



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

QUÍMICA INORGÁNICA / I. U. CINQUIMA

TESIS DOCTORAL:

**Complejos con derivados de Perileno:
Relación entre Estructura y Fluorescencia**

Presentada por José Emilio Expósito Fuertes para
optar al grado de doctor por la Universidad
de Valladolid

Dirigida por:
Dr. Pablo Espinet Rubio y Dr. Jesús Ángel Miguel García



La tesis doctoral titulada “*Complejos con derivados de Perileno: relación entre estructura y fluorescencia*” ha sido realizada gracias al apoyo económico del Ministerio de Educación y Ciencia (proyecto CTQ-2008-03954), el Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ-2011-25137), la Junta de Castilla y León (VA248A11-2), la Universidad de Valladolid y el Instituto Universitario CINQUIMA.

AUTORIZACIÓN DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS

Pablo Espinet Rubio, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Valladolid e investigador del IU CINQUIMA

Jesús Ángel Miguel García, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Valladolid e investigador del IU CINQUIMA

CERTIFICAN:

Que la memoria titulada “*Complejos con derivados de Perileno: relación entre estructura y fluorescencia*” ha sido realizada en el I. U. CINQUIMA y el Área de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Valladolid por D. José Emilio Expósito Fuertes, alumno del programa de doctorado “*Doctorado en Química de Síntesis, Métodos de Separación, Catálisis y Materiales Avanzados*” y autoriza su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Valladolid, 16 de Octubre de 2015

Los directores de la tesis,

Fdo. Pablo Espinet Rubio

Fdo: Jesús Ángel Miguel García

PRESENTACIÓN	3
CAPÍTULO PRIMERO	
Parte A: Complejos ciclotmetalados de 3-perilenilmetilen-4'-anilina	
1.1 Introducción y objetivos	35
1.2 Discusión de resultados	42
1.2.1 Síntesis y caracterización de 3-perilenilmetilen-4'-etilnilina	42
1.2.2 Síntesis y caracterización de los complejos	42
1.2.3 Estructuras cristalinas	48
1.3 Propiedades fotofísicas	51
1.3.1 Espectroscopía de absorción UV-Vis	51
1.3.2 Cálculos teóricos	54
1.3.3 Espectroscopía de emisión	57
1.3.4 Rendimientos cuánticos	60
1.4 Resumen	
Parte B: Complejos de 3-perilenilmetilén-(N,N-dimetiletildiamina)	
1.5 Introducción y objetivos	65
1.6 Discusión de resultados	67
1.6.1 Síntesis y caracterización de 3-perilenilmetilén-(N,N-dimetiletildiamina)	67
1.6.2 Síntesis y caracterización de los complejos	67
1.6.3 Estructuras cristalinas	73
1.7 Propiedades fotofísicas	78
1.7.1 Espectroscopía de absorción UV-Vis	78
1.7.2 Espectroscopía de emisión	81
1.7.3 Rendimientos cuánticos	83
1.8 Resumen	85
CAPÍTULO SEGUNDO	
Complejos derivados de 2-(3-perilenil)-4-metilpiridina	
2.1 Introducción y objetivos	89
2.2 Discusión de resultados	94
2.2.1 Síntesis y caracterización de la 2-(3-perilenil)-4-metilpiridina (HPerPy)	94
2.2.2 Síntesis y caracterización de los complejos	95
2.2.3 Estructuras cristalinas	103

2.3 Propiedades fotofísicas	110
2.3.1 Espectroscopía de absorción UV-Vis	110
2.3.2 Cálculos teóricos	114
2.3.3 Espectroscopía de emisión	118
2.3.4 Rendimientos cuánticos	122
2.4 Resumen	124

CAPÍTULO TERCERO

Complejos con 3-perilenildifenilfosfina

3.1 Introducción y objetivos	127
3.2 Discusión de resultados	130
3.2.1 Síntesis y caracterización de los compuestos de iridio(III), rutenio(III), oro(I), paladio(II) y platino(II)	130
3.2.2 Estructuras cristalinas	135
3.3 Propiedades fotofísicas	138
3.3.1 Espectroscopía de absorción UV-Vis	139
3.3.2 Espectroscopía de emisión	142
3.3.3 Rendimientos cuánticos	144
3.4 Resumen	146

CAPÍTULO CUARTO

Complejos de platino con perileno N-anillado

4.1 Introducción y objetivos	149
4.2 Discusión de resultados	152
4.2.1 Síntesis y caracterización de los complejos mono- y dimetalados	152
4.2.2 Estructuras cristalinas	156
4.3 Propiedades fotofísicas	158
4.3.1 Espectroscopía de absorción UV-Vis	158
4.3.2 Espectroscopía de emisión	160
4.3.3 Rendimientos cuánticos	162
4.4 Resumen	163

CAPÍTULO QUINTO

Complejos 1,2,3-triazolil derivados de perileno

5.1 Introducción y objetivos	167
5.2 Discusión de resultados	170
5.2.1 Síntesis y caracterización de los ligandos 1,2,3-triazolil derivados de perileno	170

5.2.2 Síntesis y caracterización de los complejos	171
5.3 Propiedades fotofísicas	176
5.3.1 Espectroscopía de absorción UV-Vis	176
5.3.2 Espectroscopía de emisión	179
5.3.3 Rendimientos cuánticos	182
5.4 Resumen	183
CONCLUSIONES	187
PARTE EXPERIMENTAL	
Técnicas e instrumentos empleados en la caracterización de los compuestos y en el estudio de sus propiedades fotofísicas	191
Capítulo Primero, Parte A	195
Capítulo Primero, Parte B	200
Capítulo Segundo	205
Capítulo Tercero	211
Capítulo Cuarto	217
Capítulo Quinto	221

Abreviaturas empleadas

acac	acetilacetato
AcO	acetato
^t Bu	terc-butilo
DMF	dimetilformamida
DMAD	dimetilacetilendicarboxilato
DMSO	dimetilsulfóxido
dppm	1-bis(difenilfosfino)-metano
dppe	1,2-bis(difenilfosfino)-etano
dppp	1,3-bis(difenilfosfino)-propano
dppf	bis(difenilfosfino)-ferroceno
DSC	Dye Sensitized Photovoltaic Cells
DSSC	Dye Sensitized Solar Cells
Et	etilo
Hacac	acetilacetona
ILCT	intra-ligand charge transfer
IR	infrarrojo
LC	ligand centered
LED	Light Emitting Diode
LLCT	ligand to ligand charge transfer
LMCT	ligand to metal charge transfer
MLCT	metal to ligand charge transfer
MMLCT	metal-metal to ligand charge transfer
MS	Espectrometría de masas
m/z	masa/carga
NBS	N-bromosuccinimida
NIR	near infrared
OLED	Organic Light Emitting Diode
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
OTf	trifluorometanosulfonato
PBI	perileno bis-imida
Per	perileno
PET	photoinduced electron transfer
Ph	fenilo
PLED	Polymer Light Emitting Diode
PMI	perileno-3,4-dicarboximida (mono-imida)
Py	piridina
sh	shoulder (hombro)
TD-DFT	time-dependent-density functional theory

thf/THF	tetrahidrofurano
tht	tetrahidrotiofeno
TMS	tetrametilsilano
UV-Vis	ultravioleta-visible

Abreviaturas empleadas para RMN (resonancia magnética nuclear)

s	singlete
d	doblete
t	triplete
c	cuartete
m	multiplete
br	broad (ancho)
J	constante de acoplamiento
ppm	partes por millón
δ	desplazamiento químico
COSY	Correlation Spectroscopy
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
gHMBC	gradient-heteronuclear multibond correlation

Hasta el momento, el trabajo presentado en esta Tesis ha dado lugar a la siguiente publicación:

“Higher fluorescence in platinum(IV) orthometallated complexes of perylene imine compared with their platinum(II) or palladium(II) analogues”

J. Emilio Expósito, Marta Álvarez-Paíno, Gabriel Aullón, Jesús Á. Miguel y Pablo Espinet.
Dalton Transactions **2015**, *44*, 16164-16176.

Introducción

Un cromóforo se define como el agrupamiento químico causante de la coloración de una sustancia. En colorantes y pigmentos, son los grupos responsables del color y la razón de sus propiedades ópticas.¹ Ejemplos inmediatos de las aplicaciones de colorantes orgánicos e inorgánicos se pueden encontrar en la fabricación de pinturas, la industria alimentaria, fotografía, iluminación, la industria textil, etc. En investigación, un ejemplo típico de utilización de estas sustancias son los sensores químicos (*molecular probes*), aprovechando los cambios en el color o la luminiscencia a menudo asociada a estos derivados.²

Habitualmente los colorantes son moléculas que poseen un amplio núcleo con densidad electrónica fácilmente polarizable que está en el origen de sus propiedades. La química de estos compuestos está muy desarrollada, y ha sido tradicionalmente un campo importante de investigación y aplicación industrial.

La investigación de cromóforos que se comportan como colorantes funcionales ha recibido un gran impulso con motivo de su creciente interés para diversas aplicaciones. Un ejemplo en este sentido es la inclusión de estas sustancias en dispositivos ópticos y optoelectrónicos, como los diodos emisores de luz (LED, *Light Emitting Diode*) y las células solares, cada vez más eficientes gracias a materiales semiconductores sensibilizados por colorantes orgánicos o complejos metálicos (DSC, *Dye Sensitized Photovoltaic Cells* o DSSC, *Dye Sensitized Solar Cells*).

Los colorantes utilizados son diversos, contándose el perileno y sus derivados entre los de mayor interés. Se trata de uno de los sistemas más versátiles y prometedores, tanto por sus propiedades químicas como por sus excepcionales propiedades ópticas y electrónicas. Prueba del interés en el perileno y sus derivados es el gran apoyo a la investigación mostrado por empresas como BASF, con el objetivo de explorar modificaciones orgánicas que permitan ampliar la aplicabilidad de este material.

El perileno y sus derivados

Descubierto en 1913 por Kardos,³ el perileno fue utilizado inicialmente como colorante textil. En los años cuarenta Geissler y Remy observaron su fuerte fluorescencia, pero hasta 1959 no se pudo utilizar para aplicaciones prácticas por su baja solubilidad.⁴ No obstante, sí que había manifestado una gran resistencia a la degradación por la luz al ser utilizado como colorante.⁵

Al igual que el resto de los rilenos (familia de colorantes basados en una estructura de naftalenos conectados a través de la posición peri los unos a los otros)⁶ presenta propiedades ópticas y electrónicas

¹ Zollinger, H. *Color chemistry. Synthesis. Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 3rd ed.; VCH: Weinheim, **2003**.

² (a) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737. (b) Zhang, J.; Du, P.; Schneider, J.; Jarosz, P.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7726. (c) Tributsch, H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1511. (d) *Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry*, Royal Society of Chemistry, **2010**. (e) *Industrial organic pigments: production, properties, applications*, Herbst, W.; Hunger, K. Wiley-VCH, **2004**.

³ Kardos, M., D. R. P. 276357, June 14, **1913**; *Friedländers Fortschr. Teerfarbenfabr.* **1917**, *12*, 492; (Chem. Abstr. **1914**, *8*, 3243).

⁴ Geissler G.; Remy, H. *Hoechst AG*, Ger. Offen. 1130099, October 14, **1959** (Chem. Abstr. **1962**, *57*, P11346f).

⁵ (a) Kardos, M. *Ber.* **1913**, *46*, 2068. (b) Liebermann, C.; Kardos, M. *Ber.* **1914**, *47*, 1203.

⁶ (a) Zhan, X.; Facchetti, A.; Barlow, S.; Marks, T. J.; Rätner, M. A.; Wasielewski, M. R.; Marder, S. R. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268. (b) Chen, L.; Li, C.; Müllen, K. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 1938.

Introducción

de interés,⁷ así como una gran estabilidad térmica y química.⁸ Por ejemplo, son químicamente persistentes frente a KOH⁹ y ácido sulfúrico a 220°C,¹⁰ y muestran estabilidad térmica por encima de 550°C.¹¹ Los precursores más utilizados habitualmente son el propio perileno y su derivado perileno-3,4,9,10-bisanhidrido (ver Figura 1).

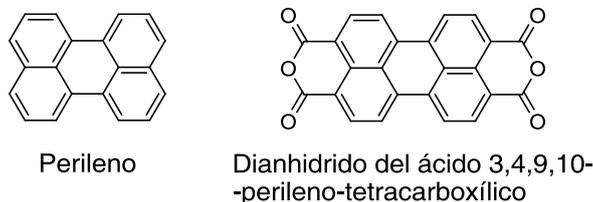


Figura 1. Precursores comerciales más importantes de derivados de perileno

Todas estas cualidades junto con su bajo coste hicieron de estas sustancias materiales muy útiles como pigmentos de alto rendimiento en la coloración de plásticos,¹² pigmentos orgánicos insolubles para carrocerías de coches, lacas, etc. Debido a su fuerte cristalocromismo (cambio en el color al variar la estructura cristalina), ha sido posible acceder a diferentes pigmentos partiendo del mismo cromóforo variando tan solo la imida (ver Tabla 1), de tal manera que se puede ir del rojo brillante al negro.¹³ Esto ocurre por el diferente grado de solapamiento orbital que se da según el empaquetamiento en el estado sólido.

⁷ (a) Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386. (b) Würthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1564. (c) Greene, M. *High Performance Pigments*; Hugh M. Smith, Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002, p 249. (d) Li, Y.; Liu, T.; Liu, H.; Tian, M.-Z.; Li, Y. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1186. (e) Suzuki, S.; Kozaki, M.; Nozaki, K.; Okada, K. *Journal of Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2011**, *12*, 269. (f) Weil, T.; Vosch, T.; Hofkens, J.; Peneva, K.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9068.

⁸ (a) Langhals, H. *Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. 3rd revised edition, ed. H. Zollinger, Vol. 43, **2004**. (b) Feiler, L.; Langhals, H.; Polborn, K. *Liebigs Ann.* **1995**, 1229. (c) Herbst, W.; Hunger, K. *Industrial Organic Pigments*, 2nd completely revised ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **1997**. (d) Becker, S.; Böhm, A.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3984. (e) Quante, H.; Geerts, Y.; Müllen, K. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 495. (f) Seybold, G.; Wagenblast, G. *Dyes Pigm.* **1989**, *11*, 303. (g) Langhals, H. *Heterocycles* **1995**, *40*, 477.

⁹ Langhals, H.; Jaschke, H.; Bastani-Oskoui, H.; Speckbacher, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4313.

¹⁰ Langhals, H.; Demming, S. *Chem. Abstract.* **1992**, *116*, P117172n.

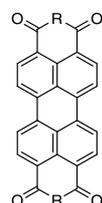
¹¹ Xerox Corp., Jap. Pat. 03024059 A2, 1 de Febrero **1991** (*Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 123841a).

¹² (a) Greene, M. *High performance Pigment*. **2002**, 249 (*Chem. Abstr.* **2002**, *136*, 403131). (b) Nagao, Y. *Progress in Organic Coatings* **1997**, *31*, 43.

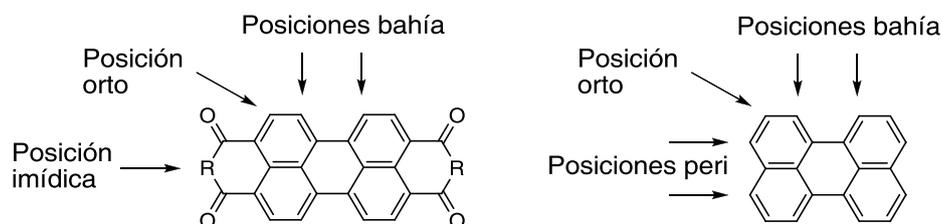
¹³ a) Perlstein, J. *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 319-326. b) Law, K.-Y. *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 449. c) Kazmaier, P. M.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9684.

Tabla 1. Algunos de los pigmentos comerciales derivados de perileno más importantes

Pigmento	R	Color	Pigmento	R	Color
Red123		Rojo escarlata	Red190		Rojo azulado
Red149		Rojo amarillento	Black31		Negro
Red178		Rojo	Black32		Negro
Red179	N-Me	Rojo-granate			



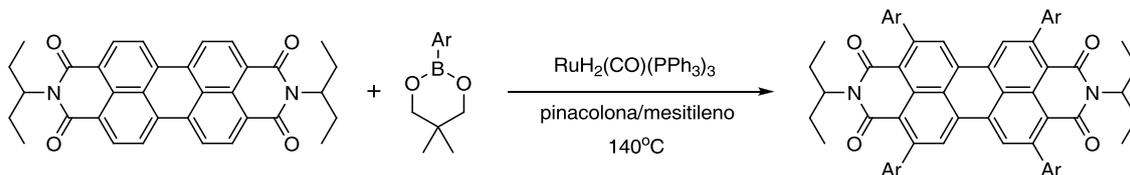
El desarrollo de la química del perileno ha exigido encontrar vías de solubilización para estos materiales, útiles como pigmentos en el pasado y en el presente por su color, sus propiedades y por su baja solubilidad. Esta solubilidad depende de una adecuada funcionalización, y en ese sentido el perileno y sus derivados ofrecen varias posibilidades (ver Figura 2). Por un lado, en el caso del perileno bis-imida, (ver Figura 2) existe la posibilidad de solubilizar la molécula mediante la elección de una imida apropiada que rompa la alta tendencia a la agregación y la insolubilidad debido al π - π *stacking*.¹⁴ En el caso del perileno se puede abordar la funcionalización en la posición peri y en algún caso también en la posición bahía, siendo estas opciones las que mayor influencia tienen en las propiedades de absorción y emisión (interacción directa con el núcleo poliaromático).

**Figura 2.** Puntos posibles de funcionalización del perileno bis-imida y el perileno

Hay que destacar como uno de los avances más importantes de los últimos años en la química del perileno bis-imida (PBI) la consecución de lo que se denomina *orto-sustitución* (ver Figura 2). Generalmente, la funcionalización para derivados de PBI se llevaba a cabo en las posiciones *bahía*, para lo cual el camino más común era iniciar la funcionalización con una halogenación. Sin embargo, el grupo de Osuka ha abierto una nueva vía de posibilidades sintéticas al conseguir la sustitución en esas

¹⁴ Faulkner, E. B.; Schwartz, R. J. *High Performance Pigments*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.

posiciones,¹⁵ aunque todavía hay camino por recorrer en cuanto a la optimización de las reacciones y la exploración de las posibilidades sintéticas de esta vía (ver Esquema 1).



Esquema 1. Funcionalización en las posiciones *orto* del derivado diimida de perileno.

En el caso del PBI, la funcionalización en la posición imida es adecuada también para adaptar la agregación de los derivados sintetizados sin tener un fuerte impacto sobre las propiedades electrónicas moleculares, debido a la presencia de nodos en el HOMO y el LUMO en el nitrógeno de la imida. El acoplamiento entre las unidades de PBI y los susituyentes de las imidas se reduce al mínimo y se obtienen derivados con propiedades ópticas muy parecidas a partir de diferentes sustituyentes. Generalmente, se recurre a dos tipos de restos en esas posiciones:

- Un buen compromiso entre accesibilidad sintética y solubilidad conseguida se puede lograr a partir de la introducción de grupos terc-butilfenil unidos al nitrógeno de la imida, ya sea en derivados de perileno mono-imida (PMI) o bis-imida (PBI) (ver Figura 3). Estos grupos presentan libertad de giro y además son ciertamente voluminosos, lo que, como se mencionó anteriormente, impide la agregación molecular por fenómenos de π - π *stacking* y favorece la solubilidad. Como alternativa se han utilizado también grupos menos voluminosos como el isopropilo, obteniendo 2,6-diisopropilfenil derivados que mantienen una solubilidad suficiente en los disolventes orgánicos habituales (un ejemplo de estos derivados es el colorante comercial *Lumogen Orange F240*).

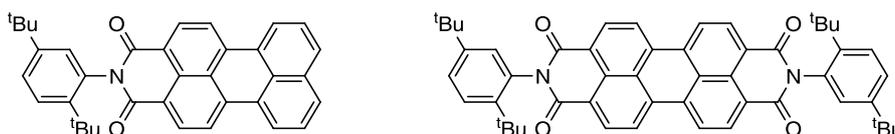


Figura 3. Estructura molecular de derivados de PMI y PBI, respectivamente, con grupos terc-butilfenil

- Otra opción distinta es la introducción de grupos alifáticos a través del nitrógeno imídico. Se produce un aumento de solubilidad en comparación con los derivados con sustituyentes aromáticos en ese punto, aunque si los grupos alquílicos no se encuentran ramificados la solubilidad sigue sin ser especialmente alta e incluso disminuye cuando la longitud de la cadena alquílica es superior a cinco átomos de carbono. El mayor incremento de la solubilidad de los

¹⁵ (a) Nakazono, S.; Easwaramoorthi, S.; Kim, D.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5426. b) Nakazono, S.; Imazaki, Y.; Yoo, H.; Yang, J.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Cedric, T.; Kageyama, H.; Kim, D.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7530.

derivados diimida de perileno se da cuando los átomos de nitrógeno de las imidas están sustituidos por largas cadenas alquílicas ramificadas. Se prefiere el uso de cadenas de igual longitud para evitar la introducción de centros estereogénicos de difícil purificación y caracterización (ver Figura 4).

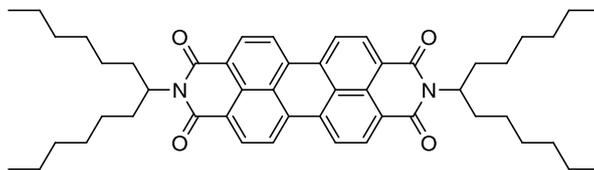


Figura 4. Estructura molecular de N,N'-(1-hexilheptil)-3,4:9,10-perileno tetracarboxidiimida

La síntesis de compuestos de 3,9- o 3,10-perileno disustituidos está mucho menos desarrollada y hay muchos menos ejemplos de compuestos sintetizados a partir del núcleo poliaromático de perileno. De nuevo, hay que buscar las razones para esta situación en una baja solubilidad en los disolventes orgánicos habituales, atribuible principalmente a su núcleo rígido y a un menor abanico de posibilidades iniciales en la funcionalización. Para comprender esto, basta con tener en cuenta que ya no existe la posibilidad de formar una imida a partir de la amina adecuada. La solución de este problema mediante la incorporación de restos alquílicos que aporten solubilidad a la estructura se ha conseguido principalmente gracias a dos alternativas. En la primera, tomada en los años noventa y a principios de este siglo, se incorpora el resto alquílico al núcleo poliaromático de perileno partiendo directamente del perileno, aunque los procesos de bromación necesarios en el proceso conducen a mezclas de muy difícil separación.¹⁶ La segunda alternativa es la condensación de derivados de naftaleno, pero en este caso la síntesis resulta compleja y con un rendimiento global muy bajo.¹⁷

En general, el problema de la solubilidad es un factor que está siempre presente en el manejo de este tipo de compuestos, por lo que se evalúa continuamente en las síntesis recogidas en esta memoria, abordando las soluciones necesarias para asegurar una adecuada manipulación de dichos compuestos.

¹⁶ (a) Sakomura, M.; Lin, S.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D.; Fujihira, M. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2218. (b) Schlichting, P.; Duchscherer, B.; Seisenberger, G.; Basché, T.; Bräuchle, C.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2388.

¹⁷ (a) Cammidge, A. N.; Gopee, H. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8609. (b) Laali, K. K.; Tanaka, M.; Fetzer, J. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1997**, *2*, 1315.

Aplicaciones de los derivados de perileno

En los últimos años son numerosos los estudios que exploran las aplicaciones de los derivados de perileno como materiales funcionales, siendo las más importantes las que se recogen a continuación:

- Células fotovoltaicas.¹⁸ La construcción de este tipo de dispositivos requiere del uso de hidrocarburos policíclicos aromáticos con altos coeficientes de extinción, altos rendimientos cuánticos de fluorescencia, capacidad para el transporte de cargas y alta estabilidad térmica, química y fotoquímica, necesidades que cubren los derivados de perileno perfectamente.
- OLED (*Organic Light Emitting Diode*), diodos emisores de luz orgánicos,¹⁹ en los cuales los derivados de perileno actúan como dopantes gracias a sus propiedades fluorescentes. Se han desarrollado también polímeros con derivados de perileno en su estructura para cumplir la misma función (PLED, *Polymer Light Emitting Diode*).²⁰
- Colorantes para su uso en láseres.²¹
- Transporte de carga en películas de Langmuir-Blodgett.²²
- Cristales líquidos con propiedades.²³ El núcleo rígido y plano, junto con la densidad electrónica π , le confieren capacidad estructural para apilarse.
- Quimiosensores fluorescentes.²⁴ Este tipo de derivados se basan en la coordinación del metal a la estructura del derivado de perileno a través de ligandos mono-, bi- o tridentados. Generalmente, esta coordinación se produce a través de uno o varios nitrógenos con pares solitarios, presentes en la estructura a través de aminas, piridinas, bipyridinas, etc. La unión del metal al quimiosensor puede suponer un aumento de la fluorescencia,²⁵ o un descenso o anulación completa de la misma si se favorece el autoensamblaje molecular,²⁶ un efecto paramagnético,²⁷ etc. En la Figura 5 se presenta un ejemplo de derivado de PBI sensible a cobre(II).

¹⁸ (a) Li, C.; Wonneberger, H. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 613. (b) Lin, Y.; Wang, Y.; Wang, J.; Hou, J.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5137. (c) Kozma, E.; Catellani, M. *Dyes Pigm.* **2013**, *98*, 160.

¹⁹ (a) Chiu, T.-L.; Chuang, K.-H.; Lin, C.-F.; Ho, Y.-H.; Lee, J.-H.; Chao, C.-C.; Leung, M.-K.; Wan, D.-H.; Li, C.-Y.; Chen, H.-L. *Thin solid films* **2009**, *517*, 3712. (b) Zhang, X.; Wu, Y.; Li, J.; Li, F.; Li, M. *Dyes Pigm.* **2008**, *76*, 810.

²⁰ Díaz, M. S.; Poblete, V. H.; Bernede, J. C.; Cattin, L.; Godoy, A.; Díaz, F. R.; Gaumer, N. *Polym. Bull.* **2013**, *70*, 2801.

²¹ (a) Harriman, A.; Izzet, G.; Ziessel, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10868. (b) Calzado, E. M.; Villalvilla, J. M.; Boj, P. G.; Quintana, J. A.; Gómez, R.; Segura, J. L.; Díaz-García, M. A. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13595.

²² (a) Parra, V.; Del Caño, T.; Rodríguez-Méndez, M. L.; de Saja, J. A.; Aroca, R. F. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 358. (b) Antunes, P. A.; Santana, C. M.; Aroca, R. F.; Oliveira, O. N.; Constantino, C. J. L.; Riul, A. *Synthetic Metals* **2005**, *148*, 21.

²³ (a) Choi, J.; Lee, W.; Sakong, C.; Yuk, S. B.; Park, J. S.; Kim, J. P. *Dyes Pigm.* **2012**, *94*, 34. (b) Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Hägele, C.; Scalia, G.; Judele, R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosoni, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4832.

²⁴ (a) Kaser, S.; Walsh, Z.; del Barrio, J.; Scherman, O. *Supramolecular chem.* **2014**, *26*, 280. (b) Malkondu, S. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 5580. (c) Wang, Y.; Zhang, L.; Zhang, G.; Wu, Y.; Wu, S.; Yu, J.; Wang, L. *Tetrahedron* **2014**, *55*, 3218. (d) Singh, P.; Mittal, L. S.; Kumar, S.; Bhargava, G.; Kumar, S. *J. Fluoresc.* **2014**, *24*, 909.

²⁵ Zhong, L.; Xing, F.; Bai, Y.; Zhao, Y.; Zhu, S. *Spectrochimica Acta part A: Molec. Biomolec. Spectr.* **2013**, *115*, 370.

²⁶ (a) Ruan, Y.-B.; Li, A.-F.; Zhao, J.-S.; Shen, J.-S.; Jiang, Y.-B. *Chem. Comm.* **2010**, 46, 4938. (b) Yang, Y.; Li, W.; Qi, H.; Zhang, Q.; Chen, J.; Wang, Y.; Wang, B.; Wang, S.; Yu, C. *Analytical Biochem.* **2012**, *430*, 48. (c) Feng, X.; An, Y.; Yao, Z.; Li, C.; Shi, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 614.

²⁷ Xu, P.; Pan, C.; Zhao, Y.; Kong, X.; Sun, J.; Xu, M.; Shi, Z. *Luminescence* **2012**, *27*, 307.

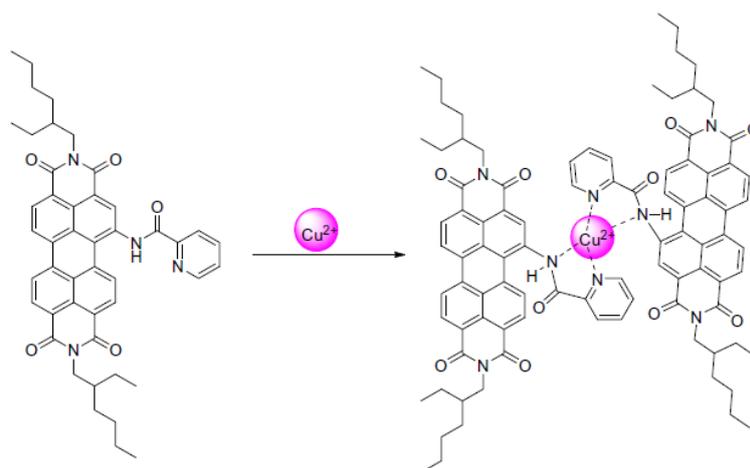


Figura 5. Quimiosensor derivado de perileno sensible a Cu(II).

- Colorantes NIR, muy interesantes en el mundo de las nuevas tecnologías de la comunicación y en los nuevos métodos y aplicaciones en análisis y medicina.²⁸

Los derivados de perileno son unidades estructurales muy versátiles.²⁹ La adecuada funcionalización le permite participar de estructuras macromoleculares que aprovechan sus propiedades ópticas. Ejemplos de este tipo de materiales son los polímeros funcionales,³⁰ los cables moleculares,³¹ o los agregados J (estructuras supramoleculares con propiedades ópticas adicionales formadas mediante el autoensamblaje de derivados de perileno).³²

Por último, cabe destacar la presencia del perileno en estructuras útiles en bioquímica y biomedicina, sobre todo debido a sus propiedades ópticas de absorción y fluorescencia. Podemos encontrarlo en estructuras involucradas en la estabilización de G-cuadrupeles del ADN,³³ terapias fotodinámicas contra el cáncer³⁴ y en otras aplicaciones que van desde el marcado del propio ADN al estudio de liposacáridos de bacterias.³⁵

²⁸ (a) Adachi, M.; Nagao, Y. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 662. (b) Langhals, H.; Blanke, P. *Dyes Pigm.* **2003**, *59*, 109.

²⁹ (a) Würthner, F.; Saha-Möller, C. R.; Fimmel, B.; Ogi, S.; Leowanawat, P.; Schmidt, D. *Chem. Rev.* DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00188. (b) Wasielewski, M. R. *Accounts Chemical Research* **2009**, *42*, 1910. (c) Würthner, F. *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 2341. (d) Lu, X.; Guo, Z.; Sun, C.; Tian, H.; Zhu, W. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 10871.

³⁰ (a) Liao, D.; Chen, J.; Huipeng, Z.; Wang, Y.; Li, Y.; Yu, C. *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 2667. (b) Sommer, M.; Hüttner, S.; Thelakkat, M. *Ideas in Chemistry and Molecular Sciences: Advances in Nanotechnology, Materials and Devices*; Pignataro, B., Ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010; p 317.

³¹ (a) Wilson, T. M.; Tauber, M. J.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8952. (b) Weiss, E. A.; Ahrens, M. J.; Sinks, L. E.; Gusev, A. V.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5577.

³² (a) Xie, Z.; Stepanenko, V.; Radacki, K.; Würthner, F. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7060. (b) Zhao, J.-S.; Ruan, Y.-B.; Zhou, R.; Jiang, Y.-B. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 937.

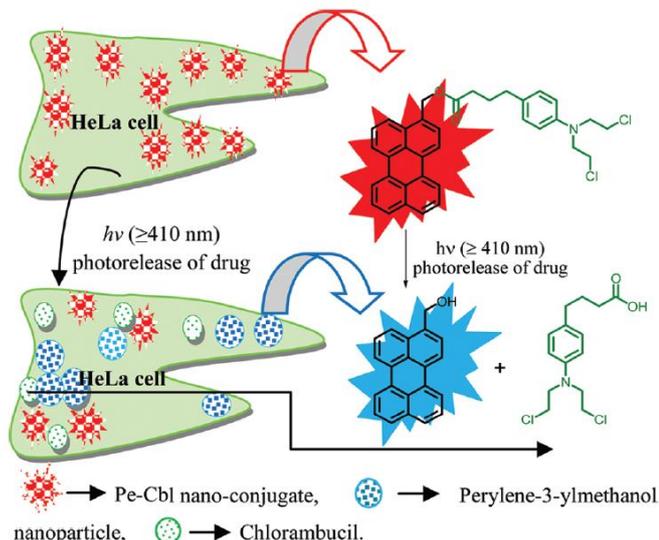
³³ (a) Pivetta, C.; Lucatello, L.; Krapcho, A. P.; Gatto, B.; Palumbo, M.; Sissi, C. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 9331. (b) Micheli, E.; Lombardo, C. M.; D'Ambrosio, D.; Franceschin, M.; Neidle, S.; Savino, M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 3903.

³⁴ Yukruk, F.; Dogan, A. L.; Canpinar, H.; Guc, D.; Akkaya, E. U. *Org. Lett.* **2005**, 2885.

³⁵ (a) Wang, Y.; Chen, J.; Jiao, H.; Chen, Y.; Li, W.; Zhang, Q.; Yu, C. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12846. (b) Stubinitzky, C.; Bijeljanin, A.; Antusch, L.; Ebeling, D.; Hölscher, H.; Wagenknecht, H. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12009.

Introducción

Un ejemplo de este tipo de aplicaciones es la actuación de un derivado de perileno como nanotransportador de un fármaco anticancerígeno al interior de la célula (ver Esquema 2).³⁶ Una vez dentro, la fotoactivación del compuesto produce la liberación del fármaco, pudiendo además realizarse el seguimiento del proceso mediante las propiedades fluorescentes del derivado perilénico restante (bioimagen).



Esquema 2. Representación del proceso de fotoliberación del fármaco

Este campo de investigación de fármacos anticancerígenos es especialmente activo. Otro ejemplo es el del compuesto de la Figura 6. Se trata de un derivado de PBI diseñado para intercalarse en el ADN de células cancerígenas y ejercer en ellas una función citotóxica.³⁷ Por esta razón, los autores lo denominan PBDI (*perylene-based DNA intercalator*). Para ejercer su función, el derivado perilénico se solubiliza adecuadamente en agua con grupos polares, obteniéndose una estructura plana y un tamaño adecuado para su aplicación (ver Figura 6).

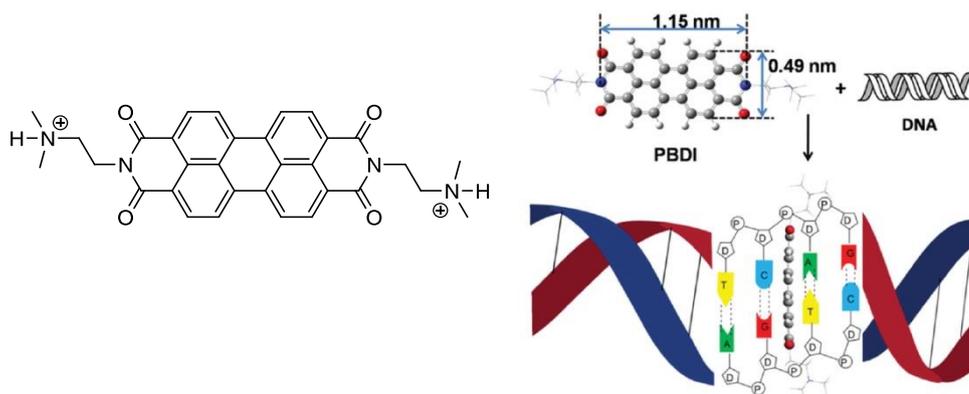


Figura 6. Estructura y simulación del intercalamiento del PBDI en una hebra de ADN

³⁶ Jana, A.; Devi, K. S. P.; Maiti, T. K.; Singh, N. D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7656.

³⁷ Xu, Z.; Guo, K.; Yu, J.; Sun, H.; Tang, J.; Shen, J.; Müllen, K.; Yang, W.; Yin, M. *Small* **2014**, *10*, 4087.

El resultado es muy interesante, siendo este compuesto el primero de este tipo que funciona con éxito. Su fluorescencia permite estudiar tanto el proceso de intercalación como el de acumulación en la célula, siendo además superior al compuesto comercial *Amonafide* en solubilidad en agua y acumulación nuclear específica.

Este trabajo ha sido desarrollado por el grupo de Müllen,³⁸ que junto con los grupos de Langhals,³⁹ Würthner,⁴⁰ y Wasielewski,⁴¹ son los responsables de gran parte de la evolución de la química y las aplicaciones de los derivados de perileno en las últimas tres décadas (más de 650 artículos y 110 patentes en este campo).

Complejos derivados de perileno

La formación de un complejo a partir de un núcleo poliaromático es, sin duda, una de las vías más interesantes para acceder a su densidad electrónica. La presencia del metal en la estructura molecular proporciona la oportunidad de inducir nuevas propiedades en el material, tanto por su sola presencia como por la modulación que se haga de sus propiedades a través de la adecuada elección de los ligandos auxiliares que le acompañen.

La revisión bibliográfica de los complejos derivados de perileno permite comprobar la gran evolución que está teniendo la síntesis de complejos metálicos con perileno en los últimos 10 años.^{42,43} Sin embargo, no todos los trabajos realizados cuentan con un estudio de la variación de las propiedades fotofísicas al incluir el metal en la estructura, por lo que en este resumen nos limitaremos a enumerar algunos grupos de complejos en los que sí se pueden comentar las propiedades fluorescentes. En general, se pueden agrupar los complejos derivados de perileno en las siguientes categorías:

- Complejos con unión directa entre el núcleo de perileno y el metal. Es el grupo menos abundante, aunque demuestra que la metalación al núcleo perilénico no necesariamente anula su fluorescencia. Valgan como ejemplo precisamente los complejos derivados de perileno descritos

³⁸ Ver, por ejemplo: (a) Ego, C.; Marsitzky, D.; Becker, S.; Zhang, J.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; MacKenzie, J. D.; Silva, C.; Friend, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 437. (b) Li, J.; Dierschke, F.; Wu, J.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 96. (c) Hennebicq, E.; Pourtois, G.; Scholes, G. D.; Herz, L. M.; Russell, D. M.; Silva, C.; Setayesh, S.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Brédas, J.; Beljonne, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4744. (d) Jacob, J.; Sax, S.; Piok, T.; List, E. J. W.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6987.

³⁹ Ver, por ejemplo: (a) Langhals, H.; Ismael, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1915. (b) Langhals, H.; Saulich, S. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5630. (c) Langhals, H.; Jona, W.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 952. (d) Langhals, H.; Krotz, O.; Polborn, K.; Mayer, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2427.

⁴⁰ Ver, por ejemplo: (a) Bhosale, S.; Sisson, A. L.; Talukdar, P.; Fuerstenberg, A.; Banerji, N.; Vauthey, E.; Bollot, G.; Mareda, J.; Roeger, C.; Würthner, F.; Sakai, N.; Matile, S. *Science* **2006**, *313*, 84. (b) Zhang, X.; Rehm, S.; Safont-Sempere, M. M.; Würthner, F. *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 623. (c) Zhang, X.; Chen, Z.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4886. (d) Schenning, A. P. H. J.; Herrikhuyzen, J. v.; Jokhejim, P.; Chen, Z.; Würthner, F.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10252.

⁴¹ Ver, por ejemplo: (a) Wiederrecht, G. P.; Yoon, B. A.; Wasielewski, M. R. *Science* **1995**, *270*, 1794. (b) Jones, B. A.; Facchetti, A.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15259. (c) van der Boom, T.; Hayes, R. T.; Zhao, Y.; Bushard, P. J.; Weiss, E. A.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9582. (d) Gosztola, D.; Niemczyk, M. P.; Svec, W.; Lukas, A. S.; Wasielewski, M. R. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6545.

⁴² Li, C.; Schöneboom, J.; Liu, Z.; Pschirer, N. G.; Erk, P.; Herrmann, A.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 878.

⁴³ Castellano, F. N. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8493.

en nuestro grupo,⁴⁴ o los complejos de paladio(II) descritos por el grupo de Rybtchinski (Figura 7),⁴⁵ todos ellos con una fluorescencia notable.

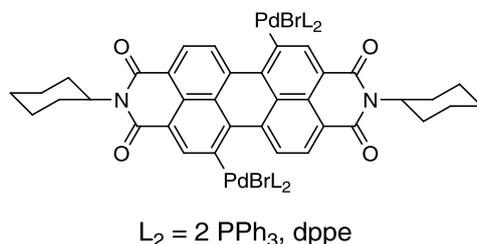


Figura 7. Complejo de paladio(II) dimetalado en posiciones bahía.

- Complejos con enlaces de tipo π . La coordinación del metal a la densidad π del policíclico aromático apaga la fluorescencia, por lo que los estudios acerca de esta clase de complejos tienen un enfoque puramente estructural. Se encuentran publicaciones de complejos de perileno con rutenio (ver Figura 8), hierro, níquel, cobalto o cromo.⁴⁶ Asimismo, en esta categoría se incluyen también los complejos de tipo *sándwich*,⁴⁷ como el de paladio descrito en la Figura 7.



Figura 8. Complejos con enlace de tipo π (el segundo de tipo *sándwich* con paladio)

- Complejos en los que perileno y metal se unen a través de un grupo funcional. La unión del metal al cromóforo se produce a través de distintos grupos conectores,⁴⁸ aunque a menudo se

⁴⁴ Lentijo, S.; Miguel, J. A.; Espinet, P. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9169.

⁴⁵ Weissman, H.; Shirman, E.; Ben-Moshe, T.; Cohen, R.; Leitun, G.; Shimon, L. J. W.; Rybtchinski, B. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4790.

⁴⁶ (a) Shneider, J. J.; Wolf, D.; Lehmann, C. W. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 625. (b) Lacoste, M.; Rabaa, H.; Astruc, D.; Le Beuze, A.; Saillard, J.; Précigoux, G.; Courseille, C.; Ardoin, N.; Bowyer, W. *Organometallics* **1989**, *8*, 2233. (c) Schneider, J. J., Wolf, D.; Denninger, U.; Goddard, R.; Krüger, C. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 139. (d) Arrais, A.; Diana, E.; Gervasio, G.; Gobetto, R.; Marabello, D.; Stanghellini, P. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1505. (e) Shibasaki, T.; Komine, N.; Hirano, M.; Komiya, S. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2385.

⁴⁷ (a) Labéguerie, P.; Bénard, M.; Rohmer, M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5283. (b) Murahashi, T.; Inoue, R.; Usui, K.; Ogoshi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9888. (c) Murahashi, T.; Uemura, T.; Kurosawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8436.

⁴⁸ (a) Vilaça, G.; Barathieu, K.; Jousseume, B.; Toupance, T. *Organometallics* **2003**, *22*, 4584. (b) Lin, M.; Schulze, M.; Radacki, K.; Würthner, F. *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 9107. (c) Rlehm, T.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11467. (d) Spaenig, F.; Oliver, J.; Prusakova, V.; Retaillieu, P.; Ziessel, R.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10589.

repiten los grupos alquínilo,⁴⁹ y los restos bidentados N[^]N.⁵⁰ Las propiedades fotofísicas vienen determinadas por el grado de interacción entre el metal y el cromóforo. La valoración de la relación que se establece entre ambos es a menudo compleja y nada evidente. Un ejemplo de ello es el complejo de estaño de la Figura 9,^{48a} que resulta ser bastante fluorescente. Sin embargo, a pesar de que el centro metálico se encuentra alejado, la fluorescencia se reduce entre tres y cuatro veces cuando ML_n es SnCl₃.

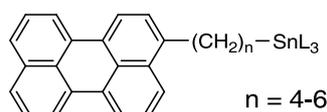


Figura 9. Complejo de estaño derivado de perileno

Generalmente, suele ser mucho más efectiva para la conservación de las propiedades fotofísicas del cromóforo la funcionalización a través de las imidas,⁵¹ como en los ejemplos de la Figura 10.

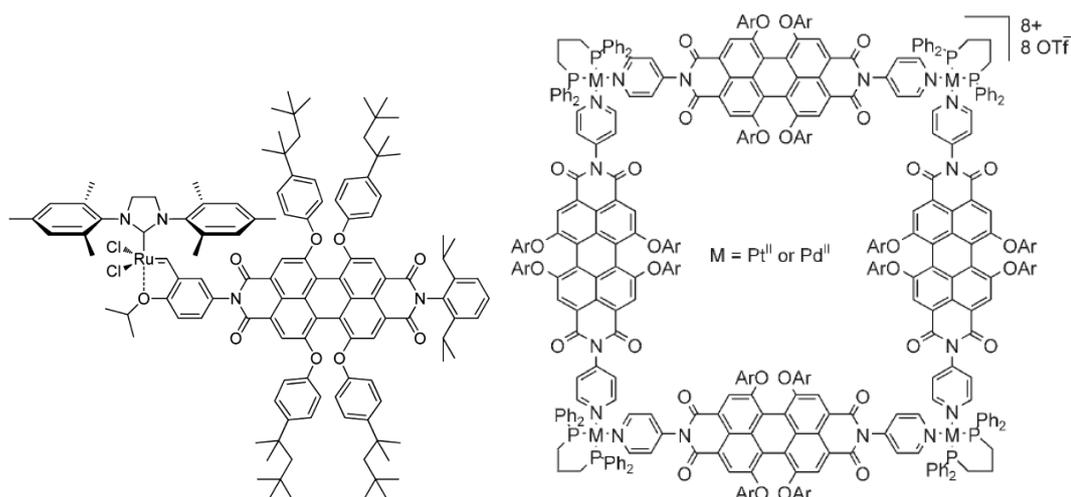


Figura 10. Ejemplos de coordinación al metal mediante la funcionalización de los grupos imida

- Ftalocianinas y porfirinas. Esta clase de complejos merecen una mención especial por su abundancia en la bibliografía y por las múltiples maneras en las que se unen al núcleo de perileno (ver Figura 11).⁵² La fluorescencia de estos compuestos suele ser muy baja debido

⁴⁹ (a) Cooper, T. M.; Krein, D. M.; Burke, A. R.; McLean, D.; Haley, J. E.; Slagle, J.; Monahan, J.; Fratini, A. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 139. (b) Llewellyn, B. A.; Slater, A. G.; Goretzki, G.; Easun, T. L.; Sun, X.; Davies, E. S.; Argent, S. P.; Lewis, W.; Beeby, A.; George, M. W.; Champness, N. R. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 85.

⁵⁰ (a) Sun, J.; Zhong, F.; Zhao, J. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9595. (b) Dubey, R. K.; Niemi, M.; Kaunisto, K.; Stranius, K.; Efimov, A.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen, H. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9761.

⁵¹ (a) You, C.; Hippus, C.; Grüne, M.; Würthner, F. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7510. (b) Zhu, W.; Fan, L. *Dyes Pigm.* **2008**, *76*, 663. (c) El-Batal, H.; Guo, K.; Li, X.; Wesdemiotis, C.; Moorefield, C. N.; Newkome, G. R. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 3640. (d) Scheinhardt, B.; Trzaskowski, J.; Baier, M. C.; Stempfle, B.; Oppermann, A.; Wöll, D.; Mecking, S. *Macromolecules* **2013**, *46*, 7902.

⁵² (a) Jiménez, A. J.; Spänig, F.; Rodríguez-Mogarde, M. S.; Okhubo, K.; Fukuzumi, S.; Guldi, D. M.; Torres, T. *Organic Letters* **2007**, *9*, 2481. (b) Lee, C.-W.; Lu, H.-P.; Reddy, N. M.; Lee, H.-W.; Diao, E. W.-G.; Yeh, C.-Y. *Dyes*

Introducción

precisamente a la transferencia de carga que recibe el núcleo perilénico desde la porfirina o la ftalocianina durante la fotoexcitación del complejo, capacidad muy útil para su aplicación en células fotovoltaicas.

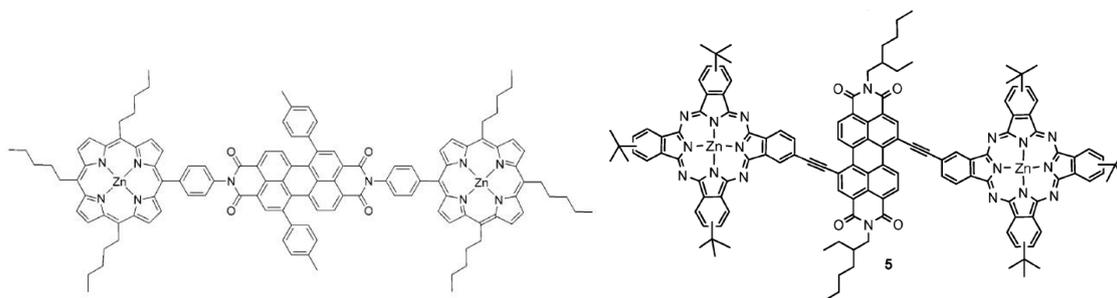


Figura 11. Ejemplos de estructuras con dos ftalocianinas (izquierda) y dos porfirinas (derecha) unidas al núcleo de perileno

El entendimiento y la comprensión de los resultados presentados en esta memoria en la síntesis de complejos a partir de un policiclo aromático como es el perileno es del todo imposible sin conocer los fundamentos más importantes de la fotofísica. Por ello, en las siguientes páginas se hará un repaso de los conceptos que resulta imprescindible conocer para entender todos los resultados expuestos.

Pigm. **2011**, *91*, 317. (c) Kelley, R. F.; Shin, W. S.; Rybtchinski, B.; Sinks, L. E.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3173. (d) Indelli, M. T.; Chiorboli, C.; Scandola, F.; Iengo, E.; Osswald, P.; Würthner, F. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14495.

Conceptos básicos de la fotofísica

La absorción molecular

Un cromóforo proporciona color a una sustancia porque la diferencia de energía entre dos de sus orbitales moleculares cae dentro del rango del espectro visible, es decir, absorbe luz en la región del visible (380 a 750 nm) dando lugar a transiciones electrónicas entre un nivel electrónico fundamental y uno excitado (ver Figura 12).

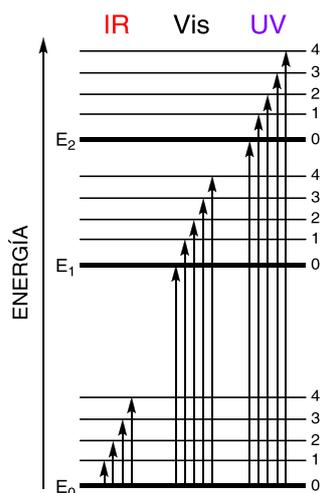


Figura 12. Transición que ocurre según la energía incidente (IR: infrarroja; Vis: visible; UV: ultravioleta). E_0 , E_1 , E_2 representan niveles electrónicos; 0-4 representan niveles vibracionales dentro de cada nivel electrónico.

De acuerdo a su estructura, la molécula absorbe selectivamente ciertas longitudes de onda que le permiten promocionar un electrón desde el orbital molecular HOMO hasta el LUMO. La sustancia presenta el color complementario del que absorbe, ya que este se resta de la luz reflejada o transmitida. Las sustancias que no absorben luz visible son blancas o incoloras y las que absorben todas las longitudes de onda son negras.

La absorción selectiva de luz de las longitudes de onda correspondientes por parte de una sustancia se expresa mediante un espectro de absorción, en el cual se representa la absorbancia (o el coeficiente de extinción molar ϵ de una sustancia para una disolución de concentración conocida) frente a la longitud de onda. La intensidad de las bandas puede interpretarse como la probabilidad de que la sustancia absorba un fotón con una energía concreta (determinada por la longitud de onda).

Los cromóforos se presentan casi siempre como complejos metálicos o como sistemas conjugados π . En el caso de los complejos metálicos, la capacidad cromófora surge del desdoblamiento de orbitales d al coordinar metales de transición a los ligandos adecuados. Dos ejemplos muy claros de complejos metálicos en la naturaleza son la hemoglobina (ver Figura 13), con un átomo de hierro (II) en el grupo hemo, y la clorofila, con un átomo de magnesio presente.

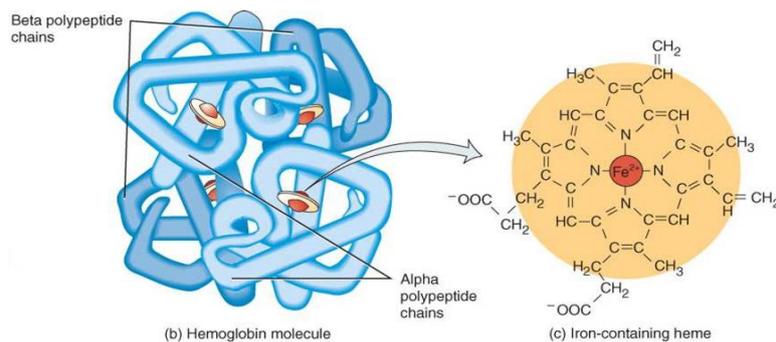


Figura 13. Representación de la hemoglobina

Sin embargo, la mayoría de los cromóforos son estructuras en las cuales los niveles de energía que alcanzan los electrones son orbitales π degenerados a partir de series de enlaces simples y dobles alternados. Las diferencias entre niveles de energía son menores, y la energía correspondiente a la luz visible es suficiente para promover transiciones electrónicas permitidas entre orbitales. Cuanto mayor es el número de dobles enlaces conjugados, mayor es la longitud de onda de la luz absorbida y mayor la intensidad de la banda de absorción. Por tanto, a medida que aumenta la extensión del sistema conjugado, el tono de color de la sustancia se desplaza a verdes, azules y negros.

El color aparece siempre como consecuencia de la acción conjunta de dos agrupaciones atómicas diferentes: el cromóforo y el auxocromo. El grupo cromóforo puede estar constituido por dobles enlaces, grupos azo ($-N=N-$) y anillos aromáticos con bastantes electrones en orbitales n y/o π que dan origen al color que observamos. El cromóforo es por sí solo el responsable del color, y las moléculas con un grupo cromóforo pueden actuar por sí solas como colorantes.

Los grupos químicos que por sí mismos no confieren color reciben el nombre de auxocromos. Pueden ser, por ejemplo, grupos químicos con pares de electrones no compartidos, tales como los grupos amina, hidroxilo, nitro o éster, modificando el color y la intensidad de la absorción características de un grupo cromóforo. Si el grupo es dador de electrones intensifica la absorción de luz y desplaza el máximo del espectro a mayores longitudes de onda (batocrómicos, el espectro se desplaza al rojo). Sin embargo, si se trata de grupos atractores de electrones, desplazan la absorción a longitudes de onda más cortas (hipsocrómicos, el espectro se desplaza al azul).

Transferencia de carga intramolecular

En el espectro de absorción molecular se pueden encontrar, según la estructura de la molécula, bandas debidas a una transferencia electrónica promovida por la excitación de la molécula. Este fenómeno de transferencia electrónica entre regiones diferentes de una misma molécula es uno de los procesos más estudiados en la fotofísica, y se caracteriza porque puede producirse un aumento en el momento dipolar de la molécula. La banda se reconoce entonces como de transferencia de carga porque un aumento en la polaridad del disolvente estabiliza el estado excitado y la banda se desplaza a menores

energías (mayores longitudes de onda). Este fenómeno es lo que se denomina solvatocromismo, y puede ir también en el sentido contrario si lo que se produce es una desestabilización. Las bandas de transferencia de carga más comunes que se pueden encontrar son las siguientes:

- MLCT (*metal to ligand charge transfer*). La transferencia de carga desde el metal al ligando se observa más comúnmente en complejos con ligandos que poseen orbitales π^* de baja energía, especialmente si son ligandos aromáticos. Si el ión metálico tiene además un estado de oxidación bajo, en cuyo caso sus orbitales d tendrán una energía relativamente alta, la transición se produce a baja energía.
- LMCT (*ligand to metal charge transfer*). La transferencia de carga desde el ligando al metal se observa más comúnmente en complejos con ligandos que poseen pares solitarios de energía relativamente alta, o si el metal posee orbitales vacíos de baja energía. La energía de ionización del ligando determina la energía de la transición.

En otras ocasiones, aunque menos comunes, también se pueden encontrar en algunos complejos con los ligandos adecuados bandas de transferencia de carga ligando-ligando (LLCT), y para ello debe darse una comunicación electrónica entre los ligandos. Si hay interacciones entre dos núcleos metálicos, también pueden darse bandas MMLCT (*metal-metal to ligand charge transfer*). Incluso, si no hay participación del metal y el ligando es adecuado, puede haber bandas de transferencia de carga intraligando (ILCT). En general, el estudio del comportamiento de la banda en diferentes condiciones permite determinar su naturaleza.

Procesos fotofísicos en el estado excitado

Una vez la molécula se encuentra excitada, pierde inevitablemente la energía ganada volviendo al estado fundamental inicial. Los procesos a que puede dar lugar la desexcitación de la molécula son diversos, aunque en este resumen no se entrará en detalle en todos. Tan solo se abordarán los más importantes: la fluorescencia, la fosforescencia, el cruce entre sistemas, la relajación vibracional y la conversión interna. Una buena manera de ilustrar los estados electrónicos de una molécula es un diagrama de Jablonski, nombrado así en honor al físico polaco Aleksander Jablonski (ver Figura 14).

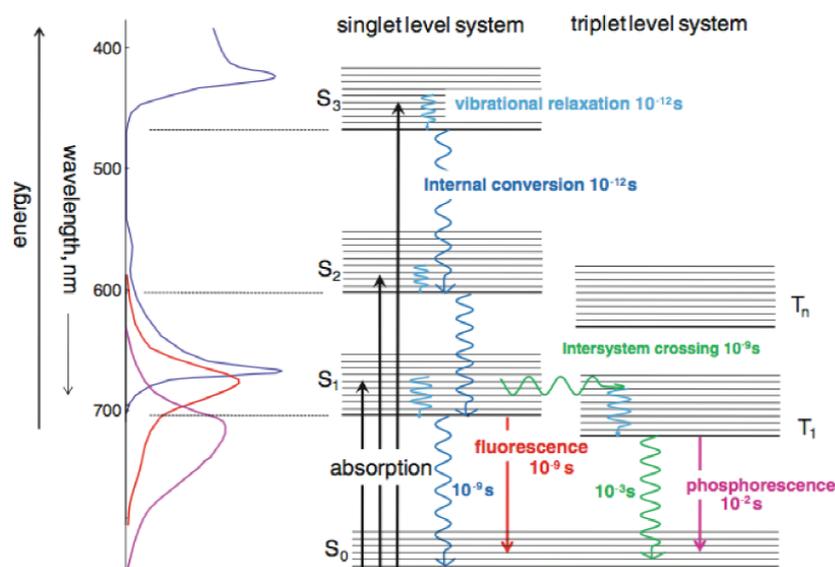


Figura 14. Diagrama de Jablonski⁵³

Los estados se nombran como S_n si son estados singletes, es decir, si en ellos los electrones se mantienen apareados y la multiplicidad de espín es 1. Sin embargo, se nombran como T_n si se trata de estados triplete, es decir, si en ellos los electrones ya no se encuentran apareados y la multiplicidad de espín es 3. Las transiciones no radiativas (que no suponen luminiscencia de la molécula) se indican mediante flechas onduladas, y las radiativas (luminiscentes) por medio de flechas rectas. Los estados vibracionales basales de cada nivel electrónico se indican con líneas más gruesas.

Al producirse la absorción de energía el electrón pasa de un estado fundamental S_0 a un estado excitado S_n ($n > 0$). La fluorescencia ocurre desde el estado excitado de menor energía (regla de Kasha, supone además la obtención del mismo espectro de emisión independientemente de la longitud de onda de excitación), así que los electrones que han alcanzado niveles de energía mayores decaen al S_1 , disipándose el exceso de energía mediante dos procesos:

- Relajamiento vibracional. En disolución el proceso de transferencia del exceso de energía vibracional de la molécula al disolvente por colisiones es muy eficaz. Antes de que la molécula pueda emitir un fotón sufrirá, por tanto, una relajación vibracional y, de haber emisión, ocurrirá desde S_1 o desde T_1 .
- Conversión interna. La conversión interna comprende procesos intramoleculares de transformación de energía electrónica en energía vibracional. Esto puede llegar a suponer que una molécula en un estado excitado vuelva a S_0 convirtiendo toda su energía en calor. La conversión interna ocurre por el solapamiento de los estados vibracionales más altos de un estado S_n con el estado fundamental (también vibracional) de un estado S_{n+1} , produciéndose entonces la conversión entre estos estados. De acuerdo a la ley del intervalo de energía, las transiciones entre estados serán más rápidas cuanto más cerca se encuentren estos estados. Dado que normalmente la separación de S_1 y S_2 en molécula aromáticas suele ser menor que la que

⁵³ Adaptado del libro de Schmidt, W. *Optische Spektroskopie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2000.

hay entre S_1 y S_0 , la conversión interna es más lenta entre estos dos últimos (ver tiempos propuestos en la Figura 14).

Uno de los procesos más interesantes en la fotofísica es el cruce entre sistemas, que junto con la conversión interna y el relajamiento vibracional es un proceso no radiativo. Ocurre del nivel vibracional inferior del singlete excitado al nivel vibracional superior de un triplete, sin emisión de radiación y seguido de relajación vibracional hasta el estado T_1 . Se trata de un proceso prohibido por espín, de tal manera que las transiciones del T_1 al S_0 ocurren en un intervalo mayor de tiempo (ver figura 14), dando lugar a la fosforescencia. La ley del intervalo de energía también es válida en este proceso, por lo que el cruce entre sistemas es más efectivo cuanto más cerca se encuentran en energía el estado singlete y el triplete en los que ocurre el cruce.

El cruce entre sistemas puede lograrse solamente por la acción de un campo magnético efectivo. La componente magnética de la luz es demasiado débil para competir con los efectos del campo eléctrico mientras se induce una transición electrónica entre diferentes orbitales. Sin embargo, hay una perturbación intramolecular, el acoplamiento espín-órbita, que puede causar un cambio del espín durante las transiciones radiativas y las no radiativas. Se trata de un efecto que se ve mejorado por la presencia de átomos pesados, como los metales (núcleos con gran carga), y cuya influencia se mide por la constante de acoplamiento espín-órbita característica de cada núcleo. Este fenómeno es lo que se denomina efecto del átomo pesado y es especialmente importante para metales de la segunda y sobre todo de la tercera serie de transición.⁵⁴

Luminiscencia

Si el regreso de la molécula excitada a su estado fundamental ocurre mediante la emisión de radiación se hablará de luminiscencia, de tal manera que la energía del sistema se disipa mayoritariamente a través de la emisión de un fotón. Tanto la estructura molecular como el entorno químico influyen en la luminiscencia de una sustancia. Según el origen de la energía que estimula la emisión de luz, los fenómenos luminiscentes pueden clasificarse además de la siguiente manera:

- Fotoluminiscencia, si la excitación tiene lugar por absorción de fotones.
- Quimioluminiscencia, si la energía de excitación proviene de una reacción química.
- Bioluminiscencia, cuando la quimioluminiscencia tiene lugar en un ser vivo.
- Triboluminiscencia, que se produce al liberarse la energía almacenada en ciertas sustancias cristalina como consecuencia de una rotura de la estructura cristalina.
- Radioluminiscencia, si la excitación proviene de una radiación ionizante (rayos α , β o γ).

Los fenómenos moleculares de gestión de la energía, aunque son extraordinariamente rápidos, no son instantáneos. Esta distinción permite dividir la luminiscencia en fluorescencia y fosforescencia. Ambas se diferencian en la naturaleza del estado excitado que las origina. En una primera aproximación,

⁵⁴ (a) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; 3rd ed.; Springer, 2006. (b) Solovyov, K. N.; Borisevich, E. A. *Physics-Uspekhi* **2005**, *48*, 231.

Introducción

se puede situar la frontera entre ambas en 10^{-9} s, siendo fluorescencia todo proceso que se complete en un tiempo menor y fosforescencia todo proceso con una duración mayor.

Fluorescencia

La fluorescencia surge, generalmente, de una transición desde el nivel vibracional más bajo del primer estado electrónico excitado, S_1 , a uno de los niveles vibracionales del estado electrónico fundamental. Esta transición radiativa tiene lugar desde un estado de la misma multiplicidad que el fundamental, de tal manera que al tratarse de un proceso permitido tiene lugar en escalas de tiempo rápidas (de ps a ns). Es bastante común la existencia de un plano de simetría entre los espectros de absorción y de emisión (ver Figura 15), ocurriendo prácticamente a la misma longitud de onda la banda 0-0 (esta banda involucra los mismos niveles vibracionales) para la absorción y para la emisión fluorescente (las pequeñas diferencias entre estas bandas 0-0 serán debidas a las distintas estructuras que adoptan las moléculas de disolvente en torno al estado S_0 y al estado S_1). La relación entre la absorción y la emisión será prácticamente especular en moléculas muy rígidas, donde las geometrías del S_0 y el S_1 son parecidas (por la poca separación entre los niveles vibracionales). Por otro lado, como se puede apreciar en la Figura 15, el espectro de absorción muestra una estructura vibracional característica del S_1 y el espectro de fluorescencia muestra la estructura vibracional característica del S_0 . La fluorescencia siempre ocurre a menores energías (mayores longitudes de onda) que la absorción, debido a que la especie excitada cede energía al entorno antes de emitir.

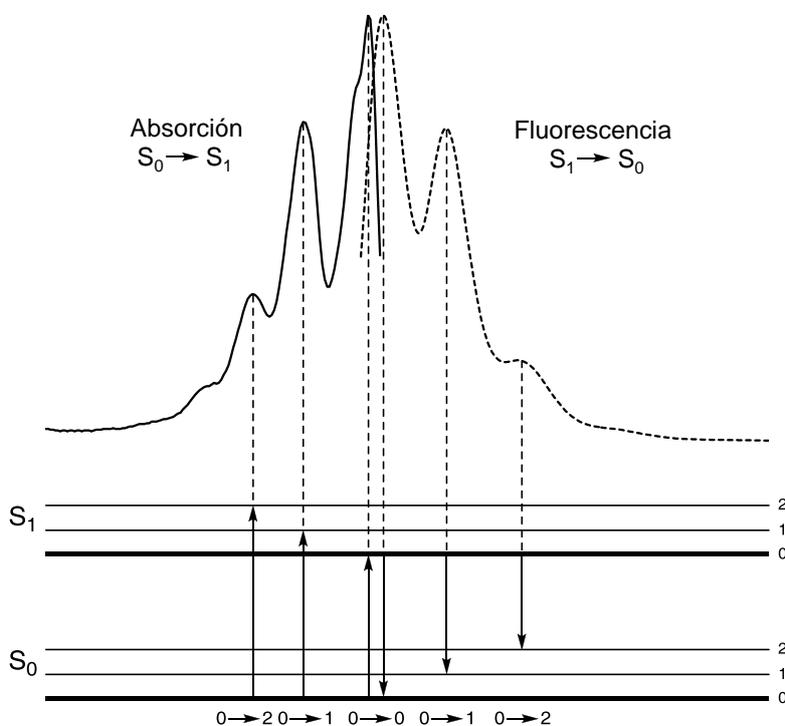


Figura 15. Relación especular entre el espectro de absorción y el de fluorescencia, y representación del origen de los vibracionales para ambos espectros

Aunque no ocurre siempre para todos los compuestos, generalmente el espectro de absorción coincide con el espectro de excitación. La interpretación es ligeramente diferente a la del espectro de absorción, ya que el espectro de excitación informa de la eficacia de las diferentes longitudes de onda para producir fluorescencia. La separación entre el máximo de absorción y el de emisión es lo que se define como desplazamiento de Stokes. En la descripción de complejos es importante a la hora de valorar la perturbación introducida por la coordinación al metal y los ligandos que acompañan al metal.

Para la mayoría de los compuestos fluorescentes, también llamados fluoróforos, la radiación se produce por una transición $n \rightarrow \pi^*$ o $\pi \rightarrow \pi^*$, dependiendo de cuál de ellas sea la menos energética (ver Figura 16). Rara vez es consecuencia de la absorción de radiación UV de longitud de onda menor de 250 nm, ya que tal radiación es suficientemente energética como para producir la desactivación de los estados excitados por predisociación o disociación. Por ejemplo, una radiación de 200 nm corresponde a aproximadamente 140 Kcal/mol. La mayoría de las moléculas tienen algún enlace que se puede romper con energías de esa magnitud. Por esta razón, por ejemplo, rara vez se observa fluorescencia causada por transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$.

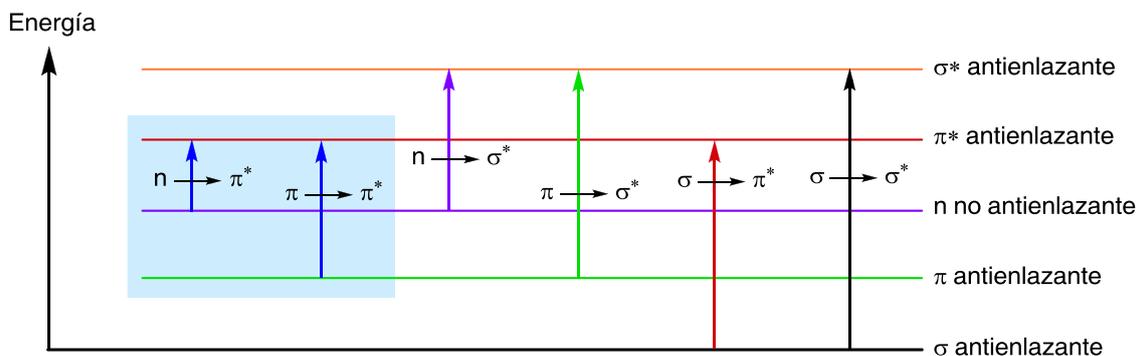


Figura 16. Transiciones observadas dentro de las transiciones electrónicas posibles

La fluorescencia está más asociada con transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, ya que tales transiciones presentan tiempos de vida medios más cortos y porque es menos probable que tengan lugar los procesos de desactivación que compiten con la fluorescencia. Por ello, la fluorescencia más intensa y más útil es la que presentan los compuestos que contienen grupos funcionales aromáticos con transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de baja energía. Los factores más importantes que afectan a la fluorescencia son los siguientes:

- Tiempo de vida del estado excitado. La probabilidad de la transición es medida por ϵ . Grandes valores de la absorptividad molar implican cortos tiempos de vida. La mayor fluorescencia se produce para tiempos de vida cortos o valores altos de ϵ .
- Estructura molecular. Las transiciones capaces de absorber radiación UV o visible serán las $\pi \rightarrow \pi^*$ y las $n \rightarrow \pi^*$, y se darán en sustancias con dobles enlaces conjugados con alta energía de resonancia. Los anillos aromáticos que contengan heteroátomos presentarán tendencia a ser fosforescentes. Grupos dadores de electrones aumentan la fluorescencia (amina, hidroxilo, , metoxi, etc.), ya que aumentan la probabilidad de transiciones de un singlete excitado al S_0 . Sustituyentes que interaccionan débilmente con electrones π influyen poco, y grupos atrayentes

de electrones (carboxilo, nitro, halogenuros, etc.) disminuyen o eliminan la fluorescencia. Cabe destacar que anillos heteroatómicos como, por ejemplo, la piridina o el pirrol no presentan fluorescencia, pero sí que la presentan derivados suyos con un anillo condensado a mayores condensado, como la quinolina, la isoquinolina o el indol. Dentro de la estructura molecular hay que destacar los siguientes factores:

- Rigidez. En cierto modo, una estructura rígida reduce su grado de interacción con el medio. Todo lo que contribuya a establecer estructuras planas y rígidas favorece la fluorescencia. Ejemplos típicos de este fenómeno son los casos del fluoreno y el bifenilo o la fluoresceína y la fenolftaleína (ver figura 17), en los cuales los segundos son menos fluorescentes por la introducción de un enlace puente en la estructura (fluoreno 1.0 y bifenilo 0.2, por ejemplo). La falta de rigidez de una molécula provoca un aumento de la velocidad de conversión interna y un aumento en la probabilidad de desactivación no radiante. Una parte de una molécula no rígida puede sufrir vibraciones de baja frecuencia respecto a sus otras partes y tales movimientos suponen ciertas pérdidas de energía no radiante.

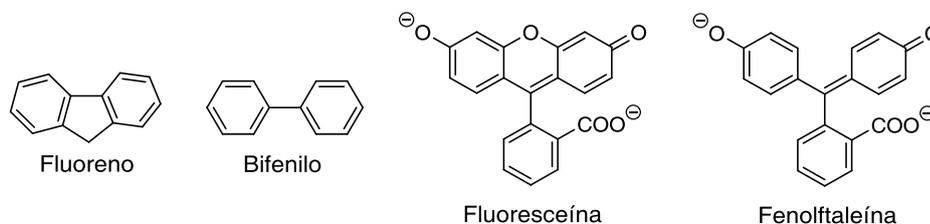


Figura 17. La rigidez y la fluorescencia aumentan al añadir un enlace puente a la estructura molecular

- Interacciones aromáticas, interacciones π - π o π - π *stacking*.⁵⁵ Se trata de interacciones intermoleculares no covalentes ocasionadas por el solapamiento de orbitales π de sistemas aromáticos. Están favorecidas por estructuras planas, por lo que a menudo se recurre a sustituyentes voluminosos para impedir las. Además de disminuir la solubilidad del compuesto, también afectan negativamente a la fluorescencia al promover fenómenos de autoabsorción.
- Efecto quelato. Aumento de la fluorescencia de ciertos compuestos orgánicos cuando forman quelatos con iones metálicos, debido a un incremento en la rigidez del sistema.

Por último, hay que considerar también una serie de factores medioambientales:

- Efecto del disolvente. Un cambio en la polaridad influye en la estabilización del estado excitado. En la mayoría de las moléculas polares el estado excitado es más polar que el estado fundamental. Por ello, al aumentar la polaridad del disolvente se tiende hacia una estabilización del estado excitado. También influye la viscosidad, ya que en general al aumentar sube la

⁵⁵ Meyer, E. A.; Castellano, R. K.; Diederich, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210.

fluorescencia. Asimismo, la fluorescencia disminuye también con disolventes con átomos pesados, ya que favorecen favorecen el cruce entre sistemas.

- Influencia del pH. Los cambios en la emisión de los compuestos de este tipo provienen del número de especies resonantes diferentes que están asociadas con las formas ácidas o básicas de las moléculas. Por tanto, afecta a compuestos con sustituyentes ácidos o básicos. Cuanto mayor es el número de formas resonantes, mayor es la estabilidad del primer estado excitado (la consecuencia es una fluorescencia en la región ultravioleta).
- Influencia del oxígeno disuelto. El oxígeno atenúa la fluorescencia debido fundamentalmente a sus propiedades oxidantes (este efecto puede ser el resultado de una oxidación de las especies fluorescentes inducida fotoquímicamente) y a sus características paramagnéticas. El paramagnetismo del oxígeno molecular, al igual que otros átomos paramagnéticos, favorece el cruzamiento entre sistemas (lo cual conduce hasta el estado triplete), mediante colisiones con especies excitadas y por formación transitoria de complejos de transferencia de carga.
- Influencia de la temperatura. Se produce una disminución de la emisión fluorescente por el aumento de la frecuencia de choques, lo que incrementa la probabilidad de desactivación en forma de energía no radiante.
- Influencia de la concentración. Teóricamente cuando la concentración es tan elevada que la absorbancia es mayor de 0.05, se pierde la linealidad. Experimentalmente, es suficiente con no superar un valor de absorbancia mayor de 0.1. La no linealidad a concentraciones altas es debida a fenómenos de:
 - Autoatenuación: el choque de moléculas excitadas, al aumentar la concentración, aumentará la probabilidad de que se produzcan colisiones.
 - Autoabsorción: la fluorescencia de una molécula es absorbida por otra molécula del mismo soluto. Esto ocurre porque la longitud de onda de emisión se solapa con un pico de absorción. La radiación emitida atraviesa la disolución y es reabsorbida por otras moléculas fluorescentes.

Rendimiento cuántico

Se define como la relación entre el número de moléculas que emiten radiación y el número de las que son excitadas. Se simboliza como Φ y su valor oscila entre 0 y 1. En el rendimiento cuántico influyen todos los mecanismos de desactivación de las moléculas. Es función de la relación entre la velocidad del proceso de desactivación por vía radiativa k_r y la velocidad de otros procesos de desactivación no radiativos, que se engloban en una k_{nr} :

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}$$

Puede definirse de esta manera tanto un rendimiento cuántico de fluorescencia como uno de fosforescencia. Las sustancias con los rendimientos cuánticos más elevados (cerca de la unidad) son las que presentan emisiones más fuertes. Desde el estado S_1 , la emisión por fluorescencia compite con otros procesos físicos de desactivación a través de los cuales las moléculas pueden volver al estado

Introducción

fundamental: la conversión interna y el cruce entre sistemas, que también llevan asociados sus rendimientos cuánticos. Si es igual a 1, la fluorescencia es el único camino para volver al estado fundamental y si es 0 no se produce fluorescencia.

Tanto el método como los patrones de referencia utilizados en la medida se encuentran recogidos en la parte experimental de esta memoria.

Transferencia electrónica fotoinducida

La transferencia electrónica fotoinducida, también conocida como efecto PET (*photoinduced electron transfer*), es el mecanismo más ampliamente aceptado para interpretar el comportamiento de ciertos quimiosensores fluorescentes que sólo emiten fluorescencia en presencia de ciertos iones metálicos. Estos sensores son sistemas dadores-aceptores en los cuales la fotoexcitación inicial se localiza en el aceptor (ver Figura 18).

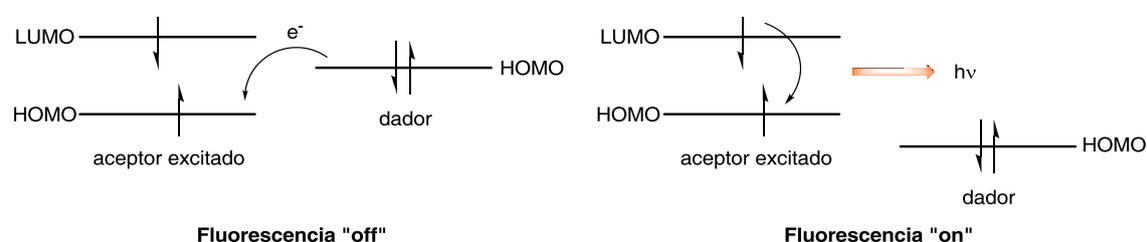


Figura 18. Esquema energético de explicación del efecto PET

En ausencia del ión metálico, el HOMO del dador cae a mayor energía que el del aceptor y puede transferir un electrón a ese HOMO aceptor. Este proceso de transferencia compite favorablemente con el decaimiento radiativo (fluorescencia) al estado fundamental, disminuyendo sustancialmente el rendimiento cuántico de fluorescencia.⁵⁶ Sin embargo, la unión del sensor y el ión metálico estabiliza el HOMO del dador por debajo del HOMO del aceptor, previniendo la transferencia electrónica y favoreciendo así el proceso de fluorescencia.

Este fenómeno ha sido ampliamente utilizado también para sensores cada vez más específicos basados en policiclos aromáticos, en los cuales el efecto PET viene provocado por la presencia de un nitrógeno con un par de electrones solitario (ver Figura 19).

⁵⁶ (a) Fabbrizzi, L.; Licchelli, M.; Pallavicini, P.; Parodi, L.; Taglietti, A. *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*, Wiley, New York, **1999**, p. 93. (b) De Silva, P.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunlaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515. (c) Martínez-Máñez, R.; Sancenón, F. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4419.

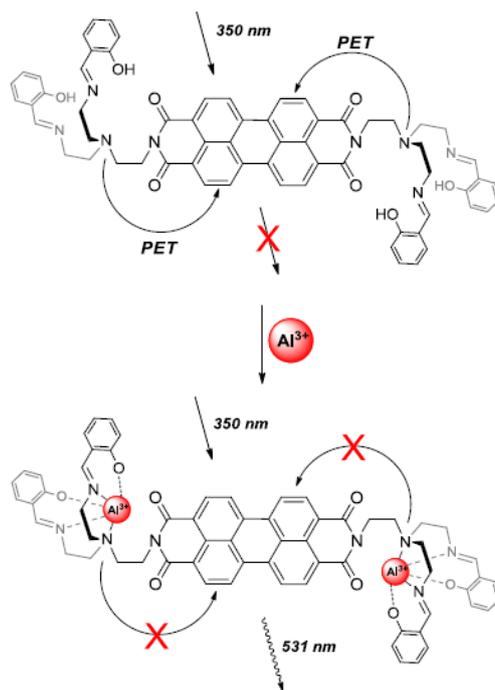


Figura 19. Ejemplo de aplicación del efecto PET de un sensor de aluminio(III)

La repercusión de este fenómeno va más allá del campo de investigación de quimiosensores y de la presencia de átomos con pares de electrones solitarios, como el nitrógeno o el fósforo. Se trata de un factor a considerar en el diseño molecular de este tipo de compuestos, ya que la presencia de un fragmento molecular con un HOMO más desestabilizado que el HOMO del cromóforo puede ser suficiente para que se dé el efecto PET. Adicionalmente, este efecto no siempre se manifiesta de forma evidente, y muestra de ello son los compuestos derivados de PBI de la Figura 20.⁵⁷

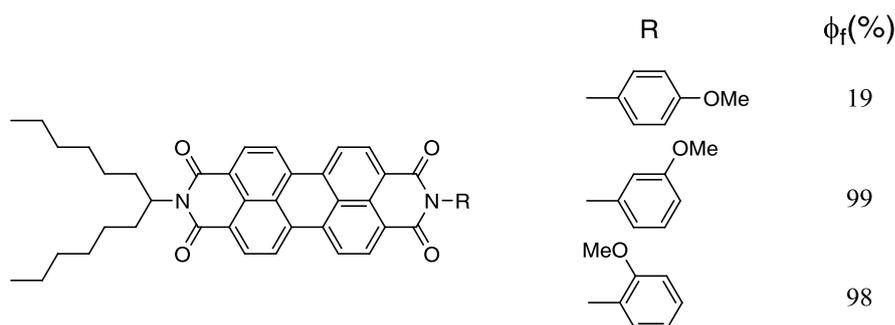


Figura 20. Derivados de PBI con el grupo metoxi- en diferentes posiciones y valor del rendimiento cuántico de fluorescencia en tolueno para cada uno

⁵⁷ Flamigni, L.; Ventura, B.; Barbieri, A.; Langhals, H.; Wetzel, F.; Fuchs, K.; Walter, A. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13406.

Introducción

El cambio de posición del grupo metoxi- (que aumenta la densidad electrónica de la anilina) influye de manera decisiva en la posición energética del HOMO de la molécula, y en el caso del parametoxi-derivado da lugar al efecto PET que disminuye notablemente la fluorescencia.

Tiempo de vida

El tiempo de vida τ es el tiempo promedio que un fluoróforo pasa en el estado excitado antes de volver al estado fundamental (a través de una vía radiativa o no radiativa). Paralelamente, se puede definir el tiempo de vida natural τ_n como el tiempo de vida si el regreso del fluoróforo al estado fundamental es a través únicamente de fluorescencia.

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad \tau_n = \frac{1}{k_r}$$

Como se puede intuir en el diagrama de Jablonski, el proceso de decaimiento de una molécula en un estado excitado al estado fundamental puede interpretarse en función de las constantes de velocidad de cada proceso, siendo el resultado global un balance entre los procesos que gobiernan estas constantes. De nuevo, se define una k_r referida a la fluorescencia y una k_{nr} que engloba todos los procesos de decaimiento no radiativos. Estas constantes pueden relacionarse con valores medibles como lo son el rendimiento cuántico Φ y el tiempo de vida τ :

$$k_r = \frac{\Phi}{\tau} \quad k_{nr} = \frac{1 - \Phi}{\tau}$$

Fosforescencia

La fosforescencia surge como resultado de una transición radiativa entre estados de distinta multiplicidad, $T_1 \rightarrow S_0$. Al tratarse de un proceso prohibido por espín, es de esperar que tenga lugar en escalas de tiempo mayores que la fluorescencia (se suele aceptar el μs como claro indicador de la misma). La población directa del triplete desde el singlete constituye un proceso bastante ineficiente al estar prohibido por espín. En su lugar, los estados triplete son accedidos indirectamente a partir de la excitación de estados singlete seguidos de un proceso de cruce entre sistemas. Una vez poblado el triplete se producen procesos rápidos de conversión interna (sólo cuando el cruce entre sistemas se produce a un estado T_n donde $n > 1$) y/o relajación vibracional. De acuerdo con la regla de Kasha la fosforescencia ocurrirá desde el estado T_1 .

Además de más lenta, la fosforescencia es un proceso de baja intensidad aunque, a cambio, los estados T_1 tendrán un tiempo de vida mayor que los estados S_1 . El espectro de fosforescencia se encuentra a longitudes de onda mayores que el espectro de fluorescencia (energía del $T_1 <$ energía del S_1). De hecho, la diferencia de longitudes de onda entre los dos proporciona una medida útil de la diferencia de energía entre los estados excitados singlete y triplete. Debido a ello, los estados T_1 son más susceptibles de ser inhibidos debido a otros procesos no radiativos que puedan competir con él (por ejemplo,

colisiones bimoleculares con oxígeno u otras impurezas). A cualquiera de las sustancias que aumenten la velocidad de desactivación de otra, como precisamente el oxígeno, se la denomina en ocasiones *quencher*.

Como ya se ha comentado anteriormente, el proceso de acoplamiento espín-órbita que puede dar lugar al cruce entre sistemas se ve mejorado por la presencia de metales en el complejo. Si además en la estructura participa un cromóforo, las propiedades del compuesto se mueven en mayor o menor medida de la fluorescencia a la fosforescencia, y como consecuencia los complejos varían en su aplicabilidad.

En ocasiones se puede encontrar que para un mismo ligando cromóforo el metal colabora en que haya un cierto balance entre emisión fluorescente y emisión fosforescente. Esta situación es el resultado de la desactivación del estado excitado necesariamente a través del estado singlete S_1 y/o el estado triplete T_1 , de tal manera que un complejo que se desactiva mayoritariamente a través de emisión fluorescente por emisión desde S_1 no lo hará por emisión fosforescente desde T_1 . Si esta es la situación, el complejo presentará un rendimiento cuántico de fluorescencia alto y un tiempo de vida bajo (del orden de ns). En caso contrario, el complejo presenta una fluorescencia pobre y un tiempo de vida alto (del orden de μ s o mayores), de lo que se deduce que ha habido un cruce entre sistemas y la emisión ocurre desde T_1 . No obstante, este balance está lejos de manifestarse siempre, pudiendo encontrar casos en los que el estado excitado se desactiva sin producir ningún tipo de emisión a través de relajamiento vibracional, fenómeno también denominado “enfriamiento vibracional”.⁵⁸ Excepcionalmente, se pueden encontrar ejemplos que presentan emisión dual (ver Figura 20),⁵⁹ en los cuales los complejos presentan un equilibrio entre emisión fluorescente y emisión fosforescente.

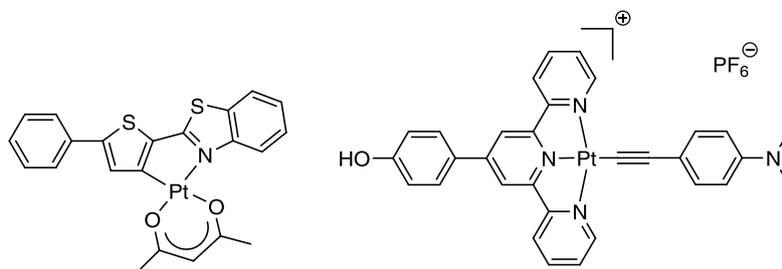


Figura 20. Ejemplos de complejos con emisión dual

A no ser que se encuentre afectado por otros factores como, por ejemplo, el efecto PET o el π - π *stacking*, los derivados orgánicos de perileno son materiales altamente fluorescentes. Aunque, como se ha visto para los compuestos de la Figura 20, el comportamiento fotofísico de los derivados de perileno no siempre es predecible, son cada vez más frecuentes los intentos por modular las propiedades de este cromóforo para poder explotar todo su potencial en la síntesis de nuevos materiales. En este sentido, el acceso a la formación de estados triplete en derivados de perileno sigue siendo un reto.

⁵⁸ Danilov, E. O.; Rachford, A. A.; Goeb, S.; Castellano, F. N. *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 5763.

⁵⁹ (a) Liu, Y.; Guo, H.; Zhao, J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11471. (b) Chia, Y. Y.; Tay, M. G. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 13159. (c) Ji, Z.; Li, Y.; Sun, W. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 4140. (c) Geist, F.; Jackel, A.; Winter, R. F. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3974.

Introducción

Si bien en la bibliografía se encuentran descritos algunos ejemplos de derivados de perileno puramente orgánicos con propiedades fosforescentes, la manifestación de las mismas requiere de condiciones experimentales poco útiles como para proyectar alguna aplicación a partir de estos compuestos (baja temperatura, matrices cristalinas, etc).⁶⁰ Por esta razón se considera como solución más factible aprovechar la constante de acoplamiento espín-órbita de un átomo pesado para favorecer el cruce entre sistemas y así poder acceder a estados triplete en derivados de perileno.

Sin embargo, se han descrito también ejemplos de cromóforos de gran tamaño en los cuales el átomo pesado tiene un efecto despreciable en cuanto a facilitar el cruce entre sistemas.⁶¹ Por un lado, la aromaticidad extendida lleva asociada una menor diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO respecto de complejos con estructuras más sencillas y, por tanto, menos conjugadas.⁶² No obstante, aunque esta diferencia de energía es menor, la diferencia entre S_1 y T_1 crece a medida que aumenta la aromaticidad de la molécula, por lo que el cruce entre sistemas es cada vez menos probable.^{62b} Además, cuanto mayor es el sistema conjugado, menor participación tienen los orbitales d del metal en los orbitales moleculares ocupados más altos,^{59b,62b,63} lo que supone una menor influencia del centro metálico sobre la molécula a la hora de “utilizar” su constante de acoplamiento espín-órbita para facilitar el cruce entre sistemas.

