradas experimentalmente para diferentes tipos de enlace ^[5-9]. No obstante, tanto la parte atractiva de la curva como la parte repulsiva no tienen un correspondiente $V(R)$ experimental con el que poder compararlas y, por tanto, validarlas. La determinación de las posiciones de los núcleos a través de estudios de difracción de rayos X se realiza, normalmente, en el estado fundamental y en condiciones normales de presión, donde los átomos están en la distancia de equilibrio. Alargar estas distancias experimentalmente no es posible, y para acortarlas, aunque sea ligeramente, es necesario someter al sólido a presiones muy elevadas, incluso de cientos o miles de bares. Aun así, encontrar una evidencia que permita encontrar la relación directa entre los nuevos valores de energía y el acortamiento de las distancias con la presión no es obvio. El problema reside en que es extremadamente difícil alcanzar la presión necesaria para aproximar los átomos entre sí, y prácticamente inalcanzable desde un punto de vista práctico para los enlaces convencionales (covalente o iónico). Sin embargo, los átomos enlazados entre sí mediante interacciones débiles son candidatos potenciales para este tipo de estudios, ya que forman estructuras suficientemente estables, pero con un alto grado de compresibilidad que se puede conseguir mediante la aplicación de presión alcanzable experimentalmente ^[10].

Por otro lado, una forma indirecta de medir de forma aproximada la diferencia energética entre los orbitales frontera de una molécula consiste en medir la energía de la luz que esta molécula es capaz de absorber o emitir. En el proceso de absorción, la luz de una determinada longitud de onda (λ) puede provocar la excitación de un electrón desde el estado fundamental al estado excitado. Cuando la molécula es capaz de emitir luz, la energía de esa emisión también es proporcional a la diferencia de energía entre esos estados. Además, como éstos estados están relacionados con la energía del orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital molecular vacío de menor energía (LUMO), son éstos los orbitales que deberían verse más afectados por una perturbación externa como, por ejemplo, la aplicación de presión. Así, la diferencia de energía HOMO-LUMO en el estado fundamental se ha utilizado como una medida cualitativa de las propiedades emisivas de los complejos. Sin embargo, esto es una simplificación de la situación real, ya que estos orbitales se refieren únicamente a la situación en el estado fundamental, mientras que el proceso de emisión involucra tanto al estado fundamental como al estado excitado.

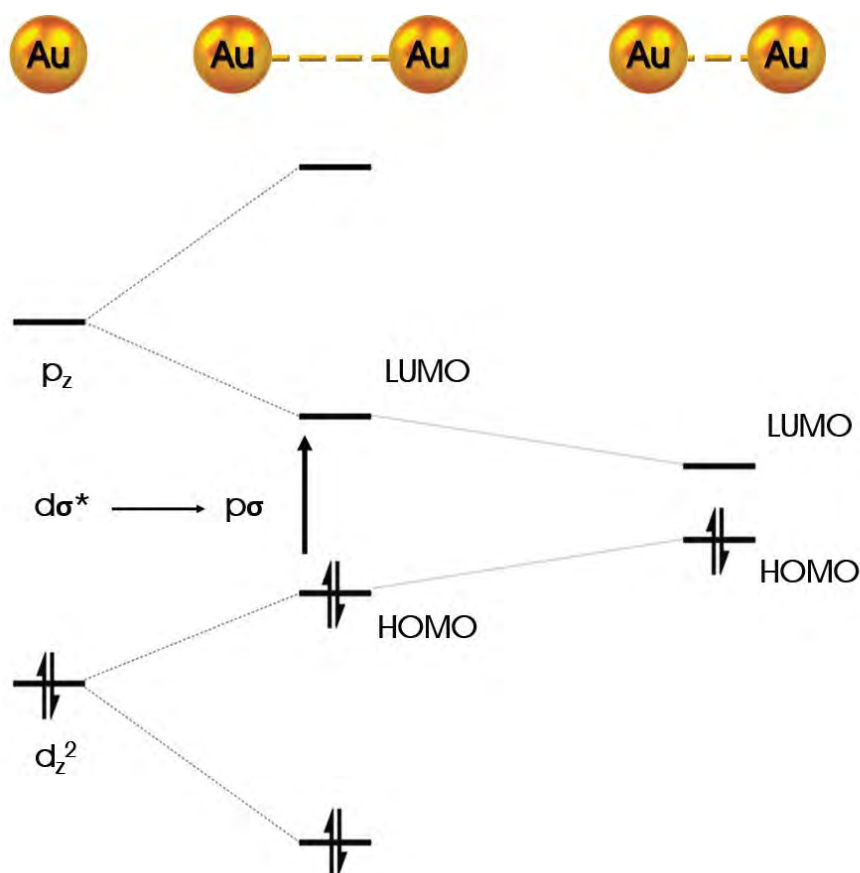


Figura 3.1.3. Diagrama de los orbitales moleculares frontera de la interacción aurofílica a distintas distancias Au-Au.

Encontrar la relación directa entre las interacciones débiles y la energía de emisión es un problema que lleva años inquietando a numerosos grupos de investigación. Históricamente, los candidatos elegidos para realizar estudios que pudiesen determinar esta relación fueron complejos plano cuadrado de platino(II) y lineales de oro(I). La principal razón para elegir estos complejos es que al contener metales pesados, suelen formar estructuras supramoleculares construidas mediante interacciones metal-metal no soportadas, que aparecen como consecuencia de los efectos de correlación reforzados por los efectos relativistas, que son máximos en estos metales ^[5, 10]. Además, en muchos casos estas interacciones están consideradas como las responsables de las emisiones fosforescentes (transiciones $MMC\ d\sigma^*p\sigma^*$) en el caso del oro(I), o fluorescentes y fosforescentes en el caso del platino(II) ^[11, 12]. Así, consecuentemente, cualquier variación en las distancias metal-metal debería dar lugar a una diferencia de energía HOMO-LUMO diferente, produciendo un desplazamiento de la energía de emisión hacia mayores o menores energías al alargar o al reducir las distancias metal-metal, respectivamente.

A pesar de la aparente simplicidad de este razonamiento, hasta el momento todos los intentos de encontrar la relación entre la distancia metal-metal y la energía de emisión en compuestos de oro(I) han sido infructuosos, debido, principalmente, a la dificultad para encontrar un grupo de compuestos que se puedan comparar entre sí sin que haya otros factores que puedan influir en la energía de emisión. Por ejemplo, en algunos casos se han comparado complejos de oro(I) con diferente contraión; así, en el caso de los estudios con sales de $[\text{Au}(\text{SCN})_2]$, se encontró una relación inversa entre la distancia Au-Au y la energía de emisión ^[13]; y otras veces, como en el caso del complejo $[\text{Au}_2(\text{xantphos})_2]^{2+}$, los diferentes aniones causan cambios conformacionales alternando el empaquetamiento molecular, lo que da lugar a que unos compuestos sean luminiscentes y otros no. También se han realizado comparaciones entre grupos de complejos que presentan diferentes ligandos, en los cuales los cambios en el carácter de la emisión, que en estos casos suele ser debida a transferencias de carga desde los metales hacia los ligandos (MMLCT), o los cambios en la geometría del estado excitado y la electrónica de la molécula en sí, conducen a resultados inesperados o sin mucho sentido ^[14, 15].

Para solventar el efecto del ligando o del contraión, otra estrategia llevada a cabo en muchos derivados de platino(II) y oro(I) consiste en someter a estudios de alta presión complejos en los que la emisión está centrada en los metales (MMC). Este es el caso de la familia de complejos de estequiometría $[\text{Pt}_2(\text{POP})_4]^{4-}$ ($\text{POP} = \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$), los cuales cristalizan de forma que hay dos complejos plano-cuadrados colocados uno frente a otro de forma eclipsada con los ligandos difosfito actuando como puente entre los centros metálicos. El incremento de la presión en el complejo cuando el contraión es el catión potasio produce un desplazamiento, tanto de la energía de emisión fluorescente como fosforescente, hacia energías más bajas, pero también aparece una nueva emisión que se puede asignar a la formación de excímeros entre moléculas adyacentes ^[16]. En el caso de las sales de bario y amonio, la emisión fluorescente desaparece a presiones superiores a 20 kbar, mientras que la emisión fosforescente muestra diferentes comportamientos al aumentar la presión, como cambios en la intensidad, aparición de nuevas bandas, estructuración de la banda de emisión, etc. Como en el caso anterior, las diferentes propiedades ópticas de estos complejos varían en función de las distintas estructuras cristalinas, las cuales dependen del contraión ^[17].

En el caso del complejo $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, se estudió la emisión polarizada bajo presión y se comparó mediante extrapolación con los resultados obtenidos en condiciones normales para varias sales de estequiometría $\text{Me}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_x \cdot \text{H}_2\text{O}$, los cuales cristalizan formando columnas con diferentes interacciones $\text{Pt} \cdots \text{Pt}$. No obstante, la sal de bario no tiene una estructura conocida con lo cual no se pudo obtener una conclusión válida. Así, de forma similar a lo que ocurría en los complejos comentados previamente, un aumento de la presión produce desplazamientos de las

bandas de fluorescencia y fosforescencia hacia el rojo, si bien los espectros obtenidos se encontraban influidos por los diferentes enlaces Pt-CN ^[18, 19].

Relacionado con este caso está el estudio de los complejos de estequiometría $M[Au(CN)_2]$, que presentan estructuras en forma de capas con diferentes interacciones metal-metal. Estos complejos, en los que el catión puede ser Cs^+ , K^+ , Tl^+ o $(Cs_2Na)^{3+}$, muestran un desplazamiento lineal de diferente magnitud en función de la compresibilidad de las interacciones metal-metal en la red bidimensional hacia menor energía ^[20-22]. También en los complejos $[Au_2(dtc)_2]_n$ (dte = ditiocarbamato) y $[Au_3(\mu_2\text{-pirazolato-N,N}')_3]$ se observan situaciones similares. En el primero, su estructura polimérica lineal y la presencia de ligandos puente da lugar a la aparición de interacciones metal-metal intra e intermoleculares con estados emisivos que varían bajo presión de forma diferente debido a los cambios estructurales que se producen en el estado excitado ^[23]. En el segundo caso, las diferentes interacciones $Au \cdots Au$ presentes en su estructura polimérica y la aparición de nuevas bandas bajo presión no permite obtener una correlación entre la emisión y la distancia intermetálica ^[24].

Teniendo en cuenta estos precedentes, se puede deducir que, aunque los indicios obtenidos mediante los estudios espectroscópicos van en la dirección correcta, sugiriendo un acortamiento de las distancias intermetálicas como consecuencia de los aumentos de presión, no se ha obtenido una relación clara entre la energía de emisión y la distancia metal-metal.

Así, el problema reside en encontrar un candidato que, idealmente, debería cumplir una serie de características para realizar este tipo de estudios, como las siguientes:

- i) El estudio debe realizarse en su totalidad con un único complejo para garantizar que la influencia de diferentes contraiones o ligandos no afecte a la estructura electrónica o la estructura cristalina de los complejos estudiados.
- ii) La interacción intermetálica objeto de estudio no debe ser impuesta por la arquitectura estructural, es decir, no debe ser forzada por la presencia de ligandos puente, y debe permitir el desplazamiento libre de los átomos al someterlos a presión.
- iii) Cada molécula de la red cristalina debe estar lo suficientemente lejos de las demás para evitar la formación de nuevas interacciones intermoleculares que puedan dar lugar a la aparición de nuevas bandas o a la desactivación de la emisión.
- iv) El estudio debe dar información de la estructura cristalina a cada presión para identificar posibles cambios de fase que puedan afectar al empaquetamiento o a las distancias metal-metal; debe hacerse a la misma temperatura para evitar efectos térmicos y, además, el cristal debe ser insoluble en el medio de transmisión de la presión para evitar posibles efectos del disolvente.

- v) Idealmente, el cambio mayoritario en la estructura cristalina al someterla a presión debe consistir únicamente en la variación de la interacción metal-metal estudiada. Así se evitan otros cambios estructurales que puedan afectar a la estructura electrónica y, en consecuencia, a la energía de emisión.

3.1.3. Objetivos y características de los isómeros *E* y *Z* del compuesto $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}]_2$ (10a y 10b).

A lo largo de este capítulo y teniendo en cuenta los antecedentes comentados hasta el momento, se han intentado analizar factores externos que pueden afectar a las propiedades ópticas de complejos con interacciones metalofílicas.

Para ello, se han seleccionado los isómeros *E*- $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}]_2$ (10a) y *Z*- $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}]_2$ (10b) que presentan una única interacción Au...Au no soportada.

Su síntesis, caracterización y estudio de las propiedades ópticas se ha llevado a cabo en el Capítulo 1 y se resumen a continuación.

Tabla 3.1.1. Datos espectroscópicos de los isómeros *E* y *Z*.

	IR (cm ⁻¹)	RMN ¹ H (ppm)	MALDI(+) (<i>m/z</i>)	MALDI(-) (<i>m/z</i>)	Conductividad (Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)
<i>E</i>	834, 631	2.77	269	695	67
<i>Z</i>	834, 631	2.77	269	695	64

Como ya comentamos, la síntesis de estos isómeros se realizó en diferentes disolventes; así cuando se utilizó THF se obtuvo el isómero *E*- $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}]_2$ (10a), mientras que si el disolvente empleado era CH₂Cl₂ se obtuvo el isómero *Z*- $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}]_2$ (10b). En estado sólido ambos isómeros presentan un color y una emisión diferentes; sin embargo, sus características espectroscópicas son iguales en disolución debido, presumiblemente, a la ruptura de las interacciones metal-metal provocada por el disolvente. Ambos sólidos mostraban estabilidad a temperatura ambiente, a la luz y a la humedad durante largos periodos de tiempo.

Como se recordará, sus estructuras cristalinas consistían en dos fragmentos aniónicos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$ con dos cationes $[\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)]^+$ conectados mediante interacciones Au...Au y Au...Ag, estas últimas reforzadas por un contacto adicional Ag...C_{ipso}. Esto daba lugar a una disposición estructural Ag-Au-Au-Ag. Las dos diferencias fundamentales entre ambas estructuras eran la

posición relativa de los fragmentos catiónicos $[\text{Ag}(\{9\}\text{aneS}_3)]^+$, lo que da lugar a una conformación *E* para el complejo **10a** y a una conformación *Z* para el complejo **10b**, con respecto a la dirección del contacto $\text{Au}\cdots\text{Au}$; y la fortaleza de la interacción aurofílica, siendo la distancia Au-Au de 3.4136(1) Å en el isómero *E* (**10a**) y de 3.0397(3) Å en el isómero *Z* (**10b**).



Figura 3.1.4. Estructura del isómero *Z* (izquierda) y del isómero *E* (derecha), junto con una fotografía de ambos complejos bajo luz ultravioleta (centro).

En cuanto a las propiedades fotofísicas en estado sólido y en condiciones normales de presión y temperatura, ambos complejos mostraban una única banda de emisión a 518 nm (excitación a 366 nm) para el isómero *E* (**10a**) y a 546 nm (excitación a 368 nm) para el isómero *Z* (**10b**). Además, tanto el desplazamiento de Stokes y el tiempo de vida medidos experimentalmente, como los cálculos DFT y TD-DFT llevados a cabo y explicados en el capítulo 1, sugerían que la emisión se debe a una transición prohibida singlete-triplete centrada en la interacción $\text{Au}\cdots\text{Au}$.

Tabla 3.1.2. Distancias y ángulos seleccionados de las estructuras cristalinas de los isómeros *E* y *Z* del compuesto $[\{[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]\{[\text{Ag}(\{9\}\text{aneS}_3)]\}_2$ (**10**).

	Au-C	Au-Ag	Ag-C _{ipso}	Au-Au	Ag-S	C-Au-C	C _{ipso} -Au-Ag
<i>E</i>	2.052(3)	2.7501(2)	2.461(3)	3.4136(1)	2.5778(8)	172.57(11)	59.49(8)
	2.063(3)				2.6859(8)		
<i>Z</i>	2.054(4)	2.6772(3)	2.677(4)	3.0397(3)	2.5698(8)	174.26(14)	67.35(15)
					2.6049(11)		
	2.062(4)	2.6040(11)					
		2.5797(11)					

Tabla 3.1.3. Propiedades fotofísicas de los los isómeros *E* y *Z* del compuesto $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}]_2$ (**10**).

	Emisión (Excitación) a temperatura ambiente / nm	τ / ns	ϕ	k_p/k_{nr} / s^{-1}
<i>E</i>	518 (366)	2500	79	$3.16 \times 10^5 / 8.40 \times 10^4$
<i>Z</i>	546 (368)	3900	98	$2.51 \times 10^5 / 5.13 \times 10^4$

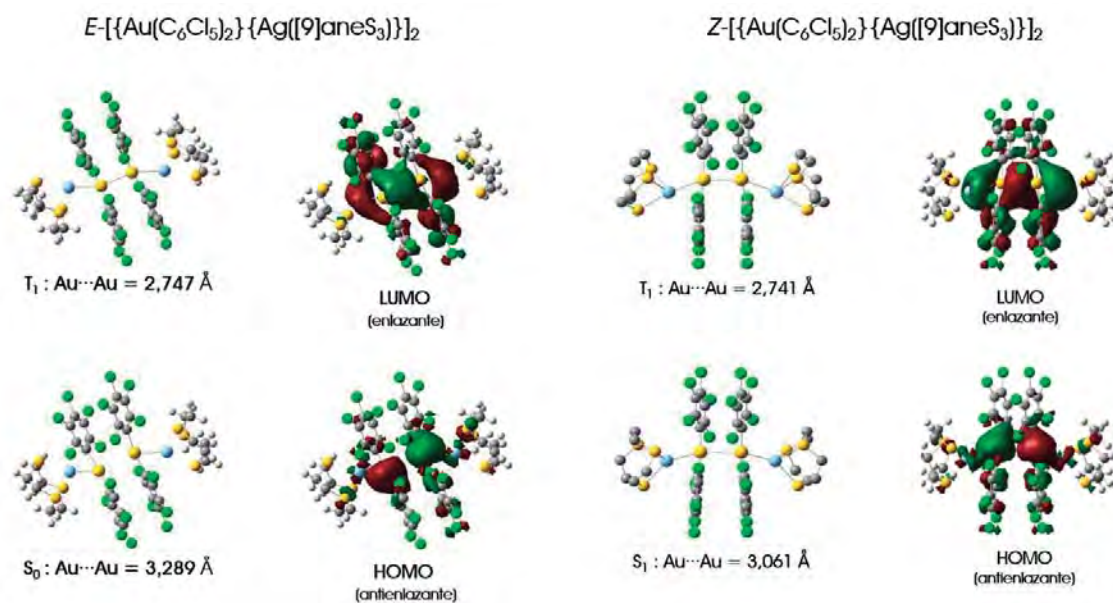


Figura 3.1.5. Estructuras optimizadas en el estado fundamental y en el primer estado excitado triplete para los modelos representativos de los isómeros *E* y *Z* del compuesto $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}]_2$ (**10**), junto con los orbitales HOMO y LUMO para cada modelo.

Además, estos complejos mostraban un rendimiento cuántico a temperatura ambiente muy elevado, lo que, junto con los tiempos de vida, que están en el rango de los microsegundos, dan lugar a constantes radiativas de la fosforescencia muy elevadas: 3.16×10^5 y $2.51 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ para los isómeros *E* y *Z*, respectivamente.

Teniendo en cuenta las características que muestran ambos isómeros, en el presente capítulo se ha estudiado cómo factores como la presión externa o el disolvente, afectan a las interacciones aurofílicas y a la estructura de un complejo y, por tanto, a sus propiedades ópticas.

3.2. Isomerización Z/E

Como se ha comentado anteriormente, ambos isómeros presentan datos espectroscópicos idénticos en disolución, pero, afortunadamente, muestran diferente solubilidad, lo que nos permite obtenerlos por separado y con una pureza del 100%. Así, mientras el isómero *E* es soluble en THF y en acetona, y parcialmente soluble en diclorometano, dietiléter y acetonitrilo, el isómero *Z* es únicamente soluble en THF.

A la vista de estos resultados y de las diferentes propiedades que muestran estos dos complejos, nos preguntamos si es posible transformar un isómero en el otro y si esta transformación es reversible o no. Con este propósito, se sometieron ambos derivados a diferentes estímulos externos, como cambios de presión o temperatura, para ver si se producía algún cambio en sus propiedades.

Así, primero se sometieron pequeñas cantidades de ambos sólidos a presión manual en un mortero de ágata; sin embargo, este estímulo no produjo ninguna modificación en sus propiedades ópticas, ni tampoco produjo la transformación de uno en el otro.

En segundo lugar, tras calentar ambos isómeros, ni el isómero *E* ni el *Z* sufren transformación alguna si no es su descomposición. Hay que destacar que el isómero *Z* (el más estable termodinámicamente según los cálculos teóricos llevados a cabo) se descompone a temperatura más alta (120 °C) que el isómero *E* (80 °C).

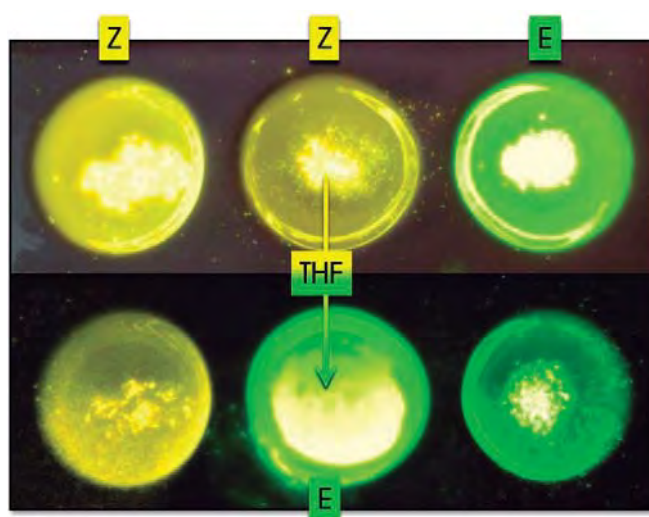


Figura 3.2.1. Isomerización Z/E mediante la disolución del isómero *Z* en THF y posterior evaporación del disolvente (centro) y su comparación con cristales del isómero *Z* (izquierda) y cristales del isómero *E* (derecha).

Sin embargo, si se disuelve una pequeña cantidad del isómero *Z* en THF, tras la evaporación del disolvente aparece un sólido amarillo de luminiscencia verde que corresponde al el isómero *E*. Por otro lado, considerando la alta solubilidad del isómero *E*, que es soluble en acetona y parcialmente soluble en diclorometano, entre otros, se añadieron estos dos disolventes a diferentes muestras del isómero *E*. Independientemente del disolvente empleado, en ambos casos, tras 24 horas en agitación, aparece un sólido en suspensión de color amarillo y de luminiscencia amarilla que se identificó como el isómero *Z* (ver figura 3.2.2).

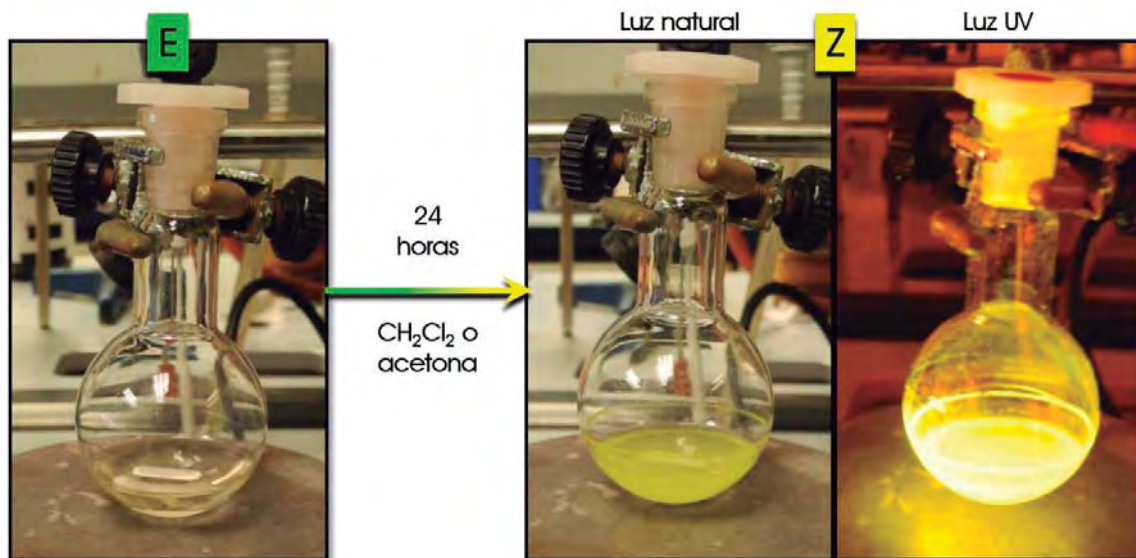


Figura 3.2.2. Isomerización *E/Z* mediante disolución del isómero *E* en diclorometano o acetona tras 24 horas en agitación.

Teniendo en cuenta estos resultados el proceso de isomerización podría tener lugar a través de la disociación de las moléculas en sus respectivos aniones $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_6)_2]^-$ y cationes $[\text{Ag}(\text{9}]\text{aneS}_3)]^+$ en disolución, y la formación de las formas isómeras podría producirse en el proceso de precipitación del sólido mediante la recombinación de los diferentes iones. En este sentido, se llevaron a cabo cálculos DFT de energía puntual incluyendo moléculas de diclorometano como disolvente mediante el método PCM (*Polarizable Continuum Model*) para ambos isómeros. Los resultados obtenidos muestran que el isómero *Z* es termodinámicamente más estable que el *E*, lo cual puede fomentar la transformación de un isómero en el otro en disolución.

Tabla 3.2.1. Energía puntual calculada para los modelos representativos de ambos isómeros.

	$S_0\text{-E}$	$S_0\text{-Z}$
Energía (u. a.) en CH_2Cl_2	-1145.5269	-1145.5274

Otra posibilidad puede estar relacionada con la polaridad del disolvente empleado, ya que la formación del isómero *Z*, que es el más polar de ambos, está favorecida en disolventes más polares, como acetona o diclorometano. Sin embargo, este mecanismo no puede afirmarse inequívocamente porque el diclorometano tiene casi la misma polaridad que el THF, en el que se ve favorecida la formación del isómero *E* en lugar de la del *Z*.

Finalmente, para confirmar si ambas transformaciones ocurren de forma cuantitativa en ambos sentidos, se llevaron a cabo estudios de difracción de rayos-X de polvo (PXRD) a partir de los complejos puros (monocristales) y de los materiales obtenidos después del tratamiento con los disolventes que se acaban de comentar. En la figura 3.2.3 se observa, en primer lugar, que los patrones correspondientes a los cristales de ambos isómeros son diferentes entre sí, lo que permite diferenciarlos mediante esta técnica y poder compararlos con los patrones de los sólidos obtenidos en la isomerización con los disolventes. A continuación, se puede observar que, en todos los casos, los patrones observados después de cada experimento están de acuerdo con una transformación completa de un isómero en el otro. Además, estos resultados demuestran la reversibilidad del proceso de isomerización *Z/E* mediante el aislamiento de uno de los isómeros en estado sólido y el posterior tratamiento con los diferentes disolventes.

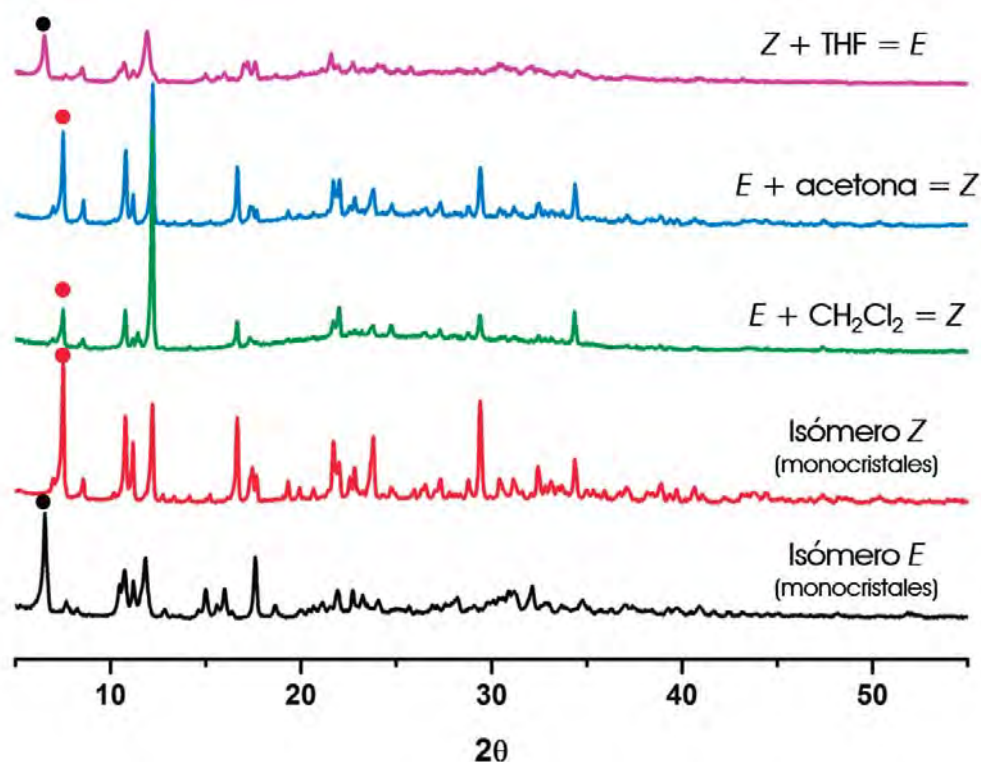


Figura 3.2.3. Estudios PXRD de ambos isómeros después de su disolución en diferentes disolventes.

3.3. Estudio teórico de las interacciones presentes en el isómero *E*-[Au(C₆Cl₅)₂]{Ag([9]aneS₃)}₂ (10a).

En la estructura del isómero *E* del compuesto [Au(C₆Cl₅)₂]{Ag([9]aneS₃)}₂, como en la del *Z* descrita previamente, los ligandos tioéter corona [9]aneS₃ actúan como ligando terminal enlazándose a un centro de Ag(I) y dando lugar a una disposición estructural inusual Ag-Au-Au-Ag, en la que los fragmentos iónicos siguen el patrón + - - + contrario a la ley de Coulomb. Con objeto de estudiar la estabilidad de la disposición estructural que muestra este complejo, y teniendo en cuenta el gran interés que despierta el estudio de las interacciones débiles, en concreto de las interacciones metalofílicas, en este apartado se explican los estudios teóricos a nivel DFT (*density functional theory*), *Hartree-Fock* (HF) y *Møller-Plesset* de segundo orden (MP2) que se han llevado a cabo a partir de diferentes modelos del isómero *E* empleando el software *Gaussian09*.

Estos estudios han permitido analizar todas las interacciones presentes en esta molécula, como las interacciones metalofílicas Au...Ag y Au...Au, y las interacciones Ag...C_{ipso}, Ag...[9]aneS₃ y π entre los grupos C₆Cl₅ de fragmentos [Au(C₆Cl₅)₂]⁻ contiguos; todas ellas responsables de la inusual disposición metálica que exhibe este derivado.

3.3.1. Sistemas modelo.

Todos los sistemas modelo empleados se han construido a partir de la estructura de rayos X del complejo *E*. En primer lugar, se ha optimizado un modelo dinuclear formado por las unidades [Au(C₆Cl₅)₂]⁻ y [Ag([9]aneS₃)]⁺ a nivel DFT/pbe1pbe (modelo **A1**, figura 3.3.1 izquierda), a partir del cual se podrá evaluar la naturaleza del conjunto de interacciones que existen entre las partes iónicas del modelo y de la interacción Ag...[9]aneS₃. Como la interacción experimental entre los fragmentos iónicos incluye una interacción metalofílica Au...Ag y una interacción Ag...C_{ipso}, como se puede observar en el modelo **A1**, se ha construido un segundo modelo dinuclear (modelo **A2**, figura 3.3.1 derecha) en el que sólo está presente la interacción metalofílica Au...Ag, lo que permitirá analizar de forma aislada esta interacción. Para construir este modelo se ha partido del modelo optimizado **A1** y se ha evitado la presencia de la interacción Ag...C_{ipso} aumentando el ángulo Ag-Au-C_{ipso} hasta 90°. Así, combinando ambos modelos (**A1** y **A2**), se podrá evaluar por separado la naturaleza y la fortaleza de las interacciones Au...Ag, Ag...C_{ipso} y Ag...[9]aneS₃ en ausencia de la interacción aurofílica presente en las moléculas con estructura tetranuclear.

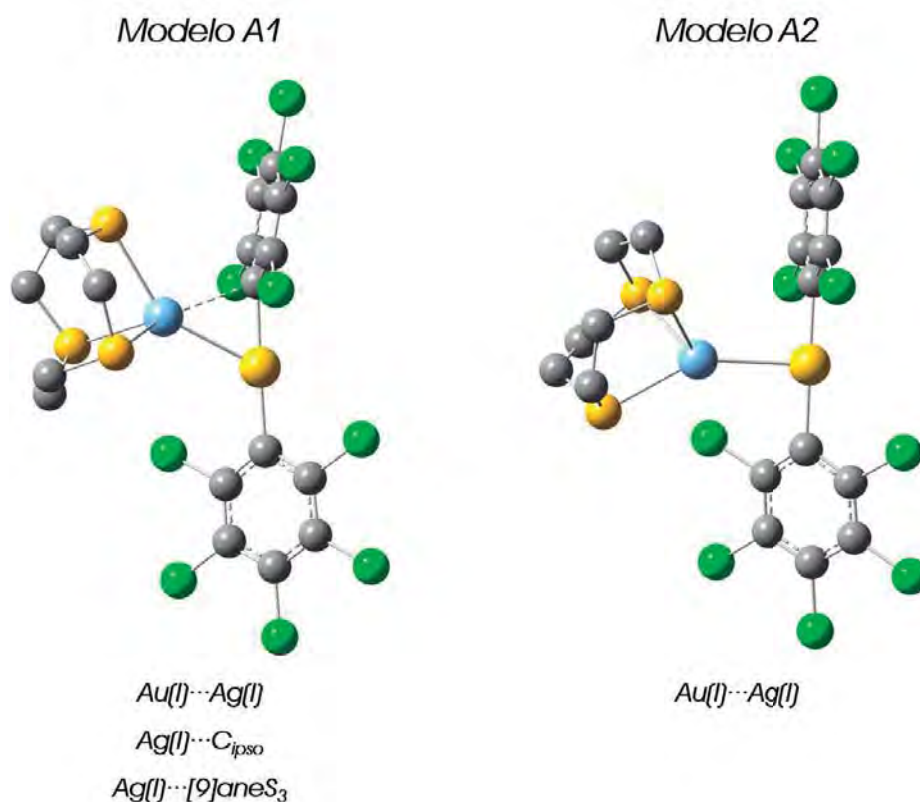
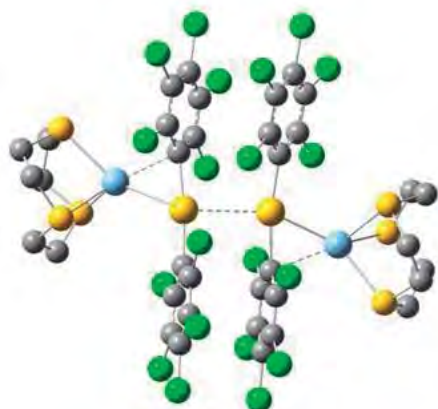


Figura 3.3.1. Sistemas modelo dinucleares estudiados teóricamente. El texto que aparece en la figura indica las interacciones estudiadas en cada modelo.

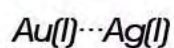
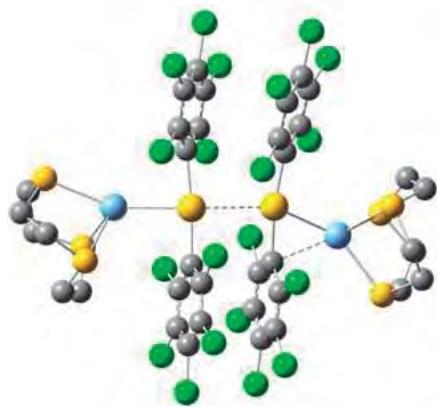
Por otro lado, también se ha optimizado a nivel DFT/pbe]pbe el modelo tetranuclear **B1** (figura 3.3.2) construido a partir de la estructura obtenida mediante difracción de rayos X para el isómero *E*. A partir de este modelo se puede calcular la energía de interacción entre los diferentes fragmentos de la molécula a nivel HF y MP2 utilizando la corrección de counterpoise para el error de superposición de los conjuntos de base (BSSE). Así, se ha podido estimar la energía de interacción entre dos fragmentos dinucleares [Au-Ag] en una disposición [Ag-Au]-[Au-Ag], es decir, la disposición $[[9]aneS_3]Ag\{Au(C_6Cl_5)_2\} \cdots \{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)\}$ encontrada experimentalmente, donde coexisten una interacción $Au(I) \cdots Au(I)$ y dos interacciones π entre los anillos $(C_6Cl_5) \cdots (C_6Cl_5)$. Con este modelo también se han calculado las mismas interacciones analizadas a partir del modelo **A1**, en este caso, entre los fragmentos $[[9]aneS_3]Ag^+ \cdots \{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)\}^-$ entre los que se dan las interacciones $Au(I) \cdots Ag(I)$ y $Ag(I) \cdots C_{ipso}$, pero en presencia de la interacción aurofílica y las interacciones π del modelo tetranuclear. Además, con el modelo **B1** se analizó la interacción entre un ligando S-dador $[9]aneS_3$ y el centro de $Ag(I)$ en la disposición $[9]aneS_3 \cdots [Ag\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)\}]$.

A continuación, como en el caso del modelo **A1**, se ha cambiado el ángulo Ag-Au-C_{ipso} a 90° en uno de los fragmentos $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}[\{Ag([9]aneS_3)\}]]$ (modelo **B2**) para evitar la interacción Ag...C_{ipso} y poder calcular la energía de la interacción Au...Ag de forma aislada en presencia de la interacción aurofílica del modelo tetranuclear.

Modelo B1



Modelo B2



Modelo B3

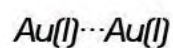
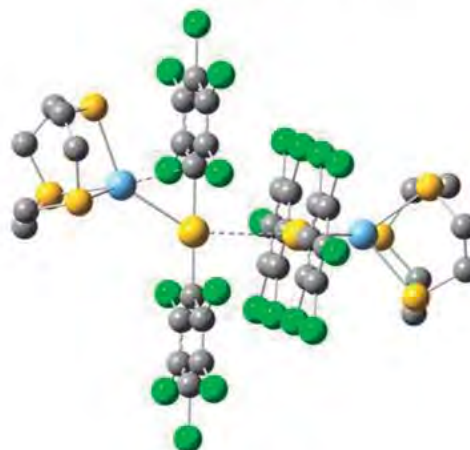


Figura 3.3.2. Sistemas modelo tetranucleares estudiados teóricamente. El texto que aparece en la figura indica las interacciones estudiadas en cada modelo.

Por último, para evitar las interacciones π entre los anillos pentaclorofenilo y poder analizar únicamente la interacción Au(I)···Au(I) entre los dos fragmentos $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}][\{\text{Ag}([\text{9}]ane\text{S}_3)\}]$ que conforman la molécula tetranuclear, se necesita establecer un tercer modelo (**B3**). Para construir este sistema se ha partido del modelo **B1** optimizado y se ha girado 90° una de las unidades $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}][\{\text{Ag}([\text{9}]ane\text{S}_3)\}]$, lo que permite estimar la fortaleza de la interacción aurofílica y calcular la interacción π como la diferencia entre las interacciones calculadas con los modelos **B1** y **B3**.

Tabla 3.3.1. Parámetros estructurales experimentales seleccionados para el complejo $E-[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}][\{\text{Ag}([\text{9}]ane\text{S}_3)\}]_2$ y para los modelos **A1**, **A2**, **B1**, **B2** y **B3** a la distancia de equilibrio a nivel MP2 (las distancias están en Å y los ángulos en $^\circ$).

	Estructura de rayos X	A1	A2	B1	B2	B3
Au-Au	3.414	-	-	3.125	3.120	3.634
Au-Ag	2.750	2.690	2.903	2.707	2.890	2.785 2.763
Ag-S1	2.578	2.625	2.625	2.668	2.668	2.625
Ag-S2	2.686	2.637	2.637	2.687	2.687	2.670
Ag-S3	2.570	2.670	2.670	2.635	2.635	2.637
Ag-Ag	7.926	-	-	7.944	8.148	8.615
Ag-C _{ipso}	2.481	2.469	3.554	2.440	3.3491	2.450
π -stacking	3.582			3.640	3.635	
	3.982	-	-	3.648	3.644	-
C _{ipso} -Au-Ag	59.50	60.74	89.84	59.43	83.96	58.54
C2-Au-Ag	120.88	121.09	90.98	116.43	91.86	121.46
C _{ipso} -Au-C2	172.50	178.06	178.06	174.69	174.69	180.0

3.3.2. Análisis de las interacciones.

Primero, a partir de los modelos **A1** y **A2** se han estudiado las energías de interacción, a nivel HF y MP2 (BSSE), entre los fragmentos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$ y $[\text{Ag}([\text{9}]ane\text{S}_3)]^+$ a diferentes distancias en dos situaciones estructurales diferentes dependiendo de la posición del fragmento $[\text{Ag}([\text{9}]ane\text{S}_3)]^+$

respecto del centro de oro. La primera de estas situaciones corresponde al modelo dinuclear optimizado a nivel DFT/pbe1pbe (modelo **A1**), que se ajusta adecuadamente con la estructura experimental (tabla 3.3.1) y en el que se observan las interacciones Au...Ag y Ag...C_{ipso}. La segunda situación estructural (modelo **A2**) se ajusta a la misma estructura, pero con el fragmento [Ag([9]aneS₃)]⁺ desplazado de tal modo que se evita la interacción Ag...C_{ipso} y sólo se tiene en cuenta la interacción Au...Ag. Los intentos de optimizar el modelo en el que la interacción Ag...C_{ipso} no está presente no convergen en un mínimo de energía; en su lugar, el proceso de optimización acaba dando lugar a un sistema en el que están presentes ambas interacciones Au...Ag y Ag...C_{ipso}. Por consiguiente, partiendo del modelo optimizado **A1**, se ha cambiado la posición del fragmento [Ag([9]aneS₃)]⁺ de tal forma que el ángulo Ag-Au-C_{ipso} sea próximo a 90° (modelo **A2**), evitando así la formación de la interacción Ag...C_{ipso}. De este modo, combinando los modelos **A1** y **A2** se puede estimar la energía de interacción entre los fragmentos iónicos [Au(C₆Cl₅)₂]⁻ y [Ag([9]aneS₃)]⁺ como la suma de las energías de interacción que contribuyen a la unión entre ambas unidades.

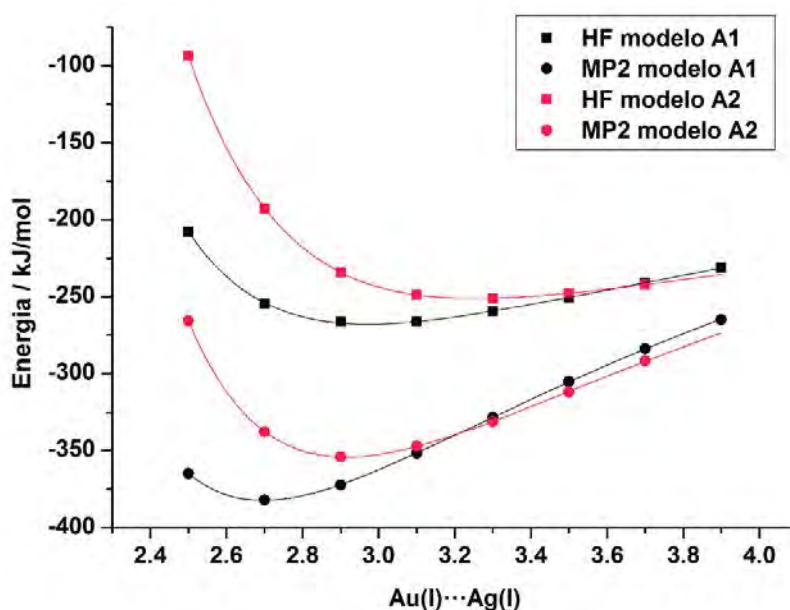


Figura 3.3.3. Distancias de interacción Au(I)...Ag(I) y las correspondientes energías de interacción calculadas a nivel HF y MP2 para los modelos **A1** y **A2**.

A continuación, se analizan las curvas de interacción obtenidas a partir de los modelos **A1** y **A2** (figura 3.3.3). Para el modelo **A1** la curva HF es atractiva y tiene el mínimo a una distancia de equilibrio de 2.97 Å y una energía de interacción de -268 kJ/mol. En cuanto a la curva MP2, también se observa en ésta un comportamiento atractivo; sin embargo, la distancia de equilibrio aparece a 2.69 Å con una energía de interacción de -382 kJ/mol, lo que coincide perfectamente

con la distancia encontrada experimentalmente (2.75 Å). Por otro lado, a la distancia de equilibrio a nivel MP2 la energía de interacción obtenida a nivel HF es de -253 kJ/mol.

En el caso del modelo **A2**, tanto la curva obtenida a nivel HF como MP2 son también de naturaleza atractiva. La curva HF muestra una energía de interacción a la distancia de equilibrio (3.26 Å) de -251 kJ/mol, y la curva MP2 muestra un mínimo con la distancia de equilibrio a 2.90 Å y una energía de interacción de -354 kJ/mol. Además, la curva HF tiene una energía de interacción de -234 kJ/mol a la distancia de equilibrio MP2.

En este caso, en el que solo se estudia la interacción Au...Ag, tanto las fuerzas de atracción electrostáticas como los efectos de correlación de tipo dispersivo son responsables de esta interacción. La interacción electrostática es responsable del comportamiento atractivo obtenido a nivel HF, ya que los efectos de correlación no están incluidos en este nivel de cálculo. La estabilización adicional obtenida a nivel MP2 es debida a la introducción de dichos efectos de correlación, los cuales incluyen la dispersión. Así, con estos resultados se obtiene que un 34% de la interacción Au...Ag proviene de las fuerzas dispersivas.

Además, si se resta la energía obtenida a nivel MP2 para el modelo **A2** a la obtenida para el modelo **A1**, se obtiene que la energía de la interacción Ag...C_{ipso} es -28 kJ/mol, lo que representa un 7% del total de la interacción entre los fragmentos [Au(C₆Cl₅)₂]⁻[Ag([9]aneS₃)]⁺ en el modelo **A1**.

También se han llevado a cabo el mismo tipo de cálculos en los modelos **B1** y **B2**, que representan el modelo tetranuclear obtenido experimentalmente mediante difracción de rayos X de monocristal para el complejo E-[{Au(C₆Cl₅)₂}{Ag([9]aneS₃)}]₂. A partir del modelo **B1** se ha calculado la energía de interacción entre los fragmentos [(9]aneS₃)Ag]⁺...[{Au(C₆Cl₅)₂}{Au(C₆Cl₅)₂}{Ag([9]aneS₃)}]⁻, que incluye las interacciones Au...Ag y Ag...C_{ipso}. La energía de la interacción Au...Ag se ha calculado utilizando el modelo **B2**, que consiste en la misma estructura que el modelo **B1**, pero con el ángulo Ag-Au-C_{ipso} a aproximadamente 90° para evitar la interacción Ag...C_{ipso}. Como en el caso del modelo **A2**, el proceso de optimización del modelo **B2** da lugar a la formación de ambas interacciones Au...Ag y Ag...C_{ipso}, con lo que para construir este modelo se ha partido del modelo optimizado **B1** y se ha desplazado el fragmento [Ag([9]aneS₃)]⁺ hasta evitar la interacción Ag...C_{ipso}. Así, como con los modelos **A1** y **A2**, se han obtenido las curvas de interacción a nivel HF y MP2 y, restando la energía de interacción a la distancia de equilibrio obtenida en el modelo **B1** a la obtenida para el modelo **B2** se ha calculado la energía de la interacción Au...Ag en presencia de toda la estructura tetranuclear.

Para el modelo **B1** la curva HF es atractiva con un mínimo a 2.99 Å y una energía de interacción de -295 kJ/mol. En cuanto a la curva MP2, también muestra un comportamiento atractivo, con una distancia de equilibrio de 2.71 Å (muy parecida a la obtenida experimentalmente (2.75 Å)) y una energía de interacción de -412 kJ/mol. Además, la curva HF presenta una energía de interacción de -280 kJ/mol a la distancia de equilibrio de la curva MP2.

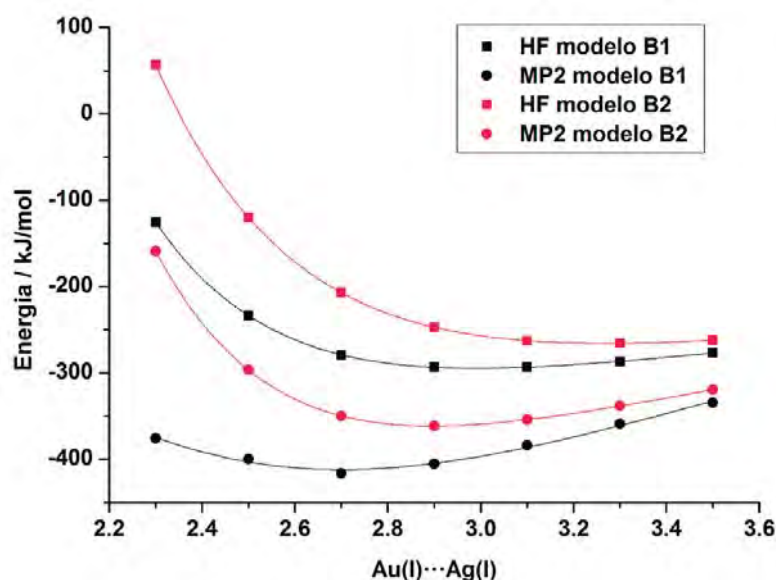


Figura 3.3.4. Distancias de interacción Au(I)⋯Ag(I) y las correspondientes energías de interacción calculadas a nivel HF y MP2 para los modelos **B1** y **B2**.

En el modelo **B2** las curvas HF y MP2 también son atractivas. A nivel HF la energía de interacción es -266 kJ/mol a la distancia de equilibrio (3.28 Å), y la curva MP2 muestra el mínimo a una distancia de 2.89 Å con una energía de interacción de -362 kJ/mol. Además, la curva HF tiene una energía de interacción de -246 kJ/mol a la distancia de equilibrio de la curva MP2, lo que permite estimar la componente dispersiva en esta interacción en un 32%.

Por otro lado, la energía de la interacción Ag⋯C_{ipso} se calcula como la diferencia entre la energía de estabilización obtenida a nivel MP2 entre los modelos **B1** y **B2**, siendo el resultado de esta resta -50 kJ/mol. Esto representa un 12% de la interacción $[[[9]aneS_3]Ag]^+ \cdots \{Au(C_6Cl_5)_2\} \{Au(C_6Cl_5)_2\} \{Ag([9]aneS_3)\}]$.

Además, para completar el análisis, se ha estimado el valor de la energía de interacción Ag⋯[9]aneS₃ a partir de los modelos **A1** y **B1**. Así, el mínimo de energía a nivel MP2 aparece a -213 y -201 kJ/mol para los modelos **A1** y **B1**, respectivamente. La distancia de equilibrio corresponde con unas distancias Ag-S entre 2.57 y 2.69 Å, lo que está muy próximo a las distancias obtenidas a partir de los modelos optimizados (2.62-2.69 Å).

Tabla 3.3.2. Energías de interacción (BSSE) a nivel HF y MP2 para los modelos **A1**, **A2**, **B1**, **B2** y **B3** a la distancia de equilibrio a nivel MP2 en kJ/mol.

	Au...Ag	Ag...C _{ipso}	Ag...[9]aneS ₃	Au...Au	C ₆ Cl ₅ ...C ₆ Cl ₅
A1(HF)	-253	-19		-	-
A1(MP2)	-382	-28	-213	-	-
A2(HF)	-234	-	-	-	-
A2(MP2)	-354	-	-	-	-
B1(HF)	-280	-34		+101	Repulsiva
B1(MP2)	-412	-50	-201	-119	-55
B2(HF)	-246	-	-	-	-
B2(MP2)	-362	-	-	-	-
B3(HF)	-	-	-	+53	-
B3(MP2)	-	-	-	-64	-

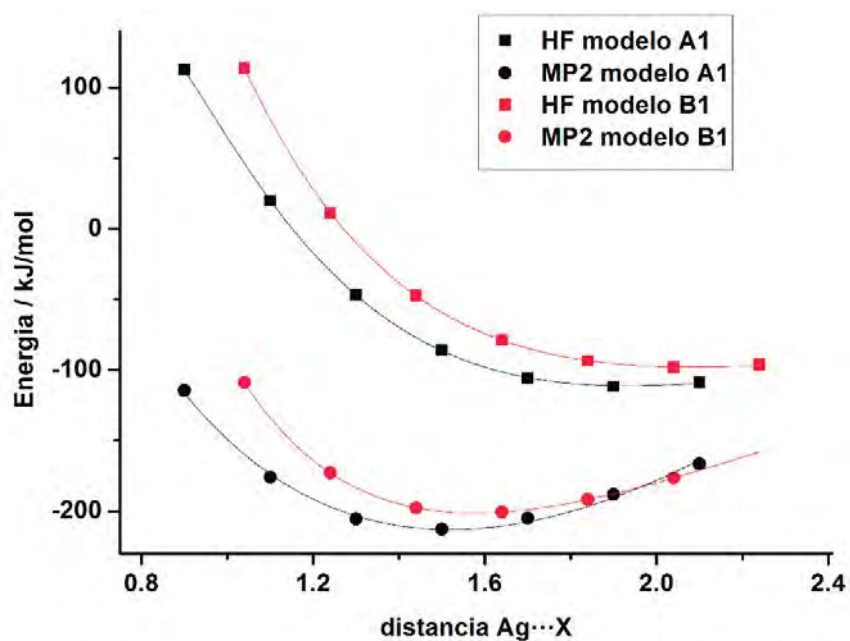


Figura 3.3.5. Distancias Ag...X (X = átomo simulado en el centro del macrociclo) y las correspondientes energías de interacción calculadas a nivel HF y MP2 para los modelos **A1** y **B1**.

Una de las características más interesantes de este complejo tetranuclear es la presencia de una interacción aurofílica entre las unidades aniónicas $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$ que, según las reglas clásicas electrostáticas, deberían repelerse mutuamente. Para poder estimar el valor de la energía de esta interacción se ha empleado la misma estrategia empleada hasta ahora, es decir, se han calculado las energías de interacción corregidas (BSSE) a diferentes distancias entre los fragmentos $[\{\text{Ag}(\text{[9]aneS}_3)\}\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}] \cdots [\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}(\text{[9]aneS}_3)\}]$ a nivel HF y MP2. Cuando se emplea el modelo **B1**, que es similar a la estructura obtenida experimentalmente mediante difracción de rayos X de monocristal, se puede estimar la suma de las interacciones $\text{Au} \cdots \text{Au}$ y dos interacciones π -stacking entre los ligandos C_6Cl_5 . Así, analizando las curvas obtenidas a los diferentes niveles de cálculo, se puede observar que la curva MP2 es atractiva con el mínimo a la distancia de equilibrio 3.12 Å (experimental a 3.41 Å) con una energía de interacción de -119 kJ/mol. Sin embargo, en este caso la curva HF es repulsiva (+101 kJ/mol) a la distancia de equilibrio de la curva MP2.

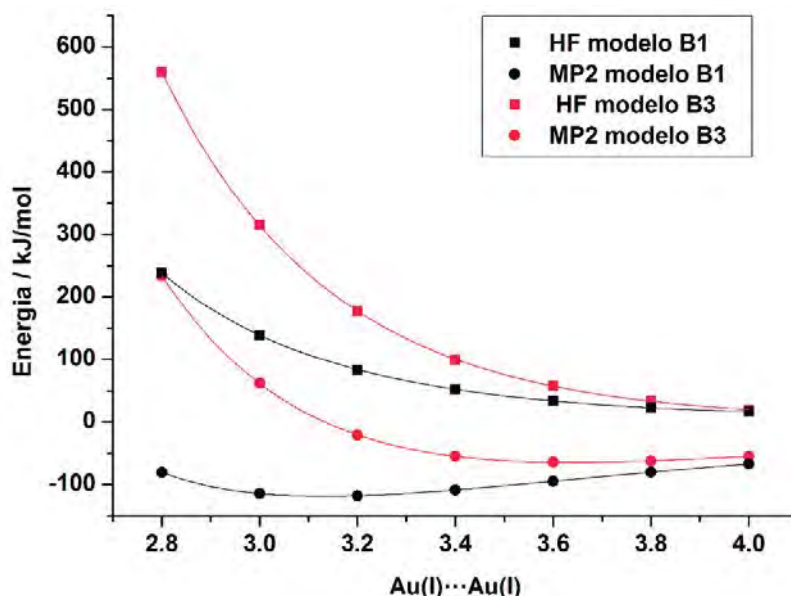


Figura 3.3.6. Distancias de interacción $\text{Au(I)} \cdots \text{Au(I)}$ y las correspondientes energías de interacción calculadas a nivel HF y MP2 para los modelos **B1** y **B3**.

Por otro lado, para calcular el valor de la energía de la interacción aurofílica de forma aislada se ha construido el modelo **B3** partiendo de la estructura tetranuclear optimizada (**B1**). Para ello, se han fijado los ligandos pentaclorofenilo de tal forma que los dos anillos C_6Cl_5 pertenecientes al mismo grupo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$ se sitúan en el mismo plano y, después, se ha girado 90° un fragmento aniónico $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$ respecto del otro fragmento para evitar la presencia de las interacciones π entre los anillos. Así, los ligandos anillo C_6Cl_5 no interactúan entre ellos, ni a través de interacciones π ni de interacciones débiles $\text{C} \cdots \text{Cl}$ o $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$, lo que permite evaluar únicamente la interacción

Au...Au. Para el modelo **B3** la curva MP2 tiene el mínimo a una distancia de equilibrio de 3.63 Å (experimental 3.41 Å) y una energía de interacción de -64 kJ/mol. En este caso, la energía obtenida de la curva HF a la distancia de equilibrio de la curva MP2 también es repulsiva (+53 kJ/mol). A partir de estos resultados, se observa que la interacción Au...Au proviene exclusivamente de fuerzas dispersivas, ya que la contribución iónica es repulsiva.

Por otro lado, se puede estimar de forma aproximada el valor de las dos interacciones π si se resta el valor de la energía de la interacción aurofílica obtenida a partir del modelo **B3** al valor de la interacción entre los fragmentos $[\{Ag([9]aneS_3)\}\{Au(C_6Cl_5)_2\}] \cdots [\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)\}]$ obtenida del modelo **B1**. Esta interacción se ha calculado como la diferencia entre las energías de interacción MP2 a la distancia de equilibrio para ambos modelos. Así, siendo el valor obtenido -55 kJ/mol, se puede afirmar que cada interacción π entre los anillos produce una estabilización adicional de aproximadamente 27.5 kJ/mol.

En vista de las energías de interacción obtenidas, tanto a nivel HF como MP2 para todas las interacciones no soportadas observadas en los modelos empleados en el estudio, se pueden obtener varias conclusiones interesantes.

Si comparamos el modelo **A1** frente al modelo **A2** se observa que, en ambos modelos, tanto la curva HF como la MP2, son de carácter atractivo, y aunque la estabilización en el modelo **A1** (Au...Ag + Ag...C_{ipso}) es mayor que la obtenida para el modelo **A2** (Au...Ag), el porcentaje de la componente dispersiva en la interacción entre los metales es igual para ambos sistemas: 66% iónica y 34% dispersiva. La diferencia de energía entre los modelos **A1** y **A2** a nivel HF indica que el primero es 19 kJ/mol más estable que el segundo, mientras que a nivel MP2 es 28 kJ/mol más estable (7% del total). Esta energía de estabilización adicional que se observa en el modelo **A1** se puede asignar a la interacción Ag...C_{ipso}, la cual muestra un fuerte carácter iónico.

Del mismo modo, si se analiza la interacción entre los fragmentos $[\{[9]aneS_3\}Ag]^+ \cdots [\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)\}]^-$ a partir de los resultados obtenidos con los modelos **B1** y **B3**, se observan resultados muy similares. Así, el porcentaje de la componente dispersiva y de la componente iónica de esta interacción es exactamente la misma en ambos modelos: 68% iónica y 32% dispersiva. En este caso la diferencia en energía entre los modelos tanto a nivel HF como MP2, indica una mayor estabilización del modelo **B1**, -34 y -50 kJ/mol, respectivamente. De nuevo, esta mayor estabilización puede deberse a la presencia de la interacción Ag...C_{ipso}.

A continuación, se pueden comparar los resultados obtenidos a partir de los modelos dinucleares (**A1** y **A2**) frente a los obtenidos a partir de los tetranucleares (**B1** y **B2**) para comprobar si la presencia de la interacción entre los fragmentos $[Au(C_6Cl_5)_2]^-$ afecta de algún modo al resto

de interacciones presentes en la molécula. Así, como se acaba de comentar, el modelo **A1** es más estable (-28 kJ/mol) que el modelo **A2**, al igual que el modelo **B1** es más estable (-50 kJ/mol) que el **B2**, debido en ambos casos a la presencia de la interacción $\text{Ag}\cdots\text{C}_{\text{ipso}}$. El resultado más llamativo es que se produce una mayor estabilización en el modelo **B1**, aunque la interacción es similar en ambos casos. De hecho, si se comparan los modelos **A1** y **B1** se observa que el modelo **B1** es 27 o 30 kJ/mol más estable que el modelo **A1** a nivel HF o MP2, respectivamente, aunque la interacción estudiada en ambos casos es la misma ($\text{Au}\cdots\text{Ag} + \text{Ag}\cdots\text{C}_{\text{ipso}}$). La diferencia entre los modelos **A1** y **B1** proviene de la presencia de la interacción aurofílica y de dos interacciones π entre los anillos pentaclorofenilo en el segundo. En vista de los resultados obtenidos, parece que la presencia de interacciones adicionales en los centros de oro provoca un incremento en la energía de interacción, tanto en la componente dispersiva como en la iónica, en lugar de una disminución de la energía de interacción con el fragmento catiónico $[\text{Ag}([\text{9}] \text{aneS}_3)]^+$. Por consiguiente, la presencia de las interacciones π podrían provocar que el C_{ipso} que interacciona con el centro de plata sea un mejor átomo dador, lo que podría favorecer la habilidad de este centro para establecer interacciones de carácter dispersivo. De forma similar, si se comparan los modelos **A2** y **B2** se observa que la presencia de la interacción aurofílica (en ausencia de la interacción $\text{Ag}\cdots\text{C}_{\text{ipso}}$) produce un efecto cooperativo ya que hace que el centro de oro sea una mejor base de Lewis y que aumente su capacidad para formar interacciones con una mayor componente dispersiva, siendo la interacción $\text{Au}\cdots\text{Ag}$ 12 o 8 kJ/mol más estable en el modelo **B2** que en el **A2** a nivel HF o MP2, respectivamente.

Finalmente, si se comparan las energías de interacción entre los dos fragmentos $[\{\text{Ag}([\text{9}] \text{aneS}_3)\}\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}]$ obtenidas a partir de los modelos **B1** y **B3**, se puede establecer que la interacción $\text{Au}\cdots\text{Au}$ tienen una energía de -64 kJ/mol, y cada interacción π de -27 kJ/mol. Hay que destacar que estas interacciones son atractivas a nivel MP2, pero repulsivas a nivel HF, lo que indica que la componente iónica de ambas interacciones en el modelo **B1**, o de la interacción $\text{Au}\cdots\text{Au}$ en el modelo **B3**, es repulsiva, como es de esperar para un grupo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ formalmente aniónico. Sin embargo, la componente dispersiva es lo suficientemente fuerte como para compensar las repulsiones iónicas, dando lugar a la formación de las interacciones entre las unidades $[\{\text{Ag}([\text{9}] \text{aneS}_3)\}\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}]$. En este caso, también se puede hablar de los efectos cooperativos, ya que la existencia de las interacciones $\text{Au}\cdots\text{Ag}$ y $\text{Ag}\cdots\text{C}_{\text{ipso}}$ disminuye la densidad electrónica entorno a las unidades $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$, lo que, probablemente, favorece la existencia de los contactos aurofílicos.

Finalmente, a modo de resumen de todos estos cálculos, en la figura 3.3.7 se muestran las energías de cada una de las interacciones presentes en la molécula.

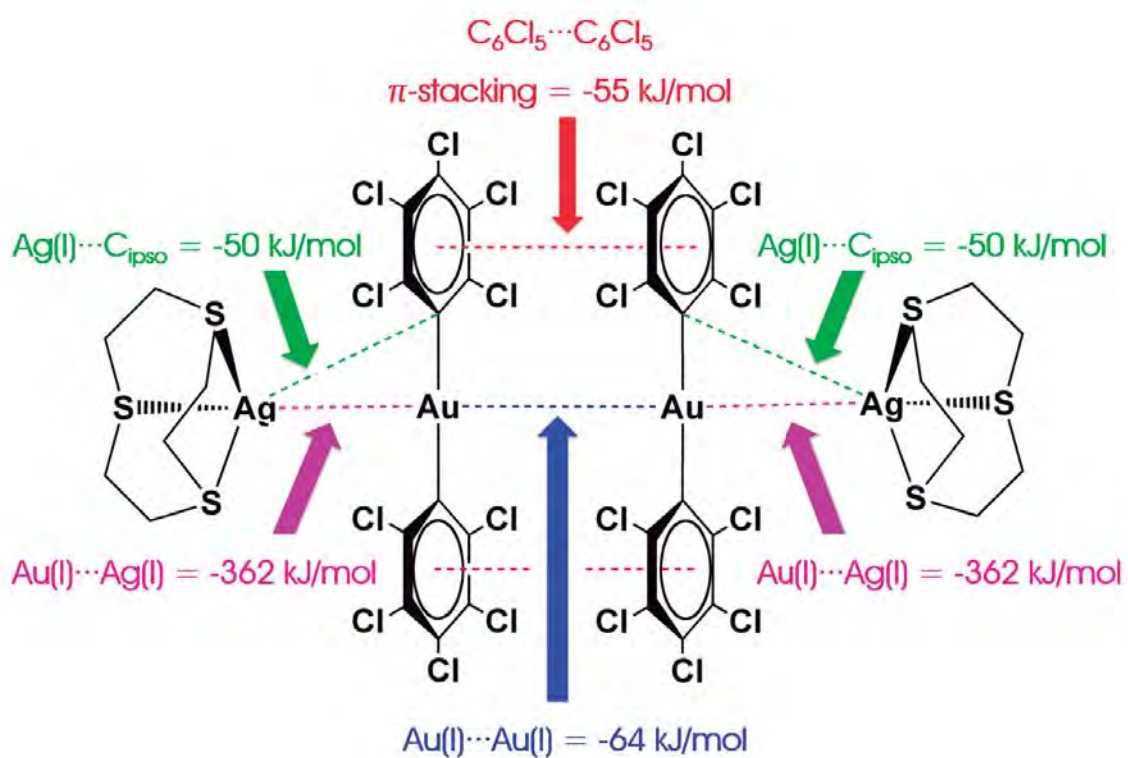


Figura 3.3.7. Energías de interacción obtenidas para el modelo tetranuclear del isómero *E*- $[Au(C_6Cl_5)_2]\{Ag([9]aneS_3)\}_2$ a nivel MP2.

3.4. Cristalografía a alta presión.

La cristalografía a alta presión es una técnica que permite la manipulación de las moléculas en el estado sólido. La aplicación de presión sobre las moléculas puede dar lugar a varias respuestas; por ejemplo, puede conducir a la aparición de nuevos polimorfos, cambios de color, o la formación de nuevas formas moleculares, como, por ejemplo, polímeros. Inicialmente, los experimentos de difracción de rayos X sobre monocristal a alta presión se llevaban a cabo para estudiar los procesos geoquímicos que ocurren en la Tierra o en otros planetas. Sin embargo, la cristalografía de alta presión se ha extendido a otros campos de la ciencia, como la química, física, biología, ciencia de materiales o farmacia. Con los avances tecnológicos, los estudios a alta presión han avanzado hasta convertirse en una técnica precisa que permite investigar sistemas complejos, como estructuras organometálicas, quasicristales, o incluso proteínas y virus.

Durante muchos años, diferentes problemas técnicos obstaculizaban el uso de esta técnica, en particular, el grosor del recipiente empleado para ejercer presión sobre la muestra limitaba el acceso a la misma. Sin embargo, este problema quedó solventado en 1958 con la aparición de las celdas de yunque de diamante de alta presión (*diamond-anvil cell*, DAC), que permiten la aplicación de presión y la realización de estudios *in situ* del material simultáneamente. El modelo de DAC más comúnmente utilizado en los estudios modernos de cristalografía a alta presión es el Merrill-Bassett ^[25], aunque hay varios diseños diferentes ^[26, 27]. Este diseño de DAC contiene dos diamantes colocados sobre placas de acero opuestas entre sí; los diamantes, famosos por su dureza y resistencia a la abrasión, son el material más adecuado para emplear como celda en los estudios de alta presión, además de ser transparentes a la longitud de onda UV e IR. Así, la DAC permite aplicar presión a la muestra de forma controlada; para ello, ésta está equipada con tornillos Allen, cuyo ajuste aplica presión a un medio de transmisión de la presión (*pressure-transmitting medium*, PTM) con el que se ha llenado la cámara de la DAC y que, a su vez, transmite la presión de forma isotrópica a la muestra hasta su límite hidrostático. Las características específicas de la DAC que se ha empleado para la realización de estos estudios aparecen en la Parte Experimental de esta memoria.

Para la realización de los experimentos a alta presión, es necesario un difractómetro adaptado para acomodar la DAC. Estas modificaciones incluyen un colimador más corto que en los difractómetros de rutina y una mayor distancia al *beam-stopper* (figura 3.4.1).



Figura 3.4.1. Difractómetro Rigaku SuperNova utilizado a lo largo de este estudio.

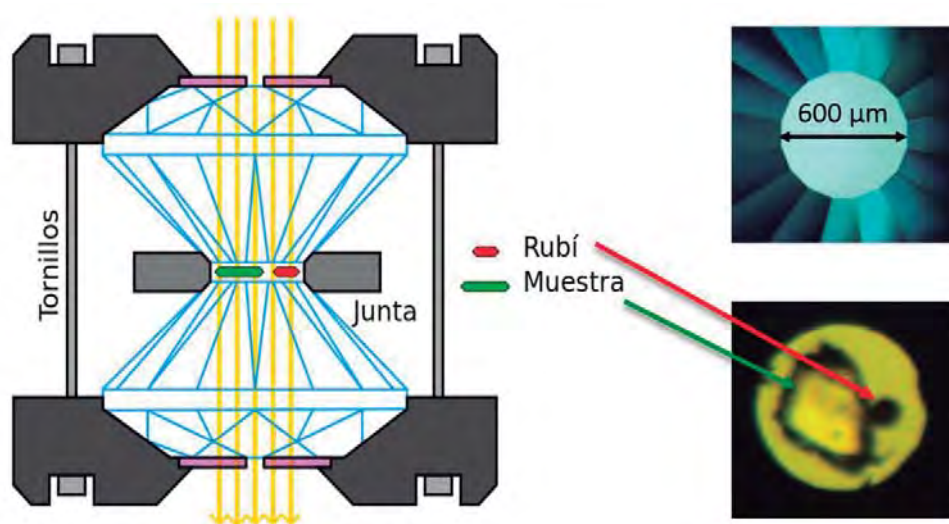


Figura 3.4.2. (Izquierda) Esquema de una celda de yunque de diamante. (Derecha) Imagen de la cavidad del diamante (superior) e imagen de un monocristal del compuesto **10a** junto con una esfera de rubí (inferior).

La preparación de la DAC es un proceso delicado que consta de varias etapas. La primera es la preparación de la junta que se coloca entre los dos diamantes (figura 3.4.2) y que generalmente es de wolframio, ya que su estructura cúbica centrada en las caras genera pocos picos de difracción que puedan interferir en la posterior determinación estructural. Para preparar esta lámina, en primer lugar, hay que hacer una muesca mediante compresión de la lámina entre los diamantes de la celda; después, se hace un pequeño orificio en el centro de esa muesca de aproximadamente 200 μm de diámetro, utilizando para ello un electrodo de chispa (figura 3.4.3).

Este proceso mejora el sellado de la cámara durante las etapas finales de ensamblaje de la DAC antes de aumentar la presión. A continuación, para monitorizar la presión dentro de la celda se coloca un pequeño rubí esférico en una posición centrada en la cara superior de la DAC, junto al que se coloca posteriormente el monocristal objeto de estudio. En último lugar, se añade el medio de transmisión de la presión (PTM) y se cierra la DAC. El PTM más empleado en estudios de alta presión es la mezcla metanol:etanol (4:1), cuyo límite hidrostático es aproximadamente 100 kbar a temperatura ambiente. Esta mezcla de disolventes es el PTM que se ha utilizado en los estudios descritos a lo largo de este apartado, ya que los monocristales seleccionados son insolubles en ella.

Por otro lado, para monitorizar la presión aplicada sobre la muestra en cada momento se utiliza habitualmente la espectroscopía de fluorescencia (figura 3.4.3). La emisión fluorescente del rubí es linealmente dependiente de la presión, lo que permite medir la presión aplicada sobre él y, por tanto, la presión aplicada dentro de la DAC.

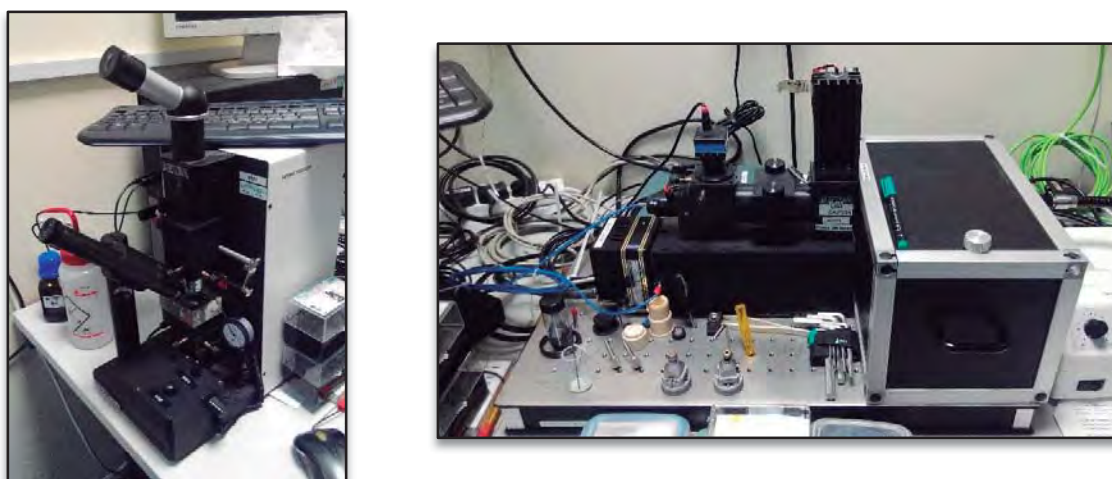


Figura 3.4.3. (Izquierda) Electrodo BETSA utilizado para perforar la junta de wolframio. (Derecha) Espectrómetro PRL empleado para medir la presión interna de la DAC

3.4.1. Estudio cristalográfico a diferentes temperaturas y a alta presión del isómero E -[$\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}] \text{aneS}_3)\}_2$] (10a).

A continuación, se exponen los resultados obtenidos del estudio cristalográfico a alta presión en monocristales del isómero E -[$\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}] \text{aneS}_3)\}_2$] (10a).

Para llevar a cabo este estudio, ha sido necesario utilizar tres monocristales diferentes, pero de similar forma y tamaño (1: 0.12 x 0.06 x 0.03 mm, 2: 0.16 x 0.12 x 0.06 mm, 3: 0.09 x 0.08 x 0.01 mm). En el proceso de compresión, la presión a la que se han llevado a cabo los diferentes experimentos de difracción son: presión ambiente, 3.65, 6.24, 9.03, 11.9, 13.5, 21.3, 25.3, 34.3, 41.2, 48.7, 53.7, 58.6, 66.9, 74.8, 100.3, 129.1 y 149.4 kbar. Se ha aumentado la presión hasta que los patrones de difracción muestran signos claros de que se está produciendo una degradación en el cristal. En este sentido, hay que destacar que se ha superado con mucho el límite hidrostático del medio de transmisión de la presión (metanol:etanol (4:1)), que se sitúa aproximadamente en 100 kbar. Además, en este caso se ha estudiado la reversibilidad del proceso disminuyendo la presión aplicada sobre el cristal de forma gradual, siendo las presiones a las que se han realizado los experimentos de difracción: 96.4, 55.6, 24.7, 14.3, 10.0 y 5.25 kbar.

En primer lugar, se ha llevado a cabo un experimento a temperatura y presión ambiente con un monocristal del isómero E -[$\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}] \text{aneS}_3)\}_2$] (10a) situado dentro de una DAC. Con este experimento se observa que el sistema cristalino, el grupo espacial y las dimensiones de la celdilla unidad son diferentes de los obtenidos previamente y estudiados en el capítulo 1, donde las condiciones a las que se ha realizado el experimento de difracción de rayos X son presión ambiente y -173°C (tabla 3.4.1). Estos hechos sugieren que a temperatura ambiente se ha obtenido una nueva fase del isómero E , por lo que se han comparado los patrones de difracción de rayos X de polvo obtenidos teóricamente mediante el programa Mercury, comprobando que ambos son distintos y confirmando la obtención de una nueva fase (β - E) (figura 3.4.4).

Tabla 3.4.1. Parámetros de la celdilla unidad obtenidos en los estudios previos (-173°C) y los obtenidos a partir del monocristal en la DAC (25°C) a presión atmosférica.

Fase	T ^a °C	P kbar	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
α - E	-173	0	C2/c	23.4283(5)	8.7875(1)	28.331(6)	111.604(2)	5423.34(19)
β - E	25	0	P-1	8.8149(2)	12.6499(3)	26.538(5)	84.040(6)	2774.1(5)

La estructura cristalina de esta nueva fase (β - E) consiste en dos unidades aniónicas $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$ y dos unidades catiónicas $[\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)]^+$ que dan lugar a un sistema heteropolinuclear $\text{Ag}\cdots\text{Au}\cdots\text{Au}\cdots\text{Ag}$, igual que la estructura obtenida originalmente. La diferencia fundamental entre las dos fases es el número de moléculas presentes en la unidad asimétrica, así, mientras la nueva fase β - E contiene dos fragmentos neutros $\{[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]\{[\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)]\}$, la fase original (α - E) solamente contiene uno de estos fragmentos.

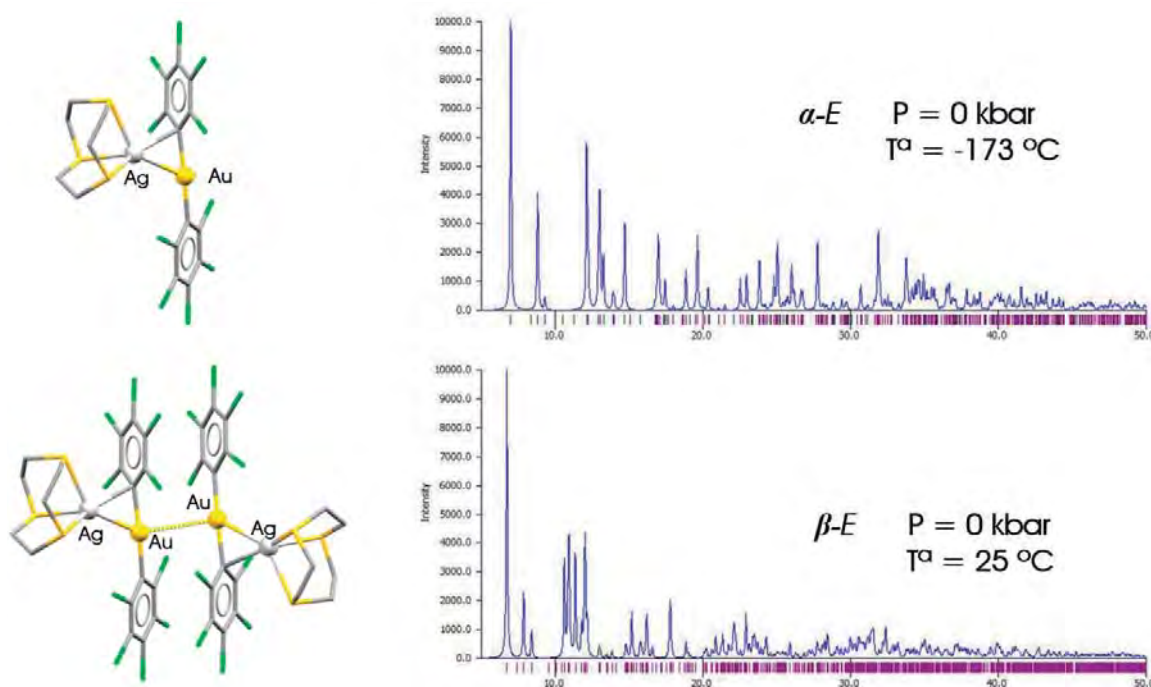


Figura 3.4.4. Unidad asimétrica de la fase α - E (superior izquierda) y β - E (inferior izquierda). Patrón de difracción de rayos X teórico de la estructura obtenida inicialmente a presión atmosférica y baja temperatura (-173 °C) (superior derecha) y de la estructura obtenida a partir de un monocristal colocado en una DAC a presión atmosférica y temperatura ambiente (inferior derecha).

Teniendo en cuenta que la única diferencia en las condiciones a las que se han realizado ambos experimentos es la temperatura, se ha llevado a cabo un estudio de difracción de rayos X de monocristal para el isómero E a diferentes temperaturas.

3.4.1.1. Experimento a temperatura variable.

Así, para analizar los efectos de la temperatura sobre los monocristales del isómero E , se han determinado los parámetros que definen la celdilla unidad a diferentes temperaturas, desde 298 a 130 K, y empleando una velocidad de enfriamiento de 360 K/hora (tabla 3.4.2).

Tabla 3.4.2. Parámetros de la celdilla unidad obtenidos en los experimentos de difracción a diferentes temperaturas.

Fase	T ^a (K)	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
β -E	298	P-1	8.832(3)	12.674(5)	26.592(8)	83.11(3)	84.08(3)	71.16(3)	2790(2)
β -E	250	P-1	8.819(3)	12.619(5)	26.574(9)	82.98(3)	84.25(3)	71.24(3)	2773(2)
α -E	200	C2/c	23.630(11)	8.772(4)	28.383(11)	89.93(3)	111.49(4)	89.88(3)	5474(4)
α -E	150	C2/c	23.503(8)	8.781(3)	28.372(9)	89.92(3)	111.53(3)	89.95(3)	5446(3)
α -E	130	C2/c	23.492(14)	8.751(5)	28.345(16)	89.91(4)	111.54(5)	89.78(5)	5420(5)

Analizando la tabla 3.4.2, se observa que a temperatura ambiente el sistema cristalino es triclinico, siendo el grupo espacial *P-1*, mientras que entre 250 y 200 K se produce un cambio de fase pasando a ser el sistema cristalino monoclinico y el grupo espacial *C2/c*. El posterior calentamiento desde 130 K hasta alcanzar la temperatura ambiente demuestra que este cambio de fase es reversible, pasando de la fase α -E obtenida originalmente a la fase β -E que está presente en condiciones ambiente de presión y temperatura.

3.4.1.2. Cambios en las dimensiones de la celdilla unidad en función de la presión.

A continuación, se realizaron experimentos de aumento de presión a temperatura ambiente y se fue analizando su efecto en la estructura del compuesto mediante el análisis de los parámetros de celdilla unidad del cristal. Así se observa que el aumento de la presión desde 0 a 3.6 kbar conlleva una pequeña reducción de las dimensiones de la celdilla unidad *a*, *b* y *c*, disminuyendo un 0.3, 0.2 y 0.004%, respectivamente.

Después, entre 3.6 y 6.2 kbar de presión, se produce un cambio en el sistema cristalino observado, además de una variación en las dimensiones de la celdilla unidad y el volumen de la misma, lo que indica que ha tenido lugar un cambio de fase (tabla 3.4.3). El monocristal pasa de tener un sistema cristalino triclinico, siendo el grupo espacial *P-1*, a un sistema monoclinico con el grupo espacial *C2/c*.

A continuación, desde 6.2 kbar hasta el final de la compresión a 149.4 kbar, las dimensiones de la celdilla unidad *a*, *b* y *c* disminuyen un 14.4, 10.4 y 8.7%, respectivamente, mientras que el ángulo β disminuye desde 110.795(16)° hasta 108.21(18)° (figura 3.4.5). Por su parte, el volumen

de la celdilla unidad se contrae un 28.9%, lo que es comparable con los valores observados en estudios de alta presión llevados a cabo previamente en otros complejos de oro(I) [28].

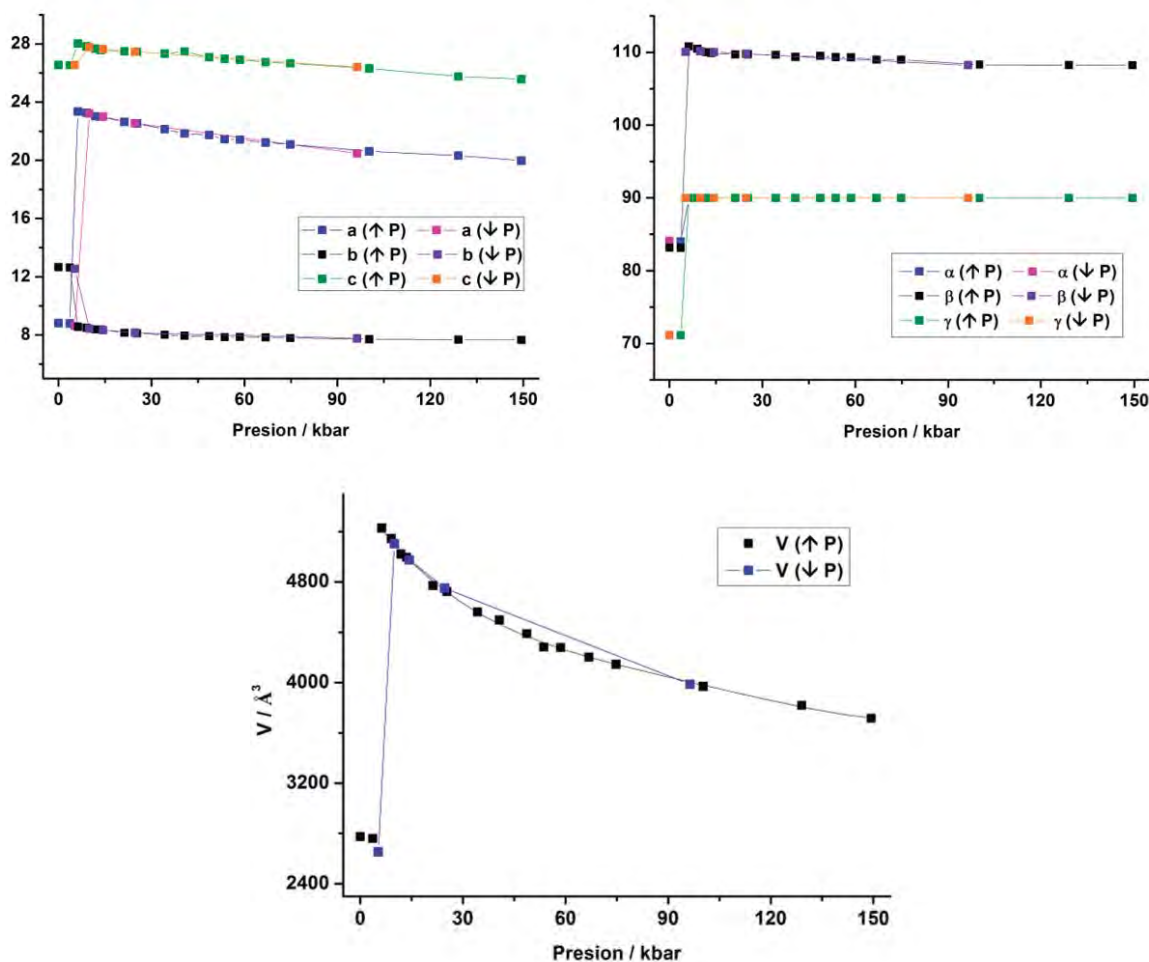


Figura 3.4.5. Dependencia de las dimensiones de la celdilla unidad a , b y c (superior izquierda), α , β y γ (superior derecha) y Volumen (inferior) de la presión.

