







---

**Universidad de Valladolid**



**PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUIMICA: QUIMICA DE  
SINTESIS, CATALISIS Y MATERIALES AVANZADOS**

**TESIS DOCTORAL:**

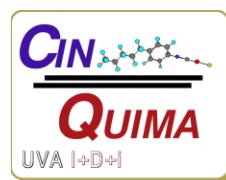
**SISTEMAS POLIMETALICOS CON PROPIEDADES  
OPTOELECTRONICAS, MESOMORFICAS Y DE  
CONDUCTIVIDAD**

Presentada por Verónica Conejo Rodríguez para optar  
al grado de  
Doctora por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:  
Prof. Pablo Espinet Rubio







La tesis doctoral titulada “*Sistemas polimetálicos con propiedades optoelectrónicas, mesomórficas y de conductividad*” ha sido realizada gracias al apoyo económico del Ministerio de Economía y Competitividad (contrato predoctoral de Formación de Personal Investigador FPI y CTQ2014-52796-P), del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (proyecto CTQ2017-89217-P), de La Junta de Castilla y León (VA038G18), de la Universidad de Valladolid y del Instituto Universitario CINQUIMA.

Se agradecen especialmente las siguientes colaboraciones externas:

Del Doctor Cristián Cuerva del Departamento de Química Inorgánica I y del Profesor Rainer Schmidt del Departamento de Física de Materiales, ambos de la Universidad Complutense de Madrid, por la realización de las medidas de permitividad dieléctrica, cuyos resultados han sido claves en el estudio de las conductividades iónicas de los compuestos del capítulo I.

Del Profesor Bertrand Donnio y del Dr. Benoît Heinrich del Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) (CNRS-Université de Strasbourg), por la realización de las medidas de Rayos X en la mesofase (SAXS) cuyos resultados han sido imprescindibles para la elucidación detallada de la estructura mesógena de los compuestos del capítulo III, así como su acogida para realizar una estancia predoctoral en su grupo de investigación-

Del Profesor Attilio Golemme y del Dr. Roberto Termini del Dipartimento di Física de la Università della Calabria (Rende, Italia), por la realización de las medidas de conductividad en mesofase en muestras alineadas de los compuestos del capítulo III.

## TESIS PRESENTADA POR MODALIDAD ORDINARIA

Este trabajo se presenta para su consideración como Tesis Doctoral ordinaria, y hasta el momento ha dado lugar a las siguientes publicaciones científicas:

Publicación I. Verónica Conejo-Rodríguez, Cristián Cuerva, Rainer Schmidt, Manuel Bardají and Pablo Espinet., *J. Mater. Chem. C.*, 2019, **7**, 663-672.  ***$\text{Li}^+$  and  $\text{K}^+$  ionic conductivity in ionic nematic liquid crystals based on 18-diaza-crown ether substituted with six decylalcoxy-*p*-cyanobiphenyl chains.***

**DOI: 10.1039/c8tc04898c.**

Publicación II. Verónica Conejo-Rodríguez, Marconi N. Peñas-Defrutos and Pablo Espinet., *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 10412-10416. ***4-Pyridylisocyanide Gold(I) and Gold(I)-plus-Silver(I) Luminiscent and Mechanochromic Materials: The Silver Role.***

**DOI: 10.1039/c9dt01618j.**

Publicación III Verónica Conejo-Rodríguez, Marconi N. Peñas-Defrutos and Pablo Espinet. *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 5005-5008.  ***$d^8 \cdots d^{10}$   $\text{Rh}^I \cdots \text{Au}^I$  interactions in *Rh* 2,6-xylylisocyanide complexes with  $[\text{Au}(\text{CN})_2]$ : bond analysis and crystal effects***

**DOI: 10.1039/c9cc01377f.**



## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría agradecer a mi director de Tesis, el Profesor Pablo Espinet, haberme dado la oportunidad de integrarme en este gran grupo de investigación para realizar mi Tesis Doctoral.

En segundo lugar me gustaría agradecer al profesor Manolo Bardají por su colaboración y aportación en los primeros años de esta etapa doctoral, que ha dado lugar a uno de los capítulos de esta memoria.

En tercer lugar decir muchas gracias a los profesores Silverio Coco y M<sup>a</sup> Jesús Baena por estar dispuestos a perder un poco de su tiempo cuando esta indecisa doctoranda ha necesitado de su experiencia y conocimiento.

Ahora, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a personas muy cercanas con las que he compartido muchísimo tiempo

A mi director y MENTOR, Pablo (no creerías que solo pondría eso, ¿verdad?) cuyo apoyo y guía constante me han permitido llegar a este punto desde un aspecto profesional, ya que no solo me ha enseñado a ser crítica, a tener todos los sentidos activados a la hora de hacer química y pensar en química, a preguntarme por todo lo que siempre hay alrededor y puede afectar (y pocas personas dan cuenta de ello), sino que desde el punto de vista personal ha significado una persona muy importante en mi vida. Sobre todo (“sobretudo” es una prenda de vestir que se lleva encima de las demás) he madurado aprendiendo realmente cómo funcionan las cosas y he encontrado a una persona especial, cuya empatía y serenidad me han aportado tranquilidad, pero no por ello menos exigencia. Muchísimas gracias por todo y especialmente por tu tiempo y dedicación con esta chica flaquilla (“flaqui”).

A los profesores Jesús M<sup>a</sup> Martínez de Ilarduya (JM) y Camino Bartolomé con un cariño tremendamente especial.

JM ha sido uno de mis pilares en esta etapa, siendo una persona dedicada completamente a ayudar a los demás, no solo me ha auxiliado en muchas ocasiones relacionados con la química (sabes muchísimo más de lo crees), sino que ha representado ser mi confesor en incontables ocasiones, siempre tranquilizándome y apoyándome cuando no me quedaban muchas fuerzas, apaciguando mi cara menos simpática. Esos momentos, junto con las risas han sido fundamentales para mí. Muchas gracias por todo.

A Camino, persona con la que choqué en los inicios, pero que con el tiempo hemos creado una relación especial. Gracias por enseñarme que en algunos momentos se necesita tranquilidad, parar y pensar en lo que se está haciendo y por qué; por tus consejos y tu ayuda en infinidad de cosas. Por ser más que mi profesora, sino mi amiga y comprenderme en momentos difíciles, y por supuesto por los momentos de risas y complicidades. Muchas gracias.

No me puedo olvidar de mis “Ángeles de la Guarda” cuya ayuda y consejos han sido fundamentales para mí. Los profesores Ángel Lozano y Jesús Ángel Miguel, siempre me han ofrecido otro punto de vista sobre las cosas.

En este punto, quiero mencionar a algunas personas con las que he compartido el día a día en el laboratorio durante estos años, y las cuales me han ayudado a llegar a esta meta:

A la doctora Andrea Vélez cuyo optimismo y ganas de trabajar me han dado fuerzas a enfrentarme a retos antes impensables para mí. Andrea, gracias por tu forma de ser y por ayudarme sin ni siquiera pedírtelo. Este último año he encontrado una gran amiga dentro y fuera del trabajo.

A las doctoras Beatriz López y Ana Miguel, cada una en diferentes momentos, por darme sus consejos y ayudarme con su experiencia.

A Marconi Peñas por su valiosa aportación y participación en algunos de los trabajos presentados en esta memoria.

A Sara, Guille, Edu, Araceli y Hada con las que he aprendido a la vez algunas cosas y han aportado color a los días a veces monótonos.

Al resto de compañeros del grupo de investigación con los que he coincidido todos estos años: Maria B (enfrentándonos al mismo tiempo a nuestro aparato favorito), Nacho Pérez (con una buena coticaña), Vane, María P, Estela, Noe, Sandra, Olmo, Jaime, Cintya y Fran.

En este punto quiero agradecer especialmente su paciencia, su esfuerzo, su comprensión y su incondicional apoyo a mi familia, un pilar fundamental para mí:

A mis ABUELOS y ABUELAS por enseñarme a luchar, a ser constante y creer en mí.

A mi PADRE y mi MADRE, quienes me han brindado la oportunidad de estudiar lo que yo he querido, y apoyarme siempre que lo he necesitado, aun siendo en muchos momentos inaguantable. Por enseñarme a que las cosas no se regalan y hay que trabajar para conseguirlas.

Y como no podía faltar, mi pareja, el reciente doctor José Enrique Gómez (Kike). Nadie mejor que él para comprender como su apoyo constante y su creencia en mí han sido necesariamente la base que sustenta mi trabajo continuo. Gracias por tu paciencia y comprensión con esta chica que a veces se le olvida lo verdaderamente importante.

*“El tiempo cambia la percepción de las cosas”*

Albert Einstein

*“.....pero no hace falta ser Einstein para darse cuenta de ellas”*

Anónimo





# INDICE

## Presentación

## Abreviaturas y Acrónimos

### I. INTRODUCCION GENERAL: Conceptos básicos

I.1. Eteres-Corona.....	23
I.1.1 Antecedentes.....	23
I.1.2 Desarrollo y aplicaciones.....	24
I.2. Cristales Líquidos.....	27
I.2.1 Antecedentes y clasificación clásica.....	27
I.2.2 Cristales Líquidos Iónicos.....	35
I.4.1 Metalomesógenos.....	36
I.3. Propiedades Optoelectrónicas.....	40
I.3.1 Absorción (UV-Visible).....	40
I.3.2 Luminiscencia.....	43
I.4. Conductividad en sistemas nanoestructurados.....	49
I.4.1 Conductividad iónica.....	51
I.4.2 Conductividad electrónica.....	52

### II. CAPITULO I

#### CRISTALES LIQUIDOS IONICOS BASADOS EN DIAZA-ETERES CORONA

II.1. Introducción.....	57
II.2. Resultados y discusión.....	69
II.3. Conclusiones.....	85

### III. CAPITULO II

#### SISTEMAS POLIMETALICOS DE ORO Y ORO/PLATA CON LIGANDOS PIRIDILISOCIANURO Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES FOTOFISICAS

III.1. Introducción.....	89
III.2 <u>Parte A</u> : Piridilisocianuro y derivados: sistemas monometálicos de Au(I) y heterobimetálicos de Au(I)/Ag(I)	
III.2.1. Resultados Parte A.....	104
III.2.2. Conclusiones Parte A.....	128

<b>III.3. <u>Parte B</u>: Piridilisfenilisocianuro y derivados: sistemas monometálicos de Au(I) y homobimetálicos de Au(I)/Au(III)</b>	
<b>III.3.1.</b> Resultados Parte B.....	129
<b>III.3.2.</b> Conclusiones Parte B.....	146
 <b>IV. CAPITULO III</b>	
<b>CRISTALES Y METALOMESOGENOS DE Rh(I) CON ARIL ISOCIANUROS</b>	
<b>IV.1.</b> Introducción.....	149
<b>IV.2. <u>Parte A</u>: Complejos metálicos de Rh(I)-Au(I) con Xililisocianuro</b>	
<b>IV.2.1.</b> Resultados Parte A.....	164
<b>IV.2.2.</b> Conclusiones Parte A.....	178
<b>IV.3. <u>Parte B</u>: Complejos metálicos de Rh(I) con arilisocianuros e isocianotrifenilén derivados: Diseño de Metalomesógenos de Rh(I)</b>	
<b>IV.3.1.</b> Resultados Parte B.....	181
<b>IV.3.2.</b> Conclusiones Parte B.....	204
 <b>V. METODOLOGIA EMPLEADA</b>	
<b>V.1.</b> Métodos generales: Técnicas e instrumentos empleados en la caracterización de los compuestos y en el estudio de sus propiedades.....	207
<b>V.2.</b> Parte experimental.....	212
<b>V.2.1.</b> Capítulo I.....	212
<b>V.2.2.</b> Capítulo II.....	223
<b>V.2.3.</b> Capítulo III.....	249
 <b>ANEXO</b>	
Listado de compuestos.....	283

## **PRESENTACION**

La presente memoria de Tesis Doctoral contiene los resultados obtenidos durante la etapa de investigación predoctoral llevada a cabo en el IU CINQUIMA y desarrollada en el departamento de Química-Física y Química Inorgánica y el GIR de Cristales Líquidos y Nuevos Materiales de la Universidad de Valladolid.

El diseño de materiales lleva consigo un exhaustivo estudio de la relación entre la estructura y las propiedades del sistema empleado. Para ello el conocimiento necesario puede abarcar áreas multidisciplinares como la química, física, biología y tecnología.

La clave para entender la relación entre la estructura y propiedades está en las interacciones que se producen en los sistemas. Estas interacciones comprenden distintos tipos de fuerza como las electrostáticas, de van der Waals, de apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , enlaces de hidrógeno e interacciones metalofílicas, entre otras. Dentro del área de la química sintética, el diseño de moléculas con unas propiedades asociadas exige tener presente el tipo de interacciones que se pueden producir y el que se pretende que se produzca. La denominada “arquitectura molecular” mediante el uso de “bloques de construcción” proporciona el primer nivel del diseño molecular que posteriormente mediante sistemas de auto-organización y autoensamblado proporciona interesantes agregados supramoleculares. Estos agregados presentan estructuras complejas, sustentados por unas determinadas interacciones responsables de su modo de ordenamiento y propiedades.

La investigación recogida aquí incluye el diseño de nuevos compuestos con propiedades optoelectrónicas, mesomórficas y de conductividad con un alto potencial para su uso como *materiales avanzados*.

Esta memoria está organizada en una introducción general que comenta conceptos básicos para abordar los temas que se han desarrollado, así como un pequeño resumen general del campo de la investigación correspondiente. A continuación, se presentan tres capítulos independientes que abordan la investigación llevada a cabo. Cada capítulo recoge en primer lugar, el contexto más cercano del asunto planteado, en segundo lugar, la discusión de resultados y finalmente las conclusiones obtenidas. Después de los 3 capítulos centrales, se encuentra la parte experimental que describe, por un lado, la instrumentación general de cada técnica empleada. así como, el protocolo que se ha seguido para la síntesis y caracterización de los compuestos y otra información relevante para la medida de sus propiedades.

El proyecto global de investigación plantea la preparación de nuevos materiales mediante la obtención de sistemas metalo-orgánicos con átomos metálicos iguales o diferentes y autorganización de moléculas en estructuras más complejas, que vean reforzadas o modificadas determinadas propiedades en función del fragmento organometálico, sea en su estado cristalino, en mesofase, o en disolución.

Para llevar a cabo dicho objetivo se utilizarán ligandos de diferente naturaleza, funcionalizados con determinados fragmentos orgánicos (pro)mesógenos, e incorporados a centros metálicos de una manera selectiva; y así, construir agregados polimetálicos (homo o heterometálicos) cristalinos o mesogénicos, con propiedades derivadas de los diferentes tipos de interacciones y el estudio de las mismas.

## Abreviaturas y Acrónimos

### Generales

Ar	Arilo
ATC	Transición amorfa-cristal ( <i>Amorphous Transition Crystal</i> )
CNL <sub>n</sub>	Ligando isocianuro arílico
CNXylyl	Ligando 2,6-Dimetilfenilisocianuro
CNP <sub>4</sub>	Ligando 4-isocianopiridil
CTA	Transición cristal-amorfa ( <i>Crystal Transition Amorphous</i> )
DXR	Difracción de Rayos X ( <i>Diffraction X-Ray</i> )
ESI	Ionización por Electrospray ( <i>ElectroSpray Ionization</i> )
IR	Infrarrojo
M	Metal de Transición
MALDI-TOF	Desorción/Ionización láser asistida por matriz con tiempo de vuelo ( <i>Matrix-Assited Laser Desorption/Ionization Time of Flight</i> )
Me	Metil
Pf	Pentafluorofenilo
Py	Piridina
PXRD	Difracción de Rayos X en Polvo ( <i>Powder Diffraction X-Ray</i> )
Rf	3,5-Dicloro-2,4,6-Trifluorofenilo
SCSC	Transición cristal-cristal ( <i>Single Crystal Single Crystal</i> )
tht	Tetrahdritiofeno
TMS	Tetrametilsilano
Tph	Trifenileno
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
VC	Voltamperometría cíclica

### Empleadas en compuestos mesógenos

CL	Cristal Líquido
CLI	Cristal Líquido Iónico
Col <sub>h</sub>	Columnar hexagonal
Col <sub>o</sub>	Columnar oblicua
Col <sub>r</sub>	Columnar rectangular
Cr	Cristal
DSC	Calorimetría diferencial de barrido ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
g	vidrio ( <i>glass</i> )
GIWAXS	Dispersión de Rayos X en altos ángulos de incidencia rasante ( <i>Grazing Incidence Wide Angle X-Ray Scattering</i> )
I	Líquido Isótropo
N	Nemática
POM	Microscopio de luz polarizada ( <i>Polarized Optical Microscopy</i> )
SAXS	Dispersión de Rayos X de ángulo bajo ( <i>Small Angle X-Ray Scattering</i> )
SWAXS	Dispersión de Rayos X de ángulo bajo y alto ( <i>Small and Wide Angle X-Ray Scattering</i> )
Sm	Esméctica ( <i>Smectic</i> )

### Empleadas en RMN (resonancia magnética nuclear)

$\delta$	Desplazamiento Químico
COSY	Espectroscopía de correlación ( <i>CORrelation SpectroscopY</i> )
d	Doblete
J	Constante de acoplamiento
m	Multiplete
<i>m</i> -	meta
NOESY	Efecto Nuclear Overhauser ( <i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i> )
<i>o</i> -	orto

<i>p</i> -	para
ppm	Partes por millón
q	Cuartete
ROESY	<i>(Rotating-frame Overhauser Spectroscopy)</i>
s	Singlete
t	Triplete

### Empleadas en Ultravioleta-Visible y Luminiscencia

ILCT	Transición de carga Intraligando ( <i>Intraligand Charge Transfer</i> )
MLCT	Transferencia de carga Metal-Ligando ( <i>Metal to Ligand Charge Transfer</i> )
LLCT	Transferencia de carga Ligando-Ligando ( <i>Ligand to Ligand Charge Transfer</i> )
LMCT	Transferencia de carga Ligando-Metal ( <i>Ligand to Metal Charge Transfer</i> )
g	molido ( <i>ground</i> )
s <sub>0</sub>	Estado fundamental singlete
s <sub>1</sub>	Primer estado excitado singlete
T <sub>1</sub>	Primer estado excitado triplete
τ	Tiempo de Vida
u	no molido ( <i>unground</i> )
λ <sub>abs</sub>	Longitud de onda de absorción
λ <sub>emis</sub>	Longitud de onda de emisión
λ <sub>exc</sub>	Longitud de onda de excitación

### Empleadas en Cálculos Teóricos

DFT	Teoría del Funcional de la Densidad ( <i>Density Functional Theory</i> )
HOMO	Orbital molecular ocupado de más alta energía ( <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )
LUMO	Orbital molecular no ocupado de más baja energía ( <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )

TD-DFT      Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente en el Tiempo (*Time Dependent Density Functional Theory*)



## I. INTRODUCCION GENERAL

---

### *Conceptos Básicos*

---



## I.1. Eteres-Corona

### I.1.1. Antecedentes

Una definición amplia de los éteres corona es que son macroheterociclos que contienen de cuatro a veinte unidades de repetición ( $\text{Y-CH}_2\text{-CH}_2$ ) dispuestas en forma cíclica, donde Y puede ser un heteroátomo como O, S, N y P. Normalmente se aplica el término éter-corona a compuestos macrocíclicos que solo contienen O en su estructura. Para el resto de compuestos macrocíclicos donde el átomo de O ha sido sustituido parcial o completamente, se utiliza un nombre específico para nombrarlos adecuadamente.

Luttringhaus y Ziegler, Adams y Whitehill sintetizaron por primera vez poliéteres macrocíclicos utilizando diferentes productos de partida como derivados del resorcinol y la hidroquinona.<sup>1,2</sup> Después en los años 50, los trabajos de varios científicos dieron lugar a numerosos derivados de poliéteres macrocíclicos utilizando rutas sintéticas muy distintas entre sí, como son la condensación de cetonas con furanos y las polimerizaciones del óxido de etileno y propileno con compuestos organometálicos.<sup>3</sup>

En 1967 Charles Pedersen basándose en los trabajos previos de los anteriores autores, publicó dos artículos, donde se describía por primera vez la síntesis de poliéteres macrocíclicos, denominó *Éteres-Corona*. Utilizó la reacción de catecol con el derivado diclorado de dietilenglicol e hidróxido sódico, para dar 1,2-trimetilenedioxibenceno y cantidades no recuperables de un sólido blanco, que más tarde, sería denominado como dibenzo-18-corona-6 (esquema I.1).<sup>4,5</sup> Posteriormente se optimizó esta reacción para obtener un 45 % de ese producto.<sup>6</sup>

<sup>1</sup> A. Lüttringhaus and K. Ziegler, *Liebigs. Ann. Chem.*, 1937, **528**, 155–161.

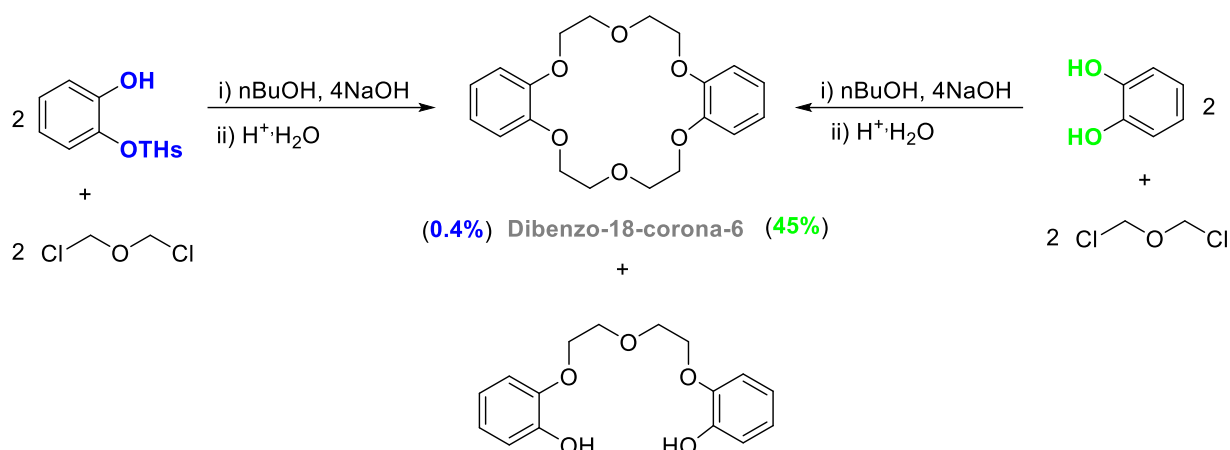
<sup>2</sup> R. Adams and L. N. Whitehill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2073–2078.

<sup>3</sup> (a) R. G. Ackman, W. H. Brown and G. F. Wright, *J. Org. Chem.*, 1955, **20**, 1147–1158. (b) D. G. Stewart. D. Y. Waddan and E. T. Borrows, British Patent, 1957, 785, 229. (c) J. L. Down, J. Lewis, B. Moore and G. W. Wilkinson, *Proc. Chem. Soc.* 1957, 209. (d) J. L. Down, J. Lewis, B. Moore and G. W. Wilkinson, *Proc. Chem. Soc.*, 1959, **209**, 3767–3773.

<sup>4</sup> (a) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2495. (b) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 7017–7036.

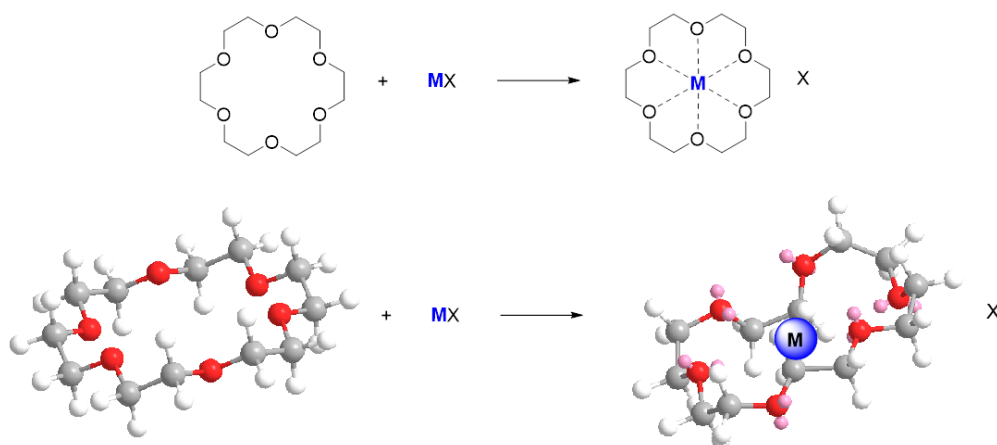
<sup>5</sup> F. Vogtle and E. Weber. In *Crown Ethers and Analogs*-, S. Patai and Z. Rappoport, Eds.; Wiley: New York, **1989**, pp.207-304.

<sup>6</sup> Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH: Weinheim, **1995**, pp.1-9.

**Pedersen (1960 y 1970)****Esquema I.1:** Esquemas sintético de los primeros éteres-corona obtenidos por Pedersen.**I.1.2. Desarrollo y aplicaciones**

Pedersen estudió las diferentes rutas sintéticas para obtener este tipo de derivados, y preparó una gran batería de compuestos con diferentes sustituyentes, por lo que adoptó una nomenclatura sistemática más fácil que la nomenclatura tradicional utilizada hasta ese momento.<sup>4,7</sup> El nombre de *éter-corona* lo utilizó debido a la apariencia que presentaban los modelos de bolas de este tipo de compuestos al interaccionar con cationes metálicos (Figura I.1). Esta propiedad la estudió con detenimiento, publicando posteriormente varios artículos sobre la capacidad de los éteres-corona para disolver sales metálicas de cationes alcalinos en disolventes orgánicos. Variando el tamaño en el ciclo y la disposición de los heteroátomos en el mismo, Pedersen consiguió favorecer la formación de compuestos metal-ligando de un elevado número de cationes.

<sup>7</sup> H. K. Wipf, A. Oliver and W. Simon, *Helv. Chim. Acta.*, 1970, **53**, 1605–1608.



**Figura I.1:** Disposición en forma de corona cuando se produce la coordinación del metal en la cavidad.

Además, la selectividad de la formación del complejo metal-ligando fue estudiada calculando las constantes de estabilidad en sistemas formados por un anfitrión (éter corona) y un huésped (catión). Esto permitió elaborar una relación en cuanto a la afinidad de los cationes, teniendo en cuenta su diámetro iónico de Pauling, y las cavidades de diversos éteres-corona como se muestra en la tabla I.1.<sup>8</sup> Los éteres corona son una clase de ligandos neutros con afinidad a iones metálicos, ya sean alcalinos, alcalinotérreos o metales de transición.<sup>9,10,11,12</sup>

**Tabla I.1:** Cavidades de los Eteres-Corona y diámetros de los cationes metálicos (Å).

m		12		15		18					
n		4		5		6					
d [Å]		1.2-1.5		1.7-2.2		2.6-3.2					
Grupo 1		Grupo 2		Grupo 7 y 9		Grupo 10		Grupo 11		Grupo 12	
Li <sup>+a</sup>	1.46	Mg <sup>2+a</sup>	1.42	Mn <sup>2+a</sup>	1.60	Ni <sup>2+a</sup>	1.38	Cu <sup>+a</sup>	1.48	Zn <sup>2+a</sup>	1.48
								Cu <sup>2+a</sup>	1.42		
Na <sup>+b</sup>	2.32	Ca <sup>2+b</sup>	2.28	Co <sup>2+a</sup>	1.44	Pd <sup>2+</sup>	1.56	Ag <sup>+b</sup>	2.58	Cd <sup>2+b</sup>	2.18
K <sup>+b</sup>	3.04	Ba <sup>2+b</sup>	2.98			Pt <sup>2+</sup>	1.48	Au <sup>+b</sup>	3.02	Hg <sup>2+b</sup>	2.36
Rb <sup>+b</sup>	3.32										
Cs <sup>+b</sup>	3.62										

m: n° total de átomos que forman la cavidad, siendo n° at.C + n° at O; n: n° de unidades etiloxi en la cavidad; d: diámetro de la cavidad (Å); <sup>a</sup> 4-coordinado (IC); <sup>b</sup> 6-coordinado (IC)

<sup>8</sup> M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, **27**, 89–112.

<sup>9</sup> F. Vogtle and E. Weber, *Host Guest Complex Chemistry: Macrocycles*, Springer-Verlag, Berlin, **1985**, 84, p. 88–90.

<sup>10</sup> C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 386–391.

<sup>11</sup> M. Mercer and M. R. Truter, *J. Chem., Soc., Dalton Trans.*, 1973, **0**, 2469–2473.

<sup>12</sup> Es importante tener en cuenta, que el diámetro iónico para los grupos de metales 1 y 2 es una representación más adecuada que para la de los grupos 7, 9, 10, 11 y 12, ya que debido al tipo de interacción de los metales de transición con los macrociclos comentada anteriormente, el diámetro adecuado para estos últimos es la suma de los radios covalentes. Por tanto, esta tabla es meramente orientativa. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* 1976, **A32**, 751.

De una forma general, la estabilidad del metal con el macrociclo depende de varios factores, tales como: la cavidad del macrociclo, el tamaño relativo del catión, el número, tipo y disposición de los átomos dadores, los sustituyentes del ligando, la naturaleza del disolvente y el contra-ión.<sup>13</sup>

A partir de 1987, cuando el premio Nobel de Química es concedido a los profesores Pedersen, Cram y Lenh, surge una nueva disciplina de estudio que envuelve los compuestos macrocíclicos y conceptos anteriores, especialmente al reconocimiento molecular, llamada Química Supramolecular o Anfitrión-Huésped.<sup>14</sup> Esta disciplina ha estudiado exhaustivamente la capacidad de un éter corona concreto de encapsular selectivamente a diversos cationes y por tanto, su aplicación directa en muchos procesos aprovechando las características intrínsecas de estas moléculas. Desde entonces, este campo de investigación se ha extendido a otros tales como reconocimiento molecular<sup>15,16,17,18</sup> y cristales líquidos<sup>19</sup>, desarrollando su aplicabilidad en grandes avances de rutas biológicas,<sup>20,21,22</sup> catalíticas<sup>23</sup> y de síntesis orgánica e inorgánica.<sup>24,25,26</sup>

<sup>13</sup> (a) G. A. Melson, in *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum (Ed.), New York, **1979**, pp. 146–166. (b) R. M. Izatt, J. J. Christensen, in *Progress in Macrocyclic Chemistry*, Vol. 2, Wiley (Eds.), New York, **1981**, pp. 52–72. (c) S. Patai, Z. Rappoport, in *Crown Ethers and Analogs*, Wiley (Eds.), Chichester, **1989**, p. 240–270.

<sup>14</sup> (a) D. J. Cram, J. M. Cram, *Science.*, 1974, **183**, 803–809. (b) D. J. Cram, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1986, **25**, 1039–1057.

<sup>15</sup> (a) X. X. Zhang, J. S. Bradshaw and R. M. Izatt, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 3313–3362. (b) A. P. de Silva, D. B. Fox, A. J. Huxley and T. S. Moody, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **205**, 41–57.

<sup>16</sup> R. R. Julian, J. A. May, B. M. Stoltz and J. L. Beauchamp, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 1012–1015.

<sup>17</sup> H. Shabany, C. L. Murray, C. A. Gloeckner, M. A. Grayson, M. L. Gross and G. W. Gokel, *Chem. Commun.*, 2000, 2375–2376.

<sup>18</sup> S. Vogel, K. Rohr, O. Dahl and J. Wengel, *Chem. Commun.*, 2003, **8**, 1006–1008.

<sup>19</sup> (a) U. Beginn, G. Zipp, and M. Möller, *Chem Eur J.*, 2000, **6**, 2016–2023. (b) U. Beginn, G. Zipp and M. Möller, *Mater.*, 2000, **12**, 510–513. (c) U. Beginn, G. Zipp, A. Mourran, P. Walther and M. Möller, *Adv Mater.*, 2000, **12**, 513–516.

<sup>20</sup> (a) G. W. Gokel, L. J. Barbour, R. Ferdani and J. Hu, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 878–886. (b) J. Hu, L. J. Barbour and G. W. Gokel, *Chem. Commun.* 2001, 1858–1859.

<sup>21</sup> K. Furusawa, C. Obata, H. Matsumura, M. Takeuchi and T. Kuwamura, *Chem. Lett.*, 1990, **19**, 1047–1050.

<sup>22</sup> (a) D. A. Doyle, J. M. Cabral, R. A. Pfuetzner, A. Kuo, J. M. Gulbis, S. L. Cohen, B. T. Chait and R. MacKinnon, *Science.*, 1998, **280**, 69–77. (b) Y. Zhou, J. H. Morais-Cabral, A. Kaufman and R. MacKinnon, *Nature.*, 2001, **414**, 43–48. (c) R. Dutzler, E. B. Campbell, M. Cadene, B. T. Chait and R. MacKinnon, *Nature.*, 2002, **415**, 287–294. (d) Y. Jiang, A. Lee, J. Chen, V. Ruta, M. Cadene, B. T. Chait and R. MacKinnon, *Nature.*, 2003, **423**, 33–41.

<sup>23</sup> (a) Y. Kudo, J. Usami, S. Katsuta, Y. Takeda, *Talanta.*, 2003, **59**, 1213–1218. (b) H. Watanabe, T. Iijima, W. Fukuda and M. Tomoi, *React. Funct. Polym.*, 1988, **37**, 101–109.

<sup>24</sup> E. Blasius, K. P. Janzen, H. Luxenburger, V. B. Nguyen, H. Klotz and J. Stockemer, *J. Chrom.*, 1978, **167**, 307–320.

<sup>25</sup> S. T. Liddle and W. Clegg, *Polyhedron.*, 2003, **22**, 3507–3513.

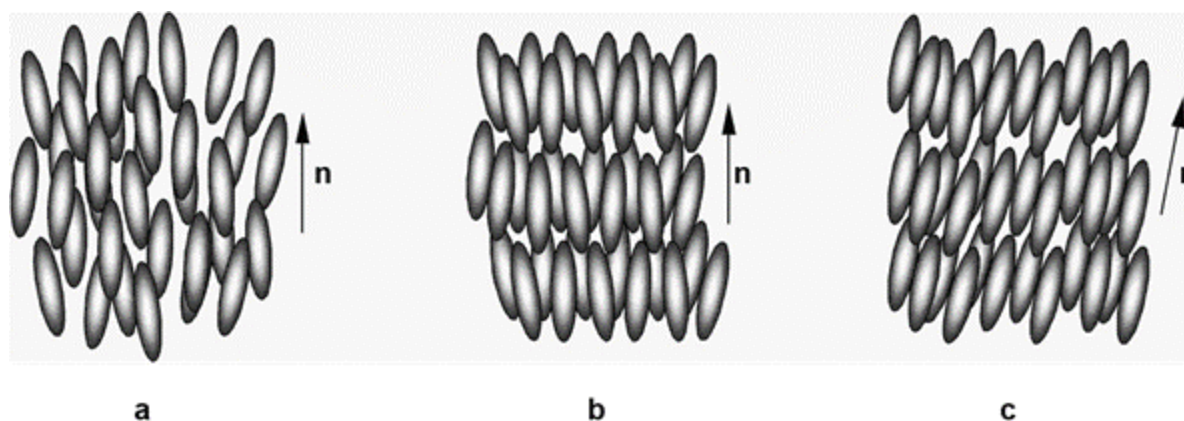
<sup>26</sup> J. W. Steed, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **215**, 171–221.

## I.2. Cristales Líquidos

### I.2.1. Antecedentes y clasificación clásica

Los cristales líquidos, denominados también como compuestos *mesógenos* o *mesomorfos*, son compuestos que representan un estado intermedio de la materia entre el sólido cristalino y el líquido isótropo. La *mesofase*, combina propiedades propias de un sólido cristalino (anisotropía, orden de orientación) y propiedades de un líquido (fluidez).<sup>27</sup>

El carácter mesógeno depende principalmente de las interacciones intermoleculares de tipo dipolo-dipolo y de dispersión. Por lo tanto, un factor determinante en el diseño de nuevos cristales líquidos es la estructura molecular, en la cual las moléculas están frecuentemente constituidas por un núcleo rígido, y una parte flexible formada por cadenas alifáticas cuya misión es aumentar la estabilidad térmica de las mesofases.<sup>28,29</sup> En las mesofases, las moléculas no tienen una posición definida, pero están orientadas aproximadamente en la misma dirección (la del vector director  $n$ ) como se muestra en la figura I.2. Estas características conducen a estructuras ordenadas 1D o 2D que permiten la movilidad en la otra dimensión.



**Figura I.2:** Orientación de las mesofases Nemática (a), Esméctica A (b) y Esméctica C (c) según la dirección del vector director  $n$ .

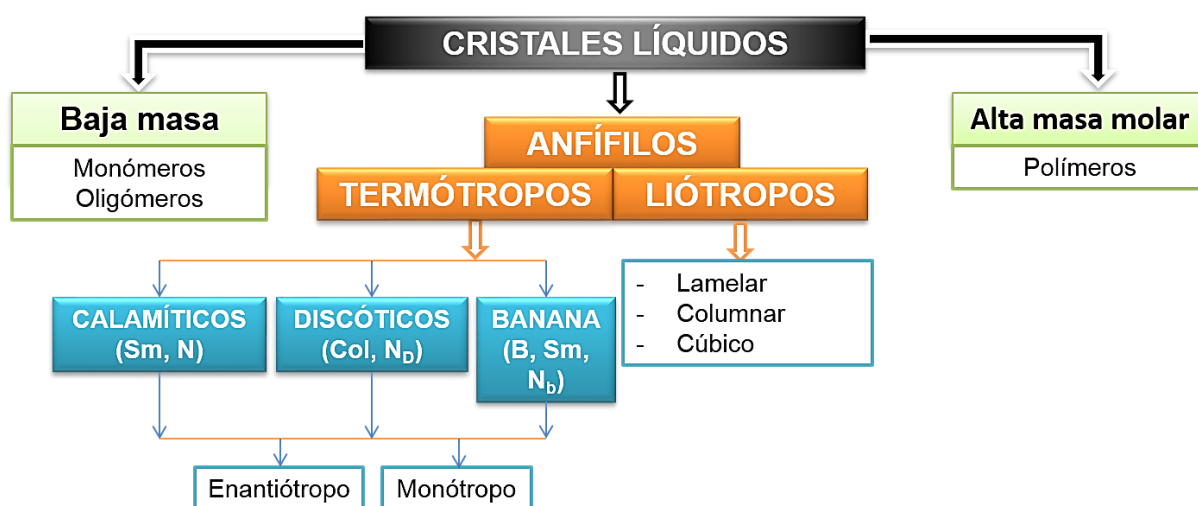
<sup>27</sup> (a) G. Siva Mohan Reddy, J. Jayaramudu, K. Varaprasad, R. Sadiku, S. A. Jailani, B. A. Aderibigbe In *Nanostructured Polymer Blends*, S. Thomas, R. Shanks, C. Sarathchandran (Eds.). Elsevier Inc., **2014**, Chapter 9.

(b) *Liquid Crystals, The Fourth State of Matter*, ed. F. D. Saeva, Marcel Dekker, Inc., New York, **1979**.

<sup>28</sup> N. Hoshino, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **174**, 77–108.

<sup>29</sup> T. Wöhrle, I. Wurzbach, J. Kirres, A. Kostidou, N. Kapernaum, J. Litterscheidt, J.C. Haenle, P. Staffeld, A. Baro, F. k Giesselmann and S. Laschat. *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 1139–1241.

Aunque este nuevo estado de la materia fue descubierto a finales del siglo XIX,<sup>30</sup> el estudio intensivo de los cristales líquidos tuvo su auge a partir de los años 70. Sus potenciales aplicaciones tecnológicas debido a la combinación única de sus propiedades, han hecho que numerosos grupos de investigación centren su atención en este tipo de compuestos, y por tanto, hayan alcanzado una gran diversidad, que incluye que sus moléculas constituyentes sean orgánicas, inorgánicas y organometálicas. Esto ha supuesto que haya muchas maneras de clasificarlos de una manera general (figura I.3), ya sea en función de cómo se obtenga la fase, termótropos y liótropos; según la masa molar que tengan (monómeros, oligómeros y polímeros); atendiendo a la forma geométrica de sus moléculas (calamíticos, discóticos, polícatenares y de tipo banana); y por último, según la organización de la mesofase (nemáticos, escméticos, columnares, etc).<sup>31,32</sup>



**Figura I.3:** Esquema general de clasificación de los cristales líquidos.

La clasificación más utilizada y habitual está basada en dos grandes categorías, cristales líquidos termótropos y liótropos, ya que el resto de clasificaciones anteriores pueden integrarse en cualquiera de ellas con facilidad. Además cuando un compuesto muestra un comportamiento dual de termótropro y liótropro, se le considera un cristal líquido anfótropro.

<sup>30</sup> F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, 1886, **7**, 597–608.

<sup>31</sup> *Liquid crystals I*. ed. D.M.P. Mingos. Springer, **1999**.

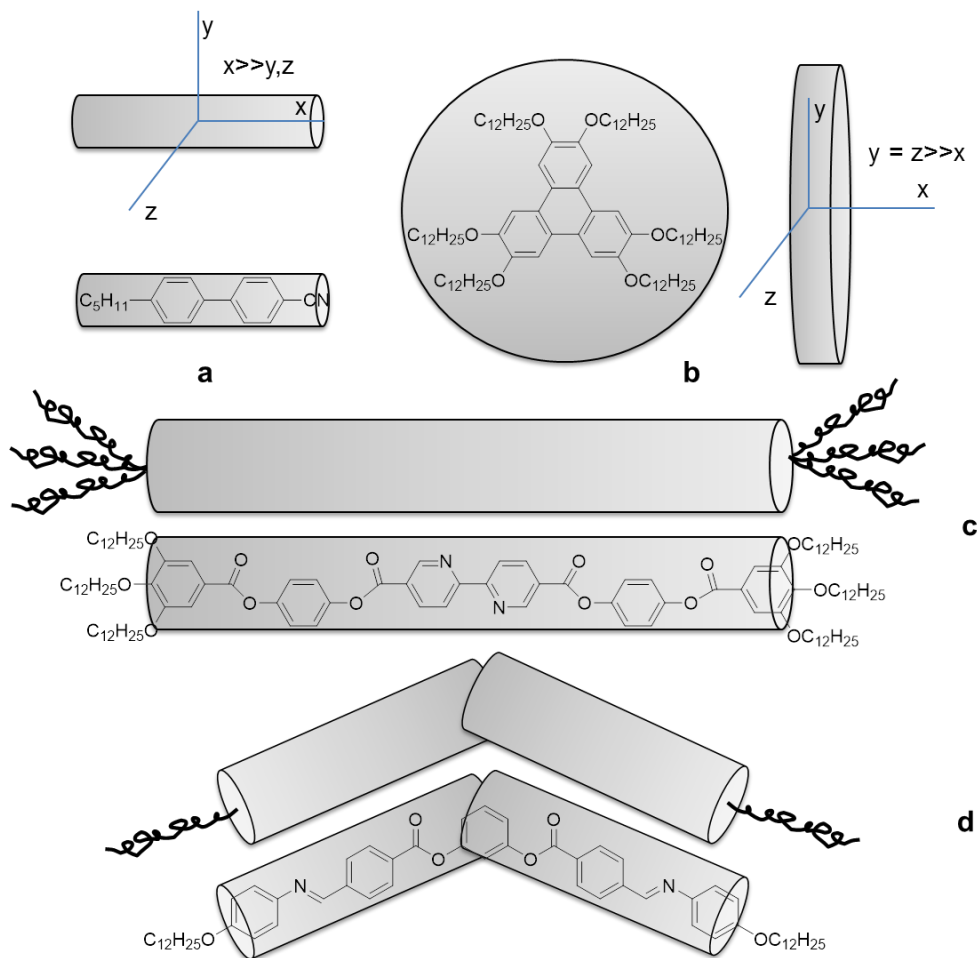
<sup>32</sup> S. Kumar, in *Chemistry of Discotic Liquid Crystals: From monomers to polymers*, CRC Press, Boca Ratón, FL, **2011**.



Cristales líquidos liótropos se caracterizan porque la mesofase se obtiene al mezclar el compuesto con un disolvente en unas determinadas condiciones de concentración y temperatura. Los cristales líquidos termótropos se caracterizan porque la mesofase se obtiene al cambiar la temperatura: si la mesofase aparece tanto en el calentamiento como en el enfriamiento, se denomina termótropo *enantiótropo*, pero si solo aparece durante el enfriamiento se denomina *monótropo*.<sup>27</sup>

Dentro de los cristales líquidos termótropos se pueden distinguir cuatro grandes grupos, atendiendo a la forma de la molécula que la constituye, calamíticos, discóticos, polícatenares y de tipo banana como se muestra en la figura I.4.

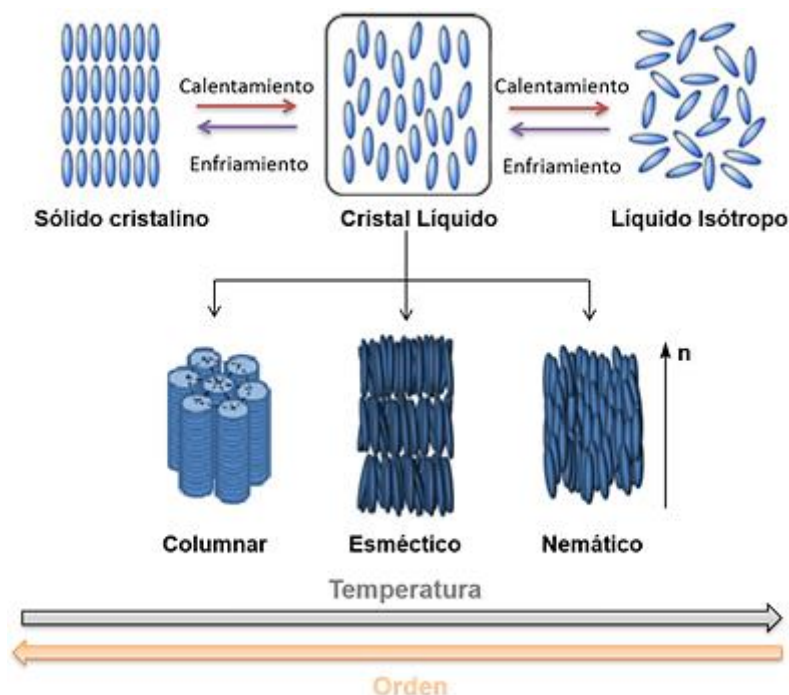
- Los cristales líquidos calamíticos se caracterizan porque las moléculas se asemejan a la forma de varilla, es decir, la dimensión axial de la molécula es menor a su dimensión radial.
- Los cristales líquidos discóticos se caracterizan porque las moléculas tienen forma de disco, y, por lo tanto, en este caso la dimensión radial es mayor que la axial.
- Los cristales líquidos polícatenares están constituidos por una unidad central rígida tipo varilla terminada en cada extremo con un semi-disco formado por cadenas alquílicas o alcofílicas.
- Los cristales líquidos tipo banana están constituidos por dos fragmentos promesógenos formando un cierto ángulo a través de un núcleo central.



**Figura I.4:** Clasificación cristales líquidos según la forma de la molécula: a) Calamítica, b) Discótica, c) Policatenar, d) Tipo banana.

Este tipo de clasificación está regida por el orden orientacional, promovido directamente por las fuerzas de dispersión anisotrópicas. De esta manera un aumento de temperatura produce que este tipo de fuerzas sea cada vez menor y el orden orientacional del sistema vaya desapareciendo, llegando por último término al sistema de mayor fluidez y desorden, que es el líquido isótropo (Figura I.5).

Las interacciones entre las moléculas conducen a varios tipos de agregación tridimensional o mesofase, altamente dependientes de la forma molecular. De esta manera, los cristales líquidos calamíticos están formados por un núcleo rígido más o menos extendido (en el que varían sus fuerzas intermoleculares, y por tanto, su punto de fusión), unos grupos terminales que extienden la molécula a lo largo de su eje, pero no en anchura (varían la anisotropía de la polarizabilidad molecular), y un sustituyente terminal, que normalmente son grupos n-alquilo y/o n-alcoxilo.



**Figura I.5:** Representación esquemática de las transiciones desde un sólido cristalino hasta un líquido isótropo en un compuesto que presenta comportamiento de Cristal Líquido, indicando su relación con la temperatura y el orden (arriba). Principales tipos de mesofases (abajo).

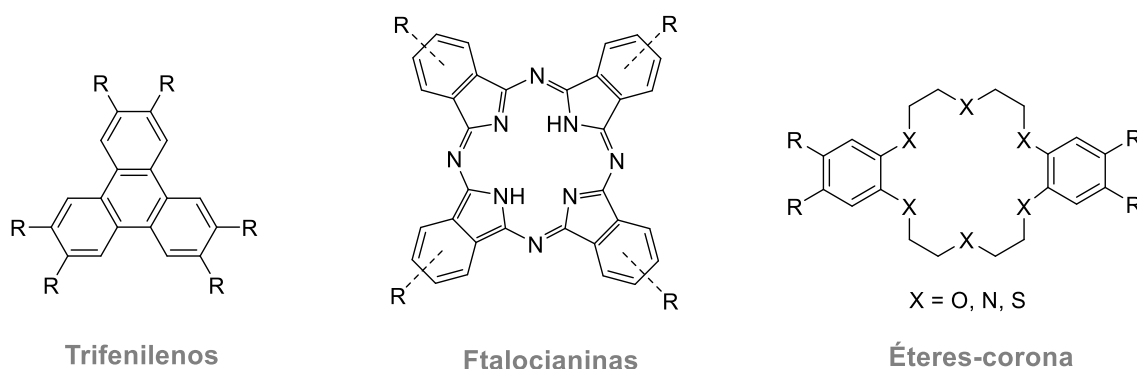
Siguiendo este planteamiento, es razonable que las estructuras moleculares más comunes que se encuentran dentro de las mesofases termótropas son los cristales líquidos calamíticos y discóticos, por su alta anisotropía.

Dentro de los cristales líquidos calamíticos, la mesofase nemática (N) es la más simple y desordenada; tiene un orden de orientación molecular monodimensional y ningún orden posicional; en ella, en promedio, el eje principal de las moléculas está alineado a lo largo de una dirección que se representa por el vector director ( $n$ ), favoreciendo la fluidez. Una mesofase que suelen presentar más ordenada, se denomina esméctica (Sm), que implica tanto un orden de orientación como un orden posicional parcial en el que las moléculas se posicionan en capas, lo que permite la difusión entre capas y cierta fluidez.

El apilamiento columnar de moléculas discoides, en cambio presenta solo un orden posicional de corto alcance y es un caso ideal de longitud infinita en columnas 1D, debido a las interacciones  $\pi$ - $\pi$  y el empaquetamiento estérico entre los núcleos rígidos y relativamente planos. Además posee cadenas alifáticas en la periferia del núcleo que imposibilitan la

formación de un cristal 3D, por la alta anisotropía y desorden dando lugar a una nanosegregación entre los núcleos y las colas.

Los cristales líquidos discóticos han atraído la atención de muchos grupos de investigación desde su descubrimiento en 1977 por Chandrasekhar<sup>33</sup> por su aplicación en dispositivos electrónicos orgánicos.<sup>34</sup> Este tipo de mesógenos están constituidos por un núcleo central rígido (o casi rígido) “core” rodeado de una parte flexible, generalmente un determinado número de cadenas hidrocarbonadas (de tres a ocho cadenas flexibles).<sup>29</sup> Los núcleos rígidos por lo general suelen ser núcleos planos aromáticos condensados como por ejemplo benceno, trifenileno, tetrafenileno, y derivados de porfirina, ftalocianina o éteres-corona (Figura I.6).<sup>35,36</sup>



**Figura I.6:** Algunos ejemplos de cristales líquidos discóticos con diferentes “cores”

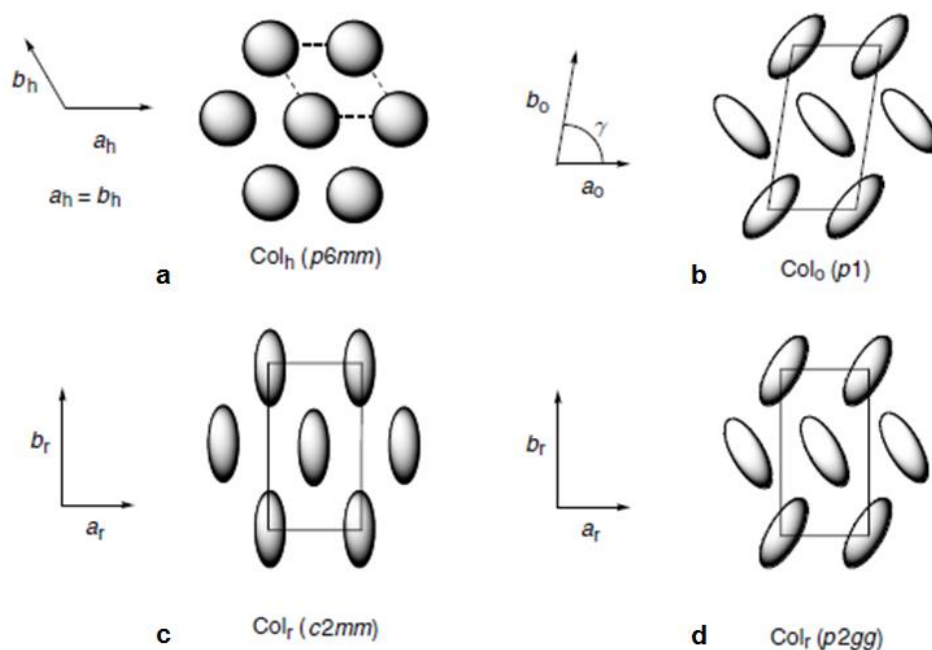
Normalmente, muestran dos tipos de mesofases, nemática (discótica y columnar) y columnar (varios tipos). En las fases columnares, las columnas se ordenan en una red 2D con los ejes de las columnas paralelos entre sí. Sin embargo, pueden considerarse una agregación 1D a lo largo de las columnas, y 2D a lo largo de los vectores de la red cristalina. Dependiendo del tipo de red formado por las columnas se pueden encontrar varios tipos de mesofases columnares, siendo las más conocidas (Figura I.7): columnar hexagonal ( $Col_h$ ), columnar rectangular ( $Col_r$ ) y columnar oblicua ( $Col_o$ ).<sup>36</sup>

<sup>33</sup> S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva and K. A. Suresh, *Pramana.*, 1977, **9**, 471–480.

<sup>34</sup> S. Kumar, *Liq. Cryst.*, 2004, **31**, 1037–1059.

<sup>35</sup> S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel and M. Tosoni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 4832–4887.

<sup>36</sup> S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 83–109.



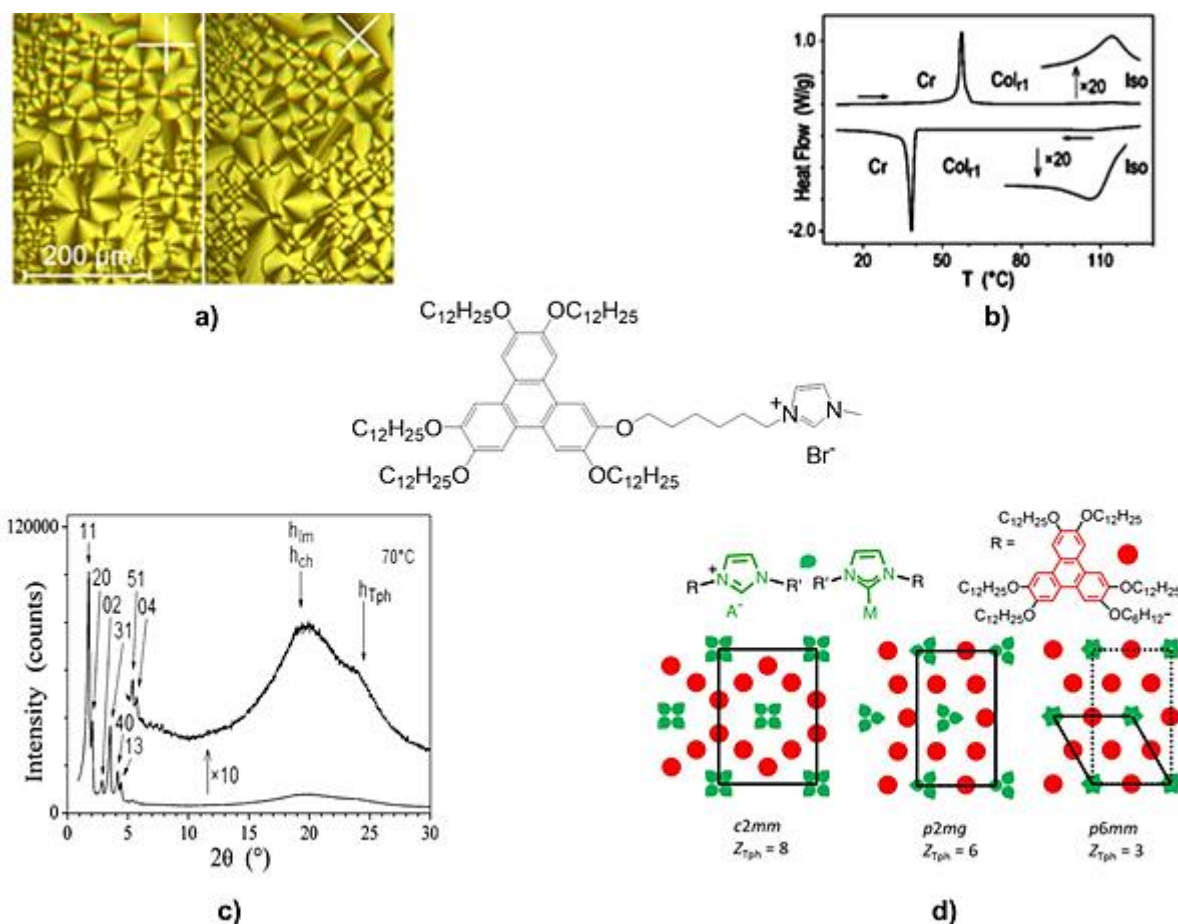
**Figura I.7:** Clasificación moderna de las mesofases columnares según los grupos de planos pertinentes después de *Tschierske*.<sup>37</sup> (a) hexagonal, (b) oblicua y (c) rectangulares. Entre paréntesis el grupo puntual de simetría (en las hexagonales el grupo plano  $p6mm$  es equivalente al grupo espacial  $P6/mmm$ , las fases rectangulares  $c2mm$ ,  $p2gg$  y  $p2mg$  son equivalentes a  $C2/m$ ,  $P21/a$  y  $P2/a$ , respectivamente).