A pesar de estas condiciones desfavorables, en la bibliografía aparecen ejemplos de complejos organometálicos de perileno en los que se detecta la formación del estado triplete.⁶⁴ Se han descrito incluso ejemplos de compuestos con esta capacidad y que además conservan una alta fluorescencia,⁴⁵ pero la formación del estado triplete no necesariamente se traduce en emisión fosforescente.

Muy recientemente se han descrito dos complejos organometálicos, obtenidos además a partir del mismo ligando precursor derivado de perileno, que presentan fosforescencia a temperatura ambiente (uno de rutenio(II) y otro de iridio(III), ver Esquema 3).⁶⁵

⁶⁰ (a) Ventura, B.; Langhals, H.; Böck, B.; Flamigni, L. *Chem. Comm.* **2012**, 48, 4226. (b) Veldman, D.; Chopin, S. M. A.; Meskers, S. C. J.; Groeneveld, M. M.; Williams, R. M.; Janssen, R. A. J. *J. Phys. Chem.* **2008**, 112, 5846.

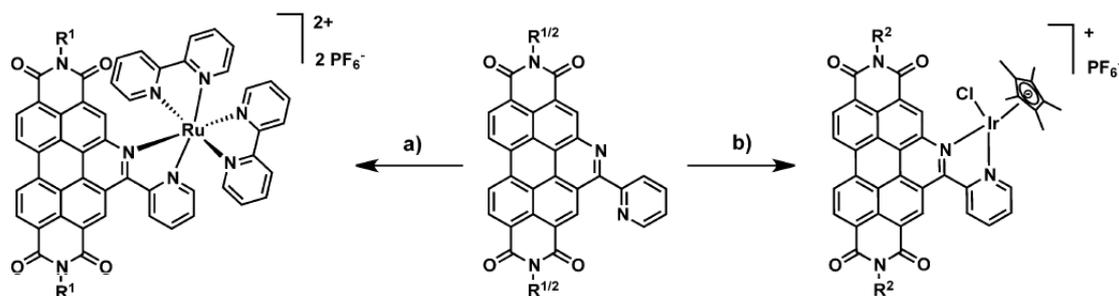
⁶¹ Steffen, A.; Cotsuas, K.; Boucekkine, A.; Thibault, M.; Beeby, A.; Batsanov, A. S.; Charaf-Eddin, A.; Jacquemin, D.; Halet, J.; Marder, T. B. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 7055.

⁶² (a) Hu, J.; Lin, R.; Yip, J. H. K.; Wong, K.-Y.; Ma, D.-L.; Vittal, J. J. *Organometallics* **2007**, 26, 6533. (b) Kozhevnikov, D. N.; Kozhevnikov, V. N.; Shafikov, M. Z.; Prokhorov, A. M.; Bruce, D. W.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 3804.

⁶³ (a) Juliá, F.; Aullón, G.; Bautista, D.; González-Herrero, P. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 17346. (b) Chen, Y.-L.; Li, S.-W.; Chi, Y.; Cheng, Y.-M.; Pu, S.-C.; Yeh, Y.-S.; Chou, P.-T. *Chem. Phys. Chem.* **2005**, 6, 2012. (c) Ma, C.; Chan, C. T.-L.; Kwok, W.-M.; Che, C.-M. *Chem. Sci.* **2012**, 3, 1883. (d) Nguyen, M.-H.; Wong, C.-Y.; Yip, J. H. K. *Organometallics* **2013**, 32, 1620.

⁶⁴ (a) Prusakova, V.; McCusker, C. E.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 8589. (b) Gunderson, V. L.; Krieg, E.; Vagnini, M. T.; Iron, M. A.; Rybtchinski, B.; Wasielewski, M. R. *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 7533.

⁶⁵ Schulze, M.; Steffen, A.; Würthner, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1570.

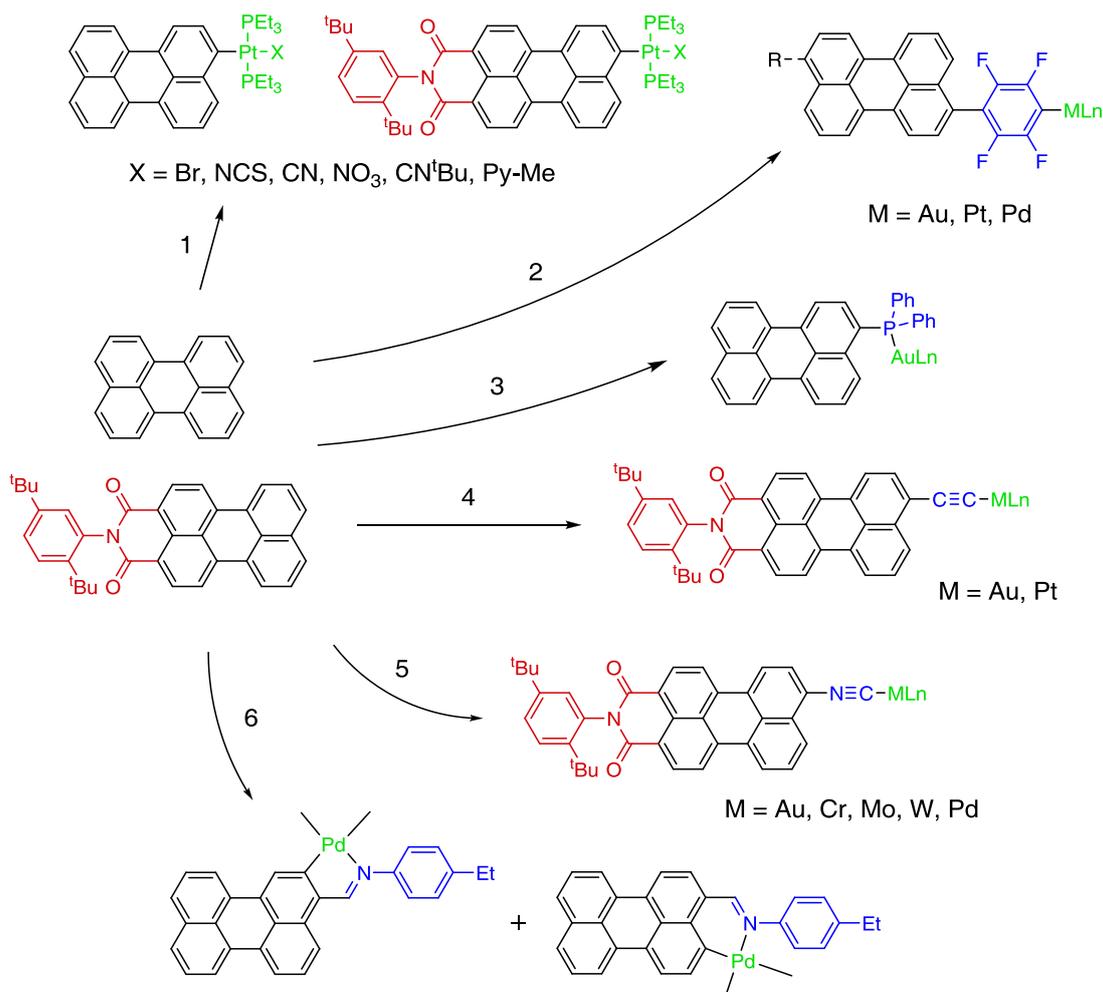


Esquema 3. Complejos derivados de perileno con emisión fosforescente a 298 K

Por tanto, el estudio y desarrollo de las propiedades fotofísicas de complejos organometálicos derivados de perileno no presenta una relación evidente ni obvia respecto a la estructura de dichos complejos. Por esta razón, en los últimos años nuestro grupo de investigación ha profundizado en la comprensión este tipo de sistemas, poniendo a punto la síntesis de diferentes derivados con grupos funcionales unidos directamente al núcleo de perileno.⁶⁶ En este proceso de ampliación significativa de la diversidad de estos sistemas fotofuncionales, se ha extraído una valiosísima experiencia sintética que ahora se utiliza en el desarrollo de nuevas variantes en la funcionalización del perileno, así como la ampliación de algunas familias de compuestos ya existentes. El estudio de estos complejos ha permitido, además, evaluar la variación de las propiedades fotofísicas según el tipo de unión del metal al perileno y la funcionalización realizada.

En el Esquema 4 se presenta un resumen de las diferentes funcionalizaciones llevadas a cabo en nuestro grupo durante el desarrollo de nuevos derivados de perileno.

⁶⁶ (a) Lentijo, S.; Expósito, J. E.; Aullón, G.; Miguel, J. A.; Espinet, P. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10885. (b) Lentijo, S.; Aullón, G.; Miguel, J. A.; Espinet, P. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6353. (c) Lentijo, S.; Miguel, J. A.; Espinet, P. *Organometallics* **2011**, *30*, 1059. (d) Lentijo, S.; Miguel, J. A.; Espinet, P. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7602.



Esquema 4

1. Se ha desarrollado la síntesis de nuevos complejos organometálicos derivados de perileno y de perileno-3,4-dicarboximida (PMI) unidos mediante enlace σ a platino(II).^{44c} La síntesis se realiza por adición oxidante de los derivados de perileno bromados a [Pt(PEt₃)₄] y posterior sustitución del ligando Br por una variedad de ligandos que permite obtener complejos neutros y catiónicos. El centro metálico tiene un moderado efecto de reducción de la fluorescencia por la débil interacción con el sistema π del cromóforo, (todavía es del mismo orden de magnitud, con $\Phi_{fl} \sim 70-80\%$).
2. Se han desarrollado dos ligandos tetrafluorofenilperilenos, uno de ellos con cadena alquílica, a partir de una reacción de arilación directa entre el grupo tetrafluorofenilo y el halogenuro de perileno correspondiente.^{66b} Se ha coordinado estos dos ligandos a diferentes grupos ML_n (M = Au, Pd, Pt; L: ligando auxiliar), demostrándose mediante cálculos DFT que la disposición del perileno y el tetrafluorofenilo en diferentes planos supone una nula conjugación entre ambos grupos aromáticos y, manifestándose en las propiedades ópticas de los complejos preparados (la mayoría tienen un $\Phi_{fl} \sim 70-90\%$).

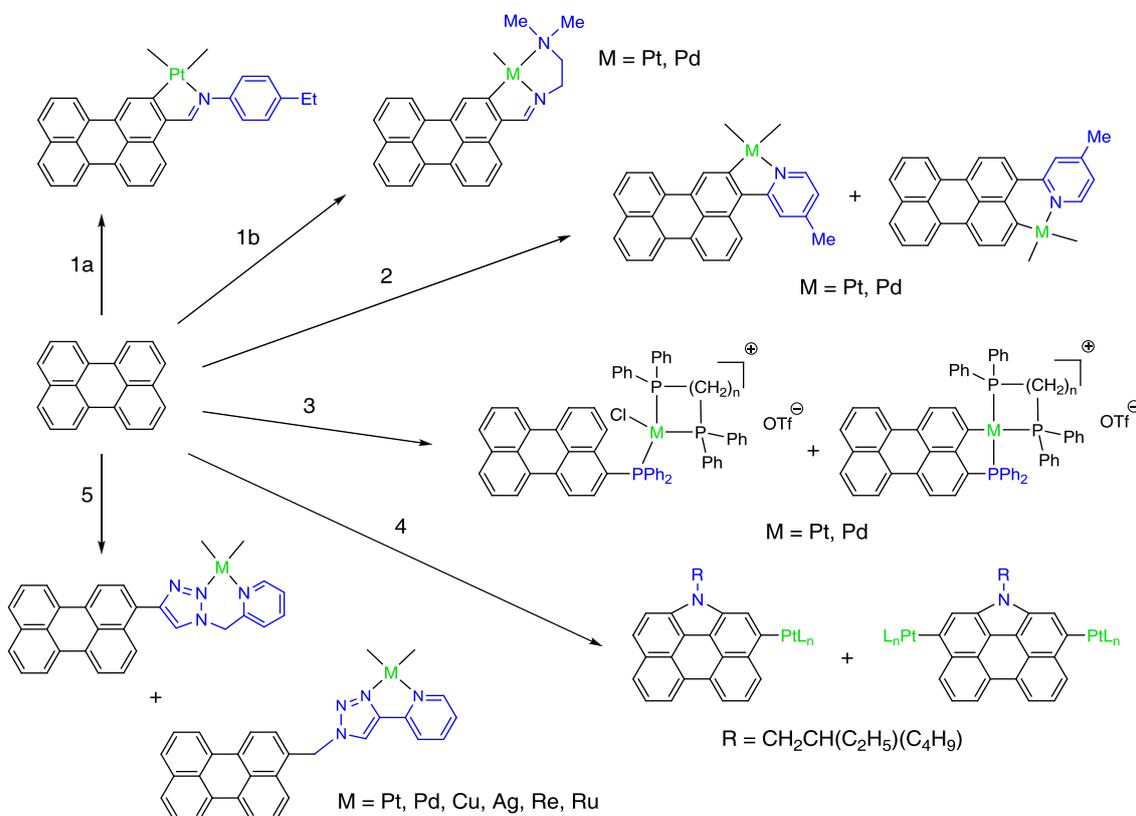
3. Se ha descrito la síntesis y determinación estructural de la 3-perilenildifenilfosfina. La reacción de esta fosfina con agua oxigenada o azufre proporciona además la formación de los correspondientes óxido y sulfuro de fosfina. De su coordinación a oro(I) con diferentes sustituyentes (Cl, C₆F₅) y el estudio de las propiedades fotofísicas de los complejos formados se desprende la importancia del par de electrones solitarios del fósforo. Son responsables de generar efecto PET sobre el perileno, que se deja notar en la relativamente escasa fluorescencia del ligando fosfina inicial. Sin embargo, la coordinación del oro(I) a la fosfina inhibe la acción de este par electrónico y permite que los complejos sean altamente fluorescentes ($\Phi_{fl} \sim 80\%$).
4. Otra alternativa explorada es la síntesis de tres ligandos etinilperilenos y una serie de complejos de oro(I) y platino(II) por reacción de los diferentes acetilenos con los respectivos complejos precursores. Del estudio de las propiedades fotofísicas de los complejos sintetizados se concluye que el grupo alquínico conecta el perileno con el sistema metálico. No obstante, los complejos son fluorescentes y no se produce una gran pérdida de la capacidad de emisión, aunque el rendimiento cuántico es menor que el de los precursores de perileno inicialmente sintetizados.
5. Se han sintetizado dos nuevos ligandos isocianuro derivados del perileno,^{66a} que se han coordinado a diferentes grupos ML_n y se han utilizado en la obtención de carbenos de oro(I) por reacción del isocianuro con dietilamina. La alta fluorescencia de los complejos permite concluir que el grupo isocianuro conecta moderadamente el metal con la densidad electrónica π del perileno. Esta investigación ha contado con mi participación tanto en la síntesis como en el estudio de las propiedades fotofísicas de estos compuestos.
6. Por último, otra posibilidad diferente para conseguir complejos metálicos derivados de perileno es la funcionalización del perileno con un grupo imina.^{66c,d} La reacción de complejación con acetato de paladio conduce a la formación de una mezcla de complejos dinucleares, a partir de la cual se han podido aislar y caracterizar varios derivados dinucleares, que revelan que los complejos presentan dos modos de enlace diferentes al paladio(II) derivados de los dos posibles puntos de metalación en el perileno 3-sustituido. Uno de los complejos dinucleares es único por ser el primer complejo dinuclear con dos metalaciclos de cinco y seis eslabones en la misma molécula. Posteriormente, se han preparado también derivados mononucleares con diferentes ligandos auxiliares.^{66d} Estos complejos presentan una fluorescencia más modesta, influida tanto por el tamaño del metalacilo como por el ligando auxiliar ($\Phi_{fl} = 0.04 - 0.13$).

Estructura de la memoria

Con el fin de seguir profundizando en las posibilidades de reactividad y propiedades de los complejos derivados de perileno hemos considerado de interés abordar la síntesis de nuevos motivos estructurales también basados en la funcionalización del núcleo de perileno. El objetivo fundamental es continuar el estudio de las propiedades ópticas y como estas son moduladas mediante la variación del metal o de los ligandos que le acompañan (ver resumen en Esquema 5). Para ello, la memoria está dividida en cinco capítulos (el primero con tres partes) siguiendo el esquema sintético de las modificaciones que se han llevado a cabo en el perileno con los apartados propios de Introducción,

Introducción

Discusión de resultados y Resumen, además de un apartado general de Conclusiones. El trabajo incluye el estudio y discusión de las propiedades fotofísicas de estos nuevos derivados, comentando con detalle los efectos producidos al combinar el perileno y el metal a través de las distintas funcionalizaciones.



Esquema 5

1. Síntesis de derivados de complejos a partir de iminas derivadas de perileno.
 - a. Síntesis de derivados de platino e iridio a partir de 3-perilenoilmetilén-4'-etilnilina.
 - b. Síntesis de complejos a partir de 3-perilenoilmetilén-(N,N-dimetiletildiamina).
2. Funcionalización del perileno con un grupo 2-piridilo.
3. Complejos a partir de una fosfina derivada de perileno.
4. Complejos de platino con un perileno N-anillado.
5. 1,2,3-triazolilderivados de perileno.

Para facilitar la lectura de este trabajo, se proporcionan las referencias capítulo a capítulo, en lugar de una lista común al final de la memoria. Asimismo, existe un apartado de Parte experimental donde se detallan las características técnicas de los aparatos utilizados y, ordenado por capítulos, los protocolos de síntesis y los datos analíticos y espectroscópicos que han permitido la caracterización completa de los distintos compuestos presentados.

Capítulo 1 parte A

Complejos ciclometalados de 3-perilenilmetilen-4'-anilina

1.1. Introducción y objetivos

Una de las alternativas que hemos explorado en el desarrollo de complejos derivados de perileno ha sido la funcionalización con un grupo imina y su complejación con paladio.¹ Estos complejos, además de ampliar la diversidad estructural de los complejos derivados de perileno, han sido los primeros metalaciclos descritos con unión directa del metal a este núcleo aromático.

Frecuentemente las propiedades ópticas de moléculas que contienen metales son modificadas de forma notable cambiando el metal. Por ello, consideramos de interés abordar la síntesis de este tipo de complejos con platino para conocer cómo influye la naturaleza del metal. El platino es un metal con una elevada constante de acoplamiento espín-órbita, por lo que su presencia en complejos a menudo propicia el cruce entre sistemas de estados singlete a estados triplete. Como muestra de esta capacidad están los numerosos trabajos que estudian su potencial aplicación en la fabricación de dispositivos emisores de luz (OLED).² Por tanto, el cambio de platino en lugar de paladio en este tipo de derivados podría favorecer el cruce entre sistemas y mover las propiedades fotofísicas de la fluorescencia a la fosforescencia.

Las propiedades de luminiscencia de un material suelen variar con el estado de oxidación del metal en el complejo. Los complejos de paladio(IV) son con frecuencia altamente oxidantes y se descomponen fácilmente, pero los complejos de platino(IV) son accesibles y bastante estables. Por ello, se han obtenido los derivados hexacoordinados de platino(IV) correspondientes por oxidación de los correspondientes complejos cicloplatinados de platino(II), mediante reacciones de oxidación bien conocidas con halogenuros de alquilo que han permitido comparar las propiedades luminiscentes de los derivados de platino(II) y platino(IV).

Desde el primer estudio en 1986 realizado sobre las propiedades luminiscentes en complejos de platino(IV),³ los trabajos publicados son escasos,⁴ en comparación con otros iones d^6 ampliamente estudiados (Re(I), Ru(II), Os(II), Ir(III)).⁵ Sin embargo, recientemente, en el campo de los fármacos antitumorales es cada vez más común la síntesis y estudio de complejos luminiscentes de platino(IV),⁶ por lo que resulta un buen punto de partida para conocer las propiedades fotofísicas de esta clase de compuestos.

Desde que en los años sesenta se demostró que el denominado cisplatino inhibía la división celular de la bacteria *Escherichia Coli* se han desarrollado algunos agentes antitumorales basados en estos

¹ (a) Lentijo, S.; Miguel, J. A.; Espinet, P. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7602. (b) Lentijo, S.; Miguel, J. A.; Espinet, P. *Organometallics* **2011**, 30, 1059.

² Kalinowski, J.; Fattori, V.; Cocchi, M.; Williams, J. A. G. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2401.

³ (a) Chassot, L.; von Zelewsky, A.; Sandrini, D.; Maestri, M.; Balzani, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6084. (b) Barigeletti, F.; Sandrini, F.; Maestri, M.; Balzani, V.; von Zelewsky, A.; Chassot, L.; Jolliet, P.; Maeder, U. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3644.

⁴ (a) Juliá, F.; Bautista, D.; Fernández-Hernández, J. M.; González-Herrero, P. *Chem. Sci.* **2014**, 5, 1875. (b) Juliá, F.; Aullón, G.; Bautista, D.; González-Herrero, P. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 17346. (c) Jenkins, D. M.; Bernhard, S. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 11297. (d) Anger, E.; Rudolph, M.; Norel, L.; Zrig, S.; Shen, C.; Vanthuyne, N.; Toupet, L.; Williams, J. A. G.; Roussel, C.; Autschbach, J.; Crassous, J.; Reau, R. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 14178. (e) La Deda, M.; Crispini, A.; Aiello, I.; Ghedini, M.; Amati, M.; Belviso, S.; Leij, F. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 5259.

⁵ Yam, V. W.-W.; Wong, K. M.-C. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11579.

⁶ (a) Klein, A. V.; Hambley, T. W. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 4911. (b) Wilson, J.; Lippard, S. J. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 4470. (c) Song, Y.; Suntharalingam, K.; Yeung, J. S.; Royzen, M.; Lippard, S. J. *Bioconjugate Chem.* **2013**, 24, 1733.

compuestos de coordinación.⁷ La evolución del diseño de estos agentes ha llevado a la incorporación de ligandos en posiciones axiales, obteniéndose así complejos de platino(IV) (en fase de ensayo clínico).⁶ Se espera que estos dos ligandos adicionales permitan determinar mejor las propiedades del medicamento (lipofilia, solubilidad, toxicidad), reducir la resistencia tumoral (los grupos coordinados axialmente podrían tener algún objetivo biológico, una vez liberados dentro de la célula por reducción del complejo) y evitar los problemas de toxicidad por reacciones laterales intracelulares del cisplatino (son más inertes y podrían permitir una administración oral en lugar de intravenosa). Con este último objetivo se ha contemplado también el uso de ligandos ciclotalantes, incluidas las iminas cicloplatinadas.⁸ La actividad de estos complejos se ha mostrado prometedora gracias al aporte en estabilidad del enlace σ del carbono al complejo, que aumenta las probabilidades del agente de alcanzar intacto su objetivo biológico.

No obstante, los mecanismos que siguen estos compuestos en su metabolización no están del todo establecidos. Por ello, se ha planteado la posibilidad de unir ligandos fluorescentes al complejo de platino(IV) para poder monitorizar su actividad en las células cancerígenas y aprender más de la propia bioquímica de este tipo de células.⁹ La presencia de un cromóforo en estos complejos supone una alta fluorescencia, siempre con un mayor rendimiento cuántico de fluorescencia para los complejos de platino(II) que para los complejos de platino(IV). Sin embargo, se puede encontrar algún complejo de platino(IV) con una alta fluorescencia (ver Figura 1.1), gracias a su unión a dos moléculas de fluoresceína axialmente. Tiene, además, el rendimiento cuántico de fluorescencia más alto registrado hasta ahora para un complejo de platino(IV) ($\Phi_f = 0.32$).^{6c}

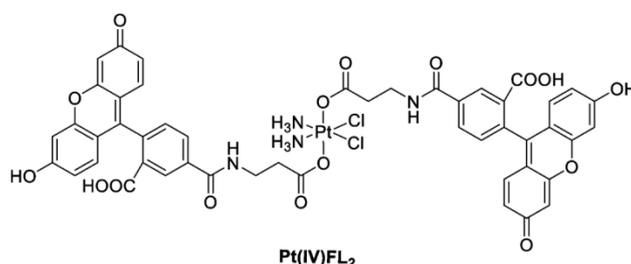


Figura 1.1. Estructura del complejo de platino(IV) con mayor rendimiento cuántico de fluorescencia.

En general, las referencias bibliográficas encontradas para complejos de platino(IV) siguen esta misma tendencia e indican que lo habitual es que el rendimiento cuántico de fluorescencia disminuya o directamente desaparezca al oxidar el platino.^{4a,6,9,10}

⁷ Rosenberg, B.; VanCamp, L.; Krigas, T. *Nature* **1965**, *205*, 698.

⁸ (a) Albert, J.; D'Andrea, L.; Granell, J.; Pla-Vilanova, P.; Quirante, J.; Khosa, M. K.; Calvis, C.; Messeguer, R.; Badía, J.; Baldomá, L.; Font-Bardia, M.; Calvet, T. *J. Inorganic Biochem.* **2014**, *140*, 80. (b) Navarro-Ranninger, C.; López-Solera, I.; Pérez, J. M.; Rodríguez, J.; García-Ruano, J. L.; Raithby, P. R.; Masaguer, J. R.; Alonso, C. *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 3795.

⁹ (a) New, E. J.; Duan, R.; Zhang, J. Z.; Hambley, T. W. *Dalton Trans.* **2009**, 3092. (b) Wilson, J. J.; Lippard, S. J. *Inorganica Chimica Acta* **2012**, *389*, 77.

¹⁰ (a) Batema, G. D.; Lutz, M.; Speck, A. L.; van Walree, C. A.; Donegá, C. M.; Meijerink, A.; Havenith, R. W. A.; Pérez-Moreno, J.; Clays, K.; Büchel, M.; van Dijken, A.; Bryce, D. L.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Organometallics* **2008**, *27*, 1690. (b) Wilson, J. J.; Lippard, S. J. *Inorganica Chimica Acta* **2012**, *389*, 77. (c) Kim, D.; Holten, D.; Gouterman, M.; Buchler, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4015.

El primer complejo organometálico en el que se produce una coordinación intramolecular y que contiene un anillo de cinco miembros fue publicado en 1955 por Bähr y Müller.¹¹ En 1973 Trofimenko introduce el término “ciclometalación” con el fin de describir aquellas reacciones en las que un ligando experimenta una metalación intramolecular, formándose un anillo metalacíclico que contiene un enlace del tipo σ M-C y un enlace covalente coordinado entre el metal de transición y el átomo dador (un átomo de nitrógeno en el caso de las iminas).¹² A las reacciones de ciclometalación en las que los ligandos contienen anillos aromáticos unidos a grupos con átomos dadores, Parshall las denominó reacciones de “ortometalación”, ya que el metal desplaza un H en la posición *orto* del anillo formándose enlaces del tipo σ M-C_{arílico}.¹³

La cicloplatinación fue descubierta a la vez que la ciclopaladación por Cope y Siekman en 1965.¹⁴ Una revisión bibliográfica permite comprobar que desde entonces el desarrollo de metalaciclos de paladio ha sido algo más prolífico. Se puede encontrar la explicación a este hecho en la lentitud de las reacciones con complejos de platino y en la capacidad catalítica de muchos complejos de paladio. Los primeros ejemplos de iminas orgánicas ortometaladas con platino fueron descritos por Puddephatt y Lough en 1989 (ver Figura 1.2).¹⁵

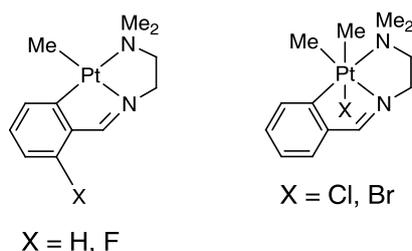


Figura 1.2. Estructura de los primeros ejemplos de iminas orgánicas ortometaladas con platino.

Hasta entonces se habían sintetizado algunos metalaciclos de platino a partir de derivados con ligandos N-dadores, pero no complejos basados en la estructura inicial de una imina.¹⁶ Desde entonces ha habido un extenso estudio de los complejos ciclometalados de platino con iminas, dada su interesante reactividad¹⁷ y sus múltiples aplicaciones,¹⁸ entre las que se encuentran los fármacos con actividad

¹¹ Bähr, G.; Müller, E. *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 251.

¹² Trofimenko, S. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1215.

¹³ Parshall, W. *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 139.

¹⁴ Cope, A. C.; Siekman, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3272.

¹⁵ Anderson, C. M.; Puddephatt, R. J.; Ferguson, G.; Lough, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1989**, *18*, 1297.

¹⁶ (a) Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W. (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry* vol. 6, (ISBN 978-0-08-046518-0); 471. (b) Omae, I. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *83*, 137.

¹⁷ (a) Crespo, M.; Solans, X.; Font-Bardía, M. *J. Organometallic Chem.* **1996**, *518*, 105. (b) Crespo, M.; Font-Bardía, M.; Solans, X. *Organometallics* **2004**, *23*, 1708. (c) Gallego, C.; Martínez, M.; Safont, V. C. *Organometallics* **2007**, *26*, 527. (d) Albert, J.; Bosque, R.; Crespo, M.; Granell, J.; Rodríguez, J.; Zafrilla, J. *Organometallics* **2010**, *29*, 4619. (e) Crespo, M. *Organometallics* **2012**, *31*, 1216. (f) Anderson, C. M.; Crespo, M.; Jennings, M. C.; Lough, A. J.; Ferguson, G.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **1991**, *10*, 2672.

¹⁸ (a) Bortoluzzi, M.; Paolucci, G.; Pitteri, B.; Zennaro, P.; Bertolasi, V. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2565. (b) Chellan, P.; Land, K. M.; Shokar, A.; Au, A.; An, S. H.; Clavel, C. M.; Dyson, P. J.; de Kock, C.; Smith, P. J.; Chibale, K.; Smith, G. S. *Organometallics* **2012**, *31*, 5791. (c) Tan, K.-W.; Yang, X.-Y.; Li, Y.; Huang, Y.; Pullarkat, S. A.; Leung, P.-H. *Organometallics* **2012**, *31*, 8407. (d) Fossey, J. S.; Richards, C. J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8773.

antitumoral o la síntesis de metalomesógenos.¹⁹ También se han explorado las propiedades luminiscentes de este tipo de complejos, aunque los estudios publicados no son tan numerosos en este aspecto.²⁰

En la mayoría de los casos la metalación se produce sobre derivados de benceno y heterociclos,²¹ pero también se pueden encontrar casos más excepcionales de metalación sobre unidades de ferroceno²² o sobre sistemas poliaromáticos.²³ Estos últimos introducen la problemática de la regioselectividad, debido a la presencia de posiciones no equivalentes (ver Figura 1.3).

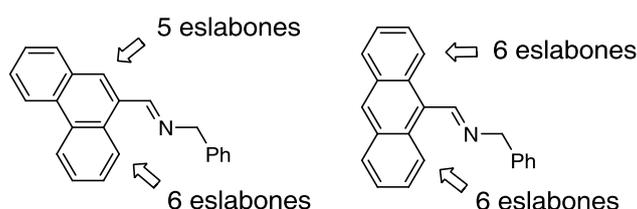


Figura 1.3. Posibles posiciones de metalación y tamaño del ciclo a que da lugar.

Además, en algunas iminas existe además la posibilidad de dar lugar al metalaciclo *endo* o al metalaciclo *exo*, según quede fuera o dentro del metalaciclo el grupo imina (ver Figura 1.4).^{21a}

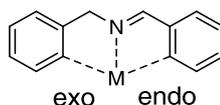


Figura 1.4. Estructura *endo* o *exo* del metalaciclo según la posición de metalación.

Aunque hay ejemplos de iminas cicloplatinadas de seis^{23b} y de siete eslabones,^{17b-c,24} generalmente las iminas en esta clase de complejos tienden a formar endometalaciclos de cinco eslabones

¹⁹ (a) Buey, J.; Coco, S.; Díez, L.; Espinet, P.; Martín-Álvarez, J. M.; Miguel, J. A. *Organometallics* **1998**, *17*, 1750. (b) Ilis, M.; Micutz, M.; Dumitrascu, F.; Pasuk, I.; Molard, Y.; Roisnel, T.; Cîrcu, V. *Polyhedron* **2014**, *69*, 31. (c) Buey, J.; Díez, L.; Espinet, P.; Kitzrow, H.; Miguel, J. A. *Chem. Mater.* **1996**, *6*, 2375.

²⁰ (a) Iliş, M.; Micutz, M.; Dumitrascu, F.; Pasuk, I.; Molard, Y.; Roisnel, T.; Cîrcu, V. *Polyhedron* **2014**, *69*, 31. (b) Komiya, N.; Kashiwabara, T.; Iwata, S.; Naota, T. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *738*, 66. (c) Mocanu, A. S.; Iliş, M.; Dumitrascu, F.; Ilie, M.; Cîrcu, V. *Inorganica Chim. Acta* **2010**, *363*, 729. (d) Gandioso, A.; Valle-Sistac, J.; Rodríguez, L.; Crespo, M.; Font-Bardía, M. *Organometallics* **2014**, *33*, 561. (e) Blackburn, O. A.; Coe, B. J.; Helliwell, M.; Raftery, J. *Organometallics* **2012**, *31*, 5307. (f) Anderson, C. M.; Weinstein, M. A.; Morris, J.; Kfoury, N.; Duman, L.; Balema, T. A.; Kreider-Mueller, A.; Scheetz, P.; Ferrara, S.; Chierchia, M.; Tanski, J. M. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *723*, 188. (g) Pandya, S. U.; Moss, K. C.; Bryce, M. R.; Batsanov, A. S.; Fox, M. A.; Jankus, V.; Al Attar, H. A.; Monkman, A. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1963. (h) Scaffidi-Domianello, Y. Y.; Nazarov, A. A.; Haukka, M.; Galanski, M.; Keppler, B. K.; Schneider, J.; Du, P.; Eisenberg, R.; Kukushkin, V. Y. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4469. (i) Caubet, A.; López, C.; Solans, X.; Font-Bardía, M. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *669*, 164.

²¹ (a) Rendina, L. M.; Puddephatt, R. J. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1735. (b) Crespo, M.; Grande, C.; Klein, A.; Font-Bardía, M.; Solans, X. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *563*, 179.

²² Pérez, S.; López, C.; Caubet, A.; Solans, X.; Font-Bardía, M. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3184.

²³ (a) Crespo, M.; Font-Bardía, M.; Pérez, S.; Solans, X. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *642*, 171. (b) Crespo, M.; Evangelio, E. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1956.

²⁴ (a) Capapé, A.; Crespo, M.; Granell, J.; Vizcarro, A.; Zafrilla, J.; Font-Bardía, M.; Solans, X. *Chem. Commun.* **2006**, 4128. (b) Bernhardt, P. V.; Calvet, T.; Crespo, M.; Font-Bardía, M.; Jansat, S.; Martínez, M. *Inorg. Chem.*

(en complejos con paladio la preferencia por metalaciclos de cinco o seis eslabones no está tan clara).²⁵ La mayor estabilidad de los compuestos endocíclicos puede explicarse dentro del concepto de *metaloaromaticidad*, fenómeno presente en los metalaciclos formados por los enlaces conjugados C=C, C=N y los orbitales *d* del metal llenos y con una simetría apropiada.^{21b,26} Su influencia resulta muy útil para la explicación en algunos casos tanto de la estructura como de los resultados sintéticos.²⁷

Para la formación de complejos ortometalados de platino derivados de iminas los métodos más habituales de síntesis utilizan K_2PtCl_4 en MeOH/H₂O, EtOH/H₂O, dioxano/H₂O, etc., o emplean compuestos como $[Pt_2Me_4(\mu-SMe_2)_2]$, $[PtCl_2(dmsO)_2]$, $[PtMe_2(COD)]$ o $[Pt(\mu-Cl)(\eta^3-C_3H_5)]_2$. Nosotros hemos elegido el $[Pt_2(\mu-Cl)_2(\eta^3-C_4H_7)_2]$ y el $[Pt_2Me_4(\mu-SMe_2)_2]$,²⁸ pues las condiciones de reacción son suaves y benefician la estabilidad de productos medianamente sensibles como las iminas.

Como ya quedó establecido en la síntesis de los complejos de paladio(II) a partir de la 3-perilenoilmetileno-4'-anilina, la metalación puede darse en dos posiciones no equivalentes (ver Figura 1.5).¹

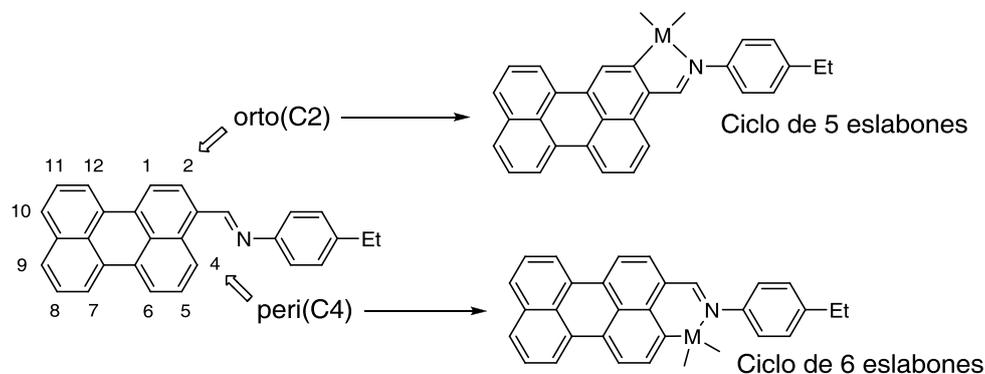


Figura 1.5. Posibles complejos resultantes según el punto de metalación de la perileno imina.

La oxidación del centro metálico se ha llevado a cabo mediante la reacción con yoduro de metilo, muy conveniente por permitir su adición en exceso y además porque el sobrante se retira fácilmente por evaporación a presión reducida. Asimismo, permite el seguimiento de la reacción a través de la señal del metilo en ¹H-RMN y es mejor para la solubilidad del complejo en comparación con el uso de I₂ en la oxidación del complejo.

Otro metal de transición con el que se ha probado cómo interactúa con el ligando perileno imina y cuál es el resultado en las propiedades ópticas de la molécula ha sido el iridio. A lo largo de las últimas

2013, 52, 474. (c) Crespo, M.; Font-Bardía, M.; Solans, X. *J. Organometallic Chem.* **2006**, 691, 444. (d) Font-Bardía, M.; Gallego, C.; Martínez, M.; Solans, X. *Organometallics* **2002**, 21, 3305.

²⁵ (a) Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 576. (b) Omae, I. *Cyclometallation reactions: Five-Membered Ring Products as Universal Reagents*; Springer, **2014**. (c) Omae, I. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 280, 84.

²⁶ (a) Ghedini, M.; Aiello, I.; Crispini, A.; Golemme, A.; La Deda, M.; Pucci, D. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1373. (b) Capapé, A.; Crespo, M.; Granell, J.; Font-Bardía, M.; Solans, X. *Dalton Trans.* **2007**, 2030.

²⁷ (a) Anderson, C. M.; Crespo, M.; Kfoury, N.; Weinstein, M. A.; Tanski, J. M. *Organometallics* **2013**, 32, 4199. (b) Crespo, M.; Font-Bardía, M.; Calvet, T. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 9431. (c) Aguilar, D.; Navarro, R.; Soler, T.; Urriolabeitia, E. P. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10422.

²⁸ (a) Pregosin, P. S.; Wombacher, F. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 418, 249. (b) Buey, J.; Díez, L.; Espinet, P.; Kitzrow, H.; Miguel, J. A. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2375. (c) Navarro-Ranninger, C.; López-Solera, I.; Alvarez-Valdés, A.; Rodríguez-Ramos, J. H.; Massaguer, J. R.; García-Ruano, J. L. *Organometallics* **1993**, 12, 4104.

tres décadas, los complejos ciclometalados de Ir(III) han mostrado un enorme potencial para su aplicación por sus propiedades ópticas. Se han desarrollado complejos utilizados en diodos emisores de luz (OLEDs),²⁹ fotocatalizadores para la reducción de CO₂,³⁰ electroluminiscencia,³¹ sensores,³² conversión de energía solar,³³ etc. Por tanto, el aprovechamiento de las propiedades de estos compuestos no se ha limitado a explotar sus elevados rendimientos cuánticos de fosforescencia debidos a su alta constante de acoplamiento espín-órbita,³⁴ sino que se ha avanzado bastante en la modulación tanto de la energía de emisión como en la posición de su máximo mediante la adecuada selección de los sustituyentes en los ligandos auxiliares.³⁵ Un ejemplo muy interesante de esto puede ser el que ha estudiado entre otros Grätzel³⁶ en complejos del tipo [Ir(C[^]N)₂(N[^]N)]⁺ (C[^]N: derivado de 2-fenilpiridina; N[^]N: derivado de bipyridina). El estudio muestra la modulación del color de la emisión basándose en la estabilización selectiva del HOMO y/o la selectiva desestabilización del LUMO en el complejo.

En la bibliografía son más abundantes los ejemplos de complejos de Ir(III) con ligandos derivados de 2-fenilpiridinas, muy adecuados para el desarrollo de propiedades ópticas interesantes.³⁷ Sin embargo, los ejemplos de complejos ciclometalados de Ir(III) con ligandos imina son mucho menos frecuentes y se refieren sobre todo a la síntesis de complejos para el estudio de su estructura y reactividad,³⁸ o para la síntesis de heterociclos, hidrogenación de iminas, N-heterociclos, grupos carbonilo en agua, etc.^{39,40,41,42} Tan solo en dos artículos se pueden encontrar estudios fotofísicos sobre esta clase de

²⁹ (a) Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **2000**, *403*, 750. (b) Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Lee, H.; Adachi, C.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4304. (c) Ho, C.; Li, Hua; Wong, W. *J. Organometallic Chem.* **2014**, *751*, 261. (d) Ulbricht, C.; Beyer, B.; Friebe, C.; Winter, A.; Schubert, U. S. *Advanced materials* **2009**, *21*, 4418.

³⁰ (a) Belmore, K. A.; Vanderpool, R. A.; Tsai, J. C.; Khan, M. A.; Nicholas, K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2004. (b) Silavwe, N. D.; Goldman, A. S.; Ritter, R.; Tyler, D. R. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1231. (c) King, K. A.; Spellane, P. J.; Watts, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1431.

³¹ (a) Zu, Y.; Bard, A. J. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 3960. (b) Lee, J. K.; Yoo, D.; Rubner, M. F. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1710. (c) Richter, M. M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3003.

³² (a) Ruggi, A.; van Leeuwen, F. W. B.; Velders, A. H. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2542. (b) Zhao, N.; Wu, Y.-H.; Wang, R.-M.; Shi, L.-X.; Chen, Z.-N. *Analyst* **2011**, *136*, 2277.

³³ Grätzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338.

³⁴ (a) Nazeeruddin, M. K.; Humphry-Baker, R.; Berner, D.; Rivier, S.; Zuppiroli, L.; Graetzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8790. (b) Tsuboyama, A.; Iwawaki, H.; Furugori, M.; Mukaide, T.; Kamatani, J.; Igawam, S.; Moriyama, T.; Miura, S.; Takiguchi, T.; Okada, S.; Hoshino, M.; Ueno, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12971.

³⁵ (a) Baranoff, E.; Jung, I.; Scopelliti, R.; Solari, E.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6860. (b) Mak, C. S. K.; Hayer, A.; Pascu, S. I.; Watkins, S. E.; Holmes, A. B.; Köhler, A.; Friend, R. H. *Chem. Comm.* **2005**, 4708.

³⁶ De Angelis, F.; Fantacci, S.; Evans, N.; Klein, C.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J.; Kalyanasundaram, K.; Bolink, H. J.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5989.

³⁷ (a) Baranoff, E.; Curchod, B. F. E. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8318. (b) Sun, Y.; Giebink, N. C.; Kanno, H.; Ma, B.; Thompson, M. E.; Forrest, S. *Nature* **2006**, *440*, 908. (c) Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, I.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1704. (d) Rausch, A. F.; Homeier, H. H. H.; Yersin, H. *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *29*, 193.

³⁸ (a) Barloy, L.; Issenhuth, J.; Weaver, M. G.; Pannetier, N.; Sirlin, C.; Pfeffer, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 1168. (b) Davies, D. L.; Al-Duaij, O.; Fawcett, J.; Giardiello, M.; Hilton, S. T.; Russell, D. R. *Dalton Trans.* **2003**, 4132. (c) Wingard, L. A.; Finnis, M. C.; Norris, M.; White, P. S.; Brookhart, M.; Templeton, J. L. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 515. (d) Li, H.; Han, Y.; Jin, G. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4982.

³⁹ Boutadla, Y.; Davies, D. L.; Al-Duaij, O.; Fawcett, J.; Jones, R. C.; Singh, K. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10447.

⁴⁰ (a) Martín, M.; Sola, E.; Tejero, S.; Andrés, J. L.; Oro, L. A. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4043. (b) Schramm, Y.; Barrios-Landeros, F.; Pfaltz, A. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2760.

⁴¹ Wu, J.; Barnard, J. H.; Zhang, Y.; Talwar, D.; Robertson, C. M.; Xiao, J. *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 7052.

⁴² Talwar, D.; Wu, X.; Saidi, O.; Salguero, N. P.; Xiao, J. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12835.

complejos,⁴³ por lo que el estudio de una imina de iridio(III) obtenida a partir de la 3-perilenilmetileno-4'-etilnilina puede ampliar el conocimiento de las propiedades de este tipo de compuestos.

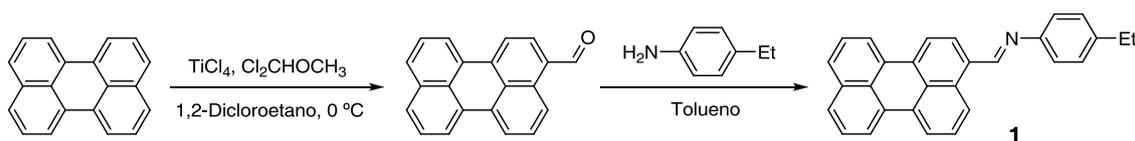
Por tanto, en este capítulo se estudia la influencia del cambio de metal en la estructura y en las propiedades de los complejos basados en esta imina de perileno, así como las consecuencias que tiene la oxidación de platino(II) a platino(IV). Por otro lado, resulta igualmente interesante valorar el papel que juega la aromaticidad en las propiedades ópticas al utilizar un ligando imina que incluye un sistema poliaromático como el del perileno.

⁴³ (a) Han, Y.-F.; Li, H.; Hu, P.; Jin, G.-X. *Organometallics* **2011**, *30*, 905. (b) Massue, J.; Olesiak-Banska, J.; Jenneau, E.; Aronica, C.; Matczyszyn, K.; Samoc, M.; Monnereau, C.; Andraud, C. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10705.

1.2. Discusión de resultados

1.2.1. Síntesis y caracterización de 3-perilenilmetilen-4'-etilanilina

Se ha sintetizado el derivado de perileno con un grupo imina mediante el procedimiento ya descrito en la bibliografía,¹ similar al que se utiliza para otras iminas bencílicas.⁴⁴ A partir de perileno como producto comercial, el proceso se realiza en dos pasos, como se muestra en el Esquema 1.1.



Esquema 1.1. Síntesis del derivado carboxílico y la imina.

En primer lugar, se procede a la formilación del perileno en la posición 3 para dar el correspondiente aldehído. Este paso se ha optimizado, usando ahora TiCl_4 en lugar de POCl_3 y DMF a 110°C , de tal manera que ahora se realiza mediante una reacción más rápida y de mayor rendimiento.⁴⁵ Además de su color naranja brillante, se caracteriza por la señal a 10.26 ppm en el espectro $^1\text{H-RMN}$, así como la banda característica $\nu(\text{C}=\text{O})$ a 1684 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo.

En segundo lugar, se procede a la condensación del aldehído con la 4-etilanilina en tolueno a temperatura ambiente. La función del grupo etilo, en la parte anilínica de la imina, es favorecer la solubilidad de los derivados de perileno sintetizados. Se usa como catalizador una cantidad mínima de ácido *p*-toluensulfónico, obteniéndose finalmente la imina **1**. Este compuesto se aísla como un sólido naranja, más soluble que el aldehído en los disolventes orgánicos habituales por la presencia del grupo etilo en la imina, identificable en el espectro $^1\text{H-RMN}$ por sus señales a 2.72 ppm (cuadruplete) y 1.30 ppm (tripleto). En el mismo espectro se puede encontrar a bajo campo la señal característica de la imina a 9.08 ppm, más desapantallada que en iminas bencílicas por efecto del perileno. Por último, el espectro de infrarrojo muestra la banda característica $\nu(\text{C}=\text{N})$ del grupo imina, a 1616 cm^{-1} .

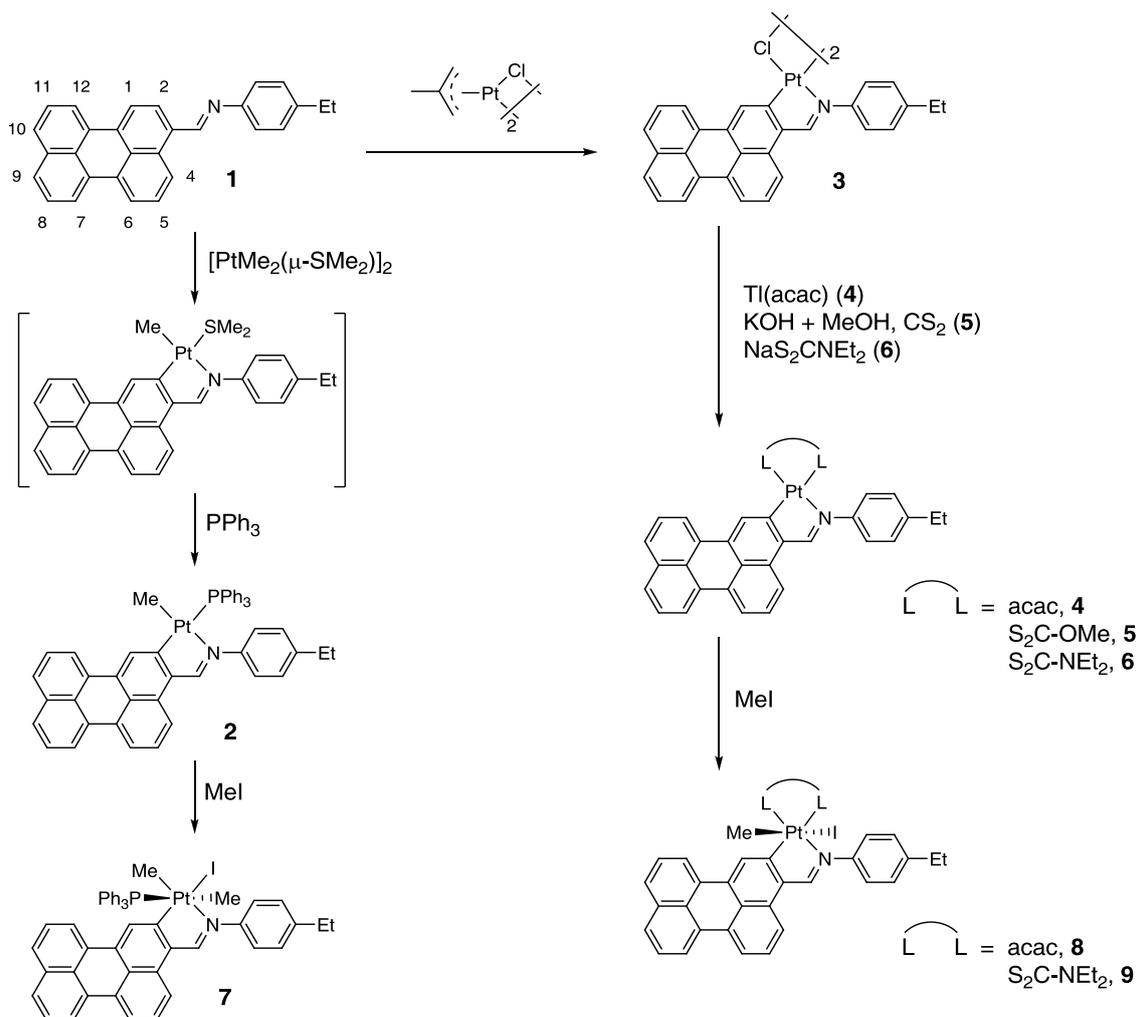
El compuesto es estable en estado sólido, pero en disolución se hidroliza con facilidad en presencia de trazas de ácido en el disolvente. Por esta razón los disolventes clorados utilizados en la disolución de esta imina se tratan con reactivos básicos, como el K_2CO_3 .

1.2.2. Síntesis y caracterización de los complejos

La síntesis de los complejos de platino(II) y platino(IV) **2-9** con la imina 3-perilenilmetilen-4'-etilanilina se ha llevado a cabo según se indica en el Esquema 1.2.

⁴⁴ Keller, P.; Liébert, L. *Solid state Physics. Supp.* **1986**, *14*, 19.

⁴⁵ (a) Asseline, U.; Cheng, E. *Tetrahedron letters* **2001**, *42*, 9005. (b) Skorobogaty, M. V.; Pchelintseva, A. A.; Petrunina, A. L.; Stepanova, I. A.; Andronova, V. L.; Galegov, G. A.; Malakhov, A. D.; Korshun, V. A. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 1279.



Esquema 1.2

La reacción de la perileno-imina con medio equivalente del complejo de platino $[Pt_2Me_4(\mu-SMe_2)_2]$ **1**, en tolueno a temperatura ambiente, proporciona un complejo con un grupo SMe_2 (ver Esquema 1.2), que resulta inestable para ser aislado. Sin embargo, la posterior adición de un equivalente de PPh_3 proporciona el complejo de platino **2** como un sólido estable de color rojo. El espectro RMN de 1H en $CDCl_3$ indica la pureza isomérica de este complejo (ver Figura 1.6), y el efecto NOE del H^1 del fragmento de perileno junto al lugar de metalación con el grupo metilo unido al platino(II) y el del protón de la imina con H^4 confirman la disposición de los ligandos, con el átomo de fósforo en posición *cis* al nitrógeno imínico (ver Figura 1.7 y Esquema 1.2). Además, la metalación en C(2), con formación de un metalacido de cinco miembros, está probada por la observación de satélites de platino para H^1 a 8.94 ppm ($d, {}^3J_{Pt-H} = 51$ Hz, ${}^4J_{P-H} = 5.4$ Hz). Este comportamiento es similar al de las iminas derivadas de 1-naftalaldehído, para las que es conocida la regioselectividad para formar platinacidos de cinco eslabones.^{23a}

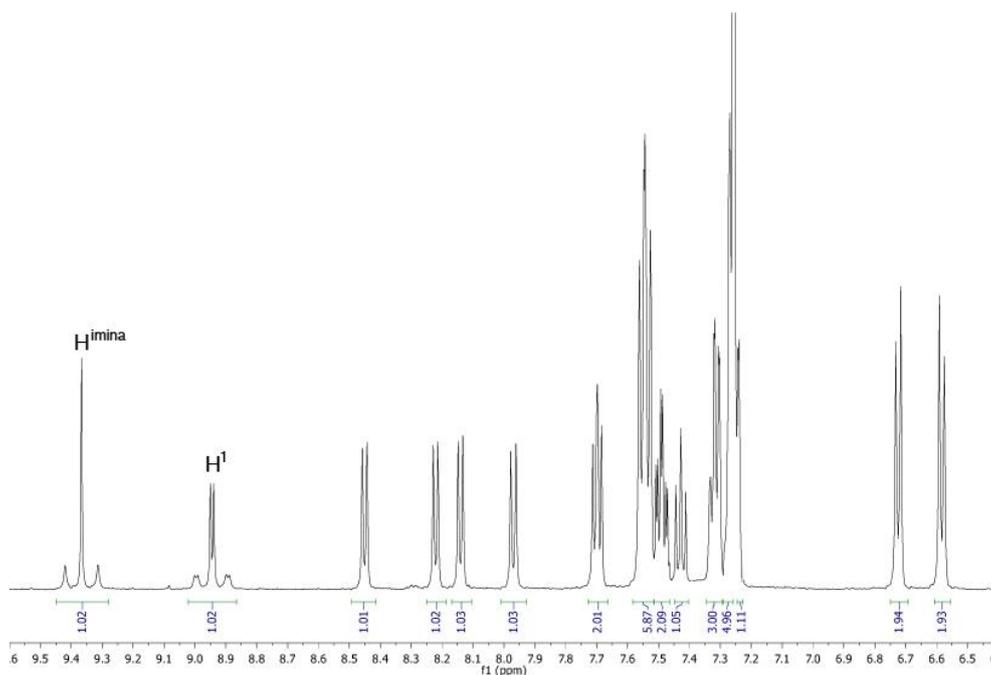


Figura 1.6. Espectro de ^1H de RMN de la zona aromática del complejo **2**.

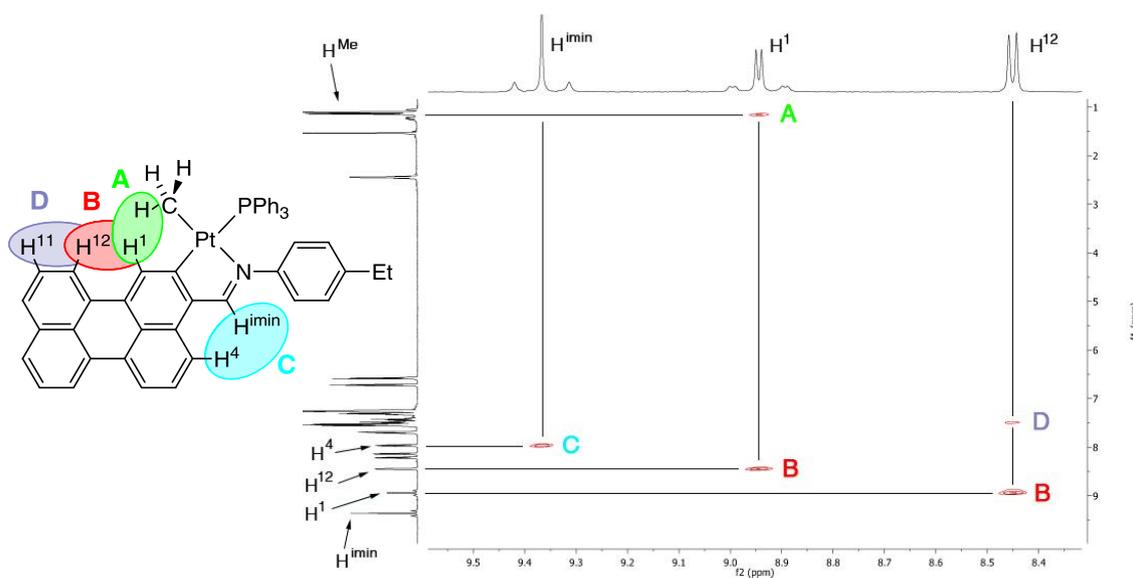


Figura 1.7. Estructura del complejo y sección del espectro NOESY del complejo **2**.

La señal debida al grupo metilo (d, 1.14 ppm, $^2J_{\text{Pt-H}} = 51$ Hz, $^3J_{\text{P-H}} = 7.2$ Hz) y el hidrógeno de la imina (s, 9.37 ppm, $J_{\text{Pt-H}} = 53$ Hz) están acoplados a ^{195}Pt . La presencia del ligando PPh_3 en el complejo **2** está confirmada por el espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y el valor de la constante de acoplamiento a ^{195}Pt ($J_{\text{Pt-P}} = 2182$ Hz) está en el intervalo esperado para una fosfina con un grupo arilo en *trans*.^{23a,24c} La disposición de los ligandos alrededor del platino y los valores de δ y J coinciden con lo descrito en la bibliografía para arilcomplejos ciclotmetalados análogos.^{23a,24c} En la Tabla 1.1 se presentan los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento más relevantes para el análisis de los complejos de platino.

Tabla 1.1. Datos más relevantes de los espectros de RMN de los complejos **2-9^a** en CDCl₃

Compuesto	δ ¹⁹⁵ Pt (¹ J _{Pt-P})	δ ³¹ P (¹ J _{Pt-P})	δ H ^{imina} (³ J _{Pt-H}) [⁴ J _{P-H}]	δ H ¹ (³ J _{Pt-H}) [⁴ J _{P-H}]
2	-4215 (2182)	29.8 (2182)	9.37 (53)	8.94 (51) [5.4]
3^b	-		9.25 (112)	9.44 (42)
4	-2874		8.94 (133)	8.62 (35)
5	-3939		9.12 (120)	8.17 (79)
6	-3712		9.19 (111)	8.19 (60)
7	-3345 (1015)	-4.6 (1015)	8.82 (44) [2.0]	7.86 (48)
8	-2392		8.83 (109)	8.64 (27)
9	-3189		9.05 (90)	8.20 (41)

^a δ en ppm, J en Hz. ^b En DMSO-d₆

El desplazamiento químico del ¹⁹⁵Pt ha sido obtenido a partir de experimentos correlación heteronuclear a larga distancia (HMBC, *heteronuclear multibond correlation*) entre ¹⁹⁵Pt y ¹H. Un buen ejemplo de los resultados encontrados es precisamente el espectro gHMBC del complejo **2** (ver Figura 1.8).

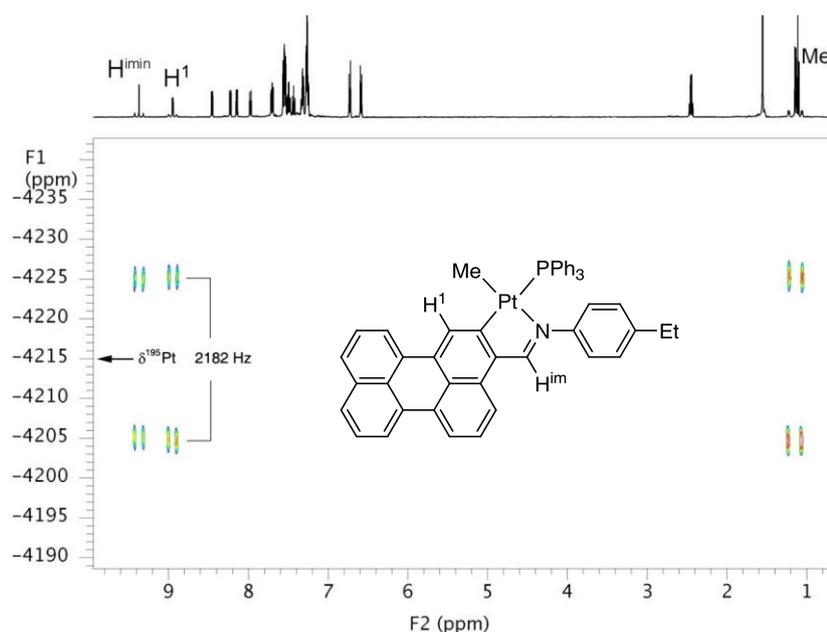


Figura 1.8. Espectro gHMBC 2D ¹⁹⁵Pt-¹H del complejo **2**. Las resonancias ¹⁹⁵Pt-RMN aparecen en F1 y las ¹H-RMN en F2.

El complejo **2** es bastante soluble en los disolventes orgánicos habituales, mostrando sensibilidad a la presencia de trazas de ácido en los disolventes clorados.

Otro procedimiento de metalación seguido ha sido la reacción de la perileno-imina **2** con di- μ -clorobis(η^3 -2-metilalilplatino) (ver Esquema 1.2), en metanol a reflujo, obteniéndose el complejo dinuclear con puentes cloro **3** como un sólido de color negro bastante insoluble en los disolventes

orgánicos habituales. En su espectro de ^1H -RMN en DMSO-d_6 se identifican de nuevo dos singletes a 9.44 ($^3J_{\text{Pt-H}} = 42$ Hz) y 9.25 ppm ($^3J_{\text{Pt-H}} = 112$ Hz) correspondientes a H^1 y H^{imina} , respectivamente, que confirman la obtención del metalacido de cinco eslabones y muestran la singularidad de que, para este compuesto, aparece más desapantallada la señal de H^1 respecto de la de H^{imina} . Las constantes de acoplamiento a ^{195}Pt , sólo apreciables registrando el espectro a 80°C , concuerdan con los valores descritos en la bibliografía para derivados afines.⁴⁶

A partir del derivado dinuclear con puentes cloro **3**, mediante reacciones de sustitución sencillas, se han obtenido los derivados mononucleares con ligandos acetilacetato, xantato y dietilditiocarbamato. El tratamiento de **3** con dos equivalentes de $\text{Ti}(\text{acac})_2$, en diclorometano a temperatura ambiente, proporciona el complejo mononuclear con acetilacetato **4** como un sólido de color rojo oscuro, que requiere de su purificación por cromatografía en sílica gel. De manera similar, una disolución de **3** en diclorometano a temperatura ambiente reacciona con una disolución de KOH en metanol (0.5 M) y CS_2 conduce a la formación del derivado de xantato mononuclear **5**, como un sólido de color granate oscuro. Por último, el derivado conteniendo dietilditiocarbamato **6** se obtiene como un sólido de color granate, por reacción de **3** con tres equivalentes de dietilditiocarbamato de sodio en una mezcla diclorometano/acetona (1:1) a temperatura ambiente.

Los espectros de RMN de ^1H (Tabla 1.1) siguen un patrón común en su zona aromática, destacando el singlete debido a H^{imina} con satélites de ^{195}Pt en el intervalo de 8.94-9.19 ppm ($^3J_{\text{Pt-H}} = 133$ -111 Hz) y el singlete debido a H^1 también con satélites de ^{195}Pt en el intervalo de 8.62-8.17 ppm ($^3J_{\text{Pt-H}} = 79$ -35 Hz). El resto del espectro presenta las señales características de los ligandos de cada complejo: para el acetilacetato del complejo **4** tres singletes a 5.49 ppm (CH), 2.15 y 1.86 ppm (grupos Me); para el grupo xantato del complejo **5** un singlete a 4.28 ppm (OCH_3); y para el carbamato del complejo **6** dos cuádrupletes a 3.90 y 3.64 ppm y dos triplete a 1.36 y 1.22 ppm para los dos grupos etilos no equivalentes. Las estructuras de **4** y **6** se han confirmado por difracción de rayos X de monocristales de estos complejos (ver Apartado 1.2.3).

La comparación de los parámetros de RMN de ^1H de estos complejos de platino(II) con los análogos de paladio(II),¹ muestra que la principal diferencia es un ligero desapantallamiento observado para el protón de la imina (0.15 – 0.25 ppm) en los complejos de platino. En el resto del espectro la diferencia en los desplazamientos químicos entre las señales en platino(II) y paladio(II) es poco significativa.

La reacción de los complejos de platino(II) **2**, **4** y **6** con un exceso de yoduro de metilo en THF o acetona, según el compuesto, produce la formación de los correspondientes complejos de platino(IV) **7-9**. Para el complejo **5** esta reacción de oxidación no va bien y no se ha logrado aislar el derivado de platino(IV). La comparación de los parámetros de RMN de ^1H de los complejos **7-9** con los de los complejos **2-6** indica que la oxidación del centro metálico supone un ligero apantallamiento del protón de la imina y un descenso en el valor de $^3J_{\text{Pt-H}}$ para el protón imínico (desde 53 a 44 Hz para **7**; desde 133 a

⁴⁶ Capapé, A.; Crespo, M.; Granell, J.; Vizcarro, A.; Zafrilla, J.; Font-Bardía, M.; Solans, X. *Chem. Commun.* **2006**, 4128.

109 Hz para **8**, desde 111 a 90 Hz para **9**), de acuerdo con el mayor estado de oxidación del platino en los compuestos **7-9**. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **7** es una prueba para determinar el estado de oxidación del centro de platino, y el desplazamiento químico a -4.6 ppm observado para **7** se mueve más de 34 ppm a alto campo respecto del valor correspondiente al precursor **2**, como es conocido. La reducción de la constante de acoplamiento ($^1\text{J}_{\text{Pt-P}}$ es ahora menos de la mitad: 1015 Hz) es consistente con la formación de platino(IV).^{5,24c,47,48} Esta situación puede explicarse desde el punto de vista de una contracción orbital provocada por la oxidación formal del centro metálico,⁴⁹ y también se manifiesta en una distancia de enlace mayor entre el átomo de platino y sus ligandos.⁵⁰

En el espectro de RMN de ^1H del complejo **7** se observan dos resonancias en la zona alifática debidas a los grupos metilo unidos a platino, ambas acopladas a ^{195}Pt y a ^{31}P , a 1.84 ($^2\text{J}_{\text{Pt-H}} = 71.5$ Hz, $^3\text{J}_{\text{P-H}} = 8.1$ Hz) y 1.63 ppm ($^2\text{J}_{\text{Pt-H}} = 60.2$ Hz, $^3\text{J}_{\text{P-H}} = 7.2$ Hz). La resonancia a más alto campo y con menor constante de acoplamiento a ^{195}Pt se asigna al grupo metilo en *trans* a fósforo, de acuerdo con la mayor influencia *trans* del grupo PPh_3 .⁵¹ Este resultado muestra que la inicial adición oxidante *trans* va seguida por una isomerización del complejo de platino(IV) en la que el voluminoso grupo trifenílfosfina se coloca perpendicular al plano del metalociclo en una posición menos impedida.^{51,52,53} Esta isomerización lleva a una disposición final del complejo *fac*- PtC_3 ,⁵³ que ha sido confirmada mediante la estructura obtenida por difracción de rayos X para este complejo (ver más adelante).

Los desplazamientos químicos de ^{195}Pt han sido obtenidos de manera indirecta mediante experimentos de correlación heteronuclear HMBC 2D $^{195}\text{Pt}/^1\text{H}$, como el recogido en la Figura 1.8 para el derivado **2**. Las resonancias obtenidas dependen del efecto de desapantallamiento de platino(IV) respecto a platino(II) y de las capacidades dadoras de los ligandos, que mueven los valores hacia alto campo en el orden: O,O-dador < S,S-dador < C,P-dador. Estas capacidades dadoras quedan también reflejadas en los valores de $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ para el protón de la imina, y son mayores para los ligandos con una menor influencia *trans*, produciendo una mayor fortaleza del enlace Pt-N: 44 Hz, en **7** (C_{metil} *trans* a N); 90 Hz, en **9** ($\text{S}_{\text{carbamato}}$ *trans* a N); 109 Hz, en **8** (O_{acac} *trans* a N). El orden impuesto por el estado de oxidación de Pt es seguido comparando ligandos idénticos, y el orden impuesto por los ligandos es seguido por cada estado de oxidación de Pt, pero el conjunto completo de los valores aparece entremezclado. Los desplazamientos químicos experimentales son -3345 ppm para **7**, -2392 ppm para **8**, y -3189 ppm para **9** para los productos de oxidación de **2** (-4215 ppm), **4** (-2874 ppm) y **6** (-3712 ppm), respectivamente.

⁴⁷ Crespo, M. *Polyhedron* **1996**, *15*, 1981.

⁴⁸ (a) Pidcock, A. *Applications of P-31 NMR to the study of Metal-Phosphorus Bonding*. En *Catalytic Aspects of Metal Phosphine Complexes*; American Chemical Society: Washington, DC, **1982**; *Advances in Chemistry* *196*, 1. (b) Clegg, D. E.; Hall, J. R.; Swile, G. A. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *38*, 403. (c) Jawad, J. K.; Puddephatt, R. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1466. (d) Ghedini, M.; Pucci, D.; Crispini, A.; Barberio, G. *Organometallics* **1999**, *18*, 2116. (e) Karikachery, A. R.; Lee, H. B.; Masjedi, M.; Ross, A.; Cai, X.; Chui, M.; Hoff, C. D.; Sharp, P. R. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4113. (f) Anderson, C.; Crespo, M.; Font-Bardía, M.; Klein, A.; Solans, X. *J. Organometallic Chem.* **2000**, *601*, 22.

⁴⁹ Bret, J.; Castan, P.; Commenges, G.; Laurent, J. *Polyhedron* **1983**, *2*, 901.

⁵⁰ Edwards, P. G.; Kariuki, B.; Newman, P. D. *Polyhedron* **2011**, *20*, 935.

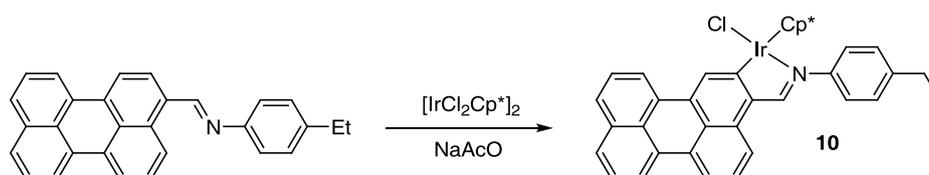
⁵¹ Rodríguez, J.; Zafrilla, J.; Albert, J.; Crespo, M.; Granell, J.; Calvet, T.; Font-Bardía, M. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2467.

⁵² Crespo, M.; Solans, X.; Font-Bardía, M. *Polyhedron* **1998**, *17*, 3927.

⁵³ Anderson, C.; Crespo, M.; Font-Bardía, M.; Solans, X. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604*, 178.

La variación de los ligandos y del estado de oxidación del metal apenas afecta a la frecuencia $\nu(\text{C}=\text{N})$ del grupo imina del metalaciclo, que varía en un intervalo de 9 cm^{-1} . Sin embargo, sí afecta a otras características macroscópicas de los complejos, apreciándose una menor solubilidad y un color más claro para los complejos de platino(IV) que para los complejos de platino(II).

También se ha llevado a cabo la síntesis del complejo de iridio(III) **10** que se muestra en el Esquema 1.3.



Esquema 1.3

La reacción se produce en CH_2Cl_2 a reflujo, siendo necesaria la utilización de acetato sódico para la activación del enlace C-H que da lugar a la ciclometalación. La importancia de esta activación en ligandos con nitrógenos dadores está reflejada en la abundante bibliografía para las iminas ciclometaladas de Ir(III) en este sentido,⁵⁴ partiendo de lo publicado por el grupo de Davies en 2003.^{38b} El complejo **10** se obtiene tras purificación por cromatografía en sílica-gel como un sólido de color gris moderadamente soluble en los disolventes orgánicos habituales. En su espectro de RMN de ^1H se distinguen los singletes correspondientes a H^{imina} y a H^1 a 9.00 y 8.84 ppm, respectivamente, que confirman que la metalación se produce en C(2), igual que para platino, formándose un metalaciclo de cinco eslabones. En la parte alifática, destaca el singlete a 1.57 ppm correspondiente a los metilos del ligando pentametilciclopentadienilo.

1.2.3. Estructuras cristalinas

Ha sido posible la obtención de cristales para resolver la estructura cristalina por difracción de rayos X de los complejos mononucleares de platino **4**, **6** y **7**. En las Figuras 1.9 y 1.10 se muestran las representaciones ORTEP de dichos complejos y en la Tabla 1.2 se recogen las distancias y ángulos más representativos.

⁵⁴ (a) Han, Y.-F.; Lin, Y.-J.; Hor, T. S. A.; Jin, G.-X. *Organometallics* **2012**, *31*, 995. (b) Li, H.; Han, Y.; Jin, G. J. *Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2129.

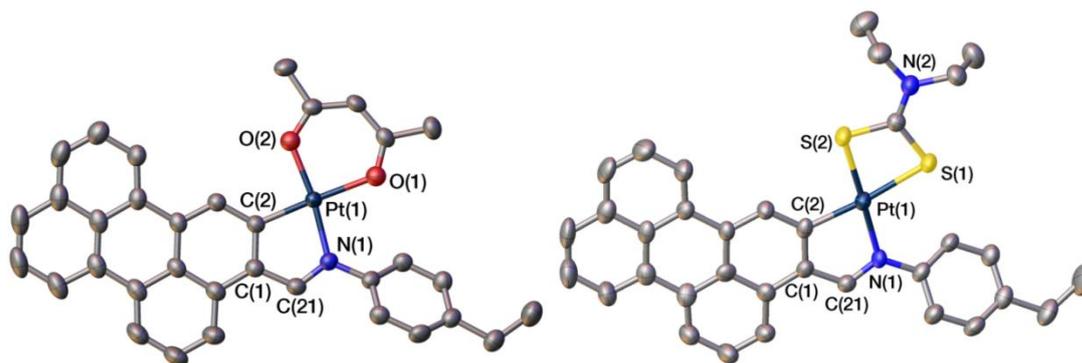


Figura 1.9. Estructura cristalina de los complejos de platino(II) **4** (izquierda) y **6** (derecha).

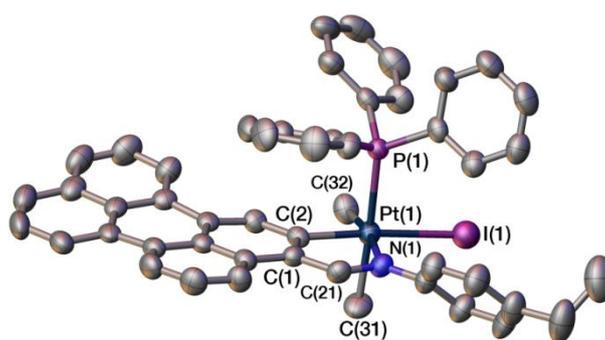


Figura 1.10. Estructura cristalina del complejo de platino(IV) **7** donde la molécula de disolvente ha sido eliminada.

Tabla 1.2. Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) de los complejos **4**, **6** y **7**

4		6		7	
Pt(1)–C(2)	1.971(3)	Pt(1)–C(2)	2.006(5)	Pt(1)–C(2)	2.021(3)
Pt(1)–N(1)	2.014(2)	Pt(1)–N(1)	2.058(4)	Pt(1)–N(1)	2.203(3)
Pt(1)–O(1)	2.0881(19)	Pt(1)–S(1)	2.3197(8)	Pt(1)–C(31)	2.097(4)
Pt(1)–O(2)	1.9982(19)	Pt(1)–S(2)	2.2802(14)	Pt(1)–C(32)	2.073(4)
				Pt(1)–P(1)	2.4373(10)
				Pt(1)–I(1)	2.7681(3)
C(2)–Pt(1)–N(1)	80.77(10)	C(2)–Pt(1)–N(1)	79.58(18)	C(2)–Pt(1)–N(1)	79.15(14)
O(1)–Pt(1)–O(2)	90.62(8)	S(1)–Pt(1)–S(2)	74.39(5)	C(2)–Pt(1)–C(31)	86.11(16)
C(2)–Pt(1)–O(2)	91.46(10)	C(2)–Pt(1)–S(2)	99.07(15)	C(2)–Pt(1)–C(32)	92.06(15)
N(1)–Pt(1)–O(1)	97.12(8)	N(1)–Pt(1)–S(1)	107.08(11)	C(2)–Pt(1)–P(1)	90.85(10)
				N(1)–Pt(1)–P(1)	90.88(8)
				N(1)–Pt(1)–I(1)	100.96(8)
				P(1)–Pt(1)–I(1)	93.60(2)
				C(31)–Pt(1)–I(1)	89.44(12)
				C(31)–Pt(1)–N(1)	88.31(16)
				C(32)–Pt(1)–P(1)	94.22(13)
				C(32)–Pt(1)–C(31)	86.15(18)
				C(32)–Pt(1)–I(1)	87.42(11)

Las estructuras cristalinas de los tres complejos confirman las estructuras deducidas para estos complejos a partir de los estudios de RMN y que están representadas en el Esquema 1.2. El átomo de

platino se encuentra siempre metalado en la posición orto-C(2), formando *endo* metalaciclos de cinco eslabones.

Para los complejos **4** y **6** la coordinación alrededor del centro metálico de platino es planocuadrada distorsionada. La mayoría de los ángulos de enlace del platino son cercanos al valor ideal de 90°, con la desviación máxima representada por el ángulo C–Pt–N de 80.77(10)° para **4** y 79.58(18) para **6**, y por el ángulo S(1)–Pt–S(2) de 74.39(5)° para **6**. Esta clase de distorsiones son características de los complejos ciclometalados de platino(II) con metalaciclos de cinco miembros recogidos en la bibliografía, y el ángulo de “mordedura” S–Pt–S es muy parecido a los encontrados en paladio para derivados xantato o carbamato.^{1a} El fragmento de perileno es esencialmente plano (el ángulo diedro de los dos grupos de “naftaleno” que componen el perileno es de 3.11° para **4** y de 3.40° para **6**). Ambas estructuras muestran un metalaciclo de cinco eslabones casi plano (la desviación media por mínimos cuadrados es de 0.0065 Å para **4** y de 0.0061 Å para **6**) y aproximadamente coplanar con el plano medio del perileno y con el plano de coordinación del platino (los ángulos diedro son, respectivamente, 3.44° y 3.11° para **4**, y 4.61° y 4.05° para **6**). Las longitudes de los enlaces Pt–O en el complejo **4** (1.9982(19), 2.0881(19)) o Pt–S en el complejo **6** (2.3969(14), 2.2802(14)) reflejan las diferentes influencias *trans* de los ligandos N- y C-dadores.

El derivado **4** muestra una estructura plana (sólo el grupo fenilo de la imina forma un ángulo de 42.18° con respecto al plano de coordinación del platino) y las moléculas se empaquetan con un patrón de cabeza a cola sin π – π *stacking* entre los anillos de perileno, dispuestas en planos con una distancia de 3.19 Å entre sí y una interacción Pt...Pt de 3.482 Å. A diferencia del complejo con acetilacetato, para el derivado con dietilditiocarbamato **6** las moléculas se empaquetan en dos grupos de planos paralelos con un ángulo diedro de 51.35° entre ellos. No existe π – π *stacking* entre los anillos de perileno y la distancia intermolecular más corta es de 7.465 Å.

El compuesto **7** cristaliza como un solvato de acetona y exhibe una coordinación octaédrica distorsionada alrededor del átomo de platino con la disposición habitual *fac*-PtC₃ y con el ligando voluminoso trifenilfosfina en la posición menos impedida, que es *trans* a un grupo metilo.⁵¹ Los ángulos de coordinación están cerca del valor ideal de 90°, con el ángulo el ángulo C(2)–Pt(1)–N(1) de 79.15(14)° representando la máxima desviación. El metalaciclo de cinco eslabones es plano y coplanar con el fragmento de “naftaleno” unido a Pt(1) (ángulo diedro de 1.91°). Sin embargo, el fragmento de perileno está lejos de ser plano, con un ángulo diedro de 10.00° entre los dos fragmentos “naftaleno” que lo conforman.

Las longitudes de enlace Pt–N y Pt–C_{per} en el complejo **7** de platino(IV) son significativamente más largas que las de los complejos de platino(II) **4** y **6**. Los grupos metilo tienen distancias Pt–C diferentes: Pt(1)–C(31) (2.097(4) Å) y Pt(1)–C(32) (2.073(4) Å) debido a la mayor influencia *trans* de la fosfina en comparación con el ligando N-dador.⁵¹ La longitud de enlace Pt–I es de 2.7681(3) Å es algo más larga que las que se encuentra en metalaciclos de platino similares con derivados de benceno involucrados, lo que refleja una mayor influencia *trans* del perileno.

1.3. Propiedades fotofísicas

Se ha estudiado la absorción UV-Vis y el comportamiento fluorescente en disolución de los complejos de platino sintetizados, incluidos sus tiempos de vida y sus rendimientos cuánticos de fluorescencia. Los resultados permiten valorar la influencia del platino y el iridio en las propiedades fotofísicas del complejo, en comparación con el paladio. Todas las disoluciones preparadas para los experimentos tienen una concentración aproximada de 10^{-5} M.

1.3.1. Espectroscopía de absorción UV-Vis

En la Figura 1.11 se representan los espectros de absorción en disolución de cloroformo de los complejos de platino(II) a partir de la 3-perilenilmetilen-4'-etilnilina, así como la del ligando precursor inicial perileno para facilitar su comparación. La Figura 1.12 recoge los espectros de los derivados de platino(IV) e iridio(III). En la Tabla 1.3 se recogen los datos de absorción UV-Vis para la perileno-imina **1** y los complejos **2-10**.

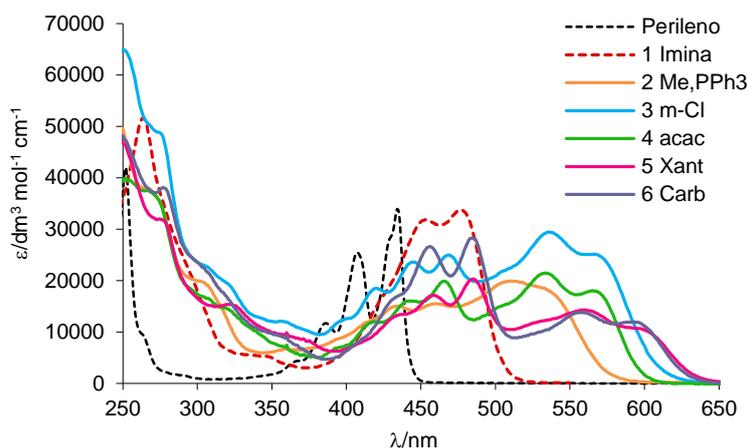


Figura 1.11. Espectros de absorción UV-Vis del perileno, la perileno-imina **1** y los complejos **2-6**.

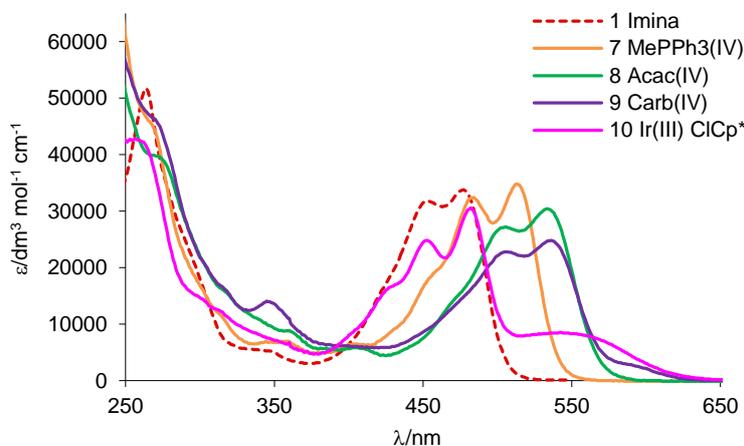


Figura 1.12. Espectros de absorción UV-Vis de la perileno-imina **1** y los complejos **7-10**.

Tabla 1.3. Datos de absorción UV-Vis del ligando perileno-imina **1** y de sus complejos **2-10**

Compuesto	$\lambda(\text{nm}) (10^{-3} \epsilon)/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
1	243(34.5), 264(51.8), 453(31.9), 477(33.8)
2	246(51.6), 266(38.1), 301(20.0), 423(13.1), 434(15.0), 460(15.6), 510(20.0), 529(18.8)
3	251(64.9), 274(48.9), 401(12.6), 420(18.5), 444(23.7), 468(25.0), 536(29.5), 566(25.2)
4	252(39.9), 266(37.6), 396(7.0), 419(12.0), 442(16.1), 466(19.8), 534(21.5), 566(18.1)
5	238(54.5), 274(32.0), 322(15.4), 436(13.4), 458(17.2), 485(20.3), 559(14.3), 593(10.8)
6	250(48.2), 278(38.2), 348(9.9), 412(8.9), 436(17.2), 456(26.6), 484(28.3), 556(13.8), 592(12.0)
7	239(80.4), 266(45.9), 357(6.9), 404(6.5), 458(19.2), 484(32.4), 513(34.8)
8	240(57.7), 268(42.4), 358(8.9), 405(5.9), 473(14.9), 506(27.2), 534(30.4)
9	246(58.6), 268(50.0), 345(14.1), 478(15.0), 506(22.8), 536(24.8)
10	242(42.6), 435(17.4), 452(24.8), 482(30.6), 542(8.5)

Las disoluciones en cloroformo de los complejos **2-6** varían entre un color granate y un tono marrón, en comparación con el color naranja de la disolución de la imina inicial. Para la perileno-imina **1** la banda de mayor energía se sitúa en la zona del ultravioleta y va desde los 230 a los 320 nm, presentando dos máximos a 243 y 264 nm de diferente intensidad. La segunda banda se sitúa en la zona del visible y va aproximadamente desde los 380 nm hasta los 530 nm, presentando la estructura vibrónica típica de las transiciones $\pi-\pi^*$ del perileno con dos picos a 453 y 477 nm. Respecto del perileno, el pico máximo de esta banda se desplaza más de 1800 cm^{-1} . La diferencia entre cada componente vibracional se corresponde con la frecuencia de tensión del enlace C=C característico de sistemas aromáticos ($\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$).

Los espectros en la zona del visible de los complejos de platino(II) **2-6** (ver Figura 1.11) son bastante diferentes en comparación con las de la imina inicial, pues presentan dos bandas con estructura vibrónica: una banda entre 380 y 500 nm con intensidad creciente de los vibrónicos para valores mayores de λ y otra entre 500 y 630 nm con intensidad decreciente de los vibrónicos para valores mayores de λ . El parecido tanto del patrón de absorción (con menos intensidad para el máximo observable a menor energía) como del desplazamiento al rojo de esta banda con la banda de absorción de menor energía de las iminas de paladio(II) análogas,^{1a} sugiere la asignación de la banda de menor energía a la transición HOMO \rightarrow LUMO. Esta asignación supone que la formación del metalaciclo de cinco eslabones, ya sea de paladio(II) o de platino(II), proporciona un patrón reconocible de absorción en el visible. La banda de absorción entre 380 y 500 nm, apenas perceptible en los complejos de paladio(II) (ver Figura 1.13), y con la intensidad relativa de la estructura vibrónica similar a la del perileno, debe surgir necesariamente por el efecto de complejación del platino. Además, la intensidad de la banda muestra dependencia del ligando unido al centro metálico, y así para los complejos **5** y **6** (con ligandos S-dadores unidos a platino) la banda es más intensa que la banda de menor energía entre 500 y 650 nm. Esto sugiere que, además del fragmento de perileno, el ligando que acompaña al platino(II) está también involucrado en la transición.

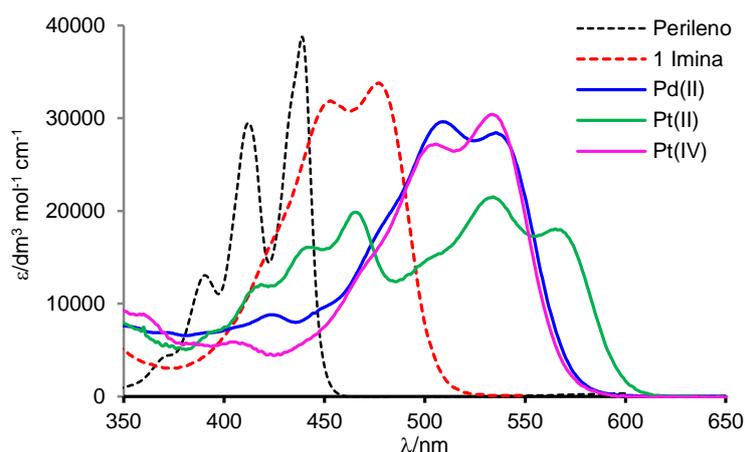


Figura 1.13. Espectros de absorción del perileno, la perileno-imina **1**, Pd(II) = [Pd(C[^]N)(acac)],^{1a} Pt(II) = [Pt(C[^]N)(acac)] (**4**), y Pt(IV) = [Pt(C[^]N)(acac)MeI] (**8**).