Además, como se ha comentado anteriormente, en este caso se ha estudiado la reversibilidad del proceso disminuyendo la presión por etapas. Así, se observa que los cambios que se producen al aumentar la presión en los parámetros que definen la celdilla unidad siguen la misma tendencia, pero en el sentido opuesto, al disminuir la presión aplicada sobre el monocristal, lo que sugiere que no hay histéresis y que los efectos de la compresión son reversibles.

3.4.1.3. Cambio de fase.

Entre 3.6 y 6.2 kbar de presión se produce un cambio de fase $P-1 \rightarrow C2/c$, que visualmente no conlleva ningún cambio de color en el cristal.

Tabla 3.4.3. Parámetros de la celdilla unidad obtenidos a presión ambiente y -173°C (α -E) y a 3.6 (β -E) y 6.2 (α -E) kbar de presión y temperatura ambiente.

Fase	T ^a °C	P kbar	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
α -E	-173	0	C2/c	23.4283(5)	8.7875(1)	28.331(6)	111.604(2)	5423.34(19)
β -E	25	3.6	P-1	8.7896(3)	12.6265(4)	26.530(5)	83.985(7)	2759.4(5)
α -E	25	6.2	C2/c	23.3544(15)	8.54750(13)	28.023(7)	110.795(16)	5229.6(14)

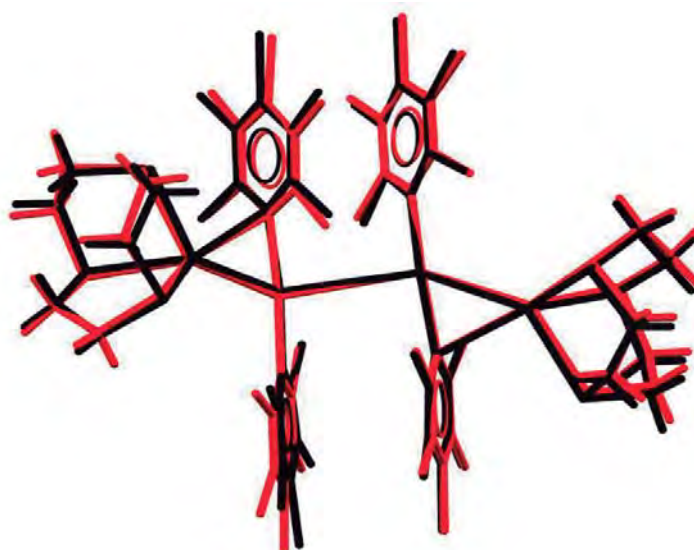


Figura 3.4.6. Superposición de las estructuras moleculares de las fases α -E (rojo) y β -E (negro).

Como se ha explicado anteriormente, la unidad asimétrica en la fase con un sistema cristalino triclinico (β -E) incluye solamente una unidad neutra $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}]$; asimismo, la nueva fase obtenida, que presenta un sistema cristalino monoclinico, incluye dos unidades neutras dando lugar a la molécula de estequiometría $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}]_2$. Si se comparan de forma visual las estructuras moleculares de ambas fases, a través de la superposición de las mismas se observa que ambas son prácticamente iguales (figura 3.4.6), luego se puede establecer que el cambio de fase no afecta de forma significativa a la estructura molecular. Esta nueva fase que aparece al aumentar la presión tiene el mismo sistema cristalino y grupo espacial que la fase α -E

identificada originalmente, además de unas dimensiones de la celdilla unidad similares (tabla 3.4.3). Por ello, se han comparado sus patrones de difracción de rayos X de polvo obtenidos teóricamente, comprobando que son prácticamente iguales, lo que confirma que la nueva fase observada a partir de 6.2 kbar es, de hecho, la fase original α -E.

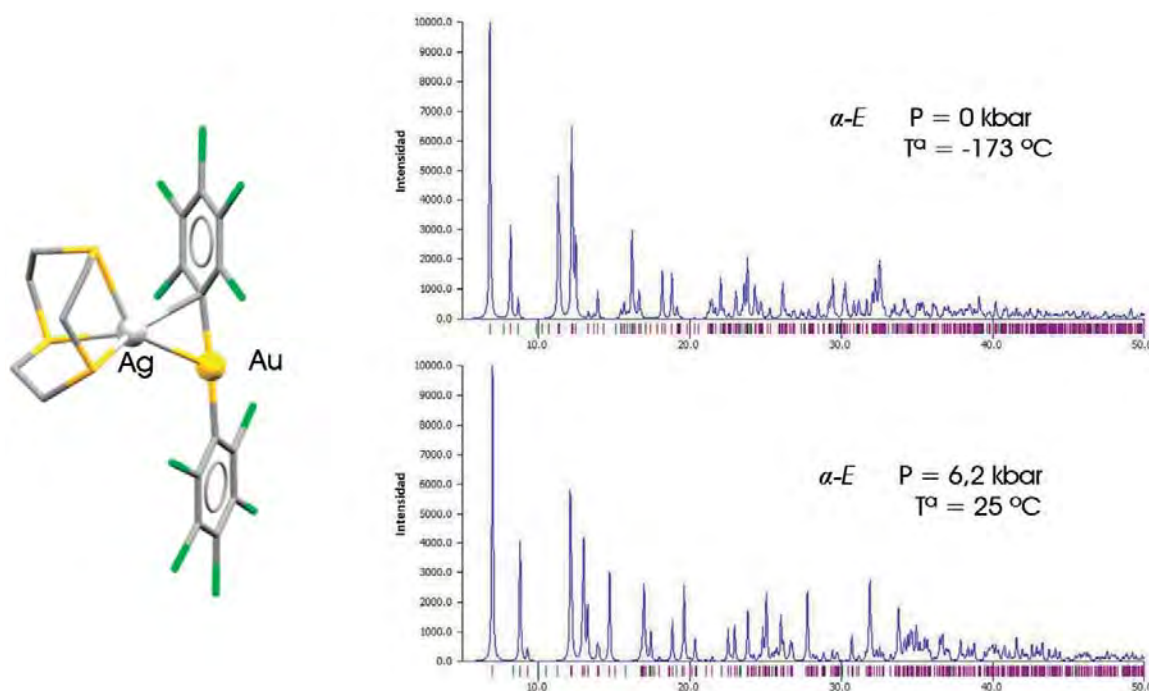


Figura 3.4.7. Unidad asimétrica de la fase α -E (izquierda). Patrón de difracción de rayos X teórico de la estructura obtenida inicialmente a presión atmosférica y baja temperatura (-173 °C) (superior derecha) y de la estructura obtenida a partir de un monocristal colocado en una DAC a una presión de 6.2 kbar y temperatura ambiente (inferior derecha).

Al aumentar la presión hasta 149.4 kbar no se observan más cambios de fase; sin embargo, hay que destacar que cuando se reduce la presión a 5.2 kbar reaparece la fase β -E, que estaba presente al inicio del estudio cuando la presión aplicada es relativamente baja. Este hecho confirma que la transición de fase es completamente reversible, y se reduce el rango de presión al que ocurre este cambio a 5.2-6.2 kbar.

3.4.1.4. Cambios estructurales en función de la presión.

El análisis de las estructuras al aumentar la presión revela que a partir de 21.3 kbar se produce un desorden en la estructura que afecta prácticamente a toda la molécula, excepto a los centros de oro, como puede verse en la figura 3.4.8. Así, se observa que el fragmento catiónico $[\text{Ag}([\text{9}] \text{aneS}_3)]^+$ está desordenado en dos partes, al igual que los anillos pentaclorofenilo

coordinados al centro de oro. En este sentido, para poder analizar las tendencias que siguen los diferentes parámetros estructurales al aumentar la presión, es necesario identificar qué componentes del desorden son compatibles entre sí, ya que esta decisión determina qué distancias y ángulos son químicamente apropiados.

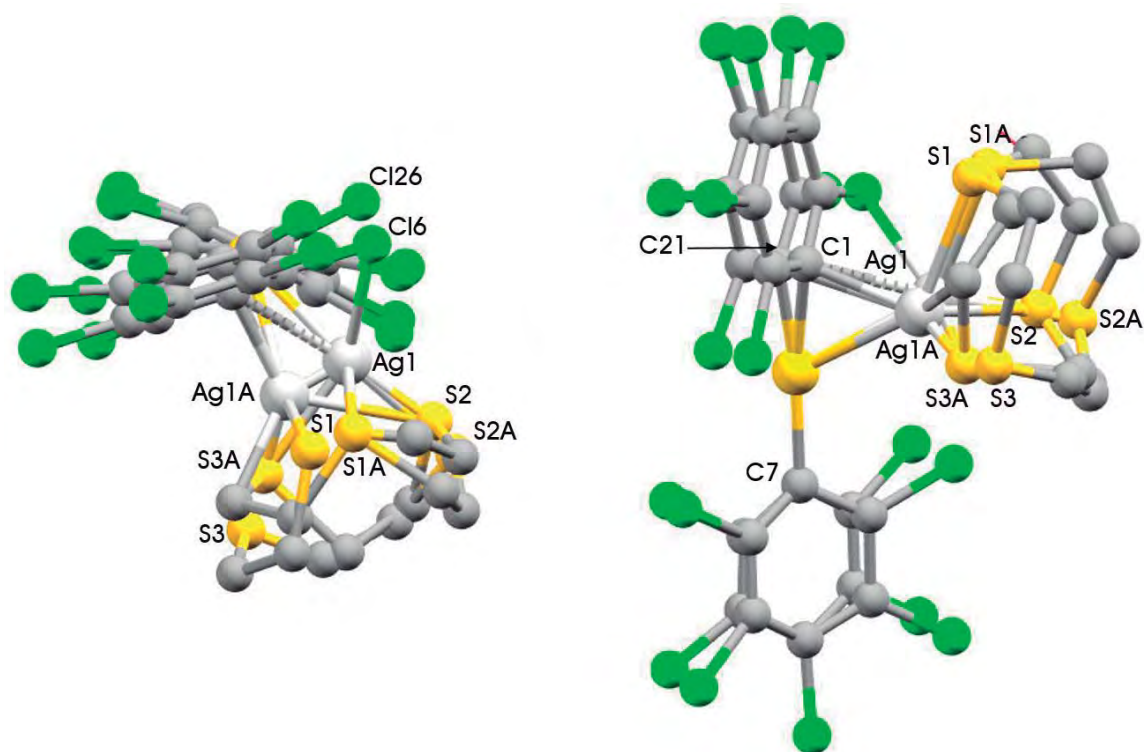


Figura 3.4.8. Desorden estructural en la unidad asimétrica de la fase α -E que aparece a partir de 21.3 kbar de presión.

Teniendo presente en todo momento la existencia del desorden, en primer lugar, se ha estudiado la conformación del macrociclo [9]aneS₃ a lo largo de la compresión. Este ligando está coordinado frontalmente al centro de plata y tiene una conformación endodentada en todas las fases y a todas las presiones estudiadas. Por otro lado, se ha estudiado la variación de la conformación de los ligandos siguiendo las reglas establecidas por J. Dale en 1973, las cuales se basan en la disposición más probable de los enlaces en un anillo ^[29]. Para que exista un anillo, tiene que producirse inevitablemente una serie de enlaces en posiciones *gauche*, los cuales definen las denominadas “esquinas” del anillo; así, la conformación resultante del macrociclo se describe en términos del número y posición de dichas esquinas. Los macrociclos de nueve miembros son los compuestos más pequeños dentro de los macrociclos que pueden describirse con estas reglas, adoptando ya sea la conformación [333] en la que las esquinas se sitúan cada tres enlaces, o la conformación [234] en la que las esquinas se sitúan cada dos, tres y cuatro

enlaces. En la parte del desorden que contiene los átomos S1, S2 y S3, la conformación del ligando puede describirse como [333] hasta alcanzar los 129.1 kbar, conformación que se describió como la más estable (aproximadamente 35 kJ/mol) de ambas posibles mediante cálculos de mecánica molecular [29]. Cuando se aumenta la presión hasta los 149.4 kbar y más tarde se reduce hasta los 96.4 kbar, la conformación de este ligando se puede describir como [234], restableciéndose la conformación [333] a medida que se reduce la presión. La componente del desorden definida por los átomos S1A, S2A y S3A exhibe una conformación [333] hasta alcanzar una presión de 74.8 kbar. A presiones más altas la conformación es [234], y vuelve a la [333] al disminuir la presión a partir de los 96.4 kbar de presión, igual que la primera componente del desorden. Los valores de los ángulos de torsión empleados para determinar la conformación del ligando aparecen en el apartado 5 de la parte experimental de esta memoria.

En cuanto al fragmento catiónico $[Ag([9]aneS_3)]^+$ en su conjunto, se observa que, al aumentar la presión, éste cambia su posición siguiendo la dirección del eje cristalográfico *b*, de tal forma que los centros de Ag(I) se aproximan entre sí. El desorden estructural que afecta a este fragmento de la molécula implica que un componente del desorden se desplaza ligeramente de su posición al aumentar la presión, mientras que el otro componente se desplaza de forma más acusada.

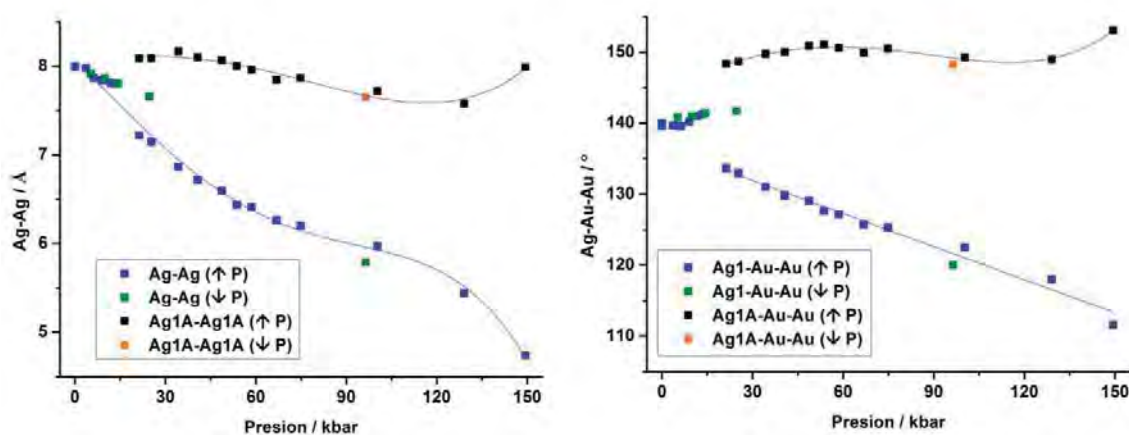


Figura 3.4.9. Variación de la distancia Ag-Ag (izquierda) y del ángulo Ag-Au-Au (derecha) con la presión en los diferentes componentes del desorden.

Se han identificado dos parámetros que permiten cuantificar el desplazamiento que sufre cada componente del desorden del fragmento $[Ag([9]aneS_3)]^+$, la distancia Ag-Ag y el ángulo Ag-Au-Au (figura 3.4.9). En una componente del desorden, la distancia Ag-Ag se acorta ligeramente desde 8.116 hasta 7.58 Å, mientras que en la otra componente se acorta de forma sorprendente hasta 4.74 Å. Por su parte, el ángulo Ag-Au-Au en la primera componente del desorden permanece alrededor de 150° hasta el final de la compresión, mientras que en la

segunda decrece de forma lineal desde 133° hasta aproximadamente 111° cuando se alcanzan 149.4 kbar de presión.

Además, el desplazamiento del catión $[Ag([9]aneS_3)]^+$ en la segunda parte del desorden (Ag1) da lugar a la aparición de un nuevo contacto entre el centro de plata y un átomo de cloro (Cl6) en posición *orto* de un grupo pentaclorofenilo, a la vez que se alarga la interacción $Ag \cdots C_{ipso}$ hasta que deja de ser significativa. Teniendo en cuenta el desorden existente en los grupos pentaclorofenilo, se han medido todas las posibles distancias involucradas en estos contactos. Así, la distancia Ag1-Cl6 pasa de ser 3.312(10) Å a 13.5 kbar a 2.65(2) Å a 21.3 kbar, cuando aparece el desorden. A partir de aquí, a medida que la presión aumenta, esta distancia disminuye de forma lineal hasta alcanzar los 1.983(17) Å a 149.4 kbar. Además, si se analiza la interacción de este centro de plata (Ag1) con el átomo de cloro en *orto* de la otra componente del desorden del ligando arilo (Cl26), se observa que, en este caso, a medida que aumenta la presión también se establece un contacto $Ag \cdots Cl26$, cuya distancia Ag-Cl que disminuye de forma lineal con el aumento de la presión. Sin embargo, si se analizan todas las posibles interacciones $Ag \cdots C_{ipso}$, se observa que ninguna de ellas sigue una tendencia clara con la presión, como se aprecia en la figura 3.4.10.

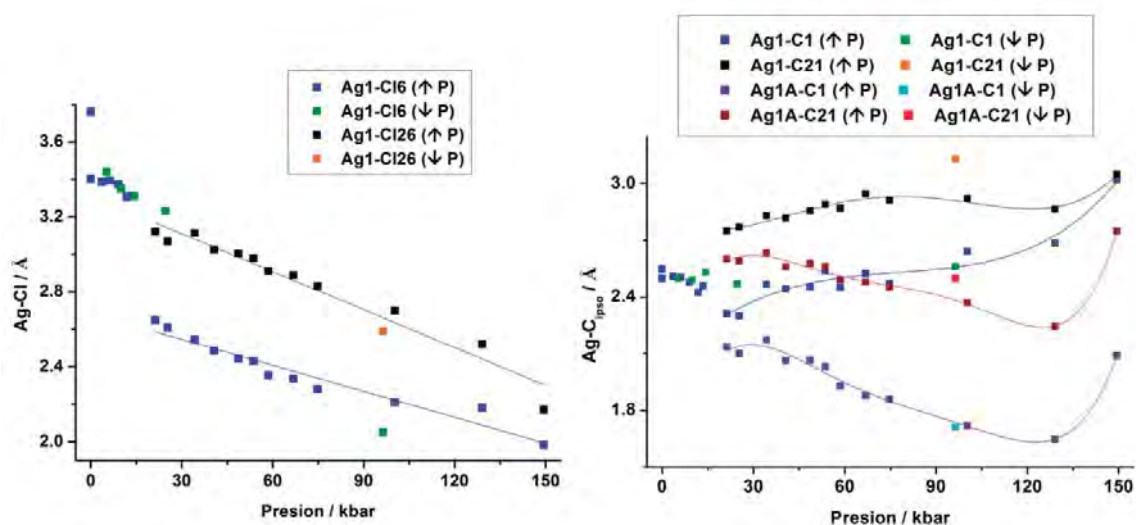


Figura 3.4.10. Variación de la distancia Ag-Cl (izquierda) y $Ag-C_{ipso}$ (derecha) con la presión en los diferentes componentes del desorden.

A continuación, se ha analizado la influencia de la presión sobre el fragmento aniónico $[Au(C_6Cl_6)_2]$. Para ello, se han seleccionado diferentes parámetros estructurales, como son los ángulos C1-Au-C7, C21-Au-C7, las interacciones π entre los anillos y la distancia Au-Au.

Los ángulos C1-Au-C7 y C21-Au-C7 permiten analizar, tanto los efectos de la presión como el grado de desorden en el fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$. Así, a medida que aumenta la presión, el ángulo C1-Au-C7 disminuye desde valores próximos a 180° hasta 156° , lo que indica una pérdida de la linealidad en el entorno del centro de oro. Sin embargo, el ángulo C21-Au-C7 varía de forma aleatoria con la presión, manteniéndose próximo a la linealidad en todo el rango de presión estudiado, siendo la media de valores obtenidos para este ángulo 171° (figura 3.4.11).

Para examinar los cambios que se producen en las interacciones π -stacking con la presión se han medido las distancias entre los centroides de los grupos pentaclorofenilo contiguos. Como se ha comentado, estos ligandos también aparecen desordenados a partir de 21.3 kbar de presión, por lo que se ha medido la correspondiente distancia para cada componente del desorden. Así, una de ellas disminuye visiblemente con la presión, aumentando por tanto la fortaleza de la interacción π - π , mientras que la otra componente no sigue una tendencia evidente con la presión (figura 3.4.11).

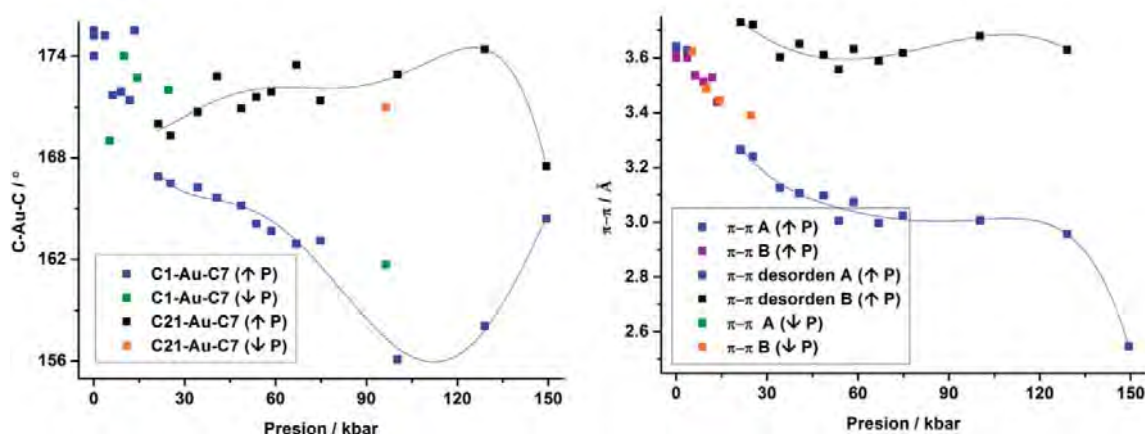


Figura 3.4.11. Variación del ángulo C-Au-C (izquierda) y de la interacción π -stacking (derecha) con la presión en los diferentes componentes del desorden.

Por último, como se ha comentado al inicio de este capítulo, el estudio de las interacciones intermetálicas, en especial la interacción aurofílica, es de especial interés, tanto desde el punto de vista experimental como teórico. Así, se ha analizado cómo el aumento de la presión aplicada sobre un monocristal del isómero E - $\{[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]\{[\text{Ag}(\text{9}]\text{aneS}_3)\}_2$ (**10a**) afecta a la interacción $\text{Au(I)} \cdots \text{Au(I)}$.

Cuando se representa la distancia Au-Au frente a la presión, se observa que ésta disminuye de forma exponencial (figura 3.4.12). Al principio de la compresión, esta distancia disminuye rápidamente acortándose un 7% entre la presión ambiente y 13.5 kbar; sin embargo, solamente disminuye un 12.7% desde 13.5 kbar hasta el final de la compresión, es decir, al aplicar 135.9 kbar.

Como es razonable, el hecho de que la velocidad de contracción de la interacción Au...Au disminuya al aumentar la presión indica que, a medida que los centros de oro están más próximos entre sí, es necesario aplicar una presión mayor para que la distancia Au-Au sea más corta. Durante el proceso de descompresión, la interacción aurofílica sigue justamente la tendencia inversa a la que sigue en la compresión, lo que indica la ausencia de histéresis y reafirma la reversibilidad del proceso. En este punto es importante destacar que la interacción Au...Au se sitúa paralela al eje cristalográfico α , siendo éste el que mayor contracción experimenta con el aumento de la presión (14.4%).

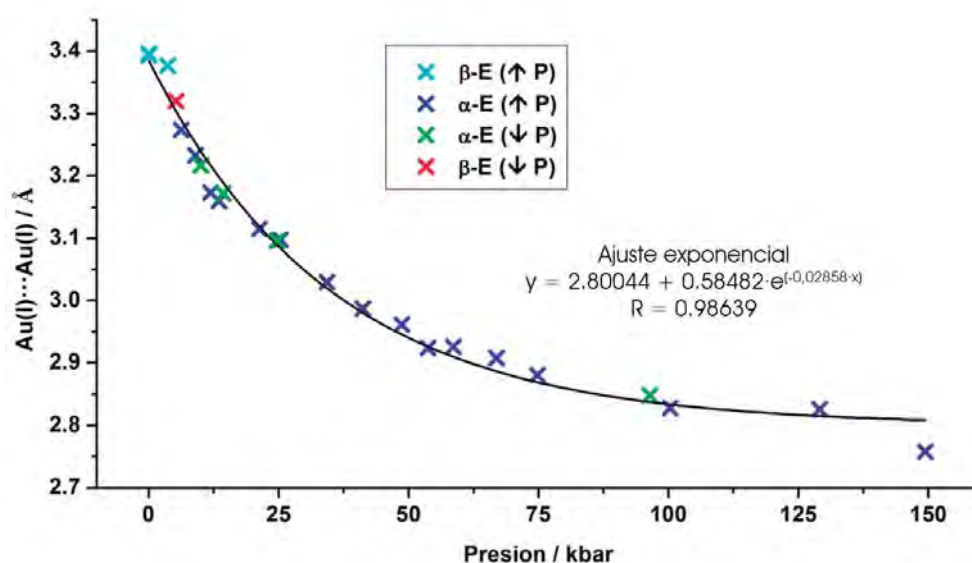


Figura 3.4.12. Variación de la distancia Au-Au con la presión.

Hay que destacar que a lo largo del estudio se observó de forma visual cómo el cristal cambia de color y de luminiscencia cuando se irradia con luz ultravioleta a medida que aumenta la presión. Así, como puede verse en la figura 3.4.13, mientras a presión ambiente el cristal es de color verde, entre 13.5 y 21.3 kbar éste pasa a ser amarillento, y desde 34.3 hasta 48.7 kbar es claramente amarillo. Precisamente, la distancia Au-Au a presión ambiente es 3.3964(7) Å, mientras que a 34.3 kbar, cuando el cristal es de color amarillo, la distancia entre los centros de oro es 3.0299(13) Å, un valor muy próximo al que se observa en el isómero Z- $\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)\}_2$ (**10b**) (3.0396(3) Å) que también es de color amarillo. El cristal es de color naranja a partir de los 53.7 kbar, y se va oscureciendo a medida que aumenta la presión aplicada debido, probablemente, a un aumento de la densidad del cristal. Al final de la compresión, cuando la presión alcanzada son 149.4 kbar, la distancia Au-Au se ha acortado hasta los 2.758(9) Å, siendo inferior al doble del radio covalente del átomo de oro ($2 \times r_{cov} = 2.88$ Å) y la distancia más corta alcanzada para una interacción aurofílica hasta el momento. En todo el rango de presión

estudiado, la distancia Au-Au disminuye en total un 18.8%, siendo ésta la mayor contracción observada para una interacción aurofílica en estudios de alta presión. Además, en el proceso de descompresión se observa que el cambio de color producido en el cristal es reversible, recuperándose el color verde a 5.25 kbar de presión (figura 3.4.13).

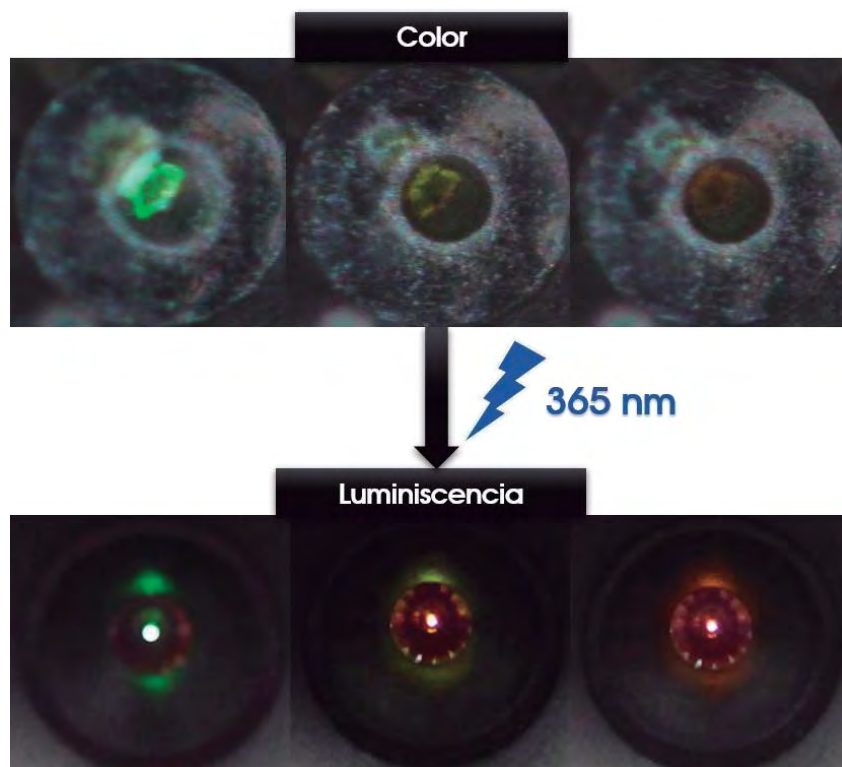


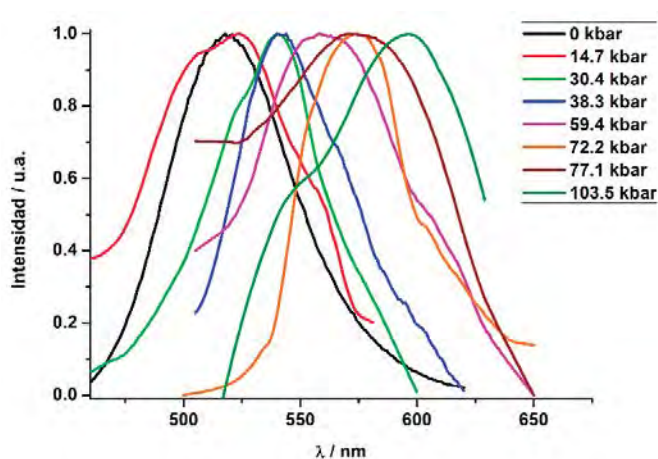
Figura 3.4.13. Fotografías de un monocristal del isómero *E*-[Au(C₆Cl₅)₂]{Ag([9]aneS₃)₂} (10a) a presión ambiente (verde), entre 34.3 y 48.7 kbar (amarillo) y a partir de 53.7 kbar (naranja) (superior). Fotografías de la luminiscencia de un cristal del mismo isómero a 14.7 kbar (verde), a 38.3 kbar (amarillo) y a 77.1 kbar (naranja) (inferior).

En el capítulo 1 de esta memoria se ha tratado de analizar cómo las diferencias estructurales entre los isómeros *E* y *Z* del compuesto [Au(C₆Cl₅)₂]{Ag([9]aneS₃)₂} podrían afectar a las propiedades ópticas que exhiben, sugiriendo que, tanto la diferente fortaleza de la interacción Au(I)⋯Au(I), cómo las posiciones relativas de los fragmentos catiónicos [Ag([9]aneS₃)₂]⁺ podrían ser responsables del diferente color y luminiscencia que se observa en estos dos polimorfos. Así, teniendo en cuenta lo observado hasta ahora, es decir, dado que al aumentar la presión la posición relativa de los fragmentos catiónicos respecto a la dirección del contacto Au⋯Au no cambia, parece que la interacción aurofílica es el factor determinante de las propiedades ópticas que exhiben estos derivados. A continuación, para tratar de confirmar esta hipótesis, se han llevado a cabo las medidas de luminiscencia de cristales del isómero *E* a diferentes presiones.

3.4.1.5. Estudios de luminiscencia y estudio teórico a nivel DFT a diferente presión.

Como se ha estudiado en el capítulo 1, este complejo muestra una única banda de emisión a temperatura ambiente a 518 nm (excitación a 366 nm). El amplio desplazamiento de Stokes y el tiempo de vida de 2.5 μs sugieren que la emisión tiene su origen en una transición prohibida, lo que se reafirma con los cálculos teóricos DFT y TD-DFT llevados a cabo. Además, este complejo muestra un rendimiento cuántico de la fosforescencia casi cuantitativo, lo que, junto con el tiempo de vida, dan una constante radiativa de $3.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, convirtiéndolo en un candidato excepcional para detectar sus propiedades emisivas bajo condiciones instrumentales complejas. El reto experimental viene de la necesidad de medir la luminiscencia que irradia un monocristal de tamaño muy pequeño suspendido en una mezcla de etanol/metanol y colocado en el interior de una DAC, lo que limita el acceso de la luz al cristal.

El cambio de color progresivo que se aprecia de forma visual, desde el verde a presión ambiente hasta el naranja a presiones superiores a 53.7 kbar, es mucho más evidente cuanto se somete al complejo a luz ultravioleta (figura 3.4.13 de la página 260). La irradiación con un láser de 365 nm sobre el cristal a diferentes presiones da lugar a espectros de emisión con máximos desde 518 nm (0.001 kbar) hasta 601 nm (103.5 kbar), lo que corresponde con un desplazamiento hacia el rojo de 2670 cm^{-1} , aproximadamente.



Presión / kbar	Emisión / nm	Au-Au / Å
0	518	3.40
14.7	524	3.17
30.4	540	3.04
38.3	544	3.00
59.4	558	2.92
72.2	574	2.88
77.1	576	2.86
103.5	601	2.82

Figura 3.4.14. Espectros de emisión normalizados para un monocristal del isómero *E*- $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}]_2$ entre presión ambiente y 103.5 kbar. **Tabla 3.4.4.** Longitud de onda de emisión registrada a diferentes presiones para un monocristal del isómero *E*- $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}]_2$ entre presión ambiente y 103.5 kbar y distancia Au-Au encontrada a cada presión.

Curiosamente, cuando se representa la energía de emisión frente a la distancia Au-Au a las diferentes presiones se observa que la primera disminuye de forma exponencial al disminuir la distancia Au-Au. Este resultado es sorprendente si se compara con los publicados previamente por diferentes grupos de investigación, en los que se ha propuesto un decrecimiento lineal de la energía al disminuir la distancia Au-Au ^[13] o una tendencia opuesta a lo esperado, es decir, un aumento de la energía de emisión al disminuir la distancia Au-Au ^[14, 15].

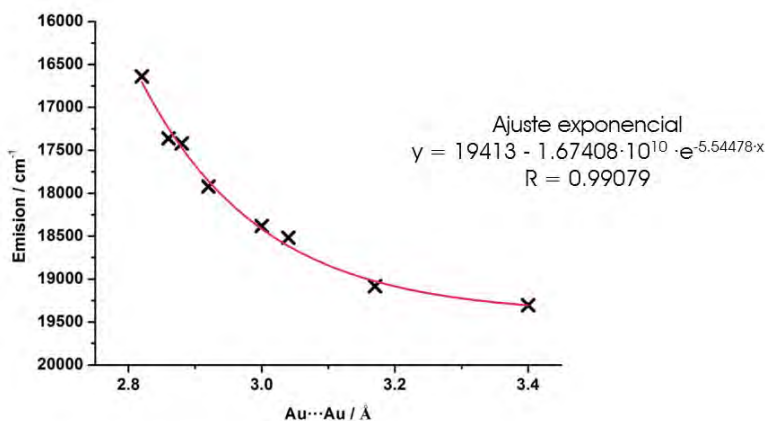


Figura 3.4.15. Emisión vs distancia Au-Au.

En este punto merece la pena recordar que, *a priori*, la dependencia lineal entre estas dos variables procede de una estabilización y desestabilización similar de los orbitales frontera HOMO y LUMO al acortar la distancia Au-Au, respectivamente. Así, el solapamiento entre los orbitales ocupados $5d_z^2$ y los orbitales vacíos $6s/6p_z$ conduce a esta reducción.

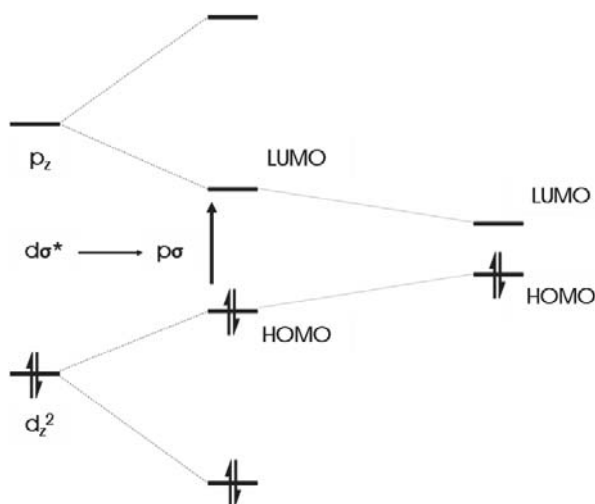


Figura 3.4.16. Diagrama de los orbitales moleculares frontera de la interacción aurofílica.

Esta representación ha sido empleada con frecuencia considerando únicamente la energía de los orbitales frontera del estado fundamental, pero ignorando la energía de estos orbitales en el estado excitado, desde los que se produce la emisión y donde la estabilización y desestabilización de los orbitales frontera puede darse en otra proporción. Además, como se ha comentado al analizar los cambios estructurales que provoca la presión en el isómero E , cuando se representa la presión aplicada frente a la distancia Au-Au se obtiene una tendencia exponencial que, sorprendentemente, muestra la misma curva exponencial que la representación de la energía de emisión frente a la distancia Au-Au.

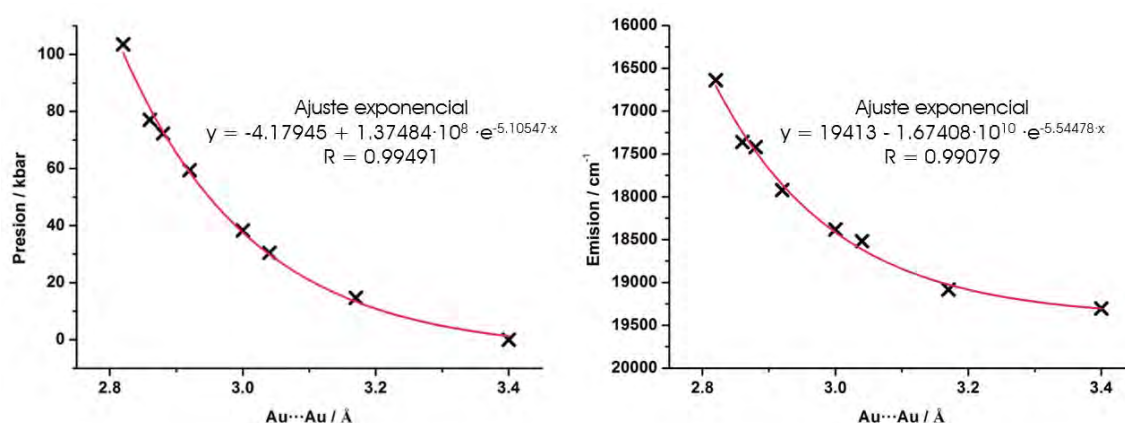


Figura 3.4.17. Presión vs distancia Au-Au (izquierda). Emisión vs distancia Au-Au (derecha).

Igualmente, cuando se representa la energía potencial del estado fundamental S_0 obtenida mediante cálculos DFT a diferentes distancias Au-Au, también se obtiene una dependencia exponencial, que representa la parte repulsiva de la curva de energía potencial del complejo como una función de la distancia Au-Au.

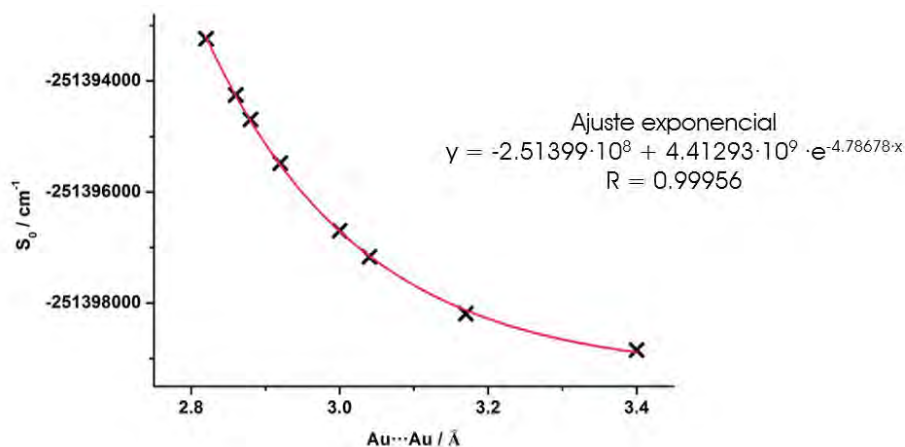


Figura 3.4.18. Energía potencial del S_0 vs distancia Au-Au (inferior).

Es importante destacar que la forma de la curva obtenida coincide con las representaciones de la energía de emisión y de la presión frente a la distancia Au-Au. Estos resultados indican que los cuatro parámetros (la presión aplicada, la distancia Au-Au, la energía de emisión y la energía potencial calculada para el estado fundamental) están directamente relacionados.

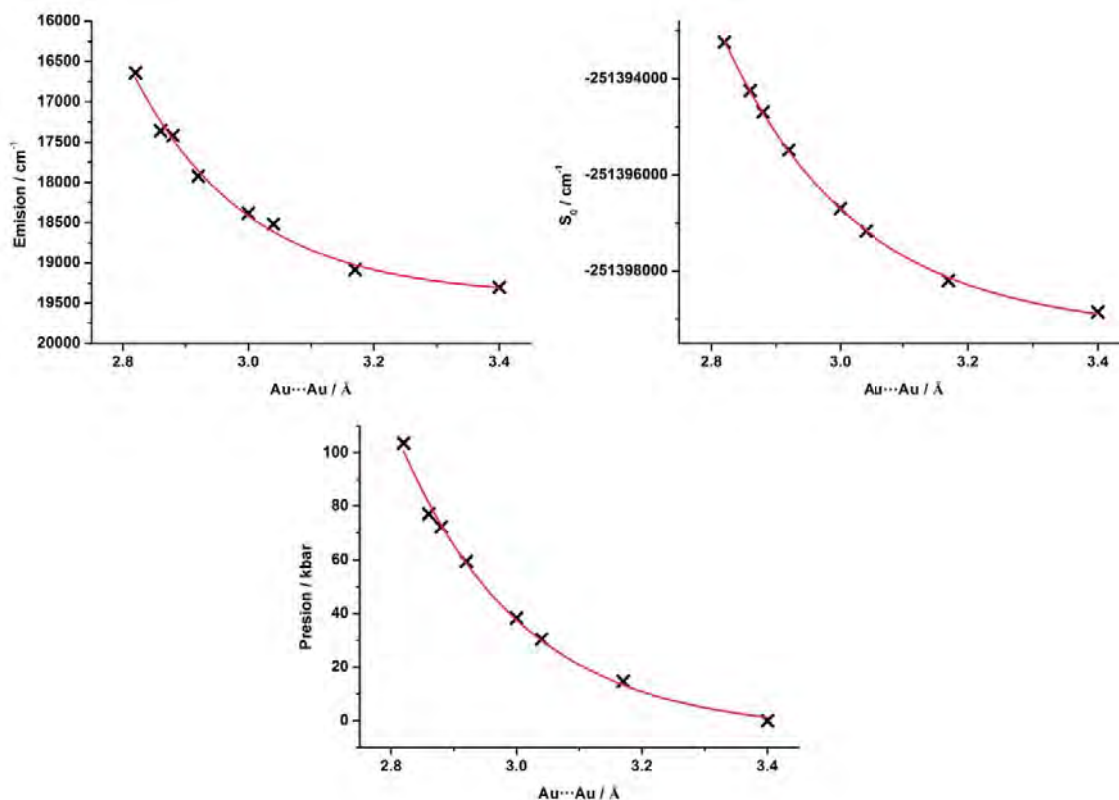


Figura 3.4.19. Presión vs distancia Au-Au (superior izquierda). Emisión vs distancia Au-Au (superior derecha). Energía potencial del S₀ vs distancia Au-Au (inferior).

Teniendo en cuenta que la variable que se representa en el eje de las x en las gráficas de la figura 3.4.19 es siempre la distancia Au-Au, se decidió estudiar la relación entre las diferentes variables que se representan en el eje y de las mismas. Así, la representación de la presión aplicada vs la energía de emisión, la presión aplicada vs la energía potencial del S₀ y la energía de emisión vs la energía potencial del S₀, dan lugar, en todos los casos, a un ajuste lineal (R=0.993, 0.993 y 0.988, respectivamente), lo que valida la suposición de una relación directa entre las variables (figura 3.4.20). Esto significa que la presión aplicada reduce de forma exponencial la distancia Au-Au, lo que a su vez aumenta la energía potencial del sistema, la cual está relacionada linealmente con la energía de la emisión luminiscente que resulta de esta interacción. Este es un hallazgo muy importante porque proporciona la primera evidencia experimental directa de la parte repulsiva del potencial de Morse.

Matemáticamente, la función exponencial que se ajusta a los resultados experimentales, así como al tratamiento teórico de la parte repulsiva de la curva de energía potencial, puede generalizarse con la expresión:

$$(1) \quad y = y_0 + A \cdot e^{r_0 x}$$

y = parámetro representado vs distancia Au-Au.
 y_0 = valor del parámetro representado a la distancia Au-Au de equilibrio a presión ambiente.
 A = valor de $y - y_0$ cuando $x = 0$.
 r_0 = velocidad a la que varía cada variable con la distancia Au-Au.

Las ecuaciones exponenciales obtenidas experimentalmente son las siguientes:

Presión vs Au-Au: $y = -4.17945 + 1.37484 \cdot 10^8 \cdot e^{-5.10547 \cdot x}$
 (R=0.99491)

Emisión vs Au-Au: $y = 19413 - 1.67408 \cdot 10^{10} \cdot e^{-5.54478 \cdot x}$
 (R=0.99079)

S_0 vs Au-Au: $y = -2.51399 \cdot 10^8 + 4.41293 \cdot 10^9 \cdot e^{-4.78678 \cdot x}$
 (R = 0.99956)

Si se opera matemáticamente a partir de la expresión (1), se obtiene que:

$$(2) \quad r_0 = \ln \left(\frac{y - y_0}{A} \right) / x$$

Y como el valor de r_0 es similar en las tres representaciones exponenciales, se puede decir que, para el mismo valor de x:

$$(3) \quad \ln \left(\frac{p - p_0}{A_1} \right) = \ln \left(\frac{em - em_0}{A_2} \right) = \ln \left(\frac{S - S_0}{A_3} \right)$$

La ecuación 3 es la representación simétrica de la recta en 3 dimensiones que aparece representada en la figura 3.4.20, y que tiene una pendiente de aproximadamente 5 en cada proyección sobre los diferentes planos. Esto demuestra matemáticamente que, bajo la presión aplicada, la distancia experimental Au-Au varía de forma exponencial, y que la energía de emisión y la energía potencial del S_0 calculada varían siguiendo la misma tendencia.

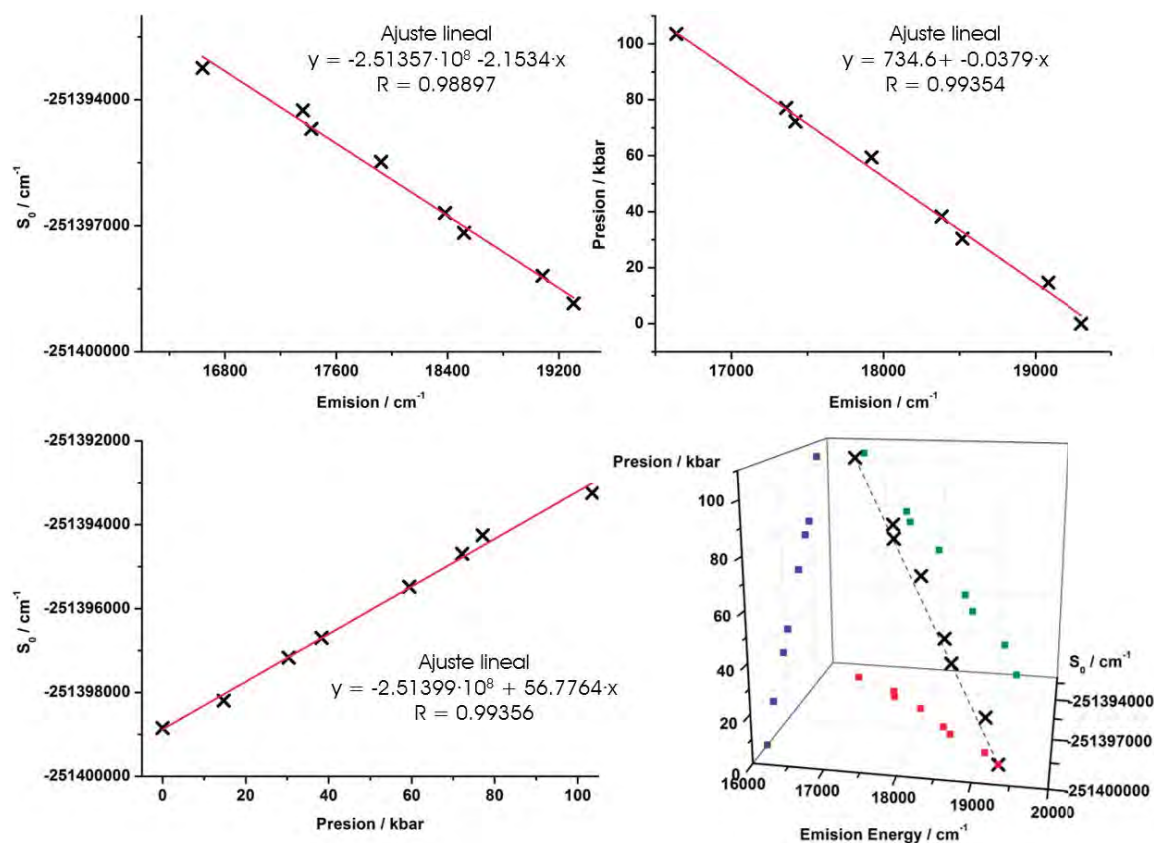


Figura 3.4.20. Energía potencial del S_0 vs emisión (superior izquierda). Presión vs emisión (superior derecha). Energía potencial del S_0 vs presión (inferior izquierda). Representación 3D de la energía potencial del S_0 (x) vs emisión (y) vs presión (z), junto con la proyección en el plano XY (S_0 vs emisión, cuadrados rojos), en el plano XZ (presión vs S_0 , cuadrados azules) y en el plano YZ (presión vs emisión, cuadrados verdes) (inferior derecha).

A partir de los resultados obtenidos experimentalmente, se puede llegar a una serie de conclusiones destacables.

Así, teniendo en cuenta todos los cambios estructurales que puede experimentar la molécula al someterla a presiones extremas, encontramos que la principal deformación que se produce a cualquier incremento de presión es la reducción de la distancia Au-Au, que sigue una tendencia exponencial. Este hecho resuelve el problema del movimiento sobre la superficie de energía potencial del estado fundamental en cualquier dirección como consecuencia de diferentes variaciones en distancias y ángulos de enlace bajo presión. En su lugar, encontramos una corte lineal y uniforme que se desplaza a energías más altas a través de la modificación de un único parámetro, el acortamiento de la distancia Au-Au. Esto convierte el camino sobre la superficie de energía potencial en tres dimensiones en uno de dos dimensiones (energía S_0 vs distancia Au-Au),

de acuerdo con la representación más común del potencial de Morse. Así, se puede asumir que el mínimo de energía del estado fundamental a distancias Au-Au más cortas al aumentar la presión en cada caso coincide con la parte repulsiva del potencial de Morse calculado para el estado fundamental a las diferentes presiones.

Además, el movimiento a mayor energía del estado fundamental al disminuir la distancia Au-Au con el aumento de la presión externa sigue una función exponencial similar a las que siguen el acortamiento de la distancia Au-Au con la presión y la energía de emisión cuando el cristal es irradiado con un láser de 365 nm a diferentes presiones. Como se ha podido observar, las representaciones gráficas entre las variables relacionadas con la distancia Au-Au (presión, energía de emisión y energía potencial del S_0) dan lugar a representaciones lineales, lo que demuestra la interdependencia entre estas magnitudes. Al contrario que en estudios previos ^[14, 15], hemos conseguido demostrar que la distancia Au-Au y la energía del sistema siguen funciones exponenciales equivalentes entre sí, ya que la distancia Au-Au es la única deformación estructural que se produce de forma progresiva al aumentar la presión.

Sin embargo, este estudio plantea una pregunta sin una respuesta obvia: ¿Por qué la energía de emisión sigue una variación exponencial similar a la de la energía potencial del estado fundamental S_0 o a la de la distancia Au-Au?

Generalmente se asume que la energía proporcionada al sistema por la compresión no se disipa en forma de calor, sino que aumenta la energía interna del sistema provocando una perturbación en el mismo que influirá, previsiblemente, en los estados electrónicos. Así, la propuesta más sencilla es considerar que la compresión va a dar lugar a un mayor solapamiento entre los orbitales de los átomos adyacentes, por lo que se produciría una reducción de la diferencia de energía entre el estado fundamental y el estado excitado en una proporción que depende, en gran medida, del tipo de orbital involucrado, siendo los orbitales π mucho más sensibles a la presión que los orbitales σ ^[30].

En el caso concreto de nuestro sistema, el aumento de presión aumenta la energía interna del estado fundamental, lo que conlleva que la energía potencial aumente siguiendo una tendencia exponencial como se ha visto anteriormente (figura 3.4.18). Sin embargo, cómo afecta la presión externa al estado excitado sigue siendo un tema fundamental que está lejos de ser completamente entendido.

En este sentido, teniendo en cuenta la similitud entre las tendencias idénticas que siguen la energía de emisión y la energía potencial del S_0 al aumentar la presión, es decir, al disminuir la distancia Au-Au, los experimentos de emisión parecen indicar que la presión no afecta de forma significativa a la energía del estado excitado, el cual parece mantener una energía potencial

constante a todas las presiones. Solo en el caso del estado fundamental, un aumento de presión provoca la desestabilización de la superficie de energía potencial en el rango de presiones estudiado (figura 3.4.21). De hecho, la optimización a nivel DFT del estado excitado de menor energía para este complejo muestra un acortamiento de la distancia Au-Au hasta los 2.747 Å, una distancia que es incluso menor que la obtenida a la presión aplicada más elevada (2.758(9) Å a 149.4 kbar).

Otra posible explicación del comportamiento emisivo observado con el aumento de presión podría ser el razonamiento habitual de la desestabilización del estado fundamental y estabilización del estado excitado (contribución vertical), con su correspondiente variación a lo largo de las diferentes coordenadas en función de su diferente compresibilidad (contribución horizontal). Además, habría que tener en cuenta la distorsión de una o ambas superficies de potencial junto con los cambios individuales en los niveles de energía vibracional para cada estado a cada presión. No obstante, la diferencia de energía entre el estado fundamental y el estado excitado en cada punto debería coincidir perfectamente con la función exponencial observada para la energía de emisión y, al mismo tiempo, debería coincidir con la función exponencial que describe el acortamiento de la distancia Au-Au y el aumento de la energía potencial del estado fundamental. Esta situación, en vista de los resultados comentados en este apartado, parece ser altamente improbable debido a que tendrían que producirse demasiadas coincidencias energéticas.

Por lo tanto, si se acepta la premisa de que el estado excitado desde el que se emite luz tiene una energía constante a cualquier distancia Au-Au del estado fundamental, y que el estado fundamental sigue la función exponencial calculada teóricamente, ambos estados deberían coincidir en energía en alguna distancia Au-Au por extrapolación (figura 3.4.22).

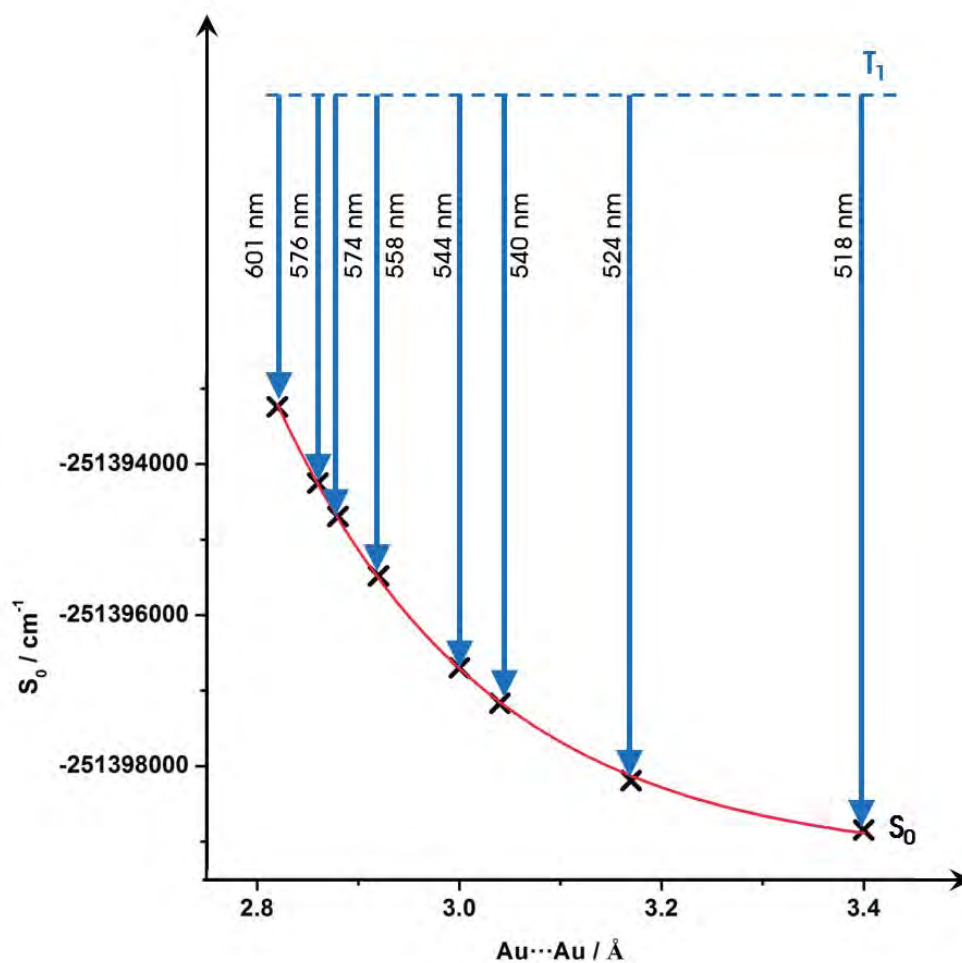


Figura 3.4.21. Energía potencial del estado fundamental (S_0) a diferentes distancias Au-Au y representación del primer estado excitado triplete (T_1) con una energía constante a cualquier distancia Au-Au, todas ellas calculadas a nivel DFT.

Así, teniendo en cuenta la ecuación lineal que describe la relación entre la energía potencial del estado fundamental y la energía de emisión:

$$S_0 = -2.513571 \cdot 10^8 - 2.15343771 \cdot E_{emisión}$$

Y que es en este punto donde la energía de ambos estados coincide, la energía de emisión debe ser igual a cero:

$$S_0 = T_1 = -2.513571 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

Al introducir este valor en la ecuación de la recta que relaciona la energía potencial del estado fundamental con la presión:

$$P = 4.403429 \cdot 10^6 + 0.0175157 \cdot S_0$$

Da un valor de $P = 733$ kbar

E introduciendo este valor de presión en la ecuación exponencial que relaciona la presión con la distancia Au-Au:

$$P = -4.17944610 + 1.87483657 \cdot 10^8 e^{-5.10(d(Au-Au))}$$

Se obtiene un valor para la distancia Au-Au a la que deberían coincidir el estado fundamental y el primer estado excitado de 2.438 Å.

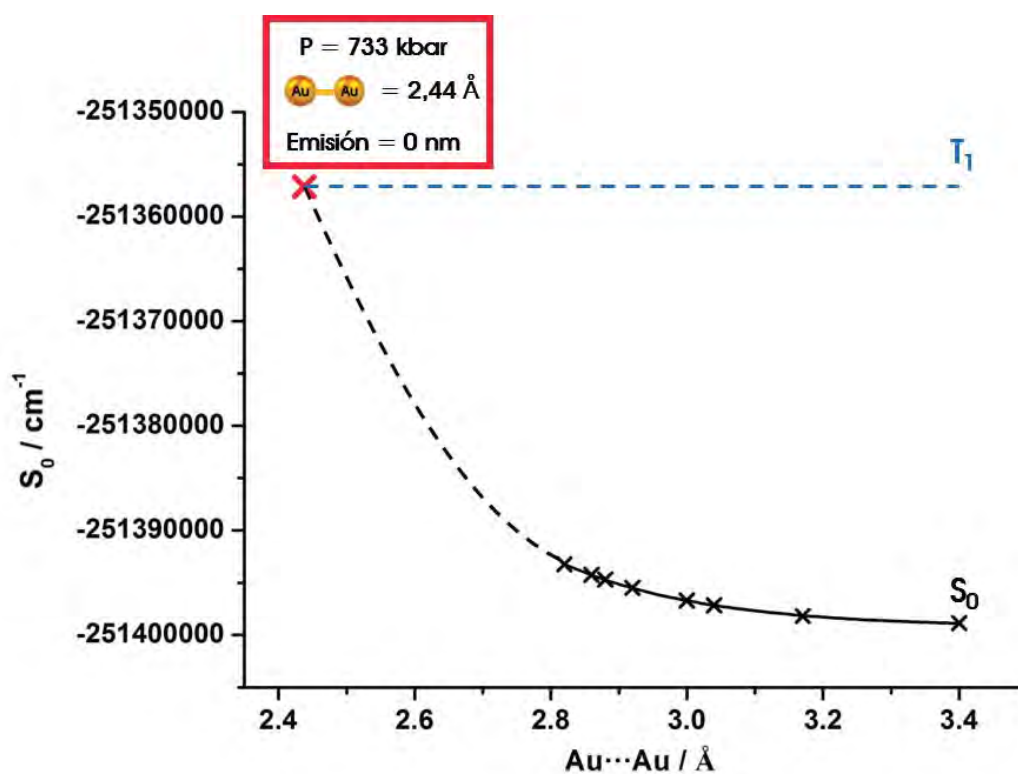


Figura 3.4.22. Representación teórica de la energía del S_0 y del T_1 hasta que el S_0 alcanza la misma energía que el T_1 a una presión de 733 kbar y una distancia Au-Au de 2.44 Å, aproximadamente.

En resumen, si pudiésemos aplicar una presión externa de alrededor de 733 kbar sobre el cristal sin producir la degradación del mismo, la distancia entre los centros de oro alcanzaría los 2.44 Å. A esta distancia la energía del estado fundamental y la del estado excitado deberían ser la misma,

es decir, las bandas de conducción y de valencia deberían solaparse. En otras palabras, los electrones d^{10} de estos centros podrían alcanzar energéticamente niveles electrónicos libres y, probablemente, el cristal pasaría de ser un material diamagnético a uno conductor mediante la aplicación de presión externa. En este sentido, se han llevado a cabo recientemente una serie de estudios computacionales que muestran cómo compuestos del tipo $AAuH_2$ ($A =$ metal alcalino) se comportan como semiconductores con una diferencia de energía entre bandas de entre 2-3 eV, pero se predice que su comportamiento podría cambiar completamente a alta presión. Por ejemplo, a aproximadamente 30 GPa, el complejo $KAuH_2$ podría metalizarse a través del solapamiento de los niveles-d del oro, o a aproximadamente 120 GPa y 0.3 K podría cambiar completamente de una estructura molecular a una estructura de red construida a través de fragmentos Au-H-Au, exhibiendo además un comportamiento superconductor ^[31]. Los resultados obtenidos en esta memoria a partir del estudio cristalográfico y de luminiscencia alta presión del isómero E apoyan estas predicciones, no sólo teóricamente, sino también con conclusiones basadas en resultados experimentales.

Finalmente, se ha estimado el papel que juegan los efectos relativistas en el rango de distancias intermetálicas estudiado. Las energías calculadas para el estado fundamental del modelo estudiado utilizando pseudo-potenciales no relativistas para los centros de oro muestran que, al disminuir la distancia Au-Au, la energía potencial del sistema aumenta alcanzando valores superiores a los obtenidos con los pseudo-potenciales relativistas. De hecho, la representación de la diferencia entre la energía potencial no relativista y relativista frente a la distancia Au-Au también sigue una tendencia exponencial y no lineal (figura 3.4.23). Esto sugiere que los efectos relativistas en los centros de oro aumentan de forma exponencial como consecuencia del acercamiento de los electrones a los núcleos debido a la compresión de las nubes electrónicas a presiones extremadamente altas. Además, la representación de la energía de emisión frente a la energía potencial del estado fundamental calculada con pseudo-potenciales no relativistas no sigue una tendencia lineal, lo que subraya la importancia de los efectos relativistas en la descripción de las propiedades emisivas.

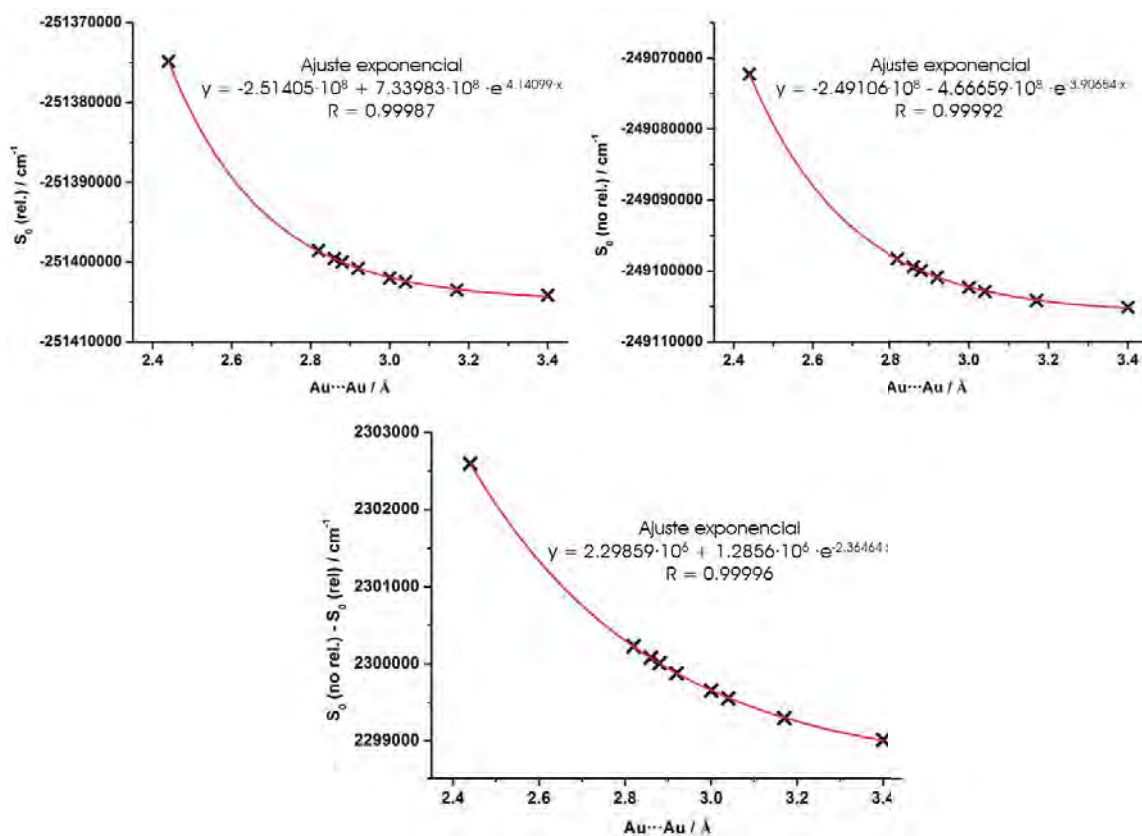


Figura 3.4.23. Energía potencial del S_0 calculada con pseudo-potenciales relativistas (superior izquierda), energía potencial del S_0 calculada con pseudo-potenciales no relativistas (superior derecha) y energía potencial del S_0 calculada con pseudo-potenciales relativistas – energía potencial del S_0 calculada con pseudo-potenciales no relativistas (inferior), todas ellas a distancias Au-Au entre 2.44 y 3.40 Å.

3.4.2. Estudio cristalográfico a alta presión del isómero Z- $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}] \text{aneS}_3)\}]_2$ (10b).

En este apartado se exponen los resultados obtenidos de los experimentos de difracción de rayos X sobre monocristal a alta presión llevados a cabo a partir de monocristales del isómero Z- $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}] \text{aneS}_3)\}]_2$ (10b).

Para completar el estudio ha sido necesario emplear cuatro monocristales diferentes, pero con tamaños y formas parecidas (1: 0.07 x 0.05 x 0.03 mm, 2: 0.15 x 0.07 x 0.06 mm, 3: 0.07 x 0.03 x 0.03 mm, 4: 0.07 x 0.03 x 0.02 mm). Se ha ido aumentando la presión de forma gradual llevando a cabo los experimentos a 4.4, 8.1, 12.1, 14.8, 24.1, 24.7, 33.2, 38.6, 49.8, 61.5, 72.4, 79.9, 92.7, 101.6, 112.6, 132.9 y 142.3 kbar de presión. La presión máxima alcanzada ha sido 142.3 kbar, superando el límite hidrostático del medio de transmisión de la presión, a partir de la cual los patrones de difracción muestran signos claros de que se está produciendo una degradación en el cristal.

En primer lugar, se han comparado el sistema cristalino, el grupo espacial y las dimensiones de la celdilla unidad obtenidos a temperatura y presión ambiente a partir de un monocristal colocado en el interior de una DAC, con los obtenidos anteriormente a presión ambiente y a baja temperatura. Así, se observó que las dimensiones de la celdilla unidad obtenidas en los dos experimentos son diferentes (tabla 3.4.5); sin embargo, cuando se comparan los patrones de difracción de rayos X de polvo teóricos calculados de ambas estructuras se confirma que las dos fases son idénticas (figura 3.4.24).

Tabla 3.4.5. Parámetros de la celdilla unidad obtenidos en los estudios previos (-100°C) y los obtenidos a partir del monocristal en la DAC (25°C), ambas tomadas a presión ambiente.

Fase	T ^a (°C)	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
α -Z	-100	C2/c	24.2987(8)	15.5340(4)	17.1549(5)	124.092(1)	5362.4(3)
α -Z	25	C2/c	28.961(2)	15.5626(7)	17.2882(16)	135.803(15)	5432.0(12)

Además, se comprobó que la estructura molecular del isómero Z obtenida a partir del experimento de difracción de rayos X con el cristal dentro de una DAC es la misma que la estructura descrita anteriormente (10b). Esta contiene los mismos fragmentos neutros $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}] \text{aneS}_3)\}]$ unidos entre sí por una interacción aurofílica. Además, los cationes

$[\text{Ag}(\text{[9]aneS}_3)]^+$ están situados antiparalelamente respecto a la dirección del contacto $\text{Au}\cdots\text{Au}$, dando lugar a una conformación Z.

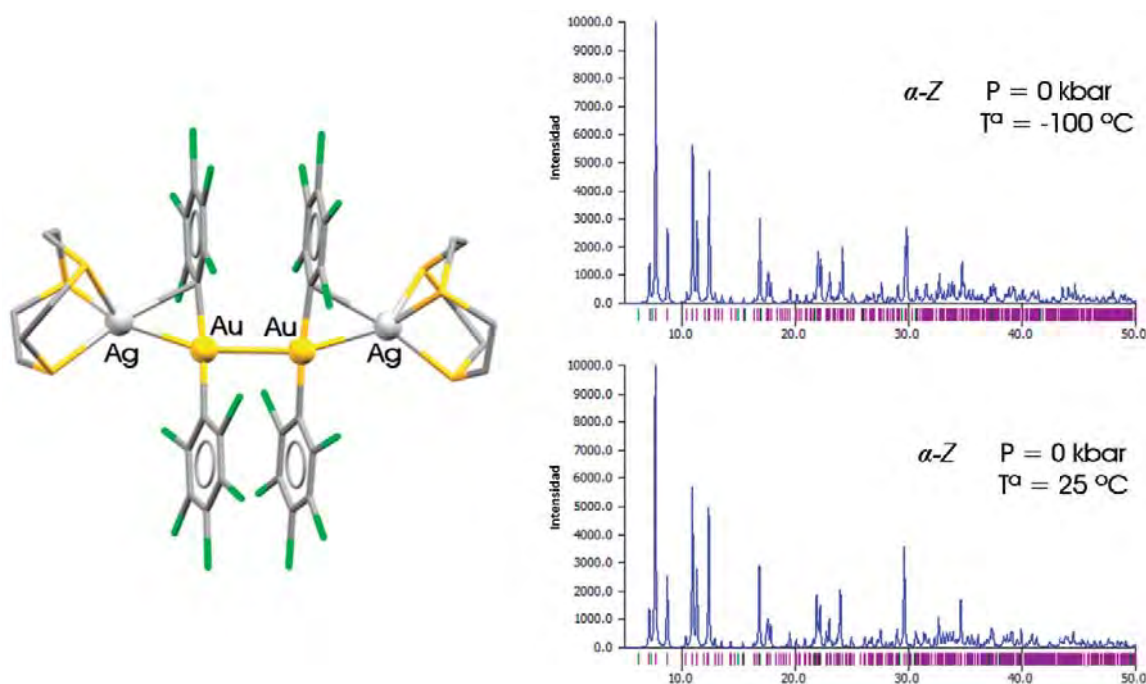


Figura 3.4.24. Estructura α -Z (izquierda). Patrón de difracción de rayos X teórico de la estructura obtenida inicialmente a presión atmosférica y baja temperatura ($-100\text{ }^{\circ}\text{C}$) (superior derecha) y de la estructura obtenida a partir de un monocristal colocado en una DAC a presión atmosférica y temperatura ambiente (inferior derecha).

3.4.2.1. Cambios en las dimensiones de la celdilla unidad en función de la presión.

Aumentando la presión desde 0 hasta 24.7 kbar a temperatura ambiente, el ángulo β sufre una pequeña disminución, pasando de $135.803(15)$ a $135.06(3)^{\circ}$, mientras que los ejes de la celdilla unidad a , b y c disminuyen aproximadamente un 4.9, 2.6 y 7.1%, respectivamente (ver tablas 3.4.5. y 3.4.6).

Entre 24.7 y 33.2 kbar se observa un cambio brusco en las dimensiones de la celdilla unidad, acompañado de una disminución del volumen de la misma, lo que indica que se está produciendo un cambio de fase. Así, el monocristal pasa de tener un sistema cristalino monoclinico con un grupo espacial $C2/c$ a ser triclinico $P-1$ (tabla 3.4.6).

Tabla 3.4.6. Parámetros de la celdilla unidad de las fases α -Z y β -Z a temperatura ambiente.

Fase	Presión (kbar)	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
α -Z	24.7	C2/c	27.539(3)	15.1563(13)	16.052(3)	135.06(3)	4732.6(18)
β -Z	33.2	P-1	7.1511(4)	12.1320(9)	13.742(3)	90.254(12)	1123.4(3)

A partir del cambio de fase, cuando se aumenta la presión hasta 142.3 kbar, el ángulo β disminuye desde 90.254(12)° hasta 85.33(7)°, a diferencia de lo que ocurre con los ángulos α y γ que se mantienen en valores próximos a 109 y 95°, respectivamente, a lo largo de toda la compresión. Por su parte, los ejes de la celdilla unidad a , b y c disminuyen un 2.5, 7.5 y 7.4%, respectivamente, lo que, considerando que la presión aplicada en este rango es 109.1 kbar, es un valor relativamente pequeño.

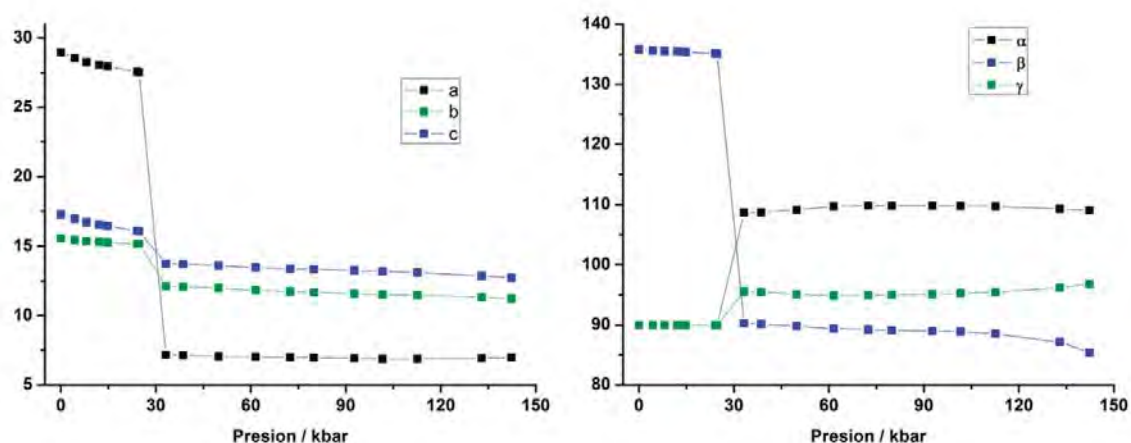


Figura 3.4.25. Variación de las dimensiones de la celdilla unidad a , b y c (izquierda) y α , β y γ (derecha) con la presión.

A continuación, se ha evaluado la influencia de la presión en el volumen de la celdilla unidad, observando que antes del cambio de fase (0 a 24.7 kbar), el volumen pasa de 5429.2(14) a 4732.6(18) Å³, lo que supone una disminución del 12.8%. A partir del cambio de fase, la proporción a la que el volumen disminuye al aplicar presión es mayor, de tal forma que disminuye un 16.9% al incrementar en 109.1 kbar la presión aplicada. Además, se ha representado el volumen por molécula (V/Z) frente a la presión (figura 3.4.26) para poder evaluar de forma general la evolución de este parámetro a lo largo de toda la compresión. Así, se ha observado que éste disminuye de forma exponencial al aumentar la presión, sufriendo una contracción total del 31%, un valor comparable a los obtenidos en estudios previos de alta presión en complejos de oro [28].

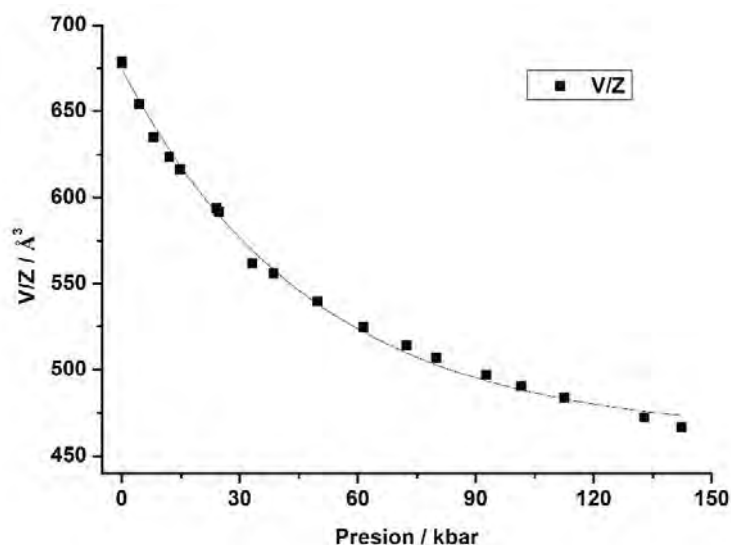


Figura 3.4.26. Variación del volumen por molécula (V/Z) con la presión.

3.4.2.2. Cambio de fase.

Durante el estudio de cristalografía a alta presión del isómero $Z\text{-}\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}_2$ (10b), al alcanzarse una presión de 24 kbar de presión aproximadamente, varios cristales se han desintegrado o han perdido intensidad de difracción, resultando imposible la resolución de su estructura cristalina. Este valor está dentro del rango de presiones al que se produce el cambio de fase, por lo que se puede deducir que dicho cambio genera cambios estructurales de gran importancia en el cristal, provocando que se desintegren o pierdan su estructura cristalina. Con el fin de determinar de forma precisa la presión a la que ocurre este problema, se ha aumentado la presión de forma gradual a intervalos de 5 kbar desde 0 hasta 20 kbar, y a partir de ahí se ha aumentado la presión a intervalos más pequeños. Durante el seguimiento visual de este proceso se observa cómo de 28.6 a 29.0 kbar el monocristal se desintegra de forma parcial, quedando, afortunadamente, una parte de éste en perfecto estado, lo que ha permitido continuar con el presente estudio (figura 3.4.27). Así, entre 28.6 y 29.0 kbar se crea una nueva fase, que se ha denominado $\beta\text{-Z}$, en la que el cristal pasa de un sistema monoclinico $C2/c$ a uno triclinico $P-1$.

Junto con las variaciones en las dimensiones de la celdilla unidad que se han visto anteriormente, se produce una reorganización a gran escala en la estructura molecular de este derivado, dando lugar a cambios en las interacciones intra e intermoleculares. Los cambios más significativos que se pueden observar con el cambio de fase son la posición relativa de los fragmentos catiónicos $[\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)]^+$ respecto de la dirección del contacto $\text{Au}\cdots\text{Au}$ y la elongación de la interacción $\text{Au}\cdots\text{Au}$.

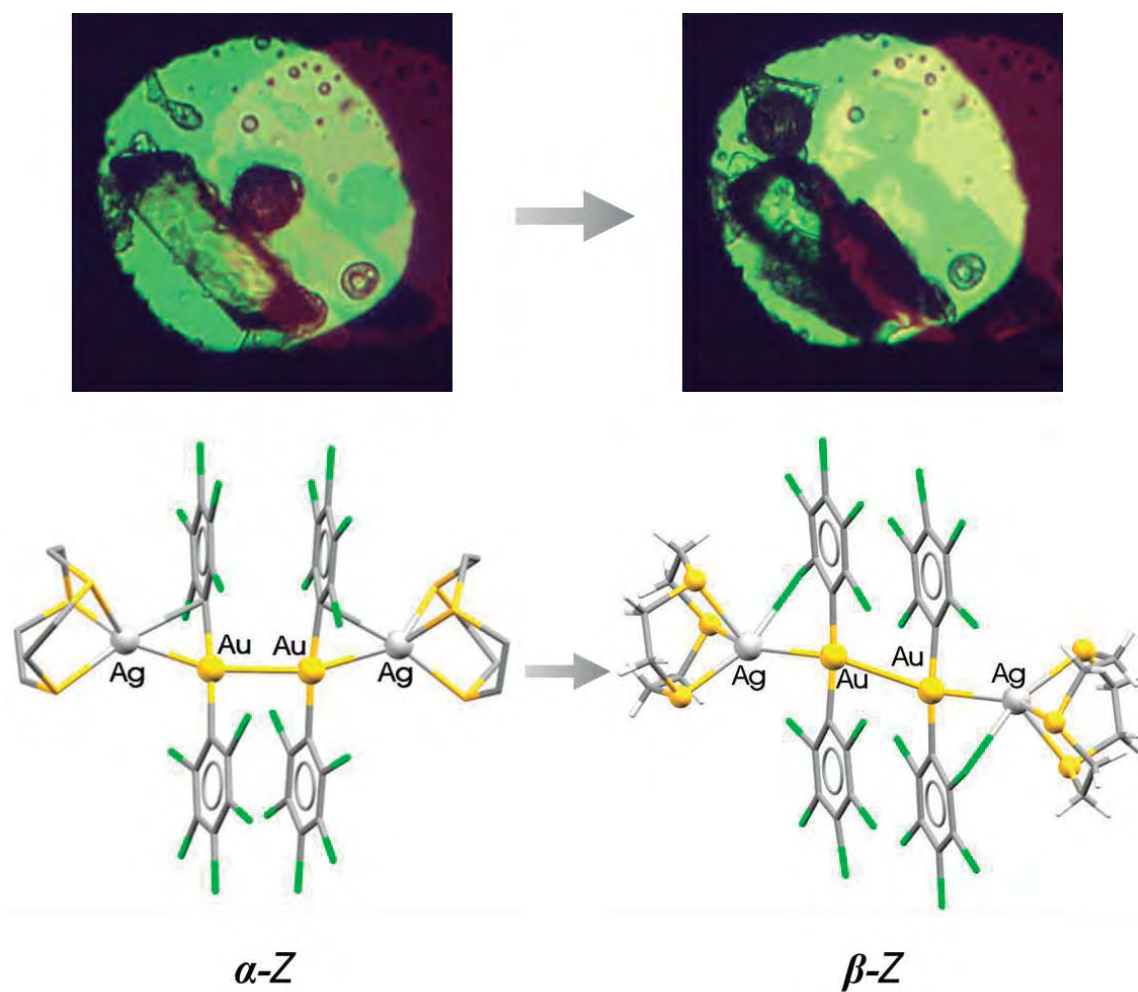


Figura 3.4.27. Fotografías que muestran un monocristal del isómero Z antes del cambio de fase a 28.6 kbar (superior izquierda) y después del cambio de fase a 29.0 kbar (superior derecha).

Estructura molecular del complejo original α -Z- $\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)\}_2$ (**10b**) (inferior izquierda) y del complejo en su nueva fase β -Z- $\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)\}_2$ (inferior derecha).