Las técnicas básicas para caracterizar un compuesto como un cristal líquido son (Figura I.8)<sup>38</sup>:

a) Microscopía Óptica Polarizada (*POM*), es una técnica óptica que depende de la birrefringencia y ofrece información de la disposición a través del estudio de los patrones de interferencia característicos en los materiales mesogénicos, revelando el tipo de mesofases y los datos térmicos; b) Calorimetría Diferencial de Barrido (*DSC*), que mide la respuesta térmica en función de la temperatura y por lo tanto, ofrece información térmica sobre los puntos de fase de transición y la energía asociada; c) Rayos X de ángulo pequeño (*SAXS*) en mesofase, es la técnica más poderosa en la elucidación de mesofases y se basa en la ley de Bragg y la cristalografía. Esta última técnica ofrece información sobre la nanoestructura de las mesofases, simetría 2D, las dimensiones de celda, el número de moléculas por celda, espaciamentos intercolumnar y, (en el caso de cristales líquidos discóticos) distancias entre discos y es posible determinar el tipo de mesofase.

<sup>37</sup> C. Tschierske, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 8828–8878.

<sup>38</sup> A. B. Miguel-Coello, A. B. Miguel-Coello, M. Bardají, S. Coco, B. Donnio, B. Heinrich and P. Espinet, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 8, 4359–4369.



**Figura I.8:** a) Microfotografía obtenida por POM; b) Termograma obtenido mediante DSC; c) Patrón de Difracción de Rayos X en mesofase obtenido por SAXS; d) Modelo de interpretación obtenido mediante parámetros calculados por SAXS.<sup>38</sup>

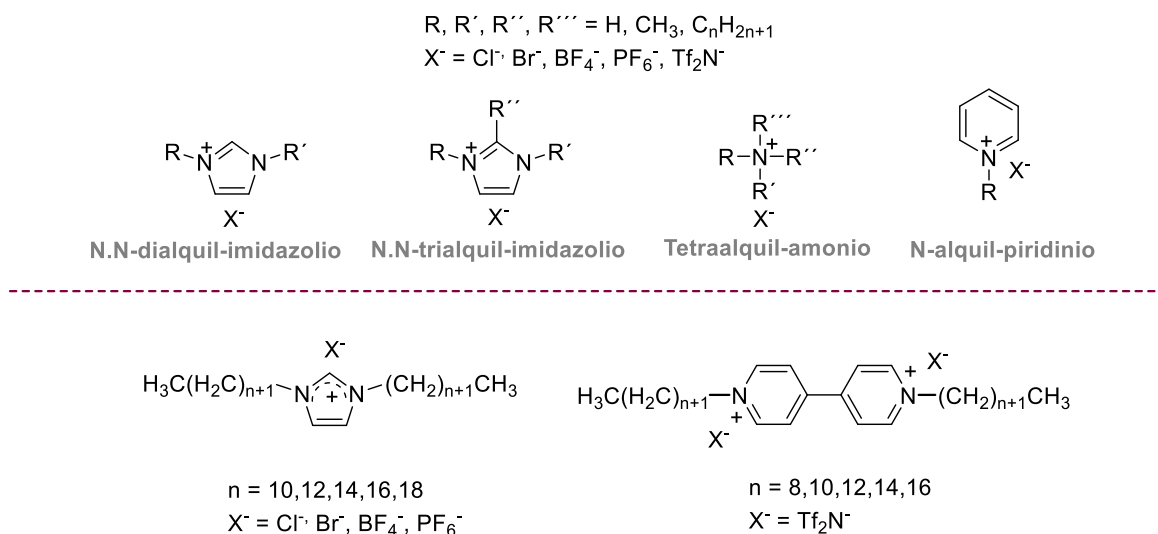
En comparación con los cristales líquidos calamíticos, los discóticos han sido menos estudiados, ya que la caracterización del tipo de mesofase, al igual que la comprensión de la relación entre la estructura y las propiedades, requiere un mayor esfuerzo.<sup>29</sup> A pesar de ello uno de los principales temas de investigación de CL, es el desarrollo de este tipo de mesógenos para producir una alta movilidad del portador de carga a lo largo de las columnas. Esto permite el desarrollo de nuevos materiales gracias al uso de cristales líquidos discóticos como semiconductores orgánicos anisotrópicos en transistores de efecto de campo orgánico (*OFET*), diodos orgánicos emisores de luz (*OLED*), y dispositivos fotovoltaicos orgánicos (*OPVs*).<sup>39,40</sup>

<sup>39</sup> W. Pisula, K. Müllen, *Discotic Liquid Crystals as Organic Semiconductors. In Handbook of Liquid Crystals*; J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske., H. F. Gleeson, P. Raynes, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **2014**; Vol. 8, pp 627–674.

<sup>40</sup> (a) W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, M. Mondeshki, J. Piris, I. Schnell and K. Müllen, *Chem. Mater.* 2006, **18**, 3634–3640. (b) M. O'Neill and S. M. Kelly, *Adv. Mater.* 2003, **15**, 1135–1146. (c) S. Sergeyev, W.

### I.2.2. Cristales Líquidos Iónicos

Los cristales líquidos iónicos (CLIs) son materiales que combinan las propiedades de los Líquidos Iónicos (LIs), como la conductividad iónica, con las de los cristales líquidos (CLs), como cierto orden, anisotropía, procesamiento fácil y autoensamblado espontáneo. Normalmente la mayoría de los CLIs están compuestos por el mismo tipo de cationes y aniones que sus homólogos LIs,<sup>41</sup> con la gran diferencia de la presencia de cadenas alquílicas que permiten la microsegregación, y por tanto que el comportamiento mesógeno aparezca (Figura I.9).<sup>42</sup>



**Figura I.9:** Cristales Líquidos Iónicos sintetizados más estudiados.

La mayoría de los aniones que han sido empleados en CLIs tienen una sola carga como los haluros u otros aniones perfluorados ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $OTf^-$ ,  $NTf_2^-$ ), aunque también existen aniones portadores de más de una carga negativa como son los complejos de aniones metálicos del tipo  $[MX_4]^{2-}$  ( $M = Cd, Zn$ ;  $X = Cl, Br, I$ ),<sup>42,43</sup> y aniones promesógenicos, portadores de

Pisulab and Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.* 2007, **36**, 1902–1929. (d) J. Simmerer, B. Glösen, W. Paulus, A. Kettwe, P. Schuhmacher, A. Adam, K.H. Etzbach, K. Siemensmeyer, J.H. Wendorff, P. Roisin, G.P. Rigby, R. Nolte, M.J. Cook, and S. C. Thorpe, *Sens. Actuators B*, 1993, **13-14**, 276–280. (e) D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Haussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf and D. Haarer, *Nature*, 1994, **371**, 141–143.

<sup>41</sup> (a) J. D. Holbrey and K. R. Seddon, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions.*, 1999, 2133–2140. (b) C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy and K. R. Seddon, *Journal of Materials Chemistry.*, 1998, **8**, 2627–2636.

<sup>42</sup> K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 4148–4204.

<sup>43</sup> F. Neve, O. Francescangeli and A. Crispini, *Inorganica Chimica Acta.*, 2002, **338**, 51–58.

cadenas alquílicas extensas, como el dodecilsulfato o relacionados.<sup>44</sup> Las mesofases más comunes que presentan son esmécticas, pero también se pueden encontrar columnares y cúbicas; sin embargo la formación de mesofases nemáticas iónicas es extremadamente rara.<sup>45</sup>

La combinación de las propiedades de solvatación en los LIs con el orden parcial orientacional y/o traslacional de los CLs, han hecho que los CLIs sean materiales prometedores para su aplicación en dispositivos de transporte de masa y/o de carga.<sup>46</sup>

### I.2.3. Metalomesógenos

Los metalomesógenos son cristales líquidos que incorporan uno o más metales en su estructura. El principal requisito para un metalomesógeno es un núcleo rígido, generalmente insaturado y con forma de barra o disco, que tenga varias colas largas de hidrocarburos. El átomo de metal está generalmente en o cerca del centro de gravedad de la molécula. Durante las últimas décadas han experimentado un gran crecimiento ya que numerosos estudios han demostrado que la presencia de un átomo metálico en este tipo de compuestos permite obtener nuevas posibilidades e interesantes propiedades. Por lo tanto, constituyen un gran interés en la química y la ciencia de los materiales.<sup>47</sup> En 1980 se produce un auge en el desarrollo de este tipo de compuestos, publicados extensamente en la bibliografía de los años 90.<sup>48</sup> Revisando y sintetizando de manera exhaustiva el contenido de esas revisiones y publicaciones, se puede deducir que los metalomesógenos más estudiados de los primeros grupos son los que contienen

<sup>44</sup> K. V. Axenov and S. Laschat, *Materials.*, 2011, **4**, 206–259.

<sup>45</sup> K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 4643–4807.

<sup>46</sup>(a) M. K. Yoshio, T. Yoshio and T. M. Kato, *Liquid Crystals as Ion Conductors. In Handbook of Liquid Crystals*. Vol. 8: Applications of Liquid Crystals, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2014**. (b) M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno and B. Scrosati, *Nat Mater.*, 2009, **8**, 621–629. (c) M. Armand and J. M. Tarascon, *Nature*, 2008, **451**, 652–657.

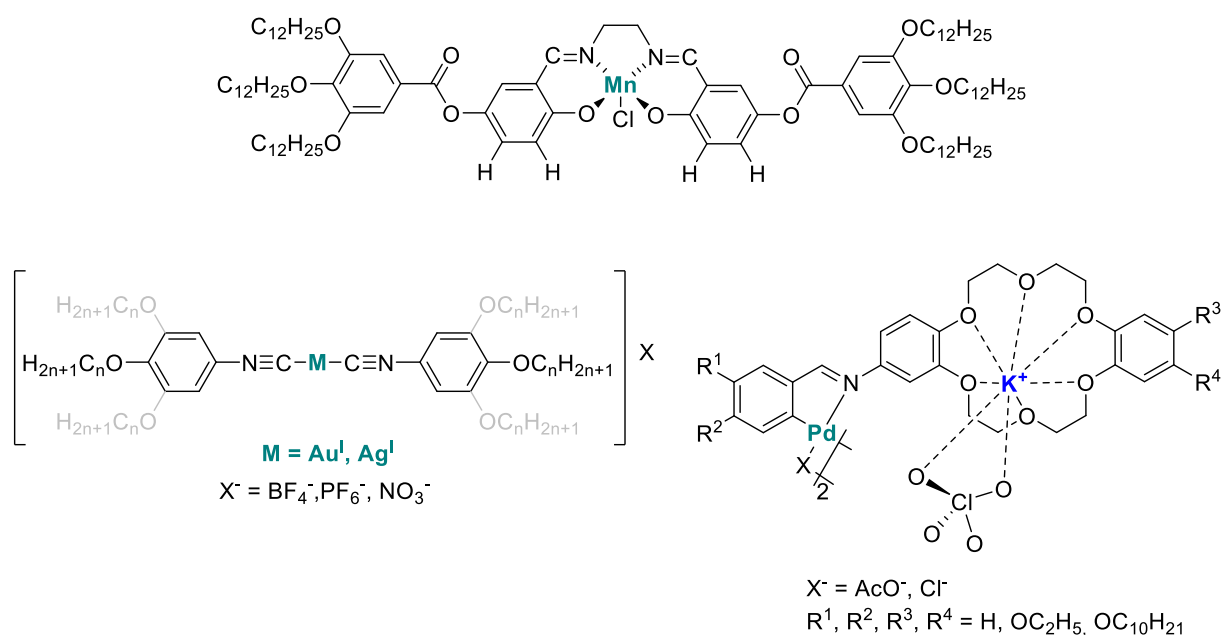
(d) T. M. Kato, *Science.*, 2002, **295**, 2414–2418.

<sup>47</sup> P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. Oro, J. L. Serrano and E. Sola, *Coor. Chem. Rev.*, 1992, **117**, 215–274. (b) J. L. Serrano, *Metallomesogens: Synthesis, Properties and Applications*, VCH, Weinheim, **1996**. (c) B. Donnio, D. Guillon, D. W. Bruce, R. Deschenaux, *Metallomesogens, Comprehensive Organometallics Chemistry III: from Fundamentals to Applications*, R. H. Crabtree, d. M. P. Mingos (Eds.), elseiver, Oxford, UK, vol. 12, **2006**.

<sup>48</sup> (a) J. Barbera, R. Iglesias, J. L. Serrano, T. Sierra, M. R. de la Fuente, B. Palacios, M. A. Perez-Jubindo and J. T. Vazquez, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 2908–2918. (b) M. Marcos. J.L. Serrano, T. Sierra and M. J. Gimenez. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1992, **31**, 1471–1472 (c) A. M. Giroud-Godquin, J.M. Latour and J.C. Marchon, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 4452–4454. (d) H. Hoshino, A. Kodama, T. Shiuya, Y. Matsunga and S. Miyajima, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 3091–3096. (e) C. P. Roll, A. G. Martin, H. Goris, G. Leibelng, D. Guillon, B. Donnio and W. Weigand, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1722–1730. (f) K. Ohta, H. Hasebe. M. Moriya, T. Fujimoto and I. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, 1991, **1**, 831–834. (g) H. Adams, A.C. Albeniz, N. A. Bailey, D. W. Bruce, A. S. Cherodian, R. Dhillon, D. A. Dunmar, P. Espinet, J. L. Feijoo, E. Lalinde, P. M. Maitlis, R. M. Richardson and G. Ungar, *J. Mater. Chem.*, 1991, **1**, 843–855.



sodio, potasio o calcio, mientras que las configuraciones  $d^8$ - $d^{10}$  son los cristales líquidos con metales de transición más estudiados. También hay que destacar que las geometrías plano-cuadradas y lineales son las más abundantes ya que la mayoría de los metales mencionados anteriormente generan dichas geometrías (Figura I.10). Este tipo de coordinación establece interacciones intermoleculares responsables de una estructura molecular más favorable para la formación de mesofases, ya sean en moléculas calamíticas ó discóticas.<sup>49</sup>



**Figura I.10:** Ejemplos de moléculas calamíticas y discóticas con metales de transición y metales alcalinos.

<sup>49</sup> (a) M. Benouazzane, S. Coco, P. Espinet, J. M. Martín-Alvarez and J. Barbera, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 691–696. (b) S. Coco, C. Cordovilla, P. Espinet, J.-L. Gallani, D. Guillon and B. Donnio, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 1210–1218.

Concretamente la inserción de un metal provoca una serie de características<sup>50</sup> :

- Aumenta la polaridad y polarizabilidad, es decir, la anisotropía eléctrica, debido a la gran densidad de electrones polarizables.
- Aumenta la birrefringencia y la permitividad dieléctrica.

Y además, si es un metal de transición (bloque d) o de transición interna, permite la obtención de otro tipo de propiedades interesantes, como:

- Posibilidad de obtención de compuestos paramagnéticos y ferromagnéticos debido a la presencia de electrones desemparejados en los átomos metálicos.
- Aparición de color que puede producirse al tener un átomo metálico con orbitales d parcialmente llenos y modificar el transporte de carga a lo largo del nuevo material.

Los efectos profundos surgen de la concentración grande y polarizable de densidad de electrones que posee cada átomo metálico, ya que la polarizabilidad molecular es un factor clave para determinar si una molécula formará cristales líquidos.

Sin embargo, al mismo tiempo la incorporación de un metal también puede ocasionar que las interacciones intermoleculares sean demasiado fuertes a causa de la mayor polarizabilidad que aportan, con lo cual los puntos de fusión y aclaramiento aumenten a su vez. Esto da lugar a que en muchos casos los metalomesógenos tengan una estabilidad térmica baja y se descompongan al alcanzar las temperaturas de aclaramiento, pese a que tengan un intervalo de mesofase muy estable.<sup>51</sup> Para evitar esta situación y modular este tipo de interacciones se pueden usar muchas

<sup>50</sup> (a) D. Pucci, G. Barberio, A. I. Crispini, M. Ghedini and O. Francescangeli, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2003, **395**, 325–335. (b) S. Kawano, T. Hamazaki, A. Suzuki, K. Kurahashi and K. Tanaka, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 15674–15683. (c) D. Pucci, G. Barberio, A. Crispini, O. Francescangeli, M. Ghedini and M. La Deda, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 3649–3661. (d) M. Gutiérrez-Nava, M. Jaeggy, H. Nierengarten, P. Masson, D. Guillon, A. Van Dorsselaerb and J. Nierengarten, *Tetrahedron Letters*, 2003, **44**, 3039–3042. (e) H. Fischer, T. Plesnivý, H. Ringsdorf and M. Seitz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1615–1616. (f) E. Tritto, R. Chico, J. Ortega, C. L. Folcia, J. Etxebarria, S. Coco and P. Espinet, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 9385–9392. (g) E. Tritto, R. Chico, G. Sanz-Enguita, C. L. Folcia, J. Ortega, S. Coco and P. Espinet, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 3449–3455.

<sup>51</sup> (a) R. Deschenaux, M. Schweissguth, M. T. Vilches, A. M. Levelut, D. Hautot, G. J. Long and D. Luneau, *Organometallics*, 1999, **18**, 5553–5559. (b) C. Bertram, D. W. Bruce, D. A. Dunmur, S. E. Hunt, P. M. Maitlis and M. McCann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1991, 69–70. (c) D. W. Bruce, D. A. Dunmur, M. A. Esteruelas, S. E. Hunt, R. Le Lagadeuc, P. M. Maitlis, J. R. Marsden, E. Sola and M. Stacey, *J. Mater. Chem.*, 1991, **1**, 251–254. (d) J. L. Serrano and T. Sierra, *Chem. Eur. J.*, 2000, **6**, 759–766. (e) D. W. Bruce, D. A. Dunmur, P. M. Maitlis, M. M. Manterfield and R. Orr, *J. Mater. Chem.*, 1991, **1**, 255–258. (f) M. J. Baena, J. Barbera, P. Espinet, A. Ezcurra, M. B. Ros and J. L. Serrano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 1899–1906. (g) L. Plasseraud, L. G. Cuervo, D. Guillon, G. Suss-Fink, R. Deschenaux, D. W. Bruce and B. Donnio, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 2653–2658. (h) J. Barbera, E. Cavero, M. Lehmann, J. L. Serrano, T. Sierra and J. T. Vazquez, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4527–4533. (i) H. Adams, N. A. Bailey, D. W. Bruce, D. A. Dunmur, E. Lalinde, M. Marcos, C. Ridgway, A. J. Smith and P. M. Maitlis, *Liq. Cryst.*, 1987, **2**, 381–393. (j) J. Barbera, P. Espinet, E. Lalinde, M. Marcos and J. L. Serrano, *Liq. Cryst.*, 1987, **2**, 833–842. (k) H. Adams, N. A. Bailey, D. W. Bruce, R. Dhillon, D. A. Dunmur, S. E. Hunt, E. Lalinde, A. A. Maggs, R. Orr, P. Styring, M. S. Wragg and P. M. Maitlis, *Polyhedron*, 1988, **7**, 1861–

variedades diferentes de ligandos: monodentados (piridinas 4-sustituidas), bidentados ( $\beta$ -dicetonatos, ditiolenos, carboxilatos, aminas aromáticas ciclometaladas) o polidentados (ftalocianinas, porfirinas), ya que al igual que con los mesógenos orgánicos, la forma molecular y las fuerzas intermoleculares desempeñan un papel importante para determinar el carácter mesofásico.

En resumen, la incorporación de un metal a un compuesto orgánico permite la formación de nuevas estructuras supramoleculares, gracias a sus índices de coordinación y geometrías posibles, cambiando sus propiedades estructurales y con lo cual, sus propiedades térmicas, ópticas y electrónicas. Un requisito importante para que los metalomesógenos sean accesibles como materiales con aplicaciones en la nueva tecnología de dispositivos, es que los enlaces metal-ligando sean fuertes e inertes y los complejos obtenidos sean suficientemente estables.

---

1867. (l) P. Espinet. E. Lalinde. M. Marcos, J. Perez and J. L. Serrano. *Organometallics.*, 1990, **9**, 555–560. (m) C. K. Lai, C.H. Chang and C.H. Tsai, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 599–602.

### I.3. Propiedades Optoelectrónicas

Las propiedades y procesos electrónicos que ocurren en los cristales y en los cristales líquidos vienen condicionados por las propiedades electrónicas de las moléculas constituyentes, así como las interacciones entre los grupos moleculares que suceden en estado sólido (empaquetamiento cristalino), mesofase y disolución.<sup>52</sup> La formación de complejos metálicos puede promover o incluso cambiar las propiedades fotofísicas de los ligandos debido a los fenómenos de transferencia de carga intramolecular entre los orbitales moleculares del metal y los del ligando. Normalmente estas moléculas son bastantes grandes y sus estructuras electrónicas son complejas.

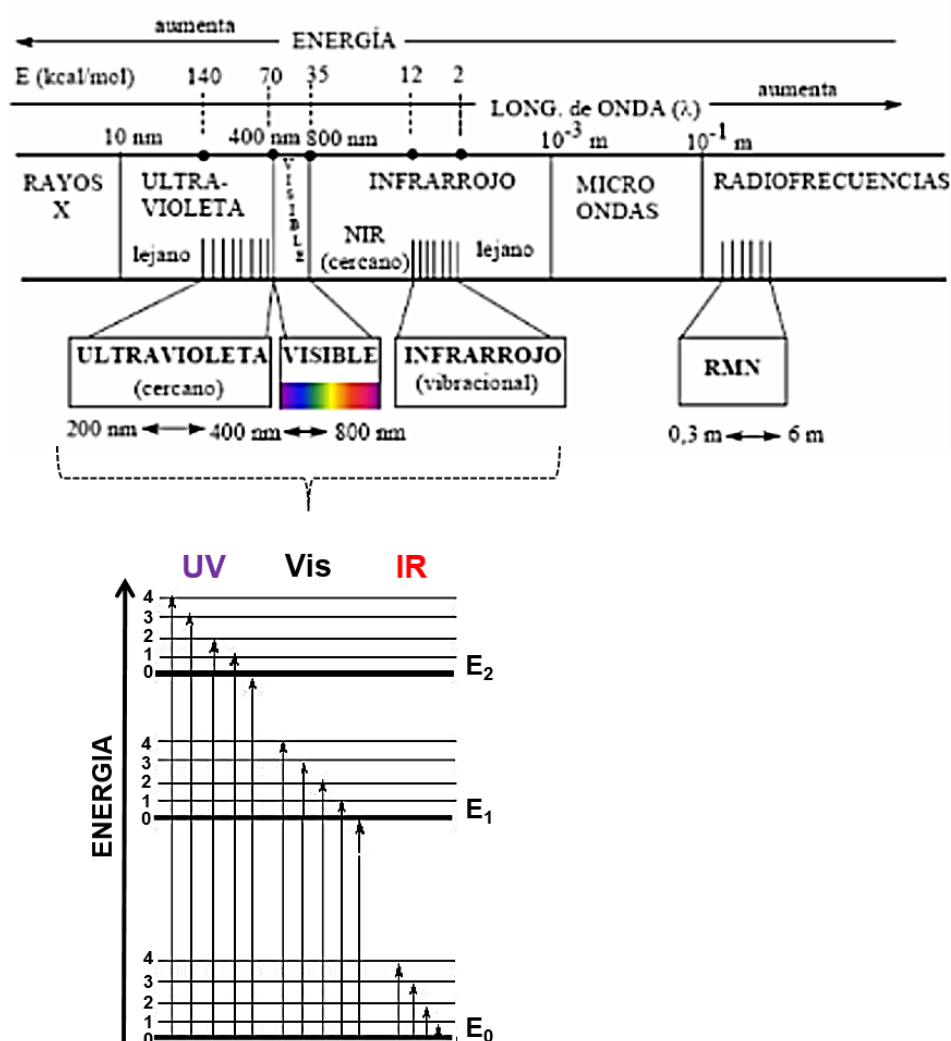
#### I.3.1. Absorción (UV-visible)

La espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-vis) es un método físico que consiste en hacer incidir una radiación electromagnética, dentro del intervalo de 200-800 nm, y medir la cantidad de fotones emitidos que provocan una transición electrónica. Un espectro de absorción representa la absorción selectiva de luz de las longitudes de onda correspondientes por parte de una sustancia, es decir la absorbancia (o el coeficiente de extinción molar  $\mathcal{E}$  de una sustancia para una disolución conocida) frente a la longitud de onda.

Los electrones de valencia de moléculas y átomos son los que absorben la radiación UV-vis, y son excitados a niveles de energía superior, provocando las transiciones electrónicas de la molécula. Una transición electrónica implica simultáneamente transiciones vibracionales y rotacionales, ya que cambia la distribución de los electrones y el núcleo vibra como respuesta al nuevo campo de fuerza generado (figura I.11, abajo), por lo que normalmente el espectro electrónico de las moléculas tiene una alta complejidad.

---

<sup>52</sup> (a) K. Wang, H. Zhang, S. Chen, G. Yang, J. Zhang, W. Tian, Z. Su and Y. Wang, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 6168–6173; (b) Z. He, L. Zhang, J. Mei, T. Zhang, J. W. Y. Lam, Z. Shuai, Y. Q. Dong and B. Z. Tang, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 6601–6607.



**Figura I.11:** Espectro electromagnético (arriba). Ampliación del intervalo UV-IR y transiciones vibracionales que se producen simultáneamente a las transiciones electrónicas

Se produce una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío, cuando el electrón absorbe radiación electromagnética de la frecuencia precisa. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales, y cuando esa energía cae dentro del intervalo del espectro visible, un cromóforo proporciona color a una sustancia. La sustancia presenta el color complementario del que absorbe, mientras que las que no absorben luz visible son blancas o incoloras y las que absorben todas las longitudes de onda son negras. Cuando el desplazamiento de las bandas es hacia mayores longitudes de onda, se denomina batocrómico (desplazamiento hacia el rojo) provocado por grupos dadores de electrones, y cuando se observa hacia longitudes de onda más cortas, se denomina hipsocrómico (desplazamiento hacia el azul), promovido por grupos atradores de electrones.

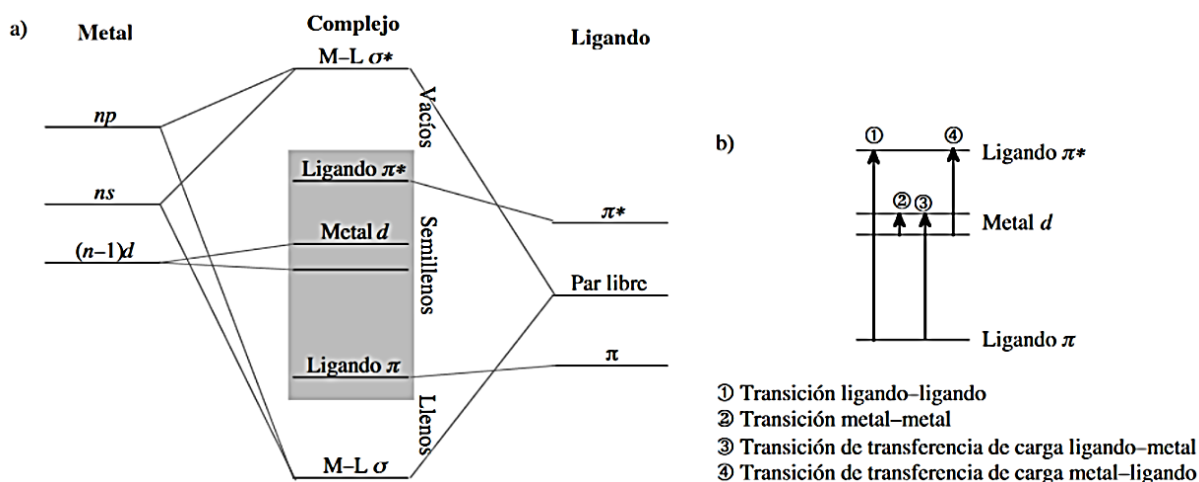
Los grupos cromóforos pueden ser complejos metálicos, gracias al desdoblamiento de los orbitales  $d$  al coordinar ligandos adecuados, y sistemas conjugados  $\pi$ , donde los electrones alcanzan niveles de energía de orbitales  $\pi$  degenerados.

En absorción UV-Visible se pueden observar distintas transiciones electrónicas, cuando un fotón con una determinada energía incide en una especie absorbente: i) Transiciones  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  ( $\lambda < 150$  nm); ii) Transiciones  $n \rightarrow \sigma^*$  ( $\lambda$  entre 150-200 nm); iii) Transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  y Transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $\lambda$  entre 200-700 nm). Las transiciones de más baja energía y muy favorecidas son entre el orbital ocupado de energía más alta (HOMO) y el orbital desocupado de energía más baja (LUMO).

Todas estas transiciones se reflejan en el espectro de absorción como bandas debidas a una transferencia electrónica entre regiones diferentes de una misma molécula, y se caracteriza porque puede producirse un aumento en el momento dipolar de la molécula. Estas bandas se denominan como bandas de transferencias de carga (Figura I.12), y las más comunes son las siguientes:

- MLCT (*metal to ligand charge transfer*): este tipo de transición se da desde orbitales  $d$  de metales con bajos de estados de oxidación a orbitales  $\pi^*$  de ligandos, generalmente aromáticos.
- LMCT (*ligand to metal charge transfer*): este tipo de transición se da desde orbitales  $n$ , ligandos generalmente aniónicos que poseen pares de electrones solitarios de energía relativamente alta, a orbitales  $d$  vacíos de baja energía en los metales.

Otras menos comunes son las bandas de transferencia de carga ligando-ligando (LLCT) cuando hay comunicación entre diferentes ligandos; cuando hay interacción entre dos núcleos metálicos se observan bandas de MMLCT (*metal-metal to ligand charge transfer*). Pero cuando no hay participación del metal y el ligando es adecuado, pueden observarse bandas de transferencia de carga intraligando (ILCT).



**Figura I.12:** a) Diagrama de Orbitales Moleculares típico de un complejo de metal de transición. La zona grisácea representa la diferencia de energía entre orbitales llenos y vacíos, que habitualmente entra dentro del intervalo del UV-Vis. b) Tipos de transiciones principales observables en UV-Vis.

### I.3.2. Luminiscencia

De una manera general la luminiscencia es un proceso que sufre una molécula cuando la energía implicada en el paso en su estado excitado a su estado fundamental, se produce en forma de luz. Hay dos tipos de luminiscencia intrínsecamente relacionados con la estructura molecular y el ambiente químico en el que se encuentre, y en función del tipo de relajación que sufre la transición electrónica de pérdida de energía: fluorescencia y fosforescencia.<sup>53</sup>

La fluorescencia es la transición entre estados singletes de spin y por tanto, permitidos, lo cual hace que este proceso sea inmediato (orden de nanosegundos); y la fosforescencia, es la transición entre un estado singlete a través de un estado triplete, por tanto no permitido, y que da lugar a unos tiempos de relajación mayores (orden de microsegundos). Ambos procesos fotofísicos se pueden interpretar desde el punto de vista electrónico-orbital, como muestra el diagrama de Jablonski (Figura I.13).

<sup>53</sup> M. A. Omary and H. H. Patterson in *Luminiscence, Theory, Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Elsevier, Ltd., **1999**, vol 2, pp. 1186–1207.

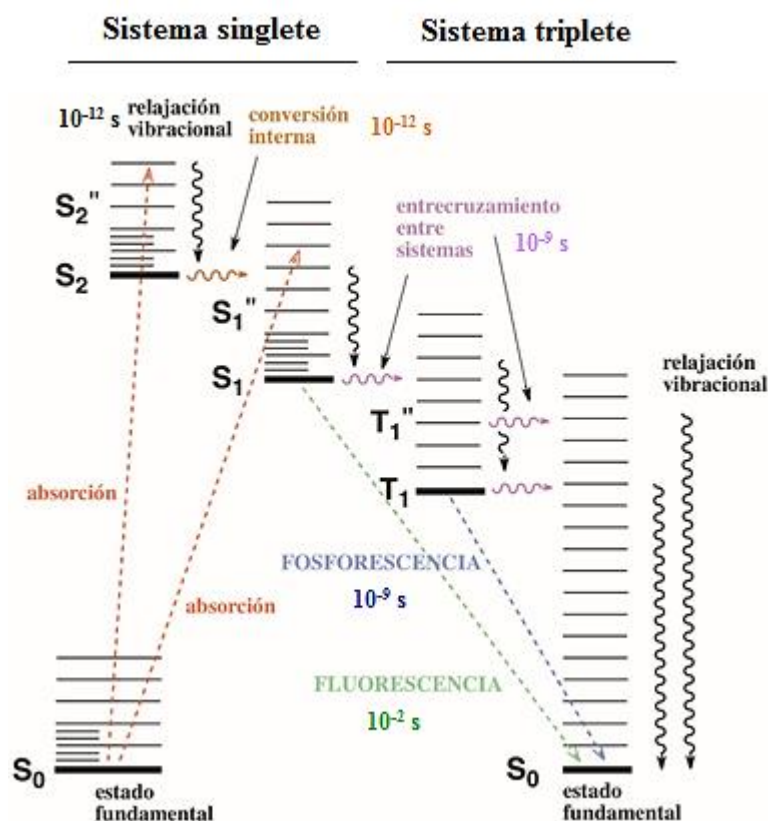


Figura I.13: Diagrama de Jablonski.

Cuando la molécula absorbe un fotón y se excita, existen distintas vías por las que puede relajarse: emisión fluorescente, fosforescente, conversión interna (vuelta al estado fundamental sin emisión de fluorescencia) o cruce entre sistemas seguido normalmente de emisión fosforescente. Adicionalmente, en el estado excitado pueden competir dichos procesos de relajación con procesos fotofísicos intermoleculares, como transferencia de protones, electrones, formación de excímeros, etc.

Existen diferentes parámetros físicos y químicos que pueden influir en las características luminiscentes de la molécula: pH del medio, presión, temperatura, viscosidad del disolvente, polaridad de la molécula, enlaces de H, etc. Éstos a su vez influyen en algunos factores que también pueden afectar a la luminiscencia como son el tiempo de vida ( $\tau$ ) y el rendimiento cuántico ( $\Phi$ ), principalmente, pero también hay que tener en cuenta otros, como la estructura molecular (las estructuras con orbitales  $\pi$  tienen mayor probabilidad de mostrar fluorescencia), rigidez, interacciones aromáticas, efecto quelato, oxígeno disuelto y concentración.



El rendimiento cuántico  $\Phi$ , es un parámetro importante, que representa la relación entre el número de moléculas que emiten radiación y el número que son excitadas.

$$\Phi = \frac{K_r}{K_r + K_{nr}}$$

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  $k_{nr}$ .

El tiempo de vida  $\tau$  es el tiempo promedio que un fluoróforo pasa en el estado excitado antes de volver al estado fundamental, mediante una vía radiativa o no radiativa. Si el fluoróforo vuelve al estado fundamental a través únicamente de un proceso de fluorescencia se le denomina tiempo de vida natural  $\tau_n$ .

$$\tau = \frac{1}{K_r + K_{nr}} \qquad \tau_n = 1/K_r$$

La radiación de emisión tiene menos energía que la radiación de excitación porque la molécula transfiere energía al ambiente antes de la emisión, por lo tanto, la emisión fotoquímica de luz tiene una menor frecuencia comparada con la absorbida, y la diferencia entre ambos máximos se denomina desplazamiento de Stokes.

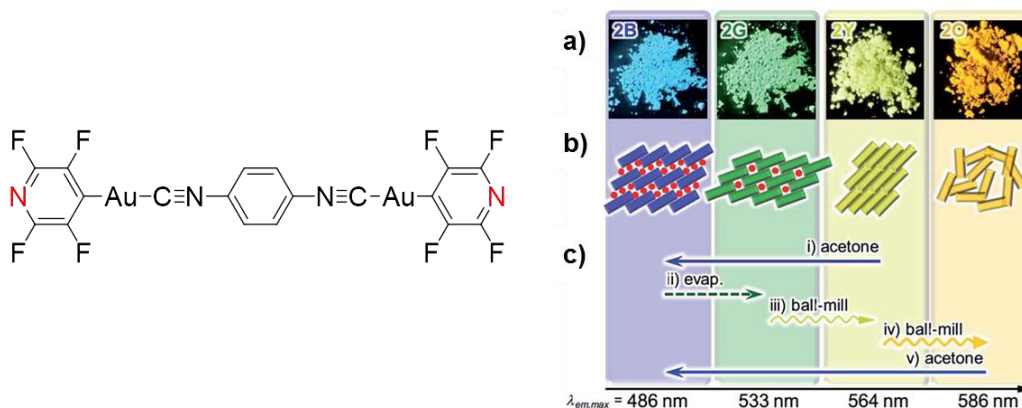
Los dos tipos anteriores de luminiscencia son casos de fotoluminiscencia, es decir, cuando la excitación se lleva a cabo mediante la absorción de fotones de radiación electromagnética. Sin embargo, existen otros tipos de luminiscencia, por ejemplo, quimio, bio, tribo- o radioluminiscencia, dependiendo de la naturaleza de la energía de excitación, reacción química, reacción bioquímica, acción mecánica o energía ionizante.

En nuestro trabajo también hemos estudiados otros tipos de luminiscencia donde la fuente de excitación es de diferente naturaleza. Los materiales luminiscentes que responden a un estímulo externo como la fuerza mecánica, el contacto directo de un disolvente o sus vapores, y la variación de temperatura, alterando su empaquetamiento molecular como respuesta a ese estímulo, y dan lugar a una variación en la longitud de onda de emisión y rendimiento cuántico, exhibiendo cambios en el color y/o intensidad, se les denomina materiales luminiscentes mecanocrómicos solvatocrómicos, vapocrómicos y termocrómicos, respectivamente.<sup>54</sup> En la

---

<sup>54</sup> V. W.-W. Yam, V. K.-M. Au and S. Y.-L. Leung, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 15, 7589–7728.

figura I.14 se muestra un ejemplo de un compuesto organometálico de Au(I) que presenta varios tipos de luminiscencia.<sup>55</sup>



**Figure I.14:** Estructura molecular del diisocianuro de oro(I). a) Fotografías de las formas en polvo mostrando diferentes fotoluminiscencias bajo luz UV a 365 nm. b) Esquema representando los agregados moleculares en estado sólido, en el que una molécula se denota como un rectángulo, con los colores de la correspondiente emisión. Las moléculas de disolvente se denotan como círculos rojos. c) Procedimientos específicos para la interconversión de los cuatro diferentes estados emisores.

El término mecanocromismo se define como el fenómeno en que un material muestra un cambio importante y reversible en el color de su fotoluminiscencia en respuesta a la estimulación mecánica, y posteriormente restaura su color fotoluminiscente inicial por tratamientos externos diferentes a la acción mecánica, tales como la temperatura o exposición a disolventes o a sus vapores.<sup>56</sup>

Sin embargo, es imprescindible tener en cuenta que para desarrollar este tipo de materiales es necesario que las moléculas cumplan tres requisitos indispensables:

- En primer lugar, y el más importante para alcanzar el comportamiento luminiscente mecanocrómico, es que las moléculas de interés deben ser luminiscentes y formar al menos dos estados estables que difieran en su empaquetamiento molecular. Es decir, que presenten al menos dos estados termodinámicamente (meta)estables.
- En segundo lugar, la disposición o conformaciones de los restos conjugados  $\pi$  que dan lugar a la fotoluminiscencia de los materiales, deben ser suficientemente diferentes en los distintos estados agregados. Con lo cual puede provocar un cambio en las propiedades fotofísicas por la formación de excímeros, acoplamiento de excitones,

<sup>55</sup> T. Seki, T. Ozaki, T. Okura, K. Asakura, A. Sakon, H. Uekusa and H. Ito, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 2187–2195.

<sup>56</sup> Y. Sagara, S. Yamane, M. Mitani, C. Weder and T. Kato, *Adv. Mater.* 2016, **28**, 1073–1095.

cambios conformacionales de moléculas individuales y otras interacciones intermoleculares como las interacciones metalofílicas (aurofílicas).

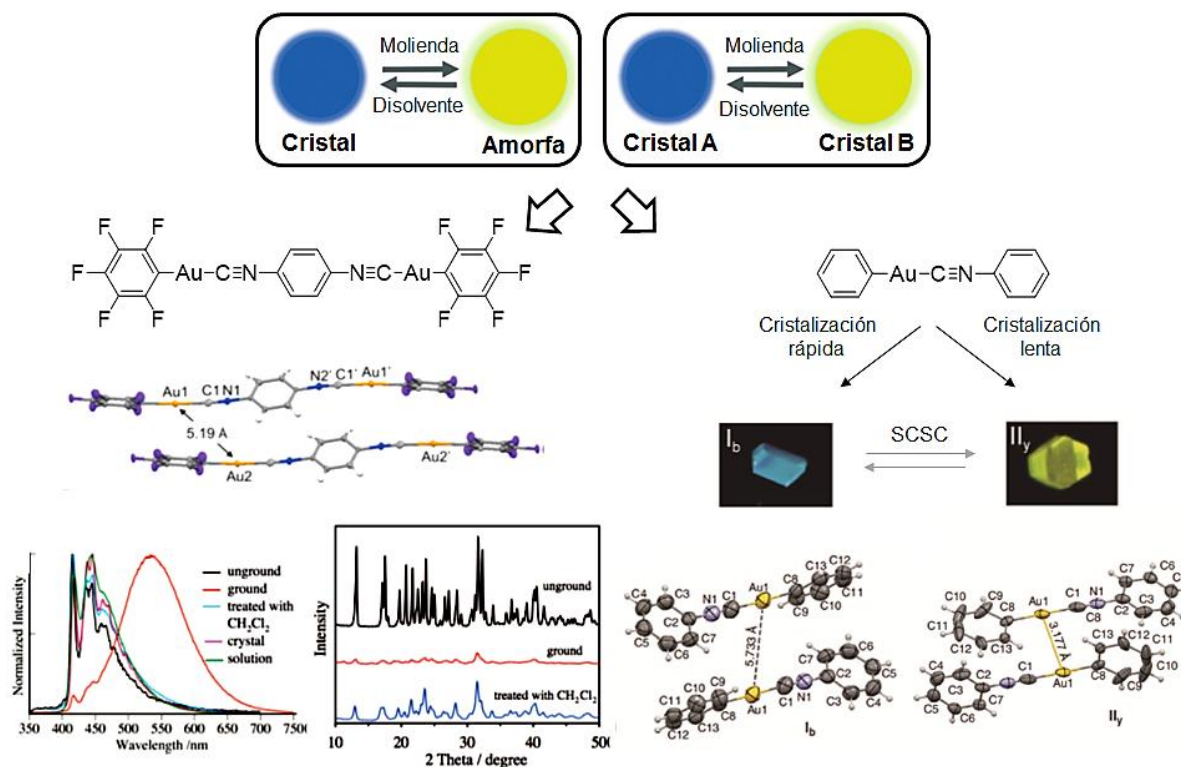
- c) En tercer lugar, debe ser posible cambiar el empaquetamiento molecular por fuerza mecánica, pero de una forma selectiva, ya que si todos los estados moleculares o estados metaestables cambian, no se observarían cambios en la fotoluminiscencia.

El papel de las interacciones intermoleculares es decisivo en compuestos con este tipo de propiedad, ya que son una forma efectiva de conseguir empaquetamientos moleculares termodinámicamente metaestables. Estos empaquetamientos cristalinos similares producen polimorfos cuya principal diferencia son el tipo de interacción intermolecular que presentan. Las más habituales suelen ser enlaces de hidrógeno, interacciones  $\pi$ - $\pi$ , interacciones metalofílicas, interacciones iónicas y de van der Waals. Frecuentemente el cambio de color se produce debido a una transición electrónica desde un estado cristalino a un estado amorfo,<sup>57</sup> pero también hay casos descritos donde la transición se produce a otro estado cristalino diferente del inicial como en el ejemplo de la figura I.15.<sup>58</sup>

---

<sup>57</sup> H. Ito, T. Saito, N. Oshima, N. Kitamura, S. Ishizaka, Y. Hinatsu, M. Wakeshima, M. Kato, K. Tsuge and M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10044–10045.

<sup>58</sup> (a) H. Ito, M. Muromoto, S. Kurenuma, S. Ishizaka, N. Kitamura, H. Sato and T. Seki, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2009. (b) T. Seki, K. Sakurada and H. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 12828–12832.



**Figure I.15:** Ejemplos de dos compuestos que sufren diferentes tipos de transiciones de fase al aplicar la fuerza mecánica sobre el sólido.

Por lo tanto, en fases condensadas, tales como cristales, cristales líquidos, nanopartículas y micelas, las propiedades de luminiscencia de un sistema molecular dado, generalmente sufren una variación significativa según el modo de apilamiento molecular porque las interacciones intermoleculares alteran invariablemente los procesos fotofísicos. De esta manera este tipo de materiales son de interés científico y tecnológico ya que tienen unas propiedades únicas que les hacen tener posible aplicación en sensores, almacenamientos de memoria y aplicaciones biológicas o sanitarias.<sup>59,60,61</sup>

<sup>59</sup> Y. Sagara and T. Kato, *Nat. Chem.*, 2009, **1**, 605–610.

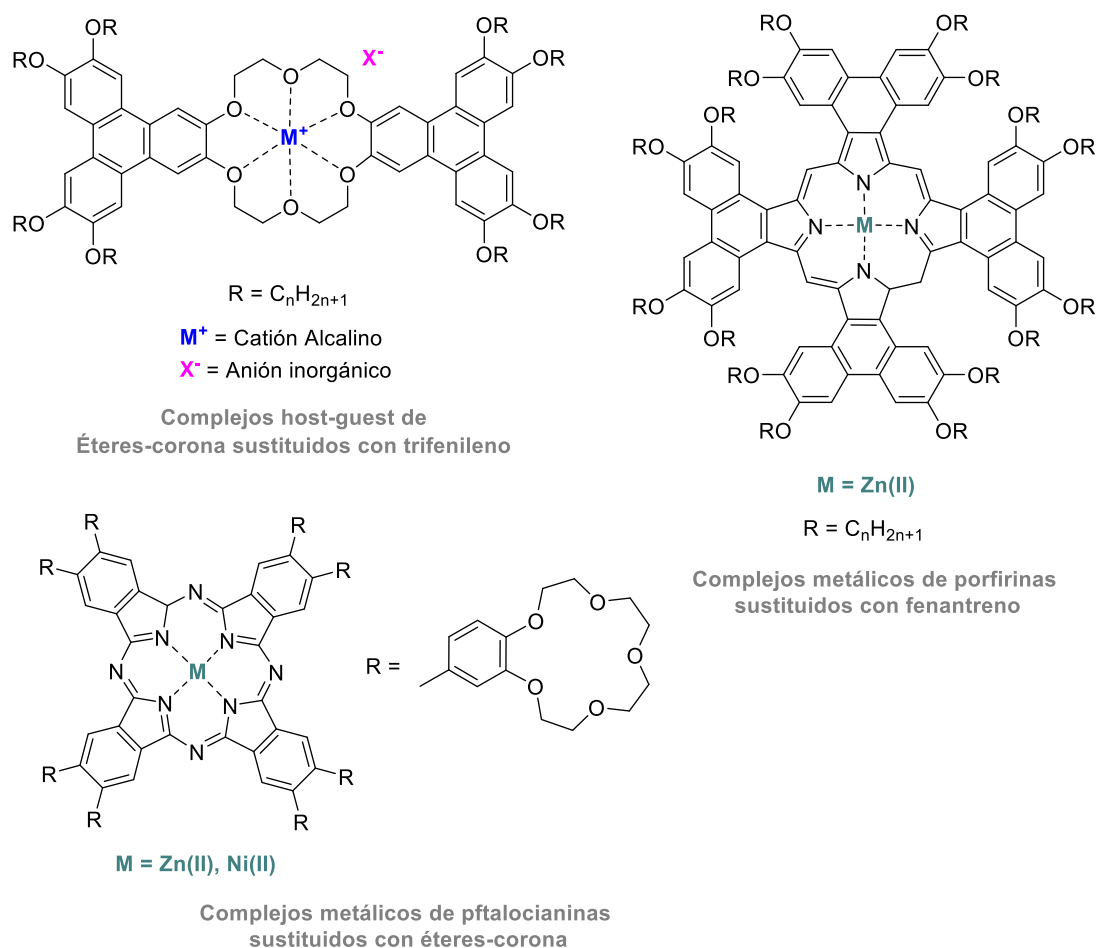
<sup>60</sup> T. Mutai, H. Satou and K. Araki, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 685–687.

<sup>61</sup> (a) S. Yamane, K. Tanabe, Y. Sagara and T. Kato, *Top. Curr. Chem.*, 2012, **318**, 395–405. (b) T. Kato, Y. Shoji, M. Yoshio, S. Yamane and T. Yasuda, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, 2010, **68**, 1169–1174.

## I.4. Conductividad en sistemas nanoestructurados

La combinación de los campos de la química de los materiales, donde se incluyen los cristales líquidos y polímeros, con la química supramolecular, permite obtener una amplia gama de materiales funcionales (Figura I.16).<sup>62</sup>

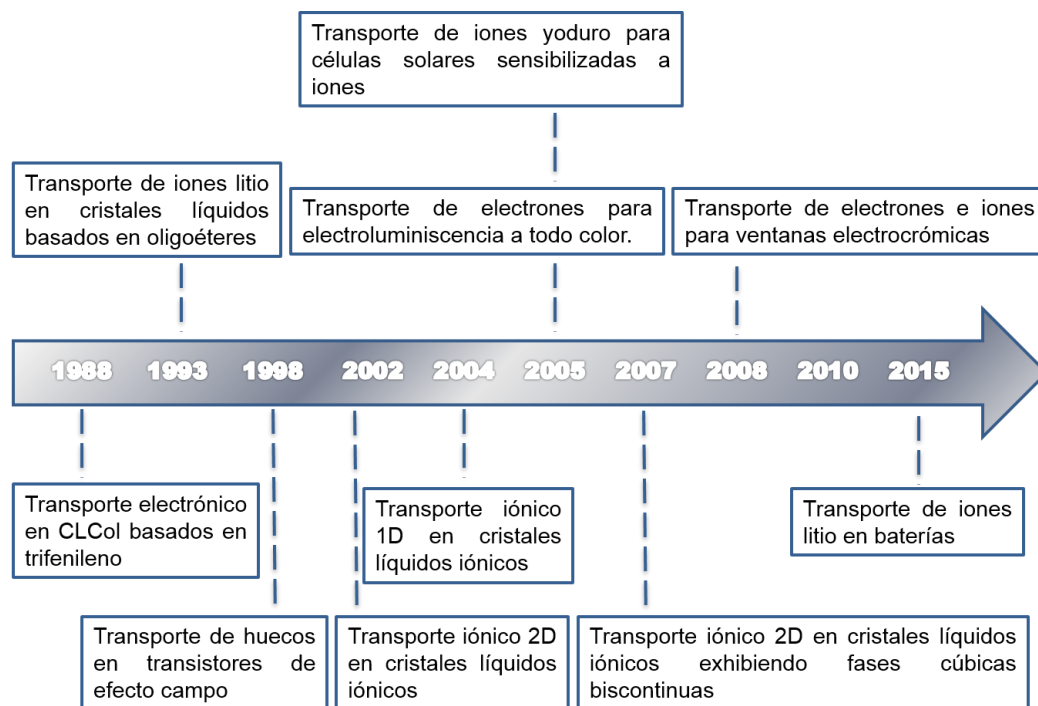
El control de las interacciones y la forma molecular constituye el principal método de obtención de nanoestructuras, con una forma definida de segregación y autoensamblaje, dirigida principalmente a una aplicación concreta. Los líquidos y Cristales Líquidos son los estados más convenientes y versátiles para utilizar y construir este tipo de sistemas, ya que aunque no son los más ordenados, tienen la ventaja de que siempre existe un cierto grado de movilidad. Esta movilidad puede ser inducida y modificada aplicando campos externos, como por ejemplo campos eléctricos, magnéticos o de fuerza, y controlar el orden en la alineación de las moléculas constituyentes.



**Figura I.16:** Ejemplos de Metalomesógenos constituidos por ligandos mixtos.

<sup>62</sup> T. Kato, M. Yoshio, T. Ichikawa, B. Soberats, H. Ohno and M. Funahashi, *Nature Reviews.*, 2017, **2**, 17001.

En los últimos 30 años se ha dirigido mucha atención al desarrollo de materiales funcionales con propiedades de conductividad, ya sean materiales moleculares capaces de transportar carga, energía, iones, o pequeñas moléculas a distancias cortas en una dirección predefinida (Figura I.17).<sup>63,64,65</sup>



**Figura I.17:** Desarrollo de cristales líquidos para el transporte desde 1988.

<sup>63</sup> (a) N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, M. V. Jesudason, P. F. Knowles and G. Williams, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **152**, 94–99. (b) D. Adam, F. Closs, T. Frey, D. Funhoff, D. Haarer, P. Schuhmacher, and K. Siemensmeyer, *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **70**, 457–460. (c) D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbachi, H. Ringsdorf and D. Haarer, *Nature*, 1994 **371**, 141–143. (d) F. Garnier, R. Hajlaoui, A. El Kassmi, G. Horowitz, L. Laigre, W. Porzio, M. Armanini and F. Provasoli, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 3334–3339. (e) W. Pisula, X. Feng and K. Müllen, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 3634–3649. (f) M. O'Neill and S. M. Kelly, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1135–1146.

<sup>64</sup> (a) T. Ohtake, M. Ogasawara, K. Ito-Akita, N. Nishina, S. Ujiie, H. Ohno and T. Kato, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 782–789. (b) M. Yoshio. et al. *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 351–354. (c) H. Shimura, M. Yoshio, K. Hoshino, T. Mukai, H. Ohno and T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 1759–1765.

<sup>65</sup> (a) (b) M. Zhou, P. R. Nemade, X. Lu, X. Zeng, E. S. Hatakeyama, R. D. Noble and D. L. Gin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 9574–9575.

### I.4.1. Conductividad iónica

El transporte de iones es un proceso muy presente en la naturaleza y extremadamente importante, pero no sólo en procesos biológicos sino también en avanzados procesos de dispositivos electrónicos. Hoy en día, hay grandes estudios relacionados con el fenómeno de transporte de iones de manera selectiva y eficaz, intentando simular y entender el mecanismo por el cual las proteínas pasan selectivamente a través de la membrana. De manera tradicional se han empleado como nanocanales sintéticos a los éteres-corona funcionalizados diversamente y ciclodextrinas, entre otros.<sup>66</sup>

Los CLIs son candidatos muy prometedores para el diseño de materiales adaptables, nanoestructurados y conductores iónicos anisotrópicos de utilidad en electrónica molecular, baterías, pilas de combustible y condensadores.<sup>67</sup> Los iones actúan como portadores de carga y la conductividad iónica depende de la dirección en la cual se mida debido a la organización estructural anisotrópica. Dependiendo del tipo de mesofase formada, se pueden obtener materiales nanoestructurados que sean conductores iónicos a largo alcance en una dimensión (columnares),<sup>68</sup> dos dimensiones (escméticas)<sup>69</sup> o tres (cúbicas)<sup>70</sup> (Figura I.18).

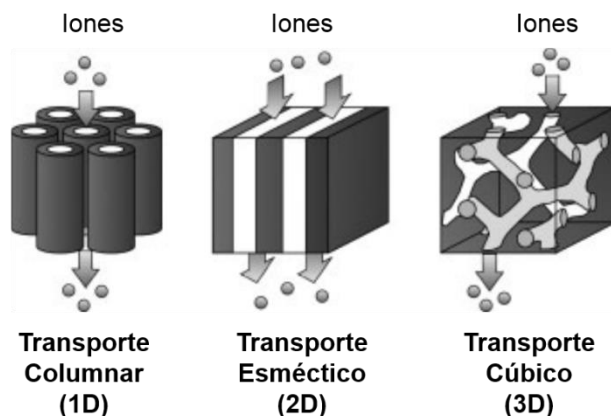
<sup>66</sup> (a) C. F. van Nostrum, S. J. Picken, A.-J. Schouten and R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 9957–9965. (b) K. Kimura, M. Hirao, and M. Yokoyama, *J. Mater. Chem.*, 1991, **1**, 293–294.