Estas bandas de menor energía muestra poca dependencia del disolvente (ver Figura 1.14). Así, cuando el disolvente cambia de tolueno a acetonitrilo, las bandas de **4** se desplazan menos de 400 cm^{-1} y el desplazamiento es algo distinto para cada banda: 283 cm^{-1} para la de menor energía y 373 cm^{-1} para la de mayor energía. Este comportamiento sugiere que la banda entre 380 y 500 nm surge probablemente por transiciones intraligando $\pi-\pi^*$, o por transferencias de carga no muy sensibles al disolvente (distribución de carga similar en la molécula). El origen de esta banda se aborda con más detalle en el apartado de los cálculos TD-DFT.

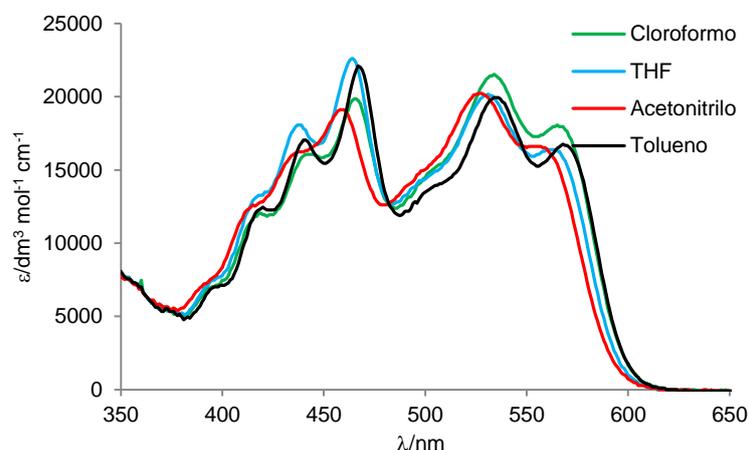


Figura 1.14. Espectros de absorción del complejo de platino(II) **4** en disolventes de distinta polaridad en una concentración diluida de 10^{-5} M a 298 K.

Las transiciones observadas para los derivados de platino(II) **2-6** se encuentran desplazadas hacia el rojo respecto de las de la imina entre 2060 y 4100 cm^{-1} dependiendo de los sustituyentes auxiliares unidos al platino: Me, PPh₃, **2** (2060 cm^{-1}) < $\mu\text{-Cl}$, **3** (3300 cm^{-1}), acac, **4** (3300 cm^{-1}) < carbamato, **6** (4070 cm^{-1}) < xantato, **5** (4100 cm^{-1}). Estos desplazamientos al rojo son mayores que los encontrados para

paladio(II) en los complejos análogos de cinco eslabones ($2270 - 2615 \text{ cm}^{-1}$) y, por tanto, la influencia de los ligandos en platino(II) es mayor que para paladio(II).

Si se compara los espectros de UV-Vis de **7**, **8** y **9** (Figura 1.12) con los de **2**, **4** y **6** (Figura 1.11) puede apreciarse que el cambio en el estado de oxidación del centro de platino influye de forma importante en los espectros de absorción de los complejos. Esto se distingue claramente en la Figura 1.13 que muestra los espectros de perileno, perileno imina (**1**) y los complejos $[\text{Pd}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{acac})]$,^{1a} $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{acac})]$ (**4**) y $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{acac})\text{MeI}]$ (**8**). Las absorciones UV-Vis de los complejos de platino(IV) muestran un perfil de absorción similar al de la imina inicial y al de los complejos de paladio(II) y los desplazamientos al rojo observados son menores que los encontrados en los derivados de platino(II): 1470 cm^{-1} para **7** < 2060 cm^{-1} para **2**; 2240 cm^{-1} para **8** < 3300 cm^{-1} para **4**; 2310 cm^{-1} para **9** < 4070 cm^{-1} para **6**. Este resultado es el esperado, ya que un estado de oxidación mayor del centro metálico debería contraer los orbitales d del platino y, por tanto, reducir la magnitud de la interacción con los orbitales del perileno. La banda observada entre 375 y 500 nm en los complejos de platino(II) no se aprecia en los de platino(IV) (si acaso, una banda débil en la zona entre 350 y 400 nm).

Por otro lado, el complejo de iridio(III) **10** tiene un espectro de absorción UV-Vis muy parecido al del ligando perileno-imina **1**. En la región UV se aprecia un solo máximo claro, y en la región del visible la banda entre 400 y 510 nm, que apenas se desplaza 220 cm^{-1} respecto de la banda de la perileno-imina **1**, se asigna a la transición $\pi-\pi^*$ del perileno, tanto por su forma como por su posición. Adicionalmente, este complejo presenta una banda ancha y poco intensa entre 500 y 650 nm debida necesariamente a la coordinación al iridio(III) y cuyo origen podría estar en transiciones genéricas centradas en el ligando (^3LC).⁵⁵

1.3.2. Cálculos teóricos

Con el objetivo de asignar los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas observadas en el espectro de absorción se han realizado cálculos TD-DFT para el ligando perileno imina ($\text{HC}^{\wedge}\text{N}$) (**1**) y para sus complejos $[\text{M}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{acac})]$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}(\mathbf{4})$) y $[\text{Pt}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{acac})\text{MeI}]$ (**8**). Este estudio ha sido realizado por el Dr. Gabriel Aullón de la Universidad de Barcelona.

Los espectros de absorción fueron calculados por TD-DFT en fase gas y en cloroformo. La Figura 1.15 muestra la energía y la composición de los orbitales moleculares implicados en las principales transiciones y en la Tabla 1.4 se recogen los parámetros de absorción calculados más importantes en disolución de cloroformo.

⁵⁵ Edkins, R. M.; Fücke, K.; Peach, M. J. G.; Crawford, A. G.; Marder, T. B.; Beeby, A. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9842.

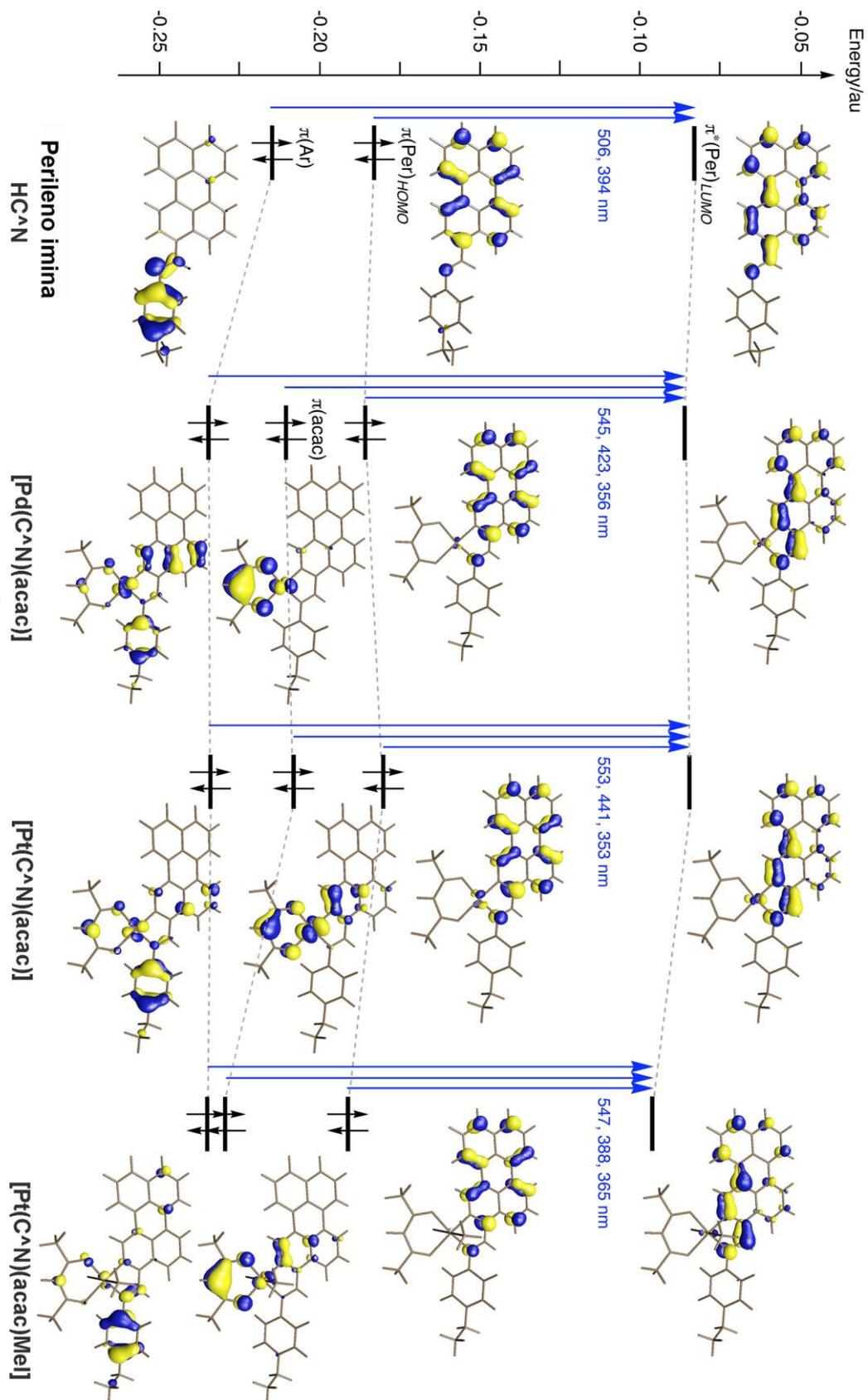


Figura 1.15. Representación esquemática de las principales transiciones esperadas en el espectro de la perileno imina (**1**) y de sus complejos.

Tabla 1.4. Parámetros de absorción calculados: longitudes de onda (en nm) e intensidades (entre paréntesis) para la imina de perileno HC^N (**1**) y los complejos derivados en disolución de cloroformo^a

Asignación	HC ^N	[Pd(C ^N)(acac)]	[Pt(C ^N)(acac)]	[Pt(C ^N)(acac)MeI]
Perileno:	506 (0.95)	545 (0.76)	553 (0.67)	547 (0.72)
$\pi(\text{Per}) \rightarrow \pi^*(\text{Per})$	302 (0.12)	286 (0.09)	289 (0.14)	324 (0.06)
	267 (0.27)	271 (0.19)	272 (0.18)	269 (0.09)
	261 (0.09)	263 (0.09)	265 (0.07)	
LLCT:	-	423 (0.07)	441 (0.14)	380 (0.05)
$\pi(\text{acac}) \rightarrow \pi^*(\text{Per})$				
ILCT:	394 (0.04)	356 (0.10)	353 (0.13)	365 (0.13)
$\pi(\text{Ar}) \rightarrow \pi^*(\text{Per})$	294 (0.21)			

^a LLCT: transferencia de carga de ligando a ligando. ILCT: transferencia de carga intraligando, desde el grupo arilo al perileno.

Para la imina de perileno, los cálculos de DFT muestran que la transición de menor energía en cloroformo corresponde a la transición HOMO \rightarrow LUMO a 506 nm ($f = 0.95$). Estos dos orbitales están centrados en el sistema π del perileno (86 y 79%, respectivamente), como se muestra en la Figura 1.15. Una segunda banda, relacionada con el sistema del perileno (no representada en la Figura 1.15), con menor intensidad que la anterior se asigna a la combinación de varias transiciones entre el HOMO y otros orbitales π^* vacíos de mayor energía, se calcula en torno a 267 nm. En publicaciones previas de nuestro grupo se ha mostrado que estas dos absorciones son características de los diferentes derivados de perileno,^{1,56} y concuerdan bien con los valores experimentales de 477 y 263 nm. Al estar centrados los orbitales involucrados en el fragmento de perileno, los valores de la longitud de onda asociada con estas absorciones son muy parecidos para el ligando y los complejos.

Para los derivados [M(C^N)(acac)] (M = Pd, Pt) se obtienen resultados relacionados para las transiciones y los orbitales de los complejos (ver Figura 1.15). Las absorciones de menor energía corresponden a la transición HOMO \rightarrow LUMO y se ha calculado que aparecen a 545 y 553 nm, respectivamente, en concordancia con los valores experimentales de 535 y 566 nm. La banda más energética se mantienen entre 272 y 262 nm junto con una banda de transferencia de carga ligando a metal (LMCT) en torno 260 nm (Per $\rightarrow x^2-y^2$) (ver Tabla 1.4). La intensidad de la banda de menor energía decrece por la modificación orbital del LUMO provocada por la coordinación a paladio o a platino, al disminuir la contribución del perileno (desde el 86% en el ligando al 64% para el complejo de paladio y el 67% para el complejo de platino) y aumentar la contribución de la imina (desde el 5% al 19-20%). Dado que no se observan cambios significativos en el resto de orbitales del perileno imina, no se esperan variaciones en esta segunda banda. Experimentalmente, estas bandas están razonablemente bien reproducidas a 273 y 266 nm para paladio^{1a} y platino, respectivamente.

⁵⁶ (a) Lentijo, S.; Aullón, G.; Miguel, J. A.; Espinet, P. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6353. (b) Lentijo, S.; Expósito, J. E.; Aullón, G.; Miguel, J. A.; Espinet, P. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10885.

Los complejos conteniendo esta perileno imina presentan también una banda de transferencia de carga intraligando (ILCT) desde el etilfenilo al sistema del perileno a 356 ($f = 0.10$) y 353 ($f = 0.13$) nm para paladio(II) y platino(II), respectivamente. Como se muestra en la Figura 1.15 y en la Tabla 1.4, aparece una nueva banda de absorción con transferencia de carga ligando-ligando (LLCT) desde el ligando acetilacetato al perileno a 423 ($f = 0.07$) y 441 ($f = 0.14$) nm para paladio(II) y platino(II), respectivamente. Aunque este orbital molecular está centrado en el ligando acetilacetato (71%), también tiene una pequeña contribución del paladio (20%) o del perileno (8%). La situación cambia dramáticamente para platino(II), en el que se encuentran idénticas contribuciones para acetilacetato, centro metálico y perileno (30%). En este caso, la transición está favorecida por la mayor localización en el perileno, principalmente en el C=C contiguo a la posición metalada. La mayor intensidad de esta banda para los complejos de platino(II) en comparación con los complejos de paladio(II) explica las importantes diferencias en el espectro de absorción experimental.

La oxidación del complejo de platino(II) a platino(IV) con MeI supone importantes cambios en el espectro calculado. El complejo **8** tiene transiciones HOMO \rightarrow LUMO y $\pi(\text{Per}) \rightarrow \pi^*(\text{Per})$ a 547 nm ($f = 0.72$), con un desplazamiento al rojo menor que en el complejo de platino(II), y a 286-261 nm, respectivamente, siguiendo la tendencia observada en los complejos de paladio(II) y platino(II). Además, la banda $\pi(\text{Ar}) \rightarrow \pi^*(\text{Per})$ aparece ahora a 365 nm ($f = 0.13$), pero sin cambios notables en el porcentaje de metal en la composición del orbital por la oxidación del platino(II) a platino(IV) (24 y 22%, respectivamente). Sin embargo, para el derivado de platino(IV) este orbital molecular centrado en el ligando acetilacetato se estabiliza y conduce a un cambio notable en su transición, que ahora ocurre a 388 nm. Este desplazamiento al azul está acompañado por un descenso en la intensidad ($f = 0.05$), de acuerdo con la baja contribución del perileno (24%). Estos valores calculados están también de acuerdo con la débil absorción experimental a ~ 400 nm observada en el espectro de absorción UV-Visible (ver Figura 1.13).

1.3.3. Espectroscopía de emisión

En la Figura 1.16 se representan los espectros de emisión de los complejos **2-10** en disolución de cloroformo a temperatura ambiente, así como el espectro de emisión de la perileno imina **1** y el del perileno. Los datos de excitación y de emisión, tiempos de vida de fluorescencia y rendimientos cuánticos se recogen en la Tabla 1.5.

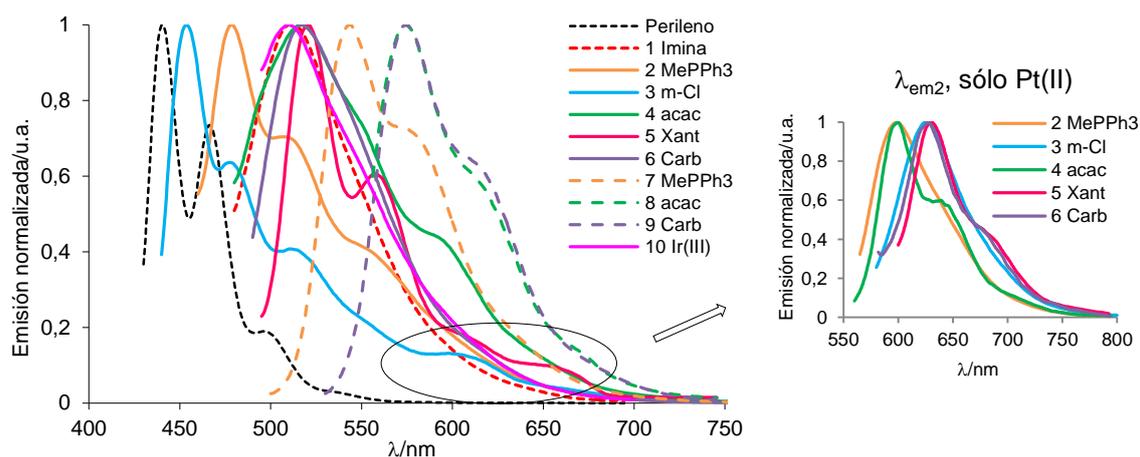


Figura 1.16. Espectros de emisión normalizados obtenidos en cloroformo a 298 K del perileno, de la imina de perileno **1** y de los complejos **2-10**. En el gráfico de la derecha se representan los espectros de emisión obtenidos con $\lambda_{exc} = 540-560$ nm

Tabla 1.5. Datos de emisión, rendimiento cuántico y tiempo de vida de fluorescencia de la perileno-imina **1** y los complejos **2-10** en cloroformo a 298 K

Compuesto	λ_{ex} / nm	λ_{em} / nm	Φ_{fl} (%) ^a	τ^b / ns
1	447	510	13	5.3(100)
2	441, 461	479, 506	0.053	2.5 (73), 0.04 (27)
3	417, 441	454, 476	1.2	2.1(13), 4.0(87)
4	427, 452, 477	517, 549sh	0.25	2.3(5.1), 5.0(94.9)
5	426, 449, 466	521, 557	0.56	1.2(9.2), 5.1(90.8)
6	457, 472	517, 552sh	0.78	1.9(5.6), 5.1(94.4)
7	479, 509	544, 575sh	3.9 ^c	0.2(93.7), 4.2(6.3)
8	505, 535	573, 609sh	29 ^d	1.5(98.6), 3.8(1.4)
9	506, 536	574, 613sh	18 ^d	0.77(90.7), 4.8(9.3)
10	447	508	0.069	0.5(27.9), 1.9(48.3), 14.6(23.8)

^a Rendimiento cuántico de fluorescencia, utilizando como referencia perileno y con una $\lambda_{exc} = 434$ nm. ^b Tiempo de vida de fluorescencia. Entre paréntesis se indica la amplitud relativa de cada componente. ^c Referencia Rhodamina B, $\lambda_{exc} =$ de 510 nm. ^d Referencia Violeta de cresilo $\lambda_{exc} =$ 540 nm.

Tanto la imina de perileno como los complejos de platino **2-9** exhiben fluorescencia en disolución a temperatura ambiente, algo inusual para complejos ciclometalados de platino. Presentan bandas de emisión con estructura vibrónica ligeramente definida en el intervalo de 450 a 700 nm, que pueden correlacionarse con la banda bien definida para el perileno a aproximadamente 425-525 nm y con la banda escasamente definida para la imina alrededor de 450-625 nm. Esta estructura vibrónica demuestra la participación del perileno en el origen de la emisión.

La emisión apenas se ve afectada por la presencia de oxígeno, algo que es característico de las emisiones fluorescentes.^{57,58} A pesar de la presencia del centro metálico de platino, no se detecta fosforescencia incluso a baja temperatura (77 K). Por ejemplo, los espectros de emisión de los complejos de platino **4** y **8** en 2-metiltetrahidrofurano desoxigenado a 77 K no muestran bandas de emisión adicionales, y la única diferencia que se observa es la disminución de los procesos vibracionales originados por la temperatura, de tal manera que aumenta la resolución de la banda de emisión y se distingue mejor la estructura vibrónica (ver Figura 1.17).

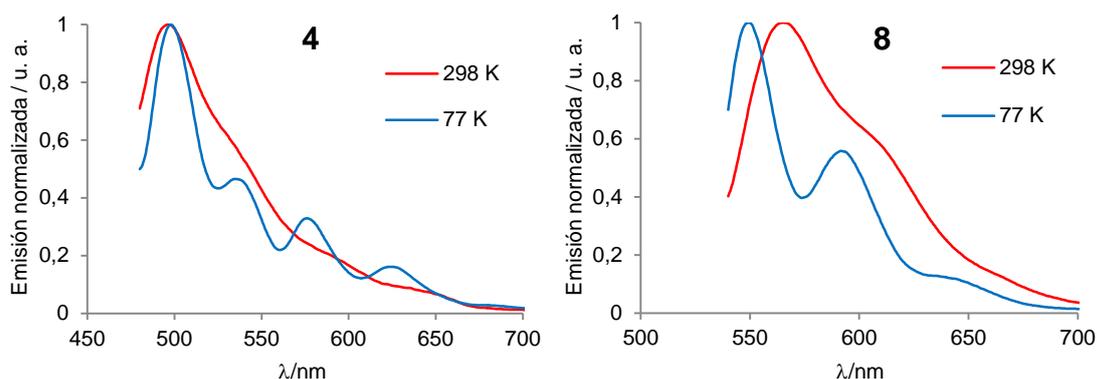


Figura 1.17. Espectros de emisión de los complejos **4** y **8** en 2-MeTHF a 298 y a 77 K.

De acuerdo con los valores similares de desplazamiento de Stokes (menores de 2300 cm^{-1} en todos los casos), la luminiscencia observada puede ser asignada a fluorescencia $\pi\text{-}\pi^*$.⁵⁷ Esta asignación se confirmó adicionalmente mediante la medida de los tiempos de vida de fluorescencia, que están en el intervalo 0.2-5.0 ns (ver Tabla 1.5). De manera similar a los complejos de paladio(II), los complejos de platino **2-9** muestran decaimientos biexponenciales con tiempos de vida menores que la perileno-imina **1**, y mayores para los complejos de platino(II) **2-6** que para los complejos de platino(IV) **7-9**.

A temperatura ambiente todos los complejos de platino(II) emiten débilmente en la región del visible cuando se les excita a la longitud de onda correspondiente de la banda previa a la de menor energía. En contraste con los complejos análogos de paladio(II), el espectro de emisión de los complejos de platino(II) presenta una banda entre 450 y 520 nm, ligeramente más estructurada que en el ligando perileno-imina **1** y que no aparece en los complejos análogos de paladio(II) (ver Figura 1.16). Teniendo en cuenta que los cálculos presentados en el apartado 1.3.2 sugieren que se pueden conseguir monoexcitaciones desde varios orbitales ocupados al orbital $\pi^*(\text{Per})\text{-LUMO}$, esta débil emisión debe estar asociada con una emisión desde el LUMO al orbital $\pi(\text{acac})$. Comparando la topología de los dos orbitales involucrados, la diferente contribución orbital del fragmento perileno al orbital $\pi(\text{acac})$ favorece la condición de que sólo en los complejos de platino(II) se manifieste esta banda. Finalmente, una banda muy débil en torno a 600-630 nm, aparece en la posición esperada relativa al espectro de la perileno-

⁵⁷ (a) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed.; Springer: New York, **2006**. (b) Guibault, G. *G. Fluorescence*, 2nd ed, Marcel Dekker, Inc., New York, **1990**.

⁵⁸ (a) Lai, S.-W.; Hou, Y.-J.; Che, C.-M.; Pang, H.-L.; Wong, K.-Y.; Chang, C.; Zhu, N. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3724. (b) Zhu, W.; Fan, L. *Dyes Pigm.* **2008**, *76*, 663.

imina **1**. Esta emisión se representa en la gráfica pequeña de la Figura 1.16, y en alguno de los complejos, como por ejemplo el **3** se aprecia como un hombro a 610 nm en la emisión más intensa.

La emisión máxima de los complejos de platino(II) se encuentra desplazada respecto de la perileno-imina **1** entre 2420 cm⁻¹ al azul en el complejo **3** y 420 cm⁻¹ al rojo en el complejo **5**. Al igual que en la absorción, estos valores ponen de nuevo de relieve la influencia del ligando unido al centro metálico.

Las bandas de emisión de los complejos de platino(IV) **7-9** muestran algo de estructura vibracional, más marcada que para el ligando perileno-imina **1** libre, y también influencia de los ligandos en las propiedades fotofísicas de los complejos metálicos, como se muestra en la Figura 1.16. Por tanto, se observa un notable desplazamiento al rojo respecto de la perileno-imina **1** de 1190 cm⁻¹ para **7**, 2160 cm⁻¹ para **8** y 2190 cm⁻¹ para **9**. Sin embargo, el desplazamiento de Stokes para los tres complejos es muy parecido (en torno a 1200 cm⁻¹).

Por último, la banda de emisión del complejo de iridio(III) **10**, sin estructura, apenas se separa 80 cm⁻¹ de la del ligando perileno-imina **1** libre. El desplazamiento de Stokes para este compuesto es de casi 2700 cm⁻¹, mayor que cualquiera de los complejos de platino. Sin embargo, el escaso desplazamiento tanto de la absorción como de la emisión de este complejo respecto del ligando perileno-imina **1** libre indican que el grupo [IrClCp*] apenas ejerce influencia.

1.3.4. Rendimientos cuánticos

En primer lugar, el rendimiento cuántico de fluorescencia de 0.13 para el ligando perileno-imina **1** es bastante menor en comparación con el del perileno ($\Phi_f = 0.92$), probablemente porque la fluorescencia del perileno en el ligando imina está afectada por un proceso de transferencia electrónica fotoinducida (PET, presentado en la introducción de esta memoria). Este fenómeno, provocado por la transferencia del par de electrones solitarios del nitrógeno del grupo imina al perileno, no sólo está presente en la perileno-imina **1**, sino que afecta en mayor o menor medida a todos los compuestos.

Los complejos de platino(II) son débilmente fluorescentes (Φ_f en el intervalo $5.3 \cdot 10^{-4}$ - $1.2 \cdot 10^{-2}$), mostrando un marcado efecto del metal sobre la luminiscencia del complejo (uno o dos órdenes de magnitud) cuando se compara con los complejos análogos de paladio(II) (Φ_f en el intervalo 0.01-0.08).^{1a}

Sorprendentemente, en los complejos de platino(IV) se observa una importante mejora de la fluorescencia, ahora en el intervalo 0.039-0.29. Estos complejos presentan emisiones más intensas (dos órdenes de magnitud) que los complejos de platino(II), y son entre dos y tres veces más emisores que los análogos complejos de paladio(II) (ver Tabla 1.5).

El rendimiento cuántico de fluorescencia es superior en los complejos **8** y **9** al del ligando perileno-imina **1**, lo cual sugiere una atenuación del efecto PET asociado al grupo imina. Como se expuso en la Tabla 1.1, con los valores de desplazamiento de ¹⁹⁵Pt, la densidad electrónica del platino crece en el siguiente orden: **8** < **9** < **7**. Consecuentemente, el orden de polarización efectiva de la densidad electrónica de la imina hacia el centro metálico será el contrario, reduciendo así el efecto PET. Cuanto menor es este

efecto, mayor es la intensidad de fluorescencia, como así se observa experimentalmente: **8** ($\Phi_f = 0.29$) > **9** ($\Phi_f = 0.18$) > **7** ($\Phi_f = 0.039$).

Las diferencias en el rendimiento cuántico de fluorescencia de **7**, **8** y **9** reflejan la dependencia de este parámetro con la diferente naturaleza de los ligandos y con su distribución alrededor del platino. Además, el menor rendimiento cuántico de emisión del complejo **7** puede estar relacionado con el hecho conocido de que la mayor rigidez asociada a los ligandos quelato frente a ligandos monodentados favorece la luminiscencia sobre vías de desactivación no radiativas del estado excitado, como las vibraciones moleculares,⁵⁹ además de que el volumen del ligando trifenilfosfina contribuye a estas vías de desactivación al favorecer la interacción con las moléculas de disolvente.⁶⁰ Semejante menor eficiencia ha sido encontrada en los complejos de paladio(II) con ligandos monodentados (ligandos fosfina),^{1a} y en el complejo de platino(II) **2** (con trifenilfosfina), que tiene el menor rendimiento cuántico de fluorescencia de todos los complejos de platino descritos en este capítulo.

Las diferencias en la intensidad de fluorescencia observadas para platino(II) y platino(IV) en nuestros complejos contrastan con los resultados opuestos descritos para complejos de dansil-etilendiamina (con el fluoróforo separado del platino) o para otros complejos como, por ejemplo, los de 7-amino-4-metil-cumarina (con el platino cerca del fluoróforo), donde el rendimiento cuántico del complejo de platino(II) es significativamente mayor que el del complejo de platino(IV) (y ambos a su vez menores a los de los ligandos).^{4e,9} Sin embargo, hay ejemplos descritos (tanto de derivados de perileno como de otros cromóforos) donde la presencia del metal previene el efecto PET entre el receptor y el fluoróforo y la fluorescencia del sistema mejora (en la introducción de esta memoria se dan ejemplos sobre quimiosensores derivados de perileno que se comportan así).

La baja fluorescencia del complejo de iridio(III) **10** se ajusta al comportamiento luminiscente de gran parte de los complejos con este metal. La alta constante de acoplamiento espín-órbita del centro metálico favorece la desactivación del estado excitado mediante cruces entre sistemas y no mediante emisión fluorescente, dando como resultado un rendimiento cuántico de fluorescencia del mismo orden que el del complejo de platino(II) **2**.

⁵⁹ Leslie, W.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Williams, J. A. G. *Dalton Trans.* **2004**, 623.

⁶⁰ Borisov, S. M.; Papkovsky, D. B.; Ponomarev, G. V.; DeToma, A. S.; Saf, R.; Klimant, I. *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry* **2009**, *206*, 87.

1.4. Resumen

Se ha descrito la síntesis y determinación estructural de varios complejos de platino(II) y platino(IV) a partir de la 3-perilenilmetilen-4'-etilanimilina (HC[^]N). La reacción de esta imina con [Pt₂Me₄(μ-SMe₂)₂] o con [Pt₂(μ-Cl)₂(η³-C₄H₇)₂] muestra selectividad para la posición *orto* con respecto al grupo imina, conduciendo a endo-metalaciclos de cinco eslabones. Este resultado contrasta con el obtenido para paladio, que presenta preferencia por la posición *peri*, dando lugar a metalaciclos de seis eslabones. A partir de los derivados de platino(II) se han obtenidos derivados de platino(IV), mediante reacciones de oxidación con MeI. Se ha descrito además la síntesis y caracterización estructural del derivado de iridio [IrCp*(C[^]N)Cl], que se comporta de manera similar al platino en la metalación y forma un ciclo de cinco eslabones.

Ha sido resuelta la estructura cristalina por difracción de rayos X de tres de los complejos sintetizados [Pt(C[^]N)(acac)], [Pt(C[^]N)(S₂CNEt₂)] y [Pt(C[^]N)(PPh₃)Me₂I] que confirman la disposición de los ligandos alrededor del centro metálico, así como la geometría planocuadrada en los complejos de platino(II) y la octaédrica para los complejos de platino(IV). Todas las moléculas aparecen como monómeros sin empaquetamientos π-π *stacking* de los anillos de perileno.

La comparación de las propiedades ópticas de los complejos de platino(II), paladio(II) y platino(IV) revela que el cambio de metal y de estado de oxidación ejercen una influencia notable en los espectros de UV-Vis. Mediante cálculos de TD-DFT para el ligando HC[^]N y sus complejos [M(C[^]N)(acac)] (M = Pd, Pt) y [Pt(C[^]N)(acac)MeI] se han asignado los orbitales moleculares involucrados en las transiciones electrónicas. En la zona del visible, para los complejos de platino(II) se observa además de la banda correspondiente a la transición HOMO → LUMO, similar a la de los derivados de paladio(II) y platino(IV), otra de parecida intensidad que es debida a la transferencias de carga entre los ligandos (LLCT).

Los complejos de platino(II) exhiben una fluorescencia débil ($\Phi_f < 0.78\%$) en disolución a temperatura ambiente, asociada al perileno, con menores rendimientos cuánticos de emisión que los complejos análogos de paladio(II), probablemente por la mayor constante de acoplamiento espín-órbita de platino. Sin embargo, la oxidación del centro metálico con MeI para dar derivados de platino(IV) reduce la capacidad electro-dadora del grupo imina hacia el perileno, suprimiendo el efecto PET y conduciendo a complejos con una gran mejora en su fluorescencia. El rendimiento cuántico de los complejos de platino(IV) alcanza el valor $\Phi_f = 0.29$ para **8**, más de 100 veces el valor para platino(II).

Los valores de absorción y de emisión del complejo de iridio(III) muestran que el metal ejerce una influencia limitada en el ligando perileno-imina **1** libre, aunque sí se aprecia una variación en el rendimiento cuántico de fluorescencia. Este parámetro está afectado por la alta constante de acoplamiento espín-órbita de este metal, llevando la fluorescencia al mismo nivel que el complejo de platino(II) **2**.

Para los complejos preparados no se observa la fosforescencia que habitualmente acompaña a los organocomplejos de metales de la segunda y tercera serie de transición.

Capítulo 1 parte B

Complejos de 3-perilenilmetilén-(*N,N*-dimetiletildiamina)

1.5. Introducción y objetivos

A pesar del gran número de complejos cicloplatinados para los cuales las propiedades luminiscentes han sido ampliamente estudiadas, aquellos que contienen ligandos aldiminas o cetiminas tridentados han sido mucho menos explorados.^{20d-i} La mayoría de los compuestos que se pueden encontrar en la bibliografía son complejos de paladio y de platino con derivados de benceno sin propiedades luminiscentes (muchos de ellos por el grupo de M. Crespo).^{21b,61}

En general, se trata de iminas menos estables que las iminas aromáticas, característica que se traduce en una mayor sensibilidad a los medios ácidos.⁶² Sin embargo, esta funcionalización presenta la ventaja de permitir aislar el complejo de coordinación, algo no muy común en ligandos ciclometalantes. Un ejemplo de esta situación es el que se da en el complejo derivado de naftaleno de la Figura 1.18, reproducido también para algún otro policiclo aromático.²³

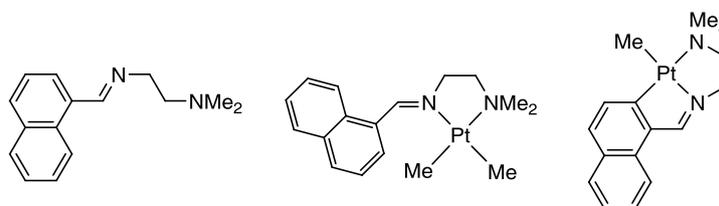


Figura 1.18. Estructura del ligando imina inicial, complejo de coordinación y complejo ciclometalado

Este tipo de ligando permite la coordinación de un metal a policiclos aromáticos mediante una funcionalización simple.⁶³ En el caso de complejos de platino(II), como el de la Figura 1.18, los estudios indican además que la coordinación de la imina y la amina al metal benefician tanto al proceso de ciclometalación como a una posible adición oxidante posterior.⁶⁴ La razón parece ser que los nitrógenos dadores favorecen la nucleofilia del centro metálico y aumentan su reactividad, aunque ésta puede estar también moderada por la presencia de ligandos voluminosos.^{21a}

La sustitución del núcleo aromático que soporta el grupo imina puede ser decisiva a la hora de comprender la regioselectividad de la metalación, y ha sido también objeto de estudio, sobre todo a través de la sustitución con halógenos.^{21b,24b,61c-d,65} Asimismo, el tratamiento del complejo con un nucleófilo

⁶¹ (a) Cortés, R.; Crespo, M.; Davin, L.; Martín, R.; Quirante, J.; Ruiz, D.; Messeguer, R.; Calvis, C.; Baldomá, L.; Badia, J.; Font-Bardía, M.; Calvet, T.; Cascante, M. *Eur. J. Med. Chem.* **2012**, *54*, 557. (b) Naya, L.; Vázquez-García, D.; Fernández, A.; López-Torres, M.; Marcos, I.; Lenis, O. A.; Pereira, M. T.; Vila, J. M.; Fernández, J. J. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *772-773*, 192. (c) Naya, L.; Vázquez-García, D.; López-Torres, M.; Fernández, A.; Rodríguez, A.; Gómez-Blanco, N.; Vila, J. M.; Fernández, J. J. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *370*, 89. (d) Favier, I.; Gómez, M.; Granell, J.; Martínez, M.; Solans, X.; Font-Bardía, M. *Dalton Trans.* **2005**, 123.

⁶² Gómez, M.; Granell, J.; Martínez, M. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 67.

⁶³ Bosque, R.; Crespo, M.; Evangelio, E.; Font-Bardía, M.; Solans, X. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2062.

⁶⁴ Capapé, A.; Crespo, M.; Granell, J.; Font-Bardía, M.; Solans, X. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4309.

⁶⁵ Fernández, A.; Uría, P.; Fernández, J. J.; López-Torres, M.; Suárez, A.; Vázquez-García, D.; Pereira, M. T.; Vila, J. M. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *620*, 8.

fuerte o con un ligando quelato varía las propiedades del material al provocar la descoordinación del metal de la amina o de ambos nitrógenos dadores.^{21b,24b,61c-d,65}

La combinación de un enlace σ (Pt-C) junto con el nitrógeno dador de la imina (más dador que el de la amina) y la estructura quelato ha hecho de esta clase de complejos una variante interesante en la búsqueda de agentes antitumorales,^{61a} gracias a una mayor estabilidad del complejo.⁶⁶

En esta parte del capítulo se expone la preparación de un ligando perileno imina-amina por condensación entre el 3-carboxialdehído de perileno y la N,N-dimetiletildiamina. Esto nos ha permitido estudiar la influencia en las propiedades ópticas de la coordinación del nuevo derivado de perileno como ligando N,N'-quelato a centros metálicos y de C,N,N'-metalaciclos de cinco ó seis eslabones, con un enlace directo M-perileno. Las propiedades que presentan estos nuevos derivados, son claramente diferentes de las propiedades de otros derivados ciclometalados donde no está presente el perileno.^{67,68} Asimismo, se describe la obtención y propiedades fotofísicas de dos complejos de platino(IV) a partir de derivados de platino(II), que permiten valorar como influye el cambio de estado de oxidación en su estructura y propiedades ópticas. Además, se ha llevado a cabo la reducción del grupo imina del ligando perileno imina-amina y con la diamina resultante se han sintetizado un complejo de cinc(II) y otro de plata(I). Esta síntesis permite valorar y comprender la influencia del grupo imina en las propiedades fotofísicas y en el efecto PET, respecto de la diamina.

⁶⁶ Escolá, A.; Crespo, M.; Quirante, J.; Cortés, R.; Jayaraman, A.; Badía, J.; Baldomá, L.; Calvet, T.; Font-Bardía, M.; Cascante, M. *Organometallics* **2014**, *33*, 1740.

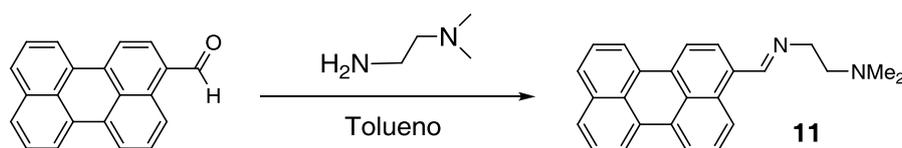
⁶⁷ (a) Williams, J. A. G.; Develay, S.; Rochester, D. L.; Murphy, L. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2596. (b) Kato, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 287.

⁶⁸ Dupont, J.; Consorte, C. S.; Spencer, J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2527.

1.6. Discusión de resultados

1.6.1. Síntesis y caracterización de la 3-perilenilmetilén-(N,N-dimetiletilendiamina)

Se ha sintetizado el derivado de perileno con un grupo imina mediante el procedimiento similar al llevado a cabo con la perileno imina **1**,¹ análogo al utilizado para otras iminas bencílicas.⁴⁴ En el Esquema 1.4 se representa la obtención de la imina-amina **11**.



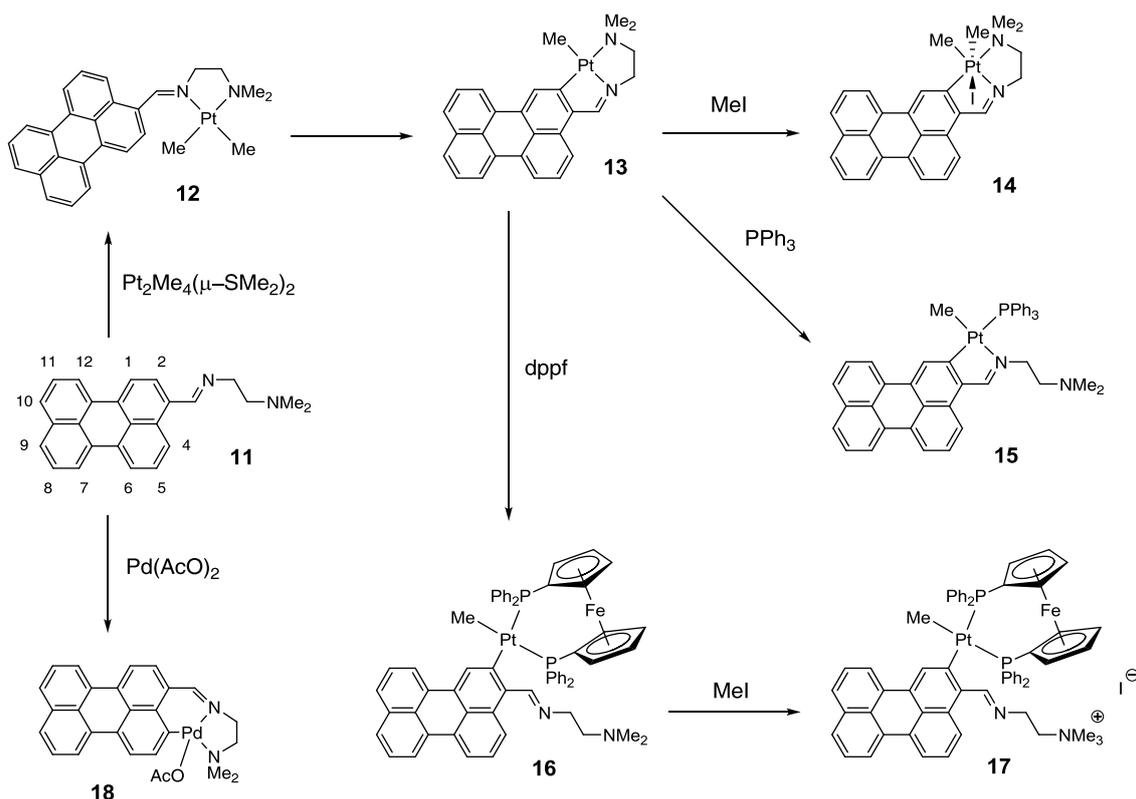
Esquema 1.4

La condensación del 3-carboxaldehído (descrito en el apartado 1.2.1 de la parte A de este capítulo) con la N,N-dimetiletilendiamina se realiza en tolueno a temperatura ambiente, añadiendo como catalizador un cristal de ácido *p*-toluensulfónico monohidratado.^{23b,69} El ligando perileno imina-amina **11** se aísla como un sólido de color naranja oscuro, muy soluble en los disolventes orgánicos habituales gracias al resto N,N-dimetiletilenamino unido al grupo imina. Este resto se identifica en el espectro ¹H-RMN por los tripletes a 3.72 y 2.62 ppm correspondientes a los CH₂ y por un singlete debido a los dos metilos terminales a 2.26 ppm. En el mismo espectro se puede encontrar a bajo campo la señal característica de la imina a 8.63 ppm, menos desapantallada que en la imina **1** (9.08 ppm) pero aun así más desapantallada que en las iminas bencílicas por el efecto del perileno. En el espectro de infrarrojo muestra la frecuencia característica $\nu(\text{C}=\text{N})$ a 1634 cm⁻¹. El compuesto es estable en estado sólido, pero en disolución se hidroliza en presencia de trazas de ácido, aun con más facilidad que la imina **1**. Debido a esto, para su manejo en disolventes clorados es necesario el tratamiento de estos disolventes con reactivos básicos como el K₂CO₃).

1.6.2. Síntesis y caracterización de los complejos

La síntesis de los complejos de platino y paladio con la 3-perilenilmetilén-(N,N-dimetiletilendiamina) (**11**) se ha llevado a cabo según se indica en el Esquema 1.5.

⁶⁹ Martín, R.; Crespo, M. *Organometallics* **2009**, 28, 587.



Esquema 1.5

Cuando el ligando perileno imina-amina **11** se hace reaccionar con medio equivalente de $[\text{PtMe}_2(\mu\text{-SMe}_2)]_2$ en acetona, a temperatura ambiente, se obtiene el derivado **12**, que se aísla como un sólido de color naranja poco soluble. En el espectro de RMN de ^1H aparecen dos resonancias para los grupos metilo, acoplados a ^{195}Pt (0.61 ppm ($^2J_{\text{Pt-H}} = 84.9$ Hz) y 0.10 ppm ($^2J_{\text{Pt-H}} = 89.0$ Hz), correspondiendo la señal con mayor constante de acoplamiento al grupo metilo en *trans* al resto NMe_2 .^{23,24c} La coordinación del ligando a través de los dos átomos de nitrógeno se confirma por el acoplamiento de los protones de la amina e imina a platino. En la zona aromática aparece la señal correspondiente al hidrógeno imínico a 9.59 ppm ($^3J_{\text{Pt-H}} = 43.0$ Hz) y los 11 hidrógenos del fragmento de perileno.

El calentamiento a reflujo del derivado $\text{N}_2\text{N}'$ -quelato **12** produce la formación del complejo **13** que contiene un $\text{C}_2\text{N}_2\text{N}'$ -platinaciclo. Su espectro de RMN de ^1H (ver Figura 1.19) muestra el compuesto isoméricamente puro, con dos singletes acoplados a ^{195}Pt en la zona aromática (H^{imina} , 9.36 ppm, $^3J_{\text{Pt-H}} = 61.5$ Hz; H^1 , 8.64 ppm, $^3J_{\text{Pt-H}} = 66.2$ Hz), que indican que la metalación se ha producido en C(2). Por tanto, la formación exclusiva de un metalaciclo de cinco eslabones para platino está más favorecida que la formación del platinaciclo de seis eslabones, situación diferente a la descrita en la bibliografía para derivados relacionados de antraceno donde se forman los dos isómeros con cinco y seis eslabones.²³ La estructura propuesta ha sido confirmada mediante difracción de rayos X.

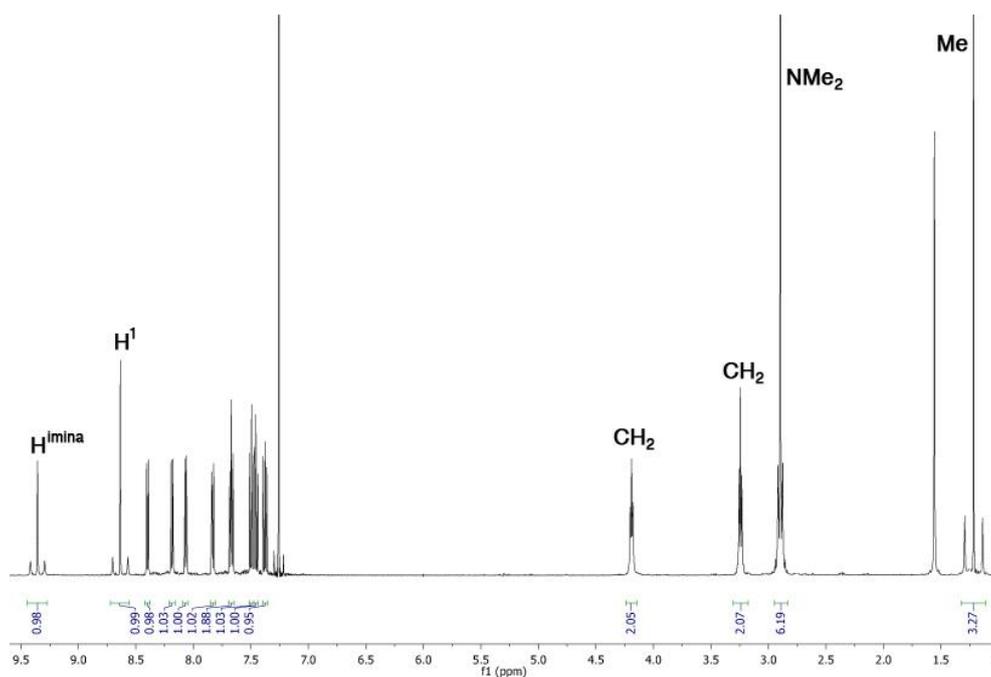


Figura 1.19. Espectro ^1H de RMN del complejo **13**.

Para conocer en este sistema el efecto de reemplazar platino(II) por platino(IV) en las propiedades fotofísicas del material, se ha obtenido un complejo ciclometalado de platino(IV). La reacción del complejo **13** con MeI conduce a la obtención del complejos **14** (ver Esquema 1.5), menos soluble que el complejo **13**. Los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento del espectro de ^1H -RMN de **14** están de acuerdo con lo descrito en la bibliografía.^{23b} En la zona alifática, los grupos dimetilamino y metileno son diastereotópicos como resultado de la quiralidad del complejo octaédrico, y las resonancias para los grupos metilo, acoplados a ^{195}Pt , aparecen a 0.88 ppm ($^2J_{\text{Pt-H}} = 71.1$ Hz) y 1.41 ppm ($^2J_{\text{Pt-H}} = 63.8$ Hz), correspondiendo la señal con mayor constante de acoplamiento al grupo metilo *trans* al yodo. La estructura del complejo **14** ha sido confirmada mediante difracción de rayos X. En la Tabla 1.6 se presentan los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento más relevantes para el análisis de los complejos de platino.

Tabla 1.6. Datos más relevantes de los espectros ^1H -RMN de los complejos **12-17** en CDCl_3 ^a

Compuesto	δ ^{31}P ($^1\text{J}_{\text{Pt-P}}$) ($^2\text{J}_{\text{P-P}}$)	δ H^{imina} ($^3\text{J}_{\text{Pt-H}}$)	δ H^1 ($^3\text{J}_{\text{Pt-H}}$) [$^4\text{J}_{\text{P-H}}$]
12		9.59 (43)	
13		9.36 (62)	8.64 (66)
14		9.16 (50)	8.29 (39)
15	30.7 (2167)	9.43 (58)	8.88 (52) [5.5]
16	23.5 (1940) (15.4), 19.2 (1924) (15.6)	9.68	8.13 (52) [7.1]
17	22.9 (1921) (15.8), 18.7 (1920) (15.9)	9.64	8.32 (49) [6.2]

^a δ en ppm, J en Hz.

La fortaleza del C,N,N'-platinaciclo ha sido estudiada por tratamiento de **13** con trifenilfosfina y 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno (dppf). La reacción de **13** con dos equivalentes de trifenilfosfina proporciona el complejo **15**, como un sólido de color rojo, que ha sido caracterizado por RMN y análisis elemental. El resultado de la reacción es la descoordinación de la amina (ahora los protones de la amina no están acoplados a platino) cuya posición es ocupada por la trifenilfosfina ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN: $\delta = 30.7$ ppm, $^1\text{J}_{\text{Pt-P}} = 2167$ Hz). La estructura es análoga al complejo **2** y los valores de los desplazamientos y las constantes de acoplamiento a ^{195}Pt en RMN de ^1H son muy similares.

La reacción de **13** con dppf da lugar a la formación de **16**, de color amarillo, con descoordinación del centro metálico de los nitrógenos del grupo imina-amina y coordinación como quelato de la difosfina de ferroceno. Ahora, el espectro de RMN de ^1H muestra la señal correspondiente a H^{imina} a 9.68 ppm como un singlete sin acoplamiento a platino, y el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presenta dos señales a 19.2 y 23.5 ppm debidas a los átomos de fósforo no equivalentes.

El tratamiento del complejo **16** con MeI, en las condiciones descritas anteriormente, no conduce a la formación del correspondiente derivado de platino(IV), sino a la cuaternización del grupo amina, resultando el complejo **17**. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ apenas refleja la variación en comparación con el complejo **16** (18.7 y 22.9 ppm), y la presencia de un singlete a 3.37 ppm debida al grupo NMe_3 apoya la estructura de **17**. La no formación del derivado de platino(IV) no parece ser el impedimento estérico que impone el ligando dppf sino el menor carácter nucleofílico del platino con la difosfina en el derivado **16** que impide la adición oxidante de MeI.⁷⁰

Continuando con el propósito de obtener especies con otros metales para estudiar la influencia del cambio de metal en las propiedades ópticas del ligando imina-amina **11**, se ha realizado la adición del ligando sobre una disolución de $[\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2]$, con el objetivo de obtener un compuesto análogo al complejo **12**. Desafortunadamente, el resultado es una mezcla de dos productos que no pudieron ser separados por cromatografía o cristalización (ver Figura 1.20). El espectro de RMN de ^1H indica la formación de una especie no metalada ($\delta \text{H}^{\text{imina}} = 9.3$ ppm) y otra metalada ($\delta \text{H}^{\text{imina}} = 8.7$ ppm) en una proporción 1:3, según se desprende del análisis de la zona aromática.

⁷⁰ Crespo, M.; Font-Bardía, M.; Solans, X. *Polyhedron* **2002**, *21*, 105.

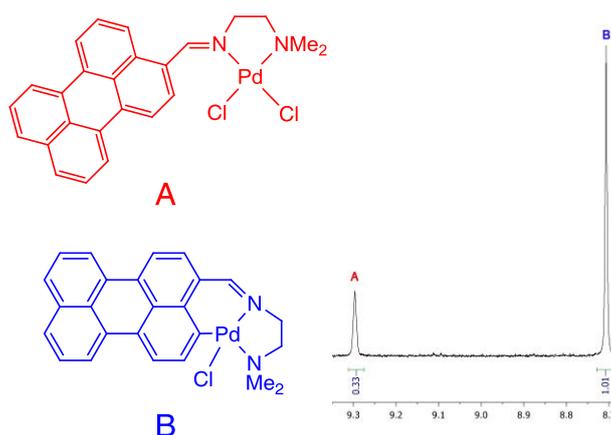
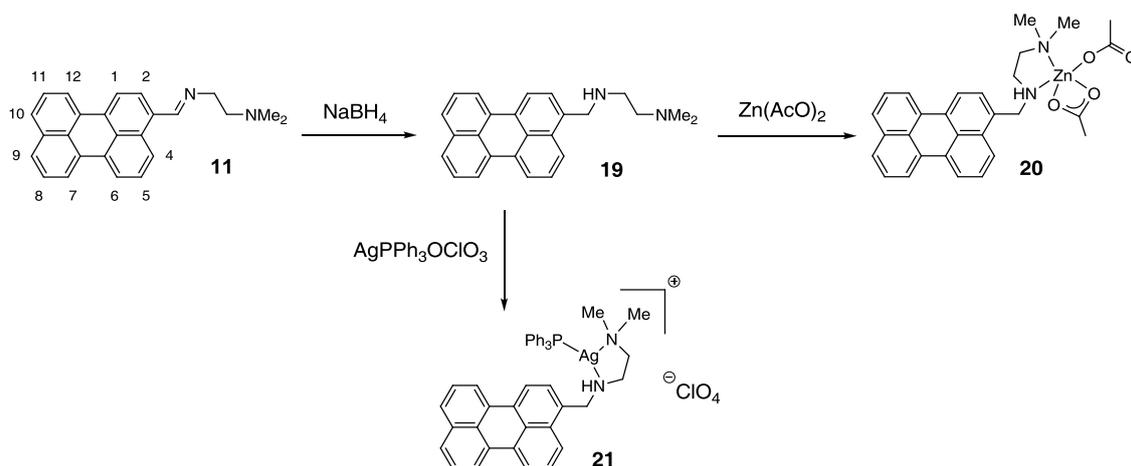


Figura 1.20. Análisis de la zona aromática del espectro ^1H -RMN. La especie no metalada en rojo y la metalada en azul.

Por tanto, no es posible obtener el complejo de coordinación con paladio(II) análogo al complejo de platino(II) **12**. No obstante, el tratamiento de la mezcla con acetato de plata en acetona da lugar a la formación de un solo producto, que es la especie ciclometalada **18**. Este resultado nos llevó a plantear si era posible la síntesis directa de este compuesto por reacción del ligando imina-amina **11** con $\text{Pd}(\text{AcO})_2$. Efectivamente, la reacción en tolueno de acetato de paladio y la imina-amina **11** produce el derivado **18** como un único producto. Este compuesto se presenta como un sólido de color rojo cuyo espectro de ^1H -RMN es algo diferente al de la especie B de la Figura 1.20, como resultado de la diferente influencia del ligando Cl en comparación con el ligando AcO. Presenta un singlete a 2.24 ppm asignable al grupo acetato y un solo singlete debido al H^{imina} , que sugiere la metalación selectiva en C(4). Esta estructura ha sido confirmada mediante difracción de rayos X, y muestra la preferencia del paladio para su metalación en la posición *peri*, un comportamiento ya descrito por nuestro grupo para el perileno imina **1**.¹

La síntesis de la diamina **19** y los complejos de cinc(II) y plata(I) se ha llevado a cabo según se indica en el Esquema 1.6.



Esquema 1.6

El tratamiento de la perileno imina-amina **11** con NaBH_4 produce la reducción del grupo imina, con cambio de color naranja oscuro a amarillo, dando como resultado la diamina **19**.⁷¹ En la zona alifática del espectro de RMN de ^1H se aprecia un singlete a 4.18 ppm del grupo $\text{Per-CH}_2\text{-N}$ y una señal ancha a 1.88 ppm del grupo NH .

La reacción de la diamina **19** con acetato de cinc conduce a la formación del complejo **20**, sin cambio en la coloración. En su espectro de RMN de ^1H se aprecia que la señal ancha del grupo NH se ha movido a 4.74 ppm, por efecto de la coordinación del metal. Asimismo, se caracteriza por la presencia de un singlete (6H) a 2.07 ppm debido a los dos grupos acetato unidos al centro metálico y por la presencia de 11 protones aromáticos en el espectro.

Por último, a partir de la diamina **19** y $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{OCIO}_3)]$ se ha preparado el complejo **21**. Su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presenta un doblete a 14.6 ppm por acoplamiento a ^{107}Ag y ^{109}Ag ($^1J_{\text{Ag-P}} = 654$ Hz) y su espectro de protón una zona aromática compleja por el solapamiento de los protones del perileno y de la PPh_3 .

No ha sido posible obtener derivados de platino(II) por reacción de la diamina **19** con $[\text{PtMe}_2(\mu\text{-SMe}_2)_2]$,^{47,72} pues el resultado de la reacción es una mezcla de productos no reconocibles que no han podido ser separados. Todos los complejos presentados son moderadamente solubles en los disolventes orgánicos habituales, con la excepción del complejo de platino(IV) **14**, que es menos soluble que el resto. En su espectro IR cabe destacar la frecuencia de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$, 1634 cm^{-1} en la perileno imina-amina **11** inicial, y valores inferiores entre 1582 y 1620 cm^{-1} para los complejos como consecuencia de la coordinación del metal al nitrógeno imínico.

⁷¹ Pandey, M. D.; Mishra, A. K.; Chandrasekhar, V.; Verma, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2020.

⁷² Prokopchuk, E. M.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **2003**, *22*, 787.

1.6.3. Estructuras cristalinas

Derivados de Pt

Las estructuras moleculares se muestran en la Figura 1.21 y las distancias y ángulos de enlace más significativos están recogidas en la Tabla 1.7.

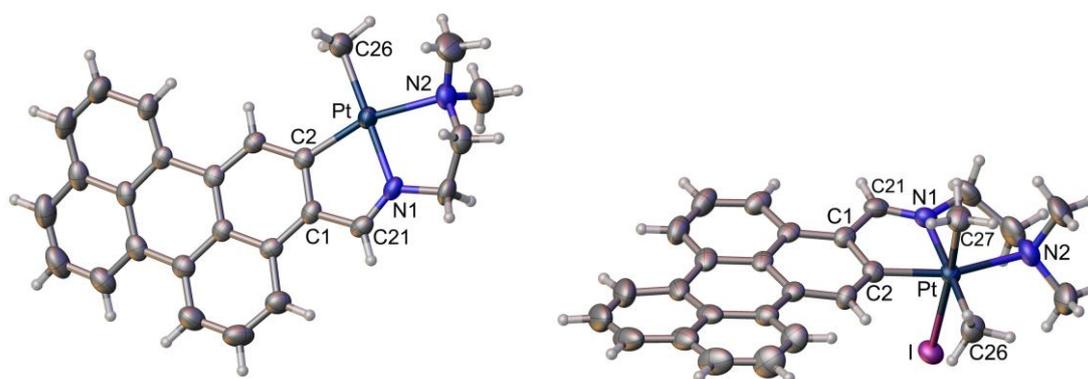


Figura 1.21. Estructura cristalina de los complejos de platino(II) **13** (izquierda) y de platino(IV) **14** (derecha).

Tabla 1.7. Distancias [Å] y ángulos [°] más relevantes para los derivados **13** y **14**

	13	14
Pt–C(2)	1.995(4)	1.995(5)
Pt–C(26)	2.063(4)	2.061(6)
Pt–N(1)	2.007(3)	2.054(4)
Pt–N(2)	2.185(3)	2.269(4)
Pt–C(27)		2.096(5)
Pt–I		2.7892(4)
N(1)–Pt–N(2)	81.86(13)	80.50(16)
N(1)–Pt–C(26)	179.23(14)	178.11(18)
N(2)–Pt–C(26)	98.54(15)	101.22(18)
C(2)–Pt–N(1)	80.29(14)	80.06(17)
C(2)–Pt–N(2)	162.15(14)	160.51(18)
C(2)–Pt–C(26)	99.30(15)	98.19(19)
N(1)–Pt–I		89.79(11)
N(1)–Pt–C(27)		93.49(19)
N(2)–Pt–I		92.18(11)
C(2)–Pt–I		89.26(12)
C(2)–Pt–C(27)		85.86(19)
C(26)–Pt–I		90.91(14)
C(26)–Pt–C(27)		85.7(2)
C(27)–Pt–N(2)		101.22(18)

Para el derivado **13**, la estructura muestra la formación de dos nuevos ciclos: un metalociclo de cinco eslabones donde la metalación se lleva a cabo en la posición 2 del perileno, y un anillo quelato de cinco eslabones con los dos nitrógenos de la imina-amina coordinados al platino. La coordinación planocuadrada alrededor del platino se completa con un grupo metilo. Las distancias y ángulos de enlace

están dentro de los intervalos obtenidos para compuestos relacionados.^{20d,24b,64,73} La distancia Pt–N(1) (2.007(3) Å) es menor que Pt–N(2) (2.185(3) Å), de acuerdo con la mayor capacidad como ligando de las iminas para platino. La mayoría de los ángulos de enlace alrededor del Pt son cercanos al valor ideal de 90°, correspondiendo el valor más pequeño al metalacido (C(2)–Pt–N(1) 80.29(14)°) y el más grande a C(2)–Pt–C(26) (99.30(15)°). El metalacido es prácticamente coplanar con el plano de coordinación (ángulo diedro de 0.94°) y con la primera unidad de naftaleno cercana al Pt (3.05°). Sin embargo, el fragmento de perileno está desviado de la planaridad y el ángulo diedro entre los dos naftalenos que constituyen el perileno es de 14.93°. Como es de esperar, el anillo quelato de cinco eslabones presenta una fuerte desviación de la planaridad debido a la hibridación sp³ de los carbonos de la etilendiamina y el ángulo quelato (N(1)–Pt–N(2) = 81.86(13)°) es similar al encontrado para compuestos análogos.

Para el derivado **14**, la esfera de coordinación del platino es octaédrica distorsionada debida al ligando tridentado C₃N₂. Los átomos de carbono unidos a platino adoptan una disposición *fac*-PtC₃ típica en estructuras relacionadas. Los ángulos entre átomos adyacentes en la esfera de coordinación del platino están entre 80.06(17)–101.22(18)°; el ángulo más pequeño corresponde al metalacido, mientras que el mayor corresponde a C(26)–Pt–N(2). El metalacido es esencialmente plano pero el fragmento de perileno está torsionado como lo muestran valores de los ángulos de 5.00° y de 8.82° entre los dos anillos de la unidad de naftaleno cercana al platino y entre los dos naftalenos, respectivamente. Las distancias de enlace están dentro de los intervalos esperados.

Las diferencias en las distancias Pt–N y Pt–C entre los compuestos de Pt(II) y Pt(IV) son poco significativas, salvo la distancia Pt–NMe₂ (2.185(3) Å para el derivado platino(II) **13** y 2.269(4) Å para el derivado platino(II) **14**. Ninguno de estos dos derivados presentan interacciones intermoleculares π - π *stacking* de los anillos de perileno.

Derivado de Pd

La estructura molecular de **18** se muestra en la Figura 1.22 junto con las distancias y ángulos de enlace más significativos.

⁷³ (a) Crespo, M.; Font-Bardía, M.; Granell, J.; Martínez, M.; Solans, X. *Dalton Trans.* **2003**, 3763. (b) Ranatunge-Bandarage, P. R. R.; Robinson, B. H.; Simpson, J. *Organometallics* **1994**, *13*, 500. (c) Wu, Y. J.; Ding, L.; Wang, H. X.; Liu, Y. H.; Yuan, H. Z.; Mao, X. A. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 49. (d) Ryabov, A. D.; Panyashkina, I. M.; Polyakov, V. A.; Fisher, A. *Organometallics* **2002**, *21*, 1633. (e) Pérez, S.; López, C.; Caubet, A.; Solans, X.; Font-Bardía, M. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 975. (f) Crespo, M.; Font-Bardía, M.; Solans, X. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1897. (g) Crespo, M.; Anderson, C. M.; Tanski, J. M. *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 80.

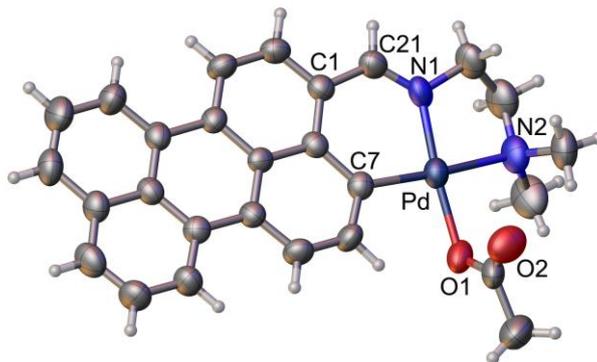


Figura 1.22. Estructura cristalina del compuesto **18**. Distancias [Å] y ángulos [°] más relevantes con las desviaciones estándar estimadas: Pd–C(7) 1.994(5); Pd–N(1) 1.959(4); Pd–N(1) 1.959(4); Pd–N(2) 2.183(4); O(1)–C(26) 1.271(7); O(2)–C(26) 1.220(7); N(1)–C(21) 1.290(6); O(1)–Pd–N(2) 89.50(17); O(1)–Pd–N(1) 172.43(15); N(1)–Pd–N(2) 83.39(18); N(1)–Pd–C(7) 92.82(18); O(1)–Pd–C(7) 94.14(18); N(2)–Pd–C(7) 175.2(2).

La estructura de **18** contiene un metalaciclo de seis eslabones, donde la metalación se lleva a cabo en la posición *peri* (C(7)) del perileno, y un anillo quelato de cinco eslabones con los dos nitrógenos de la imina-amina coordinados al platino. La coordinación plano cuadrada alrededor del paladio se completa con un átomo de oxígeno del grupo acetato que se coordina de forma monodentada. La coordinación alrededor del Pd es esencialmente plana, y los ángulos de coordinación están cercanos al valor ideal de 90° (la máxima desviación está representada por el ángulo N(1)–Pd–N(2) de 83.39(18)°). La distancia Pd–N(1) (1.959(4) Å) es ligeramente menor que la encontrada en compuestos relacionados,¹ y menor que la distancia Pd–N(2) (2.183(4) Å), como ocurre con los derivados de platino vistos anteriormente, de acuerdo con la mayor capacidad como ligando de las iminas. La distancia Pd–O (2.040(4) Å) está dentro del intervalo obtenido para compuestos relacionados.¹ El fragmento de perileno es prácticamente plano (el ángulo diedro entre los dos naftalenos que constituyen el perileno es de 2.90°) y forma un ángulo diedro de 11.35° con el plano de coordinación del Pd. El paladaciclo de seis eslabones adopta una conformación de sobre con cinco de los seis átomos casi coplanares con el plano de perileno (2.61°), mientras que el átomo de Pd está por encima del plano C(1)–C(6)–C(7)–C(21)–N(1) 0.19 Å. La molécula no presenta interacciones π - π *stacking* de los anillos de perileno.

Derivado de Zn

Las estructura molecular de **20** se muestra en la Figura 1.23 junto con las distancias y ángulos de enlace más significativos.

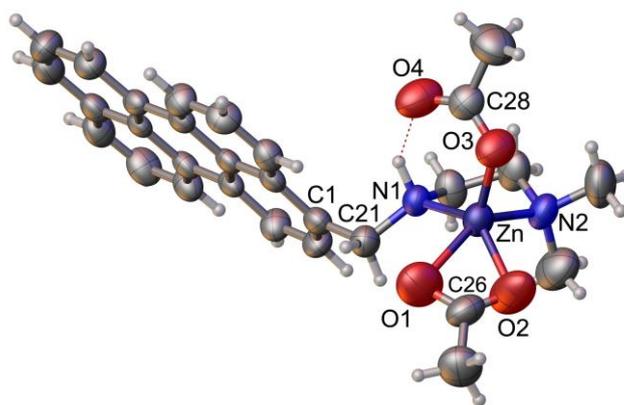


Figura 1.23. Estructura cristalina del compuesto **20**. Distancias [Å] y ángulos [°] más relevantes con las desviaciones estándar estimadas: Zn–N(1) 2.089(3); Zn–N(2) 2.101(4); Zn–O(1) 2.227(4); Zn–O(2) 2.070(4); Zn–O(3) 1.939(3); N(1)–C(21) 1.470(5); N(1)–Zn–N(2) 84.79(13); O(1)–Zn–O(2) 57.58(15); O(1)–Zn–O(3) 113.11(16); O(2)–Zn–O(3) 108.07(18); N(1)–Zn–O(3) 110.63(13); N(2)–Zn–O(3) 100.29(15); O(1)–C(26)–O(2) 121.3(6); O(3)–C(28)–O(4) 126.3(5).

La estructura cristalina del derivado **20** muestra el centro metálico de cinc unido a los dos átomos de nitrógeno de la diamina (formando un ciclo quelato de cinco eslabones), los dos átomos de oxígeno de un grupo acetato (formando un ciclo quelato de cuatro eslabones) y a un átomo de oxígeno del otro grupo acetato que actúa como monodentado. La pentacoordinación N_2O_3 alrededor del centro de cinc(II) con un grupo carboxilato bidentado es poco frecuente en la química del Zn(II). El agrupamiento alrededor del Zn puede ser descrito como una pirámide de base cuadrada distorsionada, donde el átomo de Zn se dispone a 0.645 Å por encima del plano formado por los átomos de nitrógeno de la diamina y los átomos de oxígeno del grupo acetato actuando como quelato O,O' . Las distancias Zn–O son claramente diferentes: 2.227(4) Å para Zn–O(1), 2.070(4) Å para Zn–O(2), mostrando una clara asimetría en el acetato que actúa como quelato; y una distancia más corta de 1.939(3) Å (Zn–O(3)) para el acetato que actúa como monodentado.⁷⁴ La distancia N(1)–C(21) 1.470(5) Å es mayor que las encontradas para las iminas (~1.290 Å) en los ejemplos anteriores. La estructura cristalina muestra un enlace de hidrógeno intramolecular entre el O(4) del acetato no coordinado al cinc y el hidrógeno de la amina con una distancia O(4)–H_{N(1)} de 2.163 Å. Las distancias encontradas son parecidas a las halladas en compuestos relacionados.⁷⁵

El fragmento de perileno se mantiene esencialmente plano (el ángulo diedro entre los dos grupos naftaleno es de 1.71°) y la molécula se empaqueta formando pares mediante π – π *stacking* de los fragmentos de perileno con una distancia entre los planos de 3.518 Å (Figura 1.24).

⁷⁴ (a) Kim, Y.-I.; Yun, S.-Y.; Lee, T.; Kang, S. K. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2010**, *66*, m940; (b) Ding, D.; Xie, L.; Fan, Y.; Wang, Y.; Hou, H. *J. Mol. Struct.* **2009**, *919*, 295.

⁷⁵ (a) Brown, D. A.; Fitzpatrick, N. J.; Muller-Bunz, H.; Ryan, A. T. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4497. (b) Ahankar, H.; Taheri, S.; Morsali, A.; Ramazai, A.; Zhu, L. *J. Coord. Chem.* **2006**, *59*, 2039. (c) Harvey, M.; Baggio, S.; Baggio, R.; Mombro, A. W. *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1999**, *55*(3), 308.

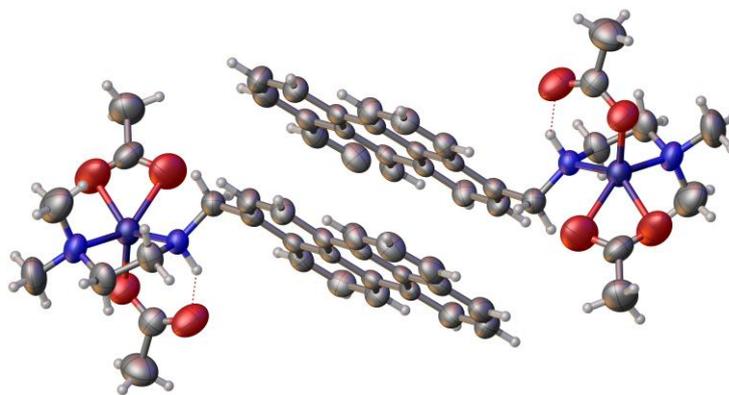


Figura 1.24. Interacción intermolecular π - π *stacking* de los fragmentos de perileno en **20**.

Derivado de Ag

La estructura molecular de **21** se muestra en la Figura 1.25 junto con las distancias y ángulos de enlace más significativos.

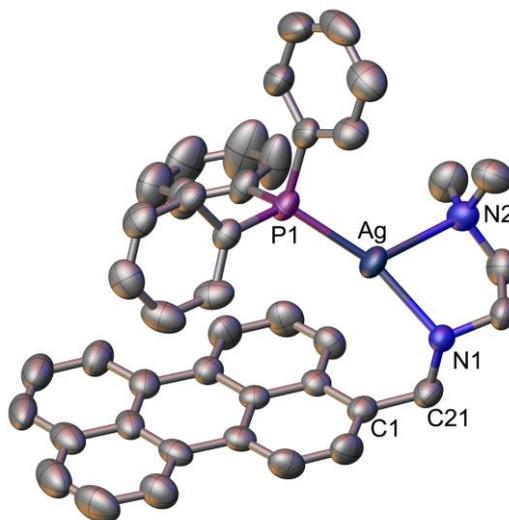


Figura 1.25. Estructura cristalina del compuesto **21**. Distancias [Å] y ángulos [°] más relevantes con las desviaciones estándar estimadas: Ag–P(1) 2.3574(8); Ag–N(1) 2.278(2); Ag–N(2) 2.431(3); N(1)–C(21) 1.479(4); P(1)–Ag–N(1) 161.00(6); P(1)–Ag–N(2) 121.03(7); N(1)–Ag–N(2) 77.29(9).

En el derivado **21** el centro metálico de plata está enlazado a los dos átomos de nitrógeno N(1) y N(2) de la diamina y al átomo de fósforo de la fosfina, con una disposición triangular muy distorsionada pues los ángulos N(1)–Ag–N(2), N(1)–Ag–P y N(2)–Ag–P son de 77.29(9)°, 161.00(6)° y 121.03(7)°, respectivamente. Las distancias encontradas Ag–N son claramente diferentes (Ag–N(1) 2.278(2) Å y Ag–N(2) 2.431(3) Å) reflejando la asimetría de la coordinación del ligando. Tanto esas distancias Ag–N como la distancia Ag–P 2.3574(8) Å están dentro de los intervalos de valores encontrados en compuestos

relacionados.⁷⁶ El fragmento de perileno se mantiene esencialmente plano (el ángulo diedro entre los dos grupos naftaleno es de 0.44°), y la molécula se empaqueta formando pares mediante π - π *stacking* de los fragmentos de perileno con una distancia entre los planos de 3.482 Å (ver Figura 1.26).

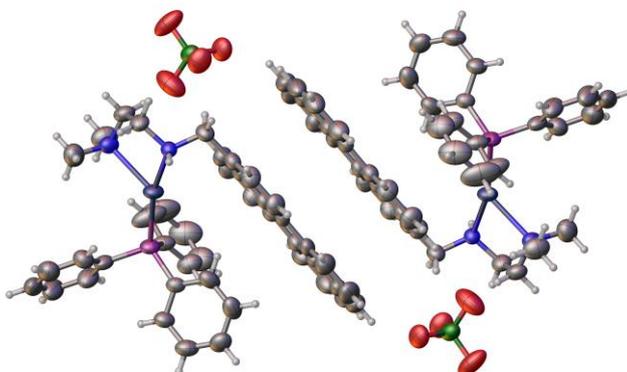


Figura 1.26. Interacción intermolecular π - π *stacking* de los fragmentos de perileno en **21**

1.7. Propiedades fotofísicas

Se ha estudiado la absorción UV-Vis y el comportamiento luminiscente en disolución de los complejos de platino, paladio, cinc y plata sintetizados, incluidos sus tiempos de vida y sus rendimientos cuánticos de fluorescencia. Todas las disoluciones preparadas para los experimentos tienen una concentración aproximada de 10^{-5} M.

1.7.1. Espectroscopía de absorción UV-Vis

En la Figura 1.27 se representa la absorción de los complejos de platino a partir de la imina-amina **11**, así como del perileno. Las disoluciones en cloroformo de los complejos varían entre un color amarillo y un color rojo, en comparación con el color naranja oscuro de la disolución de la imina-amina inicial **11**. En la Tabla 1.8 se recogen los datos de absorción UV-Vis para la imina-amina **11** y los complejos **12-21**.

⁷⁶ (a) Ceamanos, C.; Gimeno, M. C.; Jayaswal, M. N.; Laguna, A. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *713*, 169. (b) Cui, L. et al. *Polyhedron* **2011**, *30*, 2253. (c) Zhang, L.; Chen, C.-L.; Zhang, Q.; Zhang, H.-X.; Kang, B.-S. *Acta. Cryst.*, **2003**, *E59*, m536. (d) Effendy; Marchetti, F.; Pettinari, C.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1424. (e) Amirasr, M.; Welter, R.; Khalaji, A. D. *Acta. Cryst.*, **2005**, *E61*, m1452.

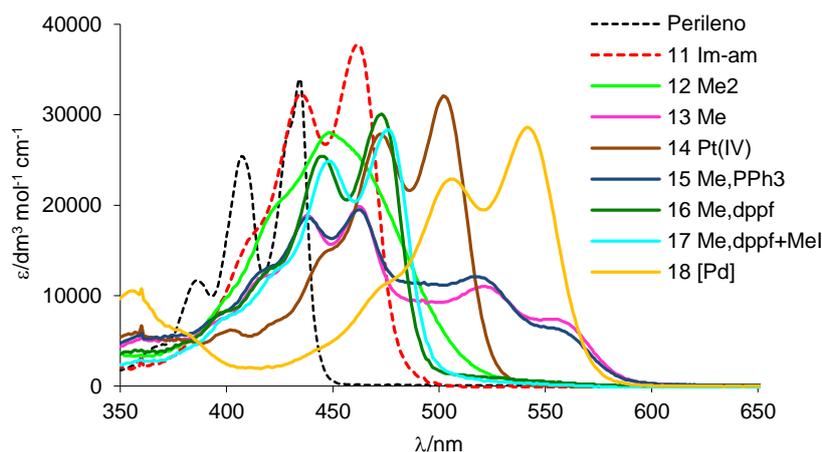


Figura 1.27. Espectros de absorción del perileno, la imina-amina **11**, los complejos de platino **12-17** y el de paladio(II) **18**

Tabla 1.8. Datos de absorción UV-Vis del perileno, la imina-amina **11** y los complejos **12-22**

Compuesto	$\lambda(\text{nm}) (10^{-3} \epsilon)/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
11	259(37.5), 416(17.7), 435(32.3), 462(37.7)
12	258(36.0), 449(28.0)
13	245(36.9), 266(31.0), 403(8.0), 419(12.2), 438(18.9), 462(19.9), 521(11.0), 553(7.4)
14	239(58.2), 267(34.0), 285(14.0), 449(15.1), 472(27.8), 502(32.1)
15	247(44.3), 265(42.2), 417(12.7), 438(18.6), 462(19.5), 518(12.0), 552(6.4)
16	240(58.8), 401(8.3), 422(13.0), 445(25.4), 473(30.0)
17	239(70.6), 400(7.5), 424(12.9), 448(24.9), 476(28.4)
18	241(33.2), 275(24.6), 356(10.5), 475(11.3), 506(22.9), 541(28.6)
19	376(4.8), 395(12.7), 416(28.1), 444(36.3)
20	256(30.3), 375(3.8), 395(11.8), 416(27.0), 444(35.1)
21	255(38.0), 377(4.2), 397(11.1), 418(24.2), 445(30.6)

De forma similar al ligando perileno imina **1**, la primera zona de absorción de la perileno imina-amina **11** se sitúa en el ultravioleta, y va desde los 235 hasta los 315 nm (presenta un máximo a 259 nm). Hay otra banda que se sitúa en la zona del visible y va aproximadamente desde los 370 hasta los 500 nm, presentando la estructura vibrónica típica de las transiciones $\pi-\pi^*$ del perileno con un máximo a 462 nm. Respecto del perileno, el desplazamiento hacia el rojo (1340 cm^{-1}) es claramente inferior al de la imina **1** (1800 cm^{-1}), probablemente por tratarse de una estructura con menos conjugación.

Para los complejos de platino(II) la zona de absorción en el ultravioleta va desde los 230 hasta los 325 nm, aproximadamente (presenta uno o dos máximos según el complejo en cuestión). En la zona del visible hay una clara diferencia entre los derivados no ciclometalados **12**, **16** y **17** y los complejos cicloplatinaados **13** y **15**. Los primeros absorben entre 370 nm y 500 nm y los segundos presentan dos bandas, una entre 370 y 480 nm y otra entre 480 y 600 nm. Por su similitud con los derivados de la perileno imina **1** ya presentados, la banda entre 370 nm y 500 nm que presentan los derivados **13** y **15** se

debe a una transferencia de carga LLCT, mientras que es la transición HOMO \rightarrow LUMO de los complejos la responsable de la otra absorción (con intensidad decreciente de los vibrónicos, al avanzar hacia mayores longitudes de onda, para metalaciclos de cinco eslabones, y con intensidad creciente de los vibrónicos para los derivados no metalados).

Para el complejo de platino(IV) **14** la forma de la banda en el visible es similar a la de la imina inicial y a la de los derivados **7-9** (asignable, por tanto, a las transiciones HOMO \rightarrow LUMO). Se encuentra desplazada al rojo 1725 cm^{-1} respecto de la imina-amina **11**. También se aprecia para este compuesto una banda débil a 360 nm , referible a la transferencia de carga LLCT de los derivados **7-9**.

El complejo de paladio(II) **18** presenta una absorción muy parecida a la del complejo de platino(IV), aunque más desplazada al rojo respecto de la imina-amina **11** (3160 cm^{-1}). Para este complejo también se aprecia una banda débil a 356 nm , también observada en los derivados de paladio con seis eslabones obtenidos con la imina **1**.^{1a}

Las transiciones de los complejos de platino se encuentran desplazadas respecto de la imina-amina entre los 620 cm^{-1} al azul (complejo *N,N'* **12**) y los 3560 cm^{-1} al rojo (complejo *C,N,N'* **13**). Los sustituyentes de las iminas **1** y **11** (Ph-Et y $(\text{CH}_2)_2\text{-NMe}_2$ respectivamente) tienen su repercusión en el desplazamiento al rojo de los compuestos análogos **2** y **15**.

En la Figura 1.28 se representan las absorciones de los complejos de cinc(II) y plata(I). Estas absorciones presentan un perfil similar al de la imina-amina **11**, con uno o dos máximos en la región UV entre 235 y 320 nm y estructura vibrónica para la banda que aparece en el visible entre 360 y 590 nm .

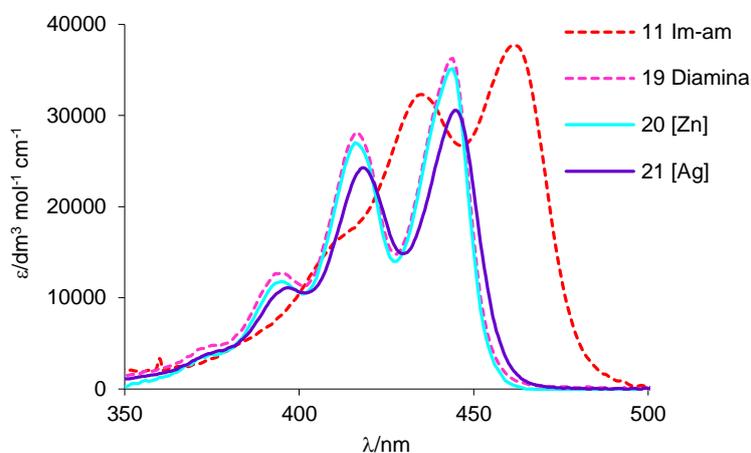


Figura 1.28. Espectros de absorción de la imina **11**, la imina reducida **19** y los complejos de cinc(II) y plata(I).

Tanto la imina reducida **19** como los complejos de cinc(II) **20** y el de plata(I) **21** tienen prácticamente el mismo perfil de absorción, fenómeno que puede ser observado desde el punto de vista de una “desconexión” del resto [N,N] respecto del perileno, ya que la coordinación del metal no tiene efecto alguno (el desplazamiento al rojo respecto del perileno es apenas de 250 cm^{-1}).

1.7.2. Espectroscopía de emisión

En la Figura 1.29 se representan los espectros de emisión del perileno, del ligando perileno imina-amina y de los complejos de platino(II). Los datos de excitación y de emisión, tiempos de vida de fluorescencia y rendimientos cuánticos se recogen en la Tabla 1.9.

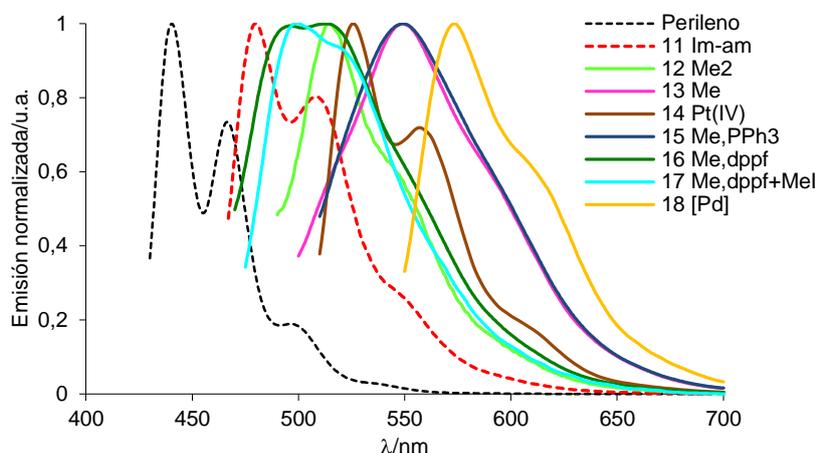


Figura 1.29. Espectros de emisión normalizados en cloroformo ($\sim 10^{-5}$ M) a 298 K del perileno, la imina-amina **11**, los complejos de platino **12-17** y el complejo de paladio(II) **18**

Tabla 1.9. Datos de emisión, rendimiento cuántico y tiempo de vida de la imina-amina **11** y los complejos **12-21**, en cloroformo a 298 K

Compuesto	λ_{ex} / nm	λ_{em} / nm	Φ_{fl} (%) ^a	τ^{b} / ns
11	437, 461	480, 508	51	1.17(84.3), 3.34(15.7)
12	439, 461	510	34 ^c	1.45(18.5), 5.08(81.5)
13	481	549	3.3 ^d	1.94(33.9), 4.95(66.1)
14	472, 505	526, 557	8.6 ^c	0.45(93.0), 1.74(7.0)
15	481	549	2.3 ^c	1.77(41.0), 4.63(59.0)
16	451	495, 512	2.7	0.05(39.0), $1.6 \cdot 10^{-4}$ (61.0)
17	454, 467	500, 519sh	2.9	0.18(39.6), 0.03(60.4)
18	505, 543	573	25 ^c	2.12(93.8), 4.50(6.2)
19	416, 442	454, 479	84	4.50(100)
20	416, 442	454, 479	92	0.14(16.3), 5.11(83.7)
21	418, 444	459, 482	93	0.17(18.2), 5.20(81.8)

^a Rendimiento cuántico con perileno de referencia y $\lambda_{\text{exc}} = 434$ nm. ^b Tiempo de vida, el porcentaje de la amplitud relativa de cada componente se indica entre paréntesis. ^c Referencia perileno y $\lambda_{\text{exc}} = 407$ nm. ^d Referencia Rhodamina 123 $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm. ^e Referencia Rhodamina B $\lambda_{\text{exc}} = 510$ nm.