Estos cambios se estudiarán en detalle en el siguiente apartado, pero hay que destacar que el cambio de posición de los fragmentos $[Ag([9]aneS_3)]^+$ implica que la fase β -Z muestre una conformación *E*, similar a la que presenta el isómero *E*- $\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)\}_2$, pero en la que la interacción $Ag(I) \cdots C_{ipso}$ ha desaparecido en favor de la formación de un nuevo enlace entre el centro de $Ag(I)$ y un átomo de Cl en posición *orto* de un ligando pentaclorofenilo. Además, las dimensiones de la celdilla unidad *a* y *b* de la fase β -Z son muy similares a las dimensiones de la fase β -*E* y el sistema cristalográfico en ambas fases es el mismo. Teniendo esto en cuenta, nos preguntamos si la aplicación de presión sobre el isómero α -Z ha provocado la transformación de este en la fase β de su polimorfo. Para corroborar esta hipótesis se han comparado los patrones

obtenidos mediante difracción de rayos X de polvo de ambas fases, observando que tienen diferentes picos y que, por tanto, son fases distintas.

Tabla 3.4.7. Parámetros de la celdilla unidad de las fases β -E y β -Z a temperatura ambiente.

Fase	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
β -E	P-1	8.8149(2)	12.6499(3)	26.538(5)	84.040(6)	2774.1(5)
β -Z	P-1	7.1511(4)	12.1320(9)	13.742(3)	90.254(12)	1123.4(3)

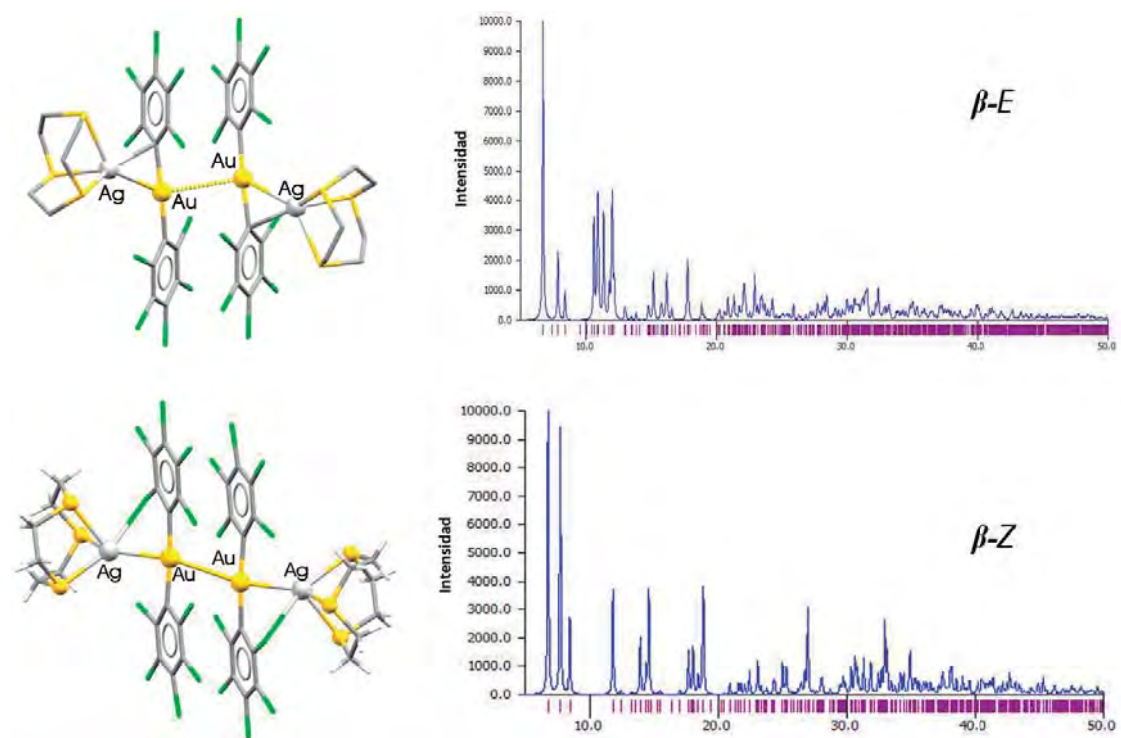


Figura 3.4.28. Estructura β -E y su correspondiente patrón de difracción de rayos X de polvo teórico (superior) y estructura β -Z y su correspondiente patrón de difracción de rayos X de polvo teórico (inferior).

3.4.2.3. Cambios estructurales en función de la presión.

Como se ha ido observando hasta el momento, someter esta molécula a presiones elevadas provoca numerosos cambios, tanto en las dimensiones de la celdilla unidad como en el sistema cristalino. A continuación, se han analizado en profundidad los efectos de la presión aplicada en la geometría de la molécula.

Así, en primer lugar, se ha examinado la conformación del ligando macrocíclico [9]aneS₃. Este ligando aparece coordinado frontalemente al centro de plata con una conformación endodentada en ambas fases. Además, si se describe la conformación del ligando siguiendo las reglas establecidas por J. Dale ^[29], éste exhibe una conformación [333], que permanece inalterada en todo el rango de presiones estudiado. Los valores de los ángulos de torsión empleados para determinar la conformación del ligando aparecen en el apartado 5 de la parte experimental de esta memoria.

En segundo lugar, se ha analizado en detalle el cambio en la posición relativa de los fragmentos catiónicos [Ag([9]aneS₃)]⁺ respecto a la dirección del contacto Au...Au. Con el cambio de fase estos fragmentos cambian su posición, quedando en una configuración similar a la que se observa en el isómero *E*-[Au(C₆Cl₅)₂]{Ag([9]aneS₃)₂}, con estas unidades catiónicas en posiciones opuestas respecto de la dirección Au-Au. Este cambio puede cuantificarse en función de diferentes parámetros, como por ejemplo el ángulo Ag-Au-Au y el ángulo de torsión Ag-Au-Au-Ag, cuya evolución con la presión se puede ver en la siguiente figura (los valores se recogen en las tablas que aparecen en el apartado 5 de la parte experimental de esta memoria).

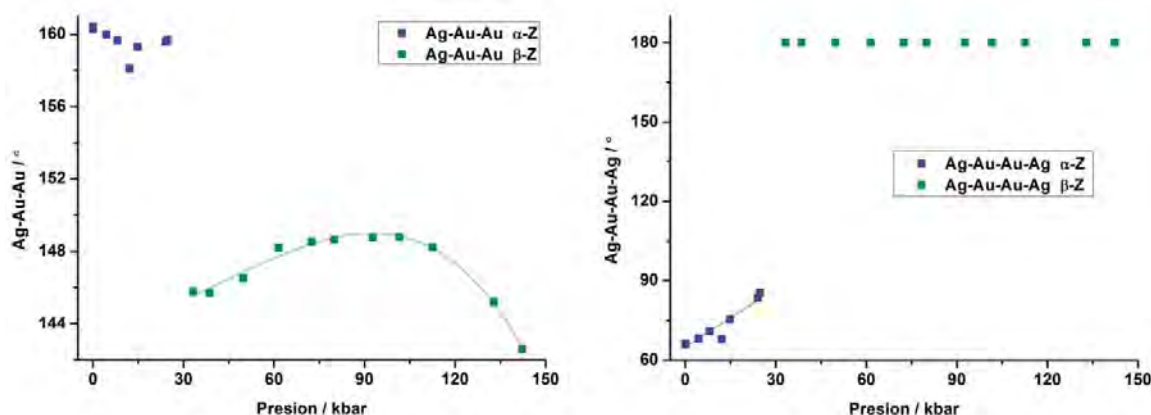


Figura 3.4.29. Variación del ángulo Ag-Au-Au (izquierda) y del ángulo de torsión Ag-Au-Au-Ag (derecha) con la presión.

El ángulo Ag-Au-Au tienen un valor de $160.7(2)^\circ$ antes del cambio de fase, mientras que a 33.2 kbar de presión su valor disminuye hasta $145.76(4)^\circ$; sin embargo, a medida que se aumenta la presión, a partir del cambio de fase el valor de este ángulo aumenta hasta alcanzar $148.80(5)^\circ$ a 101.6 kbar y luego vuelve a disminuir hasta $142.6(3)^\circ$ a 142.3 kbar.

Por debajo de la presión a la que se produce el cambio de fase, el ángulo de torsión Ag-Au-Au-Ag aumenta de forma lineal desde $66.3(3)^\circ$ a presión ambiente hasta $85.5(4)^\circ$ a 24.7 kbar. Pero a partir de 33.2 kbar el valor de este ángulo permanece constante en 180° de acuerdo con la presencia de un centro de inversión situado en el centro de la interacción Au...Au.

Acompañando al cambio en las posiciones de los fragmentos $[Ag([9]aneS_3)]^+$ está la modificación del contacto entre el centro de plata y el C_{ipso} de uno de los anillos de la unidad $[Au(C_6Cl_5)_2]$. Esta interacción, que reforzaba la interacción Au...Ag existente entre los diferentes iones que conforman la molécula, se debilita de tal forma que deja de ser significativo, pasando de presentar una distancia Ag- C_{ipso} de $2.675(17) \text{ \AA}$ a 24.7 kbar a $3.247(13) \text{ \AA}$ a 33.2 kbar. Además, el ángulo que define la interacción Ag... C_{ipso} , el Ag-Au- C_{ipso} , varía desde 68° antes del cambio de fase hasta alcanzar prácticamente 90° después de este (figura 3.4.30).

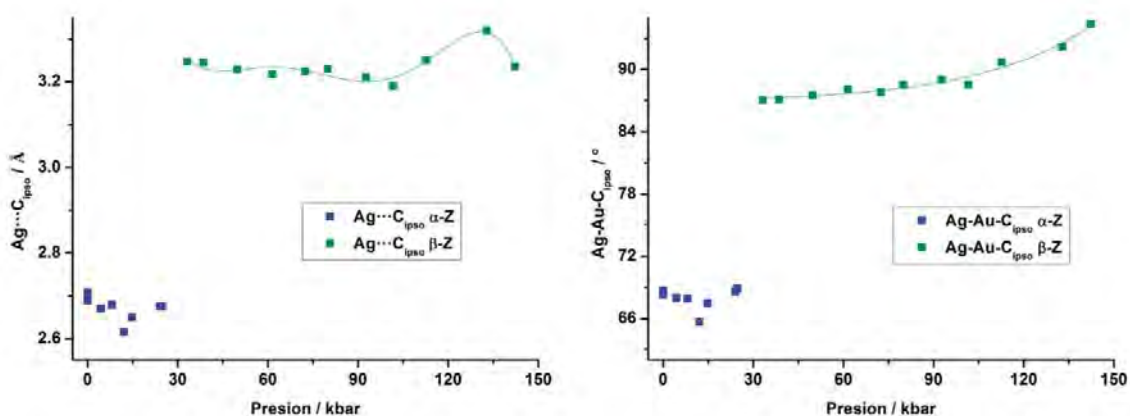


Figura 3.4.30. Variación de la distancia Ag- C_{ipso} (izquierda) y del ángulo de torsión Ag-Au- C_{ipso} (derecha) con la presión.

Asimismo, el fragmento catiónico $[Ag([9]aneS_3)]^+$ se desplaza ligeramente siguiendo el eje cristalográfico b , como se puede deducir del análisis del ángulo Ag-Au-Au descrito anteriormente, lo que da lugar a la formación de un nuevo contacto entre el centro metálico de plata y un átomo de cloro (Cl2) en posición *orto* de $2.913(6) \text{ \AA}$ a 33.2 kbar. A partir del cambio de fase, el contacto Ag...Cl2 se alarga de forma lineal, mientras que otro contacto Ag...Cl12 se acorta ligeramente hasta alcanzar una distancia de $2.998(12) \text{ \AA}$ a 142.3 kbar, formándose un nuevo contacto Ag...Cl12 a la vez que el Ag...Cl2 deja de ser significativo.

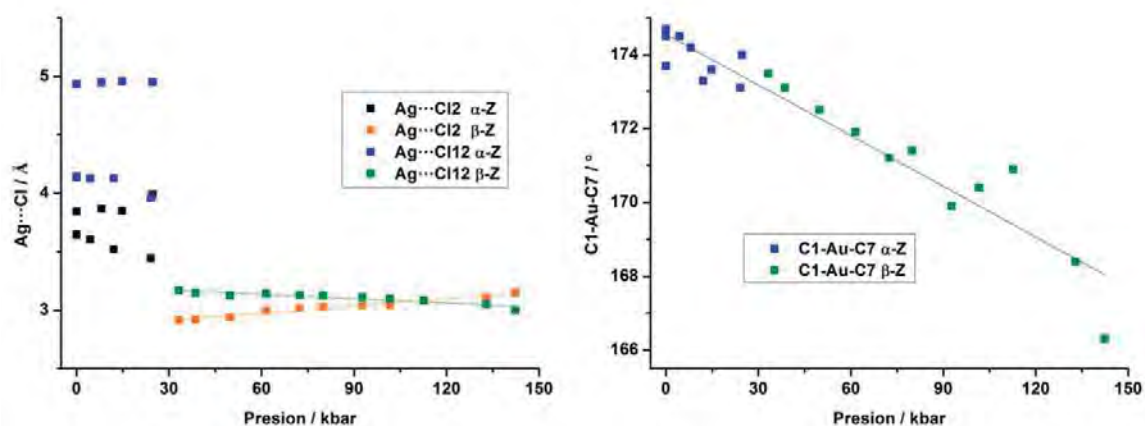


Figura 3.4.31. Variación de la distancia Ag-Cl (izquierda) y del ángulo C1-Au-C7 (derecha) con la presión.

A continuación, a fin de analizar los efectos de la presión en el fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$, se han tenido en cuenta diferentes parámetros, como son el ángulo C1-Au-C7 y las interacciones π entre los diferentes grupos arilo C_6Cl_5 . Así, en el caso del ángulo C1-Au-C7 se observa cómo éste decrece ligeramente con la presión, pasando de ser de $174.7(3)^\circ$ a presión ambiente a $166.3(4)^\circ$ a 142.3 kbar, desviándose de la linealidad (figura 3.4.31).

Por otro lado, para evaluar la influencia de la presión en las interacciones π se han medido las distancias entre los centroides de los grupos pentaclorofenilo contiguos. Como era de esperar, al aumentar la presión se observa un acortamiento de las distancias entre los centroides, como se puede observar en la figura 3.4.32. Sin embargo, con el cambio de fase ocurren cambios interesantes en la posición de los grupos arilo, alargándose la distancia entre centroides de 3.370 \AA (24.7 kbar) a 3.453 \AA (33.2 kbar). Después del cambio de fase, se observa una disminución en la velocidad a la que la distancia centroide-centroide se acorta con la presión, disminuyendo un 4.3% entre 33.2 y 61.5 kbar, pero solo un 4.9% en los restantes 80.8 kbar de presión aplicados. Además, con el cambio de fase se produce un movimiento de los ligandos C_6Cl_5 . Antes del cambio de fase estos ligandos se colocaban de tal forma que los átomos de Cl quedaban en posiciones alternadas cuando se observa la molécula desde la dirección del contacto $\text{Au}\cdots\text{Au}$; mientras que después del cambio de fase, cuando la distancia Au-Au es más larga, los ligandos se desplazan ligeramente para adoptar una conformación en la que los átomos de Cl están en posiciones eclipsadas (figura 3.4.33). Este hecho es razonable, puesto que al estar los centros de oro más próximos entre sí en la fase α -Z, los grupos arilo también están más próximos unos de otros, y colocándose de forma alternada se evitan repulsiones, tanto desde el punto de vista estérico como electrónico.

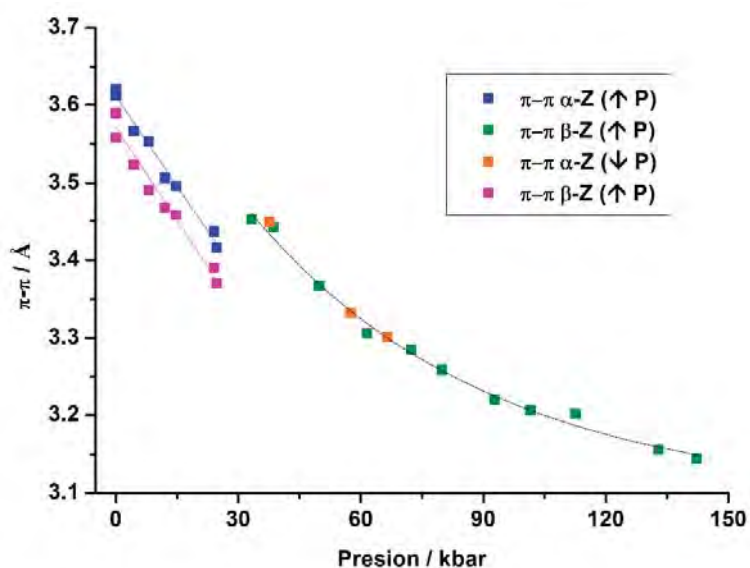


Figura 3.4.32. Dependencia de las interacciones π -stacking con la presión.

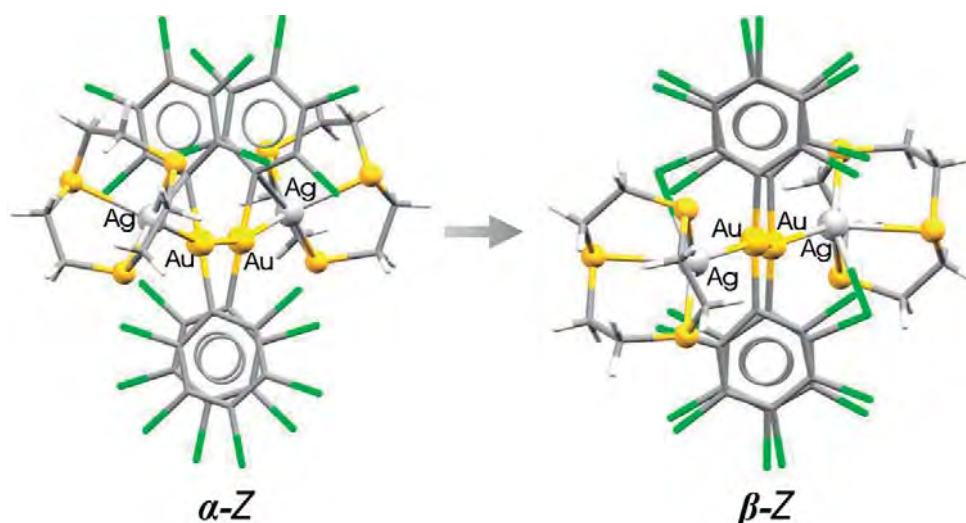


Figura 3.4.33. Estructura molecular del complejo original α -Z- $\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)\}_2$ (**10b**) (izquierda) y del complejo en su nueva fase β -Z- $\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)\}_2$ (derecha) vistos desde la dirección del contacto $Au \cdots Au$.

Por último, como la interacción $Au \cdots Au$ es uno de los puntos más importantes de este estudio, tanto desde el punto de vista experimental como teórico, se ha analizado en profundidad cómo el aumento de la presión en monocristales del isómero Z- $\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)\}_2$ (**10b**) ha afectado a esta interacción. Así, antes del cambio de fase, la distancia Au-Au se acorta siguiendo una tendencia exponencial pasando de 3.0716(15) Å a 2.856(2) Å, lo que supone una disminución del 7.0%. Con el cambio de fase y contrariamente a lo que cabría esperar con un aumento de

presión, esta distancia se alarga sorprendentemente hasta alcanzar los 3.211(2) Å, lo que supone una elongación del 12.4%. Después del cambio de fase, esta interacción se reduce con la presión, ajustándose también a una función exponencial, hasta alcanzar los 2.706(9) Å, lo que equivale a una disminución del 15.7%.

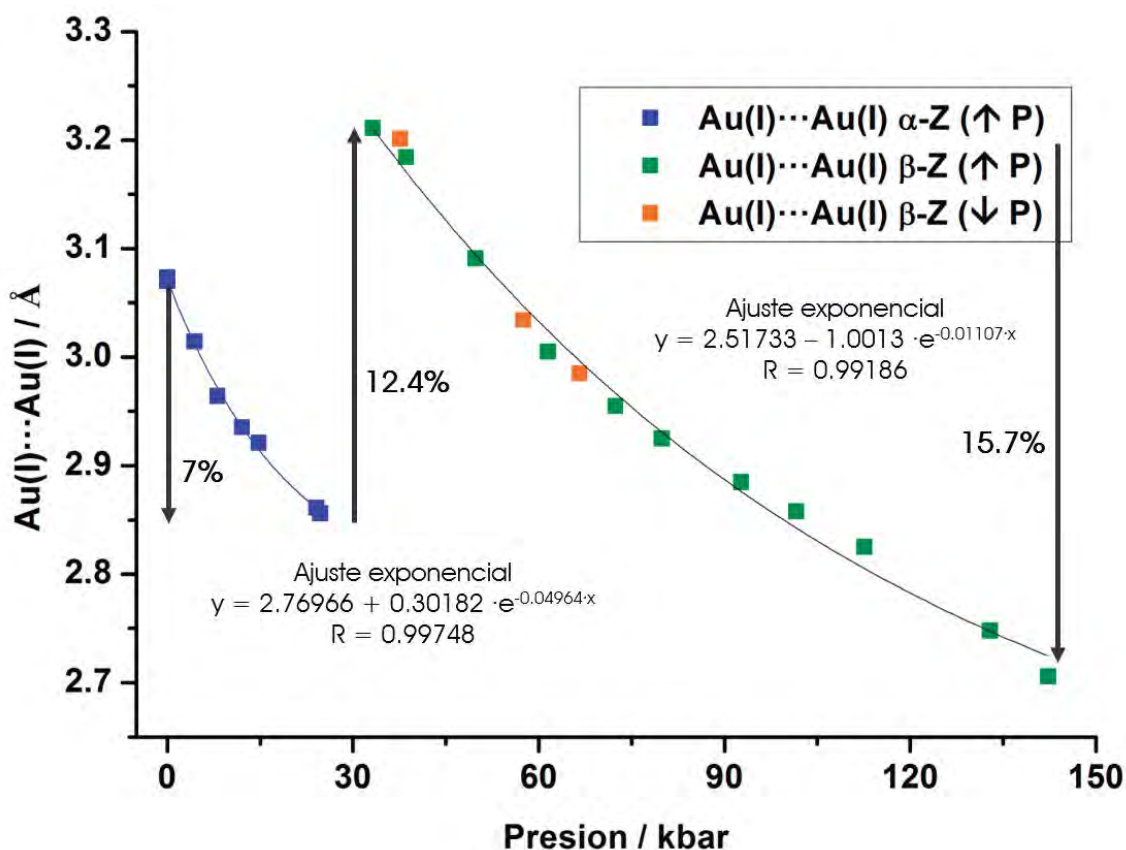


Figura 3.4.34. Dependencia de la interacción Au···Au con la presión.

En cuanto a los cambios en las propiedades fotofísicas, el color del cristal del isómero Z- $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}]_2$ (**10b**) es amarillo a presión ambiente, pero es de color naranja a 24.7 kbar, antes de que se produzca el cambio de fase cuando la distancia Au···Au es de 2.856(2) Å. Esto está de acuerdo con lo observado en el apartado anterior para el isómero E- $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2\}\{\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)\}]_2$ (**10a**), cuyo color y luminiscencia se desplazan hacia el rojo a medida que aumenta la presión y la distancia Au···Au disminuye; además, parece indicar que la posición relativa de los fragmentos catiónicos $[\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)]^+$ no afectan de forma significativa a las propiedades ópticas de estos derivados.

Con el cambio de fase, a 33.2 kbar, cuando la distancia Au···Au es 3.211(2) Å el cristal se vuelve de color verde. Hay que destacar que esta distancia entre los centros de oro está dentro

del rango en el que los cristales del isómero *E* son de color verde, lo que apoya la hipótesis de que las propiedades ópticas dependen mayoritariamente de la interacción aurofílica y no de la posición de los fragmentos catiónicos de la molécula.

Después del cambio de fase, la ruptura de gran parte del cristal no nos permite observar cambios claros en el color del cristal, lo que ha imposibilitado la realización de las medidas de luminiscencia en este isómero.

3.5. Bibliografía

- [1] J. Bernstein, *Polymorphism in Molecular Crystals*, IUCr, Clarendon Press: Oxford, **2002**.
- [2] R. L. Wille, E. S. Lutton, *JAACS*, **1966**, 43, 491.
- [3] <http://www.avite.org>
- [4] A. L. Balch, *Gold Bulletin*, **2004**, 37, 45.
- [5] P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **1997**, 97 (3), 597.
- [6] P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4412.
- [7] P. Pyykkö, *Inorganica Chimica Acta*, **2005**, 358, 4113.
- [8] P. Pyykkö, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1967–1997.
- [9] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 370.
- [10] J. P. Tidey, H. L. S. Wong, M. Schröder, A. J. Blake, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 187.
- [11] P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2002**, 41(19), 3573.
- [12] D. M. Roundhill, Plenum Press: New York and London, **1994**.
- [13] D. M. Roundhill, and J. P. Fackler Jr., *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds*, Plenum Press: New York, **1999**.
- [14] N. L. Coker, J. A. Krause Bauer, R. C. Elder, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 12.
- [15] O. Elbjeirami, M. A. Omary, M. Stenderb, A. L. Balch, *Dalton Trans.*, **2004**, 3173.
- [16] O. Elbjeirami, M. W. A. Gonser, B. N. Stewart, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, T. R. Cundari, M. A. Omary, *Dalton Trans.*, **2009**, 1522.
- [17] T. Hiraga, T. Uchida, N. Kitamura, H.-B. Kim, S. Tazuke, T. Yagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 7466.
- [18] L. Bar, H. Englmeier, G. Gliemann, U. Klement, K.-J. Range, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 1162.
- [19] M. Stock, H. Yersin, *Chem. Phys. Lett.*, **1976**, 40(3), 423.
- [20] H. Yersin, G. Gliemann, **1978**, 539.
- [21] H. Yersin, U. Riedl, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 1642.

- [22] P. Fischer, J. Mesot, B. Lucas, A. Ludi, H. Patterson, A. Hewat, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2791.
- [23] J. Strasser, H. Yersin, H. H. Patterson, *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 295, 95.
- [24] F. Baril-Robert, M. A. Radtke, C. Reber, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 2192.
- [25] L. Merrill, *Rev. Sci. Instrum.*, **1974**, 45, 290.
- [26] C. H. Polsky, E. V. Valkenburg, *The Diamonds Anvil Cell*, John Wiley & Sons, **2006**.
- [27] S. A. Moggach, D. R. Allan, S. Parsons, J. E. Warren, *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, 249.
- [28] A. E. O'Connor, N. Mirzadeh, S. K. Bhargava, T. L. Easun, M. Schröder, A. J. Blake, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 6769.
- [29] G. Meurant, *Stereochemical and Stereophysical Behaviour of Macrocycles of Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*. Elsevier, **2012**.
- [30] M. Citroni; R. Bini; P. Foggj; V. Schettino; *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2008**, 105, 7658.
- [31] M. Rahm; R. Hoffmann; N. W. Ashcroft, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 8740.



Parte
Experimental

1. Técnicas instrumentales y espectroscópicas empleadas en la caracterización de compuestos.

1.1. Análisis elemental.

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

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

1.2. Espectros de Infrarrojo.

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

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

1.3. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear.

Los espectros de RMN de ^1H y ^{19}F se han llevado a cabo en espectrómetros Bruker ARX 300 o ARX 400, utilizando THF- D_8 o $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{D}_6$ como disolventes, y con las referencias externas SiMe₄ para ^1H y CCl_3F para ^{19}F . Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

1.4. Espectros de masas.

Los espectros de masas han sido realizados en un espectrómetro de masas Bruker Microflex MALDI-TOF (MALDI: *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*, TOF: *Time of Flight*), empleando para esta ionización un láser de nitrógeno con una energía de 337 nm. Se han utilizado las matrices DIT, HCCA y DCTB.

1.5. Difracción de Rayos X de monocristal.

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

Las tomas de datos han sido llevadas a cabo por la Dra. M^ª Elena Olmos, el Prof. Dr. Alexander J. Blake, la Dra. M^ª Concepción Gimeno, la Dra. Tania Lasanta, la Dra. Elena Manso y por mí misma. La resolución de las estructuras se ha llevado a cabo con el programa SHELX97^[2] integrado en el paquete WinGX^[3] y en Olex2^[4], para su presentación se han empleado los programas Mercury y Olex2.

Para todos los compuestos se ha empleado una radiación monocromática de molibdeno (Mo K α) con una longitud de onda de 0,71073 Å.

En el apartado 4 de la parte experimental aparecen las tablas que contienen las principales distancias y ángulos de cada compuesto. Los datos más importantes de la determinación estructural de los compuestos se recogen en el Apéndice III.

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

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

$$R(F) = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

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

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

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

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

1.6. Difracción de Rayos X de monocristal a alta presión y a temperatura variable.

Los estudios de difracción de Rayos X de monocristal a temperatura variable y a alta presión han sido llevados a cabo en la Universidad de Nottingham durante mi estancia de tres meses bajo la supervisión del Prof. Dr. Alexander J. Blake.

1.6.1. Experimentos a temperatura variable.

Los experimentos de temperatura variable fueron llevados a cabo en un difractómetro Rigaku SuperNova, con una radiación monocromática de cobre (Cu-K α) con una longitud de onda de 1,54148 Å, y equipado con un accesorio de baja temperatura Oxford Cryosystems Cryostream.

1.6.2. Experimentos a alta presión.

Las medidas de difracción de rayos X a alta presión han sido realizadas en un difractómetro Rigaku SuperMova con una radiación monocromática de Mo-K α ($\lambda = 0,71073$ Å) y equipado con un detector Eos CCD .

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

La lámina de wolframio utilizada como junta entre los dos diamantes se perfora utilizando un electrodo BETSA.

Como medio de transmisión de la presión (PTM) se utilizó una mezcla metanol:etanol (4:1), en la que los monocristales son insolubles.

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

El procesamiento de los datos se ha llevado a cabo con el programa *CrysAlisPRO*^[6]. La resolución de las estructuras se ha realizado utilizando el método de mínimos cuadrados SHELXL del SHELX97 implementado en el programa OLEX2.

En el apartado 5 de la parte experimental aparecen las tablas que contienen las principales distancias y ángulos a las diferentes presiones. Los datos más importantes de la determinación estructural a las diferentes presiones se recogen en el Apéndice IV.

1.7. Espectros de UV-Vis.

Los espectros de absorción UV-Vis en disolución han sido realizados con un espectrofotómetro Hewlett Packard 8453 Diode Array. Para llevar a cabo las medidas se ha empleado como disolvente THF.

Los espectros de absorción UV-Vis en estado sólido se han obtenido con un espectrofotómetro Shimadzu UV-3600 equipado con un accesorio de reflectancia difusa Harrick Praying Mantis. Las muestras sólidas se diluyeron con KBr y los espectros fueron recalculados utilizando la función de Kubelka-Munk.

1.8. Espectros de luminiscencia. Determinación de tiempos de vida de emisión.

Las medidas de luminiscencia en estado estacionario se registraron con un espectrofluorímetro Jobin-Yvon Horiba Fluorolog 3-22 Tau3. Para las medidas a 77 K se empleó un criostato Oxford Optistat DN con un accesorio para muestras sólidas.

Para registrar los espectros de emisión de los monocristales sometidos a alta presión se utilizó como fuente de excitación en todos los casos un láser de 365 nm. Se recogió la luminiscencia emitida por el cristal con un cable de fibra óptica conectado al detector de un espectrofluorímetro Jobin-Yvon Horiba FluoroMax-4.

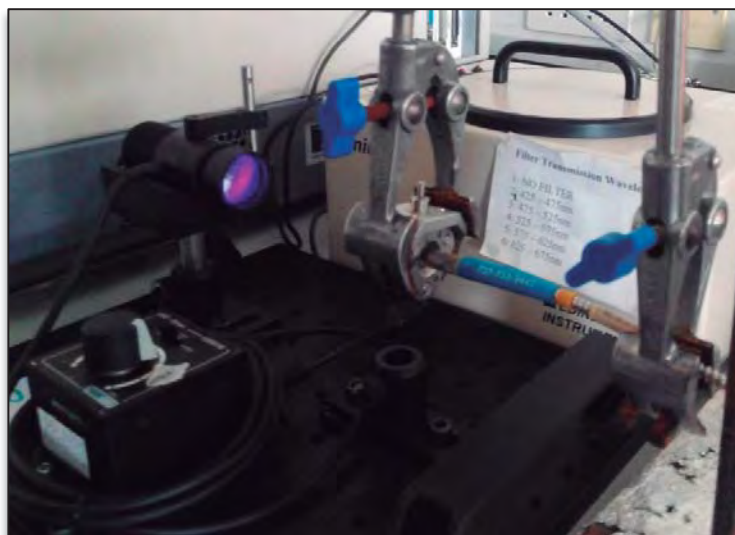


Figura 4. Láser de 365 nm y montaje para la realización de las medidas de emisión de los monocristales dentro de una DAC con el cable de fibra óptica.

El ajuste de datos en ambos casos se realizó empleando el software Jobin-Yvon y el programa Origin 8.0.

En las medidas de tiempos de vida con la técnica Single Photon Counting, se emplearon Datastation HUB, nanoLEDs de distintas longitudes de onda y el software DAS6.

Los rendimientos cuánticos en estado sólido han sido registrados utilizando el Hamamatsu Absolute PL Quantum Yield Measurement System C11347-11.

1.9. Medidas de conductividad.

Las medidas de conductividad se realizaron empleando un equipo Jenway 4510 digital con disoluciones en acetona 5×10^{-4} M.

2. Síntesis de reactivos.

Los productos de partida empleados en este trabajo han sido adquiridos en Sigma-Aldrich, Fluka o Alfa-Aesar, y han sido empleados tal y como se recibieron.

La preparación de los compuestos de partida se ha realizado mediante los métodos expuestos en las referencias bibliográficas que se detallan al final de la parte Experimental. La preparación de todos los ligandos empleados en esta memoria ha sido llevada a cabo por el grupo de investigación del Dr. Vito Lippolis de la *Università degli Studi di Cagliari*, Italia.

- $\{[\text{Au}_2\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{X}_5)_4](\text{CH}_3\text{CN})_2\}_n$, X = F^[7], C^[8]
- $\{[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4](\text{Et}_2\text{O})_2\}_n$ ^[9], $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]_n$ ^[10]
- $[\text{AuTI}(\text{C}_6\text{X}_5)_2]_n$, X = F^[11], C^[12]
- [9]aneS₃ (**L**₁), [14]aneS₄ (**L**₂), [24]aneS₈ (**L**₃)^[13]
- 1-(metilquinolina)aza-4,7,10-tritiociclododecano (**L**₄)^[14]
- 1,7-ditio-4,10-(bis(metilquinolina))diazaciclododecano (**L**₅)^[14]

3. Síntesis de nuevos compuestos.

3.1. Síntesis de $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Cu([9]aneS_3)\}]$ (1).

Sobre una disolución de L_1 (14.2 mg, 0.079 mmol) en 20 ml de THF se añade $[\{Au_2Cu_2(C_6F_5)_4\}(CH_3CN)_2]_n$ (50 mg, 0.039 mmol) obteniéndose una disolución incolora. Tras dos horas de agitación constante, se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 2 ml. La adición de *n*-hexano produce un precipitado blanco que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 69%.

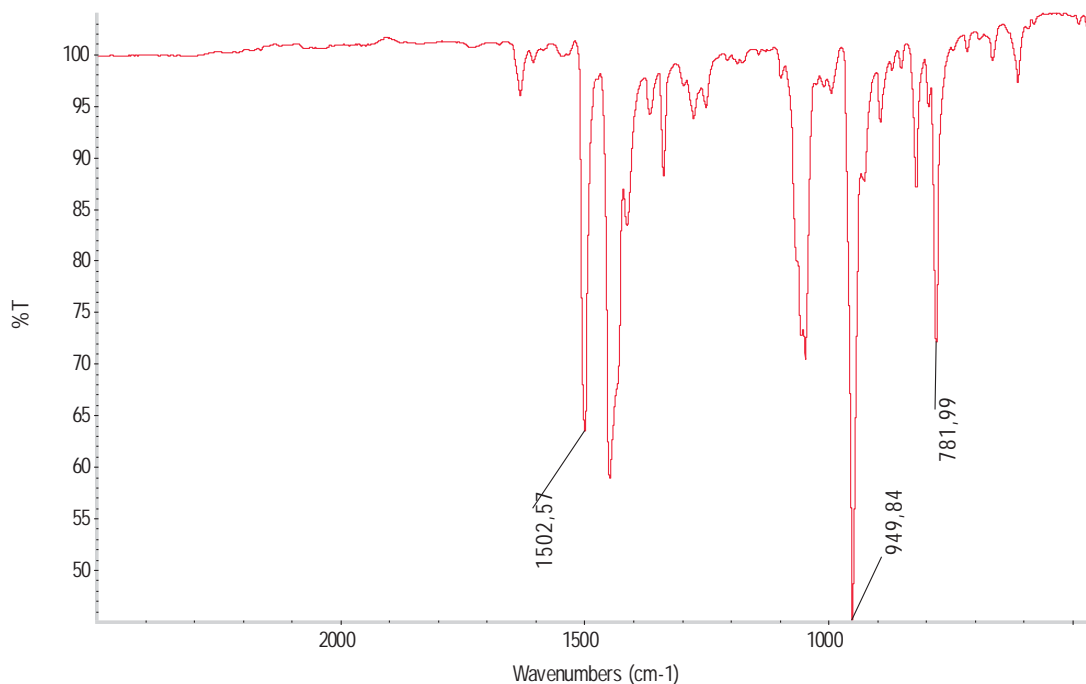
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{18}H_{12}AuCuF_{10}S_3$ (PM = 774.98 g/mol): C 27.90, H 1.56, S 12.41. Obtenidos: C 27.46, H 2.10, S 13.17.

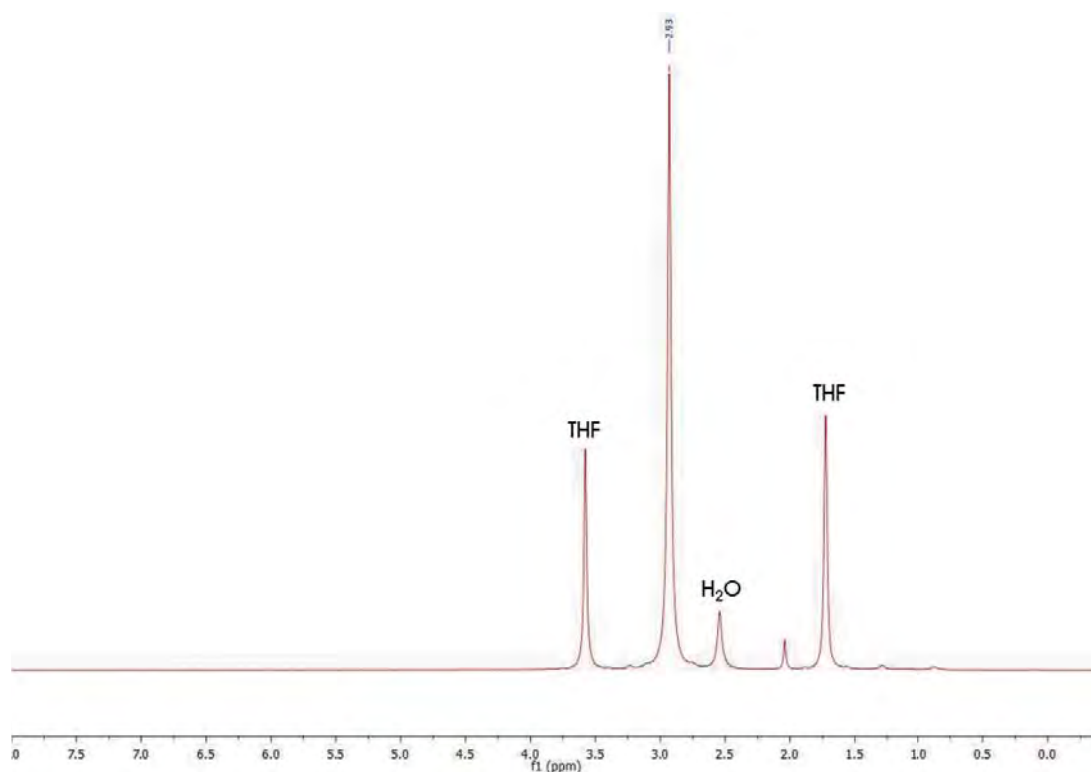
Λ_M (acetona): $105 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 531 [Au(C_6F_5)_2]$, (MALDI +) $m/z = 243 [Cu([9]aneS_3)]^+$

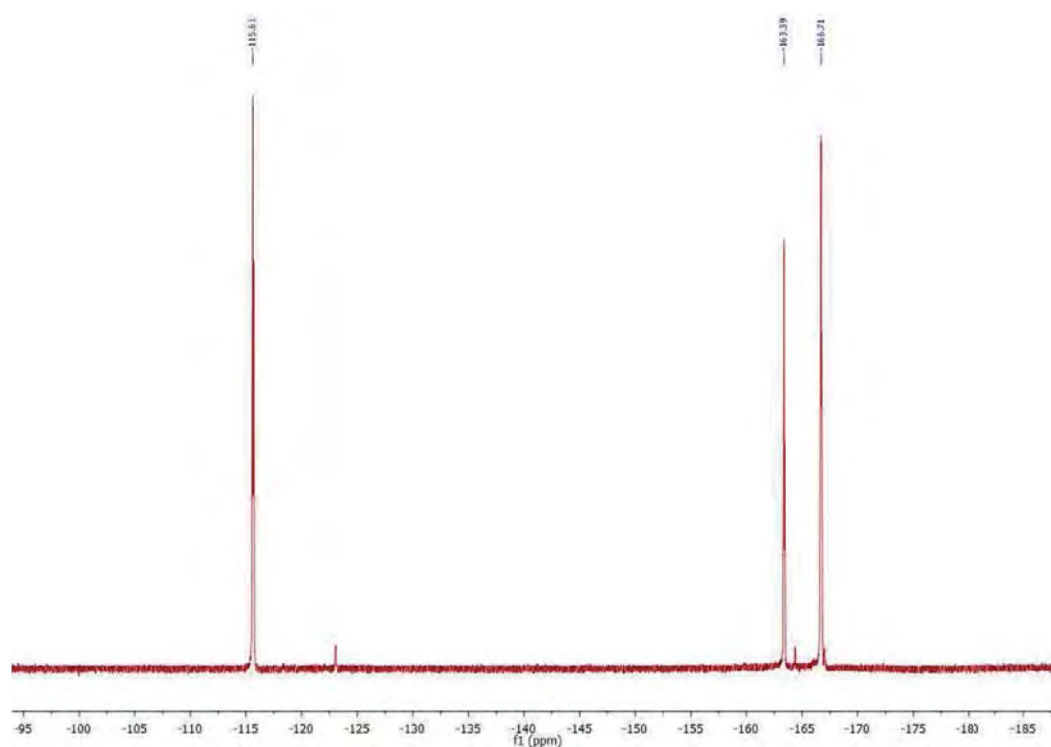
FT-IR (ATR): 1502, 950 y 782 cm^{-1} .



RMN ^1H (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 2.93 ppm (s, 12H).



RMN ^{19}F (376 MHz, THF- D_8 , ppm): δ -115.6 (m, 4F, F_o), -163.4 (t, $^3J_{F-F} = 20$ Hz, 1F, F_p), -166.7 ppm (m, 2F, F_m).

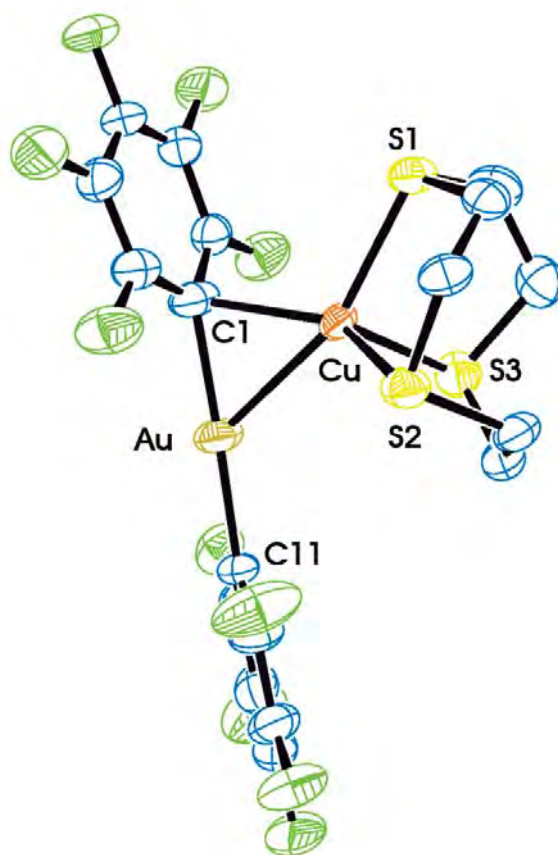


Datos estructurales del complejo $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Cu([9]aneS_3)\}] (1)$.

Compuesto	1
Fórmula química	$C_{18}H_{12}AuCuF_{10}S_3$
Color del cristal	Blanco
Tamaño del cristal	0.275x0.275x0.15
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n
a / Å	13.4685(5)
b / Å	8.6543(4)
c / Å	19.0948(6)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	100.434(2)
$\gamma / ^\circ$	90
V / Å ³	2188.89(15)
Z	4
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.352
F(000)	1464
T / °C	-100
$2\theta_{max} / ^\circ$	55
Coeficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha) / mm^{-1}$	8.042
Reflexiones totales	30965
Reflexiones únicas	5003
Completado a θ_{max}	99.2
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0581
R [F > 2 σ (F)]	0.0437
wR [F ² , todas las réflex.]	0.1210
Nº de réflex. usadas [F > 2 σ (F)]	5003
Nº parámetros	299
Nº restricciones	0
GooF	1.035
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	2.049

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-Cu	2.6523(8)	Cu-S(2)	2.3916(18)
Au-C(1)	2.068(6)	Cu-S(3)	2.331(2)
Au-C(11)	2.034(6)	C(11)-Au-C(1)	178.3(3)
Cu-C(1)	2.259(7)	C(1)-Au-Cu	55.5(2)
Cu-S(1)	2.3719(18)	C(11)-Au-Cu	126.06(19)

Estructura molecular del compuesto 1.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.2. Síntesis de $[\text{Cu}([\text{14]aneS}_4)][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (2).

Sobre una disolución de L_2 (21.1 mg, 0.079 mmol) en 20 ml de THF se añade $[\{\text{Au}_2\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ (50 mg, 0.039 mmol) obteniéndose una disolución incolora que se mantiene a lo largo del tiempo de reacción. Tras dos horas de agitación, se evapora la mayor parte del disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 2 ml. La adición de *n*-hexano produce un precipitado blanco que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 74%.

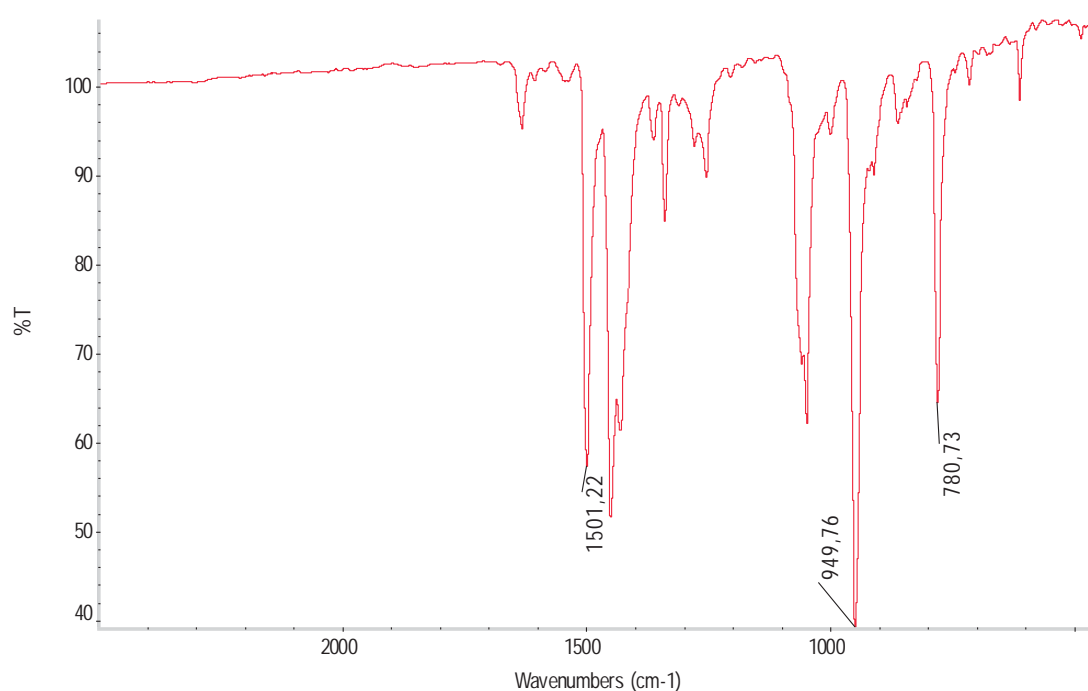
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{AuCuF}_{10}\text{S}_4$ (PM = 863.15 g/mol): C 30.61, H 2.34, S 14.86. Obtenidos: C 30.75, H 2.65, S 14.95.

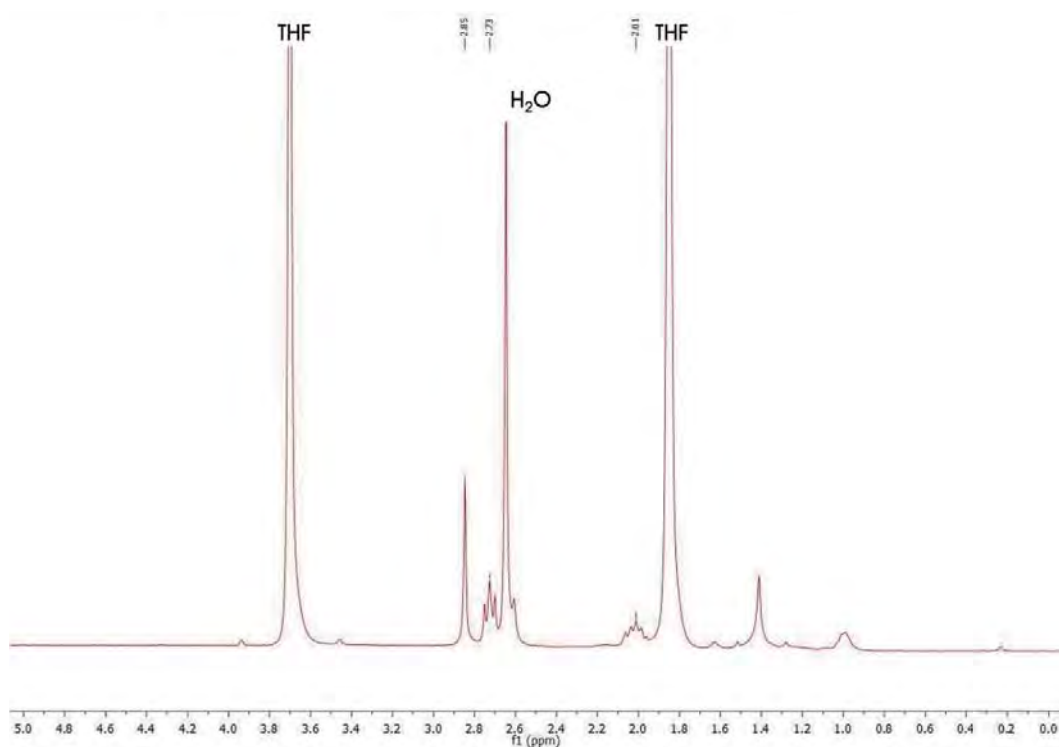
Λ_M (acetona): $138 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 531$ $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^+$, (MALDI +) $m/z = 331$ $[\text{Cu}([\text{14]aneS}_4)]^+$

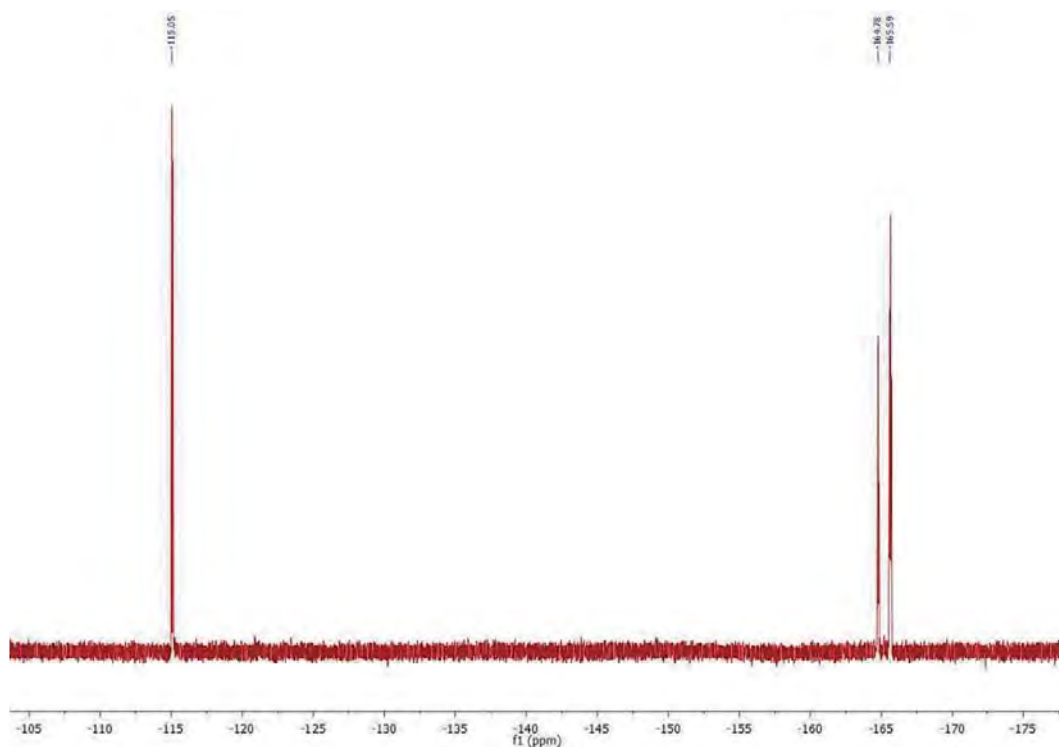
FT-IR (ATR): 1501, 950 y 781 cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 2.01 ppm (q, $^3J_{\text{H-H}} = 2$ Hz, 4H), δ 2.73 ppm (t, $^3J_{\text{H-H}} = 2$ Hz, 8H), δ 2.85 ppm (s, 8H).



^{19}F NMR (376 MHz, THF- D_8 , ppm): δ -115.0 (m, 4F, F_o), -164.8 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 1F, F_p), -165.6 ppm (m, 2F, F_m).

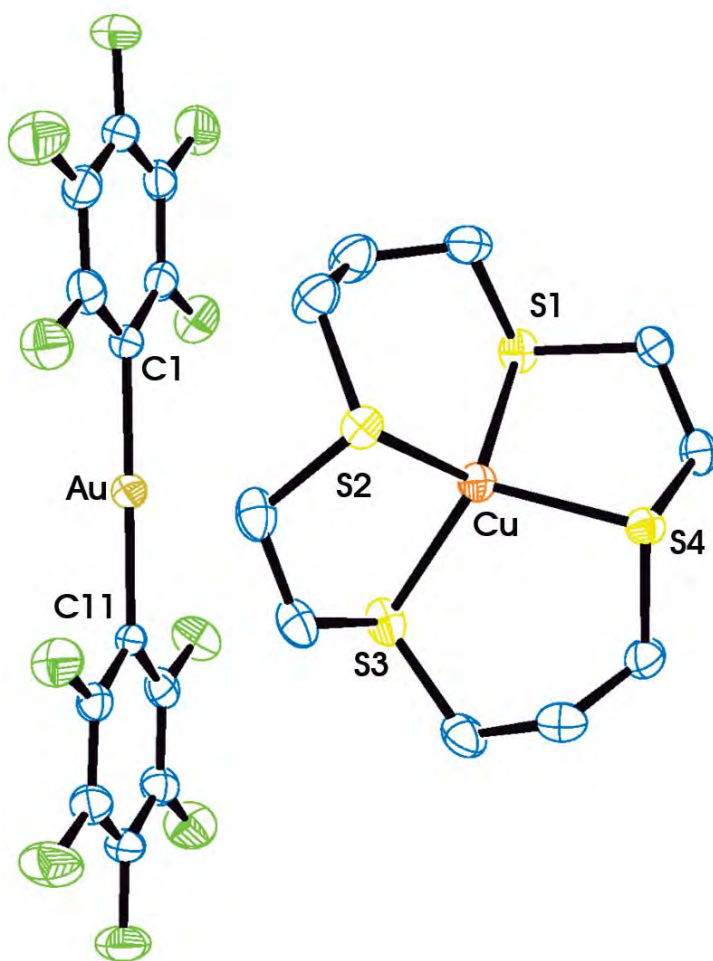


Datos estructurales del complejo [Cu([14]aneS₄)]Au(C₆F₅)₂ (2).

Compuesto	2
Fórmula química	C ₂₂ H ₂₀ AuCuF ₁₀ S ₄
Color del cristal	Amarillo
Tamaño del cristal	0.30x0.20x0.125
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n
a / Å	9.0437(3)
b / Å	21.8686(8)
c / Å	13.9544(3)
α / °	90
β / °	106.614(2)
γ / °	90
V / Å ³	2644.59(14)
Z	4
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.168
F(000)	1656
T / °C	-100
2θ _{max} / °	55
Coeficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	6.744
Reflexiones totales	35627
Reflexiones únicas	6007
Completado a θ _{max}	99.4
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0551
R [F > 2σ(F)]	0.0334
wR [F ² , todas las réflex.]	0.0851
Nº de réflex. usadas [F > 2σ(F)]	6007
Nº parámetros	344
Nº restricciones	0
GooF	1.015
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	1.709

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-C(1)	2.044(4)	Cu-S(3)	2.2810(11)
Au-C(11)	2.039(4)	Cu-S(4)	2.2871(11)
Cu-S(1)	2.2814(11)	C(1)-Au-C(11)	178.83(16)
Cu-S(2)	2.2777(12)		

Estructura molecular del compuesto 2.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.3. Síntesis de $[\text{Cu}_2([\text{24}] \text{aneS}_8)][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ (3).

Sobre una disolución del ligando L_3 (18.9 mg, 0.039 mmol) en 20 ml de THF se añade $[\{\text{Au}_2\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ (50 mg, 0.039 mmol) obteniéndose una disolución incolora. Se mantiene una agitación constante durante dos horas, no observándose ningún cambio en la disolución. Tras este tiempo, ésta se concentra mediante evaporación del disolvente hasta un volumen aproximado de 2 ml y, a continuación, se añade *n*-hexano como agente precipitante, dando lugar a la aparición de un sólido blanco.

Rendimiento: 79%.

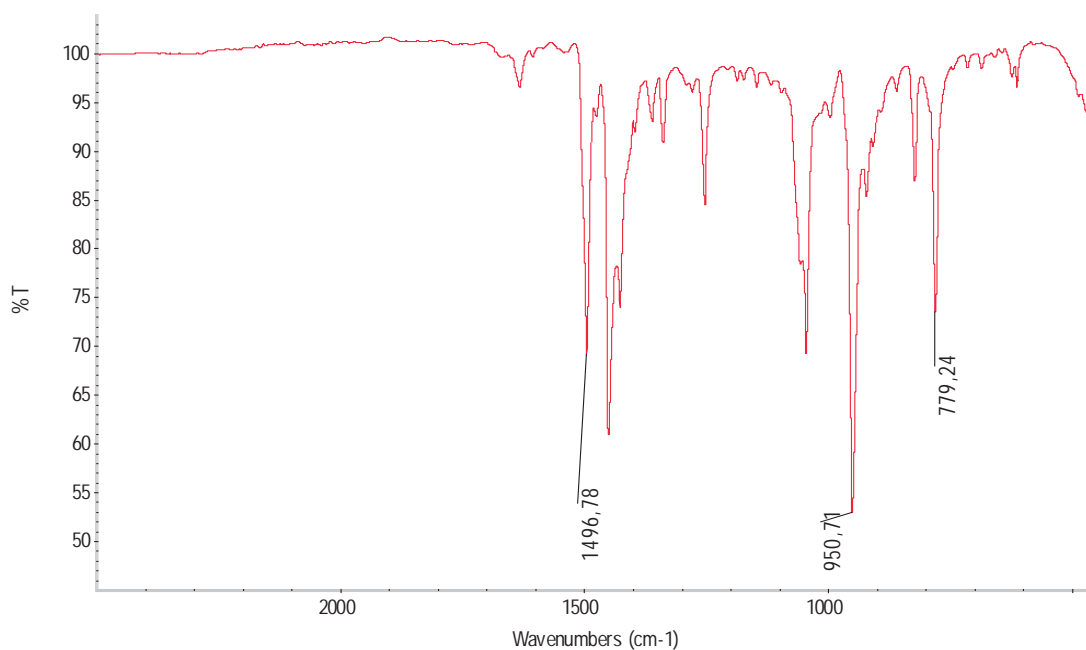
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{Au}_2\text{Cu}_2\text{F}_{20}\text{S}_8$ (PM = 1670.20 g/mol): C 28.76, H 1.93, S 15.36. Obtenidos: C 29.20, H 2.05, S 15.58.

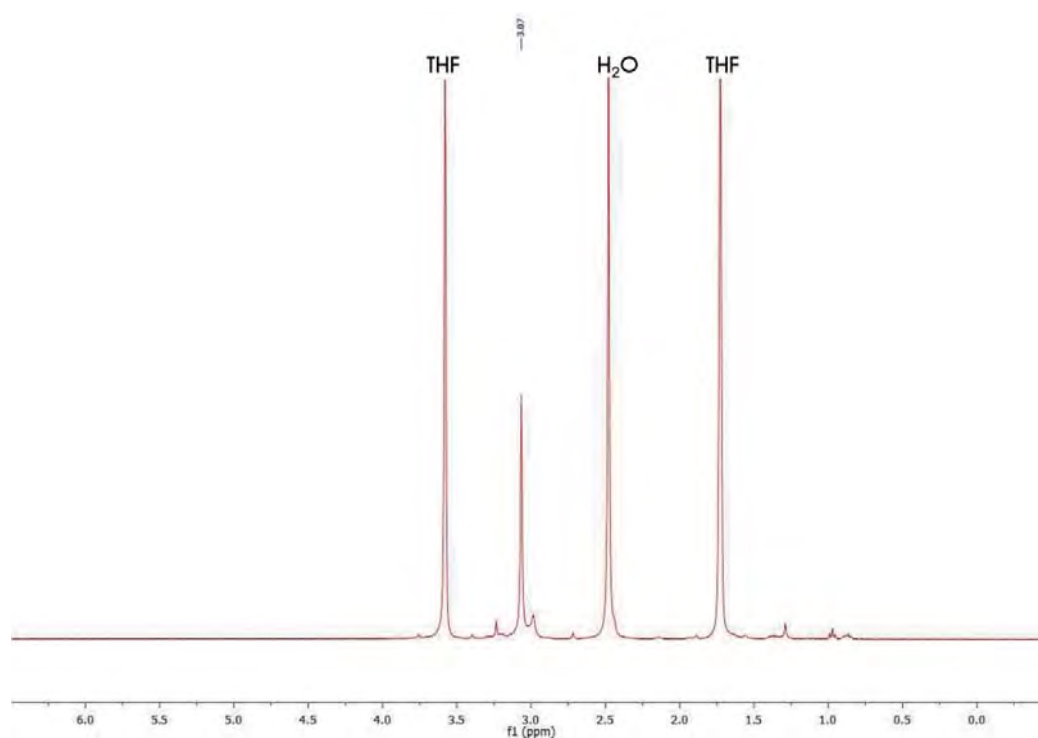
Λ_M (acetona): $172 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 531$ $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^+$, (MALDI +) $m/z = 543$ $[\text{Cu}([\text{24}] \text{aneS}_8)]^+$

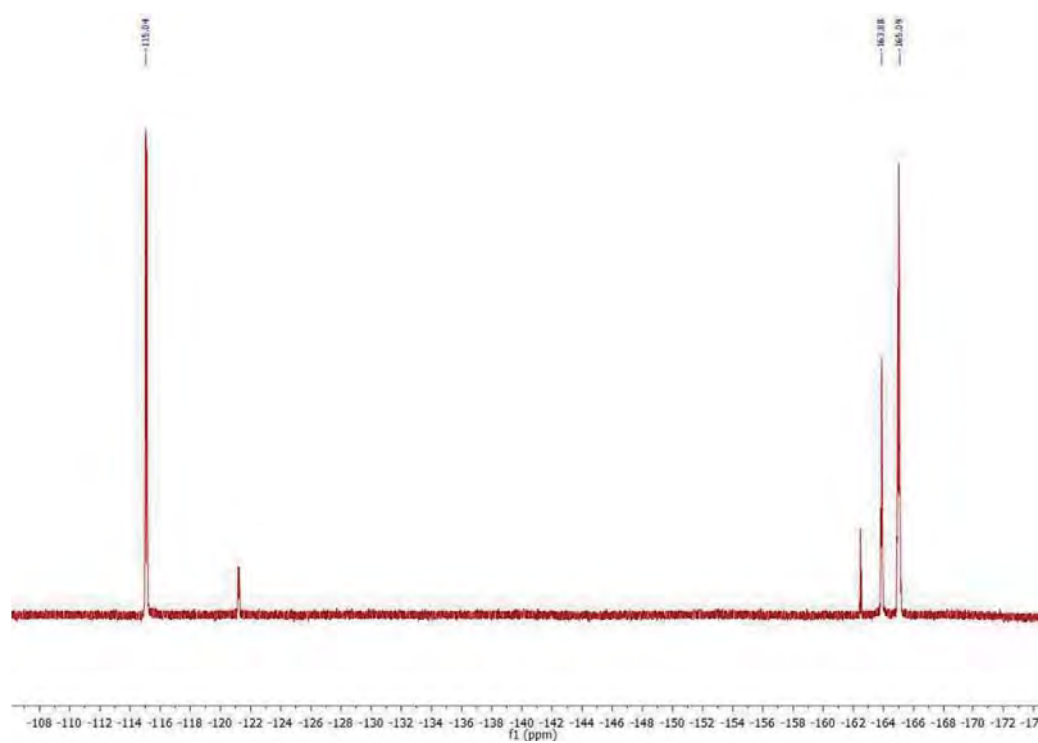
FT-IR (ATR): 1497, 951 y 779 cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 3.07 ppm (s, 32H).



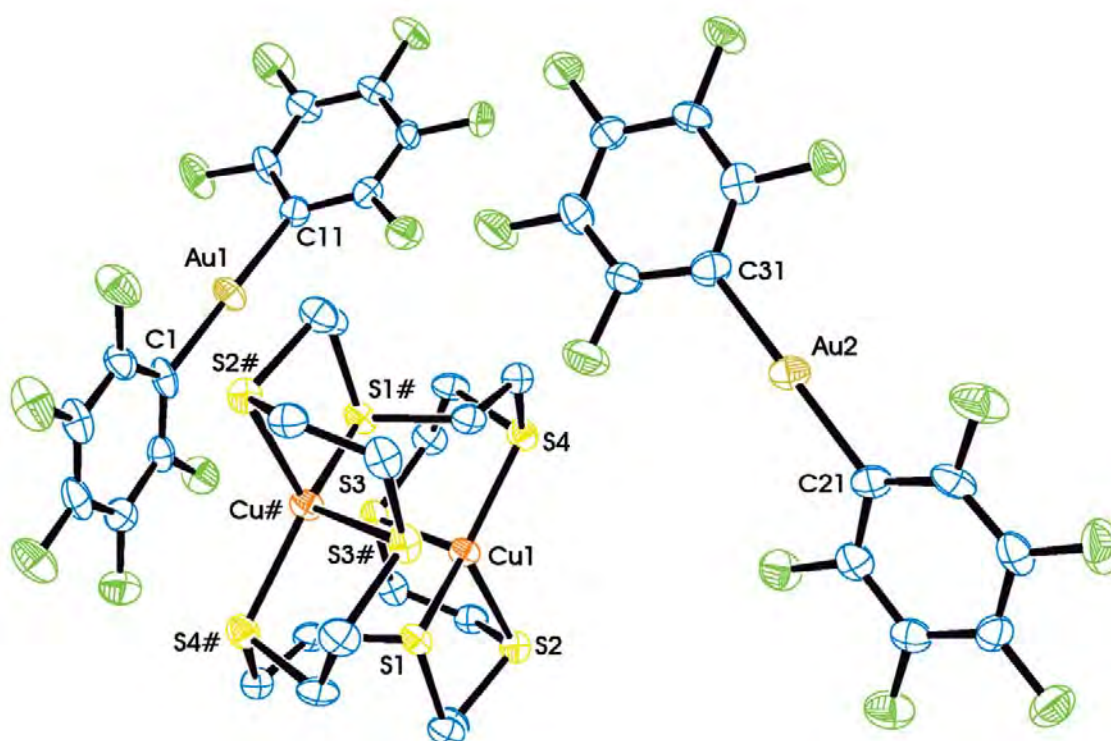
^{19}F NMR (376 MHz, THF- D_8 , ppm): δ -115.1 (m, 4F, F_o), -163.9 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 1F, F_p), -165.1 ppm (m, 2F, F_m).



Datos estructurales del complejo [Cu₂[[24]aneS₈]][Au(C₆F₅)₂]₂ (3).

Compuesto	3
Fórmula química	C ₄₀ H ₃₂ Au ₂ Cu ₂ F ₂₀ S ₈
Color del cristal	Amarillo
Tamaño del cristal	0.25x0.15x0.075
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a / Å	10.6856(5)
b / Å	15.4304(7)
c / Å	15.4873(5)
α / °	99.510(2)
β / °	92.891(2)
γ / °	106.443(2)
V / Å ³	2402.71(17)
Z	2
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.309
F(000)	1592
T / °C	-100
2θ _{max} / °	53
Coeficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	7.419
Reflexiones totales	35209
Reflexiones únicas	9781
Completado a θ _{max}	99.6
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refin	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0668
R [F > 2σ(F)]	0.0469
wR [F ² , todas las réflex.]	0.1261
Nº de réflex. usadas [F > 2σ(F)]	9781
Nº parámetros	645
Nº restricciones	0
GooF	0.954
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	2.544

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-C(1)	2.059(7)	Cu(1)-S(4)	2.264(2)
Au(1)-C(11)	2.056(7)	Cu(2)-S(5)	2.2750(18)
Au(2)-C(21)	2.047(7)	Cu(2)-S(6)	2.333(2)
Au(2)-C(31)	2.037(8)	Cu(2)-S(7)	2.3642(19)
Cu(1)-S(1)	2.268(2)	Cu(2)-S(8)	2.2611(19)
Cu(1)-S(2)	2.352(2)	C(11)-Au-C(1)	176.8(3)
Cu(1)-S(3)	2.350(2)	C(31)-Au-C(21)	176.0(3)

Estructura molecular del compuesto **3**.

Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

$$\# = -x+1, -y+2, -z$$

3.4. Síntesis de $\{[Au(C_6Cl_5)_2]\{Cu([9]aneS_3)\}\}$ (4).

Sobre una disolución del ligando L_1 (11.3 mg, 0.062 mmol) en 20 ml de THF se añade el compuesto heterometálico de Au(I)/Cu(I) $\{[Au_2Cu_2(C_6Cl_5)_4](CH_3CN)_2\}_n$ (50 mg, 0.031 mmol) obteniéndose una disolución amarilla que con el tiempo de reacción se vuelve incolora. Mantenemos la mezcla de reacción durante dos horas, la evaporación del disolvente y la adición de *n*-hexano conducen a la obtención de un sólido blanco que se separa de la disolución mediante filtración.

Rendimiento: 82%.

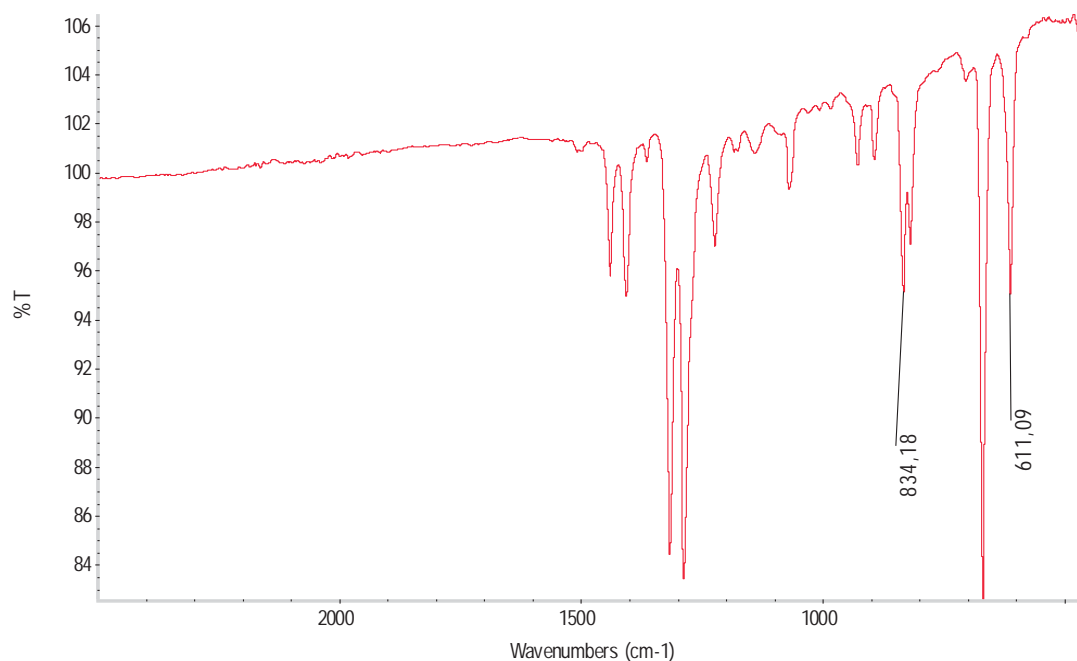
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{18}H_{12}AuCuCl_{10}S_3$ (PM = 939.52 g/mol): C 23.01, H 1.29, S 10.24. Obtenidos: C 23.40, H 1.86, S 11.00.

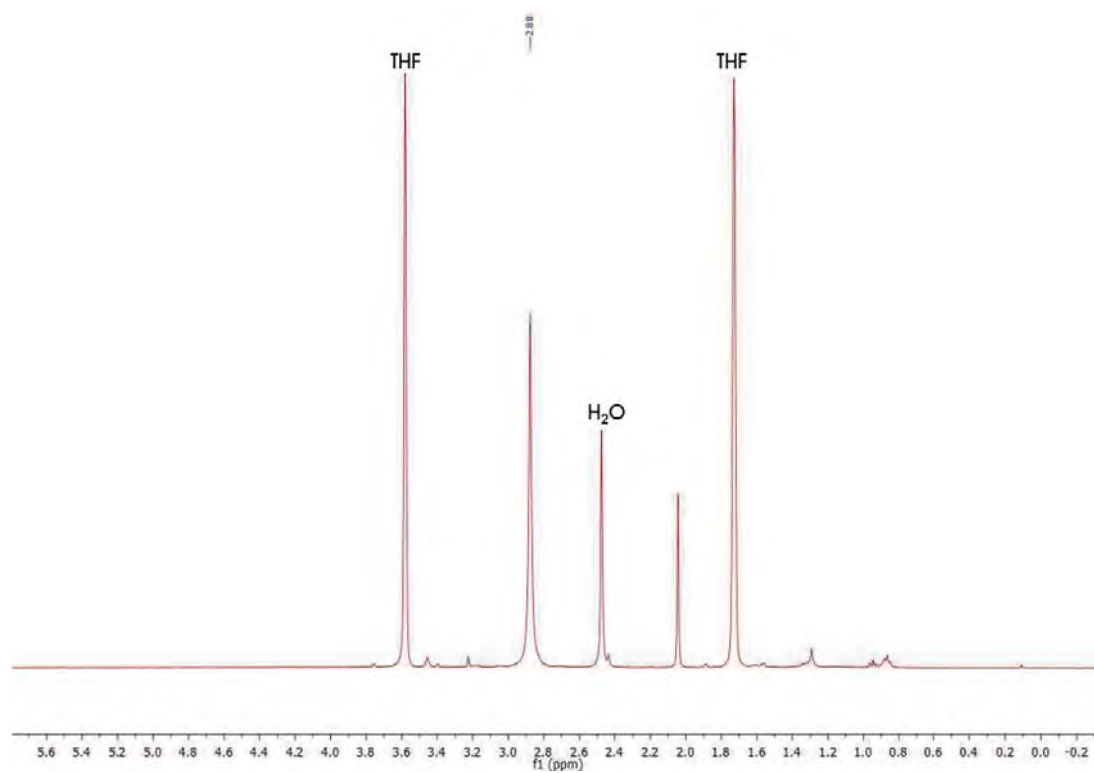
Λ_M (acetona): $126 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 695 [Au(C_6Cl_5)_2]^-$; (MALDI +) $m/z = 243 [Cu([9]aneS_3)]^+$

FT-IR (ATR): 834 y 611 cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF-D_8 , ppm): δ 2.88 ppm (s, 12H).

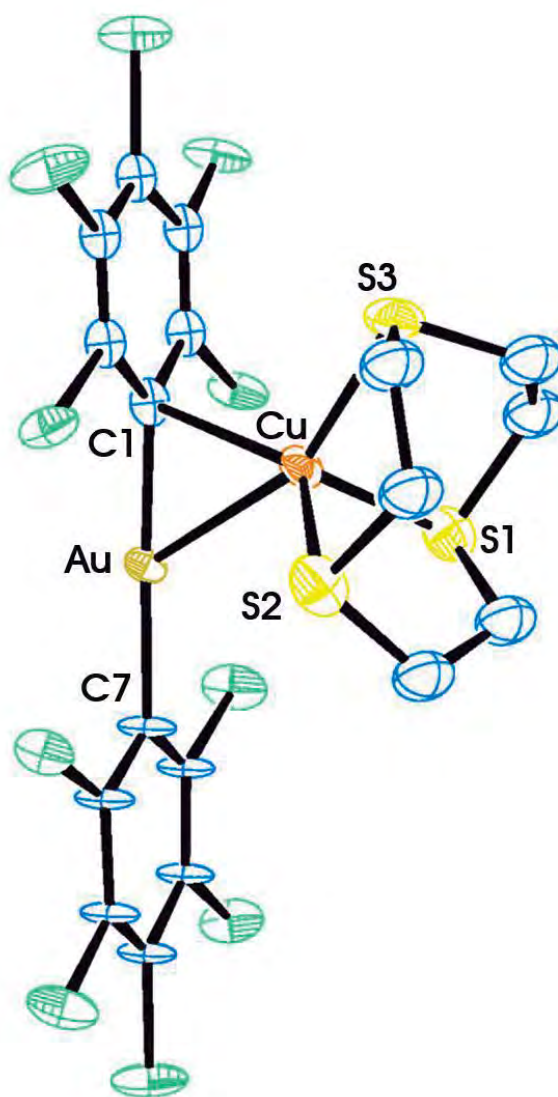


Datos estructurales del complejo $[\{Au(C_6Cl_6)_2\}\{Cu([9]aneS_3)\}]$ (4).

Compuesto	4
Fórmula química	$C_{18}H_{12}AuCl_{10}CuS_3$
Color del cristal	Amarillo
Tamaño del cristal	0.20x0.175x0.10
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P1
a / Å	8.5554(6)
b / Å	8.5484(5)
c / Å	10.6375(6)
α / °	108.128(3)
β / °	89.548(3)
γ / °	111.946(3)
V / Å ³	680.58(7)
Z	1
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.292
F(000)	446
T / °C	-100
$2\theta_{max}$ / °	55
Coeficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	7.386
Reflexiones totales	10478
Reflexiones únicas	5668
Completado a θ_{max}	98.9
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0499
R [F > 2 σ (F)]	0.0589
wR [F ² , todas las réflex.]	0.1566
Nº de réflex. usadas [F > 2 σ (F)]	5668
Nº parámetros	269
Nº restricciones	144
Goof	1.056
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	2.980

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-Cu	2.6104(18)	Cu-S(2)	2.360(6)
Au-C(1)	2.04(2)	Cu-S(3)	2.413(9)
Au-C(7)	2.070(17)	C(7)-Au-C(1)	178.8(11)
Cu-C(1)	2.285(16)	C(1)-Au-Cu	57.3(5)
Cu-S(1)	2.314(5)	C(7)-Au-Cu	122.1(5)

Estructura molecular del compuesto 4.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.5. Síntesis de $\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Cu([14]aneS_4)\}$ (5).

Sobre una disolución de L_2 (16.8 mg, 0.062 mmol) en 20 ml de THF se añade $\{Au_2Cu_2(C_6Cl_5)_4\}(CH_3CN)_2\}_n$ (50 mg, 0.031 mmol) obteniéndose una disolución amarilla. Tras dos horas de agitación constante la disolución se ha vuelto incolora y se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 2 ml. La adición de *n*-hexano produce un precipitado amarillo claro que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 85%.

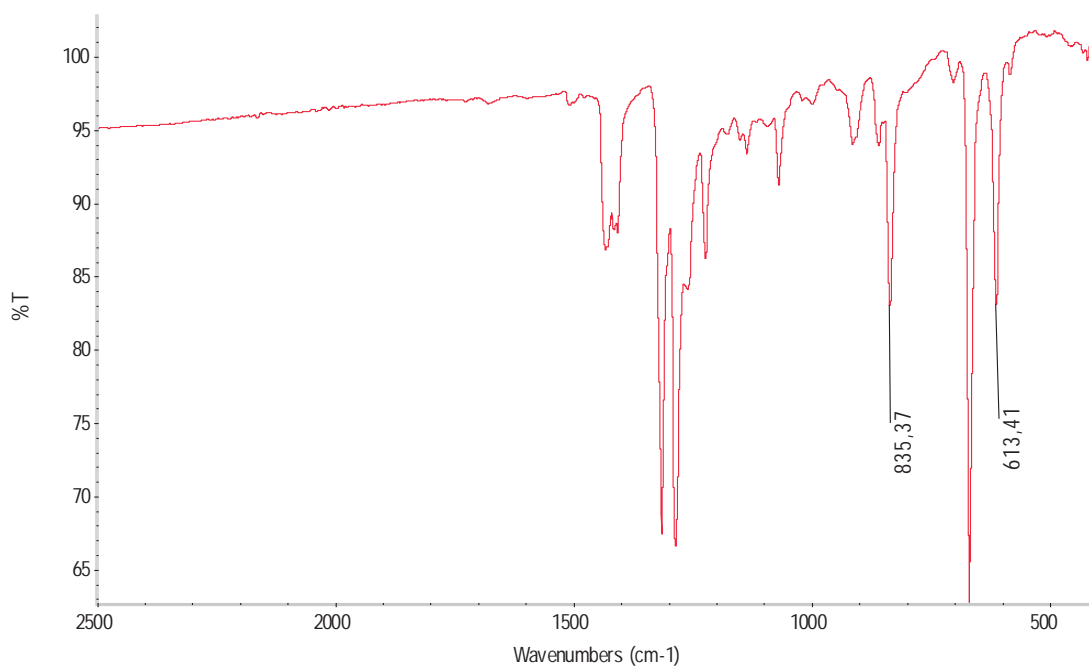
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{22}H_{20}AuCuCl_{10}S_4$ (PM = 1027.70 g/mol): C 25.71, H 1.96, S 12.81. Obtenidos: C 25.34, H 2.21, S 12.43.

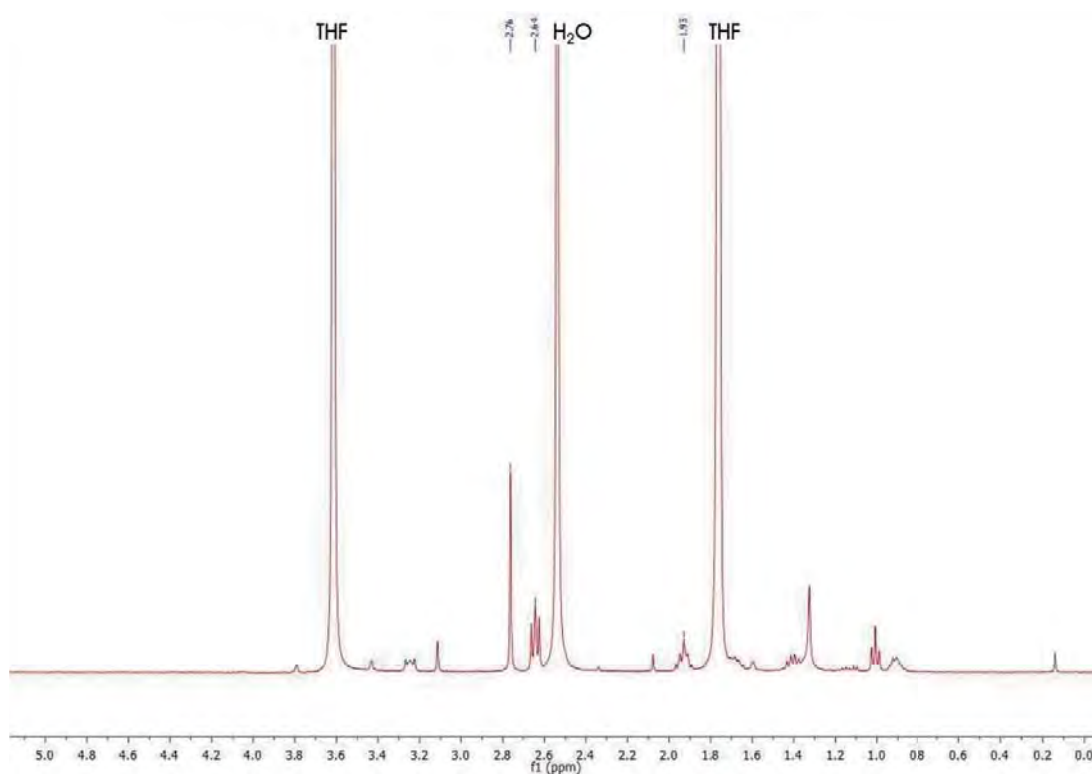
Λ_M (acetona): $112 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 695$ $[Au(C_6Cl_5)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 331$ $[Cu([14]aneS_4)]^+$

FT-IR (ATR): 835 y 613 cm^{-1} .