<sup>67</sup> (a) Y. Shirota and H. Kageyama, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 953–1010. (b) D. Högberg, B. Soberats, S. Uchida, L. Kloo, H. Segawa and T. Kato, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 6496–6502. (c) J. Sakuda, E. Hosono, M. Yoshio, T. Ichikawa, T. Matsumoto, H. Ohno, H. Zhou and T. Kato, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 1206–1212. (d) R. D. Costa, F. Werner, X. J. Wang, P. Groninger, S. Feihl, F. T. U. Kohler, P. Wasserscheid, S. Hibler, R. Beranek, K. Meyer and D. M. Guldi, *Adv. Energy Mater.*, 2013, **3**, 657–665.

<sup>68</sup> (a) M. Yoshio, T. Mukai, H. Ohno and T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 994–995. (b) M. Yoshio, T. Kagata, K. Hoshino, T. Mukai, H. Ohno and T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 5570–5577.

<sup>69</sup> K. Kishimoto, M. Yoshio, T. Mukai, M. Yoshizawa, H. Ohno and T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3196–3197. (b) K. Kishimoto, T. Suzawa, T. Yokota, T. Mukai, H. Ohno and T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 15618–15623.

<sup>70</sup> (a) T. Ichikawa, M. Yoshio, A. Hamasaki, T. Mukai, H. Ohno and T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 10662–10663. (b) B.-K. Cho, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 395–405. (c) T. Ichikawa, M. Yoshio, A. Hamasaki, S. Taguchi, F. Liu, X. B. Zeng, G. Ungar, H. Ohno and T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 2634–2643. (d) T. Sakamoto, T. Ogawa, H. Nada, K. Nakatsuji, M. Mitani, B. Soberats, K. Kawata, M. Yoshio, H. Tomioka, T. Sasaki, M. Kimura, M. Henmi and T. Kato, *Adv. Sci.*, 2018, **5**, 1700405.



**Figura I.18:** Representación esquemática de los tres tipos de transporte de iones en CLIs.

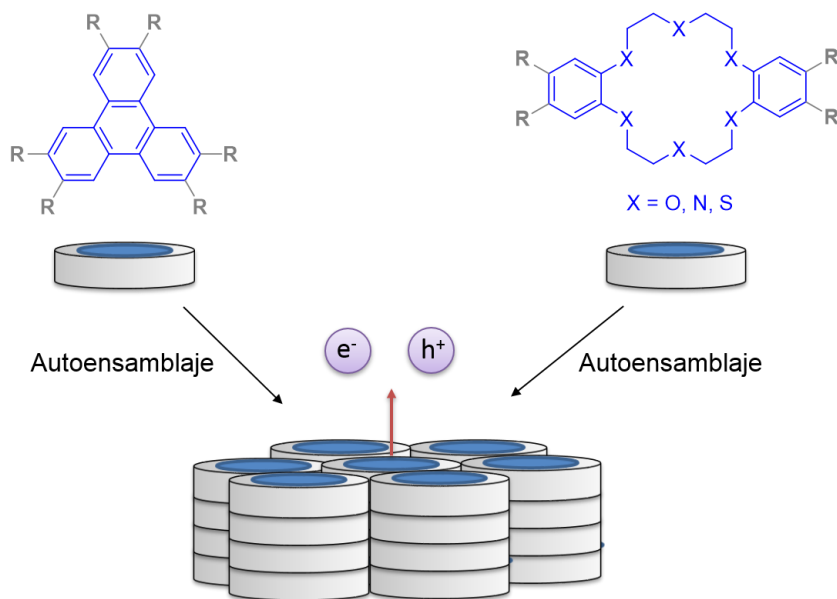
### I.4.2. Conductividad electrónica

Un ejemplo de este tipo de materiales son los canales y cables moleculares de una dimensión, que a primera vista parecen diferentes, pero tienen unos principios básicos sorprendentemente similares. En la figura I.19 se observa como son necesarios diferentes tipos de moléculas para abordar distintos tipos de conductividad, en función del objetivo que se quiera conseguir.<sup>71</sup> Moléculas individuales ricas en electrones, como es el caso de compuestos aromáticos o metales, proporcionan unidades adecuadas para la construcción de cables; mientras que moléculas con una cierta tendencia a producir interacciones polares, como el caso de éteres-corona, ciclodextrinas y ftalocianinas, son adecuadas para su aplicación como canales. En ambos casos, es necesario la presencia de unidades alrededor que actúan de separador, y asimismo que permitan la existencia de diferentes tipos de interacciones (enlaces de hidrógeno, interacciones metal-metal, etc) para una mejor agregación y autoensamblaje de las unidades.<sup>72</sup>

<sup>71</sup> (a) C. F. van Nostrum, *Adv. Mater.*, 1996, **8**, 1027-1030. (b) X. Feng, V. Marcon, W. Pisula, M. R. Hansen, J. Kirkpatrick, F. Grozema, D. Andrienko, K. Kremer and K. Müllen, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 421-426. (c) M. Kumar and S. Kumar, *Polym. J.*, 2017, **49**, 85-111.

<sup>72</sup> S. Laschat, A. Baro, T. Wöhrle and J. Kirres, *Liq. Cryst. Today.*, 2016, **25**, 48-60.





**Figura I.19:** Diseño de cristales líquidos para el transporte de carga (electrón o hueco). La nanosegregación de discos con núcleos aromáticos conjugados  $\pi$  (azul) y las cadenas de alcoxi o alquilo circundantes (R, gris).

En cristales líquidos con mesofases columnares, como es el caso de la mayoría de los derivados del trifenileno, el transporte del portador de carga es diferente al de un semiconductor orgánico e inorgánico tradicional. Los electrones se mueven en los estados  $\pi$  deslocalizados, generados por la superposición de los orbitales p de los átomos de carbono en el plano de los núcleos aromáticos. En este caso, este solapamiento no es suficiente para formar una brecha de energía (*gap*) grande entre el orbital molecular más alto en energía ocupado (HOMO) y el más bajo desocupado (LUMO); por tanto, no existen portadores de carga intrínsecos, sino que estos materiales son semiconductores extrínsecos (tipo n y p) desordenados. En las mesofases columnares, el transporte de electrones y huecos solo es posible de forma paralela a las columnas a lo largo de los centros aromáticos mesógenos apilados. El intercambio de portadores de carga entre columnas vecinas está fuertemente impedido debido a las cadenas de alquilo aislantes.<sup>73</sup>

Se han desarrollado moléculas tipo varilla que exhiben mesofases esmécticas con una movilidad más alta que los columnares, debido al transporte de carga 2D sobre el apilamiento

<sup>73</sup>(a) N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, B. Movaghar, K. J. Donovan and T. Kreouzis, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1995, **52**, 13274–13280. (b) N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements and B. Movaghar, *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**, 3207–3216. (c) L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend and J. D. MacKenzie, *Science*, 2001, **293**, 1119–1122. (d) G. Horowitz, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 365–377.

$\pi$ - $\pi$  intermolecular e interacciones CH- $\pi$  entre moléculas vecinas similares a barras.<sup>74</sup> También se han probado cristales líquidos nemáticos como materiales de transporte debido a su fácil alineamiento molecular y su transporte de carga 3D, desarrollando excelentes dispositivos electrónicos.<sup>75</sup>

---

<sup>74</sup> (a) M. Funahashi and J. Hanna, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 594–598. (b) H. Iino, T. Usui and J. Hanna, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 6828.

<sup>75</sup> (a) K. Sun, Z. Xiao, S. Lu, W. Zajaczkowski, W. Pisula, E. Hanssen, J. M. White, R. M. Williamson, J. Subbiah, J. Ouyang, A. B. Holmes, W. W.H. Wong and D. J. Jones, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 6013. (b) K. L. Woon, M. P. Alred, P. Vlachos, G. H. Mehl, T. Stirner, S. M. Kelly and M. O'Neill, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 2311–2317.

## II. CAPITULO I

---

# *Cristales Líquidos basados en Diaza-Eteres Corona*

---

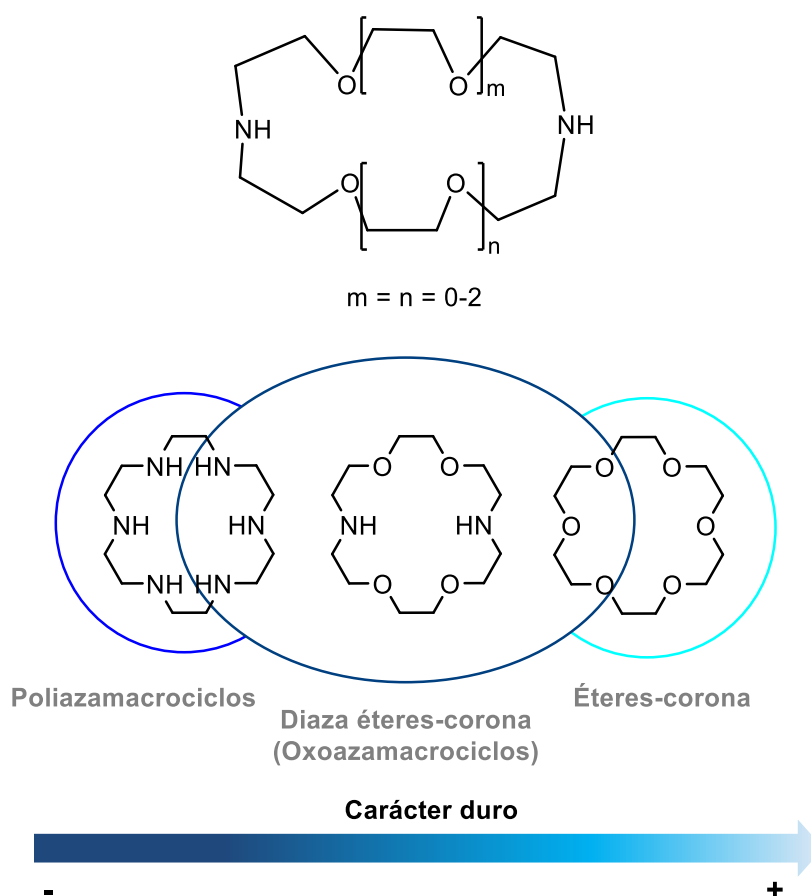


## II.1. INTRODUCCION

### II.1.1. Aza-Eteres Corona

#### II.1.1.1. Antecedentes

Los aza-corona son compuestos macrocíclicos similares a los éteres corona, pero uno o dos átomos de oxígeno en la estructura han sido sustituidos por átomos de nitrógeno, por tanto también se les denomina *oxaazamacrociclos*. El primer ejemplo de un oxaaza-macrociclo (figura II.1, arriba) fue obtenido por J.-M. Lehn y colaboradores.<sup>1,2</sup>



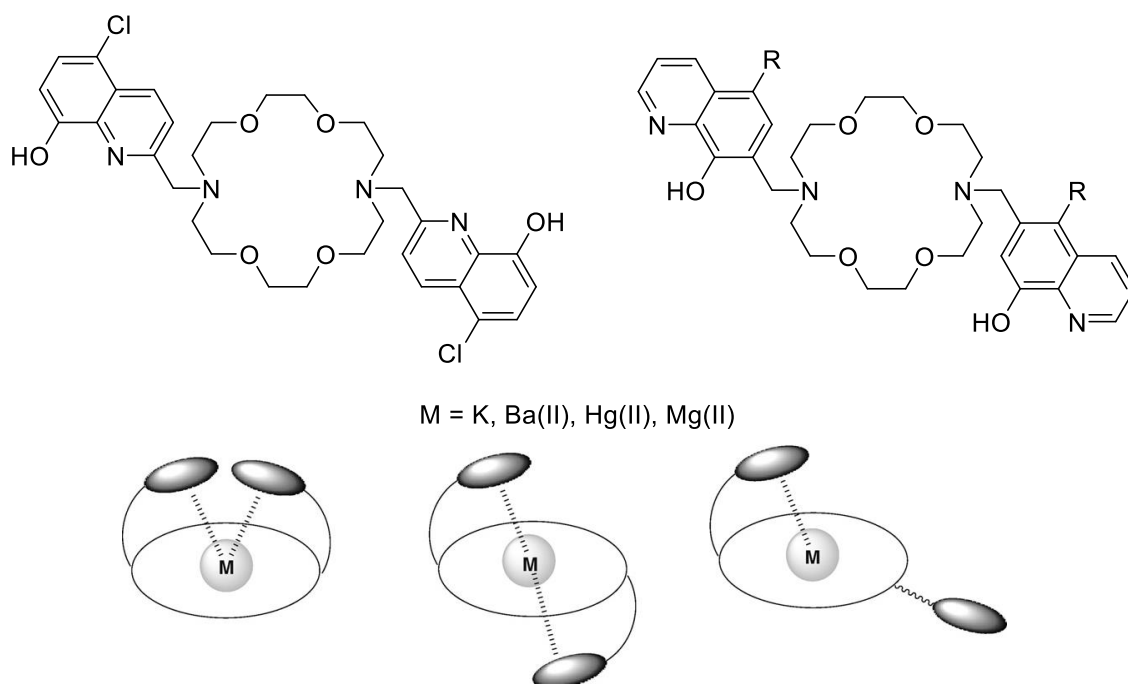
**Figura II.1:** Primer ejemplo de oxaaza-macrociclo (arriba); representación esquemática de la combinación de características (abajo).

Los heteroátomos que poseen los macrociclos marcan el comportamiento del ligando para coordinar un sustrato determinado de manera selectiva. De esta manera los diaza éteres-corona

<sup>1</sup> B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, "Macrocyclic Chemistry: Aspects of Organic and Inorganic Supramolecular Chemistry", Weinheim, New York, Basel, Cambridge: VCH (1992).

<sup>2</sup> J.-M. Lehn. U. S. Patent 3888 877, 1975.

presentan un peculiar comportamiento ya que poseen propiedades intermedias entre los éteres-corona y los poliaza-macrociclos (Figura II.1, abajo). Los átomos de nitrógeno con su carácter medianamente duro tienden a establecer interacciones más estables con la mayoría de metales de transición, y en cambio los átomos de oxígeno ofrecen una coordinación más estable con metales alcalinos y alcalinotérreos debido a su carácter más duro. Esto da lugar a que los diaza-éteres corona sean ligandos muy versátiles y muy utilizados, puesto que pueden abarcar una gran variedad de cationes para coordinarse. Un claro ejemplo es la combinación de la capacidad coordinativa de la unidad 8-hidroxiquinolina con la de los receptores macrocíclicos para el reconocimiento específico de cationes metálicos.<sup>3</sup> En la figura II.2 se muestra un conjunto de sensores que, tras la adición de los iones metálicos, tienen lugar diferentes modos de coordinación que influyen en las propiedades fotofísicas.



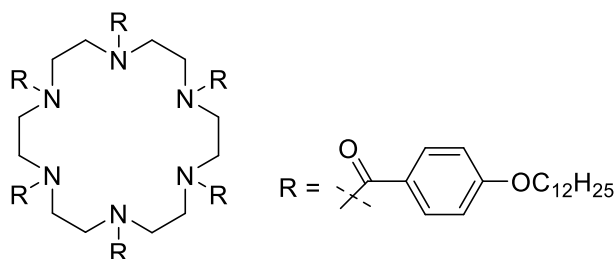
**Figura II.2:** Ejemplo de aplicación de un diaza-éter corona conectado mediante el N a un grupo 8-hidroxiquinolina, como sensor de iones metálicos.

<sup>3</sup> R. T. Bronson, J. S. Bradshaw, P. B. Savage, S. Fuangswasdi, S. C. Lee, K. E. Krakowiak and R. M. Izatt, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 4752–4758.

### II.1.1.2. Cristales líquidos basados en aza-éteres corona: propiedades y aplicaciones

Aparte del reconocimiento molecular,<sup>4</sup> otro campo de investigación que ha experimentado una gran evolución empleando este tipo de compuestos es el de cristales líquidos.<sup>5,6</sup>

La primera funcionalización de un aza-éter corona con cadenas promesógenas fue llevada a cabo por Lehn en 1985 (Figura II.3), aunque fue en 1976 cuando se sintetizó el primer poliaza-macrocielo con *pendant-arms*.<sup>7</sup> Estos aza-corona sustituidos eran cristales líquidos termótropos y mostraban mesofases columnares hexagonales.<sup>8</sup> Posteriormente el grupo de Matsuda presentó los primeros cristales líquidos éteres corona sustituidos que poseían mesofases nemáticas.<sup>9</sup>



**Figura II.3:** Primer cristal líquido aza éter-corona sustituido.

Desde entonces la combinación de diaza éteres-corona con grupos pro ó mesogénicos ha proporcionado multitud de materiales híbridos que poseen propiedades y características de ambas unidades: el orden cristalino del cristal líquido en la mesofase y la capacidad de formar complejos selectivamente con diferentes cationes. De hecho, el estudio de la influencia del éter-

<sup>4</sup> (a) A. M. Costero, S. Peransi and K. Gloeb, *Tetrahedron*., 2006, **62**, 2671–2676. (b) S. Amatori, G. Ambrosi, E. Borgogelli, M. Fanelli, M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi, E. Macedi, M. Micheloni, P. Paoli, P. Rossi and A. Tassoni, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 4560–4569.

<sup>5</sup> (a) M. Kaller and S. Laschat, *Top. Curr. Chem.*, 2011, **318**, 109–192. (b) M. Kaller, A. Baro and S. Laschat, *Liquid crystal crown ethers and related compounds*, in *Handbook of liquid crystals, Nanostructured and Amphiphilic Liquid Crystals*, ed. J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson and P. Raynes, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd edn, **2014**, vol. 6, pp. 335.

<sup>6</sup> (a) S. Shinkai, K. Shimamoto, O. Monobe and M. Sisido, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1989, **10**, 361–366. (b) S. Shinkai, T. Nishi, A. Ikeda, T. Matsuda, K. Shimamoto and O. Monobe, *Chem. Commun.*, 1990, 303–304. (c) T. Nishi, A. Ikeda, T. Matsuda and S. Shinkai, *Chem. Commun.*, 1991, 339–341. (d) V. Percec, G. Johansson and R. Rodenhouse, *Macromolecules*., 1992, **25**, 2563–2565.

<sup>7</sup> *Pendant-arms* o brazos colgantes es un término utilizado por primera vez en 1980 para definir ligandos macrocíclicos sustituidos lateralmente por átomos dadores. (a) K. P. Wainwright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, 2117–2120. (b) H. Setetter and W. Frank, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1976, **15**, 686–686.

<sup>8</sup> J.M. Lehn, J. Malthête and A.M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1985, 1794–1796.

<sup>9</sup> G.X. He, F. Wada, K. Kikukawa and T. Matsuda, *Chem. Commun.*, 1987, 1294–1296.

corona en las propiedades térmicas del sustituyente mesógeno, así como el comportamiento una vez que se forman complejos con este tipo de ligandos, son temas fundamentales y de continua investigación recogidos en varias revisiones.<sup>5a,10,11</sup> Para facilitar el estudio sobre las relaciones estructura-propiedades de estos sistemas híbridos, se ha recogido de manera resumida y esquemática una representación de la disposición entre los sustituyentes mesomórficos y el *core* corona como se ilustra en la figura II.4. Según la posición de funcionalización de los sustituyentes y el *core* corona, el diseño molecular de los éteres corona mesogénicos puede variar, y da lugar a 5 representaciones esquemáticas o clasificación: i) Éteres-corona terminales unidos con sustituyentes en forma de varilla (*rod*);<sup>12</sup> ii) Moléculas en forma de barra con éteres-corona adheridos lateralmente;<sup>13</sup> iii) Éteres-corona centrales sustituidos lateralmente con moléculas en forma de varilla; iv) Éteres-corona terminales sustituidos con moléculas en forma de cono;<sup>14</sup> v) Éteres-corona centrales con más de un sustituyente periférico.<sup>15,16,17</sup>

<sup>10</sup> (a) O. B. Akopova, *J. Struct Chem.*, 2006, **47**, 120–129. (b) A. J. Blake, D. W. Bruce, I. A. Fallis, S. Parsons, H. Richtzenhain, S. A. Ross and M. Schröder, *Philos Trans R Soc London, Ser A.*, 1996, **354**, 395–414.

<sup>11</sup> (a) G. X. He, F. Wada, K. Kikukawa and T. Matsuda, *J. Org Chem.*, 1990, **55**, 541–548. (b) G. X. He, F. Wada, K. Kikukawa, S. Shinkai and T. Matsuda, *J. Org Chem.*, 1990, **55**, 548–554.

<sup>12</sup> Y. He, M. Xie, L. Li and L. Liao, *Mol Cryst Liq Cryst.*, 1997, **304**, 165–169.

<sup>13</sup> (a) R. Plehnert, J. A. Schröter and C. Tschierske, *Langmuir.*, 1998, **14**, 5245–5249. (b) C. Tschierske, *J Mater Chem.*, 1998, **8**, 1485–1508.

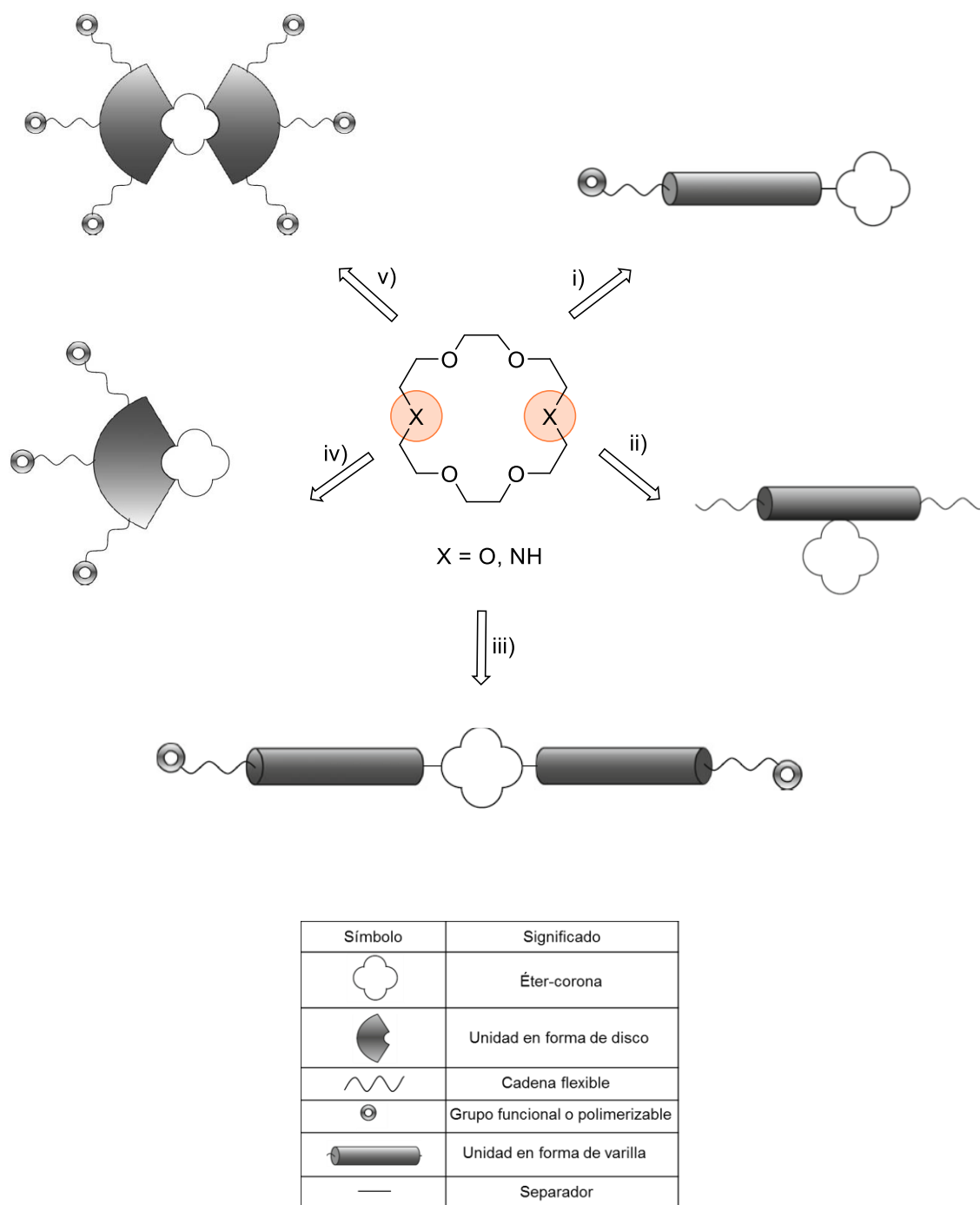
<sup>14</sup> (a) V. Percec, G. Johansson, J. Heck, G. Ungar and S. V. Batty, *J Chem Soc Perkin Trans 1.*, 1993, 1411–1420. (b) G. Johansson, V. Percec, G. Ungar and D. Abramic, *J Chem Soc Perkin Trans 1.*, 1994, 447–459.

<sup>15</sup> (a) J. Malthête, D. Poupinet, R. Vilanove, J. M. Lehn and *J Chem Soc Chem Commun.*, 1989, 1016–1019. (b) C. Mertesdorf and H. Ringsdorf, *Liq Cryst.*, 1989, **5**, 1757–1772.

<sup>16</sup> (a) G. Lattermann, *Mol Cryst Liq Cryst.*, 1990, **182**, 299–311. (b) D. Tatarsky, K. Banerjee and W. T. Ford, *Chem Mater.*, 1990, **2**, 138–141. (c) A. Liebmann, C. Mertesdorf, T. Plesnivý, H. Ringsdorf and J. H. Wendorff, *Angew Chem.*, 1991, **103**, 1358–1361. *Angew Chem Int Ed.*, **30**, 1375–1377.

<sup>17</sup> (a) T. Hirose, S. Tanaka, Y. Aoki and H. Nohira, *Chem Lett.*, 2000, **11**, 1290–1291. (b) J. Yan, R. Tang, B. Zhang, X. Zhu, F. Xi, Z. Li and E. Chen, *Macromolecules.*, 2009, **42**, 8451–8459.

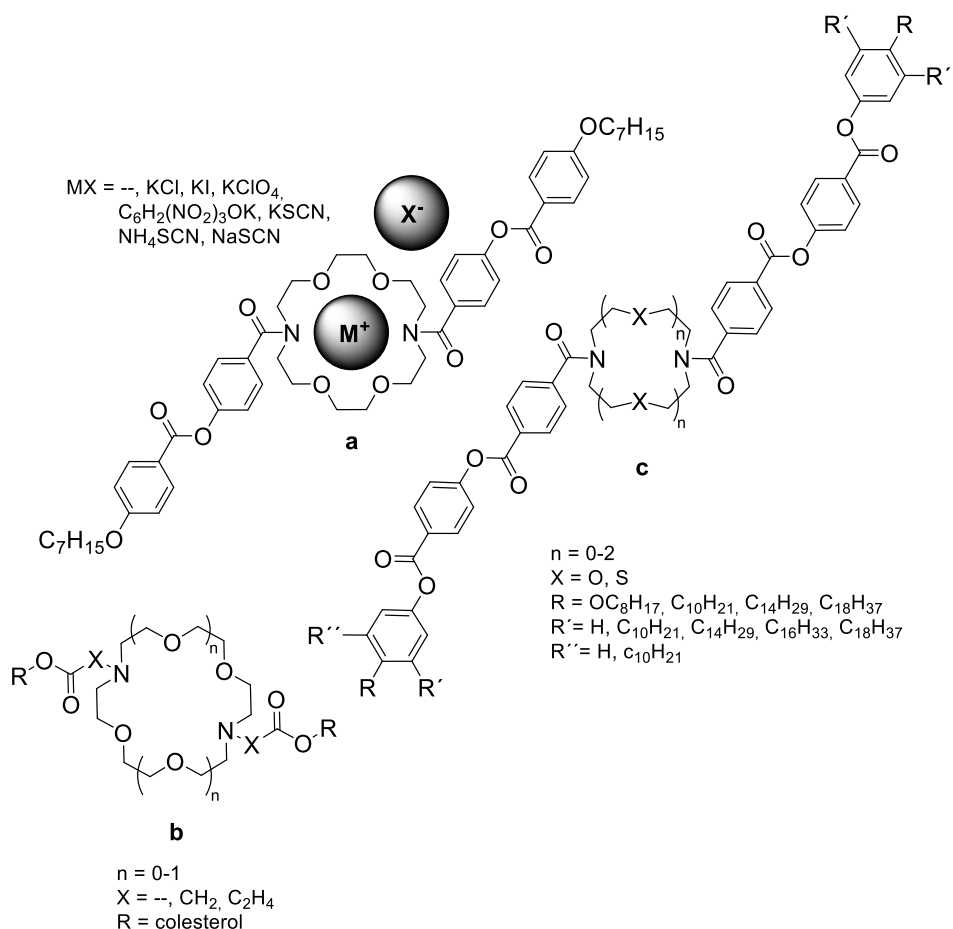




**Figura II.4:** Representación esquemática de los diferentes tipos de Éteres-corona y Diaza Éteres-corona mesogénicos funcionalizados.

Una de las disposiciones más estudiadas y desarrolladas ha sido la de éteres-corona centrales sustituidos lateralmente con moléculas en forma de varilla. Para formar este tipo de disposición en los cristales líquidos, el core *diaza[18]corona-6* es uno de los más empleados, entre otros como *4,40-diaminodibenzo[18]corona-6*, y un tio-éter corona nombrado como *(HO)<sub>2</sub>[14]aneS<sub>4</sub>*.

El grupo de *Xie* presentó los primeros aza-corona cuyos grupos laterales eran dos ácidos mesogénico 4-[(4-(heptiloxi)bencil)oxi] unidos al átomo de N del corona (Figura II.5a). Estos presentaban una mesofase nemática con un intervalo pequeño pero, tras complejar con sales metálicas, desaparecía la mesogenia.<sup>18</sup> Asimismo, en artículos posteriores *Xie* y *Goodby* estudiaron, en derivados diaza-corona y otros hetero-corona (Figura II.5b y c), los efectos en el comportamiento de cristal líquido cuando se varía la cavidad del *core*, los sustituyentes laterales y el espaciador entre ambas unidades.<sup>19</sup>



**Figura II.5:** Algunos ejemplos estudiados por *Xie* y *Goodby*: a) Diferentes complejos con sales alcalinas del derivado 4-[(4-(heptiloxi)bencil)oxi]; b) Aza-corona derivado con unidades terminales de colesterol con distintos espaciadores; c) Diaza éteres-corona con diferentes heteroátomos, tamaños de cavidad y sustituyentes terminales.

<sup>18</sup> (a) M. Xie, J. Qin, F. Hong and L. Wang, *Mol Cryst Liq Cryst.*, 1991, **209**, 309–318. (b) P. A. Heiney, M. R. Stetzer, O. Y. Mindyuk, E. DiMasi, A. R. McGhie, H. Liu and A. B. I. Smith, *J Phys Chem B.*, 1999, **103**, 6206–6214.

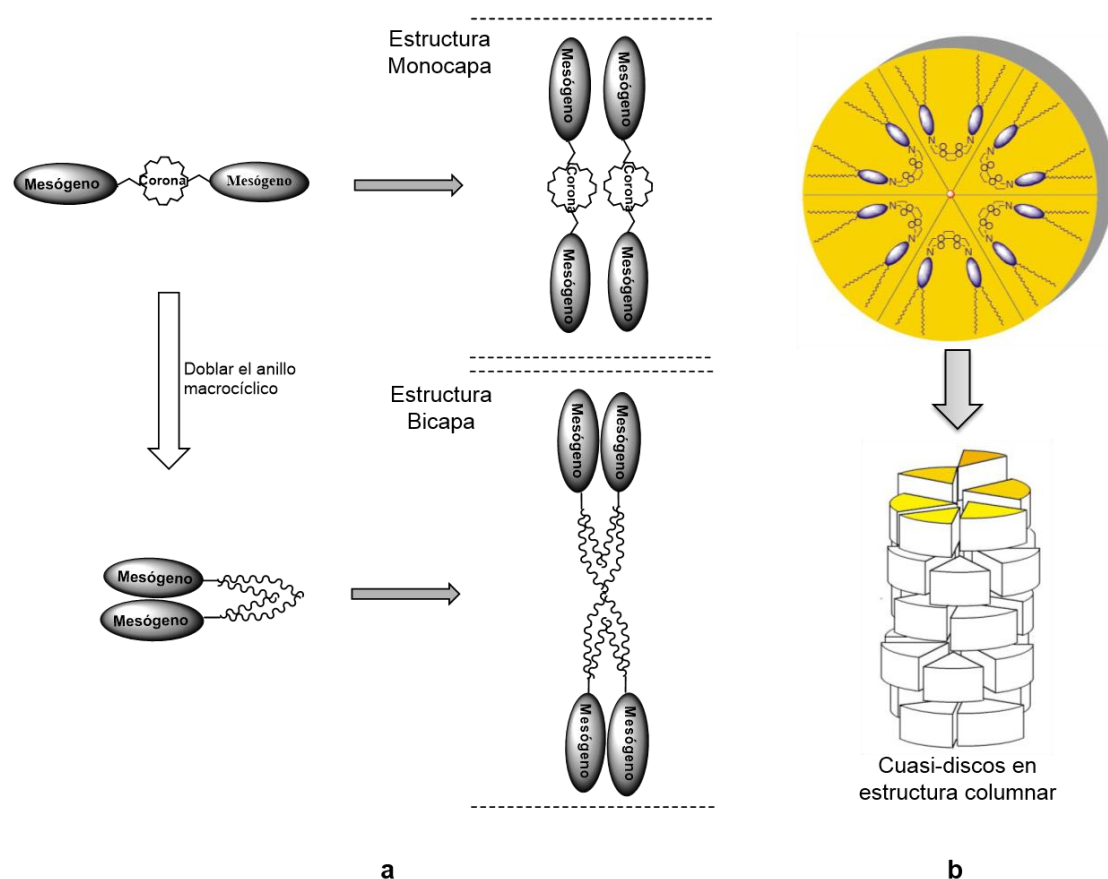
<sup>19</sup> (a) M. Xie, S. Liu, G. Liu, L. Li and Q. Jiang, *Liq Cryst.*, 1996, **21**, 313–316. (b). R. P. Tuffin, K. J. Toyne and J. W. Goodby, *J Mater Chem.*, 1995, **5**, 2093–2104. (c) R. P. Tuffin, K. J. Toyne and J. W. Goodby, *J Mater Chem.*, 1996, **6**, 1271–1282.

En primer lugar se estudiaron los efectos que producen los diferentes tamaños y heteroátomos en los anillos centrales. Se observó que los anillos más grandes y los heteroátomos de S facilitan la desaparición de la mesogenia. Con ello se producen mesofases más desordenadas (nemáticas) ya que la unidad tiene mayor flexibilidad; en cambio cuando los anillos son más pequeños, hay una mayor rigidez en el sistema y se observan mesofases más ordenadas, como es el caso de las esmécticas.

Cristales líquidos derivados de éteres corona tienen normalmente una mesofase bien organizada debido a fenómenos de agregación por la interacción entre los restos aromáticos, el poliéter y los fragmentos alifáticos, que dan lugar a mesofases nemáticas columnares o lamelares. Investigaciones posteriores revelaron la dependencia de las propiedades mesomórficas sobre el tipo de sustitución en los extremos (dicatenar, tetracatenar y hexacatenar) y el número de sustituyentes de alquilo terminal.<sup>19c,20</sup> A medida que aumenta el número de cadenas alquílicas, las temperaturas de aclaramiento son menores. Esto también afecta a la disposición que pueden adoptar estas moléculas a la hora de ordenarse y apilarse para formar una u otro tipo de mesofase (Figura II.6).

---

<sup>20</sup> J. W. Goodby, G. H. Mehl, I. M. Saez, R. P. Tuffin, G. Mackenzie, R. Auzély-Velty, T. Benvegnu and D. Plusquellec, *Chem. Commun.*, 1998, 2057–2070.



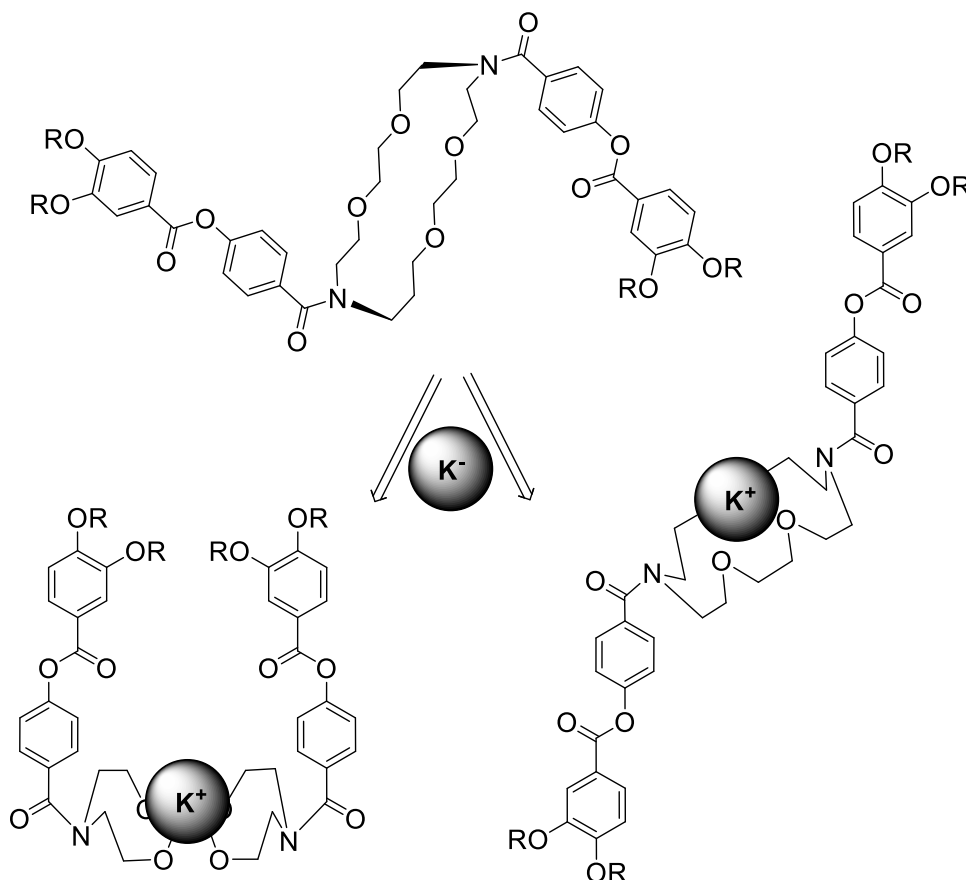
**Figura II.6:** Autoensamblaje de materiales macrocíclicos: a) formación de estructuras en forma de varilla en monocapas y/o bicapas da lugar a mesofases escméticas; (b) moléculas plegadas en forma de cuasi-disco que a su vez se autoorganizan para dar columnas.

Por lo tanto, en la mayoría de estudios realizados, el comportamiento de cristal líquido de moléculas conteniendo diaza éteres-corona está controlado por la cavidad del core, los sustituyentes laterales y el aducto que se forma con las sales metálicas.<sup>21</sup>

Es muy importante destacar que tanto el catión como el anión de la sal metálica que se utiliza para obtener aductos con el core corona, juega un papel fundamental, cada uno por separado, en las propiedades que poseen estos sistemas. Las características determinadas de los cationes y los aniones pueden cambiar de manera muy notable el comportamiento de cristal líquido, pudiendo por ejemplo, generar mesomorfismo a partir de compuestos no mesomórficos o inducir la formación de fases más ordenadas. En otros casos, solo cambia el intervalo

<sup>21</sup> K. Bader, M. M. Neidhardt, T. Wöhrle, R. Forschner, A. Baro, F. Giesselmann and S. Laschat, *Soft Matter.*, 2017,**13**, 8379-8391.

mesógeno, o se pierde, e incluso se ha reportado que los aniones suaves estabilizan significativamente las mesofases (Figura II.7).<sup>22,23,24,25</sup>



**Figura II.7:** La estructura del diaza éter-corona se pliega o se despliega para dar una estructura similar a una varilla al agregar iones metálicos y la temperatura de transición aumenta.

<sup>22</sup> (a) V. Percec, G. Johansson, G. Ungar and J. P. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 9855–9866. (b) V. Percec, W. D. Cho, G. Ungar and D. J. P. Yeardley, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 2011–2025. (c) N. Steinke, W. Frey, A. Baro, S. Laschat, C. Drees, M. Nimtz, C. Hägele and F. Giesselmann, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 1026–1035. (d) N. Steinke, M. Jahr, M. Lehmann, A. Baro, W. Frey, S. Tussetschläger, S. Sauer and S. Laschat, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 645–654.

<sup>23</sup> (a) J. Arias, M. Bardají and P. Espinet, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 4990–4999. (b) J. Arias, M. Bardají and P. Espinet, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 3559–3567. (c) S. Coco, C. Cordovilla, P. Espinet, J.-L. Gallani, D. Guillon and B. Donnio, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 1210–1218. (d) N. Steinke, M. Kaller, M. Nimtz, A. Baro and S. Laschat, *Liq. Cryst.*, 2010, **37**, 1139–1149. (e) S. Laschat, A. Baro, T. Wöhrle and J. Kirres, *Liq. Cryst. Today*, 2016, **25**, 48–60.

<sup>24</sup> (a) J. A. Schröter, C. Tschierske, M. Wittenberg and J. H. Wendorff, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1997, **36**, 1119–1121. (b) M. Kaller, S. Tussetschläger, P. Fischer, C. Deck, A. Baro, F. Giesselmann and S. Laschat, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 9530–9542. (c) M. Kaller, C. Deck, A. Meister, G. Hause, A. Baro and S. Laschat, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 6326–6337.

<sup>25</sup> (a) M. Kaller, P. Staffeld, R. Haug, W. Frey, F. Giesselmann and S. Laschat, *Liq Cryst.*, 2011, **38**, 531–553. (b) A. Schultz, S. Laschat, A. Saipa, F. Giesselmann, M. Nimtz, J. L. Schulte, A. Baro and B. Miehl, *Adv Funct Mater.*, 2004, **14**, 163–168.

Desde entonces, y en los últimos 5 años se ha desarrollado un nuevo enfoque supramolecular que combina interacciones electrostáticas y “host-guest” con compuestos inorgánicos polianiónicos voluminosos. El diseño de materiales híbridos funcionales inorgánicos se ha convertido en un amplio campo de investigación, ya que representa una nueva manera de obtener una amplia gama de materiales con aplicaciones en óptica, electrónica, biología, fotovoltaica o medicina.<sup>26,27</sup>

En el año 2011 el grupo de *Molar* sustituyó los aniones inorgánicos simples como Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, por clústeres metálicos octaédricos de Renio [Re<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>(CN)<sub>6</sub>]<sup>n-</sup> (n = 3,4); emplenado como catión orgánico un dialquildimetilamonio funcionalizado con cadenas alquílicas con unidades cianobifenilo terminales (Figura II.8, arriba).<sup>28</sup> Este sistema no solo mostraba una mesofase esméctica, sino que también presentaba una mesofase nemática liótrope. El mismo grupo de investigación en el año 2015,<sup>29</sup> sintetizó un material híbrido con propiedades de cristal líquido siguiendo el planteamiento anterior,<sup>30</sup> pero en esta ocasión, utilizando un catión orgánico constituido por un 18-diaza-6-corona funcionalizado con cadenas cinobifenílicas en los extremos como precursor mesogénico (CEn), y el grupo polianiónico [Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>]<sup>2-</sup> (Figura II.8, abajo).

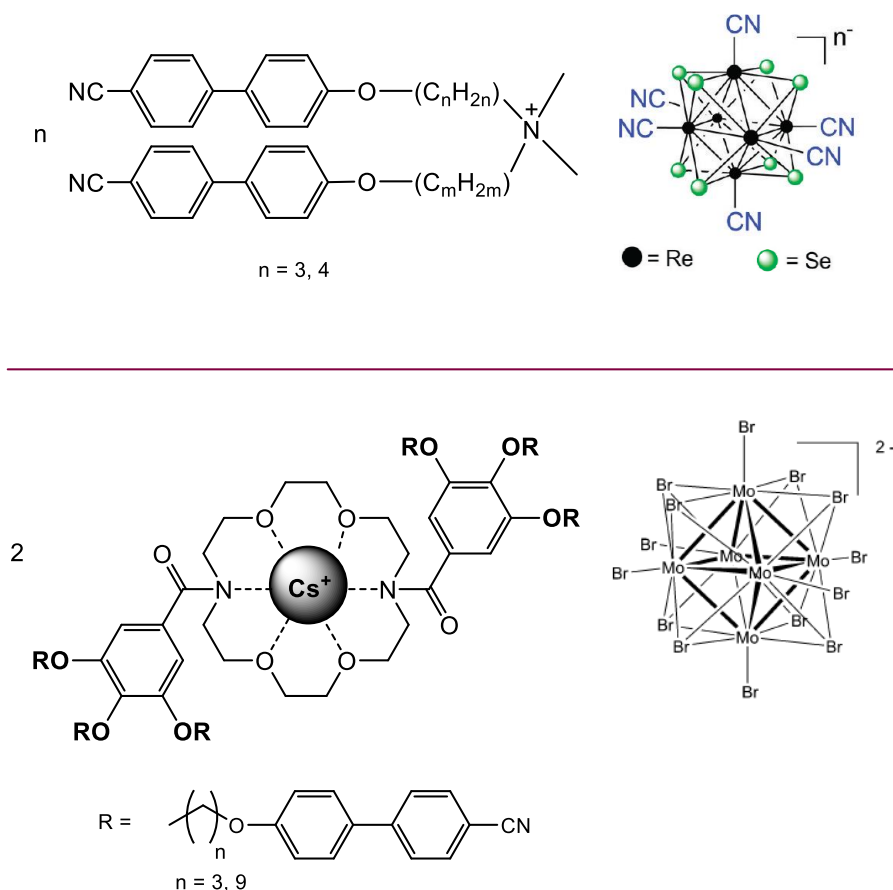
<sup>26</sup> (a) S. Suárez, O. Mamula, R. Scopelliti, B. Donnio, D. Guillon, E. I Terazzi, C. Piguet and J.-C. G. Bünzli, *New J. Chem.*, 2005, **29**, 1323–1334. (b) S. Suárez, D. Imbert, F. Gummy, C. Piguet and J.-C. G. Bünzli, *Chem Mater.*, 2004, **16**, 3257–3266. (c) S. Suárez, O. Mamula, D. Imbert, C. Piguet and J.-C. G. Bünzli, *Chem Commun.*, 2003, 1226–1227. (d) A. J. Blake, D. W. Bruce, I. A. Fallis, S. Parsons and M. Schröder, *J Chem Soc Chem Commun.*, 1994, 2471–2473.

<sup>27</sup> (a) K. Isoda, T. Yasuda, M. Funahashi and T. Kato, Redox-Active (Electrochromic) Liquid Crystals, in *Handbook of Liquid Crystals, Applications of Liquid Crystals*, ed. J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson and P. Raynes, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd edn, **2014**, vol. 8, pp. 709. (b) K. Binnemans and C. Görller-Walrand, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 2303–2346. (c) T. D. Do and A. R. Schmitzer, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 635–639.

<sup>28</sup> Y. Molard, A. Ledneva, M. Amela-Cortes, V. Cîrcu, N. G. Naumov, C. Mériadec, F. Artzner and S. Cordier, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 5122–5130.

<sup>29</sup> S. K. Nayak, M. Amela-Cortes, C. Roiland, S. Cordier and Y. Molard, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 3774–3777.

<sup>30</sup> (a) Y. Molard, F. Dorson, V. Cîrcu, T. Roisnel, F. Artzner and S. Cordier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 3351–3355. (b) M. Amela-Cortes, F. Dorson, M. Prévôt, A. Ghoufi, B. Fontaine, F. Goujon, R. Gautier, V. Cîrcu, C. Mériadec, F. Artzner, H. Folliot, S. Cordier and Y. Molard, *Chem, Eur. J.*, 2014, **20**, 8561–8565.



**Figura II.8:** Representación esquemática de Cristales líquidos iónicos híbridos.

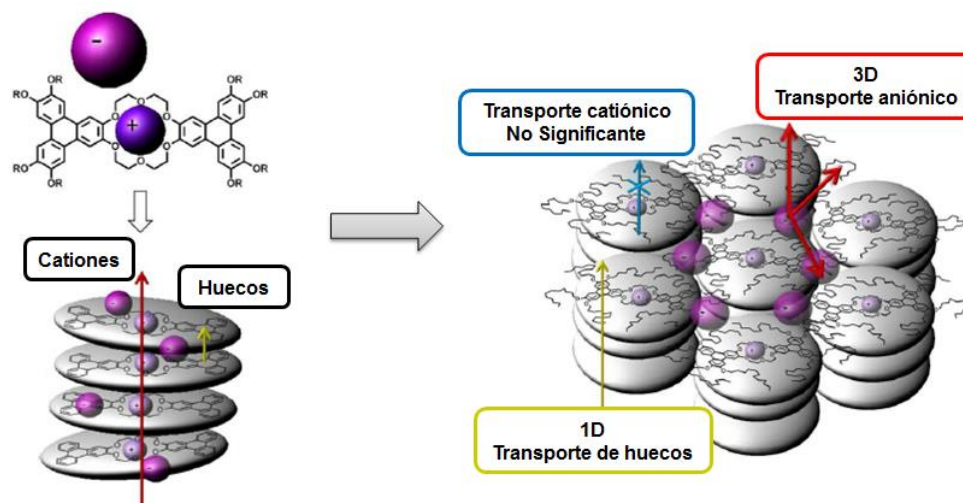
En estos nanomateriales el clúster metálico mantiene sus propiedades de luminiscencia y, por otro lado, la unidad CEn atrapa los cationes  $\text{Cs}^+$  y aporta un comportamiento nemático con amplios intervalos de existencia. Debido al uso de clústeres también se les denomina “clustomesógenos”, ya que estos nuevos materiales incorporan las propiedades físico-químicas de los grandes clústeres a un material fluido y ordenado como es un cristal líquido. Lamentablemente este estudio solo se dirigía a que el nuevo material híbrido mantuviese las propiedades de fotoluminiscencia aportadas por el clúster de molibdeno, y no llevaron a cabo medidas de conductividad.

Finalmente, con posterioridad a la aparición de nuestro trabajo, que se cita como referencia,<sup>31</sup> un estudio muy reciente elaborado por los grupos de *Laschat* y de *Giesselmann* en este mismo año,<sup>32</sup> propone un mecanismo de conducción semejante al de nuestra publicación (Capítulo I),

<sup>31</sup> V. Conejo-Rodríguez, C. Cuerva, R. Schmidt, M. Bardají and Pablo Espinet, *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 663–672.

<sup>32</sup> P. Staeld, M. Kaller, P. Ehni, M. Ebert, S. Laschat, and F. Giesselmann, *Crystals.*, 2019, **9**, 74.

sus materiales híbridos, también por un éter-corona funcionalizado lateralmente con alcoxitrifenílenos presentan varios tipos de conductividad (Figura II.9).



**Figura II.9:** Estructuras de los mesógenos discóticos de éter corona-trifenileno coordinado con las sales alcalinas. Los nuevos complejos forman mesofases columnares altamente ordenadas proporcionando un transporte de agujeros cuasi unidimensional (1D) mejorado. Los cationes están fuertemente coordinados, por las fracciones centrales del éter corona que no muestran una contribución significativa a la conductividad iónica. Los aniones son móviles en el líquido anisotrópico como cadenas laterales.

Este estudio coincide con nuestra propuesta en relación al movimiento de los cationes, que no a través de canales formados por éteres-corona, como podría esperarse, sino que requiere la participación de la migración anisotrópica de los aniones a través del líquido.

De esta manera se demuestra que la modificación y combinación de ligandos con características diferentes para formar materiales híbridos, resulta ser una prometedora herramienta para adaptar las propiedades de transporte de carga en esta clase de materiales.<sup>33,34</sup>

<sup>33</sup> (a) M. Yoshio and T. Kato, Liquid Crystals as Ion Conductors, in *Handbook of Liquid Crystals, Applications of Liquid Crystals*, ed. J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson and P. Raynes, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd edn, 2014, vol. 8, pp. 727. (b) M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno and B. Scrosati, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 621–629. (c) T. Ohtake, M. Ogasawara, K. Ito-Akita, N. Nishina, S. Ujiie, H. Ohno and T. Kato, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 782–789. (d) K. Kishimoto, Y. Sagara, T. Kato, T. Mukai, H. Ohno and N. Tamaoki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2005, **435**, 777–785.

<sup>34</sup> (a) M. Moshkovich, Y. Gofer and D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**, E155–E157. (b) E. Cho, J. Mun, O. B. Chae, O. M. Kwon, H.-T. Kim, J. H. Ryu, Y. G. Kim and S. M. Oh, *Electrochem. Commun.*, 2012, **22**, 1–3. (c) X. Wu, D. P. Leonard and X. Ji, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 5031–5042. (d) K. Lei, F. Li, C. Mu, J. Wang, Q. Zhao, C. Chen and J. Chen, *Energy Environ. Sci.*, 2017, **10**, 552–557. (e) G. He and L. F. Nazar, *ACS Energy Lett.*, 2017, **2**, 1122–1127.



## II.2. RESULTADOS Y DISCUSION

A la vista de las posibilidades del ligando diaza[18]corona-6 funcionalizado lateralmente con el derivado gálico con cadenas alcoxicianobifenílicas, utilizado en la formación de “*clustomesógenos*”,<sup>29,35</sup> decidimos utilizar este tipo de diaza-éter coronas frente a otro tipo de sales inorgánicas y llevar a cabo un estudio de su conductividad iónica en diferentes estados de la materia. Concretamente, hemos abordado el diseño de cristales líquidos iónicos para el estudio de la conductividad iónica en sistemas mesógenos no alineados mediante influencias externas.

### II.2.1. Síntesis y caracterización estructural

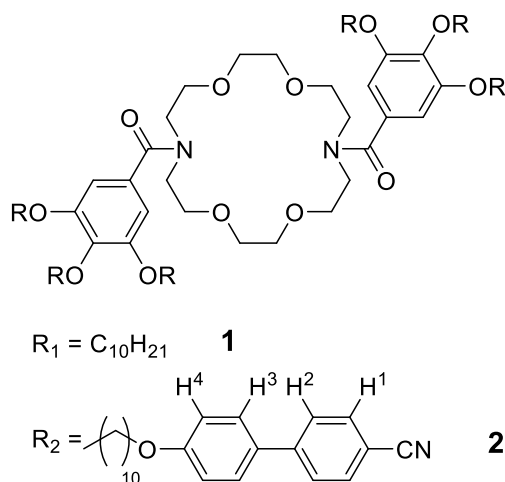
En primer lugar, se sintetizaron los macrociclos **1** y **2** funcionalizados con sustituyentes orgánicos diferentes, siguiendo una metodología muy similar a la descrita en la literatura.<sup>29,36</sup>

Como puede observarse en la figura II.10 el macrociclo orgánico **1** contiene seis cadenas decilalcoxi (R<sub>1</sub>) situadas en las posiciones meta y para de los dos anillos aromáticos conectados mediante un enlace amidílico al core diaza-éter corona. En el macrociclo **2** las cadenas hidrocarbonadas de diez átomos de carbono han sido funcionalizadas en el extremo final con una unidad *p*-cianobifenilo (R<sub>2</sub>).

---

<sup>35</sup> (a) S. K. Nayak, M. Amela-Cortes, M. M. Neidhardt, S. Beardsworth, J. Kirres, M. Mansueto, S. Cordier, S. Laschat and Y. Molard, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 3127–3130. (b) F. Camerel, F. Kinloch, O. Jeannin, M. Robin, S. K. Nayak, E. Jacques, K. A. Brylev, N. G. Naumov and Y. Molard, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 10884–10896.

<sup>36</sup> S. Igawa and S. Nakamura, *Discotic liquid-crystalline crown ether derivatives and solid electrolytes therefrom*, JP 2001172268 A, 2001.



**Figura II.10:** Macrociclos orgánicos funcionalizados lateralmente **1** y **2**.

Los macrociclos **1** y **2** son sólidos cerosos naranjas y amarillo, respectivamente, estables al aire a temperatura ambiente. Se caracterizaron por análisis elemental, espectrometría de masas (MALDI-TOF) y espectroscopía de IR y de RMN.