Tanto la perileno imina-amina **11** como los complejos **12-21** exhiben fluorescencia en disolución a temperatura ambiente. Los desplazamientos de Stokes, bastante menores de los 5000 cm^{-1} que sugieren

fenómenos de fosforescencia,⁵⁷ y los tiempos de vida de emisión medidos, que siguen siendo muy bajos (los más altos apenas superan los 5 ns), indican que la emisión tiene carácter fluorescente.

Los compuestos presentan bandas de emisión con una estructura vibrónica bastante apreciable entre 440 y 700 nm. La imina-amina **11** ($\lambda_{em} = 480$ nm) aparece desplazada al rojo respecto del perileno prácticamente 1900 cm^{-1} , presentando ambos compuestos un esquema de banda similar, con la estructura vibrónica bien marcada.

La emisión máxima de los complejos de platino(II) se encuentra desplazada al rojo respecto de la imina-amina **11** entre 630 cm^{-1} (complejo **16**) y 2620 cm^{-1} (complejos **13** y **15**), dependiendo de la estructura del complejo. En cuanto al desplazamiento de Stokes, para estos complejos no supera los 2575 cm^{-1} para los complejos de platino(II), siendo en los complejos **13** y **15** (2575 cm^{-1}) mayor que el más alto encontrado para los complejos de platino(II) de la parte A del capítulo, que era de 2265 cm^{-1} para el complejo **5**.

Para el complejo de platino(IV), el desplazamiento respecto de la imina es de 1820 cm^{-1} , apreciándose, al igual que para los complejos **7-9**, que se desplaza menos al rojo que los complejos de platino(II) (los orbitales del metal están más contraídos e interactúan menos con el ligando). Por su parte, el complejo de paladio(II) **18** presenta un perfil de emisión ligeramente definido y bastante desplazado al rojo respecto de la imina **11** (3380 cm^{-1}). De hecho, este desplazamiento es el mayor encontrado en complejos de paladio(II) en nuestro grupo (2830 cm^{-1} para el metalacido de cinco eslabones de paladio(II) con la imina **1** y el ligando xantato). La Figura 1.29 muestra los espectros de emisión de la imina-amina **11**, la diamina **19** y los complejos de cinc(II) y plata(I).

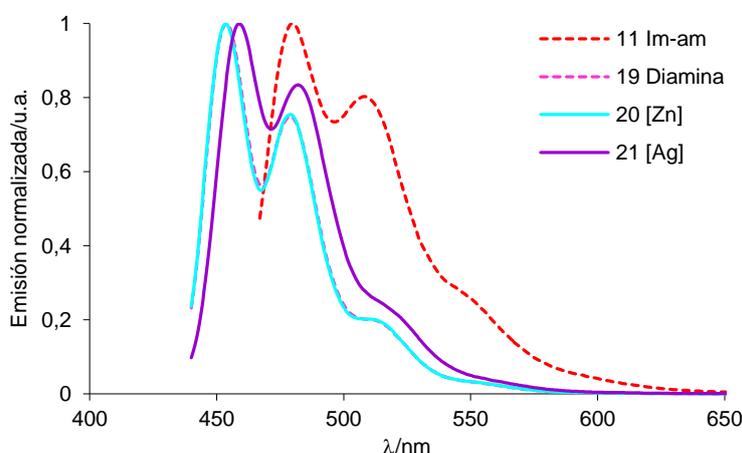


Figura 1.29. Espectros de emisión normalizados en cloroformo ($\sim 10^{-5}$ M) a 298 K de la imina-amina **11**, la diamina **19** y los complejos de cinc(II) y plata(I)

El espectro de emisión normalizado de la diamina **20** es muy similar al del perileno, desplazado hacia el rojo 700 cm^{-1} . La comparación de los espectros de emisión de los derivados de cinc **20** y plata **21** con el de la diamina revela que el grupo ML_n no ejerce una influencia significativa en la longitud de onda del máximo de emisión, solapándose el espectro de la diamina **19** y el complejo **20** tras su normalización. El valor del desplazamiento de Stokes es moderado en comparación con el resto de complejos de este capítulo (600 cm^{-1}).

1.7.3. Rendimientos cuánticos

La comparación de los rendimientos cuánticos de fluorescencia (Φ_f) de ambas iminas (0.13 para **1**, 0.51 para **11**) muestra la influencia de la capacidad dadora del resto R de la imina unida al perileno y el diferente efecto PET del par de electrones solitario del nitrógeno imínico para esta funcionalización del perileno en la posición 3. Esta diferencia se aprecia bien en la comparación de los complejos **2** y **15**, con una estructura similar (ver Figura 1.30).

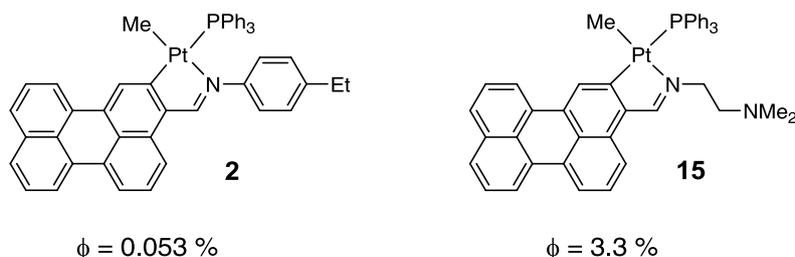


Figura 1.30. Estructura y rendimiento cuántico de fluorescencia de los complejos **2** y **15**.

El distinto carácter dador del grupo imina unido al perileno también se aprecia en la constante de acoplamiento $^2J_{Pt-H}$ de los hidrógenos del grupo metilo unido al platino(II), 51 y 81 Hz para **2** y **15**, respectivamente.

Para los dos complejos de platino(IV) el valor del rendimiento cuántico puede explicarse con los mismos argumentos ya utilizados para los complejos **7-9**. La oxidación del centro metálico aumenta su capacidad aceptora polarizando la densidad electrónica de la imina hacia el centro de platino(IV) reduciendo el efecto PET. Así, para el complejo **14** el rendimiento cuántico sube desde 0.033 hasta 0.086.

La reducción del grupo imina en el derivado **11** para obtener el compuesto **19** supone un aumento del rendimiento cuántico desde $\Phi_f = 0.51$ hasta $\Phi_f = 0.84$ y la casi desaparición del efecto PET (ver Figura 1.31).

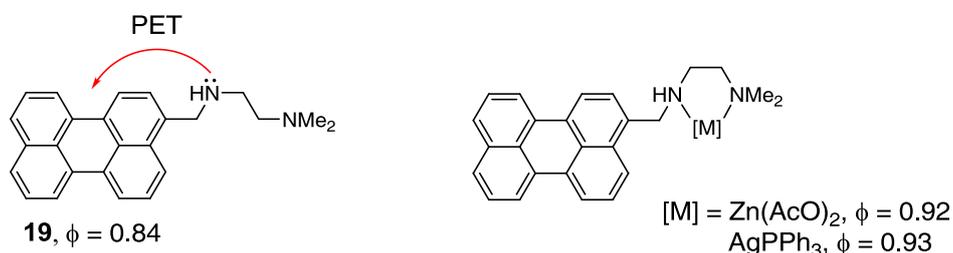


Figura 1.31. Supresión del efecto PET por la coordinación del metal

Esta variación indica el grado de conexión que ejerce el doble enlace conjugado del grupo imina con el núcleo aromático de perileno. Para los derivados **20** y **21**, con la diamina **19** coordinada a cinc y plata, respectivamente, el rendimiento cuántico (> 0.90) supone la recuperación total de fluorescencia del

perileno ($\Phi_{\text{fl}} = 0.92$). En este tipo de variación en la luminiscencia por coordinación de metales están basados algunos quimiosensores derivados de perileno, en los cuales el átomo o átomos de nitrógeno ejercen su influencia sobre el perileno desde diversas posiciones estructurales.⁷⁷

⁷⁷ (a) Wang, H.-X.; Lang, Y.-H.; Wang, H.-X.; Lou, J.-J.; Guo, H.-M.; Li, X.-Y. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 1997. (b) Malkondu, S. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 5580. (c) Wang, H.; Wang, D.; Wang, Q.; Li, X.; Schalley, C. A. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1017. (d) Feng, L.; Chen, Z. *Sensors and Actuators B* **2007**, *122*, 600. (e) Georgiev, N. I.; Sakr, A. R.; Bojinov, V. B. *Dyes Pigm.* **2011**, *91*, 332. (f) Liu, X.; Zhang, N.; Zhou, J.; Chang, T.; Fang, C.; Shagguan, D. *Analyst* **2013**, *138*, 901.

1.8. Resumen

Se ha descrito la síntesis y determinación estructural de varios complejos de platino(II), platino(IV) y paladio(II) a partir de la 3-perilenoilmetileno-(N,N-dimetiletildiamina). La reacción de metalación de esta imina con $[Pt_2Me_4(\mu-SMe_2)_2]$ muestra selectividad por la posición *orto*, igual que para la imina **1**, es decir, conduce a endo-metalaciclos de cinco eslabones. En el caso del paladio(II), la reacción con acetato de paladio se produce con una selectividad diferente, obteniéndose únicamente el metalaciclo de seis eslabones. La reducción de la imina-amina a diamina y su posterior coordinación a cinc(II) y plata(I) permite estudiar cómo afecta la reducción de la imina a las propiedades del material.

Ha sido resuelta la estructura cristalina por difracción de rayos X de cinco de los complejos sintetizados que confirma la disposición de los ligandos alrededor del centro metálico (platino(II), platino(IV), paladio(II), cinc(II) y plata(I)). Cabe destacar, en comparación con los complejos de la parte A del capítulo, la distancia prácticamente igual del enlace Pt-C(2) al pasar de platino(II) a platino(IV) en los complejos **13** y **14** y la distancia sensiblemente menor del enlace Pt-N en el complejo **14** (en comparación con el complejo **7**).

Se ha estudiado la influencia del metal y su coordinación en las propiedades fotofísicas de la imina de perileno y del perileno en particular. En los complejos de platino(II) ciclometalados los espectros de absorción vuelven a mostrar, al igual que en los complejos **2-6**, dos zonas de absorción claras. La de menor energía se debe a las transiciones HOMO→LUMO de la imina y su desplazamiento al rojo es similar al que se da para los complejos a partir de la imina **1**. De nuevo se puede apreciar un patrón reconocible para los complejos de platino(II) **13** y **15** (análogos a los complejos **2-6** de la parte A), según el tamaño del ciclo y el punto de metalación. Para el complejo de paladio(II) se encuentra un notable desplazamiento al rojo respecto de la imina-amina, en comparación con los complejos de paladio(II) obtenidos a partir de la imina **1**. Diferente comportamiento presentan los complejos de cinc(II) y plata(I), con una absorción menos separada del perileno e influida por la reducción del grupo imina del ligando.

Tanto los complejos de platino(II) como el de paladio(II) exhiben una fluorescencia moderada y superior a los complejos de la parte A del capítulo, probablemente debida a la menor introducción de carga y, por tanto, menor efecto PET que genera el resto $-CH=NCH_2CH_2NMe_2$ en el perileno y su fluorescencia. Sin embargo, los complejos de platino(IV) no presentan fluorescencias tan mejoradas como en el caso de los complejos **7-9**, posiblemente por la ausencia de un ligando que induzca las condiciones electrónicas adecuadas en el centro metálico para que este inhiba en mayor medida el PET.

Los complejos de cinc(II) y plata(I) presentan una alta fluorescencia como consecuencia de la casi desaparición del efecto PET por la reducción del grupo imina y la coordinación de estos dos metales a la diamina, resaltando de esta manera la conexión que ejerce el doble enlace conjugado del grupo imina con el perileno.

Capítulo 2

Complejos derivados de la 2-(3-perilenil)-4-metilpiridina

2.1. Introducción y objetivos

La síntesis de complejos de la segunda y la tercera serie de transición con propiedades interesantes va paralela al estudio de ligandos adecuados para el desarrollo de esas propiedades. Desde los años 80 se ha realizado un gran esfuerzo investigador en este sentido, siendo uno de los resultados más importantes el desarrollo de ligandos del tipo fenilpiridina. En este tipo de estructuras se dan dos circunstancias:

- La presencia de un carbono metalado fuertemente σ -dador que eleva la energía de los orbitales centrados en el metal y, por tanto, estabiliza los estados MLCT (*metal to ligand charge transfer*, transferencia de carga del metal al ligando).¹ Los estados excitados centrados en el metal involucran la promoción de electrones de orbitales d llenos a orbitales d vacíos. Estos últimos son antienlazantes, y esto supone distorsiones moleculares en el estado excitado que finalmente generan una vía no radiativa de regreso al estado fundamental. Evitar este escenario conduce a sistemas más emisores, situación generalmente más deseable.
- La presencia de una piridina π -aceptora que, junto con el carbono σ -dador, produce una combinación sinérgica que da como resultado estados MLCT de baja energía.¹ Por otro lado, la piridina actúa además como grupo director en el proceso de ciclometalación.

Estas condiciones, unidas a la participación de metales como el iridio(III) o el platino(II) con una gran constante de acoplamiento espín-órbita, han hecho de los complejos con derivados de fenilpiridina en su estructura uno de los materiales más utilizados por sus propiedades fosforescentes.² La emisión de este tipo de complejos suele proceder de estados triplete ³IL (del fenilo a la piridina) o ³MLCT (del metal a la piridina), y en algunos casos esta fosforescencia se observa incluso en disoluciones a temperatura ambiente.³ Este comportamiento contrasta con el de las moléculas puramente orgánicas, en las cuales en las mismas condiciones el paso del estado triplete T₁ al estado fundamental S₀ es lento y no puede competir favorablemente con procesos de desactivación no radiativa del estado excitado.⁴

El primer complejo publicado basado en una fenilpiridina se sintetizó en 1967, y se trataba de un complejo de cromo(III) obtenido mediante litiación previa del grupo fenilo de la 2-fenilpiridina.⁵ Al año

¹ (a) Culham, S.; Lanoë, P.; Whittle, V. L.; Durrant, M. C.; Williams, J. A. G.; Kozhevnikov, V. N. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10992. (b) He, Y.; Zhong, Y. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3411.

² (a) Kalinowski, J.; Fattori, V.; Cocchi, M.; Williams, J. A. G. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2401. (b) Ho, C.; Wong, W. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1614. (c) Lowry, M. S.; Bernhard, S. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7970. (d) Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, I.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1704.

³ (a) Evans, R. C.; Douglas, P.; Winscom, C. J. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *25*, 2093. (b) Wu, W.; Wu, W.; Ji, S.; Guo, H.; Zhao, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4470.

⁴ Freeman, G. R.; Williams, J. A. G. *Top Organomet. Chem.* **2013**, *40*, 89.

⁵ Madeja, K.; Hüsing, E.; Ahrens, N. Z. *Chem.* **1967**, *7*, 22.

siguiente una breve comunicación informaba del primer complejo de paladio(II) (ver figura 2.1).⁶ Hasta 1981 y 1983 no se sintetizaron complejos con iridio(III), rodio(III) y platino(II).^{7,8}

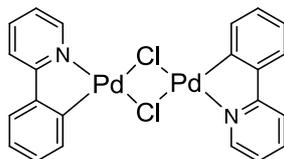


Figura 2.1. Estructura del primer complejo de paladio(II) con 2-fenilpiridina

Aunque el desarrollo de complejos con este tipo de ligandos es relativamente reciente, cabe destacar la variedad e importancia de las aplicaciones encontradas hasta ahora para ellos. Una de las más importantes es la utilización de complejos de iridio(III) y platino(II) como generadores eficientes de estados triplete a temperatura ambiente, algo necesario para el funcionamiento de los OLEDs (*organic light emitting diode*, diodos orgánicos emisores de luz).⁹ Como ya se ha comentado anteriormente, estos materiales presentan ventaja sobre los materiales puramente orgánicos al emitir desde tripletes a temperatura ambiente. En este contexto cabe destacar el denominado “Flrpic”, que es el complejo ciclometalado de iridio(III) más investigado para su aplicación en OLEDs (ver Figura 2.2).¹⁰

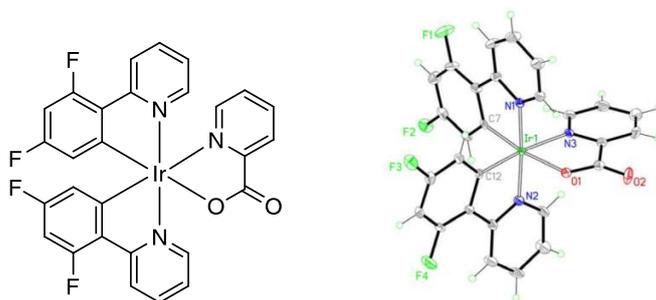


Figura 2.2. Estructura química y ORTEP del Flrpic

Los complejos coordinados a fenilpiridinas también han sido estudiados en la obtención de cristales líquidos con propiedades polarizadoras,¹¹ dopantes NIR para la fabricación de NIR-PLEDs (*polymeric light emitting diode*, diodos emisores de luz poliméricos)¹² y en quimiosensores.¹³ Por último, y no por ello menos importantes, hay que destacar las aplicaciones bioquímicas de este tipo de complejos,

⁶ Kasahara, A. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1968**, *41*, 1272.

⁷ Selbin, J.; Gutiérrez, M. A. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *214*, 253.

⁸ Chassot, L.; von Zelewsky, A. *Helvet. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2444.

⁹ (a) Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4. (b) Chou, P.; Chi, Y. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 380. (c) Kwong, R. C.; Lamansky, S.; Thompson, M. E. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1134. (d) Wong, W.; Ho, C. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1709.

¹⁰ Baranoff, E.; Curchod, B. F. E. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8318.

¹¹ Sato, T.; Awano, H.; Katagiri, H.; Pu, Y.; Takahashi, T.; Yonetake, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2212.

¹² Yu, J.; He, K.; Li, Y.; Tan, H.; Zhu, M.; Wang, Y.; Liu, Y.; Zhu, W.; Wu, H. *Dyes Pigm.* **2014**, *107*, 146.

¹³ Thomas, S. W.; Venkatesan, K.; Müller, P.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16641.

como por ejemplo la síntesis de nucleobases,¹⁴ la preparación de fármacos anticancerígenos (ver Figura 2.3),¹⁵ la generación de bioimágenes de alta calidad¹⁶ y como fotosensitizadores en terapias fotodinámicas.¹⁷

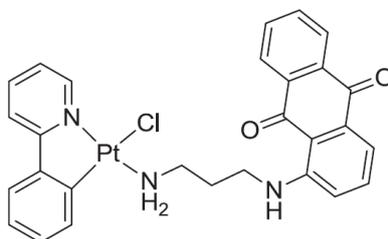


Figura 2.3. Este derivado de antraquinona muestra alta citotoxicidad frente a las líneas de células cancerígenas T47D y A2780

El proceso de fotosensitización aprovecha la capacidad de estos complejos para generar $^1\text{O}_2$ por transferencia de energía desde un estado excitado triplete fotoinducido a un oxígeno triplete ($^3\text{O}_2$). El oxígeno singlete reacciona con varios tipos de biomoléculas, incluyendo algunos aminoácidos y algunas bases del ADN (especialmente la guanosina), y se cree que es la especie con mayor capacidad citotóxica en la terapia fotodinámica.

Una de las mayores virtudes que se puede encontrar en estos materiales es la capacidad que presentan para mover la emisión mediante la adecuada elección de los sustituyentes en la estructura del ligando.¹⁸ Esta plasticidad se debe a la localización del HOMO y el LUMO en diferentes partes de la molécula,^{18a,19} lo que permite modular la diferencia de energía entre estos dos orbitales moleculares. Un ejemplo del aprovechamiento de esta ventaja son los materiales en los que se desplaza la emisión al rojo. Para tal fin, estos materiales emplean heterociclos más deficientes en electrones que bajan la energía del LUMO, como por ejemplo isoquinolina en lugar de piridina, y aumentan la energía del HOMO utilizando unidades aromáticas más ricas en electrones, o directamente promueven la extensión de la conjugación para que descienda la diferencia de energía HOMO-LUMO.²⁰

En la introducción de esta memoria se ha descrito como a menudo una conjugación extendida favorece la fluorescencia como vía de desactivación del estado excitado frente al cruce entre sistemas y la

¹⁴ Navarro-Ranninger, C.; Montero, E. I.; López-Solera, I.; Masaguer, J. R.; Lippert, B. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *558*, 103.

¹⁵ Cutillas, N.; Yellol, G. S.; de Haro, C.; Vicente, C.; Rodríguez, V.; Ruiz, J. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2784.

¹⁶ (a) Baggaley, E.; Weinstein, J. A.; Williams, J. A. G. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1762. (b) Zhao, Q.; Li, F.; Huang, C. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3007. (c) Fernandez-Moreira, V.; Thorp-Greenwood, F. L.; Coogan, M. P. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 186.

¹⁷ Djurovich, P. I.; Murphy, D.; Thompson, M. E.; Hernández, B.; Gao, R.; Hunt, P. L.; Selke, M. *Dalton Trans.* **2007**, 3763.

¹⁸ (a) Baranoff, E.; Jung, I.; Scopelliti, R.; Solari, E.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6860.

(b) Ho, C.-H.; Wong, W.-Y.; Yao, B.; Xie, Z.; Wang, Z.; Wang, L.; Lin, Z. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2735.

(c) Lee, S. J.; Park, K.-M.; Yang, K.; Kang, Y. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1030.

¹⁹ Hay, P. J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1634.

²⁰ Lepeltier, M.; Le Bozec, H.; Guerchais, V.; Lee, T. K.; Lo, K. K. *Organometallics* **2005**, *24*, 6069.

vía fosforescente. Por otro lado, en los complejos presentados basados en ligandos fenilpiridina la situación es totalmente la contraria, y los estados excitados singlete están muy desfavorecidos frente al proceso de cruce entre sistemas al que dan lugar metales con un gran acoplamiento espín-órbita, por lo que apenas se detecta fluorescencia. Teniendo en cuenta estas propiedades nos propusimos la síntesis de complejos ciclometalados a partir de un ligando análogo que además incluya un núcleo aromático como el perileno. El objetivo ha sido estudiar si se pueden conservar las propiedades fluorescentes a la vez que surgen las fosforescentes, dando lugar a una emisión dual, o si las propiedades fotofísicas del material no se mueven de la fluorescencia y siguen determinadas por la presencia del núcleo poliaromático de perileno (ver Figura 2.4).

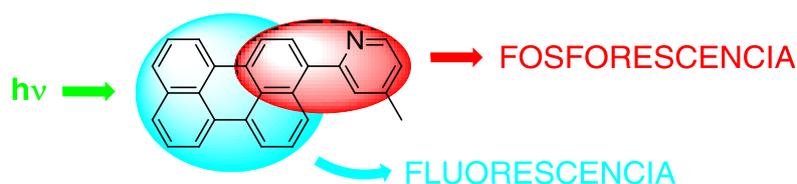


Figura 2.4. Representación de los objetivos del estudio

Para realizar este estudio se ha sintetizado un ligando derivado de perileno con una piridina en la posición C³, que además incorpora un grupo metilo muy útil tanto para aumentar la solubilidad como para hacer el seguimiento y asignación de los espectros de RMN de los productos derivados. Asimismo, la piridina tiene libertad de giro, por lo que es posible que se reproduzca la situación ya conocida en nuestro grupo por la cual puede darse la metalación en dos puntos diferentes (ver Figura 2.5).²¹

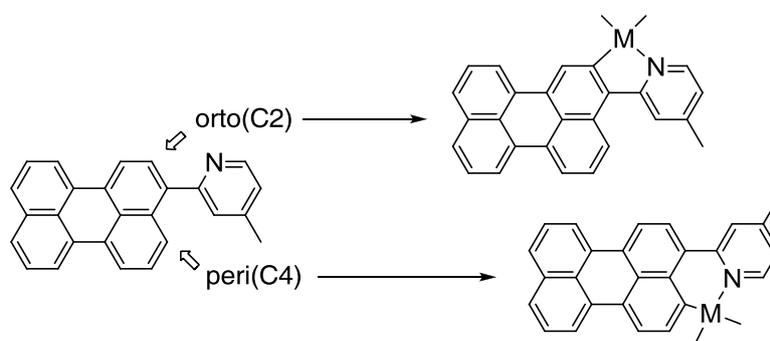


Figura 2.5. Posibles estructuras del complejo según el punto de metalación

Aunque nuestra experiencia nos indica que esta situación resulta difícil de abordar experimentalmente, es interesante conocer cómo afecta a las propiedades fotofísicas del complejo la metalación en dos puntos diferentes y si los resultados son similares a los ya obtenidos para complejos de

²¹ Lentijo, S.; Miguel, J. A.; Espinet, P. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7602.

paladio(II) con la imina **1**.²¹ Por otro lado, son excepcionalmente escasos los estudios que permiten esta comparación, algo que refuerza más aún su interés.^{21,22}

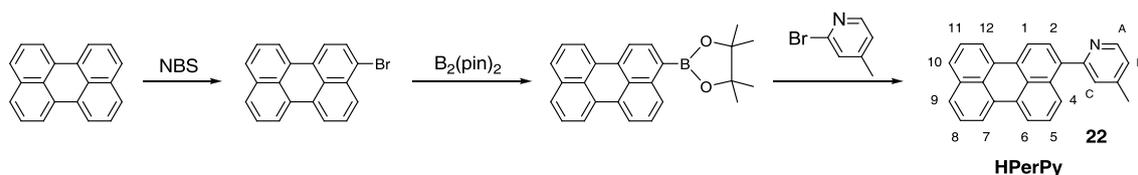
El ligando 2-(3-perilenil)-4-metilpiridina (HPerPy) ha podido ser coordinado a diferentes centros metálicos (platino, iridio, paladio, plata), obteniéndose complejos con diferente comportamiento luminiscente según el metal. Por un lado, los compuestos obtenidos han permitido comparar la repercusión que tiene en las propiedades fotofísicas que el ligando C^N sea un derivado de perileno con un grupo 2-piridilo, en lugar de las iminas del capítulo 1. Por otro lado, la obtención de derivados ciclotmetalados de platino(II) e iridio(III), metales con una alta constante de acoplamiento espín-órbita, ha permitido valorar la influencia que tiene el policiclo aromático para que la desactivación del estado excitado se produzca solo mediante emisión fluorescente o también con emisión fosforescente. Además, uno de los complejos de iridio(III) nos ha permitido valorar la influencia que tiene en sus propiedades ópticas la inserción de un alquino funcionalizado (DMAD) entre metal y cromóforo

²² Edkins, R. M.; Fucke, K.; Peach, M. J. G.; Crawford, A. G.; Marder, T. B.; Beeby, A. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9842.

2.2. Discusión de resultados

2.2.1. Síntesis y caracterización de la 2-(3-perilenil)-4-metilpiridina (HPerPy)

Se ha sintetizado el derivado de perileno con una piridina mediante procedimientos ya descritos en la bibliografía para compuestos relacionados. El proceso se realiza a partir de perileno en tres pasos, como se muestra en el Esquema 2.1.



Esquema 2.1. Ruta sintética seguida para la preparación de la 2-(3-perilenil)-4-metilpiridina

La síntesis del derivado bromado de perileno y del derivado con el pinacolato de boro ya se encuentra descrita en la bibliografía.^{23,24} En primer lugar, el 3-bromoperileno se obtiene por bromación del perileno con N-bromosuccinimida (NBS) en dimetilformamida como disolvente. La formación del derivado de perileno con el pinacolato de boro en 1,4-dioxano, catalizada por [Pd(dppf)Cl₂], requiere una posterior purificación por cromatografía en columna para dar un rendimiento final del 72%.

La formación del derivado de perileno con la piridina se realiza mediante un acoplamiento de tipo Suzuki del 3-(pinacolboril)-perileno y la 2-bromo-4-metilpiridina, catalizado por [Pd(dppf)Cl₂]. Tras purificación por cromatografía en columna, donde el compuesto se recoge en la última fracción al eluir con una mezcla de diclorometano y metanol al 5%. El ligando HPerPy (**27**) se aísla como un sólido amarillo moderadamente soluble en los disolventes orgánicos habituales. Su espectro de RMN de ¹H se caracteriza por la presencia en la zona aromática de, además de las señales debidas a los protones del perileno, las señales esperadas para un sistema ABM de la metilpiridina: doblete a 8.66 ppm (H^A, J = 5.1 Hz), doblete a 7.43 ppm (H^C, J = 0.8 Hz) y doblete de dobletes a 7.17 ppm (H^B, J = 5.0, 0.8 Hz). La asignación de las señales de este sistema se ha realizado gracias a un experimento COSY (ver Figura 2.6), apreciándose únicamente H^C casi como un singlete (por su baja constante de acoplamiento: 0.8 Hz). Por último, en la zona alifática se aprecia la señal correspondiente al grupo metilo de la piridina como un singlete, a 2.47 ppm.

²³ (a) Mitchell, R. H.; Lai, Y. H.; Williams, R. V. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4733. (b) Lapuyade, R.; Pereyre, J.; Garrigues, P. C. *R. Acad. Sci. Ser. II* **1986**, *303*, 903.

²⁴ Avlasevich, Y.; Müllen, K. *J. Organic Chem.* **2007**, *72*, 10243.

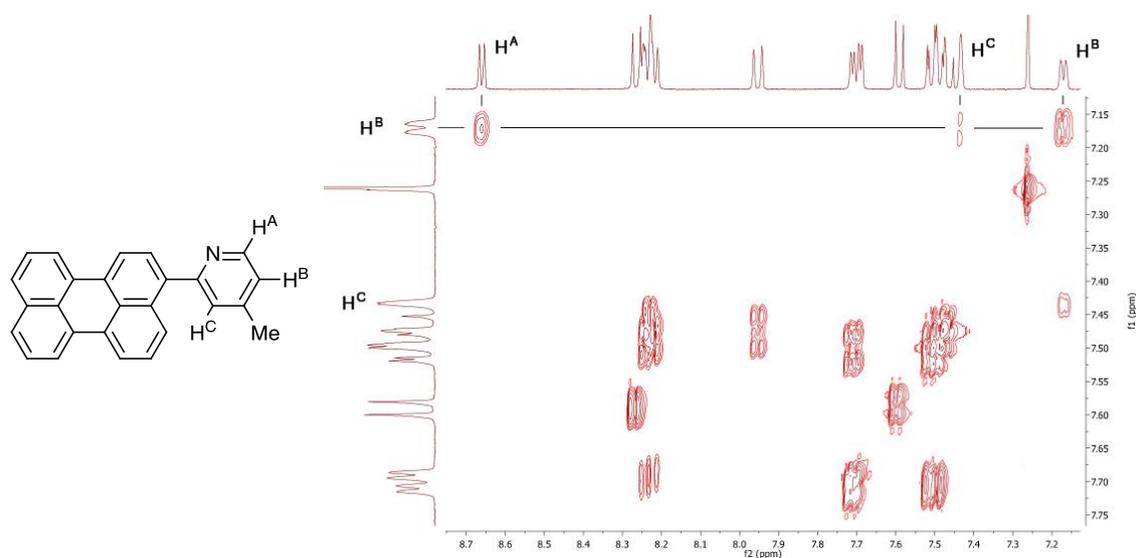
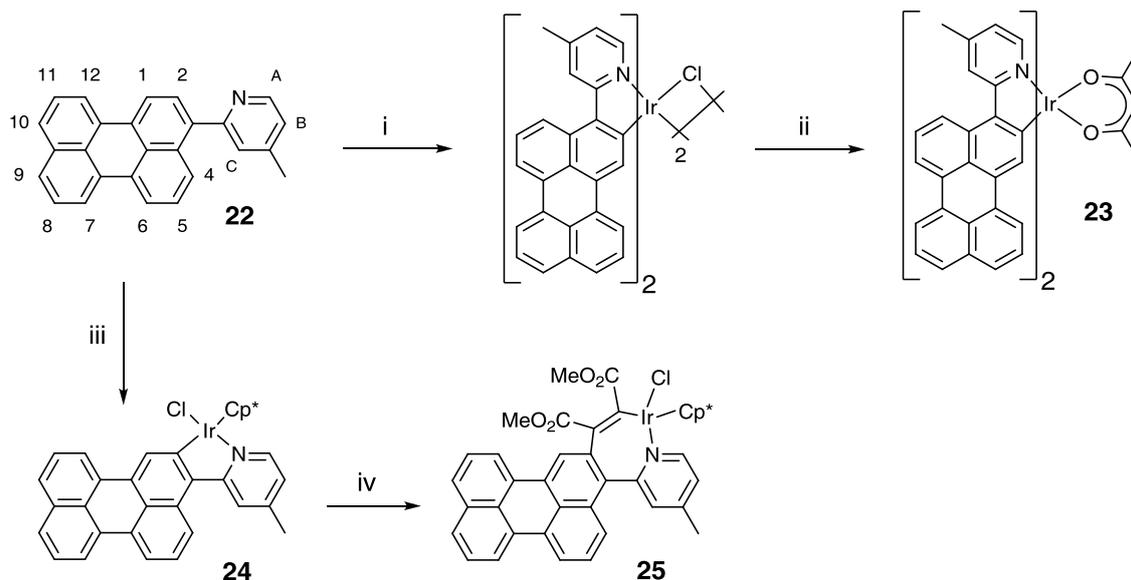


Figura 2.6. Espectro COSY de HPerPy (27)

El compuesto presenta una gran estabilidad en los disolventes orgánicos habituales en cualquiera de las condiciones de reacción, comportamiento que contrasta con el de las perileno-iminas **1** y **11**.

2.2.2. Síntesis y caracterización de los complejos

En el Esquema 2.2 están recogidos los derivados de iridio sintetizados conteniendo el ligando HPerPy (**22**).



Esquema 2.2. i) IrCl_3 , 2-etoxietanol/ H_2O , reflujo, 24 h; ii) Hacac/ Na_2CO_3 , 2-etoxietanol, 80°C , 20 h; iii); $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$, NaOAc, CH_2Cl_2 , reflujo, 28 h; iv) $\text{MeO}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{Me}$, metanol, T_{amb} , 24 h.

Para la síntesis del complejo octaédrico de iridio(III) **23** se requieren de dos pasos, comenzando el proceso con la reacción de IrCl₃ y HPerPy en una mezcla de 2-etoxietanol / agua a reflujo durante 24 horas. Esta primera reacción produce el compuesto intermedio dinuclear con puentes cloro, bastante insoluble en los disolventes orgánicos habituales y difícil de obtener puro. Esta síntesis utiliza un exceso de ligando HPerPy (**22**), similar a lo descrito para otros complejos análogos.²⁵ La reacción de este producto con acetilacetona y Na₂CO₃ produce la formación del complejo **23** como un sólido de color rojo, que se purifica por cromatografía. Su espectro RMN de ¹H se caracteriza por su pureza isomérica, siendo probable que el isómero que se obtiene sea el N,N-*trans*, tal y como ocurre para todos los complejos análogos.²⁶ El complejo tiene un eje de simetría C₂, responsable de que en el espectro de RMN de ¹H se aprecie únicamente un conjunto de señales para los dos grupos del ligando PerPy y de que los metilos del grupo acetilacetato sean equivalentes (s, 1.84 ppm). El singlete a 8.36 ppm, debido a H¹ indica la metalación en C(2) (metalacido de cinco eslabones), apareciendo las señales del sistema ABM de la piridina a 8.54 ppm (d, J = 5.8 Hz, H^A), 7.49 ppm (d, J = 0.7 Hz, H^C) y 7.09 ppm (dd, J = 5.8, 0.7 Hz, H^B).

La reacción del ligando HPerPy (**22**) con [Cp*IrCl₂]₂ en diclorometano durante 28 horas a reflujo produce la formación del complejo **24**. Se obtiene como un sólido granate cuyo espectro de RMN de ¹H se caracteriza de nuevo por un singlete debido probablemente a H¹ a 8.75 ppm (metalación en C(2), ciclo de cinco eslabones), las señales del sistema ABM de la piridina (d, 8.63 ppm, J = 5.8 Hz, H^A; d, 8.13 ppm, J = 1.1 Hz, H^C; dd, 6.93 ppm, J = 5.8, 1.1 Hz, H^B) y por el singlete del grupo pentametilciclopentadienilo (Cp*) como un singlete a 1.75 ppm.²⁷ La reacción de **24** con dimetilacetilendicarboxilato (DMAD) en metanol durante 24 horas a temperatura ambiente lleva a la obtención del complejo **25**, que se presenta como un sólido de color amarillo-marrón como resultado del alejamiento del metal del núcleo poliaromático de perileno por la inserción del DMAD.²⁸ El desplazamiento a alto campo en el espectro de RMN de ¹H del singlete debido a H¹ (se mueve de 8.75 a 8.11 ppm) es indicativo de la inserción en C(2) de la DMAD y, por tanto, la no metalación del iridio(III). Paralelamente, el doblete debido a H^A se mueve a bajo campo (de 8.63 a 9.36 ppm, con J = 6.2 Hz), quizás por una mayor influencia del iridio(III) coordinado a la piridina. Asimismo, se aprecian dos singletes debidos a los metilos de los grupos carboxilato a 3.74 y 3.70 ppm y la señal del Cp* a 1.22 ppm (se ha desplazado a alto campo).

En la Tabla 2.1 se presentan los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento más relevantes para el análisis de los complejos de iridio y del resto de complejos de platino, paladio y plata. En el esquema 2.3 se recoge la síntesis de los complejos ciclometalados de platino, paladio y plata.

²⁵ (a) Norel, L.; Rudolph, M.; Vanthuynne, N.; Williams, J. A. G.; Lescop, C.; Roussel, C.; Autschbach, J.; Crassous, J.; Réau, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 99. (b) Lepeltier, M.; Lee, T. K.; Lo, K. K.; Toupet, L.; Le Bozec, H.; Guerschais, V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 2734.

²⁶ (a) Huang, W.-S.; Lin, J. T.; Chien, C.-H.; Tao, Y.-T.; Sun, S.-S.; Wen, Y.-S. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2480. (b) Ionkin, A. S.; Marshall, W. J.; Fish, B. M. *Organometallics* **2006**, *25*, 1461.

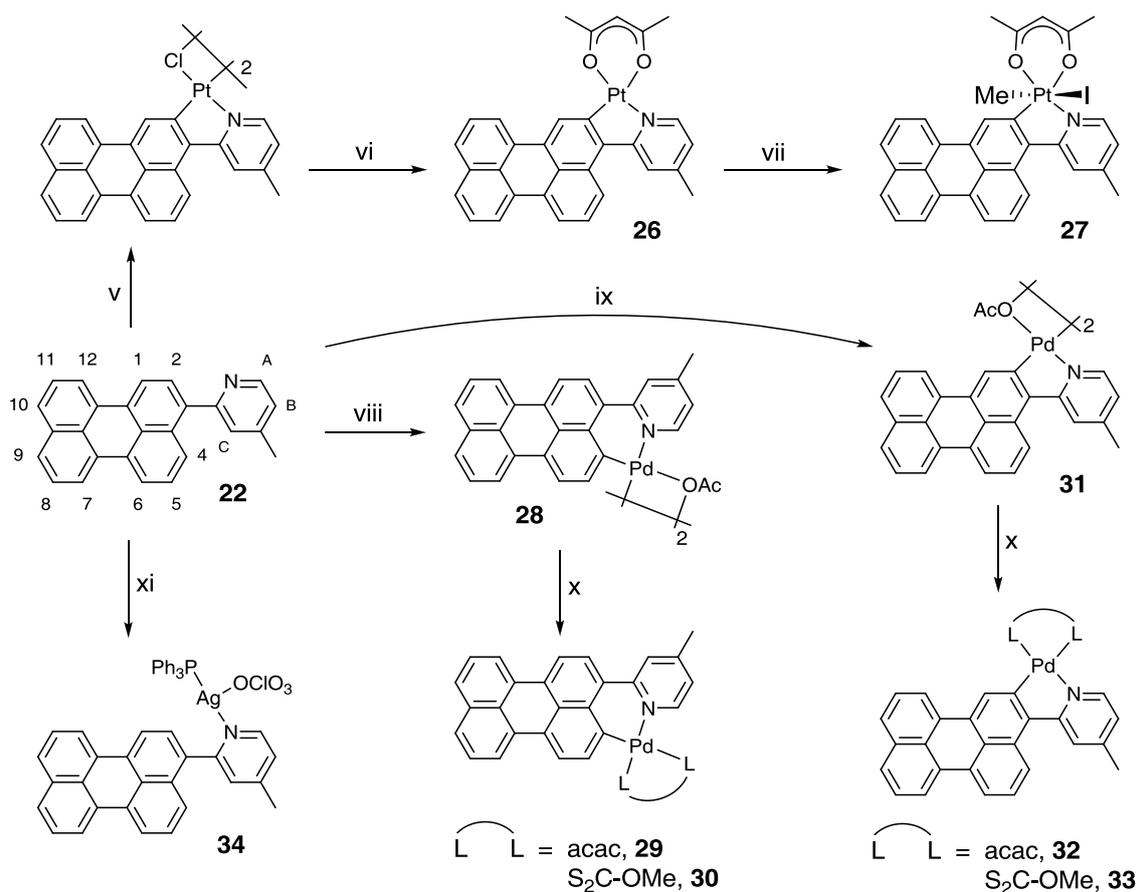
²⁷ (a) Han, Y.-F.; Li, H.; Hu, P.; Jin, G.-X. *Organometallics* **2011**, *30*, 905. (b) Li, L.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. *Organometallics* **2009**, *28*, 3492.

²⁸ Li, L.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12414.

Tabla 2.1. Datos más relevantes de los espectros ^1H -RMN de los complejos **23-34**^a

Compuesto	δH^1 ($^3\text{J}_{\text{Pt-H}}$)	$\delta \text{H}^{\text{Me-Py}}$	$\delta \text{H}^{\text{Py(A,B,C)}}$	$\delta \text{H}^{\text{CH acac}}$	$\delta \text{H}^{\text{Me acac}}$	$\delta \text{H}^{\text{Cp}^*}$	$\delta \text{H}^{\text{OMe}}$
23	8.36	2.78	8.54, 7.09, 7.49	5.29	1.84		
24	8.75	2.57	8.63, 6.93, 8.13			1.75	
25	8.11	2.43	9.36, 7.08, 7.30			1.22	
26	8.61 (38)	2.51	8.95, 6.93, 7.99	5.53	2.14, 2.04		
27	8.64 (29)	2.64	9.10, 7.11, 8.20	5.62	2.30, 2.24		
28	-	2.06	8.08, 6.52, 7.19				
29	-	2.44	9.07, 7.10, 7.73	5.39	2.05, 2.04		
30	-	2.45	8.91, 7.06, 7.78				4.24
31	7.84	2.43	8.20, 7.01, 5.91				
32	8.60	2.51	8.74, 6.99, 7.97	5.46	2.24, 2.10		
33	7.96	2.49	8.38, 6.96, 8.04				4.32
34	-	2.53	9.03 ^b				

^a δ en ppm, J en Hz. ^b Las señales de la PPh_3 impiden distinguir las señales de H^{B} y H^{C} .



Esquema 2.3. vi) K_2PtCl_4 , 2-etoxietanol/ H_2O , reflujo, 22 h; vii) $\text{Tl}(\text{acac})$, CH_2Cl_2 , T_{amb} , 5 h; viii) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, metanol, T_{amb} , 15 h; ix) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, CH_3COOH , 70°C , 6 h; x) Hacac , $\text{KOH} + \text{MeOH}$, CH_2Cl_2 , T_{amb} , 24 h (**29**, **32**); CS_2 , $\text{KOH} + \text{MeOH}$, CH_2Cl_2 , T_{amb} , 24 h (**30**, **33**); xi) $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{OCIO}_3)]$, CH_2Cl_2 , T_{amb} , 4h.

La reacción del ligando HPerPy (**22**) con K_2PtCl_4 en una mezcla de 2-etoxietanol y agua a reflujo proporciona un sólido de color rojo-naranja no muy soluble en los disolventes orgánicos habituales, con un espectro de RMN de 1H complicado (hay al menos dos grupos de señales). Se requiere un exceso de ligando HPerPy (**22**) (3:1), que se traduce también en la formación de un complejo similar a los descritos en la bibliografía, en los que los puentes cloro son rotos por el resto piridina del propio ligando **22** (el ligando queda coordinado al platino(II) a través del nitrógeno piridínico).²⁹ Este complejo (con dos moléculas de ligando **22**, una metalada y otra no) junto con el puentes cloro representado en el esquema y el propio ligando HPerPy (**22**) sobrante son los que probablemente forman el complicado espectro 1H -RMN del sólido obtenido en esta reacción, que se utiliza directamente en la reacción de obtención del complejo de platino(II) **26**.

Esta síntesis se realiza mediante la adición de un ligero exceso de Tl(acac), obteniéndose un sólido de color naranja. El espectro de RMN de 1H del complejo **26** indica la pureza isomérica de este complejo (ver Figura 2.7). La asignación del doblete con satélites de ^{195}Pt a 8.95 ppm ($^3J_{Pt-H} = 39.8$ Hz) a H^A por su efecto NOE con H^B permite asignar el singlete con satélites de ^{195}Pt a 8.61 ppm ($^3J_{Pt-H} = 38.5$ Hz) a H^1 , lo que confirma la metalación del platino en C(2) y, por tanto, la formación de un metalaciclo de cinco eslabones (ver espectro NOESY en Figura 2.8). Por efecto NOE se asignan también las señales del sistema ABM originado por los hidrógenos del resto piridina: 8.95 ppm (d, $^3J_{Pt-H} = 39.8$ Hz, $J = 6.0$ Hz, H^A), 7.99 (s, $J = 0.6$ Hz, H^C), 6.93 (dd, $J = 5.9, 0.6$ Hz, H^B). Asimismo, en el espectro NOESY de la Figura 2.8 se aprecia el efecto NOE del metilo de la piridina (2.51 ppm) con el H^4 del perileno y el efecto NOE del CH del acetilacetonato (5.53 ppm) con los metilos de este ligando auxiliar (2.14 y 2.04 ppm). Se ha confirmado la estructura de este complejo por difracción de rayos X.

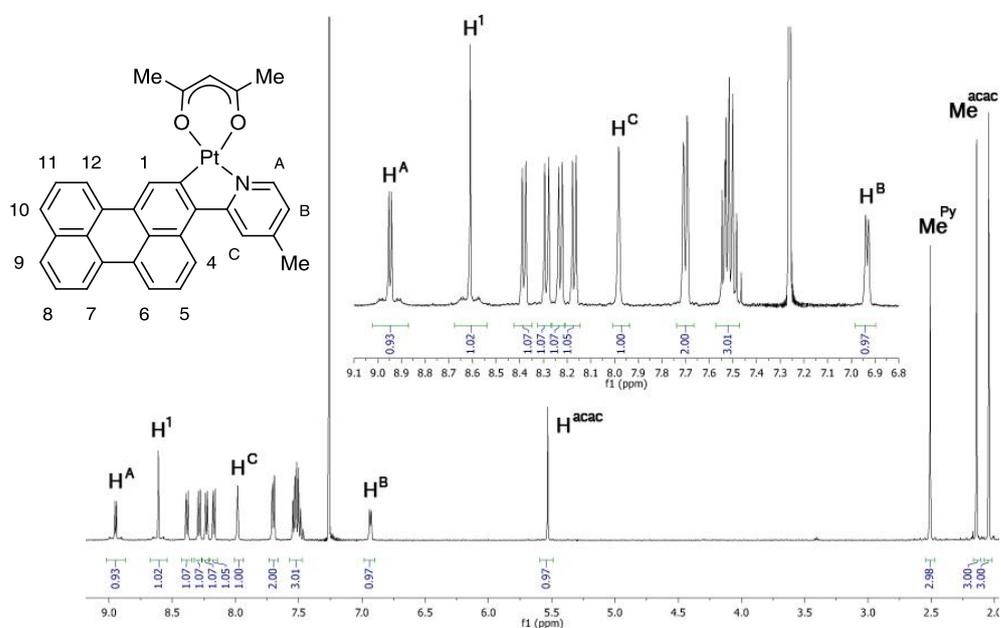


Figura 2.7. Espectro de RMN de 1H del complejo de platino(II) **26** con la zona aromática ampliada

²⁹ Kozhevnikov, D. N.; Kozhevnikov, V. N.; Ustinova, M. M.; Santoro, A.; Bruce, D. W.; Koenig, B.; Czerwiec, R.; Fischer, T.; Zabel, M.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4179.

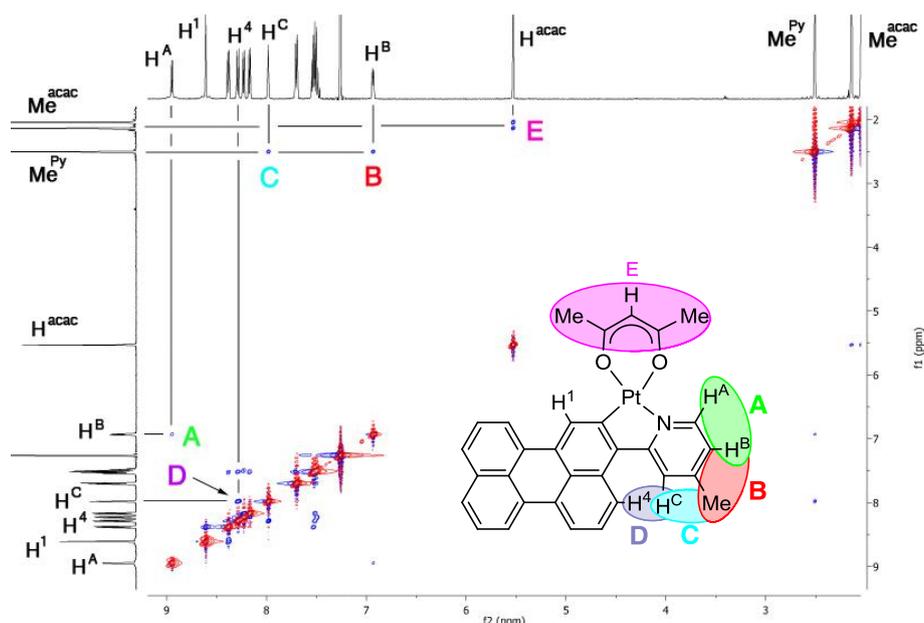


Figura 2.8. Espectro NOESY del complejo de platino(II) **26**

El complejo de platino(IV) **27** se obtiene a partir de una disolución del complejo **26** en acetona con ioduro de metilo en exceso, a temperatura ambiente, repitiendo el procedimiento ya seguido en esta memoria. El derivado **27** se aísla como un sólido de un color naranja, más claro que su precursor, y algo menos soluble. Su espectro de RMN de ^1H es bastante parecido al del complejo de platino(II), con un ligero desplazamiento de todas las señales a bajo campo (entre 0.03 y 0.2 ppm) y un pequeño descenso en el valor de las constantes de acoplamiento a ^{195}Pt (entre 7 y 9 Hz menores, como para las iminas del capítulo 1). Este comportamiento de los desplazamientos es distinto al encontrado para las iminas de platino(IV) presentadas en esta memoria, aunque coincide con lo descrito en la bibliografía para compuestos relacionados.³⁰ El grupo metilo unido a Pt en posición axial aparece a 1.42 ppm ($^2J_{\text{Pt-H}} = 66$ Hz). La estructura de este complejo se ha confirmado por difracción de rayos X.

La situación no es la misma para los complejos de paladio(II), que no son selectivos en la metalación en C(2) para formar metalaciclos de cinco eslabones, como el iridio(III) o el platino(II).^{21,31} El enlace entre el perileno y la metilpiridina tiene libertad de giro y hay dos puntos posibles de metalación: C(2) (dando lugar a un metalaciclo de cinco eslabones) y C⁴ (dando lugar a un metalaciclo de seis eslabones) (ver Figura 2.5).³² La reacción de HPerPy (**22**) con Pd(OAc)₂ en diferentes condiciones produce una mezcla de complejos dinucleares con diferentes tamaño de metalaciclo, que expresamos como 5+5, 5+6 y 6+6. Como le ocurre a complejos de paladio(II) con la imina **1**, esta mezcla de especies dinucleares está compuesta por isómeros *syn* y/o *anti*, con una estructura no plana definida como “de libro abierto” generada por los puentes acetato. A diferencia de lo que le ocurre a los complejos de paladio con

³⁰ (a) Nabavizadeh, S. M.; Sepehrpour, H.; Kia, R.; Rheingold, A. L. *J. Organomet. Chem.* **2013**, 745-746, 148. (b) Jamali, S.; Nabavizadeh, S. M.; Rashidi, M. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 5441.

³¹ Lentijo, S.; Miguel, J. A.; Espinet, P. *Organometallics* **2011**, 30, 1059.

³² (a) Atla, S. B.; Kelkar, A. A.; Puranik, V. G.; Bensch, W.; Chaudhari, R. V. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 683. (b) Yu, W.-Y.; Sit, W. N.; Lai, K.-M.; Zhou, Z.; Chan, A. S. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3304.

Capítulo 2

la imina **1**,³¹ sí que se forma la especie 5+5. Así como para las especies 5+5 y 6+6 se identifica la isomería, para la especie 5+6 no se ha podido distinguir (tanto para el isómero *syn* como para el isómero *anti* se obtendrían dos señales para H^{Me-Py} y dos señales para H^{AcO}). Sin embargo, sí que se ha detectado en alguna ocasión la presencia de especies mononucleares del tipo [Pd(PerPy)(HPerPy)(OAc)], por coordinación de HPerPy a través del nitrógeno de la piridina, al igual que sucedía en los complejos dinucleares con puentes cloro de platino(II) e iridio(III).

Los espectros de RMN de ¹H resultan complejos como para llevar a cabo su interpretación completa. Por esta razón se decide buscar las condiciones óptimas de reacción para la obtención de un complejo dinuclear (5+5) y otro (6+6) a partir de los cuales obtener derivados mononucleares con metalaciclos de cinco y seis eslabones. Para cuantificar la proporción de metalaciclos de 5 y de 6 eslabones obtenidos según las condiciones de reacción se transforman los complejos dinucleares en derivados mononucleares (concretamente en un acetilacetato), por reacción con acetilacetona y KOH (ver parte experimental). Mediante el análisis del espectro de RMN de ¹H del producto de estas reacciones se han obtenido los resultados que se presentan en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Condiciones de reacción en la obtención del complejo dinuclear y proporción(en %) de metalaciclos obtenidos al sintetizar los complejos mononucleares (obtenida por espectro de ¹H-RMN)

Disolvente	Temperatura/ °C	Tiempo/h	5 eslabones(%)	6 eslabones(%)
CH ₃ COOH	40	24	38	62
CH ₃ COOH	70	24	82	18
CH ₃ COOH	70	6	88	12
Tolueno	30	16	30	70
Tolueno	60	2	40	60
Tolueno	80	2	37	63
Tolueno	100	4	32	68
THF	40	24	30	70
CH ₂ Cl ₂	25	5	40	60
Metanol	25	5	31	69
Metanol	25	15	21	79
Metanol	25	20	24	76

La reacción de formación del complejo dinuclear no produce en ningún caso exclusivamente el producto (5+5) o (6+6). Sin embargo, se puede lograr cierto control sobre la metalación, que se puede traducir en aprovechar las condiciones más favorables: la reacción en ácido acético a 70 °C durante 6 horas debe producir una gran proporción de dímero (5+5) y la reacción en metanol a temperatura ambiente durante 15 horas debe conducir a una gran proporción de dímero (6+6). Cabe destacar que, al igual que para los complejos de paladio(II) obtenidos a partir de la perileno-imina **1**, el resultado más común es la formación de metalaciclos de seis eslabones.

La reacción de HPerPy (**22**) con Pd(AcO)₂ en metanol durante 15 horas a temperatura ambiente da como resultado un sólido rojo que, tras ser lavado con tolueno, proporciona el dímero (6+6) **28** puro.

Su espectro de RMN de ^1H se caracteriza por la presencia de una sola señal para el metilo del acetato puente (s, 1.81 ppm) y para el metilo de la piridina (2.06 ppm), lo que indica que se trata del isómero *anti*-(6+6) (tiene un eje de simetría C_2 , ver Figura 2.9). No presenta singlete alguno debido a H^1 , lo que confirma que la metalación es en C(4), pero sí se aprecian las señales del sistema ABM de la piridina (d, 8.08 ppm, $J = 6.0 \text{ Hz}$, H^{A} ; d, 7.19 ppm, $J = 1.3 \text{ Hz}$, H^{C} ; dd, 6.52 ppm, $J = 6.1, 1.4 \text{ Hz}$, H^{B}).

Por otro lado, la reacción de HPerPy (**22**) con $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en ácido acético durante 6 horas a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ da como resultado un sólido rojo que, tras lavarse también con tolueno, proporciona el complejo dinuclear **31** casi puro (o muy mayoritario). Su espectro de RMN de ^1H se caracteriza también por la presencia de una sola señal para el metilo del acetato puente (s, 1.47 ppm) y para el metilo de la piridina (2.43 ppm), lo que indica que también se trata del isómero *anti*-. Además, la presencia de un singlete a 7.84 ppm debido a H^1 indica que la metalación se ha llevado a cabo en C(2) y, por tanto, se trata del isómero *anti*-(5+5) (ver Figura 2.9). La obtención de un monocristal susceptible de análisis por difracción de rayos X ha confirmado esta estructura propuesta para **31**.

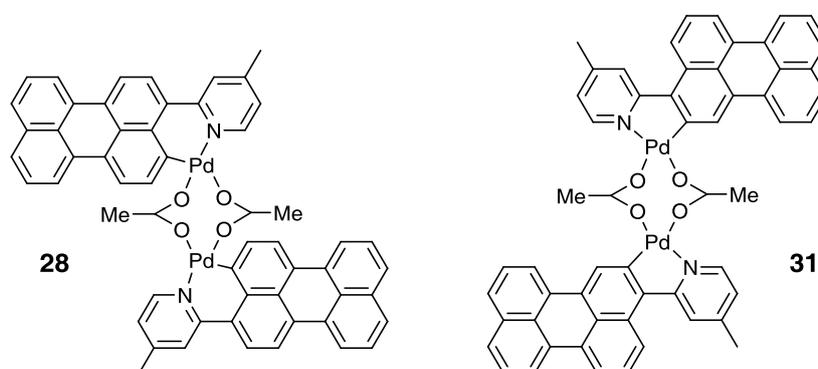


Figura 2.9. Estructura de los complejos dinucleares **28** y **31**

El tratamiento del complejo dinuclear **28** con acetilacetona y una disolución de KOH en metanol produce la formación del complejo mononuclear **29**, que puede aislarse como un sólido de color rojo. Su espectro de RMN de ^1H (ver Figura 2.10), a diferencia del metalacido de platino(II) de 5 eslabones **26**, se caracteriza por la ausencia de un singlete en la zona aromática a 8.5-8.7 ppm similar para los protones del perileno al del derivado de la imina **1** con ligando acetilacetato de seis eslabones.²¹ Lo que sí se aprecia es el sistema ABM de la piridina (d, 9.07 ppm, $J = 6.1 \text{ Hz}$, H^{A} ; d, 7.73 ppm, $J = 1.7 \text{ Hz}$, H^{C} ; dd, 7.10 ppm, $J = 6.2, 1.8 \text{ Hz}$, H^{B}) y el singlete por el CH del acetilacetato (5.39 ppm), así como los singletes de sus dos metilos (2.05 y 2.04 ppm). La estructura de este complejo ha sido también confirmada por difracción de rayos X.

La reacción de **28** con CS_2 y una disolución de KOH en metanol permite aislar el complejo **30** como un sólido de color rojo menos soluble que el acetilacetato. Su espectro RMN de ^1H es muy parecido al del derivado **29**, y se caracteriza, además de por la presencia de las señales del sistema ABM de la piridina menos resueltas (d, 8.91 ppm, $J = 5.9 \text{ Hz}$, H^{A} ; s, 7.78 ppm, H^{C} ; d, 7.06 ppm, $J = 5.9 \text{ Hz}$, H^{B}), por el singlete a 4.24 ppm debido al OMe del ligando xantato.

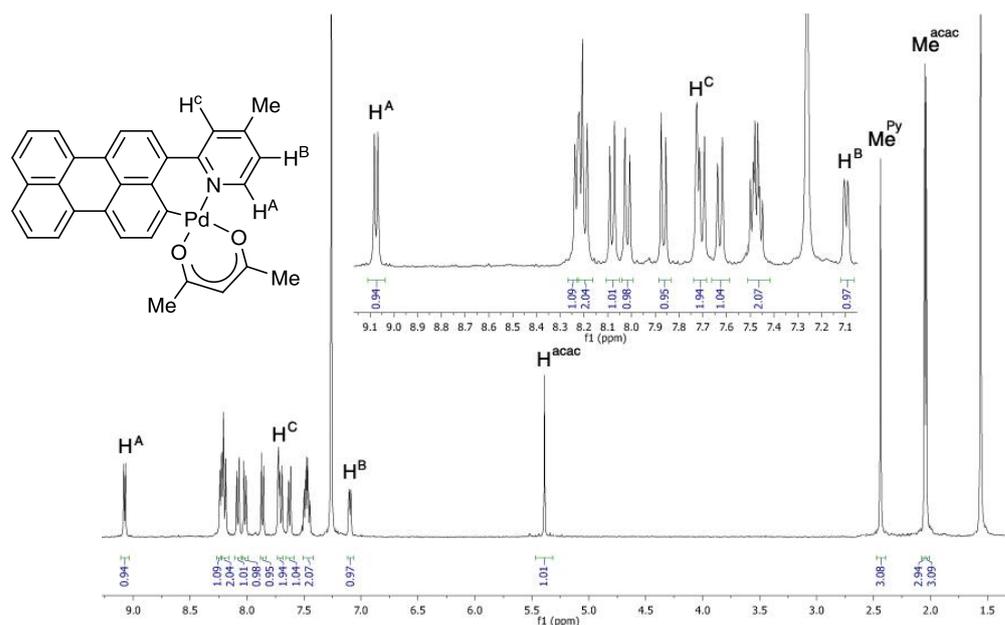


Figura 2.10. Espectro de RMN de ^1H del complejo **29**

El tratamiento del complejo dinuclear **31**, en diclorometano a temperatura ambiente, con un ligero exceso de $\text{K}(\text{acac})$ produce la formación del complejo **32**, que se purifica por recristalización para dar finalmente un sólido de color negro (amarillo en disolución). La comparación de los espectros de RMN de ^1H de los isómeros **29** y **32** muestra una apariencia significativamente diferente (ver Figuras 2.10 y 2.11), apreciándose un singlete a H^1 (8.60 ppm) por la metalación en C(2). Además de las señales del sistema ABM de la piridina (d, 8.74 ppm, $J = 5.7$ Hz, H^{A} ; s, 7.97 ppm, H^{C} ; d, 6.99 ppm, $J = 5.5$ Hz, H^{B}), se aprecia también un singlete a 5.46 ppm (CH) y dos singletes a 2.24 y 2.10 ppm (CH_3) del ligando acetilacetato. Los desplazamientos químicos revelan desapantallamiento en estas señales para los compuestos con metalaciclos de cinco miembros, en comparación con **29**.

La reacción de **31** con CS_2 y una disolución de KOH en metanol da como resultado la formación del complejo **33**, que también se aísla también como un sólido de color negro tras su purificación por recristalización. Su espectro RMN de ^1H es muy parecido al del acetilacetato, y se caracteriza por el singlete a 4.32 ppm debido al OMe del ligando auxiliar xantato. De manera similar al acetilacetato complejo, un desapantallamiento es observado cuando se compara con el derivado de seis eslabones. Por tanto, el desapantallamiento inducido por el grupo perilenil en los otros ligandos unidos a paladio es mayor cuando el paladio está enlazado al núcleo de perileno en la posición orto-(2) (metalaciclos de cinco eslabones). La estructura de este complejo se ha confirmado además por difracción de rayos X (ver estructuras cristalinas en el apartado 2.2.3).

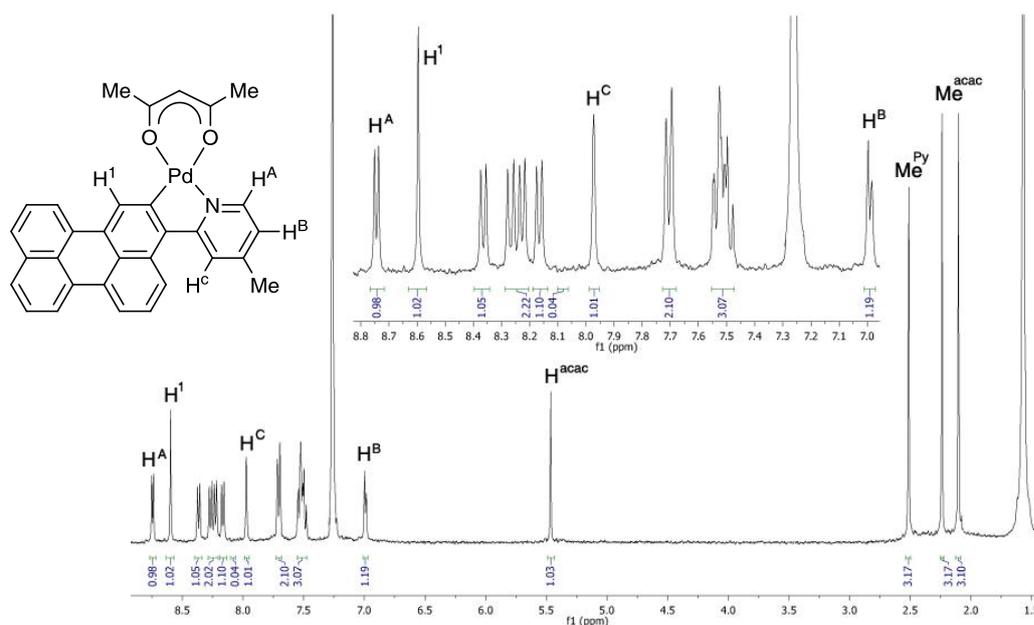


Figura 2.11. Espectro de RMN de ^1H del complejo 32

Mediante la reacción del ligando HPerPy (**22**) con $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{OCIO}_3)]$ en diclorometano a temperatura ambiente durante 4 horas se obtiene el complejo **34**, que se aísla como un sólido amarillo. Se caracteriza por la presencia de un doblete de señales anchas en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (debidas a los isótopos de la plata ^{107}Ag y ^{109}Ag) a 14.11 ppm ($^1J_{\text{Ag-P}} = 712$ Hz), por acoplamiento del fósforo del grupo PPh_3 unido directamente al metal. Esta estructura también ha sido confirmada por difracción de rayos X y se discute más adelante.

2.2.3. Estructuras cristalinas

Derivados de platino

Las estructuras determinadas por métodos de difracción de rayos X para los derivados de platino **26** y **27** se muestran en la Figura 2.12. Las distancias y ángulos de enlace más significativos se muestran en la Tabla 2.3.

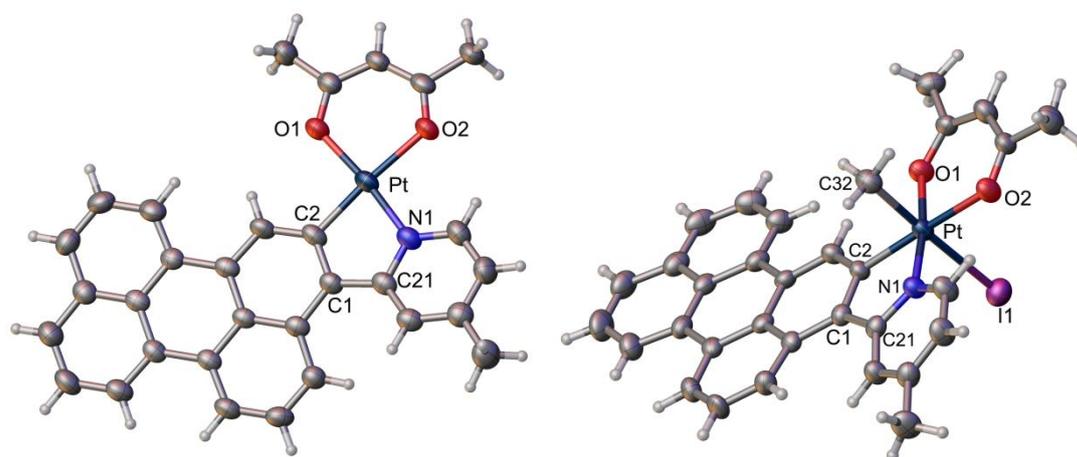


Figura 2.12. Estructuras cristalinas de los compuestos **26** (izquierda) y **27** (derecha)

Para el complejo **26** la estructura molecular muestra la metalación del ligando 2-(3-perilenil)-4-metil-piridina en la posición *orto*-C(2) del fragmento de perileno formándose un metalaciclo de cinco eslabones. En la estructura el centro de platino(II) está localizado en un entorno planoc cuadrado ligeramente distorsionado con los ángulos de enlace alrededor del metal cercanos a 90°, correspondiendo el valor más pequeño al metalaciclo C(2)–Pt–N(1) 80.67(14)° y el mayor a N(1)–Pt–O(2) 94.88(11)°.

El fragmento de perileno se mantiene plano (ángulo diedro de 0.90° entre los dos naftalenos) pero forma un ángulo de 18.07° con el anillo de piridina, debido a la congestión estérica entre los hidrógenos C(7)–H y C(22)–H. Por ello, el fragmento de perileno forma un ángulo de 9.23° con el ciclo metalado y de 7.86° con el plano de coordinación del paladio.

La distancia Pt–C 1.962(4) Å es similar a la encontrada para el derivado de platino **4** y comparable a los valores reportados para derivados ciclometalados [Pt(C^N)(acac)].^{25,33,34} La distancia de enlace Pt–N(1) (1.981(3) Å) es similar a la encontrada para [Pt(ppy)(acac)] (1.979(6) Å),^{33a} y ligeramente más corta que la de compuestos relacionados en el intervalo 2.03–2.05 Å.³⁵ Las distancias Pt–O 2.005(3), 2.090(2) Å son reflejo de la diferente influencia *trans* de los ligandos C– y N–dador. La molécula no presenta interacciones π – π *stacking* de los anillos de perileno, y tampoco interacciones Pt··Pt pues la distancia más cercana entre ellos es de 7.845 Å.

³³ a) Bossi, A.; Rausch, A. F.; Leitl, M. J.; Czerwiec, R.; Whited, M. T.; Djurovich, P. I.; Yersin, H.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12403. b) Chassot, L.; Muller, E.; Von Zelewsky, A. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4249.

³⁴ a) D'Andrade, B. W.; Brooks, J.; Adamovich, V.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1032. b) Brooks, J.; Bayaban, Y.; Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055. c) Williams, J. A. G.; Develay, S.; Rochester, D. L.; Murphy, L. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2596. d) Yin, B. L.; Niemeyer, F.; Williams, J. A. G.; Jiang, J.; Boucekkine, A.; Toupet, L.; Le Bozec, H.; Guerschais, V. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8584.

³⁵ Velusamy, M.; Chen, C.-H.; Wen, Y. S.; Lin, J. T.; Lin, C.-C.; Lai, C.-H.; Chou, P.-T. *Organometallics* **2010**, *29*, 3912.

Tabla 2.3. Distancias [Å] y ángulos [°] más relevantes para los derivados de platino **26** y **27**

	26	27
Pt–C(2)	1.962(4)	1.983(4)
Pt–N(1)	1.981(3)	1.994(4)
Pt–O(1)	2.005(3)	2.024(3)
Pt–O(2)	2.090(2)	2.122(3)
Pt–C(32)		2.056(6)
Pt–I		2.7920(5)
N(1)–Pt–C(2)	80.67(14)	80.39(17)
O(1)–Pt–O(2)	91.15(10)	91.53(13)
N(1)–Pt–O(2)	94.88(11)	94.00(14)
C(2)–Pt–O(1)	93.33(13)	93.93(16)
C(2)–Pt–O(2)	175.42(13)	174.09(16)
N(1)–Pt–O(1)	173.88(11)	173.06(14)
N(1)–Pt–I		92.02(13)
N(1)–Pt–C(32)		89.1(2)
C(2)–Pt–I		92.41(15)
C(2)–Pt–C(32)		89.4(2)
O(1)–Pt–I		92.21(11)
O(1)–Pt–C(32)		86.81(19)
O(2)–Pt–C(32)		88.67(19)
O(2)–Pt–I		89.63(11)
C(32)–Pt–I		178.02(16)

Para el derivado de platino(IV) **27**, la esfera de coordinación del platino es octaédrica distorsionada con los ligandos HPerPy y acetilacetato actuando como quelatos ocupando el plano ecuatorial y con los ligandos metilo y I ocupando las posiciones axiales, confirmando la adición oxidante *trans* de MeI al compuesto de platino(II) **26**. Los ángulos entre átomos adyacentes en la esfera de coordinación del platino son próximos a 90° (80.39(19)–94.00(14)°), correspondiendo la máxima desviación al ángulo del metalacido C(2)–Pt–N. Las distancias de enlace están dentro de los intervalos esperados y son similares a los cuatro únicos derivados de Pt(IV) ciclometalados (C[^]N) con ligandos acetilacetato que han sido descritos.^{25a} Comparando las distancias de enlace Pt–N, Pt–C y Pt–O entre los compuestos de Pt(II) (**26**) y Pt(IV) (**27**) se observa que son ligeramente mayores para el derivados de Pt(IV) siendo las diferencias: + 0.013 Å para Pt–N, 0.021 Å para Pt–C y 0.032 Å para Pt–O. Las distancias Pt–O son diferentes: 2.024(3) para el enlace *trans* al N y 2.122(3) para el *trans* al C, reflejando la diferente influencia *trans* de los N– y C–dadores. La larga distancia Pt–I (2.7920(5)) es algo mayor que la encontrada para similares metalacidos con Pt, y a la encontrada en **7** reflejando la alta influencia *trans* del grupo Me.^{25,36}

El fragmento de perileno se mantiene casi plano (el ángulo diedro entre los dos grupos naftaleno es de 5.60°), y forma un ángulo de 8.48° con el ciclo metalado y de 15.87° con el anillo de piridina. Las moléculas se empaquetan con π - π *stacking* parcial de los anillos de perileno (C(4)–C(5)–C(6)–C(7)–C(8)–C(9)–C(10)–C(11)–C(12)–C(13)) entre los que hay una distancia de 3.445 Å (ver Figura 2.13).

³⁶ a) Rodríguez, J.; Zafrilla, J.; Albert, J.; Crespo, M.; Granell, J.; Calvet, T.; Font-Bardía, M. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2467. b) La Deda, M.; Crispini, A.; Aiello, I.; Ghedini, M.; Amati, M.; Belviso, S.; Lelj, F. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5259. c) Ghedini, M.; Pucci, D.; Crispini, A.; Barberio, G. *Organometallics* **1999**, *18*, 2116.

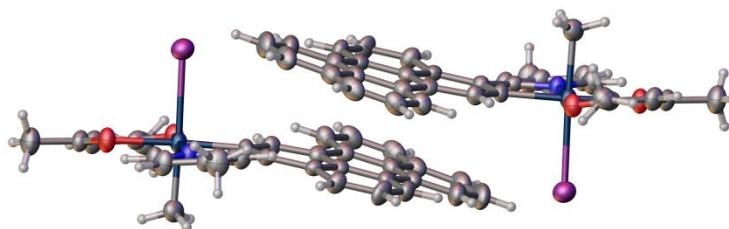


Figura 2.13. Intermolecular π - π stacking de los fragmentos de perileno

Derivados de paladio

Ha sido posible resolver la estructura cristalina por difracción de rayos X del complejo dinuclear de paladio **31** así como de los complejos mononucleares de paladio **29** y **33**. En la Figura 2.14 se muestran las representaciones ORTEP de dichos complejos y en la Tabla 2.4 se recogen las distancias y ángulos más representativos.

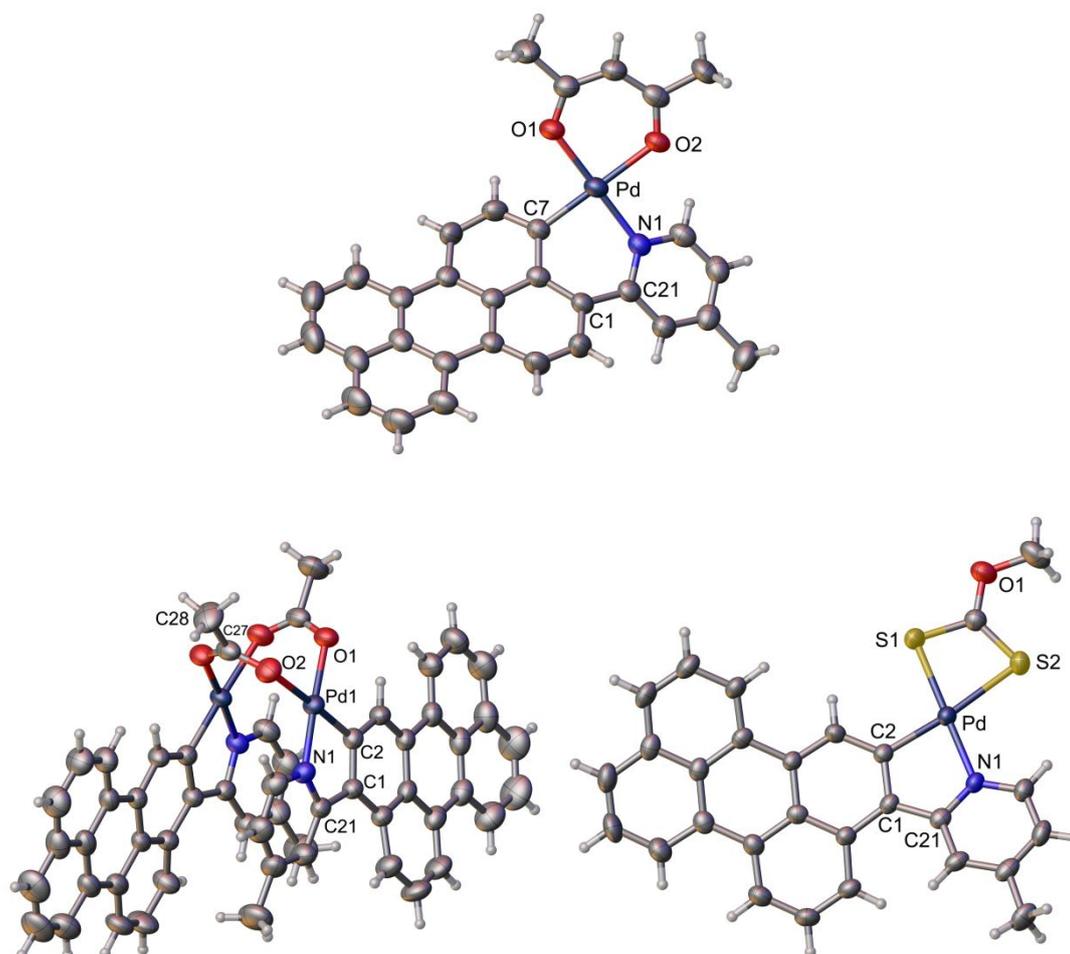


Figura 2.14. Estructuras cristalinas: arriba, complejo con paladaciclo de seis eslabones **29**; abajo, complejos con paladaciclos de cinco eslabones: **31** (izquierda) y **33** (derecha).

En el derivado **29** con acetilacetato la coordinación alrededor del Pd es esencialmente plana y los ángulos de coordinación son muy cercanos a 90°. El átomo de paladio está metalado en la posición *peri*-C(7), formando un paladaciclo con seis eslabones. El paladaciclo adopta una conformación de sobre, algo similar a la que presentan derivados con iminas,²¹ de modo que cinco de los seis átomos del anillo (N(1)-C(21)-C(1)-C(6)-C(7)) están en un plano y el átomo de Pd está por encima del plano 0.781 Å. El fragmento de perileno no es plano, particularmente el “naftaleno” cercano al paladio pues, entre los dos anillos que lo forman, hay un ángulo diedro de 7.80°. El anillo de piridina forma un ángulo de 27.99° con el plano de coordinación y de 150.64° con el plano medio del “naftaleno” cercano al paladio. Las distancias Pd-C 1.966(4) y Pd-N (2.005(3) Å son similares a las encontradas para compuestos relacionados.³⁷ Las distancias Pd-O 2.098(3), 2.038(3) Å son reflejo de la diferente influencia trans de los ligandos C- y N-dador. La molécula no presenta interacciones π - π *stacking* de los anillos de perileno.

La estructura cristalina del complejo **31** muestra un complejo dinuclear que confirma las agrupaciones Pd(C^N) propuestas. Tiene un eje de simetría C₂, con dos agrupaciones Pd(C^N) en las que la metalación ha tenido lugar en la posición *orto*-C(2) del perileno, conteniendo un metalaciclo de cinco eslabones y una disposición *anti* de los ligandos perileno-piridina. Cada átomo de Pd está unido al C(2), al N del grupo piridina y a los O(1) y O(3) de dos grupos acetato diferentes. La coordinación de los átomos de Pd es esencialmente plana (el átomo de Pd está a 0.009 Å del plano) y casi coplanar con el paladaciclo y con el plano del perileno (ángulo diedro de 3.80° y 0.18°, respectivamente). El fragmento de perileno es prácticamente plano (0.90° es el ángulo entre los dos naftalenos) y forma un ángulo diedro de 14.17° con el plano de la piridina. La geometría planocuadrada del paladio está ligeramente distorsionada (la máxima desviación está representada por los ángulos N(1)-Pd-C(2) de 80.21(9)° y N(1)-Pd-O(2) de 97.38(8)°.

Tabla 2.4. Distancias [Å] y ángulos [°] más relevantes para los derivados **29**, **31** y **33**

	29	31	33
Pd-C(2)/(C(7))	1.966(4)	1.960(2)	1.984(4)
Pd-N(1)	2.005(3)	1.987(2)	2.030(3)
Pd-O(1)	2.038(3)	2.0384(18)	
Pd-O(2)	2.098(3)	2.1879(18)	
Pd-S(1)			2.3113(11)
Pd-S(2)			2.4431(12)
Pd-Pd		2.8617(4)	
N(1)-Pd-C2/(C(7))	89.88(15)	80.21(9)	80.13(15)
O(1)-Pd-O(2)	89.56(10)	86.72(7)	
S(1)-Pd-S(2)			74.33(4)
N(1)-Pd-O(2)	89.56(10)	97.38(8)	
C2/(C7)-Pd-O(1)	89.95(14)	95.68(9)	
C2/(C7)-Pd-O(2)	179.13(13)	177.54(9)	
N(1)-Pd-O(1)	178.47(11)	175.86(8)	
N(1)-Pd-S(1)			176.40(15)
N(1)-Pd-S(2)			105.76(10)
C(2)-Pd-S(1)			99.85(12)
C(2)-Pd-S(2)			174.02(13)

³⁷ Cross, W. B.; Hope, E. G.; Lin, Y.; Macgregor, S. A.; Singh, K.; Solan, G. A.; Yahya, N. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1918.

La distancia Pd–Pd es 2.8617(4) Å en **31** como consecuencia de los grupos puente y están dentro del intervalo observado en estructuras similares que contienen grupos acetato puente. Las distancias Pd–C y Pd–N son similares a las encontradas en compuestos relacionados.^{21,31} La distancia de enlace Pd–O(1) encontrada (2.0384(18) Å) es más cortas que Pd–O(2) (2.1879(18) Å). El alargamiento es debido a la fuerte influencia *trans* de C(perilenil) comparada con el átomo de nitrógeno de la piridina.

Las dos agrupaciones Pd(C[^]N) se disponen formando un ángulo de 22.61° entre los fragmentos de perileno (2.54° entre los planos de coordinación de los átomos de Pd) y 6.34° entre los anillos de piridina. Las moléculas se disponen en la red presentando interacciones π - π *stacking* parcial de los anillos de perileno con una distancia de 3.358 Å (ver Figura 2.15).

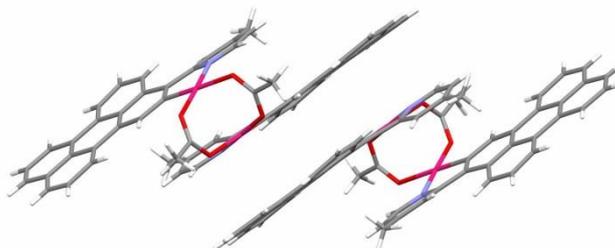


Figura 2.15. Interacción π - π *stacking* intermolecular de los fragmentos de perileno en **31**

Para el xantato derivado **33** el átomo de Pd está coordinado en una geometría planocuadrada distorsionada (la máxima desviación está representada por el ángulo S(1)–Pd–S(2) de 74.33(4)° y N(1)–Pd–S(2) de 105.76(10)°). El metalaciclo de cinco eslabones es prácticamente plano y casi coplanar con el plano de coordinación (3.65°). El fragmento de perileno no es plano: el ángulo diedro entre los dos anillos que constituyen el naftaleno unido al Pd es de 8.13° y de 9.06° entre los dos naftalenos (ángulo de torsión C(3)–C(4)–C(13)–C(14) 12.93°). El anillo de piridina forma un ángulo de 10.99° con el plano de coordinación y 8.74° con el ciclo quelato y 22.62° con el plano medio del naftaleno. Las distancias Pd–S son diferentes: 2.3113(11) para el enlace *trans* al átomo de N y 2.4431(12) para el *trans* al átomo de C, ligeramente mayores que las observadas para los derivados de paladio con la imina **1**,²¹ reflejando la diferente influencia *trans* de los N- y C-dadores. Las moléculas se disponen en la red en pares cabeza-cola no presentando interacciones π - π *stacking* de los anillos de perileno.

Derivado con Ag

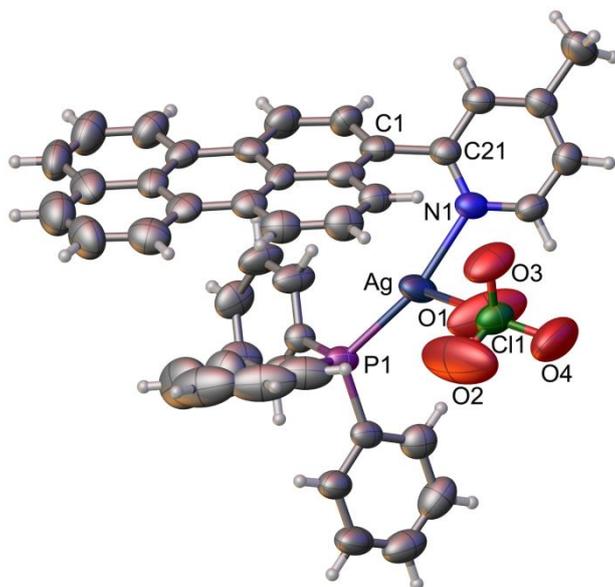


Figura 2.16. Estructura cristalina del compuesto **33**. Distancias [Å] y ángulos [°] más relevantes con las desviaciones estándar estimadas: Ag–P1 2.3720(11); Ag–N1 2.223(3); Ag–O1 2.539(5); N1–Ag–P1 159.66(9); P1–Ag–O1 116.01(16); N1–Ag–O 184.28(18); Ag–O1–Cl 148.8(5).

En la estructura de **33** el centro metálico de plata está enlazado al átomo de nitrógeno N1 del derivado de piridina, al átomo de fósforo de la fosfina, y a un O del grupo perclorato, con una disposición triangular muy distorsionada pues los ángulos N(1)–Ag–P, N(1)–Ag–O y N(1)–Ag–O son de 159.66(9)°, 116.01(16)° y 84.28(18)°, respectivamente. Las distancias Ag–N (2.223(3) Å), Ag–O (2.539(5) Å) y Ag–P (2.3720(11) Å) están dentro de los intervalos de valores encontrados en compuestos relacionados.³⁸ Es notable el alto valor del ángulo Ag–O(1)–C(1) 148.8(5)° en lugar de alrededor de 115°. La mayor apertura es debida a las interacciones intermoleculares O(1)–H(25), O(4)–H(26A) y O(4)–H(28) de 2.465, 2.353 y 2.483 Å, respectivamente.

El fragmento de perileno se mantiene esencialmente plano (el ángulo diedro entre los dos grupos naftaleno es de 1.57°), y forma un ángulo de 55.82° con el anillo de piridina. Las moléculas se empaquetan sin interacciones π - π stacking de los fragmentos de perileno.

³⁸ Effendy; Marchetti, F.; Pettinari, C.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, *360*, 1424; (b) Uson, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Gimeno, M. C.; Jones, P. G.; Fittschen, C.; Sheldrick, G. M. *Chem. Commun.* **1986**, 509.

2.3. Propiedades fotofísicas

Se ha estudiado la absorción UV-Vis y el comportamiento luminiscente en disolución de los complejos de platino, iridio, plata y paladio sintetizados, incluidos sus tiempos de vida y sus rendimientos cuánticos. Los resultados permiten valorar la influencia del metal en las propiedades fotofísicas del complejo. Todas las disoluciones preparadas para los experimentos tienen una concentración aproximada de 10^{-5} M y han sido medidas a temperatura ambiente (298 K).

2.3.1. Espectroscopía de absorción UV-Vis

En la Figura 2.17 se representan los espectros de absorción UV-Vis de los complejos de iridio y platino.

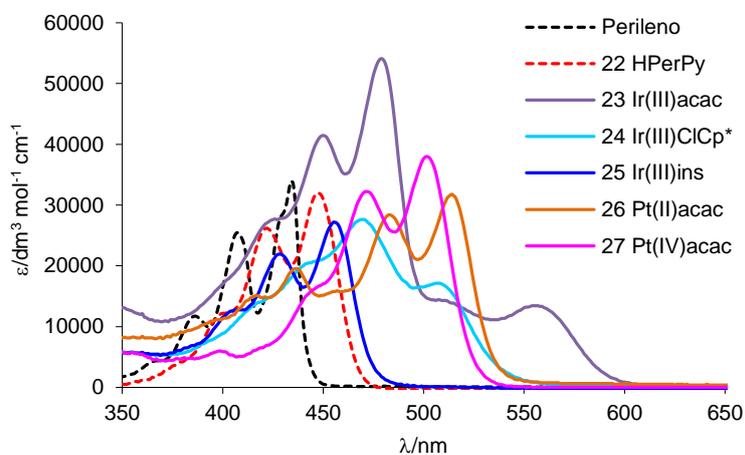


Figura 2.17. Espectros de absorción del perileno, HPerPy (**22**) y los complejos **23-27**

Para el ligando HPerPy (**22**), aparecen absorciones en la zona del ultravioleta desde los 230 a los 300 nm, presentando un máximo a 256 nm. En la zona del visible, desde los 350 hasta los 480 nm, aparece la transición HOMO → LUMO del perileno con la estructura vibrónica típica con un máximo a 448 nm. Respecto del perileno, el pico máximo de esta banda se desplaza 460 cm^{-1} . En la tabla 2.5 se muestran los valores de absorción UV-Vis del ligando HPerPy y los complejos **23-30** y **32-34**.