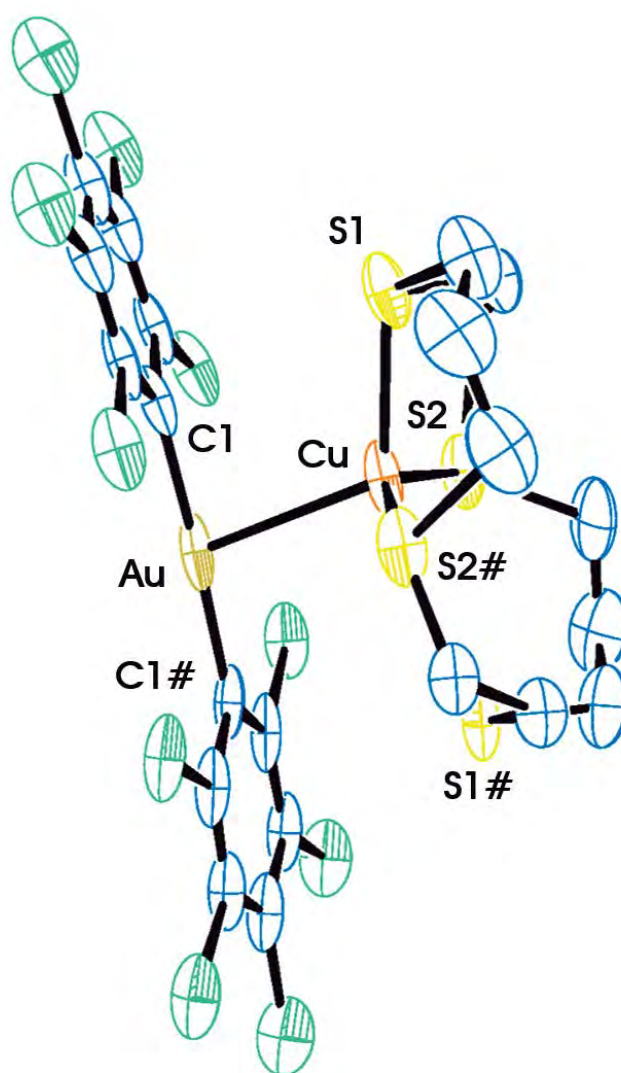
^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 1.93 ppm (q, $^3J_{\text{H-H}} = 2$ Hz, 4H), δ 2.64 ppm (t, $^3J_{\text{H-H}} = 2$ Hz, 8H), δ 2.76 ppm (s, 8H).



Datos estructurales del complejo $[\{Au(C_6Cl_6)_2\}\{Cu([14]aneS_4)\}]$ (5).

Compuesto	5
Fórmula química	$C_{22}H_{20}AuCl_{10}CuS_4$
Color del cristal	Amarillo
Tamaño del cristal	0.285x0.102x0.035
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
a / Å	25.562(15)
b / Å	8.058(4)
c / Å	16.768(7)
α / °	90
β / °	115.09(2)
γ / °	90
V / Å ³	3128(3)
Z	4
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.182
F(000)	1976
T / °C	-168
$2\theta_{max}$ / °	56
Coeficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	6.503
Reflexiones totales	24883
Reflexiones únicas	3723
Completado a θ_{max}	99.8
Corrección de absorción	Numérica
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0555
R [F > 2 σ (F)]	0.0382
wR [F ² , todas las réflex.]	0.1079
Nº de réflex. usadas [F > 2 σ (F)]	3723
Nº parámetros	197
Nº restricciones	201
GooF	1.105
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	2.055

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-Cu	2.680(2)	Cu-S(2)#	2.269(2)
Au-C(1)	2.024(8)	C(1)#-Au-C(1)	177.4(3)
Cu-S(1)	2.399(3)	C(1)#-Au-Cu	101.75(17)
Cu-S(2)	2.232(3)	C(1)-Au-Cu	80.81(17)

Estructura molecular del compuesto **5**.

Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

$$\# = -x+1, y, -z+3/2$$

3.6. Síntesis de $\{[Au(C_6Cl_5)_2]_2[Cu_2([24]aneS_8)]\}$ (6).

Sobre una disolución del ligando L_3 (15.0 mg, 0.031 mmol) en 20 ml de THF se añade $\{[Au_2Cu_2(C_6Cl_5)_4](CH_3CN)_2\}_n$ (50 mg, 0.062 mmol) obteniéndose una disolución amarilla, que tras dos horas de agitación constante se torna incolora. Tras este tiempo, la disolución se concentra mediante evaporación del disolvente hasta un volumen aproximado de 2 ml y, a continuación, se añade *n*-hexano como agente precipitante, dando lugar a la aparición de un sólido blanco.

Rendimiento: 92%.

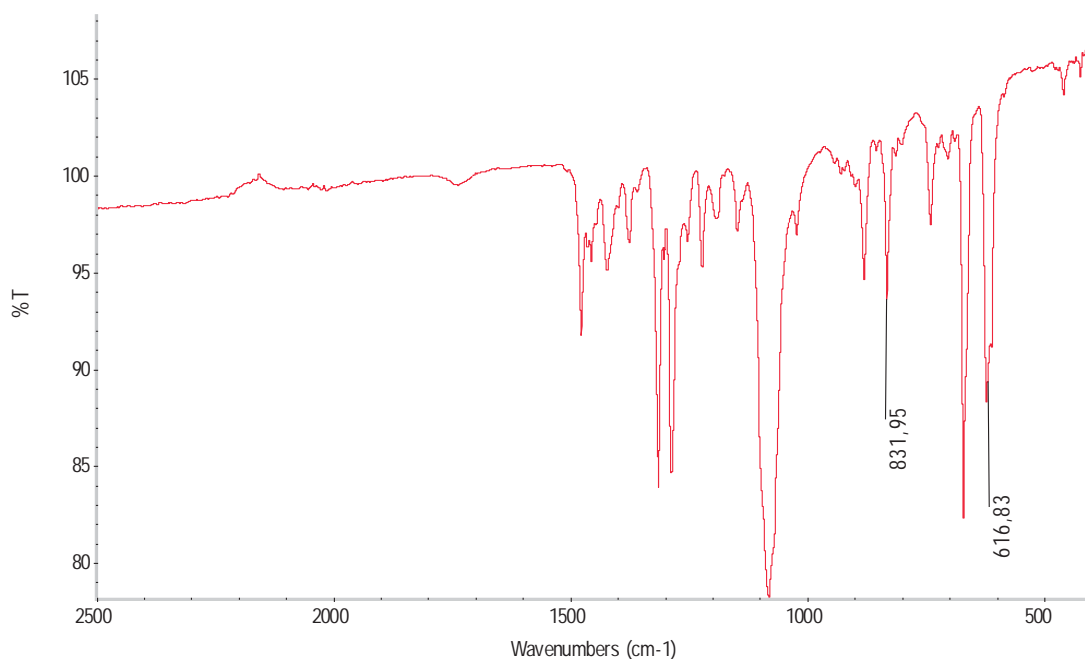
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{40}H_{32}Au_2Cu_2Cl_{20}S_8$ (PM = 1999.29 g/mol): C 24.03, H 1.61, S 12.83. Obtenidos: C 24.49, H 1.86, S 12.68.

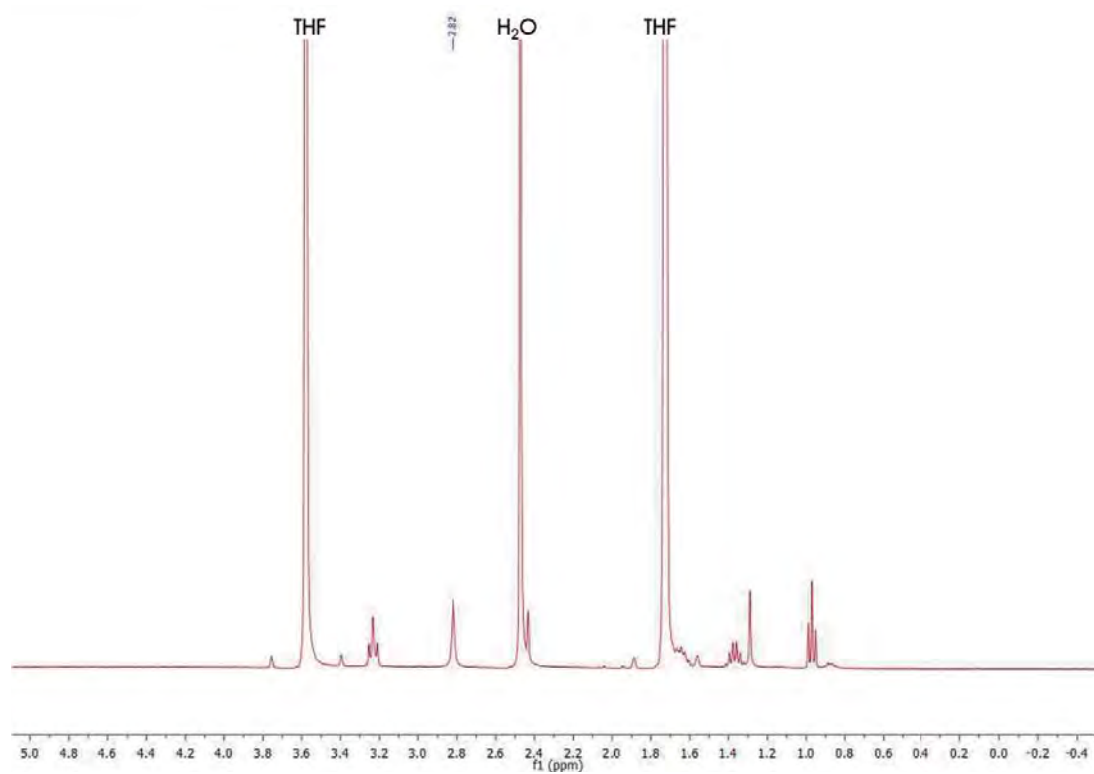
Λ_M (acetona): $199 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 695$ $[Au(C_6Cl_5)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 543$ $[Cu([24]aneS_8)]^+$

FT-IR (ATR): 832 y 617 cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 2.82 ppm (s, 32H).



3.7. Síntesis de $\{[Au(C_6F_5)_2]\{Ag([9]aneS_3)_2\}_2\}_2$ (7).

Sobre una disolución de $\{[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4](Et_2O)_2\}_n$ (50 mg, 0.078 mmol) en 20 ml de tolueno se añade el L₁ (28 mg, 0.157 mmol). Mantenemos la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante tres horas, después de las cuales se evapora el disolvente parcialmente hasta aproximadamente 2 ml. A continuación, se añade *n*-hexano como agente precipitante, dando lugar a la aparición de un sólido blanco.

Rendimiento: 86%.

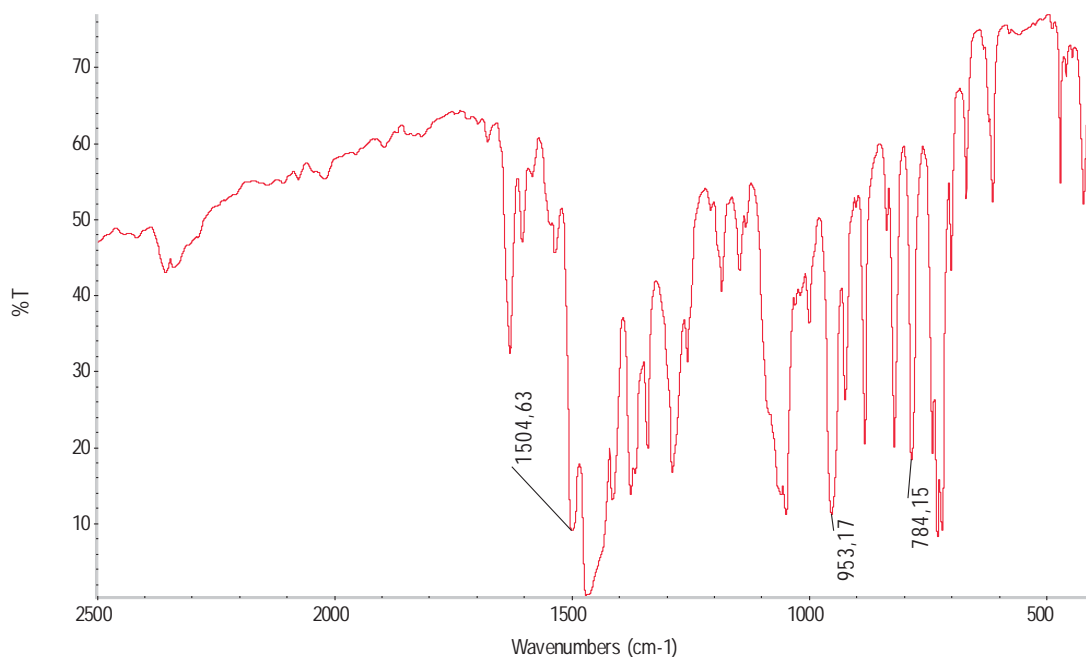
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{48}H_{48}Ag_2Au_2F_{20}S_{12}$ (PM=1999.33 g/mol): C 29.18, H 2.82, S 19.80. Obtenidos: C 29.25, H 2.86, S 19.85.

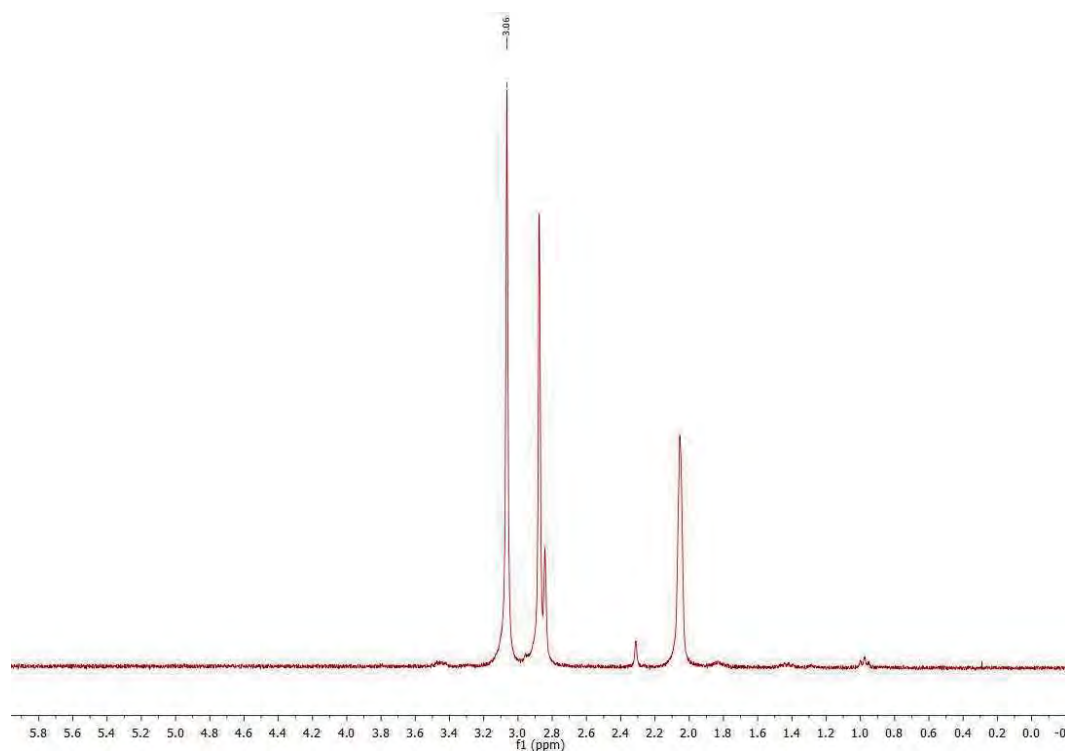
Λ_M (acetona): $66 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 531$ $[Au(C_6F_5)_2]$, (MALDI +) $m/z = 287$ $[Ag([9]aneS_3)]^+$ (22%), 469 $[Ag([9]aneS_3)_2]^+$ (100%).

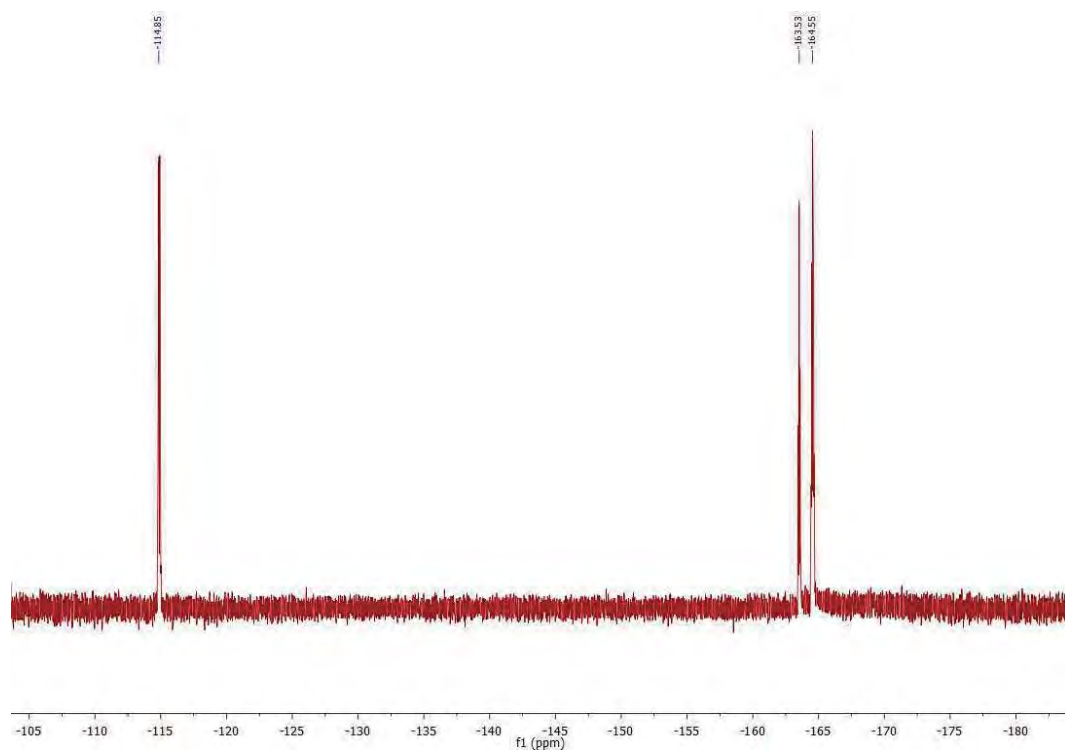
FT-IR (Nujol): 1506, 953 y 784 cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 3.08 ppm (s, 12H).



^{19}F NMR (376 MHz, THF- D_8 , ppm): δ -110.8 (m, 2F, F_o), -158.1 (t, $^3J_{F-F} = 20$ Hz, 1F, F_p), -161.3 ppm (m, 2F, F_m).

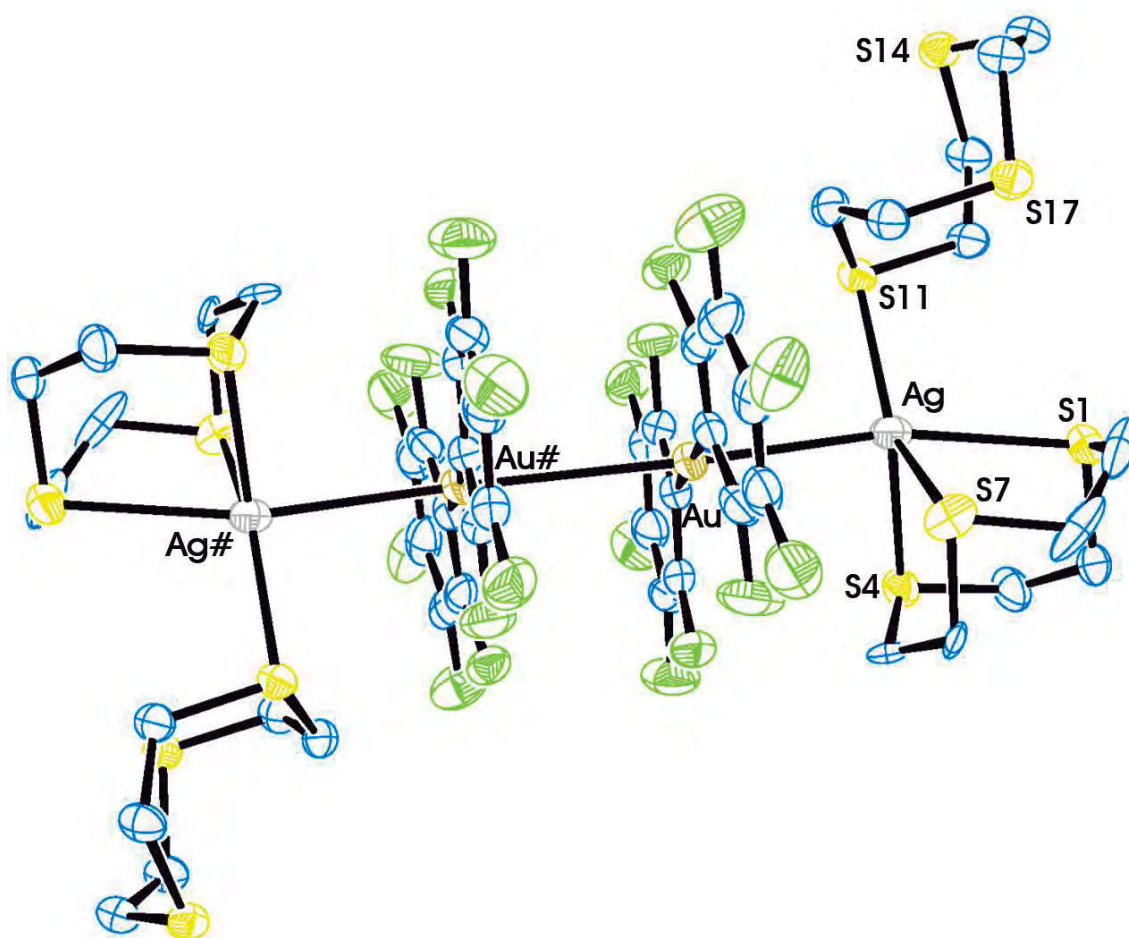


Datos estructurales del complejo $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)_2\}]_2$ (7).

Compuesto	7
Fórmula química	C ₂₄ H ₂₄ AgAuF ₁₀ S ₆
Color del cristal	Incoloro
Tamaño del cristal	0.59x0.56x0.07
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/c
a / Å	14.8817(6)
b / Å	11.4985(5)
c / Å	18.8685(7)
α / °	90
β / °	112.542(2)
γ / °	90
V / Å ³	2982.0(2)
Z	4
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.227
F(000)	999.63
T / °C	-123
2θ _{max} / °	55
Coeficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	6.071
Reflexiones totales	36415
Reflexiones únicas	6824
Completado a θ _{max}	86.0
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0371
R [F > 2σ(F)]	0.0321
wR [F ² , todas las réflex.]	0.0829
Nº de réflex. usadas [F > 2σ(F)]	6824
Nº parámetros	433
Nº restricciones	530
GooF	0.998
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	4.461

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-C(1)	2.048(5)	Ag-S(4)	2.5612(10)
Au-C(7)	2.047(5)	Ag-S(7)	2.5965(11)
Au-Ag	3.0763(4)	Ag-S(11)	2.4727(10)
Au-Au#	3.3702(3)	C(7)-Au-C(1)	177.83(16)
Ag-S(1)	2.8907(11)	Ag-Au-Au#	160.879(11)

Estructura molecular del compuesto 7.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

$$\# = -x+1, -y, -z+1$$

3.8. Síntesis de $\{[Au(C_6F_5)_2]\{Ag([14]aneS_4)\}_2\}_2$ (**8**).

El ligando **L**₂ (42 mg, 0.156 mmol) se añade sobre una disolución de $\{[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4](Et_2O)_2\}_n$ (100 mg, 0.156 mmol) en 20 ml de tolueno obteniéndose una disolución incolora. Tras tres horas de agitación constante se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 2 ml. La adición de *n*-hexano conduce a la precipitación del compuesto **8**, que se separa de la mezcla mediante filtración.

Rendimiento: 65%.

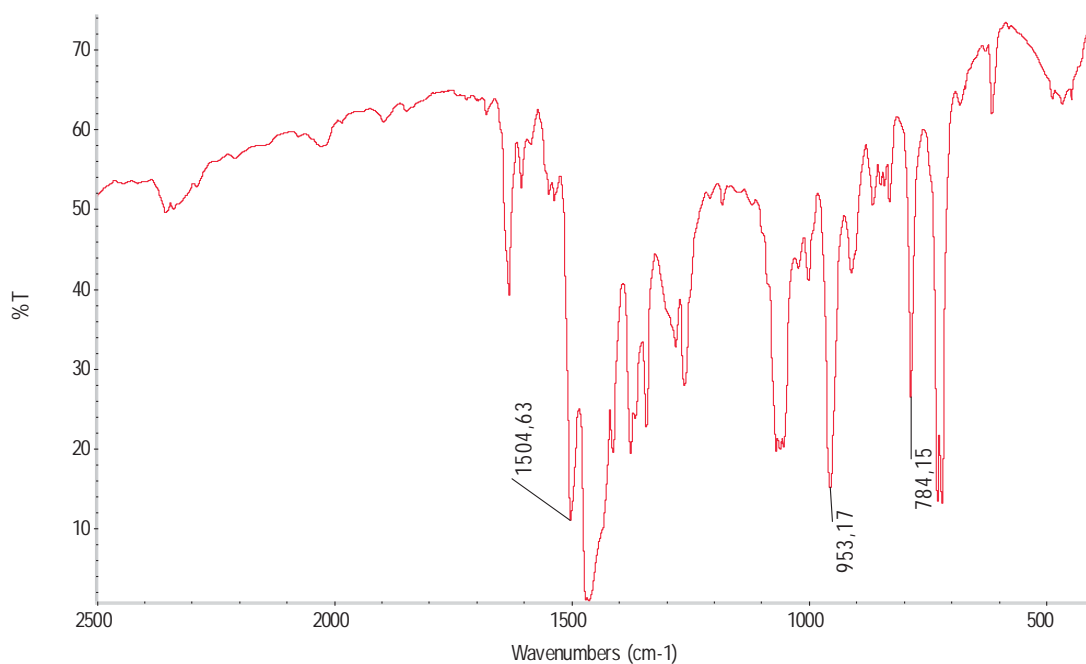
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{44}H_{40}Ag_2Au_2F_{20}S_8$ (PM=1814.96 g/mol); C 29.14, H 2.23, S 14.12. Obtenidos: C 29.06, H 2.18, S 14.08.

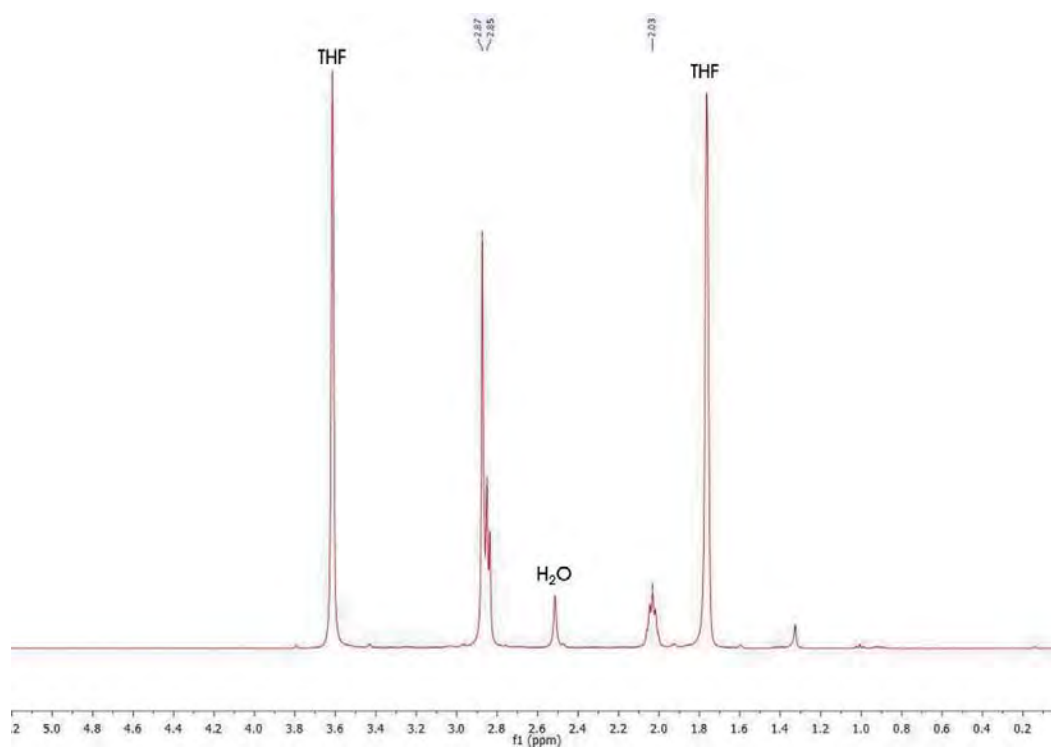
Λ_M (acetona): $90 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 531 [Au(C_6F_5)_2]$, (MALDI +) $m/z = 377 [Ag([14]aneS_4)]^+$

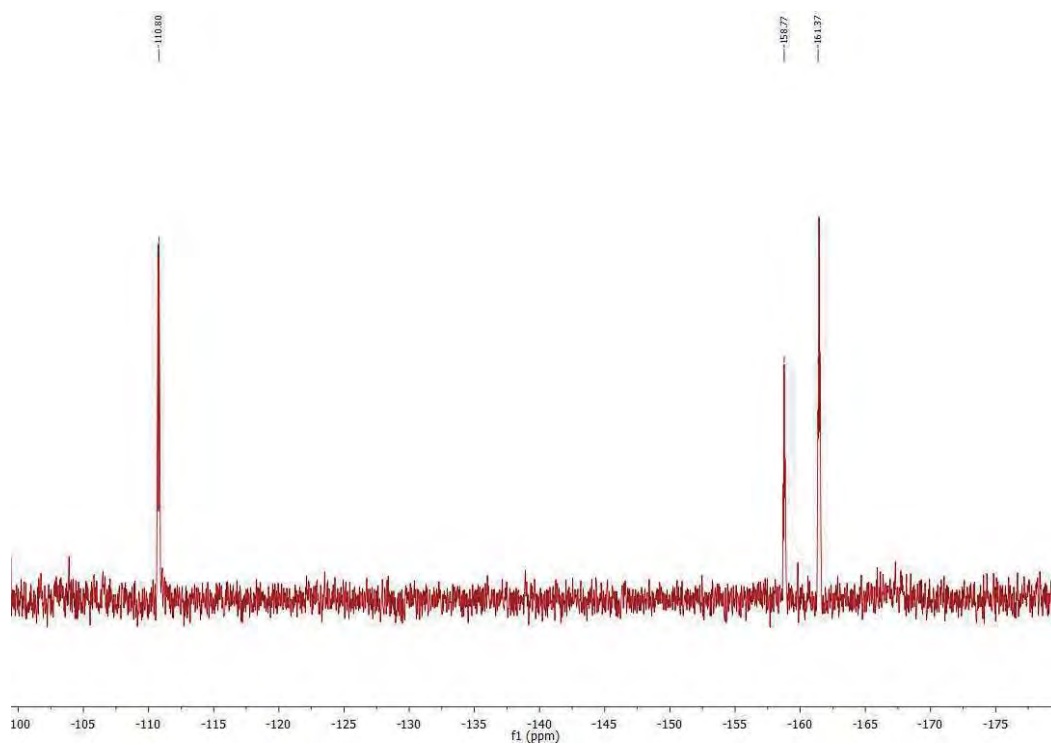
FT-IR (Nujol): 1505, 953 y 784 cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 2.03 ppm (q, $^3J_{\text{H-H}} = 2$ Hz, 4H), δ 2.85 ppm (t, $^3J_{\text{H-H}} = 2$ Hz, 8H), δ 2.87 ppm (s, 8H).



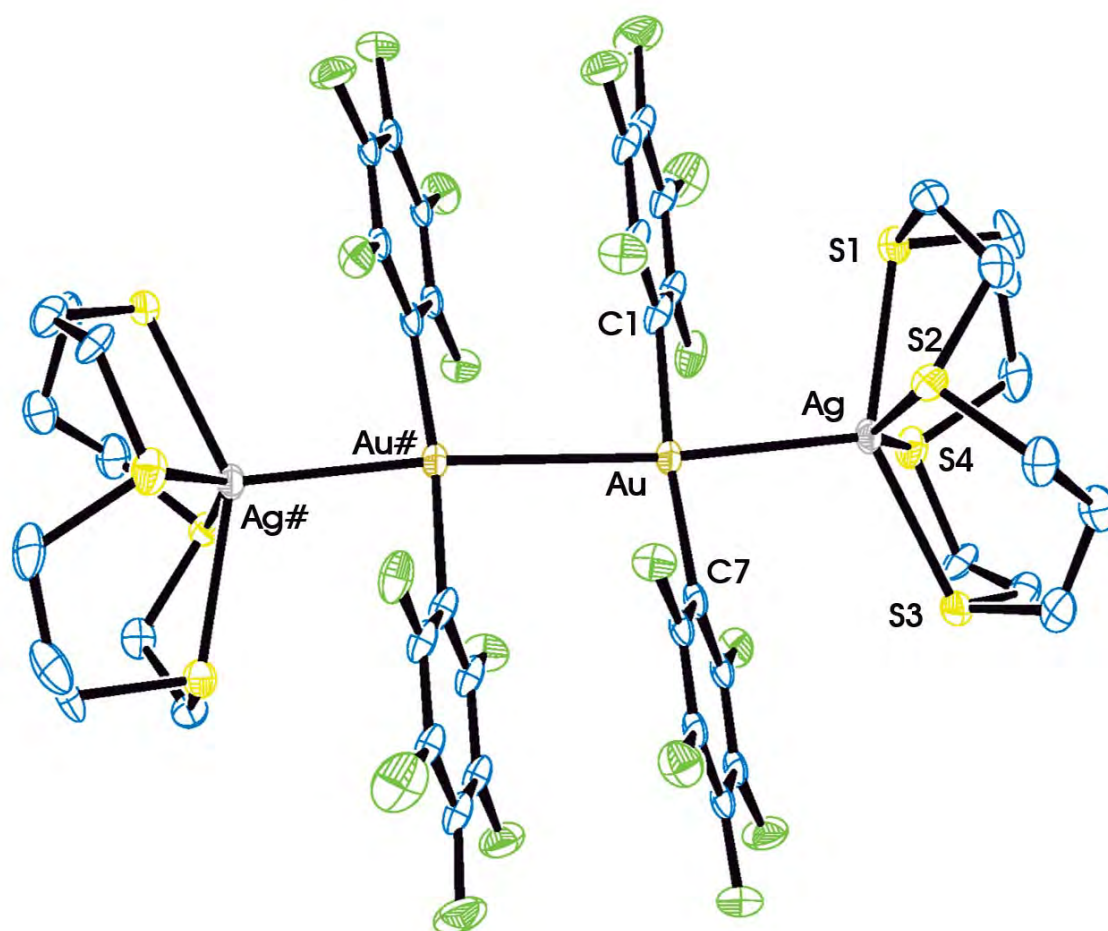
^{19}F NMR (376 MHz, THF- D_8 , ppm): δ -110.8 (m, 2F, F_o), -158.7 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 1F, F_p), -161.4 ppm (m, 2F, F_m).



Datos estructurales del complejo $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ag([14]aneS_4)\}]_2$ (8).

Compuesto	8
Fórmula química	$C_{44}H_{40}Ag_2Au_2F_{20}S_8$
Color del cristal	Incoloro
Tamaño del cristal	0.30x0.25x0.05
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
a / Å	20.5373(7)
b / Å	13.4874(3)
c / Å	19.7896(6)
α / °	90
β / °	96.465(3)
γ / °	90
V / Å ³	5446.8(3)
Z	4
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.213
F(000)	3456
T / °C	-123
$2\theta_{max}$ / °	57
Coeficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	6.487
Reflexiones totales	23452
Reflexiones únicas	6377
Completado a θ_{max}	98.8
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0951
R [F > 2 σ (F)]	0.1327
wR [F ² , todas las réflex.]	0.3329
Nº de réflex. usadas [F > 2 σ (F)]	6377
Nº parámetros	260
Nº restricciones	0
GooF	1.128
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	9.306

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-C(1)	2.031(10)	Ag-S(3)	2.681(7)
Au-C(7)	2.070(11)	Ag-S(4)	2.706(7)
Au-Ag	2.7724(18)	C(1)-Au-C(7)	174.1(6)
Au-Au#	3.2023(17)	C(1)-Au-Ag	87.4(4)
Ag-S(1)	2.638(7)	C(7)-Au-Ag	86.9(4)
Ag-S(2)	2.643(6)	Ag-Au-Au#	174.18(6)

Estructura molecular del compuesto **8**.

Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

$$\# = -x+3/2, -y+1/2, -z+1$$

3.9. Síntesis de $\{[Au(C_6F_5)_2]_2[Ag_2([24]aneS_8)]\}$ (9).

Sobre una disolución del compuesto heterometálico de Au(I)/Ag(I) $\{[Au_2Ag_2(C_6F_5)_4](Et_2O)_2\}_n$ (100 mg, 0.156 mmol) en 20 ml de tolueno se añade el ligando L_3 (38 mg, 0.078 mmol) obteniéndose una disolución incolora. Tras tres horas en agitación constante, la disolución se concentra mediante evaporación del disolvente hasta un volumen aproximado de 2 ml y, a continuación, se añade *n*-hexano como agente precipitante, dando lugar a la aparición de un sólido blanco.

Rendimiento: 90%.

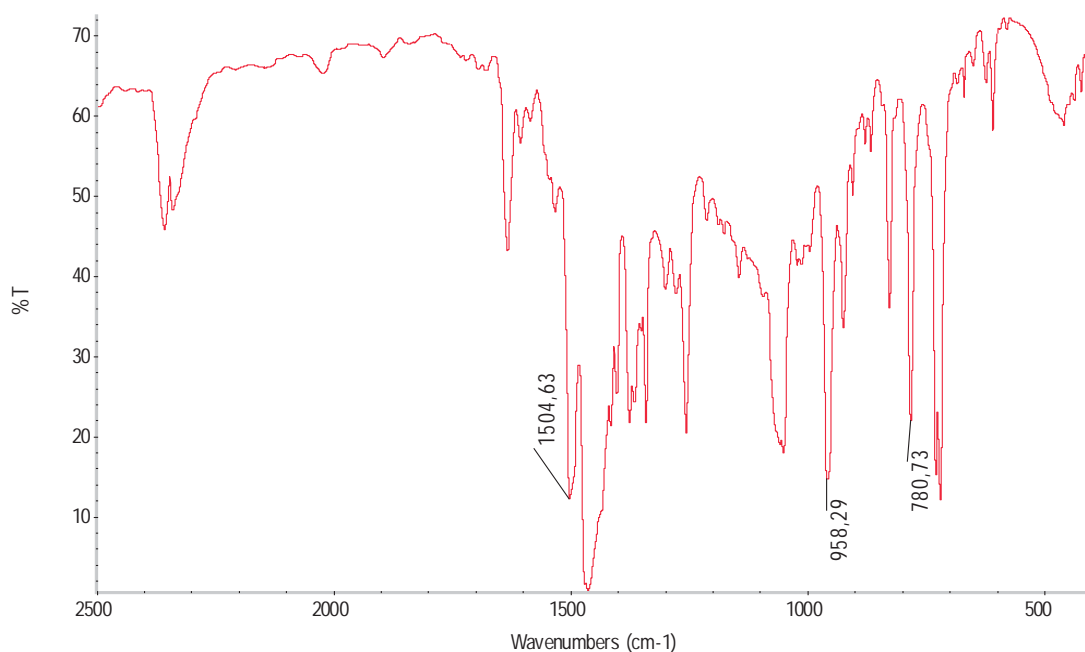
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{40}H_{32}Ag_2Au_2F_{20}S_8$ (PM=1758.85 g/mol): C 27.31, H 1.83, S 14.58. Obtenidos: C 27.36, H 1.78, S 14.54.

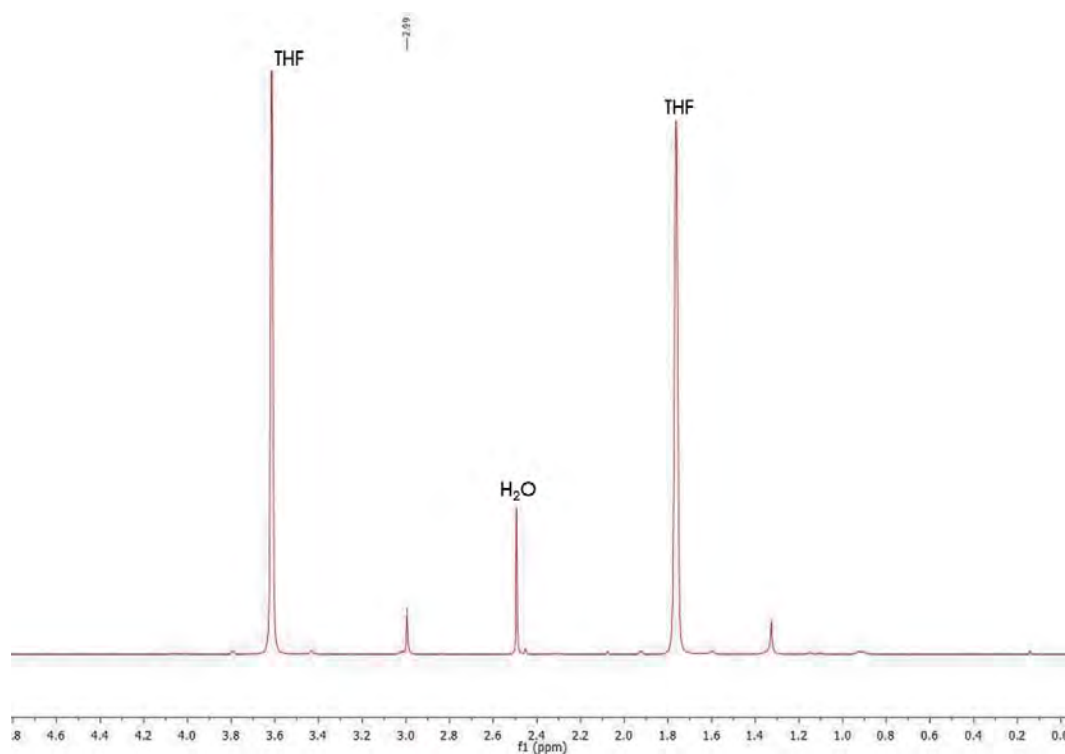
Λ_M (acetona): $159 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 531 [Au(C_6F_5)_2]$, (MALDI +) $m/z = 589 [Ag([24]aneS_8)]^+$

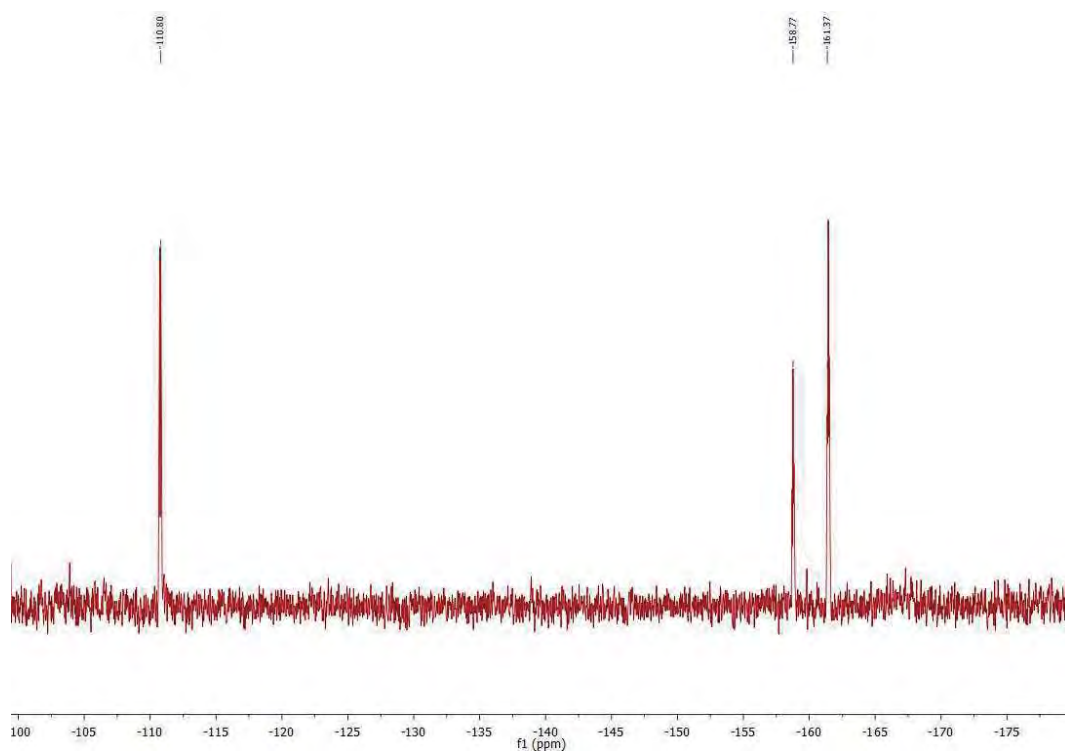
FT-IR (Nujol): 1502, 958 y 781 cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 2.99 ppm (s, 32H).



^{19}F NMR (376 MHz, THF- D_8 , ppm): δ -111.3 (m, 2F, F_o), -159.8 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 1F, F_p), -161.4 ppm (m, 2F, F_m).

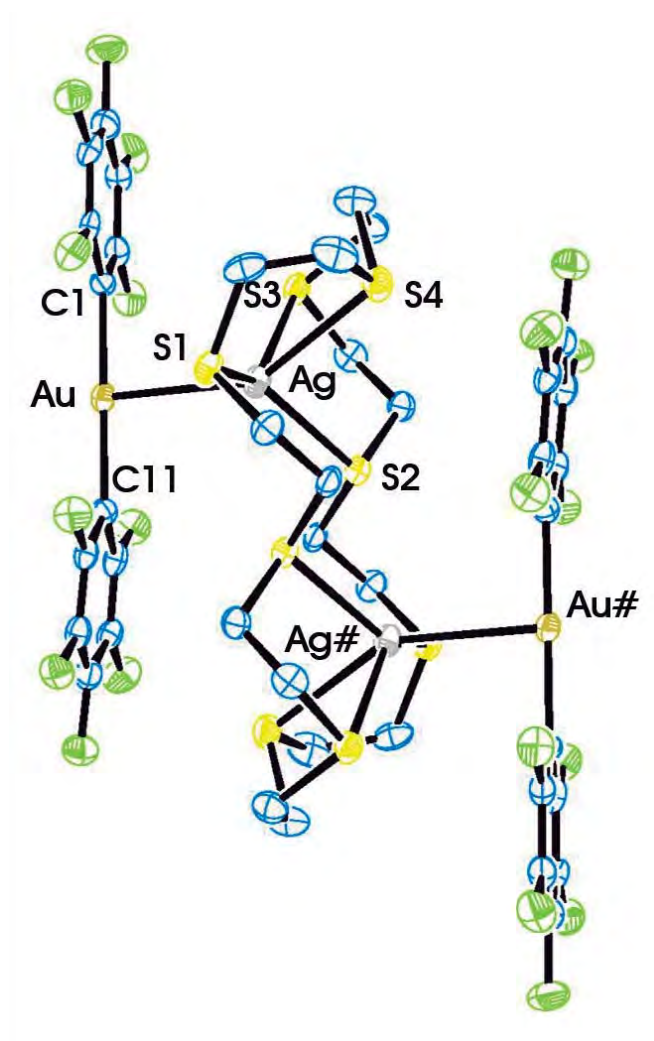


Datos estructurales del complejo $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Ag_2([24]aneS_8)\}]$ (9).

Compuesto	9
Fórmula química	$C_{40}H_{32}Ag_2Au_2F_{20}S_8$
Color del cristal	Incoloro
Tamaño del cristal	0.45x0.15x0.08
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a / Å	9.7697(6)
b / Å	10.3420(6)
c / Å	13.2998(8)
α / °	69.799(3)
β / °	80.194(3)
γ / °	72.771(3)
V / Å ³	1201.07(12)
Z	1
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.432
F(000)	832
T / °C	-103
$2\theta_{max}$ / °	55
Coeficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	7.351
Reflexiones totales	17117
Reflexiones únicas	5483
Completado a θ_{max}	96.0
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0511
R [F > 2 σ (F)]	0.0326
wR [F ² , todas las réflex.]	0.0870
Nº de réflex. usadas [F > 2 σ (F)]	5483
Nº parámetros	325
Nº restricciones	74
GooF	1.055
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	3.846

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-C(1)	2.037(5)	Ag-S(3)	2.8800(15)
Au-C(11)	2.042(4)	Ag-S(4)	2.5900(12)
Au-Ag	2.8583(4)	C(1)-Au-C(11)	177.75(18)
Au-Au#	3.5580(3)	C(1)-Au-Ag	86.8(2)
Ag-S(1)	2.5881(12)	C(11)-Au-Ag	93.7(2)
Ag-S(2)	2.7231(13)		

Estructura molecular del compuesto **9**.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

$$\# = -x+1, -y+2, -z+1$$

3.10. Síntesis de $\{[Au(C_6Cl_5)_2]\{Ag([9]aneS_3)}\}_2$ (10a-10b).

Síntesis del isómero *E*- $\{[Au(C_6Cl_5)_2]\{Ag([9]aneS_3)}\}_2$ (10a)

Sobre una suspensión de $[Au_2Ag_2(C_6Cl_5)_4]_n$ (100 mg, 0.124 mmol) en 20 ml de THF se añade el L_1 (22 mg, 0.124 mmol). Mantenemos la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante tres horas, durante las cuales el sólido en suspensión va desapareciendo dando lugar a una disolución incolora. Después, se evapora el disolvente parcialmente hasta aproximadamente 2 ml y finalmente se añade *n*-hexano como agente precipitante, dando lugar a la aparición de un sólido amarillo.

Rendimiento: 89%.

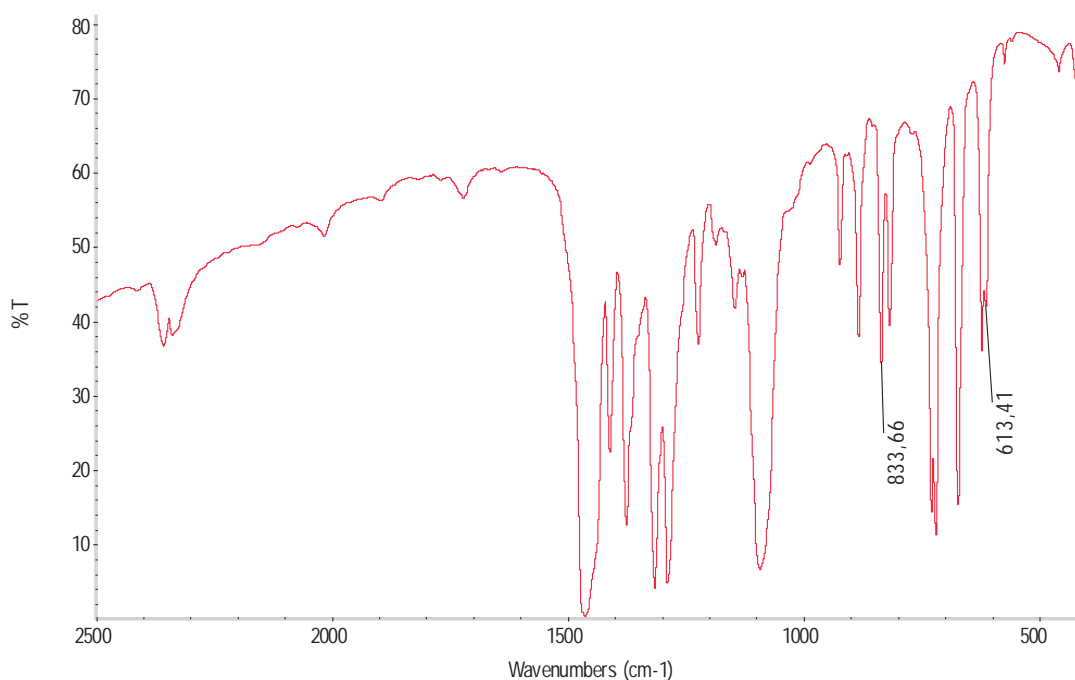
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{36}H_{24}Ag_2Au_2Cl_{20}S_6$ (PM=1967.69 g/mol): C 21.97, H 1.23, S 9.78. Obtenidos: C 21.94, H 1.22, S 10.05.

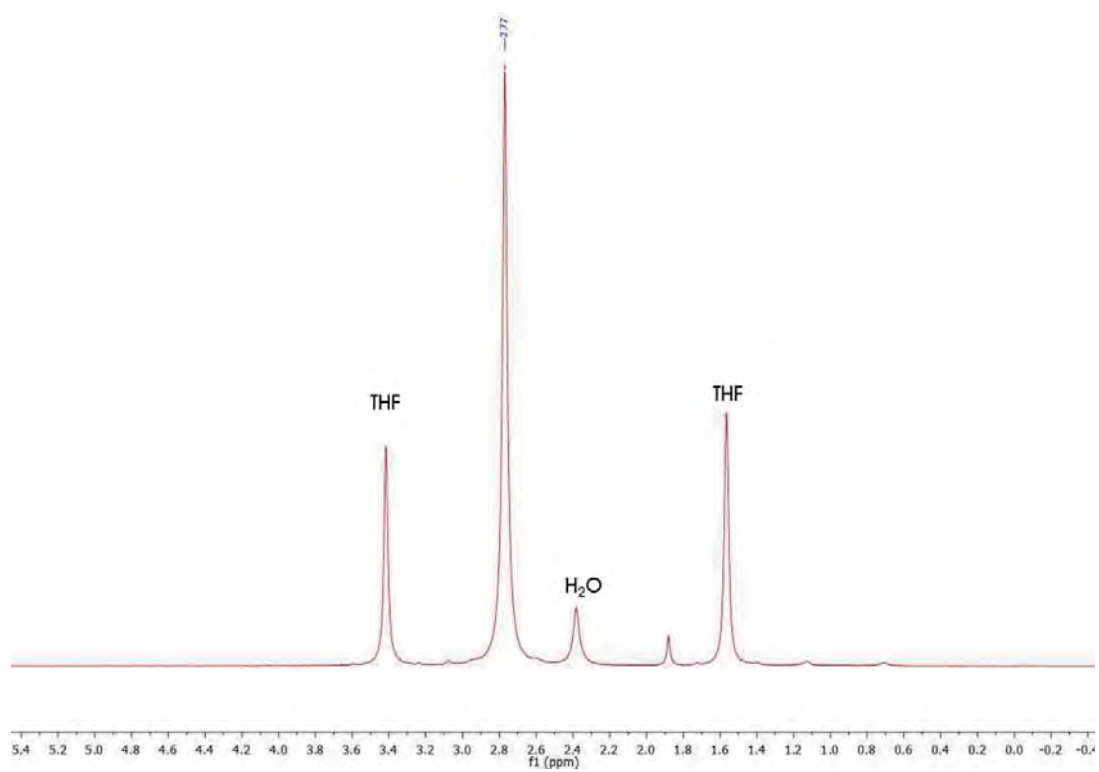
Λ_M (acetona): $67 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 695 [Au(C_6Cl_5)_2]^+$, (MALDI +) $m/z = 269 [Ag([9]aneS_3)]^+$.

FT-IR (Nujol): 834 y 613 cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 2.77 ppm (s, 12H).

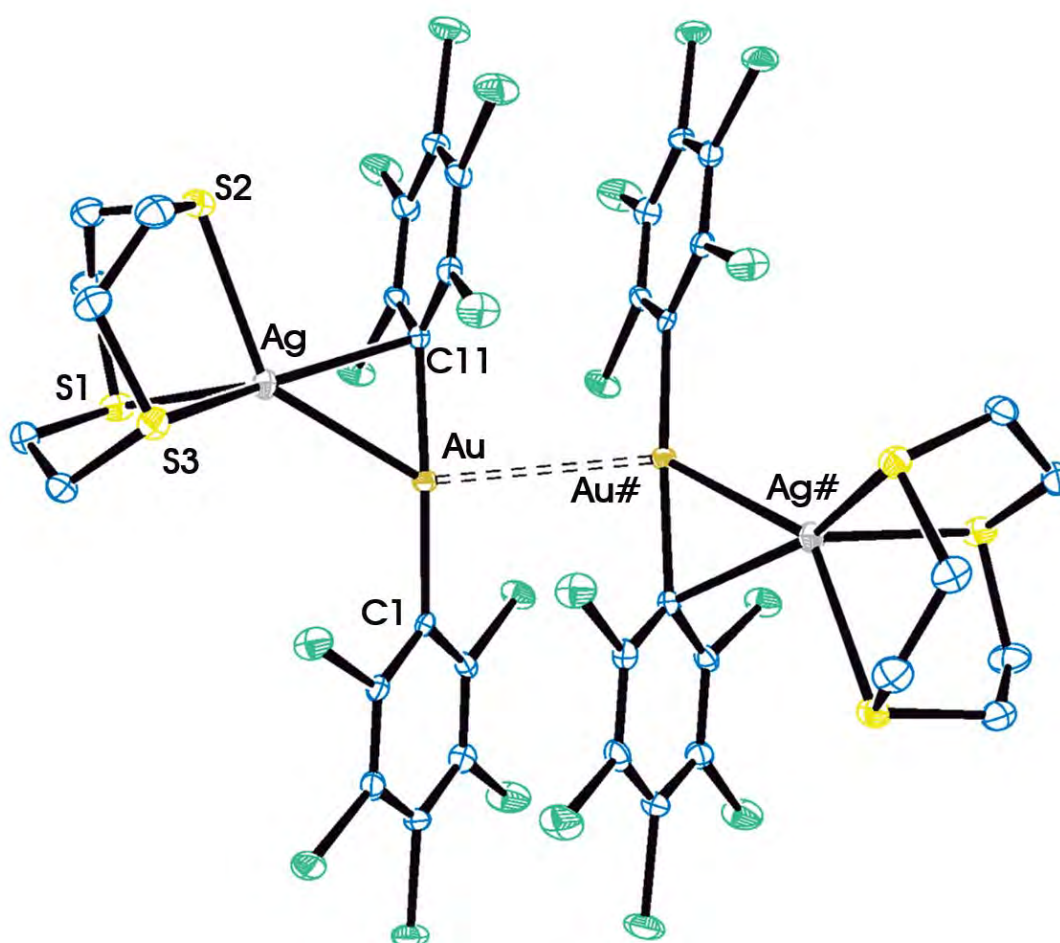


Datos estructurales del complejo $E-[\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)\}]_2$ (10a).

Compuesto	10a
Fórmula química	$C_{36}H_{24}Ag_2Au_2Cl_{20}S_6$
Color del cristal	Amarillo
Tamaño del cristal	0.38x0.20x0.14
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2c
a / Å	23.4283(5)
b / Å	8.78750(109)
c / Å	28.3331(6)
α / °	90
β / °	111.604(2)
γ / °	90
V / Å ³	5423.34(19)
Z	4
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.410
F(000)	3712
T / °C	-173
$2\theta_{max}$ / °	51
Coeficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	7.353
Reflexiones totales	16088
Reflexiones únicas	5021
Completado a θ_{max}	100
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinó	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0199
R [F > 2 σ (F)]	0.0167
wR [F ² , todas las réflex.]	0.0401
Nº de réflex. usadas [F > 2 σ (F)]	5021
Nº parámetros	298
Nº restricciones	0
GooF	1.120
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	1.537

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-C(1)	2.052(3)	Ag-S(2)	2.6859(8)
Au-C(11)	2.063(3)	Ag-S(3)	2.5698(8)
Au-Ag	2.7501(2)	Ag-Au-Au#	136.388(6)
Au-Au#	3.4136 (1)	C(1)-Au-C(11)	172.57(11)
Ag-C(11)	2.461(3)	C(1)-Au-Ag	59.49(8)
Ag-S(1)	2.5778(8)	C(11)-Au-Ag	120.85(9)

Estructura molecular del compuesto 10a.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

$$\# = 1-x, y, -z+1/2$$

Síntesis del isómero Z- $\{[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]\text{-}[\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)]\}_2$ (10b)

Sobre una suspensión de $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]_n$ (100 mg, 0.124 mmol) en 20 ml de diclorometano se añade el L_1 (22 mg, 0.124 mmol). Mantenemos la reacción a temperatura ambiente durante tres horas, después de las cuales precipita un sólido amarillo que separamos de la mezcla de reacción por filtración.

Rendimiento: 71%.

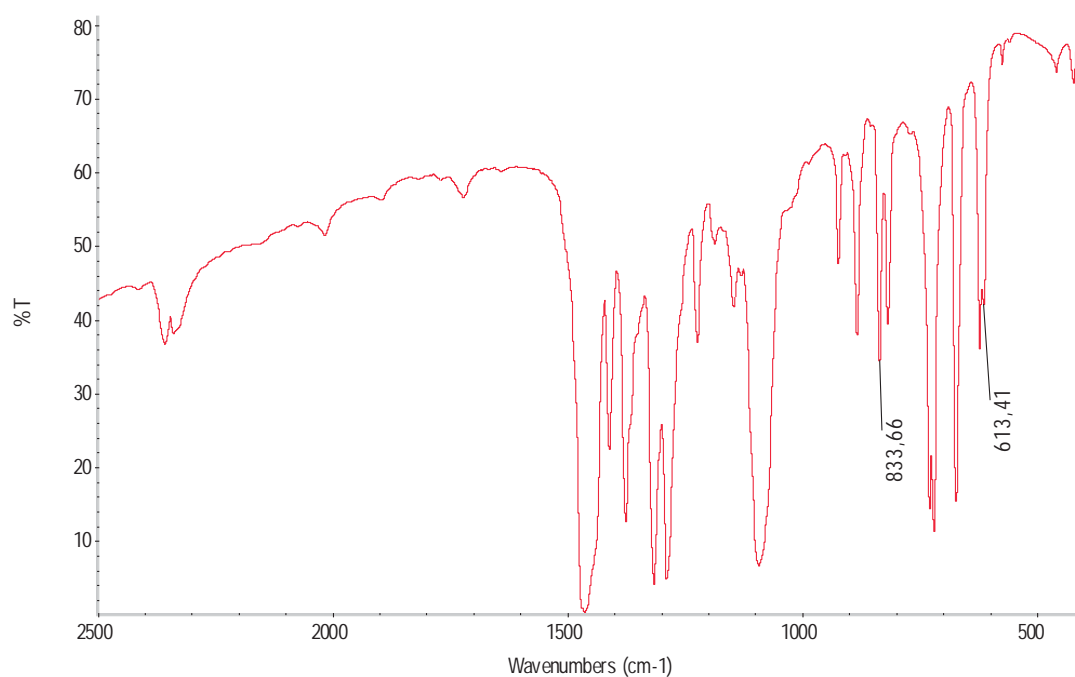
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{Ag}_2\text{Au}_2\text{Cl}_{20}\text{S}_6$ (PM=1967.69 g/mol): C 21.97, H 1.23, S 9.78. Obtenidos: C 22.26, H 1.22, S 10.24.

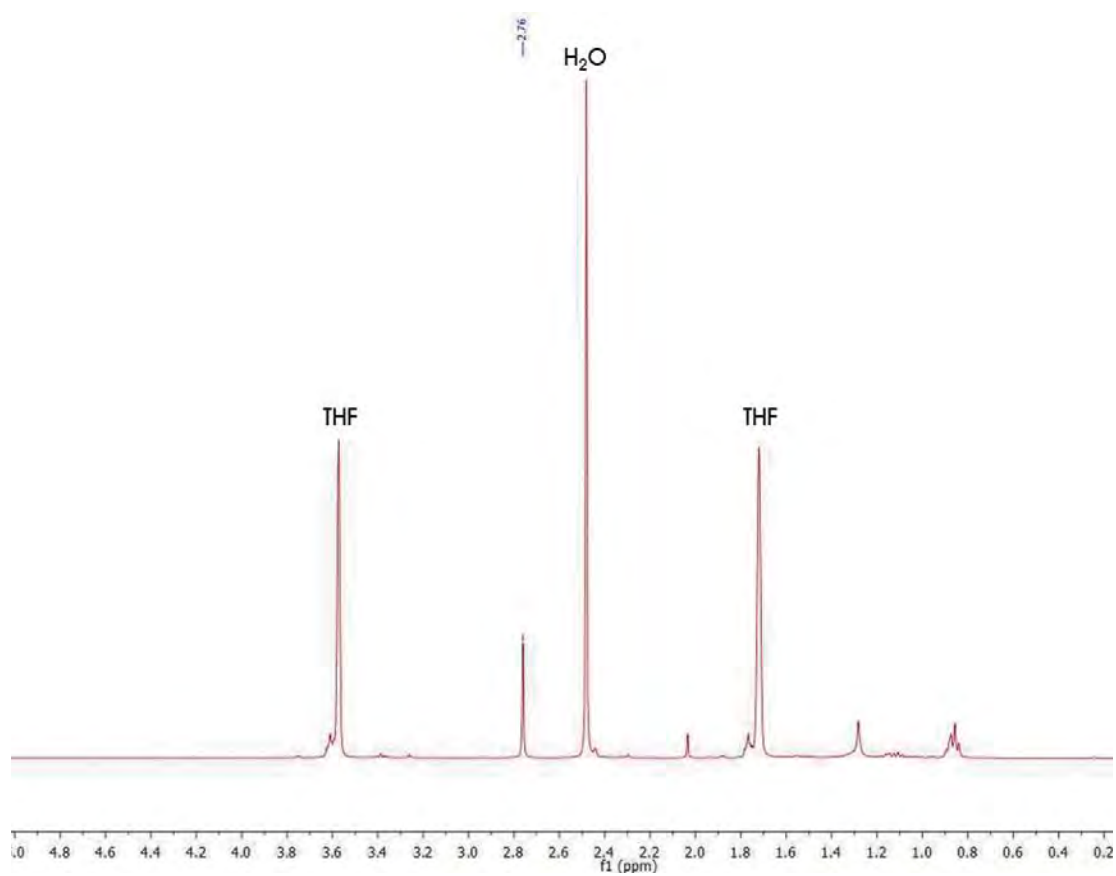
Λ_M (acetona): $64 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 695$ $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$, (MALDI +) $m/z = 269$ $[\text{Ag}([\text{9}]\text{aneS}_3)]^+$.

FT-IR (Nujol): 834 y 613 cm^{-1} .



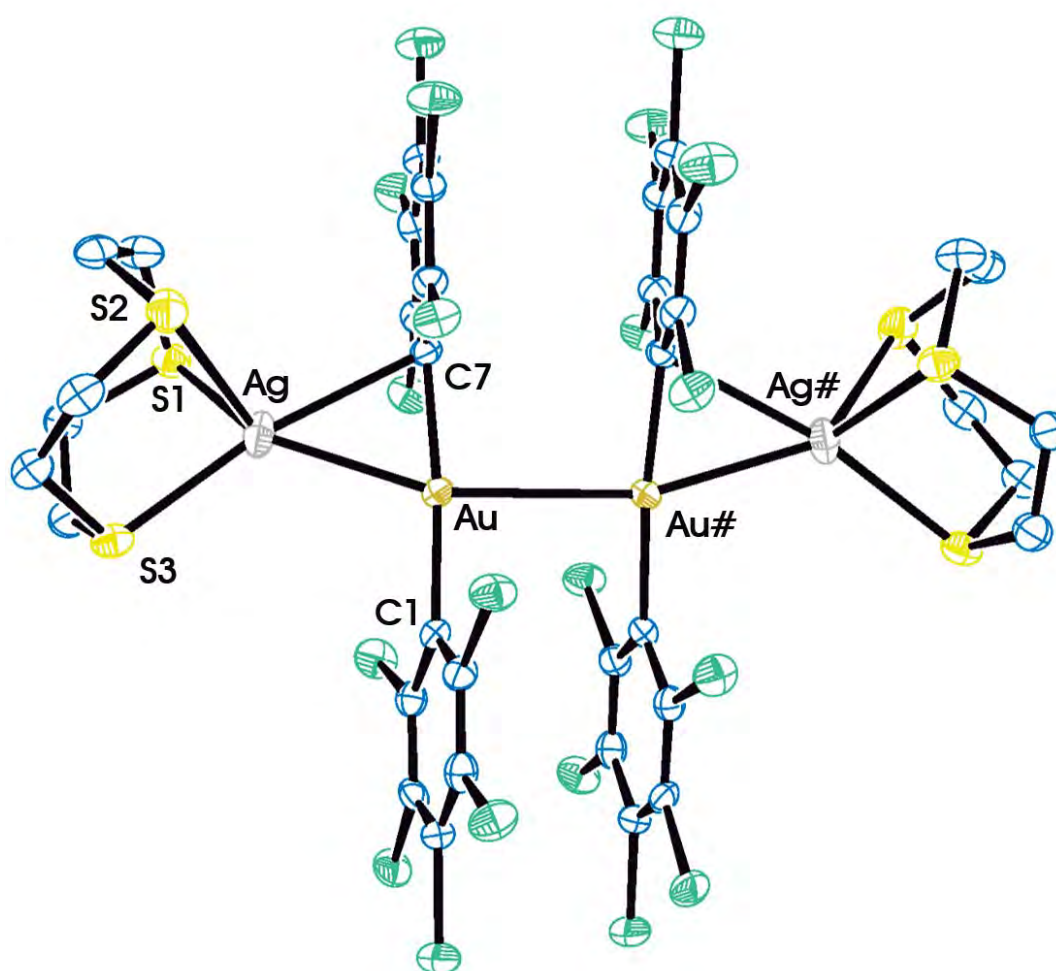
^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 2.77 ppm (s, 12H).



Datos estructurales del complejo Z- $\{[Au(C_6Cl_5)_2]\{Ag([9]aneS_3)\}_2\}$ (10b).

Compuesto	10b
Fórmula química	C ₃₆ H ₂₄ Ag ₂ Au ₂ Cl ₂₀ S ₆
Color del cristal	Amarillo
Tamaño del cristal	0.40x0.22x0.17
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2c
a / Å	24.2987(8)
b / Å	15.5340(4)
c / Å	17.1549(5)
α / °	90
β / °	124.092(1)
γ / °	90
V / Å ³	5362.4(3)
Z	4
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.437
F(000)	3721
T / °C	-100
2 θ_{max} / °	55
Coeficiente de absorción μ (Mo-K α) / mm ⁻¹	7.437
Reflexiones totales	41391
Reflexiones únicas	6146
Completado a θ_{max}	100
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refin	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0651
R [F > 2 σ (F)]	0.0276
wR [F ² , todas las réflex.]	0.0607
Nº de réflex. usadas [F > 2 σ (F)]	6146
Nº parámetros	346
Nº restricciones	0
Goof	1.040
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	2.105

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-C(1)	2.054(4)	Ag-S(2)	2.6040(11)
Au-C(7)	2.062(4)	Ag-S(3)	2.5797(11)
Au-Ag	2.6772(3)	Ag-Au-Au#	159.311(10)
Au-Au#	3.0397(3)	C(1)-Au-C(7)	174.26(14)
Ag-C(7)	2.677(4)	C(1)-Au-Ag	107.17(14)
Ag-S(1)	2.6049(11)	C(7)-Au-Ag	67.35(15)

Estructura molecular del compuesto **10b**.

Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

$$\# = -x+1, y, -z+3/2$$

3.11. Síntesis de $\{[Au(C_6Cl_5)_2]\{Ag([9]aneS_3)_2\}\}_2$ (11).

Sobre una suspensión rosa de $[Au_2Ag_2(C_6Cl_5)_4]_n$ (50 mg, 0.062 mmol) en 20 ml de THF se añade el L_1 (22 mg, 0.124 mmol), lo que da lugar a la formación de una disolución incolora con el paso del tiempo. Mantenemos la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante tres horas, después de las cuales se evapora el disolvente parcialmente hasta aproximadamente 2 ml. A continuación, se añade *n*-hexano como agente precipitante, dando lugar a la aparición de un sólido amarillo.

Rendimiento: 83%.

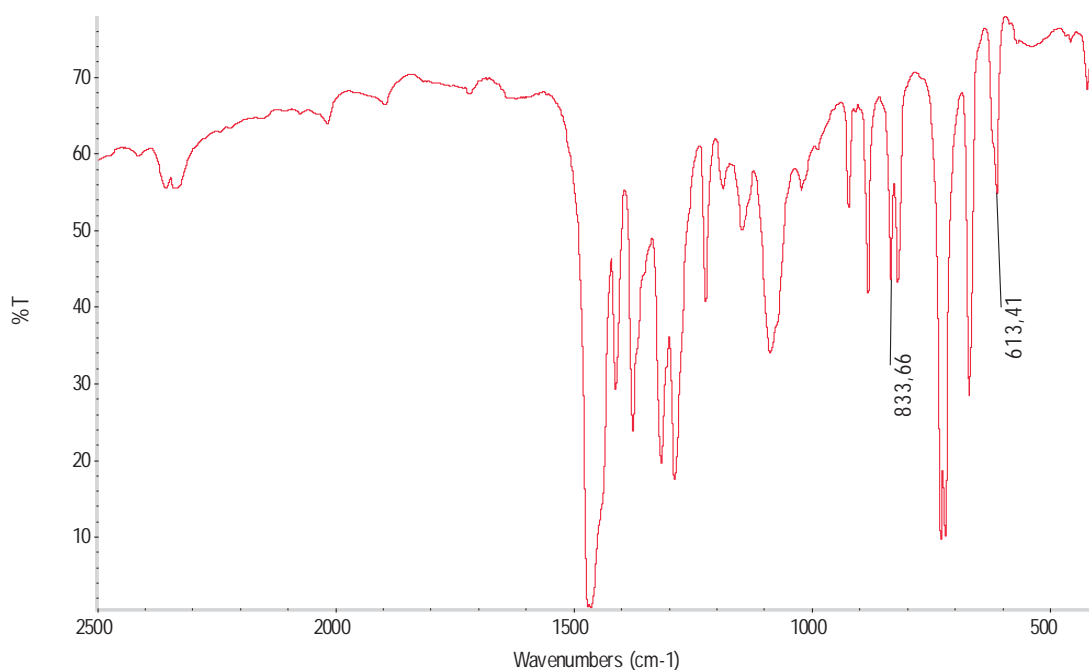
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{48}H_{48}Ag_2Au_2Cl_{20}S_{12}$ (PM=2328.41 g/mol): C 24.76, H 2.08, S 16.53. Obtenidos: C 25.17, H 2.20, S 26.26.

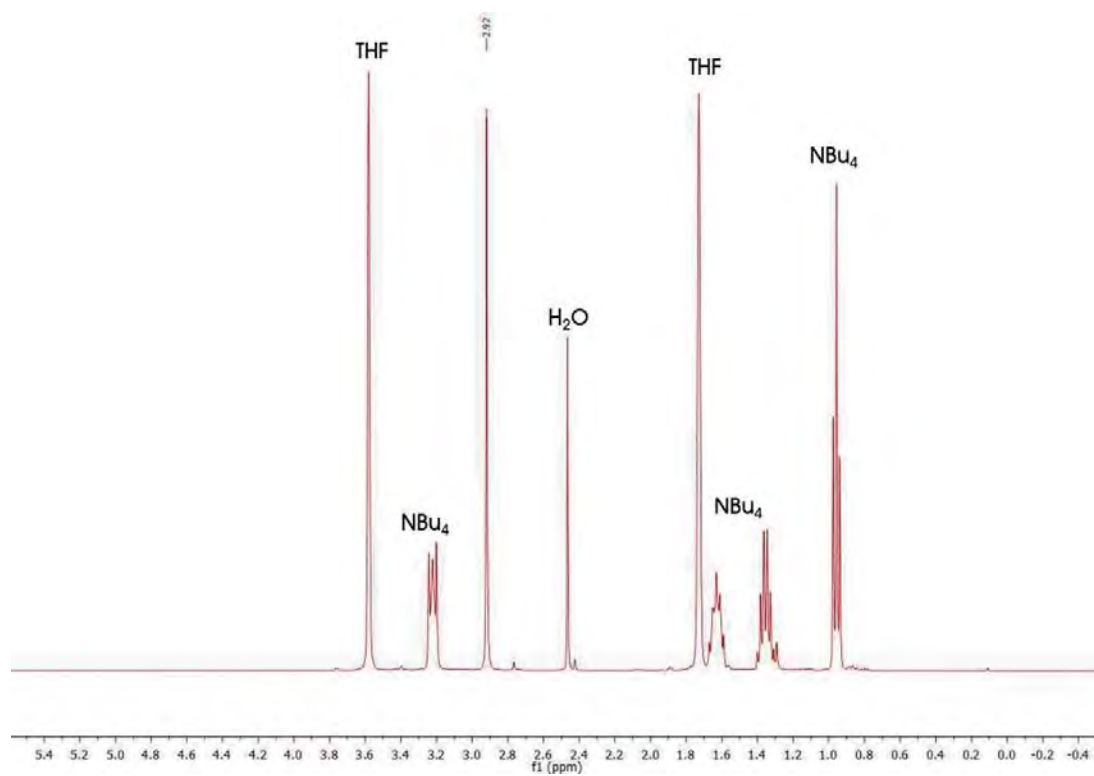
Λ_M (acetona): $97 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 695 [Au(C_6F_5)_2]$, (MALDI +) $m/z = 469 [Ag([9]aneS_3)_2]^+$.

FT-IR (Nujol): 834 y 613 cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 2.92 ppm (s, 12H).



3.12. Síntesis de $\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([14]aneS_4)\}$ (**12**).

El ligando **L**₂ (33 mg, 0.124 mmol) se añade sobre una suspensión de $[Au_2Ag_2(C_6Cl_5)_4]_n$ (100 mg, 0.124 mmol) en 20 ml de THF obteniéndose una disolución incolora. Tras tres horas de agitación constante se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 2 ml. La adición de *n*-hexano conduce a la precipitación del compuesto **12** como un sólido blanco, que se separa de la mezcla de reacción mediante filtración.

Rendimiento: 84%.

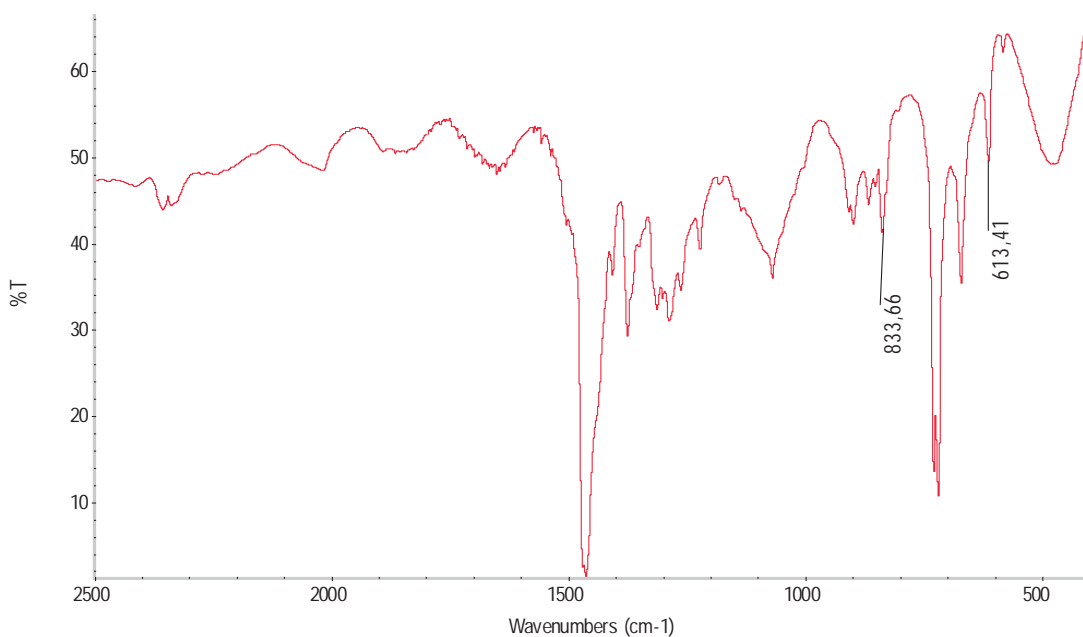
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{44}H_{40}Ag_2Au_2Cl_{20}S_8$ (PM=2144.04 g/mol): C 24.65, H 1.88, S 11.96. Obtenidos: C 24.63, H 1.97, S 11.95.

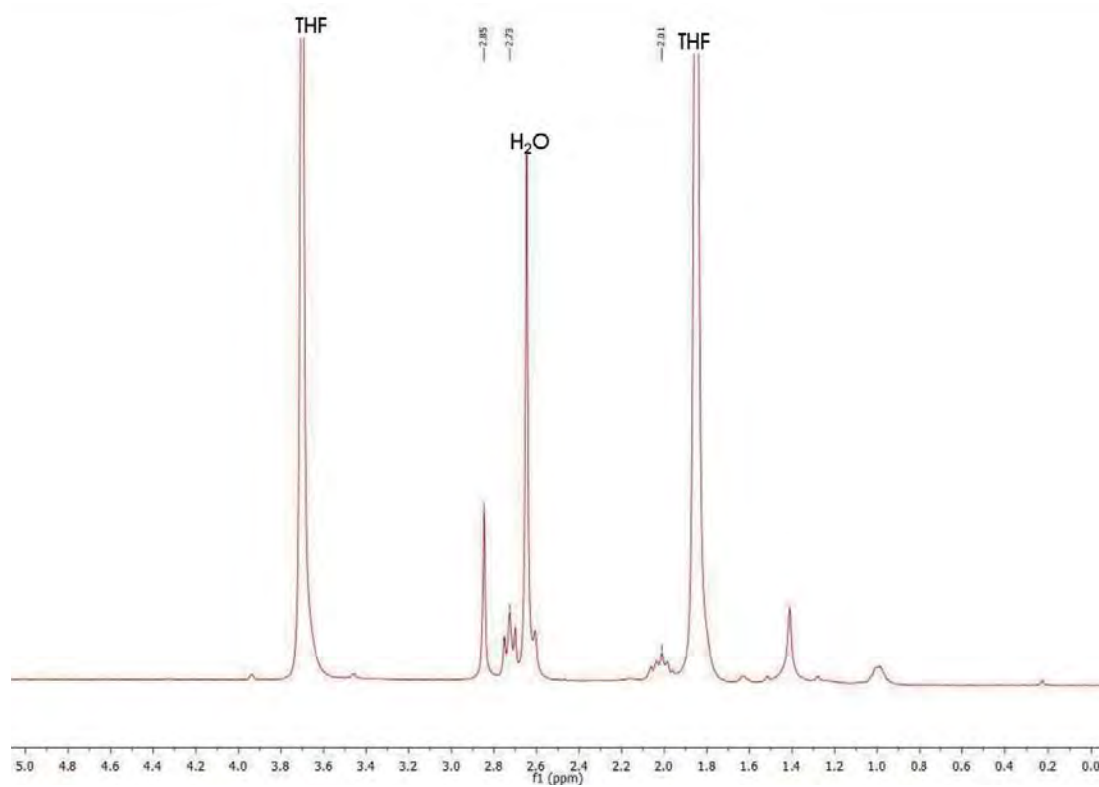
Λ_M (acetona): 71 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 695$ $[Au(C_6Cl_5)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 377$ $[Ag([14]aneS_4)]^+$

FT-IR (Nujol): 834 y 613 cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 2.01 ppm (q, 4H), δ 2.73 ppm (t, 8H), δ 2.85 ppm (s, 8H).

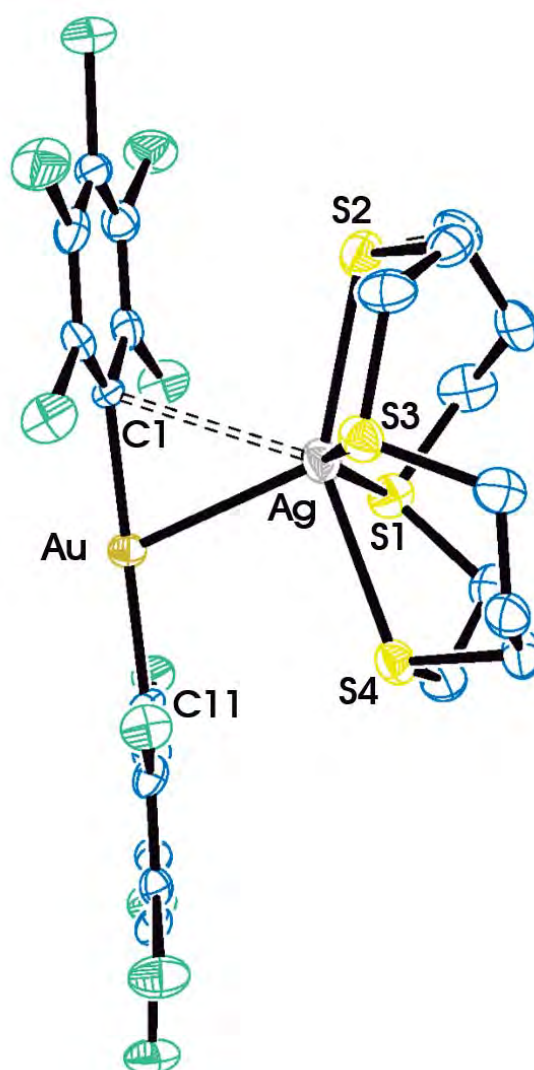


Datos estructurales del complejo $[\{Au(C_6Cl_6)_2\}\{Ag([14]aneS_4)\}]$ (12).

Compuesto	12
Fórmula química	$C_{22}H_{20}AgAuCl_{10}S_4$
Color del cristal	Incoloro
Tamaño del cristal	0.20x0.07x0.005
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n
a / Å	8.4456(5)
b / Å	21.8643(12)
c / Å	17.2493(5)
α / °	90
β / °	92.410(3)
γ / °	90
V / Å ³	3182.4(3)
Z	4
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.237
F(000)	2048
T / °C	-90
$2\theta_{max}$ / °	55
Coeficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	6.339
Reflexiones totales	44974
Reflexiones únicas	7203
Completado a θ_{max}	99
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0921
R [F > 2 σ (F)]	0.0477
wR [F ² , todas las réflex.]	0.1036
Nº de réflex. usadas [F > 2 σ (F)]	7203
Nº parámetros	343
Nº restricciones	0
GooF	1.116
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	3.212

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-C(1)	2.053(6)	Ag-S(3)	2.675(2)
Au-C(11)	2.055(7)	Ag-S(4)	2.740(2)
Au-Ag	2.8200(6)	C(1)-Au-C(11)	179.6(3)
Ag-C(1)	2.900(6)	C(1)-Au-Ag	71.1(2)
Ag-S(1)	2.640(2)	C(11)-Au-Ag	108.6(2)
Ag-S(2)	2.676(2)		

Estructura molecular del compuesto 12.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.13. Síntesis de $\{[Au(C_6Cl_5)_2]_2[Ag_2([24]aneS_8)]\}$ (13).

Sobre una suspensión del compuesto heterometálico de Au(I)/Ag(I) $[Au_2Ag_2(C_6Cl_5)_4]_n$ (100 mg, 0.124 mmol) en 20 ml de THF se añade ligando L_3 (30 mg, 0.062 mmol) obteniéndose una disolución incolora. Tras dos horas en agitación constante, la disolución se concentra mediante evaporación del disolvente hasta un volumen aproximado de 2 ml y, a continuación, se añade *n*-hexano como agente precipitante, dando lugar a la aparición de un sólido blanco.

Rendimiento: 69%.