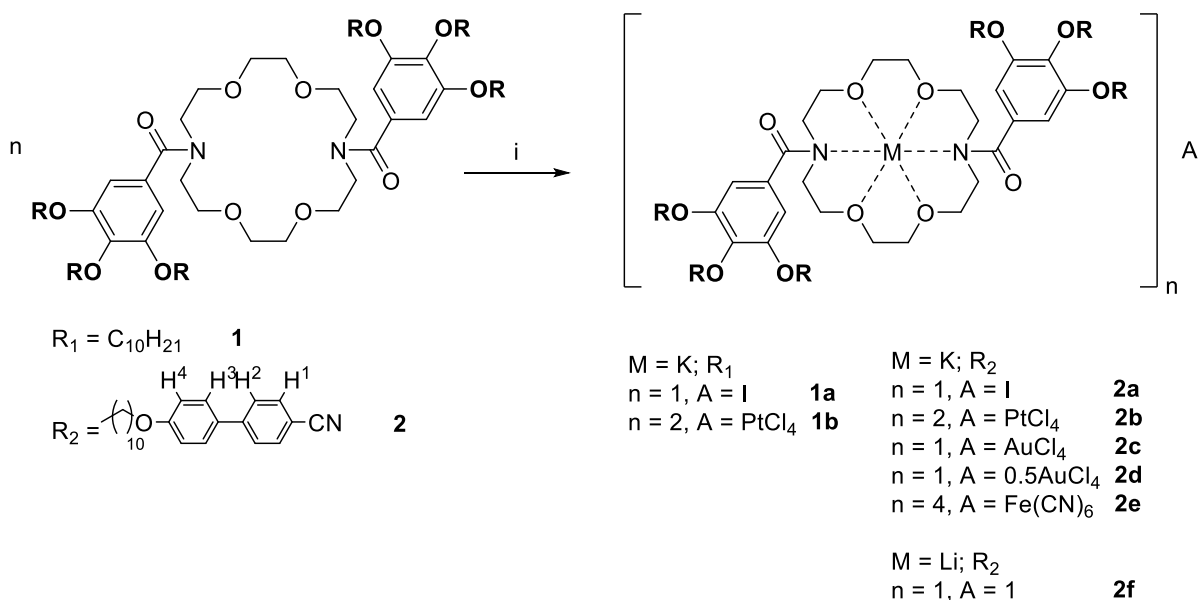
Los espectros de  $^1\text{H}$  RMN muestran las señales correspondientes a los protones aromáticos (un singlete a 6.57 y 6.56 ppm) y, para **2**, los protones de bifenilo (dos sistemas de espín AA'BB') se superponen parcialmente como tres señales complejas centradas en el rango de 7.6 a 7.0 ppm.<sup>37</sup> Las resonancias debidas a los metilenos de éter diaza-corona para ambos, aparecen como multipletes centrados alrededor de 3.80 (N-CH<sub>2</sub>) y 3.60 (O-CH<sub>2</sub>) ppm. Los espectros de masas (MALDI-TOF) muestran el pico principal para cada macrociclo.

Una vez obtenidos los 2 macrociclos con diferentes sustituyentes laterales, pero con la misma cavidad de 18 para el *core* diaza-éter corona (diámetro cavidad 18 = 2.6-3.2 Å), y por lo tanto con un diámetro adecuado para el ión K<sup>+</sup> (diámetro K<sup>+</sup> = 3.04 Å),<sup>38</sup> decidimos probar su reactividad frente a diferentes sales inorgánicas de potasio. Las sales inorgánicas de potasio utilizadas fueron seleccionadas atendiendo al diferente metal que contenían en su anión, que aportan una carga distinta para el anión y una estequiometría K:M diferente.

<sup>37</sup> M. Benouazzane, S. Coco, P. Espinet and J. M. Martin-Alvarez, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 441–445.

<sup>38</sup> R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.*, 1976, **32**, 751–767.

Siguiendo el esquema II.1 se han obtenido aductos con contraiones y relaciones corona:ión diferentes para estudiar los posibles cambios en el comportamiento del cristal líquido, su permitividad y su conductividad iónica.



**Esquema II.1:** i) Para los compuestos **1a-b**: MeOH desoxigenado/Et<sub>2</sub>O seco, 15 min ultrasonidos, 1 noche a 35°C, N<sub>2</sub>; para los compuestos **2a-f**: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco, 15 min ultrasonidos, 1 noche a 35°C, N<sub>2</sub>. Con las sales siguientes y las correspondientes estequiometrías (ver parte experimental): KI, K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>], K[AuCl<sub>4</sub>], ½ K[AuCl<sub>4</sub>], K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] o LiI.

El macrociclo **1** se estudió con KI, una sal que se usa típicamente en electrolitos, y con K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>], pero la falta de comportamiento mesógeno de los cristales de los dos compuestos nos llevó a concentrarnos en el macrociclo **2**, que da lugar a cristales líquidos en todos los casos estudiados. Las sales KI, K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>], K[AuCl<sub>4</sub>] y K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] se utilizaron para comparar diferentes estequiometrías catión/anión 1:1, 2:1 y 4:1. Además, hemos utilizado un defecto del 50% de K[AuCl<sub>4</sub>] en **2d** para medir el efecto de la presencia de éteres de corona no coordinados en la conductividad iónica. Finalmente, se ha añadido LiI 1:1 (**2f**) para comparar con KI (**2a**) y ver el efecto que tiene usar un catión distinto pero con el mismo contraión y core.

Los compuestos **1a-b** y **2a-f** son sólidos estables al aire a temperatura ambiente y se caracterizaron mediante análisis elemental, espectrometría de masas (MALDI-TOF), IR y espectroscopía de <sup>1</sup>H RMN. Los espectros IR y <sup>1</sup>H NMR de los complejos son casi

idénticos a su macrociclo neutro funcionalizado original. Los espectros de masas muestran el pico principal para cada aducto catiónico, aunque se mezclan con los picos para el macrociclo protonado y para el aducto de sodio correspondiente. Estos últimos se deben al sustrato utilizado para ejecutar los experimentos MALDI-TOF, como se ha detectado para compuestos similares con la misma técnica.<sup>24c</sup>

### II.2.2. Comportamiento térmico

El macrociclo **1** y sus aductos **1a** y **1b**, son sólidos cerosos que funden a un líquido isótropo alrededor de 50 °C. Sin embargo, mediante POM no se observaba ninguna textura en los ciclos de calentamiento ni enfriamiento, y tan solo después de varias horas a temperatura ambiente la imagen negra cambia, y se obtiene una mesofase aparentemente congelada, pero con algunos cristales diminutos para **1a-1b**. Esto es indicativo de que la sal inorgánica ha sido expulsada al fundirse y enfriarse lentamente, con lo cual confirmamos que estos compuestos y especialmente el ligando **1** no tienen un comportamiento adecuado para actuar de plantilla como cristal líquido y por tanto no se llevó a cabo su estudio de conductividad.

Por el contrario, el macrociclo **2** y sus aductos, los compuestos **2a-f**, muestran un comportamiento de cristal líquido enantiótopo, donde además desde el enfriamiento se observa una transición vítrea, que se mantiene en ambos ciclos de calentamiento. Sus propiedades mesógenas han sido estudiadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y microscopía óptica de luz polarizada (POM).

Los cambios de fase y las temperaturas de transición, junto con sus entalpías combinadas, de los compuestos **2-2f** se muestran en la tabla II.1.

**Tabla II.1.** Datos ópticos, térmicos y termodinámicos del ligando **2** y sus aductos **2a-2f**.

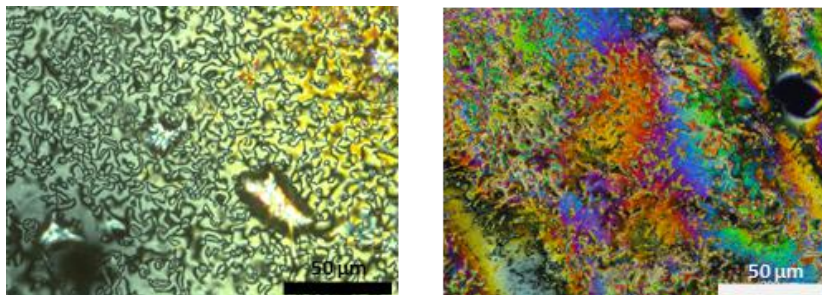
Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> [°C]	$\Delta C_p^b$ (J/g. °C)	$\Delta H_c^b$ (kJ/mol)
<b>2</b>	g→N	30.0	0.43	-
	N→I	(89.0) 98.3		9.82
<b>2a</b>	g→N	27.2	0.34	-
	N→I	(85.4) 94.8		11.11
<b>2b</b>	g→N	25.1	0.41	-
	N→I	(83.6) 93.0		22.86
<b>2c</b>	g→N	29.4	0.53	-
	N→I	(95.7) 98.6		10.96
<b>2d</b>	g→N	26.5	0.23	-
	N→I	(87.4) 94.9		11.84
<b>2e</b>	g→N	27.7	0.44	-
	N→I	(84.2) 95.5		45.66
<b>2f</b>	g→N	16.7	0.40	-
	N→I	(ovl.) 86.4		9.68

<sup>a</sup> g = vidrio(glass), N = mesofase nemática, I = líquido isotrópico. <sup>b</sup> Datos obtenidos del segundo calentamiento (temperaturas onset; entre paréntesis, temperatura máxima de la transición previa al aclaramiento). Calentamiento y enfriamiento a 2 °C/min. Ovl. = superpuesto (overlapped). Mirar el texto para los valores entre paréntesis.

Todos los compuestos exhiben una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en el intervalo desde 16.7 a 30.0 °C y pasan a estado de cristal líquido que posteriormente llega a líquido isotrópico con unas temperaturas de aclaramiento ( $T_a$ ) entre 86.4-98.6 °C. Por tanto, los compuestos **2-2f** son cristales líquidos termótropos a una temperatura cercana a la ambiente, y con un amplio intervalo de temperatura (alrededor de 70 °C); además tienen una  $T_a$  por debajo de los 100 °C por lo que se les considera Cristales Líquidos Iónicos (CLIs). El compuesto **2** y sus aductos de potasio **2a-2e** muestran unos puntos de fusión y aclaramiento similares (una diferencia de menos de 5 °C), mientras que para el aducto de litio (**2f**) tanto la temperatura de fusión como de aclaramiento están 10 °C por debajo del compuesto **2**.

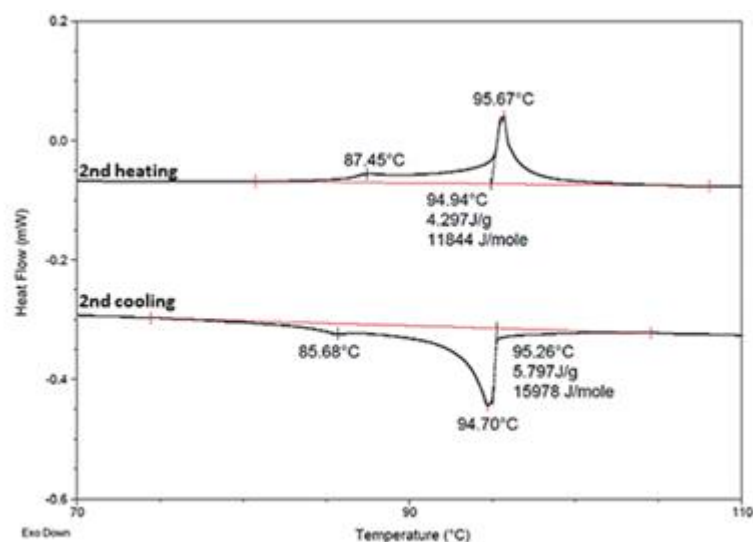
En el estado de cristal líquido se observa texturas con birrefringencia con alta movilidad y destellos “flash” en el punto antes de pasar a líquido isotrópico. Las texturas Schlieren están claramente presentes (Figura II.11), tanto en el calentamiento como en el

enfriamiento. Por tanto, se puede asignar la mesofase como Nemática (N), resultados que concuerdan para ligandos similares en la bibliografía.<sup>29</sup>

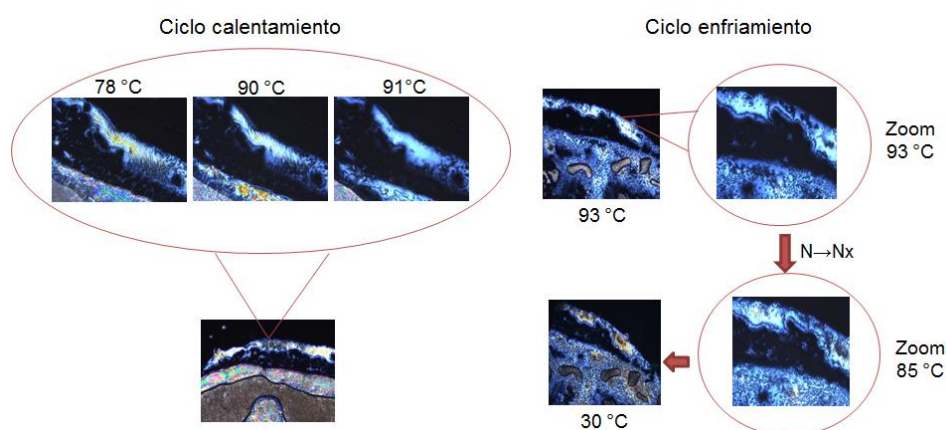


**Figura II.11:** Microfotografías obtenidas por POM al enfriar desde el líquido isotrópico para el compuesto **2** a 90°C (izquierda), and para **2a** a 67 °C (derecha).

En todos los compuestos, incluyendo el ligando puramente orgánico (**2**), se observa una cierta complejidad en la transición N→I, ya que parece ocurrir en dos pasos normalmente separados alrededor de 10 °C. Mediante POM, la primera transición se insinúa con la aparición de estrías en la textura de la mesofase nemática (N) (Figura II.12a); sin embargo, los DSC revelan claramente la existencia de una mesofase previa a la N normal, ya que se puede ver una transición de pequeña energía que aparece antes de la temperatura de aclaramiento de la mesofase nemática descrita. Esta pequeña transición previa es observada mejor durante el segundo calentamiento y enfriamiento (Figura II.12b), y está más o menos superpuesta con el punto de aclaramiento, dependiendo del caso.



a

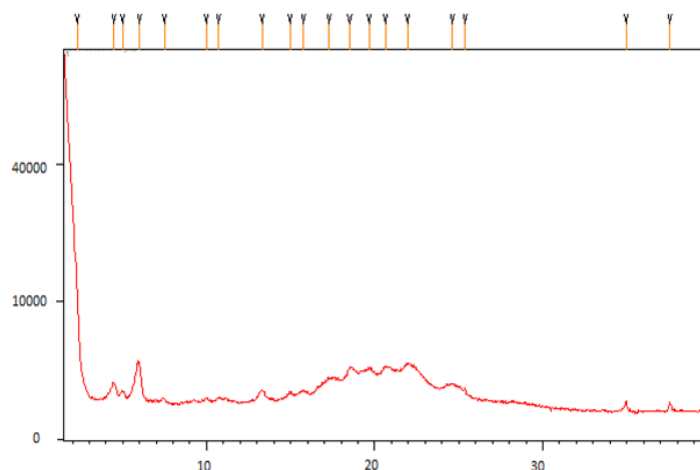


b

**Figura II.12:** a) Microfotografías del compuesto **2d** en los ciclos de calentamiento y enfriamiento donde se observa la aparición de estrías en la textura de la mesofase N. b) Curva de DSC: Ampliación del intervalo de la  $T^a$  del compuesto **2d** donde se observa las dos transiciones casi superpuestas.

La transición inicial se indica en la tabla II.1 por su temperatura de transición aproximada (máximo del pico) entre paréntesis, que precede a la temperatura de aclaramiento (*onset point*). Los datos calorimétricos no se pueden asignar por separado y se dan para la suma de las dos transiciones como una entalpía combinada ( $\Delta H_c$ ). Los dos fenómenos detectados se superponen calorimétricamente en un intervalo de aproximadamente 20 °C, lo que ocurre incluso en rampas de calentamiento bajas de 2 °C/min.

Para los compuestos **2a** y **2f** se realizaron experimentos de rayos X en mesofase (powder SAXS) a temperatura variable, con el fin de verificar la disposición molecular en el estado de cristal líquido, es decir, el tipo de mesofase de acuerdo con su textura observada en POM y los picos de difracción registrados. Las medidas realizadas entre 25 °C y 120 °C presentan patrones conteniendo un halo ancho y difuso, que corresponden con la naturaleza nemática propuesta para todos los compuestos (Figura II.13).



**Figura II.13:** Patrón de difracción de Rayos X del compuesto **2a** a 90 °C (calentando a 2°C/min).

Se puede concluir que el comportamiento de cristal líquido parece estar dominado por la unidad cianobifenilo, ya que no solo aumenta la polarizabilidad molecular, sino también las interacciones intermoleculares en el apilamiento. Por lo tanto, se obtienen puntos de fusión y aclaramiento más altos y mesofases más estables. Como consecuencia no se sintetizaron más complejos con el macrociclo **1**, ya que es estrictamente necesaria la presencia de los grupos cianobifenilo para que se produzca un comportamiento mesomórfico.

Sin embargo, la influencia por parte de las sales metálicas utilizadas para obtener los aductos es muy pequeña ya que: (i) el ligando orgánico **2** y los derivados con sales de potasio (**2a**) y litio (**2f**) muestran termogramas de DSC muy similares, incluyendo las fases de aclaramiento superpuestas, y por lo tanto, indicando algún fenómeno que es



generado por la molécula orgánica; y (ii) el intervalo de fusión y puntos de aclaramiento para toda la familia de compuestos es relativamente estrecho.

En nuestro sistema, las seis largas cadenas alcoxílicas previenen fuertes interacciones entre el macrociclo y los aniones, e incluso cambios después de la coordinación del catión para coronar el éter, como ya se ha observado para otros compuestos con este tipo de sustituyentes.<sup>24b,24c</sup>

De la observación de los datos, se excluyen las estructuras lamelares formando capas, aunque no hay evidencia clara para decidir si hay alineación ocasional de diaza-corona con algunas moléculas vecinas, dando lugar a una pequeña ordenación de túneles, ya que es estadísticamente obvio que algunas coincidencias temporales no se pueden excluir en un material fluido.

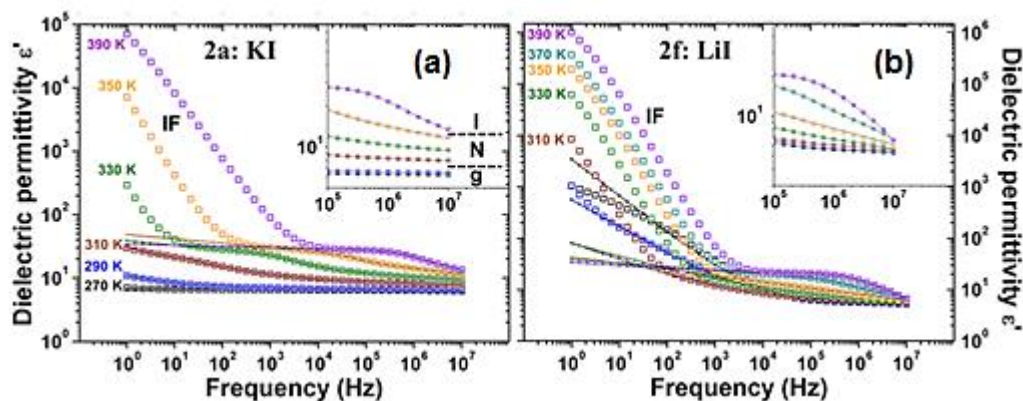
### II.2.3. Conductividad Iónica

Se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades dieléctricas de los compuestos **2a-2f** en estado sólido, mesofase y líquido, ya que al ser Cristales Líquidos Iónicos (CLI) se esperaba que tuviesen una conductividad iónica similar a los Líquidos Iónicos (LIs). Esta propiedad ha sido estudiada utilizando la técnica de *espectroscopía de impedancia*<sup>39</sup> a una temperatura variable entre 160 K y 390 K. Las medidas físicas fueron realizadas por los doctores Cristián Cuerva y Rainer Schmidt del Departamento de Química Inorgánica I y del Departamento de Física de Materiales, respectivamente, de la Universidad Complutense de Madrid.

Las figuras II.14 a y b, representan los gráficos de permitividad dieléctrica ( $\epsilon'$ ) en función de la frecuencia ( $f$ ) para los compuestos **2a** y **2f**, respectivamente. Estos datos muestran la respuesta del material (**2a** y **2f**) frente a los cambios de los momentos dipolares al aplicar frecuencias diferentes a distintas temperaturas.

---

<sup>39</sup> C. Cuerva, J. A. Campo, M. Cano and R. Schmidt, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 96–105.



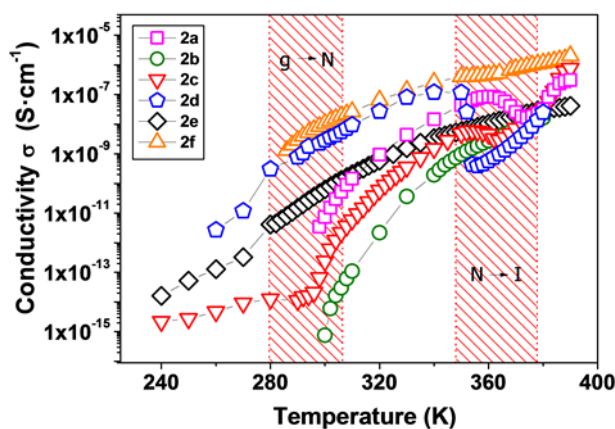
**Figura II.14:** Datos dieléctricos para los compuestos **2a** y **2f** en las notaciones de  $\epsilon'$  vs  $f$  (a & b) a las temperaturas seleccionadas como se indica. La figura a & b *insets* muestra aumentos de los datos de alta  $f$  (I: líquido isotrópico; N: fase nemática; g: vidrio). Los símbolos abiertos representan datos medidos, los cuadrados sólidos y las líneas continuas corresponden a las curvas ajustadas utilizando el circuito equivalente.

A temperaturas en las que los compuestos **2a** y **2f** se encuentran en la mesofase o en la fase líquido isotrópico, se observa un gran aumento de  $\epsilon'$  para bajas  $f$ . La alta permitividad  $\epsilon'$  se asocia al bloqueo de los portadores de carga en la interfaz muestra/electrodo (IF), como consecuencia de la respuesta rápida de los iones al variar la frecuencia de la corriente alterna aplicada en el condensador. Por tanto, este efecto de bloqueo es una respuesta característica de un material que presenta conductividad iónica. Este hecho también se observa para el resto de los compuestos (**2b-2e**). Además, es interesante destacar que la característica distintiva de "pike" en los gráficos  $\epsilon'$  vs  $f$  está ausente en la fase de vidrio, particularmente para el compuesto **2a** por lo que de nuevo está de acuerdo con un mecanismo de conducción iónica que aparece solo en las fases fluidas (mesofase y líquido isotrópico), y puede ser facilitado por la mayor flexibilidad de las posiciones moleculares y, posiblemente, por movimientos cooperativos.<sup>40</sup>

Todos los datos dieléctricos medidos directamente se han transformado a datos de conductividad ( $\sigma$ ) mediante una transformación matemática. Las curvas de conductividad ( $\sigma$ ) frente a temperatura ( $T$ ) para cada uno de los compuestos (**2a-2f**) se ilustran en la figura II.15. Los intervalos de temperatura se resaltan indicando las zonas de transición

<sup>40</sup> C. Cuerva, J. A. Campo, M. Cano, J. Sanz, I. Sobrados, V. Díez-Gómez, A. Rivera-Calzada and R. Schmidt, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 6995–7002.

de fase desde la fase de vidrio a la mesofase nemática ( $g \rightarrow N$ ) o desde la mesofase nemática a la fase de líquido isotrópico ( $N \rightarrow I$ ) y abarcan aproximadamente 30 K.<sup>41</sup>



**Figura II.15:** Gráficos de conductividad  $\sigma$  ( $S \cdot cm^{-1}$ ) vs temperatura  $T$  (K). Los valores  $\sigma$  se extrajeron de los ajustes de circuito equivalentes. Se indican las regiones de temperatura de las transiciones de fase: vidrio a mesofase nemática ( $g \rightarrow N$ ) y de mesofase nemática a líquido isotrópico ( $N \rightarrow I$ ).

Las diferencias observadas en la comparación directa de  $\sigma$  de los compuestos **2a** y **2f** cuyo anión  $I^-$  es el mismo, apunta a que el anión no parece tener una contribución muy significativa a la conductividad. Por otro lado, los grandes aniones plano-cuadrados  $[PtCl_4]^{2-}$  o  $[AuCl_4]^-$  no parecen propensos a moverse fácilmente en un medio nemático definido esencialmente por zonas alifáticas y aromáticas. En consecuencia, son los cationes  $Li^+$  y  $K^+$  quienes actúan como los portadores de carga en el mecanismo de conducción iónica detectado en la mesofase. La distinta conductividad se debe a que, por su distinto radio, el macrociclo los retiene diferentemente.

En nuestro sistema es razonable suponer que la movilidad del catión depende de la retención del catión por el éter 18-diaza-corona, que no solo depende de la acidez del catión, sino principalmente de una buena concordancia de tamaño entre el éter-corona con cavidad 18 y los diámetros de los cationes<sup>38,42,43</sup> Una interacción buena significa que

<sup>41</sup> Nota al pie: Las temperaturas de transición de fase deducidas de las mediciones de conductividad pueden variar ligeramente con respecto a los datos de DSC (Tabla II.1) debido a las diferentes rampas de calentamiento ( $^{\circ}C/min$ ) y las diferentes técnicas experimentales utilizado, donde las transiciones de fase pueden aparecer naturalmente a temperaturas moderadamente diferentes.

<sup>42</sup> Y. Shi, Y. Wang, M. Zhang and X. Dong, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 14590–14597.

<sup>43</sup> M. Okoshi, Y. Yamada, S. Komaba, A. Yamada and H. Nakai, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, **164**, A54–A60.

todos los heteroátomos del corona pueden interactuar con el catión, lo que proporciona una mayor energía de enlace. El 18 diaza-éter corona se adapta bien para diámetros de catión en el rango de 2.6–3.2 Å, que incluye  $K^+$  (diámetro catión  $K^+ = 3.04$  Å) pero no  $Li^+$  (diámetro catión:  $Li^+ = 1.46$  Å),<sup>44</sup> por lo que  $Li^+$  está menos retenido que  $K^+$ .

Todos los compuestos **2a-2f** presentan claras diferencias de conductividad en el inicio de la mesofase, aunque evolucionan hacia conductividades más parecidas al aumentar la temperatura de las medidas. Las diferencias en la etapa inicial de la mesofase nemática son debidas a los diferentes aniones empleados, lo que no está en contradicción con nuestra afirmación previa de que los aniones no participan como portadores de carga.

En efecto, los contraiones (que, cuando se consiguen localizar en estudios de CL suelen estar cerca de los cationes para estabilizar el material mediante interacciones electrostáticas) tienen dos influencias posibles que inducen una movilidad diferente de los portadores de carga  $K^+$  o  $Li^+$ : a) su carga electrostática (-1, -2, -4) y su posición en la mesofase con respecto al catión en la corona; y b) las diferentes proporciones diaza-corona/anión utilizada, cambiando de 1:1 en  $I^-$  y  $[AuCl_4]^-$  a 2:1 en  $[PtCl_4]^{2-}$  y 50%  $[AuCl_4]^-$ , y finalmente 4:1 en  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ . Así pues, aunque no participen como portadores de carga en la conducción iónica, se debe esperar la influencia del anión inmóvil en la movilidad de los portadores de carga  $K^+$  o  $Li^+$ . Estos cambios de conductividad confirman que la movilidad catiónica se está produciendo en un medio predominantemente hidrófobo, aparentemente homogéneo que, sin embargo, contiene campos electrostáticos diversos creados por los aniones en la proximidad de las posiciones catión-corona, que dependen de sus diferentes cargas y distribuciones geométricas en cada compuesto. Al aumentar la temperatura se incrementa la movilidad estructural y estas diferencias se atenúan.

La mayoría de los compuestos muestran una caída en la conductividad en el inicio de la transición de N→I, una característica que se observa más claramente si se comparan los compuestos **2a** y **2d**. Esto puede interpretarse considerando que mientras el compuesto se encuentra en la mesofase nemática existen porcentajes de alineación por instantes de algunas azacoronas que favorecen la conductividad. Sin embargo, en el momento en que se comienza el paso a líquido isotrópico esas ordenaciones temporales colapsan y los cationes quedan momentáneamente retenidos en sus correspondientes coronas,

<sup>44</sup> E. D. Glendening, D. Feller and M. A. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 10657–10669.

disminuyendo la conductividad, hasta que se produce el desorden isotrópico y la orientación nemática de las cadenas deja de ser una barrera al movimiento más libre de los iones. La detección en los DSC de una pequeña transición entálpica precediendo a la transición a isotrópico encaja bien con esta explicación.

En el líquido isotrópico el modelo pasa a ser el de una sal disuelta en un disolvente solvatante, ya que la parte orgánica desordenada pasa a ser como un nitrilo solvatando aniones y cationes, los que explica el aumento de movilidad en la fase de líquido isotrópico.<sup>45</sup> Ya que es un "disolvente viscoso", la difusión de iones no es tan fácil como lo sería en acetonitrilo, por ejemplo. Este comportamiento en su conjunto representa un argumento adicional en favor de que en la conductividad iónica presente en la fase nemática de este tipo de compuestos no están involucrados como portadores los aniones del ILC, que en cambio pasan a participar al alcanzar el líquido isotrópico.

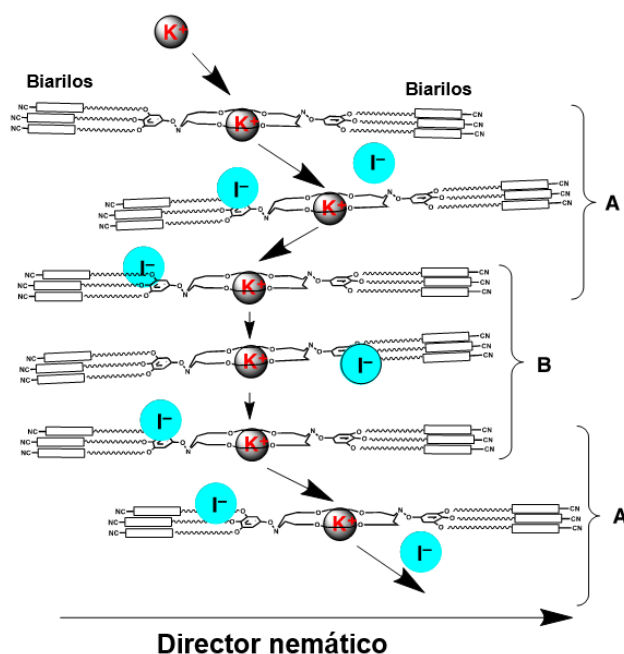
Otra característica interesante observada en la figura II.15, es el aumento en aproximadamente de 20 veces en la conductividad del compuesto **2d** en comparación con **2c** en la mesofase. Ambos compuestos poseen el mismo catión y anión ( $K^+$  y  $[AuCl_4]^-$ ) pero la proporción de 18 diaza-éter corona es el doble en **2d**. Por ello todas las coronas tienen su correspondiente  $K^+$  en **2c**, mientras que la mitad están vacantes en **2d**. Esta diferencia entre las dos composiciones es clave, ya que los 18 diaza-éteres corona vacíos actúan como sitios aceptores y facilitan la movilidad de los  $K^+$ . Este efecto es bien conocido en electrolitos en estado sólido, donde la presencia de defectos o sitios vacíos aumenta la movilidad de los iones.<sup>46</sup> Por lo tanto, en el éter de 18 coronas y materiales similares, la presencia de sitios vacantes además de los sitios ocupados por  $K^+$  puede ser una estrategia conveniente para el aumento de la conductividad iónica, como se observa en **2d**.

Todos los argumentos anteriores apuntan hacia un mecanismo de conducción iónica a lo largo de ciertos canales moleculares que están, al menos en un porcentaje no despreciable e intermitentemente, alineados en la mesofase y están desalineados cuando el orden cristalino se pierde en la transición N→I, como proponemos según la representación de la figura II.16. El mecanismo de conducción iónica en la mesofase se produce mediante

<sup>45</sup> P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 1168–1178.

<sup>46</sup> (a) X. Liu, T. S. Bjørheim and R. Haugrud, *J. Mater. Chem., A*, 2018, **6**, 1454–1461. (b) S. B. R. S. Adnan, F. M. Salleh and N. S. Mohamed, *Ceram. Int.*, 2016, **42**, 17941–17945.

dos tipos de movimiento: A) movimientos que requieren que el catión se mueva una distancia corta en el espacio entre las moléculas (a lo largo del director nemático) para alcanzar otra corona, que obviamente es menos eficiente que la otra posibilidad; y B) movimientos que no requieren esta barrera desfavorable cuando los aza-coronas están alineados, al menos por un corto tiempo. Así, el mecanismo de conducción más eficiente utiliza, como en sistemas alineados, el catión que se mueve a través de las coronas (perpendicular al director nemático). La disposición molecular propuesta sugiere que la autoalineación de pequeños grupos de moléculas, en favor de una mejor coincidencia e interacciones de su bifenilo y sus zonas alifáticas, puede ser relativamente frecuente a pesar de no haber sido inducida a propósito. Esto contribuye a introducir algunas zonas de alineación local en el sistema hipotéticamente no alineado de estos materiales, por lo tanto, el aumento notable de su conductividad.



**Figure II.16:** Dos formas para que  $K^+$  se mueva de una corona a otra: A) Cuando las coronas no están alineadas, el catión se mueve a lo largo de la orientación nemática para encontrar otra corona. Las rutas de baja energía para esto se encuentran con la ayuda de interacciones electrostáticas con los aniones. B) Cuando se encuentra una alineación ocasional de corta duración, facilita enormemente la movilidad. El éter corona,  $K^+$  e  $I^-$  están sobredimensionados para una mejor observación.

Resumiendo, en una mesofase N no lamelar existe un pequeño porcentaje estadístico de alineaciones que pueden formarse durante cortos períodos de tiempo, con más facilidad cuando la mesofase se vuelve más fluida, que desaparece cuando empieza la transición N→I. Esto concuerda con los datos obtenidos por DSC, ya que en todos los termogramas de los compuestos, se observa una entalpía de baja energía al comienzo de la  $T_a$ , causando que hayamos optado por dar unas entalpías combinadas ( $\Delta H_c$  en KJ/mol) para esa transición. Las pequeñas transiciones observadas al comienzo del aclaramiento ocurren a unas temperaturas similares a las que se registra la caída de conductividad de los compuestos, lo que podría corresponder al cambio estructural de alineación/no alineación de algunas coronas en canales cortos. Dado que esto debería corresponder a un cierto porcentaje de las moléculas en una mesofase no lamelar, su contribución de entalpía puede ser pequeña y precede a la del aclaramiento real.

Finalmente, para apoyar nuestro modelo propuesto del mecanismo de conducción en la mesofase, se llevaron a cabo las medidas de las energías de activación ( $E_A$ ) en la misma. La conductividad iónica seleccionada y los datos de energía de activación se resumen en la tabla II.2 junto con las energías de activación extraídas de los respectivos gráficos de Arrhenius ( $\ln \sigma$  vs.  $1/T$ ).

**Tabla II.2.** Conductividades iónicas y energías de activación en la mesofase (350 K), y conductividades iónicas en líquido isótropo (390 K) para los compuestos **2a-2f**.

Compuesto	$\sigma$ 350K/S·cm <sup>-1</sup>	$\sigma$ 390K/ S·cm <sup>-1</sup>	$E_A$ (mesofase) (eV-Kcal/mol)
<b>2a</b>	$4.37 \cdot 10^{-8}$	$3.09 \cdot 10^{-7}$	1.16-26.7
<b>2b</b>	$9.67 \cdot 10^{-10}$	$1.64 \cdot 10^{-8}$ *	1.02-23.5
<b>2c</b>	$4.87 \cdot 10^{-9}$	$7.76 \cdot 10^{-7}$	1.70-39.1
<b>2d</b>	$1.18 \cdot 10^{-7}$	$7.62 \cdot 10^{-7}$	0.95-21.8
<b>2e</b>	$5.81 \cdot 10^{-9}$	$4.19 \cdot 10^{-8}$	0.63-14.5
<b>2f</b>	$4.01 \cdot 10^{-7}$	$2.02 \cdot 10^{-6}$	0.74-17.0

\*El valor máximo de la conductividad iónica fue medida a 380K



Sus valores están en el intervalo de 0.63–1.70 eV, que se pueden considerar valores típicos para materiales de conducción iónica<sup>40,47</sup> y están en el orden de magnitud (aproximadamente 20-45 kcal mol<sup>-1</sup>) de las interacciones de unión de K<sup>+</sup> o Li<sup>+</sup> con 18-corona-éter propuestas en los escasos valores experimentales<sup>48</sup> y teóricos<sup>44</sup> reportados en la bibliografía. A pesar de la dificultad de hacer estimaciones correctas en los estudios de la literatura sobre la participación de las energías de solvatación del disolvente, o de las interacciones del tipo coulómbianas del anión que modifican la movilidad de los cationes en nuestras mesofases, consideramos que la coincidencia del intervalo de valores teóricos de  $\Delta H$  encontrados para interacciones de enlace entre corona con K<sup>+</sup> o con Li<sup>+</sup>, con nuestros valores experimentales obtenidos ( $\Delta H$  obtenida por DSC en la transición N→I) son un soporte aceptable de que K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> actúan como los portadores de carga en nuestros compuestos en la mesofase, y su movilidad se relaciona con el salto de los cationes alcalinos entre las partes corona que están cerca.

Con el fin de comparar estos datos con la bibliografía, debe notarse que casi no hay ejemplos de medidas de conductividad iónica en cristales líquidos con sales de potasio. Los complejos mesogénicos basados en poli(óxido de etileno) con KCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> muestran conductividades iónicas de alrededor de 10<sup>-3</sup> S cm<sup>-1</sup> en el intervalo de 100-150 ° C, mucho más alto que en nuestro sistema.<sup>49</sup> Por otro lado, varios trabajos en la bibliografía abordan la conductividad iónica de litio en Cristales Líquidos. Nuestros valores de 4.01 10<sup>-7</sup> (350K) y 2.02 10<sup>-6</sup> S cm<sup>-1</sup> (390K) son mayores que los reportados en cristal líquido cilíndrico derivado de carbonato (10<sup>-8</sup> S cm<sup>-1</sup>),<sup>50</sup> pero más pequeños que en mesofases SmA derivadas de carbonatos (10<sup>-6</sup>-10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup>)<sup>51</sup> o en cristales líquidos bipolares/zwitteriónicos (10<sup>-5</sup>-10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup>).<sup>52</sup>

<sup>47</sup> J. Prado-Gonjal, R. Schmidt, J. Espíndola-Canuto, P. Ramos-Alvarez and E. Morán, *J. Power Sources.*, 2012, **209**, 163–171.

<sup>48</sup> (a) H.-J. Buschmann, *J. Inclusion. Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 1989, **7**, 581–588. (b) R. M. Izatt, R. E. Terry, B. L. Haymore, L. D. Hansen, N. K. Dalley, A. G. Avondet and J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 7620–7626. (c) R. De Jong and D. N. Reinhoudt, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1980, **17**, 279–433. (d) R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, J. J. Christensen and D. Sen, *Chem. Rev.*, 1985, **85**, 271–339.

<sup>49</sup> T. Ohtake, Y. Takamitsu, K. Ito-Akita, K. Kanie, M. Yoshizawa, T. Mukai, H. Ohno and T. Kato, *Macromolecules*, 2000, **33**, 8109–8111.

<sup>50</sup> H. Shimura, M. Yoshio, A. Hamasaki, T. Mukai, H. Ohno and T. Kato, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 1591–1594.

<sup>51</sup> J. Sakuda, E. Hosono, M. Yoshio, T. Ichikawa, T. Matsumoto, H. Ohno, H. Zhou and T. Kato, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 1206–1212.

<sup>52</sup> B. Soberats, M. Yoshio, T. Ichikawa, H. Ohno and T. Kato, *J. Mater. Chem. A.*, 2015, **3**, 11232–11238.



## II.3. CONCLUSIONES

- Se ha sintetizado y caracterizado un cristal líquido nemático constituido por un macrociclo neutro basado en un diaza-18 éter-corona, equipado simétricamente con seis cadenas decilalcoxi cianobifenilo, sustituyente necesario para que aparezca el comportamiento de cristal líquido. Este ligando es capaz de coordinar cationes  $K^+$  con diferentes contraiones que proporcionan macrociclos iónicos con comportamiento de Cristal Líquido Iónico (mesofase N) y poca variación térmica en comparación con el macrociclo neutral primario.
- Estos materiales híbridos muestran conductividad iónica en estado sólido, en mesofase y en líquido isótropo. Los estudios de permitividad-conductividad en estos cristales líquidos iónicos de potasio apoyan que el catión  $K^+$  actúa como portador de carga en la conductividad iónica en la mesofase, mediante una secuencia de saltos de un diaza-corona a otro.
- Algunas observaciones de DSC son compatibles con la posible formación de alineaciones momentáneas de corto alcance de los diaza- éteres coronas en canales en la fase N no lamelar, lo que se ve favorecido por la tendencia de las moléculas a organizar las zonas arilo y alquilo formando polidominios. En otras palabras, la mesofase N probablemente tiene un porcentaje de micro-zonas alineadas creadas instantáneamente de manera espontánea gracias a la forma molecular que constituye estos materiales.
- En este modelo, la mejora de la conductividad con  $Li^+$  en lugar de  $K^+$  (el aducto LiI correspondiente es aproximadamente 10 veces más conductor que KI) se debe a la menor energía de activación necesaria para romper las interacciones de  $M^+$  ( $M = K, Li$ ). Además, las posiciones del diaza-corona desocupadas en mezclas deficientes en la sal potásica facilitan la movilidad del portador, mostrando una conductividad 20 veces mayor cuando el material de CLI metalo-corona está dopado con las moléculas orgánicas de corona vacía.



### III. CAPITULO II

---

## *Sistemas polimetálicos cristalinos de oro y oro/plata con ligandos piridilisocianuro y estudio de sus propiedades fotofísicas*

---

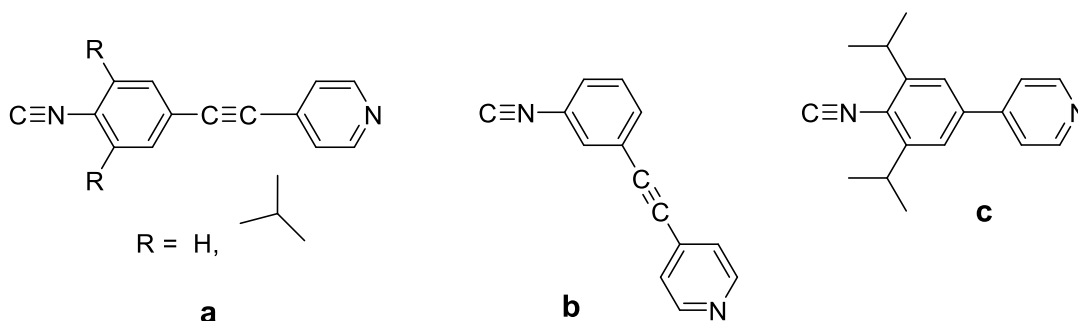


### III.1. INTRODUCCION

#### III.1.1. Piridilisocianuros

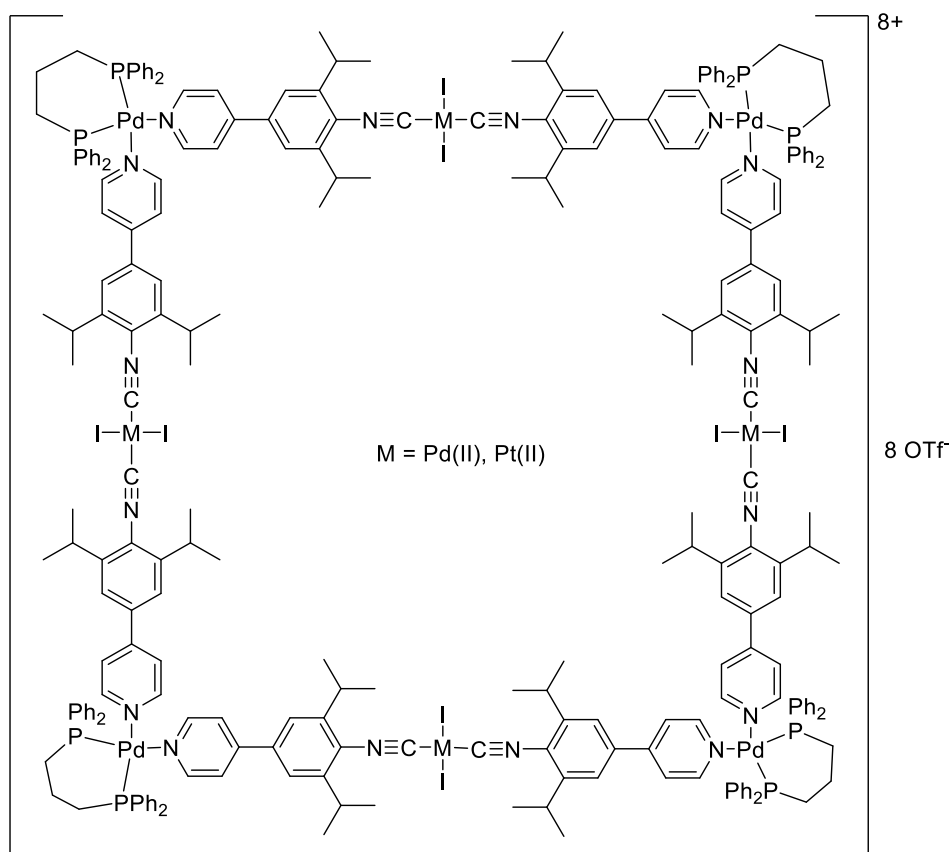
##### III.1.1.1. Antecedentes

Aproximadamente hace 20 años, el grupo de Andreas Mayr desarrolló una gran variedad de isocianuros heterobidentados, combinando el grupo isocianuro con grupos funcionales tales como alquinos terminales, bipyridinas e incluso nitrilos, para su posterior coordinación frente a diversos metales.<sup>1</sup> En 1999, uno de sus trabajos fue la síntesis de los primeros ligandos isocianopiridil o piridilisocianuros derivados (figura IV.1 a, b y c) y el estudio de su reactividad frente a diferentes centros metálicos.<sup>2</sup> Concretamente, llevó a cabo su coordinación frente a Pt(II), Pd(II) y Fe(II) estudiando su disposición geométrica, y la capacidad de estos ligandos bidentados para formar complejos metálicos en procesos de autoensamblaje molecular, dando lugar a complejos metálicos supramoleculares como el de la figura III.1.



<sup>1</sup> (a) L. -F. Mao and A.s Mayr, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 3183–3187. (b) J. Guo and A. Mayr; *Inorganica Chimica Acta.*, 1997, **261**, 141–146. (c) Z.-L. Lu, A. Mayr and K. -K. Cheung, *Inorganica Chimica Acta.*, 1999, **284**, 205–214. (d) K. Y. Lau, A. Mayr and K. -K. Cheung, *Inorganica Chimica Acta.*, 1999, **285**, 223–232. (e) Y. -B. Dong, L. Yang, K. -K. Cheung and A. Mayr, *Journal of Organometallic Chemistry.*, 2000, **598**, 55–62.

<sup>2</sup> A. Mayr and J. Guo, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 921–928.



**Figura III.1:** arriba) ejemplos de ligandos isocianopiridil derivados sintetizados por Mayr; abajo) complejo metálico supramolecular de Pt(II) y Pd(II).

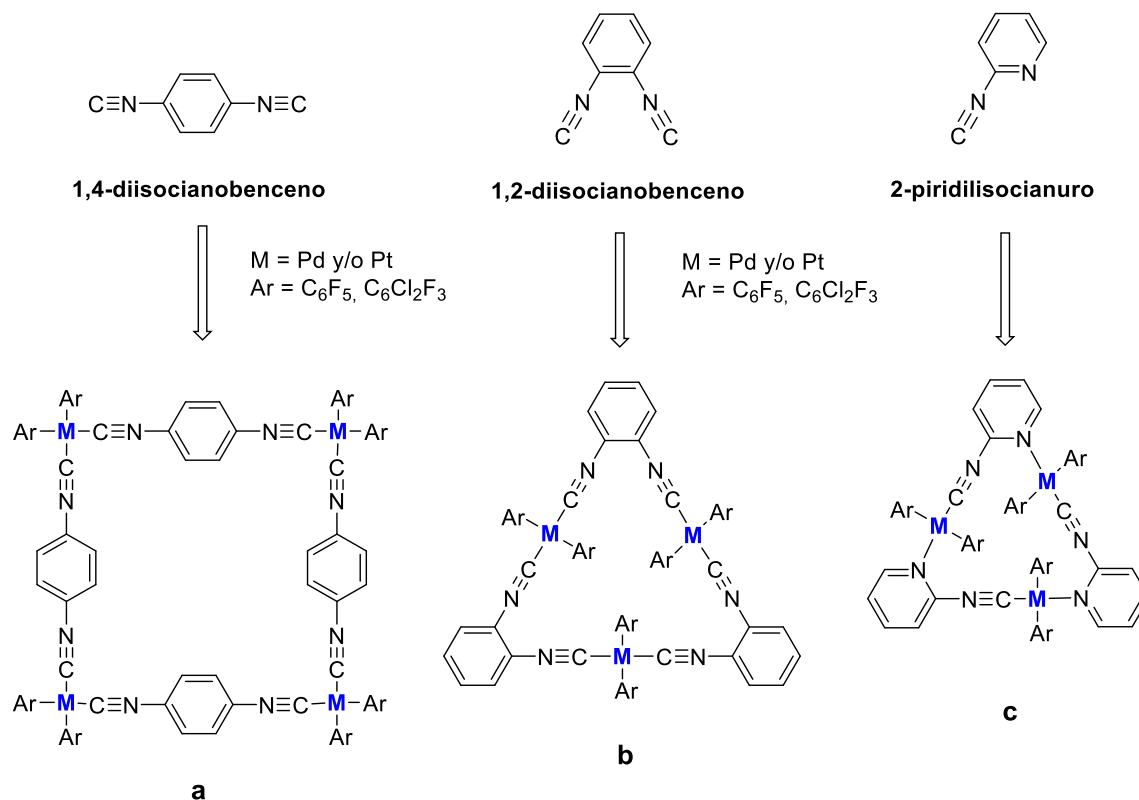
Los ligandos piridilisocianuros son ligandos que presentan una particular “asimetría”, tanto geométrica como coordinativa. Los dos grupos funcionales dadores diferentes que posee, el grupo isocianuro y el grupo piridina, les permite coordinarse al metal de diferentes formas, atendiendo a las características específicas del metal, pudiendo incluso comportarse como ligandos mono o bidentados.

Nuestro grupo de investigación también ha empleado diisocianuros, para construir oligómeros de coordinación, teniendo en cuenta las ventajas que ofrece una geometría específica frente a otra.<sup>3,4</sup> Como se puede observar en la figura III.2 cuando los grupos isocianuro están en posición arílica 1,2 frente a un centro metálico con coordinación plano-cuadrada, el bloque de construcción sirve para unir otros bloques con un ángulo de

<sup>3</sup> P. Espinet, K. Soulantica, J. P. H. Charmant and A. G. Orpen, *Chem. Commun.*, 2000, 915–916.

<sup>4</sup> (a) M. J. Irvin, L. M. Rendina, J. J. Vittal and R. J. Puddephatt, *Chem. Commun.*, 1996, 1281–1282. (b) Onitsuka, S. Yamamoto and S. Takahashi, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1999, **38**, 174–176.

60° y por tanto una geometría triangular (b y c). En cambio, dos grupos isocianuro en posición arílica 1,4 conducen a geometrías con ángulos de 180 ° (a).



**Figura III.2:** Complejos metálicos tetra- y trinucleares de Pd(II) y Pt(II) en forma triangular y cuadrada con isocianuros aromáticos.

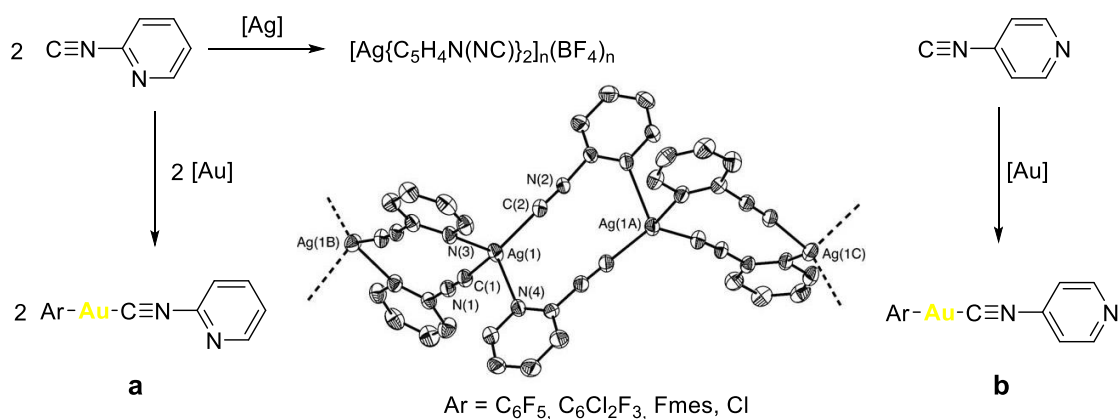
Más tarde se llevó a cabo el estudio de este campo más sistemáticamente con centros metálicos de Au(I) y Ag(I), de coordinación en principio lineal, centrándose en el uso de isocianuros bidentados, como el ligando 1-4 diisocianobenceno y los ligandos mixtos 2- y 4-piridilisocianuro.<sup>5,6</sup> Estos estudios han permitido ver la diferente reactividad entre ambos tipos de ligandos homo y heterobidentados, y concretamente establecer el orden de preferencia en el modo de coordinación de los ligandos piridilisocianuros.

En la figura III.3 se recogen algunos compuestos de los primeros estudios realizados con los ligandos 2- y 4-piridilisocianuro con Ag(I) y Au(I). Estos estudios demostraron que el grupo isocianuro siempre se coordina al centro metálico muy preferentemente, y

<sup>5</sup> (a) C. Bartolomé, M. Carrasco-Rando, S. Coco, C. Cordovilla, J. M. Martín-Alvarez, and P. Espinet; *Inorg Chem.*, 2008, **47**, 1616–1624. (b) C. Bartolomé et al, *Inorganica Chimica Acta.*, 2010, **363**, 1864–1868.

<sup>6</sup> C. Bartolomé, M. Carrasco-Rando, S. Coco, C. Cordovilla, P. Espinet and J. M. Martín-Alvarez; *Dalton Trans.*, 2007, 5339–5345.

mantiene el grupo piridilo para otro tipo de interacción con otro centro metálico igual o diferente al coordinado inicialmente. De hecho, en este tipo de complejos, los grupos piridilo efectúan interacciones débiles por enlaces de hidrógeno a través del átomo de nitrógeno. Las propiedades luminiscentes de estos compuestos no fueron estudiadas en profundidad.

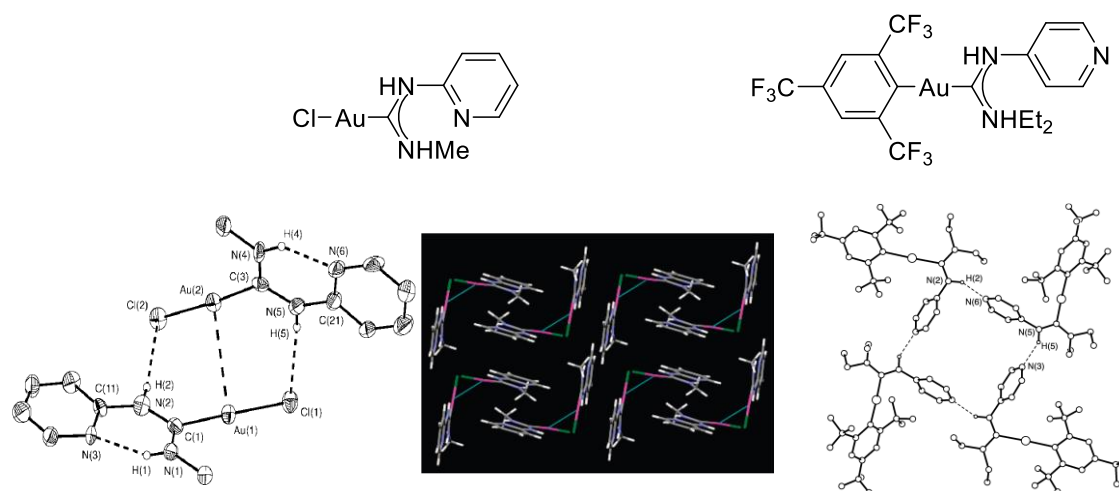


**Figura III.3:** a) Complejo monometálico de Au(I) con 2-piridilisocianuro; b) Complejo monometálico de Au(I) con 4-piridilisocianuro.

También se llevó a cabo el estudio de la transformación del grupo funcional isocianuro en carbeno, por ataque nucleofílico al isocianuro coordinado con aminas primarias o secundarias, dando lugar a complejos homometálicos de oro(I) del tipo [AuY{CNR<sub>2</sub>}(2-NHPy)] y [AuY{CNR<sub>2</sub>}(4-NHPy)] (Y = Cl, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, Fmes; R = Me, Et).<sup>7</sup> En este sistema la existencia de un nitrógeno piridínico induce la formación de enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares y favorece el acercamiento de los centros metálicos de oro, produciendo contactos intermetálicos Au...Au en la red cristalina (Figura III.4).

<sup>7</sup> C. Bartolomé, M. Carrasco-Rando, S. Coco, C. Cordovilla, P. Espinet and J. M. Martín-Alvarez, *Organometallics.*, 2006, **25**, 2700–2703.





**Figura III.4:** Carbeno-complejos de Au(I) a partir de los isómeros 2 y 4-piridilisocianuros.

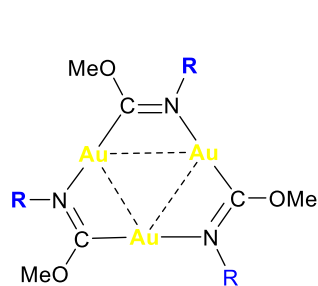
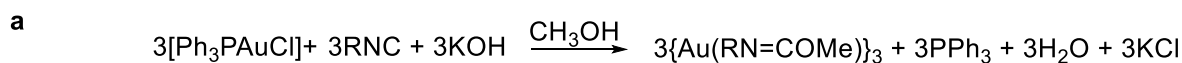
Los compuestos tipo  $[\text{AuY}\{\text{CNR}_2\}(2\text{-NHPy})]$  y  $\text{AuY}\{\text{CNR}_2\}(4\text{-NHPy})]$  muestran propiedades optoelectrónicas muy interesantes, directamente relacionadas con las interacciones que presentan en su empaquetamiento cristalino, lo que invita a ampliar el campo de investigación hacía la síntesis de nuevos materiales fotoluminiscentes con sistemas análogos.