Tabla 2.5. Datos de absorción UV-Vis del ligando HPerPy (**27**) y los complejos **28-38**

Compuesto	$\lambda(\text{nm}) (10^{-3} \epsilon)/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
HPerPy	256(31.1), 401(12.2), 422(26.2), 448(31.9)
23	258(66.4), 297(32.8), 430(27.8), 450(41.5), 479(54.1), 504(14.4), 555(13.4)
24	260(44.0), 292(14.5), 424(14.8), 450(21.1), 469(27.6), 508(17.1)
25	261(42.0), 295(14.1), 408(12.7), 428(21.9), 456(27.1)
26	265(50.0), 298(23.3), 417(15.1), 436(19.5), 483(28.4), 514(31.8)
27	270(58.1), 449(16.8), 472(32.2), 502(37.9)
28	238(70.7), 270(49.5), 352(13.7), 458(23.5), 484(46.2), 519(59.5)
29	270(31.1), 355(8.2), 458(12.4), 482(24.5), 516(30.8)
30	263(51.8), 340(10.6), 456(14.5), 480(28.6), 512(36.3)
32	246(39.2), 293(16.9), 451(12.6), 470(22.0), 500(26.0)
33	264(44.1), 300(19.5), 342(8.6), 455(14.0), 476(24.4), 506(29.3)
34	256(47.3), 405(12.9), 424(25.4), 448(30.9)

Las principales bandas de absorción de los complejos están desplazadas al rojo, en comparación con las del ligando HperPy, atribuyéndolo a la deslocalización del orbital π centrado en el ligando mediante los orbitales d del metal y el aumento de la planaridad del C^N ligando debido a la coordinación con el metal (salvo para el derivado de plata).

Los complejos de iridio(III) **23** y **24** presentan características en común. En la región del visible muestran dos bandas distintas: una comparable a la que presenta el ligando **27** inicial entre 375 y 500 nm y otras bandas adicionales sólo presentes en estos dos complejos de iridio(III), a menores energías y poco intensas, a partir de 500 nm. De estas dos bandas, la de mayor energía ($\lambda_{\text{max}} = 479 \text{ nm}$, $\epsilon = 54.1 \times 10^4$ para **23**, $\lambda_{\text{max}} = 469 \text{ nm}$, $\epsilon = 27.6 \times 10^4$ para **24**) es similar a la de HPerPy (**22**) y, por tanto, su origen se encuentra en las transiciones HOMO \rightarrow LUMO del ligando HPerPy modificadas por el iridio(III). Las bandas adicionales de menor energía ($\lambda_{\text{max}} = 504 \text{ nm}$, $\epsilon = 14.4 \times 10^4$ y 555 nm , $\epsilon = 13.4 \times 10^4$ para **23**, $\lambda_{\text{max}} = 508 \text{ nm}$, $\epsilon = 17.1 \times 10^4$ para **24**) y menor intensidad se han relacionado con una mezcla de transiciones $^1,3\text{MLCT}/^1,3\text{MLCT}$,^{25b,39} cuyo desplazamiento al rojo es mayor cuanto más carácter aceptor tiene el ligando (más se estabiliza el LUMO). Por último, pese a que los coeficientes de absorción del complejo **23** no son el doble que los del ligando **22**, la integración de la absorción sí confirma la esperada relación 2:1 respecto del ligando **22** basada en el número de PerPy en la estructura.

El complejo de iridio **25** no presenta estas bandas adicionales menos intensas entre 500 y 600 nm, y además tiene un perfil de absorción UV-Vis muy parecido al ligando HPerPy, sin duda por el alejamiento que provoca la inserción de la DMAD en el enlace entre el iridio(III) y el perileno.

El espectro de absorción del complejo de platino(II) **26** (ver Figura 2.17) muestra un conjunto de bandas similar al de los derivados de platino(II) con iminas presentados en el capítulo I. Así, se observa un desplazamiento hacia el rojo de las absorciones del compuesto **26**, con una banda adicional entre 380 y

³⁹ a) Tsuzuki, T.; Tokito, S. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 276. b) Wei, X.; Peng, J.; Cheng, J.; Xie, M.; Lu, Z.; Li, C.; Cao, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3319.

465 nm aproximadamente. Esta banda, sólo apreciable en los derivados de HPerPy para este complejo de platino(II), surge necesariamente por el efecto de la complejación del platino(II). Su estructura vibrónica es similar a la del perileno, con una intensidad creciente en los vibrónicos al avanzar a mayores longitudes de onda. La relación de intensidad con la otra banda a menor energía es ahora menor que para el derivado de platino(II) con la imina **1** y ligando acetilacetato (**4**).

La comparación del complejo **26** con el derivado análogo de pireno,^{3b} se traduce en un desplazamiento al rojo de la banda HOMO → LUMO mayor para el derivado de perileno (415 nm para el pireno-complejo y 514 para **26**), debido a su mayor aromaticidad.

Por otro lado, estas bandas en la zona del visible muestran poca dependencia del disolvente (ver Figura 2.18, el cambio de disolvente de tolueno a acetonitrilo produce un desplazamiento menor de 460 cm^{-1}). El origen de esta banda se aborda con más detalle en el apartado de los cálculos TD-DFT.

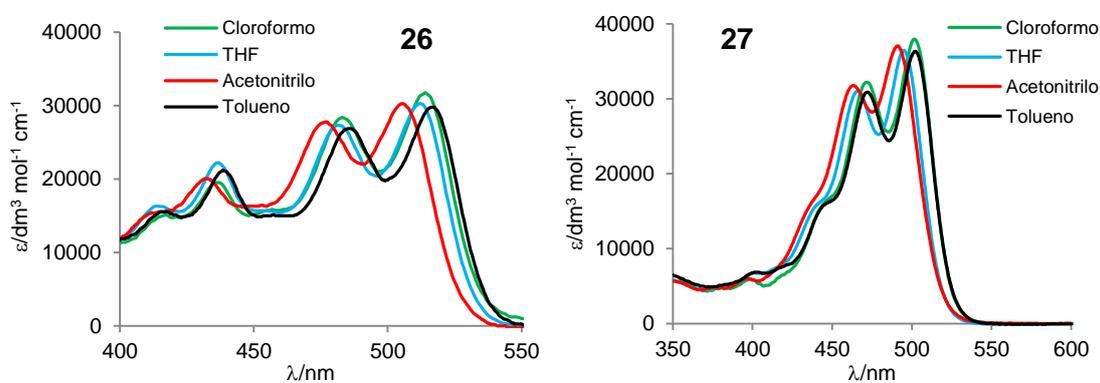


Figura 2.18. Espectros de absorción de **26** y **27** ($\sim 10^{-5}\text{ M}$) a 298 K, en disolventes de distinta polaridad.

El complejo de platino(IV) **27**, que presenta en disolución de cloroformo un color más claro en comparación con su precursor de platino(II), muestra sólo una banda intensa en el visible (HOMO → LUMO de HPerPy modificada ahora por $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{L}_n$), similar a la del complejo de platino(II), a mayor energía ($\lambda_{\text{max}} = 502\text{ nm}$) y una banda débil a 400nm (ver Figura 2.17). Como cabe esperar por el origen asignado, la banda de menor energía muestra poca dependencia de la polaridad del disolvente (en el cambio de tolueno a acetonitrilo la banda se desplaza tan solo 200 cm^{-1} , ver Figura 2.18).

En la Figura 2.19 se representan las gráficas de absorción de los complejos de paladio, a excepción del complejo **31**, que no se ha caracterizado por no obtenerse 100% puro, y el complejo de plata.

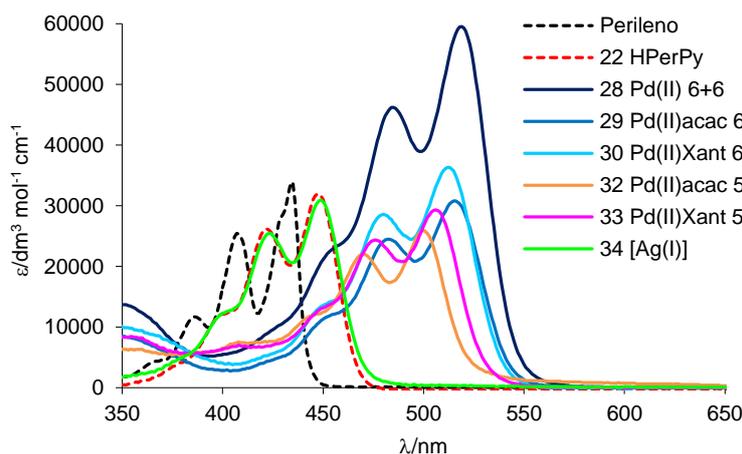


Figura 2.19. Espectros de absorción del ligando HPerPy (**22**) y los complejos **28-30**, **32-34**.

Los complejos de paladio(II) **28-30** y **32-34** presentan un perfil de absorción en el visible muy parecido entre todos ellos (ver Figura 2.19), similar al del ligando HPerPy desplazado hacia el rojo entre 2000 y 3000 cm^{-1} , pudiendo ser asignadas a las transiciones HOMO \rightarrow LUMO. De nuevo esta banda refleja la naturaleza predominante ${}^1\pi-\pi^*$ de estas bandas de absorción (ver Figura 2.20, desplazamiento de 410 cm^{-1} para el complejo **34** y 680 cm^{-1} para **37** en distintos disolventes).

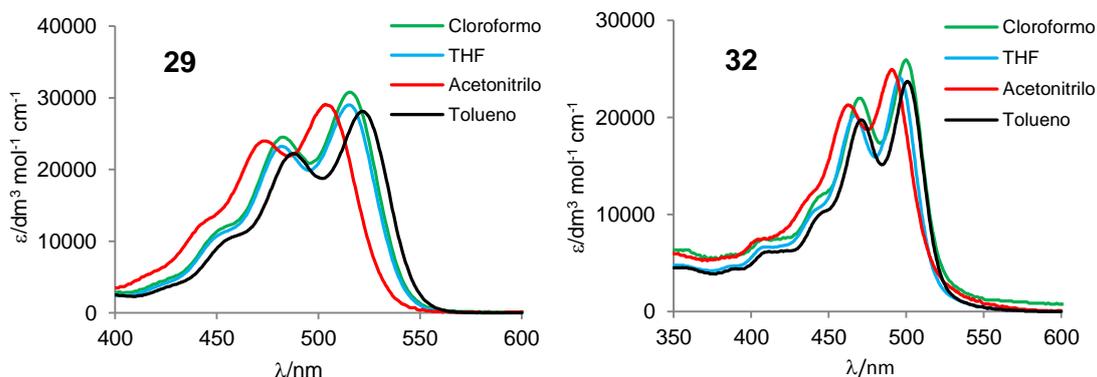


Figura 2.20. Espectros de absorción de **29** y **32** en disolventes de distinta polaridad ($\sim 10^{-5}$ M) a 298 K.

La comparación de los espectros de absorción de los isómeros **29** y **32** o **30** y **33** permite conocer la influencia del tamaño del ciclo, encontrándose que está ligeramente más desplazada al rojo para los metalociclos de seis eslabones (entre 230 y 620 cm^{-1}) y también es algo más intensa.

A diferencia de los complejos de paladio(II) y platino(II) obtenidos a partir de la perileno-imina **1**, para estos complejos no hay un esquema-modelo distinto de la banda correspondiente a la transición HOMO \rightarrow LUMO para los metalociclos de cinco y de seis eslabones (ver Figura 2.21).^{21,31,40}

⁴⁰ Expósito, J. E.; Álvarez-Paíno, M.; Aullón, G.; Miguel, J. A.; Espinet, P. *Dalton Trans.* **2015**, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 16164.

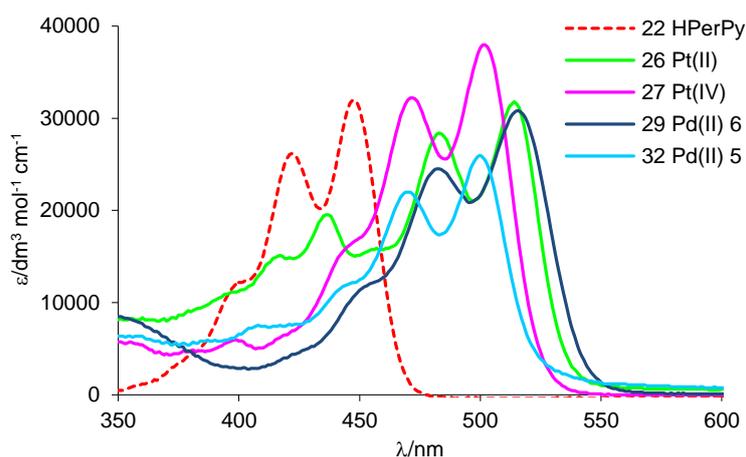


Figura 2.21. Espectros de absorción de HPerPy (**22**) y los complejos **26**, **27**, **29** y **32**.

Para el complejo de plata(I) **34**, la coordinación del metal al ligando HPerPy (**22**) únicamente a través del nitrógeno piridínico permite conservar las propiedades fotofísicas del perileno casi inalteradas. De esta manera, su absorción UV-Vis es prácticamente igual a la de HPerPy para la banda en el visible.

La absorción se desplaza al rojo respecto del ligando HPerPy (**27**) para todos los complejos, excepto para el complejo de plata(I) **34**, que tiene una absorción prácticamente igual. Este desplazamiento al rojo varía entre los 390 cm^{-1} (complejo **25**) y los 3050 cm^{-1} (complejo **28**), y el orden general es aproximadamente el siguiente: iridio(III) < platino(IV) ~ paladio(II), metalacido de 5 eslabones < platino(II) < paladio(II), metalacido de 6 eslabones.

2.3.2. Cálculos teóricos para los complejos **28**, **35** y **38**

Con el objetivo de comprender estos espectros de absorción y asignar los orbitales involucrados en las transiciones electrónicas observadas en el espectro de absorción se han realizado cálculos TD-DFT para el ligando HPerPy y sus complejos *orto*- y *peri*-[M(PerPy)(acac)] (M = Pd y Pt). Este estudio ha sido también realizado por el Dr. Gabriel Aullón de la Universidad de Barcelona.

Los valores calculados para las distancias y ángulos de enlace de los modelos utilizados concuerdan bien con los valores experimentales determinados a partir de la estructura de rayos X de los complejos **26** y **29**, y el resto de complejos ciclotometalados y acetilacetonatos derivados de paladio y platino. Los espectros de absorción fueron calculados por TD-DFT en fase gas y en cloroformo. En la Tabla 2.6 se presentan los parámetros de absorción calculados en disolución de cloroformo.

Tabla 2.6. Parámetros de absorción calculados: longitudes de onda (en nm) e intensidades (entre paréntesis) para el ligando HPerPy (**22**) y los complejos en disolución de cloroformo^a

Asignación	HPerPy ^b	<i>orto</i> -[M(PerPy)(acac)]		<i>peri</i> -[M(PerPy)(acac)]	
		M = Pd	M = Pt	M = Pd	M = Pt
Perileno:	465 (0.69)	514 (0.66)	519 (0.61)	534 (0.64)	559 (0.58)
$\pi(\text{Per}) \rightarrow \pi^*(\text{Per})$	261 (0.37)	273 (0.29)	276 (0.14)	337 (0.08)	278 (0.15)
	257 (0.07)	263 (0.10)	267 (0.16)	274 (0.15)	278 (0.08)
MLCT:					
$\pi d(\text{M}) + \pi(\text{acac}) \rightarrow \pi^*(\text{Per})_{\text{LUMO}}$	-	403 (0.07)	420 (0.14)	388 (0.04)	394 (0.07)
Perileno, ILCT:					
$\pi(\text{Per})_{\text{HOMO}} \rightarrow \pi^*(\text{Per,Py})$	-	-	321 (0.08)	321 (0.07)	355 (0.02)
MLCT:					
$\pi d(\text{M}) + \pi(\text{acac}) \rightarrow \pi^*(\text{Py})$	-	303 (0.04)	300 (0.09)	296 (0.02)	287 (0.13)
		255 (0.05)	271 (0.08)	275 (0.06)	264 (0.07)
acac:					
$\pi d(\text{M}) + \pi(\text{acac}) \rightarrow \pi^*(\text{acac})$	-	286 (0.08)	292 (0.13)	279 (0.08)	295 (0.09)

^a MLCT: transferencia de carga de metal a ligando. ILCT: transferencia de carga intraligando, desde el perileno al resto del ligando HPerPy **22**. ^b 2-(3-perilenil)-4-metilpiridina: HPerPy.

Los cálculos teóricos TD-DFT muestran que el derivado de HPerPy en cloroformo presenta una banda a 465 nm que corresponde a la transición HOMO→LUMO, ya descrita en otros cálculos para complejos en nuestro grupo.^{31,40,41} Estos dos orbitales están centrados en el sistema π del perileno (79 y 91%, respectivamente), como se muestra en la Figura 2.22. Se espera un segundo pico a 261 nm por diferentes monoexcitaciones individuales dentro del sistema π del perileno, en particular entre el HOMO y orbitales superiores vacíos.

⁴¹ (a) Lentijo, S.; Aullón, G.; Miguel, J. A.; Espinet, P. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6353. (b) Lentijo, S.; Expósito, J. E.; Aullón, G.; Miguel, J. A.; Espinet, P. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10885.

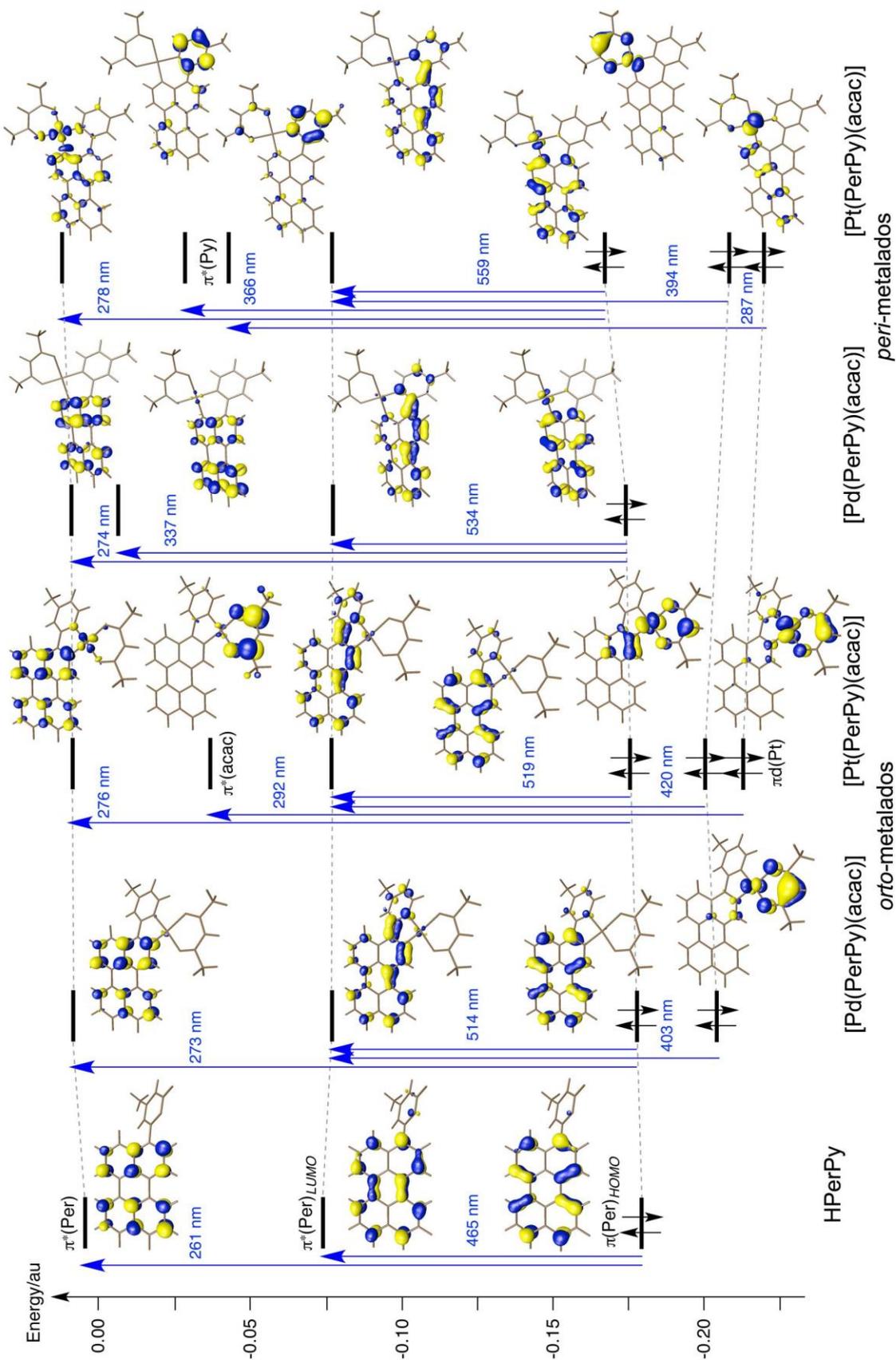


Figura 2.22. Representación esquemática de las principales transiciones esperadas en el espectro de absorción del ligando HPerPy y sus derivados *orto-* y *peri*-[M(PerPy)(acac)] (M = Pd y Pt).

Profundizando en el análisis, se ha calculado el espectro de absorción, UV-Vis de los complejos *orto*-[(PerPy)M(acac)] (M = Pd, Pt), presentando ambos bandas de absorción similares. La transición HOMO → LUMO se desplaza al rojo a 514 nm (Pd) y 519 nm (Pt), mientras que las bandas más energéticas debidas al perileno se mantienen a 273 nm (Pd) y 276 nm (Pt). El análisis de la composición de los orbitales involucrados revela que los cambios observados en estas bandas son idénticos tanto para los complejos de paladio como para los complejos de platino, y pueden ser asignados principalmente a la modificación del LUMO por la formación del metalaciclo. La contribución del perileno en el LUMO decrece ahora desde el 91% hasta aproximadamente el 70% y la de la piridina crece desde el 5 al 20%, de tal manera que la metalación altera la longitud de onda de la banda anterior, pero no tiene influencia en la segunda. Estas bandas calculadas concuerdan bien con los valores experimentales, que aparecen a 246 y 500 nm en el complejos de paladio **32** y 265 y 514 nm en el complejo de platino **26**.

La Figura 2.23 muestra el espectro de absorción calculado para los derivados de HPerPy, de tal manera que la intensidad de estas bandas es prácticamente idéntica a la del ligando orgánico **22** (la estructura vibrónica no se calcula). En la región UV (aproximadamente a 270 nm) aparecen y crecen nuevas bandas relacionadas con el perileno o con transferencias de carga. Sin embargo, se observa una importante diferencia entre paladio y platino en torno a 410 y 290 nm, asociada a transferencias de carga de metal a ligando (MLCT) y de ligando a ligando (LLCT) entre el metal de transición y el perileno o el acetilacetionato. En el caso del platino, estas transiciones se observan experimentalmente a 298 y 436 nm (calculadas: MLCT a 420(0.14); ILCT(acac) a 292(0.13)), por lo que los cálculos concuerdan bien con los valores espectroscópicos. Como la composición del orbital π^* del perileno o el acetilacetionato no cambia (se mantiene en torno al 70% para el perileno), el diferente comportamiento debe achacarse a los cambios en los orbitales ocupados. Para paladio, está centrado en el acetilacetionato y la contribución del metal es pequeña (es decir, principalmente se conserva el carácter LLCT), mientras que para platino tiene una participación similar tanto el acetilacetionato como el metal (se puede decir que tiene carácter MLCT).

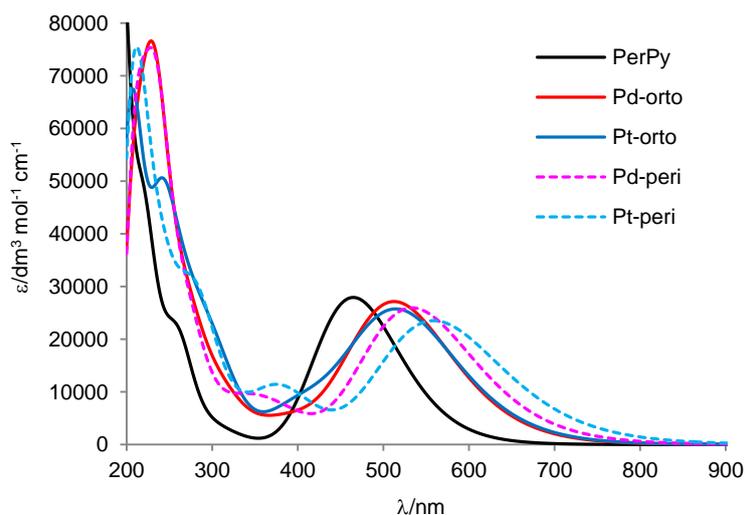


Figura 2.23. Espectros de absorción calculados para *orto*- y *peri*-[M(PerPy)(acac)] (M = Pd y Pt).

Capítulo 2

El análisis de los complejos con disposición *peri*-[(PerPy)M(acac)] (M = Pd, Pt) muestra cambios notables dependiendo del metal de transición en la estructura. En primer lugar, la transición HOMO → LUMO se ha desplazado claramente al rojo a 534 y 559 nm para paladio y platino (valor experimental para paladio: 516 nm). Al no variar la energía del LUMO, la desestabilización del HOMO es responsable de la mayor longitud de onda de la transición, algo que se puede explicar por la mayor contribución de los orbitales del metal en el HOMO (5% para paladio, 9% para platino) y la menor contribución del perileno y la piridina. En segundo lugar, en torno a 270 nm aparece una banda relacionada con el sistema π del perileno (a 274 nm para Pd y 278 nm para Pt), pero en el complejo de paladio también se puede encontrar a 337 nm, lo que concuerda bien con los valores experimentales para este complejo (270 y 355 nm para estas transiciones). Además, este *peri*-complejo de paladio presenta otras absorciones en la región del visible, pero sus intensidades son muy bajas.

Por tanto, el espectro de absorción de los complejos a partir de HPerPy (**22**) presentan dos bandas características en torno a 510-560 nm y a 280 nm asociadas al sistema π del perileno. La primera banda, relacionada con la transición HOMO → LUMO, se desplaza a menores energías cuando el metalociclo se forma en la posición *peri*- que en la posición *orto*- y cuando el paladio se reemplaza por platino en complejos análogos. La segunda banda es prácticamente constante y no está alterada por la naturaleza del metalociclo formado. Entre ambos picos, la disposición *peri*- muestra bandas de poca intensidad debido a absorciones de transferencia de carga, que están favorecidas por el platino debido a su mayor participación en los orbitales ocupados metal-acetilacetato. Experimentalmente, en la región del visible sólo se aprecia con claridad la absorción calculada a 420 nm (0.14) para el metalociclo de platino(II) (experimentalmente a 436 nm), que se asigna a una transición MLCT ($\pi(\text{Pt}) + \pi(\text{acac}) \rightarrow \pi^*(\text{Per})_{\text{LUMO}}$), aunque para los metalociclos de paladio(II) se intuye en torno a 410 nm.

2.3.3. Espectroscopía de emisión

En las Figuras 2.24 y 2.25 se representan los espectros de emisión de los complejos **23-34** en cloroformo a temperatura ambiente, así como el espectro de emisión de HPerPy (**22**) y del perileno para facilitar su comparación.

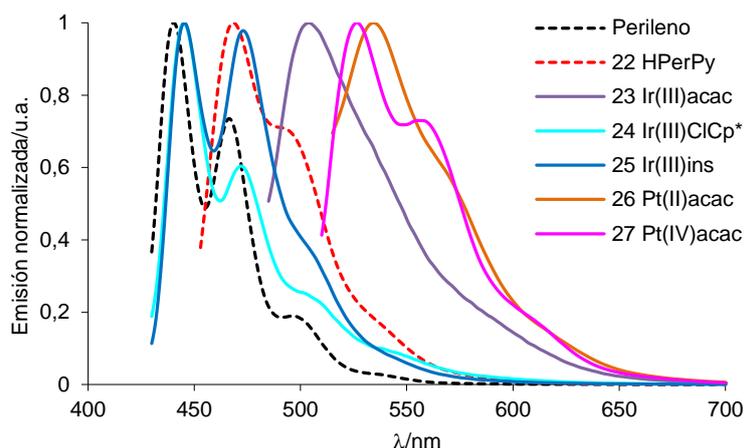


Figura 2.24. Espectros de emisión normalizados obtenidos en cloroformo ($\sim 10^{-5}$ M) a 298 K del perileno, el ligando HPerPy (**22**) y los complejos **23-27**.

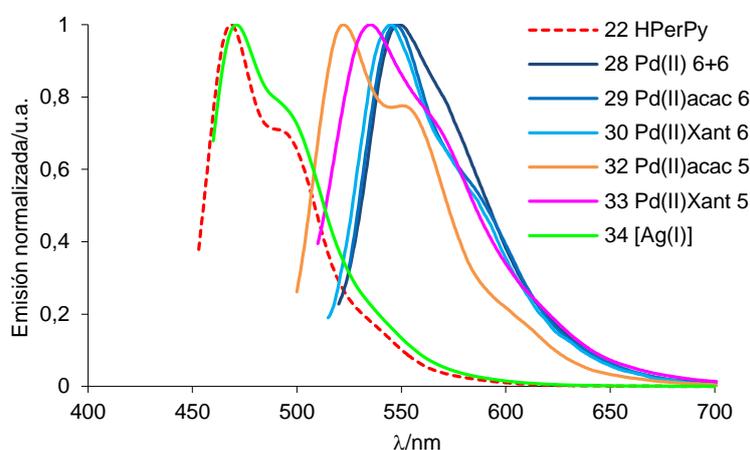


Figura 2.25. Espectros de emisión normalizados obtenidos en cloroformo ($\sim 10^{-5}$ M) a 298 K del ligando HPerPy (**22**) y los complejos de platino **28-34**.

El ligando HPerPy (**27**) presenta un máximo de emisión a 468 nm (desplazamiento de Stokes de 960 cm^{-1}), y por tanto su emisión está desplazada al rojo respecto del perileno 1360 cm^{-1} . En el caso de los complejos de iridio(III) **24-25**, este desplazamiento es menor, lo que refleja el distinto origen de la transición que da lugar a esta emisión. El complejo **23** presenta su máxima emisión a 503 nm, mientras que el complejo **24** presenta el perfil habitual con unos vibrónicos más marcados que los de su precursor **22** y el complejo **25** presenta dos picos con una intensidad muy parecida a ($\lambda_{em} = 445$ y 473 nm).

Los datos de excitación y de emisión, tiempos de vida de fluorescencia y rendimientos cuánticos se recogen en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7. Datos de emisión, rendimiento cuántico y tiempo de vida de fluorescencia en cloroformo a 298 K del ligando HPerPy y los complejos **23-30** y **32-34**

Compuesto	$\lambda_{\text{ex}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\Phi_{\text{f}} (\%)^{\text{a}}$	$\tau^{\text{b}} / \text{ns}$
HPerPy	424, 448	468, 490	82	3.74 (99.1), 0.51 (0.9)
23	426, 452	466, 503	0.4	2.51 (84.6), 5.94 (15.4)
24	411, 436	445, 472	0.2	3.95 (100)
25	412, 438	445, 473	1.0	- ^e
26	455, 480	534	1.1 ^c	0.31 (88.4), 2.81 (11.6)
27	471, 501	526, 556	20	0.16 (87.6), 3.30 (12.4)
28	470, 506	549	1.5 ^d	- ^e
29	481, 514	547	47 ^d	1.6 (60), 0.023 (40)
30	479, 511	545	5.5 ^d	0.034 (32.8), 0.28 (67.2)
32	470, 499	522, 551	25 ^d	0.032(50.7), 0.042(49.3)
33	470, 504	535	2.7 ^d	0.10 (34), 0.16·10 ⁻³ (66)
34	425, 448	470, 491	78	3.76 (100)

^a Rendimiento cuántico de fluorescencia. Referencia perileno $\lambda_{\text{exc}} = 434 \text{ nm}$. ^b Tiempo de vida de fluorescencia. Entre paréntesis se indica la amplitud relativa de cada componente. ^c Referencia Rhodamina 123, $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$. ^d Referencia Rhodamina B $\lambda_{\text{exc}} = 510 \text{ nm}$. ^e Valor no medible por ser la señal poco intensa.

En el caso de los complejos de platino **26-27** se observa un desplazamiento al rojo respecto al ligando, mayor para platino(II) que para platino(IV), siendo los máximos de emisión $\lambda_{\text{max}} = 534$ y 526 nm , respectivamente. Se repite el comportamiento de las iminas de platino de la parte A del capítulo 1 de esta memoria. En la Figura 2.26 se presentan los espectros de emisión de los complejos **26** y **27** en disolventes con diferente polaridad. Se observa que los picos obtenidos tienen un valor muy parecido (diferencia $< 290 \text{ cm}^{-1}$) al variar el disolvente, hecho que sugiere que su origen es debido a la transición HOMO \rightarrow LUMO de HPerPy (**27**) y no a una transferencia de carga.

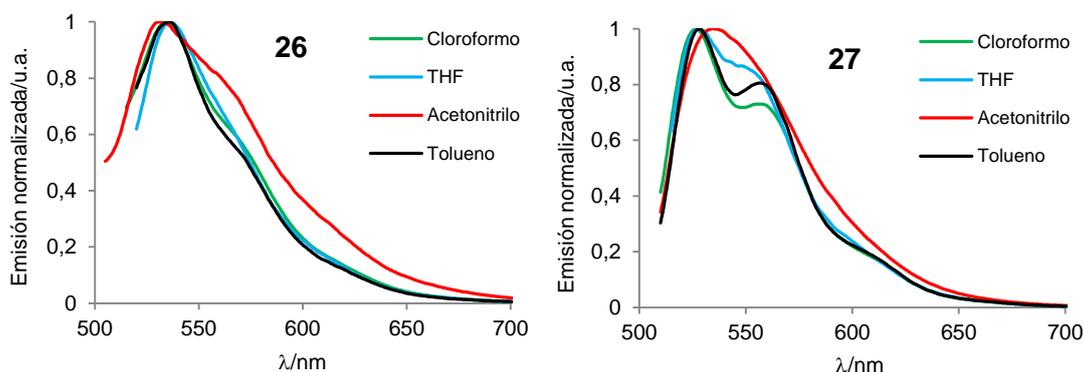


Figura 2.26. Espectros de emisión de los complejos de platino **26** y **27** en disolventes de distinta polaridad ($\sim 10^{-5} \text{ M}$) a 298 K.

Los complejos de paladio(II) presentan, en general, los máximos de emisión con mayores desplazamientos al rojo. Además, como ocurre en los espectros de absorción, se aprecia un

desplazamiento al rojo ligeramente mayor para los metalaciclos de seis eslabones que para los de cinco eslabones (880 cm^{-1} para los complejos con acetilacetato y 340 cm^{-1} para los complejos xantato).

En cuanto al complejo de plata(I) **34**, presenta una banda de emisión prácticamente idéntica a la de HPerPy (**22**) indicando que la coordinación de la plata al nitrógeno piridínico no modifica la emisión debida al fragmento de perileno pues los sistemas π del perileno y el fragmento piridínico no están acoplados, de acuerdo con la pobre coplanaridad encontrada en su estructura molecular.

La emisión máxima de los complejos obtenidos a partir del ligando HPerPy (**22**) se encuentra desplazada como máximo 3150 cm^{-1} al rojo (complejo **28**), dependiendo del metal de transición y la estructura del complejo (ver Tabla 2.7). Expresado según el metal y la estructura del complejo, este desplazamiento respecto de HPerPy sigue el mismo orden que ya se comentó en el apartado 2.3.1. En cuanto al desplazamiento de Stokes, no supera los 2110 cm^{-1} (complejo **30**) y sigue el siguiente orden según metales y estructura de los complejos: iridio(III) < paladio(II), metalacilo de 5 eslabones ~ platino(IV) < paladio(II), metalacilo de 6 eslabones < platino(II).

Se ha obtenido el espectro de emisión para los complejos **26**, **27**, **29** y **32** en una disolución en 2-metiltetrahydrofurano, al aire y desoxigenada, y a temperatura ambiente y a baja temperatura. En ningún caso se observa la aparición de alguna banda adicional que llevara a considerar algún fenómeno de fosforescencia. La única diferencia observada respecto a temperatura ambiente, además de un leve desplazamiento en los máximos de emisión ($< 540\text{ cm}^{-1}$), es la disminución de los procesos vibracionales, de tal manera que aumenta la resolución de la banda de emisión y se distingue mejor la estructura vibrónica (ver figuras 2.28).

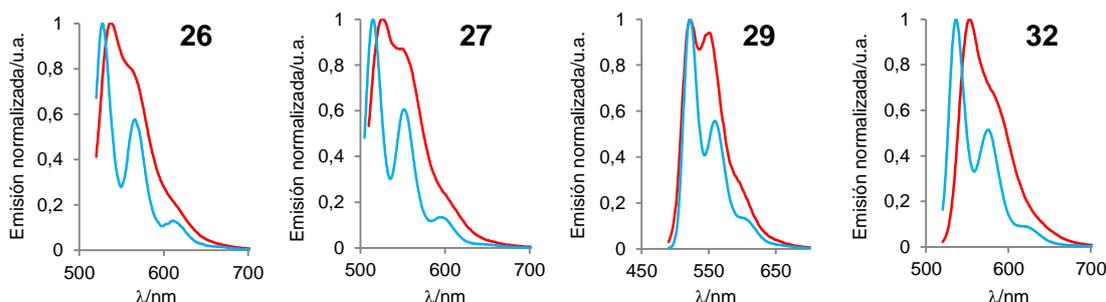


Figura 2.28. Espectros de emisión de los complejos de platino **26**, **27**, **29** y **32** en 2-metiltetrahydrofurano a temperatura ambiente (298 K, línea roja) y a baja temperatura (77 K, línea azul).

Tanto los desplazamientos de Stokes, bastante menores de 5000 cm^{-1} que sugieren fenómenos de fosforescencia,⁴² como los experimentos a baja temperatura y sobre todo los tiempos de vida de emisión medidos (los más altos no llegan a los 6 ns) indican que la emisión tiene carácter fluorescente. Este resultado contrasta con el presentado para complejos relacionados con pireno en lugar de perileno en sus estructura. Concretamente, para los compuestos con pireno comentados en el apartado 4.3.1 con

⁴² (a) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed.; Springer: New York, **2006**. (b) Guibault, G. *Fluorescence*, 2nd ed, Marcel Dekker, Inc., New York, **1990**.

platino(II) e iridio(III) se ha descrito fosforescencia ($\Phi_{\text{fos}} < 0.07$).^{3b,22} Incluso, recientemente se ha presentado un complejo de iridio(III) con ligando 2-(3-perilenil)-4-piridina, que presenta comportamiento fosforescente.⁴³ Ahora bien, en esta publicación los autores también exponen la débil emisión del complejo y las especiales condiciones de medida requeridas para la observación de esta emisión y de sus características. Asimismo, el distinto comportamiento fosforescente observado para los compuestos análogos con pireno y perileno que describe dicha publicación pone de manifiesto que cualquier comparación entre complejos similares, aunque con distintos policiclos aromáticos en su estructura, ha de establecerse con suma precaución.⁴⁴

La necesidad de recurrir a condiciones especiales de medida no es extraña si se tiene en cuenta que es muy frecuente en complejos basados en policiclos aromáticos la existencia de estados no radiativos térmicamente activados que desfavorecen los procesos luminiscentes.⁴⁵ Por esta razón a menudo para el estudio de esta clase de complejos se recurre a matrices cristalinas a baja temperatura, donde se inhiben los procesos vibracionales de desactivación del estado excitado. Precisamente, el estudio del complejo comentado de iridio(III) con un ligando similar a HPerPy se hace en condiciones de este tipo: en una matriz cristalina de butanonitrilo a 77 K.

2.3.4. Rendimientos cuánticos

El análisis de los rendimientos cuánticos presentados en la tabla 4.8 permite extraer algunas conclusiones que ayudan a comprender las propiedades fluorescentes de estos complejos. Para el ligando HPerPy el rendimiento cuántico es muy alto ($\Phi_{\text{fl}} = 0.82$), lo que indica que el sistema π del perileno está débilmente acoplado con el fragmento piridínico. Prácticamente el mismo rendimiento cuántico de fluorescencia muestra el complejo de plata(I) **34** ($\Phi_{\text{fl}} = 0.78$), donde se mantiene la no coplanaridad de perileno y metilpiridina, como se observa en la estructura de rayos X, y se conservan las propiedades fluorescentes. Que las propiedades fluorescentes del perileno no se vean apenas afectadas por el metal también ha sido encontrado en nuestro grupo con el ligando 3-tetrafluorofenil-perileno y sus complejos con el átomo metálico unido a través del tetrafluorofenilo, donde se comprobó el efecto de desacoplamiento de los sistemas π del perileno y el fragmento tetrafluorofenilo, provocado por la libertad de giro en torno al enlace que los une.^{41a}

En el resto de complejos, la metalación supone un aumento de la planaridad del ligando C^N y el metal unido directamente al perileno en la posición *orto* C(2), salvo para los derivados de paladio **29** y **30**, que están metalados en la posición *peri*-C(4). La comparación del rendimiento cuántico de los derivados de paladio con acac (**29**, $\Phi_{\text{fl}} = 0.47$; **32**, $\Phi_{\text{fl}} = 0.25$) denota la influencia de la posición de metalación, con un rendimiento notable en ambos casos, siendo prácticamente el doble si la metalación es en la posición *peri*-C(4). Esta relación a favor de la posición *peri* se mantiene para los derivados de paladio con xantato: **30** ($\Phi_{\text{fl}} = 0.055$), **33** ($\Phi_{\text{fl}} = 0.027$), con rendimientos claramente inferiores. Los

⁴³ Li, Z.; Cui, P.; Wang, C.; Kilina, S.; Sun, W. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 28764.

⁴⁴ Castellano, F. N.; Pomestchenko, I. E.; Shikhova, E.; Hua, F.; Muro, M. L.; Rajapakse, N. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1819.

⁴⁵ Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tamayo, A. B.; Oxgaard, J.; Goddard III, W. A.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9813.

anteriores valores para paladio nos indican que el ligando quelato unido a paladio influye notablemente y los derivados con acac presentan un rendimiento cuántico 10 veces superior que cuando es xantato el ligando auxiliar.

La comparación de los valores de rendimiento cuántico de los derivados **32** ($\Phi_f = 0.25$) y **26** ($\Phi_f = 0.011$) cuantifica la influencia del cambio de paladio por platino en este sistema. Hay una gran pérdida de emisión para el derivado de platino que puede justificarse por su mayor constante de acoplamiento espín-órbita. Como hemos visto en los derivados con la imina **1** o **11**, el cambio en el estado de oxidación del platino también repercute en el valor del rendimiento cuántico de fluorescencia, y el derivado de platino(IV) **27** ($\Phi_f = 0.20$) presenta una emisión casi 20 veces más intensa que el derivado de platino(II) **26** ($\Phi_f = 0.011$).

El hecho de que tanto el estado de oxidación del platino como el ligando auxiliar influyan tanto en la fluorescencia del complejo recuerda la situación presentada en el capítulo 1 con las iminas, en cuanto a la existencia de efecto PET. La coordinación del metal aumenta la planaridad del ligando PerPy y el efecto PET del resto piridínico sobre el perileno. La mayor planaridad obtenida con los metalaciclos de cinco eslabones frente a los de seis, observada en las estructura cristalinas obtenidas por difracción de rayos X, debe ser la causa de su diferente intensidad de luminiscencia, pues el efecto PET de la metilpiridina sobre el perileno será más intenso cuanto más coplanares se dispongan ambos fragmentos. Por otro lado, este efecto se modifica según sea la densidad electrónica del metal, que está influida por los ligandos a los que está unido. Con acetilacetato será menor que con xantato y el metal reducirá el efecto PET, aumentando la intensidad de fluorescencia. Sin embargo, los datos también apuntan a que la influencia del metal es desigual cuando está unido directamente al núcleo de perileno en la posición orto o en la posición peri.

Los valores de rendimiento cuántico para los derivados de iridio son los más bajos (**23**, $\Phi_f = 0.004$; **24**, $\Phi_f = 0.002$; **25**, $\Phi_f = 0.01$), de acuerdo con su alta constante de acoplamiento espín-órbita que induce el cruce entre sistemas e inhibe la emisión fluorescente como vía de desactivación del estado excitado. El alejamiento del metal del núcleo poliaromático en el complejo **25** mediante la inserción de la DMAD es algo efectivo para disminuir el efecto del metal sobre la fluorescencia, y la intensidad de la emisión se multiplica por cinco ($\Phi_f = 0.01$).

2.4. Resumen

Se ha descrito la síntesis y determinación estructural de varios complejos de platino(II), platino(IV), iridio(III), paladio(II) y plata(I) a partir de la 2-(3-perilenil)-4-metilpiridina. La reacción de esta perileno-piridina con K_2PtCl_4 o $IrCl_3$ muestra selectividad para la posición *orto*, conduciendo a endo-metalacilos de cinco eslabones. Este resultado contrasta con el obtenido para paladio(II), que en su reacción con $Pd(OAc)_2$ puede conducir a metalacilos de cinco o de seis eslabones, según las condiciones.

Ha sido resuelta la estructura cristalina por difracción de rayos X de seis de los complejos sintetizados que confirma la disposición de los ligandos alrededor del centro metálico, y permiten conocer la diferente planaridad de los fragmentos 4-metilpiridina y perileno según el tipo de metalacilo formado. Cabe destacar el grado de torsión alcanzado por el perileno en el complejo de paladio(II) con ligando acetilacetato formando un metalacilo de seis eslabones.

Se ha estudiado la influencia en las propiedades fotofísicas de la perileno-piridina por la coordinación de los diferentes MLn. Para el complejo de platino(II) el espectro de absorción muestra en el visible dos zonas diferentes. La de menor energía se debe a las transiciones HOMO \rightarrow LUMO del ligando HPerPy y se encuentra aproximadamente igual de desplazada al rojo que la banda análoga en metalacilos de paladio(II) de cinco eslabones. La de mayor energía tiene su origen en transferencias de carga metal-ligando, según indican los cálculos teóricos TD-DFT realizados, y sólo se aprecia experimentalmente para este complejo de platino(II). Para los complejos de paladio(II) con metalacilo de seis eslabones tanto la absorción como la emisión se encuentran más desplazadas al rojo. En los complejos de iridio(III) se aprecia una banda a menores energías que puede tener su origen en transferencias de carga típicas de complejos de iridio ($^1MLCT/{}^3MLCT$).

Los complejos de platino(II) e iridio(III) exhiben una fluorescencia débil en disolución a temperatura ambiente, con menores rendimientos cuánticos de emisión que los complejos análogos de paladio(II), probablemente por su mayor constante de acoplamiento espín-órbita conduce a procesos de desactivación del estado excitado por cruce entre sistemas. La diferente fluorescencia del complejo de platino(IV) y la de los complejos de paladio(II) según el ligando auxiliar lleva a considerar la existencia de efecto PET de la metilpiridina sobre el perileno. Sin embargo, la mayor fluorescencia de los metalacilos de seis eslabones respecto de los de cinco eslabones sugiere que el efecto PET está condicionado por la coplanaridad del ligando HPerPy.

Capítulo 3

Complejos con 3-perilenildifenilfosfina

3.1. Introducción y objetivos

Los ligandos fosfina han sido ampliamente estudiados en química organometálica por su capacidad para estabilizar metales en bajos estados de oxidación,¹ aunque también se ha probado su capacidad para coordinarse a metales de transición con altos estados de oxidación.² Se trata de ligandos blandos, y sus propiedades electrónicas, estéricas y estereoquímicas varían según los sustituyentes unidos al átomo de fósforo.³ Por tanto, la elección correcta del ligando fosfina en la síntesis de un complejo organometálico permite controlar su entorno electrónico y estérico. Tal capacidad es muy útil para optimizar la actividad de catalizadores homogéneos y es la razón de la existencia de una gran variedad de catalizadores homogéneos con ligandos fosfina.⁴ La versatilidad de estos ligandos se puede apreciar también en los ligandos fosfina bidentados, conocidos por tener varios modos de coordinación. Esta característica les permite actuar como puente o como quelato en complejos polinucleares y en ocasiones modular propiedades moleculares.^{5,6} Ejemplos de esta modulación se pueden encontrar en estudios de reactividad,^{5a,7} regioselectividad,⁸ y catálisis⁹ realizados en complejos con ligandos difosfina cuyas propiedades dependen, entre otros factores, del ángulo de mordedura de dicho ligando auxiliar.

Todas estas cualidades químicas han hecho que esta clase de compuestos sean interesantes también para el desarrollo de nuevos materiales con propiedades ópticas. La posibilidad de modificar químicamente los centros de fósforo permite crear diversidad estructural y un eficiente cambio en las propiedades fotofísicas de fosfinas basadas en sistemas π -conjugados.¹⁰ Además, la capacidad de los centros fosforados de coordinarse a metales de transición ofrece posibilidades de diseñar arquitecturas supramoleculares con diferentes organizaciones de los sistemas π . Bajo estas premisas se han descrito diversas arilfosfinas derivadas de policiclos aromáticos como antraceno, fenantreno o

¹ (a) Collman, J. P.; Hegedeus, L. S.; Norton, J. R.; Kinke, R. G. *Principles and Applications of Organometallic Metal Chemistry, Mill Valley, C.* **1987**, 67. (b) Burt, J.; Levason, W.; Reid, G. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 260, 65.

² Montilla, F.; Monge, A.; Gutiérrez-Puebla, E.; Pastor, A.; del Río, D.; Hernández, N. C.; Sanz, J. F.; Galindo, A. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4462.

³ (a) Fey, N.; Orpen, A. G.; Harvey, J. N. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 704. (b) Wang, J.; Bai, F.-Q.; Xia, B.-H.; Zhang, H.-X. *J. Phys. Chem.* **2011**, 115, 11689.

⁴ (a) Au-Yeung, T. T. L.; Chan, A. C. S. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2151. (b) Li, Y.-M.; Kwong, F.-Y.; Yu, W.-Y.; Chan, A. S. C. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2119. (c) Fogg, D. E.; dos Santos, E. N. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2365. (d) Shimizu, H.; Nagasaki, U.; Saito, T. *Tetrahedron* **2005**, 61, 5405. (e) Swor, C. D.; Tyler, D. R. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2860.

⁵ (a) Zheng, F.; Hutton, A. T.; van Sittert, C. G. C. E.; Gerber, W. J.; Mapolie, S. F. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 1969. (b) Nabavizadeh, S. M.; Amini, H.; Shahsavari, H. R.; Namdar, M.; Rashidi, M.; Kia, R.; Hemmateenejad, B.; Nekoeinia, M.; Ariafard, A.; Hosseini, F. N.; Gharavi, A.; Khalafi-Nezhad, A.; Sharbati, M. T.; Panahi, F. *Organometallics* **2011**, 30, 1466.

⁶ (a) Williams, J. A. G.; Develay, S.; Rochester, D. L.; Murphy, L. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 2596. (b) Yam, V. W.; Cheng, E. C. *Gold Bulletin* **2001**, 34, 20.

⁷ (a) Nielsen, M. C.; Bonney, K. J.; Schoenebeck, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5903. (b) Hong, F.-E.; Chang, Y.-C.; Chang, C.-P.; Huang, Y.-L. *Dalton Trans.* **2004**, 157. (c) van Haaren, R. J.; Zuidema, E.; Fraanje, J.; Goubitz, K.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; van Strijdonck, G. P. F. *C. R. Chimie* **2002**, 5, 431.

⁸ (a) Daniels, D. S. B.; Jones, A. S.; Thompson, A. L.; Paton, R. S.; Anderson, E. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1915. (b) Hu, J.; Yip, J. H. K. *Organometallics* **2009**, 28, 1093.

⁹ (a) van Leeuwen, P. W. N. M.; Kamer, P. C. J.; Reek, J. N. H.; Dierkers, P. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2741. (b) Chaplin, A. B.; Hooper, J. F.; Weller, A. S.; Willis, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4885.

¹⁰ Vogler, A.; Kunkely, H. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 230, 243.

heteroarilfosfinas.^{11,12} Un ejemplo de la variación de las propiedades luminiscentes de una fosfina poliaromática es el complejo de oro de la Figura 3.1. La incorporación de un átomo pesado, oro(I), al 9-difenilfosfinofenantreno cambia el comportamiento fluorescente, debido al grupo aromático fenantreno, por fosforescente.¹³

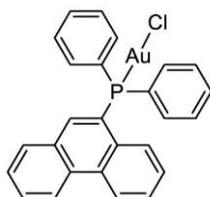


Figura 3.1. Derivado de Au(I) con 9-difenilfosfinofenantreno

Este tipo de estudios también han sido ampliamente abordados por el grupo de J. H. K. Yip de la Universidad de Singapur para complejos basados en difenilfosfinas de pireno, como los de la Figura 3.2.¹⁴

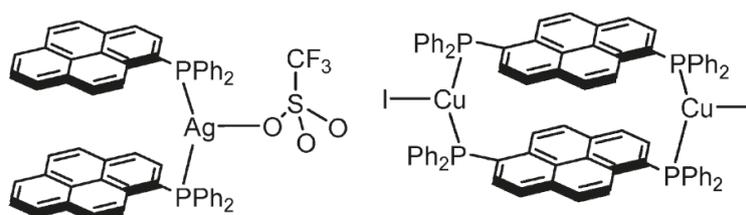


Figura 3.2. Derivados de 1-difenilfosfina- y 1,6-bis(difenilfosfina)-pireno

Otra posibilidad es la obtención de complejos ciclometalados a partir de arilfosfinas. Desde que se describió la ciclometalación de la trifenilfosfina se han descrito complejos con hasta tres y cuatro ciclos como el antraceno y el pireno.^{15,16} El acceso a la densidad electrónica del sistema π por parte del metal unido al núcleo aromático hace que estos complejos también posean propiedades fotofísicas notables,¹⁷ y se les puede encontrar formando parte incluso de OLED.¹⁸ Un ejemplo de esta aplicación es el complejo de la Figura 3.3.

¹¹ (a) Muller, T. E.; Green, J. C.; Mingos, D. P. M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 313. (b) Barranco, E. M.; Laguna, A.; Jones, P. G.; Ahrens, B. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 680. (c) Gimeno, M. C.; Jones, P. C.; Laguna, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 206. (d) Yip, J. H. K.; Prabhavathy, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2159.

¹² Baumgartner, T.; Réau, R. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4681.

¹³ (a) Osawa, M.; Hoshino, M.; Akita, M.; Wada, T. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1157. (b) Osawa, M.; Hoshino, M.; Hashizume, D. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *436*, 89. (c) Osawa, M.; Hoshino, M.; Wada, T.; Araki, Y.; Ito, O. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *427*, 338.

¹⁴ Hu, J.; Nguyen, M.-H.; Yip, J. H. K. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7429.

¹⁵ Mohr, F.; Privér, S. H.; Bhargava, S. K.; Bennett, M. A. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1851.

¹⁶ (a) Hu, J.; Lin, R.; Yip, J. H. K.; Wong, K.-Y.; Ma, D.-L.; Vittal, J. J. *Organometallics* **2007**, *26*, 6533. (b) Hu, J.; Yip, J. H. K.; Ma, D.-L.; Wong, K.-Y.; Chung, W.-H. *Organometallics* **2009**, *28*, 51.

¹⁷ Lin, C.-H.; Chi, Y.; Chung, M.-W.; Chen, Y.-J.; Wang, K.-W.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T.; Hung, W.-Y.; Chiu, H.-C. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1132.

¹⁸ (a) Chi, Y.; Chou, P.-T. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 638. (b) Du, B.-S.; Lin, C.-H.; Chi, Y.; Hung, J.-Y.; Chung, M.-W.; Lin, T.-Y.; Lee, G.-H.; Wong, K.-T.; Chou, P.-T.; Hung, W.-Y.; Chiu, H.-C. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8713.

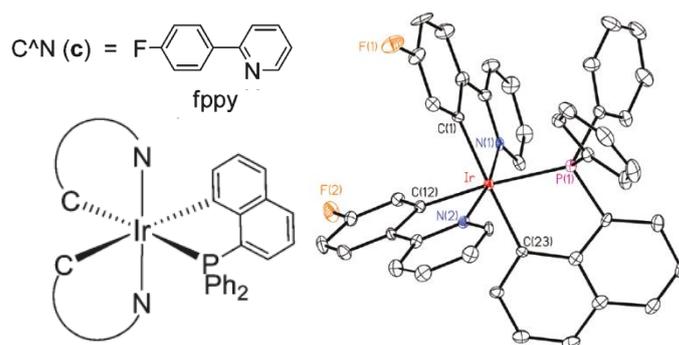
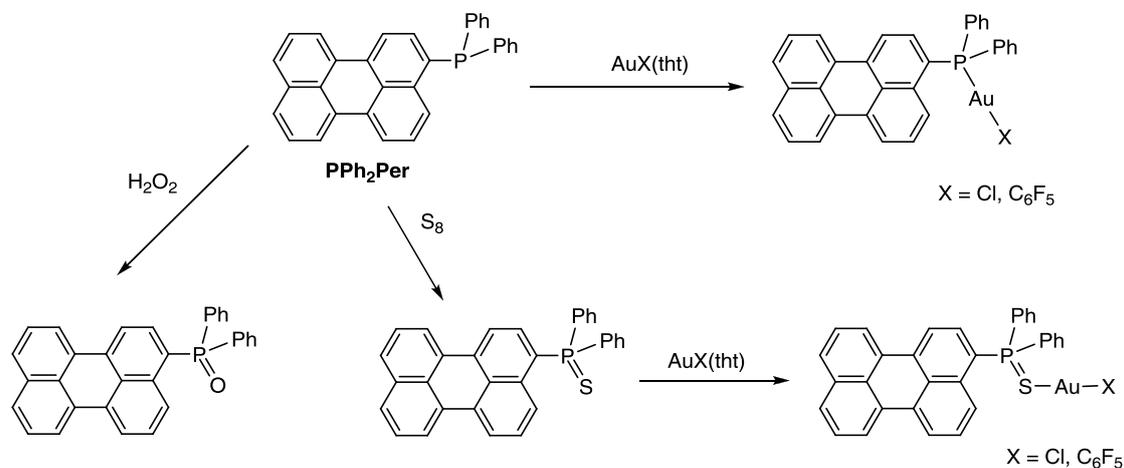


Figura 3.3. Complejo de iridio(III) con un ligando difenil-(1-naftil)-fosfina

En el año 2005 se publicó la síntesis de la 3-perilendifenilfosfina (PPh_2Per) en el contexto del control y seguimiento de la peroxidación de lípidos en materiales biológicos.¹⁹ El objetivo era sustituir a la difenilfosfina de pireno, caracterizada porque sus longitudes de onda de excitación y emisión se sitúan en la región UV. De esta manera la muestra biológica no sufriría los daños de esta radiación en el proceso de monitorización de la actividad de los lípidos de la membrana celular.

En el desarrollo de nuevos sistemas π conjugados que contienen fósforo, paralelamente en nuestro grupo y en el marco de la realización de la tesis doctoral de Sergio Lentijo, se realizó la síntesis a partir de perileno de PPh_2Per , de sus especies oxidadas y de la coordinación a oro(I) de PPh_2Per y su sulfuro SPPH_2Per (Esquema 3.1).



Esquema 3.1. Síntesis de compuestos a partir de PPh_2Per realizada en nuestro grupo

El estudio de las propiedades ópticas permitió iniciar la comprensión de la implicación del par de electrones solitario del átomo de fósforo en el sistema π del perileno. La coordinación de este par electrónico inhibe el efecto PET que ejercen sobre el perileno y es responsable de la recuperación de la fluorescencia del perileno ($\Phi_{\text{fl}} = 0.13$ para PPh_2Per y alrededor de 0.80 para el resto de los compuestos).

¹⁹ Chotimarkorn, C.; Nagasaka, R.; Ushio, H.; Ohshima, T.; Matsunaga, S. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2005**, *338*, 1222.

Estos resultados son alentadores para, utilizando la capacidad para coordinarse a otros centros metálicos (Ir, Ru, Pd, Pt) de esa fosfina, preparar diferentes compuestos de coordinación que permitan profundizar en el conocimiento de sus propiedades fotofísicas.

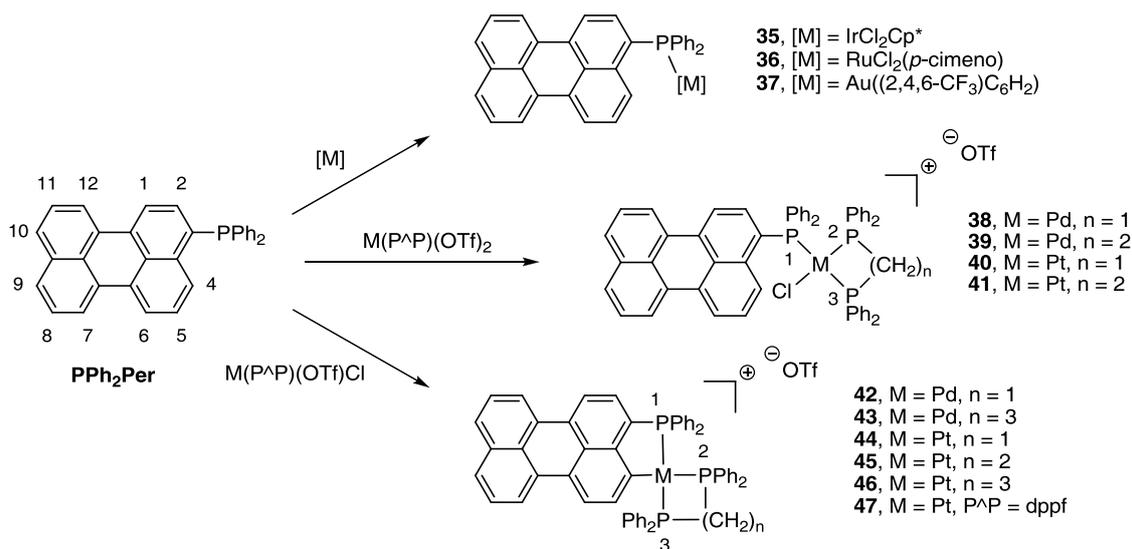
La fosfina PPh₂Per ha permitido además el acceso a derivados ciclometalados de paladio(II) y platino(II) en los que el metal está unido directamente al core del perileno y pueden ser comparados con los descritos para pireno y antraceno.¹⁶ El objetivo ha sido, asimismo, estudiar la variación de las propiedades ópticas que produzca la ciclometalación y el cambio de metal, además de la geometría del ligando auxiliar.

3.2. Discusión de resultados

3.2.1. Síntesis y caracterización de los compuestos de iridio(III), rutenio(III), oro(I), paladio(II) y platino(II)

Para la síntesis del ligando PPh₂Per se adiciona en primer lugar el derivado litiado a una disolución del precursor 3-bromoperileno en THF a -70°C, y después de PPh₂Cl, lleva a la obtención de un sólido amarillo, que se purifica en columna con diclorometano como eluyente. El compuesto es estable al aire y en estado sólido, pero en una disolución sin desoxigenar y por radiación de la luz del día se oxida con facilidad. Por esta razón, tanto la purificación por cromatografía como la manipulación de disoluciones que contienen la PPh₂Per se hace evitando la luz. El espectro de RMN de ¹H tiene un sistema de señales solapadas en la zona aromática entre 8.3 y 7.0 ppm, más complicado de lo habitual en los derivados de perileno por la presencia añadida de los hidrógenos de los grupos fenilo de la fosfina. El espectro RMN de ³¹P{¹H} muestra un singlete a -12.8 ppm.

La formación de complejos mononucleares con el ligando PPh₂Per coordinado a distintos metales de la segunda y tercera serie de transición de la tabla periódica se representa en el Esquema 3.2. Todas las reacciones han sido realizadas bajo atmósfera de nitrógeno y protegidas de la luz.



Esquema 3.2

La obtención de los complejos de iridio **35** y rutenio **36** se consigue mediante agitación a reflujo en THF de PPh₂Per con [IrCl₂Cp*]₂ o [RuCl₂(*p*-cimeno)]₂ (durante 3 y 6 horas, respectivamente).²⁰ Los complejos se aíslan llevando a sequedad las disoluciones y lavando con THF y éter dietílico el residuo formado a temperatura ambiente (ya en frío) obteniéndose rendimientos moderados (68 y 46%, respectivamente).

La reacción de sustitución del ligando tetrahidrotiofeno por PPh₂Per en el precursor [Au((2,4,6-CF₃)C₆H₂)(tht)], también en THF pero a temperatura ambiente, conduce a la formación del complejo de oro **37**. La evaporación del disolvente y el lavado del residuo resultante proporciona un sólido de color amarillo con un alto rendimiento (98%).

Los espectros de RMN de ³¹P{¹H} de los tres derivados anteriores muestran un singlete en todos los casos, con diferente efecto en el desplazamiento químico respecto de la PPh₃ según el compuesto (mayor para Ir y Rh y menor para Au): 5.6 ppm para el complejo de iridio **40** (2.7 ppm con PPh₃),²¹ 32.4 ppm para el complejo de rutenio **41** (23.1 ppm con PPh₃),²² y 36.8 ppm para el complejo de oro **42** (42.3 ppm con PPh₃).²³ El complejo de oro(I) ha sido caracterizado además por ¹⁹F-RMN, presentando dos singletes a -56.0 (F^{orto}) y -62.8 ppm (F^{para}).

La reacción para la síntesis de los complejos de paladio(II) y platino(II) **38-47** es común a ambos metales, variando para cada complejo los tiempos de reacción y las cantidades de reactivos utilizados. La primera parte de la reacción consiste en la extracción de uno o de los dos cloros con AgOTf de los derivados con la difenilfosfina correspondiente [M(P^AP)Cl₂]. Se utiliza un ligero exceso (5%) de AgOTf por cada cloro que se quiere extraer, protegiendo la reacción de la luz durante todo el proceso. La

²⁰ (a) Paz-Michel, B.; Cervantes-Vazquez, M.; Paz-Sandoval, M. A. *Inorg. Chimica Acta* **2008**, *361*, 3094. (b) Rodríguez, L. I.; Rossell, O.; Seco, M.; Muller, G. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 851.

²¹ Paz-Michel, B.; Cervantes-Vazquez, M.; Paz-Sandoval, M. A. *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, *361*, 3094.

²² Hodson, E.; Simpson, S. J. *Polyhedron* **2004**, *23*, 2695.

²³ Espinet, P.; Martín-Barrios, S.; Villafañe, F.; Jones, P. G.; Fischer, A. K. *Organometallics* **2000**, *19*, 290.

finalización de la reacción, que se completa en aproximadamente 24 horas, se comprueba por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, eliminado por filtración el precipitado de cloruro de plata formado.

En la segunda parte de la reacción se filtra el precipitado de cloruro de plata formado y a esta disolución se le añade otra con el ligando PPh_2Per , también en ausencia de luz. En esta parte es importante controlar el tiempo de reacción para la formación de los complejos de coordinación de fórmula general $[\text{M}(\text{dppe})\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{Per})](\text{OTf})$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$), ya que se ha detectado cierta tendencia del complejo a formar el complejo ciclometalado correspondiente si se mantiene en disolución más tiempo del necesario. Las disoluciones se llevan a sequedad y es necesaria la purificación de los residuos obtenidos por recristalización (en algún caso requiere varias repeticiones) como resultado de la presencia de pequeñas impurezas de solubilidad parecida. No ha resultado posible la síntesis de los complejos de coordinación con ligando dppp ($n = 3$) ni el complejo ciclometalado de paladio(II) con dppe ($n = 2$). Las reacciones proporcionan finalmente los complejos **38-47** como sólidos con colores que varían entre el amarillo y el naranja, y con una solubilidad notable en los disolventes orgánicos habituales.

En el caso de los complejos ciclometalados **42-47** se observa por ^1H -RMN un único tipo de compuesto, en cuanto a la ausencia de singletes debidos a H^1 . Esto ratifica la metalación exclusiva en la posición C(4) del perileno, resultado predecible si se considera que la metalación en C(2) hubiera dado lugar a metalaciclos de cuatro eslabones menos estables y fácilmente diferenciables por RMN de ^{31}P . Todos los espectros de RMN de ^1H presentan un aspecto muy complicado en su zona aromática (entre 8.5 y 7.1 ppm), sobre todo por el solapamiento de las señales de los grupos fenilo de la difosfina y PPh_2Per , además de los hidrógenos aromáticos del fragmento de perileno. Esta abundancia de protones aromáticos impide que se aprecie en el caso de los metalaciclos de platino los satélites de ^{195}Pt que acompañan a la señal debida a H^5 . En general, no se aprecia diferencia en los espectros de ^1H -RMN entre metalaciclos de paladio o platino al pasar del complejo coordinado al ciclometalado, salvo en la suma de las integrales de las señales de la zona aromática y en las señales de los grupos $-\text{CH}_2-$ de la difosfina en la zona alifática. Resultan más informativos y simples de analizar los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN. Por ejemplo, la presencia de satélites de ^{195}Pt en todas las señales hace evidente la coordinación del platino(II) a todos los átomos de fósforo. Además, para los complejos ciclometalados se puede descartar la metalación en el C(2) del perileno con formación del correspondiente ciclo de cuatro eslabones, menos estables que los de cinco eslabones, aunque conocido para derivados metalados de PPh_3 con platino, porque debiera aparecer una señal para el átomo de fósforo de PPh_2Per entre -70 y -80 ppm.²⁴

Los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de los complejos **38-47** consisten en dobletes de dobletes mutuamente acoplados, flanqueados en el caso de los complejos de platino(II) por los satélites de ^{195}Pt (ver Figura 3.4 y Figura 3.5). Las señales se asignan de acuerdo con los acoplamientos $^2J_{\text{P-P}}$ y con los desplazamientos químicos (Tabla 3.1). El análisis de estas constantes de acoplamiento muestra que dos de los átomos de fósforo en cada complejo tienen una constante $^2J_{\text{P-P}}$ de 342-467 Hz, lo que sugiere que estos dos átomos de fósforo se disponen *trans* el uno al otro (P^1 y P^3). Esta asignación para los complejos de platino se apoya además en una $^1J_{\text{Pt-P}}$ de 2060-2900 Hz, también característica de átomos de fósforo dispuestos en *trans*.

²⁴ Bennett, M. A.; Bhargava, S. K.; Privér, S. H.; Willis, A. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3467.

Las señales están adicionalmente divididas por el espín nuclear del tercer átomo de fósforo (P³), que de acuerdo a su pequeña ²J_{P-P} de 6-79 Hz debe estar situado en posición *cis* a los otros dos átomos de fósforo (mutuamente *trans*). Para los complejos de platino, la influencia *trans* permite apreciar adicionalmente una gran diferencia en el valor de la constante ¹J_{Pt-P2} según se trate del complejo de coordinación (Cl en *trans*, ¹J_{Pt-P} = 3030-3530 Hz) o del ciclometalado (C_{Per} aromático σ-dador en *trans*, ¹J_{Pt-P} = 1410-1860 Hz). En la Tabla 3.1 se presentan los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento asignados de esta manera para los complejos **38-47**.

Tabla 3.1. Valores de δ y J de los espectros RMN de ³¹P{¹H} de los complejos **38-47**

Compuesto	δ (ppm)			Constantes de acoplamiento (Hz)					
	P ¹	P ²	P ³	¹ J _{Pt-P1}	¹ J _{Pt-P2}	¹ J _{Pt-P3}	² J _{P1-P2}	² J _{P1-P3}	² J _{P2-P3}
38	18.3	-38.2	-46.3				79.5	467.2	79.3
39	20.1	65.2	67.2				19.5	417.6	6.5
40	17.6	-52.1	-49.2	2374	3034	2058	6.6	411.0	66.0
41	20.9	44.5	55.0	2357	3532	2451	15.4	389.0	6.1
42	53.6	-24.8	-18.4				21.9	355.2	59.1
43	54.0	-5.5	11.9				31.0	334.3	63.5
44	41.4	-33.5	-25.4	2810	1412	2438	15.0	360.0	41.1
45	56.3	42.7	43.8	2748	1734	2753	6.6	344.7	17.9
46	43.4	-9.6	8.7	2777	1683	2728	21.0	342.3	35.2
47	48.4	15.6	27.7	2900	1856	2843	22.2	364.2	25.9

En las Figuras 3.4 y 3.5 se presentan los espectros de ³¹P{¹H}-RMN de los complejos **40** y **44** (complejo de coordinación y ciclometalado de platino(II) con dppm).

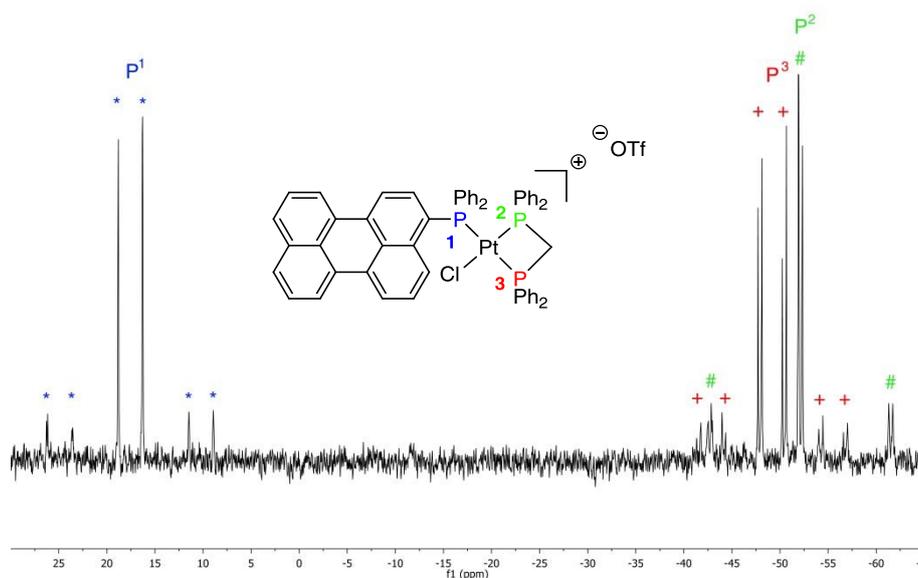


Figura 3.4. Espectro de ³¹P{¹H}-RMN del complejo de coordinación **40**

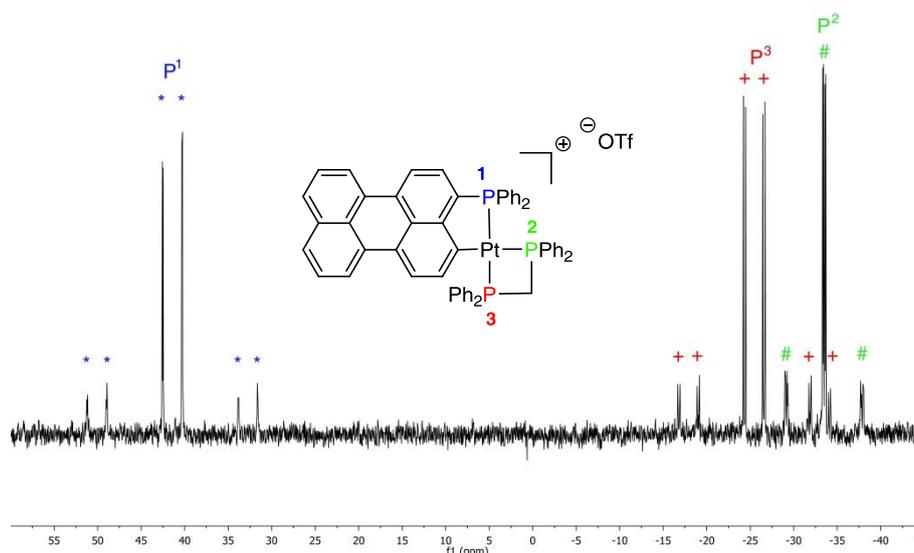


Figura 3.5. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN del complejo ciclometalado **44**

La presencia de ligandos quelato en la estructura tiene un efecto significativo en los desplazamientos químicos de P^2 y P^3 del espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.²⁵ Para los complejos no ciclometalados **38-41**, el desplazamiento químico de P^1 (en el intervalo 17.6 - 20.9 ppm), tanto para paladio como para platino, se observa ligeramente más apantallado si se trata de dppm en lugar de dppe. Para los complejos ciclometalados P^1 , formando parte ahora de un ciclo de cinco eslabones, aparece más desapantallado (en el intervalo 41.4 – 56.3 ppm). A excepción del complejo **47**, para todos los complejos los valores de las constantes de acoplamiento $^1J_{\text{Pt-P}^2}$ y $^1J_{\text{Pt-P}^3}$ siguen el mismo orden ya descrito en la bibliografía: $\text{dppm} < \text{dppp} < \text{dppe}$.²⁵ En general, tanto los desplazamientos químicos como las constantes de acoplamiento están de acuerdo con lo publicado para complejos de coordinación y ciclometalados derivados de pireno y antraceno.^{8b,16}

Los complejos son isoméricamente puros, aunque en algún caso hemos advertido cierta inestabilidad cuando están en disolución durante un tiempo prolongado. Por ejemplo, para los complejos de pireno análogos a los compuestos **38-47** se ha descrito una lenta descomposición en disoluciones diluidas de diclorometano, para los que se propone la progresiva formación del estable *cis*-Pt(dppm)Cl₂ en disolventes clorados.^{16b} En nuestro caso, se ha detectado que los complejos de coordinación de paladio(II) **38-39** también tienden a descomponerse en disoluciones diluidas ($\sim 10^{-5}$ M) como las que se utilizan en la caracterización fotofísica, sin embargo se han podido caracterizar mediante RMN y análisis elemental. Se contemplan tanto la descomposición como la ciclometalación como opciones que expliquen la evolución de estos compuestos en disoluciones diluidas.

²⁵ Garrou, P. E. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 229.

3.2.2. Estructuras cristalinas

En la Figura 3.5 se muestra la estructura molecular de los complejos catiónicos **38**, **40** y **41** y las distancias y ángulos más relevantes se recogen en la Tabla 3.2. Las estructuras cristalinas en todos los casos confirman las estructuras propuestas en el Esquema 3.2.

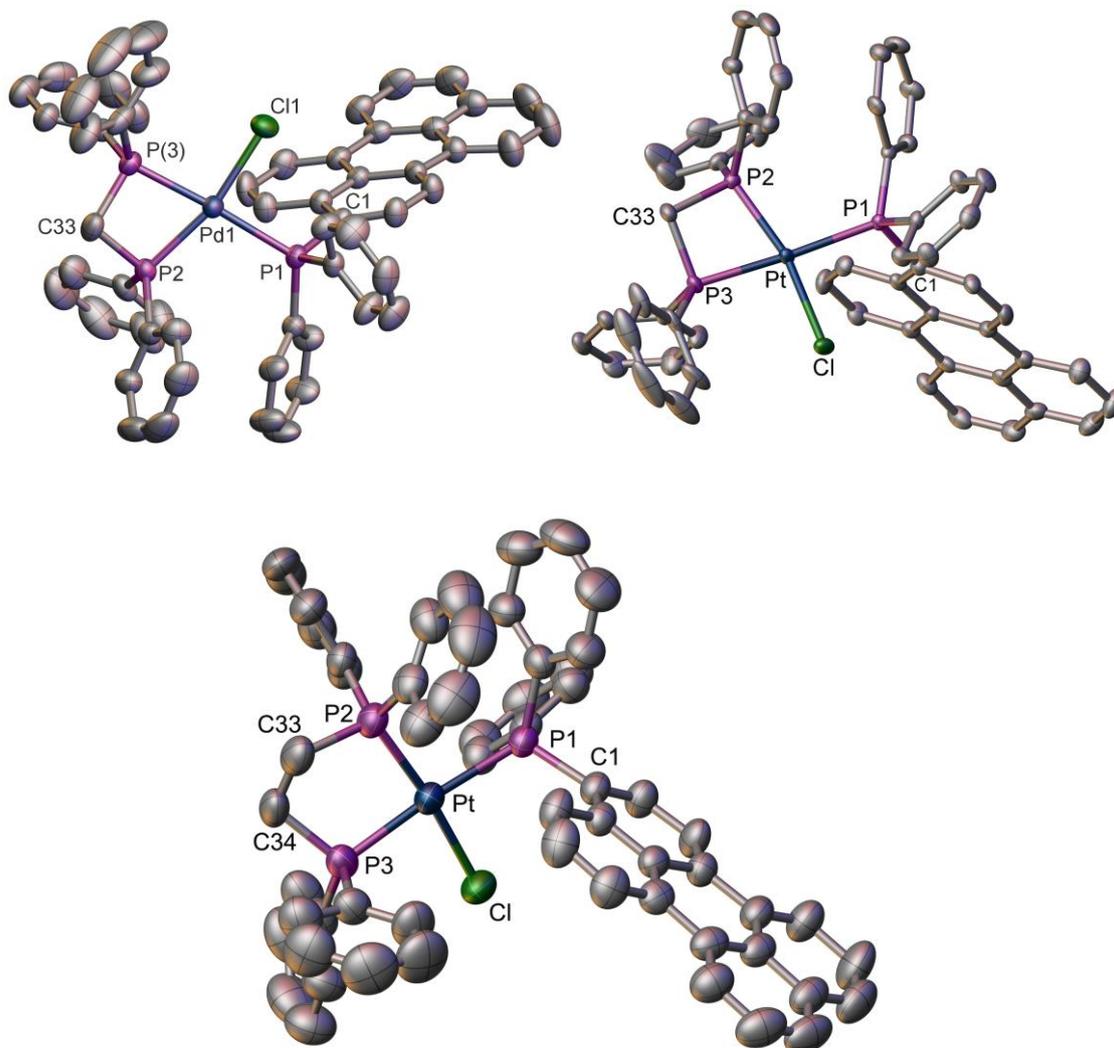


Figura 3.6. Estructura cristalina de los complejos **38** (arriba, izquierda), **40** (arriba, derecha) y **41** (abajo). Los átomos de H y los aniones han sido omitidos.

Las estructuras de los $[MCl(PPh_2Per)(P-P)]$ complejos catiónicos de paladio **38** y de platino **40** y **41** son muy similares. Muestran el centro metálico en una geometría planocuadrada ligeramente distorsionada que está formada por un átomo de Cl y tres de fósforo (uno del ligando PPh_2Per y dos de la difosfina, dppm o dppe). La máxima desviación se encuentra en los derivados con dppm donde el ángulo de mordedura P(2)–M–P(3) ($72.23(4)^\circ$ para **38**, $72.81(4)^\circ$ para **40**) y el ángulo P(2)–M–Cl ($165.99(4)^\circ$ para **38**, $166.75(4)^\circ$ para **40**). Para el derivado de platino con dppe **41** esos ángulos son $85.27(4)^\circ$ y $173.64(3)^\circ$, respectivamente, más cercanos a los valores ideales. Las distancias M–Cl son similares a las

de derivados relacionados.^{16b,26} Las distancias M–P(1) son ligeramente mayores que las distancias M–P(2) y M–P(3) en las que están involucrados los átomos de fósforo del ligando quelato dppm o dppe. Las distancias M–P(2) son ligeramente más cortas que las otras dos distancias M–P debido a que P(2) está *trans* al débil ligando σ -dador Cl⁻, mientras que en las otras dos están *trans* P(1) a P(3), siendo siempre la mayor la distancia M–P(1) en la que está involucrado el fragmento de perileno.

Tabla 3.2. Distancias [Å] y ángulos [°] más relevantes para los derivados **38**, **40** y **41**

	38	40	41
M–Cl	2.3331(12)	2.3447(12)	2.3442(9)
M–P(1)	2.3790(10)	2.3599(12)	2.3592(9)
M–P(2)	2.2617(12)	2.2984(12)	2.2432(9)
M–P(3)	2.2991(11)	2.2387(12)	2.2861(10)
Cl–M–P(1)	89.04(4)	88.65(4)	86.17(3)
P(2)–M–Cl	165.99(4)	166.75(4)	173.64(3)
P(2)–M–P(1)	104.56(4)	104.06(4)	100.17(3)
P(2)–M–P(3)	72.23(4)	72.81(4)	85.27(4)
P(3)–M–Cl	94.24(4)	94.53(4)	88.38(3)
P(3)–M–P(1)	176.49(4)	176.73(4)	174.50(3)

El fragmento de perileno se mantiene casi plano (el ángulo diedro entre los dos grupos naftaleno es de 4.92° (para **38**), 5.08° (**40**) y 6.08° (**41**), formando su plano medio con el plano de coordinación un ángulo de 74.40°, 74.40°, 65.52°, respectivamente. Las moléculas de los derivados con dppm se empaqueta formando pares mediante π – π *stacking* de los perileno con una distancia entre los planos de 3.427 Å (para **38**) y 3.386 Å (para **40**) (ver Figura 3.7).

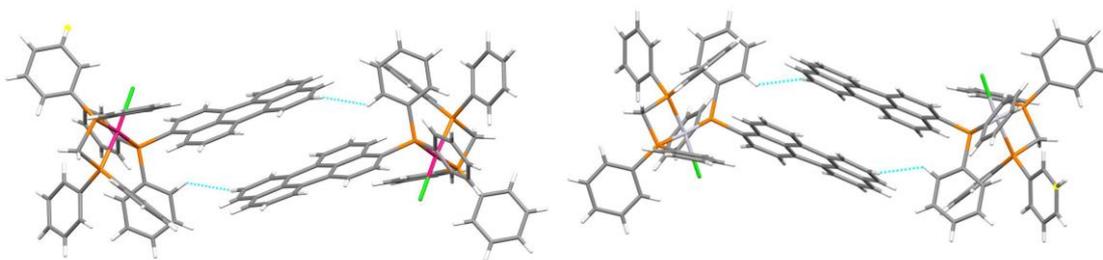


Figura 3.7. Interacción intermolecular π – π *stacking* de los fragmentos de perileno en **38** (izquierda) y **40** (derecha).

En la Figura 3.8 se muestra la estructura molecular de los complejos catiónicos **42**, **44** y **47** a partir del estudio por difracción de Rayos X. La Tabla 3.3 recoge las distancias y ángulos de enlace más relevantes.

²⁶ (a) Steffen, W. L.; Palenik, G. J. *Inorg.Chem.* **1976**, *15*, 2432. (b) Babai, A.; Deacon, G. B.; Erven, A. P.; Meyer, G. Z. *Anorg.Allg.Chem.* **2006**, 632, 639. (c) Farrar, D. H.; Ferguson, G. J. *Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1982**, *12*, 465.

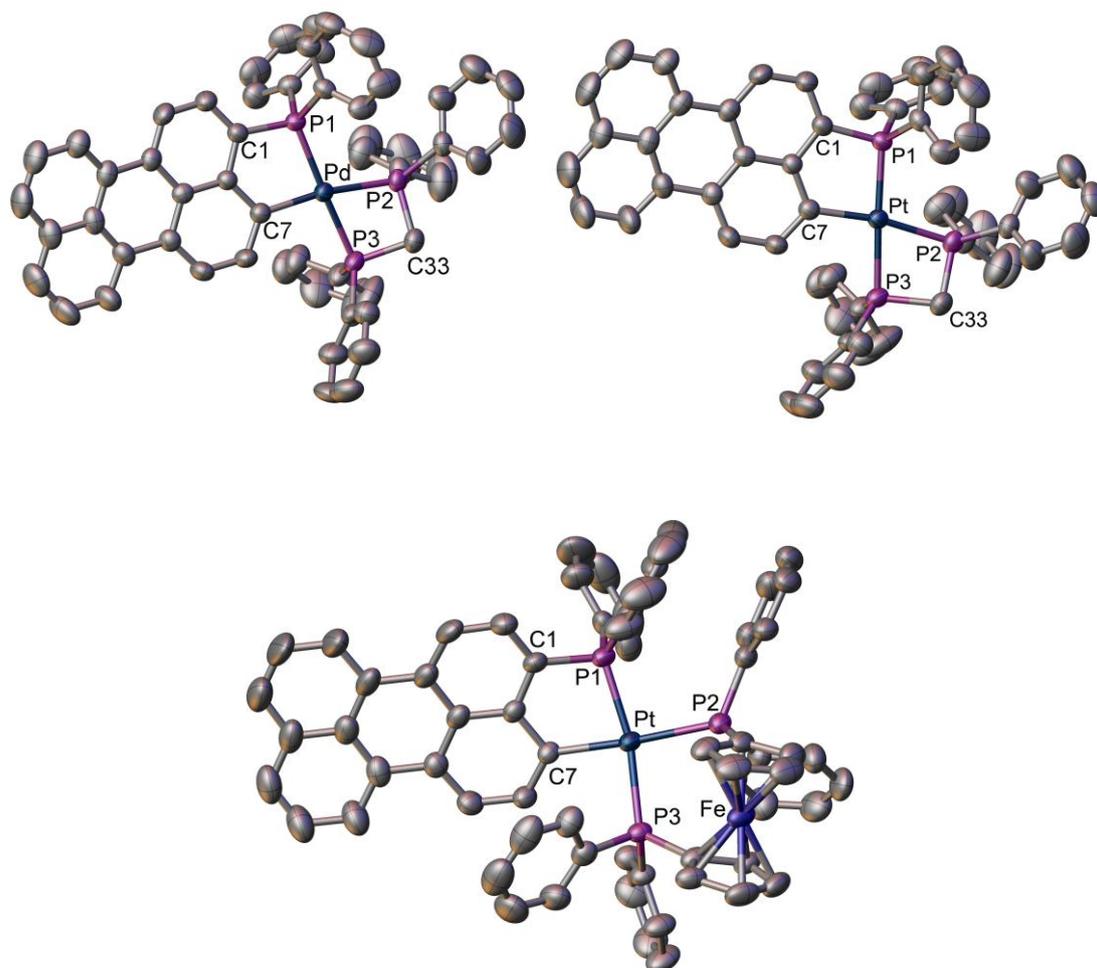


Figura 3.8. Estructura cristalina de los complejos ciclometalados **42**, **44** y **47**. Los átomos de H y los aniones han sido omitidos.