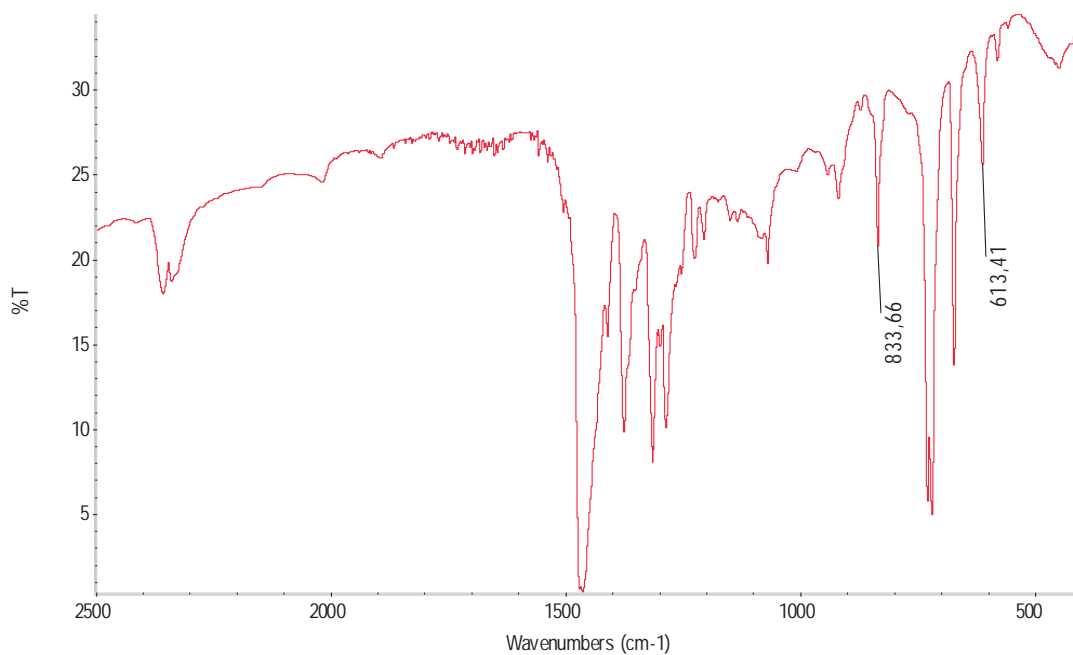
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{40}H_{32}Ag_2Au_2Cl_{20}S_8$ (PM=2087.93 g/mol): C 23.01, H 1.54, S 12.29. Obtenidos: C 23.23, H 1.77, S 12.75.

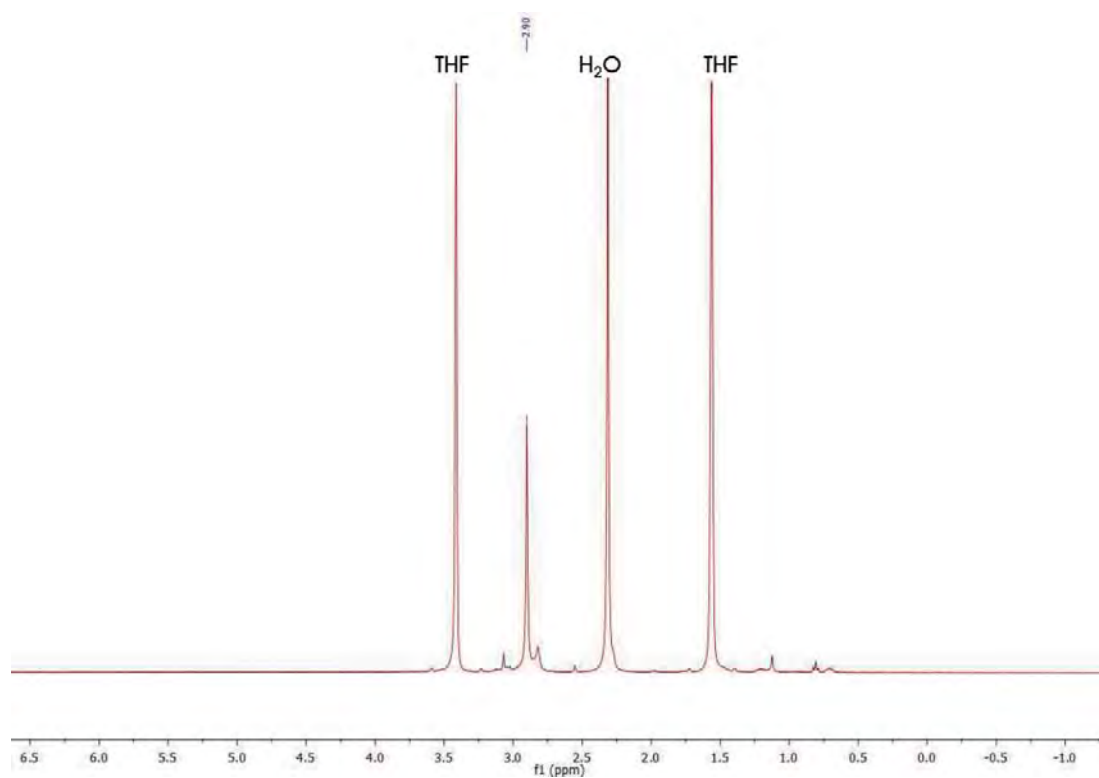
Λ_M (acetona): $163 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 695$ $[Au(C_6Cl_5)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 589$ $[Ag([24]aneS_8)]^+$

FT-IR (Nujol): 834 y 613 cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 2.90 ppm (s, 32H).

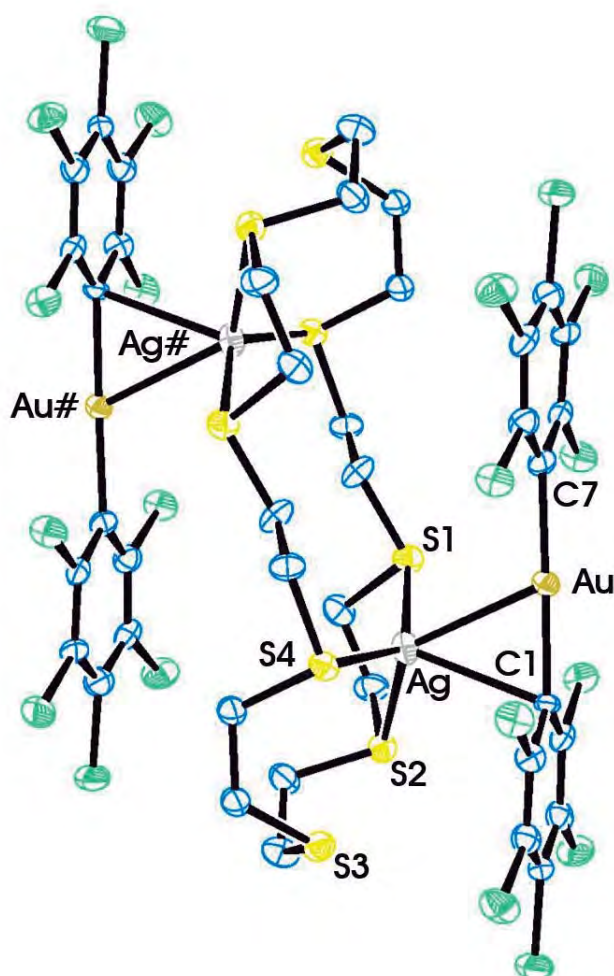


Datos estructurales del complejo $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}_2\{Ag_2[[24]aneS_8)\}]$ (13).

Compuesto	13
Fórmula química	$C_{40}H_{32}Ag_2Au_2Cl_{20}S_8$
Color del cristal	Incoloro
Tamaño del cristal	0.15x0.10x0.07
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a / Å	10.5243(8)
b / Å	10.6311(7)
c / Å	14.3009(11)
α / °	73.651(3)
β / °	85.776(3)
γ / °	71.819(4)
V / Å ³	1458.53(18)
Z	1
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.377
F(000)	992
T / °C	-100
$2\theta_{max}$ / °	55
Coeficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	6.912
Reflexiones totales	22114
Reflexiones únicas	6668
Completado a θ_{max}	99
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refin	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.074
R [F > 2 σ (F)]	0.0452
wR [F ² , todas las réflex.]	0.0924
Nº de réflex. usadas [F > 2 σ (F)]	6668
Nº parámetros	325
Nº restricciones	0
GooF	1.052
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	3.497

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-C(1)	2.061(6)	Ag-S(2)	2.648(2)
Au-C(11)	2.069(7)	Ag-S(4)	2.5419(18)
Au-Ag	2.8077(6)	C(1)-Au-C(11)	178.6(3)
Ag-C(1)	2.695(6)	C(1)-Au-Ag	65.234(6)
Ag-S(1)	2.6254(19)	C(11)-Au-Ag	113.560(6)

Estructura molecular del compuesto 13.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

$$\# = -x+2, -y+1, -z+1$$

3.14. Síntesis de $\{[Au(C_6F_5)_2]\{Ti([9]aneS_3)\}_2\}_2$ (14).

Sobre una suspensión de $[AuTi(C_6F_5)_2]_n$ (100 mg, 0.136 mmol) en 20 ml de tolueno se añade el L_1 (24.5 mg, 0.136 mmol). Mantenemos la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante dos horas, durante las cuales la mezcla pasa a ser una disolución incolora. Después, se evapora el disolvente parcialmente hasta aproximadamente 2 ml y se añade *n*-hexano como agente precipitante, dando lugar a la aparición de un sólido blanco que se separa de la mezcla de reacción por filtración.

Rendimiento: 60%.

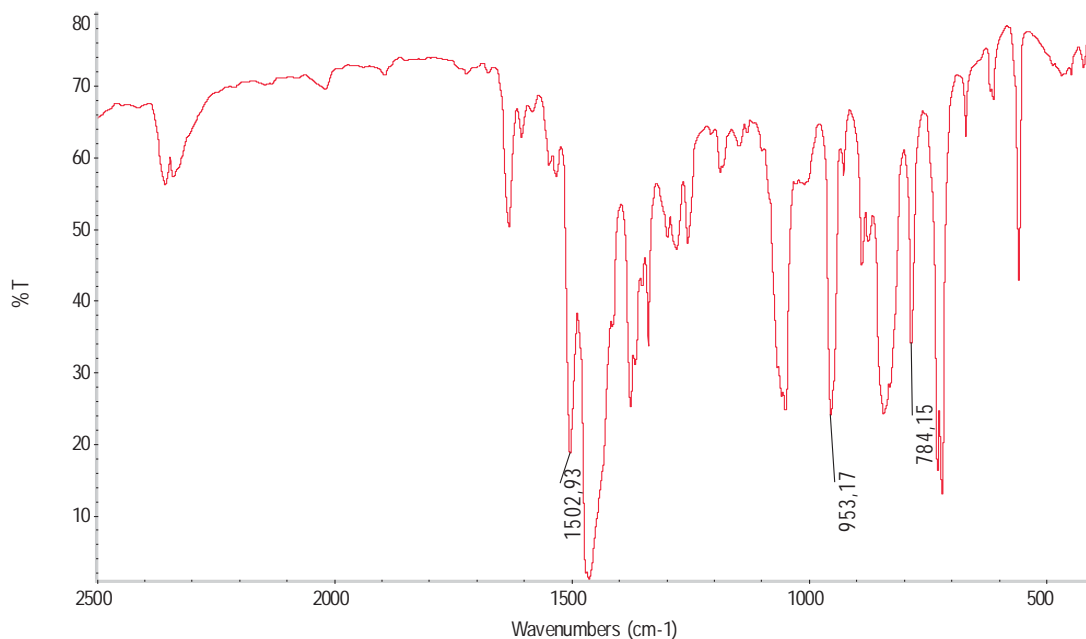
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{18}H_{12}AuF_{10}S_3Ti$ (PM=915.82 g/mol): C 23.61, H 1.32, S 10.50. Obtenidos: C 24.73, H 1.88, S 10.44.

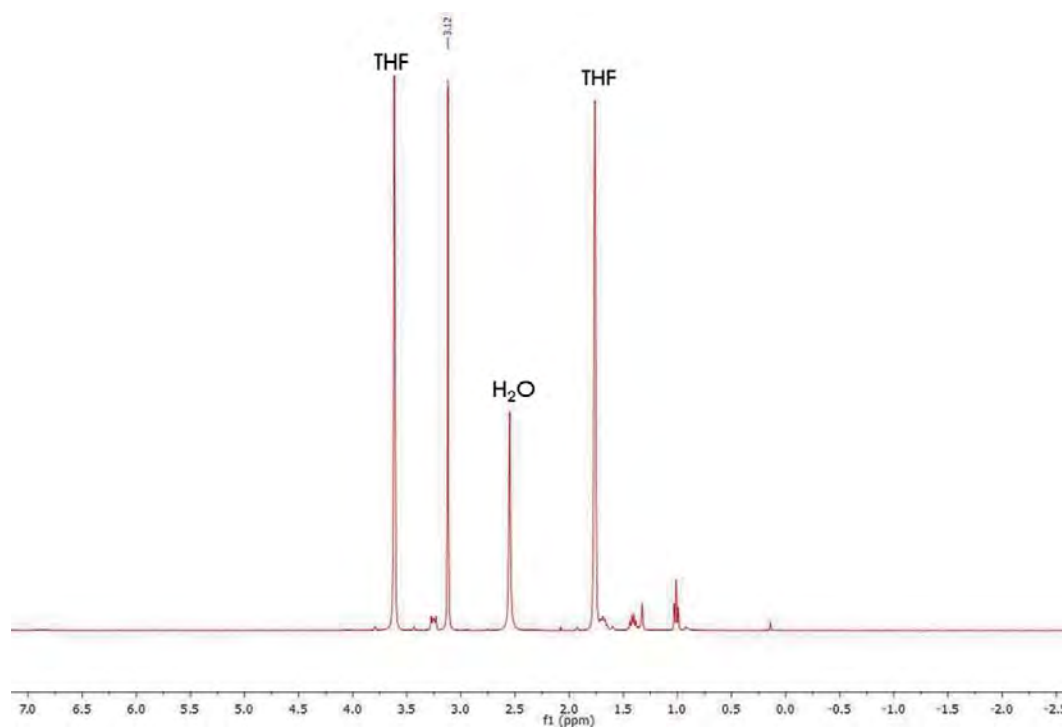
Λ_M (acetona): $133 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 531 [Au(C_6F_5)_2]^-$ (100%), $1267 \{[Au(C_6F_5)_2]_2Ti\}^-$ (20%), (MALDI +) $m/z = 385 [Ti([9]aneS_3)]^+$.

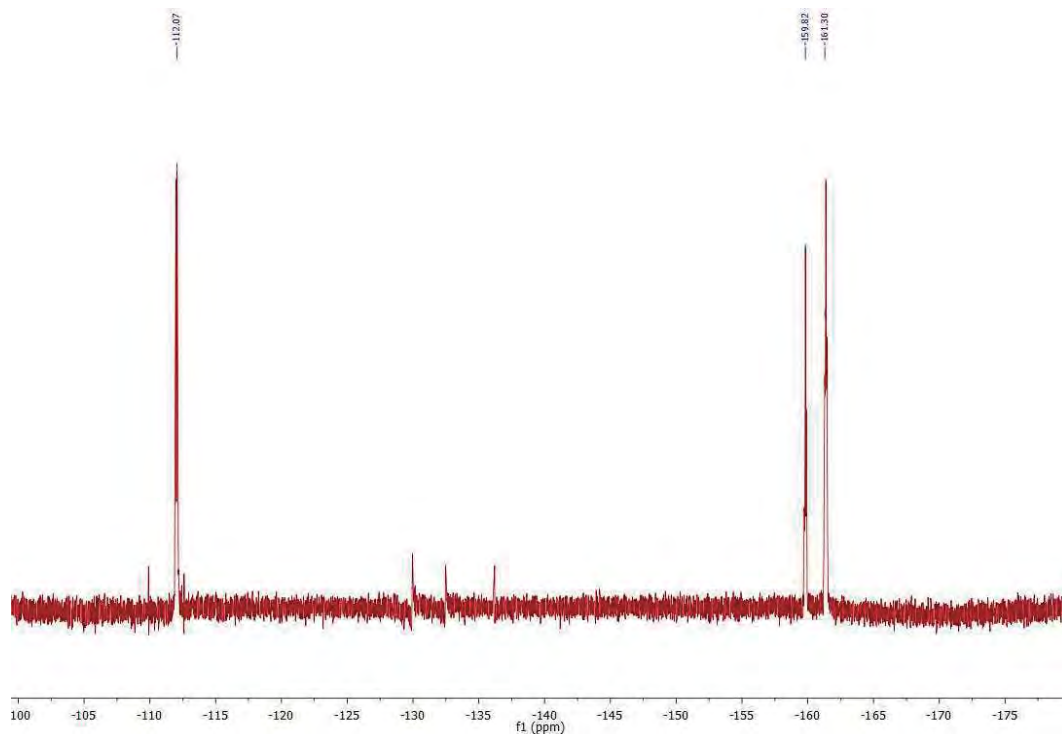
FT-IR (Nujol): 1503, 953 y 784 cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 3.12 ppm (s, 12H).



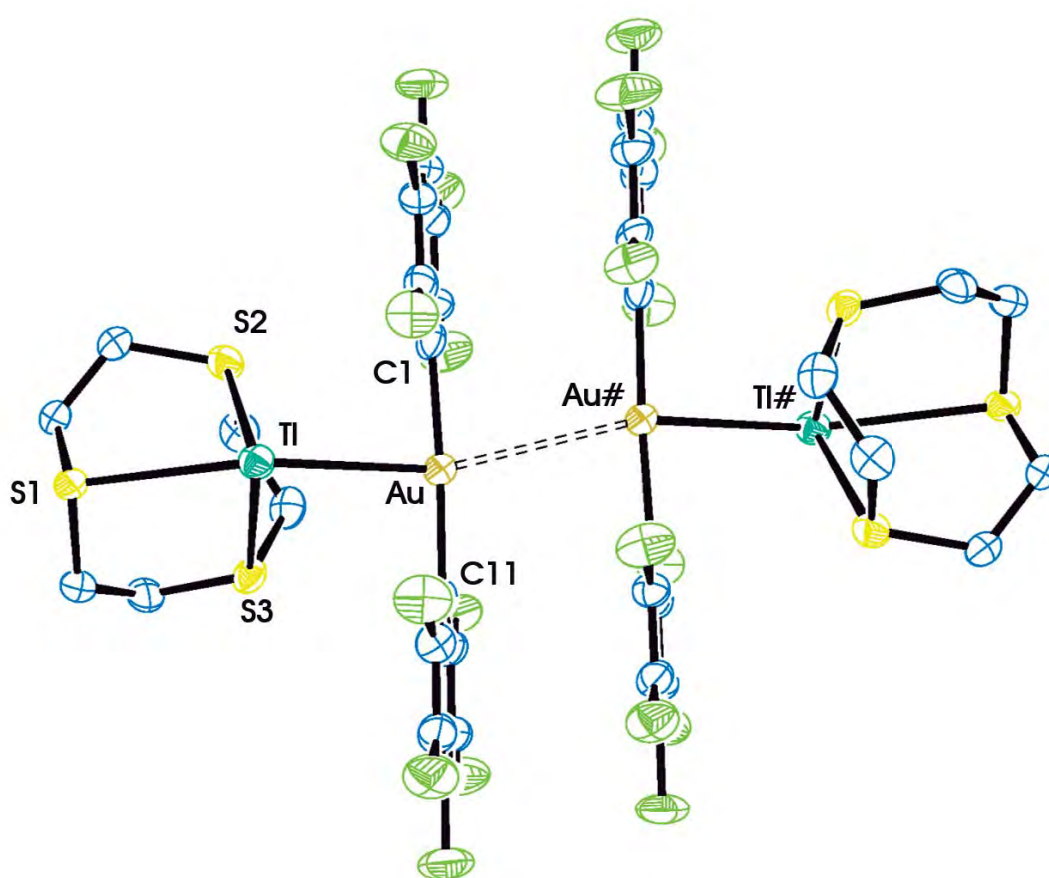
^{19}F NMR (376 MHz, THF- D_8 , ppm): δ -112.0 (m, 2F, F_o), -159.8 (t, $^3J_{F,F} = 20$ Hz, 1F, F_p), -161.3 ppm (m, 2F, F_m).



Datos estructurales del complejo $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ti([9]aneS_3)\}]_2$ (14).

Compuesto	14
Fórmula química	$C_{36}H_{24}Au_2F_{20}S_6Ti_2$
Color del cristal	Incoloro
Tamaño del cristal	0.45x0.3x0.2
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/c
a / Å	10.9933(3)
b / Å	11.7372(4)
c / Å	17.4726(6)
α / °	90
β / °	92.688(2)
γ / °	90
V / Å ³	3058.51(19)
Z	2
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.701
F(000)	1672
T / °C	-100
$2\theta_{max}$ / °	55
Coeficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	14.019
Reflexiones totales	29515
Reflexiones únicas	5174
Completado a θ_{max}	100
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0803
R [F > 2 σ (F)]	0.0402
wR [F ² , todas las réflex.]	0.1090
Nº de réflex. usadas [F > 2 σ (F)]	4437
Nº parámetros	299
Nº restricciones	97
GooF	1.020
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	1.98

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-C(1)	2.056(7)	Tl-S(3)	3.0246(17)
Au-C(11)	2.052(7)	Tl-F(2)#2	3.257(5)
Au-Tl	3.0360(4)	Tl-F(8)#3	3.336(6)
Au-Au#	3.3294(6)	Tl-F(9)#3	3.285(5)
Tl-S(1)	3.1154(19)	C(1)-Au-C(11)	176.9(3)
Tl-S(2)	3.058(2)	Tl-Au-Au#1	158.410(14)

Estructura molecular del compuesto **14**.

Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

$$\#1 = -x+1, -y+1, -z$$

$$\#2 = -x, -y+1, -z$$

$$\#3 = -x+1, -y, -z$$

3.15. Síntesis de $\{[Au(C_6F_5)_2]\{Ti([14]aneS_4)\}\}$ (**15**).

El ligando **L**₂ (36.5 mg, 0.136 mmol) se añade sobre una suspensión de $[AuTi(C_6F_5)_2]_n$ (100 mg, 0.136 mmol) en 20 ml de tolueno. Tras dos horas de agitación constante, la disolución incolora a la que ha dado lugar la reacción se evapora bajo vacío hasta alcanzar aproximadamente 2 ml. La adición de *n*-hexano conduce a la precipitación del compuesto **15**, que se separa de la mezcla mediante filtración.

Rendimiento: 88%.

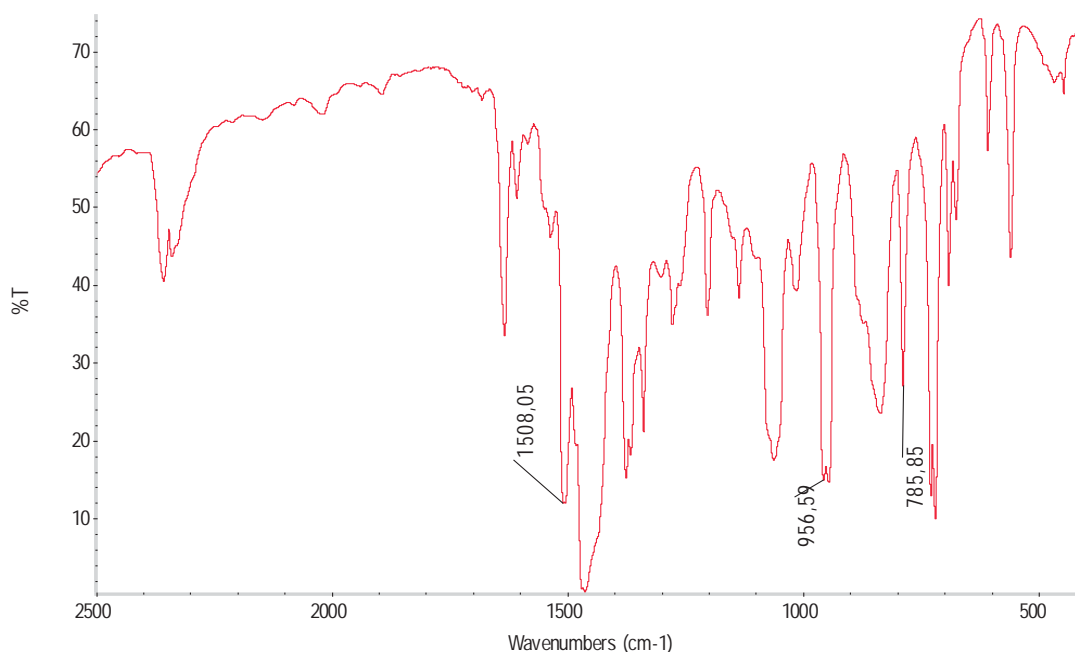
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{22}H_{20}AuF_{10}S_4Ti$ (PM=1003.99 g/mol): C 26.32, H 2.01, S 12.78. Obtenidos: C 27.62, H 2.70, S 11.52.

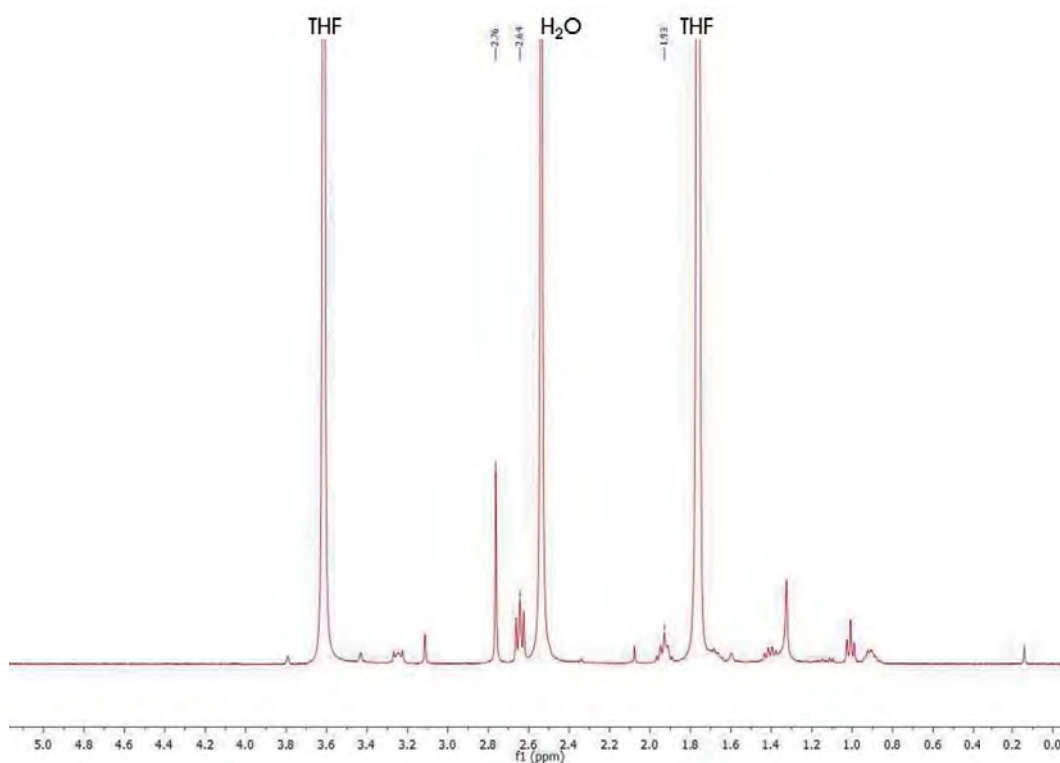
Λ_M (acetona): $108 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 531 [Au(C_6F_5)_2]^-$ (100%), $1267 \{[Au(C_6F_5)_2]_2Ti\}^-$ (24%), (MALDI +) $m/z = 473 [Ti([14]aneS_4)]^+$.

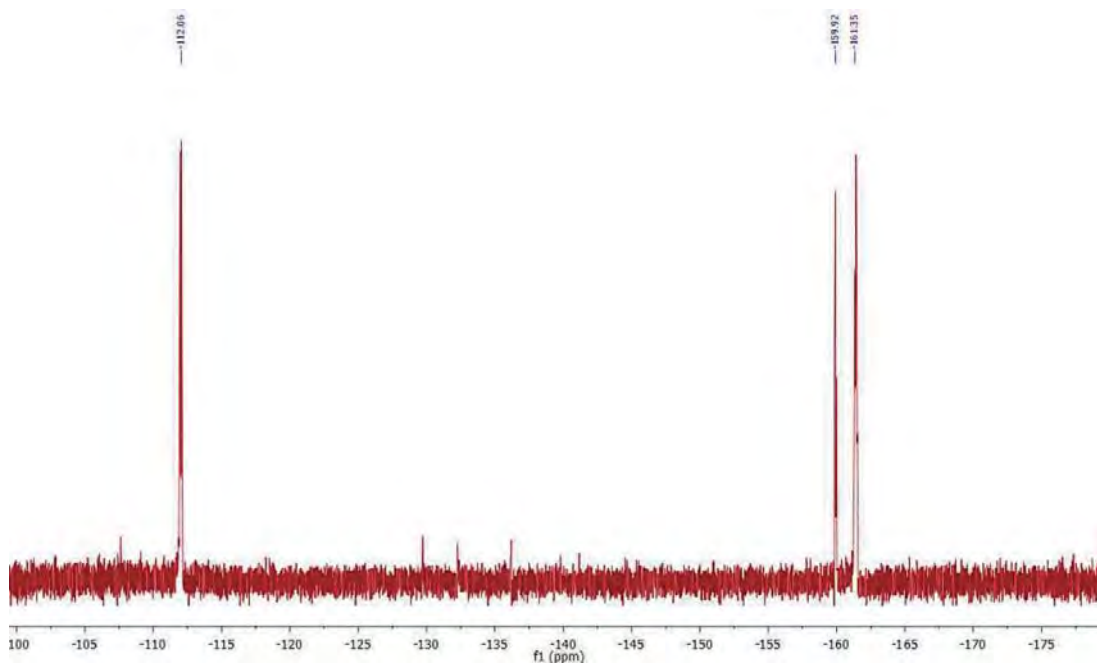
FT-IR (Nujol): 1508, 956 y 786 cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 1.93 ppm (q, $^3J_{\text{H-H}} = 2$ Hz, 4H), δ 2.64 ppm (t, $^3J_{\text{H-H}} = 2$ Hz, 8H), δ 2.76 ppm (s, 8H).



^{19}F NMR (376 MHz, THF- D_8 , ppm): δ -112.0 (m, 2F, F_o), -159.9 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 1F, F_p), -161.4 ppm (m, 2F, F_m).



3.16. Síntesis de $\{[Au(C_6F_5)_2]_2[Tl_2([24]aneS_8)]\}$ (16).

Sobre una suspensión del compuesto heterometálico de Au(I)/Tl(I) $[AuTl(C_6F_5)_2]_n$ (100 mg, 0.136 mmol) en 20 ml de tolueno se añade ligando **L₃** (32.7 mg, 0.068 mmol) obteniéndose una disolución incolora. Tras dos horas en agitación constante, la disolución se concentra mediante evaporación del disolvente hasta un volumen aproximado de 2 ml y, a continuación, se añade *n*-hexano como agente precipitante, dando lugar a la aparición de un sólido amarillo.

Rendimiento: 91%.

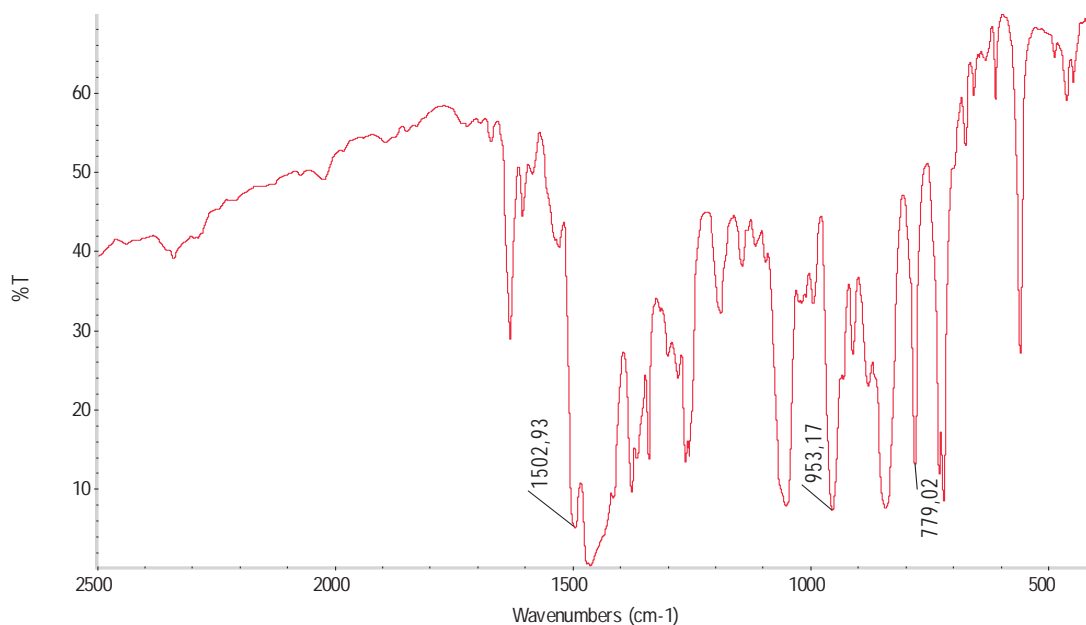
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{40}H_{32}Au_2F_{20}S_8Tl_2$ (PM=1951.87 g/mol): C 24.60, H 1.65, S 13.14. Obtenidos: C 23.52, H 1.64, S 13.83.

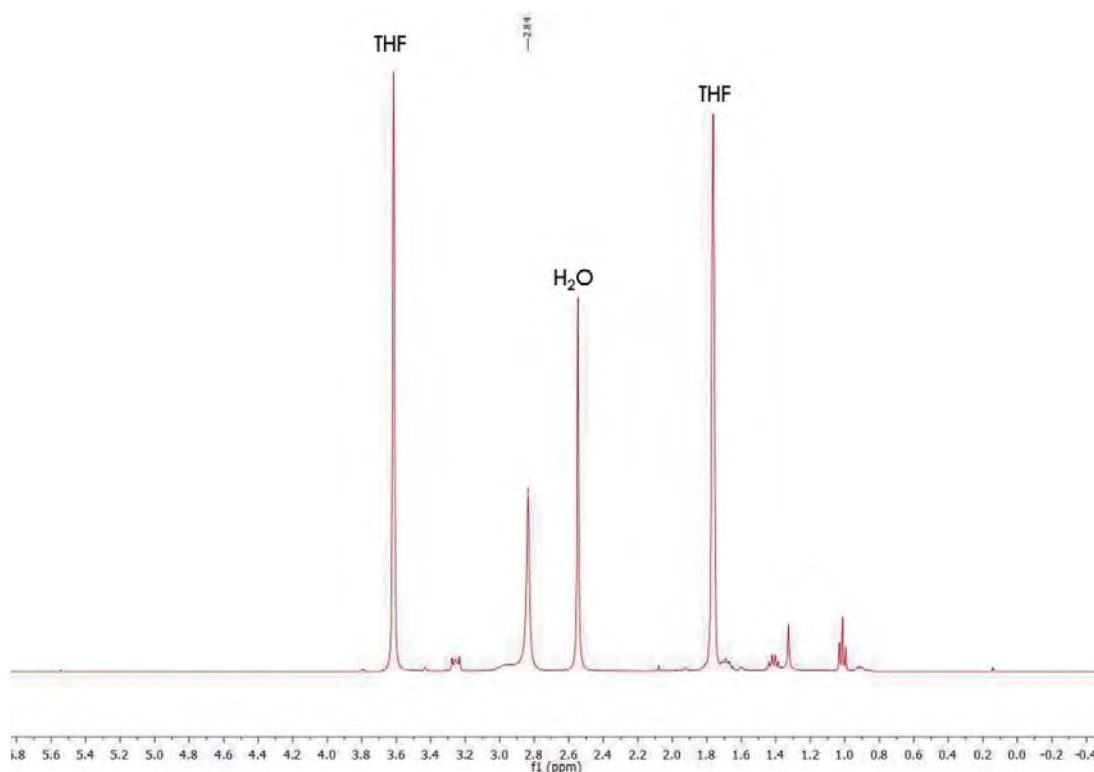
Λ_M (acetona): $280 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 531 [Au(C_6F_5)_2]^-$ (100%), $1267 \{[Au(C_6F_5)_2]_2Tl\}^-$ (18%), (MALDI +) $m/z = 685 [Tl([24]aneS_8)]^+$.

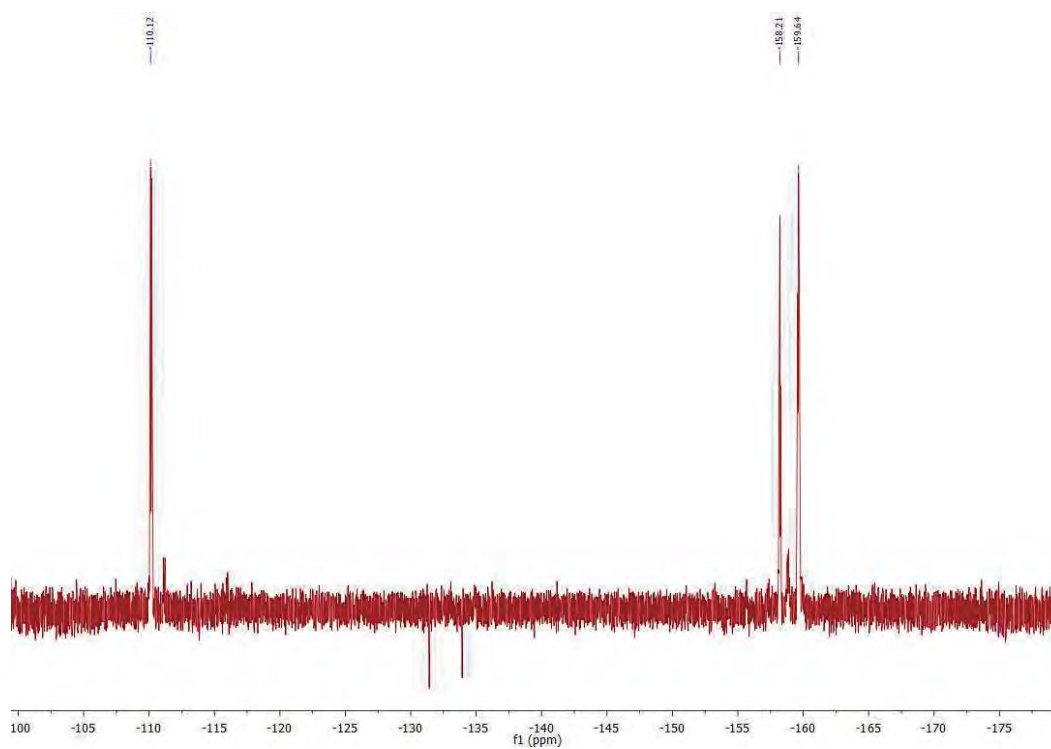
FT-IR (Nujol): 1502, 953 y 779 cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 2.84 ppm (s, 32H).



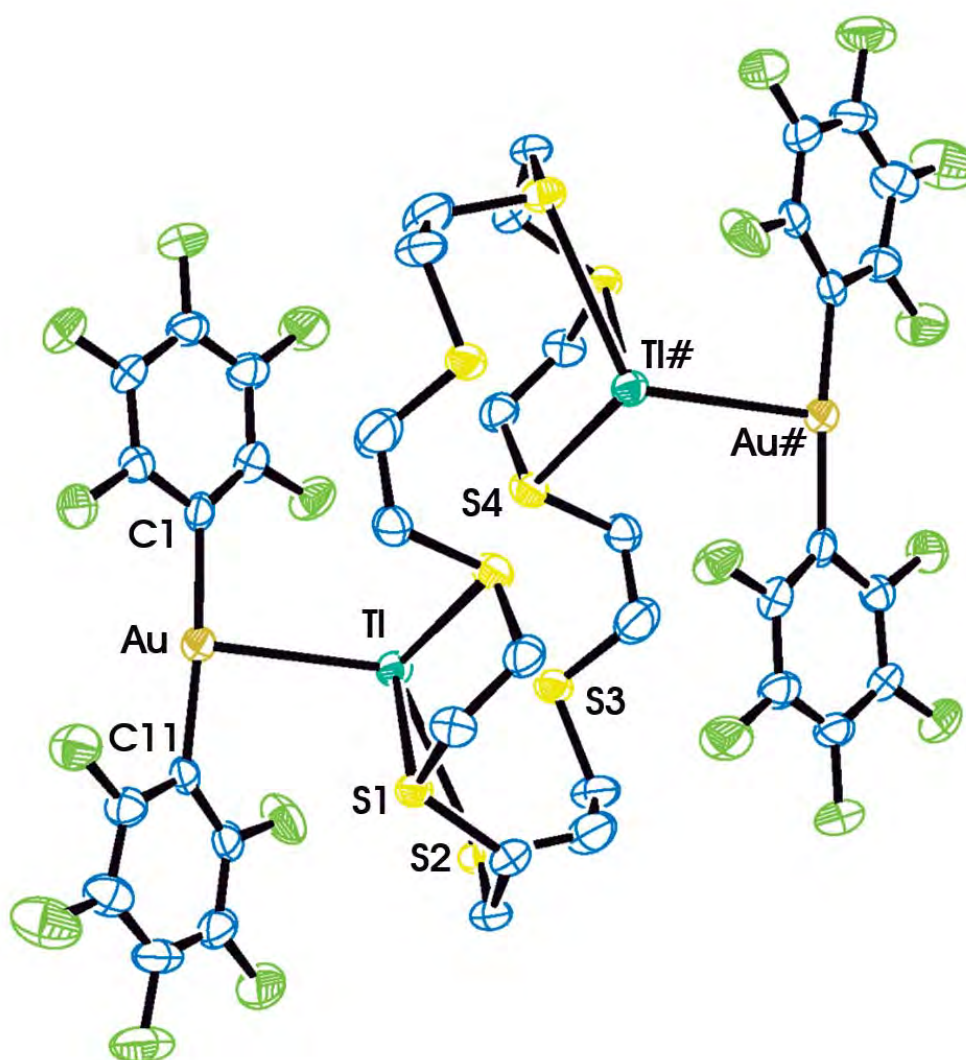
^{19}F NMR (376 MHz, THF- D_8 , ppm): δ -112.0 (m, 2F, F_o), -160.0 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 1F, F_p), -161.5 ppm (m, 2F, F_m).



Datos estructurales del complejo $[\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Ti_2([24]aneS_8)\}]$ (16).

Compuesto	16
Fórmula química	$C_{40}H_{32}Au_2F_{20}S_8Ti_2$
Color del cristal	Amarillo
Tamaño del cristal	0.3x0.2x0.1
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a / Å	9.0826(5)
b / Å	12.5273(7)
c / Å	12.9677(5)
α / °	115.204(3)
β / °	98.272(3)
γ / °	103.410(3)
V / Å ³	1248.28(11)
Z	1
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.596
F(000)	900
T / °C	-80
$2\theta_{max}$ / °	55
Coeficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	12.735
Reflexiones totales	19740
Reflexiones únicas	5679
Completado a θ_{max}	99
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refin	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0601
R [F > 2 σ (F)]	0.0389
wR [F ² , todas las réflex.]	0.1068
Nº de réflex. usadas [F > 2 σ (F)]	4564
Nº parámetros	352
Nº restricciones	125
GooF	1.033
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	1.506

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-C(1)	2.047(7)	Tl-S(2)	3.258(2)
Au-C(11)	2.046(7)	Tl-S(3)	3.418(3)
Au-Tl	3.1483(4)	Tl-S(4)	3.744(2)
Tl-S(1)	3.201(2)	C(1)-Au-C(11)	172.7(3)

Estructura molecular del compuesto **16**.

Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

$$\# = -x+2, -y+2, -z+1$$

3.17. Síntesis de $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}_2\{Ti([9]aneS_3)\}]$ (17).

Sobre una disolución de $[AuTi(C_6Cl_5)_2]_n$ (100 mg, 0.111 mmol) en 20 ml de THF se añade el L_1 (20 mg, 0.111 mmol). Mantenemos la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante dos horas. Después, se evapora el disolvente parcialmente hasta aproximadamente 2 ml y se añade *n*-hexano como agente precipitante, dando lugar a la aparición de un sólido amarillo que se separa de la mezcla de reacción por filtración.

Rendimiento: 72%.

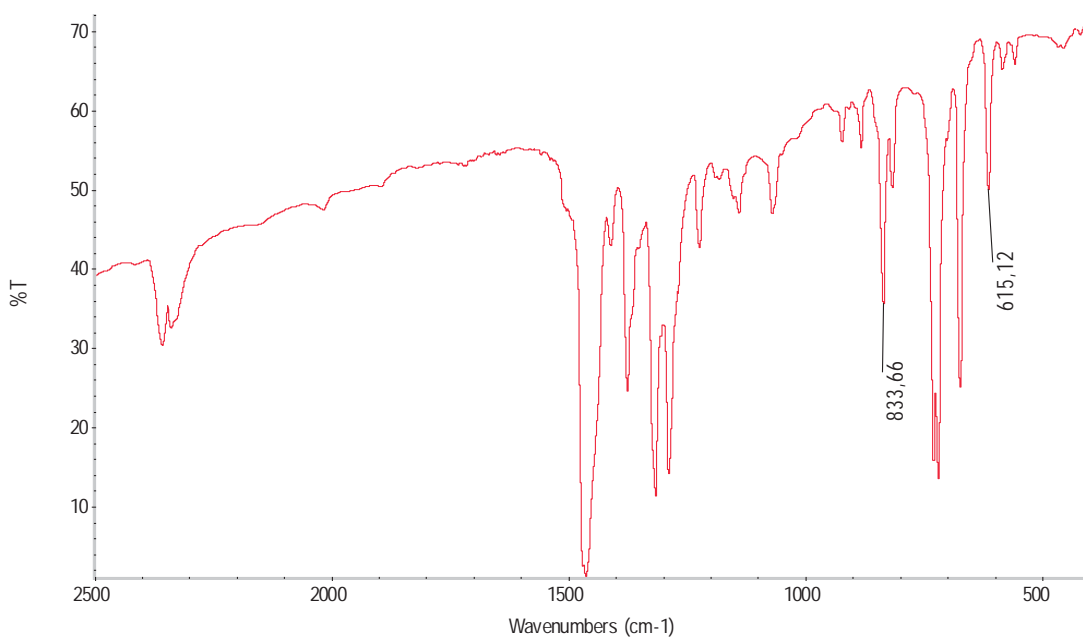
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{18}H_{12}AuCl_{10}S_3Ti$ (PM=1080.36 g/mol): C 22.01, H 1.12, S 8.90. Obtenidos: C 22.71, H 1.20, S 8.90.

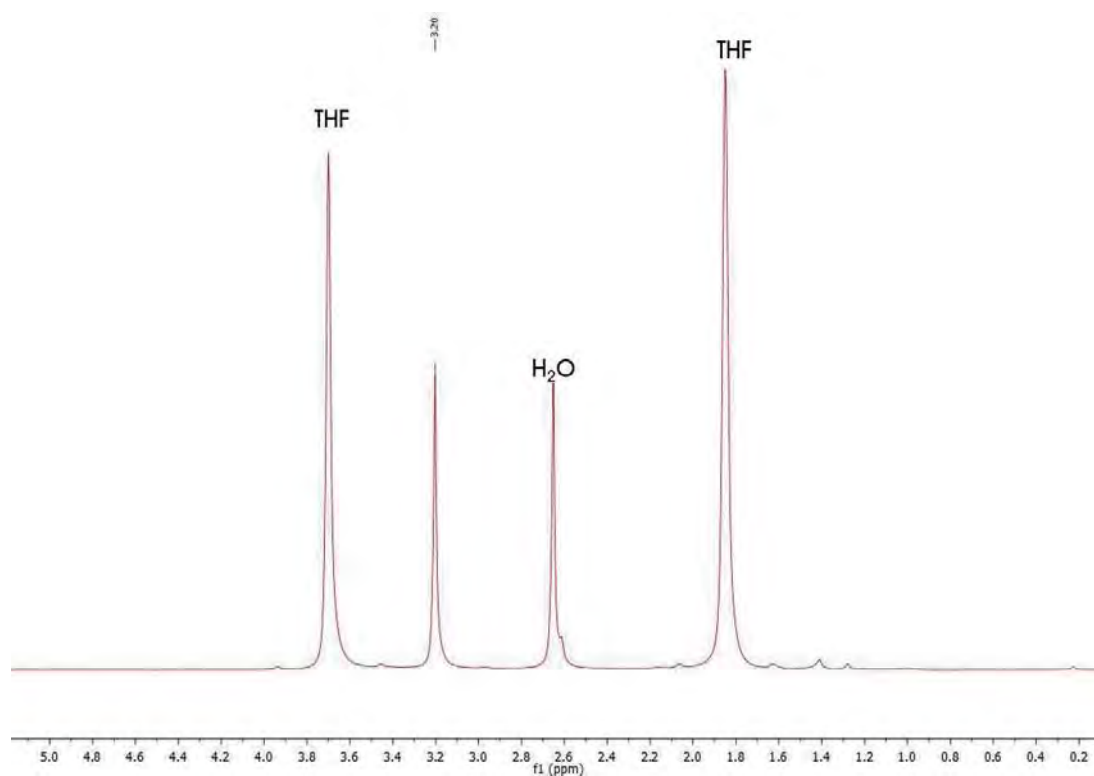
Λ_M (acetona): $117 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 695 [Au(C_6Cl_5)_2]^+$ (100%), $1595 [\{Au(C_6Cl_5)_2\}_2Ti]^+$ (9%), (MALDI +) $m/z = 385 [Ti([9]aneS_3)]^+$.

FT-IR (Nujol): 834 y 617 cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 3.20 ppm (s, 12H).



3.18. Síntesis de $\{[AuTi(C_6Cl_5)_2]([14]aneS_4)]_n\}$ (18).

El ligando L_2 (30 mg, 0.111 mmol) se añade sobre una disolución de $[AuTi(C_6Cl_5)_2]_n$ (100 mg, 0.111 mmol) en 20 ml de THF obteniéndose una disolución incolora. Tras tres horas de agitación constante se evapora el disolvente bajo vacío hasta alcanzar aproximadamente 2 ml. La adición de *n*-hexano conduce a la precipitación de un sólido amarillo que se separa de la mezcla mediante filtración.

Rendimiento: 76%.

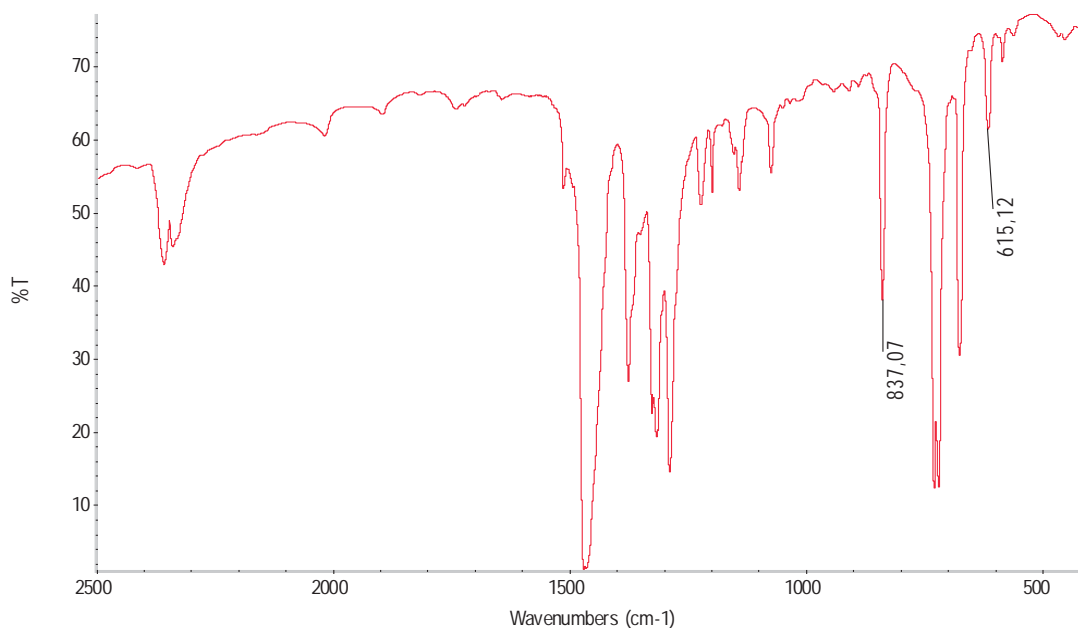
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{22}H_{20}AuCl_{10}S_4Ti$ (PM=1168.53 g/mol): C 22.61, H 1.73, S 10.98. Obtenidos: C 22.34, H 1.73, S 9.70.

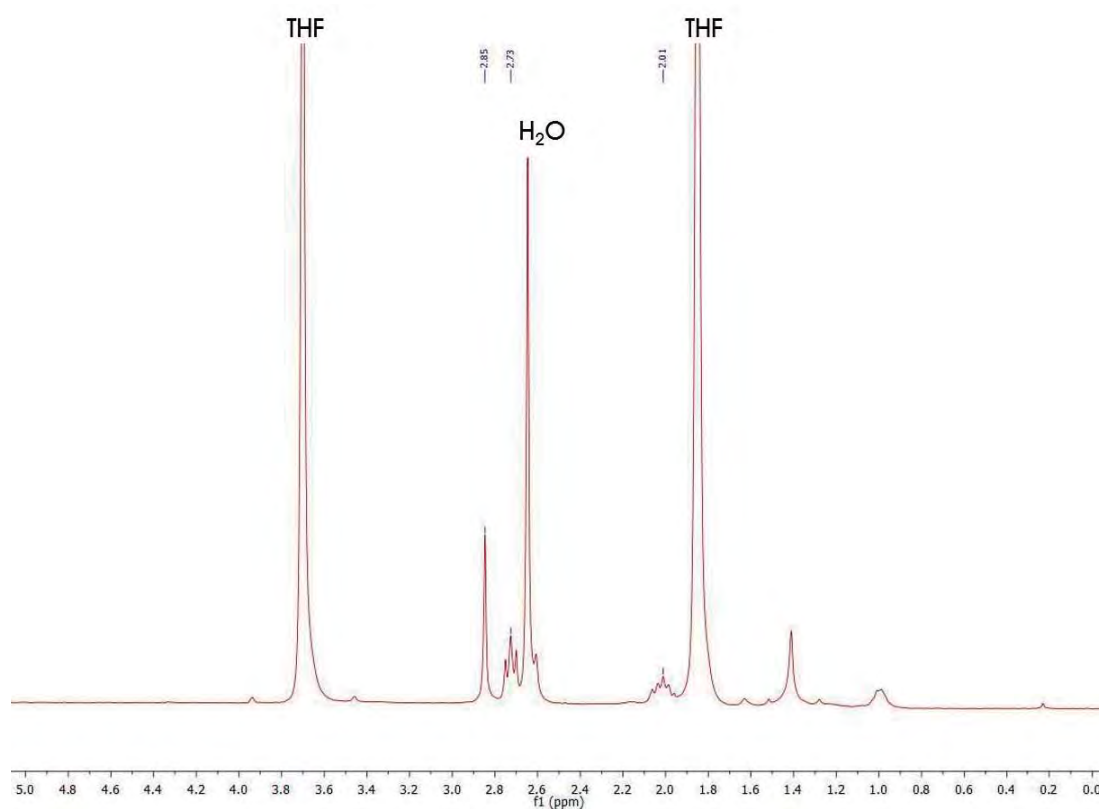
Λ_M (acetona): $117 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 695 [Au(C_6Cl_5)_2]^+$ (100%), $1595 \{[Au(C_6Cl_5)_2]_2Ti\}^+$ (16%), (MALDI +) $m/z = 473 [Ti([14]aneS_4)]^+$.

FT-IR (Nujol): 837 y $615 cm^{-1}$.



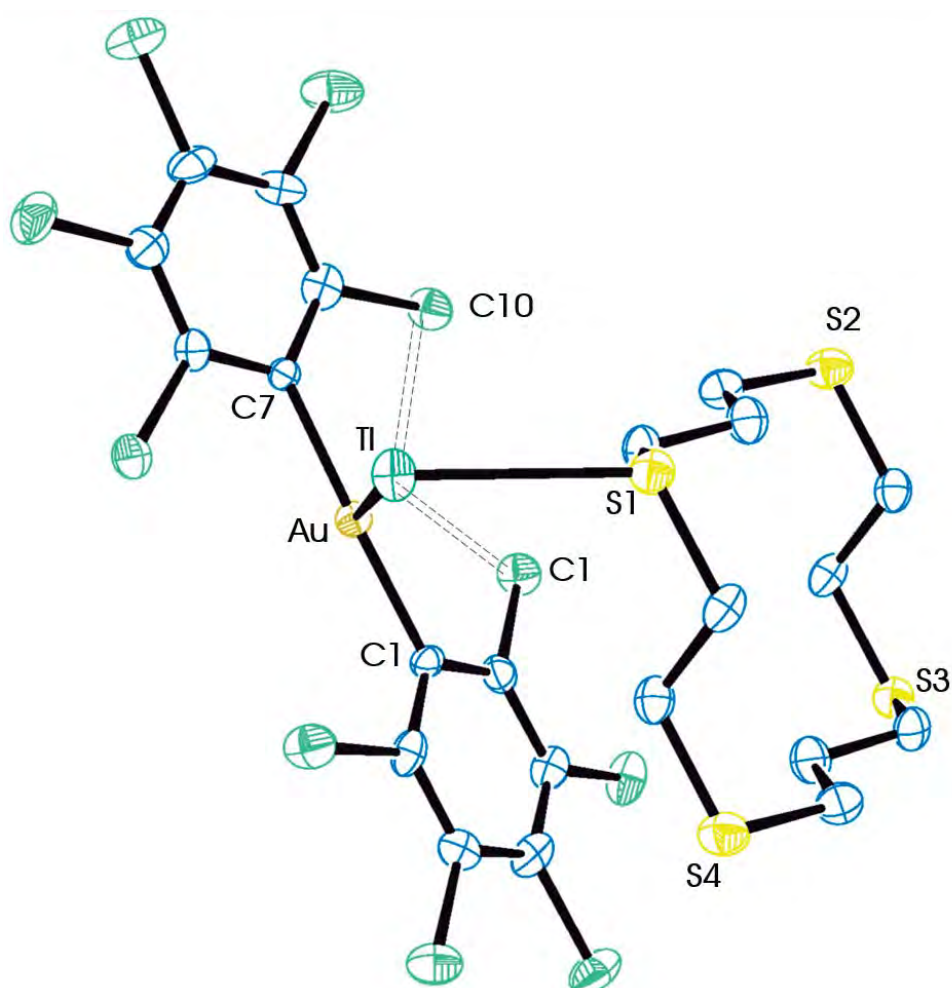
^1H NMR (400 MHz, THF- D_6 , ppm): δ 2.01 ppm (q, $^3J_{\text{H-H}} = 2$ Hz, 4H), δ 2.73 ppm (t, $^3J_{\text{H-H}} = 2$ Hz, 8H), δ 2.85 ppm (s, 8H).



Datos estructurales del complejo $[\{Au(C_6Cl_6)_2TI\}([14]aneS_4)]_n$ (18).

Compuesto	18
Fórmula química	$C_{22}H_{20}AuCl_{10}S_4TI$
Color del cristal	Verde
Tamaño del cristal	0.17x0.17x0.10
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/a
a / Å	9.7717(4)
b / Å	22.0048(6)
c / Å	14.9977(7)
α / °	90
β / °	93.495(2)
γ / °	90
V / Å ³	3218.9(2)
Z	4
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.411
F(000)	2184
T / °C	-100
$2\theta_{max}$ / °	55
Coeficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	10.659
Reflexiones totales	45411
Reflexiones únicas	7398
Completado a θ_{max}	99.7
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refin	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.1020
R [F > 2 σ (F)]	0.0501
wR [F ² , todas las réflex.]	0.1226
Nº de réflex. usadas [F > 2 σ (F)]	7398
Nº parámetros	344
Nº restricciones	0
GooF	0.989
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	2.652

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-C(1)	2.056(8)	Tl-Cl(1)	3.666(2)
Au-C(7)	2.038(8)	Tl-Cl(10)	3.350(2)
Au-Tl	3.1116(5)	Tl-Cl(1)#	3.681(2)
Au-Tl#	3.0731(5)	Tl-Cl(10)#	3.678(2)
Tl-S(1)	3.095(2)	C(1)-Au-C(7)	178.1(3)
Tl-S(4)	3.460(2)	Tl#-Au-Tl	121.383(11)

Estructura molecular del compuesto **18**.

Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

$$\# = x-1/2, -y+1/2, z$$

3.19. Síntesis de $\{[Au(C_6Cl_5)_2]_2[Tl_2([24]aneS_8)]\}_n$ (19).

Sobre una disolución del compuesto heterometálico de Au(I)/Tl(I) $[AuTl(C_6Cl_5)_2]_n$ (85 mg, 0.095 mmol) en 20 ml de THF se añade ligando L_3 (23 mg, 0.047 mmol). Tras tres horas en agitación constante, la disolución se concentra mediante evaporación del disolvente hasta un volumen aproximado de 2 ml y, a continuación, se añade *n*-hexano como agente precipitante, dando lugar a la aparición de un sólido verde.

Rendimiento: 87%.

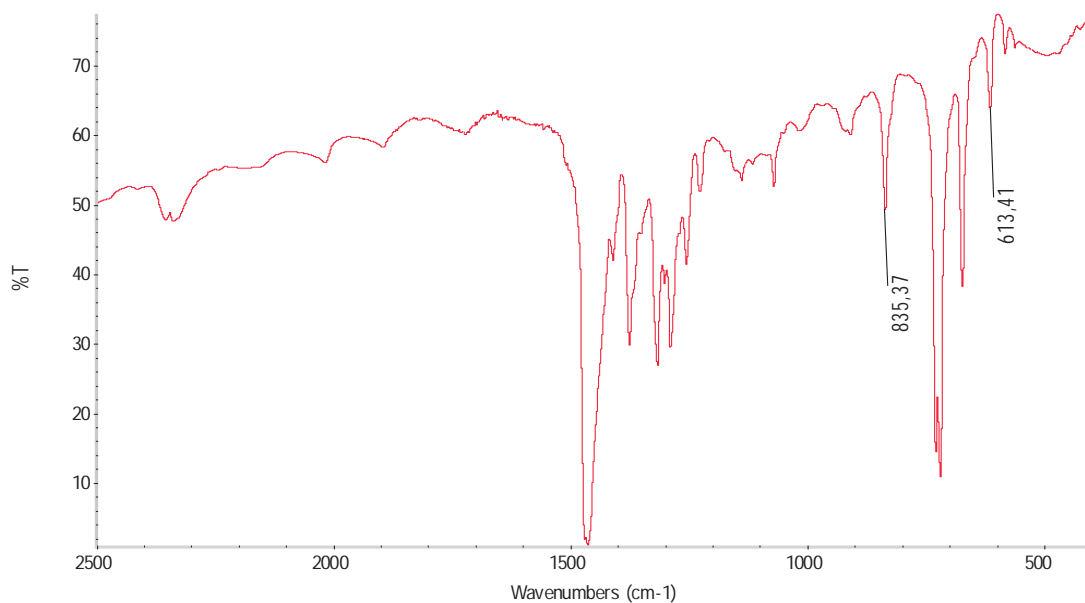
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{40}H_{32}Au_2Cl_{20}S_8Tl_2$ (PM=2279.27 g/mol): C 21.13, H 1.42, S 11.26. Obtenidos: C 21.10, H 1.52, S 11.96.

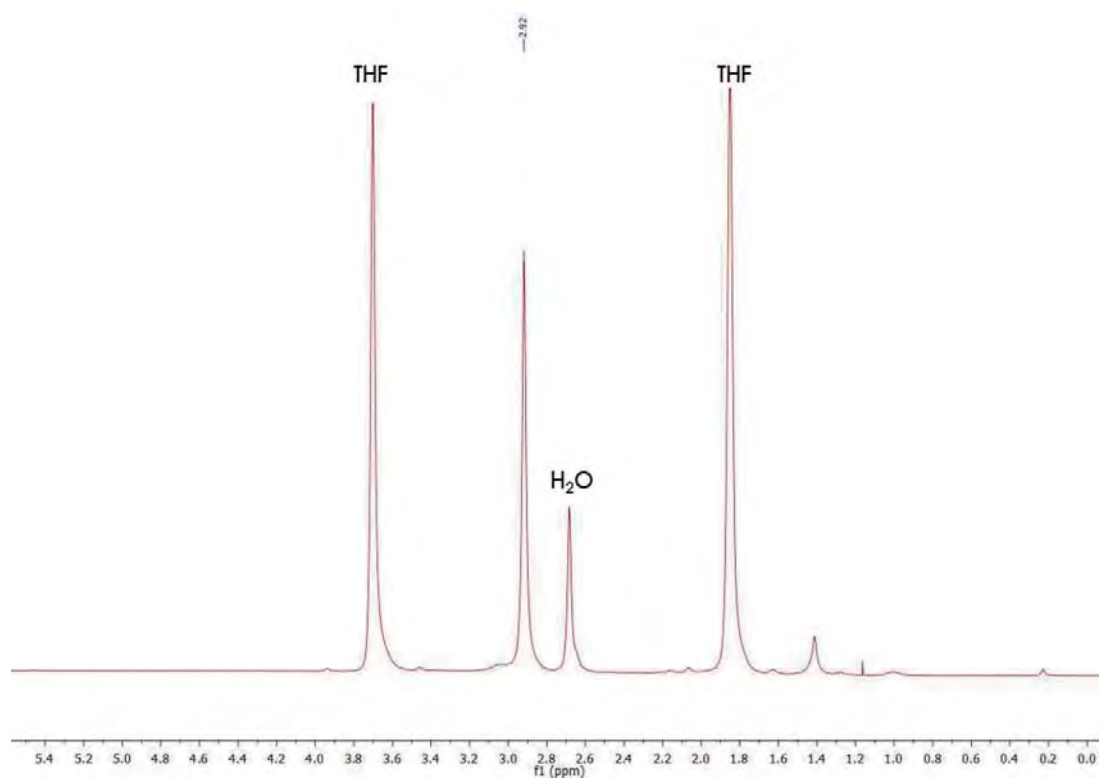
Λ_M (acetona): $220 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 695 [Au(C_6Cl_5)_2]^+$ (100%), $1595 \{[Au(C_6Cl_5)_2]_2Tl\}^+$ (14%), (MALDI +) $m/z = 685 [Tl([24]aneS_8)]^+$.

FT-IR (Nujol): 835 y 613 cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 2.92 ppm (s, 32H).

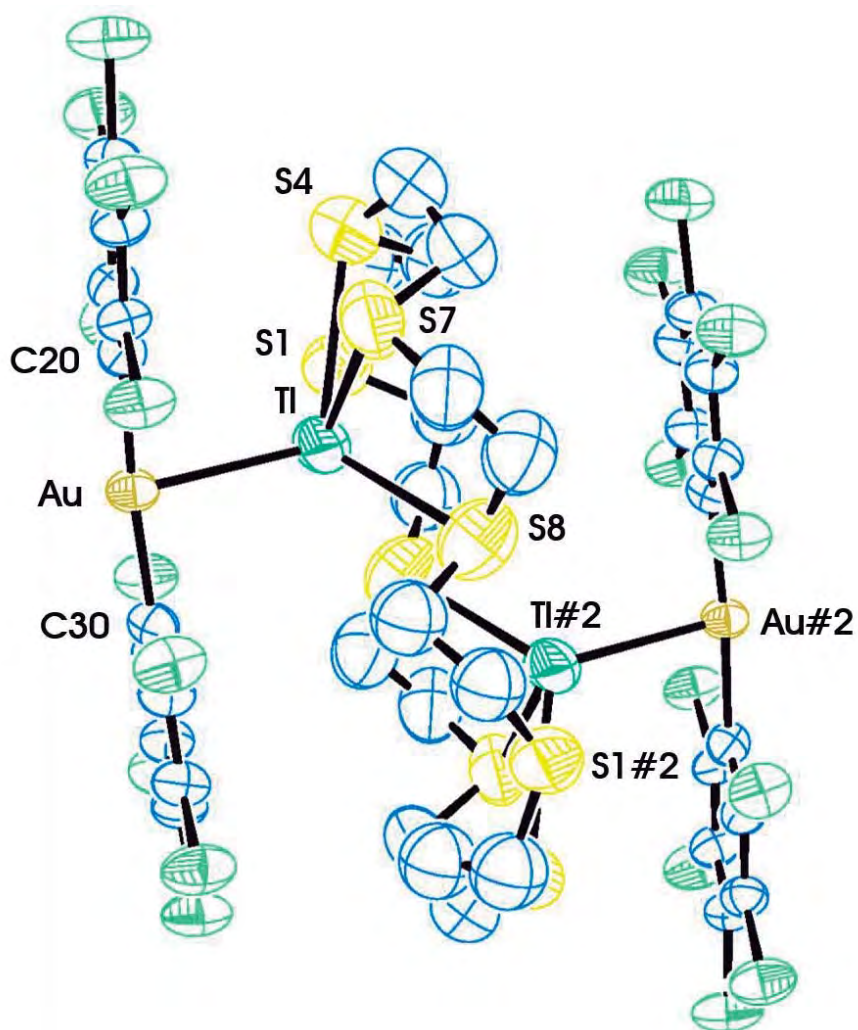


Datos estructurales del complejo $[\{Au(C_6Cl_6)_2\}_2\{Ti_2([24]aneS_8)\}_n]$ (19).

Compuesto	19
Fórmula química	$C_{40}H_{32}Au_2Cl_{20}S_8Ti_2$
Color del cristal	Verde
Tamaño del cristal	0.14x0.09x0.03
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a / Å	10.6829(11)
b / Å	11.9086(10)
c / Å	14.4564(12)
α / °	66.786(8)
β / °	78.615(8)
γ / °	66.326(9)
V / Å ³	1546.3(2)
Z	1
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.449
F(000)	1060
T / °C	22
$2\theta_{max}$ / °	50
Coeficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	11.091
Reflexiones totales	8439
Reflexiones únicas	5438
Completado a θ_{max}	98
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.031
R [F > 2 σ (F)]	0.0516
wR [F ² , todas las réflex.]	0.136
Nº de réflex. usadas [F > 2 σ (F)]	4340
Nº parámetros	322
Nº restricciones	309
GooF	1.02
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	1.98

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-C(20)	2.056(11)	Tl-S(7)	3.256(7)
Au-C(30)	2.046(12)	Tl-S(10)	3.366(6)
Au-Tl	2.8881(8)	Tl-S(1)#2	3.587(7)
Au-Au#1	3.3497(11)	C(20)-Au-C(30)	175.6(5)
Tl-S(1)	3.327(7)	Tl-Au-Au#1	147.89(3)
Tl-S(4)	3.319(6)		

Parte de la cadena polimérica del compuesto 19.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

$$\#1 = -x+1, -y, -z \quad \#2 = -x, -y+1, -z$$

3.20. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{L}_4)][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (20).

Sobre una disolución de L_4 (28.7 mg, 0.079 mmol) en 20 ml de THF se añade $[\{\text{Au}_2\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ (50 mg, 0.039 mmol) obteniéndose una disolución marrón. Tras dos horas de agitación constante se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 2 ml. La adición de dietiléter produce un precipitado marrón que se separa mediante filtración.

Rendimiento: 80%.

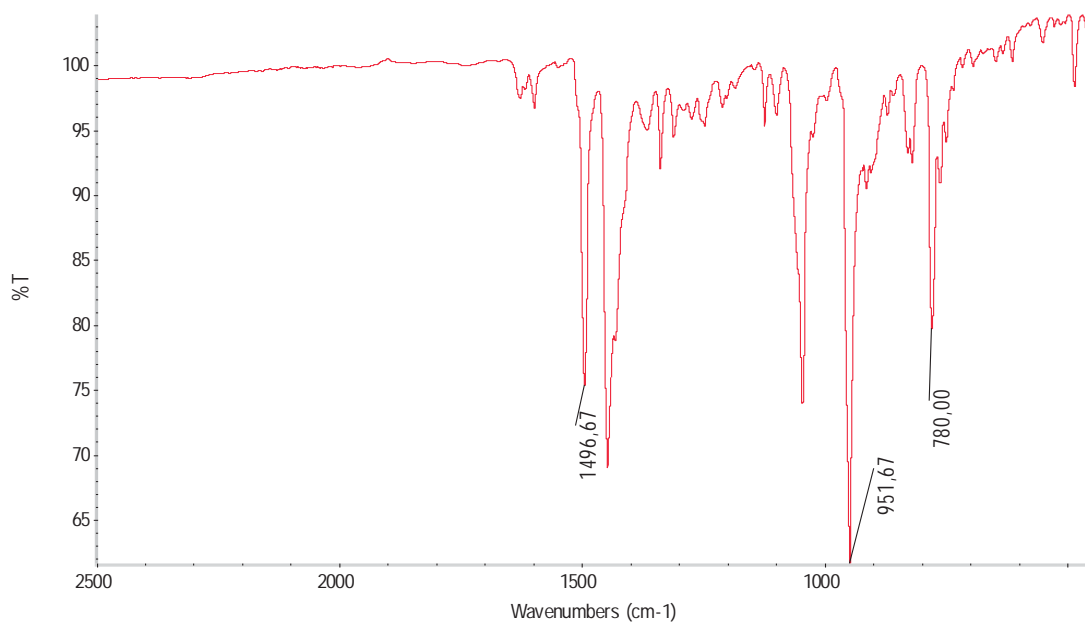
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{AuCuF}_{10}\text{N}_2\text{S}_3$ (PM = 959.22 g/mol): C 37.56, H 2.52, N 2.92, S 10.03. Obtenidos: C 37.33, H 2.88, N 3.21, S 10.03.

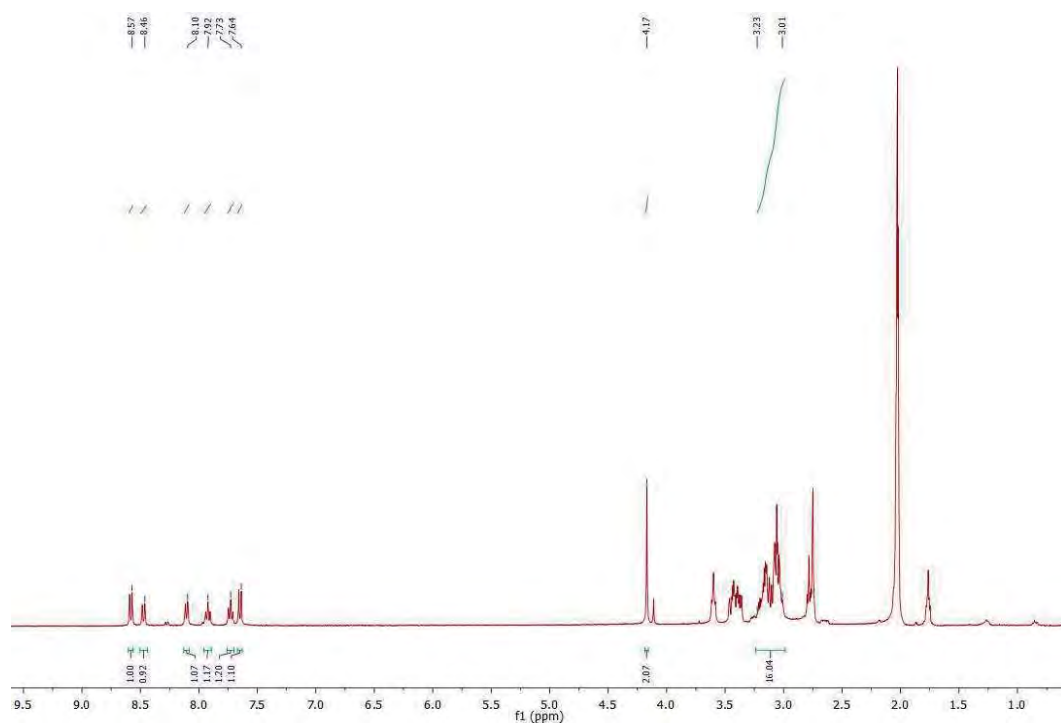
Λ_M (acetona): $106 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 531$ $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$, (MALDI +) $m/z = 427$ $[\text{Cu}(\text{L}_4)]^+$

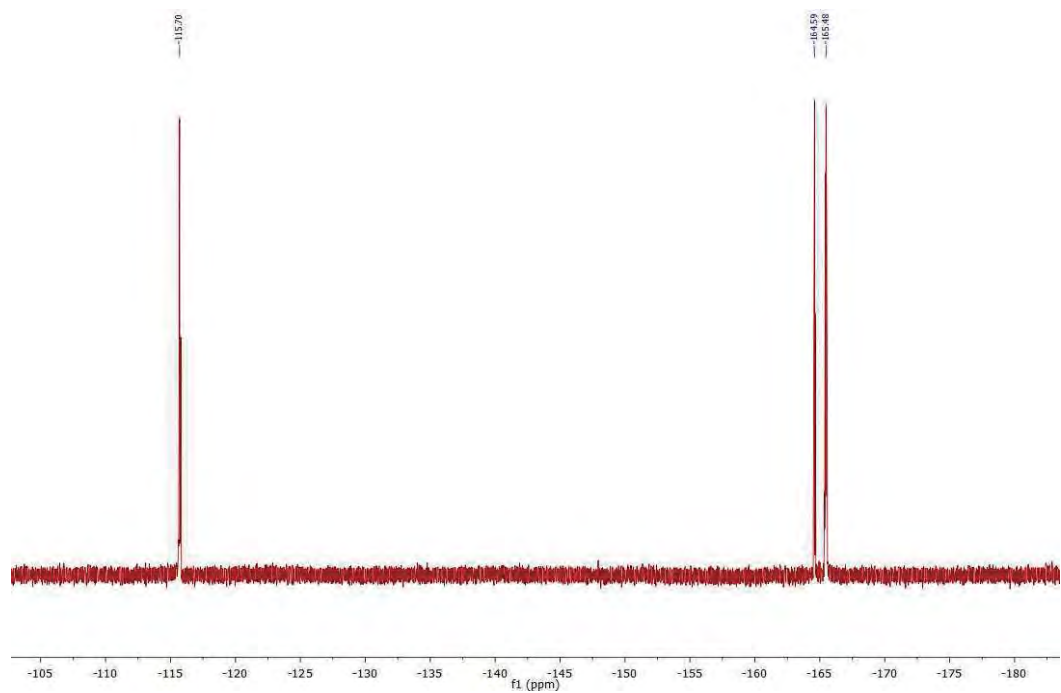
FT-IR (ATR): 1497, 952, 780 y 1590-1640 (br,w) cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, acetona- D_6 , ppm): δ 3.01-3.23 ppm (m, 16H), δ 4.17 ppm (s, 2H), δ 7.64 ppm (d, 1H), δ 7.73 ppm (t, 1H), δ 7.92 ppm (t, 1H), δ 8.10 ppm (d, 1H), δ 8.46 ppm (d, 1H), δ 8.57 ppm (d, 1H)



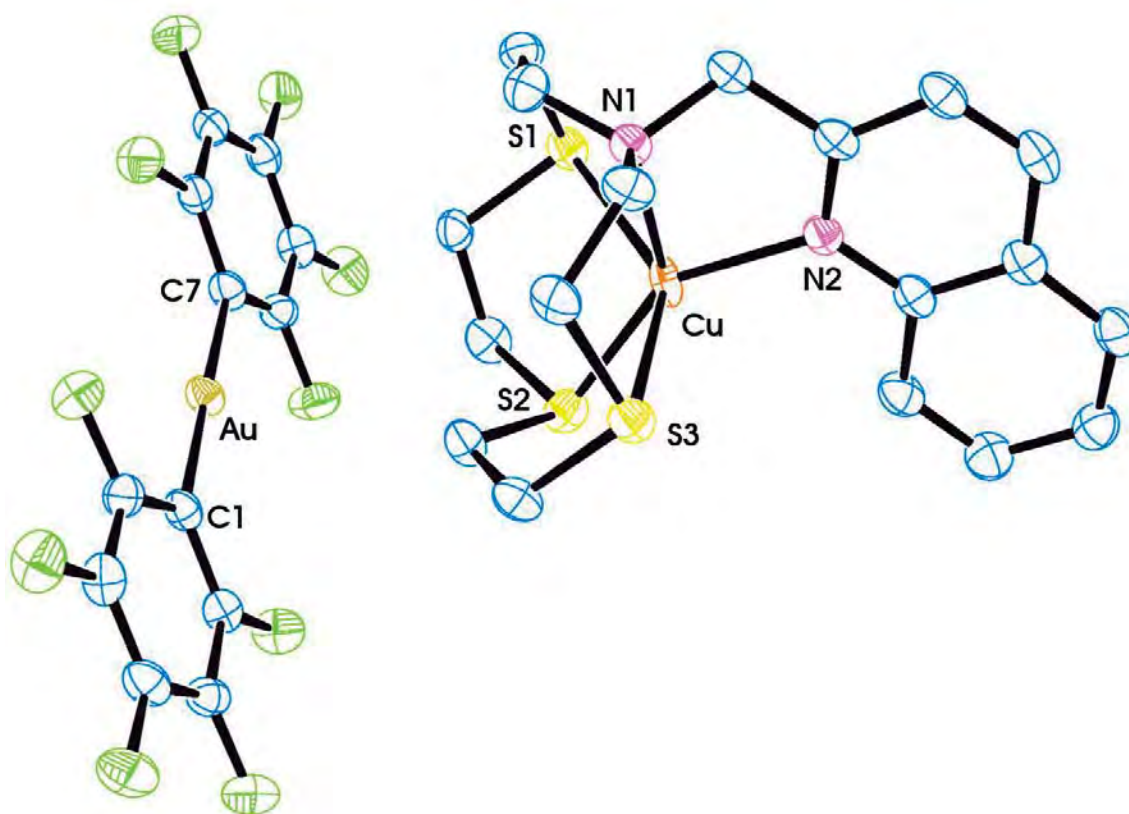
^{19}F NMR (376 MHz, acetona- D_6 , ppm): δ -115.7 (m, 2F, F_o), -164.6 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 1F, F_p), -165.5 ppm (m, 2F, F_m).



Datos estructurales del complejo [Cu(L₄)] [Au(C₆F₅)₂] (20).

Compuesto	20
Fórmula química	C ₃₀ H ₂₄ AuCuF ₁₀ N ₂ S ₃
Color del cristal	Naranja
Tamaño del cristal	0.275x0.25x0.1
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a / Å	10.7741(6)
b / Å	11.4458(7)
c / Å	13.4474(6)
α / °	82.508(3)
β / °	73.833(3)
γ / °	82.333(2)
V / Å ³	1570.90(15)
Z	2
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.028
F(000)	928
T / °C	-100
2θ _{max} / °	55
Coeficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	5.626
Reflexiones totales	24516
Reflexiones únicas	7147
Completado a θ _{max}	99.7
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refin	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0545
R [F > 2σ(F)]	0.0388
wR [F ² , todas las réflex.]	0.1030
Nº de réflex. usadas [F > 2σ(F)]	7147
Nº parámetros	425
Nº restricciones	0
GooF	1.050
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	1.869

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-C(1)	2.049(5)	Cu-S(3)	2.8769(16)
Au-C(7)	2.054(5)	Cu-N(1)	2.306(4)
Cu-S(1)	2.5517(15)	Cu-N(2)	2.050(4)
Cu-S(2)	2.2558(16)	C(1)-Au-C(7)	178.9(2)

Estructura molecular del compuesto **20**.

Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.21. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{L}_5)][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (21).

Sobre una disolución del ligando L_5 (38.4 mg, 0.079 mmol) en 20 ml de THF se añade $[\{\text{Au}_2\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ (50 mg, 0.039 mmol) obteniéndose una disolución marrón. Tras dos horas de agitación, la disolución se concentra mediante evaporación del disolvente hasta un volumen aproximado de 2 ml y, a continuación, se añade *n*-hexano como agente precipitante, dando lugar a la aparición de un sólido marrón.

Rendimiento: 61%.

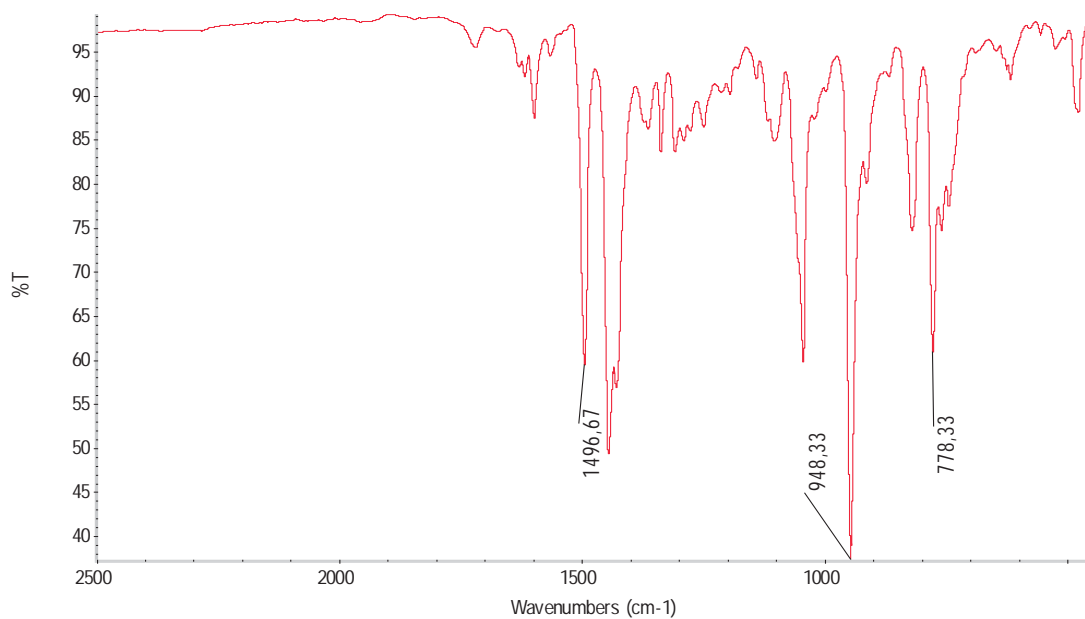
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{AuCuF}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$ (PM = 1083.34 g/mol): C 44.35, H 2.98, N 5.17, S 5.92. Obtenidos: C 44.62, H 3.38, N 5.27, S 5.44.