Estrechamente relacionados con los anteriores se encuentran los imidoilos de oro(I), que se forman por reacción de los carbeno-complejos de oro con una base fuerte en metanol. Compuestos de este tipo descritos por *Balch* presentan solvoluminiscencia y una luminiscencia dual, ambos relacionados estrechamente con la variedad de distancias Au-Au que pueden presentar al cambiar los sustituyentes orgánicos.<sup>8,9,10</sup> En la figura III.5 se muestra que, al utilizar piridilisocianuros, la sustitución de un grupo alquilo o fenilo en los imidoilos de *Balch* por un grupo piridilo permite formar diferentes tipos de interacciones, con participación del grupo piridilo, como enlaces covalentes y de hidrógeno, además de interacciones aurofílicas. Todas ellas influyen en el sistema polinuclear resultante, así como en su comportamiento luminiscente.

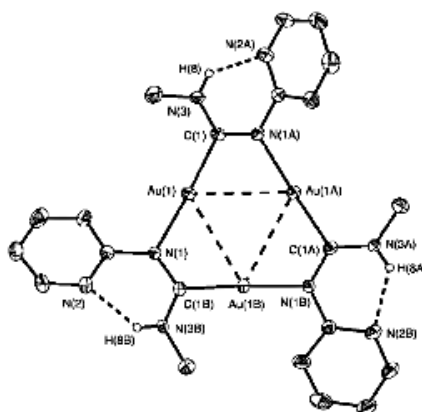
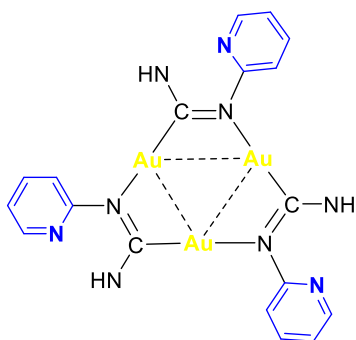
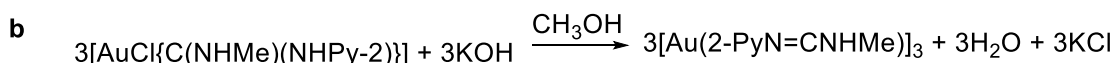
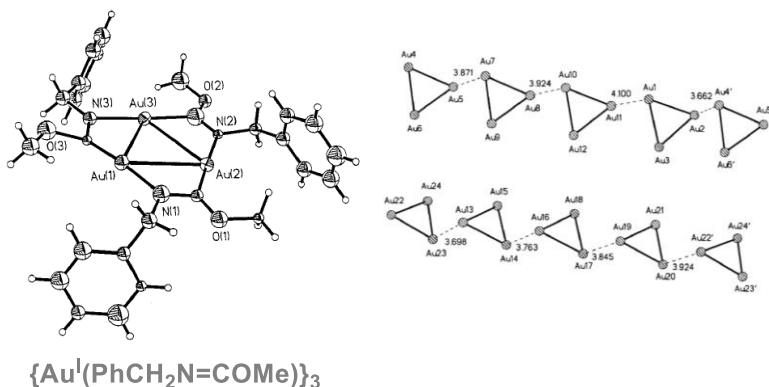
<sup>8</sup> (a) L. R. White-Morris, M. M. Olmstead, S. Attar and A. L. Balch; *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 5021–5029. (b) A. L. Balch, M. M. Olmstead and J. C. Vickery, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 3494–3499.

<sup>9</sup> (a) J. C. Vickery, M. M. Olmstead, E. Y. Fung A. L and Balch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 1179–1181. (b) E.Y. Fung, M. M. Olmstead, J. C. Vickery and A.L. Balch, *Coordination Chemistry Reviews.*, 1998, **171**, 151–159.

<sup>10</sup> L. H. Gade; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 1171–1173.



R = Me, n-Pent, <sup>i</sup>Prop, CH<sub>2</sub>Ph



**Figura III.5:** Diferentes Imidoilos de Au<sup>I</sup> sintetizados: a) Imidoilos derivados sintetizados por el grupo de Balch, y las distintas distancias Au<sup>I</sup>...Au<sup>I</sup> que se pueden llegar a encontrar en las unidades triangulares; b) Imidoilo derivado del 2-piridilisocianuro sintetizado por el grupo de Espinet, con enlaces de hidrógenos e interacciones aurofílicas de 3.2644 Å.

Por tanto, la elección apropiada de los ligandos unidos al centro metálico juega un papel relevante para la estabilización del mismo, y obtener una geometría molecular apropiada para una expansión supramolecular de los complejos (interacciones metal-metal y/o metal-ligando) con unas propiedades asociadas. De este modo, el diseño no solo de los complejos metálicos, teniendo en cuenta el metal a utilizar, es un importante campo de investigación que permite la obtención de nuevos materiales con unas características definidas desde el punto de vista estructural y electrónico.

### III.1.2. Estudios de las propiedades luminiscentes en sistemas metálicos de Au con arilisocianuros y piridinas.

Una de las propiedades más interesantes derivadas de las interacciones metálicas Au...Au, ya sean inter y/o intramoleculares, es el comportamiento fotofísico.<sup>11</sup> Estas propiedades han sido estudiadas ampliamente desde el punto de vista teórico y espectroscópico.

En concreto, la luminiscencia es una de las propiedades fotofísicas más estudiadas y más interesantes en complejos que contienen oro.<sup>12</sup> El conocimiento acumulado permite saber algunos condicionantes para que los complejos de oro exhiban luminiscencia. Por ejemplo, el papel de los ligandos con determinadas geometrías alrededor del oro, o el papel de la presencia de interacciones metal-metal en los complejos. La luminiscencia puede tener su origen en transiciones producidas en los propios orbitales del centro metálico, entre los orbitales p de los ligandos, o entre orbitales del metal y de los ligandos, ya que éstos pueden actuar como dadores o aceptores de densidad de carga.

Los estudios relacionados con las propiedades luminiscentes de complejos de oro que contienen ligandos piridilisocianuros son muy escasos.<sup>5-7</sup> Por este motivo a continuación se ilustran algunos ejemplos de sistemas relacionados, con arilisocianuros y con piridina, que exhiben interesantes propiedades de este tipo.

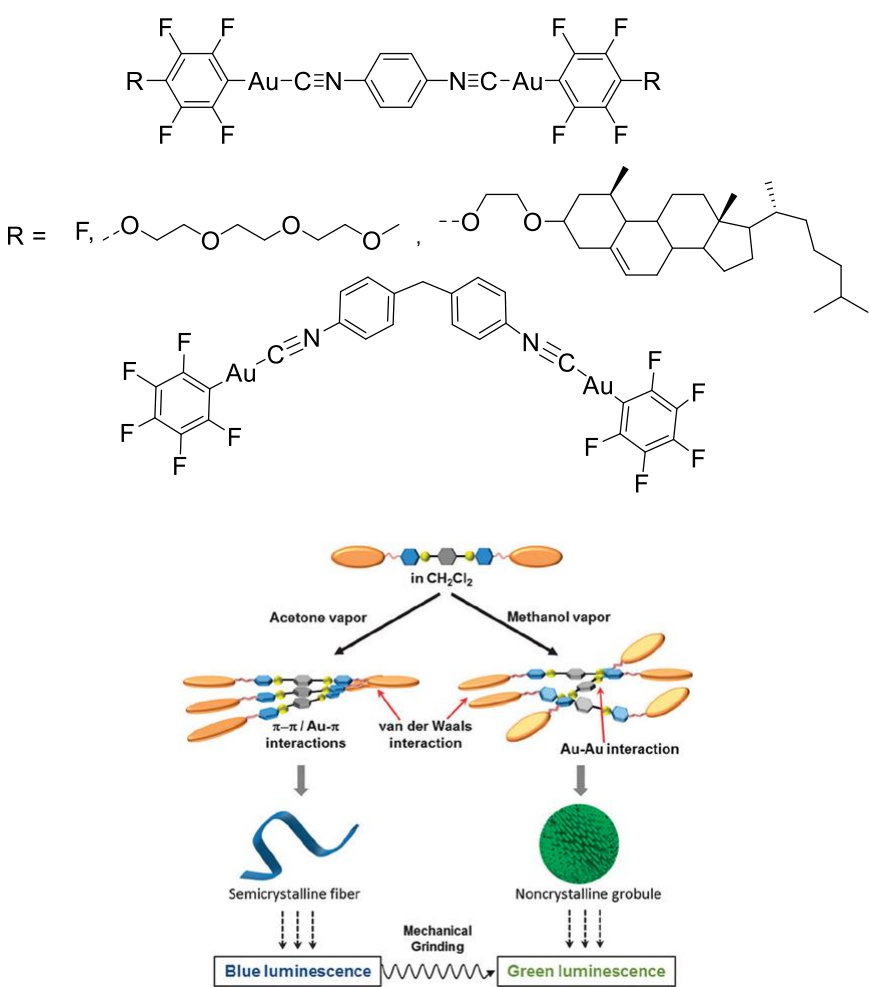
#### III.1.2.1. Luminiscencia en Compuestos con ligandos arilisocianuro

Los ligandos isocianuro han sido ampliamente utilizados frente a gran variedad de metales de transición en diversos estados de oxidación, debido a dos razones: la primera, es su tendencia de formar enlaces muy estables, por la capacidad de actuar simultáneamente como  $\sigma$ -dador y  $\pi$ -aceptor; y la segunda, es la reactividad que muestran estos ligandos cuando están coordinados a centros metálicos, especialmente en procesos de inserción y ataques nucleofílicos por diversas bases (organolitados, hidruros, alcoholes o alcoholatos y aminas).

<sup>11</sup> V. W.-W. Yam and E. C.-C. Cheng, *Top Curr Chem.*, 2007, **281**, 269–309

<sup>12</sup> J. M. López de Luzuriaga, in *Modern Supramolecular Gold Chemistry: Gold-Metal Interactions and Applications*, Edited by A. Laguna, 2008, Wiley-VCH, pp.347.

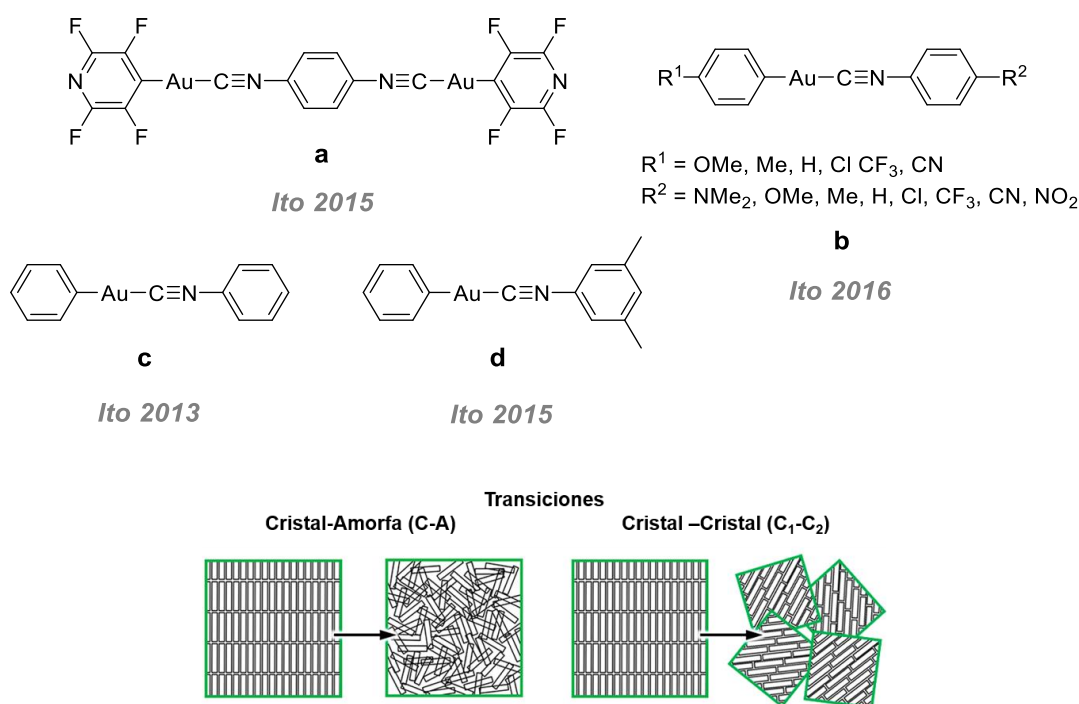
comportamento mecânico.



### 1.1.4. UNESOCIALIZACIONES UNIDIRECCIONALES CON DIFERENTES BASES YENTES.

<sup>14</sup> H. Ito, T. Saito, N. Oshima, N. Kitamura, S. Ishizaka, Y. Hinatsu, M. Wakeshima, M. Kato, K. Tsuge and M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10044–10045. (b) T. Seki, K. Sakurada and H. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 12828–12832.

La mayoría de estos complejos responden al estímulo de someterlos a una presión mecánica con un cambio de fase desde una fase cristalina a una fase amorfa (CTA) o viceversa (ATC) (Figura III.7a),<sup>15,16</sup> produciendo transiciones electrónicas diferentes en cada estado. También existen casos en los que la presión produce transiciones a una fase cristalina diferente transición cristal-cristal (transición cristal-cristal) (SCSC) (Figura III.7b-d).<sup>14b,17</sup> Incluso recuperan espontáneamente la luminiscencia inicial después de algún tiempo, debido a que la temperatura de transición de fase después de la molienda es baja. En este último caso no se produce una ruptura de enlaces, sino solo la alteración de interacciones débiles, que es más fácilmente reversible.<sup>18</sup>



**Figura III.7:** Algunos ejemplos de compuestos mecanocrómicos con distintas transiciones de fase, desarrollados por el grupo del profesor Ito.

<sup>15</sup> T. Seki, Y. Takamatsu and H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 6252–6260.

<sup>16</sup> (a) T. Seki, K. Sakurada and H. Ito, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 13933–13936. (b) T. Seki, T. Ozaki, T. Okura, K. Asakura, A. Sakon, H. Uekusa and H. Ito, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 2187–2195. (c) J. Liang, F. Hu, X. Lv, Z. Chen, Z. Chen, J. Yin, G.-A. Yu and S. H. Liu, *Dyes Pigm.*, 2012, **95**, 485–490. (d) M.-J. Wang, Z.-Y. Wang, P. Luo, B. Li, L.-Y. Wang and S.-Q. Zang, *Cryst. Growth Des.*, 2019, **19**, 538–542. (e) J. Liang, Z. Chen, L. Xu, J. Wang, J. Yin, G.-A. Yu, Z.-N. Chen and S. H. Liu, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 2243–2250.

<sup>17</sup> H. Ito, M. Muromoto, S. Kurenuma, S. Ishizaka, N. Kitamura, H. Sato and T. Seki, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2009–2013.

<sup>18</sup> (a) N. Mizoshita, T. Tani and S. Inagaki, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 3350–3355. (b) N. D. Nguyen, G. Q. Zhang, J. W. Lu, A. E. Sherman and C. L. Fraser, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 8409–8415. (c) G. Q. Zhang, J. P. Singer, S. E. Kooi, R. E. Evans, E. L. Thomas and C. L. Fraser, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 8295–8299. (d) L. Bu, M. Sun, D. Zhang, W. Liu, Y. Wang, M. Zheng, S. Xue and W. J. Yang, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 2028–2035.

Desde el punto de vista de la producción de propiedades luminiscentes sometidas a un cambio provocado externamente, el principal objetivo es conseguir que un compuesto pueda formar varios polimorfos distintos al ser sometido a diferentes estímulos externos, y que todos los polimorfos presenten un color de emisión diferente.<sup>16b</sup>

### III.1.2.2. Compuestos luminiscentes con ligandos piridina

Las piridinas son ligandos muy versátiles utilizados en foto y electroquímica,<sup>19</sup> ellos mismos pueden actuar como emisores o como dadores/aceptores, y dependiendo de sus sustituyentes, y el centro metálico que se coordine, se puede modificar de manera controlada su carácter electrónico.<sup>20, 21</sup> Este tipo de ligando es  $\sigma$ -dador, pero muy poco  $\pi$ -aceptor por su carácter aromático. Sin embargo, su carácter  $\sigma$ -dador es fácilmente modulable cuando se funcionaliza su anillo con distintos sustituyentes con características electrónicas diferentes. De este modo con sustituyentes dadores de densidad electrónica, la piridina es más básica y establece enlaces más estables con metales duros (Au(III) y Zn(II)); por el contrario, cuando son sustituyentes electroattractores, la capacidad dadora del nitrógeno está más restringida y puede preferir establecer enlaces con metales blandos (Au(I), Ag(I), Pt(II) y Pd(II)).<sup>22</sup>

Hasta el 2007, el número de complejos de oro(I) y oro(III) con piridinas era limitado y no había ninguno que reportara las propiedades luminiscentes de estos complejos.<sup>23,24</sup> A partir del trabajo de J.M de Luzuriaga y A. Laguna se multiplicó esta clase de materiales luminiscentes.<sup>20</sup> Desde entonces, la variedad de sustituyentes y funcionalizaciones en

<sup>19</sup> V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna and S. Serroni, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 759–834.

<sup>20</sup> E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López de Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel, M. E. Olmos, J. Pérez and M. Rodríguez-Castillo, *Gold Bull.*, 2007, **40**, 172–183.

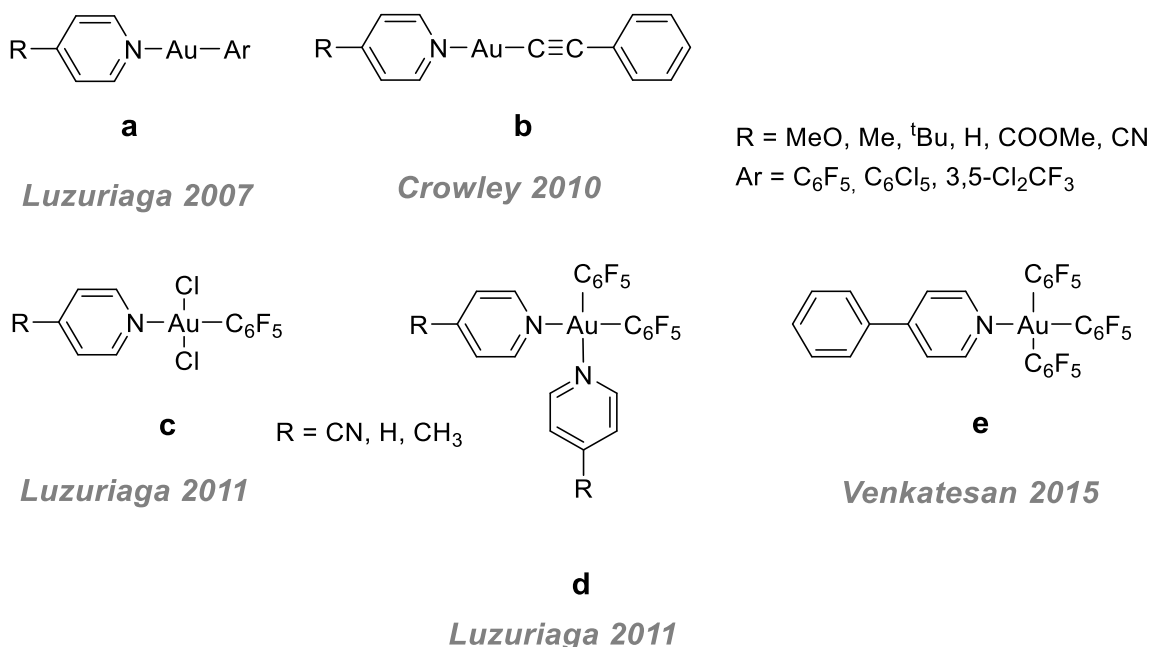
<sup>21</sup> (a) A. Aliprandi, D. Genovese, M. Mauro and L. De Cola, *Chem. Lett.*, 2015, **44**, 1152–1169. (b) S. Carrara, A. Aliprandi, C. F. Hogan and L. De Cola, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, **139**, 14605–14610. (c) S. Sinn, F. Biedermann and L. De Cola. *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 1965–1971. (d) M. L. Saha, X. Yan and P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.*, 2016, **49**, 2527–2539.

<sup>22</sup> (a) J.E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, HarperCollins College Publishers, 4th edn, **1993**, pp. 347. (b) C. E. Housecroft and A. G. Sharpe, *Química Inorgánica*, Pearson Prentice Hall, Pearson Educación Madrid, 2ª edición, **2006**, pp. 188.

<sup>23</sup> (a) B. -C. Tzeng, H. -T. Yeh, Y. -L. Wu, J.-H. Kuo, G. -H. Lee and S.-M. Peng, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 591–598. (b) E. M. Barranco, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna and M. D. Villacampa, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 4820–4827. (c) V. Bertolasi, G. Marangoni, G. Paolucci, B. Pitteri, *J. Coord. Chem.*, 2003, **56**, 397–406. (d) B. Bruni, M. Ferraroni, P. Orioli and G. Speroni, *Acta Crystallogr. C.*, 1996, **52**, 1423–1424.

<sup>24</sup> (a) F. Fuchita, Y. Utsunomiya and M. Yasutake, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 2001, 2330–2334. (b) H.-N. Adams, J. Strähle, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 1982, **485**, 65–80.

torno al anillo de piridina se ha incrementado enormemente. El fenómeno de la *Aurofilia*<sup>25</sup> (introducido por *Schmidbaur* en la década de los 80) ha dado lugar a múltiples estudios que nos han permitido conocer las condiciones necesarias para obtener y modificar este tipo de materiales (Figura III.8).<sup>26,27,28,29</sup>



**Figura III.8:** Algunos ejemplos de complejos luminiscentes de Au(I) y Au(III) con piridinas.

Es necesario destacar que la presencia de interacciones aurofílicas no garantiza que el complejo exhiba luminiscencia.<sup>29,30,31</sup> El papel de los ligandos e interacciones secundarias del tipo  $\pi$ - $\pi$  entre anillos aromáticos, enlaces de hidrógeno e interacciones halógeno-halógeno, son otros factores que afectan a la estructura electrónica y definen las propiedades ópticas del sistema.

<sup>25</sup> F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger and H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, **27**, 1544–1546.

<sup>26</sup> K. J. Kilpin, R. Horvath, G. B. Jameson, S. G. Telfer, K. C. Gordon and James D. Crowley, *Organometallics.*, 2010, **29**, 6186–6195.

<sup>27</sup> V. R. Bojan, J. M. López-de-Luzuriaga, E. Manso, M. Monge and M. E. Olmos, *Organometallics.*, 2011, **30**, 4486–4489.

<sup>28</sup> M. Bachmann, O. Blacque and K. Venkatesan, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 10003–10013.

<sup>29</sup> J. C. Y. Lin, S. S. Tang, C. S. Vasam, W. C. You, T. W. Ho, C. H. Huang, B. J. Sun, C. Y. Huang, C. S. Lee, W. S. Hwang, A. H. H. Chang and Ivan J. B. Lin, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 2543–2551.

<sup>30</sup> Z. Tang, A. P. Litvinchuk, H. G. Lee and A. M. Guloy, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 4752–4753.

<sup>31</sup> J. H. K. Yip, R. Feng and J. J. Vittal, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 3586–3589.



A pesar del elevado número de investigaciones realizadas en este ámbito tanto para ligandos isocianuro como piridina, los ligandos piridilisocianuro no han sido apenas estudiados. Solamente se han reportado los estudios realizados por el grupo de A. Mayr, que no incluían estudios de luminiscencia, y los estudios realizados por nuestro propio grupo de investigación en Au(I) y Ag(I).

Es de gran interés combinar dos centros metálicos, iguales o diferentes o con estados de oxidación distintos, en la misma molécula. En particular, introducir un segundo centro metálico (M) en complejos de Au representa una posible vía para obtener materiales con interacciones directas Au...M, que pueden producir sorprendentes cambios en la luminiscencia.<sup>32,33,34</sup> Pese a ello, la obtención de compuestos que presenten en su estructura centros metálicos de Au(III) y de Au(I) simultáneamente, ha sido poco estudiada.

Con una configuración electrónica  $d^8$ , el Au(III) es un centro metálico con una electrofilia muy marcada y como consecuencia actúa como un ácido de Lewis. Sometidos a irradiación, su retorno al estado fundamental suele suponer la pérdida de energía de forma térmica o por otro tipo de transferencias, en vez de en forma de radiación. Por tanto, a diferencia de los complejos de Au(I), los complejos de Au(III) rara vez emiten luminiscencia. En la mayoría de los casos, los complejos organometálicos de Au(III) que presentan dicha propiedad se debe a transiciones intraligando (ILCT) y ligando-ligando (LLCT), como en el caso de los ligandos ciclometalados (tipo  $C^N^N$ ,  $C^N^C$  y

---

<sup>32</sup> (a) T. Lasanta, M. E. Olmos, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga and P. Naumov, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 16358–16361. (b) W.-X. Ni, Y.-M. Qiu, M. Li, J. Zheng, R. W.-Y. Sun, S.-Z. Zhan, S. W. Ng and D. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 9532–9535. (c) R. Donamaría, V. Lippolis, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Nieddu and M. E. Olmos, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 11099–11112.

<sup>33</sup> E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel and M. E. Olmos, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 1163–1165.

<sup>34</sup> J. Fernandez-Cestau, R. J. Rama, L. Rocchigiani, B. Bertrand, E. Lalinde, M. Linnolahti and M. Bochmann, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 2020–2030.



C<sup>N</sup>).<sup>35,36</sup> Esto origina que el número de publicaciones sobre interacciones metalofílicas Au(III)···Au(III)<sup>37,38</sup> e interacciones d<sup>10</sup>-d<sup>8</sup> Au(I)···Au(III) sea escaso.<sup>29,31</sup>

---

<sup>35</sup> (a) C. Bronner and O. S. Wenger, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 12409–12420. (b) C. -W. Chan, W. -T. Wong and C. -M. Che, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 1266–1272. (c) B. -Z. Yang, X. Zhou, T. Liu, F. -Q. Bai and H. -X. Zhang, *J. Phys. Chem. A.*, 2009, **113**, 9396–9403.

<sup>36</sup> (a) E. C. Constable and T. A. Leese, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **363**, 419–424. (b) J. A. Garg, O. Blacque, T. Fox and K. Venkatesan, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 11463–11472. (c) V. K. -M. Au., K. M. -C. Wong, N. Zhu and V. W. -W. Yam, *Chem.-Eur. J.*, 2011, **17**, 130–142. (d) J. A. Garg, O. Blacque and K. Venkatesan, *Inorg. Chem.*, 2010, **50**, 5430–5441

<sup>37</sup> A. Mansour, R. J. Lachicotte., H. J. Gysling and R. Eisemberg, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 4625–4632.

<sup>38</sup> R. Hayoun, D. K. Zhong, A. L. Rheingold and Linda H. Doerrer., *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 6120–6122.



### III.2. Parte A. Piridilisocianuros y derivados: sistemas monometálicos de Au(I) y heterobimetálicos de Au(I)/Ag(I) con propiedades luminiscentes

En trabajos anteriores, se han utilizado los isómeros 2- y 4-piridilisocianuro para preparar especies mono- y oligoméricas de oro(I) que también contenían los arilos fluorados C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (Pf), C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> (Rf), enneafluoromesitil (Fmes), o Cl.<sup>5-7</sup> Estos complejos fueron preparados con el objetivo de su posterior transformación en los derivados de carbeno polinucleares de los complejos de isocianuro (por ataque nucleófilo con aminas), muchos de ellos con luminiscencia asociada a las interacciones metalofílicas intramoleculares. Evidentemente, los complejos piridilisocianuros mantienen una estrecha analogía con los complejos fluoroaril-isocianuro y piridinas de Au comentados en la introducción, pero al mismo tiempo ofrecen una variante estructural y electrónica.

En este sentido y con todo lo anterior, nos pareció interesante estudiar más a fondo la reactividad y propiedades de algunos de los complejos desarrollados en nuestro grupo de investigación. Por tanto, en este apartado se recoge el estudio fotofísico de sistemas homometálicos de Au(I) y heterometálicos de Au(I)/Ag(I) y Au(I)/Au(III) con este tipo de ligandos y su funcionalización en otros derivados.

El 4-piridilisocianuro (CNPy-4) puede actuar como ligando bidentado y sus dos diferentes grupos funcionales de coordinación son buenos para unirse a Au(I) y Ag(I) selectivamente.<sup>39</sup>

---

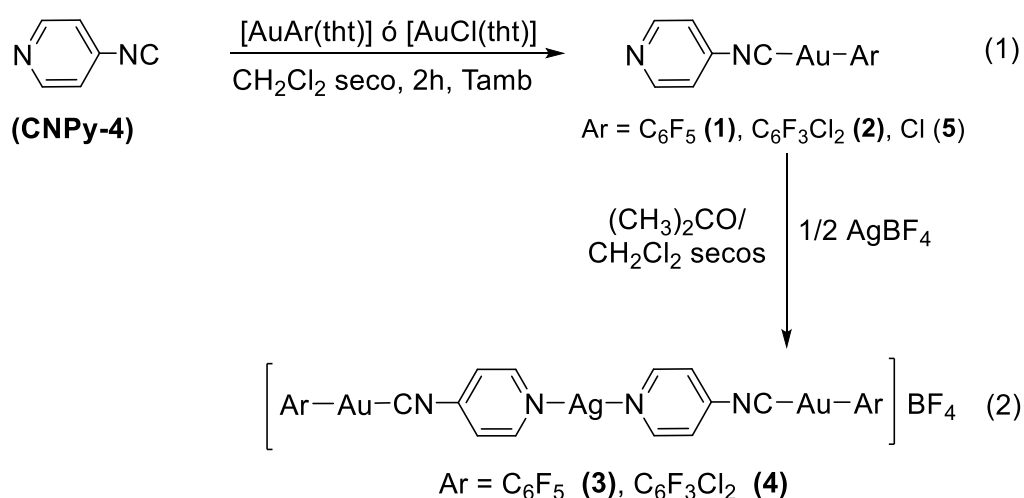
<sup>39</sup> V. Conejo-Rodríguez, M. N. Peñas-Defrutos and P. Espinet., Dalton Trans., 2019, **48**, 10412-10416.

### III.2.1. Resultados Parte A

#### III.2.1.1. Síntesis y Caracterización de los complejos

##### III.2.1.1.1. Síntesis de los complejos homometálicos Au(I) y heterometálicos Au(I)/Ag(I) con 4-piridilisocianuro y sus derivados carbeno e imidoilo

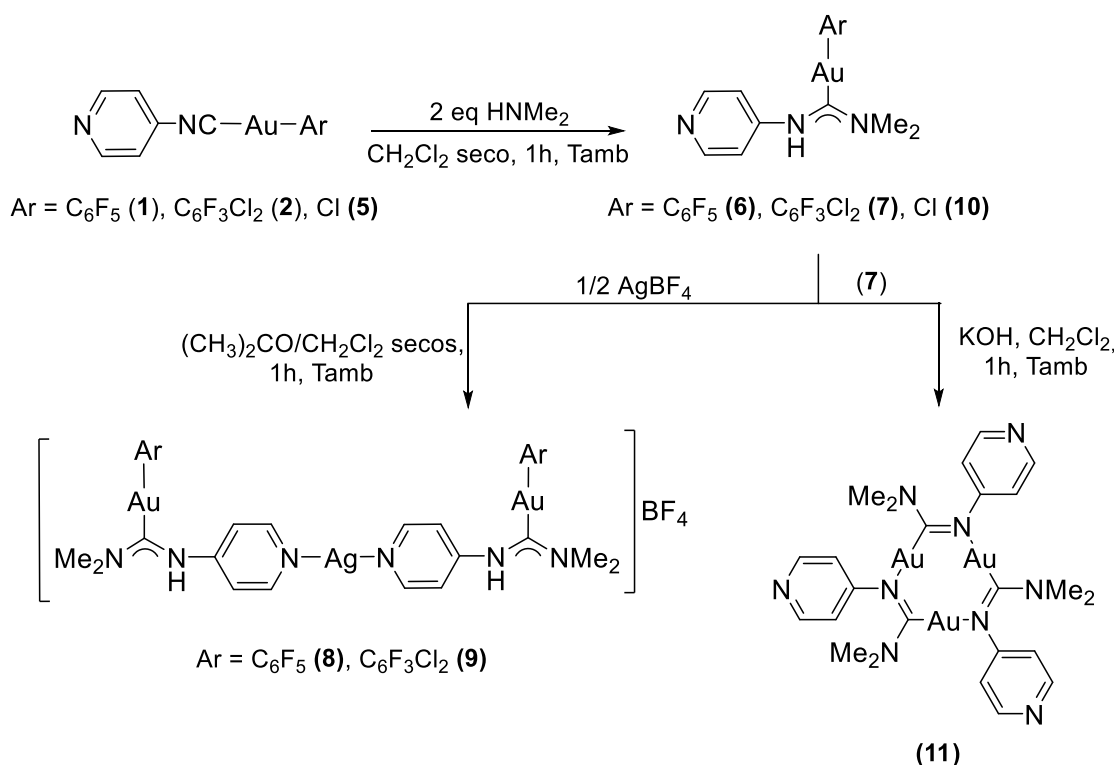
Las síntesis de los complejos homometálicos de Au(I) **1**, **2** y **5** utilizando el ligando 4-piridilisocianuro (CNPy-4) se llevaron a cabo mediante la sustitución del ligando más débil tht (tetrahidrotiofeno) en el correspondiente complejo [AuAr(tht)] y [ClAu(tht)] (Ec. 1, esquema III.1).



**Esquema III.1:** Síntesis de complejos homometálicos de Au(I) y heterobimetálicos de Au(I)/Ag(I) con CNPy-4.

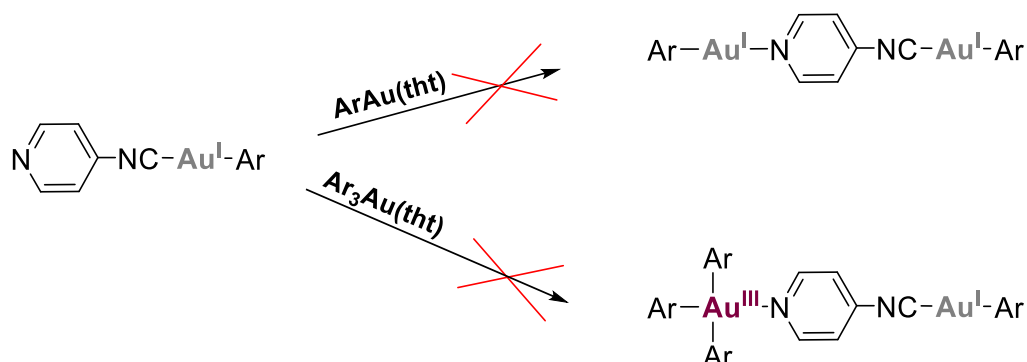
Utilizando la estequiometría 2:1 de **1** o **2** frente a una disolución de AgBF<sub>4</sub> en acetona seca, se obtuvieron los complejos heterobimetálicos de Au(I)/Ag(I) **3** y **4** (Ec. 2, esquema III.1).<sup>32,34</sup>

Mediante un ataque nucleofílico con Me<sub>2</sub>NH a los compuestos **1**, **2** y **5** se generan los carbenos de Au(I) del tipo [AuR-{C(NMe<sub>2</sub>)(NHPy-4)}] **6**, **7** y **10**, respectivamente (Esquema III.2). Finalmente, el complejo **10** se desprotona en presencia de KOH para dar el complejo trinuclear imidoilo de Au(I) (**11**) de manera similar a los descritos en bibliografía.<sup>6-8</sup>



**Esquema III.2:** Síntesis de los complejos carbénicos e imidoilo de Au(I).

A la vista de la facilidad y relativa estabilidad de los complejos sintetizados heterobimetálicos de Au(I)/Ag(I), y teniendo en cuenta la gran variedad de complejos de Au(III)-piridina descritos en la bibliografía y comentados en la introducción, decidimos emplear los metaloligandos **1** y **2**, para obtener derivados homobimetálicos de Au(I)/Au(I) y Au(I)/Au(III) (Figura III.9). Para ello, utilizamos precursores de Au(I) y Au(III) del tipo [AuAr(tht)] y [AuAr<sub>3</sub>(tht)] (Ar = Pf, Rf) siguiendo la misma estrategia empleada en la ecuación 1 del esquema III.1.



**Figura III.9:** Propuesta sintética para obtener derivados homobimetálicos de Au<sup>I</sup>/Au<sup>I</sup> y Au<sup>I</sup>/Au<sup>III</sup> a partir de los metaloligandos (**1**) y (**2**).

Sin embargo, para nuestra sorpresa, el N de la piridina no es capaz de desplazar al ligando tht en su totalidad, observando en disolución la mezcla correspondiente al complejo heterobimetálico deseado y los complejos precursores empleados. Al cabo de pocos minutos en el tubo de RMN se observa descomposición, con formación de Au(0). Lo mismo ocurre en los intentos de aislamiento de los complejos en estado sólido. Por tanto, la capacidad coordinante del átomo de N en esta isocianopiridina coordinada es muy reducida e inadecuada para coordinarse al Au(I). Para solventar este problema se sintetizó otro ligando como se describe en la segunda parte de esta discusión (III.2.2. *Parte B*).

Los complejos de isocianuro y carbeno se caracterizaron por análisis elemental de C, H, N y espectrometría de masas (MALDI-TOF), espectroscopía IR y de RMN  $^1\text{H}$   $^{13}\text{C}$  y  $^{19}\text{F}$  y difracción de rayos X de monocristal cuando se pudieron obtener cristales adecuados. También se realizaron estudios de luminiscencia y difracción de rayos X en polvo (PXRD) de los complejos molidos y sin moler.

#### III.2.1.1.2. Caracterización molecular de los complejos en disolución

En la tabla III.1 aparecen recogidos los desplazamientos para los  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  en RMN de todos los complejos.

Los espectros de  $^1\text{H}$  RMN de los complejos de isocianuro de oro(I), muestran en el intervalo de 7.5–9.1 ppm, dos “dobletes” algo distorsionados (estrictamente los sistemas  $\text{AA}'\text{XX}'$ ; HX es para  $\text{H}_{\text{orto}}$  a N de la Piridina y HA es para  $\text{H}_{\text{orto}}$  a  $\text{C}\equiv\text{N}$ ) con aparente acoplamiento de constantes (estrictamente  $N = J_{\text{AX}} + J_{\text{AX}'}$ ) de 6.0–6.3 Hz. Sus espectros de  $^{19}\text{F}$  RMN muestran los patrones típicos de los grupos fluorados correspondientes. Por lo tanto, los derivados  $\text{C}_6\text{F}_5$  muestran las tres resonancias esperadas de ese sistema de spin  $\text{AA}'\text{MXX}'$  a *ca.* –116 ppm ( $\text{F}_o$ , multiplete), –156 ppm ( $\text{F}_m$ , multiplete) y –162 ppm ( $\text{F}_p$ , triplete). Los complejos  $\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2$  muestran dos singletes (relación 2: 1) a *ca.* –90 ppm ( $\text{F}_o$ ) y –116 ppm ( $\text{F}_p$ ).

**Tabla III.1:** Asignación de los protones heteroarílicos con un sistema AA'XX' o AA'BB' y de los átomos de F en los sistemas arilo fluorados, para los complejos **1-11** en acetona-*d*<sub>6</sub> o CDCl<sub>3</sub>.

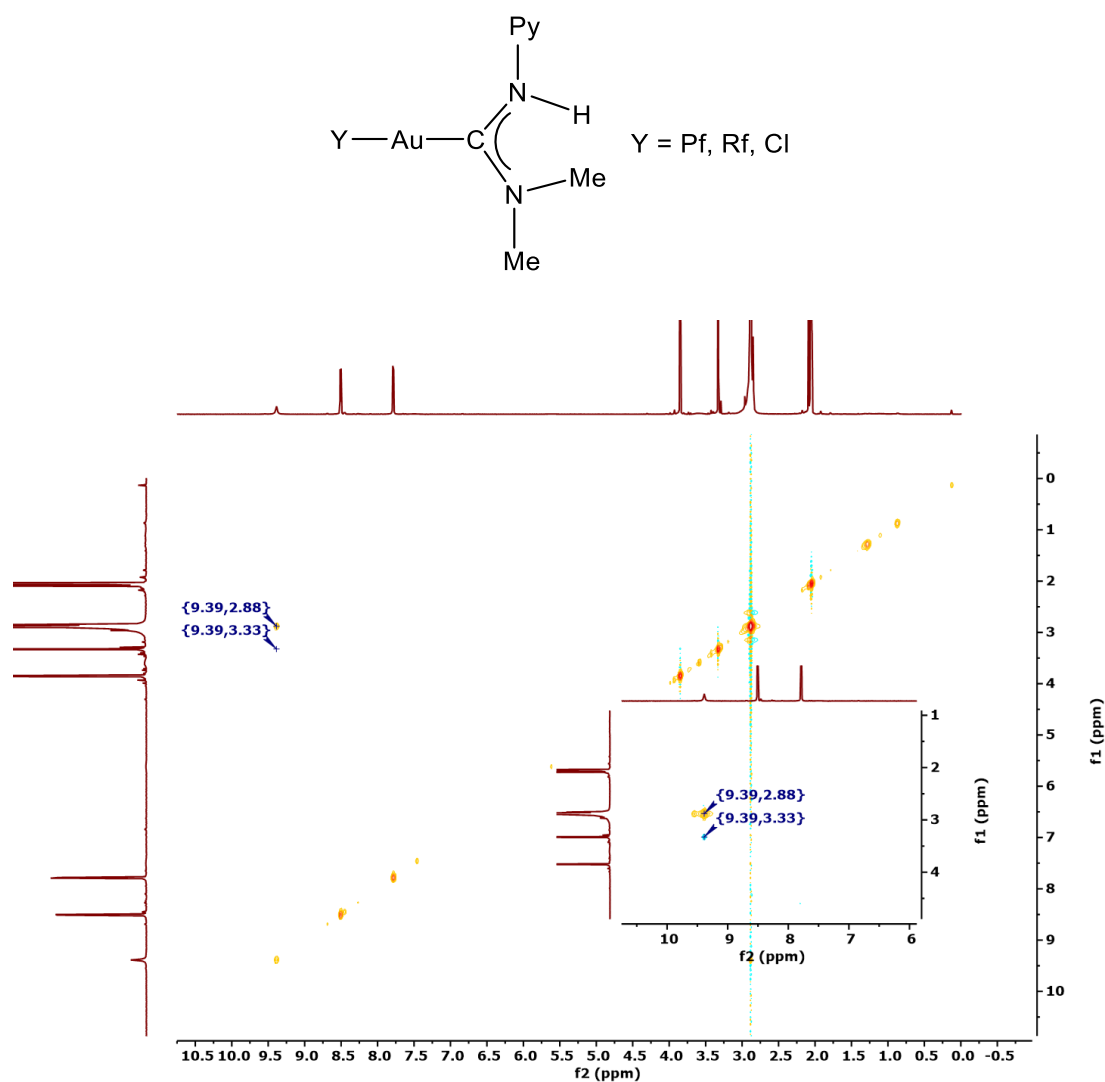
<sup>1</sup> H RMN/ppm (acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> )			<sup>19</sup> F RMN/ppm (acetona- <i>d</i> <sub>6</sub> )		
	H <sub>X</sub> /H <sub>X'</sub> H <sub>B</sub> /H <sub>B</sub>	H <sub>A</sub> /H <sub>A</sub>	F <sub>ortho</sub>	F <sub>para</sub>	F <sub>meta</sub>
<b>Ligando</b> (4-CNPy)	8.72 <sup>a</sup>	7.28 <sup>a</sup>	-	-	-
<b>R = P<sub>f</sub></b>					
<b>1</b>	8.92	7.92	-116.69	-159.39	-164.08
<b>3</b>	9.05	8.10	-116.65	-159.26	-164.03
<b>6</b>	8.51	7.78	-116.69	-162.33	-164.84
<b>8</b>	8.57	7.90	-116.69	-162.15	-164.74
<b>R = R<sub>f</sub></b>					
<b>2</b>	8.91	7.90	-90.12	-116.68	-
<b>4</b>	8.95	7.97	-90.22	-116.68	-
<b>7</b>	8.51	7.79	-90.31	-119.69	-
<b>9</b>	8.64	8.04	-90.45	-119.34	-
<b>R = Cl</b>					
<b>5</b>	8.87 <sup>a</sup>	7.47 <sup>a</sup>	-	-	-
<b>10</b>	8.51	7.66	-	-	-
<b>11</b>	7.80 <sup>a</sup>	7.14 <sup>a</sup>	-	-	-

<sup>a</sup>Desplazamiento medido en CDCl<sub>3</sub>.

Para los carbeno-complejos, los espectros de <sup>1</sup>H RMN muestran sistemas AA'BB' para el grupo Py (H<sub>B</sub> es para H<sub>orto</sub> a N de la Piridina, y H<sub>A</sub> para H<sub>orto</sub> a C≡N), en el intervalo de 8.7–7.7 ppm, que corresponde con unos desplazamientos a campo más alto que los isocianuro-complejos precursores. Esto confirma que el átomo de N-piridilo, es más dador en el carbeno que en el isocianuro-complejo, tal y como se esperaba. Sus espectros de <sup>19</sup>F RMN muestran los patrones típicos de los grupos fluorados correspondientes. Los derivados C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> muestran las tres resonancias esperadas de ese sistema de spin AA'MXX' a *ca.* -119 ppm (F<sub>o</sub>, multiplete), -164 ppm (F<sub>m</sub>, multiplete) y -162 ppm (F<sub>p</sub>, triplete), y los complejos C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> muestran dos singletes (relación 2: 1) a *ca.* -90 ppm (F<sub>o</sub>) y -119 ppm (F<sub>p</sub>).

Ambos tipos de espectros, RMN de <sup>1</sup>H y <sup>19</sup>F indican en todos los casos la presencia de un único isómero en disolución, lo que corresponde a la disposición *syn* de los sustituyentes Py y Au, que se representa en la figura III.10. Esta asignación ha sido respaldada mediante un experimento NOESY, con el fin de determinar qué especie era la estable en disolución

El experimento realizado para el compuesto **7** muestra un efecto NOE entre el hidrógeno de la amina a 9.39 ppm, intercambiándose lentamente con los del agua a 2.88 ppm (en acetona- $d_6$ ), lo que justifica la anchura de la señal, y por otro, efecto NOE con el metilo a 3.33 ppm. Esta asignación es coherente con la formación de la especie con el menor requerimiento estérico. La misma preferencia se supone para los carbeno-complejos bimetalicos de Au(I)/Ag(I) **8** y **9**.



**Figura III.10:** arriba) Isómero observado en disoluciones de carbeno-complejos  $[\text{AuY}\{\text{C}(\text{NMe}_2)(\text{NHPy-4})\}]$ ; abajo) espectro NOESY del compuesto (**7**).

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del imidoilo-complejo (**11**) muestra la desaparición del H amínico y el desplazamiento de los protones arílicos a campos más altos.



Al igual que los espectros de RMN, los espectros de IR en disolución detectan solo un tipo de molécula para todos los complejos. Para los complejos lineales de isocianuro coordinados a Au se observa una banda  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  en el intervalo 2240-2218, *ca.*  $100\text{ cm}^{-1}$  más alto para el oro que para el ligando libre, que muestra una banda ancha a  $2132\text{ cm}^{-1}$ .<sup>40</sup> En los carbenos derivados y el imidoilo se observa la ausencia de esta banda en los espectros registrados en sólido debido a su baja solubilidad, pero en cambio se registra la aparición de las bandas asociadas a  $\nu(\text{NH})$  y  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  como se discutirá más adelante.

#### III.2.1.1.3. Caracterización de los complejos de isocianuropiridilo, carbeno e imidoilo en estado sólido

En estado sólido, los isocianuro-complejos normalmente muestran bandas  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  con cierta anchura, compatibles con la idea de que en los productos directamente precipitados que se obtienen hay mezclas de moléculas idénticas en un ambiente cristalino ligeramente diferente. Esta observación apunta a la presencia de polimorfismo en muchos de los productos que precipitan espontáneamente durante la síntesis como sólidos apenas solubles. El polimorfismo se ha identificado claramente en complejos de  $\text{Au}^{\text{I}}$  lineales, que combinan (hetero)arilos y ligandos isocianuro.<sup>14,15,16a,16b</sup>

En el IR en estado sólido de los carbenos derivados y del imidoilo **6-11**, la banda  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  desaparece y, consecuentemente, se observa la aparición de bandas de absorción correspondientes a  $\nu(\text{NH})$  y  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  en las zonas habituales para este tipo de fragmentos, en el intervalo  $3200\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  y  $1560\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Para **10** además se observa una señal a  $328\text{ cm}^{-1}$  asignada a la vibración de tensión  $\nu(\text{Au-Cl})$ .<sup>41</sup>

Las absorciones  $\text{C}=\text{N}$  deben aparecer a una frecuencia típica de enlace casi doble, como se prevé para carbenos metálicos donde la retrodonación por parte del metal es escasa (a partir de ahora representaremos dichas absorciones como  $\text{C}=\text{N}$  aunque estrictamente no es un doble enlace puro, sino que está entre sencillo y doble ya que están en resonancia). Estas absorciones son difícilmente asignables por aparecer en una zona espectral en la

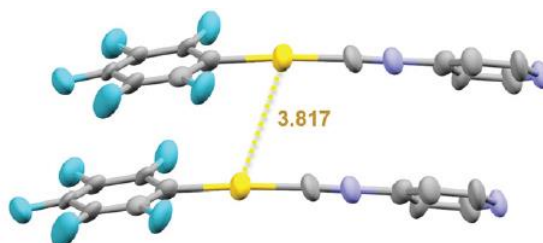
<sup>40</sup> F. A. Cotton and F. Zingales, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 351–355.

<sup>41</sup> K. Nakamoto. “*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination Compounds*”, 3 Ed. John Wiley & Sons, **1978**, pp. 317.

que se solapan con más señales, como por ejemplo de los enlaces C=N del anillo de piridina.<sup>42</sup>

Se han podido realizar estudios de rayos X en monocristal para los complejos **1**, **2** y **4**, que muestran estructuras donde se pueden identificar interacciones Au...Au y apilamiento  $\pi$ - $\pi$ . Sin embargo, no se han podido obtener cristales de ningún carbeno ni del imidoilo complejo, debido a su reducida solubilidad.

El cristal del complejo **1** se obtuvo por difusión lenta de n-hexano en una disolución de **1** en diclorometano. La estructura de rayos X (Figura III.11) muestra una disposición infinita paralela de las moléculas con apilamiento Pf-Pf y py-py, e interacciones Au...Au a distancia larga (3.817 Å). Los anillos Pf y py no son coplanares, pero forman un ángulo diedro de 31.5 °.

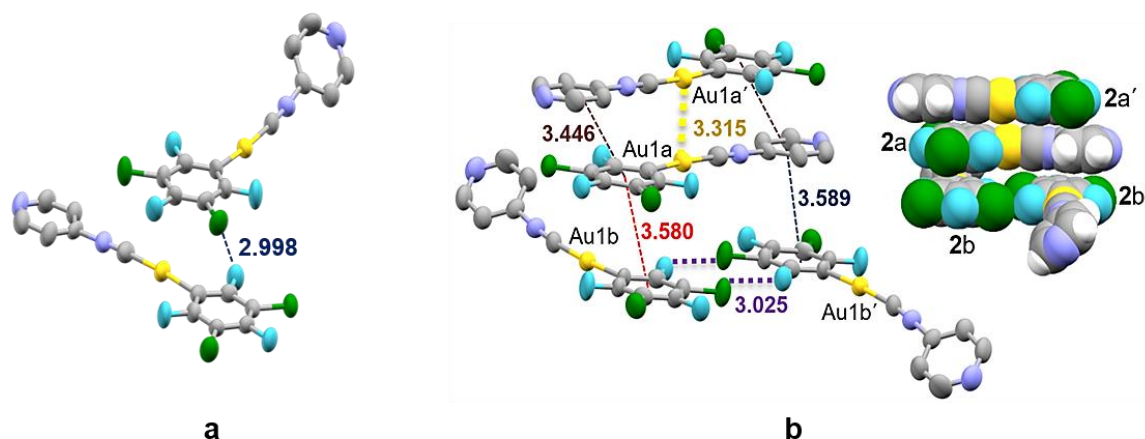


**Figura III.11:** Estructura cristalina de **1**. Distancia en Å.

Para el compuesto **2** se obtuvieron mezclas de dos polimorfos. Dependiendo de las condiciones de cristalización se ha conseguido cristalizar mayoritariamente un polimorfo o el otro:

i) Mediante difusión lenta de n-hexano en una disolución de **2** en diclorometano, se obtuvieron predominantemente los cristales en forma de aguja. La estructura de rayos X de una de las agujas se puede ver en la figura III.12; denominamos a este polimorfo **2<sub>a</sub>**.

<sup>42</sup> D. -Y. Wu, B. Ren, Y.-X. Jiang, X. Xu and Z. -Q. Tian, *J. Phys. Chem. A.*, 2002, **106**, 9042–9052.



**Figura III.12:** a) Unidad asimétrica para la estructura de rayos X de [AuRf(CNPy-4)] (**2a**). Se omitieron los átomos de hidrógeno para mayor claridad. Se destaca la distancia más corta de F...Cl (2.998 Å). b) Dos formas de empaquetamiento para las interacciones en el complejo **2a**. Distancias en Å.

El cristal de **2a** contiene pares de dos tipos de moléculas (2a y 2b en una proporción de 1:1), como se muestra en la figura III.12. Se diferencian en el ángulo diedro entre los planos Rf y Py, que son casi coplanares (ángulo diédrico 3°) en el par 2a, y en el par 2b hace un ángulo de 41°.

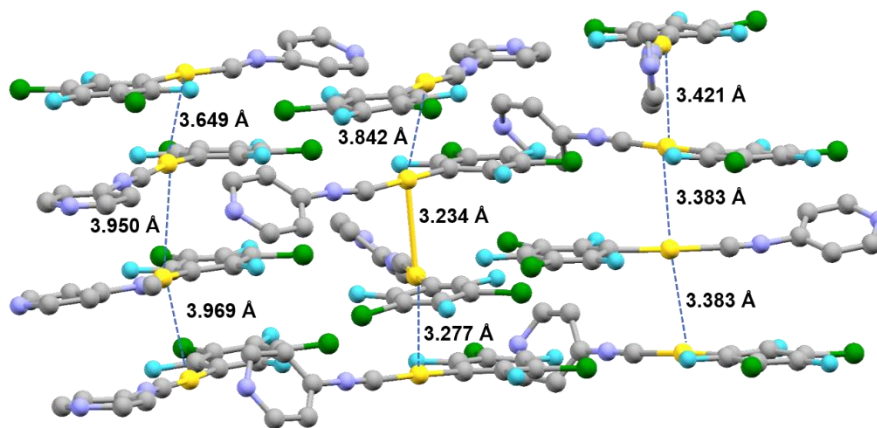
Las moléculas 2a están asociadas en el cristal como pares antiparalelos, y muestran dentro del par una interacción Au...Au, en 3.315 Å, y las interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  Rf-py a 3.446 Å. El par de moléculas 2b se define por la existencia de contactos interhalógenos C-F<sub>orto</sub>...Cl<sub>meta</sub>-C dentro de cada par, con distancia  $d(\text{F} \cdots \text{Cl}) = 3.025$  Å (la suma de los radios vdW es 3.1–3.9 Å),<sup>43</sup> y no tiene interacciones aurofílicas. Pero, existe un contacto más corto ( $d(\text{F} \cdots \text{Cl}) = 2.998$  Å) entre 2a y otro par vecino 2b (mostrado en la figura III.12b izquierda).<sup>44,45</sup> Además, el par 2b tiene apilamiento  $\pi$ - $\pi$  Rf-Rf (a 3.580 Å), Rf-py (a 3.589 Å) con 2a, mientras que sus propios anillos Py están inclinados y no participan en ningún apilamiento. Una representación quizás más representativa del empaquetamiento se da en la representación de *space and fill* en la figura III.12b a la derecha.

<sup>43</sup> J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry SI Units Edition*, Harper & Row, 1st edn, **1975**, pp. 184.

<sup>44</sup> (a) R. Bayón, S. Coco and P. Espinet, *Chem.-Eur. J.*, 2005, **11**, 1079–1085; (b) S. K. Nayak, M. K. Reddy, T. N. G. Row and D. Chopra, *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**, 1578–1596; (c) T. Seki, K. Ida and H. Ito, *Mater. Chem. Front.*, 2018, **2**, 1195–1200.

<sup>45</sup> D. Hauchecorne and W. A. Herrebout, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 11548–11557.

ii) Mediante un procedimiento de cristalización más rápido que consiste en la evaporación de una mezcla de disolución de diclorometano/n-hexano, se obtienen predominantemente cristales en forma de placa del polimorfo  $2_{\beta}$ .<sup>46</sup> La unidad asimétrica de su estructura de rayos X se muestra en la Figura III.13.