En estos complejos **42**, **44** y **47** el centro metálico de paladio o platino muestra una geometría planocuadrada distorsionada, y forma, además del ciclo quelato con la dppm (**42** y **44**) o dppf (**47**), un anillo quelato de cinco miembros al unirse con el átomo de P del ligando PPh₂Per y con el átomo de C(7) del fragmento de perileno.

El átomo metálico se desplaza 0.045, 0.048, 0.100 Å del plano de coordinación para **42**, **44** y **47**, respectivamente. Como es conocido y ocurre en las estructuras anteriores, el ángulo de mordedura P(2)-M-P(3) para los derivados **42** y **44** (70.90(3)° y 70.74(4)°, respectivamente), que contienen la difosfina dppm supone la máxima desviación del valor ideal de 90°. Para el derivado **47** con dppf, el ángulo de mordedura es de 94.37(4)° bastante inferior a la de derivados [Pt(dppf)X₂] (X = Cl, 99.34(2)°; X = I, 100.6(1)°; X = Ph, 101.2(1)°).^{27,28} El ligando dppf exhibe una conformación sinclinal alternada.²⁹

²⁷ a) Clemente, D. A.; Pilloni, G.; Corain, B.; Longato, B.; Tiripicchio Camellini, M. *Inorg. Chim. Acta*, **1986**, *115*, L9. b) Muller, A. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2007**, *603*, m210.

²⁸ Colacot, T. J.; Teichman, R. A.; Cea-Olivares, R.; Alvarado-Rodriguez, J.-G.; Toscano, R. A.; Boyko, W. J. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 169.

²⁹ Bandoli, G.; Dolmella, A. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *209*, 161.

Tabla 3.3. Distancias [Å] y ángulos [°] más relevantes para los derivados **42**, **44** y **47**

	42	44	47
M–C(7)	2.055(3)	2.047(4)	2.115(4)
M–P(1)	2.2758(9)	2.2668(11)	2.2772(13)
M–P(2)	2.3701(9)	2.3427(11)	2.3556(13)
M–P(3)	2.3337(9)	2.3132(11)	2.3700(12)
C(7)–M–P(1)	82.75(9)	82.99(12)	80.79(13)
P(2)–M–C(7)	170.94(9)	170.55(12)	176.11(13)
P(2)–M–P(1)	106.18(3)	106.30(4)	95.60(5)
P(2)–M–P(3)	70.90(3)	70.74(4)	94.36(4)
P(3)–M–C(7)	100.10(9)	99.90(12)	89.46(13)
P(3)–M–P(1)	175.63(3)	175.95(4)	165.30(5)

Las distancias M–P encontradas son algo mayores que las descritas para derivados análogos.^{8b,16,30} Para los derivados **42** y **44**, las distancias de enlace M–P(2) son ahora ligeramente mayores que las distancias M–P(1) y M–P(3) debido a la mayor influencia *trans* del grupo perileno C_{per}(7) que la de los átomos de P de los ligandos fosfina. Sin embargo, en el derivado **47** con dppf, la distancia Pt–P(3) 2.3700(12) Å es ligeramente mayor que la distancia Pt–P(2) 2.3556(13) Å, quizás debido a razones estéricas.

Las distancias de enlace M–C(7) de los derivados **42** y **44** (2.055(3) y 2.047(4) Å) son similares a las encontradas en complejos ciclometalados con ligandos fosfinas en posición *trans*.²⁹ Si es notable el alargamiento encontrado en esa distancia Pt–C(7) 2.115(4) Å para el complejo **47** con dppf respecto a la de derivados relacionados.

El fragmento de perileno se mantiene casi plano (el ángulo diedro entre los dos grupos naftaleno es de 6.19° (para **42**), 8.22° (para **44**) y 2.36° (para **47**), formando su plano medio con el plano de coordinación un ángulo de 3.46°, 2.50°, 25.10°, respectivamente. El alto valor encontrado para **47** debe ser causado por la tensión que se produce por el mayor ángulo de mordedura de la dppf.

No se observan interacciones π – π *stacking* entre los anillos de perileno en ninguna de estas estructuras con difosfinas con el paladio o platino ciclometalado.

3.3. Propiedades fotofísicas

Se ha estudiado la absorción UV-Vis y el comportamiento fluorescente en disolución de los complejos sintetizados, incluidos sus tiempos de vida y sus rendimientos cuánticos de fluorescencia. Los resultados permiten valorar la influencia del metal, del ligando auxiliar y de la metalación en las propiedades fotofísicas del complejo. Todas las disoluciones para los experimentos se han preparado en cloroformo y tienen una concentración aproximada de 10⁻⁵ M, y las medidas se han realizado a temperatura ambiente (298 K).

³⁰ Vicente, J.; Arcas, A.; Bautista, D.; de Arellano, M. C. R. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 663, 164.

3.3.1. Espectroscopía de absorción UV-Vis

En la Figura 3.9 se representan los espectros de absorción del perileno, el ligando PPh₂Per y los complejos de coordinación **35-37**.

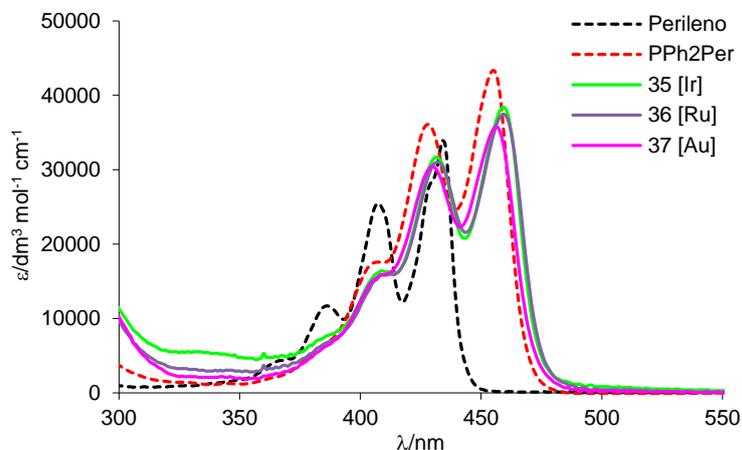


Figura 3.9. Espectro de absorción del perileno, el ligando PPh₂Per y los complejos **35**, **36** y **37**

El ligando libre PPh₂Per presenta un espectro de absorción UV-Vis con un perfil similar al del perileno, con dos bandas de absorción intensas. La banda más energética se localiza en la región UV entre 240 y 290 nm, con un máximo a 256 nm. La banda de menor energía se localiza en la región del visible entre 370 y 480 nm y presenta la estructura vibrónica bien resuelta, típica de los derivados de perileno. Esta asignación es similar a la que se puede encontrar en la bibliografía para compuestos análogos, donde además se describe como en el nivel LUMO el átomo de fósforo actúa como electrodonador y el ciclo poliaromático como electroaceptor. Esta interacción está probablemente en el origen del efecto PET que afecta a compuestos similares al PPh₂Per.^{13,31} La perturbación que introduce el grupo PPh₂ se cuantifica por un desplazamiento al rojo de 850 cm⁻¹.

Los espectros de absorción de los complejos de coordinación **35-37** con Ir, Ru y Au son prácticamente iguales entre sí, y a su vez también son bastante parecidos a los complejos de coordinación de los derivados de platino(II) **40-41**. La banda más energética, en la región UV, presenta uno o dos picos agudos y se extiende desde 240 hasta 310 nm. La segunda banda, menos energética, puede recibir la misma asignación que la realizada para el ligando PPh₂Per y se extiende desde 370 hasta 500 nm, aproximadamente. El desplazamiento al rojo de esta banda en los complejos de coordinación respecto del ligando PPh₂Per es muy pequeño y oscila entre 50 y 330 cm⁻¹.

En la Tabla 3.4 se recogen los datos de las absorciones de la PPh₂Per y los complejos **35-47**.

³¹ Yamaguchi, S.; Akiyama, S.; Tamao, K. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 646, 277.

Tabla 3.4. Datos de absorción UV-Vis de PPh₂Per y los complejos **35-37** y **40-47**

Compuesto	$\lambda(\text{nm}) (10^{-3} \epsilon)/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
PerPPh₂	256(46.4), 408(17.6), 428(36.1), 455(43.4)
35	237(39.8), 259(43.8), 409(16.4), 432(31.7), 459(38.4)
36	241(37.8), 259(46.7), 411(15.8), 432(31.0), 459(37.5)
37	259(41.6), 410(15.9), 430(30.5), 456(35.8)
40	241(53.3), 257(51.4), 414(17.0), 436(31.8), 462(37.7)
41	239(55.4), 258(53.1), 413(16.7), 435(32.3), 460(38.5)
42	238(67.8), 251(65.7), 422(16.9), 446(34.2), 476(43.2)
43	238(65.8), 248(62.0), 422(16.7), 446(32.6), 476(39.8)
44	252(72.0), 424(18.4), 449(38.4), 479(50.0)
45	240(79.7), 423(17.3), 448(36.6), 478(47.2)
46	238(66.0), 423(15.3), 448(32.8), 478(42.7)
47	238(77.1), 426(16.5), 449(33.0), 479(41.7)

En las Figura 3.10 se representan los espectros de absorción de todos los complejos de paladio(II) y en la Figura 3.11 todos los espectros de los complejos de platino(II). La absorción de los complejos **38** y **39** en la Figura 3.10 muestra el efecto de la descomposición de estos compuestos en disoluciones diluidas como las que se emplean para la caracterización fotofísica, y por ello no han podido ser estudiados.

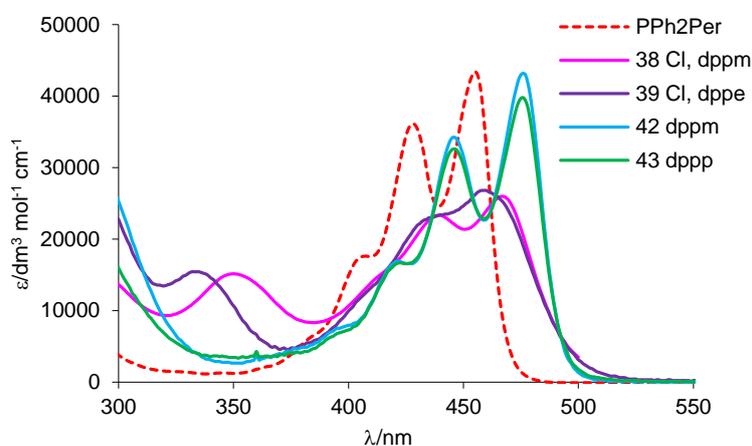


Figura 3.10. Espectro de absorción del ligando PPh₂Per y los complejos de paladio (II) **38, 39, 42** y **43**

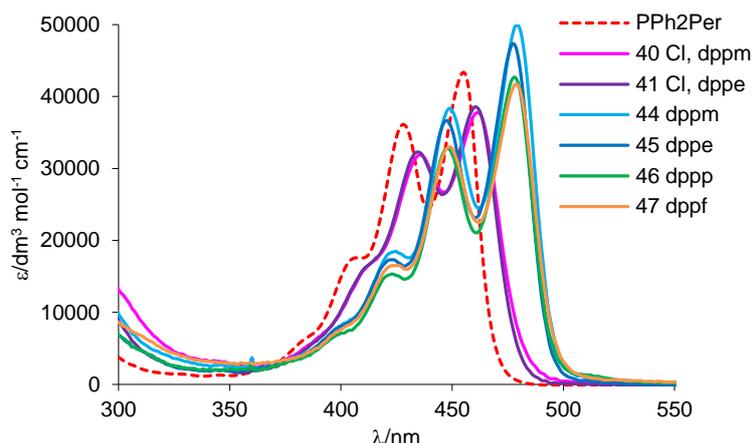


Figura 3.11. Espectro de absorción del ligando PPh₂Per y los complejos de platino(II) **40**, **41** y **44-47**

Para los complejos ciclometalados de paladio(II) y platino(II) **42-47** los espectros de absorción son también muy similares entre sí y, a su vez, a los complejos de coordinación. La mayor diferencia se encuentra en la banda de menos energía, asignable a las transiciones HOMO → LUMO de los complejos con PPh₂Per. El efecto de la metalación en esta banda de absorción del visible, respecto a la del ligando, es un desplazamiento al rojo de entre 760 y 870 cm⁻¹ para los complejos metalados respecto de los coordinados con el mismo ligando auxiliar. Esta influencia se puede analizar a partir de la comparación de los complejos con ligando auxiliar dppm **40**, **42** y **44**, como se puede apreciar en la Figura 3.12.

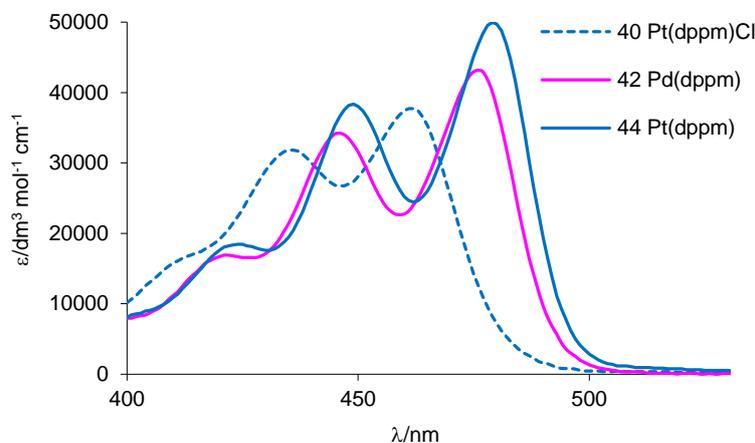


Figura 3.12. Comparación de la absorción de los complejos **40**, **42** y **44**

Como se puede apreciar en la Figura 3.12 para los complejos de platino(II) **40** y **44**, la metalación produce un desplazamiento al rojo de 770 cm⁻¹. Respecto del complejo ciclometalado **42** de paladio(II), el complejo de platino(II) se desplaza ligeramente más al rojo (130 cm⁻¹). Aunque no se puede obviar la influencia de los ligandos en estos valores, la poca diferencia existente entre las absorciones de todos los complejos sugiere que no hay una buena conexión entre el metal y los orbitales π del ligando PPh₂Per. Esta apreciación se basa en el máximo desplazamiento al rojo respecto de la PPh₂Per

causado por la incorporación del metal a la estructura: 330 cm^{-1} para los complejos de coordinación (complejo **40**) y 1100 cm^{-1} para los complejos metalados (complejos **44** y **47**).

El efecto de la mayor aromaticidad del perileno se aprecia en la comparación con los derivados de pireno análogos.^{16b} La absorción HOMO \rightarrow LUMO del propio ligando PPh₂Per es 5800 cm^{-1} menos energética que el ligando análogo de pireno, y la perturbación introducida en el ligando de pireno por la coordinación del platino(II) es ligeramente mayor que para los derivados de perileno (530 cm^{-1} frente a 330 cm^{-1}), pero algo menor si se trata de la ciclometalación (380 cm^{-1} frente a 1100 cm^{-1}).

3.3.2. Espectroscopía de emisión

Todas las medidas se han realizado en las mismas condiciones especificadas para la espectroscopía de absorción. En las Figuras 3.13 y 3.14 se presentan las emisiones normalizadas de los complejos **35-47**, además de la del ligando PPh₂Per y el perileno para facilitar su comparación

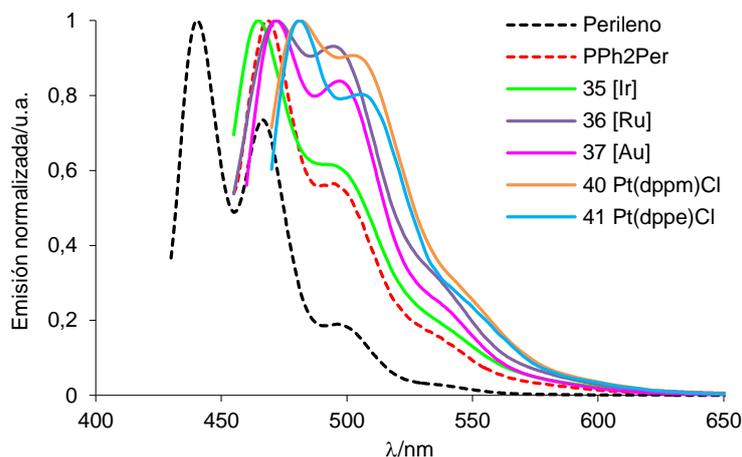


Figura 3.13. Espectros de emisión normalizados del perileno, PPh₂Per y los complejos **35-37** y **40-41**

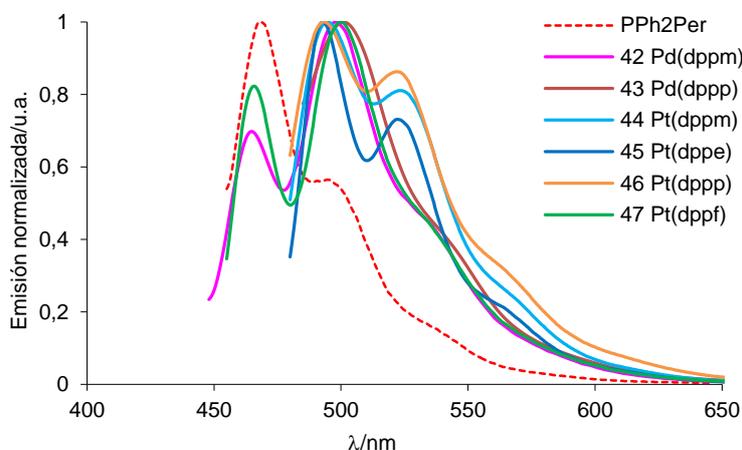


Figura 3.14. Espectros de emisión normalizados de PPh₂Per y los complejos ciclometalados **42-57**

En la Tabla 3.5 se recogen los datos de excitación y emisión, tiempos de vida de fluorescencia y rendimientos cuánticos.

Tabla 3.5. Datos de emisión, excitación, rendimiento cuántico y tiempo de vida de los complejos **39-51** en cloroformo a temperatura ambiente.

Compuesto	λ_{ex} / nm	λ_{em} / nm	Φ_{fl} (%) ^a	τ^{b} / ns
PerPPh₂	414, 440	468, 494	13 ^c	4.49(100)
35	425, 448	465, 492	0.57	0.10(1.4), 3.97(98.6)
36	427, 450	472, 494	2.3	4.20(100)
37	433, 456	472, 497	87	4.13(100)
40	439, 460	482, 502	14	0.76(45.1), 2.76(37.4), 4.85(17.6)
41	438, 462	481, 506	15	0.69(62.1), 0.16(37.9)
42	429, 453	498, 465	0.71	0.01(22.4), 4.34(77.6)
43	432, 456	501	2.8	0.06(13.1), 4.13(86.9)
44	452, 473	494, 524	2.0	0.13(62.5), 3.87(37.5)
45	451, 472	493, 522	3.4	0.15(58.3), 4.08(41.7)
46	453, 470	494, 522	1.2	0.09(91.8), 3.16(8.2)
47	429, 455	466, 500	0.57	- ^d

^a Rendimiento cuántico de fluorescencia, referencia perileno con $\lambda_{\text{exc}} = 434$ nm. ^b Tiempo de vida de fluorescencia. Entre paréntesis se indica la amplitud relativa de cada componente. ^c Referencia perileno con $\lambda_{\text{exc}} = 409$ nm. ^d Emisión muy débil para ser medida.

El ligando PPh₂Per muestra un espectro de emisión con estructura vibrónica que se ha desplazado 1360 cm⁻¹ al rojo respecto del perileno. Como la emisión de PPh₂Per se encuentra dominada por el perileno se puede asignar la emisión a la transición HOMO → LUMO del ligando desde el estado singlete excitado del perileno perturbado por el grupo PPh₂.

Todos los complejos exhiben luminiscencia en disolución, que puede ser relacionada con la del perileno. Los desplazamientos de Stokes (< 2000 cm⁻¹) y los tiempos de vida (~ 5 ns) de los complejos **35-47** indican un comportamiento fluorescente. Sin embargo, para los complejos derivados de pireno relacionados se describe comportamiento fosforescente ($\Phi_{\text{fos}} = 4.4 \times 10^{-3}$) en algún caso, con tiempos de vida del orden de μs .^{16b} Como reflejo de la absorción, la emisión de los complejos derivados de perileno está desplazada en torno a 4900 cm⁻¹ al rojo respecto de los derivados análogos de pireno.

Las bandas de emisión en los compuestos **35-41** se presentan bien estructuradas, con máximos entre 465 y 482 nm. La comparación de estos espectros de emisión con el del ligando PPh₂Per revela que los distintos grupos ML_n no ejercen una significativa influencia en la longitud de onda de máxima emisión larga (desplazamiento hacia el rojo < 600 cm⁻¹). Al igual que para el ligando PPh₂Per, la similitud de los espectros de luminiscencia con el perileno sugiere un estado de emisión dominado por el ligando que se puede asignar a una transición $\pi-\pi^*$ del perileno perturbado por los sustituyentes.

Salvo para los complejos **42** y **47**, con un aspecto algo distinto, la banda de emisión muestra un perfil similar para todos los complejos, con máximos entre 466 y 501 nm. Como cabe esperar, a la vista de los espectros de absorción, la mayor perturbación producida por la ciclometalación desplaza la emisión

algo más al rojo que en los compuestos de coordinación ($<1400\text{ cm}^{-1}$). De manera análoga a los complejos de coordinación, la similitud de los grupos auxiliares Ln que acompañan al metal hace que la variación del máximo de emisión sea pequeña (entre 493 y 501 nm).

3.3.3. Rendimientos cuánticos

Como ya se ha comentado en la introducción y al igual que para las iminas presentadas en esta memoria, el ligando PPh₂Per también presenta un efecto PET que conduce a una importante disminución de la intensidad de su fluorescencia respecto a la del perileno (de 0.92 a 0.13).

Para los complejos con el ligando PPh₂Per coordinado **35-37** y **40-41** el rendimiento cuántico de fluorescencia depende claramente de dos factores: la disminución del efecto PET por coordinación del par de electrones solitario del átomo de fósforo y el efecto del átomo pesado con el efecto *quenching* de la fluorescencia con el que pueden participar los diferentes grupos ML. Concretamente:

- Para el derivado de oro **37** ($\Phi_f = 0.87$), el efecto PET queda prácticamente anulado, localizándose la fluorescencia en el perileno. No se observa, como en el complejo de oro de la fosfina de fenantreno (Figura 3.1), una pérdida importante de intensidad ni emisión fosforescente, fenómeno este último común en otros complejos de oro(I) con fosfinas.³² Cabe considerar un comportamiento selectivo similar al de los quimiosensores basados en policiclos aromáticos,³³ incluidos los derivados de perileno.³⁴
- Los derivados de platino **40** ($\Phi_f = 0.14$) y **41** ($\Phi_f = 0.15$), tienen un rendimiento cuántico de fluorescencia ligeramente mayor que PPh₂Per, luego la disminución del efecto PET es casi compensada con el efecto del átomo pesado.
- Para los complejos de iridio **35** ($\Phi_f = 0.0057$) y rutenio **36**, ($\Phi_f = 0.023$) el rendimiento cuántico de fluorescencia es muy pequeño y predomina claramente el efecto del átomo pesado, aunque no hemos observado fosforescencia.

Para los metalaciclos de paladio(II) y platino(II) **42-47**, la metalación provoca en todos los casos un muy importante descenso de los valores de fluorescencia (< 0.03). Por un lado, cabría esperar que la metalación del platino(II) supusiera un mayor descenso de la fluorescencia de los complejos respecto de la metalación del paladio(II), por la mayor constante de acoplamiento espín-órbita del platino. Este factor favorecería el cruce de sistemas como vía de desactivación del estado excitado, reduciendo la emisión fosforescente. Sin embargo, los valores de la fluorescencia para los complejos **42-47** son todos del mismo orden. En la bibliografía se describe una situación similar para complejos análogos derivados de pireno,

³² (a) Yam, V. W.-W.; Au, V. K.-M.; Leung, S. Y.-L. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7589. (b) Yam, V. W.-W.; Wong, K. M.-C. *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 11579. (c) He, X.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9703. (d) King, C.; Khan, M. N. I.; Staples, R. J.; Fackler Jr, J. P. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3236.

³³ (a) Fabbrizzi, L.; Licchelli, M.; Pallavicini, P.; Parodi, L.; Taglietti, A. *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*, Wiley, New York, **1999**, p. 93. (b) De Silva, P.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunlaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515.

³⁴ (a) Wang, H.-X.; Lang, Y.-H.; Wang, H.-X.; Lou, J.-J.; Guo, H.-M.; Li, X.-Y. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 1997. (b) Malkondu, S. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 5580. (c) Wang, H.; Wang, D.; Wang, Q.; Li, X.; Schalley, C. A. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1017. (d) Feng, L.; Chen, Z. *Sensors and Actuators B* **2007**, *122*, 600. (e) Georgiev, N. I.; Sakr, A. R.; Bojinov, V. B. *Dyes Pigm.* **2011**, *91*, 332. (f) Liu, X.; Zhang, N.; Zhou, J.; Chang, T.; Fang, C.; Shagguan, D. *Analyst* **2013**, *138*, 901.

en la cual es incluso mayor el rendimiento cuántico de fluorescencia del complejo de platino(II) que el del complejo de paladio(II) ($\Phi_{\text{pl}} = 0.032\%$ frente a 0.0066% , respectivamente), pero no se aborda una explicación de este fenómeno.^{16b}

Por último, tanto el complejo de coordinación de platino(II) **41** como el complejo ciclometalado de platino(II) **45**, ambos con ligando auxiliar *dppe*, presentan la mayor fluorescencia en comparación con los complejos análogos con ligandos difosfina de diferente tamaño. Este hecho, junto con la misma situación para complejos dinucleares ciclometalados de platino(II) derivados de antraceno,^{16a} sugiere que la configuración del complejo a que da lugar el ligando bidentado *dppe* es, en cierto modo, óptima para el complejo a nivel fluorescente.

3.4. Resumen

Se ha descrito la coordinación de 3-perilenildifenilfosfina (PPh₂Per) a paladio(II), platino(II), oro(I), iridio(III) y rutenio(II). Además, ha sido posible la obtención de metalaciclos de cinco eslabones de paladio(II) y platino(II) con ligandos auxiliares difosfina, por metalación selectiva en la posición C(4) del perileno.

Ha sido posible obtener monocristales y resolver la estructura cristalina de seis de los complejos de paladio(II) y platino(II), tanto en complejos de coordinación como en complejos ciclometalados. Además, se comprueba que para los complejos de coordinación con ligando dppm se observan interacciones π - π *stacking* entre los núcleos aromáticos de perileno.

Se han estudiado las propiedades fotofísicas del ligando PPh₂Per y de cada uno de los complejos sintetizados. El espectro de absorción de la fosfina está dominado por transiciones intraligando HOMO \rightarrow LUMO, características del perileno perturbadas por el grupo PPh₂. El perfil de absorción es similar para todos los complejos, siendo la metalación del platino(II) la que produce un desplazamiento al rojo mayor. La poca diferencia existente entre las absorciones de todos los complejos sugiere que el perileno no está fuertemente perturbado por las interacciones π entre el centro metálico y el ligando.

Los estudios de fluorescencia determinan que el ligando PPh₂Per es mucho menos fluorescente que el perileno sin sustituir por el efecto PET que provoca el par de electrones solitario del átomo de fósforo del grupo fosfina unido al perileno. Salvo para el complejo de oro(I), el efecto se sigue manifestando en el resto de complejos, aunque no en todos de la misma manera. En el caso de los complejos de iridio y rutenio se suma al efecto pesado del metal, disminuyendo más aún la fluorescencia. Para los complejos de coordinación de platino(II), que presentan una fluorescencia igual a la del ligando, un gran alejamiento en energía de los orbitales π del metal y el HOMO y el LUMO del ligando PPh₂Per impide su interacción y explica el aislamiento electrónico del sistema π de PPh₂Per de ML_n. En general, todos los complejos están también influidos por el ligando auxiliar y la geometría que de él se deriva.

Capítulo 4

Complejos de platino con perileno N-anillado

4.1. Introducción y objetivos

Una de las principales razones para que un sistema presente bajos rendimientos cuánticos es la activación térmica de estados excitados centrados en el metal. La utilización de ligandos de campo fuerte permite desestabilizar estos estados no emisores, haciendo que sean menos accesibles en la dinámica electrónica del complejo.

La combinación resultante de sustituir el grupo alquilino coordinado al metal con un cromóforo orgánico ha permitido lograr complejos con intensas transiciones π - π^* centradas en el ligando, consiguiéndose una emisión con un rendimiento cuántico de fluorescencia o fosforescencia moderado en disolución a temperatura ambiente.¹ Particularmente abundantes son también los complejos del tipo *trans*-Pt(C \equiv CR)₂(PR₃)₂, utilizados ampliamente como constituyentes de polímeros y oligómeros de coordinación luminiscentes, con los átomos de platino en la cadena conjugada principal.²

No obstante, el desdoblamiento del campo de los ligandos puede ser incluso mayor si en lugar de alquínulos se utilizan ligandos arilo unidos por un enlace σ al metal. En comparación con otro tipo de estructuras como por ejemplo las arilpiridinas, hay relativamente pocos ejemplos de complejos de este tipo. Sin embargo, dentro de estos ejemplos se puede encontrar cierta variedad en cuanto al policiclo aromático empleado como ligando arilo ya que hay ejemplos con pireno, tetraceno, antraceno, coranuleno, etc.³

La mayoría de estos complejos muestran exclusivamente emisión centrada en el ligando desde estados $^1\pi^*$ con tiempos de vida del orden de ns y/o emiten con bajos rendimientos cuánticos desde estados $^3\pi^*$. No obstante, hay alguna excepción, como la de los complejos de antraceno con fluorescencia retardada (rendimientos cuánticos cercanos al 88%) y tiempos de vida del orden de μ s, lo cual indica claramente la participación de estados triplete en el proceso de desactivación del estado excitado.^{3c}

En general, esta funcionalización del cromóforo mediante su metalación supone una importante herramienta para modificar tanto el estado fundamental como el estado excitado del núcleo aromático. Simultáneamente, la débil interacción entre los orbitales d del metal y la densidad electrónica π del policiclo aromático puede ayudar a conservar la fluorescencia de este último. Asimismo, cabe la posibilidad de controlar la dimensionalidad del complejo evitando el π - π *stacking* o favoreciendo

¹ (a) Rachford, A. A.; Goeb, S.; Ziessel, R.; Castellano, F. N. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4348. (b) Nguyen, M.-H.; Yip, J. H. K. *Organometallics* **2011**, *30*, 6383. (c) Kim, K.; Liu, S.; Köse, M. E.; Schanze, K. S. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2509. (d) Khan, M. S.; Al-Mandhary, M. R. A.; Al-Suti, M. K.; Al-Battashi, F. R.; Al-Saadi, S.; Ahrens, B.; Bjernemose, J. K.; Mahon, M. F.; Raithby, P. R.; Younus, M.; Chawdhury, N.; Köhler, A.; Marseglia, E. A.; Tedesco, E.; Feeder, N.; Teat, S. J. *Dalton Trans.* **2004**, 2377.

² (a) Berenguer, J. R.; Lalinde, E.; Moreno, M. T. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 832. (b) Wong, W.-Y.; Ho, C.-L. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2627. (c) Keller, J. M.; Glusac, K. D.; Danilov, E. O.; McIlroy, S.; Sreearuothai, P.; Cook, A. R.; Jiang, H.; Miller, J. R.; Schanze, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11289. (d) Bellows, D.; Aly, S. M.; Gros, C. P.; El Ojaimi, M.; Barbe, J.; Guillard, R.; Harvey, P. D. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7613.

³ (a) Nguyen, M.-H.; Yip, J. H. K. *Organometallics* **2010**, *29*, 2422. (b) Heng, W. Y.; Hu, J.; Yip, J. H. K. *Organometallics* **2007**, *26*, 6760. (c) Wang, B.-Y.; Karikachery, A. R.; Li, Y.; Singh, A.; Lee, H. B.; Sun, W.; Sharp, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3150. (d) Lee, H. B.; Sharp, P. R. *Organometallics* **2005**, *24*, 4875. (e) Geist, F.; Jackel, A.; Winter, R. F. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3974. (f) Singh, A.; Sharp, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5998.

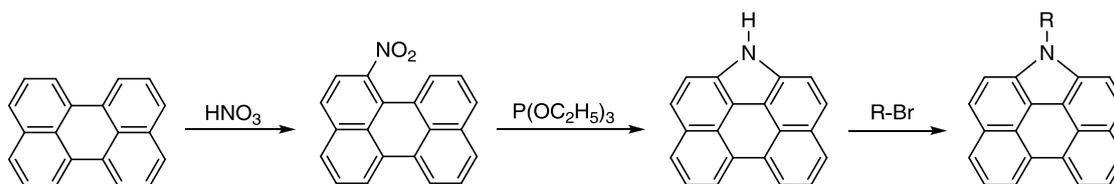
interacciones secundarias metalofílicas,^{3a} propiedad esta última no accesible en compuestos puramente orgánicos.

Por otro lado, en el campo de los sensores luminiscentes para bioimagen y detección existe una necesidad cada vez mayor de compuestos que emitan no sólo en las regiones del rojo o cerca del infrarrojo (NIR, *near infrared*), sino que también absorban a largas longitudes de onda. Esta absorción beneficia que haya una mayor ventana de transparencia para analizar tejido biológico, de tal manera que hay una menor dispersión. También se reclaman cada vez más materiales que absorban en esa zona del espectro (rojo-NIR) para poder desarrollar células solares, necesitadas de una mejor captación de luz en esta región del espectro de la luz solar si se quiere mejorar su eficiencia significativamente.

El diseño molecular presenta limitaciones a la hora de modificar sistemáticamente los ligandos para elevar en energía el HOMO y/o bajar en energía el LUMO, con el objetivo de absorber en esas regiones del espectro (rojo-NIR). Una alternativa para lograrlo es introducir dos o más centros metálicos en una molécula por medio de los ligandos adecuados,⁴ provocando la estabilización del LUMO, además de un aumento en la absorptividad molar y una extensión de la conjugación del complejo.

Como ya se comentó en la introducción de esta memoria (páginas 29-30), nuestro grupo de investigación ha desarrollado, entre otros, complejos derivados de perileno σ -enlazados a platino(II) a partir del derivado bromado.⁵ Desafortunadamente, no es posible la obtención selectiva de un derivado dibromado de perileno para reproducir esta funcionalización con dos centros metálicos. Además, la bromación de un perileno-3-sustituido no es selectiva y conduce a una mezcla del derivado 3,9- y 3,10-disustituido.⁶ Sin embargo, la obtención de un derivado 3,10-dibromado (además del 3-monobromado) a partir de un perileno N-anillado nos ha permitido poner a punto la obtención de compuestos mono- y bismetalfuncionalizados por adición oxidante de los derivados bromados a $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$.^{5,7}

La síntesis del perileno N-anillado, que se representa en el Esquema 4.1, es larga y además presenta un rendimiento global del proceso bastante bajo (no llega al 20% para estas tres reacciones).



Esquema 4.1

La nitración inicial en 1,4-dioxano con HNO_3 durante 30 minutos a 60°C produce una mezcla del 3-nitroderivado y el 1-nitroderivado (proporción 70:30). Ambos compuestos se separan por cromatografía

⁴ (a) Kozhevnikov, V. N.; Durrant, M. C.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6304. (b) Wu, S.; Burkhardt, S. E.; Yao, J.; Zhong, Y.; Abruña, H. D. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3959. (c) Culham, S.; Lanoë, P.; Whittle, V. L.; Durrant, M. C.; Williams, J. A. G.; Kozhevnikov, V. N. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10992.

⁵ Lentijo, S.; Miguel, J. A.; Espinet, P. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9169.

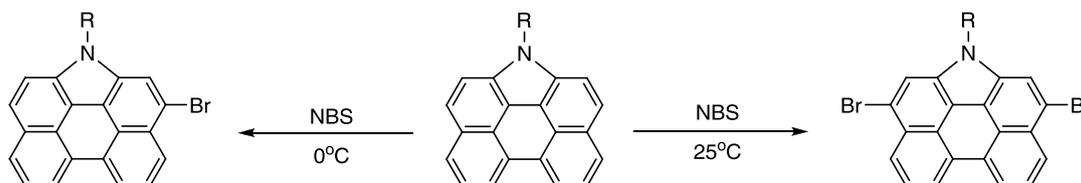
⁶ Lentijo, S.; Aullón, G.; Miguel, J. A.; Espinet, P. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 6353.

⁷ Jiao, C.; Huang, K.-W.; Luo, J.; Zhang, K.; Chi, C.; Wu, J. *Organic Lett.* **2009**, *11*, 4508.

en columna de sílica-gel con una mezcla $\text{CHCl}_3/\text{Hexano}$ 1:1 como eluyente (el 1-nitroderivado eluye en segundo lugar, tras el perileno no reaccionado, para un rendimiento del 28%).⁸

En segundo lugar se procede a la obtención de la amina, mediante calentamiento a reflujo durante 2 horas del 1-nitroderivado en una disolución de trietilfosfito (Rendimiento: 78%).⁹ El producto resultante es muy poco soluble, y por lo tanto no se puede utilizar en la reacción de adición oxidante, por lo que se recurre a la N-alquilación del mismo. Inicialmente, se recurrió a un resto alquílico ramificado demasiado largo ($\text{R} = 2\text{-decil-1-bromotetradecano}$, que se obtiene desde el 2-decil-1-tetradecanol),⁷ que provocaba que el compuesto fuera demasiado soluble y de difícil purificación. Por ello, se utiliza finalmente una cadena ramificada más corta (2-etil-1-bromohexano), que se utiliza en la N-alquilación del perileno N-anillado en una reacción en THF a 65°C durante 24 horas, a la que se añade además KOH y KI (Rendimiento: 90%).¹⁰

La bromación con N-bromosuccinimida (NBS) en DMF en diferentes condiciones proporciona el derivado monobromado y el derivado dibromado (Esquema 4.2), siendo la obtención del derivado monobromado más tediosa por la inevitable formación de algo de producto dibromado.^{7 10} El producto se purifica por cromatografía en sílica-gel con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexano}$ 1:4 como eluyente.



Esquema 4.2

Una vez lograda la dibromación de forma selectiva del derivado de perileno en las posiciones 3 y 10, se procede a realizar las reacciones de adición oxidante a $[\text{Pt}(\text{PET}_3)_4]$ que se describen más adelante en el apartado de la discusión de resultados.

El número de complejos derivados de perileno con metales σ -enlazados es muy pequeño,^{5,11} y tan solo se ha descrito un complejo derivado de perileno con dos metales σ -enlazados,¹² para el cual no se ha realizado un estudio comparativo sobre la influencia de la doble metalación respecto de la monometalación. El objetivo es llenar este vacío y estudiar cómo afecta a las propiedades fotofísicas de este cromóforo la presencia de uno o dos metales unidos a la estructura, además de los diferentes ligandos auxiliares coordinados al metal en posición *trans*. Esta síntesis permite, además, ampliar la diversidad estructural de este sistema.

⁸ Jiang, W.; Qian, H.; Li, Y.; Wang, Z. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7369.

⁹ Looker, J. J. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3379.

¹⁰ Jiao, C.; Huang, K.-W.; Guan, Z.; Xu, Q.-H.; Wu, J. *Organic Lett.* **2010**, *12*, 4046.

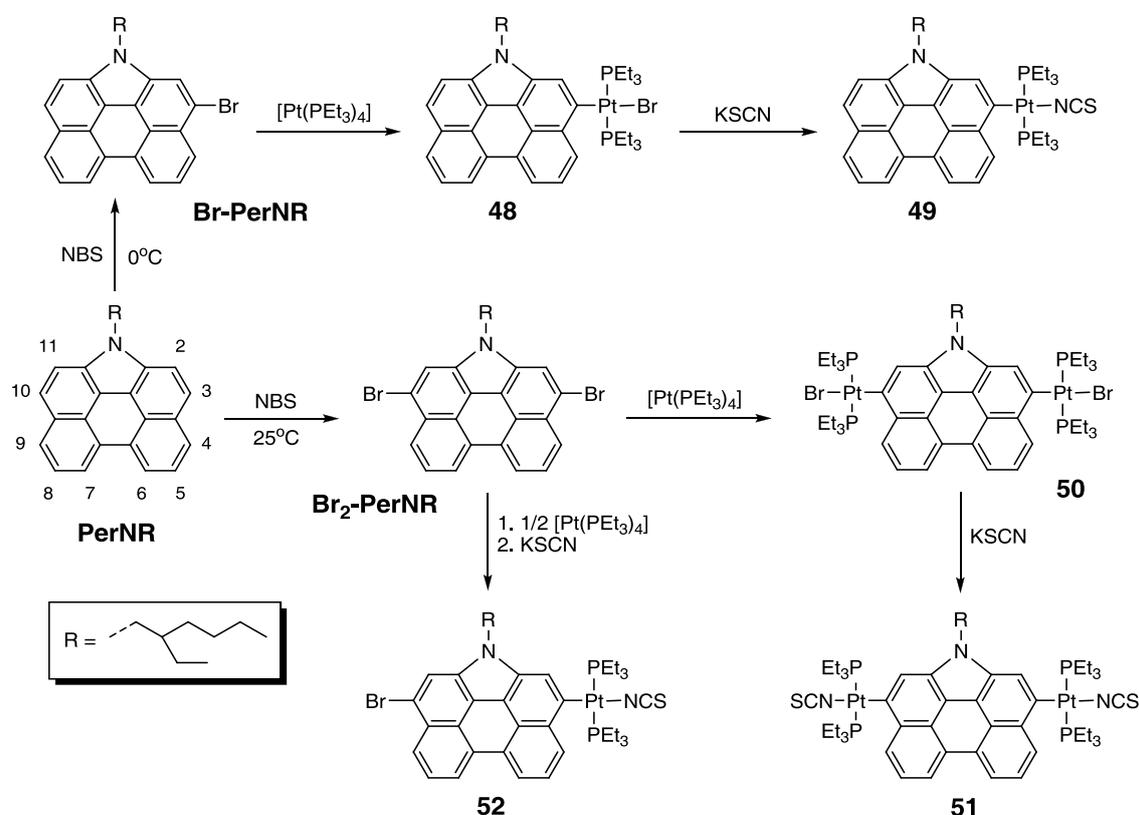
¹¹ (a) Schlichting, P.; Duchscherer, B.; Seisenberger, G.; Basché, T.; Bräuchle, C.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2388. (b) Pagoaga, B.; Giraudet, L.; Hoffmann, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 5178. (c) Perera, T. A.; Masjedi, M.; Sharp, P. R. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7608.

¹² Weissman, H.; Sherman, E.; Ben-Moshe, T.; Cohen, R.; Leitun, G.; Shimon, L.; Rybtchinski, B. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4790.

4.2. Discusión de resultados

4.2.1. Síntesis y caracterización de los complejos mono- y dimetalados

La síntesis del derivado de perileno N-anillado y su monobromación y dibromación se encuentran descritas en la introducción. Todos los complejos son estables en estado sólido al aire, pero se descomponen rápidamente en disoluciones con disolventes clorados. Este comportamiento indica una menor estabilidad de estos complejos, en comparación con los derivados de perileno sintetizados por nuestro grupo.⁵ Por ello, tanto la síntesis como la caracterización de los complejos obtenidos se realiza en disolventes como acetona o THF. La síntesis de los complejos de platino(II) a partir de los derivados halogenados se recoge en el Esquema 4.3.



Esquema 4.3

El complejo **48** se sintetiza por adición oxidante de un equivalente de Br-PerNR al complejo $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ en tolueno a temperatura ambiente durante 24 horas. El sólido de color amarillo resultante de la precipitación con pentano y el lavado con metanol frío presenta una notable solubilidad en los disolventes orgánicos habituales. Su espectro de RMN de ¹H en (CD₃)₂CO, para evitar que se produzca descomposición, se caracteriza en su zona aromática por la presencia de un señal acoplada a ¹⁹⁵Pt (s, 8.10 ppm, ³J_{Pt-H} = 77.7 Hz), debida necesariamente a H² y que confirma la metalación en C(3). El resto de esta zona se compone de dobletes y tripletes por los acoplamientos de los H⁴⁻¹¹ entre sí. La zona alifática es

más complicada, sobre todo entre 1 y 2 ppm, como consecuencia de la suma de las señales del resto R y de los grupos etilo de las trietilfosfinas (ver Figura 4.1).

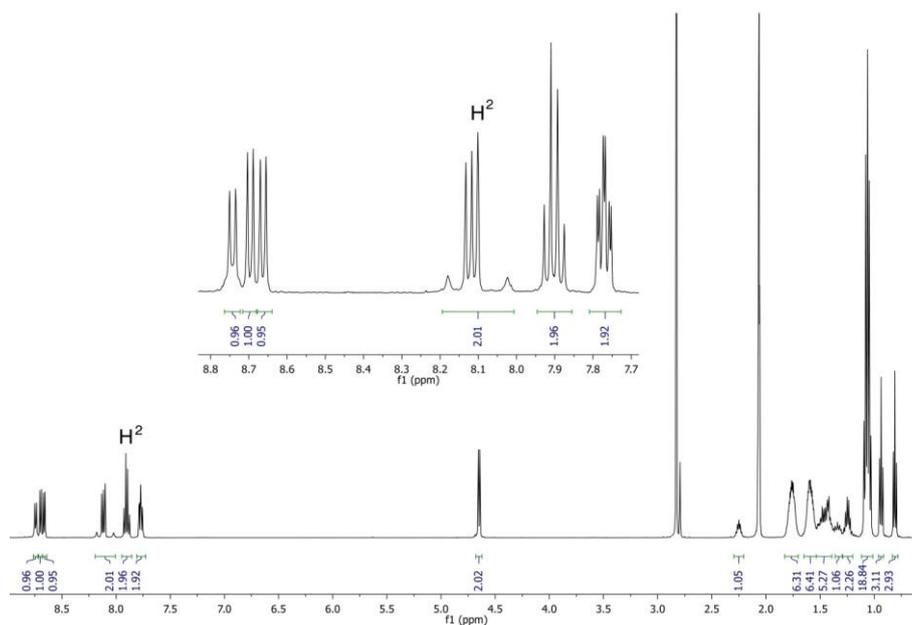


Figura 4.1. Espectro de ^1H -RMN del complejo de platino(II) **48** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se aprecia una señal debida a los dos grupos PEt_3 equivalentes, con satélites de ^{195}Pt que confirman que estos grupos se encuentran unidos al centro metálico (12.44 ppm, $^1J_{\text{PtP}} = 2725$ Hz). El espectro y la constante $^1J_{\text{PtP}}$ son consistentes con una disposición *trans* de las fosfinas en torno al centro metálico (*trans*-P-Pt-P).¹³ La estructura ha sido confirmada mediante difracción de rayos X.

La reacción de metátesis del complejo monometalado **48** con un equivalente de KSCN en acetona conduce al intercambio de Br por SCN, obteniéndose fácilmente el compuesto *N*-tiocianato derivado de platino(II) **49**. Este cambio de ligando se refleja en el desplazamiento del singlete debido a H^2 a alto campo (8.01 ppm, $^3J_{\text{Pt-H}} = 55.2$ Hz), así como un significativo descenso de su constante de acoplamiento a ^{195}Pt . El mismo efecto se aprecia para el singlete en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, cuya constante de acoplamiento también desciende levemente (14.78 ppm, $^1J_{\text{PtP}} = 2691$ Hz). El valor de 2099 cm^{-1} para $\nu(\text{CN})$ sugiere N-coordinación del grupo tiocianato con el metal,¹⁴ que estaría de acuerdo con el efecto antisimbiótico del platino,¹⁵ según el cual hay preferencia termodinámica para evitar dos ligandos blandos en posiciones mutuamente *trans*. Esta propuesta se ha confirmado mediante la obtención de la estructura cristalina por difracción de rayos X.

Mediante el mismo procedimiento seguido para el complejo **48** se sintetiza el complejo **50**. La adición oxidante del derivado dibromado $\text{Br}_2\text{-PerNR}$ al complejo $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ en tolueno a temperatura

¹³ (a) Kim, D.; Paek, J. H.; Jun, M.-J.; Lee, J. Y.; Kang, S. O.; Ko, J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7886. (b) Kryshchenko, Y. K.; Seidel, S. R.; Arif, A. M.; Stang, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5193.

¹⁴ Tau, K. D.; Meek, D. W. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3574.

¹⁵ (a) Pearson, G. R. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 712. (b) Vicente, J.; Abad, J. A.; Martínez-Viviente, E.; Jones, P. G. *Organometallics* **2002**, *21*, 4454.

ambiente durante 24 horas produce el complejo dinuclear como un sólido amarillo, tras tratamiento con metanol frío del residuo amarillo procedente de evaporar la disolución de reacción. Su espectro de RMN de ^1H se caracteriza por una zona aromática más sencilla (4 señales) que la del complejo mononuclear **48**, como resultado del plano de simetría de la molécula. La presencia de un solo singlete acoplado a ^{195}Pt sugiere la bimetalación del derivado dibromado inicial en las posiciones C(3) y C(10) (s, 8.00 ppm, $^3J_{\text{Pt-H}} = 76.7 \text{ Hz}$, H^2 y H^{11}) (ver Figura 4.2).

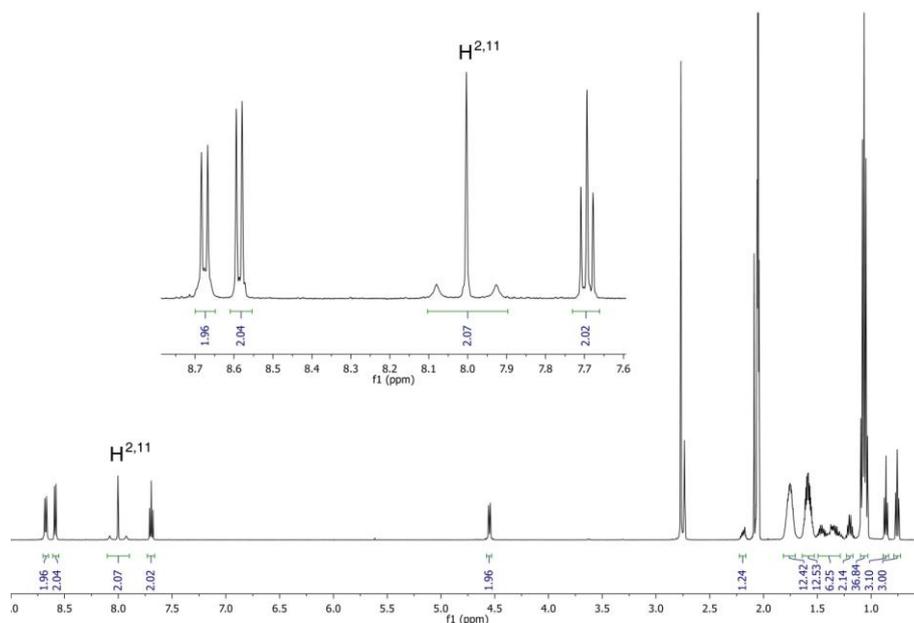


Figura 4.2. Espectro de ^1H -RMN del complejo de platino(II) **50** en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$.

En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se aprecia una señal debida a los dos grupos PEt_3 equivalentes, con satélites de ^{195}Pt que confirman que estos grupos se encuentran unidos al centro metálico (12.58 ppm, $^1J_{\text{PtP}} = 2744 \text{ Hz}$).

La agitación de una disolución formada por el complejo dimetalado **50** y dos equivalentes de KSCN en acetona durante 20 horas a temperatura ambiente conduce al intercambio de Br por SCN , para dar el derivado de platino(II) **51**. Esta metátesis se refleja en el desplazamiento del singlete debido a H^2 y H^{11} a alto campo (7.91 ppm, $^3J_{\text{Pt-H}} = 60.6 \text{ Hz}$), descendiendo de nuevo la constante de acoplamiento a ^{195}Pt . En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se aprecia el mismo descenso de la constante de acoplamiento a ^{195}Pt (14.97 ppm, $^1J_{\text{PtP}} = 2705 \text{ Hz}$). El valor de 2084 cm^{-1} para $\nu(\text{CN})$ sugiere N-coordinación del grupo tiocianato con el metal.¹⁴

La reacción de adición oxidante del derivado dibromado $\text{Br}_2\text{-PerNR}$ a medio equivalente del complejo $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ da como resultado una mezcla de productos, formada por el compuesto monometalado, algo de dimetalado y $\text{Br}_2\text{-PerNR}$. Mediante espectroscopía de RMN de ^1H se calcula que el rendimiento en producto monometalado es aproximadamente del 67%. A partir de esta mezcla se ha obtenido un cristal susceptible de análisis por rayos X (ver apartado 4.2.2), que refleja la presencia del

derivado monometalado (se nombra como **52-Br**). Sin embargo, la separación de este compuesto no es posible mediante técnicas de cristalización, por lo que hay que recurrir a cromatografía.

La cromatografía en sílica-gel provoca la inmediata descomposición de los derivados metalados, por lo que se decide llevar a cabo la purificación en una columna de alúmina. Aunque se trata de un medio menos agresivo, se procede a realizar la cromatografía en el menor tiempo posible. Para ello, se recurre a la utilización de diclorometano en la mezcla de eluyentes ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexano}$ 1:1), que garantiza la elución más rápida posible. Se logra concluir la separación del complejo monometalado en un tiempo aproximado de 10 minutos, pero con un rendimiento pobre (30% respecto del derivado dibromado inicial).

Tanto el análisis del espectro de ^1H -RMN, con poca resolución en las señales, como del espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, que presenta dos singletes muy próximos pero de diferente altura acoplados a ^{195}Pt , sugieren que el producto no está puro, aunque por cromatografía en capa fina lo parezca. La explicación más probable es que, en las condiciones de la cromatografía, parte del complejo ha sufrido una reacción de metátesis por la que ha intercambiado ligando Br por ligando Cl del disolvente.

Para confirmar esta suposición se hace reaccionar el sólido mezcla con KSCN en acetona a temperatura ambiente. El resultado es un solo producto de color amarillo (complejo **52**), cuyo espectro de RMN de ^1H presenta en su zona aromática un singlete acoplado a ^{195}Pt (8.02 ppm, $^3J_{\text{Pt-H}} = 65.1$ Hz, H^2) y otro que no lo está (8.30 ppm, H^{11}), lo que confirma la metalación en C(3). En el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se aprecia una sola señal acoplada a ^{195}Pt (14.69 ppm, $^1J_{\text{Pt-P}} = 2678$ Hz), y en el espectro de IR una banda a 2091 cm^{-1} asociada a $\nu(\text{CN})$ que sugiere N-coordinación del grupo tiocianato con el metal.¹⁴ En la Tabla 4.1 se resumen los valores más importantes de los espectros de RMN de los complejos **48-52**.

Tabla 4.1. Datos más relevantes de los espectros de RMN de los complejos **48-52**^a en $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

Compuesto	$\delta\ ^{31}\text{P}$ ($^1J_{\text{Pt-P}}$)	$\delta\ \text{H}^2$ ($^3J_{\text{Pt-H}}$)	$\delta\ \text{H}^{11}$ ($^3J_{\text{Pt-H}}$)
48	12.44 (2725)	8.10 (77.7)	
49	14.78 (2691)	8.01 (55.2)	
50	12.58 (2744)	8.00 (76.7)	8.00 (76.7)
51	14.97 (2705)	7.91 (60.6)	7.91 (60.6)
52	14.69 (2678)	8.02 (65.1)	8.30

^a δ en ppm, J en Hz.

El aspecto de la zona alifática es similar para todos los complejos, con el doblete de los hidrógenos del $\text{N-CH}_2\text{-CH}(\text{Et})\text{-Bu}$ en torno a 4.6 ppm, el multiplete del hidrógeno de $\text{N-CH}_2\text{-CH}(\text{Et})\text{-Bu}$ en torno a 2.2 ppm, el multiplete de los metilos de los grupos $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ en torno a 1.1 ppm y los tripletes de los metilos terminales del resto R por debajo de 1 ppm, entre otras señales.

Los desplazamientos químicos de las señales de ^{31}P son sensibles a la naturaleza del ligando en *trans* al perileno, siendo la tendencia: NCS (14.7-15.0 ppm) > Br (~12.5 ppm). Respecto de las constantes $^1J_{\text{Pt-P}}$ se aprecia que para los complejos con ligando tiocianato esta constante es ligeramente menor: NCS (2680-2705 Hz) < Br (2725-2744 Hz). Esta situación se repite también para las constantes de

acoplamiento de H^2 a ^{195}Pt : Br (~77 Hz) > NCS (55-65 Hz). Tanto los desplazamientos de ^{31}P como las constantes de $^3J_{Pt-H}$ y $^1J_{Pt-P}$ de los complejos relacionados son similares en su valor a los desplazamientos y constantes que presentan los complejos análogos derivados de perileno.⁵

4.2.2. Estructuras cristalinas

En la Figura 4.3 se muestra la estructura molecular de los complejos catiónicos **48**, **49**, **50** y el complejo intermedio monometalado comentado anteriormente (**52-Br**) y las distancias y ángulos más relevantes se recogen en la Tabla 4.2. Las estructuras cristalinas en todos los casos confirman las estructuras propuestas en el Esquema 4.3.

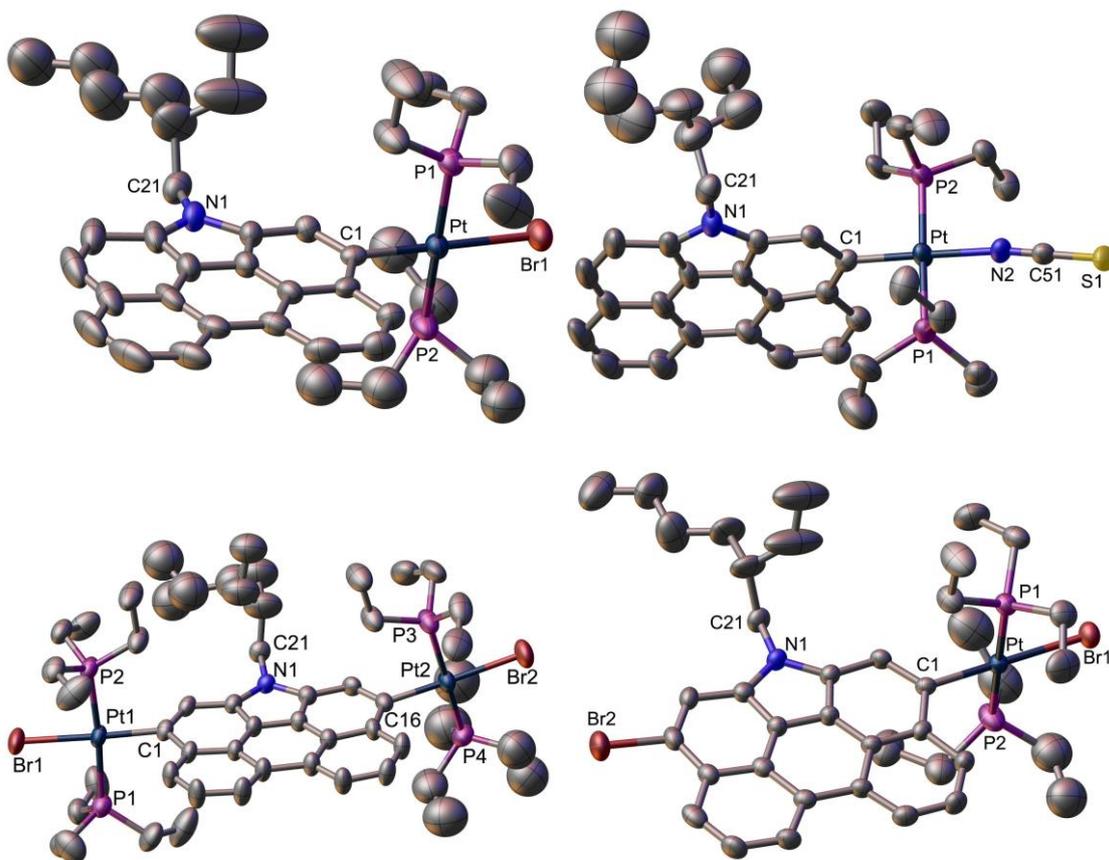


Figura 4.3. Estructura cristalina de los complejos **48** (arriba, izquierda), **49** (arriba, derecha), **50** (abajo, izquierda) y **52-Br** (abajo, derecha). Los átomos de H y los aniones han sido omitidos.

Los centros metálicos de Pt(II) muestran, en todos los complejos, una geometría planocuadrada ligeramente distorsionada. Confirmando los estudios de RMN, las estructuras cristalinas de **48**, **49**, **50** y **52-Br** muestran que los ligandos trietilfosfina están en una configuración *trans* con los ángulos P–Pt–P en el intervalo 173-176°. El fragmento de perileno, en cada una de las moléculas, es prácticamente plano con una disposición casi perpendicular al plano de coordinación del platino, con los ángulos dihedros de 88.44° (**48**), 79.35° (**49**), 78.24° (**50**) y 88.67° (**52-Br**). Las distancias Pt–C más corta 1.999(6) Å

corresponde al derivado **49** en concordancia con la menor influencia *trans* de NCS frente a Br. Las distancias de enlace Pt–P (2.289(2)-2.316(2) Å) están dentro de intervalos normales.

El complejo **49** se caracteriza por un enlace N-tiocianato, con el ángulo de enlace Pt–N(2)–C(51) ligeramente desviado de la linealidad (171.76°) y el N(2)–C(51)–S(1) de 179.62°. La distancia Pt–N (2.054(5) Å) es mayor que la encontrada en la mayoría de complejos de platino(II)-tiocianato,¹⁶ reflejando la elevada influencia *trans* del grupo perileno, aunque es comparable a unos pocos complejos relacionados *trans*-R–Pt–NCS encontrados en la literatura.^{5,17} La elevada influencia *trans* del fragmento perileno hace asimismo que las distancias Pt–Br 2.5153(9)–2.5309(9) Å sean mayores que las de PtBr₄²⁻ (2.446(6) Å).¹⁸

La red cristalina de los compuestos muestra que la posibilidad de agregación de las moléculas, encontrada en algunos compuestos derivados de perileno, está impedida por la cadena unida al N y por los ligandos trietilfosfina de estos derivados. Así, todas las moléculas aparecen como monómeros sin empaquetamientos π - π *stacking* de los anillos de perileno.

Tabla 4.2. Distancias [Å] y ángulos [°] más relevantes para los derivados **48**, **49**, **50** y **52-Br**

	48	49	50	52-Br
Pt(1)–C(1)	2.052(7)	1.999(6)	2.036(7)	2.025(6)
Pt(1)–C(16)			2.023(7)	
Pt(1)–P(1)	2.300(2)	2.2967(19)	2.316(2)	2.3046(16)
Pt(1)–P(2)	2.302(2)	2.2879(19)	2.297(2)	2.2975(18)
Pt(2)–P(3)			2.301(2)	
Pt(2)–P(4)			2.289(2)	
Pt(1)–Br(1)	2.5153(9)		2.5309(9)	2.5157(7)
Pt(2)–Br(2)			2.5174(10)	
Pt–N(2)		2.054(5)		
P(1)–Pt(1)–Br1 (N2)	87.66(6)	85.95(15)	86.97(6)	87.53(4)
P(1)–Pt(1)–P(2)	173.72(10)	174.66(7)	174.87(8)	175.71(7)
P(2)–Pt(1)–Br(1) (N(2))	89.58(7)	92.32(15)	88.20(6)	90.16(5)
C(1)–Pt(1)–Br(1) (N(2))	178.76(18)	178.1(2)	176.8(2)	178.09(16)
C(1)–Pt(1)–P(1)	91.65(17)	92.38(17)	93.8(2)	90.93(15)
C(1)–Pt(1)–P(2)	91.21(17)	89.25(17)	91.1(2)	91.45(16)
P(3)–Pt(2)–Br(2)			88.03(6)	
P(3)–Pt(2)–P(4)			171.93(11)	
P(4)–Pt(2)–Br(2)			91.77(7)	
C(16)–Pt(2)–Br(2)			176.1(2)	
C(16)–Pt(2)–P(3)			88.8(2)	
C(16)–Pt(2)–P(4)			91.7(2)	

¹⁶ (a) Kishi, S.; Kato, M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8728. (b) Johanson, M. H.; Otto, S.; Oskarsson, A. *Acta Crystallogr., Sect B. Sci.* **2002**, *58*, 244.

¹⁷ (a) Otto, S.; Roodt, A. *Acta Crystallogr., Sect E. Estruct. Rep. Online* **2005**, *61*, 1545. (b) Behrens, U.; Hoffmann, K.; Kopf, J.; Moritz, J. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 91.

¹⁸ Kroening, R. F.; Rush, R. M.; Martin, D. S., Jr.; Clardy, J. *C Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1366.

4.3. Propiedades fotofísicas

Se ha estudiado la absorción UV-Vis y el comportamiento fluorescente en disolución de los complejos sintetizados, incluidos sus tiempos de vida y sus rendimientos cuánticos de fluorescencia. Los resultados permiten valorar la influencia de la metalación y del número de metales unidos al derivado de perileno N-anillado en las propiedades fotofísicas del complejo. Todas las disoluciones para los experimentos se han preparado en THF, ya que, dentro de los disolventes aptos para estos complejos, se observa que favorece su fluorescencia. Las disoluciones tienen una concentración aproximada de 10^{-5} M, habiéndose realizado las medidas a temperatura ambiente (298 K).

4.3.1. Espectroscopía de absorción UV-Vis

En la Figura 4.4 se representan los espectros de absorción UV-Vis del perileno, su derivado PerNR y los complejos **48-52**.

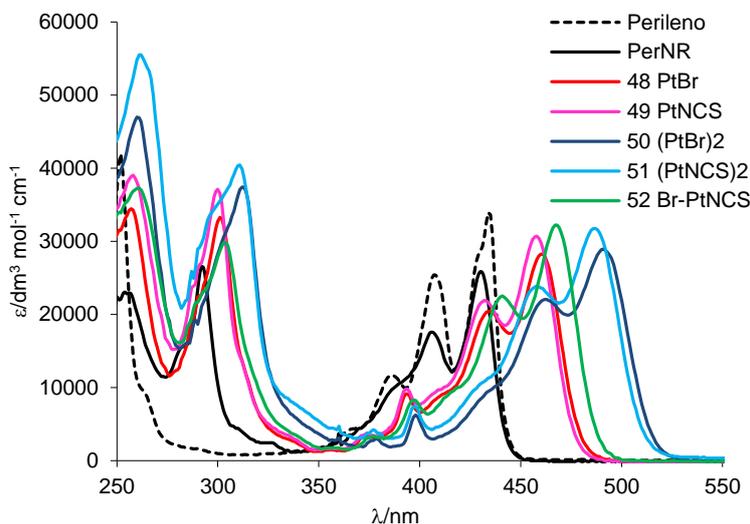


Figura 4.4. Espectros de absorción UV-Vis del perileno y los complejos **48-52**.

El espectro UV-Vis del derivado de perileno N-anillado (PerNR) presenta un perfil de absorción muy parecido al del perileno, aunque con dos diferencias fundamentales como resultado de la estructura N-anillada. La primera es la presencia de una banda en la zona del UV, con máximo a 292 nm, de intensidad similar a la banda de las transición HOMO \rightarrow LUMO de la zona del visible. Esta nueva banda está presente tanto en PerNR como en los complejos **48-52**. La segunda diferencia viene dada por el desplazamiento hipsocrómico de la banda en el visible (480 nm^{-1}), como consecuencia de la extensión del sistema aromático a lo largo del eje molecular más corto, fenómeno ya descrito para derivados de perileno S-anillados.¹⁹

¹⁹ Qian, H.; Liu, C.; Wang, Z.; Zhu, D. *Chem. Comm.* **2006**, 4587.

En la Tabla 4.3 se recogen los datos de absorción UV-Vis de PerNR y los complejos **48-52**, además de los derivados halogenados Br-PerNR y Br₂-PerNR para facilitar la comparación con el resto de compuestos.

Tabla 4.3. Datos de absorción UV-Vis de PPh₂Per, los derivados halogenados y los complejos **48-52**

Compuesto	$\lambda(\text{nm}) (10^{-3} \epsilon)/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
PerNR	254(23.0), 292(26.5), 390(10.6), 406(17.6), 430(25.8)
Br-PerNR	258(33.8), 295(35.7), 377(5.1), 394(13.4), 414(22.9), 438(35.0)
48	257(34.4), 302(33.1), 374(3.6), 394(9.1), 435(20.4), 460(28.2)
49	258(39.0), 300(37.1), 374(3.8), 394(9.8), 432(21.9), 458(30.7)
Br₂-PerNR	256(30.2), 298(29.9), 378(6.0), 398(15.3), 420(26.6), 446(41.1)
50	260(47.0), 312(37.4), 378(3.0), 398(6.2), 439(10.4), 462(22.0), 491(28.9)
51	262(55.5), 311(40.4), 377(4.2), 398(7.4), 435(11.4), 458(23.9), 486(31.8)
52	260(37.2), 304(29.8), 376(3.3), 398(8.3), 420(10.1), 441(22.5), 468(32.2)

Los espectros de absorción de los complejos **48-52** muestran un perfil similar al de PerNR. En la zona del ultravioleta, la banda comentada anteriormente se desplaza ligeramente al rojo, presentando su máximo en torno a 300 nm para los complejos monometalados y 310 para los dimetalados. En la región del visible se encuentra la banda correspondiente a la transición π - π^* de PerNR modificadas por la metalación del platino. Esta banda se extiende entre 400 y 530 nm y presenta una estructura vibrónica bien definida. Además, todos los complejos presentan una banda añadida en torno a 396 nm, poco intensa ($\epsilon \sim 8 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y sin asignación clara.

En la Figura 4.4 se aprecia que para la banda del visible y la del UV a ~ 300 nm los complejos con ligando Br (**48**, **50**) se encuentran ligeramente más desplazados al rojo que los complejos con ligando tiocianato (**49**, **51**) (entre 100 y 200 cm^{-1}). Esta diferencia indica que estas absorciones son sensibles al ligando X de $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{X}$, de tal manera que los máximos de absorción para cada complejo permiten deducir que la influencia trans debe seguir el orden: $\text{Br} < \text{NCS}$.⁵ Asimismo, se aprecia también que la perturbación ejercida por $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{X}$ (X = Br, NCS) es mayor que la ejercida por el Br (425 cm^{-1} mayor para el monobromado y 830 cm^{-1} mayor para el dibromado).

En la Figura 4.5 se representan los espectros de absorción del derivado PerNR, el derivado monobromado Br-PerNR, el dibromado Br₂-PerNR y los complejos monometalados **48** y **50**.

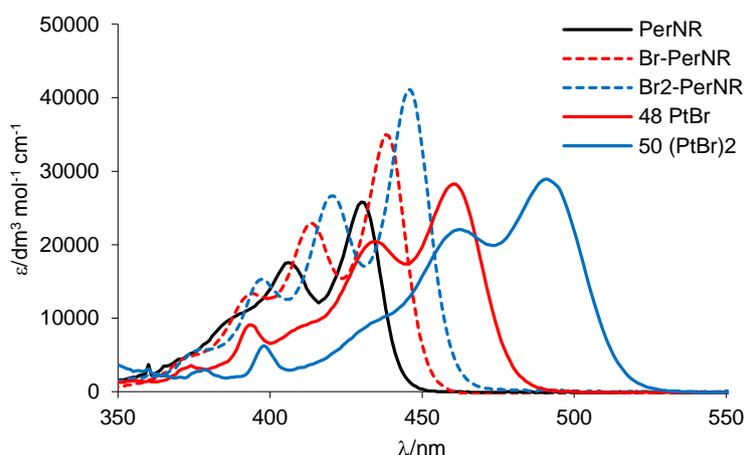


Figura 4.5. Espectros de absorción de PerNR, Br-PerNR, Br₂-PerNR y los complejos **48** y **50**

Como se puede apreciar en la Figura 4.5, la absorción en la región del visible está más desplazada al rojo respecto de PerNR para los complejos dimetalados (2890 cm⁻¹) que para los monometalados (1515 cm⁻¹). Este efecto, ya descrito para otros complejos dinucleares,^{3b,20} está causado por la presencia de dos centros metálicos unidos al cromóforo. El valor casi doble del desplazamiento al rojo en el complejo **50** respecto del complejo **48** sugiere que el efecto de la metalación sobre este desplazamiento al rojo es prácticamente aditivo.

Respecto del perileno,⁵ la metalación produce un desplazamiento al rojo ligeramente mayor en los complejos derivados de PerNR (1520 frente a 1410 cm⁻¹). Además, el orden de la perturbación es el mismo: Br < NCS. Por su parte, el efecto de la mayor aromaticidad del perileno se aprecia también en la comparación con los derivados de pireno análogos. Sin embargo, cabe destacar que la perturbación que introduce en el pireno la metalación es mayor que para PerNR (en torno a 650 cm⁻¹ de media).

Entre Br₂-PerNR y **51**, el complejo **52** sigue una progresión lógica en cuanto a la perturbación de PerNR, de tal manera que el máximo de su banda en el visible se encuentra en una posición intermedia entre los complejos mono- y dimetalados análogos, aunque su desplazamiento al rojo es más parecido al del complejo monometalado.

4.3.2. Espectroscopía de emisión

Todas las medidas se han realizado en las mismas condiciones especificadas para la espectroscopía de absorción. En la Figura 4.6 se presentan las emisiones normalizadas del perileno, PerNR y los complejos **48-52**. En la tabla 4.3 se recogen los datos de excitación, emisión, tiempos de vida y rendimientos cuánticos de fluorescencia de PerNR y de los complejos **48-52**, así como de Br-PerNR y Br₂-PerNR para facilitar su comparación con el resto de compuestos.

²⁰ (a) Hu, J.; Lin, R.; Yip, J. H. K.; Wong, K.-Y.; Ma, D.-L.; Vittal, J. J. *Organometallics* **2007**, *26*, 6533. (b) Hu, J.; Yip, J. H. K.; Ma, D.-L.; Wong, K.-Y.; Chung, W.-H. *Organometallics* **2009**, *28*, 51.

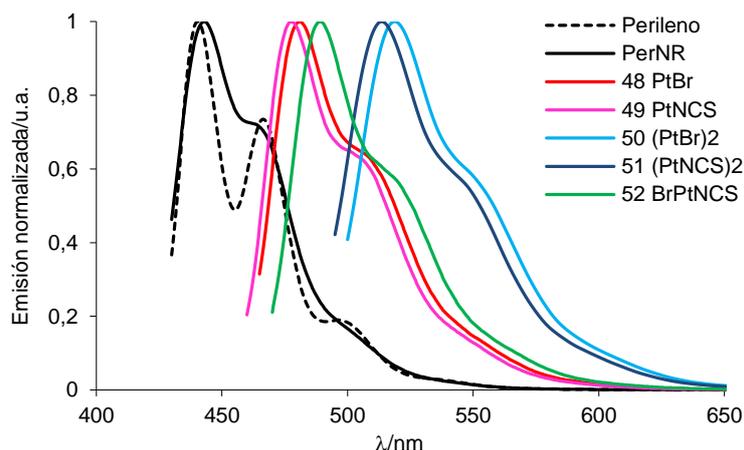


Figura 4.6. Emisión normalizada del perileno, PerNR y los complejos **48-52**

Tabla 4.3. Datos de excitación, emisión, rendimiento cuántico y tiempo de vida de PerNR, Br-PerNR, Br₂-PerNR y los complejos **48-52** en THF a 298 K

Compuesto	$\lambda_{\text{ex}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	$\Phi_{\text{fl}} (\%)^{\text{a}}$	$\tau^{\text{b}} / \text{ns}$
PerNR	429, 404	443, 463	0.87	5.05(96.4), 10.0(3.6)
Br-PerNR	412, 437	452, 471	0.75	4.21(100)
48	436, 461	481, 503	0.60	4.48(76.4), 0.13(23.6)
49	435, 458	478, 500	0.66	3.48(77.5), 0.094(22.5)
Br₂-PerNR	421, 445	460, 481	0.94	4.36(100)
50	466, 488	519, 547	0.40	4.87(100)
51	462, 483	514, 550	0.47	4.85(100)
52	444, 468	489, 509	0.62	2.26(88.8), 0.35(11.2)

^a Rendimiento cuántico de fluorescencia. Referencia perileno con $\lambda_{\text{exc}} = 434 \text{ nm}$. ^b Tiempo de vida de fluorescencia. Entre paréntesis se indica la amplitud relativa de cada componente.

Tanto PerNR como los complejos de platino **48-52** exhiben una alta fluorescencia en disolución a temperatura ambiente. Los desplazamientos de Stokes varían en el intervalo $900\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$, siendo mayores para los complejos dimetalados como resultado de la presencia de dos centros metálicos en la molécula. Este dato y el de los tiempos de vida de emisión ($\sim 4 \text{ ns}$) indican que la emisión tiene carácter fluorescente, no habiendo hallado ningún signo de fosforescencia como los descritos para complejos análogos de pireno.^{3b}

El derivado de perileno PerNR muestra un espectro de emisión con estructura vibrónica que apenas se ha desplazado 150 cm^{-1} al rojo respecto del perileno (máximo a 443 nm). Los complejos **48-52** presentan el mismo perfil que PerNR, lo que sugiere que la emisión está dominada por la transición $\pi\text{-}\pi^*$ intraligando del ligando modificada ligeramente modificados por la presencia del metal de los grupos $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{X}$. Como cabe esperar de la emisión fluorescente, ésta se encuentra más desplazada al rojo respecto de PerNR en los complejos dimetalados ($3110\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$) que en los monometalados ($1650\text{-}1780 \text{ cm}^{-1}$), ocupando una posición intermedia el complejo **52** (2120 cm^{-1}).

Respecto de los derivados análogos de perileno, y como reflejo de lo descrito para la absorción, la emisión está ligeramente más desplazada al rojo para los derivados de perileno (170 cm^{-1}).⁵

4.3.3. Rendimientos cuánticos

Respecto del perileno precursor ($\Phi_{\text{fl}} = 0.92$), la formación de la estructura N-anillada supone un ligero descenso de la fluorescencia (PerNR, $\Phi_{\text{fl}} = 0.87$). Esta diferencia puede relacionarse con lo comentado en el apartado 4.3.1 en torno a la introducción de carga en el perileno por parte del nitrógeno del N-anillo, lo que supone la existencia de algo de efecto PET. La bromación de PerNR colabora al descenso del rendimiento cuántico de fluorescencia, que tiene un valor de $\Phi_{\text{fl}} = 0.78$ para este compuesto.

Los complejos son notablemente fluorescentes, con rendimientos cuánticos entre 0.40 y 0.66. Por un lado, la coordinación del metal no supone una gran variación de la intensidad de fluorescencia. La combinación del enlace σ del átomo de platino con el derivado de perileno PerNR con la disposición perpendicular de los planos de PerNR y $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{X}$ provoca un acoplamiento muy débil entre los orbitales $d\pi$ del platino y los orbitales frontera π de PerNR. La buena comunicación de la densidad π de PerNR con los orbitales $d\pi$ del platino surge de la mayor coplanaridad posible entre el grupo $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{X}]$, algo que no ocurre porque está estéricamente impedido por los grupos PEt_3 unidos al metal. El resultado es que, al no acceder el metal a la densidad π del cromóforo, el platino no puede imponer tanto el efecto del átomo pesado y provocar un cruce de sistemas que desactive el estado excitado mediante procesos no radiativos.

Por otro lado, la existencia de un ligero efecto PET se confirma al comparar los valores de la fluorescencia de los complejos **48** ($\Phi_{\text{fl}} = 0.60$) y **49** ($\Phi_{\text{fl}} = 0.66$) con los derivados de perileno análogos (0.70 y 0.78, respectivamente).⁵

Finalmente, el hecho de que la presencia de dos metales disminuya la fluorescencia ($\Phi_{\text{fl}} = 0.40 - 0.47$) indica que, aunque el metal no impone el efecto del átomo pesado, sí que desvía una parte de la energía del estado excitado a procesos no radiativos.

4.4. Resumen

La dibromación selectiva de un derivado de perileno N-anillado ha permitido acceder a la obtención de complejos dimetalados por reacción de adición oxidante de los derivados Br-PerNR o Br₂-PerNR a [Pt(PEt₃)₄]. Esta síntesis ha producido los derivados solubles mono- y dimetalados de platino con enlace σ entre el policiclo aromático y el metal. A partir de ellos, se han obtenido además complejos con ligando NCS en lugar de Br.

Ha sido resuelta la estructura cristalina por difracción de rayos X de tres de los complejos sintetizados que confirman la metalación del perileno N-anillado. En todos ellos el platino está unido directamente al núcleo de perileno en la posición C(3) para los derivados monometalados y en las posiciones C(3) y C(10) para los dimetalados. El plano de coordinación es prácticamente perpendicular al plano del derivado de perileno y los ligandos trietilfosfina están en una disposición *trans*.

Se ha estudiado la distinta influencia de la presencia en las propiedades fotofísicas del derivado orgánico de uno o dos grupos Pt(PEt₃)₂X. Los ligandos X en *trans* con el perileno tienen un efecto medible en la propiedades ópticas. El desplazamiento al rojo producido por la presencia de uno o dos grupos Pt(PEt₃)₂X es prácticamente aditivo, siendo mayor el desplazamiento para los complejos dimetalados que para los monometalados.

La coordinación del platino por enlace σ directo al núcleo de perileno tiene un moderado efecto de reducción de la fluorescencia pero los compuestos siguen siendo altamente fluorescentes y los rendimientos cuánticos muy altos. La luminiscencia, localizada en el núcleo de perileno, surge de la débil interacción de los orbitales d del platino con el sistema π del perilenil fragmento que impone la disposición espacial de los complejos, con el derivado de perileno y el grupo Pt(PEt₃)₂X en distinto plano permanentemente. La coordinación de dos centros metálicos provoca un mayor descenso de la fluorescencia que si sólo se coordina un metal. Esto indica que, aunque la luminiscencia está localizada en el perileno y el platino solo tiene una débil interacción con el sistema π de PerNR, la presencia de dos centros metálicos ejerce mayor influencia para desactivar el estado excitado mediante procesos no radiativos.

Capítulo 5

Complejos 1,2,3-triazolil derivados de perileno

5.1. Introducción y objetivos

La síntesis y el diseño de ligandos continúa estando a la vanguardia de la química de coordinación moderna al ser de vital importancia en diferentes áreas como la catálisis,¹ metalofármacos,² bioimagen y detección,³ química metalosupramolecular,⁴ máquinas moleculares,⁵ etc. Sin embargo, a pesar de estos avances, hay pocos métodos simples, modulares y de buen rendimiento para la generación de esqueletos de ligandos funcionalizados. Uno de estos métodos es, sin duda, las reacciones “click”.

El término *click chemistry* fue presentado por primera vez por Sharpless y sus colaboradores en 2001,⁶ y describe una aproximación modular a la síntesis orgánica que da lugar a una diversidad molecular usando un pequeño número de reacciones casi perfectas. Estas reacciones click se definen por una serie de rigurosos criterios: deben ser eficientes y selectivas, pero a la vez amplias en su alcance, dando altos rendimientos de manera consistente a partir de una gran variedad de compuestos de partida. Asimismo, deben ser insensibles a la presencia de oxígeno o agua en su desarrollo, y además permitir un aislamiento simple del producto final (idealmente sin cromatografía).

En general, este tipo de reacciones supone una poderosa herramienta para ensamblar moléculas complejas y materiales a través de diferentes enlaces C-heteroátomo a partir de fragmentos moleculares más pequeños. Un ejemplo es la síntesis de 1,2,3-triazoles por cicloadición 1,3-dipolar de azidas y alquinos, descrita por primera vez hace décadas por Huisgen.⁷ Esta investigación no encontró aplicación por conducir a mezclas de isómeros 1,4- y 1,5-disustituidos hasta que Sharpless publicó en 2001 la versión catalizada por Cu(I) de la cicloadición, que mejora notablemente la regioselectividad y provee eficientemente del producto 1,2,3-triazol 1,4-disustituido en condiciones suaves de reacción (ver Figura 5.1).

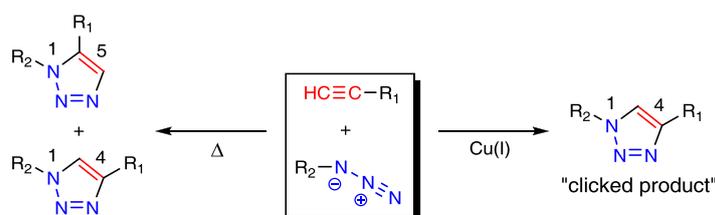


Figura 5.1. Esquema de reacción general de azidas orgánicas y alquinos terminales según las condiciones

¹ (a) Rach, S. F.; Kuehn, F. E. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2061. (b) Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612. (c) Rasappan, R.; Laventine, D.; Reiser, O. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 702. (d) Gupta, K. C.; Sutar, A. K. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1420.

² (a) Sun, R. W.-Y.; Che, C.-M. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1682. (b) Ducani, C.; Leczkowska, A.; Hodges, N. J.; Hannon, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8942. (c) Donnelly, P. S. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 999.

³ (a) Chi, Y.; Chou, P.-T. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 638. (b) Canary, J. W.; Mortezaei, S.; Liang, J. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2249.

⁴ (a) Wiester, M. J.; Ulmann, P. A.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 114. (b) Steel, P. J.; Fitchett, C. M. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 990. (c) Cooke, M. W.; Chartrand, D.; Hanan, G. S. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 903.

⁵ Durolo, F.; Sauvage, J.; Wenger, O. S. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1748.

⁶ Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.

⁷ (a) Huisgen, R. *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, ed. A. Padwa, Wiley, New York, **1984**, 1-176. (b) Huisgen, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 565.

Esta reacción de azidas orgánicas con alquinos terminales es la reacción de cicloadición [3+2] reconocida como prototipo de reacción click. La síntesis del triazol es bastante exergónica, liberándose más de 20 Kcal mol⁻¹ de energía en la formación del producto.⁸ En general, la fiabilidad, las condiciones de reacción suaves y la aplicabilidad a una gran variedad de sustratos hacen que esta reacción sea muy útil en síntesis orgánica, bioquímica, biología molecular, materiales funcionales, etc.⁹ Los ejemplos de estas aplicaciones abarcan ámbitos tan diferentes como la modificación de productos naturales y fármacos con propiedades, síntesis de macrociclos, modificación del ADN y los nucleótidos, síntesis de dendrímeros y polímeros, conjugación de carbohidratos y péptidos, modificación de superficies y nanopartículas, etc.

La mayoría de las aplicaciones descritas emplean los 1,2,3-triazoles como una unión estable para la conexión de dos componentes químicos o biológicos. Sin embargo, el potencial del heterociclo por sí mismo ha recibido menos atención. Los 1,2,3-triazoles 1,4-disustituídos son similares a los enlaces de las amidas en términos de sus dimensiones moleculares y planicidad, y similares a los imidazoles sustituidos en cuanto a sus propiedades coordinativas.¹⁰ Por esta razón, su capacidad para actuar como C- o N-dadores ha generado un gran interés por su potencial para dar lugar a nuevos ligandos, interés que ha culminado en la síntesis de estructuras mono-,¹¹ bi-,¹² tri-¹³ y polidentadas¹⁴ que luego se han coordinado a metales. Considerando la estructura del triazol polidentado, según la posición del grupo coordinante, la unión del triazol al metal puede involucrar el N³ o el N² (ver Figura 5.2).

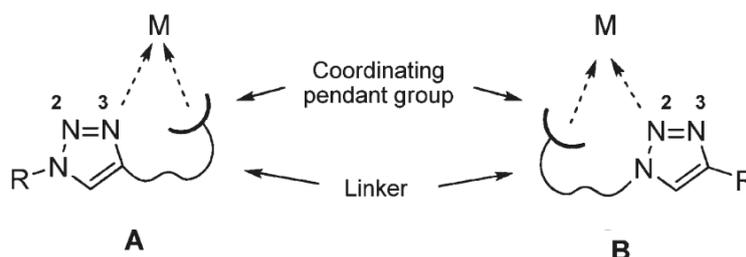


Figura 5.2. Puntos de unión del metal al triazol y estructura a la que da lugar

⁸ Partyka, D. V.; Gao, L.; Teets, T. S.; Updegraff III, J. B.; Deligonul, N.; Gray, T. G. *Organometallics* **2009**, *28*, 6171.

⁹ (a) Hein, J. E.; Fokin, V. V. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1302. (b) Meldal, M.; Tornøe, C. W. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952. (c) Golas, P. L.; Matyjaszewski, K. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1338. (d) El-Sagheer, A. H.; Brown, T. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1388. (e) Hua, Y.; Flood, A. H. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1262. (f) Holub, J. M.; Kirshenbaum, K. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1325. (g) Haenni, K. D.; Leigh, D. A. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1240.

¹⁰ Struthers, H.; Mindt, T. L.; Schibli, R. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 675.

¹¹ (a) Nakamura, T.; Terashima, T.; Ogata, K.; Fukuzawa, S. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 620. (b) Mathew, P.; Neels, A.; Albrecht, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13534. (c) Partyka, D. V.; Updegraff III, J. B.; Zeller, M.; Hunter, A. D.; Gray, T. G. *Organometallics* **2007**, *26*, 183.

¹² (a) Manbeck, G. F.; Brennessel, W. W.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3431. (b) Fleischel, O.; Wu, N.; Petitjean, A. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8454. (c) Chevry, A.; Teyssot, M.; Maisonia, A.; Lemoine, P.; Viossat, B.; Traikia, M.; Aitken, D. J.; Alves, G.; Morel, L.; Nauton, L.; Gautier, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3513.

¹³ (a) Yang, W.-W.; Wang, L.; Zhong, Y.-W.; Yao, J. *Organometallics* **2011**, *30*, 2236. (b) Brotherton, W. S.; Guha, P. M.; Phan, H.; Clark, R. J.; Shatruk, M.; Zhu, L. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3655.

¹⁴ (a) Garcia, L.; Maisonneuve, S.; Xie, J.; Guillot, R.; Dorlet, P.; Rivière, E.; Desmadril, M.; Lambert, F.; Polcar, C. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7282. (b) Hao, E.; Wang, Z.; Jiao, L.; Wang, S. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2660.