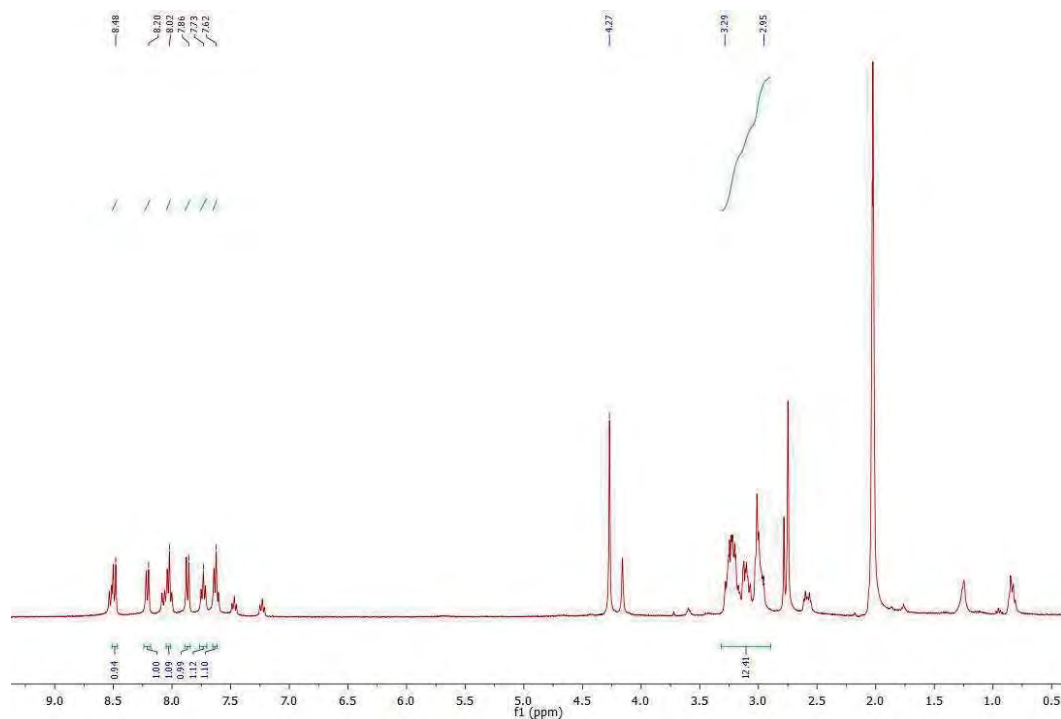
Λ_M (acetona): $130 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 531$ $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$; (MALDI +) $m/z = 551$ $[\text{Cu}(\text{L}_5)]^+$

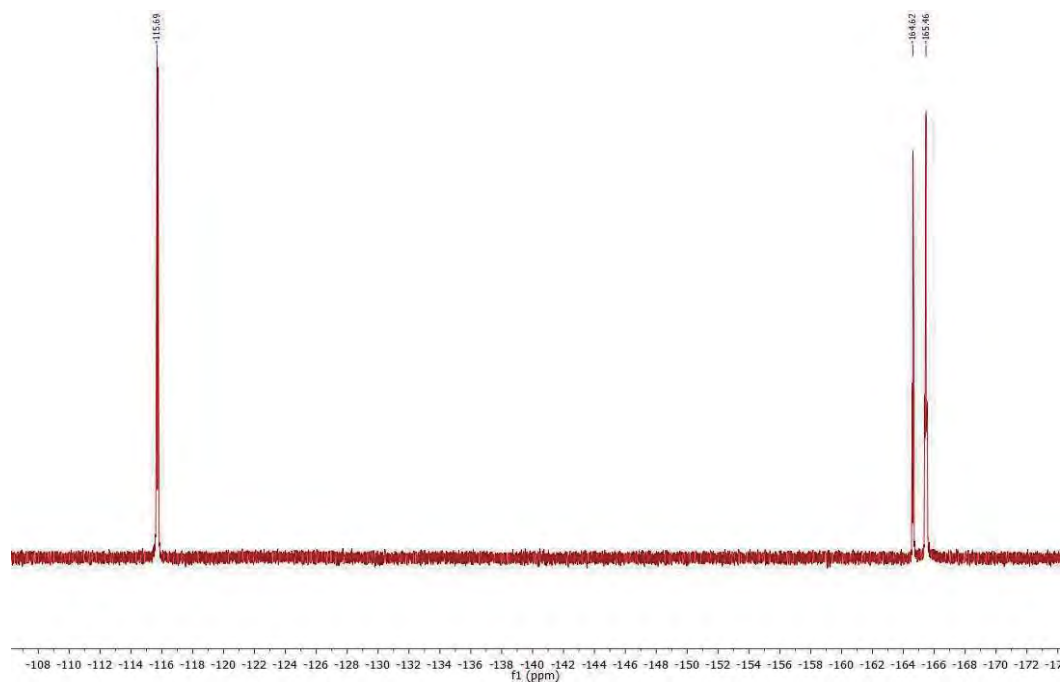
FT-IR (ATR): 1497, 948, 778 y $1570\text{-}1740$ (br,w) cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, acetona- D_6 , ppm): δ 2.95-3.29 ppm (m, 16H), δ 4.27 ppm (s, 4H), δ 7.62 ppm (t, 2H), δ 7.73 ppm (t, 2H), δ 7.86 ppm (d, 2H), δ 8.02 ppm (d, 2H), δ 8.20 ppm (d, 2H), δ 8.50 ppm (d, 2H)



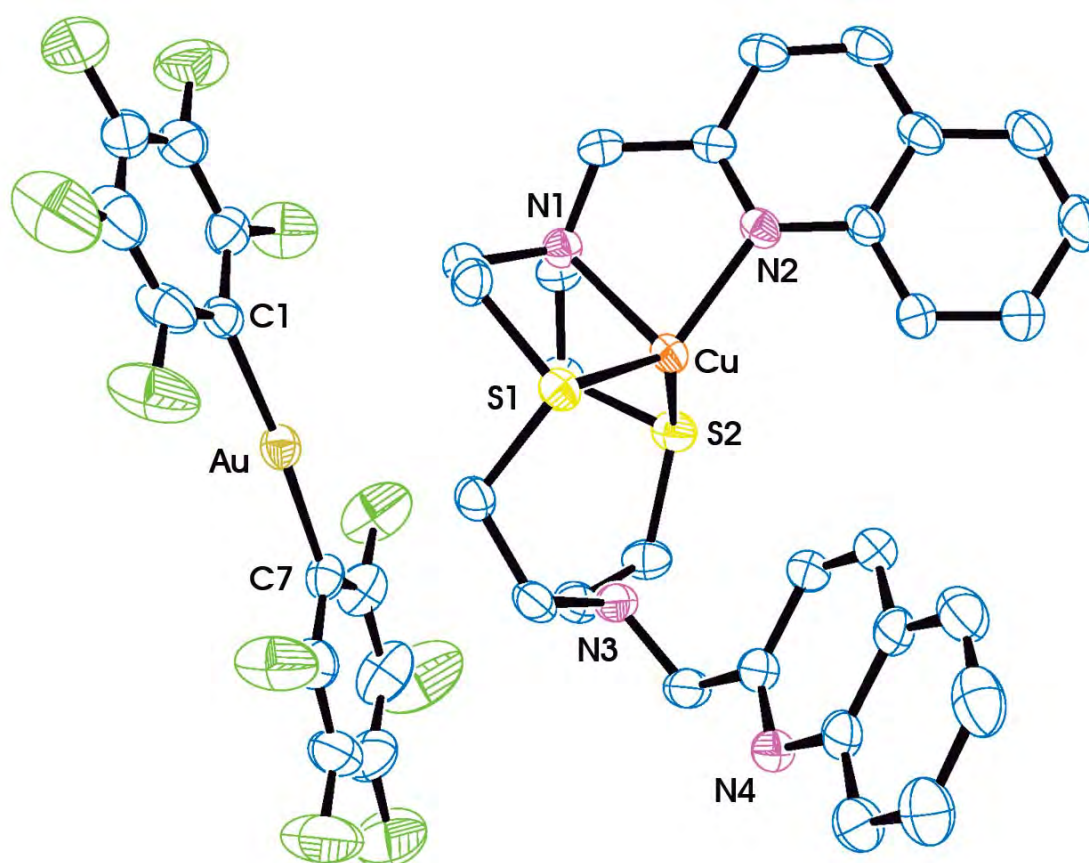
^{19}F NMR (376 MHz, acetona- D_6 , ppm): δ -115.7 (m, 2F, F_o), -164.6 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 1F, F_p), -165.5 ppm (m, 2F, F_m).



Datos estructurales del complejo [Cu(L₅)] [Au(C₆F₅)₂] (21).

Compuesto	21
Fórmula química	C ₄₀ H ₃₂ AuCuF ₁₀ N ₄ S ₂ ·1/2(Hexano)
Color del cristal	Amarillo
Tamaño del cristal	0.35x0.225x0.125
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/c
a / Å	8.85010(10)
b / Å	14.4961(3)
c / Å	33.3014(8)
α / °	90
β / °	91.8690(10)
γ / °	90
V / Å ³	4270.03(14)
Z	4
Densidad calc. / g cm ⁻³	1.752
F(000)	2220
T / °C	-100
2θ _{max} / °	56
Coeficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	4.108
Reflexiones totales	59200
Reflexiones únicas	10010
Completado a θ _{max}	99.8
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refin	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0746
R [F > 2σ(F)]	0.0410
wR [F ² , todas las réflex.]	0.0775
Nº de réflex. usadas [F > 2σ(F)]	10010
Nº parámetros	551
Nº restricciones	0
GooF	1.015
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	1.067

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-C(1)	2.035(4)	Cu-N(1)	2.181(3)
Au-C(7)	2.039(5)	Cu-N(2)	2.054(3)
Cu-S(1)	2.2601(11)	C(1)-Au-C(7)	175.41(17)
Cu-S(2)	2.2819(12)		

Estructura molecular del compuesto **21**.

Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.22. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{L}_4)][\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ (22).

Sobre una disolución de L_4 (22.8 mg, 0.062 mmol) en 20 ml de THF se añade $[\{\text{Au}_2\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4\}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ (50 mg, 0.031 mmol) obteniéndose una disolución amarilla. Tras dos horas de agitación constante la disolución se mantiene amarilla. Finalmente, se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 2 ml y se adiciona *n*-hexano como agente precipitante, el sólido amarillo obtenido se separa mediante filtración.

Rendimiento: 82%.

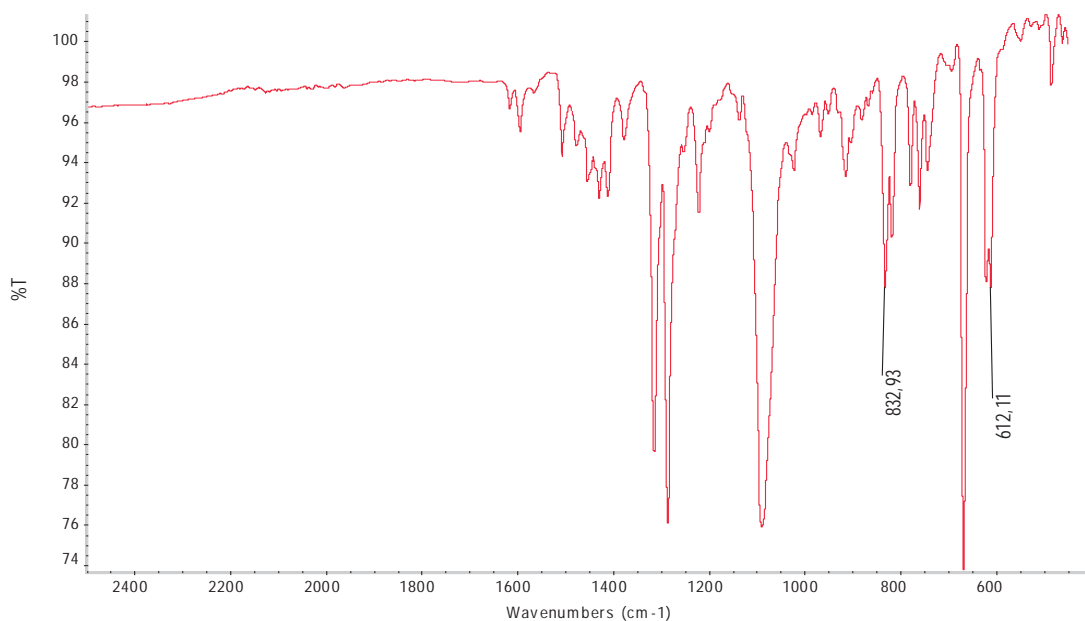
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{AuCl}_{10}\text{CuN}_2\text{S}_3$ (PM = 1123.76 g/mol): C 32.06, H 2.15, N 2.49, S 8.56. Obtenidos: C 31.96, H 2.44, N 2.47, S 8.26.

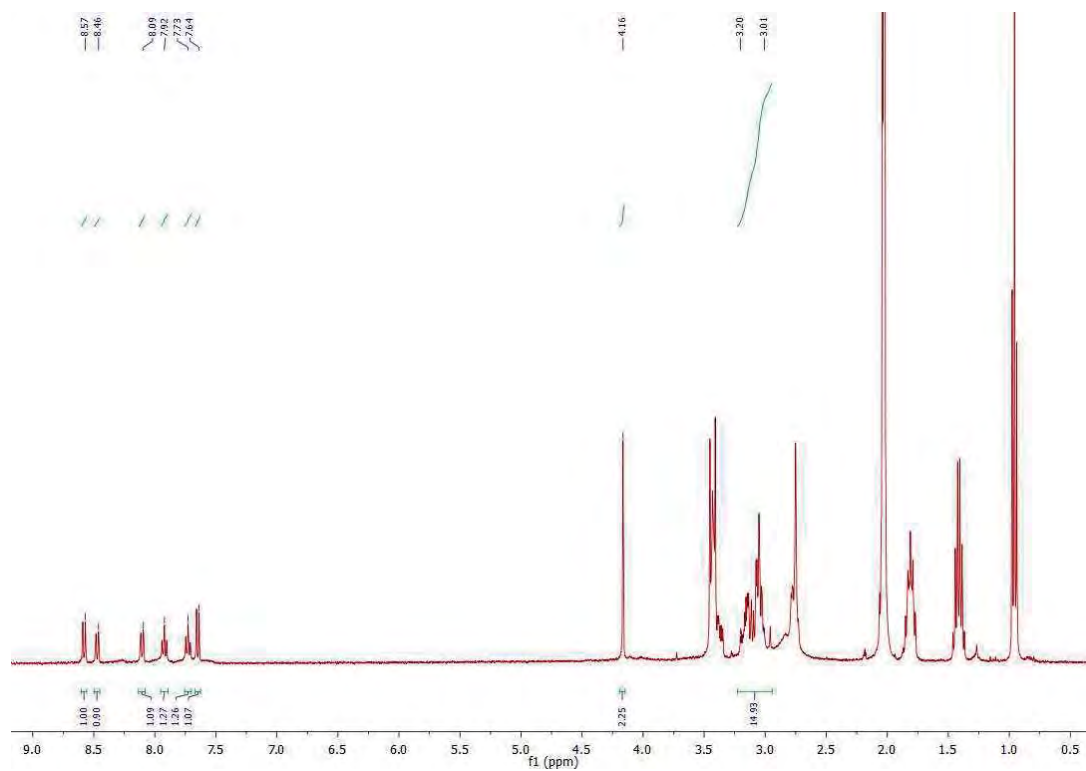
Λ_M (acetona): $108 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 695 [\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$, (MALDI +) $m/z = 427 [\text{Cu}(\text{L}_4)]^+$

FT-IR (ATR): 833, 612 y $1560\text{-}1620$ (br,w) cm^{-1} .



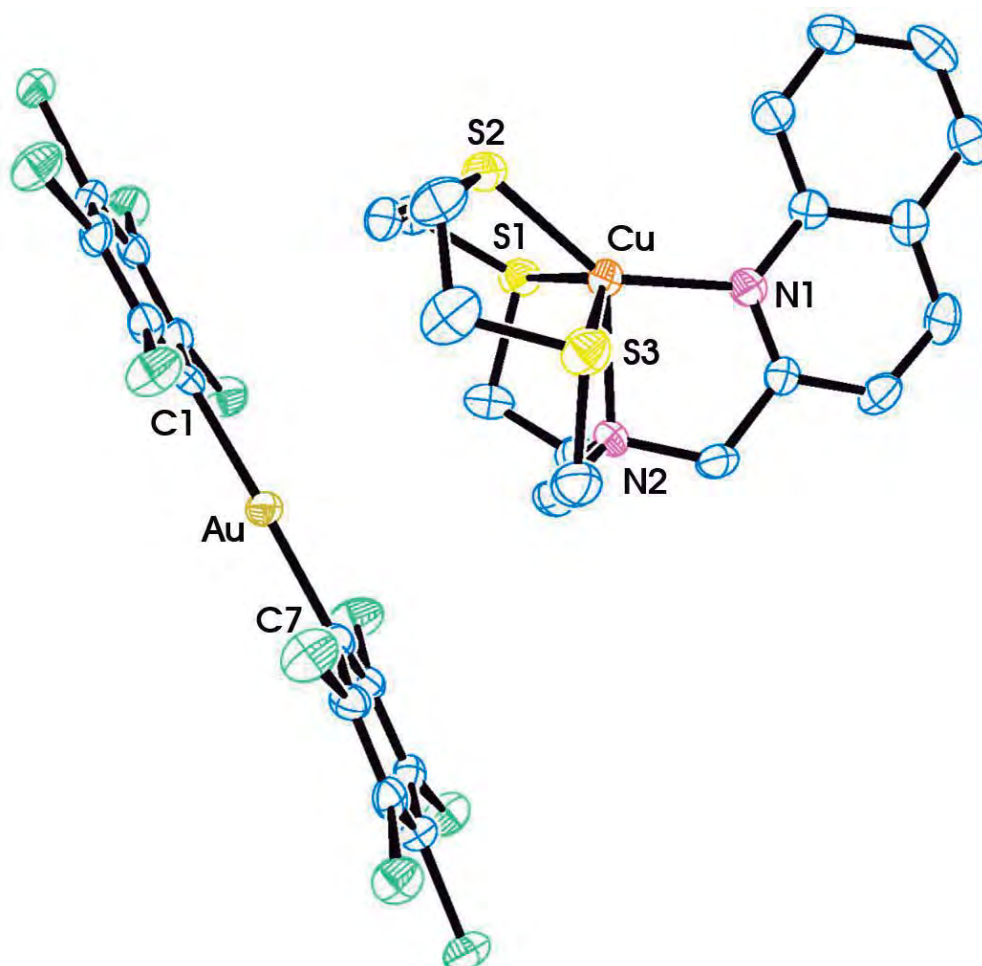
¹H NMR (400 MHz, acetona-D₆, ppm): δ 3.01-3.20 ppm (m, 16H), δ 4.16 ppm (s, 2H), δ 7.64 ppm (d, 1H), δ 7.73 ppm (t, 1H), δ 7.92 ppm (t, 1H), δ 8.09 ppm (d, 1H), δ 8.46 ppm (d, 1H), δ 8.57 ppm (d, 1H)



Datos estructurales del complejo [Cu(L₄)] [Au(C₆Cl₅)₂] (22).

Compuesto	22
Fórmula química	C ₃₀ H ₂₄ AuCl ₁₀ CuN ₂ S ₃
Color del cristal	Amarillo
Tamaño del cristal	0.30x0.25x0.10
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n
a / Å	11.7572(2)
b / Å	29.8590(4)
c / Å	21.0885(4)
α / °	90
β / °	90.7180(10)
γ / °	90
V / Å ³	7402.7(2)
Z	8
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.016
F(000)	4352
T / °C	-100
2θ _{max} / °	55
Coeficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	5.453
Reflexiones totales	80914
Reflexiones únicas	16889
Completado a θ _{max}	99.5
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refin	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0706
R [F > 2σ(F)]	0.0538
wR [F ² , todas las réflex.]	0.1342
Nº de réflex. usadas [F > 2σ(F)]	16889
Nº parámetros	848
Nº restricciones	0
GooF	1.112
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	2.537

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-C(1)	2.040(6)	Cu(1)-S(3)	2.705(2)
Au(1)-C(7)	2.037(6)	Cu(1)-N(1)	2.015(6)
Cu(1)-S(1)	2.673(2)	Cu(1)-N(2)	2.233(6)
Cu(1)-S(2)	2.233(2)	C(1)-Au(1)-C(7)	178.0(3)
Au(2)-C(21)	2.059(6)	Cu(2)-S(6)	2.840(2)
Au(2)-C(27)	2.057(6)	Cu(2)-N(3)	2.014(6)
Cu(2)-S(4)	2.562(2)	Cu(2)-N(4)	2.238(6)
Cu(2)-S(5)	2.240(2)	C(21)-Au(2)-C(27)	176.2(3)

Estructura molecular del compuesto **22**.

Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.23. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{L}_5)][\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ (23).

Sobre una disolución marrón del ligando L_5 (15.3 mg, 0.031 mmol) en 20 ml de THF se añade $[\{\text{Au}_2\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4\}(\text{CH}_3\text{CN})_2]_n$ (25 mg, 0.016 mmol). Tras dos horas de agitación, la disolución, que se mantiene de color marrón, se concentra mediante evaporación del disolvente hasta un volumen aproximado de 2 ml. A continuación, se añade *n*-hexano como agente precipitante, dando lugar a la aparición de un sólido marrón.

Rendimiento: 56%.

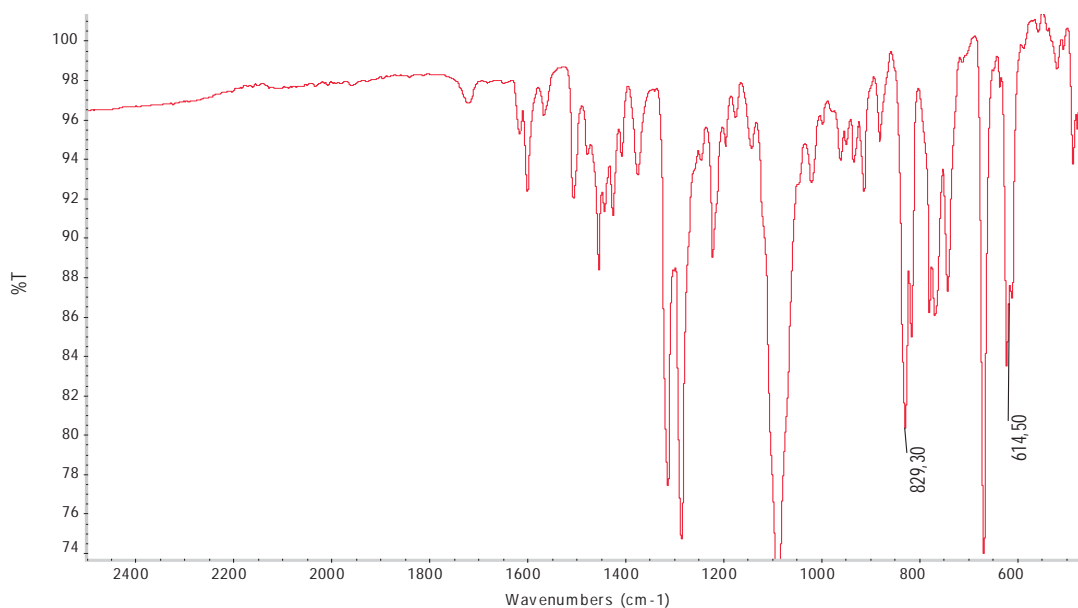
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{AuCl}_{10}\text{CuN}_4\text{S}_2$ (PM = 1083.34 g/mol): C 38.50, H 2.58, N 4.49, S 5.14. Obtenidos: C 38.60, H 2.64, N 4.33, S 5.19.

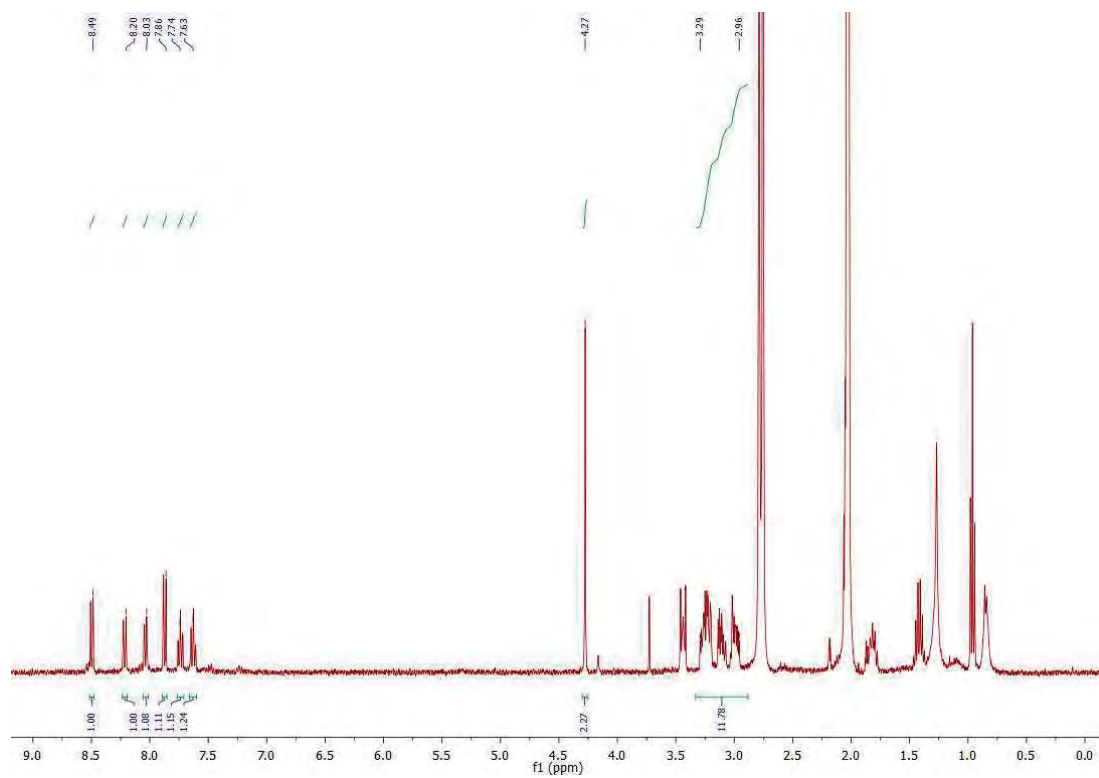
Λ_M (acetona): $126 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 695 [\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$, (MALDI +) $m/z = 551 [\text{Cu}(\text{L}_5)]^+$

FT-IR (ATR): 829, 614 y 1560-1725 (br,w) cm^{-1} .



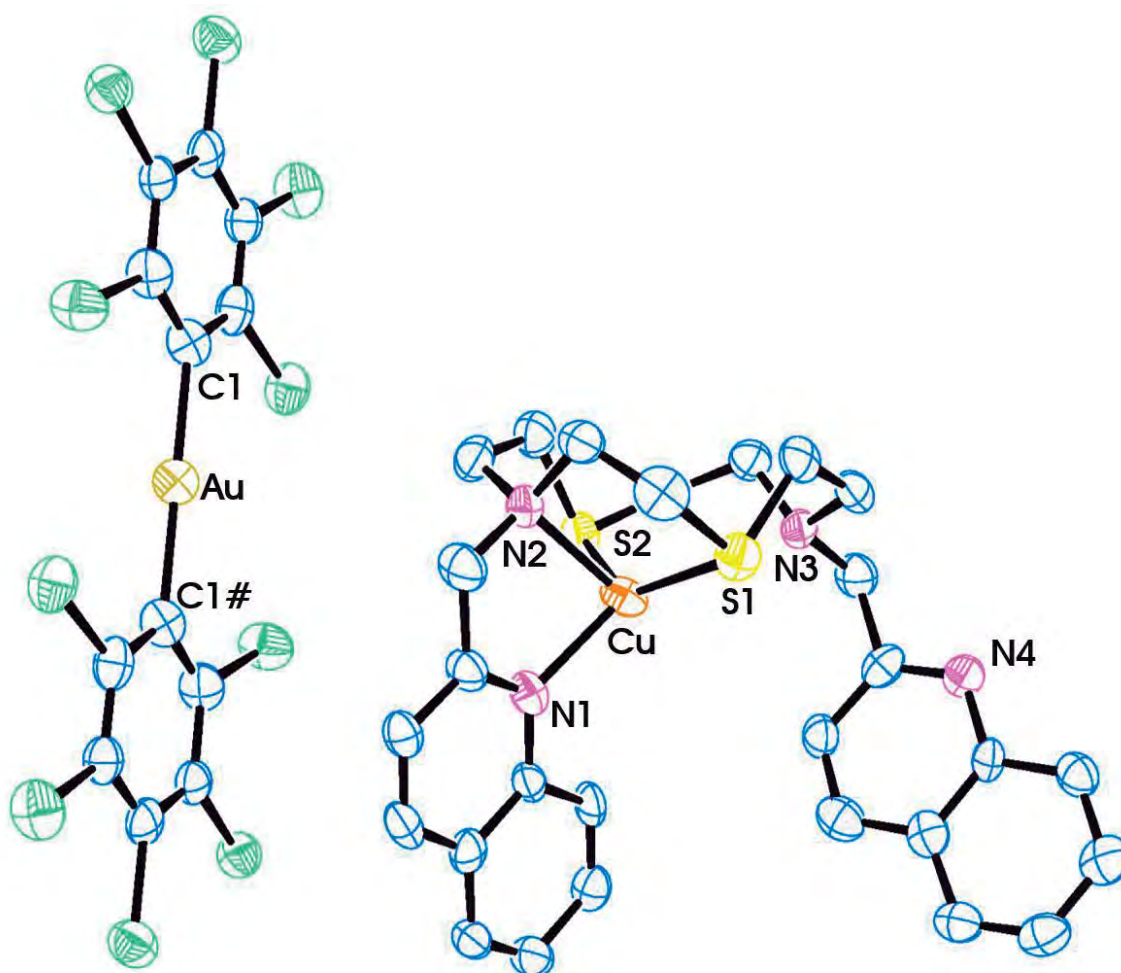
^1H NMR (400 MHz, acetona- D_6 , ppm): δ 2.96-3.29 ppm (m, 16H), δ 4.27 ppm (s, 4H), δ 7.63 ppm (t, 2H), δ 7.74 ppm (t, 2H), δ 7.86 ppm (d, 2H), δ 8.03 ppm (d, 2H), δ 8.20 ppm (d, 2H), δ 8.49 ppm (d, 2H)



Datos estructurales del complejo [Cu(L₅)] [Au(C₆Cl₅)₂] (23).

Compuesto	23
Fórmula química	C ₄₀ H ₃₂ AuCl ₁₀ CuN ₄ S ₂
Color del cristal	Incoloro
Tamaño del cristal	0.175x0.10x0.02
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a / Å	12.3240(14)
b / Å	14.3033(18)
c / Å	14.4761(18)
α / °	102.938(4)
β / °	110.033(7)
γ / °	104.388(5)
V / Å ³	2184.2(5)
Z	2
Densidad calc. / g cm ⁻³	1.897
F(000)	1220
T / °C	-100
2θ _{max} / °	55
Coeficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	4.586
Reflexiones totales	21393
Reflexiones únicas	9798
Completado a θ _{max}	98.9
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refin	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0739
R [F > 2σ(F)]	0.0778
wR [F ² , todas las réflex.]	0.1702
Nº de réflex. usadas [F > 2σ(F)]	9798
Nº parámetros	526
Nº restricciones	0
GooF	1.085
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	2.184

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-C(1)	2.044(9)	Cu-N(1)	2.040(7)
Au(2)-C(11)	2.069(10)	Cu-N(2)	2.217(7)
Cu-S(1)	2.276(3)	C(1)-Au(1)-C(1)#1	180
Cu-S(2)	2.259(3)	C(11)-Au(2)-C(11)#2	180

Estructura molecular del compuesto **23**.

Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

$$\#1 = -x, -y+1, -z+1 \quad \#2 = -x-1, -y, -z$$

3.24. Síntesis de $[\text{Ag}(\text{L}_4)][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (24).

Sobre una disolución del compuesto heterometálico de Au(I)/Ag(I) $[\{\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$ (50 mg, 0.035 mmol) en 20 ml de THF se añade ligando L_4 (25.6 mg, 0.070 mmol) obteniéndose una disolución marrón. Tras tres horas en agitación constante, la disolución se concentra mediante evaporación del disolvente hasta un volumen aproximado de 2 ml y, a continuación, se añade *n*-hexano como agente precipitante, dando lugar a la aparición de un sólido marrón.

Rendimiento: 74%.

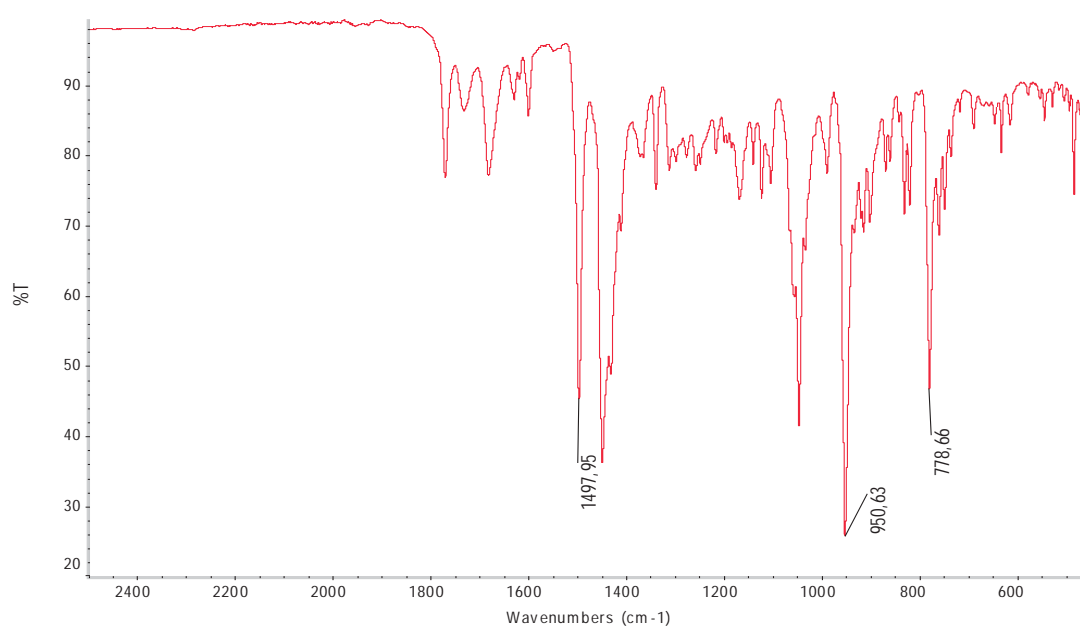
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{AgAuF}_{10}\text{N}_2\text{S}_3$ (PM=1002.53 g/mol): C 35.90, H 2.41, N 2.79, S 9.59. Obtenidos: C 36.35, H 2.51, N 3.18, S 9.17.

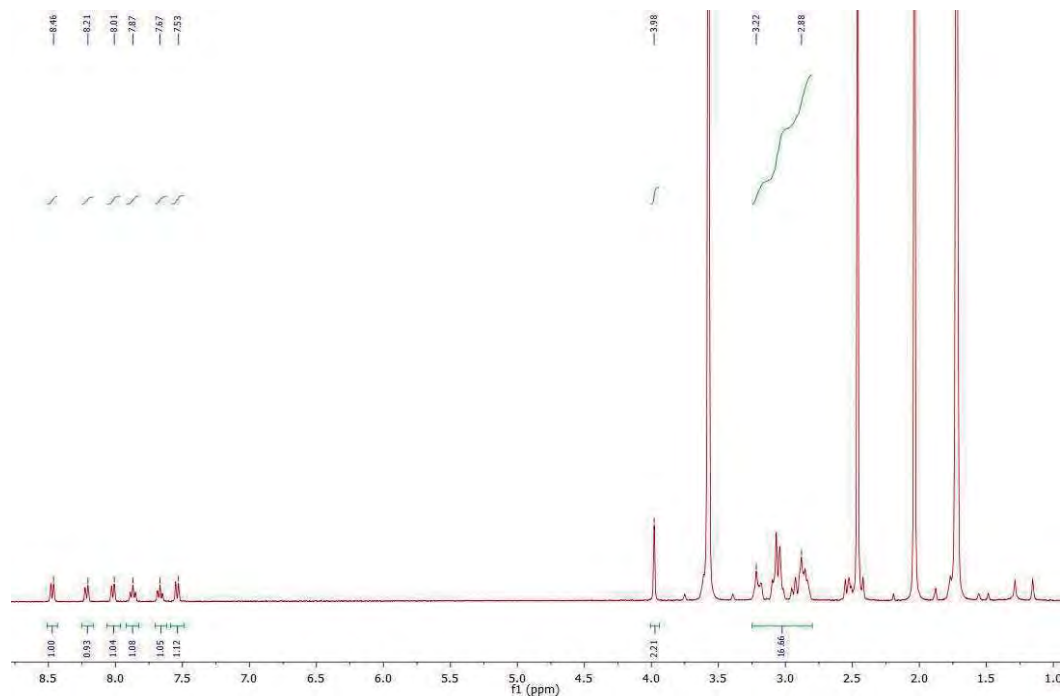
Λ_M (acetona): $113 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 531$ $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$; (MALDI +) $m/z = 473$ $[\text{Ag}(\text{L}_4)]^+$

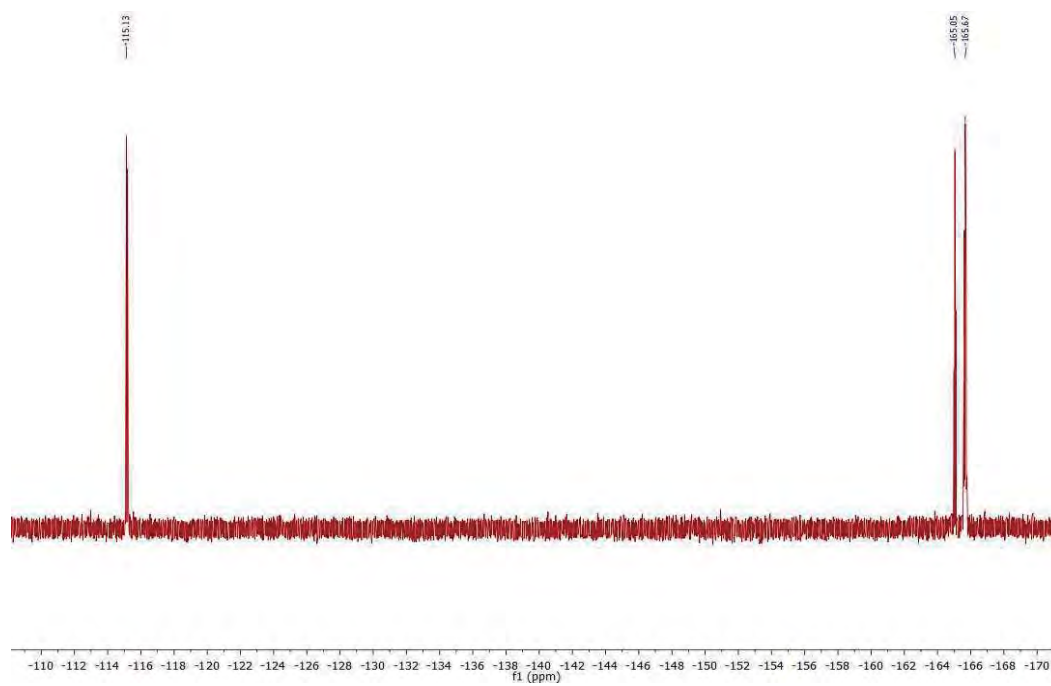
FT-IR (ATR): 1498, 950, 779 y $1750\text{-}1600$ (br,w) cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 2.88-3.22 ppm (m, 16H), δ 3.98 ppm (s, 2H), δ 7.53 ppm (d, 1H), δ 7.67 ppm (t, 1H), δ 7.87 ppm (t, 1H), δ 8.01 ppm (d, 1H), δ 8.21 ppm (d, 1H), δ 8.46 ppm (d, 1H).



^{19}F NMR (376 MHz, THF- D_8 , ppm): δ -115.1 (m, 2F, F_o), -165.0 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 1F, F_p), -165.7 ppm (m, 2F, F_m).

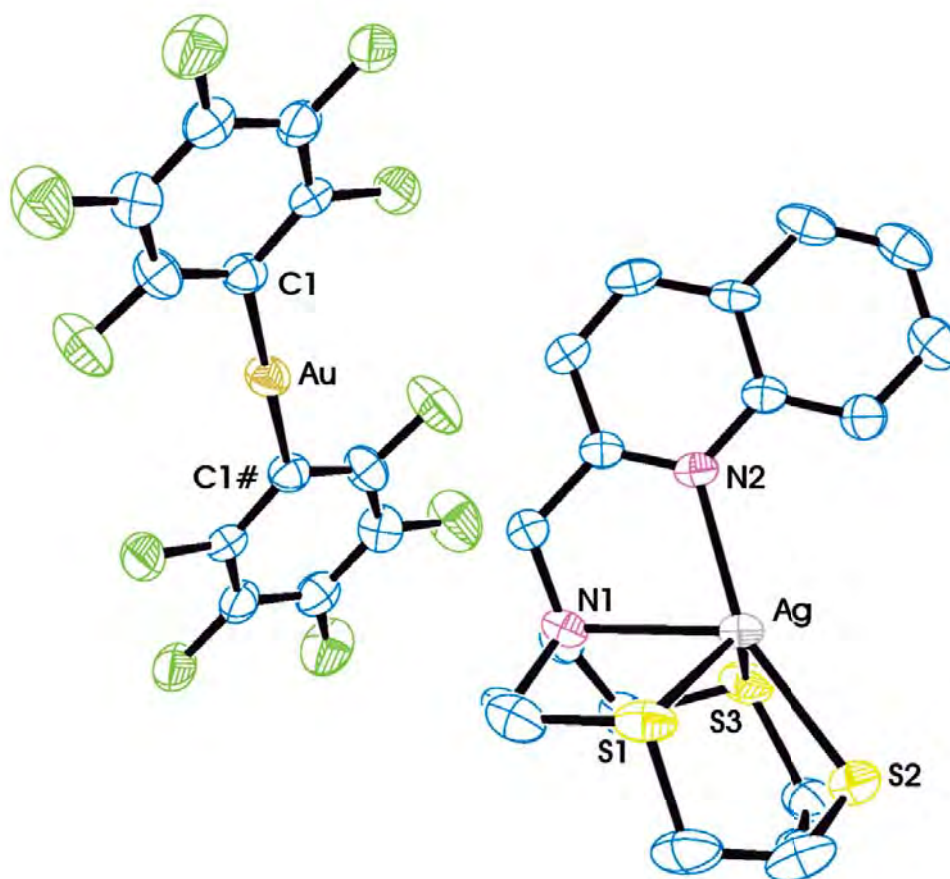


Datos estructurales del complejo [Ag(L₄)] [Au(C₆F₅)₂] (24).

Compuesto	24
Fórmula química	C ₃₀ H ₂₄ AgAuF ₁₀ N ₂ S ₃ ·(THF)
Color del cristal	Incoloro
Tamaño del cristal	0.30x0.20x0.17
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a / Å	13.5865(5)
b / Å	14.3845(5)
c / Å	20.0371(8)
α / °	80.146(2)
β / °	70.855(2)
γ / °	89.152(2)
V / Å ³	3640.6(2)
Z	4
Densidad calc. / g cm ⁻³	1.962
F(000)	2088
T / °C	-100
2θ _{max} / °	55
Coeficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	4.818
Reflexiones totales	56598
Reflexiones únicas	16496
Completado a θ _{max}	99
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refin	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0682
R [F > 2σ(F)]	0.0553
wR [F ² , todas las réflex.]	0.1663
Nº de réflex. usadas [F > 2σ(F)]	16496
Nº parámetros	944
Nº restricciones	940
GooF	1.019
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	1.770

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-C(1)	2.026(7)	Ag(2)-S(4)	2.764(2)
Au(2)-C(21)	2.042(6)	Ag(2)-S(5)	2.536(2)
Au(3)-C(31)	2.064(6)	Ag(2)-S(6)	2.7384(19)
Au(4)-C(41)	2.045(7)	Ag(2)-N(3)	2.482(6)
Ag(1)-S(1)	2.783(2)	Ag(2)-N(4)	2.274(5)
Ag(1)-S(2)	2.524(2)	C(1)-Au(1)-C(1)#1	180
Ag(1)-S(3)	2.7423(19)	C(21)-Au(2)-C(21)#2	180
Ag(1)-N(1)	2.512(5)	C(31)-Au(3)-C(31)#3	180
Ag(1)-N(2)	2.261(5)	C(41)-Au(4)-C(41)#4	180

Estructura molecular del compuesto **24**.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

#1 = $-x, -y+2, -z$ #2 = $-x, -y+2, -z+1$ #3 = $-x+1, -y+1, -z$ #4 = $-x+1, -y+1, -z+1$

3.25. Síntesis de $[\{Au_2Ag_2(C_6F_5)_4\}\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Ag(L_4)\}_2]$ (**25**).

El ligando **L₄** (12.8 mg, 0.035 mmol) se añade sobre una disolución de $[\{Au_2Ag_2(C_6F_5)_4\}(Et_2O)_2]_n$ (50 mg, 0.035 mmol) en 20 ml de THF obteniéndose una disolución marrón. Tras tres horas de agitación constante se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 2 ml. La adición de *n*-hexano conduce a la precipitación de un sólido marrón, compuesto **25**, que se separa de la mezcla mediante filtración.

Rendimiento: 87%.

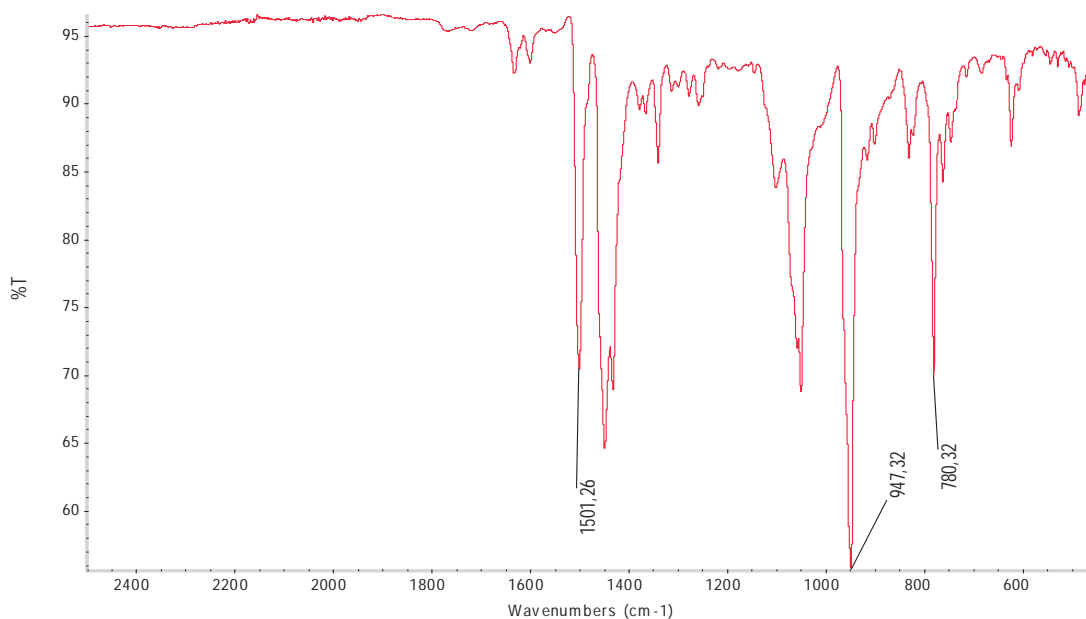
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{42}H_{24}Ag_2Au_2F_{20}N_2S_3$ (PM=1642.49 g/mol): C 30.71, H 1.47, N 1.71, S 5.86. Obtenidos: C 30.55, H 1.72, N 2.19, S 6.06.

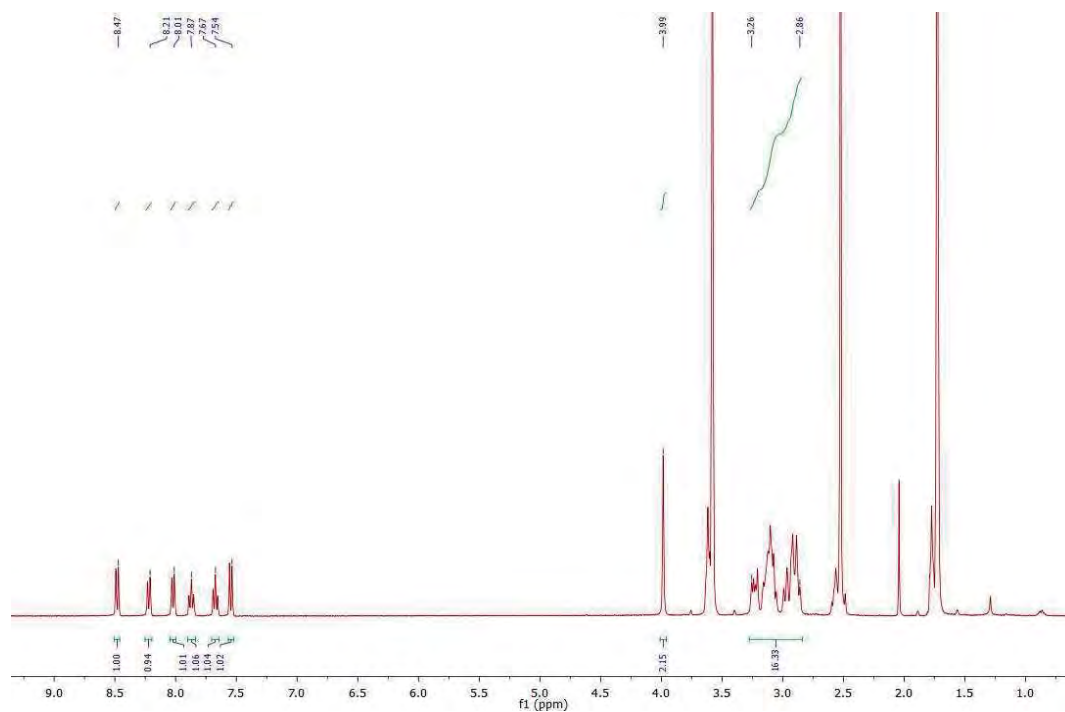
Λ_M (acetona): $171 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 531 [Au(C_6F_5)_2]$; (MALDI +) $m/z = 473 [Ag(L_4)]^+$

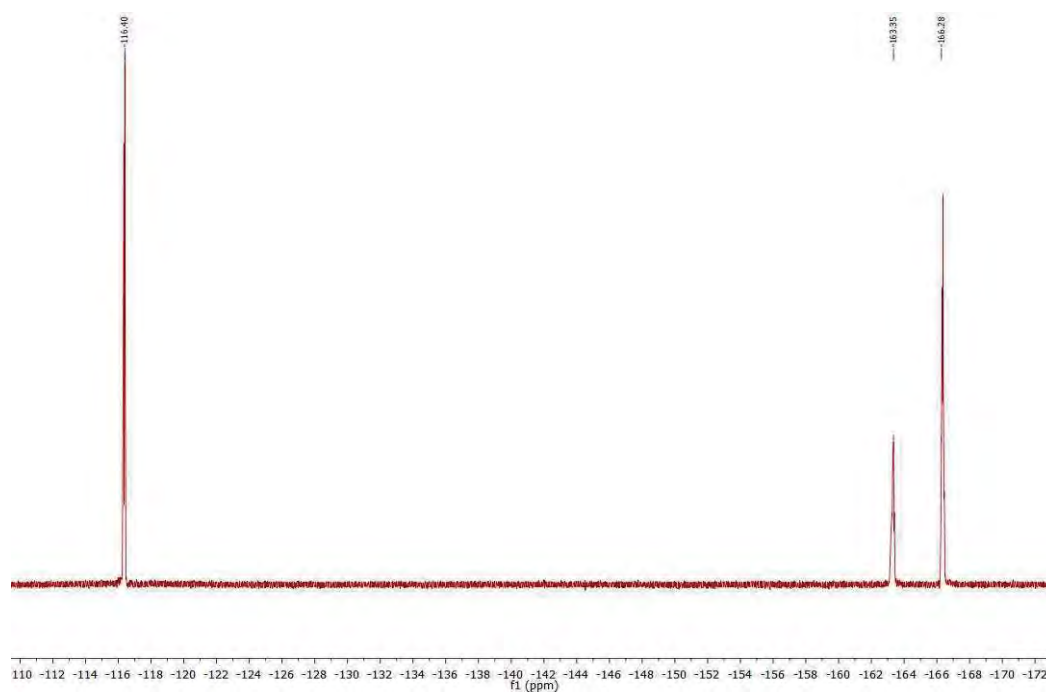
FT-IR (Nujol): 1501, 947, 780 y 1630-1600 (br,w) cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 2.86-3.26 ppm (m, 16H), δ 3.99 ppm (s, 2H), δ 7.54 ppm (d, 1H), δ 7.67 ppm (t, 1H), δ 7.87 ppm (t, 1H), δ 8.01 ppm (d, 1H), δ 8.21 ppm (d, 1H), δ 8.47 ppm (d, 1H).



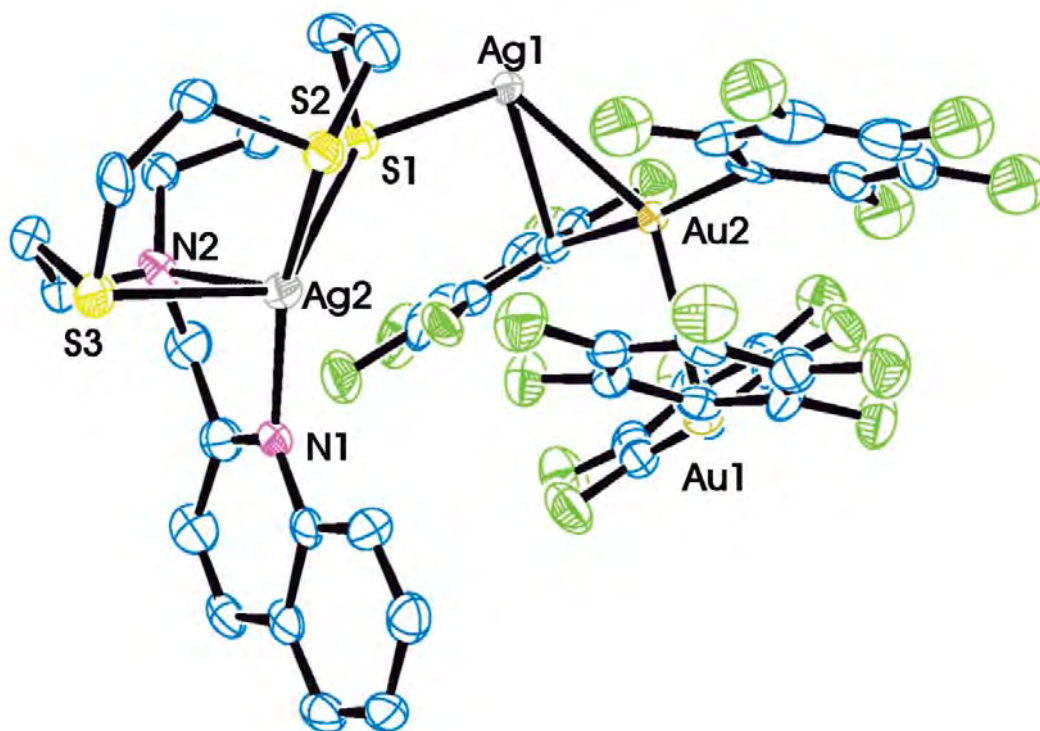
^{19}F NMR (376 MHz, THF- D_8 , ppm): δ -116.4 (m, 2F, F_o), -163.3 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 1F, F_p), -166.3 ppm (m, 2F, F_m).



Datos estructurales del complejo $[\{Au_2Ag_2(C_6F_5)_4\}\{Au(C_6F_5)_2\}_2\{Ag(L_4)\}_2]$ (25).

Compuesto	25
Fórmula química	$C_{42}H_{24}Ag_2Au_2F_{20}N_2S_3 \cdot (THF)$
Color del cristal	Incoloro
Tamaño del cristal	0.20x0.20x0.15
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a / Å	12.5342(6)
b / Å	12.7529(6)
c / Å	16.0460(6)
α / °	75.056(2)
β / °	78.133(2)
γ / °	89.476(2)
V / Å ³	2422.58(19)
Z	2
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.350
F(000)	1620
T / °C	-100
$2\theta_{max}$ / °	51
Coeficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	7.081
Reflexiones totales	33446
Reflexiones únicas	9120
Completado a θ_{max}	99
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0699
R [F > 2 σ (F)]	0.0501
wR [F ² , todas las réflex.]	0.1595
Nº de réflex. usadas [F > 2 σ (F)]	9120
Nº parámetros	643
Nº restricciones	171
Goof	1.032
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	2.611

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)–Au(2)	2.8833(5)	Ag(2)–S(1)	2.930(2)
Au(2)–Ag(1)	2.7082(7)	Ag(2)–S(2)	2.476(2)
Au(2)–Ag(1)#1	2.7392(7)	Ag(2)–S(3)	2.802(3)
Ag(1)–Au(2)#1	2.7391(7)	Ag(2)–N(1)	2.246(8)
Ag(1)–Ag(1)#1	3.0241(13)	Ag(2)–N(2)	2.475(8)
Au(1)–C(1)	2.053(11)	C(1)–Au(1)–C(11)	175.9(3)
Au(1)–C(11)	2.060(10)	C(21)–Au(2)–C(31)	174.5(3)
Au(2)–C(21)	2.070(9)	C(31)–Au(2)–Ag(1)#1	62.4(2)
Au(2)–C(31)	2.077(9)	Ag(1)–Au(2)–Ag(1)#1	67.44(2)
Ag(1)–S(1)	2.528(2)	Ag(1)–Au(2)–Au(1)	145.58(2)
Ag(1)–C(31)	2.557(9)	Au(2)–Ag(1)–Au(2)#1	112.56(2)

Unidad asimétrica del compuesto **25**.

Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

$$\#1 = -x+1, -y+1, -z$$

3.26. Síntesis de $[\text{Ag}(\text{L}_5)][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ (26).

Sobre una disolución del compuesto heterometálico de Au(I)/Ag(I) $[\{\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$ (50 mg, 0.035 mmol) en 20 ml de THF se añade ligando L_5 (34.3 mg, 0.035 mmol) obteniéndose una disolución marrón. Tras tres horas en agitación constante, la disolución se concentra mediante evaporación del disolvente hasta un volumen aproximado de 2 ml y, a continuación, se añade *n*-hexano como agente precipitante, dando lugar a la aparición de un sólido marrón.

Rendimiento: 84%.

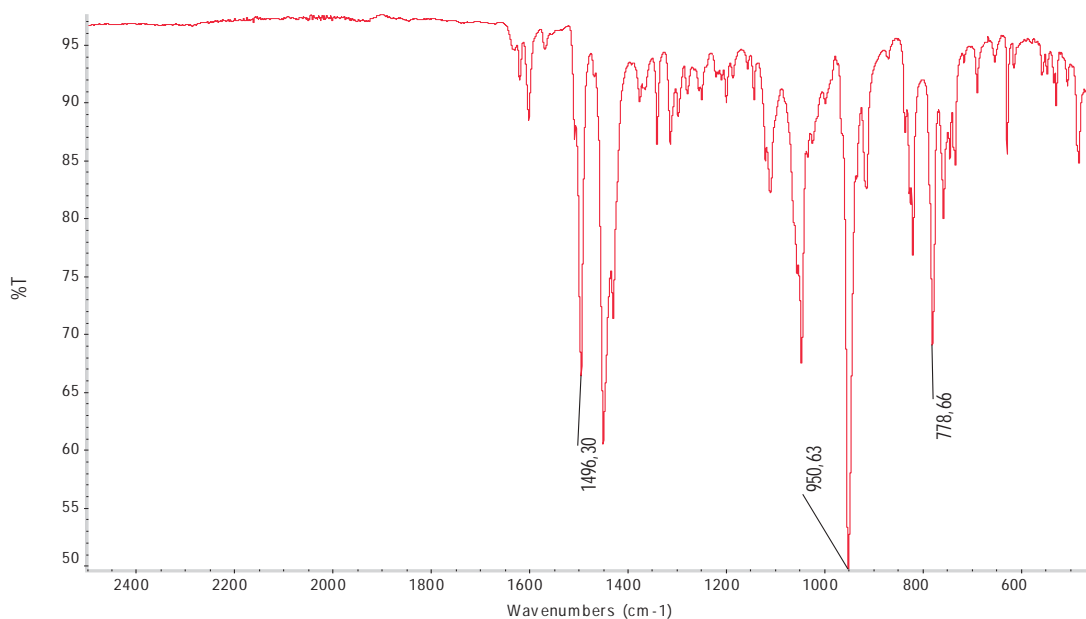
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{AgAuF}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$ (PM=1125.64 g/mol): C 42.68, H 2.69, N 4.98, S 5.70. Obtenidos: C 42.60, H 2.86, N 4.97, S 5.84.

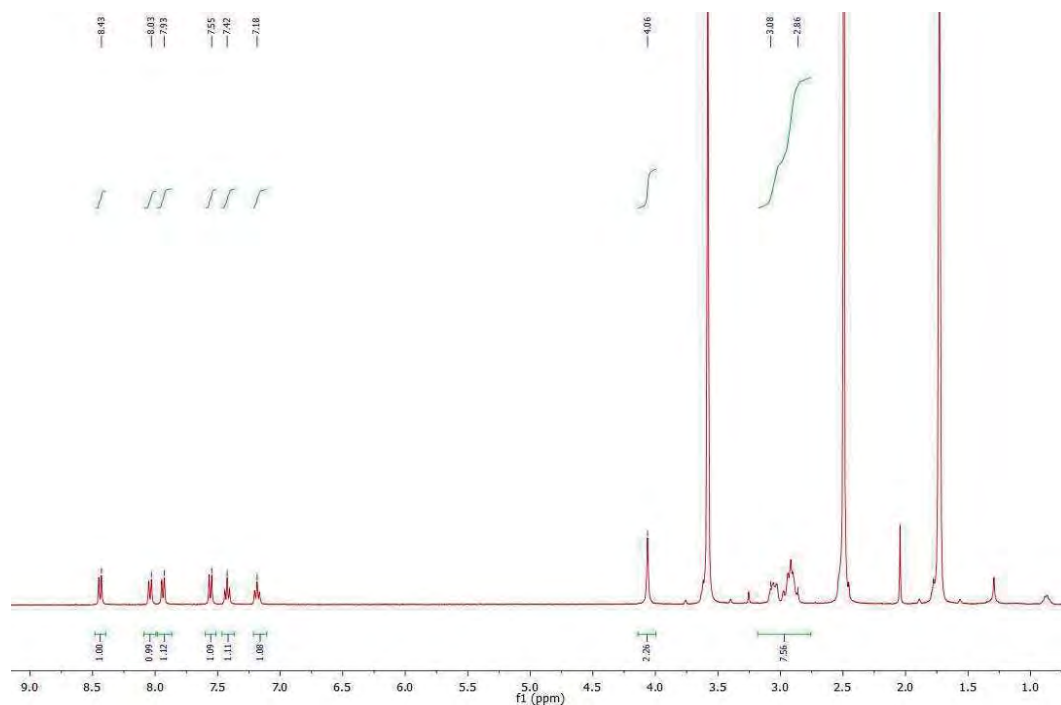
Λ_M (acetona): $115 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 531$ $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$; (MALDI +) $m/z = 597$ $[\text{Ag}(\text{L}_5)]^+$

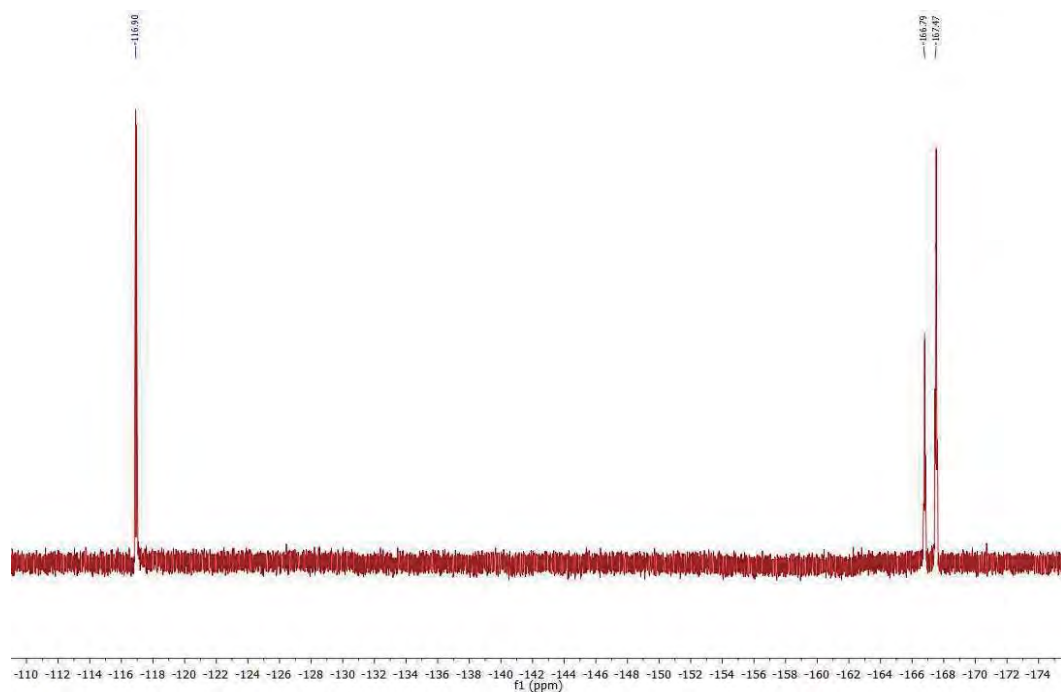
FT-IR (ATR): 1496, 950, 779 y $1625\text{-}1580$ (br,w) cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF-D_8 , ppm): δ 2.86-3.08 ppm (m, 16H), δ 4.06 ppm (s, 4H), δ 7.18 ppm (t, 2H), δ 7.42 ppm (t, 2H), δ 7.55 ppm (d, 2H), δ 7.93 ppm (d, 2H), δ 8.03 ppm (d, 2H), δ 8.43 ppm (d, 2H).



^{19}F NMR (376 MHz, THF-D_8 , ppm): δ -116.9 (m, 2F, F_o), -166.8 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 1F, F_p), -167.5 ppm (m, 2F, F_m).

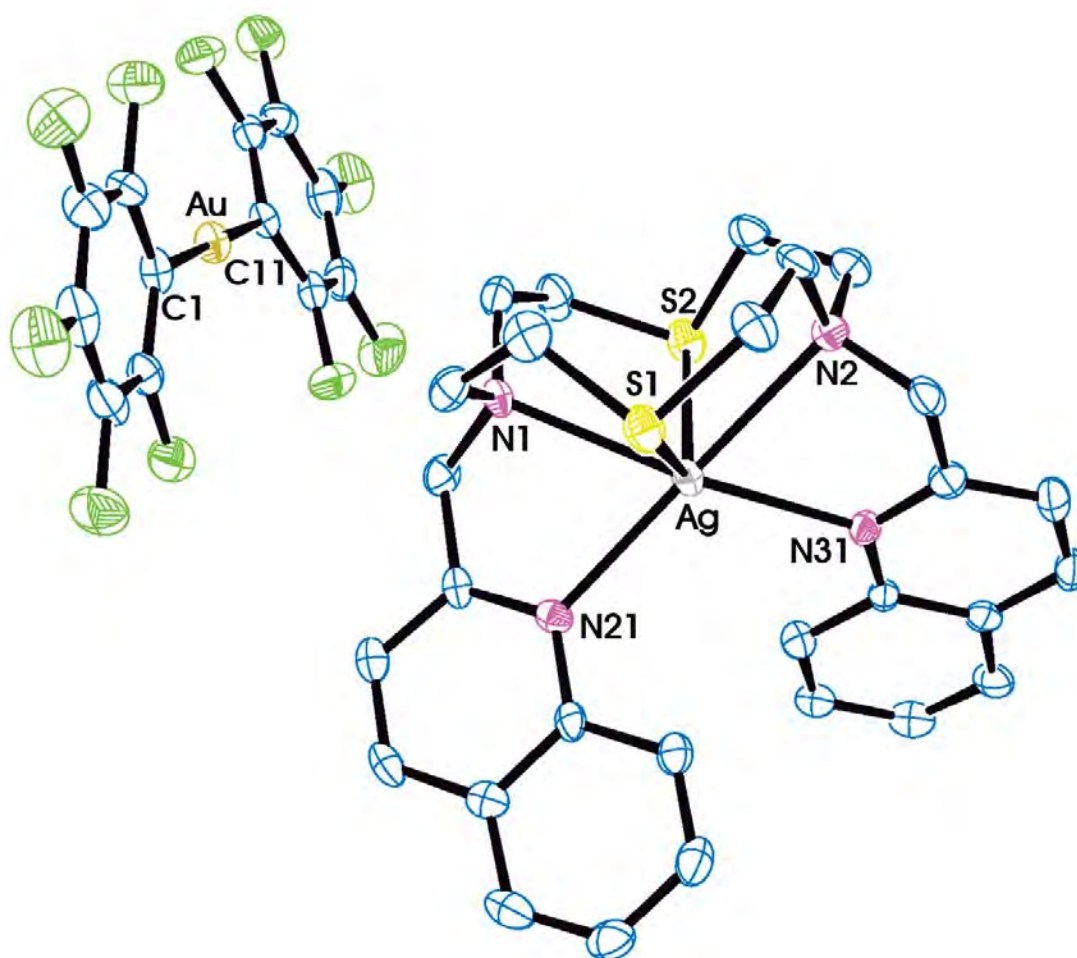


Datos estructurales del complejo [Ag(L₅)] [Au(C₆F₅)₂] (26).

Compuesto	26
Fórmula química	C ₄₀ H ₃₂ AgAuF ₁₀ N ₄ S ₂
Color del cristal	Incoloro
Tamaño del cristal	0.15x0.15x0.15
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a / Å	11.1995(5)
b / Å	12.1571(5)
c / Å	15.4987(4)
α / °	108.226(2)
β / °	102.407(2)
γ / °	92.265(2)
V / Å ³	1944.53(13)
Z	2
Densidad calc. / g cm ⁻³	1.926
F(000)	1096
T / °C	-100
2θ _{max} / °	55
Coeficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	4.464
Reflexiones totales	30527
Reflexiones únicas	8603
Completado a θ _{max}	99
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refin	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0762
R [F > 2σ(F)]	0.0431
wR [F ² , todas las réflex.]	0.0950
Nº de réflex. usadas [F > 2σ(F)]	8603
Nº parámetros	524
Nº restricciones	0
GooF	1.037
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	1.273

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-C(1)	2.053(6)	Ag-S(1)	2.7422(15)
Au-C(11)	2.042(6)	Ag-S(2)	2.7582(16)
Ag-N(1)	2.591(5)	Ag-N(21)	2.434(5)
Ag-N(2)	2.605(5)	Ag-N(31)	2.423(4)
C(1)-Au-C(11)	178.8(2)		

Estructura molecular del compuesto 26.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.27. Síntesis de $[\{Au_2Ag_2(C_6F_5)_4\}\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ag(L_5)\}]_n$ (27).

El ligando L_5 (11.4 mg, 0.023 mmol) se añade sobre una disolución de $[\{Au_2Ag_2(C_6F_5)_4\}(Et_2O)_2]_n$ (50 mg, 0.035 mmol) en 20 ml de THF obteniéndose una disolución marrón. Tras tres horas de agitación constante se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 2 ml. La adición de *n*-hexano conduce a la precipitación de un sólido amarillo que se separa de la mezcla mediante filtración.

Rendimiento: 81%.

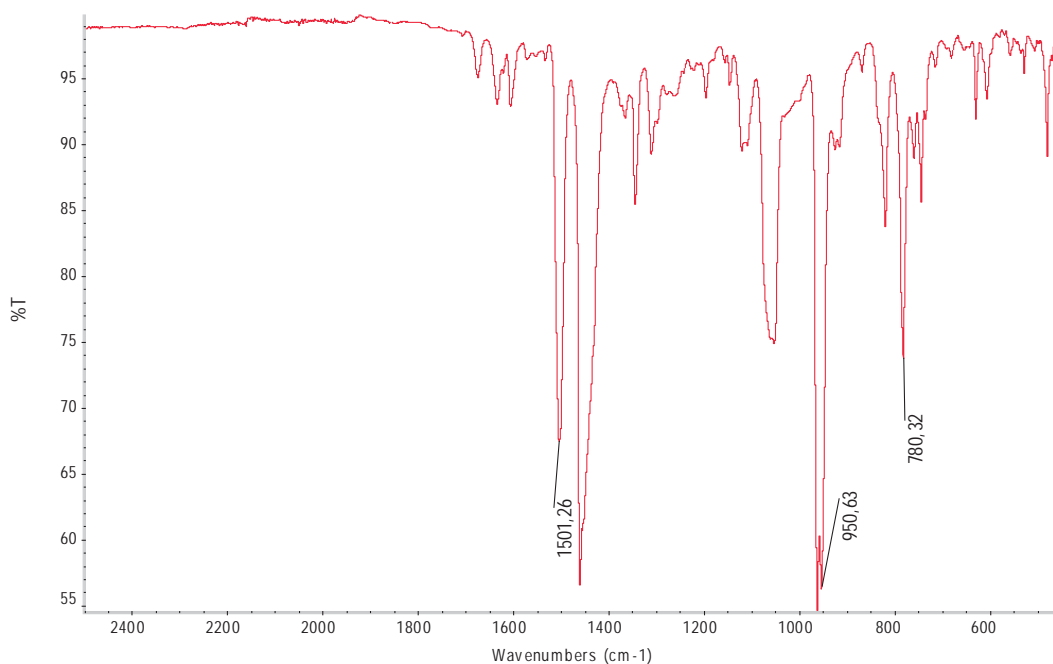
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{64}H_{32}Ag_3Au_3F_{30}N_4S_2$ (PM=2403.54 g/mol): C 31.98, H 1.26, N 2.33, S 2.67. Obtenidos: C 32.35, H 1.63, N 2.17, S 3.13.

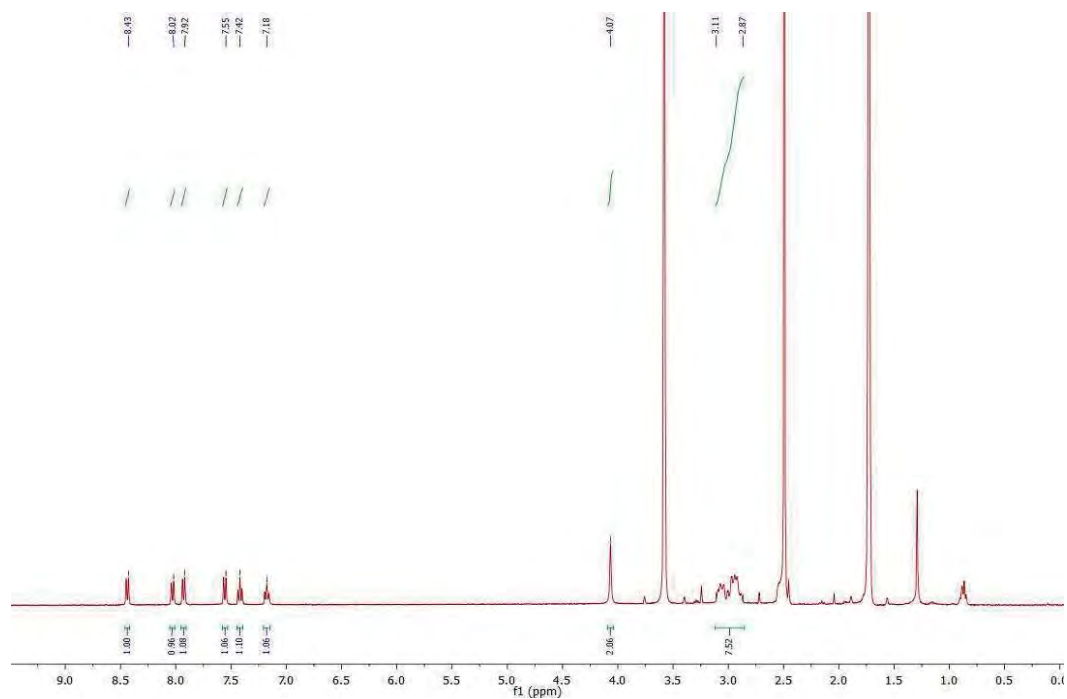
Λ_M (acetona): $202 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 531 [Au(C_6F_5)_2]$; (MALDI +) $m/z = 597 [Ag(L_5)]^+$

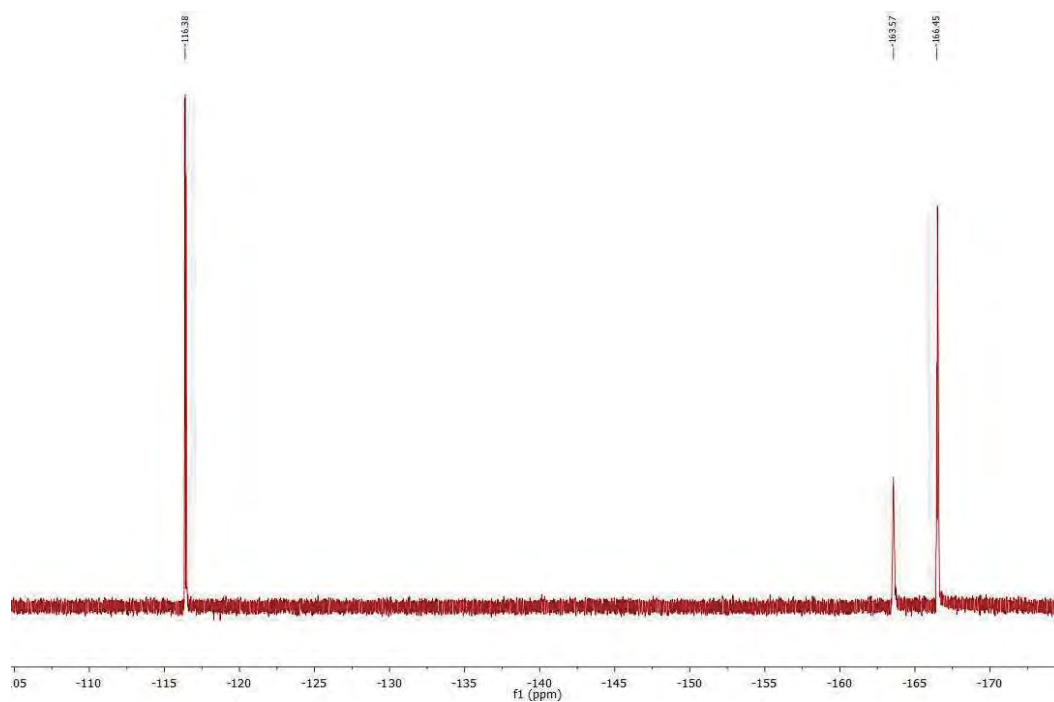
FT-IR (Nujol): 1501, 947, 780 y $1680-1600$ (br,w) cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF-D_8 , ppm): δ 2.87-3.11 ppm (m, 16H), δ 4.07 ppm (s, 4H), δ 7.18 ppm (t, 2H), δ 7.42 ppm (t, 2H), δ 7.55 ppm (d, 2H), δ 7.92 ppm (d, 2H), δ 8.02 ppm (d, 2H), δ 8.43 ppm (d, 2H).



^{19}F NMR (376 MHz, THF-D_8 , ppm): δ -116.4 (m, 2F, F_o), -163.6 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 1F, F_p), -166.5 ppm (m, 2F, F_m).

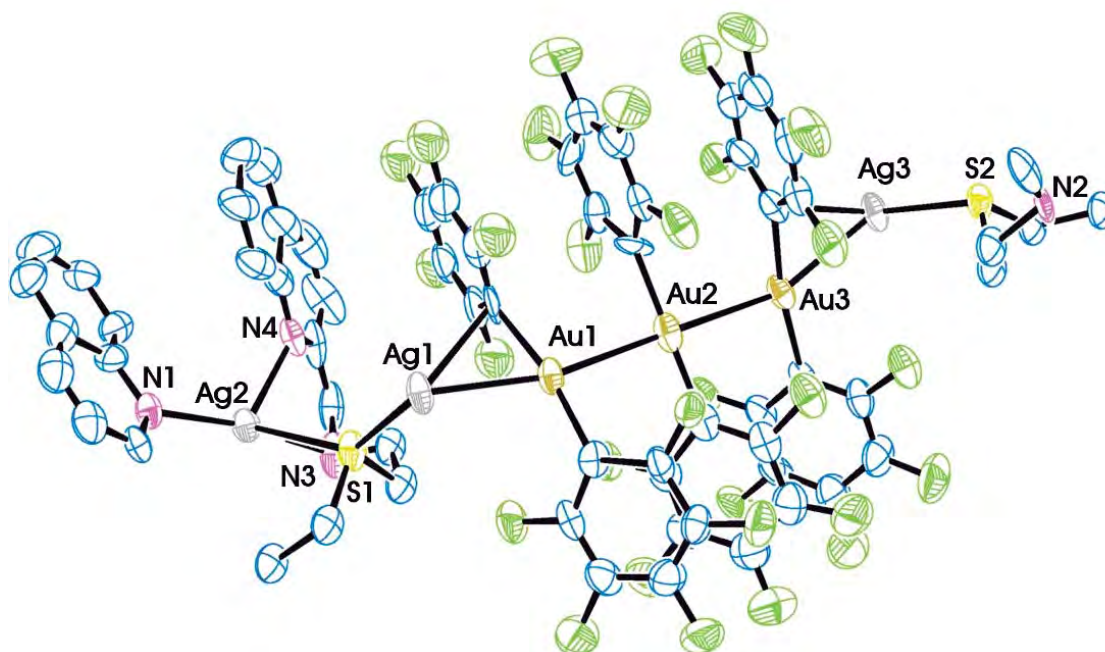


Datos estructurales del complejo $[\{Au_2Ag_2(C_6F_5)_4\}\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ag(L_5)\}]_n$ (27).

Compuesto	27
Fórmula química	$C_{64}H_{32}Ag_3Au_3F_{30}N_4S_2$
Color del cristal	Incoloro
Tamaño del cristal	0.275x0.10x0.025
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a / Å	14.7373(9)
b / Å	17.0555(10)
c / Å	17.6466(9)
α / °	63.362(3)
β / °	83.507(4)
γ / °	70.820(2)
V / Å ³	3741.6(4)
Z	2
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.135
F(000)	2248
T / °C	-100
$2\theta_{max}$ / °	51
Coeficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	6.801
Reflexiones totales	56636
Reflexiones únicas	14123
Completado a θ_{max}	99
Corrección de absorción	Scalepack
Método de refinó	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	---
R [F > 2 σ (F)]	0.1288
wR [F ² , todas las réflex.]	0.3475
Nº de réflex. usadas [F > 2 σ (F)]	14123
Nº parámetros	902
Nº restricciones	291
GooF	1.197
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	1.607

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-C(1)	2.02(2)	Ag(2)-N(2)	2.40(2)
Au(1)-C(11)	2.08(3)	Ag(2)-N(3)	2.358(19)
Au(2)-C(21)	2.03(3)	Ag(2)-S(2)#3	2.819(6)
Au(2)-C(31)	1.97(3)	Ag(3)-S(2)	2.512(6)
Au(3)-C(41)	2.09(2)	C(1)-Au(1)-C(11)	168.8(9)
Au(3)-C(51)	2.03(3)	C(1)-Au(1)-Ag(1)#1	63.5(6)
Ag(1)-C(1)#1	2.59(2)	Ag(1)-Au(1)-Ag(1)#1	68.42(6)
Au(1)-Ag(1)	2.7219(19)	Ag(1)-Au(1)-Au(2)	156.58(6)
Au(1)-Ag(1)#1	2.759(2)	Ag(1)#1-Au(1)-Au(2)	133.74(5)
Au(1)-Au(2)	3.0620(13)	C(31)-Au(2)-C(21)	178.8(11)
Au(2)-Au(3)	3.0993(13)	Au(1)-Au(2)-Au(3)	179.33(5)
Ag(1)-Au(1)#1	2.759(2)	C(51)-Au(3)-C(41)	171.2(9)
Ag(1)-Ag(1)#1	3.082(3)	C(41)-Au(3)-Ag(3)	72.0(6)
Ag(1)-S(1)	2.533(5)	Ag(3)-Au(3)-Ag(3)#2	68.59(6)
Ag(2)-S(1)	2.804(6)	Ag(3)#2-Au(3)-Au(2)	132.72(5)
Ag(2)-N(1)	2.63(2)	Ag(3)-Au(3)-Au(2)	149.39(6)

Unidad asimétrica del compuesto 27.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

$$\#1 = -x, -y+1, -z \quad \#2 = -x+1, -y, -z+1 \quad \#3 = x, y+1, z-1$$

3.28. Síntesis de $[\text{Ag}(\text{L}_4)][\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ (28).

Sobre una suspensión de color rosa del compuesto $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]_n$ (50 mg, 0.031 mmol) en 20 ml de THF se añade el L_4 (22.7 mg, 0.062 mmol). Mantenemos la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante dos horas hasta que queda una disolución amarilla. Después, se evapora el disolvente parcialmente hasta aproximadamente 2 ml y se añade *n*-hexano como agente precipitante, dando lugar a la aparición de un sólido beige que se separa de la mezcla de reacción por filtración.

Rendimiento: 86%.

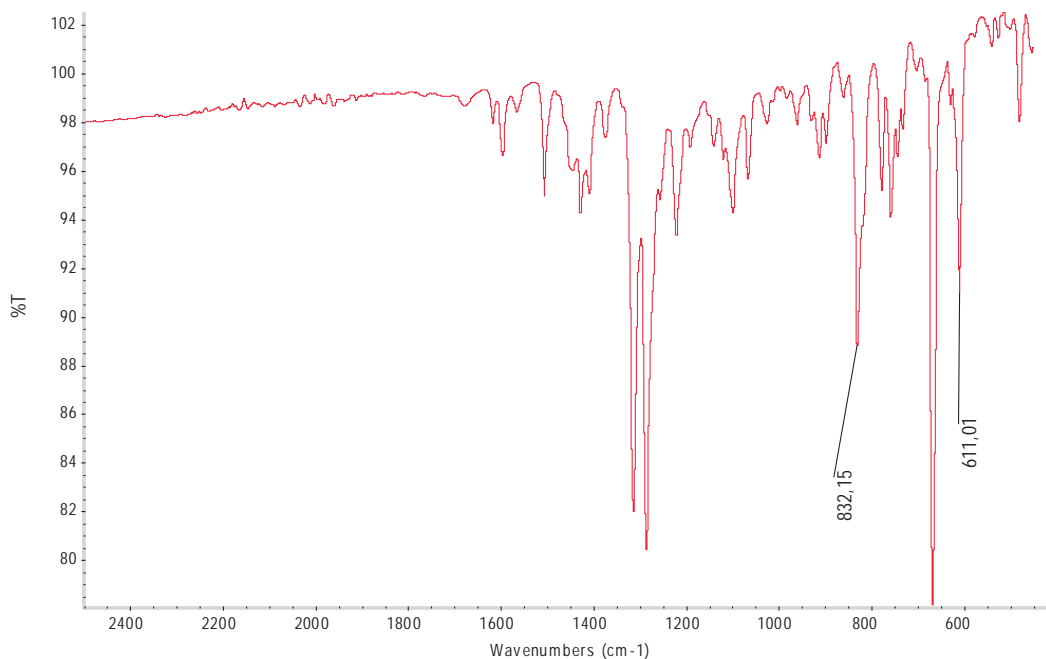
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{AgAuCl}_{10}\text{N}_2\text{S}_3$ (PM=1168.10 g/mol): C 32.06, H 2.15, N 2.49, S 8.56. Obtenidos: C 31.96, H 2.44, N 2.47, S 8.26.