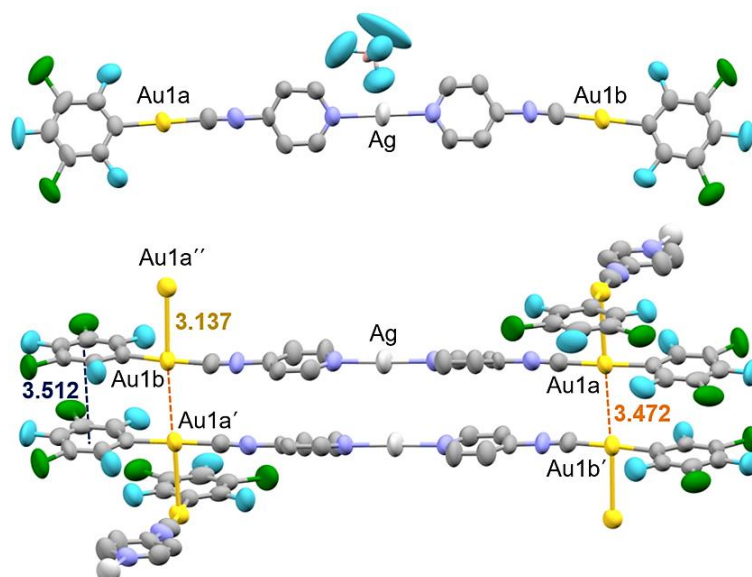


**Figura III.13:** Unidad asimétrica para la estructura de rayos X de [AuRf(CNPy-4)] ( $2_{\beta}$ ). Distancia de Au...Au dentro de las moléculas de la unidad asimétrica en Å. Las distancias de Au...Au más cortas son 3.234(2) y 3.277(2).

La estructura de  $2_{\beta}$  es más complicada (12 moléculas ligeramente diferentes forman la unidad asimétrica) y muestra distancias de Au...Au más cortas (3.234 y 3.277 Å) el polimorfo  $2_{\alpha}$  (3.315 Å). Dato que se contempla más adelante en la discusión.

Los cristales del complejo **4** se obtuvieron por difusión de una disolución de  $\text{AgBF}_4$  en acetona dispuesta sobre una disolución del complejo **2** en diclorometano y guardada en la oscuridad a temperatura ambiente. Después de 24 h, se habían formado cristales anaranjados en la interfase de los dos disolventes.

<sup>46</sup> T. Seki, M. Jin and H. Ito, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 12309–12320.



**Figura III.14:** Arriba) unidad asimétrica para el complejo (**4**) Au1a y Au1b son cristalográficamente no equivalentes debido a los diferentes ángulos diedros entre los restos Rf y Py. Abajo) cuatro moléculas que muestran las interacciones de apilamiento oro-oro y  $\pi$ - $\pi$  (se omiten los aniones y la acetona para mayor claridad). Distancias en Å.

La estructura contiene solo un tipo de molécula en la unidad asimétrica (Figura III.14, arriba), incluida la mitad de una molécula de acetona de cristalización (que se omite en la imagen), y confirma la propuesta molecular en la Ecuación 2 del esquema III.1, donde los dos átomos de N de los dos restos de metalopiridina de oro se coordinan linealmente al centro de plata. Los aniones  $\text{BF}_4^-$  están en estrecho contacto con los iones  $\text{Ag}^+$ , a distancias de 2.934 Å que es la esperada desde los radios de vdW.

La disposición del empaquetamiento de **4** (Figura III.14, abajo) consiste en pares de moléculas paralelas con un apilamiento  $\pi$ - $\pi$  Rf-Rf a 3.512 Å. Cada centro de Au de estos pares moleculares hace que las interacciones de  $\text{Au}\cdots\text{Au}$  sean bastante largas a 3.472 Å, obviamente impedidas para ser más cortas por el apilamiento vecino  $\pi$ - $\pi$  Rf-Rf a 3.512 Å. Estos pares están dispuestos perpendicularmente a otros pares idénticos. En la disposición perpendicular, el apilamiento  $\pi$ - $\pi$  Rf-Rf se pierde, pero se crean interacciones  $\text{Au}\cdots\text{Au}$  mucho más cortas a 3.137 Å.<sup>47</sup>

Analizando detenidamente la estructura cristalina de **4**, se observa que los restos  $\text{Ag}_2(\text{BF}_4)_2$  probablemente desempeñan tres funciones estructurales:

<sup>47</sup> H. Schmidbaur and A. Schier, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 1931–1951.

- i. Los aniones  $\text{BF}_4^-$  (omitidos en la figura IV.14 abajo), están situados por encima y por debajo de la línea  $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$  (3.715 Å), cada uno más cerca de su respectiva Ag. Esta disposición impide la participación de Ag en interacciones del tipo  $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$  o  $\text{Ag} \cdots \text{Au}$ .
- ii. También impide el apilamiento de los anillos py, que en realidad forman ángulos diedros de  $16^\circ$ , lo que sugiere que no hay dispersión  $\pi$ - $\pi$  en esa zona molecular.
- iii. Probablemente otro papel de la plata es que conecta dos complejos dipolares en una unidad trimetálica sin momento dipolar. En presencia de momento dipolar neto, la disposición antiparalela infinita de las moléculas dipolares es a menudo la preferida, de acuerdo con los casos reportados en la bibliografía.<sup>48</sup> Pero en ausencia de momento dipolar neto no existe esa preferencia y nuestro sistema encuentra una mayor estabilización cristalográfica en una estructura cristalina que alterna la disposición perpendicular y paralela de las moléculas, lo que permite lograr una interacción más corta  $\text{Au} \cdots \text{Au}$  a 3.137 Å entre moléculas perpendiculares.

---

<sup>48</sup> T. Seki, K. Kobayashi, T. Mashimo and H. Ito, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 11136–11139.

### III.2.1.2. Propiedades Fotofísicas

#### III.2.1.2.1. Propiedades fotofísicas en disolución

Los datos de absorción en disolución se han registrado en acetona o diclorometano, condicionados por la solubilidad de los compuestos (Tabla III.2), y se compararon con el ligando CNPy-4 libre.

**Tabla III.2.** Datos de absorción UV-Visible, excitación y emisión (nm) en disolución.

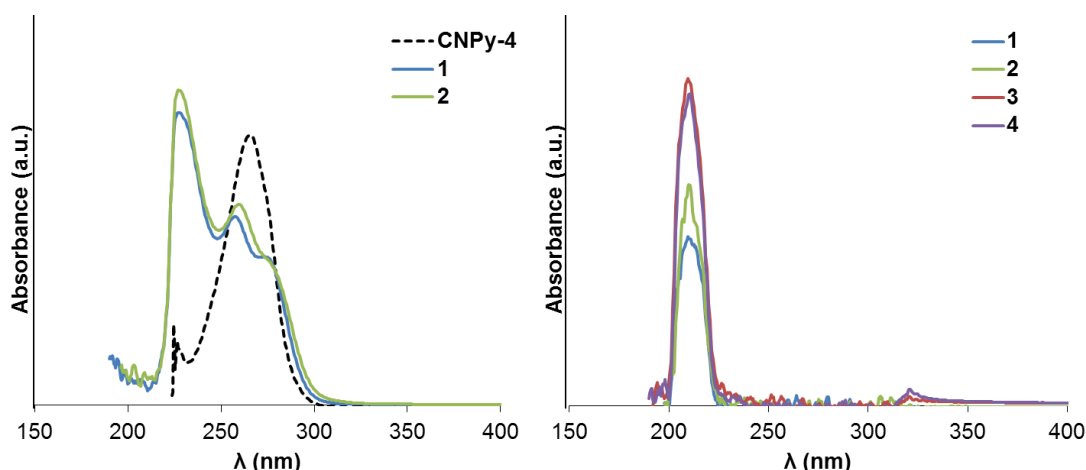
Compuesto	UV-Vis/nm ( $\epsilon/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	298 K acetona		298 K diclorometano	
		$\lambda_{\text{exc}}$	$\lambda_{\text{emis}}$	$\lambda_{\text{exc}}$	$\lambda_{\text{emis}}$
<b>CNPy-4</b>	266 ( $2.18 \times 10^3$ ) <sup>b</sup> ,	343	401	328	397
<b>1</b>	209 ( $1.56 \times 10^4$ ) <sup>a</sup> , 226.5 ( $2.36 \times 10^4$ ) <sup>b</sup> , 257.5 ( $1.52 \times 10^4$ ) <sup>b</sup> , 273 ( $1.20 \times 10^4$ ) <sup>b</sup>	342	401	326	397
<b>2</b>	210 ( $2.07 \times 10^4$ ) <sup>a</sup> , 227 ( $2.54 \times 10^4$ ) <sup>b</sup> , 259.5 ( $1.52 \times 10^4$ ) <sup>b</sup>	342	402	327	401
<b>3</b>	209.5 ( $1.23 \times 10^4$ ) <sup>a</sup>	328 <sup>c</sup> , 363	407	-	-
<b>4</b>	210.5 ( $2.92 \times 10^4$ ) <sup>a</sup>	332 <sup>c</sup> , 342	384, 427	-	-

<sup>a</sup> Medidas en acetona. <sup>b</sup> Medidas en diclorometano. <sup>c</sup> Pico más intenso.

Debido a su escasa solubilidad, los compuestos **5-11**, no permiten realizar una medida adecuada de su absorción ni de su luminiscencia en disolución.

En la figura III.15 se observa como el ligando y los isocianuro-complejos **1-4** en diclorometano, muestran bandas de absorción en los espectros UV-Vis en el intervalo de 200-300 nm con grandes coeficientes de extinción del orden de  $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Se observan 2 ó 3 bandas que corresponden típicamente con una mezcla de transiciones  $\pi-\pi^*$  basadas en los anillos de piridilo, y transiciones  $\text{Au}-\pi^*$  o  $\pi-\pi^*$  en el anillo fluorado<sup>49</sup>. En cambio, los espectros registrados en acetona son casi superponibles mostrando solo una banda ancha a aproximadamente 210 nm para los cuatro complejos. Esto significa que en las moléculas individuales la diferencia de electronegatividad entre Pf y Rf, así como la polarización electrónica en la coordinación N con la plata, son casi insignificantes.

<sup>49</sup> E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Montiel and M. E. Olmos, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 1163–1165.



**Figura III.15:** Izquierda) espectros de absorción UV-Vis en diclorometano para el ligando CNPy-4 y compuestos **1** y **2**. Derecha) espectros de absorción UV-Vis en acetona para complejos **1-4**.

\* Las concentraciones son diferentes debido a su diferente solubilidad.

#### III.2.1.2.2. Propiedades fotofísicas de los isocianuro-complejos en estado sólido: Luminiscencia y mecanocromismo

Los datos espectroscópicos de luminiscencia de los complejos de oro(I) y oro(I)/plata (I) (**1-4**) se han estudiado en estado sólido y aplicando estímulos externos como la presión a través de la molienda de la muestra.

Las propiedades de emisión de los materiales sólidos pueden depender significativamente de sus estructuras cristalinas y de los patrones de interacción intermolecular, con lo cual es interesante analizar y comprobar las posibles variaciones que puede sufrir la longitud de onda de emisión, cuando se modifica el grupo Ar coordinado al Au(I), se realiza la transformación del grupo funcional isocianuro a carbeno, se produce la coordinación de la plata al nitrógeno de la piridina en los complejos de Au(I), o se altera la disposición estructural del sólido al moler las muestras cristalinas.

La Tabla III.3 recoge los principales parámetros de la luminiscencia observada para los compuestos sin moler y molidos a temperatura ambiente y en estado vítreo a 77K.<sup>50,51</sup>

<sup>50</sup> The lifetimes are borderline between fluorescence and phosphorescence: M. A. Omary and H. H. Patterson, in *Luminescence, Theory, Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*, Elsevier, Ltd., **1999**, vol. 2, pp. 1186–1207.

<sup>51</sup> T. Seki, N. Tokodai, S. Omagari, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, T. Iwasa, T. Taketsugu and H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 6514–6517.



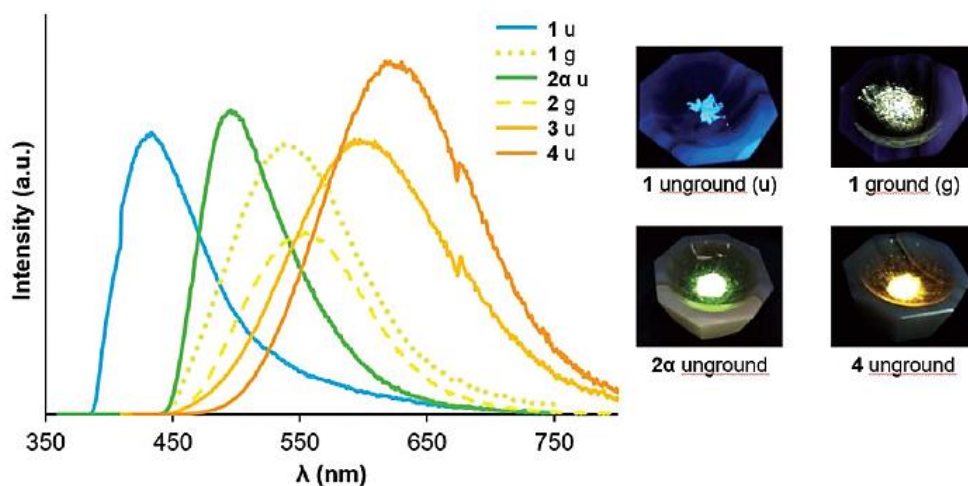
**Tabla III.3.** Datos de excitación y emisión (nm) antes y después de la molienda (estado sólido, 298 K) y en estado vítreo a 77K.

Compuesto <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{exc}}$	$\lambda_{\text{emis}}$	$\Phi$ (%)	$\tau_{\text{av}}$ (ns) <sup>c</sup>	$d(\text{Au}\cdots\text{Au})$ (Å)
<b>1 (u)</b>	343	434	21.0	9.65	3.82
<b>1 (g)</b>	390 <sup>b</sup>	540	18.0	677	-
<b>1 (vítreo)</b>	401	575		712	
<b>2<math>\alpha</math> (u)</b>	343, <sup>b</sup> 387	497	9.9	267	3.32
<b>2<math>\beta</math> (u)</b>	343, 387 <sup>b</sup>	523			3.23 <sup>d</sup>
<b>2 (g)</b>	397	557	15.9	488	-
<b>2 (vítreo)</b>	391	557		793	
<b>3 (u)</b>	387	600	2.4	441	-
<b>3 (g)</b>	397	580	5.2	467	-
<b>4 (u)</b>	391	623	42.0	326	3.14
<b>4 (g)</b>	387	620	52.0	388	-

<sup>a</sup> Sin moler (u) o molido (g). <sup>b</sup> Pico más intenso. <sup>c</sup>  $\tau_{\text{av}} = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2 + \cdots)/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2 + \cdots)$ .

<sup>d</sup> Distancia más corta.

El ligando CNPy-4 no es luminiscente, pero los espectros de emisión de los complejos **1-4** en estado sólido a temperatura ambiente, muestran en todos los casos bandas muy intensas (Figura III.16).

**Figura III.16:** Espectros de emisión de los compuestos **1-4** en estado sólido, antes y después de la molienda.

Comparando los espectros de emisión de **1** sin moler y **2 $\alpha$** , bajo irradiación UV el complejo **1** exhibe una emisión azul a 434 nm, mientras que el complejo **2 $\alpha$**  exhibe una emisión verde claro a 497 nm. Para comprender esta diferencia en la longitud de onda

observada, analizamos detalladamente las distintas interacciones en las estructuras cristalinas correspondientes. La estructura de [AuPf(CNPy-4)] (**1**) muestra que todos los anillos aromáticos están involucrados en el apilamiento  $\pi$ - $\pi$  Pf-Pf y py-py, y la distancia Au...Au es demasiado larga (3.817 Å) como para considerarla interacción Au...Au. En contraste, en la estructura de rayos X de **2a** los contactos F...Cl cortos parecen ser lo suficientemente fuertes como para inducir una estructura cristalina con interacciones diferentes. Este polimorfo presenta un apilamiento  $\pi$ - $\pi$  menos eficiente (la mitad de los anillos Py no están involucrados en el apilamiento), pero con distancias Au...Au significativamente más cortas (3.315 Å) para la mitad de los átomos de oro que en **1**.

Por lo tanto, el desplazamiento de la emisión hacia el rojo (2920 cm<sup>-1</sup>) de **1** a **2a**, está asociado a una alteración estructural que conduce a una reducción de distancias Au...Au en **2a**. De esta manera, la variación en la longitud de onda observada es debida indirectamente por el cambio de anillo fluorado (Pf vs. Rf) y la alteración estructural consecuente, pero no se debe a diferencias electrónicas entre ellos como se podría intuir inicialmente.

Además, comparando las emisiones observadas en ambos polimorfos obtenidos de **2**, **2a** y **2b**, este último, con algunas distancias Au...Au más cortas, muestra consistentemente, una emisión desplazada ligeramente hacia el rojo (1000 cm<sup>-1</sup>).

Para los complejos [Ag[AuAr(CNPy-4)]<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) (**3** y **4**), la coordinación de la plata(I) provoca un gran desplazamiento al rojo, de 6370 cm<sup>-1</sup> para **3** y 4070 cm<sup>-1</sup> para **4** comparadas con sus precursores correspondientes, con lo que muestran una luminiscencia de color naranja poco frecuente en longitudes de onda muy cercanas (600 (**3**) y 623 (**4**) nm, respectivamente).<sup>15,52,53</sup> Esta proximidad de longitudes de onda sugiere que el compuesto **3** seguramente tenga, aunque con pequeñas variaciones, una estructura similar a la encontrada para **4** (Figura III.14).

Adicionalmente, los compuestos **1-4** han sido sometidos a una presión externa, moliendo los sólidos obtenidos y observando en algunos casos variaciones en los máximos de emisión como se muestra en la tabla III.3.

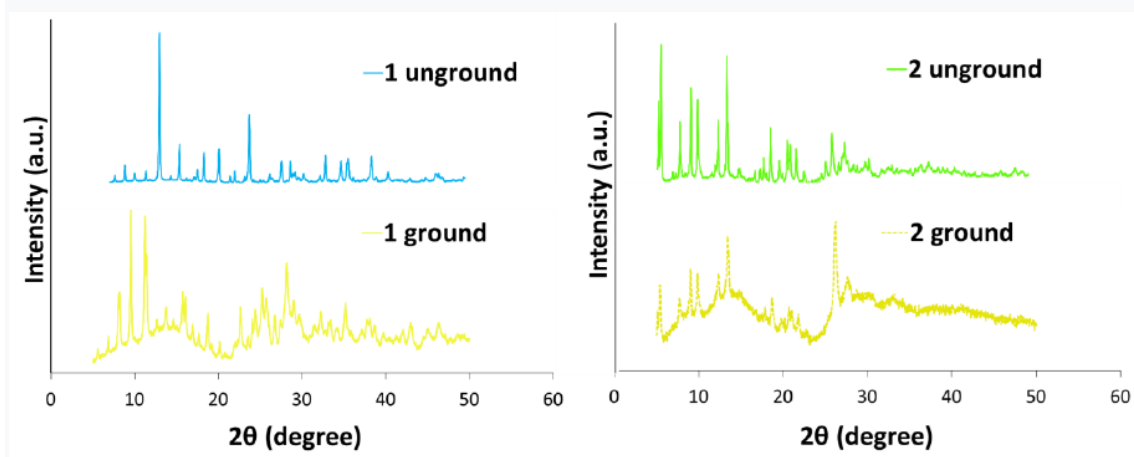
**1** y **2** presentan un claro mecanocromismo con un notable desplazamiento de las emisiones hacia el rojo (Figura III.16). Moliendo [AuPf(CNPy-4)] (**1**) en un mortero de

<sup>52</sup> (a) M. Jin, T. Sumitani, H. Sato, T. Seki and H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 2875–2879. (b) M. Jin, T. Seki and H. Ito, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 8083–8086.

<sup>53</sup> M. Arca, R. Donamaría, M. C. Gimeno, V. Lippolis, J. M. López-de-Luzuriaga, E. Manso, M. I Monge and M. Elena Olmos, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 6719–6730

ágata, la luminiscencia azul de **1** cambia a una luminiscencia de color amarillo intenso, que corresponde a un desplazamiento hacia el rojo de  $4520\text{ cm}^{-1}$ . Para la luminiscencia verde [AuRf(CNPy-4)] (**2a**), la molienda produce un desplazamiento al rojo más pequeño ( $2170\text{ cm}^{-1}$ ), y una luminiscencia amarilla casi coincidente con el color de **1** molido (difieren en  $565\text{ cm}^{-1}$ ).

La técnica de difracción de Rayos X en polvo (PXRD) ha permitido detectar el tipo de transición de fase asociada a este tipo de cambio en la emisión de estos compuestos.<sup>54</sup> La figura III.17 muestra los patrones de difracción de Rayos X en polvo de los compuestos **1** y **2a** antes y después de la molienda. Estos detectan como **1** y **2a** pierdan el orden cristalino en el sólido molido, y permite intuir que las estructuras significativamente diferentes y las distancias de Au...Au en los dos sólidos no molidos, convergen a estructuras casi idénticas con interacciones Au...Au más cortas en los sólidos molidos, que son responsables del alto desplazamiento al rojo observado.



**Figura III.17:** Patrones PXRD para **1** (izquierda) y **2** (derecha). Arriba: compuesto sin moler; Abajo: compuesto molido.

El patrón de difracción de rayos X en polvo (PXRD) del producto (**2**) directamente precipitado, contiene principalmente los picos esperados de las estructuras cristalinas únicas **2a** y **2b** (Figura V.19b en parte experimental).<sup>46</sup> Esta mezcla de polimorfos también se observa en las propiedades luminiscentes de **2**, como se comentará después. También se ha medido la luminiscencia de los compuestos **1** y **2** en una matriz vítrea a 77 K, ya que un estado intermedio entre disolución y sólido aporta información interesante

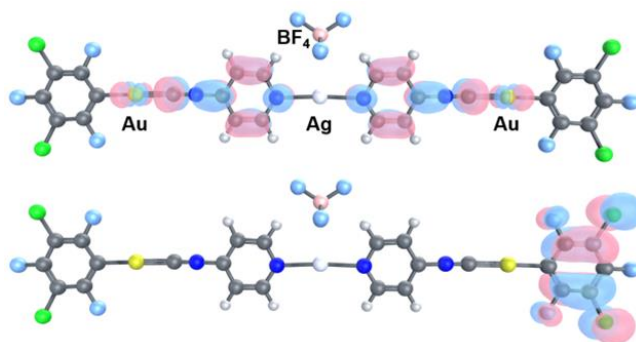
<sup>54</sup> (a) H. Ito, M. Muromoto, S. Kurenuma, S. Ishizaka, N. Kitamura, H. Sato and T. Seki, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2009–2013. (b) T. Seki, K. Sakurada and H. Ito, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 12828–12832.

acerca del empaquetamiento cristalino resultante (valores en Tabla III.3). Se observó que sus emisiones son muy similares a la de los compuestos molidos, lo cual indica una vez más que las interacciones en su empaquetamiento cristalino son directamente responsables de sus propiedades fotofísicas (espectros y detalles en parte experimental del capítulo II).

Los complejos heterobimetálicos de Au(I) y Ag(I) (**3-4**) no sufren mucha modificación en su emisión al ser molidos, lo que es razonable ya que la estructura de **4** presenta distancias Au...Au muy cortas (3.137 Å) en el monocristal sin moler; por lo tanto, no se puede esperar un mayor acortamiento en las distancias Au...Au en la estructura. El Complejo **4** muestra el rendimiento cuántico más alto de la serie, ya sea sin moler (42%) o molido (52%).

En la bibliografía se pueden encontrar muchos casos de estudio teórico y observación del efecto del desplazamiento al rojo cuando están presentes interacciones aurofílicas a distancias cortas.<sup>15,48,55</sup> Teniendo en cuenta esa información, para explicar el gran desplazamiento hacia el rojo en la formación de **4** desde **2a** (el caso de **3** desde **1** es similar) se realizó un estudio TD-DFT (nivel wb97xd) en un fragmento cristalográfico representativo (6 unidades de [AuRf(CNPy-4)] en ambos casos), imponiendo la disposición y las distancias observadas en los estudios de rayos X de **2a** y **4**. La exclusión en el cálculo del fragmento AgBF<sub>4</sub> es inevitable, porque no es posible tomar solo un fragmento simétrico de la estructura de rayos X que además lo contenga. Afortunadamente el efecto electrónico de ese fragmento sobre los orbitales involucrados en las transiciones electrónicas en estudio es muy pequeño, como demuestra que los cuatro espectros UV-Vis de **1-4** son casi superponibles (datos en la Tabla III.2 y Figura III.15 derecha). Los cálculos de todos los orbitales para la molécula **4** (Figura III.18) confirman que no hay participación de Ag en los orbitales frontera, supuestamente involucrados en la emisión, lo que supone un apoyo adicional para poder excluir a la plata del cálculo. La utilización de este fragmento cristalográfico proporciona resultados cualitativamente satisfactorios, como se explica a continuación.

<sup>55</sup> S. Aono, T. Seki, H. Ito and S. Sakaki, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 4773–4794.

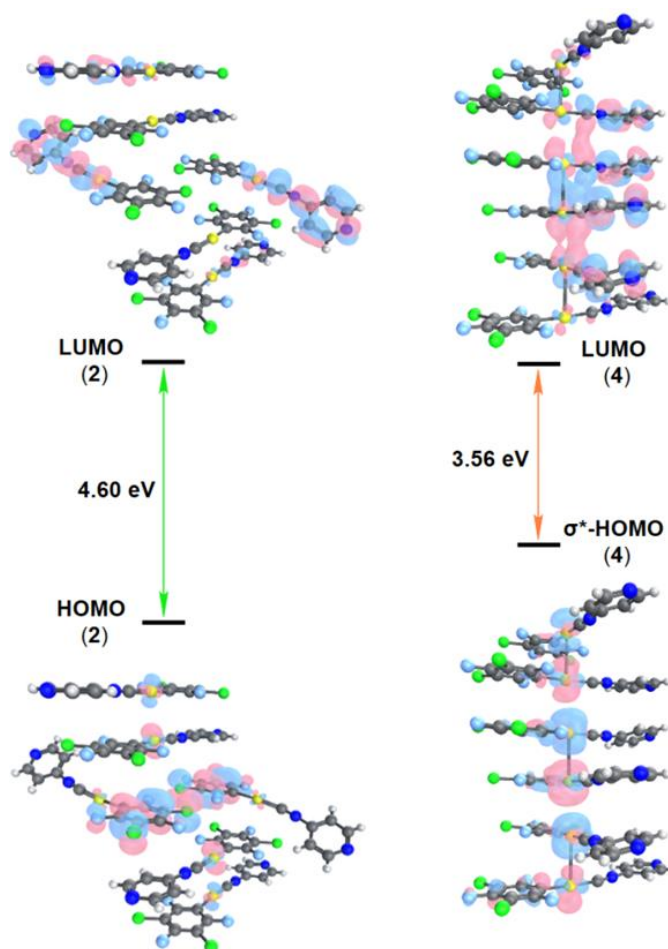


**Figura III.18:** Orbitales HOMO (abajo) y LUMO (arriba) de la molécula **4**.

El origen del desplazamiento de verde a naranja observado de **2a** a **4** se ilustra en la figura III.19, que explica los datos obtenidos mediante cálculos TD-DFT. En primer lugar, los cálculos TD-DFT muestran que hay un cambio importante en la participación de oro (8% vs. 79% respectivamente, más detalles en la Tabla V.9) comparando HOMO (2) y  $\sigma^*$ -HOMO (4). En consecuencia, la energía de HOMO (4) está más influenciada por la distancia Au...Au que la del HOMO (2), y sufre una desestabilización mayor por las distancias cortas de sus interacciones Au...Au. En contraste, los LUMOs de **2a** y **4** se basan principalmente en el ligando isocianuro (83% para LUMO (2) y 76% para LUMO (4)), y por lo tanto, sus energías no deben estar tan influenciadas por la distancia Au...Au.<sup>56</sup>

Como consecuencia, el equilibrio de estas variaciones es una disminución considerable del *gap* entre los orbitales HOMO y LUMO para el complejo **4**, que tiene una distancia Au...Au corta en comparación con **2a**. Esto da lugar a un notable desplazamiento hacia el rojo en **4** en contraste con **2a**. Por las razones comentadas anteriormente, las energías de excitación singletes calculadas para estos fragmentos de pequeño tamaño (4.60 eV = 269 nm para **2a**; 3.56 eV = 348 nm para **4**) reflejan solo cualitativamente el desplazamiento al rojo observado experimentalmente tras la coordinación con la plata (497 nm para **2a**; 623 nm para **4**).

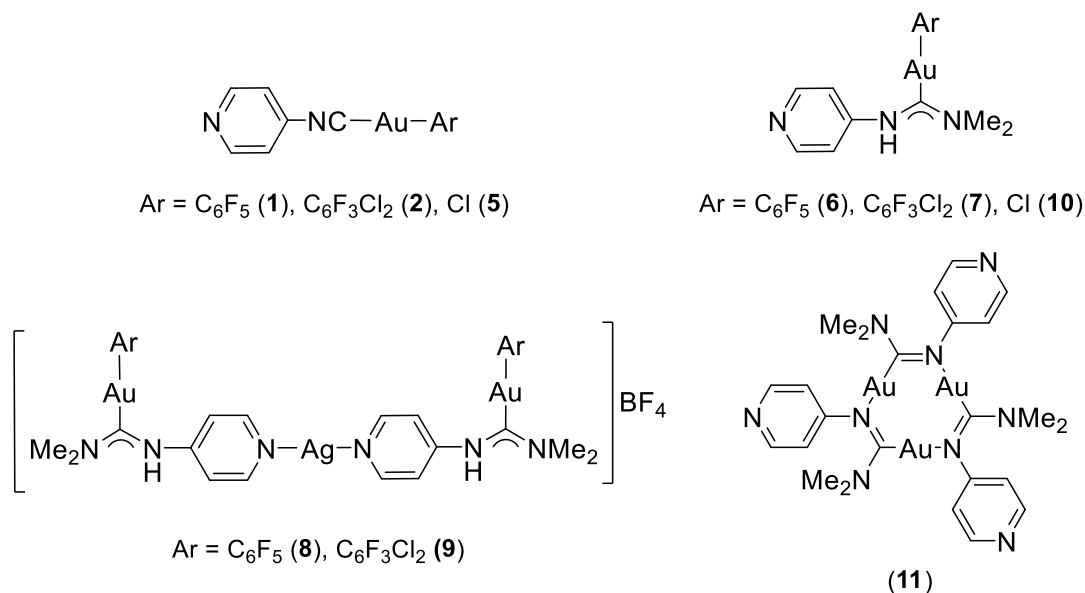
<sup>56</sup> Nota al pie: HOMO (2), LUMO (2) y LUMO (4) representan, de hecho, un grupo de varias combinaciones orbitales muy cercanas en energía, mientras que  $\sigma^*$ -HOMO (4) es un orbital individual.



**Figura III.19:** Orbitales HOMO-LUMO y energías de excitación mediante cálculos TD-DFT para fragmentos seleccionados de **2a** y **4**. Los cálculos se realizan como base las estructuras de rayos X (*single-point calculations*) (Figuras III.12 y III.14). El posicionamiento idéntico de LUMO (2) y LUMO (4) es arbitrario.

### III.2.1.2.3. Propiedades fotofísicas del carbenopiridilo e imidoilpiridilo en estado sólido. Luminiscencia, mecanocromismo y termocromismo

Todos los carbenos (**6-9**) presentan una luminiscencia cuyos máximos de emisión están en el intervalo 477-505 nm, y por tanto exhiben colores azules-verdosos y verdes bajo irradiación con luz UV.



**Figura III.20:** Complejo isocianuros de Au(I) precursores, y complejos carbénicos e imidoilo de Au(I).

Los espectros de emisión de los sólidos antes y después de ser sometidos a presión son similares y no muestran cambios significativos en torno a la longitud de onda del máximo, tal y como recogen los datos en la tabla III.4.

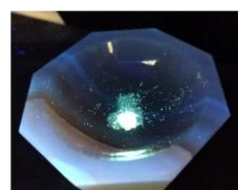
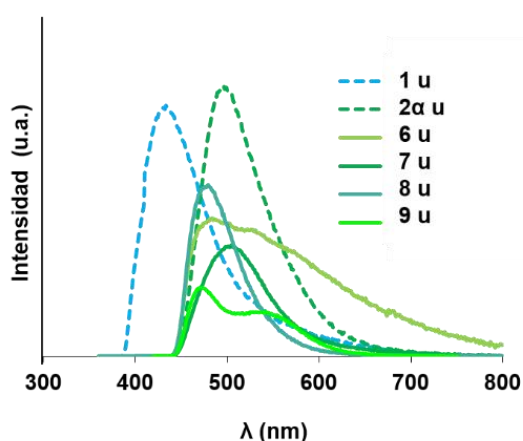
**Tabla III.4.** Antes y después de la molienda de los datos de excitación y emisión (en nm) en estado sólido a 298 K.

Compuesto	$\lambda_{\text{exc}}$	$\lambda_{\text{emis}}$	$\Phi$ (%)	$\tau_{\text{av}}^c$ (ns)
<b>6 u</b>	337 <sup>a</sup> , 391	484 <sup>a</sup> , 528	10.5	5.16
<b>6 g</b>	361	502	0.1	394
<b>7 u</b>	373	505	12.3	1188
<b>7 g</b>	373	505	4.3	1200
<b>8 u</b>	335	477	6.6	796
<b>8 g</b>	341	480	0.3	882
<b>9 u</b>	341,380 <sup>a</sup>	472 <sup>a</sup> , 540	4.9	701(472),0.50(540)
<b>9 g</b>	365	472	7.7	578

u = sin moler; g = molido. <sup>a</sup> pico más intenso. <sup>c</sup>  $\tau_{\text{av}} = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2 + \dots)/(A_1\tau_1 + A_2\tau_2 + \dots)$

Los valores obtenidos para el promedio del tiempo de vida de los compuestos **6-9** siguen estando en un intervalo entre los nanosegundos (ns) y microsegundos ( $\mu$ s). Este intervalo resulta poco definido para establecer correctamente si es un proceso debido a una emisión de origen fluorescente o fosforescente.

Si se compara la luminiscencia de los carbenos homometálicos de Au(I) **6** y **7** con la de sus correspondientes isocianuro-complejos precursores (**1** y **2 $\alpha/\beta$** ), se observa un ligero desplazamiento al rojo, de 434 nm a 497 ó 523 nm, que supone un cambio de color de azul a amarillo verdoso (Figura III.21).



Compuesto (**8**) bajo irradiación a 365 nm

**Figura III.21:** Izquierda) Espectros de emisión de los carbenos complejos (**6-9**) y su comparación con sus isocianuro-complejos de partida (**1** y **2 $\alpha$** ). Derecha) Luminiscencia en sólido del compuesto (**8**) bajo luz UV a 365 nm.



La coordinación de la plata al átomo de N de la piridina en los carbenos de Au(I) **8** y **9** produce una ligera disminución de la longitud de onda de emisión, si se compara con los carbeno-complejos neutros respectivos (**6** y **7**). Los colores resultantes están dentro del intervalo azul-verdoso como se ve en la figura III.21

Los estudios sobre las propiedades fotofísicas de los compuestos imidoilo de oro del tipo  $[\text{Au}\{2\text{-PyN}=\text{C}(\text{E})\text{Me}\}]_n$  llevados a cabo con el isómero 2-piridilisocianuro,<sup>7</sup> han revelado que el cambio de un grupo fenilo para un grupo piridilo ofrece la oportunidad de influir en los sistemas polinucleares resultantes, ya que diferentes tipos de enlaces dan lugar a diferentes propiedades ópticas.<sup>9</sup>

El uso del isómero 4 piridilo en lugar del isómero 2 para obtener este tipo de compuestos, ha dado lugar a resultados sorprendentes que se resumen en la tabla III.5.

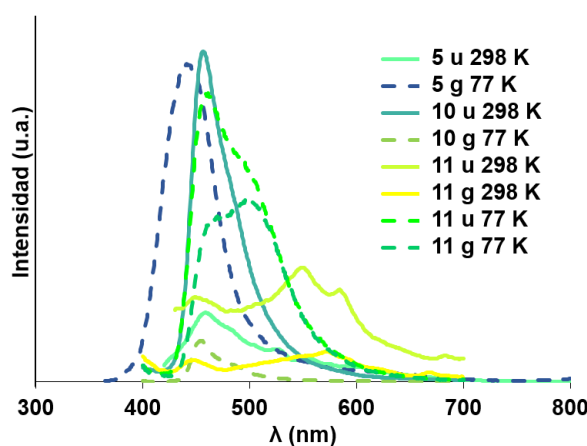
**Tabla III.5.** Antes y después de la molienda de los datos de excitación y emisión (en nm) en estado sólido de precursores y derivados de imidoilo a 298 y 77 K.

Compuesto	$\lambda_{\text{exc}}$	$\lambda_{\text{emis}}$	$\Phi$ (%)	$\tau_{\text{av}}^c$ ( $\mu\text{s}$ )
<b>5 u<sup>b</sup></b>	397	459	-	-
<b>5 g<sup>b</sup></b>	393	459	-	-
<b>5 u<sup>c</sup></b>	350	445	-	-
<b>5 g<sup>c</sup></b>	343 <sup>a</sup> , 365	441	-	-
<b>10 u<sup>b</sup></b>	379	466	0.5	38.66
<b>10 g<sup>b</sup></b>	382	452	3.9	4.746
<b>10 u<sup>c</sup></b>	379	451	-	31.91
<b>10 g<sup>c</sup></b>	337	466	-	1.408
<b>11 u<sup>b</sup></b>	389	549	3.5	160 ns*
<b>11 g<sup>b</sup></b>	384	573	3.9	3.810
<b>11 u<sup>c</sup></b>	389	460	-	15.62
<b>11 g<sup>c</sup></b>	387 <sup>a</sup> , 410	469, 498 <sup>a</sup>	-	14.03

u = sin moler; g = molido. <sup>a</sup> Pico más intenso, <sup>b</sup> Medida a 298 K; <sup>c</sup> Medida a 77 K. \*ns.

Los  $\tau_{\text{av}}$  para los complejos **10** y **11** son más largos que los de los complejos **6-9**, y su intervalo supera claramente el orden de los microsegundos ( $>10^{-6}$  s). Así pues, con excepción del complejo **11u** que presenta un  $\tau_{\text{av}}$  en el intervalo de los ns, todas estas medidas sugieren un comportamiento fosforescente.

El comportamiento luminiscente de los dos precursores del imidoilo de oro, (**5** y **10**) es totalmente contrario entre sí (figura III.22): i) El isocianuro-complejo de oro(I) [ClAu(CNPy-4)] (**5**) presenta una luminiscencia muy débil en estado sólido incluso sometándolo a molienda a 298 K. Pero exhibe una intensa luminiscencia cuando es sometido a molienda a 77 K en 441 nm. ii) En cambio, el espectro de emisión a 298 K del carbeno (**10**) presenta una intensa banda cuyo máximo está en 466 nm, cuya intensidad disminuye drásticamente cuando el sólido es molido, incluso a 77 K. En ambos compuestos las variaciones en el intervalo de los máximos de emisión son poco significativos.



**Figura III.22:** Espectros de emisión en sólido del complejo imidoílico (**11**) y sus precursores (**5** y **10**).

En cuanto al imidoilo de oro(I) **11**, muestra propiedades mecanocrómicas y termocrómicas (valores en Tabla III.5 y Figura III.22) A 298 K se observa una banda de moderada intensidad (549 nm), pero al moler la muestra se observa solo una débil banda (573 nm). Los cambios más notables suceden a 77 K, ya que el sólido sin moler presenta una intensa luminiscencia azul a 460 nm con un pequeño hombro alrededor de 500 nm. En estas condiciones la molienda del sólido provoca una inversión en la intensidad de los máximos de la anterior banda observada. En este punto, el máximo a 498 nm es ligeramente más intenso que el de 460 nm, pero el color predominante que es observado en esas condiciones es amarillo.

En resumen, los carbeno- e imidoilo-complejos de Au(I) presentan algunas propiedades fotofísicas interesantes en estado sólido y de hecho alguna de las luminiscencias más

intensas de todo el capítulo. Lamentablemente no se ha conseguido obtener cristales adecuados para su resolución por difracción de rayos X. En ausencia de datos cristalográficos, la mayor complejidad molecular de estos compuestos, la posibilidad de formación de interacciones de enlace de hidrógeno, y el hecho de que las propiedades interesantes estén asociadas al estado sólido imposibilita hacer ningún análisis de interpretación.

### III.2.1.3. CONCLUSIONES Parte A

- El ligando heterobidentado 4-Piridilisocianuro (**CNPy**) ofrece quimioselectividad frente a diferentes centros metálicos tales como Au(I) y Ag(I). Por otro lado, se observa que el carácter dador del N de la piridina está muy disminuido por el efecto electroatractor del isocianuro directamente conectado al anillo piridilo.
- Se han sintetizado y caracterizado complejos de oro(I) y complejos mixtos de oro(I) y plata(I) constituidos por el ligando 4-Piridilisocianuro y diferentes ligandos perhalofenilo. Estos complejos presentan interesantes propiedades fotofísicas.
- Las variaciones fotofísicas observadas para **1** vs. **2**, cuando las hay, no se deben a la modesta diferencia de electronegatividad entre Pf y Rf, sino a diferencias estructurales que propician, dependiendo de la ausencia o presencia de interacciones entre halógenos en los empaquetamientos cristalinos.
- En todos los casos estudiados aquí, los desplazamientos hacia el rojo en los máximos de emisión comparando **1** vs. **2**, **1**, **2** vs. **3,4**, o las muestras no molidas vs. molidas, están asociadas a modificaciones estructurales promovidas por diferentes fenómenos, pero todos teniendo en común que perturban las estructuras iniciales con buenos apilamientos  $\pi$ - $\pi$ , Ar-py, py-py o Ar-Ar, y conducen a empaquetamientos cristalográficos alternativos con interacciones Au...Au más cortas.
- Los carbeno-complejos **6-10** y el imidoilo de oro(I) son muy luminiscentes en estado sólido. Los tiempos de vida para los complejos **6-9** están en el intervalo entre fluorescencia y fosforescencia; sin embargo, para los complejos **10** y **11** sugieren una emisión fosforescente. Sin embargo, en ausencia de estructuras de rayos X, los datos disponibles no permiten elaborar ninguna conclusión.

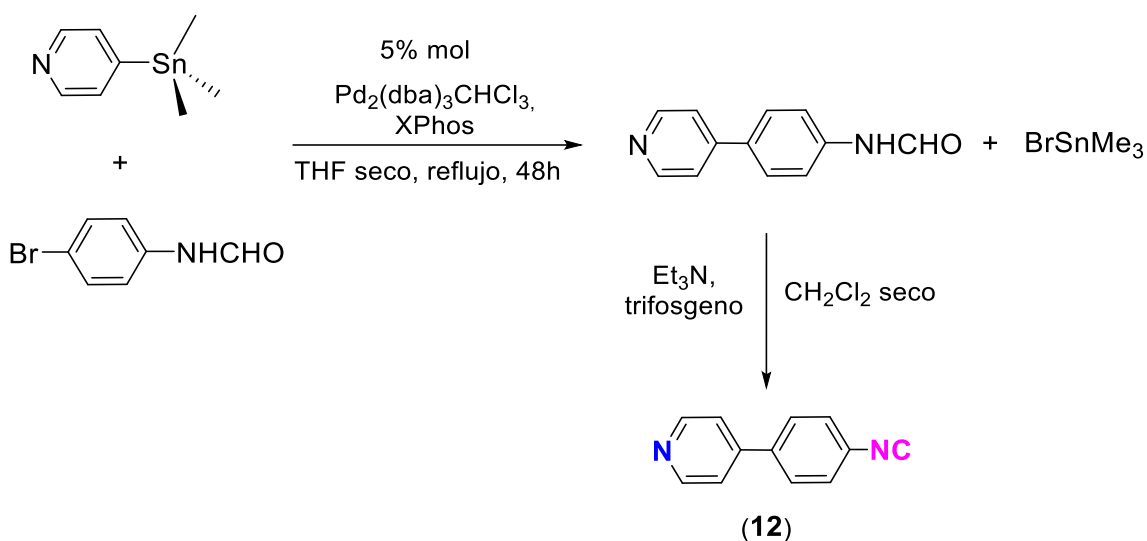
### III.2.2. Parte B. Piridilfenilisocianuros y derivados: sistemas monometálicos de Au(I) y homobimetálicos de Au(I)/Au(III) con propiedades luminiscentes

#### III.2.2.1. Síntesis y caracterización ligando y complejos

##### III.2.2.1.1. Síntesis del ligando 4-Piridilfenilisocianuro (*p*-CN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Py-4) y de los isocianocomplejos monometálicos de Au(I), heterobimetálicos de Au(I)/Ag(I) y homobimetálicos de Au(I)/Au(III)

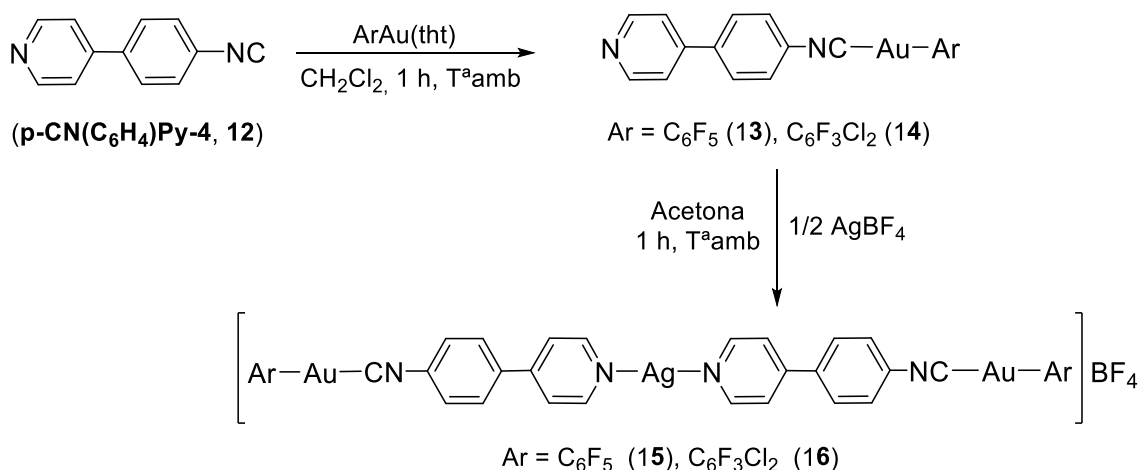
Como se ha comentado en la sección **III.2.1.**, la capacidad N-dadora del ligando 4-piridilisocianuro (CNPy-4) es muy pobre, y todavía más pobre en los correspondientes complejos de Au(I), que solo son capaces de actuar como metaloligandos frente al catión fuertemente ácido Ag<sup>+</sup>, pero no frente a complejos de Au(I) o Au(III). Por ello decidimos sintetizar otro ligando estructuralmente relacionado (*p*-CN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Py-4, **12**) donde la capacidad dadora de la piridina no está tan afectada por el grupo isocianuro.

El 4-(4-piridil)fenilisocianuro (**12**) se obtuvo mediante un acoplamiento cruzado catalizado por paladio de la N-(4-Bromofenil)formamida con 4-trimetilestannilpiridina, seguido de deshidratación del grupo formamida con trifosgeno en presencia de trietilemina, como se puede observar en el esquema III.3.



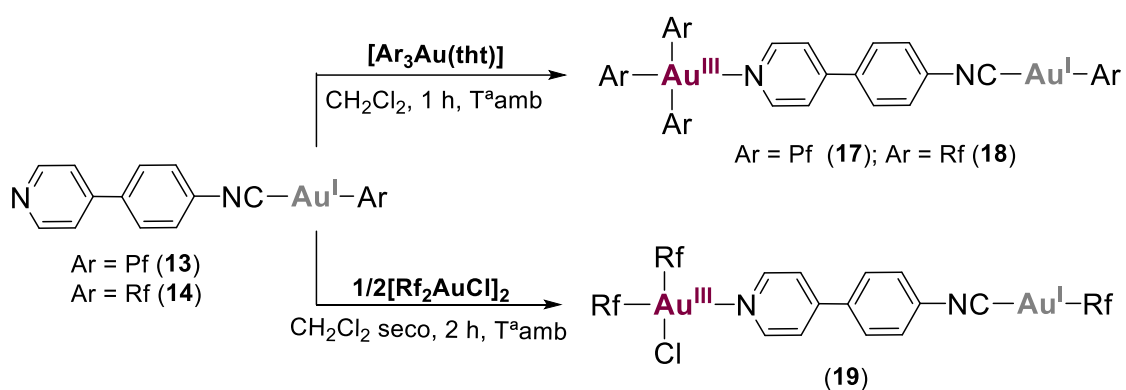
**Esquema III.3:** Síntesis del ligando 4-(4-piridil)fenilisocianuro (*p*-CN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Py-4, **12**).

La síntesis de los isocianuro-complejos neutros de oro(I)  $[\text{AuAr}(\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Py-4})]$  ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{F}_5 = \text{Pf}$ , **13**;  $\text{Ar} = -3,5 = \text{Rf}$ , **14**) y la formación de  $[\text{Ag}[\text{AuAr}(\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Py-4})]_2](\text{BF}_4)$  **15** y **16**, se llevan a cabo mediante reacciones análogas a la del apartado III.2.1 tal y como se representa en el esquema III.4. La marcada preferencia del Au(I) por el grupo isocianuro produce selectivamente, que actúan eficazmente como metaloligandos N-dadores para formar los correspondientes complejos heterobimetálicos **15** y **16**, mediante una reacción 2:1 con  $\text{AgBF}_4$ .



**Esquema III.4:** Síntesis de complejos heterobimetálicos  $\text{Au}^{\text{I}}\text{-Ag}^{\text{I}}$  (**15** y **16**) con ligando (**12**).

Los metaloligandos (**13**) y (**14**) reaccionan con los precursores de oro (III)  $[\text{AuAr}_3(\text{tht})]$  ( $\text{Ar} = \text{Pf}$ ;  $\text{Ar} = \text{Rf}$ ) y  $[\text{AuRf}_2\text{Cl}]_2$  para dar los compuestos de valencia mixta del esquema III.5.<sup>28</sup> Se han obtenido los cristales de los compuestos (**17**) y (**19**).



**Esquema III.5:** Síntesis de complejos homobimetálicos  $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$  (**17**, **18** y **19**) con metaloligandos (**13** y **14**).

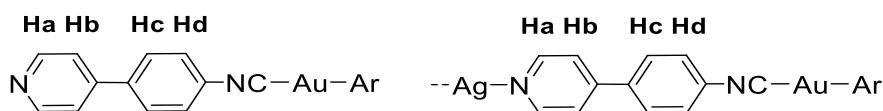
### III.2.2.1.2. Caracterización molecular del ligando y los complejos en disolución

Los análisis elementales de C, H, N, los rendimientos y los datos de IR relevantes para los complejos se dan en la sección Experimental. Todos los complejos de isocianuro muestran una absorción infrarroja típica  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  de isocianuro coordinado en números de onda más altos (aprox.  $100\text{ cm}^{-1}$  más) que para el ligando libre.

Los desplazamientos de las señales de  $^1\text{H}$  y  $^{19}\text{F}$  para el ligando y todos los complejos sintetizados aparecen recogidos en las tablas III.6 y III.7.

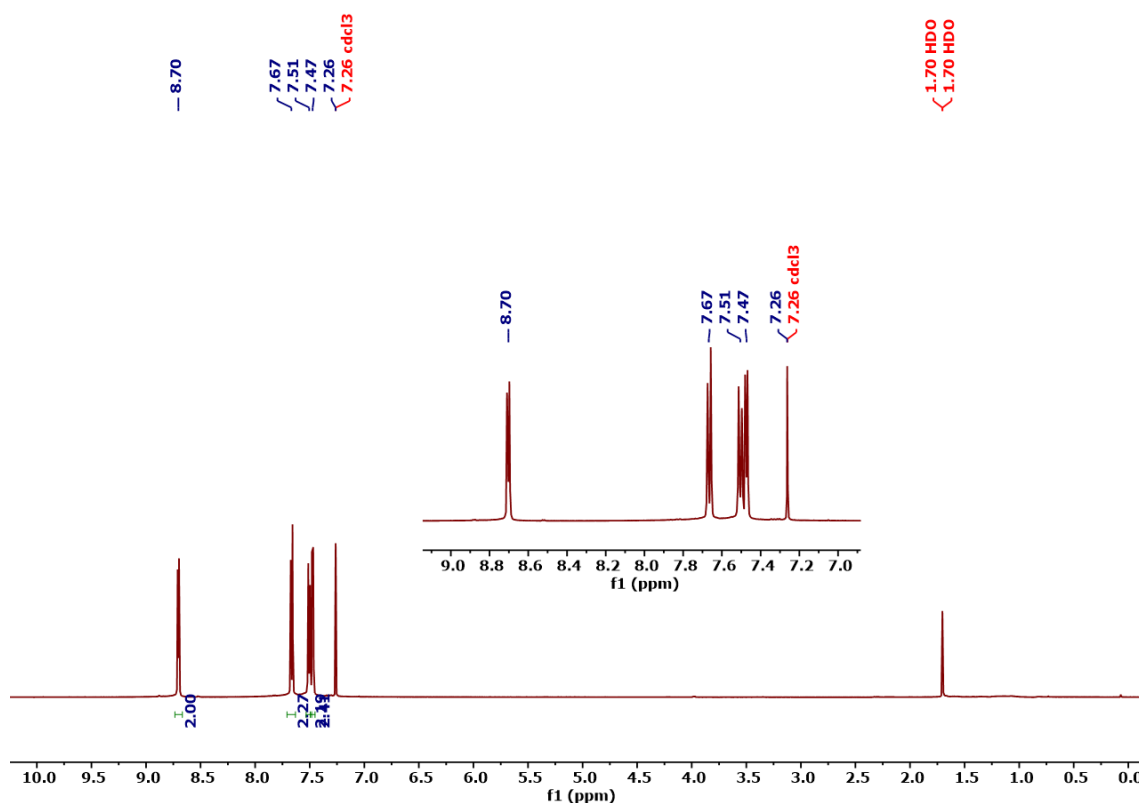
El ligando *p*-CN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Py-4 (**12**) muestra en su espectro de  $^1\text{H}$  RMN 4 señales correspondientes a los dos tipos de sistemas de espín de la molécula (Figura III.23). Por una parte tenemos los  $^1\text{H}$  del anillo del grupo 4-Py, que presentan un sistema de espín AA'XX' (etiquetados como Ha y Hb para facilitar su asignación como se indica en la figura de la Tabla III.6); por otro lado los  $^1\text{H}$  del C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> del isocianuro, que presentan un sistema de espín AA'BB' (etiquetados como Hc y Hd).

**Tabla III.6:** Asignación de los protones arílicos con un sistema AA'XX' y AA'BB' (Ha, Hb, Hc y Hd) y de los átomos de F en los sistemas arilofluorados, para el ligando **12** y los complejos **13-16** en CDCl<sub>3</sub> o acetona-*d*<sub>6</sub>.



$^1\text{H}$ NMR (CDCl <sub>3</sub> ) /ppm					$^{19}\text{F}$ RMN		
Comp.	H <sub>a</sub> /H <sub>a'</sub>	H <sub>b</sub> /H <sub>b'</sub>	H <sub>c</sub> /H <sub>c'</sub>	H <sub>d</sub> /H <sub>d'</sub>	F <sub>orto</sub>	F <sub>para</sub>	F <sub>meta</sub>
<b>12</b>	8.70	7.47	7.67	7.50	-	-	-
<b>(Ar = P<sub>f</sub>)</b>							
<b>13</b>	8.75/ 8.72 <sup>a</sup>	7.50/ 7.75 <sup>a</sup>	7.78/ 8.08 <sup>a</sup>	7.70/ 8.08 <sup>a</sup>	-115.92/ -116.59 <sup>a</sup>	-157.24/ -159.59 <sup>a</sup>	-162.26/ -164.11 <sup>a</sup>
<b>15</b>	8.82 <sup>a</sup>	7.93 <sup>a</sup>	8.13 <sup>a</sup>	8.13 <sup>a</sup>	-116.66 <sup>a</sup>	-159.22 <sup>a</sup>	-164.10 <sup>a</sup>
<b>(Ar = R<sub>f</sub>)</b>							
<b>14</b>	8.76/ 8.72 <sup>a</sup>	7.50/ 7.76 <sup>a</sup>	7.79/ 8.09 <sup>a</sup>	7.70/ 8.09 <sup>a</sup>	-89.82/ -90.16 <sup>a</sup>	-114.87/ -116.89 <sup>a</sup>	-
<b>16</b>	8.78 <sup>a</sup>	7.87 <sup>a</sup>	8.11 <sup>a</sup>	8.11 <sup>a</sup>	-90.18 <sup>a</sup>	-116.86 <sup>a</sup>	-

<sup>a</sup> Medido en acetona-*d*<sub>6</sub>



**Figura III.23:**  $^1\text{H}$ -RMN del ligando  $p\text{-CN}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Py-4}$  (12).