Mientras que el ligando **A** forma complejos estables, el ligando **B** no, posiblemente por la diferente densidad electrónica en N³ y N², según se concluye de los cálculos DFT.¹⁵ Cabe destacar además que en los quelatos formados desde el ligando **A** se da cierto efecto de metaloaromaticidad, que en los quelatos originados por el ligando **B** no se da por la presencia del grupo metileno.¹⁶ Sin embargo, se ha demostrado que la incorporación de una piridina mejora notablemente las propiedades quelatantes de **B**. La piridina es un aceptor π , y mediante su coordinación al metal le retira densidad electrónica y hace que sea más electrófilo y más susceptible a la coordinación con el N² electrón-deficiente. Aun así, en experimentos descritos para complejos de paladio (II) el más estable ligando **A** compite favorablemente con el ligando **B** y lo desplaza de su coordinación al centro metálico.¹⁷

El potencial que ofrece esta plataforma de coordinación todavía permanece poco explorado, pero nos ha ofrecido la oportunidad de desarrollar una nueva derivatización del perileno para obtener ligandos N³N en los que la coordinación del metal está alejada estructuralmente del núcleo aromático. El objetivo ha sido conocer el comportamiento de los nuevos derivados y si la funcionalización aísla al perileno de la influencia del metal, ayudando así a conservar las propiedades ópticas que aporta el núcleo aromático. Para ello, hemos aprovechado la descripción de la síntesis del derivado 3-azidometilperileno,¹⁸ además de la experiencia en nuestro grupo para la síntesis de derivados de perileno con un grupo alquilo, para sintetizar ligandos bidentados con una piridina en la estructura, análogos a los ya descritos (ver Figura 5.3).^{15-17,19,20}

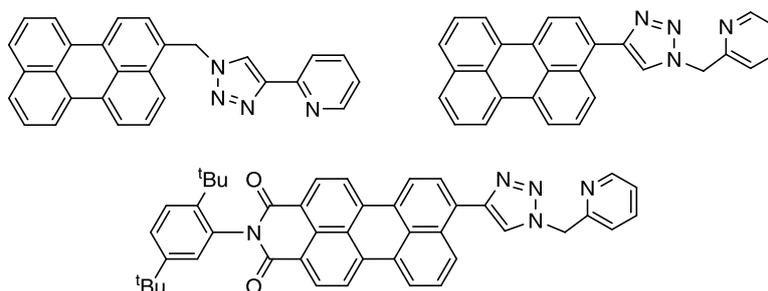


Figura 5.3. Representación de los ligandos sintetizados en este capítulo

Por tanto, en este capítulo se realiza la síntesis y análisis de las propiedades fotofísicas de complejos de coordinación obtenidos a partir de los ligandos N³N de la Figura 5.3, para estudiar cómo afecta la coordinación de diferentes centros metálicos y si se conservan las propiedades luminiscentes del perileno. La diferente posición del grupo triazol respecto del núcleo de perileno nos ha permitido conocer las propiedades luminiscentes, ligeramente diferentes, de los derivados metálicos preparados.

¹⁵ Urankar, D.; Pinter, B.; Pevec, A.; De Proft, F.; Turel, I.; Košmrlj, J. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4820.

¹⁶ Kilpin, K. J.; Crowley, J. D. *Polyhedron* **2010**, *29*, 3111.

¹⁷ Kilpin, K. J.; Gavey, E. L.; McAdam, C. J.; Anderson, C. B.; Lind, S. J.; Keep, C. C.; Gordon, K. C.; Crowley, J. D. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6334.

¹⁸ Printz, M.; Richert, C. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3390.

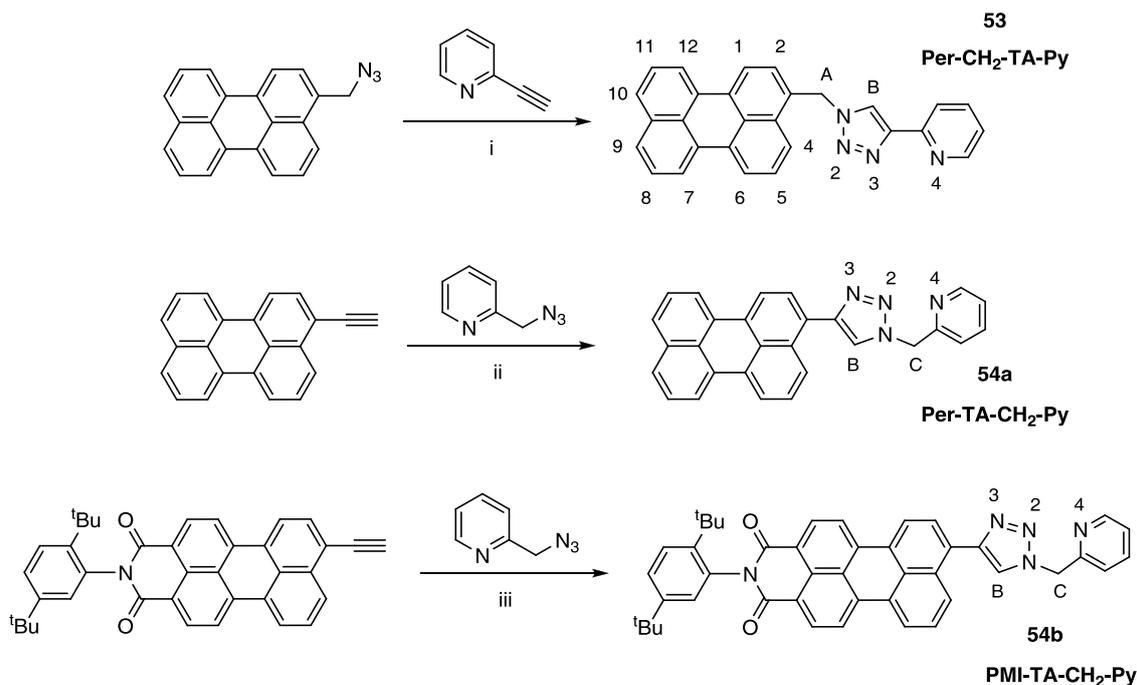
¹⁹ Crowley, J. D.; Bandeen, P. H.; Hanton, L. R. *Polyhedron* **2010**, *29*, 70.

²⁰ (a) Anderson, C. B.; Elliott, A. B. S.; McAdam, C. J.; Gordon, K. C.; Crowley, J. D. *Organometallics* **2013**, *32*, 788. (b) Kim, T. Y.; Elliott, A. B. S.; Shaffer, K. J.; McAdam, C. J.; Gordon, K. C.; Crowley, J. D. *Polyhedron* **2013**, *52*, 1391.

5.2. Discusión de resultados

5.2.1. Síntesis y caracterización de los ligandos 1,2,3-triazolil derivados de perileno

En el esquema 5.1 se representa la síntesis de los ligandos 1,2,3-triazolil derivados Per-CH₂-TA-Py (**53**), Per-TA-CH₂-Py (**54a**) y PMI-TA-CH₂-Py (**54b**).



Esquema 5.1. Reactivos y condiciones: i) DMF/H₂O, CuSO₄·5H₂O, ascorbato sódico, 50°C, 22 h. ii) Idem, con síntesis “in situ” de la picolilazida, 24 h. iii) Igual que ii, pero en 32 h.

La formación del 3-azidometilperileno se realiza a partir del 3-carboxialdehído de perileno, mediante su reducción con NaBH₄ para dar el 3-perilenilmetanol, seguido de la sustitución del grupo hidroxilo por el grupo azida.¹⁸ La síntesis del 1,2,3-triazolil derivado **53** desde la azida se realiza mediante la reacción “click” con 2-etilpiridina, como se representa en el Esquema 5.1. El procedimiento experimental seguido es una adaptación de los conocidos para la síntesis de 1,2,3-triazoles,^{16,19,21} usando DMF/agua como disolvente. Sobre una suspensión del 3-azidometilperileno en DMF se añade sulfato de cobre pentahidratado disuelto en agua, ascorbato sódico y la 2-etilpiridina. Tras 22 horas de agitación a 50°C, en el espectro de RMN de ¹H se observa la desaparición de los reactivos. El residuo procedente de evaporar el disolvente se purifica por cromatografía, aislándose **Per-CH₂-TA-Py** (**53**) como un sólido amarillo moderadamente soluble (62% de rendimiento). En su espectro de RMN de ¹H se identifica, además de por el singlete debido al grupo -CH₂^A a 5.98 ppm, por el singlete debido a H^B que indica la formación del triazol (8.01 ppm).

²¹ Beyer, C.; Wagenknecht, H. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2752.

A los derivados triazolil también se puede acceder a partir de los derivados 3-alquinilo de perileno o de perileno monoimida preparados en nuestro grupo,²² por reacción con la 2-picolilazida.¹⁵ La escasa solubilidad de los primeros complejos sintetizados a partir del ligando **Per-CH₂-TA-Py (53)** nos movió a probar si la síntesis del ligando con un sustituyente voluminoso (2,5-di-terc-butilfenilo) en la posición N-imida del perileno permitiera obtener complejos moderadamente solubles.

El procedimiento seguido es una adaptación del publicado para la síntesis de un triazol derivado de PMI,²³ incluyendo la síntesis “in situ” de la azida, evitando los potenciales riesgos de su aislamiento. La desaparición de los respectivos singletes de los grupos alquinilo (3.05 ppm para 3-etinilperileno y 3.67 ppm para el 3-etinilPMI) en RMN de ¹H marca el final de la reacción, que se produce tras 24 horas para el ligando **Per-TA-CH₂-Py (54a)** y 32 horas para el derivado **PMI-TA-CH₂-Py (54b)**. Ambos ligandos se aíslan puros mediante su redisolución en diclorometano, filtrado a través de Kieselguhr, evaporación a sequedad y lavado del sólido final con hexano y éter dietílico. Los compuestos **54a** y **54b** se identifican en el espectro de RMN de ¹H por el singlete debido a H^B (8.04 y 8.16 ppm, respectivamente) que indica la formación del triazol, y el singlete debido a -CH₂^C- (**54a**: 5.79 ppm; **54b**: 5.82 ppm).

5.2.2. Síntesis y caracterización de los complejos

Se ha llevado a cabo la síntesis de varios complejos de plata, cobre, paladio, platino, renio y rutenio con los anteriores triazolilderivados, según se indica en el Esquema 5.2.

²² Tesis doctoral de Sergio Lentijo Mozo, Universidad de Valladolid, **2009**.

²³ Odobel, F.; Séverac, M.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Fosse, C.; Cannizzo, C.; Mayer, C. R.; Elliott, K. J.; Harriman, A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3130.

Tabla 5.1. Datos más relevantes de los espectros de RMN de los compuestos **53-65**^a en CDCl₃

Compuesto	δH^A	δH^B	δH^C (${}^2J_{H-H}$)	$\delta {}^{31}P$ (${}^1J_{Ag-P}$)
Per-CH₂-TA-Py	5.98	8.01		
Per-TA-CH₂-Py		8.04	5.79	
PMI-TA-CH₂-Py		8.16	5.82	
55a ^b	6.30	9.04		15.5 (623)
57a	5.96	7.66		
58a ^c	6.20	9.10		
59a ^d	6.31	9.09		
60a		8.59	5.95	14.8 (628)
60b		8.76	6.09	14.6 (632)
62a		8.16	6.39 (15.9), 5.80 (15.4)	
62b		8.43	6.40 (15.4), 5.86 (16.0)	
63a ^c		9.06	6.25	
64a		8.89	6.94 (16.2), 6.85 (16.2)	

^a δ en ppm, J en Hz. ^b En (CD₃)₂CO. ^c En DMSO-d₆. ^d En DMF-d₇

a) Derivados de plata.

La agitación de una mezcla en diclorometano del complejo [Ag(PPh₃)(OCIO₃)] con el ligando **Per-CH₂-TA-Py (58)** produce el complejo de coordinación **55a** con un alto rendimiento (95%) tras llevar a sequedad la disolución y lavar el residuo amarillo resultante. El cambio en el desplazamiento químico de los protones del grupo -CH₂^A- y de H^B en el espectro de ¹H-RMN (0.30 y 1 ppm más desapantalladas, respectivamente) indica que la plata(I) se ha coordinado a N³ y a N⁴. El desdoblamiento de la señal de ³¹P en el espectro de RMN de ³¹P{¹H} ($\delta = 15.5$ ppm) por acoplamiento a Ag indica la unión de la PPh₃ al centro metálico, y la banda en IR a 1079 cm⁻¹ supone la presencia de perclorato iónico, con valores similares a los ya descritos para complejos relacionados.²⁴ La síntesis de los complejos relacionados de plata(I) **60a** y **60b** se realiza de modo similar y también con buen rendimiento (90%), observándose en los espectros de ¹H-RMN los desplazamientos a bajo campo de las señales de H^B y -CH₂^C- (ver Tabla 5.1) y desdoblamiento de la señal de ³¹P en el espectro de RMN de ³¹P{¹H} por acoplamiento a Ag debido a la unión de la PPh₃ al centro metálico (**60a**: 14.8 ppm; **60b**: 14.6 ppm).

A modo de ejemplo, en el caso del ligando **Per-CH₂-TA-Py (53)** se ha logrado la síntesis de un complejo bisbidentado por reacción con AgSbF₆, en proporción 2:1, para producir el compuesto **59a**.¹⁹ El acusado descenso de la solubilidad del nuevo complejo requiere la utilización de DMF-d₇ para registrar su espectro de RMN, ya que se detectó la descoordinación del metal al utilizar DMSO-d₆.

b) Derivados de cobre.

La coordinación de CuCl₂ a los correspondientes se realiza en una mezcla CHCl₃/MeOH, y queda reflejada en un descenso acusado de la solubilidad de los productos formados, además de un

²⁴ Effendy; Marchetti, F.; Pettinari, C.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1424.

cambio de color de amarillo a verde para los complejos **56a** y **61a** (rendimientos > 80%). A diferencia de lo descrito para complejos análogos, el análisis elemental de los productos revela la coordinación de un solo ligando bidentado por cada centro metálico.^{15,19} El carácter paramagnético de los compuestos impide su caracterización por espectroscopía de RMN.

c) Derivados de platino.

La agitación de los ligandos **Per-CH₂-TA-Py (53)**, **Per-TA-CH₂-Py (54a)** y **PMI-TA-CH₂-Py (54b)** con el complejo de platino(II) [PtMe₂(μ-SMe₂)₂] en acetona produce el producto puro tan solo para el primero de los ligandos bidentados, que se aísla llevando a sequedad la mezcla de reacción y lavando el residuo resultante (70% de rendimiento). Este resultado tiene su origen probablemente en la mejor capacidad coordinativa del N³ de **53** en comparación con el N² de **54a,b**. Además de la variación en el desplazamiento químico de H^A y H^B, en el complejo **57a** se aprecian dos singletes acoplados a ¹⁹⁵Pt debidos a los metilos no equivalentes unidos al metal (1.39 ppm, 1.05 ppm).

d) Derivados de paladio.

Para paladio si ha sido posible obtener los derivados con los ligandos bidentados **Per-CH₂-TA-Py (53)** y **Per-TA-CH₂-Py (54a)** por reacción con el complejo Pd(C₆F₃Cl₂)(thf)₂ en diclorometano resultando los complejos **58a** y **63a** con rendimientos notables (~70%), respectivamente. Las señales del espectro de ¹⁹F-RMN indican para ambos compuestos la presencia de dos anillos halogenados no equivalentes como resultado de la unión al ligando bidentado (**58a**: -88.3 (s, 2F_{orto}), -88.4 (s, 2F_{orto}), -119.0 (s, F_{para}), -119.7 (s, F_{para}); **63a**: -88.3 (s, 2F_{orto}), -88.4 (s, 2F_{orto}), -118.9 (s, F_{para}), -119.9 (s, F_{para})).

e) Derivados de renio y rutenio.

Dada la influencia que tienen los ligandos auxiliares en la solubilidad, y con la intención de ampliar la variedad de metales coordinados, se sintetizan complejos de renio y de rutenio. La agitación a reflujo en metanol de los ligandos **54a,b** con el complejo Re(CO)₅Br produce, respectivamente, los compuestos **62a,b**, que se aíslan mediante filtración tras precipitación con éter dietílico (rendimientos moderados: **62a**, 68%; **62b**, 58%). La geometría octaédrica del centro metálico dota de mayor solubilidad a los complejos y hace que los protones del grupo -CH₂^C- sean diastereotópicos y ya no aparezcan como singletes (**62a**: 6.39, 5.80 ppm, J = 15.9 Hz; **62b**: 6.40, 5.86 ppm, J = 15.4 Hz).

El derivado de rutenio **64a** se obtiene tras la agitación del ligando **54a** con [RuCl₂(*p*-cimeno)]₂ en etanol durante 48 horas a temperatura ambiente. Los hidrógenos del grupo metileno -CH₂^C- se muestran como diastereotópicos (6.94, 6.85 ppm, J = 16.2 Hz) (ver Figura 5.4).¹⁵

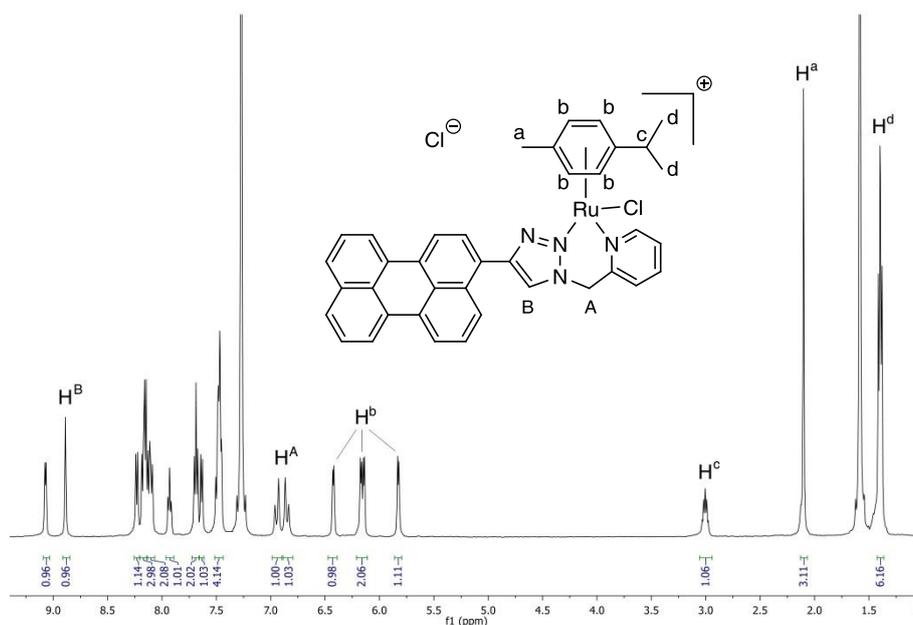
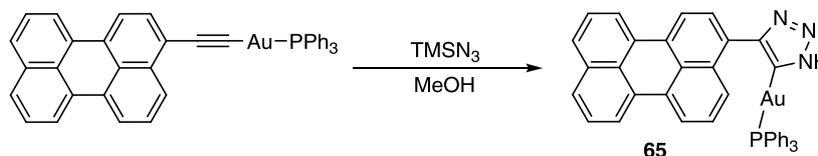


Figura 5.4. Espectro de RMN de ^1H del complejo **64a** en CDCl_3

f) Derivado de oro

La bibliografía muestra el carácter especial de los alquínulos de oro(I) para promocionar cicloadiciones 1,3-dipolares, en lo que algún autor ha denominado la versión inorgánica de una reacción “click”.²⁵ De esta manera, la agitación a temperatura ambiente de un alquínulo de oro derivado de perileno con la azida TMSN_3 y MeOH (1 mL) en una disolución de tolueno durante 120 horas produce la cicloadición, no catalizada por cobre(I), de la azida para formar el triazolil-complejo **65** (ver Esquema 5.3),^{8,11c} que se aísla de la mezcla de reacción mediante precipitación con hexano y posterior lavado con éter dietílico.



Esquema 5.3. Representación esquemática de la reacción de formación del complejo **65**

La reacción se puede considerar lenta (se completa en 5 días), siendo el rendimiento del proceso moderado (47%). Una resonancia N-H en torno a 14.5 ppm en el espectro de RMN de ^1H (ver Figura 5.5) y el valor del desplazamiento químico de la señal del espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 42.9 ppm (con R = Ph en lugar de R = Per, $\delta = 44.5$ ppm)^{11c} indican la correcta formación del complejo de oro(I).

²⁵ (a) Del Castillo, T. J.; Sarkar, S.; Abboud, K. A.; Veige, A. S. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8140. (b) Kilpin, K. J.; Paul, U. S. D.; Lee, A.; Crowley, J. D. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 328.

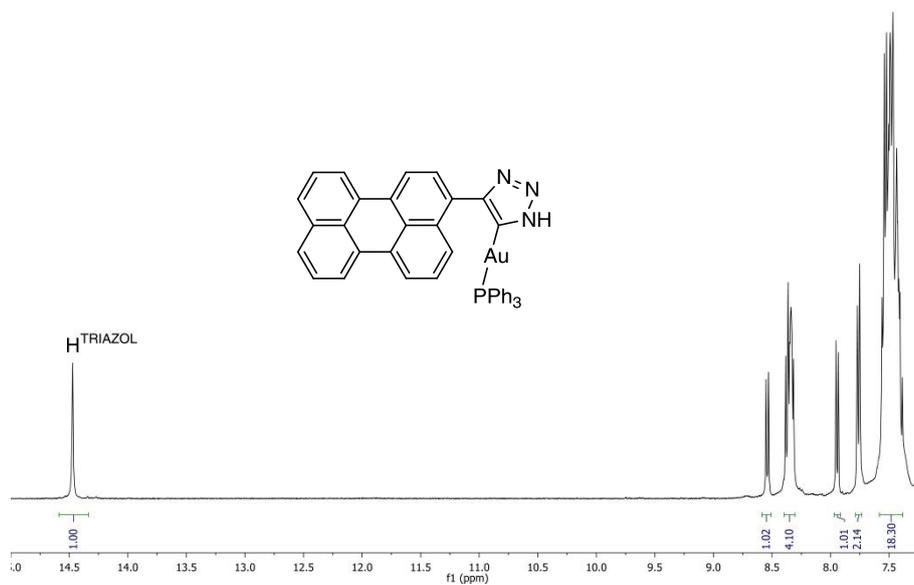


Figura 5.5. Espectro de RMN de ¹H del complejo de oro(I) **65** en DMSO-d₆

5.3. Propiedades fotofísicas

Se ha estudiado la absorción UV-Vis y el comportamiento luminiscente en disolución de los complejos sintetizados, incluidos sus tiempos de vida y sus rendimientos cuánticos de fluorescencia. Los resultados permiten valorar la influencia de la coordinación del metal en las propiedades fotofísicas de los complejos. Todas las disoluciones preparadas para los experimentos tienen una concentración aproximada de 10⁻⁵ M.

5.3.1. Espectroscopía de absorción UV-Vis

En las Figura 5.6, 5.7 y 5.8 se representan las gráficas de absorción de los complejos **55-65** a partir de los ligandos **Per-CH₂-TA-Py (53)**, **Per-TA-CH₂-Py (54a)** y **PMI-TA-CH₂-Py (54b)**, respectivamente. En la Tabla 5.2 se recogen los datos de absorción UV-Vis para los compuestos **53-65**.

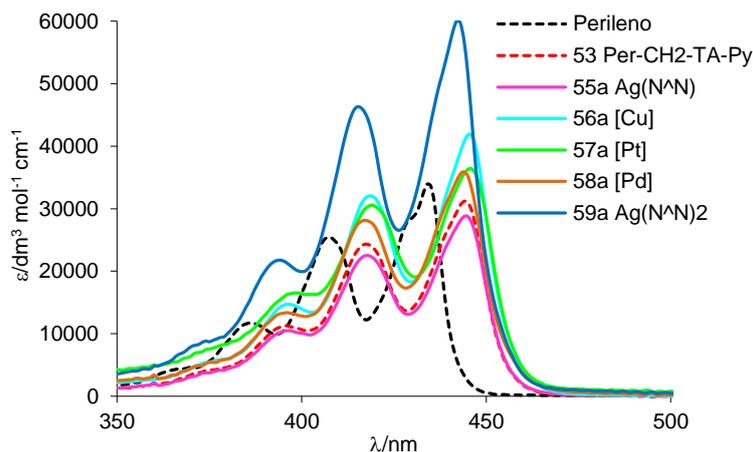


Figura 5.6. Espectros de absorción de perileno, del ligando **53** y sus complejos **55a-59a**

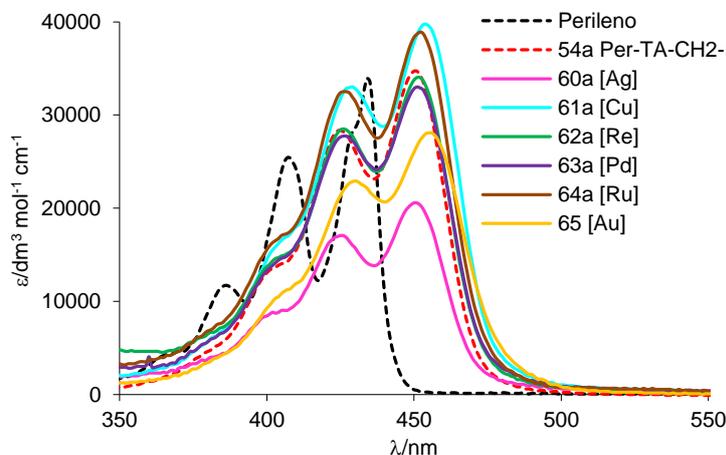


Figura 5.7. Espectros de absorción de perileno, del ligando **54a**, sus complejos **60a-64a** y de **65**

Las disoluciones de los ligandos y de los complejos con R = Per (ver Esquema 5.2) son todas de color amarillo, mientras que son de color granate para el ligando con R = PMI y sus derivados. El espectro de absorción UV-Vis de los ligandos **Per-CH₂-TA-Py (53)** y **Per-TA-CH₂-Py (54a)** (R = Per) es totalmente análogo, presentando ambos una banda en la zona del ultravioleta entre 230 y 300 nm, que es donde generalmente los autores describen también la banda debida a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del triazol, y otra banda en la zona del visible entre 370 y 490 nm. Sin embargo, la absorción en la zona del visible está desplazada 300 cm^{-1} más al rojo respecto del perileno para el derivado **54a** (550 cm^{-1}) que para el derivado **53** (250 cm^{-1}).

Tabla 5.2. Datos de absorción UV-Vis de los ligandos **53** y **54a,b** y de los complejos **55-65** en cloroformo a 298 K

Compuesto	$\lambda(\text{nm}) (10^{-3} \epsilon)/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
53 Per-CH₂-TA-Py	255(37.2), 375(4.2), 396(11.3), 418(24.3), 444(31.2)
54a Per-TA-CH₂-Py	258(43.3), 384(5.4), 406(14.1), 425(28.4), 450(34.7)
54b PMI-TA-CH₂-Py	242(39.8), 267(44.6), 340(4.0), 356(3.9), 504(38.0), 518(38.3)
55a	254(45.4), 380(4.1), 396(10.5), 418(22.5), 444(28.7)
56a^a	259(40.0), 379(5.9), 396(14.7), 419(32.0), 446(41.8)
57a	255(47.1), 382(8.8), 399(16.5), 419(30.6), 446(36.4)
58a^b	255(53.4), 380(5.9), 396(13.4), 417(28.1), 444(35.9)
59a^b	254(106.3), 278(69.2), 379(10.1), 394(21.8), 415(46.3), 442(60.0)
60a	256(35.9), 406(9.0), 426(17.1), 451(20.6)
60b	240(47.5), 266(39.3), 356(3.9), 504(33.0), 517(33.2)
61a^a	260(47.1), 407(17.0), 429(33.0), 454(39.8)
62a	257(43.3), 406(15.0), 426(28.5), 452(34.0)
62b	240(46.6), 265(46.1), 357(6.8), 492(41.7), 516(43.2)
63a^b	258(70.8), 278(85.3), 406(14.7), 426(27.7), 451(33.0)
64a	257(44.8), 407(17.3), 426(32.5), 452(38.9)
65	245(43.7), 408(11.3), 430(22.9), 455(28.1)

^a En DMSO. ^b En THF.

Como se puede apreciar en la Figura 5.6, tanto el espectro de absorción del ligando **Per-CH₂-TA-Py** (**53**) como el de sus complejos **55a-59a** son similares en forma y posición. Para la banda en el visible, tanto su estructura vibrónica como el hecho de que su posición no dependa del metal coordinado (la absorción máxima de los complejos en esta zona del visible varía apenas en un intervalo de 200 cm⁻¹) sugieren que su origen está en las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del perileno ligeramente perturbadas por la funcionalización en la posición 3.

Para el ligando **Per-TA-CH₂-Py** (**59a**) y sus complejos **60a-64a** (ver Figura 5.7) la situación es muy parecida, apreciándose gran similitud en la forma y en valor del máximo de absorción en la zona del visible. La variación del máximo de absorción para estos complejos se sitúa en un intervalo de 150 cm⁻¹.

Este comportamiento análogo entre los complejos **55a-59a**, derivados de **Per-CH₂-TA-Py**, y los complejos **60a-64a**, derivados de **Per-TA-CH₂-Py**, resulta sorprendente. En ambos casos, con y sin grupo CH₂ entre cromóforo y triazol, el núcleo aromático de perileno se encuentra suficientemente aislado del efecto del metal, comportándose el grupo triazol como no conector de la densidad electrónica π .

El complejo de oro **65** refuerza el argumento del efecto aislante por parte del triazol. Su compuesto precursor (Per-C \equiv C-Au-PPh₃) presenta una banda de absorción en el visible que se ha desplazado al rojo 1460 cm⁻¹ respecto del perileno, desplazamiento que se reduce a 800 cm⁻¹ mediante la cicloadición 1,3-dipolar de la azida al grupo alquínico en la formación del complejo **65**. A pesar de que la posición del centro metálico no es la misma que en el resto de complejos de coordinación, se percibe que

la perturbación en el espectro de perileno es menor a través de la metalación del triazol que a través del grupo alquililo.

Por tanto, la unidad 1,2,3-triazolil actúa como aislante electrónico, tal y como se relata en los estudios de familias de complejos de Re(I) a través de la coordinación de distintos ligandos a $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$. Estas publicaciones revelan que tanto la energía de la transición MLCT como el máximo de emisión y de absorción no están afectados por los sustituyentes del ligando.²⁰

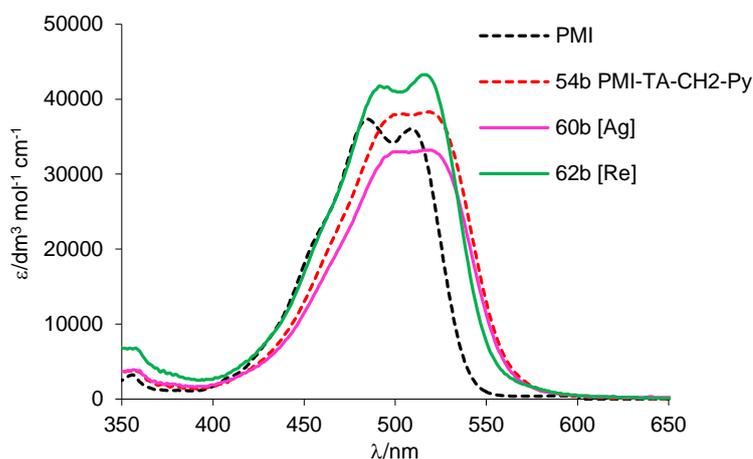


Figura 5.8. Espectros de absorción de PMI, del ligando **54b** y de sus complejos **60b** y **62b**

Como se puede apreciar en la Figura 5.8, el ligando **54b**, con PMI en lugar de Per, y sus complejos de coordinación **60b** y **62b** reproducen el mismo comportamiento, apreciándose que su espectro de absorción en la zona del visible es prácticamente idéntico. Muestran un perfil menos definido que los derivados de perileno como resultado de una mayor conjugación con $\lambda_{\text{max}} = 517$ nm. El desplazamiento al rojo del ligando **54b** respecto de su precursor PMI es mínimo (230 cm^{-1}) y el de los complejos **60b** y **62b** respecto del ligando **54b** también (75 cm^{-1}).

5.3.2. Espectroscopía de emisión

En las Figuras 5.9, 5.10 y 5.11 se representan los espectros de emisión de los complejos **55-65** a temperatura ambiente, así como el espectro de emisión de los ligandos **Per-CH₂-TA-Py (53)**, **Per-TA-CH₂-Py (54a)** y **PMI-TA-CH₂-Py (54b)**. Los datos de excitación y de emisión, tiempos de vida de fluorescencia y rendimientos cuánticos se recogen en la Tabla 5.3.

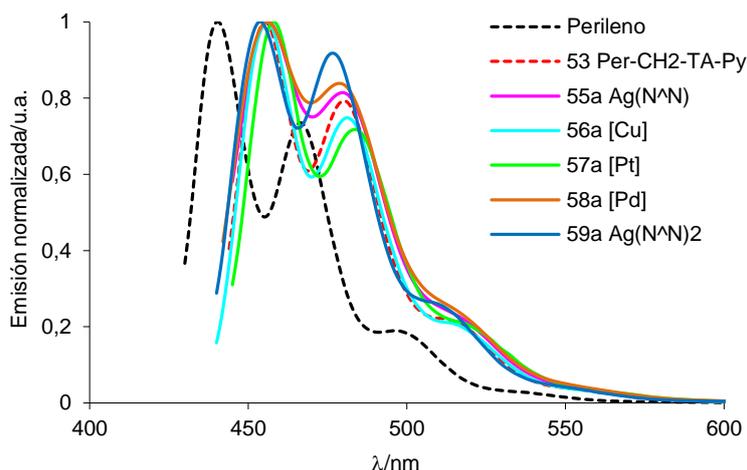


Figura 5.9. Espectros de emisión normalizados a 298 K de perileno, el ligando **53** y los complejos **55a-59a**.

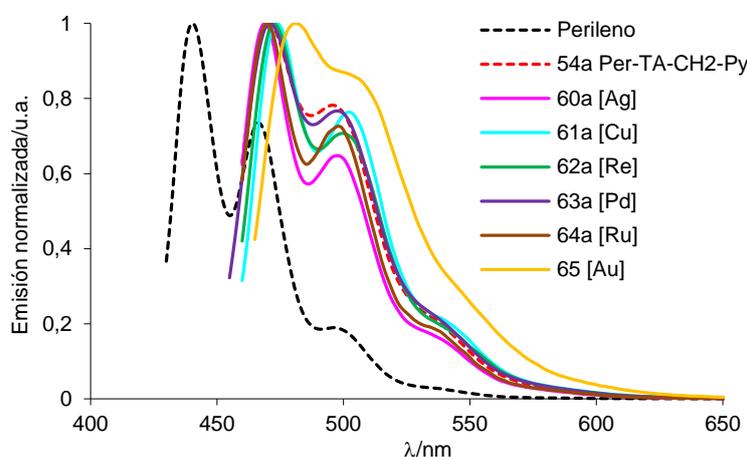


Figura 5.10. Espectros de emisión normalizados a 298 K de perileno, el ligando **54a**, los complejos **60a-64a** y **65**.

Los altos valores de los rendimientos cuánticos de fluorescencia, los tiempos de vida no superiores a 8 ns en ninguna de sus componentes y los desplazamientos de Stokes ($< 1800 \text{ cm}^{-1}$) indican que el carácter de la emisión de todos los complejos sintetizados es fluorescente.

Los ligandos **Per-CH₂-TA-Py (53)** y **Per-TA-CH₂-Py (54a)** presentan una banda de emisión con estructura vibrónica bien definida, con $\lambda_{\text{max}} = 455$ y 470 nm, respectivamente, lo que supone un desplazamiento al rojo mayor para **Per-TA-CH₂-Py** (1450 cm^{-1}) que para **Per-CH₂-TA-Py** (750 cm^{-1}). La comparación de los espectros de emisión de sus respectivos complejos metálicos revela que los diferentes grupos ML_n no ejercen una influencia significativa y los desplazamientos de la banda de emisión son menores de 250 cm^{-1} . La similitud de las emisiones y las absorciones indica que las transiciones electrónicas están dominadas por la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del ligando, que apenas se perturban por la coordinación del metal.

Tabla 5.3. Datos de emisión, rendimiento cuántico y tiempo de vida de fluorescencia en cloroformo a 298 K de los ligandos Per-CH₂-TA-Py (**53**), Per-TA-CH₂-Py (**54a**) y PMI-TA-CH₂-Py (**54b**) y los complejos **55-65**

Compuesto	λ_{exc} / nm	λ_{em} / nm	Φ_f (%) ^a	τ^b / ns
53 Per-CH ₂ -TA-Py	443, 417	455, 480	96	0.10(68.0), 0.51(14.5), 4.01(17.5)
54a Per-TA-CH ₂ -Py	450, 427	470, 496	85	4.05(100)
54b PMI-TA-CH ₂ -Py	496, 518	571, 603	77 ^c	4.37(98.0), 7.25(2.0)
55a	417, 442	456, 480	94	0.13(37.8), 4.55(62.2)
56a ^c	418, 444	456, 481	94	0.09(38.1), 2.97(61.9)
57a	420, 445	458, 484	48	0.05(40.0), 1.61(60.0)
58a ^d	417, 441	456, 479	87	4.34(100)
59a ^d	415, 440	453, 476	90	0.04(66.1), 2.73(33.9)
60a	426, 451	469, 498	88	0.06(24.4), 0.60(75.6)
60b	496, 515	570, 604	72 ^c	4.37(94.5), 6.17(5.5)
61a ^c	431, 455	474, 502	77	0.45(31.8), 3.87(68.2)
62a	427, 452	472, 500	82	0.08(33.1), 3.06(66.9)
62b	483, 510	558, 594	78 ^c	0.38(35.2), 4.63(64.8)
63a ^d	429, 452	471, 498	85	3.57(100)
64a	424, 450	470, 498	5.3	- ^f
65	431, 456	481, 501	64	0.02(31.6), 2.74(68.4)

^a Rendimiento cuántico de fluorescencia. Referencia perileno $\lambda_{exc} = 434$ nm. ^b Tiempo de vida de fluorescencia. Entre paréntesis se indica la amplitud relativa de cada componente. ^c En DMSO. ^d En THF. ^e Referencia Rhodamina B $\lambda_{exc} = 510$ nm. ^f Valor no medible por ser la señal poco intensa.

La comparación de la emisión del compuesto **65** con la de los complejos derivados del ligando Per-TA-CH₂-Py (**54a**) permite apreciar cómo el triazol amortigua el efecto perturbador del metal sobre el perileno incluso cuando está metalado (el desplazamiento al rojo respecto de **54a** y los complejos **60a-64a** se encuentra entre 450-500 cm⁻¹).

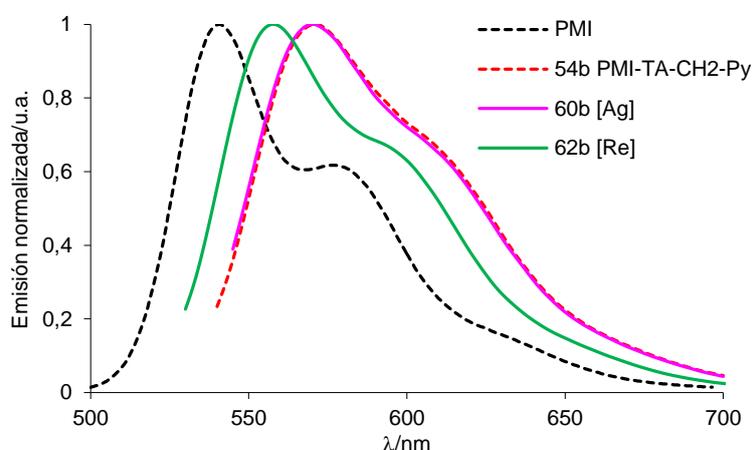


Figura 5.13. Espectros de emisión normalizados a 298 K de PMI, el ligando **54b** y los complejos **60b** y **62b**.

Para los derivados con R = PMI, tanto el ligando **54b** como sus complejos derivados **60b** y **62b** muestran espectros de emisión muy similares al derivado perileno monoimida, con significantes desplazamientos al rojo (940 cm⁻¹ para el derivado **54b**) y con la estructura vibrónica peor definida (Figura 5.13). Los máximos de emisión aparecen a longitudes de onda mayores, en el intervalo entre 558 y 570 nm, siendo los desplazamientos de Stokes para estos compuestos (~1800 cm⁻¹) mayores que los de los complejos análogos con R = Per.

5.3.3. Rendimientos cuánticos

Como se aprecia en la Tabla 5.3, salvo el complejo **64a**, todos los compuestos presentan un alto rendimiento cuántico de fluorescencia (valor medio de ligandos y complejos: $\Phi_f = 0.76$), en consonancia con el aislamiento del perileno del efecto de la coordinación del metal. Aun así, algo se deja notar el efecto de la constante de acoplamiento espín-órbita de metales pesados como el oro(I) o el platino(II), que llevan la fluorescencia a valores por debajo de la media ($\Phi_f = 0.64$ y 0.48 , respectivamente).

Cuando el triazol está unido directamente al perileno, además de un mayor desplazamiento al rojo de la absorción y de la emisión, es apreciable una ligera diferencia en los rendimientos cuánticos entre el derivado **Per-CH₂-TA-Py (53)** y sus complejos **55a-59a** respecto del derivado **Per-TA-CH₂-Py (54a)** y sus compuestos **60a-64a**. El grupo metileno ejerce un efecto aislante añadido al del triazol sobre el perileno: **53** ($\Phi_f = 0.96$) > **54a** ($\Phi_f = 0.85$); **55a** ($\Phi_f = 0.94$) > **60a** ($\Phi_f = 0.88$); **56a** ($\Phi_f = 0.94$) > **61a** ($\Phi_f = 0.77$); **58a** ($\Phi_f = 0.87$) > **63a** ($\Phi_f = 0.85$).

Estas diferencias en la fluorescencia también han sido enfocadas por algunos autores desde el punto de vista de la flexibilidad molecular.^{20a} Aplicada a estos complejos, los valores serían consistentes con la tendencia observada en piridil-carbenocomplejos de renio(I)²⁶ y con el estudio llevado a cabo por Thummel en series de 2-(2'piridil)indoles que incorporan grupos 3,3'-metileno, 3,3'-dimetileno, 3,3'-trimetileno y 3,3'-tetrametileno.²⁷ En este estudio relaciona un incremento de la longitud del grupo 3,3'- con una mayor flexibilidad molecular, que produce un descenso en el rendimiento cuántico de fluorescencia del compuesto (la menor rigidez molecular genera una mayor disponibilidad de vibraciones moleculares como vía de desactivación no radiativa del estado excitado).

Por último, el valor tan distinto del rendimiento cuántico de fluorescencia del complejo de rutenio **64a** ($\Phi_f = 0.053$) debe estar originado por la conformación espacial que este complejo adopta. Esta conformación afecta, aunque no de manera evidente, a la fluorescencia originada por el fragmento de perileno, llevando a una fluorescencia bastante diferente de la del resto de complejos.

²⁶ Li, X.-W.; Li, H.-Y.; Wang, G.-F.; Chen, F.; Li, Y.-Z.; Chen, X.-T.; Zheng, Y.-X.; Xue, Z.-L. *Organometallics* **2012**, *31*, 3829.

²⁷ Herbich, J.; Rettig, W.; Thummel, R. P.; Waluk, J. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *195*, 556.

5.4. Resumen

Se ha descrito la síntesis y determinación estructural de dos ligandos derivados de perileno y uno de PMI con grupos coordinantes piridil-triazoles N^N sintetizados mediante una reacción “click” a partir de azidas y alquinos orgánicos, mediante cicloadiciones catalizadas por cobre(I). Asimismo, se ha descrito la síntesis y determinación estructural de complejos de coordinación de plata(I), cobre(II), platino(II), paladio(II), renio(I) y rutenio(II) mediante la reacción de los tres ligandos sintetizados con los correspondientes complejos de estos metales. Se ha conseguido, además, la cicloadición de un alquino de oro(I) derivado de perileno a TMSN₃ sin la participación del catalizador de cobre(I).

La comparación de las propiedades ópticas de los complejos y los ligandos revela que la coordinación del metal no ejerce apenas influencia en los espectros de UV-Vis. Este efecto se aprecia sobre todo en la zona del visible en la banda correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del ligando correspondiente, que se encuentra dominada por el fragmento perileno. Todos los complejos presentan un máximo de absorción prácticamente igual al de su ligando precursor, aunque la intensidad de absorción varía en función del complejo. La diferente estructura de los complejos según el ligando del que provienen permite concluir que el grupo conector triazol aísla prácticamente al perileno y sus propiedades ópticas de la influencia del metal.

La emisión de estos complejos, como consecuencia de la absorción comentada, es muy similar a la de su ligando correspondiente en cada caso. Además, la fluorescencia se mantiene en valores altos como consecuencia de la conservación de las propiedades ópticas del perileno, por estar bastante aislado mediante el triazol de la influencia del metal coordinado. La posición del grupo metileno en la estructura resulta explica las pequeñas diferencias existentes en las propiedades de los distintos derivados, ejerciendo un efecto aislante adicional en el ligando y los complejos con el grupo -CH₂- intercalado entre el perileno y el triazol.

Conclusiones

Se ha continuado explorando la funcionalización del perileno con complejos metálicos para conocer cómo los metales interactúan con los sistemas π -conjugados de las moléculas orgánicas mediante el estudio de la espectroscopia electrónica (de absorción y de emisión) de los complejos.

La metalación de 3-perilenilmetilén-4'-etilnilina, 3-perilenilmetilén-(N,N-dimetiletildiamina) o 2-(3-perilenil)-4-metilpiridina muestra selectividad por la posición *orto* para Pt(II) o Ir(III) produciendo metalacidos de cinco eslabones, mientras que Pd(II) muestra preferencia por la posición *peri*, dando metalacidos de seis eslabones.

En solución a temperatura ambiente, los complejos de Pt(II) exhiben una fluorescencia débil ($\Phi_{fl} < 0.01$), asociada con el sistema de perileno, con menores rendimientos cuánticos que los derivados análogos de paladio.

La oxidación con MeI de los complejos de Pt(II) a Pt(IV) reduce la capacidad dadora del grupo imina hacia el perileno, disminuye el efecto PET del nitrógeno imínico sobre el perileno y causa un gran aumento de la intensidad de emisión. El rendimiento cuántico de los complejos de Pt(IV) llega a ser de 0.29 (100 veces mayor que para Pt(II)).

El cambio de Pd(II) por Pt(II) ejerce una influencia notable en los espectros de absorción en la zona del visible. Los complejos de Pt(II), a diferencia de los de paladio(II) y platino(IV), donde es inapreciable, presentan una banda añadida a la de la transición HOMO \rightarrow LUMO que se ha asignado a transferencias de carga entre ligandos (LLCT) mediante cálculos TD-DFT.

La diamina obtenida por reducción de la 3-perilenilmetilén-(N,N-dimetiletildiamina) y su coordinación a Zn o Ag, presentan rendimientos cuánticos $\Phi_{fl} > 0.90$ e indica que prácticamente no hay interacción con el sistema π del perileno ($\Phi_{fl} = 0.92$).

Los rendimientos cuánticos de los derivados con 2-(3-perilenil)-4-metilpiridina están relacionados con la planaridad entre el fragmento de perileno y la metilpiridina. La no coplanaridad en el ligando o en el derivado de plata casi mantiene las propiedades fluorescentes del perileno ($\Phi_{fl} \sim 0.80$). La planaridad del ligando C^N producida por la metalación, mayor para los derivados de cinco eslabones que para los de seis, aumenta el efecto PET del resto piridínico y supone un importante descenso en la fluorescencia, mayor para Pt que para Pd, por su mayor constante de acoplamiento espín-órbita.

Se ha descrito la coordinación de 3-perilenildifenilfosfina a Pd(II), Pt(II), Au(I), Ir(III) y Ru(II). La fosfina ha permitido el acceso a derivados ciclometalados de Pd(II) y Pt(II) formándose metalacidos de cinco eslabones por metalación selectiva en la posición C(4) del perileno.

El efecto PET provocado por el par de electrones solitario del átomo de fósforo es eliminado cuando la fosfina ($\Phi_{fl} = 0.13$), se coordina a oro y el derivado es altamente fluorescente ($\Phi_{fl} = 0.87$), sin embargo el efecto del átomo pesado es muy notable para Ir(III) y Ru(II) ($\Phi_{fl} < 0.03$). La ciclometalación de los complejos disminuye la intensidad de fluorescencia. Por ejemplo, en platino(II) se pasa de $\Phi_{fl} = 0.15$ a $\Phi_{fl} = 0.03$.

Conclusiones

La mono y dibromación selectiva en 3 y 10 de perileno N-anillado ha permitido la síntesis de derivados mono y dimetalados con Pt. El desplazamiento al rojo producido por la presencia de uno o dos grupos $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{X}$ es prácticamente aditivo y los ligandos X en *trans* con el perileno tienen un efecto medible en las propiedades ópticas. El fragmento de perileno presenta una disposición casi perpendicular al plano de coordinación del platino produciendo un acoplamiento muy débil entre los orbitales $d\pi$ del platino y los orbitales frontera π del perileno y exhiben una emisión fluorescente alta (> 0.60).

Se ha descrito la síntesis de dos ligandos derivados de perileno y uno de PMI con grupos coordinantes piridil-triazoles N^N sintetizados mediante una reacción “click” a partir de azidas y alquinos orgánicos. Su coordinación a plata(I), cobre(II), platino(II), paladio(II), renio(I) y rutenio(II) ha permitido la comparación de sus propiedades ópticas revelando que la coordinación del metal no ejerce apenas influencia, y el grupo conector triazol aísla notablemente al perileno de la influencia del metal y provoca que los complejos tengan en general altas fluorescencias. La presencia o no del grupo metileno entre el fragmento de perileno y el triazol ejerce un pequeño efecto aislante adicional y explica las menores diferencias existentes en las propiedades de los distintos derivados.

La fosforescencia, a menudo observada para complejos con metales de transición como Pt e Ir no ha sido observada para nuestros complejos.

Parte experimental

Técnicas e instrumentos empleados en la caracterización de los compuestos y en el estudio de sus propiedades fotofísicas.

Los distintos compuestos obtenidos han sido caracterizados mediante las siguientes técnicas: análisis cuantitativo de C, H, N, espectros de IR, espectroscopía de resonancia magnética nuclear y difracción de rayos X de monocristal. Sus propiedades fotofísicas han sido estudiadas por espectroscopia UV/Vis y espectroscopia de luminiscencia.

- Los porcentajes de C, H, N se obtuvieron mediante un microanalizador Perkin Elmer 2400 B, utilizando cápsulas de estaño y muestras entre 1 y 3 mg.
- Los espectros de IR han sido registrados en un espectrofotómetro Perkin Elmer FT-1720X con una resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros en estado sólido han sido obtenidos utilizando una suspensión en pastilla de bromuro potásico. Para los espectros en disolución se ha utilizado una celda de CaF_2 de 0.1 mm de espesor.
- Los espectros de RMN de ^1H , ^{19}F , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^{195}Pt se han realizado empleando como disolvente cloroformo, acetona, dimetilsulfóxido, dimetilformamida y THF deuterados. Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se han registrado en instrumentos Bruker AC-300, ARX-300, AV-400, Varian MR 400 o Varian VNMRS 500 empleando en todos los casos la señal del deuterio para el mantenimiento y homogeneidad del campo. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm) relativos a la señal del TMS (para ^1H), H_3PO_4 al 85% (para $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$), CFCl_3 (^{19}F) y K_2PtCl_4 (^{195}Pt). Las constantes de acoplamiento (J) se dan en todos los casos en Hertzios (Hz).
- Los análisis de espectrometría de masas se realizaron mediante la técnica de MALDI-TOF. La relación masa carga se expresa como m/z.
- Los espectros de UV/Vis se han realizado en un espectrofotómetro Shimadzu UV-1603. Las muestras de los distintos compuestos obtenidos se han medido en el intervalo de 235 a 700 nm en disoluciones de cloroformo de concentración aproximadamente $1 \times 10^{-5}\text{ M}$ a temperatura ambiente.
- Los espectros de luminiscencia se han realizado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer LS-55. Las muestras se han medido en disolución de cloroformo de concentración aproximada $1 \times 10^{-5}\text{ M}$ a temperatura ambiente y a baja temperatura. Las medidas en estado sólido se han realizado introduciendo en una capilar de cuarzo de 5mm las muestras en dispersión con bromuro potásico. Los rendimientos cuánticos de luminiscencia se obtuvieron a temperatura ambiente usando un método óptico de dilución en diclorometano o cloroformo desgasificado.
- Para la determinación estructural por difracción de rayos X, los monocristales se han medido en un difractómetro Bruker AXS SMART 1000, o bien Oxford Diffraction Super Nova, provistos de detector CCD, usando radiación Mo-K α monocromada mediante un cristal de grafito ($\lambda = 0.71073$).¹ Los cristales fueron montados en una fibra de cristal, integrándose las intensidades de

¹ (a) SMART V5.051 diffractometer control software, Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, 1998; (b) CrysAlisPro, Version 1.171.33.48, Oxford Diffraction Ltd.

varias series de exposiciones (cada una cubre 0.3° en ω , siendo el total de datos un hemisferio).² Se aplicaron correcciones de la absorción, basadas en medidas múltiples y equivalentes de simetría.³ Las estructuras fueron resueltas por métodos directos y refinadas por mínimos cuadrados sobre los valores F^2 ponderados para todas las reflexiones.⁴ Se usaron factores de dispersión del complejo neutro,⁵ creándose las estructuras moleculares con un programa Olex⁶ y Mercury.⁷

Todos los disolventes han sido secados y destilados bajo nitrógeno y todas las reacciones se han realizado en atmósfera inerte y protegidas de la luz. Los productos comerciales han sido usados sin necesidad de purificación o tratamiento previo.

La síntesis de $[\text{Pd}_3(\text{OAc})_6]$,⁸ *cis*- $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2)_2(\text{THF})_2]$,⁹ $[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_2]$,¹⁰ $[\text{Pt}_2\text{Me}_4(\mu\text{-SMe}_2)_2]$,¹¹ $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$,¹² K_2PtCl_4 ,¹³ $[\text{IrCl}_2\text{Cp}^*]$,¹⁴ $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]$,¹⁵ $[\text{Au}((2,4,6\text{-CF}_3)\text{C}_6\text{H}_2)(\text{tth})]$,¹⁶ $[\text{Ti}(\text{acac})]$,¹⁷ $[\text{Ag}(\text{O}_3\text{ClO})\text{PPh}_3]$,¹⁸ $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ ¹⁹ se ha realizado de acuerdo a procedimientos descritos con anterioridad en la bibliografía. La síntesis de los complejos de partida $[\text{PdCl}_2(\text{P}^{\wedge}\text{P})]$ y $[\text{PtCl}_2(\text{P}^{\wedge}\text{P})]$ (con $\text{P}^{\wedge}\text{P} = \text{dppm}, \text{dppe}, \text{dppp}, \text{dppf}$) se ha llevado a cabo filtrando el sólido formado a partir de la reacción de los compuestos $[\text{PdCl}_2(\text{COD})]$ ²⁰ y *c/t*- $[\text{PtCl}_2(\text{SMe}_2)_2]$ ²¹ con la difenilfosfina ($\text{P}^{\wedge}\text{P}$) correspondiente en CH_2Cl_2 a reflujo durante 30 minutos.²²

² (a) SAINT V6.02 integration software, Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, 1999; (b) CrysAlisPro, Version 1.171.33.48, Oxford Diffraction Ltd.

³ a) G. M. Sheldrick, SADABS: A program for absorption correction with the Siemens SMART system, University of Göttingen, Germany, 1996; (b) CrysAlisPro, Version 1.171.33.48, Oxford Diffraction Ltd.

⁴ SHELXTL program system version 5.1, Bruker Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, 1998.

⁵ A. J. C. Wilson and V. Geist, International Tables for Crystallography, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, vol. C.

⁶ O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, 42, 339.

⁷ MERCURY: (a) I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. K. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor *Acta Crystallogr.* **2002**, B58, 389–397. (b) C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek *J. Appl. Crystallogr.*, **2006**, 39, 453–457.

⁸ Stephenson, T. A.; Morehouse, S. M.; Powell, A. R.; Heffer, J. P.; Wilkinson, J. G. *J. Chem. Soc.* **1965**, 3632.

⁹ Espinet, P.; Martínez-Ilarduya, J. M.; Pérez-Briso, C.; Casado, A. L.; Alonso, M. A. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 551, 9.

¹⁰ Mabbot, D. J.; Mann, B. E.; Maitlis, P. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 294.

¹¹ Hill, G. S.; Irwin, M. J.; Levy, C. J.; Rendina, L. M.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Synth.*, **1998**, 32, 149.

¹² Schunn, R. A. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 208.

¹³ Keller, R. N. *Inorganic Synth.* **1946**, 2, 247.

¹⁴ White, C.; Yates, A.; Maitlis, P. M.; Heinekey, D. M. *Inorg. Synth.* **1992**, 29, 228.

¹⁵ Sáez, R.; Lorenzo, J.; Prieto, M. J.; Font-Bardía, M.; Calvet, T.; Omeñaca, N.; Vilaseca, M.; Moreno, V. *J. Inorg. Biochem.* **2014**, 136, 1.

¹⁶ (a) Usón, R.; Laguna, A.; Laguna, M. *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 85. (b) Espinet, P.; Martín-Barrios, S.; Villafañe, F. *Organometallics* **2000**, 19, 290.

¹⁷ Taylor, E. C.; Hawks, G. H.; Mckillop, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 2421.

¹⁸ Cotton, F. A.; Falvello, L. R.; Usón, R.; Fornies, J.; Tomas, M.; Casas, J. M.; Ara, I. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1366.

¹⁹ Schmidt, S. P.; Trogler, W. C.; Basolo, F. *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 160.

²⁰ Drew, D.; Doyle, J. R. *Inorg. Synth.* **1972**, 13, 47.

²¹ Hill, G. S.; Irwin, M. J.; Levy, C. J.; Rendina, L. M.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Synth.* **1998**, 32, 149.

²² Annibale, G.; Bortoluzzi, M.; Marangoni, G.; Pitteri, B. *Transition Metal Chem.* **2005**, 30, 748.

Parte experimental

Cálculos computacionales

Los cálculos sin restricción se llevaron a cabo utilizando el programa Gaussian 09.²³ Se ha aplicado el método de la función de densidad híbrida (B3LYP),²⁴ mientras que los potenciales de núcleo efectivos se utilizaron para representar los electrones más internos de los átomos de transición (Pd y Pt). El conjunto base de calidad doble- ξ de valencia se asocia con los pseudopotenciales conocidos LANL2DZ,²⁵ siendo para los elementos principales del grupo 6-31G*(I, O, N, C y H).²⁶ Los efectos del disolvente cloroformo fueron tomados en cuenta mediante cálculos PCM,²⁷ conservando la geometría optimizada para la fase gas (cálculos de un solo punto). Los estados excitados y el espectro de absorción se obtuvieron del algoritmo dependiente del tiempo implementado en Gaussian 09.²⁸

Cálculo del rendimiento cuántico de fluorescencia

El cálculo del valor del rendimiento cuántico para una sustancia requiere, en primer lugar, la elección de un patrón adecuado frente al que compararse. El primer criterio que hay que seguir en esta elección es el de la longitud de onda: hay que elegir una longitud de onda a la cual tanto el patrón como el compuesto analizado absorban suficientemente la luz. No necesariamente tiene por qué ser un máximo del patrón o del compuesto analizado, pero el patrón tiene que estar previamente calibrado en ese valor de longitud de onda.

El segundo criterio que hay que seguir es la elección de un patrón que, además de adecuado por tener una zona de absorción en común con el compuesto analizado, tenga una emisión fluorescente no excesivamente superior. Esto es así porque normalmente los patrones son sustancias especialmente fluorescentes que requieren de la aplicación de limitaciones en su medida para no saturar el detector y las mismas condiciones que se apliquen para el patrón hay que aplicárselas al compuesto estudiado (atenuadores de la radiación, filtros, anchura de la rendija en la fuente de radiación o en el detector del espectrofluorímetro, etc.).

Una vez elegido el patrón adecuado, lo que se va a hacer es una línea de calibrado con concentraciones decrecientes de disoluciones de la sustancia analizada en un mismo disolvente. La primera disolución que se prepara de la muestra debe estar en una concentración en torno a 10^{-5} M. Es un

²³ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, Gaussian 09 (Revision B.1), Gaussian Inc., Wallingford CT, 2010.

²⁴ (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **1988**, *37*, 785.

²⁵ Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 299.

²⁶ (a) Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta*, **1973**, *28*, 213. (b) Francel, M. M.; Petro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **1982**, *77*, 3654.

²⁷ (a) Tomasi, J.; Persico, M. *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 2027. (b) Amovilla, C.; Barone, V.; Cammi, R.; Cancès, E.; Cossi, M.; Mennucci, B.; Pomelli, C. S.; Tomasi, J. *Adv. Quantum Chem.*, **1998**, *32*, 227.

²⁸ Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. R. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 4439.

valor de referencia para evitar fenómenos de autoatenuación y autoabsorción, aunque puede no ser disolución suficientemente diluida si la absorbancia a la longitud de onda determinada para la medida supera un valor de 0.1. Lo que se hace entonces en ese caso es una dilución hasta alcanzar esa absorbancia. Una vez hecho esto, se mide la absorbancia de cada disolución a la longitud de onda seleccionada y la emisión fluorescente excitando a esa longitud de onda, y esto se hace para cada disolución.

La representación de la absorbancia en abscisas frente al área de la curva de emisión en ordenadas para cada disolución da como resultado una recta de calibrado típica de ecuación $y = ax + b$. La calidad del calibrado la medimos a través del valor de esta ecuación se toma la pendiente a , que se compara frente a la pendiente que se obtiene de realizar el mismo proceso para el patrón a través de la siguiente ecuación:

$$\phi_{compuesto} = \phi_{patrón} \left[\frac{a_{compuesto}}{a_{patrón}} \right] \left[\frac{n_{compuesto}}{n_{referencia}} \right]^2$$

En la cual ϕ es el rendimiento cuántico de fluorescencia, a la pendiente de la recta de calibrado y n el índice de refracción del disolvente en el cual se han preparado las disoluciones del compuesto medido y el patrón, respectivamente. Los patrones más comúnmente utilizados como referencia y que además se utilizarán en esta memoria son los siguientes:

- Perileno en etanol, con $\phi = 0.92$ con una λ de excitación de 407, 409 o 434 nm.²⁹
- Rhodamina B en etanol, con $\phi = 0.70$ con una λ de excitación de 510 nm.³⁰
- Rhodamina 123 en etanol, con $\phi = 0.96$ con una λ de excitación de 488 nm.³¹
- Violeta de Cresilo en metanol, con $\phi = 0.54$ con una λ de excitación de 540 nm.³²

²⁹ (a) Montalti, M.; Credi, A.; Prodi, L.; Gandolfini, M. T. *Handbook of Photochemistry*, 3rd ed.; CRC Press LLC: Boca Raton, FL, 2005. (b) Demas, J. N.; Crosby, G. A. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991.

³⁰ (a) López-Arbelo, F.; Ruiz-Ojeda, P.; López-Arbelo, I. *J. Luminesc.* **1989**, *44*, 105. (b) Velapoldi, R. A.; Tønnesen, H. H. *J. Fluoresc.* **2004**, *14*, 465.

³¹ Abdelrahman, A. H.; Abdelrahman, M. A.; Elbadawy, M. K. *Natural Science* **2013**, *5*, 1183.

³² Magde, D.; Brannon, J. H.; Cremers, T. L.; Olmstedm J. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 696.

CAPÍTULO PRIMERO, PARTE A

Preparación de 3-carboxialdehído de perileno:

A una mezcla de perileno (2.000 g, 7.926 mmol) en 1,2-dicloroetano (70 mL) en baño de hielo se añade 1,1-diclorodimetiléter (0.93 mL, 10.28 mmoles) y tetracloruro de titanio (1.31 mL, 11.92 mmol). La mezcla de color verde se agita durante 1 h a 0°C, tras la cual se deja que la mezcla alcance la temperatura ambiente. Se vierte la disolución de reacción sobre una mezcla de hielo picado y 20 mL de ácido clorhídrico, pasando a continuación a diluir la fase orgánica con 200 mL de cloroformo. Se lava esta fase con 200 mL de ácido clorhídrico al 5% y 3 veces con 200 mL de agua destilada. Se seca la fase orgánica con sulfato magnésico anhidro y se evapora el disolvente. Esta mezcla en bruto se cromatografía en sílica gel usando como eluyente cloroformo. La segunda fracción recogida contiene el producto, que se obtiene como un sólido naranja al evaporar el disolvente. Rendimiento: 1.599 g (75%). Rf (CHCl₃/ sílica gel): 0.6. ¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃): δ 10.26 (s, 1H, CHO), 9.11 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.31 – 8.07 (m, 4H), 7.85 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.78 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.72 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.67 – 7.60 (m, 1H), 7.55 – 7.40 (m, 2H). MS *m/z*: 280. IR (KBr, cm⁻¹): 1684 ν(C=O).

Preparación de 3-perilenilmetilen-4'-etilnilina (1)

A una mezcla de carboxialdehído (0.43 g, 1.56 mmol) en tolueno seco (50 mL), se añade 4-etilnilina, unas zeolitas y como catalizador un cristal de ácido *p*-toluensulfónico monohidratado. La mezcla naranja se agita durante 12 h a temperatura ambiente, después se añade más tolueno (20 mL) hasta disolver todo el producto y se filtran las impurezas no solubles. Un sólido naranja precipita a -20°C en la disolución de tolueno. Rendimiento: 0.400 g (70%). Anal. Calcd. para C₂₉H₂₁N: C, 90.83; H, 5.61; N, 3.58. Encontrado: C, 90.20; H, 5.45; N, 3.55. ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃): δ 9.08 (s, 1H, HC=N), 8.90 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.31 – 8.25 (m, 4H), 8.12 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.74 (t, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.64 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.53 (t, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.28 (4H, Ph *H*), 2.72 (c, *J* = 7.9 Hz, 2H, CH₂CH₃), 1.30 (t, *J* = 7.9, 3H, CH₂CH₃). MS *m/z*: 383. IR (KBr, cm⁻¹): 1616 ν(C=N).

Preparación de 2

A una disolución formada por 3-perilenilmetilen-4'-etilnilina (0.136 g, 0.356 mmol) en tolueno seco (18 mL) se le añade [PtMe₂(μ-SMe₂)₂] (0.102 g, 0.178 mmol). Después de 16 h de agitación a temperatura ambiente la disolución se ha oscurecido. Se añade trifenilfosfina (0.093 g, 0.356 mmol) y se continúa agitando durante una noche. Se evapora el disolvente a vacío, y el sólido rojo resultante se lava con hexano (2 x 5 mL) y con éter dietílico (3 x 5 mL). Rendimiento: 0.26 g (86%). Anal. Calcd. para C₄₈H₃₈NPt: C, 67.44; H, 4.48; N, 1.64. Encontrado: C, 67.16; H, 4.45; N, 1.94. ¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃): δ 9.37 (s, ³J_{HPt} = 53.2 Hz, 1H, HC=N), 8.94 (d, ⁴J_{HPt} = 5.4 Hz, ³J_{HPt} = 51.1 Hz, 1H, H¹), 8.45 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 8.22 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 8.14 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.97 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.70 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 7.69 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.54 (m, 6H), 7.49 (td, *J* = 7.8, 3.0 Hz, 2H), 7.43 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.32 (m, 3H), 7.28 - 7.23 (m, 6H), 6.72, 6.58 (sistema AA'BB', *J* = 7.9 Hz, 4H), 2.45 (c, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH₂CH₃), 1.14 (d, ³J_{HPt} = 7.2 Hz, ²J_{HPt} = 51.1 Hz, 3H), 1.11 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H, CH₂CH₃). ³¹P{¹H}-RMN

(CDCl₃, 202 MHz): δ 29.8 (s, $^1J_{\text{Pt}} = 2182$ Hz). ^{195}Pt -RMN (CDCl₃, 107 MHz): δ -4215 (d, $^1J_{\text{Pt}} = 2182$ Hz). IR (KBr, cm⁻¹): 1557 $\nu(\text{C}=\text{N})$.

Preparación de 3

Una suspensión formada por 3-perilenometilen-4'-etilnilina (0.5 g, 1.3 mmol), [Pt₂(μ -Cl)₂(η^3 -C₄H₇)₂] (0.37 g, 0.65 mmol) y metanol seco (5 mL) se agita a reflujo durante 24 h. Después de dejar que la mezcla alcance la temperatura ambiente, se filtra el precipitado negro formado, y se lava con metanol (5 mL) y acetona (10 mL). Rendimiento: 0.688 g (86%). Anal. Calcd. para C₅₈H₄₀Cl₂N₂Pt₂: C, 56.82; H, 3.29; N, 2.28. Encontrado: C, 56.45; H, 3.32; N, 2.32. ^1H -RMN (400 MHz, DMSO-d₆): δ 9.44 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 42$ Hz, 2H, H¹), 9.25 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 112$ Hz, 2H, HC=N), 8.45 – 8.26 (m, 8H), 7.88 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.84 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.61 (m, 4H), 7.50 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 7.33 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.25 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 2.66 (c, J = 7.6 Hz, 4H, CH₂CH₃), 1.22 (t, J = 7.6 Hz, 6H, CH₂CH₃). IR (KBr, cm⁻¹): 1554 $\nu(\text{C}=\text{N})$.

Preparación de 4

A la suspensión formada por el complejo dinuclear de platino **3** (0.129 g, 0.106 mmol) en diclorometano seco (30 mL) se le añade [Tl(acac)] (0.066 g, 0.218 mmol). Tras 6 h de agitación a temperatura ambiente se filtra la mezcla de reacción con Kieselguhr y evaporo el disolvente a vacío. El residuo de color rojo oscuro se cromatografía en columna en sílica gel, usando como eluyente diclorometano. La primera fracción recogida contiene el producto, que se obtiene como un sólido de color rojo oscuro al evaporar el disolvente. Rendimiento: 0.109 g (74%). Anal. Calcd. para C₃₄H₂₇NO₂Pt: C, 60.35; H, 4.02; N, 2.07. Encontrado: C, 60.10; H, 3.96; N, 2.21. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8.94 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 133.1$ Hz, 1H, HC=N), 8.62 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 35$ Hz, 1H, H¹), 8.41 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 8.22 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 8.12 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.89 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.70 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 7.59 – 7.46 (m, 5H), 7.42 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 7.28 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 5.49 (s, 1H, CH^{acac}), 2.74 (c, J = 7.6 Hz, 2H, CH₂CH₃), 2.15 (s, 3H, CH₃^{acac}), 1.86 (s, 3H, CH₃^{acac}), 1.30 (t, J = 7.6 Hz, 3H, CH₂CH₃). ^{195}Pt -RMN (CDCl₃, 107 MHz): δ -2874. IR (KBr, cm⁻¹): 1559 $\nu(\text{C}=\text{N})$.

Preparación de 5

A la suspensión formada por el complejo dinuclear de platino **3** (0.079 g, 0.065 mmol) en diclorometano seco (30 mL) se le añade CS₂ (60 μL , 0.993 mmol) y una disolución de KOH en metanol (520 μL , 0.259 mmol, 0.5 M). Tras 24 h de agitación de la disolución granate oscuro a temperatura ambiente, el disolvente se evapora a vacío. El residuo se redissuelve en diclorometano, y la disolución turbia se filtra a través de Kieselguhr, para eliminar impurezas insolubles. La adición de éter dietílico a la disolución de diclorometano produce la precipitación de un sólido de color granate oscuro, que se decanta y se seca a vacío. Rendimiento: 0.053 g (60%). Anal. Calcd. para C₃₁H₂₃NOPtS₂: C, 54.38; H, 3.38; N, 2.04. Encontrado: C, 54.12; H, 3.41; N, 1.98. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 9.12 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 120$ Hz, 1H, HC=N), 8.33 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 8.24 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.17 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 79$ Hz, 1H, H¹), 8.16 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.98 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.74 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.71 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.57 – 7.45 (m, 3H), 7.39 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.29 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 4.28 (s, 3H, OCH₃), 2.72 (c, J = 7.6 Hz, 2H, CH₂CH₃), 1.28 (t, J = 7.6 Hz, 3H, CH₂CH₃). ^{195}Pt -RMN (CDCl₃, 107 MHz): δ -3939. IR (KBr, cm⁻¹): 1551 $\nu(\text{C}=\text{N})$.

Parte experimental

Preparación de 6

A la suspensión formada por el complejo dinuclear de platino **3** (0.071 g, 0.058 mmol) en una mezcla diclorometano/acetona (7 mL: 7 mL) se le añade $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.041 g, 0.176 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 24 h. Transcurrido este tiempo los disolventes se evaporan para dar un residuo de color granate oscuro, el cual se disuelve en diclorometano y se filtra a través de Kieselguhr para eliminar las impurezas insolubles. La adición de éter dietílico a la disolución de diclorometano produce la precipitación de un sólido de color granate oscuro, que se filtra, se lava con éter (5 mL) y se seca a vacío. Rendimiento: 0.067 g (80%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{PtS}_2$: C, 56.26; H, 4.16; N, 3.86. Encontrado: C, 55.85; H, 4.13; N, 3.88. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 9.19 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 111.3$ Hz, 1H, $\text{HC}=\text{N}$), 8.38 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.23 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 8.19 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 60$ Hz, 1H, H^1), 8.15 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.99 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.70 (t, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.57 – 7.43 (m, 3H), 7.40 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.28 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 3.90 – 3.64 (m, 4H, NCH_2CH_3), 2.72 (c, $J = 7.6$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 1.43 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.36 – 1.22 (m, 6H, NCH_2CH_3). ^{195}Pt -RMN (CDCl_3 , 107 MHz): δ -3712. IR (KBr, cm^{-1}): 1553 $\nu(\text{C}=\text{N})$.

Preparación de 7

A una disolución formada por el complejo de platino **2** (0.091 g, 0.107 mmol) en THF seco (22 mL) se le añade yoduro de metilo (140 μL , 2.221 mmol). Tras 64 h de agitación a temperatura ambiente, se evapora el disolvente a vacío. El sólido resultante, que tiene un color rojo más claro que el inicial, se lava con hexano (2 x 5 mL) y con éter dietílico (2 x 5 mL), y a continuación se recrystaliza en acetona/hexano. Rendimiento: 0.062 g (58.5%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{49}\text{H}_{41}\text{INPpt}$: C, 59.04; H, 4.14; N, 1.40. Encontrado: C, 58.71; H, 4.04; N, 1.64. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 8.82 (d, $^4J_{\text{HP}} = 2.0$ Hz, $^3J_{\text{HPt}} = 43.9$ Hz, 1H, $\text{HC}=\text{N}$), 8.25 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 8.17 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.11 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.86 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 48.3$ Hz, 1H, H^1), 7.76 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.75 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.69 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.55 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.50 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.41 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.33 - 7.23 (m, 10H), 7.04 (td, 7.3 Hz, 1.5 Hz, 3H), 6.93 (td, $J = 7.7, 2.2$ Hz, 6H), 2.77 (c, $J = 7.6$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 1.84 (d, $^3J_{\text{HP}} = 8.1$ Hz, $^2J_{\text{HPt}} = 71.5$ Hz, 3H, CH_3), 1.63 (d, $^3J_{\text{HP}} = 7.2$ Hz, $^2J_{\text{HPt}} = 60.2$ Hz, 3H, CH_3), 1.34 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH_2CH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 162 MHz): δ -4.6 (s, $^1J_{\text{Ppt}} = 1015$ Hz). ^{195}Pt -RMN (CDCl_3 , 107 MHz): δ -3345 (d, $^1J_{\text{Ppt}} = 1015$ Hz). IR (KBr, cm^{-1}): 1560 $\nu(\text{C}=\text{N})$.

Preparación de 8

A una disolución formada por el complejo de platino **4** (0.021 g, 0.032 mmol) en THF seco se le añade yoduro de metilo (22 μL , 0.348 mmol). Tras 24 h de agitación a temperatura ambiente se forma un precipitado de color granate, que se filtra y se lava con éter dietílico (10 mL). Rendimiento: 0.020 g (78%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{INO}_2\text{Pt}$: C, 51.35; H, 3.69; N, 1.71. Encontrado: C, 50.94; H, 3.39; N, 1.78. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.83 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 109.4$ Hz, 1H, $\text{HC}=\text{N}$), 8.64 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 27$ Hz, 1H, H^1), 8.48 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 8.29 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 8.25 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.99 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.77 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.71 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.64 – 7.54 (m, 3H), 7.30 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 5.55 (s, 1H, CH^{acac}), 2.75 (c, $J = 7.4$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 2.28 (s, 3H, $\text{CH}_3^{\text{acac}}$), 2.00 (s, 3H,

CH_3^{acac}), 1.47 (s, $^2J_{HPt} = 65.2$ Hz, 3H, CH_3), 1.31 (t, $J=7.6$ Hz, 3H, CH_2CH_3). ^{195}Pt -RMN ($CDCl_3$, 107 MHz): δ -2392. IR (KBr, cm^{-1}): 1558 $\nu(C=N)$.

Preparación de 9

A una disolución formada por el complejo de platino **6** (0.044 g, 0.060 mmol) en acetona seca se le añade yoduro de metilo (41 μ L, 0.651 mmol). Tras 120 h de agitación a temperatura ambiente se forma un precipitado de color granate, que se filtra y se lava con éter dietílico (10 mL). Anal. Calcd. para $C_{35}H_{33}IN_2PtS_2$: C, 48.44; H, 3.83; N, 3.23. Encontrado: C, 48.15; H, 3.86; N, 3.29. 1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 9.05 (s, $^3J_{HPt} = 89.9$ Hz, 1H, $HC=N$), 8.45 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 8.26 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 8.21 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.20 (s, $^3J_{HPt} = 41.2$ Hz, 1H, H^1), 8.04 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.79 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.65 – 7.49 (m, 5H), 7.30 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 3.84 – 3.53 (m, 4H, NCH_2CH_3), 2.74 (c, $J = 7.6$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 1.74 (s, $^2J_{HPt} = 67.5$ Hz, 3H, CH_3), 1.42 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.37 – 1.24 (m, 6H, NCH_2CH_3). ^{195}Pt -RMN ($CDCl_3$, 107 MHz): δ -3189. IR (KBr, cm^{-1}): 1558 $\nu(C=N)$.

Preparación de 10

Sobre una disolución de 3-perilenometilen-4'-etilanilina (0.061 g, 0.16 mmol) en CH_2Cl_2 (23 mL) se añade acetato sódico anhidro (0.040 g, 0.44 mmol), $[IrCl_2Cp^*]_2$ (0.057 g, 0.072 mmol) y trazas del 3-carboxialdehído de perileno. La mezcla de reacción se agita a a reflujo durante 12 h, tras las cuales se lleva la disolución a sequedad. El residuo de color gris se cromatografía en sílica gel ($CHCl_3$ como eluyente), recogiendo el producto en la segunda fracción. Se evapora el disolvente para obtener el producto final, que es un sólido de color gris oscuro. Rendimiento: 48 mg (41%). Anal. Calcd. para $C_{39}H_{35}ClIrN$: C, 60.84; H, 4.73; N, 1.88. Encontrado: C, 61.04; H, 4.68; N, 1.85. 1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 9.00 (s, 1H, $HC=N$), 8.84 (s, 1H, H^1), 8.38 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 8.20 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H), 8.11 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 8.04 – 7.97 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.69 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.61 – 7.52 (m, 3H), 7.49 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.42 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.26 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 2.72 (c, $J = 7.6$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 1.57 (s, 15H, C_5Me_5), 1.29 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H, CH_2CH_3). IR (KBr, cm^{-1}): 1556 $\nu(C=N)$.

Estructuras cristalinas

Se han conseguido monocristales adecuados para difracción de rayos X de los complejos **4**, **6** y **7**, en las siguientes condiciones:

- **4**. Mediante difusión lenta de hexano en cloroformo a $-20^\circ C$.
- **6**. Mediante difusión lenta de hexano en cloroformo a $-20^\circ C$.
- **7**. Mediante difusión lenta de hexano en acetona a $-20^\circ C$.

A continuación en la Tabla E.1A se muestran los datos cristalográficos de los complejos estudiados por difracción de rayos X en monocristal.

Tabla E.1A. Datos cristalográficos de los complejos **4**, **6** y **7**

Compuesto	4	6	7 · C₃H₆O
Fórmula empírica	C ₃₄ H ₂₇ NO ₂ Pt	C ₃₄ H ₃₀ N ₂ S ₂ Pt	C ₅₂ H ₄₇ NOIPt
Peso molecular (g/mol)	676.65	695.60	1054.87
Temperatura (K)	298.15	293	293(2)
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
<i>a</i> (Å)	10.941(3)	9.2229(3)	17.4454(5)
<i>b</i> (Å)	11.036(3)	7.4651(2)	10.8317(2)
<i>c</i> (Å)	12.736(3)	40.1846(12)	24.4189(6)
α (°)	88.821(4)	90	90.00
β (°)	73.295(3)	94.748(3)	109.196(3)
γ (°)	60.986(3)	90	90.00
<i>V</i> (Å ³)	1275.1(5)	2757.24(14)	4357.72(18)
Z	2	4	4
Densidad calculada (g cm ⁻³)	1.762	1.6756	1.608
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	5.536	5.264	4.004
<i>F</i> (000)	664.0	1307.1	2080.0
Dimensiones del cristal (mm)	0.27 × 0.16 × 0.15	0.40 × 0.18 × 0.09	0.21 × 0.16 × 0.07
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Intervalo de toma de datos, 2Θ(°)	3.372 to 52.84	4.06 to 59.66	6 to 52.74°
Índices límite	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -38 ≤ <i>l</i> ≤ 52	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Número de reflexiones	11222	15282	25991
Reflexiones independientes	5200	6759	8700
Datos/restricciones/parámetros	5200/0/346	6759/0/351	8700/0/519
Bondad del ajuste (GOF) (F ²)	1.054	1.307	0.979
Índice R final [<i>I</i> >= 2 σ(<i>I</i>)]	0.0188	0.0515	0.0324
Índice R final [todos los datos]	0.0460	0.0926	0.0655

CAPÍTULO PRIMERO, PARTE B

Preparación de 3-perilenilmetilén-(N,N-dimetiletildiamina) (11)

A una mezcla de carboxialdehído (0.90 g, 3.22 mmol) en tolueno seco (60 mL), se añade N,N-dimetiletildiamina (360 μ L, 3.28 mmol), unas zeolitas y como catalizador un cristal de ácido p-toluensulfónico monohidratado. La mezcla naranja se agita durante 18 h a temperatura ambiente, después se añade más tolueno (30 mL), se añade MgSO_4 y se filtran las impurezas no solubles. La disolución naranja resultante se lleva a sequedad, obteniéndose un sólido naranja oscuro que se lava con éter (2 x 10 mL). Rendimiento: 0.84 g (74%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2$: C, 85.68; H, 6.33; N, 7.99. Encontrado: C, 85.35; H, 6.07; N, 7.71. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.63 (s, 1H, HC=N), 8.44 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.99 – 7.76 (m, 4H), 7.60 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.45 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.29 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.23 (td, $J = 7.8, 2.9$ Hz, 2H), 3.72 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_2), 2.62 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, CH_2), 2.26 (s, 6H, NCH_3). IR (KBr, cm^{-1}): 1634 $\nu(\text{C=N})$.

Preparación de 12

A una disolución formada por la imina-amina **11** (0.191 g, 0.545 mmol) en acetona seca (50 mL) se añade $[\text{PtMe}_2(\mu\text{-SMe}_2)]_2$ (0.157 g, 0.273 mmol). Después de 30 min de agitación a temperatura ambiente se aprecia la formación de un sólido naranja, que se filtra en placa y se lava con éter dietílico (2 x 10 mL). Rendimiento: 257 mg (82%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Pt}$: C, 56.34; H, 4.90; N, 4.87. Encontrado: C, 56.69; H, 5.08; N, 4.74. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 9.59 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 43.0$ Hz, 1H, HC=N), 8.91 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 8.35 – 8.01 (m, 4H), 7.83 – 7.68 (m, 3H), 7.58 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.51 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.50 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 4.15 (t, $J = 9.8$ Hz, 2H, CH_2), 2.89 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 21$ Hz, 6H, NCH_3), 2.78 (t, $J = 10.6$ Hz, 2H, CH_2), 0.61 (s, $^2J_{\text{HPt}} = 84.9$ Hz, 3H, CH_3), 0.10 (s, $^2J_{\text{HPt}} = 89$ Hz, 3H, CH_3). IR (KBr, cm^{-1}): 1609 $\nu(\text{C=N})$.

Preparación de 13

Se calienta a reflujo en tolueno (50 mL) una suspensión del complejo **12** (0.14 g, 0.24 mmol). Tras 6 h se lleva a sequedad a vacío y se lava el sólido rojo oscuro resultante con éter (4 x 5 mL). Rendimiento: 0.12 g (88%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Pt}$: C, 55.81; H, 4.32; N, 5.01. Encontrado: C, 55.47; H, 4.03; N, 4.92. $^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, CDCl_3): δ 9.36 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 61.5$ Hz, 1H, HC=N), 8.64 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 66.2$ Hz, 1H, H^1), 8.40 (d, $J = 6.7$ Hz, 1H), 8.19 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.07 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.83 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.67 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.50 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.46 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.38 (dd, $J = 8.3, 7.5$ Hz, 1H), 4.19 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H, CH_2), 3.24 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H, CH_2), 2.90 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 19.8$ Hz, 6H, NCH_3), 1.22 (s, $^2J_{\text{HPt}} = 77.7$ Hz, 3H, CH_3). IR (KBr, cm^{-1}): 1593 $\nu(\text{C=N})$.

Preparación de 14

A una disolución formada por el complejo **13** (0.132 g, 0.236 mmol) en acetona seca (50 mL) se le añade yoduro de metilo (0.65 mL, 0.244 mmol). Tras 15 h de agitación a temperatura ambiente se filtra en placa el sólido naranja formado, que se lava con acetona (2 x 5 mL) y éter dietílico (3 x 5 mL). Rendimiento: 144 mg (87%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{IN}_2\text{Pt}$: C, 46.23; H, 3.88; N, 3.99. Encontrado: C,

Parte experimental

46.25; H, 3.39; N, 3.93. ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3): δ 9.16 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 49.9$ Hz, 1H, $\text{HC}=\text{N}$), 8.38 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.29 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 39$ Hz, 1H, H^1), 8.22 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.13 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.90 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.73 (t, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.60 – 7.37 (m, 3H), 4.26 (m, 2H, CH_2), 4.20 (m, 1H, CH_2), 3.28 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 11.2$ Hz, 3H, NCH_3), 3.11 (m, 1H, CH_2), 2.63 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 15.4$ Hz, 3H, NCH_3), 1.41 (s, $^2J_{\text{HPt}} = 63.8$ Hz, 3H, CH_3), 0.88 (s, $^2J_{\text{HPt}} = 71.1$ Hz, 3H, CH_3). IR (KBr, cm^{-1}): 1607 $\nu(\text{C}=\text{N})$.

Preparación de 15

A una disolución formada por el complejo **13** (0.112 g, 0.200 mmol) en acetona seca (40 mL) se añade trifenilfosfina (0.106 g, 0.404 mmol). Tras 4 h de agitación a temperatura ambiente se lleva a sequedad la disolución, y el sólido de color rojo resultante se lava con hexano (2 x 5 mL) y éter dietílico (2 x 5 mL). Rendimiento: 123 mg (75%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{Ppt}$: C, 64.30; H, 4.78; N, 3.41. Encontrado: C, 64.06; H, 4.81; N, 3.50. ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3): δ 9.43 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 58.2$ Hz, 1H, $\text{HC}=\text{N}$), 8.88 (d, $^3J_{\text{HPt}} = 51.5$ Hz, $^4J_{\text{HPt}} = 5.5$ Hz, 1H, H^1), 8.40 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.21 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.13 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.97 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.85 – 7.73 (m, 6H), 7.67 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.53 – 7.37 (m, 12H), 3.38 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, CH_2), 1.94 (s, 6H, NCH_3), 1.92 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, CH_2), 1.01 (d, $^2J_{\text{HPt}} = 80.8$ Hz, $^4J_{\text{HPt}} = 7.3$ Hz, 3H, CH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 162 MHz): δ 30.7 (s, $^1J_{\text{Ppt}} = 2167$ Hz). IR (KBr, cm^{-1}): 1582 $\nu(\text{C}=\text{N})$.

Preparación de 16

A una disolución formada por el compuesto **13** (0.056 g, 0.100 mmol) en acetona seca (30 mL) se añade 1,1'-Bis(difenilfosfino)ferroceno (0.056 g, 0.101 mmol). Tras 24 h de agitación a temperatura ambiente se lleva a sequedad la disolución, y el sólido de color amarillo tostado resultante se lava con hexano (2 x 5 mL) y éter dietílico (3 x 5 mL). Rendimiento: 78 mg (93%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{FeN}_2\text{P}_2\text{Pt}$: C, 61.65; H, 4.69; N, 3.34. Encontrado: C, 61.72; H, 4.91; N, 3.65. ^1H -RMN (500 MHz, CDCl_3): δ 9.68 (s, 1H, $\text{HC}=\text{N}$), 9.04 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.13 (d, $^3J_{\text{HPt}} = 52.4$, $^4J_{\text{HPt}} = 7.1$ Hz, 1H, H^1), 8.12 – 8.04 (m, 2H), 8.02 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.91 (m, 3H), 7.61 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.58 – 7.46 (m, 7H), 7.43 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.35 (m, 3H), 7.21 (m, 2H), 7.06 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 6.91 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 6.73 (m, 3H), 4.83 (s, 1H), 4.52 (d, $J = 11.8$ Hz, 2H), 4.40 (s, 1H), 4.12 (d, $J = 14.9$ Hz, 2H), 3.81 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, CH_2), 3.75 (d, $J = 11.2$ Hz, 2H), 2.77 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, CH_2), 2.45 (s, 6H, NCH_3), 0.47 (dd, $^2J_{\text{HPt}} = 67$ Hz, $^4J_{\text{HPt}} = 9.1$ Hz, 3H, CH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3 , 162 MHz): δ 23.5 (d, $^1J_{\text{Ppt}} = 1940$ Hz, $^2J_{\text{Pp}} = 15.4$ Hz), 19.2 (d, $^1J_{\text{Ppt}} = 1924$ Hz, $^2J_{\text{Pp}} = 15.6$ Hz). IR (KBr, cm^{-1}): 1616 $\nu(\text{C}=\text{N})$.