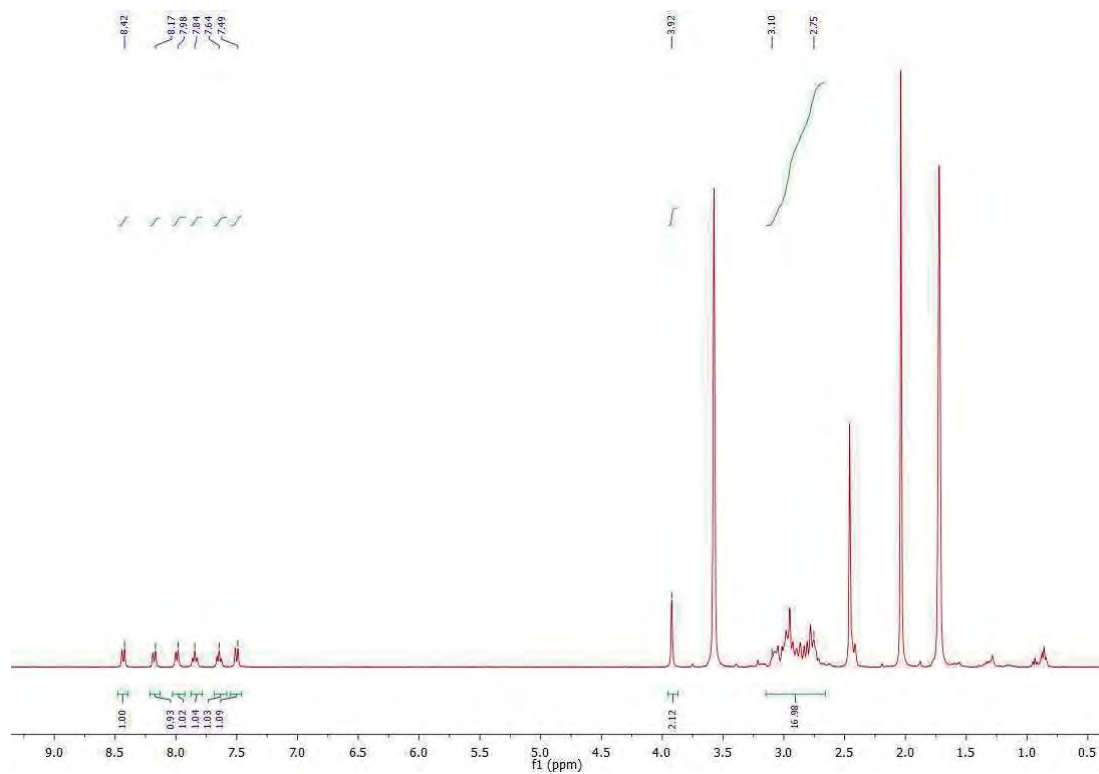
Λ_M (acetona): $113 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 695 [\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 473 [\text{Ag}(\text{L}_4)]^+$.

FT-IR (Nujol): 832, 610 y 1620-1500 (br,w) cm^{-1} .



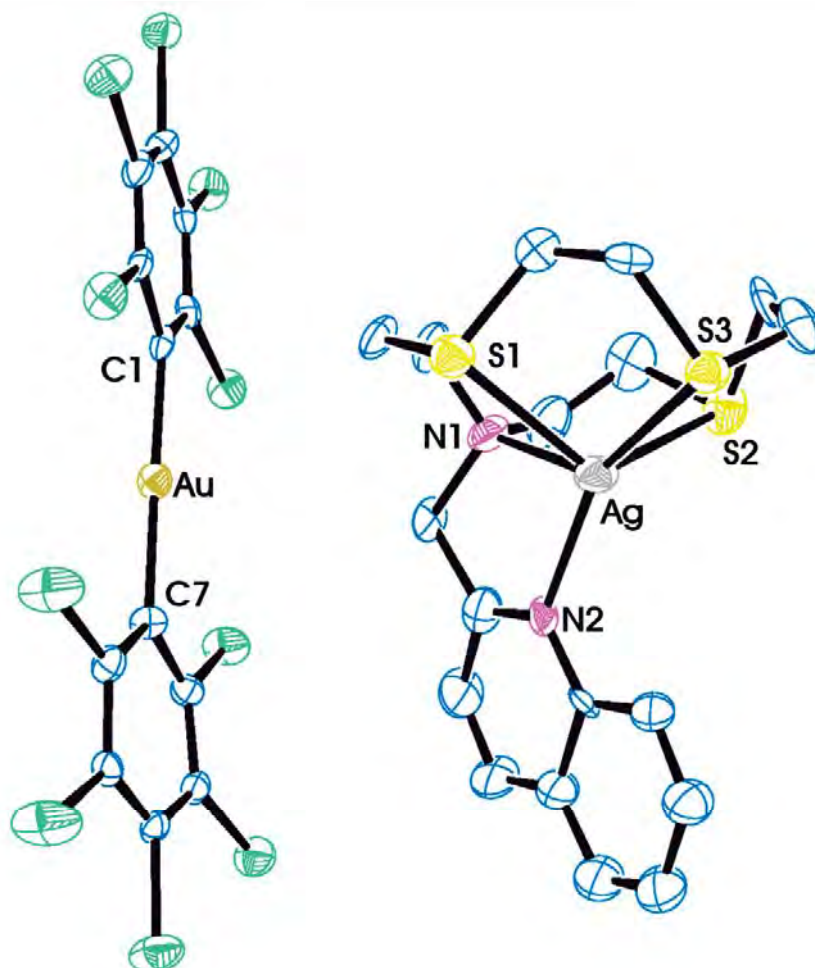
^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 2.75-3.10 ppm (m, 16H), δ 3.92 ppm (s, 2H), δ 7.49 ppm (d, 1H), δ 7.64 ppm (t, 1H), δ 7.84 ppm (t, 1H), δ 7.98 ppm (d, 1H), δ 8.17 ppm (d, 1H), δ 8.42 ppm (d, 1H).



Datos estructurales del complejo [Ag(L₄)] [Au(C₆Cl₅)₂] (28).

Compuesto	28
Fórmula química	C ₃₀ H ₂₄ AgAuCl ₁₀ N ₂ S ₃
Color del cristal	Incoloro
Tamaño del cristal	0.03x0.10x0.075
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n
a / Å	23.957(12)
b / Å	8.4495(18)
c / Å	37.326(18)
α / °	90
β / °	98.62(2)
γ / °	90
V / Å ³	7470(5)
Z	8
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.077
F(000)	4496
T / °C	-80
2θ _{max} / °	55
Coeficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	5.358
Reflexiones totales	21285
Reflexiones únicas	7897
Completado a θ _{max}	51.1
Corrección de absorción	Scalepack
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	---
R [F > 2σ(F)]	0.0581
wR [F ² , todas las réflex.]	0.1680
Nº de réflex. usadas [F > 2σ(F)]	7897
Nº parámetros	848
Nº restricciones	150
GooF	1.044
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	2.068

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-C(1)	2.056(13)	Ag(1)-N(2)	2.254(12)
Au(1)-C(7)	2.065(13)	Ag(2)-S(4)	2.790(5)
Au(2)-C(20)	1.997(14)	Ag(2)-S(5)	2.512(4)
Au(2)-C(26)	2.015(14)	Ag(2)-S(6)	2.701(4)
Ag(1)-S(1)	2.678(4)	Ag(2)-N(3)	2.562(12)
Ag(1)-S(2)	2.513(4)	Ag(2)-N(4)	2.238(12)
Ag(1)-S(3)	2.890(4)	C(1)-Au(1)-C(7)	179.2(5)
Ag(1)-N(1)	2.522(13)	C(20)-Au(2)-C(26)	179.0(5)

Estructura molecular del compuesto **28**.

Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.29. Síntesis de $[\text{Ag}(\text{L}_5)][\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]$ (29).

Sobre una suspensión del compuesto $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]_n$ (50 mg, 0.031 mmol) en 20 ml de THF se añade el L_5 (30 mg, 0.062 mmol). Mantenemos la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante dos horas, quedando una disolución amarilla. Después, se evapora el disolvente parcialmente hasta aproximadamente 2 ml y se añade *n*-hexano como agente precipitante, lo que da lugar a la aparición de un sólido beige que se separa de la mezcla de reacción por filtración.

Rendimiento: 86%.

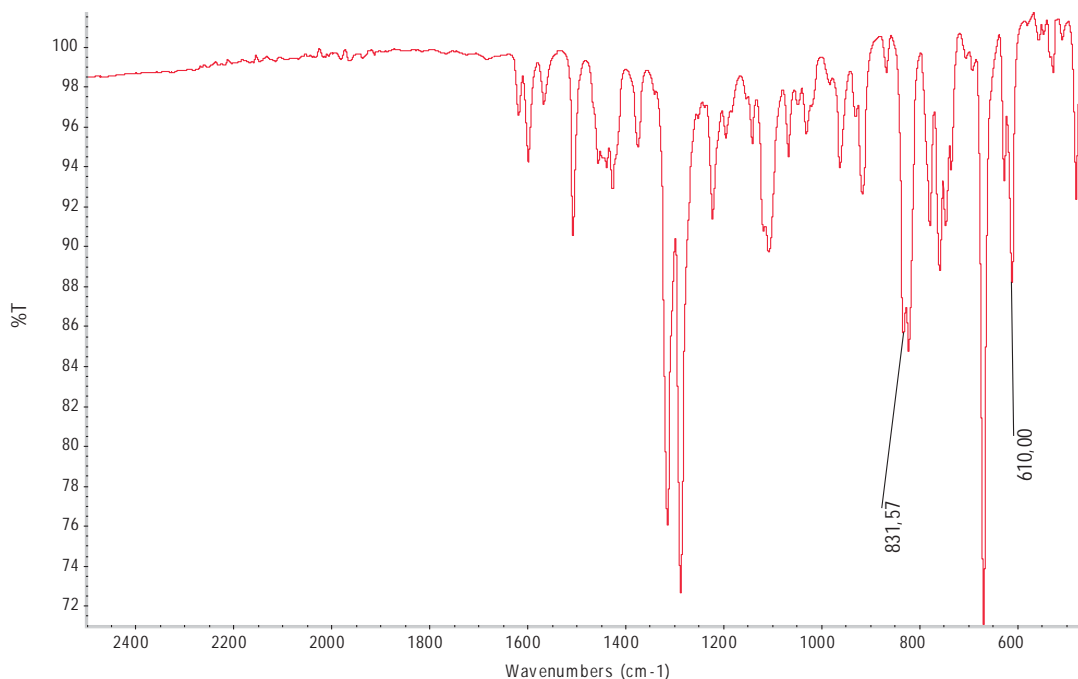
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{AgAuCl}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$ (PM=1290.19 g/mol): C 38.50, H 2.58, N 4.49, S 5.14. Obtenidos: C 38.60, H 2.64, N 4.33, S 5.19.

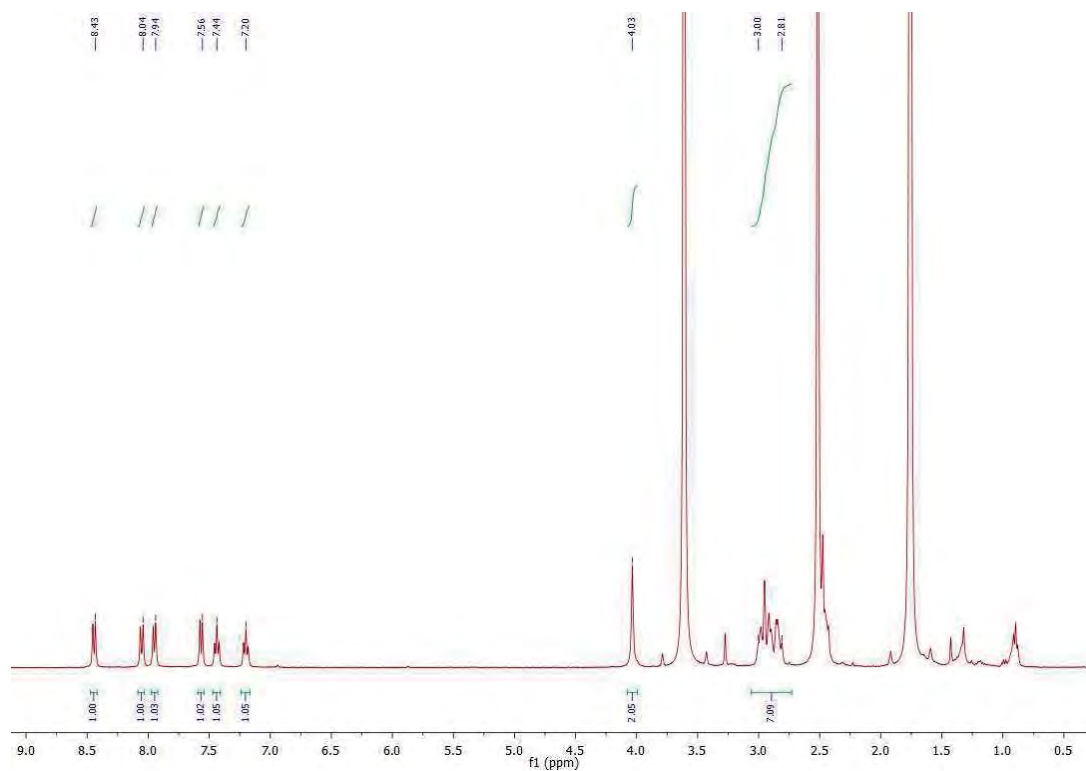
Λ_M (acetona): $105 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 695$ $[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 597$ $[\text{Ag}(\text{L}_5)]^+$.

FT-IR (Nujol): 831, 610 y 1630-1500 cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF-D_8 , ppm): δ 2.87-3.11 ppm (m, 16H), δ 4.07 ppm (s, 4H), δ 7.18 ppm (t, 2H), δ 7.42 ppm (t, 2H), δ 7.55 ppm (d, 2H), δ 7.92 ppm (d, 2H), δ 8.02 ppm (d, 2H), δ 8.43 ppm (d, 2H).

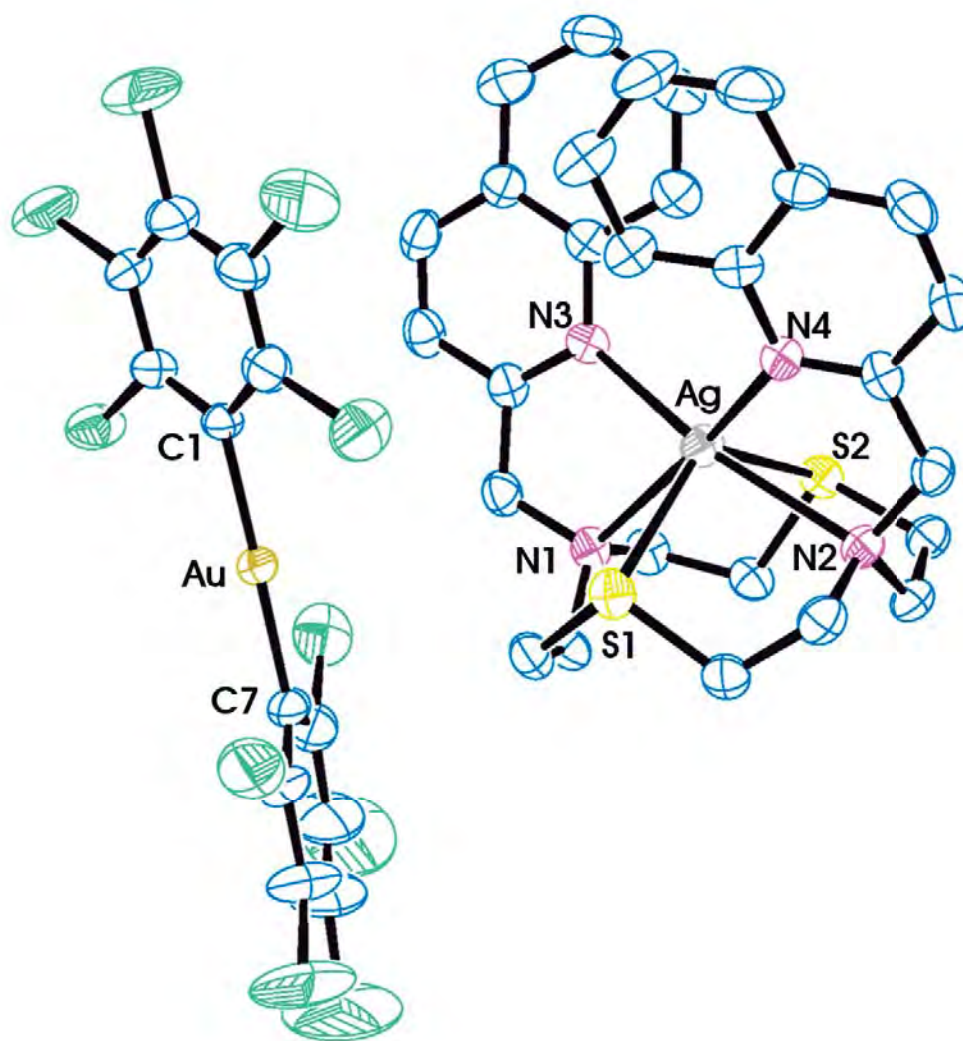


Datos estructurales del complejo [Ag(L₅)] [Au(C₆Cl₅)₂] (29).

Compuesto	29
Fórmula química	C ₄₀ H ₃₂ AgAuCl ₁₀ N ₄ S ₂
Color del cristal	Incoloro
Tamaño del cristal	0.20x0.10x0.05
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a / Å	12.4270(6)
b / Å	14.5026(5)
c / Å	15.5278(7)
α / °	62.542(2)
β / °	75.0740(10)
γ / °	87.865(2)
V / Å ³	2388.58(18)
Z	2
Densidad calc. / g cm ⁻³	1.797
F(000)	1256
T / °C	-65
2θ _{max} / °	55
Coeficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	4.158
Reflexiones totales	33056
Reflexiones únicas	10788
Completado a θ _{max}	99.3
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refin	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0592
R [F > 2σ(F)]	0.0447
wR [F ² , todas las réflex.]	0.1130
Nº de réflex. usadas [F > 2σ(F)]	10788
Nº parámetros	524
Nº restricciones	73
GooF	1.033
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	2.001

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-C(1)	2.047(6)	Ag-N(2)	2.633(4)
Au-C(7)	2.050(5)	Ag-N(3)	2.434(4)
Ag-S(1)	2.6887(14)	Ag-N(4)	2.426(4)
Ag-S(2)	2.7031(15)	C(1)-Au(1)-C(7)	178.9(2)
Ag-N(1)	2.650(4)		

Estructura molecular del compuesto 29.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.30. Síntesis de $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ti(L_4)\}]$ (30).

Sobre una suspensión del compuesto heterometálico de Au(I)/Ti(I) $[AuTi(C_6F_5)_2]_n$ (50 mg, 0.068 mmol) en 20 ml de diclorometano se añade ligando L_4 (25 mg, 0.068 mmol). Tras dos horas en agitación constante, la disolución obtenida se concentra mediante evaporación del disolvente hasta un volumen aproximado de 2 ml y, a continuación, se añade *n*-hexano como agente precipitante, dando lugar a la aparición de un sólido marrón.

Rendimiento: 60%.

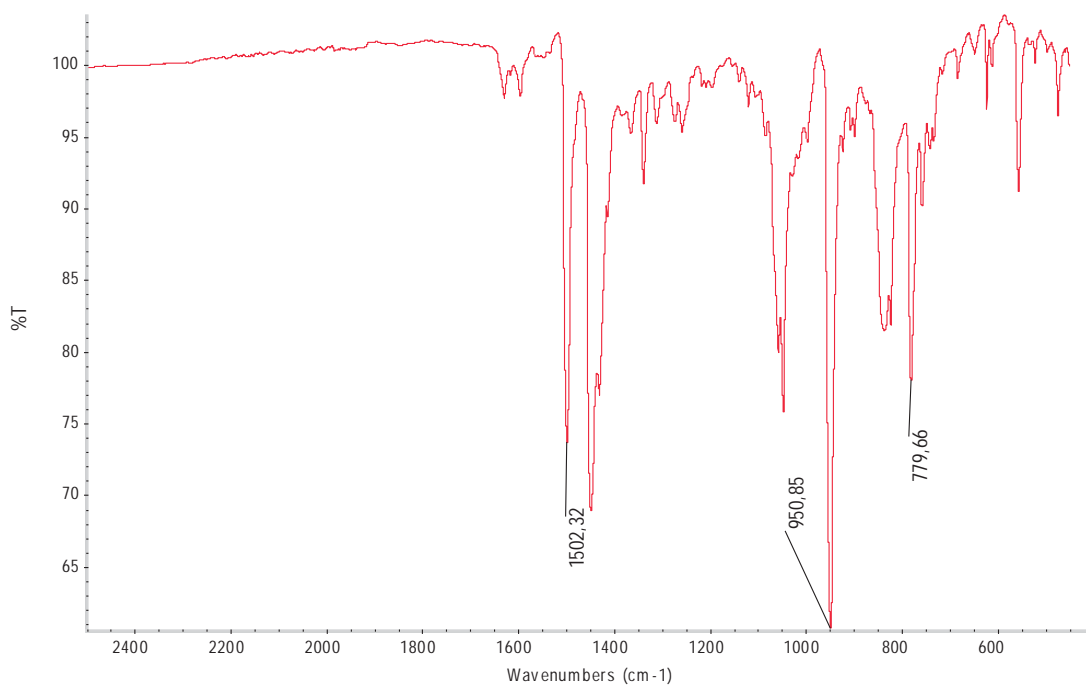
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{30}H_{24}AuF_{10}N_2S_3Ti$ (PM=1100.06 g/mol): C 32.75, H 2.20, N 2.55, S 8.74. Obtenidos: C 32.86, H 2.63, N 2.55, S 8.00.

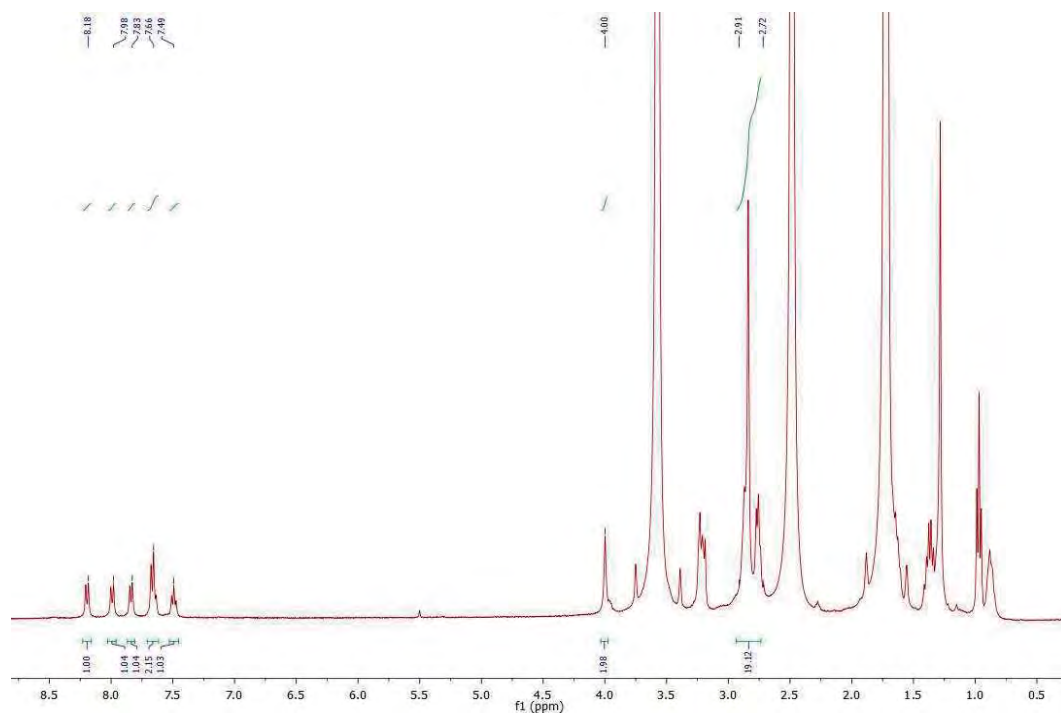
Λ_M (acetona): $139 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 531 [Au(C_6F_5)_2]$, (MALDI +) $m/z = 569 [Ti(L_4)]^+$.

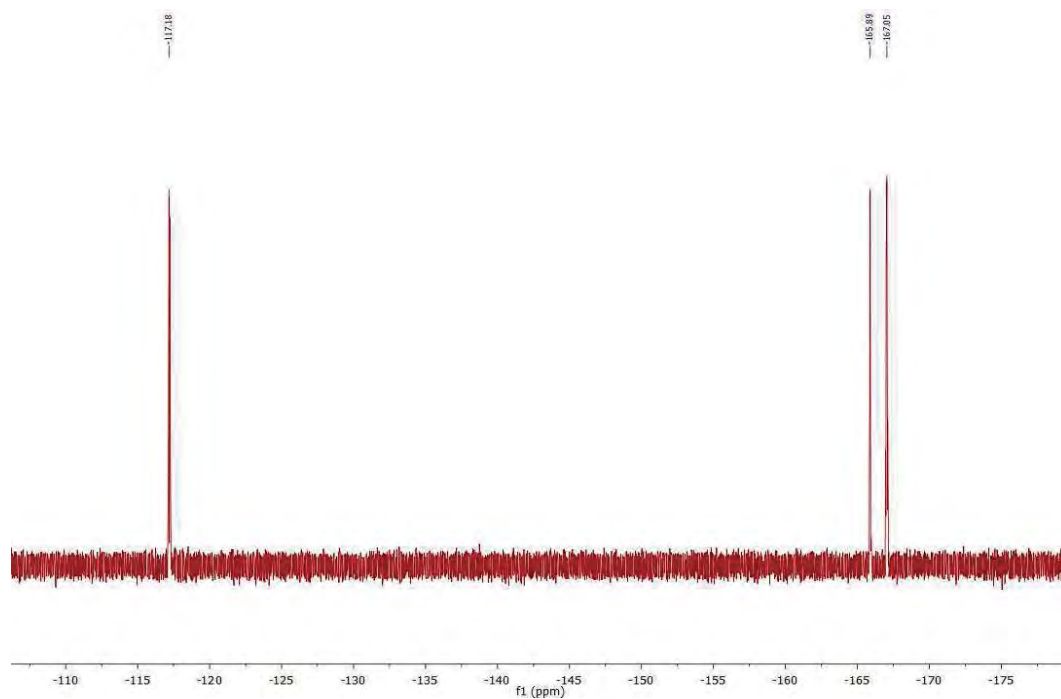
FT-IR (Nujol): 1502, 951, 780 y 1635-1594 (br,w) cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 2.72-2.91 ppm (m, 16H), δ 4.00 ppm (s, 2H), δ 7.49 ppm (t, 1H), δ 7.66 ppm (t, 1H), δ 7.66 ppm (d, 1H), δ 7.84 ppm (d, 1H), δ 7.98 ppm (d, 1H), δ 8.18 ppm (d, 1H).



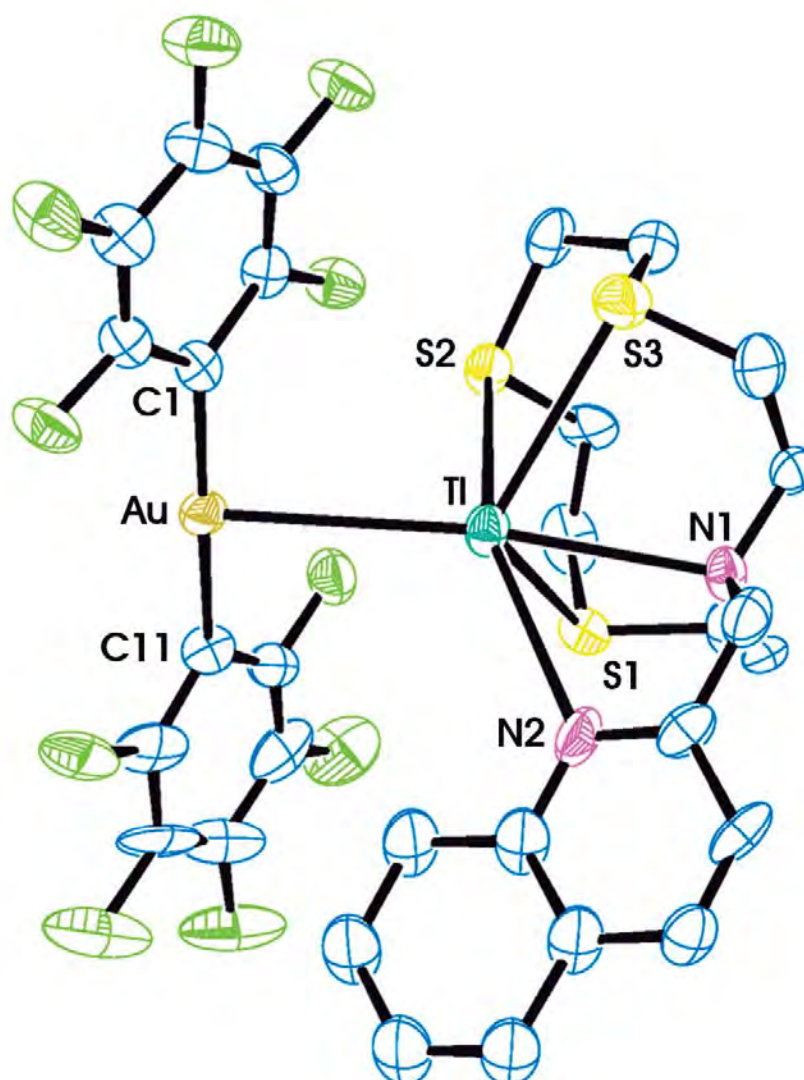
^{19}F NMR (376 MHz, THF- D_8 , ppm): δ -117.2 (m, 2F, F_o), -165.9 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 1F, F_p), -167.0 ppm (m, 2F, F_m).



Datos estructurales del complejo $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ti(L_4)\}]$ (30).

Compuesto	30
Fórmula química	$C_{30}H_{24}AuF_{10}N_2S_3Ti$
Color del cristal	Incoloro
Tamaño del cristal	0.25x0.125x0.075
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n
a / Å	13.7743(5)
b / Å	10.6620(5)
c / Å	22.5955(12)
α / °	90
β / °	102.195(3)
γ / °	90
V / Å ³	3243.1(3)
Z	4
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.253
F(000)	2064
T / °C	-100
$2\theta_{max}$ / °	54
Coeficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	9.757
Reflexiones totales	45334
Reflexiones únicas	7102
Completado a θ_{max}	99.7
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refin	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.1672
R [F > 2 σ (F)]	0.0878
wR [F ² , todas las réflex.]	0.2329
Nº de réflex. usadas [F > 2 σ (F)]	7102
Nº parámetros	425
Nº restricciones	48
GooF	1.090
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	5.062

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au-C(1)	1.998(15)	Tl-S(3)	3.151(5)
Au-C(11)	2.026(15)	Tl-N(1)	2.873(5)
Au-Tl	3.3862(10)	Tl-N(2)	2.901(5)
Tl-S(1)	3.103(4)	C(1)-Au-C(11)	178.7(6)
Tl-S(2)	3.281(5)		

Estructura molecular del compuesto **30**.

Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.31. Síntesis de $[\{AuTi(C_6F_5)_2\}_2(L_4)]_n$ (31).

El ligando L_4 (12.5 mg, 0.034 mmol) se añade sobre una suspensión de $[AuTi(C_6F_5)_2]_n$ (50 mg, 0.068 mmol) en 20 ml de diclorometano, obteniéndose una disolución amarilla. Tras tres horas de agitación constante se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 2 ml. La adición de *n*-hexano conduce a la precipitación de un sólido amarillo, correspondiente al compuesto 31.

Rendimiento: 69%.

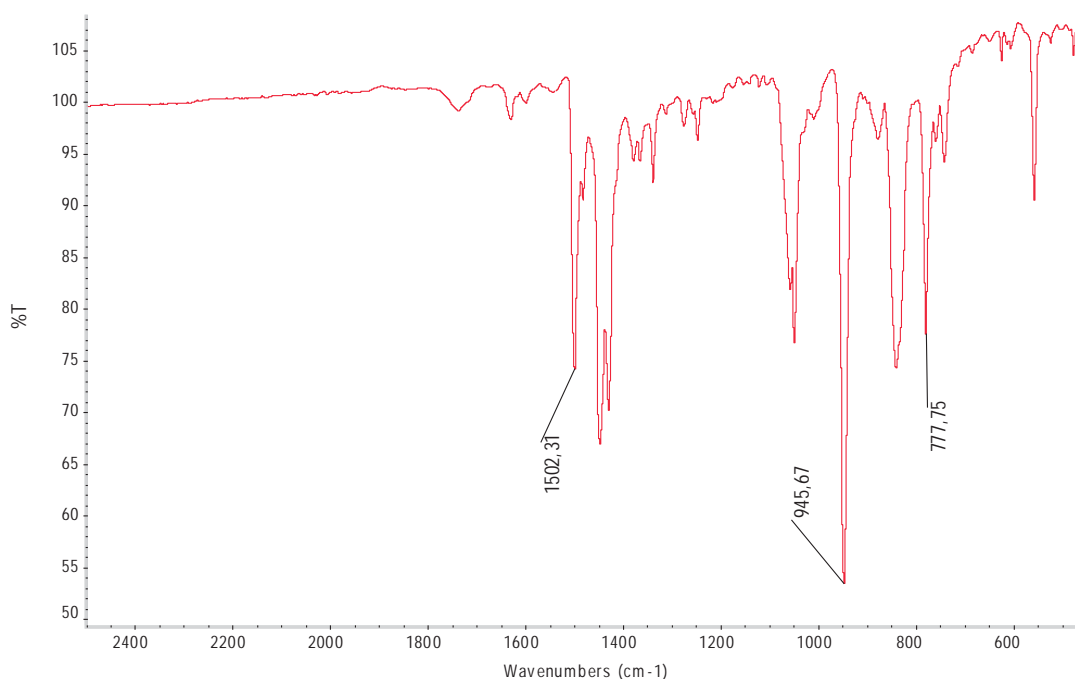
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{42}H_{24}Au_2F_{20}N_2S_3Ti_2$ (PM=1835.52 g/mol): C 27.31, H 1.32, N 1.53, S 5.24. Obtenidos: C 27.31, H 1.51, N 1.65, S 5.70.

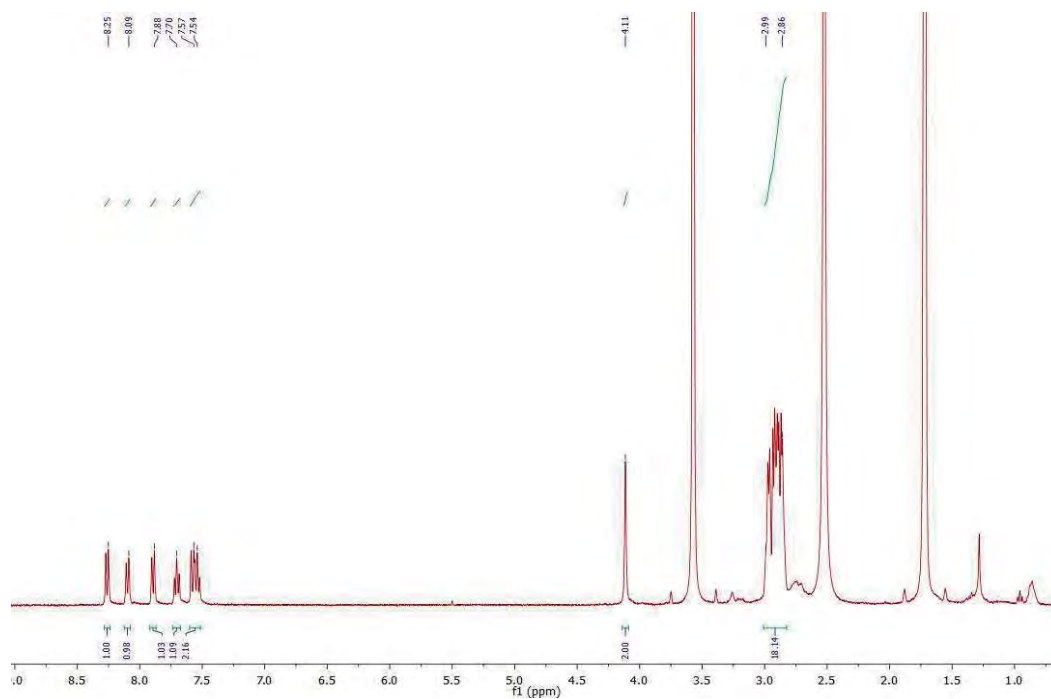
Λ_M (acetona): $275 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 531 [Au(C_6F_5)_2]$; (MALDI +) $m/z = 569 [Ti(L_4)]^+$.

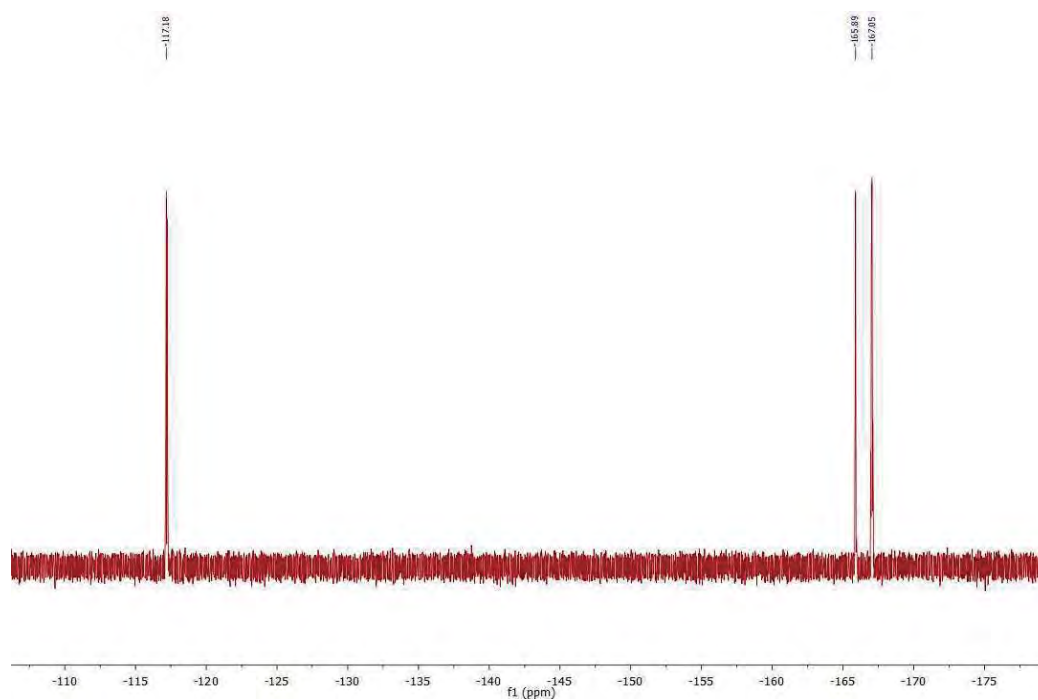
FT-IR (Nujol): 1502, 946, 778 y $1620-1590$ (br,w) cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 2.86-2.99 ppm (m, 16H), δ 4.11 ppm (s, 2H), δ 7.54 ppm (t, 1H), δ 7.57 ppm (t, 1H), δ 7.70 ppm (d, 1H), δ 7.88 ppm (d, 1H), δ 8.09 ppm (d, 1H), δ 8.25 ppm (d, 1H).



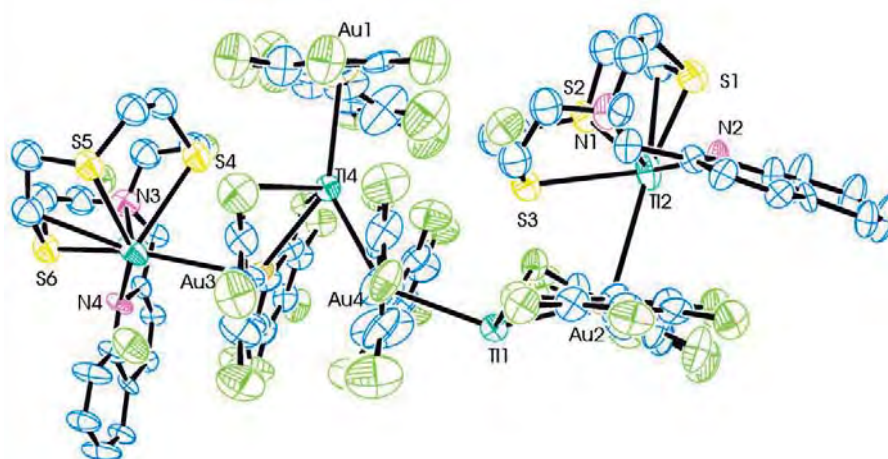
^{19}F NMR (376 MHz, THF- D_8 , ppm): δ -117.2 (m, 2F, F_o), -165.3 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 1F, F_p), -166.7 ppm (m, 2F, F_m).



Datos estructurales del complejo $[\{AuTi(C_6F_5)_2\}_2\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ti(L_4)\}]_n$ (31a).

Compuesto	31a
Fórmula química	$C_{42}H_{24}Au_2F_{20}N_2S_3Ti_2$
Color del cristal	Verde
Tamaño del cristal	0.29x0.045x0.025
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/c
a / Å	31.784(3)
b / Å	10.7927(10)
c / Å	41.459(4)
α / °	90
β / °	102.995(3)
γ / °	90
V / Å ³	13858(2)
Z	12
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.640
F(000)	10060
T / °C	-163
$2\theta_{max}$ / °	56
Coeficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	13.540
Reflexiones totales	159690
Reflexiones únicas	30593
Completado a θ_{max}	97.9
Corrección de absorción	Numérica
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0771
R [F > 2 σ (F)]	0.1392
wR [F ² , todas las réflex.]	0.3049
Nº de réflex. usadas [F > 2 σ (F)]	30593
Nº parámetros	1529
Nº restricciones	2218
GooF	1.041
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	20.036

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-Ti(4)	3.1089(2)	Ti(1)-F(60)	2.868(1)
Au(2)-Ti(1)	3.0257(2)	Ti(1)-S(3)	3.468(1)
Au(2)-Ti(2)	3.2736(2)	Ti(2)-F(53)#1	3.225(2)
Au(3)-Ti(4)	3.0333(2)	Ti(4)-F(21)	2.831(1)
Au(3)-Ti(3)	3.6941(2)	Ti(4)-F(26)	2.935(2)
Au(4)-Ti(4)	3.0631(3)	Ti(4)-F(40)	3.191(2)
Au(4)-Ti(1)	3.08660(19)	Ti(4)-F(41)	3.505(3)
Ti(2)-N(1)	2.9464(2)	Ti(4)-S(4)	3.473(2)
Ti(2)-N(2)	2.7734(2)	Ti(1)-Au(2)-Ti(2)	111.699(6)
Ti(2)-S(1)	3.1029(2)	Ti(1)-Au(4)-Ti(4)	141.726(3)
Ti(2)-S(2)	3.2057(2)	Ti(4)-Au(3)-Ti(3)	112.558(6)
Ti(2)-S(3)	3.0758(2)	Ti(4)-Au(1)-Ti(1)	140.901(3)
Ti(3)-N(3)	2.87154(18)	Au(2)-Ti(1)-Au(4)	156.4498(8)
Ti(3)-N(4)	2.8022(2)	Au(1)-Ti(1)-Au(4)	132.77(1)
Ti(3)-S(4)	3.0975(2)	Au(2)-Ti(1)-Au(1)	69.00(2)
Ti(3)-S(5)	3.21860(17)	Au(4)-Ti(4)-Au(3)	69.627(3)
Ti(3)-S(6)	3.0580(2)	Au(4)-Ti(4)-Au(1)	136.128(4)
Ti(1)-F(45)	2.968(2)	Au(1)-Ti(4)-Au(3)	150.7298(13)
Ti(1)-F(50)	3.484(1)		
Ti(1)-F(55)	2.980(3)	π - π	3.602

Parte de la cadena polimérica del compuesto **31a**.

Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

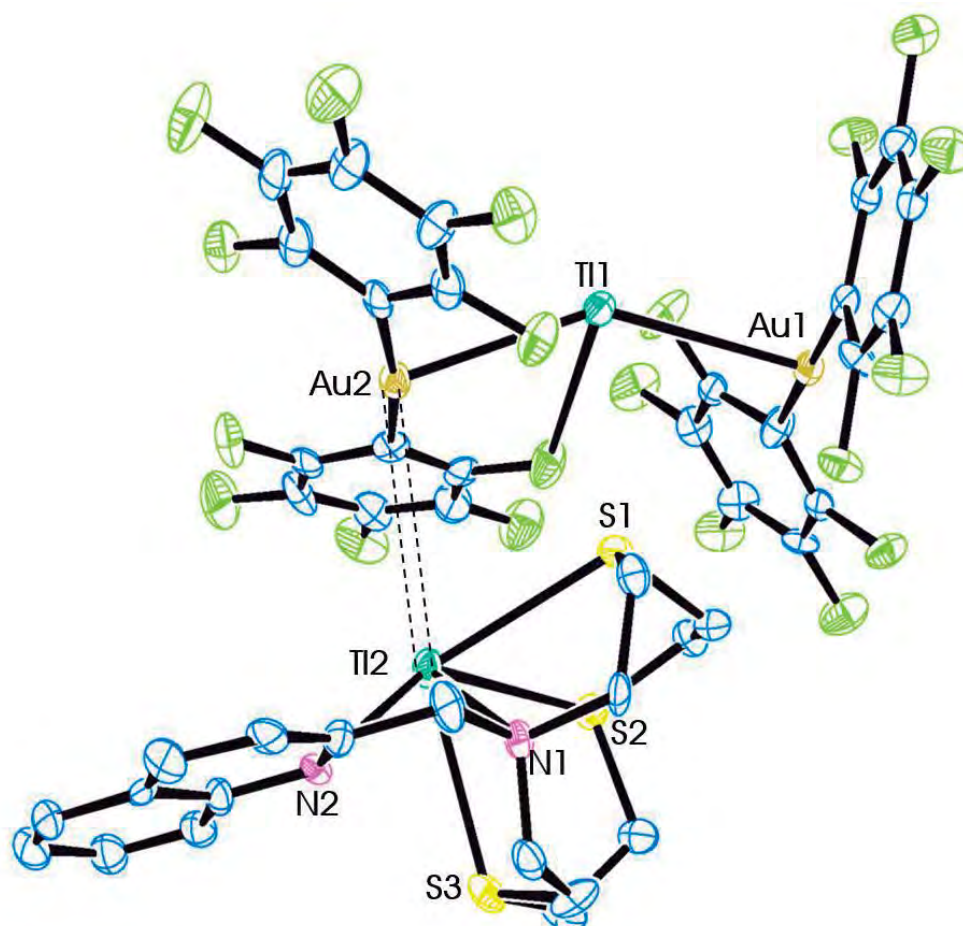
Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

$$\#1 = 2-x, 1-y, 1-z$$

Datos estructurales del complejo $\{[\text{Tl}(\text{L}_4)][\text{Au}_2\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]\}_n$ (31b).

Compuesto	31b
Fórmula química	$\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{Au}_2\text{F}_{20}\text{N}_2\text{S}_3\text{Tl}_2$
Color del cristal	Naranja
Tamaño del cristal	0.571x0.065x0.055
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n
a / Å	27.569(3)
b / Å	11.4181(10)
c / Å	28.906(3)
α / °	90
β / °	93.763(3)
γ / °	90
V / Å ³	9079.8(15)
Z	8
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.685
F(000)	6704
T / °C	-163
$2\theta_{\text{max}}$ / °	56
Coeficiente de absorción $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm ⁻¹	13.777
Reflexiones totales	73700
Reflexiones únicas	18664
Completado a θ_{max}	96.7
Corrección de absorción	Numérica
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0724
R [F > 2 σ (F)]	0.0683
wR [F ² , todas las réflex.]	0.1274
Nº de réflex. usadas [F > 2 σ (F)]	18664
Nº parámetros	1280
Nº restricciones	1278
GooF	1.053
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	2.107

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Tl(1)-Au(1)	3.2421(2)	Tl(1)-F(1)#3	2.989(1)
Tl(1)-Au(2)	3.06573(19)	Tl(1)-F(5)	3.380(2)
Tl(1)-Au(1)#1	3.1701(2)	Tl(1)-F(11)	2.917(1)
Au(2)-Tl(2)	3.0860(2)	Tl(1)-F(20)	3.073(1)
Tl(2)-S(1)	3.0788(3)	Tl(1)-S(1)	3.362(2)
Tl(2)-S(2)	3.2398(2)	Au(1)-Tl(1)-Au(2)	147.221(2)
Tl(2)-S(3)	3.0608(2)	Au(1)-Tl(1)-Au(1)#1	133.231(1)
Tl(2)-N(1)	2.87002(17)	Au(2)-Tl(1)-Au(1)#1	77.605(1)
Tl(2)-N(2)	2.8227(3)	Tl(1)-Au(1)-Tl(1)#2	153.822(2)
Tl(2)-F(28)	3.496	π - π	3.691

Unidad asimétrica del compuesto **31b**.

Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

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

3.32. Síntesis de $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ti(L_5)\}]$ (32).

Sobre una suspensión de $[AuTi(C_6F_5)_2]_n$ (50 mg, 0.068 mmol) en 20 ml de diclorometano se añade el L_5 (33 mg, 0.068 mmol). Mantenemos la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante dos horas, durante las cuales la mezcla pasa a ser una disolución marrón. Después, se evapora el disolvente parcialmente hasta aproximadamente 2 ml y se añade *n*-hexano como agente precipitante, dando lugar a la aparición de un sólido beige que se separa de la mezcla de reacción por filtración.

Rendimiento: 84%.

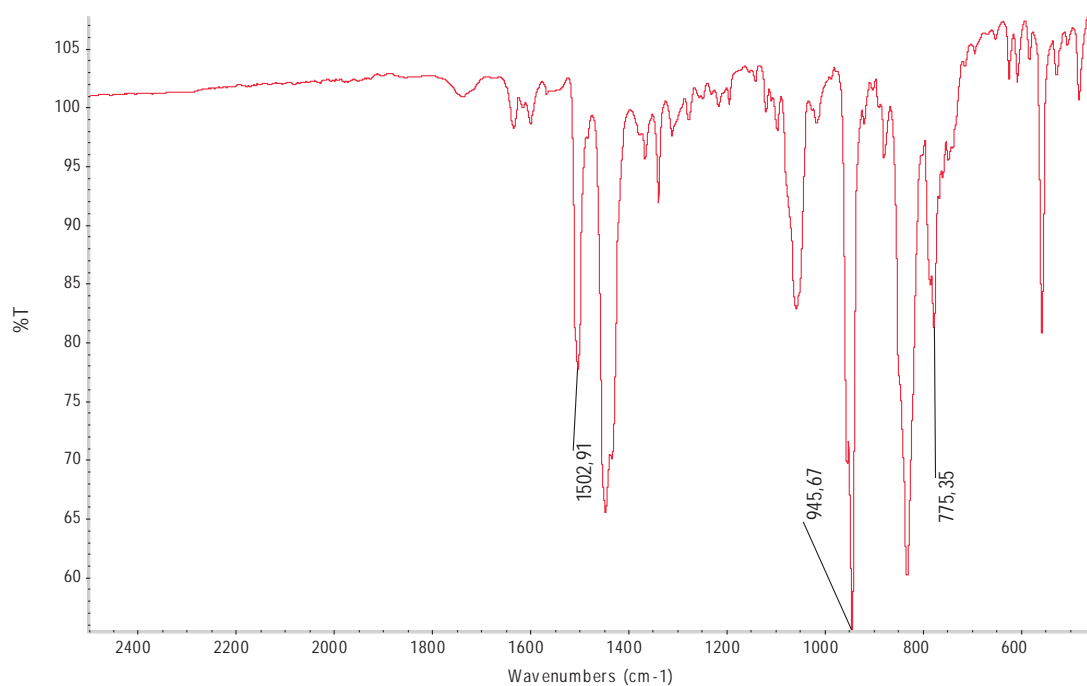
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{40}H_{32}AuF_{10}N_4S_2Ti$ (PM=1222.16 g/mol): C 39.31, H 2.47, N 4.58, S 5.25. Obtenidos: C 38.95, H 2.41, N 4.08, S 5.61.

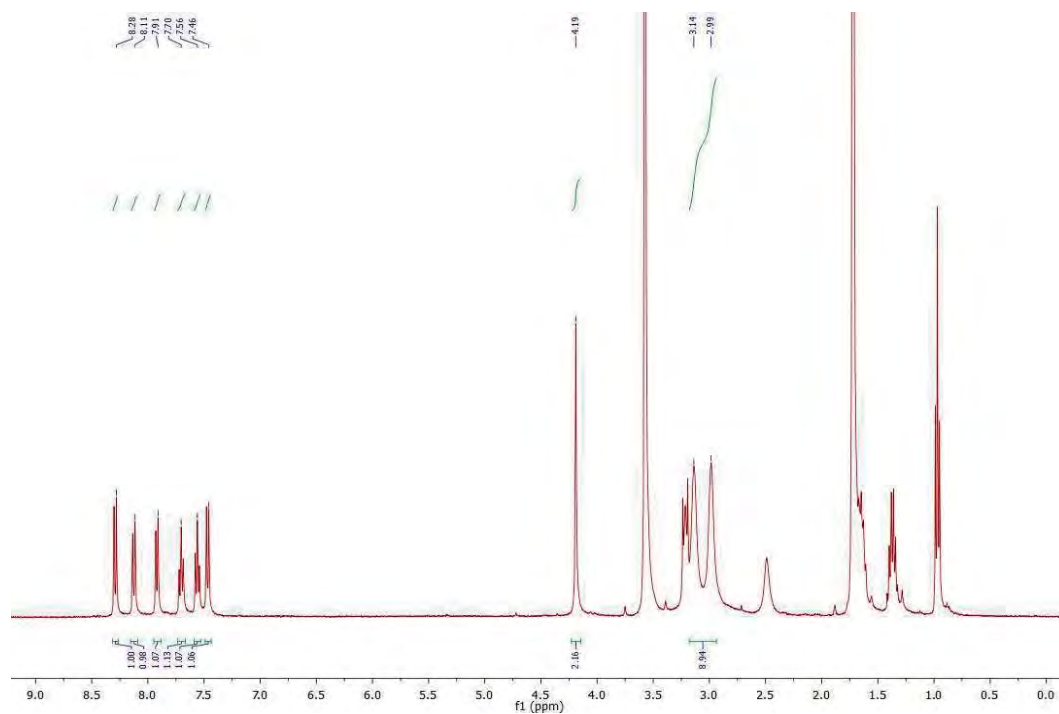
Λ_M (acetona): $148 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 531 [Au(C_6F_5)_2]^-$, (MALDI +) $m/z = 693 [Ti(L_5)]^+$.

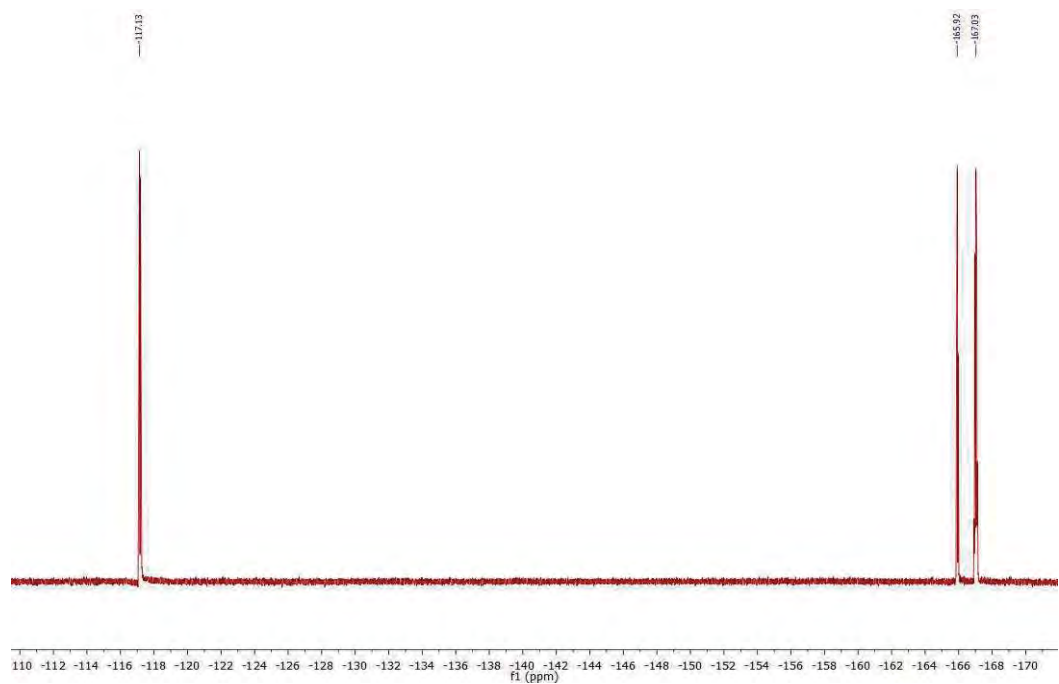
FT-IR (Nujol): 1503, 946, 775 y $1630-1590$ (br,w) cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 2.99-3.14 ppm (m, 16H), δ 4.19 ppm (s, 4H), δ 7.46 ppm (d, 2H), δ 7.56 ppm (t, 2H), δ 7.70 ppm (t, 2H), δ 7.91 ppm (d, 2H), δ 8.11 ppm (d, 2H), δ 8.28 ppm (d, 2H).



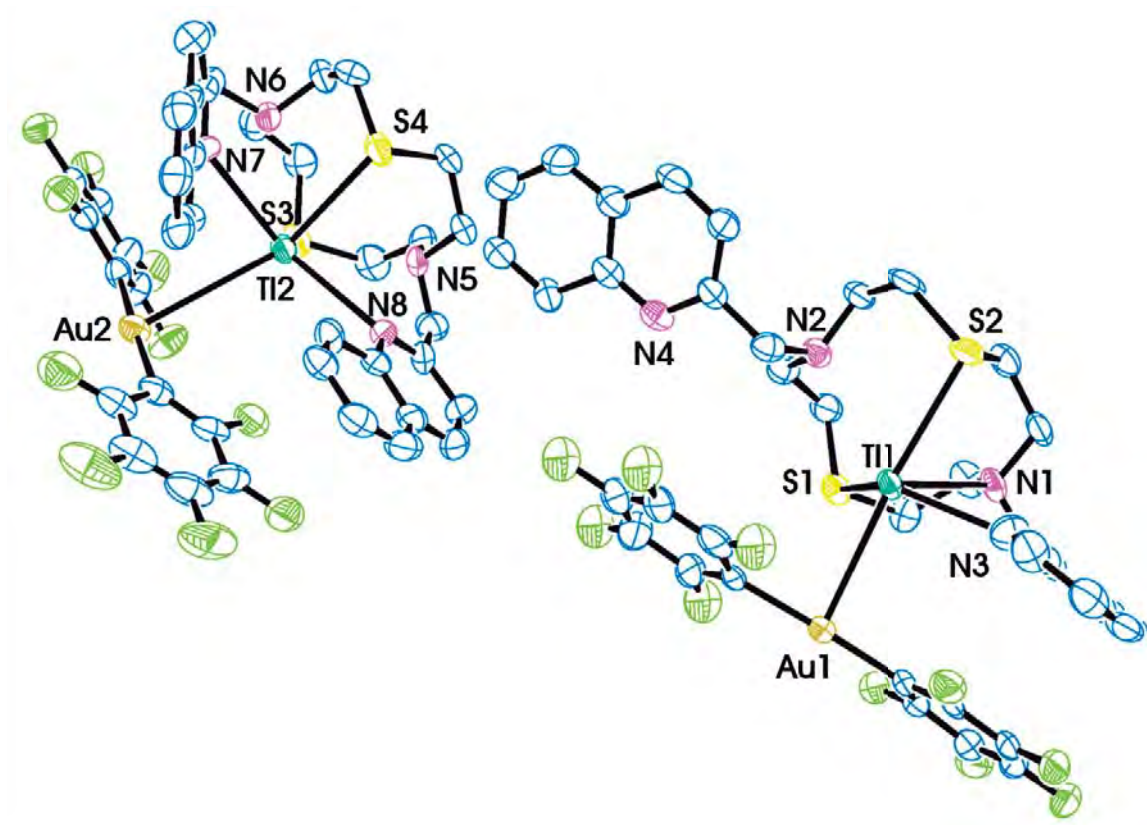
^{19}F NMR (376 MHz, THF- D_8 , ppm): δ -117.1 (m, 2F, F_o), -165.9 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 1F, F_p), -167.0 ppm (m, 2F, F_m).



Datos estructurales del complejo $[\{Au(C_6F_5)_2\}\{Ti(L_6)\}]$ (32).

Compuesto	32
Fórmula química	$C_{40}H_{32}AuF_{10}N_4S_2Ti$
Color del cristal	Incoloro
Tamaño del cristal	0.325x0.125x0.10
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P1
a / Å	10.5609(7)
b / Å	10.9408(5)
c / Å	18.2078(13)
α / °	79.596(4)
β / °	73.903(2)
γ / °	87.488(4)
V / Å ³	1988.1(2)
Z	2
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.043
F(000)	1162
T / °C	-100
$2\theta_{max}$ / °	55
Coeficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	7.921
Reflexiones totales	28649
Reflexiones únicas	16404
Completado a θ_{max}	99.2
Corrección de absorción	Semi-empírica (Multiscan)
Método de refinamiento	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.0555
R [F > 2 σ (F)]	0.0656
wR [F ² , todas las réflex.]	0.1783
Nº de réflex. usadas [F > 2 σ (F)]	16404
Nº parámetros	1022
Nº restricciones	279
GooF	1.033
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	2.400

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-Ti(1)	3.3032(11)	Ti(2)-N(6)	3.08859(14)
Au(2)-Ti(2)	3.604(2)	Ti(2)-N(7)	3.00743(13)
Ti(1)-N(1)	3.27798(19)	Ti(2)-N(8)	3.00342(18)
Ti(1)-N(2)	2.90866(14)	Ti(2)-S(3)	3.068(6)
Ti(1)-N(3)	2.87739(17)	Ti(2)-S(4)	3.086(6)
Ti(1)-S(1)	3.062(6)	C(1)-Au(1)-C(7)	174.0(12)
Ti(1)-S(2)	3.052(6)	C(21)-Au(2)-C(27)	175.8(10)
Ti(2)-N(5)	3.12358(19)		

Parte de la cadena polimérica del complejo **32**.

Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

3.33. Síntesis de $\{[Au_2Ti(C_6F_5)_4]\{Ti(L_5)\}}_n$ (33).

El ligando L_5 (16.6 mg, 0.034 mmol) se añade sobre una suspensión $[AuTi(C_6F_5)_2]_n$ (50 mg, 0.068 mmol) en 20 ml de diclorometano, obteniéndose una disolución marrón. Tras tres horas de agitación constante se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 2 ml. La adición de *n*-hexano conduce a la precipitación de un sólido marrón que se separa por filtración.

Rendimiento: 72%.

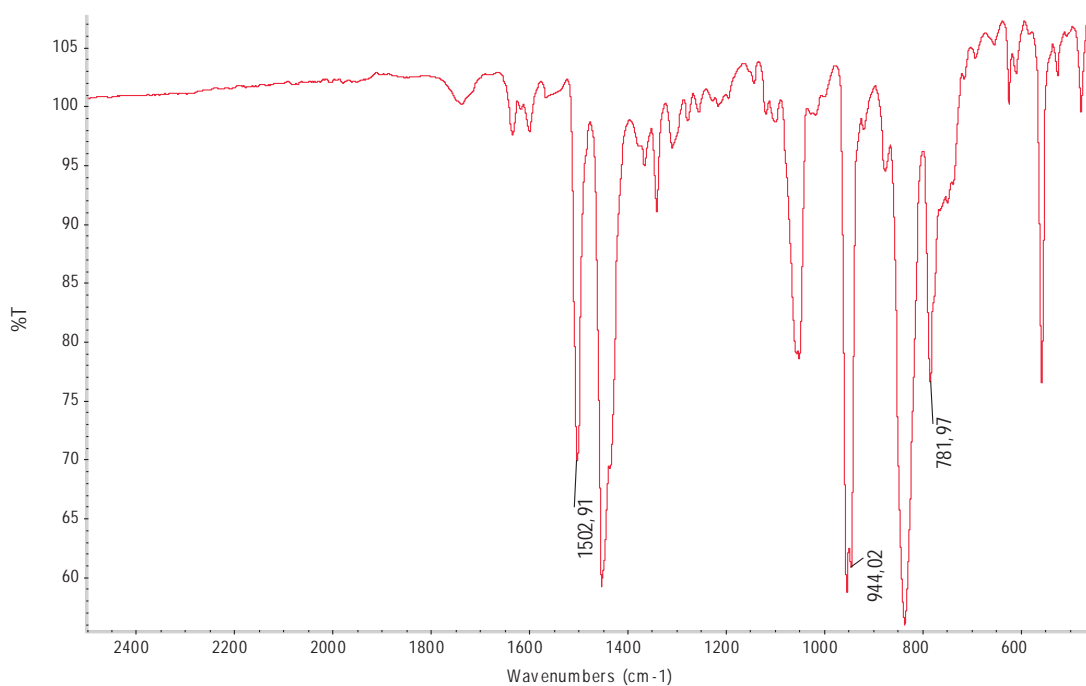
Datos espectroscópicos de la mezcla:

Análisis elemental: calculados para $C_{52}H_{32}Au_2F_{20}N_4S_2Ti_2$ (PM=1959.64 g/mol): C 31.87, H 1.65, N 2.86, S 3.27. Obtenidos: C 31.39, H 1.76, N 2.59, S 3.26.

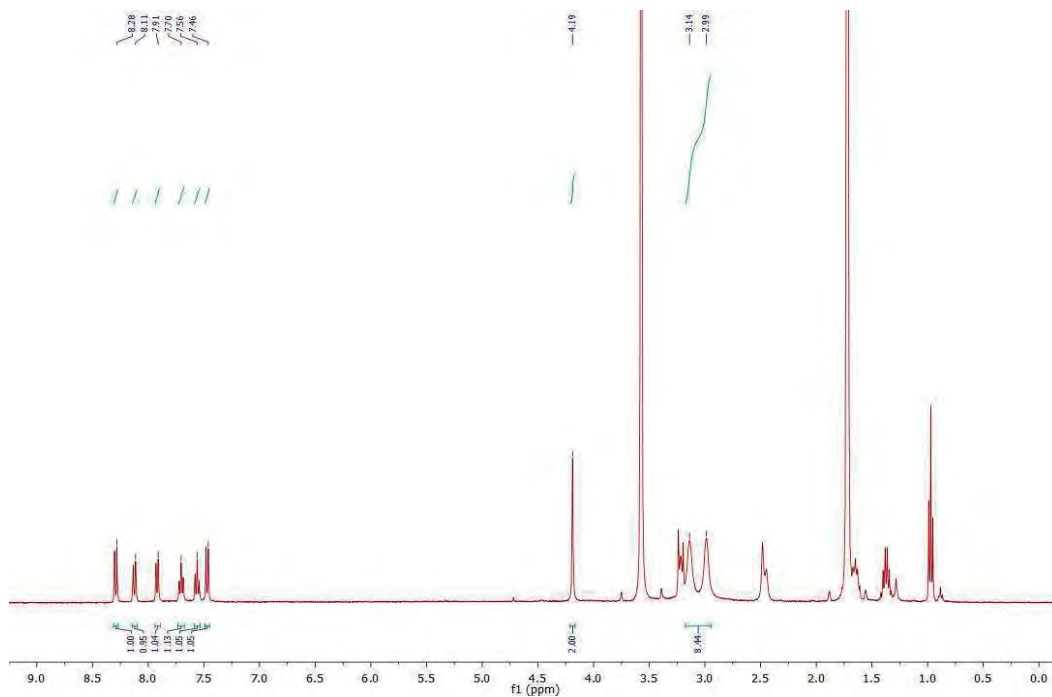
Λ_M (acetona): $292 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 531 [Au(C_6F_5)_2]$, (MALDI +) $m/z = 693 [Ti(L_6)]^+$

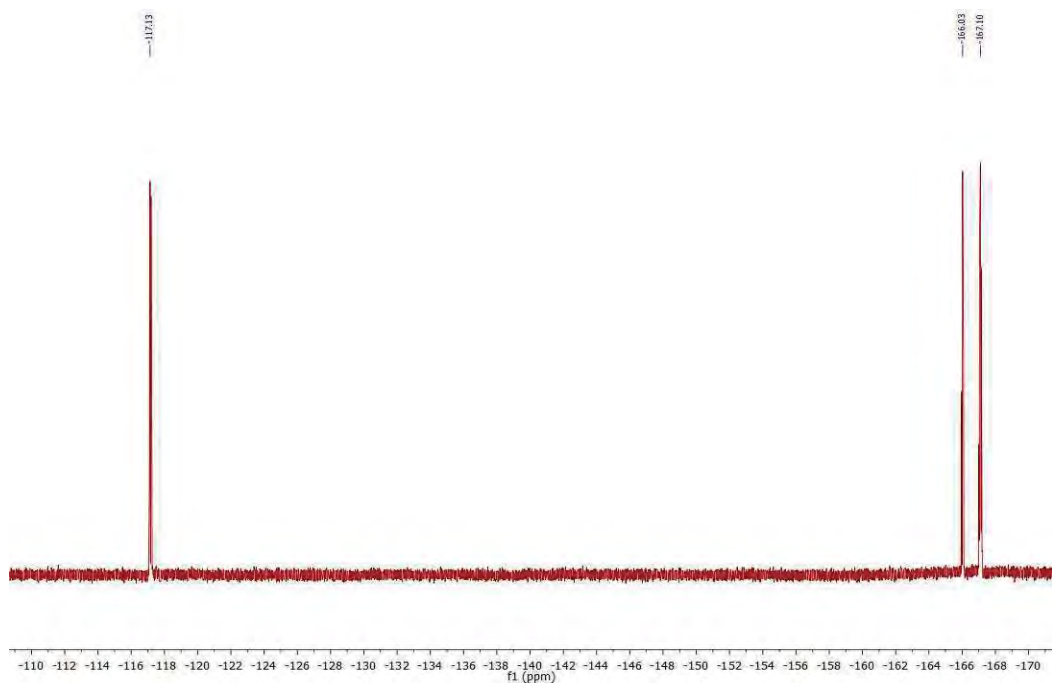
FT-IR (Nujol): 1503, 944, 782 y $1620-1590$ (br,w) cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 2.99-3.14 ppm (m, 16H), δ 4.19 ppm (s, 4H), δ 7.46 ppm (d, 2H), δ 7.56 ppm (t, 2H), δ 7.70 ppm (t, 2H), δ 7.91 ppm (d, 2H), δ 8.11 ppm (d, 2H), δ 8.28 ppm (d, 2H).



^{19}F NMR (376 MHz, THF- D_8 , ppm): δ -117.1 (m, 2F, F_o), -166.0 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 1F, F_p), -167.3 ppm (m, 2F, F_m).

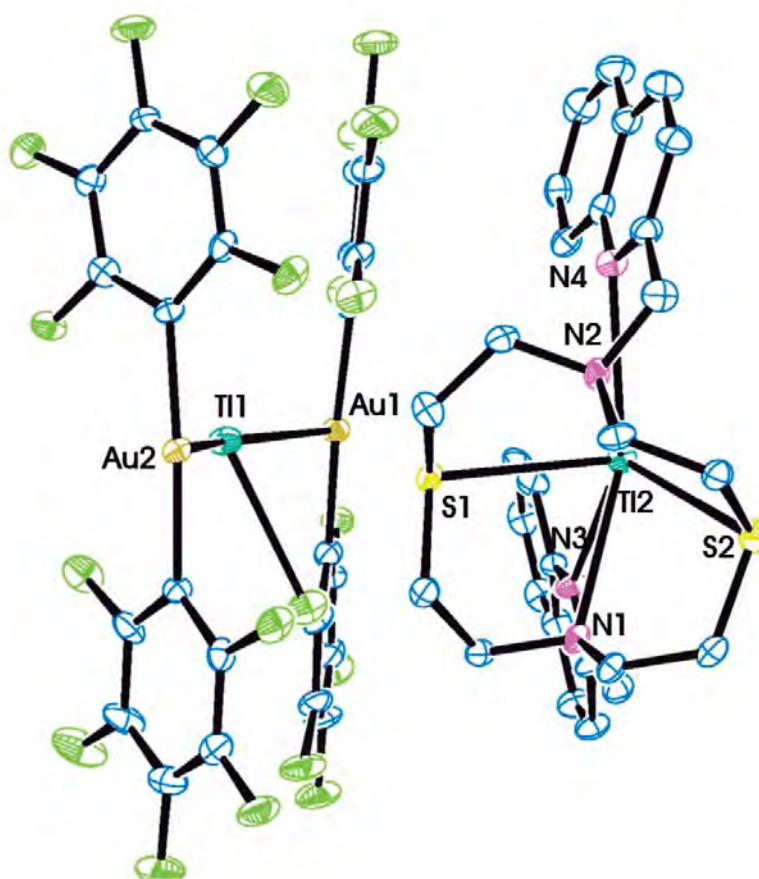


Datos estructurales del complejo $[\{Au_2Ti(C_6F_5)_4\}\{Ti(L_5)\}]_n$ (33).

Compuesto	33
Fórmula química	$C_{52}H_{32}Au_2F_{20}N_4S_2Ti_2$
Color del cristal	Incoloro
Tamaño del cristal	0.288x0.064x0.046
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/n
a / Å	14.0086(9)
b / Å	12.5040(9)
c / Å	29.876(2)
α / °	90
β / °	91.004(2)
γ / °	90
V / Å ³	5232.5(6)
Z	4
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.488
F(000)	3616
T / °C	-163
$2\theta_{max}$ / °	59
Coeficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	11.925
Reflexiones totales	152847
Reflexiones únicas	14680
Completado a θ_{max}	99.4
Corrección de absorción	Numérica
Método de refin	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.2360
R [F > 2 σ (F)]	0.0463
wR [F ² , todas las réflex.]	0.1191
Nº de réflex. usadas [F > 2 σ (F)]	14680
Nº parámetros	740
Nº restricciones	0
Goof	1.034
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	6.249

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Au(1)-Ti(1)	2.93417(14)	Ti(1)-F(5)	2.939(1)
Au(2)-Ti(1)	3.12464(16)	Ti(1)-F(6)	3.026(1)
Au(1)-Au(2)#1	3.3331(6)	Ti(1)-F(11)	3.113(1)
Ti(2)-Ti(2)#2	3.8335(12)	Ti(1)-F(15)#1	2.978(1)
Ti(2)-N(1)	2.83850(13)	Ti(1)-F(16)#1	3.254(1)
Ti(2)-N(2)	2.94022(14)	Ti(1)-F(20)	3.495(1)
Ti(2)-N(3)	3.02215(18)	Ti(1)-S(1)	3.408(2)
Ti(2)-N(4)	2.87525(13)	C(1)-Au(1)-C(7)	173.5687(4)
Ti(2)-S(1)	3.1148(2)	C(21)-Au(2)-C(27)	173.2482(6)
Ti(2)-S(2)	3.1323(2)	Au(1)-Ti(1)-Au(2)	155.43601(18)

Unidad asimétrica del complejo **33**.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

$$\#1 = 1/2-x, -1/2+y, 1.5-z \quad \#2 = 1-x, 1-y, 1-z$$

3.34. Síntesis de $\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ti(L_4)\}$ (34).

Sobre una disolución del compuesto heterometálico de Au(I)/Ti(I) $[AuTi(C_6Cl_5)_2]_n$ (50 mg, 0.056 mmol) en 20 ml de THF se añade ligando L_4 (20.3 mg, 0.056 mmol). Tras dos horas en agitación constante, la disolución obtenida se concentra mediante evaporación del disolvente hasta un volumen aproximado de 2 ml y, a continuación, se añade *n*-hexano como agente precipitante, dando lugar a la aparición de un sólido amarillo.

Rendimiento: 80%.

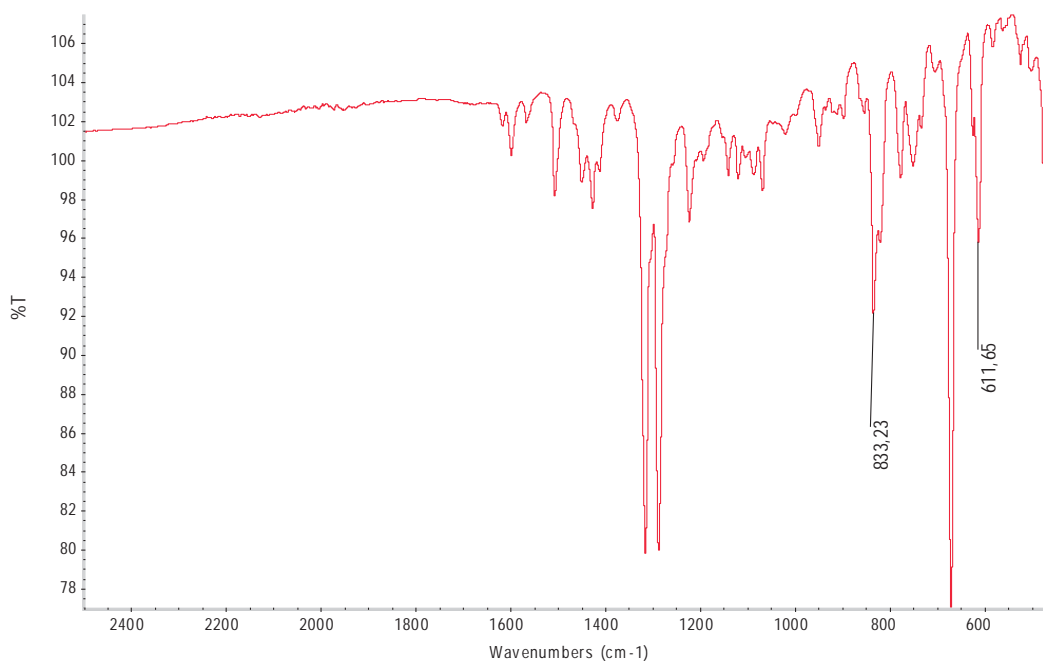
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $C_{30}H_{24}AuCl_{10}N_2S_3Ti$ (PM=1264.60 g/mol): C 28.49, H 1.91, N 2.22, S 7.61. Obtenidos: C 28.58, H 2.04, N 2.13, S 7.42.

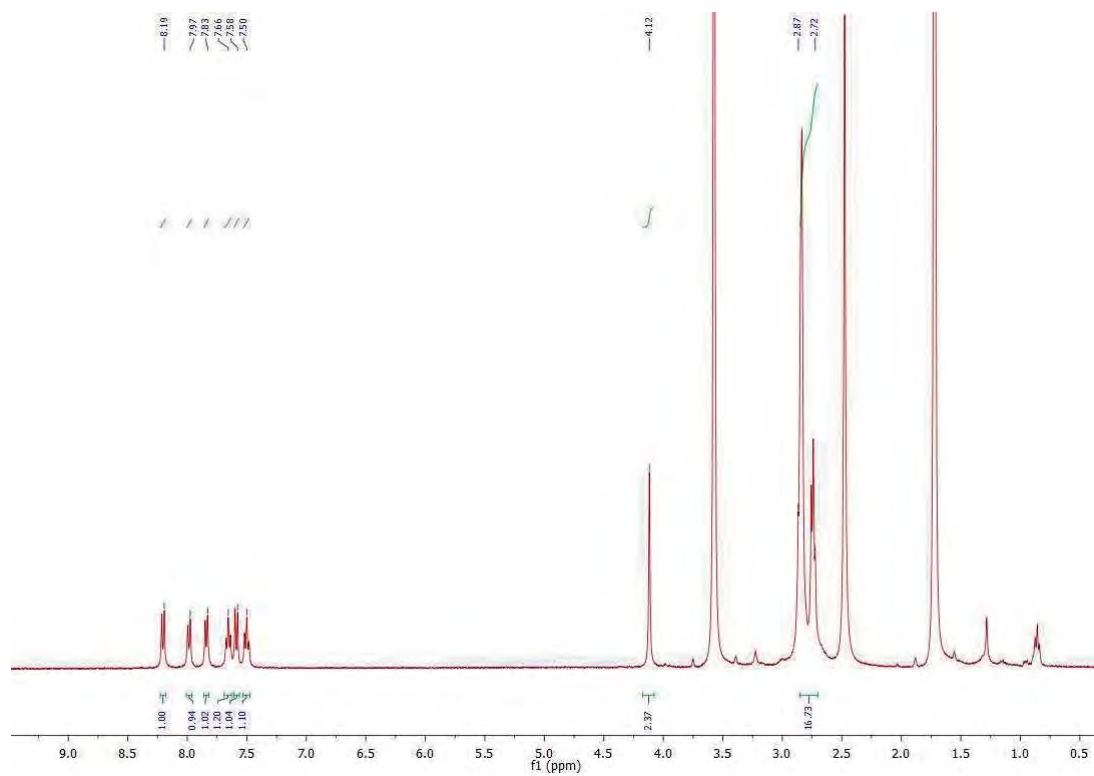
Λ_M (acetona): $106 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 695 [Au(C_6Cl_5)_2]^+$, (MALDI +) $m/z = 569 [Ti(L_4)]^+$.

FT-IR (Nujol): 833, 612 y 1620-1400 (br,w) cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF-D_8 , ppm): δ 2.72-2.87 ppm (m, 16H), δ 4.12 ppm (s, 2H), δ 7.50 ppm (t, 1H), δ 7.58 ppm (d, 1H), δ 7.66 ppm (t, 1H), δ 7.83 ppm (d, 1H), δ 7.97 ppm (d, 1H), δ 8.19 ppm (d, 1H).



3.35. Síntesis de $\{[Au(C_6Cl_5)_2]\{Ti(L_5)\}\}$ (35).

El ligando L_5 (27 mg, 0.056 mmol) se añade sobre una disolución de $[AuTi(C_6Cl_5)_2]_n$ (50 mg, 0.056 mmol) en 20 ml de THF, obteniéndose una disolución amarilla. Tras tres horas de agitación constante se evapora el disolvente hasta alcanzar un volumen aproximado de 2 ml. La adición de *n*-hexano conduce a la precipitación de un sólido amarillo que se separa por filtración.

Rendimiento: 67%.

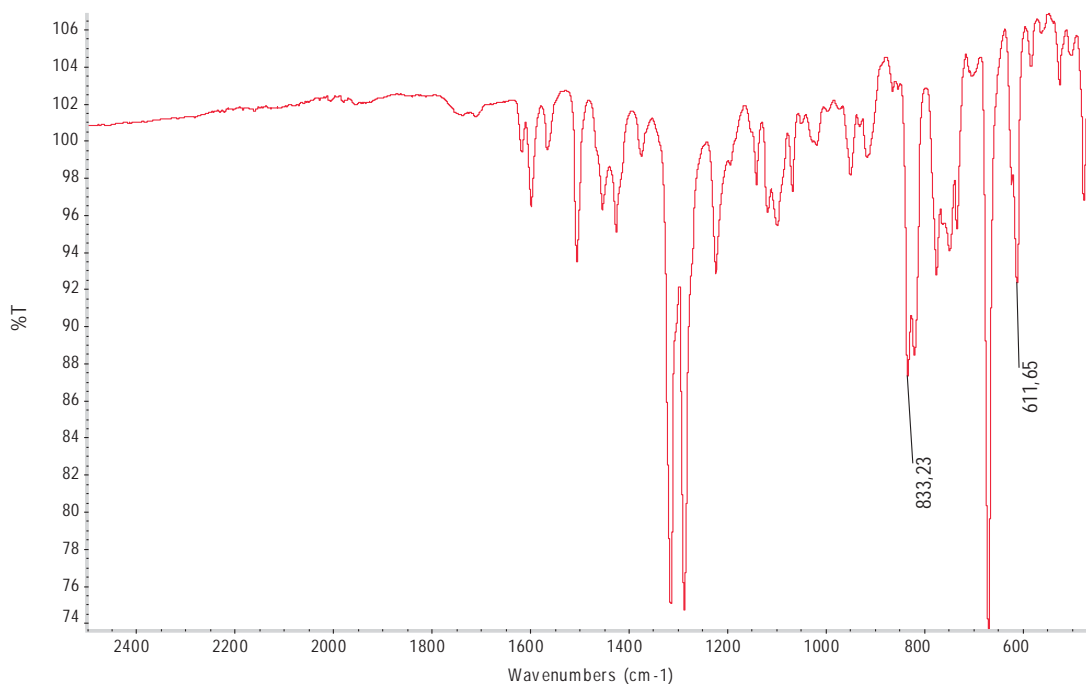
Datos espectroscópicos de la mezcla:

Análisis elemental: calculados para $C_{40}H_{32}AuCl_{20}N_4S_2Ti$ (PM=1743.24 g/mol): C 27.56, H 1.85, N 3.21, S 3.68. Obtenidos: C 27.60, H 1.54, N 2.96, S 3.61.

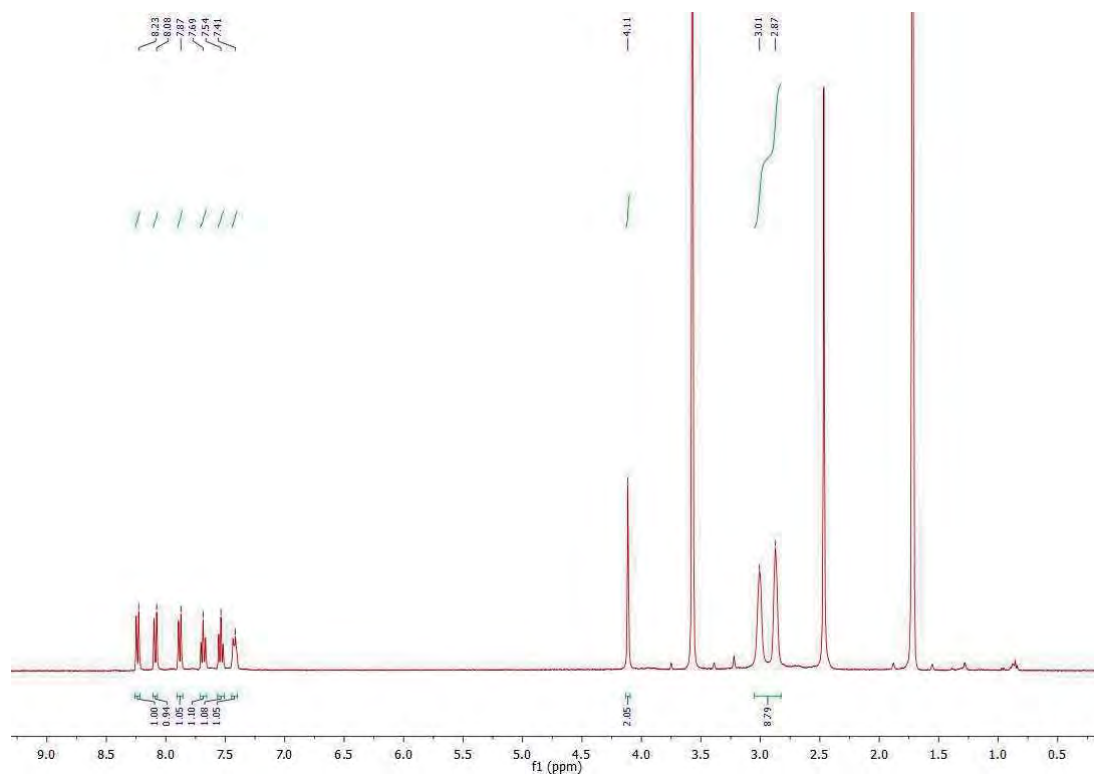
Λ_M (acetona): $132 \Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 695 [Au(C_6Cl_5)_2]^+$, (MALDI +) $m/z = 693 [Ti(L_5)]^+$.