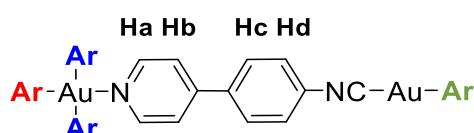
En los complejos homometálicos de  $\text{Au}(\text{I})$  sus espectros  $^1\text{H}$  RMN muestran el mismo sistema que el observado para el ligando, pero con valores para los cuatro tipos de protones aromáticos ( $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_c$  y  $\text{H}_d$ ) desplazados a campo más bajo, y con constantes de acoplamiento aparentes (estrictamente  $N = J_{\text{AX}} + J_{\text{AX'}}$ ) en el intervalo 5.9-6.2 Hz para  $^1\text{H}$  en orto/meta py y 8.3-8.6 Hz para  $^1\text{H}$  orto/meta a isocianuro. Sus espectros de  $^{19}\text{F}$  RMN muestran los patrones típicos de los grupos fluorados correspondientes,  $\text{C}_6\text{F}_5$  y  $\text{Rf}$  con sistema de spin  $\text{AA' MXX'}$ .

En los complejos heterobimetálicos de  $\text{Au}(\text{I})\text{-Ag}(\text{I})$ , sus  $^1\text{H}$  RMN en acetona- $d_6$  (valores en tabla IV.6) muestran solo dos "dobletes" algo distorsionados (estrictamente sistemas  $\text{AA' XX'}$ ) en el intervalo de 8.7–8.8 ppm con constantes de acoplamiento aparentes de 6.3 Hz para los protones  $\text{H}_a$  y  $\text{H}_b$ . Mientras que los protones  $\text{H}_c$  y  $\text{H}_d$  en el anillo del isocianuro aparecen como un singlete ancho en torno a 8.10 ppm. Los espectros de  $^{19}\text{F}$  RMN muestran los patrones típicos del grupo fluorado correspondiente  $\text{C}_6\text{F}_5$  y  $\text{C}_6\text{F}_3\text{Cl}_2$  con sistema de spin  $\text{AA' MXX'}$ .



En la tabla III.7 se pueden observar los desplazamientos para los complejos homobimetálicos Au(I)/Au(III) (**17-19**). Sus espectros de  $^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ) presentan las señales de los 4 tipos protones aromáticos a campo más bajo con respecto a los de Au(I) y Au(I)/Ag(I), en el intervalo 8.1-8.9 ppm. Los espectros de  $^{19}\text{F}$  RMN de los compuestos de Au(III) son más complicados ya que en este caso, los complejos están constituidos por 3 tipos de arilos fluorados, el Ar unido al  $\text{Au}^{\text{I}}$  con sus desplazamientos característicos y semejantes a los anteriores, y los Ar unidos al  $\text{Au}^{\text{III}}$ . Estos últimos dan lugar dos tipos de señales para cada tipo de átomo de F ( $F_o$ ,  $F_p$  y  $F_m$ ) pero con intensidades entre ellos 2:1.<sup>57</sup>

**Tabla III.7:** Asignación de los protones arílicos con un sistema AA'XX' o AA'BB' (Ha, Hb, Hc y Hd) y de los átomos de F en los sistemas arilofluorados, para los complejos **17-19** en  $\text{CDCl}_3/\text{acetona-}d_6$ .



$^1\text{H}$ NMR/ppm				
Comp.	$H_a/H_{a'}$	$H_b/H_{b'}$	$H_c/H_{c'}$	$H_d/H_{d'}$
(Ar = Pf)				
<b>17</b>	8.93 <sup>a</sup>	8.23 <sup>a</sup>	8.20 <sup>a</sup>	8.13 <sup>a</sup>
(Ar = Rf)				
<b>18</b>	8.86/ 8.94 <sup>a</sup>	7.76-7.80/ 8.22 <sup>a</sup>	7.76-7.80/ 8.19 <sup>a</sup>	7.76-7.80/ 8.13 <sup>a</sup>
<b>19*</b>	8.81	7.79	7.84	7.84

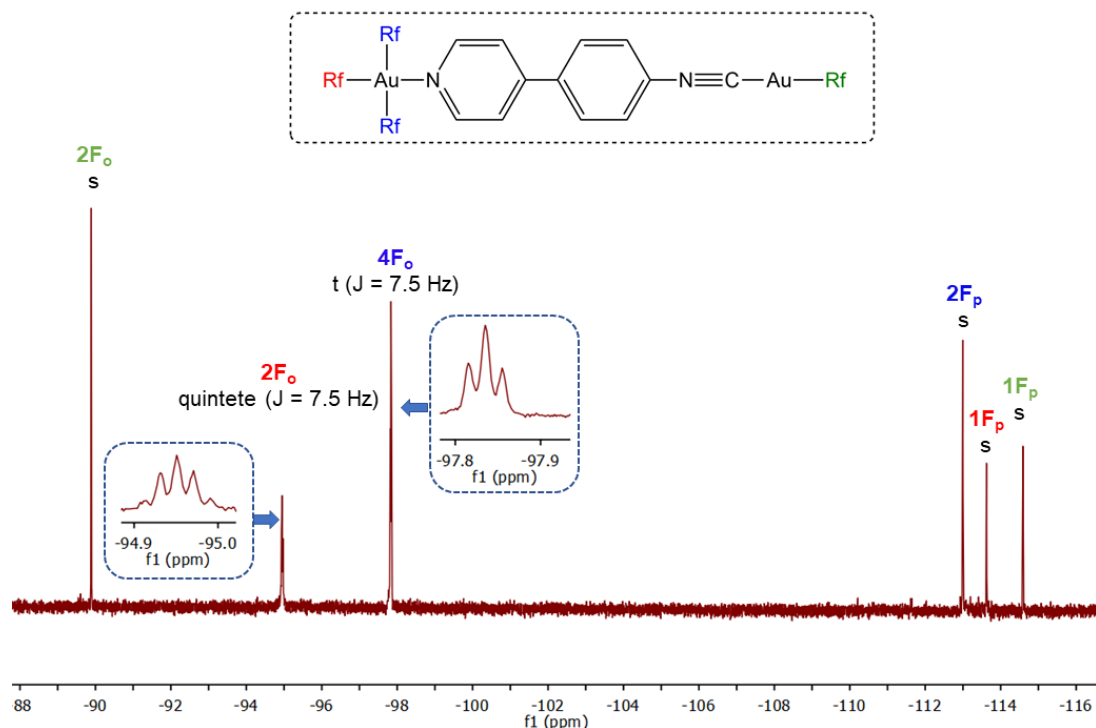
<sup>a</sup> Medido en acetona- $d_6$ . \*Complejo del tipo  $[\text{RfAu}\{\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Py-4}\}\text{AuClRf}_2]$ .

$^{19}\text{F}$ RMN									
Comp.	Ar			Ar			Ar		
	$F_{orto}$	$F_{para}$	$F_{meta}$	$F_{orto}$	$F_{para}$	$F_{meta}$	$F_{orto}$	$F_{para}$	$F_{meta}$
(Ar = Pf)									
<b>17</b>	-116.68 <sup>a</sup>	-159.50 <sup>a</sup>	-164.10 <sup>a</sup>	-124.42 <sup>a</sup>	-158.36 <sup>a</sup>	-162.60 <sup>a</sup>	-122.78 <sup>a</sup>	-158.74 <sup>a</sup>	-163.61 <sup>a</sup>
(Ar = Rf)									
<b>18</b>	-89.86 -90.20 <sup>a</sup>	-114.57 -116.81 <sup>a</sup>	-	-97.82 -98.08 <sup>a</sup>	-112.98 -115.86 <sup>a</sup>	-	-94.93 -95.47 <sup>a</sup>	-113.61 -116.18 <sup>a</sup>	-
<b>19*</b>	89.85	-114.58	-	-96.97	-112.59	-	-95.29	-110.71	-

<sup>a</sup> Medido en acetona- $d_6$ . \*Complejo del tipo  $[\text{RfAu}\{\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Py-4}\}\text{AuClRf}_2]$ .

<sup>57</sup> P. Espinet, A. C. Albéniz, J. A. Casares and J. M. Martínez-Ilarduya, *Coord. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 2180–2206.

A modo de ejemplo, en la figura III.24 aparece representado el espectro  $^{19}\text{F}$  RMN para el compuesto **18**, cuya apariencia es más simple debido al Ar utilizado (Rf).



**Figura III.24:** Espectro de RMN de  $^{19}\text{F}$  en  $\text{CDCl}_3$  (298 K) de  $[\text{AuRf}\{\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Py}-4\}\text{AuRf}_3]$  (**18**).

En dicho espectro se observa un singlete a  $-89.86$  ppm correspondiente a los dos  $\text{F}^0$  del grupo  $\text{Rf}-\text{Au}^{\text{I}}$ , un quintete a  $-94.93$  ppm debido a los dos  $\text{F}^0$  del grupo  $\text{Rf}$  enlazado al  $\text{Au}^{\text{III}}$  y situado en trans al N de la piridina y un triplete a  $-97.82$  ppm que se asigna a los cuatro  $\text{F}^0$  de los otros dos grupos  $\text{Rf}$ . Como ya se ha puesto de manifiesto en otros casos, la multiplicidad observada para estas dos últimas señales se debe a la presencia de acoplamientos a través del espacio entre  $\text{F}^0$  de anillos situados en cis y revela la existencia de una rotación rápida (respecto a la escala de tiempos de RMN) en torno al enlace  $\text{Au}-\text{C}(\text{Rf})$  y/o en torno a los enlaces  $\text{Au}-\text{C}(\text{Rf})$ . Los espectros de otros derivados con el fragmento  $\text{Rf}_3\text{Au}^{\text{III}}$  ponen de manifiesto que es esta segunda posibilidad la responsable de las multiplicidades observadas en este caso. Por efecto de la rotación, la constante de acoplamiento  $\text{F}^0-\text{F}^0$  de los multipletes (7.5 Hz) resulta de promediar una constante de mayor valor entre los  $\text{F}^0$  más próximos (situados en el mismo lado del plano de coordinación del  $\text{Au}^{\text{III}}$ ) con otra próxima a cero entre los  $\text{F}^0$  más alejados (situados en distinto lado del plano de coordinación del  $\text{Au}^{\text{III}}$ ).

### III.2.2.2. Propiedades Fotofísicas

#### III.2.2.2.1. Propiedades fotofísicas en disolución

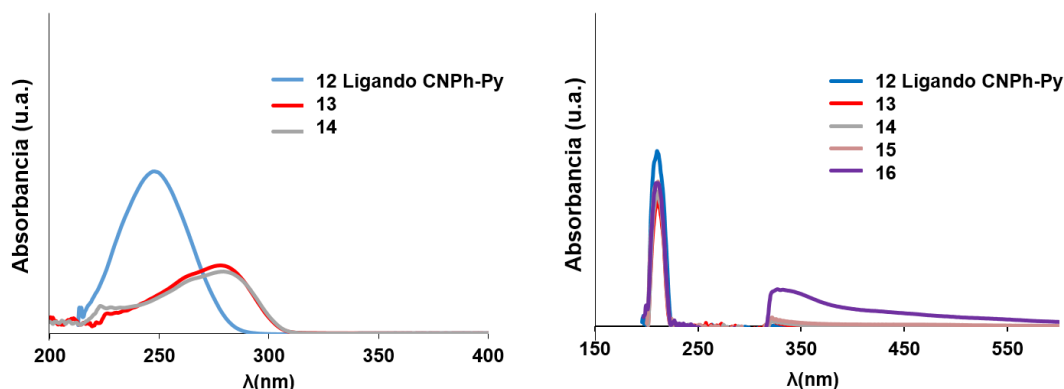
Los espectros de absorción y luminiscencia de todos los compuestos homo y heterometálicos se han estudiado en estado sólido y en disolución. Los datos fotofísicos del ligando libre, los metaloligandos de oro (I) y sus complejos-derivados se resumen en la tabla III.8. Los datos de excitación y emisión en disolución se registraron en acetona o diclorometano, condicionado por la solubilidad de los compuestos.

**Tabla III.8.** Datos de espectroscopía UV-Vis, excitación y emisión en disolución (nm).

Comp.	UV-Vis/nm ( $\epsilon/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	298 K acetona		298 K diclorometano	
		$\lambda_{\text{exc}}$	$\lambda_{\text{emis}}$	$\lambda_{\text{exc}}$	$\lambda_{\text{emis}}$
<b>12</b>	210 ( $6.66 \times 10^3$ ) <sup>a</sup> , 248 ( $2.87 \times 10^4$ ) <sup>b</sup> ,	335	389	306	376
<b>13</b>	210 ( $7.63 \times 10^3$ ) <sup>a</sup> , 278 ( $4.79 \times 10^4$ ) <sup>b</sup>	335	384	314	377
<b>14</b>	209.5 ( $8.17 \times 10^3$ ) <sup>a</sup> , 279 ( $4.38 \times 10^4$ ) <sup>b</sup>	334	384	314	373
<b>15</b>	211.5 ( $8.79 \times 10^3$ ) <sup>a</sup> , 322 ( $0.53 \times 10^3$ ) <sup>a</sup>	343	427	-	-
<b>16</b>	211 ( $8.7 \times 10^3$ ) <sup>a</sup> , 327 ( $2.20 \times 10^3$ ) <sup>a</sup>	345	427	-	-
<b>17</b>	206.5 ( $7.61 \times 10^4$ ) <sup>a</sup> , 224 ( $3.71 \times 10^4$ ) <sup>b</sup> , 285.5 ( $4.98 \times 10^4$ ) <sup>b</sup>	333	407	334	405
<b>18</b>	208.5 ( $10.22 \times 10^4$ ) <sup>a</sup> , 224.5 ( $5.81 \times 10^4$ ) <sup>b</sup> , 286 ( $4.82 \times 10^4$ ) <sup>b</sup>	332	403.5	342.5	411.5
<b>19</b>	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Medidas en acetona-*d*<sub>6</sub>. <sup>b</sup> Medidas en diclorometano.

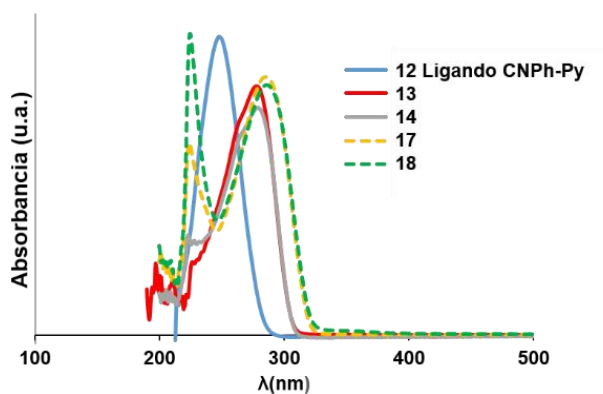
Los complejos homometálicos de Au(I) (**13-14**) en diclorometano muestran un desplazamiento batocrómico en las bandas de absorción en comparación con la del ligando libre **12** (Figura III.25, izquierda), con unos coeficientes de extinción molar en el intervalo de  $2.87\text{-}4.79 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Mientras que los complejos **13** y **14** exhiben una amplia absorción en 278 y 279 nm, respectivamente, que se asigna a una mezcla de transiciones  $\text{Au} \rightarrow \pi^*$  o  $\pi \rightarrow \pi^*$  en el anillo pentahalofenilo y aromático del isocianuro,<sup>27,28</sup> el ligando **12** muestra a 248 nm una banda intensa y ancha que se asigna a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  en los anillos aromáticos del isocianopiridilo.



**Figura III.25:** Izquierda) Espectros de absorción UV-Vis de los compuestos **12-14** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Derecha) Espectros de absorción UV-Vis de los compuestos **12-16** en acetona.

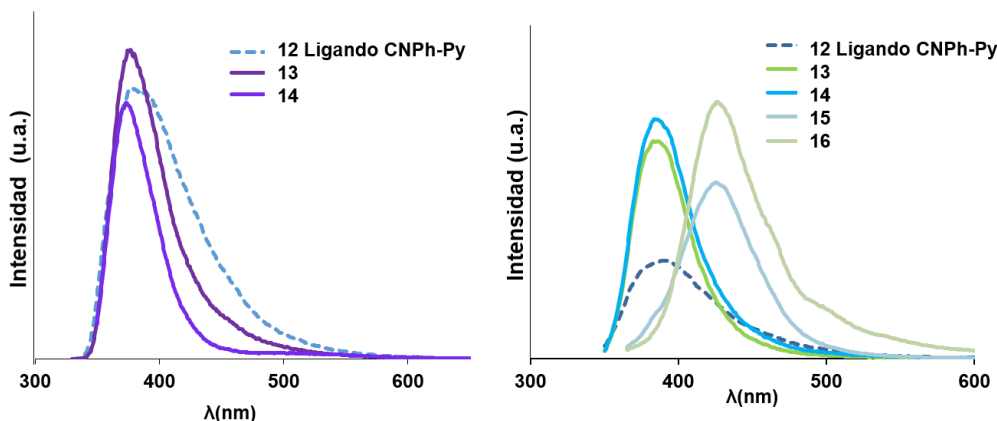
En acetona (Figura III.25, derecha), los espectros de absorción de los complejos **12-16** son todos muy similares, y muestran una banda de absorción intensa a *ca.* 209-211 nm, y una banda a baja energía a *ca.* 322-327 nm.

Los espectros de los complejos homobimetálicos de Au(I)/Au(III) (**17-18**) registrados en diclorometano (Figura III.26) muestran dos bandas, una a mayor energía centrada en 224 nm y otra a menor energía, a 285 nm. La banda a 224 nm no aparece en los precursores de Au(I), por tanto, parece lógico que se deba directamente a transiciones del tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  en los anillos pentahalofenilos coordinados a Au(III) o del anillo py. La banda a 285 nm se asigna a una mezcla de transiciones  $\text{Au} \rightarrow \pi^*$  o  $\pi \rightarrow \pi^*$  en el anillo pentahalofenilo y aromático del isocianuro como antes, pero además una mezcla de transiciones IL y LL de carácter  $\pi \rightarrow \pi^*$  en los anillos fluorados y piridina.<sup>28</sup>



**Figura III.26:** Espectros de absorción UV-Vis de los compuestos **12-14** y **17-18** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

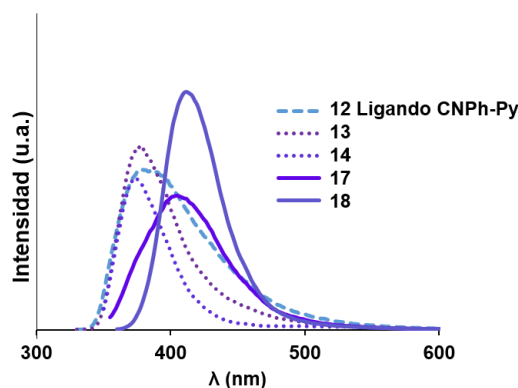
Se han estudiado los datos espectroscópicos de luminiscencia de los complejos en disolución (Figura III.27). El ligando 4-(4-piridil)fenilisocianuro (**12**) exhibe un máximo de emisión centrado a 389 nm en acetona y a 376 nm en diclorometano. Sin embargo, los complejos **13** y **14** no muestran ninguna diferencia con el ligando isocianuro **12** en ambos disolventes. Por tanto, el origen de la emisión es claramente una transición intraligando del isocianuro-piridina.



**Figura III.27:** Izquierda) Espectro de emisión de los compuestos **12-14** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Derecha) Espectro de emisión de los compuestos **12-16** en Acetona (colores representados arbitrarios).

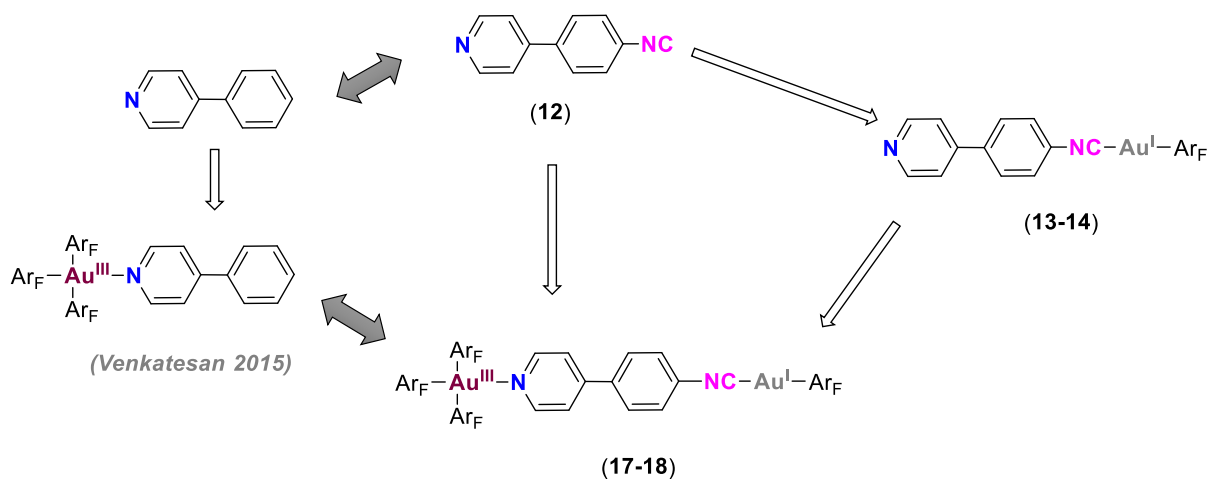
Las energías de emisión de los complejos **15** y **16** reflejan el importante papel de la plata (I) cuando se coordina con la piridina y muestran un desplazamiento al rojo en comparación con los complejos de isocianuro de oro **13** y **14**.

Los complejos homobimetálicos **17** y **18** son luminiscentes en disolución a temperatura ambiente con intensas y anchas bandas centradas en 405 y 411.5 nm respectivamente. Sus máximos de emisión aparecen desplazados hacia menores energías comparados con los metaloligandos de partida, como se ilustra en la figura III.28.



**Figura III.28:** Espectros de emisión del ligando **12** y los complejos homobimetálicos de Au(I)/Au(III) **17-18** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Este comportamiento en disolución resulta inédito para este tipo de complejos, ya que compuestos análogos, pero monodentados del sistema fenilpiridina-Au(III) descrito por Venkatesan en 2015, no presentan luminiscencia en disolución a temperatura ambiente (Figura III.29).<sup>28</sup> Además justifican este fenómeno a causa de la rotación sin obstáculos de los ligandos monodentados alrededor de su eje y la flexibilidad de las moléculas debido a la presencia de un solo grupo funcional.



**Figura III.29:** Comparación de nuestro ligando y complejos sintetizados con algunos análogos descritos en la bibliografía.

Teniendo en cuenta estas observaciones, se puede llegar a la conclusión de que en este sistema, existen dos tipos de transferencias electrónicas que ocasionan la luminiscencia en disolución, gracias a la mayor rigidez que ofrece el ligando heterobidentado (**12**):

- i) La transferencia de carga electrónica derivada de la coordinación de la parte fenilisocianuro al centro metálico de Au<sup>I</sup>, puesto que los metaloligandos (**13** y **14**) son luminiscentes, con un máximo de emisión muy similar al ligando libre (**12**), y por tanto se trata de una transición intraligando (ILCT).
- ii) La transferencia de carga electrónica derivada de la coordinación de la parte de la piridina, tanto a Ag<sup>I</sup> como a Au<sup>III</sup>. En los complejos bimetalicos la segunda coordinación metálica perturba esa transición intraligando, con lo cual y al igual, que los compuestos análogos descritos en literatura mencionados anteriormente, hay una mezcla de transiciones intraligando y ligando-ligando centrado en  $\pi \rightarrow \pi^*$  del anillo piridilfenilisocianuro y de los anillos aromáticos fluorados (Pf y Rf).

Sin embargo, esta conclusión solo se deriva de la observación directa de las medidas experimentales, tanto de los espectros de absorción como los de emisión. Por tanto, para una asignación más correcta, se necesitaría la verificación de cálculos teóricos DFT y TD-DFT, al igual que la medida de los tiempos de vida y rendimientos cuánticos. Estos se abordarán más adelante, debido a que han sido unos resultados muy recientes, pero sorprendentes, por eso su breve mención en esta memoria.

#### III.2.2.2.2. Propiedades fotofísicas en estado sólido.

En general todos los compuestos, excepto para los compuestos **17** y **18**, muestran una luminiscencia de débil a moderada a temperatura ambiente. En la tabla III.9 se recogen los datos de todos los compuestos y se pueden observar las variaciones en los máximos de las bandas de emisión al cambiar el grupo Ar y la coordinación de la plata(I) u oro(III) al átomo de nitrógeno.

**Tabla III.9.** Datos de emisión y excitación en estado sólido (nm) a temperatura ambiente de los complejos **12-18**, antes y después de la molienda.

Compuesto	298K			
	No grinding		Grinding	
	$\lambda_{exc}$	$\lambda_{emis}$	$\lambda_{exc}$	$\lambda_{emis}$
<b>12</b>	333 <sup>a,b</sup> , 389 <sup>b</sup>	445 <sup>a,b</sup> , 452 <sup>b</sup> , 515 <sup>b</sup>	333 <sup>b</sup> , 389 <sup>a,b</sup>	451 <sup>b</sup>
<b>13</b>	389 <sup>c</sup>	559 <sup>c</sup>	397	560
<b>14</b>	407 <sup>c</sup>	468 <sup>a,c</sup> , 537 <sup>c</sup>	402	557
<b>15</b>	335 <sup>c</sup>	549 <sup>c</sup>	404 <sup>c</sup>	558 <sup>c</sup>
<b>16</b>	406 <sup>c</sup>	584 <sup>c</sup>	406 <sup>c</sup>	567 <sup>c</sup>
<b>17</b>	340	497, 467 <sup>a</sup>	-	-
<b>18</b>	323	495, 465 <sup>a</sup>	-	-

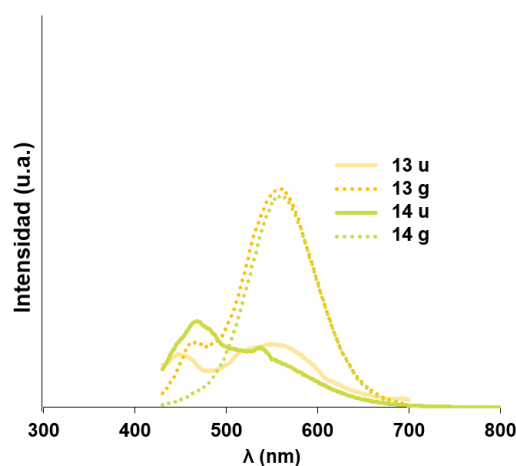
<sup>a</sup> Pico más intenso. <sup>b</sup> Intensidad muy débil. <sup>c</sup> Intensidad débil

La luminiscencia en sólido del ligando es muy débil, con una emisión máxima a 445 nm y un hombro a 515 nm. Las bandas de los isocianuro-complejos homometálicos aparecen desplazadas ligeramente en el caso de **14** (R = Rf;  $\lambda_{max}$  emis = 468 nm) y un desplazamiento al rojo en el complejo **13** (R = Pf;  $\lambda_{max}$  emis = 559 nm).

La adición de plata a los isocianuro-complejos de Au(I) da lugar a un desplazamiento de la longitud de onda de emisión hacia el rojo, tal y como ocurría con los compuestos análogos de CNPy-4, pero la intensidad de la luminiscencia sigue siendo baja.

Ninguno de los complejos sintetizados presenta mecanocromismo ya que no hay una variación apreciable en la banda de emisión cuando los compuestos se someten a presión. Sin embargo, vale la pena señalar que aunque la variación en la longitud de onda del máximo de emisión no es significativa, si lo es, el aumento en la intensidad de la luminiscencia que se observa de manera general para los isocianuroderivados. La figura III.30, muestra los casos más destacados para los compuestos **13** y **14**, donde la molienda de la muestra proporciona un gran aumento de intensidad que resulta en una banda ancha y fuerte.





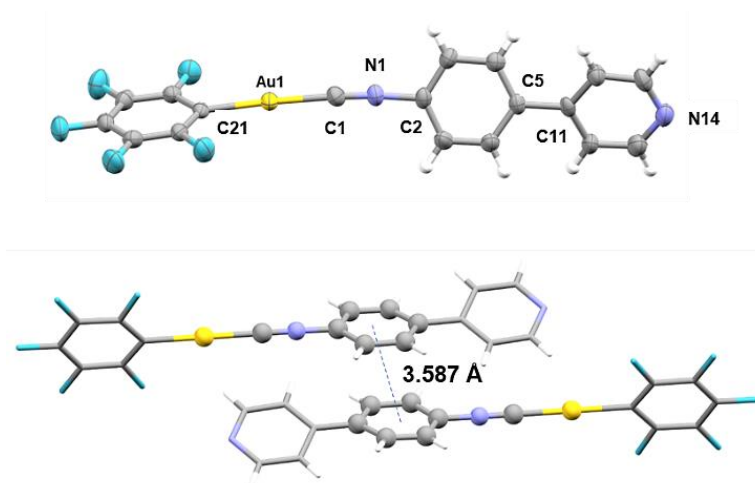
**Figura III.30:** Comparación en los espectros de emisión en sólido a 298 K de los metaloligandos (**13**) y (**14**) antes y después de moler.

Se han podido estudiar las estructuras cristalinas para los compuestos (**13**), (**17**) y (**19**) mediante Difracción de Rayos X en monocristal. Las distancias y ángulos más destacados se resumen en la tabla III.10:

**Tabla III.10:** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para los compuestos (**13**, **17** y **19**)

Compuesto	Distancia		Angulo	
<b>13</b> [PfAu(CN(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )Py-4)]	Au1-C1	1.951(6)	C1-Au1-C21	177.0(2)
	Au1-C21	2.017(5)	C1-N1-C2	174.5(6)
	N1-C2	1.410(6)	N1-C1-Au1	176.7(6)
	N1-C1	1.148(6)		
<b>17</b> [PfAu(CN(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )Py-4)AuPf <sub>3</sub> ]	Au1-N9	2.073	C15-Au1-N9	178.803
	Au-C15	1.996	C18-Au1-C36	178.144
	Au1-C18	2.057		
	Au1-C36	2.040		
	Au2-C0AA	2.047	C6AA-Au2-C0AA	177.680
	Au2-C6AA	1.993		
	N28-C55	1.410		
	N28-C6AA	1.106		
<b>19</b> [RfAu(CN(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )Py-4)}AuRf <sub>2</sub> Cl]	Au1-N6	2.101(10)	C15-Au1-N6	177.4(5)
	Au1-C15	2.039(14)	C12-Au1-C11	175.4(4)
	Au1-C12	2.049(12)		
	Au1-C11	2.325(3)		
	Au2-C21	2.022(15)	C17-Au2-C21	174.7(6)
	Au2-C17	1.946(17)		
	N11-C14	1.410(18)		
	N11-C17	1.143		

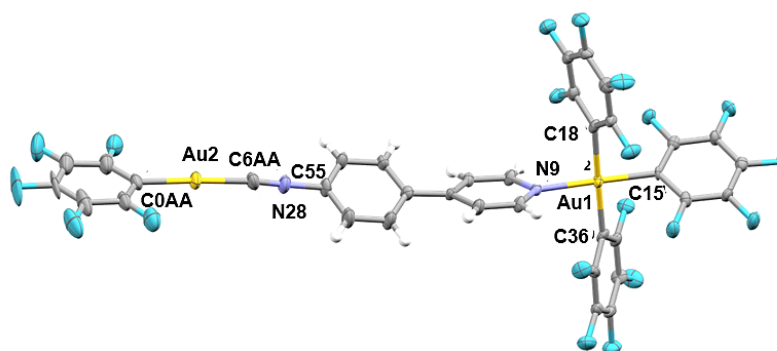
Los cristales blancos del compuesto (**13**) se obtuvieron por difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en diclorometano a temperatura ambiente. La unidad asimétrica (figura IV.31, arriba) muestra que el entorno metálico del Au(I) mantiene la linealidad con unos ángulos de 177.0(2), 174.5(6) y 176.7(6) para C(1)-Au(1)-C(21), C(1)-N(1)-C(2) y N(1)-C(1)-Au(1) respectivamente.



**Figura III.31:** Arriba) Unidad asimétrica para la estructura de rayos X de [PfAu(CN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Py-4)] (**13**). Abajo) Empaquetamiento cristalino del complejo (**13**). Distancias en Å.

En la figura III.31 de abajo, se representa la red tridimensional del complejo (**13**) que consiste en una disposición infinita antiparalela de las moléculas, con apilamiento  $\pi$ - $\pi$  C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> a 3.587 Å, además de otros apilamientos, en principio menos efectivos, del tipo C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Pf. Los anillos Pf y Py no son coplanares, pero forman un ángulo diedro de 24.14 °. Esta estructura no muestra interacciones aurofílicas, como puede constatarse a partir de las grandes distancias entre dos átomos de Au cualesquiera, debido al ángulo existente entre los anillos mencionados, lo que impide una mayor proximidad y, por tanto, solapamiento orbital entre los centros metálicos de diferentes moléculas.

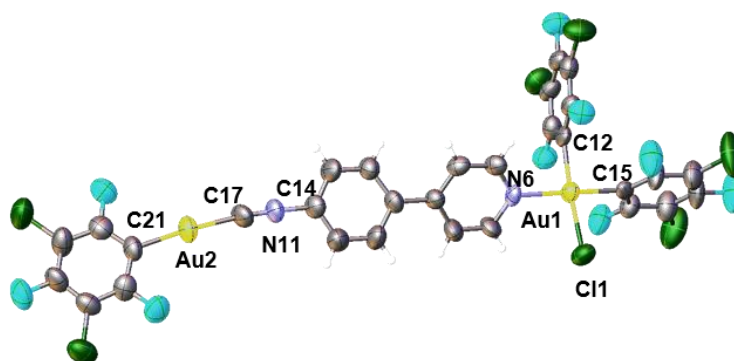
Los cristales amarillos claros del complejo (**17**) se obtuvieron mediante una difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en diclorometano a baja temperatura (-20 °C) durante dos días. Este complejo cristaliza con moléculas de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> que han sido omitidas para mayor simplicidad (Figura III.32).



**Figura III.32:** Unidad asimétrica de (17). Moléculas de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> omitidas.

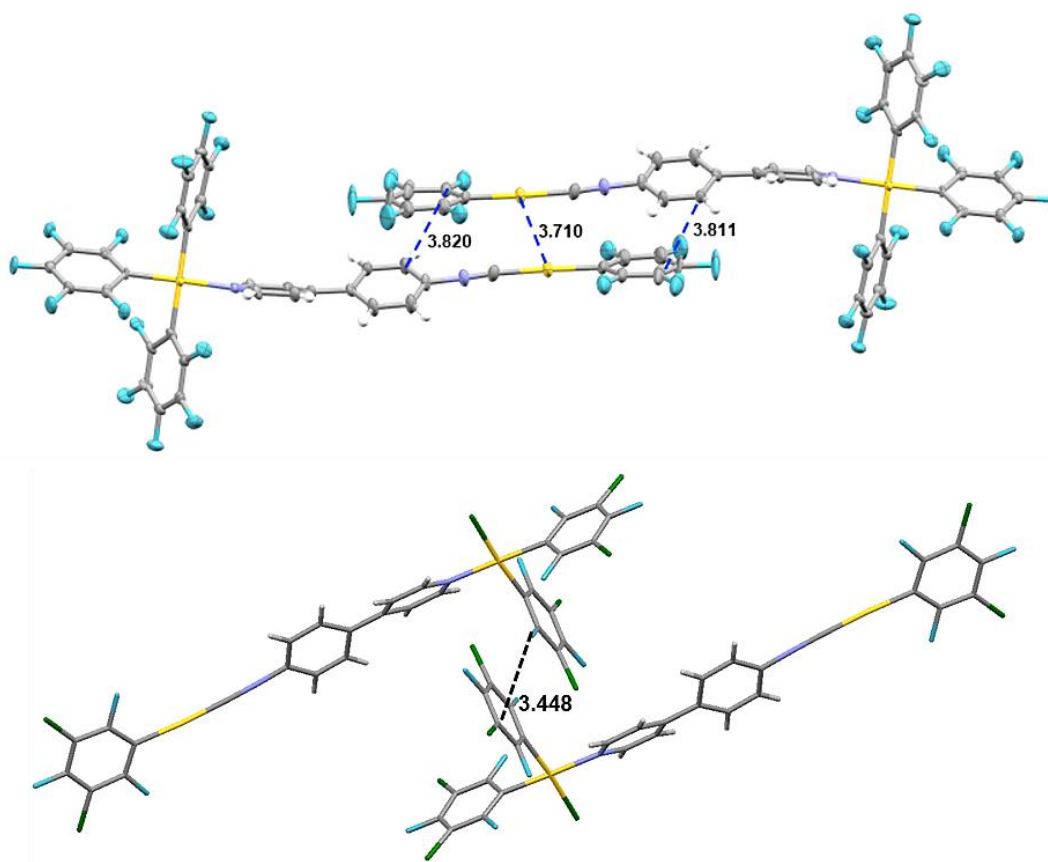
El análisis de la estructura molecular del complejo (17) revela una geometría plano cuadrada distorsionada alrededor del centro metálico de Au(III). Las distorsiones son, de hecho, bastantes pequeñas, ya que todos los trans N–Au–C y los ángulos de enlace C–Au–C se encontraron cerca de 180 ° en el intervalo entre 178.80(3) y 178.14(4) °. Las distancias Au–C de los dos arilos que se sitúan mutuamente en trans es mayor que la correspondiente al arilo en trans al metaloligando, lo que está de acuerdo con la mayor influencia trans del arilo frente al piridilo del metaloligando. Este hecho se observa también en el complejo [AuPf<sub>3</sub>{p-(4-Py)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>}],<sup>28</sup> que muestra unas distancias de enlace análogas. El ángulo diedro entre el anillo fenílico y la piridina es de 31.6 °.

Los cristales incoloros en forma de lámina del complejo (19) se obtuvieron de la misma forma que para el compuesto (17). Analizando en detalle la estructura representada en la figura III.33, es importante destacar como el intercambio de un grupo Ar fluorado por un átomo de Cl coordinado al Au<sup>III</sup>, repercute en las distancias a lo largo de toda la molécula. Así, la distancia Au1–Cl1 a 2.325(3) Å en el compuesto (19) es mucho mayor que la de Au1–C36 a 2.040 Å en el compuesto (17), y esto repercute en el resto de distancias (datos en Tabla III.10). El ángulo diedro entre el anillo piridinico y el fenílico es de 28.5°.



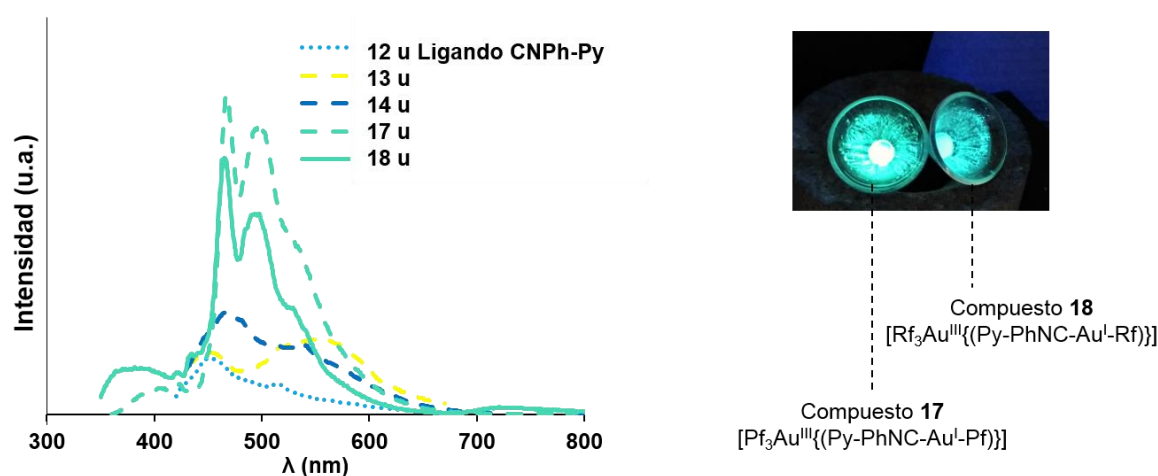
**Figura III.33:** Unidad asimétrica del complejo (19).

En la figura III.34, se representan los empaquetamientos cristalinos de los dos cristales obtenidos para los complejos homobimetálicos de Au(I)/Au(III). Ninguno de los dos presenta interacciones aurofílicas, solo se observan interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre diferentes unidades  $C_6H_4$ -Py a 3.820 y 3.811 Å en el caso de (17), y Rf-Rf a 3.448 en el caso de (19).



**Figura III.34:** Empaquetamientos cristalinos de los complejos (17) (arriba) y (19) (abajo) con diferentes tipos de interacciones.

La coordinación del ligando **12** a la unidad  $[\text{Au}^{\text{III}}(\text{Ar})_3]$  produce un gran aumento en la luminiscencia de los complejos **17** y **18** como se puede observar en el espectro de emisión representado en la figura III.35. Por tanto, con el análisis de las estructuras cristalinas hecho, se puede deducir que la presencia de interacciones débiles y diferentes de las aurofílicas, permite cierta rigidez en las moléculas en la fase cristalina con un empaquetamiento cristalino concreto que está directamente relacionado con la emisión de los complejos en estado sólido.



**Figura III.35:** Espectros de emisión en sólido a 298 K del ligando (**12**), metaloligandos (**13** y **14**) y complejos homobimetálicos de Au(I)/Au(III) (**17** y **18**) sin moler (izquierda). Fotografía de los complejos (**17**) y (**18**) en sólido sin moler bajo luz UV a 365 nm (derecha).

### III.2.2.3. Conclusiones Parte B

- La mayor capacidad dadora del N de la piridina en el ligando (*p*-CN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Py-4, **12**) comparada con el anterior ligando (CNPy-4) permite la coordinación de **12** a centros metálicos de Au(III), obteniendo así, los complejos homobimetálicos Au(I)/Au(III) correspondientes.
- El ligando y los isocianuro-complejos homo- y heterometálicos son luminiscentes en disolución a temperatura ambiente.
- En los complejos heterobimetálicos Au(I)/Ag(I) (**15** y **16**) y homobimetálicos Au(I)/Au(III) (**17** y **18**), la coordinación del segundo centro metálico al N piridínico produce un desplazamiento en el máximo de emisión hacia el rojo, obedeciendo a la variación de la distribución electrónica  $\pi$  (polarización) del anillo como consecuencia de la coordinación del par de electrones del N a un centro metálico.
- En sólido tanto el ligando como los complejos **13**, **14**, **15** y **16** presentan bandas débiles y moderadas de emisión. En contraste, los complejos **17** y **18** muestran bandas intensas cuyo intervalo está en los colores azul-verdosos. Ninguno de los complejos citados anteriormente presenta mecanocromismo.
- Las estructuras de los complejos revelan la ausencia de interacciones aurofílicas, por tanto, la intensa luminiscencia en sólido de los complejos **17** y **18** se asigna tentativamente a interacciones  $\pi$  entre anillos aromáticos, incluyendo los grupos Ar (Ar = Pf, Rf) en el oro(III).

#### IV. CAPITULO III

---

### *Cristales y Metalomesógenos de Rh(I) con Aril Isocianuros*

---





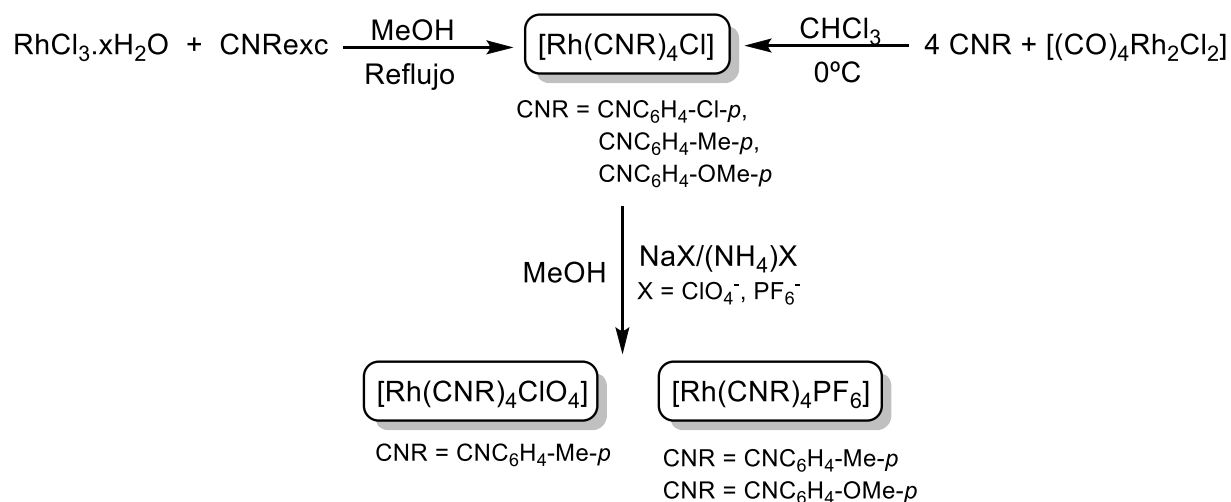
## IV.1. INTRODUCCION

### IV.1.1. Complejos organometálicos de Rh(I) con isocianuros

#### IV.1.1.1. Antecedentes de los complejos tetrakis-arilsocianuros de Rh(I)

Los ligandos isocianuro han sido empleados con multitud de metales en diversos estados de oxidación, debido a que actúan como  $\sigma$ -dador y a su vez como  $\pi$ -aceptor, lo que les confiere una gran versatilidad de coordinación.

Las primeras síntesis de complejos tetrakis-arilsocianuro de Rh(I) fue descrita por *Malatesta y Vallarino* en 1956.<sup>1</sup> Se utilizó principalmente el tricloruro de rodio hidratado como precursor metálico en alcohol y el correspondiente arilsocianuro en exceso, pero también se puede llevar a cabo la síntesis en cloroformo utilizando el precursor metálico  $[(\text{CO})_4\text{Rh}_2\text{Cl}_2]$  con cantidades estequiométricas del ligando isocianuro o un ligero exceso. Además, intercambiaron el anión  $\text{Cl}^-$  por otros aniones como  $\text{ClO}_4^-$  y  $\text{PF}_6^-$  (Esquema IV.1).



**Esquema IV.1:** Primeras síntesis de complejos tetrakis-arilsocianuro de Rh(I).

En este primer estudio observan colores muy llamativos de los compuestos, que cambian dependiendo del disolvente que emplean para su recrystalización, como se indica en la tabla IV.1. También observan que el color es dependiente del sustituyente del

<sup>1</sup> L. Malatesta and L. Vallarino, *J. Chem. Soc.*, 1956, **0**, 1867–1869.

arilisocianuro. La explicación dada en aquel momento a la riqueza cromática de estos sistemas no es muy precisa ni acertada.

**Tabla IV.1:** Colores de los compuestos obtenidos y recrystalizados desde varios disolventes.

Complejo	Disolvente de recrystalización				
	Benceno	Metanol	Etanol	Metanol ac	Cloroformo
$[\text{Rh}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-Cl-}p)_4]\text{Cl}^a$	*	Azul claro	Violeta	**	Violeta
$[\text{Rh}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-Me-}p)_4]\text{ClO}_4^a$	Amarillo	Azul	Violeta	Rojo Violeta	
$[\text{Rh}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-MeO-}p)_4]\text{ClO}_4^a$	Verde	Naranja	Rojo	**	Violeta
$[\text{Rh}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-MeO-}p)_4]\text{PF}_6^a$	Verde	Violeta	Rojo- Violáceo	Rojo	Violeta

\*Demasiado insoluble para ser recrystalizado. \*\*Se descompone. <sup>a</sup>x moléculas de disolvente. 4-cloro-fenilisocianuro ( $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-Cl-}p$ ); 4-metil-fenilisocianuro ( $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-Me-}p$ ); 4-metoxi-fenilisocianuro ( $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{-MeO-}p$ ).

Entre los años 1969-1983, se publicaron numerosos artículos en torno a este tipo de compuestos,<sup>2</sup> incluyendo estudios de Ir(I) en sistemas análogos,<sup>2a,3</sup> reactividad de los complejos de Rh(I) frente a oxidaciones,<sup>2a,4</sup> e incluso sustituciones de isocianuros aromáticos por alquílicos y diisocianuros.<sup>5</sup> Estos artículos aportan los primeros estudios sobre la aglomeración que ocurre en este tipo de cationes, e intentan explicar los factores involucrados, llegando a la conclusión de que los isocianuros empleados, el anión utilizado y el disolvente son claves para entender el comportamiento. En concreto a partir de 1975 el estudio de este tipo de complejos mediante espectroscopía UV-visible y difracción de rayos X facilita su entendimiento. Las bandas observadas están

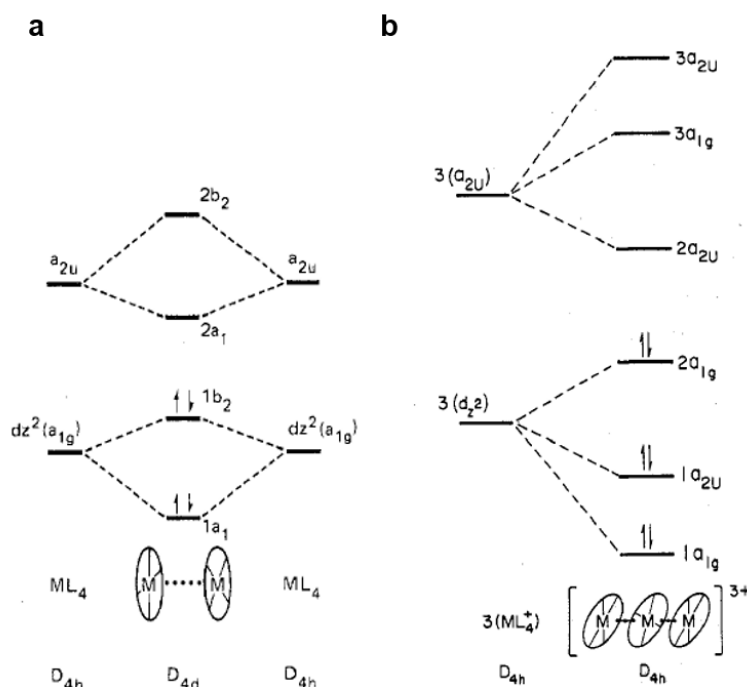
<sup>2</sup> (a) J. W. Dart, M. K. Lloyd, R. Mason, and J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, 2039–2045. (b) D. Baumann, H. J. Kellek, D. Nöthe, H. H. RUPP and G. Uhlmann, *Z. Naturforsch.*, 1976, **31b**, 912–921. (c) K. R. Mann, N. S. Lewis, R. M. Williams, H. B. Gray and J. G. Gordon, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 828–834. (d) Y. Yamamoto, K. I. Aoki, and H. Yamazaki, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 1681–1687. (e) H. Endres, N. Gottstein, H. J. Keller, R. Martin, W. Rodemer and W. Steiger, *Z. Naturforsch., E: Anorg. Chem., Org. Chem.*, 1979, **34B**, 827–833. (f) K. R. Mann, J. A. Thich, R. A. Bell, C. L. Coyle and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 2462–2468. (g) S. Miya, Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 1486–1488. (h) Y. Yamamoto, Y. Wakatsuki and H. Yamazaki, *J. Organomet.*, 1983, **2**, 1604–1607.

<sup>3</sup> K. Kawakami, M. Haga, and T. Tanaka, *J. Organomet. Chem.*, 1973, **60**, 363–373.

<sup>4</sup> P. R. Branson and M. Green, *J. Chem. Soc., Dalton.*, 1972, 1303–1310.

<sup>5</sup> (a) N. S. Lewis, K. R. Mann, J. G. Gordon and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 7461–7463. (b) A. Efraty, I. Feinstein, F. Frolow, L. Wackerle, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, **102**, 6343–6344. (c) M. L. Winzenburg, J. A. Kargol and R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **249**, 415–428. (d) A. L. Balch and M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **98**, 2354.

directamente relacionadas con las transferencias de carga que se produce en el sistema por causa de las interacciones intermetálicas  $\text{Rh}\cdots\text{Rh}$  que se observan en las estructuras cristalinas. En este punto, se inicia a través de los diagramas de orbitales moleculares, un intento teórico de explicación del color de los compuestos básicamente correcto.<sup>6,7</sup> La energía de las bandas de absorción observadas en disolución se corresponde con la transición HOMO/LUMO de los orbitales de la figura IV.1, que cambia con el grado de agregación en función de la concentración del compuesto en disolución.<sup>2c</sup>



**Figura IV.1:** a) Energías relativas de los orbitales moleculares derivados de funciones  $a_{1g}(d_z^2)$  y función monomérica  $a_{2u}$  en  $D_{4d}$   $[\text{Rh}_2(\text{CNPh})_8]^{2+}$ ; b) Energías relativas de los orbitales moleculares derivados de funciones  $a_{1g}(d_z^2)$  y función monomérica  $a_{2u}$  en  $D_{4h}$   $[\text{Rh}_3(\text{CNR})_{12}]^{3+}$ .

En disolución, la agrupación de cationes (a pesar de la repulsión entre cargas eléctricas idénticas) ocurre porque las interacciones  $\pi$ - $\pi$  se imponen a las fuerzas repulsivas, como ha confirmado recientemente *Grimme* por cálculos teóricos.<sup>8</sup> En realidad, la aportación enlazante neta de los orbitales del Rh (Figura IV.1) es, en el mejor de los casos, un porcentaje pequeño.

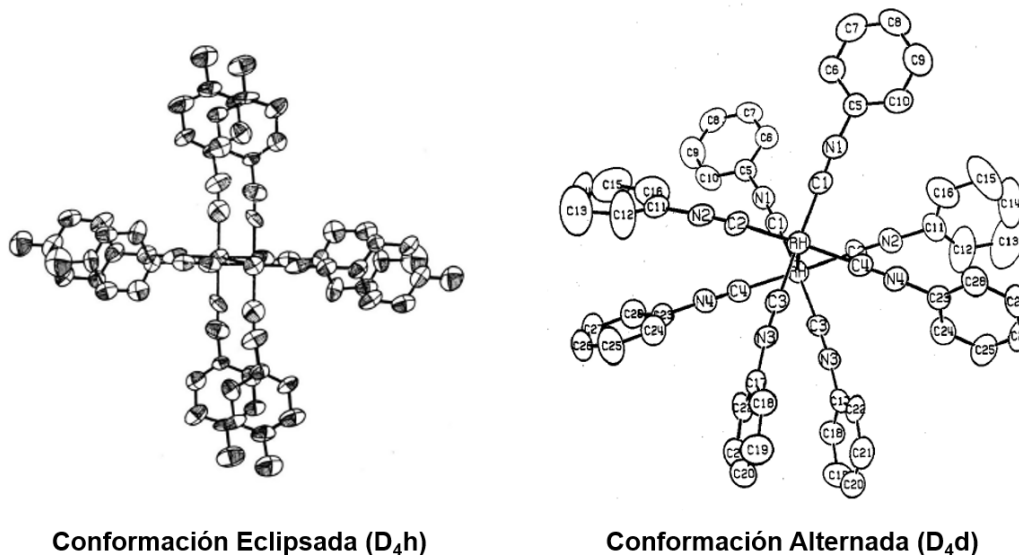
<sup>6</sup> K. R. Mann, J. G. Gordon and H. B. Gray, *J. Am. Chem.*, 1975, **97**, 3553–3555.

<sup>7</sup> B. E. Bursten and R.F. Fenske, *Inorganic Chemistry*, 1977, **16**, 963–964.

<sup>8</sup> S. Grimme and J.-P. Djukic, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 2619–2628.

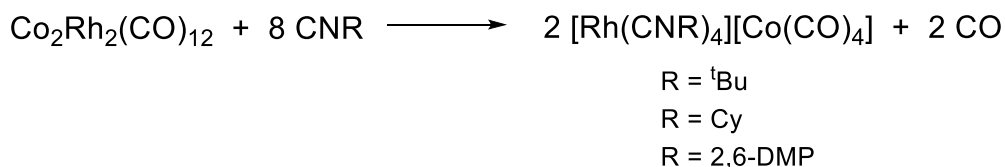
En los sólidos estas aglomeraciones de átomos de Rh se consolidan, además en situaciones más complejas. Obviamente, el tamaño y las características electrónicas del anión afectan directamente a las distancias  $\text{Rh}\cdots\text{Rh}$  que se producen en el sólido, ya que de manera directa el ángulo de torsión de los ligandos se ve condicionado y con ello la conformación del oligómero que se obtiene.

Las conformaciones de los oligómeros, sobre todo en dímeros y trímeros, pueden ser una conformación eclipsada (simetría  $D_{4h}$ ) y alternada (simetría  $D_{4d}$ ) como reflejan las estructuras cristalinas seleccionadas de algunos complejos descritos en la bibliografía de la figura IV.2.<sup>2c,6</sup> De manera general, la conformación alternada permite la formación de interacciones  $\text{Rh}\cdots\text{Rh}$  más fuertes, es decir presentan distancias Rh-Rh más cortas que la eclipsada. La formación de la conformación eclipsada está más favorecida por la formación de interacciones intermoleculares  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos aromáticos, por lo que las interacciones  $\text{Rh}\cdots\text{Rh}$  están condicionadas por la distancia que se produce en las interacciones  $\pi$ - $\pi$ , y nunca son más cortas de 3.43 Å. Pero debemos insistir en que en el sólido no hay una elección libre de conformación sino que, habitualmente el anión la impone buscando optimizar el empaquetamiento cristalino. De otro modo se debería esperar una predominancia de las estructuras eclipsadas, aunque sea la alternada la que produce distancias  $\text{Rh}\cdots\text{Rh}$  más cortas.



**Figura IV.2:** Estructura cristalina del complejo dímero  $[\text{Rh}_2(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{F})_8]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (izquierda) y estructura cristalina del complejo dímero  $[\text{Rh}_2(\text{CNC}_6\text{H}_5)_8](\text{BPh}_4)_2$  (derecha).