Preparación de 17

A una suspensión del complejo de platino **16** (0.030 g, 0.027 mmol) en acetona seca (25 mL) se añade yoduro de metilo (68 μL , 1.1 mmol). Tras 24 h de agitación a temperatura ambiente se lleva a sequedad la suspensión, y el sólido de color amarillo tostado resultante se lava con éter dietílico (2 x 5 mL). Rendimiento: 27 mg (80%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{61}\text{H}_{55}\text{FeIN}_2\text{P}_2\text{Pt}$: C, 58.15; H, 4.72; N, 2.22. Encontrado: C, 57.93; H, 4.62; N, 2.27. ^1H -RMN (500 MHz, CDCl_3): δ 9.64 (s, 1H, $\text{HC}=\text{N}$), 8.86 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.32 (d, $^3J_{\text{HPt}} = 49$ Hz, $^4J_{\text{HPt}} = 6.2$ Hz, 1H, H^1), 8.15 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.03 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 8.00 – 7.87 (m, 5H), 7.76 – 7.63 (m, 5H), 7.60 – 7.43 (m, 8H), 7.30 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.13 – 7.07

(m, 2H), 7.01 – 6.91 (m, 4H), 6.83 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.67 (s, 1H), 4.60 (s, 1H), 4.55 (s, 1H), 4.46 (s, 1H), 4.26 (m, 2H, CH_2), 4.16 (d, $J = 15.0$ Hz, 2H), 4.06 (m, 2H, CH_2), 3.87 (s, 1H), 3.83 (s, 1H), 3.37 (s, 9H, NCH_3), 0.31 (dd, $^2J_{HPt} = 70.6$ Hz, $^4J_{HP} = 9.0$ Hz, 3H, CH_3). $^{31}P\{^1H\}$ RMN ($CDCl_3$, 202 MHz): δ 22.9 (d, $^1J_{PPt} = 1921$ Hz, $^2J_{PP} = 15.8$ Hz), 18.7 (d, $^1J_{PPt} = 1920$ Hz, $^2J_{PP} = 15.9$ Hz). IR (KBr, cm^{-1}): 1610 $\nu(C=N)$.

Preparación de 18

A una disolución formada por la imina-amina **11** (0.075 g, 0.214 mmol) en tolueno seco (8 mL) se añade $[Pd(OAc)_2]$ (0.048 g, 0.214 mmol). Después de 24 h de agitación a temperatura ambiente se aprecia la formación de un sólido rojo, que se filtra en placa y se lava con éter dietílico (2 x 5 mL). Rendimiento: 80 mg (65%). Anal. Calcd. para $C_{27}H_{24}N_2O_4Pd$: C, 62.98; H, 4.70; N, 5.44. Encontrado: C, 62.79; H, 4.54; N, 5.07. 1H -RMN (500 MHz, $CDCl_3$): δ 8.26 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.24 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.19 (s, 1H, $H_{C=N}$), 8.16 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 8.12 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.88 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.76 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.67 (t, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.52 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.51 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 4.12 (t, $J = 5.8$ Hz, 2H, CH_2), 2.76 (t, $J = 5.8$ Hz, 2H, CH_2), 2.75 (s, 6H, NCH_3), 2.24 (s, 3H, CH_3COO^-). IR (KBr, cm^{-1}): 1620 $\nu(C=N)$.

Preparación de 19

A una suspensión de la imina-amina **11** (0.329 g, 0.939 mmol) en metanol seco (24 mL) se añade $NaBH_4$ (0.054 g, 1.44 mmol). Tras 6 h de agitación a temperatura ambiente se filtra en placa el sólido amarillo resultante, que se lava con agua (2 x 5 mL), metanol (2 x 5 mL) y éter dietílico (2 x 5 mL). Rendimiento: 310 mg (94%). Anal. Calcd. para $C_{25}H_{24}N_2$: C, 85.19; H, 6.86; N, 7.95. Encontrado: C, 85.03; H, 6.82; N, 7.78. 1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.22 – 8.14 (m, 3H), 8.12 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.95 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.66 (dd, $J = 8.1, 2.6$ Hz, 2H), 7.56 – 7.39 (m, 4H), 4.18 (s, 2H, CH_2), 2.83 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H, CH_2), 2.48 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H, CH_2), 2.21 (s, 6H, NCH_3), 1.88 (s, br, 1H, NH).

Preparación de 20

A una disolución formada por acetato de zinc (0.025 g, 0.113 mmol) en metanol seco (5 mL) se añade otra disolución de la diamina **19** (0.040 g, 0.113 mmol) en diclorometano seco (10 mL). Tras 15 h de agitación a temperatura ambiente se lleva a sequedad la disolución, y el sólido de color amarillo tostado resultante se lava con metanol (2 x 5 mL) y éter dietílico (2 x 5 mL). Rendimiento: 41 mg (68%). Anal. Calcd. para $C_{29}H_{30}N_2O_4Zn$: C, 64.99; H, 5.64; N, 5.23. Encontrado: C, 64.62; H, 5.43; N, 5.18. 1H -RMN (500 MHz, $CDCl_3$): δ 8.24 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.20 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.18 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 8.13 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.84 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.70 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.59 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.49 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.45 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 4.74 (s, br, 1H, NH), 4.09 (s, 2H, CH_2), 2.85 (s, 2H, CH_2), 2.54 (s, 6H, NCH_3), 2.07 (s, 6H, CH_3COO^-), 1.74 (s, br, 2H, CH_2).

Preparación de 21

A una disolución formada por la diamina **19** (0.059 g, 0.168 mmol) en diclorometano seco (10 mL) se añade $Ag(PPh_3)(OCIO_3)$ (0.079 g, 0.168 mmol). Tras 40 h de agitación a temperatura ambiente la

Parte experimental

disolución se filtra a través de Kieselguhr y se lleva a sequedad. El residuo resultante se recrystaliza en una mezcla diclorometano/éter para dar el producto final en forma de agujas de color amarillo. Rendimiento: 34 mg (25%). Anal. Calcd. para $C_{43}H_{39}ClN_2O_4PAg$: C, 62.82; H, 4.78; N, 3.41. Encontrado: C, 62.67; H, 4.70; N, 3.23. 1H -RMN (500 MHz, $CDCl_3$): δ 8.07 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.97 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.93 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.88 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.76 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.68 (dd, $J = 8.0, 2.4$ Hz, 2H), 7.65 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.46 (m, 2H), 7.35 – 7.25 (m, 4H), 7.20 (m, 5H), 7.09 – 7.00 (m, 5H), 4.35 (s, 2H, CH_2), 4.21 (s, br, 1H, NH), 3.20 (s, br, 2H, CH_2), 2.77 (s, br, 2H, CH_2), 2.35 (s, 6H, NCH_3). $^{31}P\{^1H\}$ RMN ($CDCl_3$, 202 MHz): δ 14.61 (d, $^1J_{Ag-P} = 654$ Hz). IR (KBr, cm^{-1}): 1081 ν (Cl-O).

Estructuras cristalinas

Se han conseguido monocristales adecuados para difracción de rayos X de los complejos **13**, **14**, **18**, **20** y **21**, en las siguientes condiciones:

- **13**. Mediante evaporación lenta en disolución de acetona deuterada a temperatura ambiente.
- **14**. Mediante difusión lenta de hexano en diclorometano a $-20^\circ C$.
- **18**. Mediante difusión lenta de éter dietílico en diclorometano a $-20^\circ C$.
- **20**. Mediante difusión lenta de hexano en diclorometano a temperatura ambiente.
- **21**. Mediante difusión lenta de éter dietílico en diclorometano a $-20^\circ C$.

A continuación en la Tabla E.1B se muestran los datos cristalográficos de los complejos estudiados por difracción de rayos X en monocristal.

Tabla E.1B. Datos cristalográficos de los complejos 13, 14, 18, 20 y 21

Compuesto	13	14	18
Fórmula empírica	C ₂₆ H ₂₄ N ₂ Pt	C ₂₇ H ₂₇ N ₂ IPt	C ₂₇ H ₂₅ N ₂ O ₃ Pd
Peso molecular (g/mol)	559.56	701.49	531.89
Temperatura (K)	293	293	293
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	Pbca	P2 ₁ /c
a (Å)	12.0140(3)	15.8379(2)	14.1439(7)
b (Å)	10.3902(3)	12.7097(2)	11.4747(5)
c (Å)	16.2101(4)	23.1638(4)	14.5177(6)
α (°)	90	90	90
β (°)	94.461(2)	90	95.877(5)
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	2017.35(9)	4662.76(12)	2343.80(18)
Z	4	8	4
Densidad calculada (g cm ⁻³)	1.842	1.999	1.507
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	6.970	7.360	0.823
F(000)	1088.0	2672.0	1084.0
Dimensiones del cristal (mm)	0.27 × 0.23 × 0.11	0.22 × 0.10 × 0.04	0.21 × 0.17 × 0.05
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Intervalo de toma de datos, 2θ (°)	4.66 to 58.912	4.356 to 59.188	4.534 to 57.234
Índices límite	-13 ≤ h ≤ 16, -14 ≤ k ≤ 10, -22 ≤ l ≤ 19	-19 ≤ h ≤ 20, -17 ≤ k ≤ 12, -21 ≤ l ≤ 31	-12 ≤ h ≤ 18, -14 ≤ k ≤ 7, -15 ≤ l ≤ 19
Número de reflexiones	9729	15518	9828
Reflexiones independientes	4746	5541	5264
Datos/restricciones/parámetros	4746/0/265	5541/0/284	5264/0/292
Bondad del ajuste (GOF) (F ²)	1.029	1.012	0.962
Índice R final [I >= 2 σ(I)]	0.0285	0.0329	0.0608
Índice R final [todos los datos]	0.0551	0.0729	0.1471

Compuesto	20	21
Fórmula empírica	C ₂₉ H ₃₀ N ₂ O ₄ Zn	C ₄₃ H ₃₉ AgClN ₂ O ₄ P
Peso molecular (g/mol)	535.92	822.05
Temperatura (K)	293	293
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	C2/c
a (Å)	21.1893(11)	39.4509(19)
b (Å)	9.3415(4)	9.1339(3)
c (Å)	13.1247(8)	22.2121(9)
α (°)	90	90
β (°)	106.695(6)	111.675(5)
γ (°)	90	90
V (Å ³)	2488.4(2)	7438.0(6)
Z	4	8
Densidad calculada (g cm ⁻³)	1.430	1.468
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.026	0.703
F(000)	1120.0	3376.0
Dimensiones del cristal (mm)	0.30 × 0.16 × 0.04	0.29 × 0.08 × 0.06
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Intervalo de toma de datos, 2θ (°)	4.014 to 57.38	4.444 to 57.178
Índices límite	-28 ≤ h ≤ 28, -10 ≤ k ≤ 11, -17 ≤ l ≤ 10	-51 ≤ h ≤ 29, -6 ≤ k ≤ 11, -23 ≤ l ≤ 29
Número de reflexiones	10071	14596
Reflexiones independientes	5579	8350
Datos/restricciones/parámetros	5579/0/329	8350/0/471
Bondad del ajuste (GOF) (F ²)	1.021	1.017
Índice R final [I >= 2 σ(I)]	0.0654	0.0449
Índice R final [todos los datos]	0.1567	0.0934

Preparación de la 2-(3-perilenil)-4-metilpiridina (**22**)

Sobre una disolución del pinacolato de boro (0.860 g, 2.27 mmol) en THF seco (90 mL) se añade por este orden CsF (0.700 g, 4.61 mmol), [PdCl₂(dppf)] (0.167 g, 0.228 mmol) y 2-bromo-4-metilpiridina (0.258 mL, 2.28 mmol). La mezcla de reacción se agita 87 h a 65°C, tras las cuales la disolución de color marrón se lleva a sequedad. El residuo se cromatografía en columna de silica gel usando como eluyente una mezcla hexano/CH₂Cl₂ 1:1. El producto se recoge en la última fracción al eluir con CH₂Cl₂ y un 5% de metanol y evaporar el disolvente, dando un sólido de color amarillo. Rendimiento: 413 mg (48%). Anal. Calcd. para C₂₆H₁₇N: C, 90.93; H, 4.99; N, 4.08. Encontrado: C, 90.65; H, 5.25; N, 3.90. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8.66 (d, J = 5.0 Hz, 1H, H^A), 8.26 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 8.25 – 8.18 (m, 3H), 7.95 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.71 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.70 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.59 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.50 (td, J = 7.9, 1.8 Hz, 2H), 7.46 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.43 (d, J = 0.8 Hz, 1H, H^C), 7.17 (dd, J = 5.0, 0.8 Hz, 1H, H^B), 2.47 (s, 3H, CH₃^{Py}).

Preparación de **23**

A una suspensión de HPerPy (**22**) (0.178 g, 0.518 mmol) en 2-etoxietanol (1.25 mL) y agua (0.42 mL) se le añade IrCl₃·3H₂O (0.052 g, 0.16 mmol). La mezcla de reacción se agita a reflujo durante 24 h, tras las cuales se filtra el precipitado de color rojo oscuro, se seca por succión y se lava con éter dietílico hasta aguas madres incoloras. El producto de esta reacción se utiliza directamente en la siguiente reacción, para lo cual se prepara una suspensión en 2-etoxietanol (14 mL) y se añade Na₂CO₃ (0.085 g, 0.80 mmol) y acetilacetona (21 μL, 0.20 mmol). La mezcla de reacción se agita 20 h a 80°C, tras las cuales se deja enfriar y se añade agua (15 mL), precipitando un sólido de color rojo que se filtra y se lava con agua (2 x 3 mL), etanol (1 x 2 mL) y éter dietílico (2 x 3 mL). Este sólido se cromatografía en columna de silica gel, usando como eluyente CH₂Cl₂/hexano 4:1. El producto se recoge en la segunda fracción. Rendimiento: 45 mg (29%). Anal. Calcd. para C₅₇H₃₉IrN₂O₂: C, 70.13; H, 4.03; N, 2.87. Encontrado: C, 69.80; H, 4.47; N, 2.66. ¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃): δ 8.54 (d, J = 5.8 Hz, 2H, H^A), 8.44 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.36 (s, 2H, H¹), 8.08 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 8.01 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.53 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.49 (d, J = 0.7 Hz, 2H, H^C), 7.47 (t, J = 8.4 Hz, 2H), 7.37 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.35 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.20 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.09 (dd, J = 5.8, 0.7 Hz, 2H, H^B), 6.93 (s, 2H), 5.29 (s, 1H, CH^{acac}), 2.78 (s, 6H, CH₃^{Py}), 1.84 (s, 6H, CH₃^{acac}).

Preparación de **24**

A una disolución de HPerPy (**22**) (0.022 g, 0.064 mmol) en CH₂Cl₂ (12 mL) se le añade acetato sódico anhidro (0.016 g, 0.19 mmol) y [IrCl₂Cp*]₂ (0.025 g, 0.032 mmol). La mezcla de reacción se agita 28 h a 50°C, tras las cuales se deja enfriar y se filtra a través de kieselguhr. La disolución resultante se lleva a sequedad, lavándose por último el sólido de color granate final con éter dietílico (2 x 5 mL). Rendimiento: 30 mg (67%). Anal. Calcd. para C₃₆H₃₁ClIrN: C, 61.30; H, 4.43; N, 1.99. Encontrado: C, 61.53; H, 4.36; N, 2.07. ¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃): δ 8.75 (s, 1H, H¹), 8.63 (d, J = 5.8 Hz, 1H, H^A), 8.36 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 8.33 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.24 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 8.17 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 8.13

(d, $J = 1.1$ Hz, 1H, H^C), 7.71 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.71 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.62 – 7.43 (m, 3H), 6.93 (dd, $J = 5.8, 1.1$ Hz, 1H, H^B), 2.57 (s, 3H, CH₃^{Py}), 1.75 (s, 15H, C₅Me₅).

Preparación de 25

A una suspensión formada por el complejo **24** (0.043 g, 0.061 mmol) en metanol seco (30 mL) se le añade dimetil acetilendicarboxilato (12 μ L, 0.098 mmol). La mezcla se agita 24 h a temperatura ambiente, tras las cuales la disolución se lleva a sequedad. El sólido amarillo-marrón resultante se lava con hexano (2 x 5 mL) y éter dietílico (2 x 5 mL). Rendimiento: 41 mg (79%). Anal. Calcd. para C₄₂H₃₇ClIrNO₄: C, 59.53; H, 4.40; N, 1.65. Encontrado: C, 59.63; H, 4.67; N, 1.61. ¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃): δ 9.36 (d, $J = 6.2$ Hz, 1H, H^A), 8.22 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 8.18 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H), 8.11 (s, 1H, H¹), 7.75 (t, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.54 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.53 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.39 (dd, $J = 8.3, 7.7$ Hz, 1H), 7.30 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H, H^C), 7.08 (dd, $J = 6.2, 1.5$ Hz, 1H, H^B), 6.90 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 3.74 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 2.43 (s, 3H, CH₃^{Py}), 1.22 (s, 15H, C₅Me₅).

Preparación de 26

A una suspensión de HPerPy (**22**) (0.251 g, 0.731 mmol) en 2-etoxietanol (10.2 mL) se le añade K₂PtCl₄ (0.101 g, 0.244 mmol) disuelto en agua (5.1 mL). La mezcla de reacción se agita a reflujo durante 22 h, tras las cuales se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se diluye con 30 mL de agua. El precipitado de color rojo-naranja se filtra y se lava con agua (2 x 5 mL) y éter dietílico (2 x 5 mL). El producto de esta reacción se utiliza directamente en la siguiente reacción, para lo cual se prepara una suspensión en CH₂Cl₂ (30 mL) y se añade [Ti(acac)] (0.078 g, 0.256 mmol). Tras 5 h de agitación a temperatura ambiente se filtra la disolución de color rojo para retirar el precipitado de TiCl y se lleva a sequedad. El residuo resultante se cromatografía en columna de sílica gel, utilizando como eluyente CH₂Cl₂. El producto se recoge en la primera fracción, obteniéndose un sólido de color naranja tras evaporar el disolvente. Rendimiento: 118 mg (25%). Anal. Calcd. para C₃₁H₂₃NO₂Pt: C, 58.49; H, 3.64; N, 2.20. Encontrado: C, 58.86; H, 3.89; N, 2.41. ¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃): δ 8.95 (d, ³J_{HPt} = 39.8 Hz, $J = 6.0$ Hz, 1H, H^A), 8.61 (s, ³J_{HPt} = 38.5, 1H, H¹), 8.38 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 8.29 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.23 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 8.17 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.99 (d, $J = 0.6$ Hz, 1H, H^C), 7.70 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.61 – 7.42 (m, 3H), 6.93 (dd, $J = 5.9, 0.6$ Hz, 2H, H^B), 5.53 (s, 1H, CH^{acac}), 2.51 (s, 3H, CH₃^{Py}), 2.14 (s, 3H, CH₃^{acac}), 2.04 (s, 3H, CH₃^{acac}).

Preparación de 27

Sobre una disolución del complejo **26** (0.032 g, 0.050 mmol) en acetona seca (13 mL) se añade MeI (0.14 mL, 2.22 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 48 h, tras las cuales se lleva a sequedad y el sólido de color naranja claro se lava con éter dietílico (2 x 5 mL). Rendimiento: 37 mg (94%). Anal. Calcd. para C₃₂H₂₆INO₂Pt: C, 49.37; H, 3.37; N, 1.80. Encontrado: C, 49.47; H, 3.23; N, 1.82. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 9.10 (d, ³J_{HPt} = 33.2 Hz, $J = 6.1$ Hz, 1H, H^A), 8.64 (s, ³J_{HPt} = 29.1 Hz, 1H, H¹), 8.42 (dd, $J = 7.7, 1.0$ Hz, 1H), 8.35 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.27 (dd, $J = 7.7, 1.0$ Hz, 1H), 8.24 (dd, $J = 7.0, 0.6$ Hz, 1H), 8.20 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H, H^C), 7.77 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.75 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.63 (dd, $J = 8.5, 7.6$ Hz, 1H), 7.59 – 7.47 (m, 2H), 7.11 (dd, $J = 6.1, 1.2$ Hz, 1H, H^B), 5.62 (s, 1H,

Parte experimental

CH_3^{acac}), 2.64 (s, 3H, CH_3^{Py}), 2.30 (s, 3H, CH_3^{acac}), 2.24 (s, 3H, CH_3^{acac}), 1.42 (s, $^3J_{HPt} = 65.9$ Hz, 3H, CH_3).

Preparación de 28

Sobre una suspensión de HPerPy (**22**) (0.168 g, 0.49 mmol) en metanol seco (50 mL) se añade $[Pd(OAc)_2]$ (0.110 g, 0.49 mmol). Tras 15 h de agitación a temperatura ambiente, se filtra el sólido de color rojo formado, que se seca por succión. El complejo dinuclear se aísla como un sólido al agitar en tolueno (10 mL) el sólido rojo obtenido en el paso anterior durante 5 h, quedando en la disolución sin precipitar una mezcla de otros complejos. Rendimiento: 274 mg (56%). Anal. Calcd. para $C_{56}H_{38}N_2O_4Pd_2$: C, 66.21; H, 3.77; N, 2.76. Encontrado: C, 66.55; H, 4.03; N, 2.54. 1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.16 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H), 8.08 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, H^A), 8.00 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.71 – 7.66 (m, 3H), 7.63 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.48 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.43 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.28 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H), 7.19 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H, H^C), 7.03 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.52 (dd, $J = 6.1, 1.4$ Hz, 1H, H^B), 2.06 (s, 3H, CH_3^{Py}), 1.81 (s, 3H, CH_3COO -).

Preparación de 29

A una disolución formada por el complejo **28** (0.056 g, 0.055 mmol) en diclorometano seco (10 mL) se le añade una disolución 0.5 M de KOH en metanol (378 μ L, 0.19 mmol) y acetilacetona (22 μ L, 0.21 mmol). La disolución se agita durante 24 h a temperatura ambiente, tras las cuales se lleva a sequedad. El residuo obtenido se redisuelve en CH_2Cl_2 y se filtra a través de Kieselguhr. La adición de éter dietílico a la disolución anterior previamente concentrada produce la precipitación de un sólido rojo, que se decanta y se lava con éter dietílico (2 x 3 mL). Rendimiento: 57 mg (95%). Anal. Calcd. para $C_{31}H_{23}NO_2Pd$: C, 67.95; H, 4.23; N, 2.56. Encontrado: C, 68.03; H, 4.34; N, 2.72. 1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 9.07 (d, $J = 6.1$ Hz, 1H, H^A), 8.23 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 8.21 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 8.08 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.02 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.87 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.73 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H, H^C), 7.70 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.63 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.48 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.47 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.10 (dd, $J = 6.2, 1.8$ Hz, 1H, H^B), 5.39 (s, 1H, CH^{acac}), 2.44 (s, 3H, CH_3^{Py}), 2.05 (s, 3H, CH_3^{acac}), 2.04 (s, 3H, CH_3^{acac}).

Preparación de 30

A una disolución formada por el complejo **28** (0.040 g, 0.040 mmol) en diclorometano seco (10 mL) se le añade una disolución 0.5 M de KOH en metanol (316 μ L, 0.16 mmol) y CS_2 (96 μ L, 1.6 mmol). La disolución se agita durante 24 h a temperatura ambiente, tras las cuales se lleva a sequedad. El residuo obtenido se redisuelve en CH_2Cl_2 y se filtra a través de Kieselguhr. La adición de éter dietílico a la disolución anterior previamente concentrada produce la precipitación de un sólido rojo, que se decanta y se lava con éter dietílico (2 x 3 mL). Rendimiento: 34 mg (77%). Anal. Calcd. para $C_{28}H_{19}NOPdS_2$: C, 60.48; H, 3.44; N, 2.52. Encontrado: C, 60.11; H, 3.61; N, 2.64. 1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.91 (d, $J = 5.9$ Hz, 1H, H^A), 8.24 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.23 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.20 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.03 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.96 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.78 (s, 1H, H^C), 7.72 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.69 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.65 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.51 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.47 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.06 (d, $J = 5.9$ Hz, 1H, H^B), 4.24 (s, 3H, OCH_3), 2.45 (s, 3H, CH_3^{Py}).

Preparación de 31

Sobre una suspensión de HPerPy (**22**) (0.109 g, 0.32 mmol) en ácido acético (8 mL) se añade [Pd(OAc)₂] (0.072 g, 0.32 mmol). Tras 6 h de agitación a 70°C, se lleva a sequedad a vacío la mezcla de reacción. El complejo dinuclear no se consigue aislar como un producto puro, aunque se mejora mucho su pureza al lavar en tolueno (5 mL) el sólido rojo obtenido en el paso anterior durante 5 h, quedando en la disolución sin precipitar una mezcla de otros complejos. Rendimiento: 127 mg (78%). ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8.20 (d, J = 6.7, 1.0 Hz, 1H, H^A), 8.11 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 8.09 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.85 (d, J = 6.4 Hz, 1H), 7.84 (s, 1H, H¹), 7.75 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.74 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.67 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.54 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.52 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.39 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.01 (d, J = 1.1 Hz, 1H, H^C), 5.91 (dd, J = 5.7, 1.0 Hz, 1H, H^B), 2.43 (s, 3H, CH₃^{Py}), 1.47 (s, 3H, CH₃COO⁻).

Preparación de 32

A una disolución formada por el complejo **31** (0.060 g, 0.059 mmol) en diclorometano seco (10 mL) se le añade una disolución 0.5 M de KOH en metanol (408 μL, 0.20 mmol) y acetilacetona (24 μL, 0.23 mmol). La disolución se agita durante 24 h a temperatura ambiente, tras las cuales se lleva a sequedad. El residuo obtenido se redissuelve en CH₂Cl₂ y se filtra a través de Kieselguhr. La disolución se concentra y se añade éter dietílico, y a continuación se deja reposar 60 h a -20°C, tras las cuales precipita un sólido de color negro, que se filtra y se lava con éter dietílico (2 x 3 mL) para dar el producto puro. Rendimiento: 55 mg (85%). Anal. Calcd. para C₃₁H₂₃NO₂Pd: C, 67.95; H, 4.23; N, 2.56. Encontrado: C, 67.69; H, 3.99; N, 2.83. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8.74 (d, J = 5.7 Hz, 1H, H^A), 8.60 (s, 1H, H¹), 8.36 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 8.27 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.23 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 8.17 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.97 (s, 1H, H^C), 7.71 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.61 – 7.43 (m, 3H), 6.99 (d, J = 5.5 Hz, 1H, H^B), 5.46 (s, 1H, CH^{acac}), 2.51 (s, 3H, CH₃^{Py}), 2.24 (s, 3H, CH₃^{acac}), 2.10 (s, 3H, CH₃^{acac}).

Preparación de 33

A una disolución formada por el complejo **31** (0.059 g, 0.058 mmol) en diclorometano seco (10 mL) se le añade una disolución 0.5 M de KOH en metanol (466 μL, 0.23 mmol) y CS₂ (142 μL, 2.4 mmol). La disolución se agita durante 24 h a temperatura ambiente, tras las cuales se lleva a sequedad. El residuo obtenido se redissuelve en CH₂Cl₂ y se filtra a través de Kieselguhr. La disolución se concentra y se añade éter dietílico, y a continuación se deja reposar 60 h a -20°C, tras las cuales precipita un sólido que se filtra, y la disolución resultante se lleva a sequedad. El residuo de color negro se lava con éter dietílico (2 x 3 mL) para dar el producto puro. Rendimiento: 30 mg (46%). Anal. Calcd. para C₂₈H₁₉NOPdS₂: C, 60.48; H, 3.44; N, 2.52. Encontrado: C, 60.58; H, 3.64; N, 2.74. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8.38 (d, J = 5.6 Hz, 1H, H^A), 8.27 – 8.19 (m, 3H), 8.16 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.04 (s, 1H, H^C), 7.96 (s, 1H, H¹), 7.69 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.56 – 7.39 (m, 3H), 6.96 (d, J = 5.5 Hz, 1H, H^B), 4.32 (s, 3H, OCH₃), 2.49 (s, 3H, CH₃^{Py}).

Preparación de 34

Sobre una disolución de HPerPy (**22**) (0.041 g, 0.12 mmol) en CH₂Cl₂ (15 mL) se añade el complejo [Ag(PPh₃)(OCIO₃)] (0.057 g, 0.12 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente en

Parte experimental

ausencia de luz durante 4 h, tras las cuales se lleva a sequedad y el sólido amarillo resultante se lava con éter dietílico (2 x 3 mL). Rendimiento: 89 mg (91%). Anal. Calcd. para $C_{44}H_{32}AgNPClO_4$: C, 74.06; H, 4.52; N, 1.96. Encontrado: C, 74.29; H, 4.26; N, 1.82. 1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ 9.03 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H, H^A), 8.01 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.95 (dd, $J = 7.8, 3.4$ Hz, 2H), 7.71 (t, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.66 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.59 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.55 – 7.38 (m, 5H), 7.24 – 7.06 (m, 10H), 7.02 – 6.90 (m, 6H), 2.53 (s, 3H, CH_3^{Py}). $^{31}P\{^1H\}$ RMN (122 MHz, $CDCl_3$): δ 14.11 ($^1J_{Ag-P} = 712$ Hz). IR (KBr, cm^{-1}): 1096, 1048 $\nu(Cl-O)$.

Estructuras cristalinas

Se han conseguido monocristales adecuados para difracción de rayos X de los complejos **26**, **27**, **33**, **35**, **37** y **39** en las siguientes condiciones:

- **26**. Mediante difusión lenta de éter dietílico en cloroformo a temperatura ambiente.
- **27**. Mediante difusión lenta de éter dietílico en diclorometano a $-20^\circ C$.
- **29**. Mediante difusión lenta de hexano en THF a $-20^\circ C$.
- **31**. Mediante difusión lenta de éter dietílico en THF a temperatura ambiente.
- **33**. Mediante difusión lenta de hexano en THF a temperatura ambiente.
- **34**. Mediante difusión lenta de hexano en THF a $-20^\circ C$.

A continuación en la Tabla E.2 se muestran los datos cristalográficos de los complejos estudiados por difracción de rayos X en monocristal.

Tabla E.2. Datos cristalográficos de los complejos 26, 27, 29, 31, 33 y 34

Compuesto	26	27	29
Fórmula empírica	C ₃₁ H ₂₃ NO ₂ Pt	C ₃₂ H ₂₆ INO ₂ Pt	C ₃₁ H ₂₃ NO ₂ Pd
Peso molecular (g/mol)	636.59	778.53	547.90
Temperatura (K)	293	293	293(2)
Sistema cristalino	Ortorrómico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	Pbca	P-1	P2 ₁ /n
a (Å)	7.8450(2)	7.7315(5)	7.9917(2)
b (Å)	19.7471(6)	12.3683(5)	15.8643(5)
c (Å)	29.7999(10)	13.9478(4)	18.4722(4)
α (°)	90	80.964(3)	90
β (°)	90	84.500(4)	100.131(2)
γ (°)	90	81.117(4)	90
V (Å ³)	4616.5(2)	1297.91(10)	2305.45(11)
Z	8	2	4
Densidad calculada (g cm ⁻³)	1.832	1.992	1.579
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	6.109	6.626	0.835
F(000)	2480.0	744.0	1112.0
Dimensiones del cristal (mm)	0.36 × 0.12 × 0.04	0.30 × 0.25 × 0.06	0.22 × 0.14 × 0.05
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Intervalo de toma de datos, 2θ (°)	4.126 to 59.096	4.154 to 59.252	4.48 to 59.064
Índices límite	-8 ≤ h ≤ 10, -17 ≤ k ≤ 26, -40 ≤ l ≤ 40	-9 ≤ h ≤ 8, -14 ≤ k ≤ 16, -14 ≤ l ≤ 19	-10 ≤ h ≤ 9, -21 ≤ k ≤ 20, -24 ≤ l ≤ 24
Número de reflexiones	17667	10089	11815
Reflexiones independientes	5650	6049	5490
Datos/restricciones/parámetros	5650/0/319	6049/0/338	5490/0/319
Bondad del ajuste (GOF) (F ²)	1.069	1.036	0.993
Índice R final [I >= 2 σ(I)]	0.0325	0.0356	0.0488
Índice R final [todos los datos]	0.0596	0.0751	0.0888

Compuesto	31	33	34
Fórmula empírica	C ₅₆ H ₃₈ N ₂ O ₄ Pd ₂	C ₂₈ H ₁₉ NOS ₂ Pd	C ₄₄ H ₃₂ AgClNO ₄ P
Peso molecular (g/mol)	1015.68	555.96	812.99
Temperatura (K)	293	293(2)	293
Sistema cristalino	Monoclínico	orthorhombic	monoclinic
Grupo espacial	C2/c	Pna2 ₁	P2 ₁ /n
a (Å)	18.6782(8)	19.8850(4)	18.675(2)
b (Å)	17.1192(5)	15.3326(3)	10.7526(12)
c (Å)	16.1066(7)	7.25084(18)	19.190(3)
α (°)	90	90	90
β (°)	116.206(6)	90	109.521(14)
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	4620.8(4)	2210.70(8)	3632.0(8)
Z	4	4	4
Densidad calculada (g cm ⁻³)	1.460	1.670	1.487
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.827	1.051	0.718
F(000)	2048.0	1120.0	1656.0
Dimensiones del cristal (mm)	0.4132 × 0.3198 × 0.1502	0.2969 × 0.2528 × 0.1921	0.2692 × 0.1184 × 0.0667
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
Intervalo de toma de datos, 2θ (°)	4.758 to 58.922	4.882 to 58.684	4.406 to 57.778
Índices límite	-25 ≤ h ≤ 25, -23 ≤ k ≤ 23, -21 ≤ l ≤ 21	-18 ≤ h ≤ 25, -20 ≤ k ≤ 14, -9 ≤ l ≤ 6	-23 ≤ h ≤ 25, -13 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 25
Número de reflexiones	12381	8215	15923
Reflexiones independientes	5402	3776	7991
Datos/restricciones/parámetros	5402/0/291	3776/1/301	7991/0/470
Bondad del ajuste (GOF) (F ²)	1.003	1.068	1.014
Índice R final [I >= 2 σ(I)]	0.0338	0.0308	0.0559
Índice R final [todos los datos]	0.0883	0.0675	0.1480

Preparación de 3-perileno-difenilfosfina

Sobre una disolución de 3-bromoperileno (0.600 g, 1.81 mmol) en THF seco (60 mL) se añade una disolución de ⁿBuLi en hexano 1.6 M (1.35 mL, 2.17 mmol) gota a gota a -70°C. La disolución marrón resultante se mantiene a -70°C durante 3 h. Transcurrido ese tiempo se añade (C₆H₅)₂PCl (0.33 mL, 1.81 mmol), y se mantiene la agitación durante 3 h más a -70°C. Después se añaden 0.5 mL de metanol y la disolución roja se lleva a sequedad en la línea de vacío. El residuo es purificado por cromatografía en columna (silica gel, eluyente CH₂Cl₂). La segunda fracción recogida se lleva a sequedad, y se obtiene la fosfina como un sólido amarillo. Rendimiento: 0.315 g (41%). R_f (CH₂Cl₂/silica gel): 0.45. ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃): δ 8.3-8.27 (m, 4H), 8.19 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 8.15 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 8.07 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.70 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.52-7.43 (m, 3H), 7.38-7.36 (m, 10H, H_{Ph}), 7.02-6.98 (m, 1H). ³¹P{¹H} RMN (122 MHz, CDCl₃): δ -12.8 (s). MS (m/z): 436.

Preparación de 35

Se calienta a reflujo una suspensión del complejo [IrCl₂Cp*]₂ (0.048 g, 0.060 mmol) y PPh₂Per (0.063 g, 0.144 mmol) en THF (15 mL) durante 3 h. Transcurrido este tiempo se enfría hasta temperatura ambiente y se filtra el sólido naranja formado, que se lava con THF (2 x 5 mL) y éter dietílico (2 x 5 mL). Rendimiento: 68 mg (68%). Anal. Calcd. para C₄₂H₃₆Cl₂IrP: C, 60.43; H, 4.35. Encontrado: C, 60.23; H, 4.43. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.51 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.28-8.15 (m, 3H), 8.10 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.91 (s, br, 2H), 7.78 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.74 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.53 (c, *J* = 7.6 Hz, 3H), 7.47-7.38 (m, 4H), 7.29 (m, 2H), 7.21 (m, 2H), 7.11 (t, *J* = 10.4 Hz, 1H), 1.25 (s, 15H). ³¹P{¹H} RMN (162 MHz, CDCl₃): δ 5.6 (s).

Preparación de 36

Sobre una disolución de PPh₂Per (0.064 g, 0.147 mmol) en THF (15 mL) se añade el complejo [RuCl₂(p-Cy)]₂ (0.041 g, 0.067 mmol). La mezcla se calienta a reflujo durante 6 h, tras las cuales se enfría la disolución hasta temperatura ambiente y se filtra el sólido naranja formado, que se lava con THF (2 x 5 mL) y éter (2 x 5 mL). Rendimiento: 46 mg (46%). Anal. Calcd. para C₄₂H₃₅Cl₂PRu: C, 67.92; H, 4.75. Encontrado: C, 67.78; H, 4.65. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.48 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.35-8.21 (m, 3H), 8.14 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.80 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.76 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.73-7.61 (m, 4H), 7.55 (c, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.49 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.41 – 7.16 (m, 7H), 5.30 (s, br, 2H), 4.62 (s, br, 2H), 3.07 (q, *J* = 6.9 Hz, 1H), 1.75 (s, 3H), 1.28 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H). ³¹P{¹H} RMN (162 MHz, CDCl₃): δ 32.4 (s).

Preparación de 37

Sobre una disolución de PPh₂Per (0.034 g, 0.078 mmol) en THF (15 mL) se añade el complejo [Au((2,4,6-CF₃)C₆H₂)(tht)] (0.044 g, 0.078 mmol). La mezcla se agita durante 16 h a temperatura ambiente, tras las cuales la disolución se lleva a sequedad. El sólido amarillo-marrón resultante se lava con hexano (1 x 3 mL) y éter (1 x 3 mL). Rendimiento: 70 mg (98%). Anal. Calcd. para C₄₁H₂₃AuF₉P: C, 53.85; H, 2.53. Encontrado: C, 54.01; H, 2.74. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.48 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H),

8.27 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.23 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 8.18 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 8.09 (dd, $J = 8.0, 1.3$ Hz, 1H), 8.05 (s, 2H), 7.80 – 7.67 (m, 6H), 7.61 – 7.42 (m, 8H), 7.06 – 6.96 (m, 1H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (162 MHz, CDCl_3): δ 36.8 (s). ^{19}F -RMN (CDCl_3 , 376 MHz): δ -56.0 (s, $2\text{CF}_3^{\text{orto}}$), -62.8 (s, $\text{CF}_3^{\text{para}}$).

Preparación de 38

Sobre una disolución de $\text{PdCl}_2(\text{dppm})$ (0.103 g, 0.183 mmol) en CH_2Cl_2 (25 mL) se añade AgOTf (0.050 g, 0.192 mmol). La disolución se deja en agitación a temperatura ambiente durante 24 h en ausencia de luz, tras las cuales se filtra el precipitado de AgCl formado. A esta disolución se añade lentamente otra de PPh_2Per (0.080 g, 0.183 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL), manteniéndose la mezcla 8 d en agitación a temperatura ambiente en ausencia de luz. La disolución amarilla resultante se lleva a sequedad, y el residuo amarillo resultante se recristaliza en una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter}$, precipitando un sólido amarillo. Rendimiento: 154 mg (76%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{58}\text{H}_{43}\text{ClF}_3\text{O}_3\text{PdP}_3\text{S}$: C, 62.66; H, 3.90. Encontrado: C, 62.54; H, 4.06. ^1H -NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 8.47 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 8.46 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.39 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.23 (dd, $J = 8.0, 1.3$ Hz, 1H), 8.19 (dd, $J = 8.2, 2.4$ Hz, 1H), 7.99 (m, 4H), 7.91 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.66 – 7.43 (m, 20H), 7.40 (td, $J = 7.8, 2.5$ Hz, 4H), 7.33 – 7.16 (m, 6H), 5.03 (td, $J = 11.6, 1.7$ Hz, 2H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (162 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 18.31 (d, P1), -38.19 (d, P2), -46.28 (dd, P3); $^2J_{\text{P1-P2}} = 79.5$ Hz, $^2J_{\text{P1-P3}} = 467.2$ Hz, $^2J_{\text{P2-P3}} = 79.3$ Hz.

Preparación de 39

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el complejo 38. Los reactivos utilizados son: $\text{PdCl}_2(\text{dppe})$ (0.092 g, 0.160 mmol), AgOTf (0.044 g, 0.168 mmol), PPh_2Per (0.070 g, 0.160 mmol) y CH_2Cl_2 (25 + 20 mL). En este caso la reacción está acabada en 15 h. Rendimiento: 73 mg (41%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{59}\text{H}_{45}\text{ClF}_3\text{O}_3\text{PdP}_3\text{S}$: C, 62.94; H, 4.03. Encontrado: C, 62.62; H, 4.48. ^1H -NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 8.48 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.46 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.37 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.16 (dd, $J = 8.1, 1.5$ Hz, 1H), 7.93 – 7.79 (m, 7H), 7.73 – 7.65 (m, 2H), 7.64 – 7.45 (m, 18H), 7.45 – 7.32 (m, 9H), 7.20 (dd, $J = 12.2, 8.0$ Hz, 1H), 2.99 – 2.63 (m, 4H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (162 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 67.25 (dd, P3), 65.19 (dd, P2), 20.05 (dd, P1); $^2J_{\text{P1-P2}} = 19.5$ Hz, $^2J_{\text{P1-P3}} = 417.6$ Hz, $^2J_{\text{P2-P3}} = 6.5$ Hz.

Preparación de 40

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el complejo 38. Los reactivos utilizados son: $\text{PtCl}_2(\text{dppm})$ (0.068 g, 0.105 mmol), AgOTf (0.028 g, 0.110 mmol), PPh_2Per (0.046 g, 0.105 mmol) y CH_2Cl_2 (20 + 20 mL). En este caso la reacción está acabada en 6 d. Rendimiento: 89 mg (71%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{58}\text{H}_{43}\text{ClF}_3\text{O}_3\text{PtP}_3\text{S}$: C, 58.03; H, 3.61. Encontrado: C, 58.10; H, 3.71. ^1H -NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 8.47 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 8.40 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.29 (dd, $J = 8.2, 1.9$ Hz, 1H), 8.26 (dd, $J = 8.1, 1.6$ Hz, 1H), 8.04 – 7.94 (m, 4H), 7.90 (t, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.70 – 7.47 (m, 20H), 7.40 (td, $J = 8.0, 2.6$ Hz, 4H), 7.37 – 7.31 (m, 4H), 7.28 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.27 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 5.25 (td, $^3J_{\text{HPt}} = 68.0$ Hz, $J = 11.3, 2.3$ Hz, 2H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (162 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 17.57 (dd, P1), -49.18 (dd, P3), -52.12 (dd, P2); $^1J_{\text{Pt-P1}} = 2374$ Hz, $^1J_{\text{Pt-P2}} = 3034$ Hz, $^1J_{\text{Pt-P3}} = 2058$ Hz; $^2J_{\text{P1-P2}} = 6.6$ Hz, $^2J_{\text{P1-P3}} = 411$ Hz, $^2J_{\text{P2-P3}} = 66$ Hz.

Parte experimental

Preparación de 41

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el complejo **38**. Los reactivos utilizados son: $\text{PtCl}_2(\text{dpppe})$ (0.171 g, 0.257 mmol), AgOTf (0.063 g, 0.270 mmol), PPh_2Per (0.112 g, 0.257 mmol) y CH_2Cl_2 (45 + 30 mL). En este caso la reacción está acabada en 8 h. Rendimiento: 232 mg (74%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{59}\text{H}_{45}\text{ClF}_3\text{O}_3\text{PtP}_3\text{S}$: C, 58.35; H, 3.73. Encontrado: C, 58.22; H, 4.01. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 8.53 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.50 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.40 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 8.22 (dd, $J = 8.1, 1.6$ Hz, 1H), 8.07 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H), 7.95 – 7.85 (m, 6H), 7.76 – 7.56 (m, 16H), 7.55 – 7.48 (m, 5H), 7.45 (td, $J = 7.7, 2.5$ Hz, 4H), 7.39 (td, $J = 8.1, 2.3$ Hz, 4H), 7.31 (dd, $J = 13.1, 8.0$ Hz, 1H), 2.93 – 2.75 (m, 2H), 2.72 – 2.55 (m, 2H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (202 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 55.0 (dd, P3), 44.5 (dd, P2), 20.9 (dd, P1); $^1J_{\text{Pt-P1}} = 2357$ Hz, $^1J_{\text{Pt-P2}} = 3532$ Hz, $^1J_{\text{Pt-P3}} = 2451$ Hz, $^2J_{\text{P1-P2}} = 15.4$ Hz, $^2J_{\text{P1-P3}} = 389$ Hz, $^2J_{\text{P2-P3}} = 6.1$ Hz.

Preparación de 42

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el complejo **38**. Los reactivos utilizados son: $\text{PdCl}_2(\text{dppm})$ (0.119 g, 0.212 mmol), AgOTf (0.116 g, 0.445 mmol), PPh_2Per (0.093 g, 0.212 mmol) y CH_2Cl_2 (25 + 25 ML). En este caso la reacción está acabada en 7 d. Rendimiento: 65 mg (29%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{58}\text{H}_{42}\text{F}_3\text{O}_3\text{PdP}_3\text{S}$: C, 64.78; H, 3.94. Encontrado: C, 65.11; H, 4.16. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 8.46 (dd, $J = 7.8, 2.2$ Hz, 1H), 8.41 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 8.26 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.98 – 7.89 (m, 5H), 7.86 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.84 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.74 – 7.52 (m, 14H), 7.50 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.47 – 7.39 (m, 6H), 7.37 – 7.28 (m, 4H), 7.24 (td, $J = 7.8, 2.4$ Hz, 4H), 4.90 (td, $J = 9.9, 1.9$ Hz, 2H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (202 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 53.65 (dd, P1), -18.38 (dd, P3), -24.85 (dd, P2); $^2J_{\text{P1-P2}} = 21.9$ Hz, $^2J_{\text{P1-P3}} = 355.2$ Hz, $^2J_{\text{P2-P3}} = 59.1$ Hz.

Preparación de 43

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el complejo **38**. Los reactivos utilizados son: $\text{PdCl}_2(\text{dppp})$ (0.116 g, 0.196 mmol), AgOTf (0.107 g, 0.412 mmol), PPh_2Per (0.086 g, 0.196 mmol) y CH_2Cl_2 (25 + 20 mL). En este caso la reacción está acabada en 9 d. Rendimiento: 206 mg (95%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{60}\text{H}_{46}\text{F}_3\text{O}_3\text{PdP}_3\text{S}$: C, 65.31; H, 4.20. Encontrado: C, 64.93; H, 4.10. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 8.27 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 8.02 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.00 – 7.93 (m, 4H), 7.76 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.70 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.58 – 7.36 (m, 24H), 7.35 – 7.27 (m, 4H), 7.26 – 7.17 (m, 4H), 2.92 – 2.82 (m, 4H), 2.16 – 2.04 (m, 2H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (162 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 53.99 (dd, P1), 11.93 (dd, P3), -5.50 (dd, P2); $^2J_{\text{P1-P2}} = 31.0$ Hz, $^2J_{\text{P1-P3}} = 334.3$ Hz, $^2J_{\text{P2-P3}} = 63.5$ Hz.

Preparación de 44

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el complejo **38**. Los reactivos utilizados son: $\text{PtCl}_2(\text{dppm})$ (0.088 g, 0.136 mmol), AgOTf (0.074 g, 0.286 mmol), PPh_2Per (0.059 g, 0.136 mmol) y CH_2Cl_2 (25 + 20 mL). En este caso la reacción está acabada en 7 d. Rendimiento: 132 mg (83%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{58}\text{H}_{42}\text{F}_3\text{O}_3\text{PtP}_3\text{S}$: C, 59.85; H, 3.64. Encontrado: C, 59.71; H, 3.96. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 8.42 (dd, $J = 7.9, 2.3$ Hz, 1H), 8.39 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 8.23 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H), 8.05 – 7.93 (m, 4H), 7.93 – 7.79 (m, 4H), 7.76 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.71 – 7.30 (m, 24H), 7.25 (td, $J = 7.9,$

2.6 Hz, 4H), 5.35 (td, $^3J_{\text{HPt}} = 42.1$ Hz, $J = 10.7$, 2.5 Hz, 2H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (162 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 41.4 (dd, P1), -25.4 (dd, P3), -33.5 (dd, P2); $^1J_{\text{Pt-P1}} = 2810$ Hz, $^1J_{\text{Pt-P2}} = 1412$ Hz, $^1J_{\text{Pt-P3}} = 2438$ Hz; $^2J_{\text{P1-P2}} = 15.0$ Hz, $^2J_{\text{P1-P3}} = 360$ Hz, $^2J_{\text{P2-P3}} = 41.1$ Hz.

Preparación de 45

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el complejo **38**. Los reactivos utilizados son: $\text{PtCl}_2(\text{dpppe})$ (0.090 g, 0.136 mmol), AgOTf (0.074 g, 0.286 mmol), PPh_2Per (0.059 g, 0.136 mmol) y CH_2Cl_2 (25 + 20 mL). En este caso la reacción está acabada en 7 d. Rendimiento: 145 mg (91%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{59}\text{H}_{44}\text{F}_3\text{O}_3\text{PtP}_3\text{S}$: C, 60.15; H, 3.76. Encontrado: C, 59.94; H, 4.00. ^1H -NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 8.34 (dd, $J = 8.0$, 2.2 Hz, 1H), 8.33 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 8.19 – 8.05 (m, 5H), 7.89 (td, $^3J_{\text{HPt}} = 53.3$ Hz, $J = 7.5$, 2.7 Hz, 1H), 7.79 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.75 – 7.57 (m, 9H), 7.56 – 7.40 (m, 14H), 7.43 – 7.29 (m, 8H), 2.88 – 2.71 (m, 2H), 2.70 – 2.54 (m, 2H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (162 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 56.3 (dd, P1), 43.8 (dd, P3), 42.7 (dd, P2); $^1J_{\text{Pt-P1}} = 2748$ Hz, $^1J_{\text{Pt-P2}} = 1734$ Hz, $^1J_{\text{Pt-P3}} = 2753$ Hz; $^2J_{\text{P1-P2}} = 6.6$ Hz, $^2J_{\text{P1-P3}} = 344.7$ Hz, $^2J_{\text{P2-P3}} = 17.9$ Hz.

Preparación de 46

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el complejo **38**. Los reactivos utilizados son: $\text{PtCl}_2(\text{dppp})$ (0.101 g, 0.149 mmol), AgOTf (0.081 g, 0.312 mmol), PPh_2Per (0.065 g, 0.149 mmol) y CH_2Cl_2 (25 + 20 mL). En este caso la reacción está acabada en 5 d. Rendimiento: 132 mg (83%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{60}\text{H}_{46}\text{F}_3\text{O}_3\text{PtP}_3\text{S}$: C, 60.45; H, 4.15. Encontrado: C, 60.56; H, 4.15. ^1H -NMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 8.29 – 8.20 (m, 2H), 8.11 – 7.97 (m, 4H), 7.75 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.69 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.65 – 7.48 (m, 11H), 7.49 – 7.29 (m, 10H), 7.23 (td, $J = 8.0$, 2.6 Hz, 3H), 2.99 – 2.84 (m, 4H), 2.21 – 2.07 (m, 2H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (162 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 43.4 (dd, P1), 8.7 (dd, P3), -9.6 (dd, P2); $^1J_{\text{Pt-P1}} = 2777$ Hz, $^1J_{\text{Pt-P2}} = 1683$ Hz, $^1J_{\text{Pt-P3}} = 2728$ Hz; $^2J_{\text{P1-P2}} = 21.0$ Hz, $^2J_{\text{P1-P3}} = 342.3$ Hz, $^2J_{\text{P2-P3}} = 35.2$ Hz.

Preparación de 47

Se sigue el mismo procedimiento experimental descrito para el complejo **38**. Los reactivos utilizados son: $\text{PtCl}_2(\text{dppf})$ (0.091 g, 0.110 mmol), AgOTf (0.060 g, 0.232 mmol), PPh_2Per (0.048 g, 0.110 mmol) y CH_2Cl_2 (25 + 20 mL). En este caso la reacción está acabada en 4 d. Rendimiento: 40 mg (27%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{67}\text{H}_{48}\text{F}_3\text{FeO}_3\text{PtP}_3\text{S}$: C, 60.32; H, 3.66. Encontrado: C, 60.11; H, 3.66. ^1H -NMR (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 8.27 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.23 (dd, $J = 7.9$, 2.5 Hz, 1H), 8.14 – 8.06 (m, 4H), 7.97 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.83 – 7.73 (m, 6H), 7.70 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.64 – 7.53 (m, 8H), 7.52 – 7.29 (m, 13H), 7.25 (dd, $J = 10.5$, 7.8 Hz, 1H), 7.02 (td, $J = 7.9$, 2.4 Hz, 4H), 5.04 (q, $J = 2.2$ Hz, 2H), 4.73 (s, 2H), 4.39 (s, 2H), 3.32 (q, $J = 1.9$ Hz, 2H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (162 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 48.4 (dd, P1), 27.7 (dd, P3), 15.6 (dd, P2); $^1J_{\text{Pt-P1}} = 2900$ Hz, $^1J_{\text{Pt-P2}} = 1856$ Hz, $^1J_{\text{Pt-P3}} = 2843$ Hz; $^2J_{\text{P1-P2}} = 22.2$ Hz, $^2J_{\text{P1-P3}} = 364.2$ Hz, $^2J_{\text{P2-P3}} = 25.9$ Hz.

Parte experimental

Estructuras cristalinas

Se han conseguido monocristales adecuados para difracción de rayos X de los complejos **38**, **40**, **41**, **42**, **44** y **47** en las siguientes condiciones:

- **38**. Mediante difusión lenta de éter dietílico en THF a -20°C.
- **40**. Mediante difusión lenta de éter dietílico en acetona a 120 K.
- **41**. Mediante difusión lenta de éter dietílico en diclorometano a -20°C.
- **42**. Mediante difusión lenta de hexano en acetona a -20°C.
- **44**. Mediante difusión lenta de éter dietílico en acetona a -20°C.
- **47**. Mediante difusión lenta de éter dietílico en cloroformo a -20°C.

A continuación en la Tabla E.3 se muestran los datos cristalográficos de los complejos estudiados por difracción de rayos X en monocristal.

Tabla E.3. Datos cristalográficos de los complejos 38, 40, 41, 42, 44 y 47

Compuesto	38	40	41
Fórmula empírica	C ₅₈ H ₄₄ O _{3.5} F ₃ P ₃ SClPd	C ₆₀ H ₄₈ O _{3.5} F ₃ P ₃ SClPt	C ₅₉ H ₄₅ O ₃ F ₃ P ₃ SClPt
Peso molecular (g/mol)	1120.75	1237.49	1214.46
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293.15
Sistema cristalino	Triclinico	Triclinico	Triclinico
Grupo espacial	P-1	P-1	P-1
<i>a</i> (Å)	11.0265(6)	10.9496(4)	14.5758(5)
<i>b</i> (Å)	13.5935(7)	13.5518(4)	14.7281(4)
<i>c</i> (Å)	17.4322(8)	17.2369(5)	15.6835(5)
α (°)	85.757(4)	85.789(3)	84.977(3)
β (°)	81.468(4)	81.713(3)	76.447(3)
γ (°)	81.303(4)	81.496(3)	81.235(3)
<i>V</i> (Å ³)	2550.7(2)	2499.64(14)	3230.14(18)
Z	2	2	2
Densidad calculada (g cm ⁻³)	1.459	1.644	1.249
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.609	3.059	2.365
<i>F</i> (000)	1142.0	1238.0	1212.0
Dimensiones del cristal (mm)	0.18 × 0.12 × 0.06	0.48 × 0.33 × 0.19	0.38 × 0.14 × 0.06
Radiación	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Intervalo de toma de datos, 2 Θ (°)	4.16 to 57.44	4.204 to 57.43	4.114 to 59.552
Índices límite	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 10, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Número de reflexiones	17139	17414	29460
Reflexiones independientes	11423	11158	15246
Datos/restricciones/parámetros	11423/0/637	11158/0/664	15246/198/678
Bondad del ajuste (GOF) (F ²)	1.025	1.016	0.976
Índice R final [<i>I</i> >= 2 σ (<i>I</i>)]	0.0541	0.0447	0.0371
Índice R final [todos los datos]	0.1426	0.0956	0.0825

Compuesto	42	44	47
Fórmula empírica	C ₅₈ H ₄₂ O ₃ F ₃ P ₃ SPd	C ₆₁ H ₄₈ O ₄ F ₃ P ₃ SPt	C ₆₇ H ₄₈ F ₃ FeO ₃ P ₃ PtS
Peso molecular (g/mol)	1075.28	1222.05	1334.03
Temperatura (K)	293	293	293
Sistema cristalino	Monoclinico	monoclinic	triclinic
Grupo espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P-1
<i>a</i> (Å)	14.1003(3)	14.0141(2)	12.0007(3)
<i>b</i> (Å)	17.5121(3)	17.4463(3)	14.7160(3)
<i>c</i> (Å)	21.4210(5)	22.2752(3)	16.3589(4)
α (°)	90	90	81.1281(18)
β (°)	100.825(2)	103.1763(16)	77.453(2)
γ (°)	90	90	80.620(2)
<i>V</i> (Å ³)	5195.25(19)	5302.75(16)	2761.07(12)
Z	4	4	2
Densidad calculada (g cm ⁻³)	1.375	1.531	1.6045
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.544	2.835	2.977
<i>F</i> (000)	2192.0	2448.0	1330.9
Dimensiones del cristal (mm)	0.32 × 0.25 × 0.08	0.39 × 0.32 × 0.10	0.26 × 0.22 × 0.14
Radiación	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Intervalo de toma de datos, 2 Θ (°)	4.4 to 59.614	4.232 to 57.496	4.04 to 59.56
Índices límite	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Número de reflexiones	29139	23481	25313
Reflexiones independientes	12418	12024	12992
Datos/restricciones/parámetros	12418/0/622	12024/0/660	12992/0/711
Bondad del ajuste (GOF) (F ²)	1.016	1.037	1.048
Índice R final [<i>I</i> >= 2 σ (<i>I</i>)]	0.0493	0.0379	0.0408
Índice R final [todos los datos]	0.1246	0.0931	0.0988

Preparación de 48

A una disolución de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ (0.92 g, 1.38 mmol) en tolueno seco (40 mL), se le añade Br-PerNR (0.63 g, 1.38 mmol). La disolución amarilla se agita a temperatura ambiente durante 24 h, tiempo tras el cual el disolvente se evapora a vacío. El tratamiento del residuo amarillo con pentano (3 x 10 mL) conduce a un precipitado amarillo, que se filtra y se lava con metanol frío (2 x 5 mL). Rendimiento: 630 mg (69%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{BrNP}_2\text{Pt}$: C, 54.11; H, 6.36; N, 1.58. Encontrado: C, 54.29; H, 6.10; N, 1.71. ^1H -RMN (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 8.74 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.70 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.66 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 8.12 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.10 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 77.7$ Hz, 1H, H^2), 7.91 (t, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.88 (t, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.77 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.76 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 4.65 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.29 – 2.21 (m, 1H), 1.81 – 1.69 (m, 6H), 1.63 – 1.55 (m, 6H), 1.51 – 1.36 (m, 5H), 1.38 – 1.28 (m, 1H), 1.30 – 1.18 (m, 2H), 1.13 – 1.01 (m, 18H), 0.94 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 0.81 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 202 MHz): δ 12.44 (s, $^1J_{\text{PtP}} = 2725$ Hz).

Preparación de 49

Se disuelve completamente en acetona seca (20 mL) el complejo **48** (0.052 g, 0.059 mmol) y se añade KSCN (0.01 g, 0.103 mmol) a la disolución. La mezcla de reacción se agita durante 24 h a temperatura ambiente, tras las cuales la disolución amarilla se lleva a sequedad. El residuo se redissuelve en CH_2Cl_2 , y la disolución turbia se filtra a través de kieselguhr. Se concentra la disolución y se añade metanol, precipitando un sólido amarillo que se filtra y se lava con éter dietílico frío (2 x 3 mL) y metanol (2 x 3 mL). Rendimiento: 43 mg (84%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{41}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{P}_2\text{PtS}$: C, 56.86; H, 6.52; N, 3.23. Encontrado: C, 56.58; H, 6.93; N, 3.20. ^1H -RMN (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 8.72 – 8.56 (m, 3H), 8.13 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.01 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 55.2$ Hz, 1H, H^2), 7.91 (t, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.90 (t, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.80 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.77 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 4.67 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.28 – 2.20 (m, 1H), 1.71 – 1.61 (m, 6H), 1.60 – 1.52 (m, 6H), 1.51 – 1.39 (m, 5H), 1.37 – 1.30 (m, 1H), 1.30 – 1.19 (m, 2H), 1.18 – 1.07 (m, 18H), 0.95 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 0.82 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 202 MHz): δ 14.78 (s, $^1J_{\text{PtP}} = 2691$ Hz). IR (KBr, cm^{-1}): 2099 $\nu(\text{N}=\text{C}=\text{S})$.

Preparación de 50

A una disolución de $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_4]$ (0.82 g, 1.23 mmol) en THF seco (40 mL), se le añade Br₂-PerNR (0.329 g, 0.615 mmol). La disolución amarilla se agita a temperatura ambiente durante 24 h, tiempo tras el cual el disolvente se evapora a vacío. El tratamiento del residuo amarillo con metanol (3 x 10 mL) conduce a un precipitado amarillo, que se filtra y se lava con metanol frío (2 x 5 mL). Rendimiento: 442 mg (72%). Anal. Calcd. para $\text{C}_{52}\text{H}_{85}\text{Br}_2\text{NP}_4\text{Pt}_2$: C, 44.67; H, 6.13; N, 1.00. Encontrado: C, 44.76; H, 5.80; N, 1.22. ^1H -RMN (500 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): δ 8.68 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 8.59 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 8.00 (s, $^3J_{\text{HPt}} = 76.7$ Hz, 2H, $\text{H}^{2,11}$), 7.69 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 4.55 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.22 – 2.15 (m, 1H), 1.82 – 1.68 (m, 12H), 1.65 – 1.52 (m, 12H), 1.50 – 1.25 (m, 6H), 1.24 – 1.14 (m, 2H), 1.11 – 1.00 (m, 36H), 0.86 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.76 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 202 MHz): δ 12.58 (s, $^1J_{\text{PtP}} = 2744$ Hz).

Preparación de 51

El complejo **50** (0.051 g, 0.036 mmol) se disuelve completamente en acetona seca (20 mL) y se añade KSCN (0.009 g, 0.086 mmol) a la disolución. La mezcla de reacción se agita durante 20 h a temperatura ambiente, tras las cuales la disolución amarilla se lleva a sequedad. El residuo se redissuelve en CH₂Cl₂, y la disolución turbia se filtra a través de kieselguhr. Se concentra la disolución y se añade metanol, precipitando un sólido amarillo que se filtra y se lava con metanol frío (2 x 3 mL). Rendimiento: 45 mg (92%). Anal. Calcd. para C₅₄H₈₅N₃P₄Pt₂S₂: C, 47.88; H, 6.33; N, 3.10. Encontrado: C, 47.68; H, 6.17; N, 3.18. ¹H-RMN (500 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8.61 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 7.91 (s, ³J_{HPt} = 60.6 Hz, 2H, H^{2,11}), 7.73 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 4.58 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 2.21 – 2.13 (m, 1H), 1.75 – 1.61 (m, 12H), 1.60 – 1.50 (m, 12H), 1.48 – 1.29 (m, 6H), 1.25 – 1.18 (m, 2H), 1.20 – 1.02 (m, 36H), 0.88 (t, J = 7.7 Hz, 3H), 0.77 (t, J = 7.1 Hz, 3H). ³¹P{¹H} RMN ((CD₃)₂CO, 202 MHz): δ 14.97 (s, ¹J_{PP} = 2705 Hz). IR (KBr, cm⁻¹): 2084 ν(N=C=S).

Preparación de 52

A una disolución de [Pt(PEt₃)₄] (0.064 g, 0.095 mmol) en THF seco (25 mL), se le añade el derivado dibromado de perileno N-anillado (0.051 g, 0.095 mmol). La disolución amarilla se agita a temperatura ambiente durante 22 h, tiempo tras el cual el disolvente se evapora a vacío. El tratamiento del residuo amarillo con metanol (20 mL) conduce a un precipitado amarillo, que se filtra y se lava con pentano (2 x 5 mL) y metanol (2 x 5 mL). El sólido resultante se cromatografía en columna con alúmina neutra desactivada al 8% (eluyentes: hexano/CH₂Cl₂ 1:1). La segunda fracción recogida contiene el producto buscado, que se obtiene como un sólido amarillo al evaporar el disolvente. Este complejo (0.030 g, 0.031 mmol) se disuelve completamente en acetona seca (30 mL) y se añade KSCN (0.015 g, 0.155 mmol) a la disolución. La mezcla de reacción se agita durante 96 h a temperatura ambiente, tras las cuales la disolución amarilla se lleva a sequedad. El residuo se redissuelve en CH₂Cl₂, y la disolución turbia se filtra a través de kieselguhr. Se concentra la disolución y se añade metanol, precipitando un sólido amarillo que se filtra y se lava con éter dietílico frío (2 x 3 mL) y metanol (2 x 3 mL). Rendimiento: 20 mg (22%). Anal. Calcd. para C₄₁H₅₅BrN₂P₂PtS: C, 52.12; H, 5.87; N, 2.96. Encontrado: C, 51.93; H, 5.45; N, 2.90. ¹H-RMN (500 MHz, (CD₃)₂CO): δ 8.80 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 8.74 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 8.71 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 8.30 (s, 1H, H¹¹), 8.28 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.02 (s, ³J_{HPt} = 65.1 Hz, 1H, H²), 7.92 (t, J = 7.1 Hz, 1H), 7.84 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 4.68 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 2.28 – 2.20 (m, 1H), 1.73 – 1.62 (m, 6H), 1.60 – 1.49 (m, 6H), 1.52 – 1.27 (m, 6H), 1.28 – 1.20 (m, 2H), 1.17 – 1.03 (m, 18H), 0.93 (t, J = 6.8 Hz, 3H), 0.80 (t, J = 6.6 Hz, 3H). ³¹P{¹H} RMN ((CD₃)₂CO, 202 MHz): δ 14.69 (s, ¹J_{PP} = 2678 Hz). IR (KBr, cm⁻¹): 2091 ν(N=C=S).

Estructuras cristalinas

Se han conseguido monocristales adecuados para difracción de rayos X de los complejos **48**, **49**, **50** y **52-Br** en las siguientes condiciones:

- **48**. Mediante difusión lenta de éter dietílico en cloroformo a temperatura ambiente.
- **49**. Mediante difusión lenta de éter dietílico en diclorometano a -20°C.

Parte experimental

- **50.** Mediante difusión lenta de hexano en THF a -20°C.
- **52-Br.** Mediante difusión lenta de éter dietílico en THF a temperatura ambiente.

A continuación en la Tabla E.4 se muestran los datos cristalográficos de los complejos estudiados por difracción de rayos X en monocristal.

Tabla E.4. Datos cristalográficos de los complejos **48**, **49**, **50** y **52-Br**

Compuesto	48	49	50
Fórmula empírica	C ₄₀ H ₅₆ BrNP ₂ Pt	C ₃₉ H ₄₇ N ₂ P ₂ PtS	C ₅₂ H ₈₅ NP ₄ Br ₂ Pt ₂
Peso molecular (g/mol)	887.79	832.87	1398.08
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n	P-1	P2 ₁ /c
<i>a</i> (Å)	9.6682(3)	9.0647(4)	23.5715(6)
<i>b</i> (Å)	30.0651(7)	12.9089(7)	9.2749(2)
<i>c</i> (Å)	13.8904(4)	18.1994(7)	26.2492(6)
α (°)	90	97.897(4)	90
β (°)	104.946(3)	91.146(3)	96.151(2)
γ (°)	90	105.647(4)	90
<i>V</i> (Å ³)	3901.01(19)	2027.60(16)	5705.6(2)
Z	4	2	5
Densidad calculada (g cm ⁻³)	1.512	1.364	2.034
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	4.731	3.617	14.970
<i>F</i> (000)	1784.0	838.0	3450.0
Dimensiones del cristal (mm)	0.41 × 0.16 × 0.14	0.19 × 0.16 × 0.03	0.37 × 0.13 × 0.04
Radiación	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)	CuK α (λ = 1.54184)
Intervalo de toma de datos, 2 Θ (°)	4.068 to 59.514	4.28 to 55.638	6.774 to 149.958
Índices límite	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -41 ≤ <i>k</i> ≤ 30, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 29, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -32 ≤ <i>l</i> ≤ 32
Número de reflexiones	23749	10910	21434
Reflexiones independientes	9515	8087	11417
Datos/restricciones/parámetros	9515/130/422	8087/93/424	11417/185/540
Bondad del ajuste (GOF) (<i>F</i> ²)	1.051	0.845	1.027
Índice R final [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	0.0538	0.0494	0.0453
Índice R final [todos los datos]	0.1441	0.0863	0.1437

Compuesto	52-Br
Fórmula empírica	C ₄₀ H ₄₇ Br ₂ NP ₂ Pt
Peso molecular (g/mol)	1398.08
Temperatura (K)	293
Sistema cristalino	monoclinic
Grupo espacial	P2 ₁ /n
<i>a</i> (Å)	9.7026(3)
<i>b</i> (Å)	30.4488(10)
<i>c</i> (Å)	14.0294(4)
α (°)	90
β (°)	106.766(3)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	3968.5(2)
Z	4
Densidad calculada (g cm ⁻³)	2.340
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	9.264
<i>F</i> (000)	2760.0
Dimensiones del cristal (mm)	0.31 × 0.13 × 0.12
Radiación	MoK α (λ = 0.71073)
Intervalo de toma de datos, 2 Θ (°)	4.044 to 59.576
Índices límite	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -41 ≤ <i>k</i> ≤ 41, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Número de reflexiones	23800
Reflexiones independientes	9532
Datos/restricciones/parámetros	9532/0/421
Bondad del ajuste (GOF) (<i>F</i> ²)	1.070
Índice R final [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	0.0433
Índice R final [todos los datos]	0.0999

Preparación de Per-CH₂-TA-Py (53)

Sobre una suspensión del 3-azidometilperileno (0.856 g, 2.78 mmoles) en DMF (109 mL) se añade por este orden CuSO₄·5H₂O (0.139 g, 0.556 mmol) disuelto en agua (2 mL), ascorbato sódico (0.276 g, 1.39 mmol) y 2-etinilpiridina (350 mL, 3.40 mmol). La mezcla de reacción se agita 22 h a 50°C, tras las cuales se lleva a sequedad a vacío. El residuo amarillo se cromatografía en columna de silica gel, utilizando como eluyente CH₂Cl₂. El producto se recoge en la segunda fracción al eluir con CH₂Cl₂ y un 5% de metanol. Se evapora el disolvente, obteniéndose finalmente un sólido amarillo. Rendimiento: 707 mg (62%). Anal. Calcd. para C₂₈H₁₈N₄: C, 81.93; H, 4.42; N, 13.65. Encontrado: C, 81.51; H, 4.68; N, 13.34. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8.47 (ddd, J = 4.9, 1.8, 0.9 Hz, 1H), 8.27 – 8.16 (m, 4H), 8.17 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.01 (s, 1H, H^B), 7.84 (dd, J = 8.4, 0.9 Hz, 1H), 7.79 – 7.68 (m, 3H), 7.56 – 7.42 (m, 4H), 7.17 (ddd, J = 7.5, 4.9, 1.2 Hz, 1H), 5.98 (s, 2H, CH₂^A).

Preparación de Per-TA-CH₂-Py (54a)

Sobre una suspensión del 3-alquil-perileno (0.354 g, 1.28 mmoles) en DMF (21 mL) se añade por este orden Na₂CO₃ (0.407, 3.84 mmol), NaN₃ (0.100, 1.54 mmol), ascorbato sódico (0.254 g, 1.28 mmol), CuSO₄·5H₂O (0.064 g, 0.256 mmol) disuelto en agua (5.2 mL) y el hidrobromuro de 2-(bromometil)piridina (0.323 g, 1.28 mmol). La mezcla de reacción se agita 24 h a 50°C, tras las cuales se lleva a sequedad a vacío. El residuo amarillo se redissuelve en CH₂Cl₂, se filtra a través de Kieselguhr y se lleva a sequedad, obteniéndose un sólido de color marrón tostado tras lavar con hexano (2 x 5 mL) y éter dietílico (3 x 5 mL). Rendimiento: 481 mg (92%). Anal. Calcd. para C₂₈H₁₈N₄: C, 81.93; H, 4.42; N, 13.65. Encontrado: C, 81.62; H, 4.77; N, 13.41. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8.64 (s, 1H), 8.27 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.25 – 8.18 (m, 4H), 8.04 (s, 1H, H^B), 7.83 – 7.61 (m, 4H), 7.57 – 7.42 (m, 3H), 7.39 – 7.28 (m, 2H), 5.79 (s, 2H, CH₂^C).

Preparación de PMI-TA-CH₂-Py (54b)

Sobre una suspensión del derivado del alquil-perileno del PMI (0.654 g, 1.22 mmoles) en DMF (26 mL) se añade por este orden Na₂CO₃ (0.354, 3.34 mmol), NaN₃ (0.087, 1.34 mmol), ascorbato sódico (0.221 g, 1.12 mmol), CuSO₄·5H₂O (0.111 g, 0.445 mmol) disuelto en agua (6.5 mL) y el hidrobromuro de 2-(bromometil)piridina (0.286 g, 1.12 mmol). La mezcla de reacción se agita 32 h a 50°C, tras las cuales se lleva a sequedad a vacío. El residuo rojo se redissuelve en CH₂Cl₂, se filtra a través de Kieselguhr y se lleva a sequedad, obteniéndose un sólido de color rojo oscuro tras lavar con hexano (3 x 5 mL) y éter dietílico (3 x 5 mL). Rendimiento: 725 mg (89%). Anal. Calcd. para C₄₄H₃₇N₅O₂: C, 79.14; H, 5.58; N, 10.49. Encontrado: C, 78.83; H, 5.31; N, 10.13. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8.66 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 8.62 – 8.50 (m, 3H), 8.44 – 8.26 (m, 4H), 8.16 (s, 1H, H^B), 7.82 (dd, J = 10.5, 7.8 Hz, 1H), 7.79 – 7.72 (m, 1H), 7.66 – 7.59 (m, 1H), 7.59 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.46 (dd, J = 8.6, 2.3 Hz, 1H), 7.39 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.34 – 7.29 (m, 1H), 7.06 (t, J = 2.5 Hz, 1H), 5.82 (s, 2H, CH₂^C), 1.34 (s, 9H, ^tBu), 1.30 (s, 9H, ^tBu).

Preparación de 55a

Sobre una disolución de Per-CH₂-TA-Py (**53**) (0.042 g, 0.10 mmol) en CH₂Cl₂ (18 mL) se añade [Ag(PPh₃)(ClO₄)] (0.048 g, 0.10 mmol). La mezcla se agita 24 h a temperatura ambiente en ausencia de luz y se lleva a sequedad, lavando el residuo obtenido con hexano (2 x 5 mL) y éter dietílico (2 x 5 mL) para dar el sólido amarillo final. Rendimiento: 85 mg (95%). Anal. Calcd. para C₄₆H₃₃AgClN₄O₄P: C, 62.78; H, 3.78; N, 6.37. Encontrado: C, 62.44; H, 4.26; N, 5.91. ¹H-RMN (400 MHz, (CD₃)₂CO): δ 9.04 (s, 1H, H^B), 8.77 (s, br, 1H), 8.44 – 8.40 (m, 2H), 8.38 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 8.11 – 8.00 (m, 3H), 7.84 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.82 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.76 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.66 – 7.50 (m, 20H), 6.30 (s, 2H, CH₂^A). ³¹P-RMN (162 MHz, (CD₃)₂CO): δ 15.5 (d, ¹J_{Ag-P} = 623 Hz). IR (KBr, cm⁻¹): 1079 ν(Cl-O).

Preparación de 56a

A una disolución de Per-CH₂-TA-Py (**53**) (0.020 g, 0.049 mmol) en cloroformo seco (30 mL) le añadido otra de CuCl₂ (0.007 g, 0.049 mmol) disuelto en metanol (8 mL). Tras 24 h de agitación a temperatura ambiente se filtra el precipitado formado, que a continuación se lava con hexano (2 x 3 mL) y éter dietílico (2 x 3 mL) para obtener el sólido verde final. Rendimiento: 24 mg (89%). Anal. Calcd. para C₂₈H₁₈Cl₂CuN₄: C, 61.72; H, 3.33; N, 10.28. Encontrado: C, 61.25; H, 3.57; N, 10.39.

Preparación de 57a

Sobre una suspensión de Per-CH₂-TA-Py (**53**) (0.035 g, 0.086 mmol) en acetona seca (20 mL) se añade el complejo [PtMe₂(μ-SMe₂)]₂ (0.025 g, 0.043 mmol). La mezcla de reacción se agita 24 h a temperatura ambiente, llevando a continuación a sequedad la disolución. El residuo obtenido se lava con éter dietílico (2 x 5 mL) para dar el sólido amarillo final. Rendimiento: 38 mg (70%). Anal. Calcd. para C₃₀H₂₄N₄Pt: C, 56.69; H, 3.81; N, 8.81. Encontrado: C, 56.26; H, 4.06; N, 8.43. ¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃): δ 9.09 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 8.35 – 8.19 (m, 4H), 7.88 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.79 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.76 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.67 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.66 (s, 1H, H^B), 7.61 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.55 (m, 3H), 7.42 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.38 – 7.31 (m, 1H), 5.96 (s, 2H, CH₂^A), 1.39 (s, ²J_{HPt} = 90 Hz, 3H, CH₃), 1.05 (s, ²J_{HPt} = 87.1 Hz, 3H, CH₃).

Preparación de 58a

Sobre una disolución de Per-CH₂-TA-Py (**53**) (0.044 g, 0.11 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) se añade el complejo [Pd(C₆F₃Cl₂)₂(THF)₂] (0.070 g, 0.11 mmol). La mezcla se agita 48 h a temperatura ambiente, tras las cuales la disolución se lleva a sequedad y el residuo se lava con éter dietílico (2 x 5 mL), obteniéndose finalmente un sólido amarillo. Rendimiento: 68 mg (69%). Anal. Calcd. para C₄₀H₁₈Cl₄F₆N₄Pd: C, 52.40; H, 1.98; N, 6.11. Encontrado: C, 52.76; H, 2.22; N, 5.80. ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆): δ 9.10 (s, 1H, H^B), 8.48 – 8.35 (m, 4H), 8.23 – 8.07 (m, 2H), 7.88 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.85 – 7.77 (m, 3H), 7.65 – 7.52 (m, 4H), 7.53 – 7.45 (m, 1H), 6.20 (s, 2H, CH₂^A). ¹⁹F-RMN (470 MHz, DMSO-d₆): δ -88.3 (s, 2F_{orto}), -88.4 (s, 2F_{orto}), -119.0 (s, F_{para}), -119.7 (s, F_{para}).

Parte experimental

Preparación de 59a

A una suspensión de Per-CH₂-TA-Py (**53**) (0.078 g, 0.19 mmol) en CH₂Cl₂ (25 mL) se le añade otra de AgSbF₆ (0.033 g, 0.05 mmol) en acetona (13 mL). Tras agitar 48 h a temperatura ambiente en ausencia de luz se filtra el precipitado formado, que se lava con éter dietílico (3 x 5 mL) para dar el sólido amarillo anaranjado final. Rendimiento: 92 mg (83%). Anal. Calcd. para C₅₆H₃₆AgF₆N₈Sb: C, 57.76; H, 3.12; N, 9.62. Encontrado: C, 57.38; H, 3.33; N, 9.24. ¹H-RMN (500 MHz, DMF-d₇): δ 9.09 (s, 2H, H^B), 8.71 (s, br, 2H), 8.49 (d, J = 7.7 Hz, 6H), 8.46 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.14 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 8.06 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 7.94 – 7.84 (m, 4H), 7.72 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.68 – 7.63 (m, 2H), 7.63 – 7.58 (m, 4H), 7.51 (s, br, 2H), 6.31 (s, 4H, CH₂^A). IR (KBr, cm⁻¹): 655 ν(Sb-F).

Preparación de 60a

Sobre una disolución de Per-TA-CH₂-Py (**54a**) (0.038 g, 0.092 mmol) en CH₂Cl₂ (25 mL) se añade [Ag(PPh₃)(ClO₄)] (0.043 g, 0.092 mmol). La mezcla se agita 24 h a temperatura ambiente en ausencia de luz y se lleva a sequedad, lavando el residuo obtenido con hexano (2 x 5 mL) y éter dietílico (2 x 5 mL) para dar el sólido amarillo final. Rendimiento: 73 mg (90%). Anal. Calcd. para C₄₆H₃₃AgClN₄O₄P: C, 62.78; H, 3.78; N, 6.37. Encontrado: C, 62.46; H, 4.04; N, 6.09. ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 8.59 (s, 1H, H^B), 8.28 (s, br, 1H), 8.11 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 8.06 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 8.03 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.93 (t, J = 8.4 Hz, 2H), 7.87 (s, J = 7.7 Hz, 1H), 7.82 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.81 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.71 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.55 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.49 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.48 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.35 (s, br, 3H), 7.32 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 7.29 – 7.15 (m, 12H), 5.95 (s, 2H, CH₂^C). ³¹P-RMN (202 MHz, CDCl₃): δ 14.8 (d, ¹J_{Ag-P} = 628 Hz). IR (KBr, cm⁻¹): 1087 ν(Cl-O).

Preparación de 60b

Sobre una disolución de PMI-TA-CH₂-Py (**54b**) (0.041 g, 0.062 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) se añade [Ag(PPh₃)(ClO₄)] (0.031 g, 0.062 mmol). La mezcla se agita 24 h a temperatura ambiente en ausencia de luz y se lleva a sequedad, lavando el residuo obtenido con hexano (2 x 5 mL) y éter dietílico (2 x 5 mL) para dar el sólido rojo oscuro final. Rendimiento: 73 mg (90%). Anal. Calcd. para C₆₂H₅₂AgClN₅O₆P: C, 65.47; H, 4.61; N, 6.16. Encontrado: C, 65.01; H, 4.98; N, 5.91. ¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃): δ 8.76 (s, 1H, H^B), 8.65 (s, 1H), 8.62 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 8.37 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 8.34 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 8.29 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.24 – 8.17 (m, 1H), 7.96 (s, 1H), 7.94 (t, J = 8.2 Hz, 1H), 7.83 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.60 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.47 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.46 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.37 – 7.27 (m, 16H), 6.09 (s, 2H, CH₂^C), 1.34 (s, 9H, ^tBu), 1.31 (s, 9H, ^tBu). ³¹P-RMN (202 MHz, CDCl₃): δ 14.6 (d, ¹J_{Ag-P} = 632 Hz). IR (KBr, cm⁻¹): 1090 ν(Cl-O).

Preparación de 61a

A una disolución de Per-TA-CH₂-Py (**54a**) (0.021 g, 0.050 mmol) en cloroformo seco (30 mL) le añado otra de CuCl₂ (0.007 g, 0.049 mmol) disuelto en metanol (8 mL). Tras 24 h de agitación a temperatura ambiente se filtra el precipitado formado, que se lava con hexano (2 x 3 mL) y éter dietílico

(2 x 3 mL) para obtener el sólido verde final. Rendimiento: 22 mg (80%). Anal. Calcd. para $C_{28}H_{18}Cl_2CuN_4$: C, 61.72; H, 3.33; N, 10.28. Encontrado: C, 61.33; H, 3.65; N, 10.58.

Preparación de 62a

Se agita a reflujo durante 24 h una disolución en metanol (20 mL) formada por Per-TA-CH₂-Py (**54a**) (0.030 g, 0.073 mmol) y Re(CO)₅Br (0.030 g, 0.073 mmol). Transcurrido este tiempo la mezcla se enfría a temperatura ambiente, y se añade éter dietílico hasta precipitación de un sólido amarillo, que se filtra y se lava con éter dietílico para dar el producto final. Rendimiento: 38 mg (68%). Anal. Calcd. para $C_{31}H_{18}BrN_4O_3Re$: C, 48.95; H, 2.39; N, 7.37. Encontrado: C, 49.19; H, 2.76; N, 7.62. ¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃): δ 9.40 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 8.29 – 8.19 (m, 5H), 8.16 (s, 1H, H^B), 8.02 (t, J = 7.0 Hz, 1H), 7.78 – 7.69 (m, 3H), 7.65 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.60 – 7.49 (m, 4H), 6.39 (d, J = 15.9 Hz, 1H, CH₂^C), 5.80 (d, J = 15.4 Hz, 1H, CH₂^C). IR (KBr, cm⁻¹): 2022, 1938, 1893 ν(CO).

Preparación de 62b

Se agita a reflujo durante 24 h una disolución en metanol (20 mL) formada por PMI-TA-CH₂-Py (**54b**) (0.032 g, 0.047 mmol) y Re(CO)₅Br (0.019 g, 0.047 mmol). Transcurrido este tiempo la mezcla se enfría a temperatura ambiente, y se añade éter dietílico hasta precipitación de un sólido granate, que se filtra y se lava con éter dietílico para dar el producto final. Rendimiento: 28 mg (58%). Anal. Calcd. para $C_{47}H_{37}BrN_5O_5Re$: C, 55.46; H, 3.66; N, 6.88. Encontrado: C, 55.69; H, 3.68; N, 6.81. ¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃): δ 9.40 (d, J = 4.6 Hz, 1H), 8.53-8.46 (m, 2H), 8.43 (s, 1H, H^B), 8.39 (d, J = 7.7, 1H), 8.18 – 8.06 (m, 3H), 8.04 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 7.76 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.65 – 7.54 (m, 3H), 7.50 – 7.40 (m, 2H), 7.11 (s, 1H), 6.40 (d, J = 15.4 Hz, 1H, CH₂^C), 5.86 (d, J = 16.0 Hz, 1H, CH₂^C), 1.44 – 0.97 (m, 18H, ^tBu). IR (KBr, cm⁻¹): 2025, 1915, 1899 ν(C≡O), 1699, 1649 ν(C=O).

Preparación de 63a

Sobre una disolución de Per-TA-CH₂-Py (**54a**) (0.040 g, 0.098 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) se añade el complejo [Pd(C₆F₃Cl₂)₂(THF)₂] (0.064 g, 0.098 mmol). La mezcla de reacción se agita 36 h a temperatura ambiente, tras las cuales se lleva a sequedad. El residuo se lava con hexano (2 x 3 mL) y éter dietílico (2 x 5 mL) para dar el sólido amarillo-verdoso final. Rendimiento: 60 mg (67%). Anal. Calcd. para $C_{40}H_{18}Cl_4F_6N_4Pd$: C, 52.40; H, 1.98; N, 6.11. Encontrado: C, 52.25; H, 2.19; N, 6.27. ¹H-RMN (400 MHz, DMSO-d₆): δ 9.06 (s, 1H, H^B), 8.49 – 8.35 (m, 4H), 8.27 – 8.16 (m, 2H), 8.14 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.97 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.83 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.81 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.70 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.63 – 7.53 (m, 3H), 7.46 (t, J = 8.0 Hz, 1H), 6.25 (s, 2H, CH₂^C). ¹⁹F-RMN (376 MHz, DMSO-d₆): δ -88.3 (s, 2F_{orto}), -88.4 (s, 2F_{orto}), -118.9 (s, F_{para}), -119.9 (s, F_{para}).

Preparación de 64a

A una suspensión de Per-TA-CH₂-Py (**54a**) (0.035 g, 0.085 mmol) en etanol seco (15 mL) se le añade el complejo [RuCl₂(p-Cy)]₂ (0.026 g, 0.043 mmol). La mezcla se agita 48 h a temperatura

Parte experimental

ambiente, tras las cuales la disolución se lleva al frigorífico una noche. Se produce la precipitación de un sólido de color marrón, que se filtra y se lava con éter dietílico (2 x 5 mL). Rendimiento: 49 mg (69%). Anal. Calcd. para $C_{38}H_{32}Cl_2N_4Ru$: C, 63.68; H, 4.50; N, 7.82. Encontrado: C, 63.25; H, 4.59; N, 7.26. 1H -RMN (500 MHz, $CDCl_3$): δ 9.07 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H), 8.89 (s, 1H, H^b), 8.23 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.19 – 8.14 (m, 3H), 8.12 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.10 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.93 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.69 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.64 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.52 – 7.44 (m, 4H), 6.94 (d, $J = 16.2$ Hz, 1H, CH_2^c), 6.85 (d, $J = 16.2$ Hz, 1H, CH_2^c), 6.42 (d, $J = 5.9$ Hz, 1H, H^b), 6.17 (d, $J = 6.1$ Hz, 1H, H^b), 6.14 (d, $J = 6.1$ Hz, 1H, H^b), 5.83 (d, $J = 6.1$ Hz, 1H, H^b), 3.07 – 2.88 (m, 1H, CH^c), 2.10 (s, 3H, CH_3^a), 1.41 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H, $CHCH_3^d$), 1.39 (d, $J = 7.4$ Hz, 3H, $CHCH_3^d$).

Preparación de 65

A una disolución del complejo de oro Per-C \equiv C-Au-PPh $_3$ (0.050 g, 0.068 mmol) en tolueno seco (8 mL) se le añade TMSN $_3$ (0.017 μ L, 0.14 mmol). Esta mezcla se agita 5 min a temperatura ambiente, tras los cuales se añade metanol seco (1 mL) y se continúa la reacción en las mismas condiciones durante 120 h. Una vez transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se concentra y se añade hexano hasta la precipitación de un sólido, que se decanta y se lava con hexano (2 x 3 mL) y éter dietílico (3 x 3 mL). Rendimiento: 25 mg (47%). Anal. Calcd. para $C_{40}H_{27}AuN_3P$: C, 61.78; H, 3.50; N, 5.40. Encontrado: C, 61.38; H, 3.84; N, 5.14. 1H -RMN (400 MHz, DMSO- d_6): δ 14.47 (s, 1H, H^{TA}), 8.54 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.41 – 8.24 (m, 4H), 7.94 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.76 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.59 – 7.29 (m, 18H). ^{31}P -RMN (162 MHz, DMSO- d_6): δ 42.9 (s).