FT-IR (Nujol): 833, 612 y 1620-1400 (br,w) cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF-D_8 , ppm): δ 2.87-3.01 ppm (m, 16H), δ 4.11 ppm (s, 4H), δ 7.41 ppm (d, 2H), δ 7.54 ppm (t, 2H), δ 7.69 ppm (t, 2H), δ 7.87 ppm (d, 2H), δ 8.08 ppm (d, 2H), δ 8.23 ppm (d, 2H).



3.36. Síntesis de $\{[\text{Ag}(\text{L}_4)][\text{Au}_2\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_4\}_n$ (36).

Sobre una disolución de $\{[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4](\text{Et}_2\text{O})_2\}_n$ (25 mg, 0.019 mmol) en 20 ml de THF se añade el L_4 (14 mg, 0.039 mmol). Mantenemos la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante dos horas. Después, se añade $[\text{AuTl}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_n$ (29 mg, 0.019 mmol) sobre la disolución marrón obtenida y se mantiene la reacción durante dos horas más. Posteriormente, se evapora el disolvente parcialmente hasta aproximadamente 2 ml y se añade *n*-hexano como agente precipitante, dando lugar a la aparición de un sólido amarillo que se separa de la mezcla de reacción por filtración.

Rendimiento: 71%.

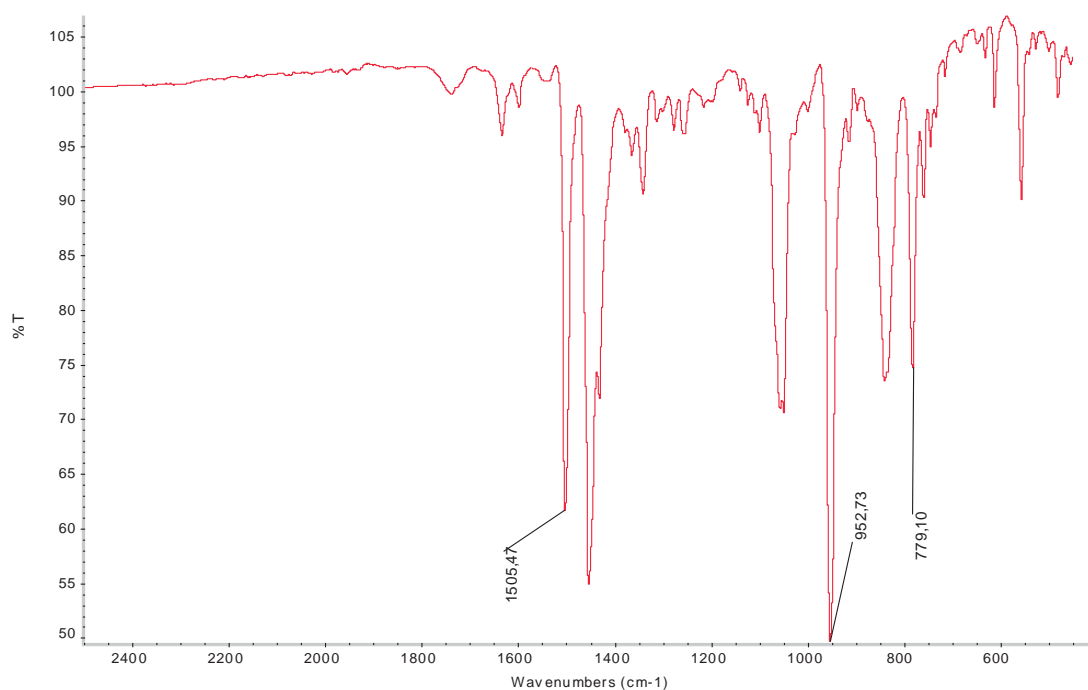
Datos espectroscópicos:

Análisis elemental: calculados para $\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{AgAu}_2\text{F}_{20}\text{N}_2\text{S}_3\text{Tl}$ (PM=1739.0 g/mol): C 29.01, H 1.39, N 1.61, S 5.53. Obtenidos: C 29.45, H 1.20, N 1.32, S 5.94.

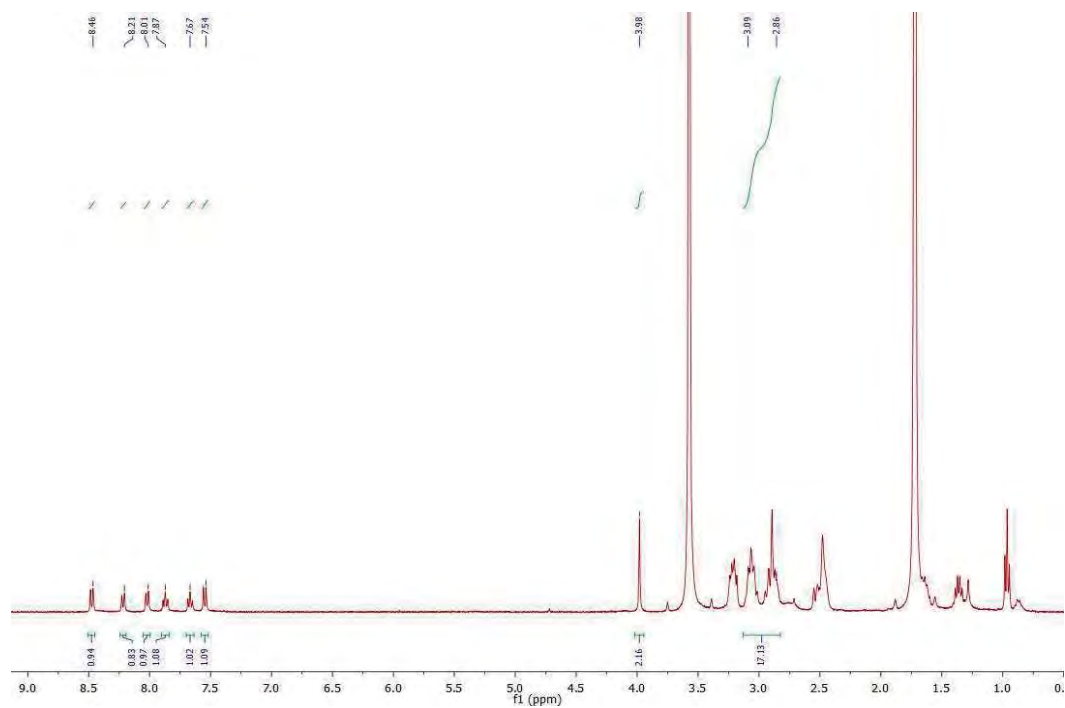
Λ_M (acetona): $235 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

Espectrometría de masas: (MALDI -) $m/z = 531$ $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$, 1169 $[\text{Au}_2\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, 1267 $[\text{Au}_2\text{Tl}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, (MALDI +) $m/z = 473$ $[\text{Ag}(\text{L}_4)]^+$.

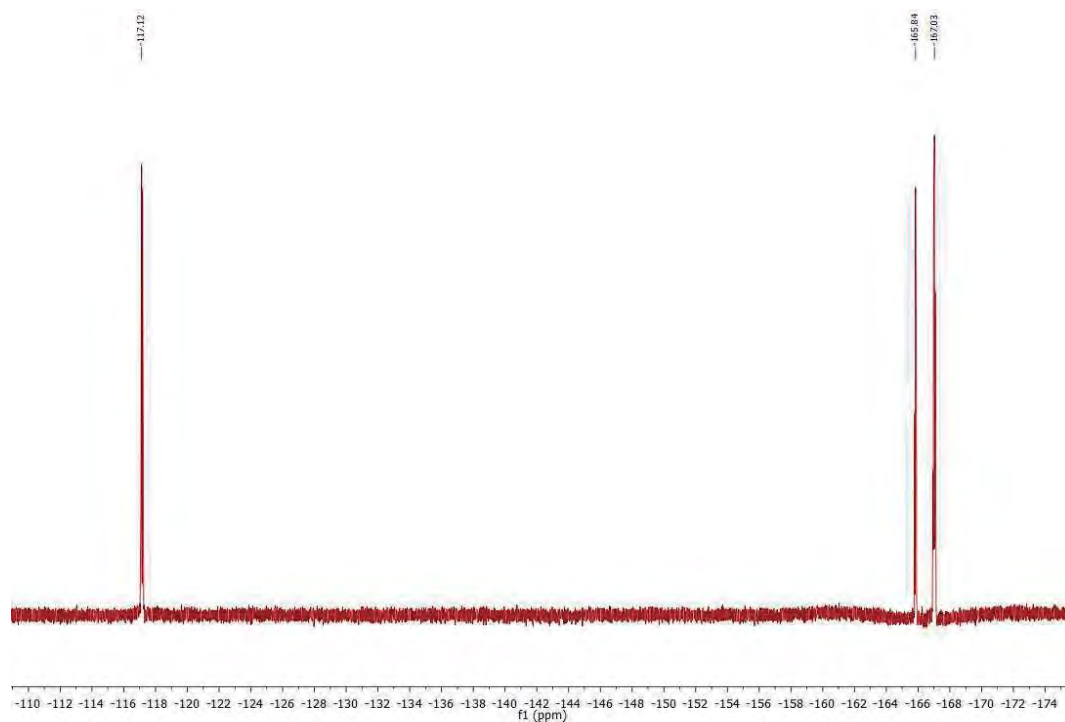
FT-IR (Nujol): 1505, 953, 779 y 1640-1590 (br,w) cm^{-1} .



^1H NMR (400 MHz, THF- D_8 , ppm): δ 2.86-3.09 ppm (m, 16H), δ 3.98 ppm (s, 2H), δ 7.54 ppm (d, 1H), δ 7.67 ppm (t, 1H), δ 7.87 ppm (t, 1H), δ 8.01 ppm (d, 1H), δ 8.21 ppm (d, 1H), δ 8.46 ppm (d, 1H).



^{19}F NMR (376 MHz, THF- D_8 , ppm): δ -117.1 (m, 2F, F_o), -165.8 (t, $^3J_{\text{F-F}} = 20$ Hz, 1F, F_p), -167.0 ppm (m, 2F, F_m).

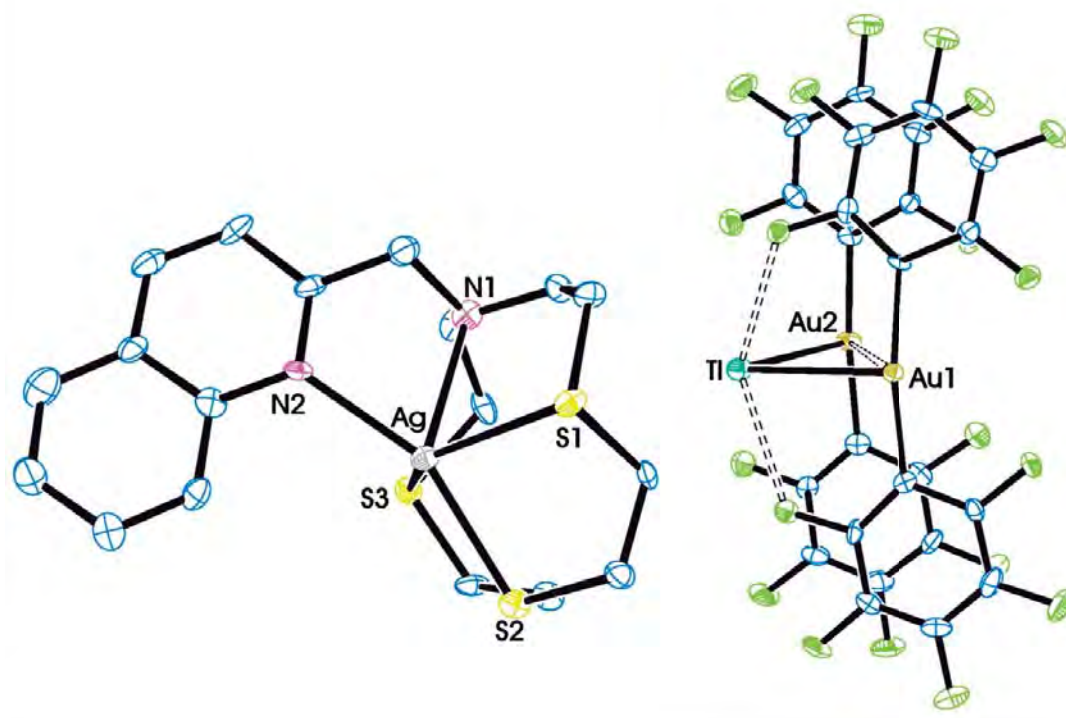


Datos estructurales del complejo {[Ag(L₄)]Au₂Tl(C₆F₅)₄]_n (36).

Compuesto	36
Fórmula química	C ₄₂ H ₂₄ AgAu ₂ F ₂₀ N ₂ S ₃ Tl
Color del cristal	Incoloro
Tamaño del cristal	0.314x0.155x0.067
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
a / Å	8.1417(7)
b / Å	16.0550(13)
c / Å	17.5212(15)
α / °	75.215(3)
β / °	79.361(3)
γ / °	83.994(3)
V / Å ³	2172.4(3)
Z	2
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.658
F(000)	1608
T / °C	-165
2θ _{max} / °	55
Coeficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	11.142
Reflexiones totales	50565
Reflexiones únicas	10355
Completado a θ _{max}	99.5
Corrección de absorción	Numérica
Método de refin	Full-matrix least-square on F ²
R _{int}	0.1069
R [F > 2σ(F)]	0.0514
wR [F ² , todas las réflex.]	0.1292
Nº de réflex. usadas [F > 2σ(F)]	10355
Nº parámetros	641
Nº restricciones	0
Goof	1.033
Densidad electrónica residual máxima / e Å ⁻³	3.787

Distancias [Å] y ángulos [°] seleccionados			
Ti(1)-Au(2)	3.0473(6)	Ti(1)-F(20)	2.782(3)
Ti(1)-Au(2)#1	3.1485(6)	Ti(1)-F(11)	2.834(2)
Ti(1)-Au(1)	3.1647(6)		
Ti(1)-Ti(1)#2	3.6826(9)	Au(2)-Ti(1)-Au(2)#1	87.523(16)
Au(1)-Au(2)	3.4257(3)	Au(2)-Ti(1)-Au(1)	66.905(15)
Ag(1)-N(2)	2.287(9)	Au(2)#1-Ti(1)-Au(1)	152.753(18)
Ag(1)-N(1)	2.522(9)	Au(2)-Ti(1)-Ti(1)#2	140.28(2)
Ag(1)-S(2)	2.571(3)	Au(2)#1-Ti(1)-Ti(1)#2	131.73(2)
Ag(1)-S(1)	2.677(3)	Au(1)-Ti(1)-Ti(1)#2	73.387(16)
Ag(1)-S(3)	2.822(3)	C(1)-Au(1)-C(7)	173.0(4)
Ti(1)-F(1)	3.503(1)	C(19)-Au(2)-C(13)	170.3(4)
Ti(1)-F(1)#1	3.038(2)	Ti(1)-Au(2)-Ti(1)#1	92.477(16)
Ti(1)-F(10)#3	3.079(1)		

Parte de la cadena polimérica del compuesto **36**.



Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Transformaciones de simetría usadas para generar átomos equivalentes:

$$\#1 = -x+1, -y+1, -z+1 \quad \#2 = -x, -y+1, -z+1 \quad \#3 = 1+x, y, z$$

4. Tablas de datos cristalográficos de los estudios a alta presión.

4.1. Datos del complejo $E-[Au(C_6Cl_5)_2]_2Ag([9]janeS_3)_2$ (10a) a diferentes presiones.

Presión (kbar)	P_{error} (kbar)	Grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
Compresión									
0	0.5	P-1	8.8149 (2)	12.6499 (3)	26.538 (5)	83.184 (5)	84.040 (6)	71.160 (2)	2774.1 (5)
0	0.5	P-1	8.8124 (3)	12.6570 (4)	26.552 (4)	83.167 (7)	84.070 (7)	71.136 (3)	2776.0 (4)
0	0.5	P-1	8.8160 (3)	12.6485 (3)	26.531 (5)	83.193 (6)	84.021 (6)	71.160 (3)	2773.4 (5)
3.65	2.0	P-1	8.7896 (3)	12.6265 (4)	26.530 (5)	83.148 (7)	83.985 (7)	71.132 (3)	2759.4 (5)
6.24	1.0	C2/c	23.3544 (15)	8.54750 (13)	28.023 (7)	90	110.795 (16)	90	5229.6 (14)
9.03	0.7	C2/c	23.265 (3)	8.4889 (2)	27.817 (13)	90	110.48 (3)	90	5146 (3)
11.9	0.5	C2/c	23.0343 (17)	8.38562 (19)	27.674 (9)	90	110.01 (2)	90	5022.7 (17)
13.5	1.5	C2/c	22.996 (4)	8.3808 (4)	27.565 (19)	90	109.88 (4)	90	4996 (4)
21.3	1.5	C2/c	22.6342 (18)	8.1465 (2)	27.489 (9)	90	109.71 (2)	90	4771.7 (17)
25.3	1.4	C2/c	22.5307(8)	8.1113(2)	27.456 (9)	90	109.717 (7)	90	4723.5(8)
34.3	0.6	C2/c	22.1408 (17)	8.00587 (18)	27.327 (9)	90	109.65 (2)	90	4561.9 (16)
41.2	1.1	C2/c	21.847 (10)	7.9419 (8)	27.48 (5)	90	109.36 (12)	90	4498 (9)
48.7	0.6	C2/c	21.7321 (19)	7.9142 (2)	27.073 (10)	90	109.52 (2)	90	4388.5 (18)
53.7	3.6	C2/c	21.442 (5)	7.8469 (4)	26.97 (3)	90	109.32 (6)	90	4283 (5)
58.6	1.2	C2/c	21.422 (3)	7.8628 (3)	26.913 (14)	90	109.29 (3)	90	4279 (2)
66.9	1.1	C2/c	21.220 (3)	7.8301 (4)	26.741 (16)	90	108.99 (4)	90	4201 (3)
74.8	3.2	C2/c	21.089 (3)	7.7928 (3)	26.668 (15)	90	108.98 (3)	90	4144 (3)
100.3	3.1	C2/c	20.617 (5)	7.7051 (6)	26.32 (3)	90	108.30 (7)	90	3970 (5)
129.1	1.9	C2/c	20.323(5)	7.6796(5)	25.76(3)	90	108.22(6)	90	3818(4)
149.4	0.7	C2/c	19.980(15)	7.6558(14)	25.58(8)	90	108.21(18)	90	3716(12)
Descompresión									
96.4	0.8	C2/c	20.473(11)	7.7638(8)	26.41(6)	90	108.22(13)	90	3987(9)
24.7	3.2	C2/c	22.549(6)	8.1533(5)	27.46(3)	90	109.78(6)	90	4751(5)
14.3	0.7	C2/c	23.003 (5)	8.3280 (4)	27.64 (2)	90	110.03 (5)	90	4974 (4)
10	0.7	C2/c	23.212 (5)	8.4325 (5)	27.77 (2)	90	110.12 (6)	90	5104 (5)
5.25	0.8	P-1	8.6157 (16)	12.541 (3)	26.548 (7)	90.73 (2)	99.12 (2)	110.059 (19)	2653.5 (11)

Experimento - Presión	Exp. 2.1 - 0 kbar	Exp. 6.1 - 0 kbar	Exp. 7.1 - 0 kbar	Exp. 2.2 - 3.65 kbar	Exp. 7.2A - 6.24 kbar
Fórmula química	¹⁸ C ₁₈ H ₁₂ Ag Au Cl ₁₀ S ₃	¹⁸ C ₁₈ H ₁₂ Ag Au Cl ₁₀ S ₃	¹⁸ C ₁₈ H ₁₂ Ag Au Cl ₁₀ S ₃	¹⁸ C ₁₈ H ₁₂ Ag Au Cl ₁₀ S ₃	¹⁸ C ₁₈ H ₁₂ Ag Au Cl ₁₀ S ₃
Color del cristal	verde	verde	verde	verde	verde
Forma del cristal	prism	prism	prism	prism	prism
Tamaño máximo del cristal	0.12	0.163	0.09	0.12	0.09
Tamaño medio del cristal	0.06	0.117	0.08	0.06	0.08
Tamaño mínimo del cristal	0.03	0.061	0.013	0.03	0.013
Sistema cristalino	Triclinico	Triclinico	Triclinico	Triclinico	Monoclinico
Grupo espacial_H-M_alf	P -1'	P -1'	P -1'	P -1'	'C 1 2/c 1'
a / Å	8.8149(2)	8.8124(3)	8.8160(3)	8.7896(3)	23.3544(15)
b / Å	12.6499(3)	12.6570(4)	12.6485(3)	12.6265(4)	8.54750(13)
c / Å	26.538(5)	26.552(4)	26.531(5)	26.530(5)	28.023(7)
α / °	83.184(5)	83.167(7)	83.193(6)	83.148(7)	90
β / °	84.040(6)	84.070(7)	84.021(6)	83.985(7)	110.795(16)
γ / °	71.160(2)	71.136(3)	71.160(3)	71.132(3)	90
Volumen	2774.1(5)	2776.0(4)	2773.4(5)	2759.4(5)	5229.6(14)
Z	4	4	4	4	8
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.356	2.354	2.356	2.368	2.499
Peso molecular	983.79	983.79	983.79	983.79	983.79
F(000)	1856	1856	1856	1856	3712
T / K	293	293	293	293	293
θmax / °	27.693	27.854	27.941	27.789	27.873
Coefficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	7.188	7.183	7.190	7.226	7.626
Reflexiones totales	25699	27102	27086	24573	35064
Reflexiones usadas	5540	7649	5724	5644	9563
R [F > 2σ(F)]	0.0522	0.0385	0.0486	0.0600	0.0348
wR [F ² , todas las réflex.]	0.0972	0.0783	0.0987	0.1742	0.0781
Nº parámetros	547	547	547	548	298
Nº restricciones	982	910	678	931	306
Goof	1.044	1.050	1.027	1.055	1.096

Experimento - Presión	Exp. 6.2 – 9.03 kbar	Exp. 7.3 – 11.9 kbar	Exp. 6.3 – 13.5 kbar	Exp. 7.4 – 21.3 kbar	Exp. 2.3 – 25.3 kbar
Fórmula química	'C ₁₈ H ₁₂ Ag Au Cl ₁₀ S ₃ '	'C ₁₈ H ₁₂ Ag Au Cl ₁₀ S ₃ '	'C ₁₈ H ₁₂ Ag Au Cl ₁₀ S ₃ '	'C ₁₈ H ₁₂ Ag Au Cl ₁₀ S ₃ '	'C ₁₈ H ₁₂ Ag Au Cl ₁₀ S ₃ '
Color del cristal	verde	verde	verde	Verde-amarillento	Verde-amarillento
Forma del cristal	prism	prism	prism	prism	prism
Tamaño máximo del cristal	0.163	0.09	0.163	0.09	0.12
Tamaño medio del cristal	0.117	0.08	0.117	0.08	0.06
Tamaño mínimo del cristal	0.061	0.013	0.061	0.013	0.03
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial_H-M_alf	'C 1 2/c 1'	'C 1 2/c 1'	'C 1 2/c 1'	'C 1 2/c 1'	'C 1 2/c 1'
a / Å	23.265(3)	23.0343(17)	22.996(4)	22.6342(18)	22.5307(8)
b / Å	8.4889(2)	8.38562(19)	8.3808(4)	8.1465(2)	8.1113(2)
c / Å	27.817(13)	27.674(9)	27.565(19)	27.489(9)	27.456(4)
α / °	90	90	90	90	90
β / °	110.48(3)	110.01(2)	109.88(4)	109.71(2)	109.717(7)
γ / °	90	90	90	90	90
Volumen	5146(3)	5022.7(17)	4996(4)	4771.7(17)	4723.5(8)
Z	8	8	8	8	8
Densidad calc. / g cm ³	2.539	2.602	2.616	2.739	2.767
Peso molecular	983.79	983.79	983.79	983.79	983.79
F(000)	3712	3712	3712	3712	3712
T / K	293	293	293	293	293
θmax / °	27.723	27.807	27.809	27.936	25.491
Coefficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	7.749	7.940	7.983	8.358	8.443
Reflexiones totales	23039	24088	22962	22777	20731
Reflexiones usadas	6353	6462	5891	6420	6082
R [F > 2σ(F)]	0.0436	0.0643	0.0845	0.0660	0.0702
wR [F ² , todas las réflex.]	0.0997	0.1548	0.2092	0.1573	0.1660
Nº parámetros	274	274	274	213	213
Nº restricciones	372	385	441	87	87
Goof	1.053	1.017	1.073	1.045	1.139

Experimento - Presión	Exp. 7.5 – 34.3 kbar	Exp. 2.4 – 41.2 kbar	Exp. 7.6 – 48.7 kbar	Exp. 2.5 – 53.7 kbar	Exp. 7.7 – 58.6 kbar
Fórmula química	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$
Color del cristal	Amarillo	Amarillo	Amarillo	Naranja	Naranja
Forma del cristal	prism	prism	prism	prism	prism
Tamaño máximo del cristal	0.09	0.163	0.09	0.12	0.09
Tamaño medio del cristal	0.08	0.06	0.08	0.06	0.08
Tamaño mínimo del cristal	0.013	0.03	0.013	0.03	0.013
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial_H-M_alf	'C 1 2/c 1'	'C 1 2/c 1'	'C 1 2/c 1'	'C 1 2/c 1'	'C 1 2/c 1'
a / Å	22.1408(17)	21.847(10)	21.7321(19)	21.442(5)	21.422(3)
b / Å	8.00587(18)	7.9419(8)	7.9142(2)	7.8469(4)	7.8628(3)
c / Å	27.327(9)	27.48(5)	27.073(10)	26.97(3)	26.913(14)
α / °	90	90	90	90	90
β / °	109.65(2)	109.36(12)	109.52(2)	109.32(6)	109.29(3)
γ / °	90	90	90	90	90
Volumen	4561.9(16)	4498(9)	4388.5(18)	4283(5)	4279(2)
Z	8	8	8	8	8
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.865	2.905	2.978	3.052	3.055
Peso molecular	983.79	983.79	983.79	983.79	983.79
F(000)	3712	3712	3712	3712	3712
T / K	293	293	293	293	293
θ_{max} / °	27.715	27.920	27.850	27.932	27.733
Coefficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	8.742	8.866	9.087	9.312	9.321
Reflexiones totales	21727	22827	20853	19023	20316
Reflexiones usadas	6017	8121	5615	4679	5820
R [F > 2 σ (F)]	0.0580	0.0842	0.0601	0.0756	0.0667
wR [F ² , todas las réflex.]	0.1262	0.2376	0.1440	0.2265	0.1583
Nº parámetros	388	456	408	455	408
Nº restricciones	417	665	441	690	456
Goof	1.063	1.060	1.053	1.062	1.071

Experimento - Presión	Exp. 2.6 – 66.9 kbar	Exp. 7.8 – 74.8 kbar	Exp. 7.9A – 100.3 kbar	Exp. 7.10 – 129.1 kbar	Exp. 7.11 – 149.4 kbar
Fórmula química	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$
Color del cristal	Naranja	Naranja	Marrón	Marrón	Marrón
Forma del cristal	prism	prism	prism	prism	prism
Tamaño máximo del cristal	0.12	0.09	0.09	0.09	0.09
Tamaño medio del cristal	0.06	0.08	0.08	0.08	0.08
Tamaño mínimo del cristal	0.03	0.013	0.013	0.013	0.013
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial_H-M_alt	'C 1 2/c 1'	'C 1 2/c 1'	'C 1 2/c 1'	'C 1 2/c 1'	'C 1 2/c 1'
a / Å	21.220(3)	21.089(3)	20.617(5)	20.323(5)	19.980(15)
b / Å	7.8301(4)	7.7928(3)	7.7051(6)	7.6796(5)	7.6558(14)
c / Å	26.741(16)	26.668(15)	26.32(3)	25.76(3)	25.58(8)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90	90	90
$\beta / ^\circ$	108.99(4)	108.98(3)	108.30(7)	108.22(6)	108.21(18)
$\gamma / ^\circ$	90	90	90	90	90
Volumen	4201(3)	4144(3)	3970(5)	3818(4)	3716(12)
Z	8	8	8	8	8
Densidad calc. / g cm ⁻³	3.111	3.154	3.292	3.423	3.516
Peso molecular	983.79	983.79	983.79	983.79	983.79
F(000)	3712	3712	3712	3712	3712.0
T / K	293	293	293	293.0	293
$\theta_{max} / ^\circ$	27.871	24.561	25.459	27.866	28.172
Coefficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha) / mm^{-1}$	9.492	9.623	10.046	10.445	10.729
Reflexiones totales	19527	12953	15749	17628	16751
Reflexiones usadas	4078	4292	4760	2653	1603
R [F > 2 σ (F)]	0.0821	0.0656	0.1258	0.1576	0.2756
wR [F ² , todas las réflex.]	0.2010	0.1416	0.3555	0.4521	0.6204
Nº parámetros	408	408	338	436	351
Nº restricciones	489	456	423	1027	729
Goof	1.072	1.054	1.343	1.642	2.003

Experimento - Presión	Exp. 7.12 – 96.4 kbar	Exp. 7.14 – 24.7 kbar	Exp. 7.15 – 14.3 kbar	Exp. 7.16 – 10.0 kbar	Exp. 7.17 – 5.25 kbar
Fórmula química	C ₁₈ H ₁₂ Ag Au Cl ₁₀ S ₃ ¹	C ₁₈ H ₁₂ Ag Au Cl ₁₀ S ₃ ¹	C ₁₈ H ₁₂ Ag Au Cl ₁₀ S ₃ ¹	C ₁₈ H ₁₂ Ag Au Cl ₁₀ S ₃ ¹	C ₁₈ H ₁₂ Ag Au Cl ₁₀ S ₃ ¹
Color del cristal	Marrón	Verde oscuro	Verde oscuro	Verde-amarillento	Verde
Forma del cristal	prism	prism	prism	prism	prism
Tamaño máximo del cristal	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
Tamaño medio del cristal	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
Tamaño mínimo del cristal	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial_H-M_dif	'C 1 2/c 1'	'C 1 2/c 1'	'C 1 2/c 1'	'C 1 2/c 1'	'P - 1'
a / Å	20.473(11)	22.549(6)	23.003(5)	23.212(5)	8.6157(16)
b / Å	7.7638(8)	8.1533(5)	8.3280(4)	8.4325(5)	12.541(3)
c / Å	26.41(6)	27.46(3)	27.64(2)	27.77(2)	26.548(7)
α / °	90	90	90	90	90.73(2)
β / °	108.22(13)	109.78(6)	110.03(5)	110.12(6)	99.12(2)
γ / °	90	90	90	90	110.059(19)
Volumen	3987(9)	4751(5)	4974(4)	5104(5)	2653.5(11)
Z	8	8	8	8	4
Densidad calc. / g cm ³	3.278	2.751	2.627	2.561	2.463
Peso molecular	983.79	983.79	983.79	983.79	983.79
F(000)	3712	3712	3712	3712	1856
T / K	293	293(2)	293(2)	293	293
θmax / °	27.711	27.956	27.741	27.872	27.972
Coefficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	10.002	8.394	8.017	7.813	7.515
Reflexiones totales	17911	21936	22307	23191	23256
Reflexiones usadas	2329	3670	3787	3388	2522
R [F > 2σ(F)]	0.1867	0.1187	0.0932	0.1233	0.1894
wR [F ² , todas las réflex.]	0.4777	0.2350	0.1625	0.2301	0.4259
Nº parámetros	446	298	298	298	507
Nº restricciones	1048	603	597	638	951
Goof	1.659	1.084	1.154	1.198	1.035

Distancias y ángulos seleccionados del complejo $E-[\{Au(C_6Cl_6)_2\}Ag([9]aneS_3)]_2$ (10a)

Presión (kbar)	Au...Au (Å)	$\pi-\pi$ A (Å)	$\pi-\pi$ B (Å)	$\pi-\pi$ desorden A (Å)	$\pi-\pi$ desorden B (Å)
Compresión					
0	3.3956(9)	3.642	3.606	--	--
0	3.3964(7)	3.635	3.611	--	--
0	3.3940(9)	3.639	3.601	--	--
3.65	3.3767(12)	3.629	3.601	--	--
6.24	3.2739(9)	3.535	3.535	--	--
9.03	3.2332(13)	3.513	3.513	--	--
11.9	3.1730(15)	3.528	3.528	--	--
13.5	3.160(2)	3.440	3.440	--	--
21.3	3.1152(17)	--	--	3.265	3.729
25.3	3.098(2)	--	--	3.240	3.721
34.3	3.0299(13)	--	--	3.125	3.603
41.2	2.987(3)	--	--	3.105	3.651
48.7	2.9621(15)	--	--	3.097	3.612
53.7	2.924(3)	--	--	3.006	3.558
58.6	2.9259(17)	--	--	3.074	3.633
66.9	2.908(2)	--	--	2.998	3.589
74.8	2.881(2)	--	--	3.025	3.618
100.3	2.828(4)	--	--	3.007	3.680
129.1	2.826(4)	--	--	2.957	3.630
149.4	2.758(9)	--	--	2.548	--
Descompresión					
96.4	2.848(7)	--	--	2.835	--
24.7	3.096(4)	3.390	3.390	--	--
14.3	3.172(3)	3.445	3.445	--	--
10	3.217(4)	3.488	3.488	--	--
5.25	3.320 (5)	3.623	3.623	--	--

Presión (kbar)	Ag1...Cl6 (Å)	Ag1-Cl26 (Å)	Ag1-Au-Au (°)	Ag1A-Au-Au (°)	Ag1-Ag1# (Å)
Compresión					
0	3.762(5)	--	140.00(8)	--	7.990(3)
0	3.405(4)	--	139.60(5)	--	7.995(2)
0	3.402(6)	--	139.60(8)	--	7.995(3)
3.65	3.388(7)	--	139.67(10)	--	7.982(4)
6.24	3.394(3)	--	139.57(6)	--	7.866(3)
9.03	3.376(5)	--	140.19(9)	--	7.841(5)
11.9	3.306(10)	--	140.99(9)	--	7.81(1)
13.5	3.312(10)	--	141.31(16)	--	7.806(9)
21.3	2.65(2)	3.121(16)	133.63(18)	148.38(15)	7.22(2)
25.3	2.61(2)	3.068(18)	132.96(18)	148.68(17)	7.15(3)
34.3	2.545(6)	3.115(8)	131.03(6)	149.76(7)	6.866(18)
41.2	2.485(8)	3.025(12)	129.82(11)	150.04(12)	6.716(6)
48.7	2.443(6)	3.004(9)	129.08(7)	150.87(8)	6.595(17)
53.7	2.43(3)	2.98(3)	127.64(15)	151.1(3)	6.436(6)
58.6	2.355(10)	2.912(8)	127.17(7)	150.61(8)	6.413(8)
66.9	2.337(8)	2.890(11)	125.73(10)	149.91(12)	6.264(12)
74.8	2.282(8)	2.832(10)	125.33(10)	150.51(12)	6.202(12)
100.3	2.21(4)	2.70(3)	122.5(4)	149.3(3)	5.97(6)
129.1	2.182(15)	2.521(18)	118.0(3)	149.0(3)	5.44(5)
149.4	1.983(17)	2.17(2)	111.6(4)	153.1(4)	4.74(4)
Descompresión					
96.4	2.05(4)	2.59(5)	120.0(6)	148.3(6)	5.79(8)
24.7	3.23(3)	--	141.7(2)	--	7.66(3)
14.3	3.310(17)	--	141.44(16)	--	7.805(19)
10	3.35(3)	--	141.0(2)	--	7.86(2)
5.25	3.44(3)	--	140.8(4)	--	7.915(15)

Presión (kbar)	Ag1A-Ag1A# (Å)	Au1-Ag1 (Å)	Au2-Ag2 (Å)	Au1-Ag1A (Å)	Ag1-C1 (Å)
Compresión					
0	--	2.722(3)	2.728(3)	--	2.547(10)
0	--	2.734(2)	2.722(2)	--	2.499(8)
0	--	2.731(3)	2.727(3)	--	2.5028(13)
3.65	--	2.733(4)	2.726(4)	--	2.509(14)
6.24	--	2.7358(18)	--	--	2.505(14)
9.03	--	2.734(3)	--	--	2.478(11)
11.9	--	2.736(5)	--	--	2.424(13)
13.5	--	2.737(5)	--	--	2.46(2)
21.3	8.087(18)	2.767(12)	--	2.729(10)	2.31(2)
25.3	8.09(2)	2.773(14)	--	2.733(14)	2.30(3)
34.3	8.166(18)	2.755(4)	--	2.762(4)	2.467(5)
41.2	8.102(8)	2.756(6)	--	2.769(7)	2.442(6)
48.7	8.07(2)	2.746(4)	--	2.754(4)	2.454(5)
53.7	8.002(11)	2.753(10)	--	2.734(11)	2.54(3)
58.6	7.957(8)	2.761(4)	--	2.715(4)	2.451(8)
66.9	7.846(11)	2.763(6)	--	2.675(6)	2.525(7)
74.8	7.866(12)	2.761(6)	--	2.689(6)	2.473(7)
100.3	7.72(4)	2.796(19)	--	2.65(2)	2.64(4)
129.1	7.58(4)	2.725(13)	--	2.568(18)	2.684(11)
149.4	7.99(4)	2.662(12)	--	2.77(2)	3.020(13)
Descompresión					
96.4	7.65(8)	2.82(3)	--	2.61(4)	2.56(6)
24.7	--	2.712(15)	--	--	2.47(4)
14.3	--	2.735(10)	--	--	2.53(4)
10	--	2.740(13)	--	--	2.49(7)
5.25	--	2.703(13)	2.733(16)	--	2.50(4)

Presión (kbar)	Ag1-C21 (Å)	Ag1A-C1 (Å)	Ag1A-C21 (Å)	C1-Au1-C7 (°)	C21-Au1-C7 (°)
Compresión					
0	--	--	--	174.0(5)	--
0	--	--	--	175.5(4)	--
0	--	--	--	175.2(6)	--
3.65	--	--	--	175.2(6)	--
6.24	--	--	--	171.7(4)	--
9.03	--	--	--	171.9(5)	--
11.9	--	--	--	171.4(6)	--
13.5	--	--	--	175.5(11)	--
21.3	2.75(3)	2.135(17)	2.60(3)	166.9(9)	170.0(8)
25.3	2.77(3)	2.10(2)	2.59(3)	166.5(13)	169.3(10)
34.3	2.831(8)	2.172(3)	2.634(9)	166.24(8)	170.71(13)
41.2	2.819(9)	2.064(4)	2.559(11)	165.64(10)	172.80(14)
48.7	2.857(8)	2.065(3)	2.576(9)	165.18(8)	170.92(13)
53.7	2.89(4)	2.03(2)	2.56(4)	164.1(7)	171.6(10)
58.6	2.870(12)	1.93(1)	2.490(16)	163.7(5)	171.9(5)
66.9	2.945(8)	1.879(4)	2.479(10)	162.92(9)	173.49(14)
74.8	2.912(8)	1.860(4)	2.452(10)	163.11(9)	171.38(14)
100.3	2.92(3)	1.72(3)	2.37(4)	156.1(11)	172.9(14)
129.1	2.864(13)	1.647(11)	2.245(18)	158.1(3)	174.4(2)
149.4	3.050(16)	2.091(17)	2.75(3)	164.4(4)	167.5(7)
Descompresión					
96.4	3.13(7)	1.71(5)	2.50(7)	161.7(15)	171(3)
24.7	--	--	--	172.0(18)	--
14.3	--	--	--	172.7(14)	--
10	--	--	--	174(3)	--
5.25	--	--	--	169(2)	--

Presión (kbar)	S1-C13-C14-S2 (°)	C13-C14-S2-C15 (°)	C14-S2-C15-C16 (°)	S2-C15-C16-S3 (°)	C15-C16-S3-C17 (°)
Compresión					
0	57(3)	128.7(18)	57(2)	57(2)	128.8(15)
0	52(3)	125.9(18)	52.2817)	57(2)	124.6(17)
0	55(3)	127(2)	54(3)	55(4)	124(3)
3.65	57(4)	128(3)	53(3)	56(4)	127(3)
6.24	59(2)	128.6(12)	53.2(15)	59(2)	130.7(19)
9.03	59(2)	129.3(15)	54.1(16)	58(2)	130.3(18)
11.9	61(4)	128(3)	55(4)	58(3)	129(4)
13.5	65(5)	133(3)	54(4)	61(5)	132(4)
21.3	57(7)	133(5)	61(6)	55(13)	130(11)
25.3	53(10)	131(6)	57(8)	62(12)	134(10)
34.3	48(3)	118.2(17)	60.0(14)	57.0(17)	132.1(14)
41.2	15(5)	99(4)	62.0(14)	59.7(17)	137.9(14)
48.7	35(3)	116.9(18)	66.2(14)	68.8(16)	142.3(15)
53.7	17(15)	100(10)	94(17)	12(25)	110(15)
58.6	39(3)	120.8(16)	68.6(14)	68.6(18)	142.7(16)
66.9	47(3)	124.2(17)	58.5(15)	74.6(18)	143.7(16)
74.8	44(3)	128.9(17)	67.7(15)	66(2)	137.9(19)
100.3	59(11)	142(8)	48(10)	84(14)	159(12)
129.1	83.8(11)	120.4(10)	7.7(11)	90.8(11)	148.6(8)
149.4	59.1(14)	145.6(11)	20.0(15)	64.8(16)	113.9(12)
Descompresión					
96.4	76(6)	126(5)	5(7)	81(6)	134(4)
24.7	62(7)	132(4)	59(5)	56(7)	130(5)
14.3	58(4)	130(3)	53(3)	61(4)	130(3)
10	55(6)	127(4)	56(5)	56(6)	127(5)
5.25	31(9)	110(11)	74(9)	36(10)	129(9)

Presión (kbar)	C16-S3-C17-C18 (°)	S3-C17-C18-S1 (°)	C17-C18-S1-C13 (°)	C18-S1-C13-C14 (°)
Compresión				
0	54.4(17)	58(2)	129(2)	55(2)
0	56(3)	47(3)	121.2(19)	72(2)
0	56(3)	48(4)	120(2)	67(3)
3.65	62(4)	41(5)	118(3)	68(3)
6.24	56.4(15)	54(2)	127(2)	57(3)
9.03	58(2)	53(3)	127(2)	57(2)
11.9	60(4)	49(4)	123(3)	56(4)
13.5	57(4)	51(6)	125(4)	56(4)
21.3	56(6)	48(7)	129(6)	60(7)
25.3	54(6)	49(8)	132(6)	64(8)
34.3	52.8(16)	48.7(16)	131.2(11)	65.9(12)
41.2	50(2)	55(2)	132.2(12)	82(3)
48.7	52.3(17)	46.4(18)	130.1(11)	69(2)
53.7	71(6)	36(8)	126(7)	88(11)
58.6	55.9(17)	39.1(18)	124.1(11)	69(2)
66.9	53.0(18)	45.2(19)	128.4(12)	64(2)
74.8	52(2)	43(2)	129.5(12)	71(2)
100.3	54(7)	49(12)	151(13)	64(11)
129.1	79.0(12)	22.1(13)	119.4(10)	62.4(10)
149.4	137.5(12)	71.7(16)	46.7(14)	71.1(13)
Descompresión				
96.4	122(6)	32(8)	78(7)	75(5)
24.7	63(6)	51(8)	125(7)	51(7)
14.3	53(4)	56(5)	128(4)	58(4)
10	52(5)	60(7)	129(6)	60(6)
5.25	64(5)	65(11)	125(8)	49(8)

Presión (kbar)	S1A-C13A- C14A-S2A (°)	C13A-C14A- S2A-C15A (°)	C14A-S2A- C15A-C16A (°)	S2A-C15A- C16A-S3A (°)	C15A-C16A- S3A-C17A (°)
Compresión					
0	--	--	--	--	--
0	--	--	--	--	--
0	--	--	--	--	--
3.65	--	--	--	--	--
6.24	--	--	--	--	--
9.03	--	--	--	--	--
11.9	--	--	--	--	--
13.5	--	--	--	--	--
21.3	49(8)	125(5)	48(6)	65(8)	134(6)
25.3	50(10)	129(6)	51(7)	56(9)	132(7)
34.3	39(3)	125(2)	47.4(14)	62.7(13)	133.8(119)
41.2	48(4)	127(4)	41.9(17)	70.2(14)	135.68(12)
48.7	52(3)	133(3)	48.5(18)	54.9(18)	128.2(12)
53.7	56(8)	134(6)	31(5)	88(5)	151(6)
58.6	51(4)	133(4)	45.5(19)	54.2(18)	130.2(12)
66.9	53(5)	135(5)	48(2)	57.6(17)	127.9(14)
74.8	55(4)	132(3)	48(2)	57.9(19)	130.9(13)
100.3	80(10)	125(9)	131(42)	35(45)	89(14)
129.1	79.4(12)	2.1(12)	136.2(9)	82.8(11)	62.2(11)
149.4	37.6(18)	49.7(17)	160.9(10)	55.4(15)	63.9(13)
Descompresión					
96.4	74(4)	1(5)	137(4)	90(5)	59(4)
24.7	--	--	--	--	--
14.3	--	--	--	--	--
10	--	--	--	--	--
5.25	--	--	--	--	--

Presión (kbar)	C16A-S3A-C17A-C18A (°)	S3A-C17A-C18A-S1A (°)	C17A-C18A-S1A-C13A (°)	C18A-S1A-C13A-C14A (°)
Compresión				
0	--	--	--	--
0	--	--	--	--
0	--	--	--	--
3.65	--	--	--	--
6.24	--	--	--	--
9.03	--	--	--	--
11.9	--	--	--	--
13.5	--	--	--	--
21.3	60(6)	56(8)	127(6)	65(8)
25.3	63(7)	57(10)	132(8)	67(9)
34.3	57(3)	61(3)	133.9(13)	74.9(15)
41.2	52(3)	64(4)	128.6(14)	70.1(19)
48.7	57(3)	67(3)	139.7(14)	69.1(16)
53.7	48(9)	52(10)	128(7)	77(6)
58.6	58(3)	66(3)	142.2(14)	72.5(17)
66.9	58(5)	52(5)	126.1(18)	77.3(19)
74.8	56(3)	66(3)	137.9(16)	68.0(19)
100.3	180(11)	90(10)	50(10)	66(13)
129.1	47.7(13)	66.7(13)	138.3(9)	116.2(11)
149.4	44.7(14)	74.6(15)	150.1(9)	104.3(15)
Descompresión				
96.4	53(6)	56(9)	142(4)	121(5)
24.7	--	--	--	--
14.3	--	--	--	--
10	--	--	--	--
5.25	--	--	--	--

4.2. Datos estructurales del complejo Z-[{Au(C₆Cl₆)₂}Ag([9]janes₃)₂] (10b) a diferentes presiones.

Presión (kbar)	P _{error} (kbar)	Grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)	V/Z (Å ³)
Compression										
0	0.5	C2/c	28.950 (3)	15.5629 (11)	17.2800 (18)	90	135.785 (18)	90	5429.2 (14)	678.65
0	0.5	C2/c	28.961 (2)	15.5626 (7)	17.2882 (16)	90	135.803 (15)	90	5432.0 (12)	679
0	0.5	C2/c	28.952 (5)	15.5598 (16)	17.281 (3)	90	135.83 (3)	90	5424 (3)	678
4.4	1.8	C2/c	28.556 (3)	15.4428 (11)	16.9585 (19)	90	135.588 (19)	90	5233.4 (15)	654.17
8.1	1.4	C2/c	28.265 (5)	15.3513 (16)	16.714 (3)	90	135.52 (3)	90	5082 (3)	635.25
12.1	2.3	C2/c	28.079 (3)	15.3024 (16)	16.551 (3)	90	135.45 (3)	90	4988.5 (19)	623.56
14.8	2.7	C2/c	27.955 (5)	15.2624 (17)	16.451 (4)	90	135.36 (4)	90	4932 (3)	616.5
24.1	0.7	C2/c	27.585 (3)	15.1591 (13)	16.104 (2)	90	135.13 (2)	90	4750.8 (16)	593.85
24.7	0.8	C2/c	27.539 (3)	15.1563 (13)	16.052 (3)	90	135.06 (3)	90	4732.6 (18)	591.57
33.2	4.3	P-1	7.1511 (4)	12.1320 (9)	13.742 (3)	108.672 (12)	90.254 (12)	95.541 (6)	1123.4 (3)	561.7
38.6	2.1	P-1	7.1137 (5)	12.1001 (10)	13.709 (3)	108.686 (14)	90.153 (12)	95.474 (6)	1112.1 (3)	556.05
49.8	2.4	P-1	7.0413 (3)	11.9833(6)	13.603 (3)	109.124 (10)	89.800 (9)	95.111 (4)	1079.7 (3)	539.85
61.5	1.9	P-1	7.0208 (3)	11.8328 (6)	13.466 (3)	109.681 (11)	89.394 (9)	94.862 (4)	1049.4 (3)	524.7
72.4	2.3	P-1	6.9847 (4)	11.7364 (7)	13.383 (3)	109.799 (12)	89.244 (10)	94.933 (5)	1028.3 (3)	514.15
79.9	1.8	P-1	6.9545 (3)	11.6719 (5)	13.330 (3)	109.774 (9)	89.113 (7)	95.021 (3)	1014.2 (2)	507.1
92.7	2.6	P-1	6.9082 (3)	11.5862 (6)	13.256 (3)	109.773 (10)	88.973 (8)	95.151 (4)	994.3 (2)	497.15
101.6	1.8	P-1	6.8759 (3)	11.5302 (5)	13.203 (3)	109.739 (10)	88.905 (8)	95.264 (4)	981.0 (2)	490.5
112.6	1.2	P-1	6.8693 (4)	11.4755 (7)	13.103 (3)	109.692 (12)	88.556 (10)	95.436 (5)	968.1 (2)	484.05
132.9	1.3	P-1	6.9081(13)	11.334(2)	12.861(5)	109.27(3)	87.14(3)	96.187(16)	944.9(5)	472.45
142.3	1.9	P-1	6.970(3)	11.226(5)	12.722(11)	109.04(6)	85.33(7)	96.82(4)	933.4(11)	466.7
Decompression										
66.6	0.5	P-1	7.0138(4)	11.7945(7)	13.440(2)	109.754(10)	89.302(8)	94.860(4)	1042.5(2)	521.25
57.5	0.5	P-1	7.0420(4)	11.8887(7)	13.514(2)	109.566(10)	89.457(9)	94.852(5)	1062.0(2)	531
37.6	1.8	P-1	7.1305(4)	12.1169(7)	13.736(3)	108.716(10)	90.164(9)	95.472(5)	1118.2(2)	559.1

Experimento - Presión	Exp. 10.1 - 0 kbar	Exp. 11.1 - 0 kbar	Exp. 12.1 - 0 kbar	Exp. 11.2 - 4.4 kbar	Exp. 12.2 - 8.1 kbar
Fórmula química	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$
Color del cristal	Amarillo verdoso	Amarillo verdoso	Amarillo verdoso	Amarillo verdoso	Amarillo verdoso
Forma del cristal	prisma	prisma	prisma	prisma	prisma
Tamaño máximo del cristal	0.073	0.15	0.07	0.15	0.07
Tamaño medio del cristal	0.05	0.07	0.035	0.07	0.035
Tamaño mínimo del cristal	0.03	0.06	0.03	0.06	0.03
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial_H-M_ait	'C 1 2/c 1'	'C 1 2/c 1'	'C 1 2/c 1'	'C 1 2/c 1'	'C 1 2/c 1'
a / Å	28.950(3)	28.961(2)	28.952(5)	28.556(3)	28.265(6)
b / Å	15.5629(11)	15.5626(7)	15.5598(16)	15.4428(11)	15.3513(16)
c / Å	17.2800(18)	17.2882(16)	17.281(3)	16.9585(19)	16.714(3)
α / °	90	90	90	90	90
β / °	135.785(18)	135.803(15)	135.83(3)	135.588(19)	135.52(3)
γ / °	90	90	90	90	90
Volumen	5429.2(14)	5432.0(12)	5424(3)	5233.4(15)	5082(3)
Z	8	8	8	8	8
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.407	2.406	2.409	2.497	2.572
Peso molecular	983.79	983.79	983.79	983.79	983.79
F(000)	3712	3712	3712	3712	3712
T / K	293(2)	293(2)	293	293(2)	293(2)
θ max / °	27.787	27.822	27.872	27.840	27.897
Coefficiente de absorción μ (Mo-K α) / mm ⁻¹	7.346	7.342	7.352	7.620	7.848
Reflexiones totales	25927	26159	24551	24580	23542
Reflexiones usadas	5336	6861	3197	5509	3052
R [F>2 σ (F)]	0.0562	0.0361	0.0623	0.0450	0.0636
wR [F ² , todas las réflex.]	0.1237	0.1126	0.1027	0.0860	0.1532
Nº parámetros	298	298	299	298	298
Nº restricciones	511	9	519	6	516
Goof	1.027	1.075	1.022	1.051	1.053

Experimento - Presión	Exp. 11.3 – 12.1 kbar	Exp. 12.3 – 14.8 kbar	Exp. 11.4 – 24.1 kbar	Exp. 12.4 – 24.7 kbar	Exp. 13.1 – 33.2 kbar
Fórmula química	C ₁₈ H ₁₂ AgAuCl ₁₀ S ₃	C ₁₈ H ₁₂ AgAuCl ₁₀ S ₃	C ₁₈ H ₁₂ AgAuCl ₁₀ S ₃	C ₁₈ H ₁₂ AgAuCl ₁₀ S ₃	C ₁₈ H ₁₂ AgAuCl ₁₀ S ₃
Color del cristal	Amarillo verdoso	Amarillo verdoso	Naranja	Naranja	Naranja
Forma del cristal	prisma	prisma	prisma	prisma	prisma
Tamaño máximo del cristal	0.15	0.07	0.15	0.07	0.073
Tamaño medio del cristal	0.07	0.035	0.07	0.035	0.03
Tamaño mínimo del cristal	0.06	0.03	0.06	0.03	0.02
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclinico
Grupo espacial_H-M_alf	'C 1 2/c 1'	'C 1 2/c 1'	'C 1 2/c 1'	'C 1 2/c 1'	P -1'
a / Å	28.079(3)	27.955(5)	27.585(3)	27.539(3)	7.1511(4)
b / Å	15.3024(16)	15.2624(17)	15.1591(13)	15.1563(13)	12.1320(9)
c / Å	16.551(3)	16.451(4)	16.104(2)	16.052(3)	13.742(3)
α / °	90	90	90	90	108.672(12)
β / °	135.45(2)	135.36(4)	135.13(2)	135.06(3)	90.254(12)
γ / °	90	90	90	90	95.541(6)
Volumen	4988.5(19)	4932(3)	4750.8(16)	4732.6(18)	1123.4(3)
Z	8	8	8	8	2
Densidad calc. / g cm ³	2.620	2.650	2.751	2.761	2.648
Peso molecular	983.79	983.79	983.79	983.79	895.86
F(000)	3712	3712	3712	3712	838
T / K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
θmax / °	25.493	25.997	24.993	25.999	25.452
Coefficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	7.994	8.086	8.394	8.427	8.504
Reflexiones totales	11507	22406	9630	21921	10406
Reflexiones usadas	3738	3369	3124	3140	2577
R [F > 2σ(F)]	0.0308	0.0615	0.0348	0.0655	0.0335
wR [F ² , todas las réflex.]	0.0679	0.1250	0.0795	0.1156	0.0688
Nº parámetros	298	298	293	298	298
Nº restricciones	531	514	514	512	552
Goof	1.094	1.014	1.044	1.062	1.098

Experimento - Presión	Exp. 13.2 – 38.6 kbar	Exp. 13.3 – 49.8 kbar	Exp. 13.4 – 61.5 kbar	Exp. 13.5 – 72.4 kbar	Exp. 13.6 – 79.9 kbar
Fórmula química	C ₁₈ H ₁₂ AgAuCl ₁₀ S ₃	C ₁₈ H ₁₂ AgAuCl ₁₀ S ₃	C ₁₈ H ₁₂ AgAuCl ₁₀ S ₃	C ₁₈ H ₁₂ AgAuCl ₁₀ S ₃	C ₁₈ H ₁₂ AgAuCl ₁₀ S ₃
Color del cristal	Verde	Verde	Verde	Verde	Verde
Forma del cristal	prisma	prisma	prisma	prisma	prisma
Tamaño máximo del cristal	0.073	0.073	0.073	0.073	0.073
Tamaño medio del cristal	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Tamaño mínimo del cristal	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Sistema cristalino	Triclinico	Triclinico	Triclinico	Triclinico	Triclinico
Grupo espacial_H-M_alf	P -1'	P -1'	P -1'	P -1'	P -1'
a / Å	7.1137(5)	7.0413(3)	7.0208(3)	6.9847(4)	6.9545(3)
b / Å	12.1001(10)	11.9833(6)	11.8328(6)	11.7364(7)	11.6719(5)
c / Å	13.709(3)	13.603(3)	13.466(3)	13.383(3)	13.330(3)
α / °	108.686(14)	109.124(10)	109.681(11)	109.799(12)	109.774(9)
β / °	90.153(12)	89.800(9)	89.394(9)	89.244(10)	89.113(7)
γ / °	95.474(6)	95.111(4)	94.862(4)	94.933(5)	95.021(3)
Volumen	1112.1(3)	1079.7(3)	1049.4(3)	1028.3(3)	1014.2(2)
Z	2	2	2	2	2
Densidad calc. / g cm ⁻³	2.938	3.026	3.114	3.177	3.221
Peso molecular	983.80	983.79	983.79	983.79	983.79
F(000)	928	928	928	928	928
T / K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
θmax / °	25.490	25.471	25.476	25.497	25.497
Coefficiente de absorción μ(Mo-Kα) / mm ⁻¹	8.966	9.234	9.501	9.696	9.830
Reflexiones totales	10341	10083	9693	8820	9026
Reflexiones usadas	3407	2678	2737	2527	2857
R [F > 2σ(F)]	0.0305	0.0353	0.0364	0.0438	0.0333
wR [F ² , todas las réflex.]	0.0650	0.0672	0.0838	0.0983	0.0786
Nº parámetros	298	298	298	298	298
Nº restricciones	553	536	545	526	541
Goof	1.095	1.094	1.112	1.069	1.068

Experimento - Presión	Exp. 13.7 – 92.7 kbar	Exp. 13.8 – 101.6 kbar	Exp. 13.9 – 112.6 kbar	Exp. 13.10 – 132.9 kbar	Exp. 13.11 – 142.3 kbar
Fórmula química	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$
Color del cristal	Verde	Verde	Verde	Naranja	Marrón
Forma del cristal	prisma	prisma	prisma	prisma	prisma
Tamaño máximo del cristal	0.073	0.073	0.073	0.073	0.073
Tamaño medio del cristal	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Tamaño mínimo del cristal	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Sistema cristalino	Triclinico	Triclinico	Triclinico	Triclinico	Triclinico
Grupo espacial_H-M_alf	P -1'	P -1'	P -1'	P -1'	P -1'
a / Å	6.9082(3)	6.8759(3)	6.8693(4)	6.9081(13)	6.970(3)
b / Å	11.5862(6)	11.5302(5)	11.4755(7)	11.334(2)	11.226(6)
c / Å	13.256(3)	13.203(3)	13.103(3)	12.861(5)	12.722(11)
α / °	109.773(10)	109.739(10)	109.692(12)	109.27(3)	109.04(6)
β / °	88.973(8)	88.905(8)	88.556(10)	87.14(3)	85.33(7)
γ / °	95.151(4)	95.264(4)	95.436(5)	96.187(16)	96.82(4)
Volumen	994.3(2)	981.0(2)	968.1(2)	944.9(5)	933.4(11)
Z	2	2	2	2	2
Densidad calc. / g cm ³	3.286	3.331	3.375	3.458	3.500
Peso molecular	983.79	983.79	983.79	983.79	983.79
F(000)	928	928	928	928	928
T / K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
θ max / °	25.462	25.491	25.499	25.498	25.490
Coefficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	10.027	10.164	10.299	10.552	10.682
Reflexiones totales	9142	9052	8615	8105	7713
Reflexiones usadas	2488	2777	2167	1113	636
R [F > 2 σ (F)]	0.0403	0.0348	0.0446	0.0969	0.2240
wR [F ² , todas las réflex.]	0.0943	0.0837	0.0937	0.2089	0.5422
Nº parámetros	298	298	293	274	274
Nº restricciones	539	532	510	506	520
Goof	1.091	1.081	1.084	1.117	1.620

Experimento - Presión	Exp. 13.12 - 66.6 kbar	Exp. 13.13 - 57.5 kbar	Exp. 13.14 - 37.6 kbar
Fórmula química	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$	$C_{18}H_{12}AgAuCl_{10}S_3$
Color del cristal	Verde	Verde	Verde
Forma del cristal	prisma	prisma	prisma
Tamaño máximo del cristal	0.073	0.073	0.073
Tamaño medio del cristal	0.03	0.03	0.03
Tamaño mínimo del cristal	0.02	0.02	0.02
Sistema cristalino	Triclinico	Triclinico	Triclinico
Grupo espacial_H-M_alf	P -1'	P -1'	P -1'
a / Å	7.0138(4)	7.0420(4)	7.1305(4)
b / Å	11.7945(7)	11.8887(7)	12.1169(7)
c / Å	13.440(2)	13.514(2)	13.736(3)
α / °	109.754(10)	109.566(10)	108.716(10)
β / °	89.302(8)	89.457(9)	90.164(9)
γ / °	94.860(4)	94.852(5)	95.472(5)
Volumen	1042.5(2)	1062.0(2)	1118.2(2)
Z	2	2	2
Densidad calc. / g cm ⁻³	3.134	3.076	2.922
Peso molecular	983.79	983.79	983.79
F(000)	928	928	928
T / K	293	293(2)	293(2)
θ_{max} / °	25.493	25.498	25.487
Coefficiente de absorción $\mu(Mo-K\alpha)$ / mm ⁻¹	9.564	9.388	8.916
Reflexiones totales	9585	9769	10320
Reflexiones usadas	2357	2322	2431
R [F > 2 σ (F)]	0.0391	0.0404	0.0370
wR [F ² , todas las réflex.]	0.0787	0.0839	0.0672
Nº parámetros	293	298	283
Nº restricciones	524	536	462
Goof	1.085	1.089	1.072

Distancias y ángulos seleccionados del complejo Z- $\{[Au(C_6Cl_6)_2]Ag([9]aneS_3)]_2$ (10b)

Presión (kbar)	Au...Au (Å)	π - π A (Å)	π - π B (Å)	C1-Au-C7 (°)	Ag...Cl2 (Å)
Compresión					
0	3.0716(15)	3.613	3.59	173.7(5)	3.642(7)
0	3.0735(11)	3.612	3.589	174.7(3)	3.651(5)
0	3.070(2)	3.621	3.558	174.5(5)	3.842(5)
4.4	3.0144(13)	3.567	3.523	174.5(4)	3.605(6)
8.1	2.964(2)	3.553	3.49	174.2(6)	3.867(5)
12.1	2.9354(19)	3.506	3.468	173.3(6)	3.521(6)
14.8	2.921(2)	3.496	3.458	173.6(7)	3.849(6)
24.1	2.8611(16)	3.437	3.39	173.1(5)	3.445(6)
24.7	2.856(2)	3.416	3.37	174.0(7)	3.989(5)
33.2	3.211(2)	3.453	--	173.5(4)	2.913(6)
38.6	3.1842(19)	3.442	--	173.1(3)	2.918(6)
49.8	3.091(2)	3.367	--	172.5(4)	2.936(6)
61.5	3.005(2)	3.306	--	171.9(5)	2.998(7)
72.4	2.955(3)	3.285	--	171.2(5)	3.021(9)
79.9	2.925(2)	3.258	--	171.4(4)	3.030(6)
92.7	2.885(2)	3.22	--	169.9(5)	3.038(8)
101.6	2.858(2)	3.206	--	170.4(5)	3.046(7)
112.6	2.825(3)	3.202	--	170.9(6)	3.080(9)
132.9	2.748(7)	3.156	--	168.4(14)	3.11(2)
142.3	2.706(9)	3.144	--	166.3(4)	3.15(3)
Descompresión					
66.6	2.985(2)	3.301	--	171.2(5)	3.008(7)
57.5	3.034(2)	3.332	--	172.3(5)	2.998(8)
37.6	3.201(2)	3.449	--	173.5(4)	2.926(5)

Presión (kbar)	Ag...Cl12(Å)	Ag...C1 (Å)	C1-Au-Ag (°)	Ag-Au-Au (°)	Ag-Au-Au-Ag (°)
Compresión					
0	4.135(6)	2.692(13)	68.4(4)	160.38(5)	66.3(3)
0	4.143(4)	2.689(9)	68.3(2)	160.30(4)	66.0(3)
0	4.936(5)	2.708(14)	68.7(4)	160.44(6)	66.0(4)
4.4	4.125(5)	2.670(9)	68.0(3)	160.00(4)	68.2(3)
8.1	4.949(6)	2.679(17)	67.9(4)	159.66(7)	70.9(4)
12.1	4.127(12)	2.615(17)	65.7(4)	158.1(2)	67.9(9)
14.8	4.959(6)	2.650(17)	67.5(4)	159.28(7)	75.4(4)
24.1	3.960(6)	2.676(13)	68.6(3)	159.57(6)	83.5(3)
24.7	4.951(5)	2.675(17)	68.9(5)	159.71(8)	85.5(4)
33.2	3.169(7)	3.247(13)	87.0(4)	145.76(4)	180.00(18)
38.6	3.148(6)	3.245(12)	87.1(3)	145.69(4)	180.00(18)
49.8	3.127(6)	3.228(12)	87.5(4)	146.50(4)	180.00(18)
61.5	3.141(7)	3.217(15)	88.1(4)	148.20(5)	180.00(8)
72.4	3.131(9)	3.224(17)	87.8(5)	148.54(5)	180.00(2)
79.9	3.127(6)	3.230(13)	88.5(4)	148.65(4)	180.0(3)
92.7	3.112(8)	3.210(16)	89.0(4)	148.76(5)	180.00(16)
101.6	3.099(7)	3.190(15)	88.5(4)	148.80(5)	180.00(14)
112.6	3.084(8)	3.250(17)	90.7(5)	148.23(6)	180.00(7)
132.9	3.051(18)	3.32(3)	92.2(10)	145.2(2)	180.00(12)
142.3	2.998(12)	3.235(8)	94.4(5)	142.6(3)	180.0(9)
Descompresión					
66.6	3.140(7)	3.234(14)	87.9(4)	148.40(5)	180.00(15)
57.5	3.144(8)	3.246(17)	87.8(4)	147.88(5)	180.0(3)
37.6	3.151(7)	3.249(13)	86.8(3)	145.73(4)	180.0(2)

Presión (kbar)	S1-C13-C14-S2 (°)	C13-C14-S2-C15 (°)	C14-S2-C15-C16 (°)	S2-C15-C16-S3 (°)	C15-C16-S3-C17 (°)
Compresión					
0	57.0(14)	121.1(14)	73(2)	23(2)	104.3(14)
0	55.7(12)	128.3(9)	58.9(11)	51.8(12)	125.0(9)
0	53.9(17)	56.8(13)	128.8(12)	56.4(16)	57.6(14)
4.4	55.6(8)	127.7(11)	59.2(9)	51.6(9)	123.9(12)
8.1	51.7(19)	59.9(15)	132.3(12)	59.7(17)	53.1(16)
12.1	54.1(8)	126.3(12)	59.9(10)	50.5(14)	122.5(13)
14.8	56.2(19)	56.4(16)	131.7(13)	59.7(18)	53.2(17)
24.1	56.2(17)	126.8(12)	61.1(14)	50(2)	121.8(16)
24.7	51.7(19)	58.9(15)	133.9(12)	61.2(17)	52.4(16)
33.2	51.9(14)	58.3(14)	134.4(14)	58.9(18)	54.6(15)
38.6	51.6(12)	57.9(12)	135.9(12)	60.6(15)	53.1(13)
49.8	51.4(13)	56.9(13)	137.0(13)	62.9(16)	51.0(15)
61.5	49.8(17)	58.7(16)	136.4(14)	61.9(18)	51.6(16)
72.4	46.3(18)	61.6(17)	137.5(16)	65(2)	48.4(18)
79.9	49.0(14)	59.4(14)	137.4(13)	64.8(16)	48.4(14)
92.7	45.8(16)	61.8(14)	140.4(13)	66.9(17)	46.4(15)
101.6	44.7(14)	61.9(13)	139.6(12)	66.6(15)	46.1(14)
112.6	44.2(19)	63.5(16)	139.2(13)	67.5(17)	44.2(16)
132.9	40(5)	71(5)	132(4)	62(5)	43(5)
142.3	5.1(17)	96.9(14)	124.7(13)	71.4(18)	24.1(17)
Descompresión					
66.6	49.2(16)	59.5(15)	135.5(14)	63.0(16)	48.8(15)
57.5	47.4(19)	59.3(17)	138.4(15)	65.4(19)	49.3(18)
37.6	52.2(14)	57.6(13)	133.9(14)	59.1(19)	53.3(16)

Presión (kbar)	C16-S3-C17-C18	S3-C17-C18-S1	C17-C18-S1-C13	C18-S1-C13-C14
Compresión				
0	66.6(17)	58.8(17)	130.6(18)	56.6(12)
0	57.0(10)	56.7(11)	129.7(9)	57.3(10)
0	124.3(11)	52.3(17)	58.6(15)	125.4(13)
4.4	55.0(9)	58.1(12)	131.1(14)	57.4(7)
8.1	125.6(14)	54(2)	58.7(17)	124.7(15)
12.1	53.2(8)	60.9(14)	133.4(14)	58.1(8)
14.8	123.2(14)	50(2)	61.0(18)	128.4(15)
24.1	51.4(15)	61.9(15)	132.9(12)	55.5(15)
24.7	121.2(14)	49(2)	62.4(17)	125.1(15)
33.2	130.3(18)	64(2)	52.5(16)	126.9(12)
38.6	130.5(16)	66(2)	51.6(15)	125.9(11)
49.8	130.6(17)	66(2)	52.4(16)	126.8(11)
61.5	131.2(19)	67(3)	53(2)	127.2(14)
72.4	132(2)	68(3)	52(2)	125.9(15)
79.9	133.1(16)	69(2)	52.3(16)	127.5(11)
92.7	133.7(16)	72(2)	50.3(18)	126.3(13)
101.6	133.7(15)	70.5(19)	52.8(16)	126.6(11)
112.6	134.3(17)	73(2)	50.2(18)	125.6(14)
132.9	133(4)	73(5)	53(5)	123(4)
142.3	136.8(11)	83(2)	55(3)	103.6(14)
Descompresión				
66.6	132.1(19)	69(2)	51.9(19)	127.2(13)
57.5	132(2)	67(3)	52.7(19)	124.7(15)
37.6	130.8(18)	67(2)	50.7(15)	125.2(12)

5. Detalles computacionales.

Los cálculos teóricos de tipo DFT y MP2 han sido llevados a cabo empleando el programa Gaussian 09^[15]. Las geometrías de los modelos moleculares teóricos se han obtenido a partir de las estructuras cristalinas determinadas mediante difracción de Rayos X y/o por optimización completa a nivel teórico DFT-PBE^[16] en fase gaseosa.

La energía de interacción entre fragmentos ha sido obtenida, a nivel de teoría Hartree-Fock (HF)^[17] y MP2^[18], de acuerdo con la siguiente ecuación:

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

También se llevó a cabo la corrección de counterpoise (cp) al error de la superposición de conjuntos de base (BSSE)^[19], ajustando los puntos obtenidos mediante la expresión de Herschbach-Laurie de cuatro parámetros^[20]:

$$\Delta E = V(R) = Ae^{-BR} - CR^{-n}$$

Para la mayoría de los cálculos realizados a lo largo de esta memoria se han empleado los siguientes conjuntos de base: en el caso de los átomos metálicos (Au, Cu, Ag y Tl) se han utilizado potenciales de núcleo efectivo de 19 electrones de valencia (VE) y 21-VE de Stuttgart y sus correspondientes conjuntos de base aumentados con dos funciones de polarización $f^{[21]}$. Para los heteroátomos (C, Cl, F, N y S) también se han empleado los potenciales de núcleo efectivo de Stuttgart^[22] incluyendo sólo los orbitales de valencia para cada átomo aumentados con una función de polarización $d^{[23]}$. Los átomos de hidrógeno se tratan con una función de tipo doble-zeta más una función de polarización de tipo $p^{[24]}$.

En los cálculos realizados en modelos estructurales más grandes y con un número de metales superior a cuatro, los heteroátomos han sido tratados con los conjuntos de base SVP^[25].

Para llevar a cabo los análisis de población se han empleado dos programas diferentes: GaussSum^[26] y AOMix^[27].

6. Bibliografía.

- [1] W. H. Throckmorton, G. H. Hutton, *Anal. Chem.* **1952**.
- [2] Sheldrick, G. M. *SHELXL-97*, Program for Crystal Structure Refinement; University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [3] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837–838.
- [4] Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H.; OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. App. Crystallogr.* **2009**, 42, 339-341.
- [5] Merrill, L. & Bassett, W. A., *Rev. Sci. Instrum.*, **1974**, 45, 290-294.
- [6] Oxford Diffraction (**2008-2015**). *CrysAlisPRO*, Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxford, England, UK.
- [7] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos and M. Rodríguez Castillo, *Organometallics*, **2006**, 25, 3639.
- [8] R. Donamaría, E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, D. Pascual and M. Rodríguez-Castillo, *Dalton Trans.*, **2017**, 46, 10941–10949.
- [9] Uson, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Jones, P. G.; Sheldrick, G. M., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1981**, 1097-1098.
- [10] Usón, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Manzano, B. R.; Jones, P. G.; Sheldrick, G. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 285–292.
- [11] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos and J. Pérez, *Organometallics*, **2004**, 23, 774.
- [12] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, A. Laguna, A. Mohammed and J. P. Fackler Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 2022.
- [13] (a) D. Sellmann and L. Zapf, *Angew. Chem.*, **1984**, 96, 799; (b) J. Buter and R. M. Kellog, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 4481; (c) J. J. H. Edema, J. Buter and R. M. Kellog, *Tetrahedron*, **1991**, 50, 2095.
- [14] R. Donamaría, V. Lippolis, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Nieddu and M. E. Olmos, *Inorg. Chem.*, 2018, 57, 11099.

- [15] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [16] a) J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868. b) C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 6158.
- [17] W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- [18] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys Rev* **1934**, *46*, 618.
- [19] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.
- [20] D. R. Herschbach, V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 458.
- [21] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, 1990, *77*, 123.
- [22] Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431.
- [23] Huzinaga, S. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*; Elsevier: Amsterdam, **1984**; p16.
- [24] Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1293.
- [25] a) A. Schäfer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **1992**, *97*, 2571. b) T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 5829.
- [26] N. M. P'Boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langer, *J. Comput. Chem.*, **2008**, *29*(5), 839.
- [27] a) Gorelsky, S. I. AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis. <http://www.sg-chem.net/>, version 6.87, **2013**. b) Gorelsky, S. I.; Lever, A. B. P.J. *Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 187



Conclusiones

Conclusiones

1. Las cadenas poliméricas $[\text{AuTR}_2]_n$, $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]_n$, $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]_n$ o $[\text{Au}_2\text{Cu}_2\text{R}_4(\text{NCMe})_2]_n$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, C_6Cl_5) reaccionan con ligandos macrocíclicos polidentados S o S,N-dadores ([9]aneS₃, [14]aneS₄, [24]aneS₈, [12]aneS₃N-CH₂Q o [12]aneS₂N₂-(CH₂Q)₂) dando lugar a la obtención de compuestos de diferente nuclearidad y dimensionalidad, en los que los ligandos se coordinan al heterometal. Este último determina en gran medida la naturaleza, nuclearidad y dimensionalidad de los nuevos derivados, de modo que el aumento del tamaño del ión metálico ($\text{Cu}^+ < \text{Ag}^+ < \text{Tl}^+$) favorece la formación de contactos $\text{Au}\cdots\text{M}$, aumentando así su nuclearidad. Así, la mayoría de los complejos de cobre son especies dinucleares iónicas sin contactos $\text{Au}\cdots\text{Cu}$; los de plata pueden ser iónicos o neutros de nuclearidad variable (di-, tetra- o polinucleares); y los de talio presentan siempre interacciones $\text{Au}\cdots\text{Tl}$, siendo en la mayoría de los casos especies poliméricas.
2. En los compuestos con ligandos tioéter corona, tanto el tamaño del anillo como el número de átomos de azufre determinan su comportamiento como ligando terminal o puente, de modo que, mientras que el ligando [9]aneS₃ actúa siempre como terminal, el ligando [24]aneS₈ lo hace invariablemente como puente, mientras que el ligando [14]aneS₄ puede actuar de ambas maneras.
3. La naturaleza y nuclearidad de los compuestos con los ligandos S,N-dadores depende principalmente de la proporción metal:ligando, del anillo coordinado a oro(I) y del heterometal. Así, una proporción metal:ligando 1:1 conduce a compuestos iónicos sin interacción $\text{Au}\cdots\text{M}$, excepto en el caso de los derivados de talio, mientras que proporciones metal:ligando de 2:1 o 3:1 conducen a una mayor nuclearidad en el caso de pentafluofenil complejos de plata o talio, que son en la mayoría de los casos polímeros.
4. La presencia de interacciones $\text{Au}\cdots\text{M}$ está relacionada con las propiedades ópticas de los compuestos que las presentan, como evidencian los cálculos teóricos DFT y TD-DFT, siendo todos ellos luminiscentes en estado sólido, tanto a temperatura ambiente como a 77 K. Además, en los compuestos con tioéteres corona la naturaleza del anillo unido a oro modifica su luminiscencia, de manera que los fluoroderivados presentan emisiones más energéticas y tiempos de vida y rendimientos cuánticos menores que los derivados clorados. Por otro lado, los compuestos con los ligandos S,N-dadores que no presentan contactos intermetálicos también son luminiscentes, si bien, en este caso, la emisión se centra en el fragmento $[\text{M}(\text{L})]^+$.

5. El compuesto $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)\}]_2$ (**10**) se aísla en forma de dos isómeros diferentes, *E* y *Z*, dependiendo del disolvente empleado en su síntesis o en el que se disuelva el sólido sea THF (*E*), o diclorometano o acetona (*Z*). Otros factores externos como la presión o la temperatura no producen su isomerización.
6. Ambos muestran luminiscencia en estado sólido debido a la presencia de interacciones metalofílicas, si bien la energía de emisión varía de uno a otro como consecuencia de las diferencias estructurales entre los dos isómeros.
7. Las estructuras de ambos isómeros muestran una secuencia Ag-Au-Ag-Au inusual construida a partir de contactos Au \cdots Ag y Au \cdots Au, mostrando además interacciones π -stacking y Ag \cdots C_{ipso}. Cálculos teóricos DFT, HF y MP2 sobre modelos del isómero *E* demuestran que mientras que las interacciones Au \cdots Ag y Ag \cdots C_{ipso} son de naturaleza fundamentalmente iónica, las interacciones Au \cdots Au y π -stacking tienen un origen únicamente dispersivo.
8. Los estudios de cristalografía a alta presión sobre monocristales de los isómeros *E* y *Z* del complejo $[\{Au(C_6Cl_5)_2\}\{Ag([9]aneS_3)\}]_2$ (**10**) revelan que la isomerización no es posible mediante esta técnica. Sin embargo, el isómero *Z* sufre un cambio de fase que conduce a una conformación *E* en la que los contactos Ag \cdots C_{ipso} se sustituyen por contactos Ag \cdots Cl_{orto}; mientras que el isómero *E* no sufre cambios conformacionales bajo presión, siendo la principal distorsión observada el acortamiento de la distancia Au \cdots Au al aumentar la presión.
9. Esta variación de la distancia Au-Au con la presión modifica la energía de emisión, que se desplaza exponencialmente hacia el rojo al disminuir la distancia Au-Au como consecuencia del aumento de la energía del estado fundamental. La reacción entre las cuatro magnitudes: presión aplicada, energía del estado fundamental, energía de emisión y distancia Au-Au se confirma al representar gráficamente la variación de las tres primeras magnitudes frente a la distancia Au-Au, ya que su representación conjunta conduce a una recta en 3 dimensiones.
10. El estudio de luminiscencia del isómero *E* a diferentes presiones sugiere que la energía del estado excitado triplete no varía con la presión, es decir, la variación en la energía de emisión depende únicamente de la variación de energía del estado fundamental, lo que ha permitido obtener la primera evidencia experimental de la parte repulsiva del potencial de Morse.
11. Los estudios cristalográficos a alta presión del isómero *E* permiten predecir que a 733 kbar de presión la distancia Au \cdots Au sería de 2.44 Å, punto en el que las bandas de conducción y de valencia solaparían, transformando así un cristal diamagnético en conductor.

12. Por último, los cálculos DFT de energía puntual a diferentes distancias Au-Au sobre el isómero *E* sugieren que los efectos relativistas en los centros de oro aumentan exponencialmente al acercarse éstos, lo que pone de manifiesto la importancia de los efectos relativistas en estos sistemas.

Conclusions

1. The polymeric chains $[\text{AuTR}_2]_n$, $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{Cl}_5)_4]_n$, $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{Et}_2\text{O})_2]$ or $[\text{Au}_2\text{Cu}_2\text{R}_4(\text{NCMe})_2]_n$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{C}_6\text{Cl}_5$) react with S or S,N-donor macrocyclic ligands ([9]aneS₃, [14]aneS₄, [24]aneS₈, [12]aneS₃N-CH₂Q or [12]aneS₂N₂-(CH₂Q)₂) giving rise to the obtention of compounds of different nuclearity and dimensionality in which the ligands are coordinated to the heterometallic atom. The latter determines to a large extent the nature, nuclearity and dimensionality of the new derivatives, so that the increase in the size of the metallic ion ($\text{Cu}^+ < \text{Ag}^+ < \text{Tl}^+$) favours the formation of Au...M contacts, increasing its nuclearity. Thus, most of the copper complexes are dinuclear ionic species without Au...Cu contacts; the silver ones can be ionic or neutral complexes of variable nuclearity; and the thallium derivatives always display Au...Tl interactions, being in most cases polymeric species.
2. In compounds with crown thioether ligands, both the size of the ring and the number of sulfur atoms determine its behaviour as a terminal or bridging ligand, so that, while [9]aneS₃ always acts as terminal, the ligand [24]aneS₈ invariably acts as a bridge, while the ligand [14]aneS₄ can act in both ways.
3. The nature and nuclearity of the compounds with S,N-donor ligands depends mainly on the metal:ligand ratio, the aryl group coordinated to gold(I) and the heterometal. Thus, a metal:ligand ratio of 1:1 leads to ionic compounds without Au...M interaction, except in the case of thallium derivatives, while metal:ligand ratios of 2:1 or 3:1 lead to higher nuclearities in the case of silver or thallium pentafluorophenyl complexes, which are in most cases polymers.
4. The presence of Au...M interactions is related to the optical properties of the compounds that contain them, as the DFT and TD-DFT theoretical calculations evidence, all of them being luminescent in the solid state, both at room temperature and at 77 K. In addition, in compounds with thioether ligands, the nature of the aryl group bonded to gold modifies its luminescence, so that fluoroderivatives present more energetic emissions and shorter life times and quantum yields than chlorinated derivatives. On the other hand, compounds with S,N-donor ligands that do not show intermetallic contacts are also luminescent, although, in this case, the emission is centred on the $[\text{M}(\text{L})]^+$ fragment.

5. Compound $\{[\text{Au}(\text{C}_6\text{Cl}_5)_2]\text{Ag}([\text{9}] \text{aneS}_3)\}_2$ (**10**) is isolated as two different isomers, *E* and *Z*, depending on the solvent used in its synthesis or in which the solid is dissolved, THF (*E*) or dichloromethane or acetone (*Z*). Other external factors, such as pressure or temperature, do not produce its isomerization.
6. Both isomers show luminescence in the solid state due to the presence of metallophilic interactions, although the emission energy varies from one to another as a consequence of the structural differences between the two isomers.
7. The structures of both isomers show an unusual Ag-Au-Au-Ag sequence constructed through Au \cdots Ag and Au \cdots Au contacts, also showing π -stacking and Ag \cdots C_{ipso} interactions. DFT, HF and MP2 theoretical calculations on models of the *E* isomer show that, while the Au \cdots Ag and Ag \cdots C_{ipso} interactions are essentially ionic in nature, the Au \cdots Au and π -stacking ones have solely a dispersive origin.
8. High-pressure crystallography studies on singlecrystals of the *E* and *Z* isomers of complex **10** reveal that the isomerization is not possible by this technique. However, the *Z* isomer undergoes a phase change leading to an *E* conformation in which the Ag \cdots C_{ipso} contacts are replaced by Ag \cdots Cl_{ortho} ones; while the *E*-isomer does not undergo conformational changes under pressure, the main distortion observed is the shortening of the Au-Au distance when the pressure increases.
9. This variation of the Au-Au distance with pressure modifies the emission energy, which shifts exponentially to red by decreasing the Au-Au distance as a consequence of the increase in the ground state energy. The relationship between these four magnitudes: applied pressure, ground state energy, emission energy and Au-Au distance, is confirmed by plotting the variation of the first three magnitudes against the Au-Au distance, since their joint representation leads to a straight line in three dimensions.
10. The luminescence studies of the *E* isomer at different pressures suggest that the energy of the triplet excited state does not vary with pressure, ie, the variation in the emission energy depends only on the variation of the ground state energy, what has allowed us to obtain the first experimental evidence of the repulsive part of the Morse potential.
11. The high-pressure crystallographic studies of the *E*-isomer allow us to predict that at 733 kbar of pressure the Au-Au distance would be 2.44 Å, point at which the conduction and valence bands would overlap, transforming a diamagnetic crystal into a conductor one.

12. Finally, the DFT single point energy calculations at different Au-Au distances on the *E*-isomer suggest that the relativistic effects in the gold centres increase exponentially as they approach each other, what highlights the importance of the relativistic effects in these systems.