En 1991 *Ojima y colaboradores*, sintetizaron los primeros ejemplos de complejos de tetrakis(isocianuro) de rodio(I) con un metal de transición como anión siguiendo el siguiente esquema.<sup>9</sup>

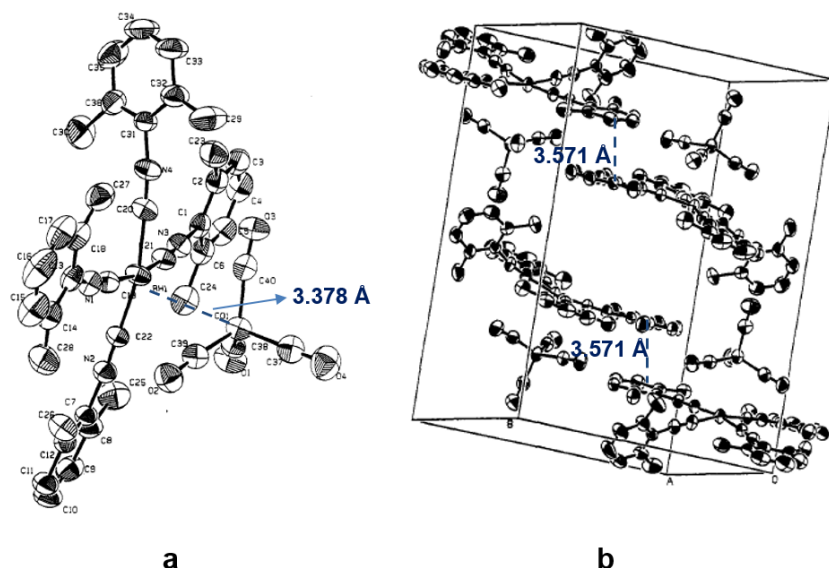


**Esquema IV.2:** Síntesis de complejos mixtos de Rh(I) y Co(I) con ligandos isocianuro.

Emplearon tres ligandos isocianuros distintos: tert-butil (CNBu<sup>t</sup>), ciclohexil (CNCy) y xililisocianuro (CN2,6-DMP). Los tres nuevos complejos mixtos obtenidos del tipo [Rh(CNR)<sub>4</sub>][Co(CO)<sub>4</sub>] mostraban un comportamiento similar en disolución al observado en las especies [Rh(CNR)<sub>4</sub>]<sup>+</sup><sub>n</sub>, pero mientras que los complejos con CNBu<sup>t</sup> y CN2,6-DMP fueron obtenidos como sólidos amarillo y naranja, respectivamente, el complejo con CNCy era un sólido azul, que producía una disolución amarilla. Los tres complejos presentaban una tonalidad rojiza cuando sus disoluciones amarillas se evaporaban lentamente, pero solamente el complejo [Rh(CNCy)<sub>4</sub>][Co(CO)<sub>4</sub>] volvía con el tiempo a ser un sólido azul.

Descubrieron que el compuesto [Rh(CN-DMP-2,6)<sub>4</sub>][Co(CO)<sub>4</sub>] en vez de tener interacciones Rh···Rh en su estructura cristalina, tenía interacciones Rh···Co a una distancia de 3.378 Å e interacciones intermoleculares π-π fenilo-fenilo a 3.571 Å como se puede observar en la figura IV.3. Por lo que asumieron que esta situación también ocurría con el CNBu<sup>t</sup>, mientras que el color azul del complejo con el CNCy era derivado directamente de la interacción Rh···Rh y el anión [Co(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> se situaba fuera del plano del catión [Rh(CNCy)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>. En definitiva, sugirieron que el complejo [Rh(CNCy)<sub>4</sub>][Co(CO)<sub>4</sub>] puede formar especies dímeras [Rh<sub>2</sub>(CNCy)<sub>8</sub>]<sup>2+</sup>, mientras que los otros dos, debido principalmente a la voluminosidad de los sustituyentes en los arilos, no desfavorecen la formación de interacciones π-π.

<sup>9</sup> I. Ojima, N. Clos, R. J. Donovan and P. Ingallina, *Organometallics.*, 1991, **10**, 3211–3219.



**Figura IV.3:** a) Diagrama ORTEP de  $[\text{Rh}(\text{CN-DMP-2,6})_4][\text{Co}(\text{CO})_4]$ ; b) Empaquetamiento cristalino.

Estudios más recientes han demostrado que de forma general los isocianuro-complejos de Rh(I)  $[\text{Rh}(\text{CNR})_4]_n^+$ , que son complejos plano-cuadrados catiónicos con una configuración  $d^8$ , que pueden formar desde monómeros hasta oligómeros. Los monómeros  $[\text{Rh}(\text{CNR})_4]^+$  presentan un color amarillo, mientras que dímeros  $[\text{Rh}_2(\text{CNR})_8]^{2+}$ , trímeros  $[\text{Rh}_3(\text{CNR})_{12}]^{3+}$  y oligómeros  $[\text{Rh}_n(\text{CNR})_{4n}]^{n+}$ , presentan desde colores rojizos pasando por verdosos hasta azules-violáceos. Ofrecen una oportunidad inusualmente buena para el estudio de la autoasociación, no solo en estado sólido sino también en disolución concentrada, lo que ha dado lugar al inicio del diseño de nanomateriales utilizando este tipo de compuestos.<sup>10,11,12</sup>

<sup>10</sup> A. K.-W. Chan, K. M.-C. Wong and V. W.-W. Yam, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 6920–6931.

<sup>11</sup> Y. Chen, K. Li, H. O. Lloyd, W. Lu, S. S.-Y. Chui and C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 9968–9971.

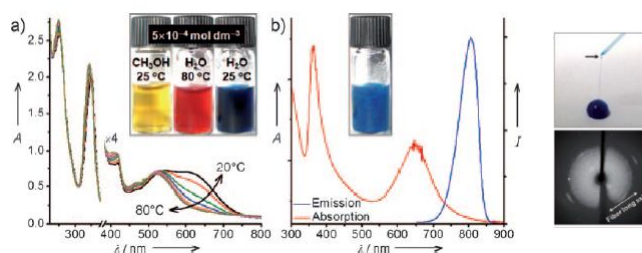
<sup>12</sup> T. Tominaga and T. Mochida, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 6239–6247.

#### IV.1.1.2. Isocianuro-complejos de Rh(I) con otras características

Como se ha comentado antes, este tipo de complejos han llamado mucho la atención debido a su reactividad, y han sido muy estudiados con ligandos arílicos y alquílicos pequeños. Sin embargo, con ligandos más voluminosos se han explorado otras propiedades y aplicaciones como las propiedades fotofísicas y su aplicación en materiales funcionales o, por otro lado, su utilidad en catálisis.<sup>13</sup>

Citamos 3 estudios fundamentales:

- i) Nanocables supramoleculares formados por unidades de  $[\text{Rh}(\text{CNXilil})_4]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ) que presentan un carácter amfifílico que les provee de la capacidad de auto-ensamblaje en disolventes acuosos. Por tanto, representan materiales con un buen grado de procesabilidad y electrónicamente activos.<sup>11</sup>

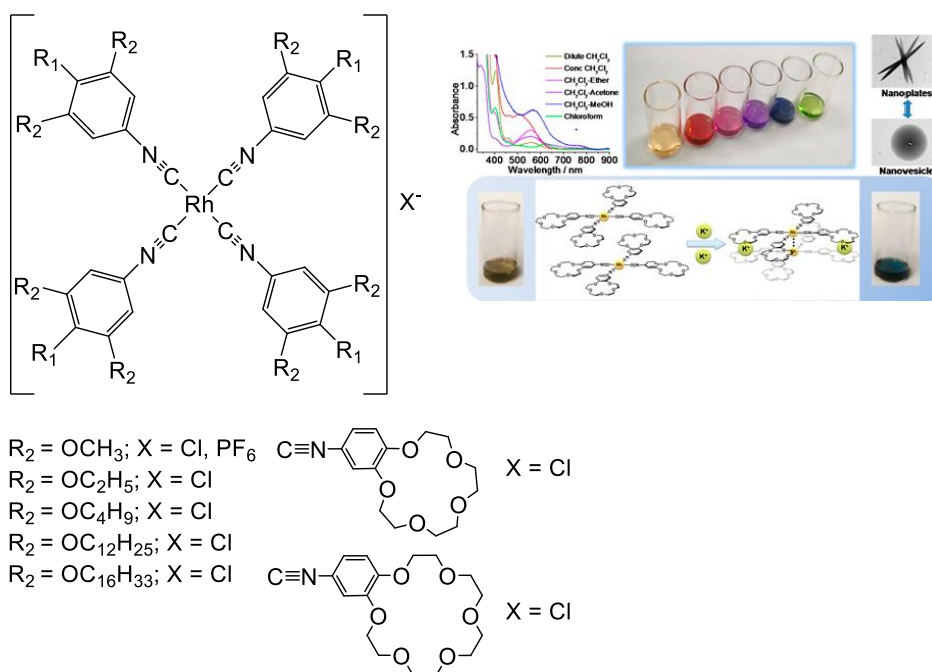


**Figura IV.4:** Nanocables supramoleculares poliméricos conductores

- ii) Isocianuro-complejos de Rh(I) compatibilizando las interacciones metálicas típicas de estos sistemas, con interacciones no covalentes, como interacciones hirofóbicas- hirofóbicas y “*host-guest*”.<sup>10</sup>

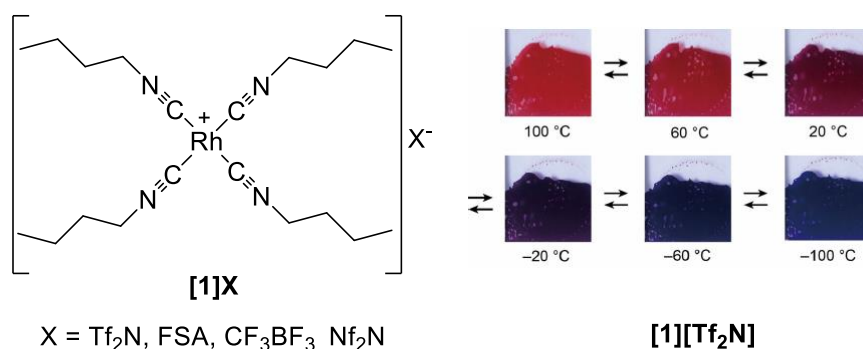
Para ello han utilizado como ligandos, 3,4,5-trialcoxifenilisocianuro con diferente sustitución en la cadena hidrocarbonada. Los complejos de Rh(I) resultantes muestran una gran tendencia a la agregación en disolución y son capaces de formar nanoplatos y nanovesículas mediante diferentes mecanismos de agregación y crecimiento, totalmente dependientes de la temperatura, la concentración, la composición del disolvente y la sustitución de las cadenas alcoílicas. Además, utilizaron el isocianuro-complejo de Rh(I), constituido por el ligando isocianobenzo-15-corona-5, como modelo para encapsular selectivamente el ión  $\text{K}^+$ , y observaron que tras la coordinación del metal alcalino en el corona se produce un cambio de color en el aducto formado.

<sup>13</sup> H. Ito, T. Kato and M. Sawamura, *Chem. Asian J.*, 2007, **2**, 1436–1446.



**Figura IV.5:** Complejos supramoleculares de Rh(I) con interacciones Rh(I)··Rh(I), hidrofóbicas·hidrofóbicas y “host-guest”.

iii) Líquidos iónicos de sistemas organometálicos de Rh(I) con isocianuros alquílicos que presentan termocromismo, vapocromismo y fluorescencia. El termocromismo y la fluorescencia son originados directamente por las interacciones Rh··Rh. Su reactividad frente a agentes oxidantes utilizados en otros artículos anteriores permitió variar de forma controlada y fácilmente su intervalo de color.<sup>12</sup>



**Figura IV.6:** Líquidos Iónicos multifuncionales con propiedades termocrómicas, quimiocrómicas y de fluorescencia (izquierda). Fotografías del complejo termocrómico  $[1][\text{Tf}_2\text{N}]$  (derecha).



### IV.1.2. Isocianuroderivados en Cristales Líquidos

La estabilidad de los complejos con isocianuros los hace propicios para su utilización en el campo de los cristales líquidos, obviamente con las modificaciones estructurales adecuadas para convertirlos en mesógenos.<sup>14</sup> Estas consisten, principalmente, en la introducción de cadenas alifáticas o alcoxílicas en los puntos adecuados del ligando isocianuro.<sup>15,16</sup> A lo largo de tres décadas, desde el comienzo de la química de metalomesógenos, nuestro grupo de investigación ha desarrollado una gran variedad de metalomesógenos con isocianuros y diferentes metales de transición, estudiando de manera precisa la relación entre la estructura y las propiedades que se observan en estos compuestos.<sup>17,18,19,20,21</sup>

Algunos ejemplos más concretos se ilustran en la siguiente figura V.7. El desarrollo de ligandos fenilisocianuro sustituidos en *para* con una cadena alcoxílica hidrocarbonada de diferente longitud, para su posterior coordinación a precursores de Au(I) con halógenos o pseudohalógenos consiguiendo geometrías lineales, permitió obtener cristales líquidos calamíticos (figura V.7, tipo I),<sup>22</sup> también se coordinaron a precursores metálicos de Au(I) como  $[(\mu-4,4'-C_6F_4C_6F_4)\{Au(tht)_2\}]$ , dando lugar a compuestos dinucleares que presentan mesofases N (figura IV.7, tipo II);<sup>23</sup> y la combinación con fenilalquilinos, aprovechando la coordinación lineal al Au(I), facilita conseguir una estructura en forma de varilla y por tanto, cristales líquidos calamíticos con mesofases SmA (figura IV.7, tipo

<sup>14</sup> (a) *Metallomesogens—Synthesis Properties and Applications* (Ed.: J. L. Serrano), VCH, Weinheim, **1996**. (b) P. Espinet, *Gold Bull.*, 1999, **32**, 127–134. (c) K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 4148–4204.

<sup>15</sup> (a) T. Kaharu and S. Takahashi, *Chem. Lett.*, 1992, 1515–1516. (b) T. Kaharu, T. Tanaka, M. Sawada and S. Takahashi, *J. Mater. Chem.*, 1994, **4**, 859–65. (c) S. Wang, A. Mayr and K.-K. Cheung, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 1561–1565.

<sup>16</sup> (a) T. Kaharu, R. Ishii and S. Takahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1349–1350. (b) T. Kaharu, R. Ishii, T. Adachi, T. Yoshida and S. Takahashi, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 687–692;

<sup>17</sup> M. Benouazzane, S. Coco, P. Espinet and J. M. Martín-Alvarez, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 441–445.

<sup>18</sup> (a) M. Benouazzane, S. Coco, P. Espinet and J. Barberá, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 1740–1744. (b) M. Benouazzane, S. Coco, P. Espinet and J. Barberá, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5754–5759.

<sup>19</sup> S. Coco, P. Espinet and E. Marcos, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 1297–1302.

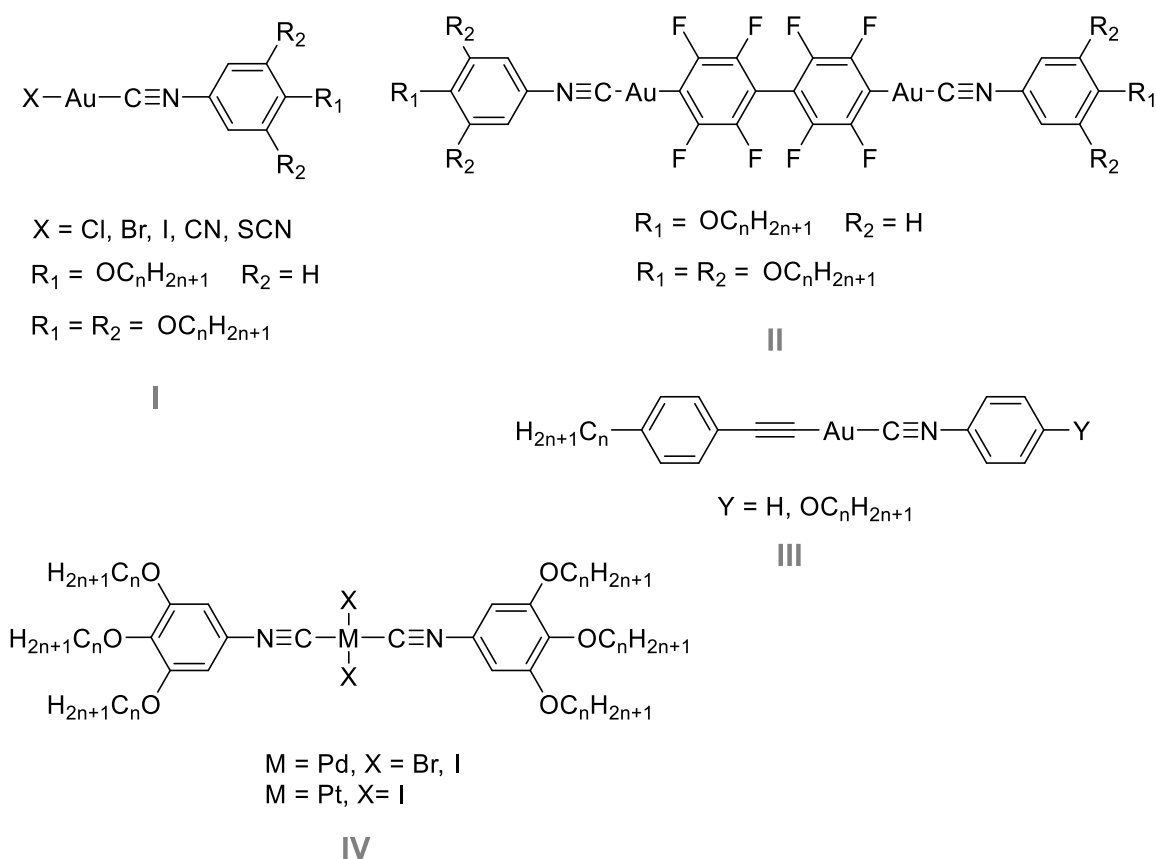
<sup>20</sup> M. Benouazzane, S. Coco, P. Espinet, J. M. Martín-Alvarez and J. Barberá, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 691–696.

<sup>21</sup> (a) R. Bayón, S. Coco and P. Espinet, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 3515–3518. (b) B. Ballesteros, S. Coco and P. Espinet, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 2062–2067. (c) R. Bayón, S. Coco, P. Espinet, *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 1079–1085. (d) S. Coco, C. Cordovilla, P. Espinet, J. Martín-Alvarez and P. Muñoz, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 10180–10187.

<sup>22</sup> (a) S. Coco, P. Espinet, J. M. Martín-Alvarez and A.-M. Levelut, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 19–23 (b) S. Coco, F. Díez-Expósito, P. Espinet, C. Fernández-Mayordomo, J. M. Martín-Alvarez and A. M. Levelut, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 3666–3671.

<sup>23</sup> R. Bayón, S. Coco, P. Espinet, C. Fernández-Mayordomo and J. M. Martín-Alvarez, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 2329–2334.

III).<sup>24,25</sup> Además la utilización de ligandos 3,4,5,-trialcoxifenilisocianuro, cuya forma discoide permitió estudiar complejos similares a los tipos I y II, da lugar a cristales líquidos discóticos con mesofases columnares, tanto en Au(I) como en complejos de Pt(II) y Pd(II) con geometrías planocuadradas (Figura IV.7, tipo IV).<sup>26</sup>



**Figura IV.7:** Ejemplos de metalomesógenos constituidos por isocianuro-complejos desarrollados por nuestro grupo.

<sup>24</sup> (a) P. Alejos, S. Coco and P. Espinet, *New J. Chem.*, 1995, **19**, 799–805. (b) M. Ferrer, M. Mounir, L. Rodríguez, O. Rossell, S. Coco, P. Gómez-Sal and J. A. Martín, *Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 2200–2208.

<sup>25</sup> R. Chico, E. Castillejos, P. Serp, S. Coco and P. Espinet, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 8654–8662.

<sup>26</sup> (a) S. Coco, F. Díez-Expósito, P. Espinet, C. Fernández-Mayordomo, J. M. Martín-Álvarez and A. M. Levelut, *Chem. Mater*, 1998, **10**, 3666–3671. (b) S. Coco, E. Espinet, P. Espinet, I. Palape, *Dalton Trans.*, 2007, 3267–3272.

Los trifenilenos hexasustituidos, concretamente los hexaalcoxitrifenilenos, son hoy en día muy estudiados por su gran potencial para obtener cristales líquidos discóticos. Y van a ser utilizados en este capítulo. El sistema orgánico presenta un rico mesomorfismo y permite fácilmente introducir muchos y diversos grupos funcionales para modificar sus propiedades, principalmente disminuyendo su punto de fusión sin reducir el intervalo de la mesofase.<sup>27</sup>

La mayoría de las especies con comportamiento de cristal líquido basadas en trifenileno son de carácter puramente orgánico, sin embargo, el número de especies metalo-orgánicas que presentan este comportamiento ha aumentado en estos últimos años. Recientemente se han publicado tres artículos cuyos estudios muestran las propiedades térmicas y optoelectrónicas de metalomesógenos basados en derivados isocianotrifenileno.<sup>28,29,30</sup> Algunos compuestos de estos estudios se presentan en la figura IV.8.

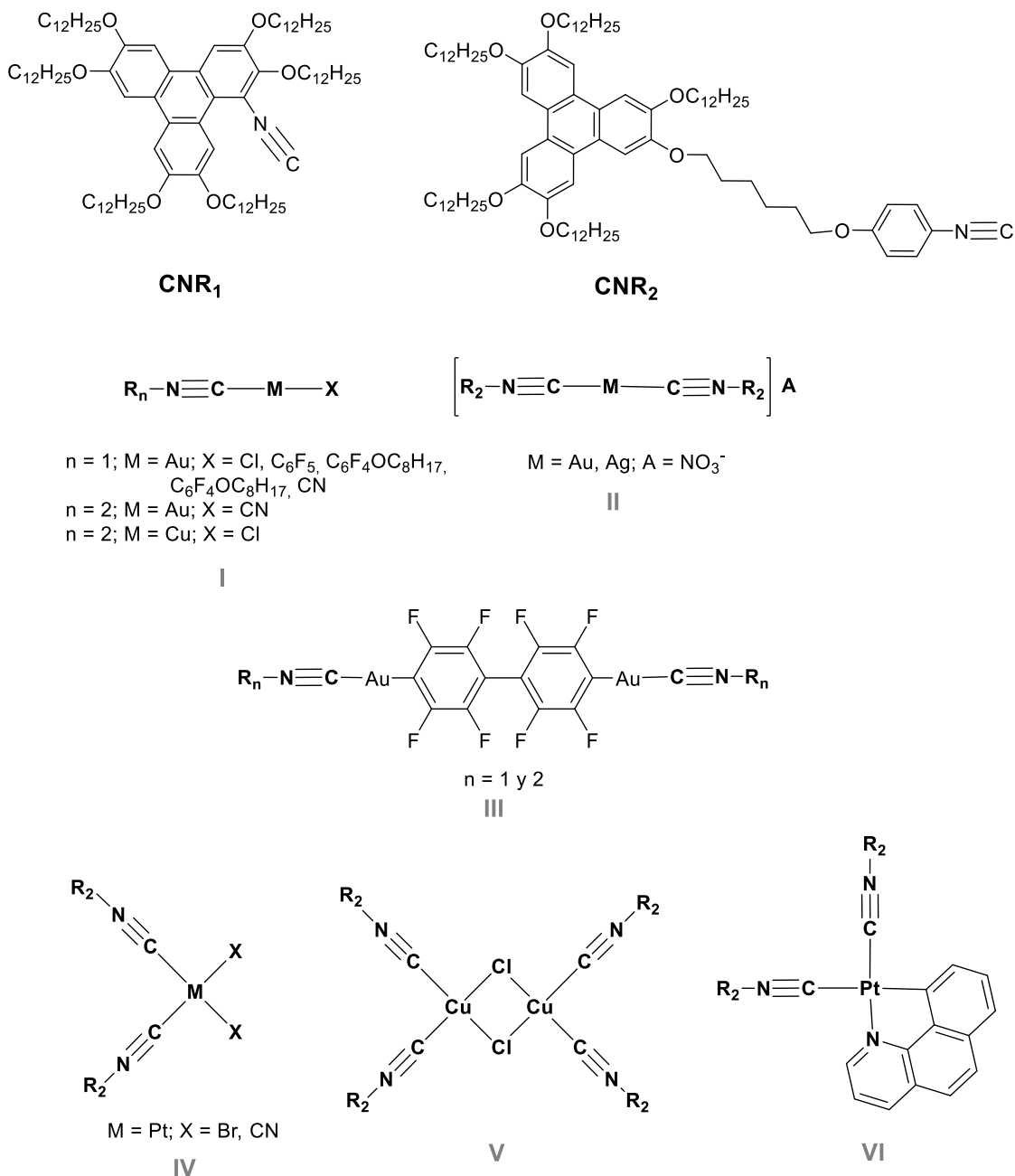
---

<sup>27</sup> (a) S. Kumar, *Liq. Cryst.*, 2004, **31**, 1037–1059. (b) S. Kumar, *Liq. Cryst.* 2005, **32**, 1089–1113.

<sup>28</sup> E. Tritto, R. Chico, J. Ortega, C. L. Folcia, J. Etxebarria, S. Coco and P. Espinet, *J. Mater. Chem. C.*, 2015, **3**, 9385–9392.

<sup>29</sup> R. Chico, C. Domínguez, B. Donnio, B. Heinrich, S. Coco and P. Espinet, *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16**, 12, 6984–6991.

<sup>30</sup> R. Chico, E. de Domingo, C. Domínguez, B. Donnio, B. Heinrich, R. Termine, A. Golemme, S. Coco and P. Espinet, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 7587–7595.



**Figura IV.8:** Ejemplos de complejos metálicos de Au(I), Cu(I) y Pt(II) constituidos por isocianotriphenilos.

Las propiedades térmicas y electrónicas de estos materiales son moduladas por el fragmento metálico ( $\text{Au}^{\text{I}}$ ,  $\text{Pt}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$  y  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ), ya que tras la coordinación del ligando isocianuro se suelen producir moléculas con un mayor número de triphenilos por molécula, mejorando la relación entalpía/entropía en el autoensamblaje.<sup>29,30</sup> Las interacciones asociadas a fuertes momentos dipolares centrados en el metal, por ejemplo en geometrías lineales con alineación antiparalela de grandes momentos dipolares del

metal, mejoran también mejorando la relación entalpía/entropía en el autoensamblaje, contribuyendo a estabilizar las mesofases respecto a las moléculas puramente orgánicas.<sup>31</sup>

También se han incorporado isocianotrifeníleno a sistemas de benzoquinolinas de platino y paladio (II).<sup>28</sup> Solo los complejos catiónicos de Pt(II) producen en la mesofase un sistema de doble apilamiento de columna; por un lado, columnas que contienen las interacciones metalofílicas Pt...Pt y, por otro lado, columnas con los trifenílenos. El último tipo de columnas son similares a los ejemplos típicos de semiconductores orgánicos de cristal líquido.

Por lo tanto, la construcción de nanomateriales teniendo en cuenta la capacidad de este tipo de complejos para formar interacciones no covalentes Rh(I)...Rh(I) ó Rh(I)...M promete ser una vía excelente para desarrollar y mejorar materiales con gran polimorfismo, debido en gran parte a la gran versatilidad de ligandos isocianuro, y ricas propiedades fotofísicas derivadas de las diferentes geometrías, topologías y características electrónicas de los centros metálicos.

---

<sup>31</sup> A. B. Miguel-Coello, M. Bardají, S. Coco, B. Donnio, B. Heinrich and P. Espinet, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 4359–4369.



## IV.2. Parte A: Complejos metálicos de Rh(I)-Au(I) con Xililisocianuro

Como acabamos de comentar, nuestro grupo de investigación ha contribuido ampliamente al conocimiento de isocianuro-complejos metálicos y sus posibilidades en el campo de los metalomesógenos (algunos ejemplos en introducción).<sup>17-26,28-30</sup> Esto nos ha permitido tener ventana de conocimiento para afinar en el diseño de este tipo de ligandos y buscar unas propiedades concretas en el complejo organometálico final.

En este capítulo nos planteamos el asunto siguiente: los complejos tetrakis-arilisocianuro de  $\text{Rh}^{\text{I}}$  ( $d^8$ ) y el dicianoaurato ( $\text{Au}^{\text{I}}$ ,  $d^{10}$ ) tienen una tendencia natural a establecer interacciones homometálicas,<sup>32,33,34</sup> a pesar de la repulsión entre cargas idénticas (positivas en  $\text{RhL}_4^+$  y negativas en  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ). En el Rh, las interacciones  $\pi$ - $\pi$  compensan y superan la repulsión electrostática, mientras que en el Au la aurofilia la que vence la repulsión electrostática: como consecuencia de los efectos relativísticos, cada átomo de oro aporta un orbital lleno y uno vacío a la interacción.<sup>33a</sup> La cuestión inicial es sencilla: ¿qué sucederá si combinamos esas especies de Rh y Au? En esa combinación se incorporan fuerzas de atracción electrostática anión-catión, pero también se pierden las aportaciones atractivas  $\pi$ - $\pi$  y metalofílicas. Cuál será el balance de estos cambios es difícil de predecir y se comenta en la primera parte de esta sección de resultados. La extensión de estos análisis a la construcción de cristales líquidos termótropos también lo es y se comenta posteriormente.

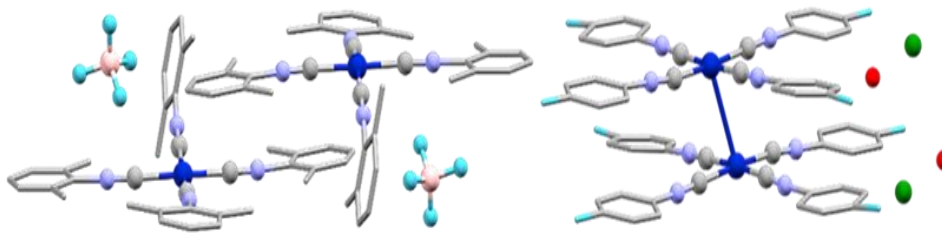
<sup>32</sup> (a) V. W.-W. Yam, V. K.-M. Au and S. Y.-L. Leung, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 7589–7728.

<sup>33</sup> (a) G. Cui, X.-Y. Cao, W.-H. Fang, M. Dolg and W. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 10281–10285; (b) M. Iwamura, K. Nozaki, S. Takeuchi and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 538–541. (c) S. R. Hettiarachchi, M. A. Rawashdeh-Omary, S. M. Kanan, M. A. Omary, H. H. Patterson and C. P. Tripp, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 10058–10064. (d) M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, H. H. Patterson and J. P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 11237–11247. (e) M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary and H. H. Patterson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 10371–10380.

<sup>34</sup> (a) Q. Liu, M. Xie, X. Chang, Q. Gao, Y. Chen and W. Lu, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 12844–12847; (b) Q. Liu, M. Xie, X. Chang, S. Cao, C. Zou, W.-F. Fu, C.-M. Che, Y. Chen and W. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 6279–6283.







**Figura IV.9:** Izquierda) Estructura de *ball and stick* del complejo  $[\text{Rh}(\text{CNXylyl})_4](\text{BF}_4)$  (**1**). Derecha) Estructura de  $[\text{Rh}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{F})_4]\text{Cl}\cdot(\text{OH}_2)$  a partir de datos en la Base de datos de Cambridge. Azul: Rh; Verde: Cl; Rojo:  $\text{OH}_2$ .

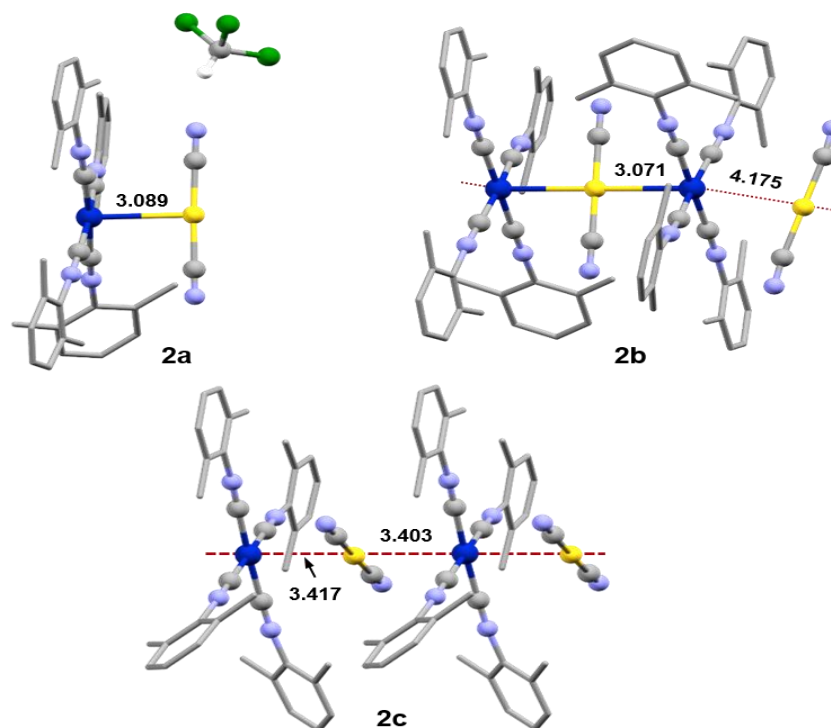
La característica más llamativa de la estructura planocuadrada de **1**, es que tres de los anillos aromáticos son casi coplanares con el plano cuadrado de coordinación, mientras que el cuarto se dispone ortogonal a este plano, forzado por el impedimento estérico que aportan los metilos.<sup>36</sup> La no coplanaridad en **1** facilita un vacío estructural para albergar el anión  $\text{BF}_4^-$ , que es el responsable de que no haya interacciones  $\text{Rh}^{\text{I}}\cdots\text{Rh}^{\text{I}}$ , y por tanto su color sea amarillo (como se discutirá más adelante). Este hecho es importante ya que la mayoría de este tipo de compuestos con arilisocianuros, como se ha mencionado anteriormente y en la introducción, tienden a formar interacciones  $\text{Rh}^{\text{I}}\cdots\text{Rh}^{\text{I}}$ . Un ejemplo de la bibliografía es la estructura de la derecha de la figura IV.9.<sup>2e,8</sup>

El complejo heterobimetálico  $[\text{Rh}(\text{CNXilil})_4][\text{Au}(\text{CN})_2]$  (**2**), se obtiene como un sólido pulverulento morado que se sintetiza por reacción de metátesis a partir del complejo **1** con la sal dicianoaurato(I) de potasio según la ecuación 2 del esquema IV.3. La estequiometría utilizada es 1:1, donde el anión  $\text{BF}_4^-$  se intercambia por el anión  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  formándose **2** y la sal  $\text{KBF}_4$ , que se elimina fácilmente lavando con agua o mediante extracciones de **2** en disolventes orgánicos.

En las pruebas para obtener monocristales se obtuvieron 3 polimorfos diferentes del complejo **2**, dependiendo de las condiciones de cristalización empleadas (Figura IV.10), es decir, de la mezcla de disolventes y la temperatura. Los cristales naranjas **2a**, se obtienen mediante difusión lenta de éter en una disolución de cloroformo del compuesto a 250 K; los cristales azules **2b**, se obtienen a partir de una evaporación lenta de una mezcla acetona/heptano a temperatura ambiente; y los cristales verdes **2c**, se obtienen a partir de una difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en diclorometano a temperatura ambiente. Sin embargo, el compuesto **2c** siempre cristaliza en una mezcla

<sup>36</sup> T. V. Ashworth, D. C. Liles, H. E. Oosthuizen and E. Singleton, *Acta Cryst.*, 1984, **C40**, 1169–1172.

donde también aparece **2b**. Esta multiplicidad de estructuras en función de cambios pequeños en las condiciones de cristalización sugiere que los tres polimorfos tienen una estabilidad (energía de formación) muy parecida.



**Figura IV.10:** Estructuras de rayos X de los compuestos **2a** naranja, **2b** azul y **2c** verde. Una molécula de  $\text{CHCl}_3$  por grupo de  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  se encuentra en **2a**. Distancias de  $\text{Rh} \cdots \text{Au}$  en Å.

La estructura **2a** consta de unidades binucleares  $\text{Rh} \cdots \text{Au}$ , con  $d(\text{Rh} \cdots \text{Au}) = 3.089 \text{ Å}$ , mientras que la estructura **2b** muestra una disposición infinita de unidades trinucleares  $[\text{RhL}_4 \cdots \text{Au} \cdots \text{RhL}_4]^+$  con ( $d(\text{Rh} \cdots \text{Au}) = 3.071 \text{ Å}$ ), razonablemente alineadas con los aniones  $[\text{NC}-\text{Au}-\text{CN}]^-$  con  $d(\text{Rh} \cdots \text{Au}) = 4.175 \text{ Å}$ . Finalmente **2c** presenta una secuencia infinita 1D  $[\cdots \text{RhL}_4 \cdots \text{Au} \cdots]$  con distancias  $d(\text{Rh} \cdots \text{Au})$  3.403 y 3.417 Å muy similares. Analizando en detalle las estructuras de **2b** y **2c**, se puede observar que la diferencia fundamental entre ambos polimorfos es que en **2c**, dos de los cuatro arilos, están fuera del plano de coordinación, mientras que en **2b**, solo hay uno fuera de ese plano, y esto da lugar a que se observen diferentes distancias Rh-Au. El cambio del polimorfo **2b** a **2c** podría considerarse una simetrización estructural de **2b** en el que las distintas fuerzas en el cristal se compensan en otra alternativa cristalina de parecida estabilidad, compensadas en los dos patrones de empaquetamiento cristalino.

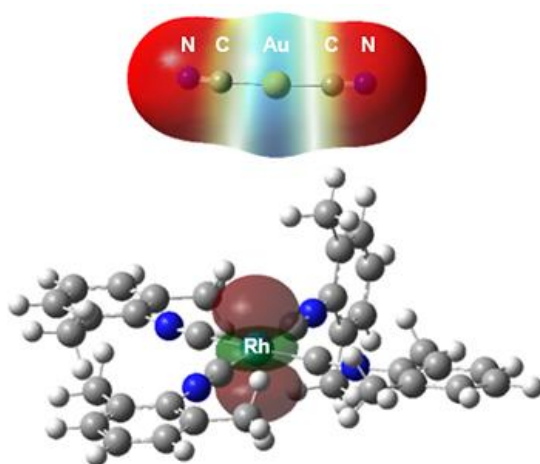
En todos los casos, el grupo lineal  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  está ubicado de tal manera que el átomo de Au se encuentra cerca del átomo de Rh, y en un plano que bisecta aproximadamente los enlaces L–Rh–L. No obstante, las variaciones en el apilamiento  $\pi$ - $\pi$  arilo son demasiado complicadas para un análisis simple, mientras que las interacciones anión-cación dan una magnitud fácilmente observable, la distancia Rh...Au (Entradas 1-4, Tabla IV.2). Los colores del cristal y las distancias de Rh-Au para **1**, **2a-c** y **3** se recogen en la Tabla IV.2.

**Tabla IV.2:** Distancias en las interacciones Rh...Au [ $\text{\AA}$ ] y colores de los compuestos (**1-5**).

Entrada	Compuesto (Color del cristal) L = CNXilil	Rh...Au [ $\text{\AA}$ ]
1	$[\text{L}_4\text{Rh}](\text{BF}_4)$ ( <b>1</b> ) (Amarillo)	-
2	$[\{\text{L}_4\text{Rh}\}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}]\cdot\text{CHCl}_3$ ( <b>2a</b> ) (Naranja)	3.089
3	$[\{\text{L}_4\text{Rh}\}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}\{\text{RhL}_4\}](\text{Au}(\text{CN})_2)$ ( <b>2b</b> ) (Azul)	3.071, 4.175
4	$[\{\text{L}_4\text{Rh}\}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}]_\infty$ ( <b>2c</b> ) (Verde)	3.403, 3.417
5	$[\{\text{L}_4\text{Rh}\}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}\{\text{RhL}_4\}\{\text{Au}_2(\text{CN})_3\}\cdot 4(\text{CHCl}_3)]_\infty$ ( <b>3</b> ) (Morado)	3.209, 3.377
6	$[\text{L}_3\text{CNRh}]$ ( <b>4</b> ) (Amarillo)	-
7	$[\{\text{RhL}_4\}_2\{\text{Au}(\text{CN})_2\}](\text{Rh}(\text{CN})_4\text{L}_2)\cdot(\text{CO}(\text{CH}_3)_2)$ ( <b>5</b> ) (Morado)	3.058

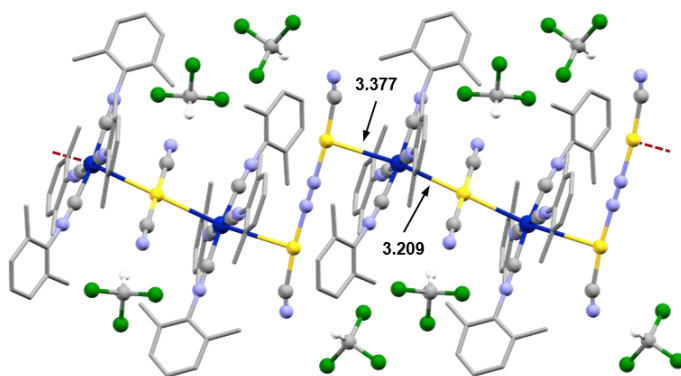
El mapa de densidad electrónica obtenido para el anión  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  (figura IV.11, arriba) revela como los átomos de N (en rojo) de dicho anión, muestran una alta densidad de electrones; mientras que en el centro del átomo de  $\text{Au}^{\text{I}}$  (en azul), muestra una densidad de electrones baja, lo que justifica que el  $\text{Au}^{\text{I}}$  pueda actuar como un centro aceptor de electrones. Por otro lado, el HOMO del catión  $[\text{Rh}(\text{CNXilil})_4]^+$  (figura IV.11, abajo) es básicamente un orbital  $\text{dz}^2$ , relativamente alto en energía. Dentro de la precaución con que deben tomarse estos mapas de densidad electrónica, esta circunstancia sugiere que el balance neto de la interacción  $\text{Rh}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$  consista en cierta donación electrónica del catión al anión.<sup>37</sup> Esta idea se analiza en profundidad más adelante en el tratamiento del asunto por cálculos teóricos DFT.

<sup>37</sup> M. N. Peñas-Defrutos, C. Bartolomé, M. García-Melchor and P. Espinet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 3501–3505.



**Figura IV.11:** Arriba) Mapa de densidad de electrones de la densidad total de SCF (isoval = 0.03) con el potencial electrostático (ESP) para  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ . Abajo) HOMO en catión  $[\text{Rh}(\text{CNXilil})_4]^+$ .

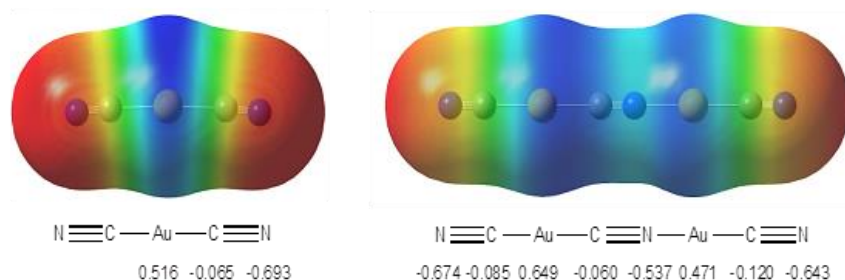
Un compuesto adicional que muestra las interacciones  $\text{Rh}^{\text{I}} \cdots \text{Au}^{\text{I}}$  es  $[\{\text{RhL}_4\}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}][\{\text{RhL}_4\}\{\text{Au}_2(\text{CN})_3\}(\text{CHCl}_3)_2]_\infty$  (**3**) que cristaliza en forma de cristales morados (figura IV.12). Es un producto minoritario que aparece en las aguas de cristalización de **2a** en  $\text{CHCl}_3$  con el tiempo. El compuesto se forma en una cantidad muy pequeña, y su característica más llamativa es la participación de un anión tricianaodaurato  $[\text{Au}_2(\text{CN})_3]^-$  que une unidades de  $[\text{RhL}_4 \cdots \text{Au} \cdots \text{RhL}_4]^+$  dando lugar a una cadena en zigzag infinita de unidades  $(\cdots \text{RhL}_4 \cdots \text{Au}(\text{CN})_2 \cdots \text{RhL}_4 \cdots \text{Au}(\text{CN})-(\text{C/N})-\text{Au}(\text{CN}) \cdots)_\infty$ .



**Figura IV.12:** Estructura *ball and stick* del compuesto violeta  $[\{\text{L}_4\text{Rh}\}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}][\{\text{RhL}_4\}\{\text{Au}_2(\text{CN})_3\} \cdot 4(\text{CHCl}_3)]_\infty$  (**3**). Distancias  $\text{Rh} \cdots \text{Au}$  en Å. No se puede diferenciar C o N en el grupo CN de puente de  $[\text{Au}_2(\text{CN})_3]^-$ . Se observan dos moléculas de  $\text{CHCl}_3$  por grupo  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  o  $[\text{Au}_2(\text{CN})_3]^-$  grupo.

El cristal de **3** contiene moléculas de  $\text{CHCl}_3$  que están conectadas por enlaces de hidrógeno  $\text{N} \cdots \text{H}$  a los grupos ciano de  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  y a los terminales de  $[\text{Au}_2(\text{CN})_3]^-$ . El estudio de rayos X no puede individualizar el átomo de C o N en el grupo ciano puente de  $[\text{Au}_2(\text{CN})_3]^-$ , ya que están sometidos a un desorden no resoluble (esto se representa como  $\text{Au}-(\text{C/N})-\text{Au}$ ).

Los aniones  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  son muy comunes, y también hay información sobre el anión encapsulado del tipo  $[\text{Au}_3(\text{CN})_4]^-$ ,<sup>38</sup> pero el anión  $[\text{Au}_2(\text{CN})_3]^-$  nunca se había reportado antes.<sup>39</sup> Si se comparan las densidades electrónicas de cada uno de los átomos de Au para los dos diferentes aniones que hemos observado en los cristales de **2** y **3** (figura IV.13), se observan claramente diferencias entre los dos átomos de oro en  $[\text{Au}_2(\text{CN})_3]^-$ ; el Au C, C-coordinado que tiene una carga de Mulliken algo más grande que el C, N coordinado, y también que el de  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  (figura V.13). Lo cual podría que las dos diferentes distancias Rh-Au que presenta el complejo (**3**), (3.209 Å) en  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  o (3.377 Å) en  $[\text{Au}_2(\text{CN})_3]^-$ , sean algo más cortas que en el polímero **2c**, pero más larga que en los polimorfos **2a** y **2b**.



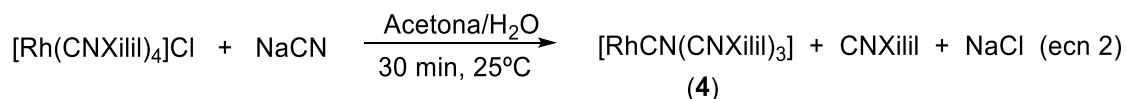
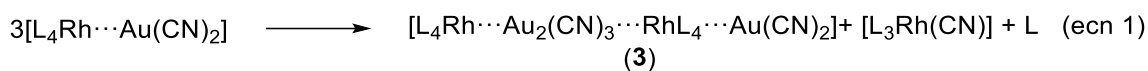
**Figura IV.13:** Mapa de densidad electrónica de la densidad total de SCF (isoval = 0.03) con el potencial electrostático (ESP) para  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  (izquierda), y  $[\text{Au}_2(\text{CN})_3]^-$  (derecha). Los números indican las cargas de Mulliken en los átomos.

Intentamos encontrar el modo de sintetizar de manera selectiva el compuesto **3**, ya que la primera idea más razonable para su formación era la captura del  $\text{CN}^-$  por parte de trazas de  $\text{HCl}$  liberadas por el  $\text{CHCl}_3$ . Pero al adicionar gotas de  $\text{HCl}$  concentrado directamente sobre cristales de **2a**, éstos permanecen inalterados, indicando que esta no es la vía de

<sup>38</sup> W. Meng, A. B. League, T. K. Ronson, J. K. Clegg, W. C. Isley III, D. Semrouni, L. Gagliardi, C. J. Cramer and J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 3972–3980.

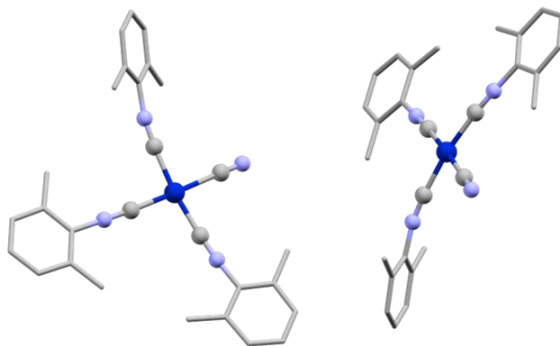
<sup>39</sup> (a) H.-B. Zhou, W. Dong, M. Liang, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan and P. Cheng, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2004, **630**, 498–500. (b) J. R. Stork, D. Rios, D. Pham, V. Bicoocca, M. M. Olmstead and A. L. Balch, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 3466–3472.

formación. Otra vía de reacción alternativa que planteamos fue que el  $\text{CN}^-$  que falta sea capturado por  $[\text{RhL}_4]^+$  siguiendo la ecuación 1 del esquema IV.4.



**Esquema IV.4:** Hipótesis de formación complejo (3) (ecuación 1). Síntesis del complejo (4) (ecuación 2).

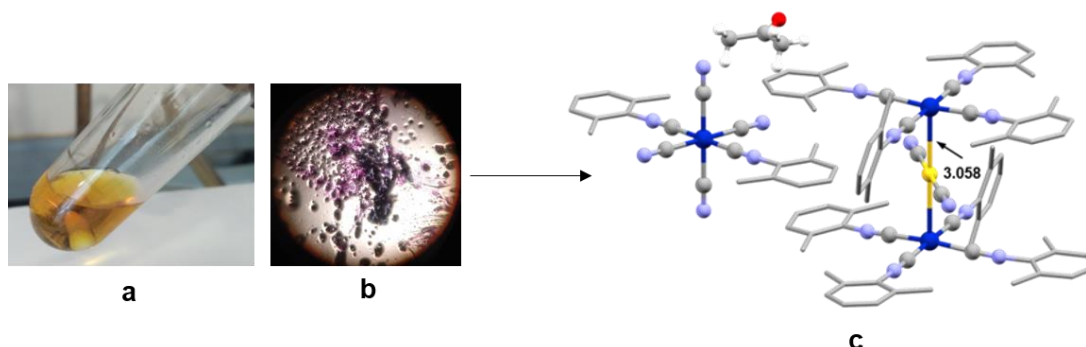
Para demostrar esa posibilidad, llevamos a cabo la reacción de la ecuación 2 del esquema IV.4, y comprobamos como el compuesto  $[\text{RhL}_4]\text{Cl}$  es capaz de reaccionar con  $\text{NaCN}$ , obteniendo cuantitativamente el compuesto amarillo  $[\text{Rh}(\text{CN})\text{L}_3]$  (4). Esto confirma la capacidad del catión  $[\text{RhL}_4]^+$  para capturar  $\text{CN}^-$  libre en disolución y liberar isocianuro. Aunque la escasez de cristales de complejo 3 formados, nos ha impedido detectar la muy pequeña masa acompañante de  $[\text{Rh}(\text{CN})\text{L}_3]$ , que se espera que se forme de acuerdo con la Ecuación 1, parece muy razonable que esta sea la vía por la que 2 pierde  $\text{CN}^-$  y da lugar a 3.



**Figura IV.14:** Estructura de rayos X de 4 en *ball and stick*. La unidad asimétrica contiene dos moléculas ligeramente diferentes.

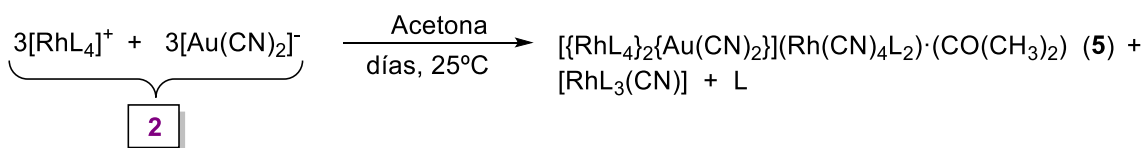
Las estructuras de los complejos 2 y 3, son perfectamente estables en estado sólido, pero ya hemos visto anteriormente, que en disolución el sistema Rh-Au puede evolucionar. Curiosamente, el complejo 2b en disolución evoluciona lentamente hacia otras especies, de aspecto cristalino de color morado. Estos nuevos cristales han sido identificados por Rayos X como la especie  $[\{\text{RhL}_4\}_2\{\text{Au}(\text{CN})_2\}](\text{Rh}(\text{CN})_4\text{L}_2)$  (5) y, por tanto, están

asociadas a procesos redox que producen  $\text{Au}^0$  y  $\text{Rh}^{\text{III}}$ , como se puede observar en la Figura IV.15 .



**Figura IV.15:** a) Disolución de la reacción; b) Mezcla de cristales en las aguas de cristalización de **2b** y **5**; c) Estructura cristalina del complejo  $[\{\text{RhL}_4\}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}\{\text{RhL}_4\}](\text{Rh}(\text{CN})_4\text{L}_2)\cdots\text{Me}_2\text{C}(\text{O})$  (**5**) morado.

Dado que la oxidación de cada  $\text{Rh}^{\text{I}}$  requiere la reducción de dos centros  $\text{Au}^{\text{I}}$ , propusimos la Ecuación del esquema IV.5, con una relación  $\text{Rh}:\text{Au} = 1:1$ , que se puede extender para cualquier polimorfo de **2**.



**Esquema IV.5:** Formación de cristales morados del complejo (**5**).

La característica común y relevante de las cinco estructuras es que las interacciones  $\text{Rh}\cdots\text{Rh}$  están ausentes a favor de las interacciones orbitales e iónicas  $\text{Rh}\cdots\text{Au}$ . Probablemente la dificultad estérica de los grupos  $\text{Xilil}$  para volverse coplanares contribuye a desfavorecer la formación de especies  $\text{Rh}_2$  y abre la oportunidad a las especies  $\text{RhAu}$ . Los aniones  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  y  $[\text{Au}_2(\text{CN})_3]^-$  no solo actúan como simples aniones, como en el caso del  $\text{BF}_4^-$  en (**1**), sino que juegan un papel importante en la formación de las interacciones  $\text{Rh}\cdots\text{Au}$  en un intervalo promedio de 3.0–3.5 Å. Estos aniones lineales son capaces de ubicarse en el centro del catión  $[\text{RhL}_4]^+$  en un plano que divide los ángulos *cis*-( $\text{L}-\text{Rh}-\text{L}$ ), donde el átomo de  $\text{Au}^{\text{I}}$  queda dispuesto cerca del átomo de  $\text{Rh}^{\text{I}}$  favoreciendo su interacción.



Teniendo en cuenta el intervalo de distancias observadas, se puede deducir que no hay solo un tipo de contribución, ya que todas las distancias  $\text{Rh}\cdots\text{Au}$  observadas están por debajo de la suma de los radios de van der Waals (4.89 Å), pero también muy por encima de la suma de los radios covalentes  $\text{Rh}^{\text{I}} + \text{Au}^{\text{I}}$  (2.75 Å). Abarcan desde distancias cortas cercanas a 3.1 Å donde, además de la interacción electrostática, se puede suponer una superposición orbital significativa y cierta contribución orbital (covalente) de  $\text{Rh}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$  a la estabilidad del cristal, hasta distancias largas de 4.175 Å, donde la contribución orbital del enlace  $\text{Rh}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$  de la estabilización del cristal debe ser despreciable.

A diferencia de los dímeros  $[\text{Rh}_2(\text{CNAr})_8]^{2+}$ ,<sup>8</sup> en esta serie de complejos  $\text{RhAu}$ , el resto  $\text{Au}$  no tiene sustituyentes arilo, por lo que no existen interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  dentro de las propias unidades  $(\text{Rh}\cdots\text{Au})_n$  (*intra-unit*). Sin embargo, debemos tener en cuenta que estamos discutiendo estructuras que solo existen en el cristal tridimensional. En este tipo de empaquetamiento por un lado, en las estructuras de rayos X se observan múltiples interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  que involucran arilos de unidades  $(\text{Rh}\cdots\text{Au})_n$  vecinas en el cristal (*inter-unit*). Estas no son susceptibles de una simple descripción y análisis (como se puede observar en la figura VI.29 parte experimental); por otro, la suma de las interacciones Coulombicas es probablemente lo que más contribuye a la estructura adoptada en el cristal.<sup>40,41</sup> Por eso, aunque las cortas distancias en las interacciones  $\text{Rh}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$  (entradas 2-5 y 7, Tabla IV.2), la pequeña contribución orbital (covalente) de la interacción  $\text{Rh}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$  no es determinante de la estructura, sino que está determinada por la misma. Eso no obsta para que esa interacción sea determinante para las propiedades optoelectrónicas, como se discute inmediatamente.

<sup>40</sup> X.-G. Xiong, Y.-L. Wang, C.-Q. Xu, Y.-H. Qiu, L.-S. Wang and J. Li, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 5535–5546.

<sup>41</sup> S.-G. Wang and W. H. E. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 1266–1276.



## IV.2.1.2. Propiedades Optoelectrónicas

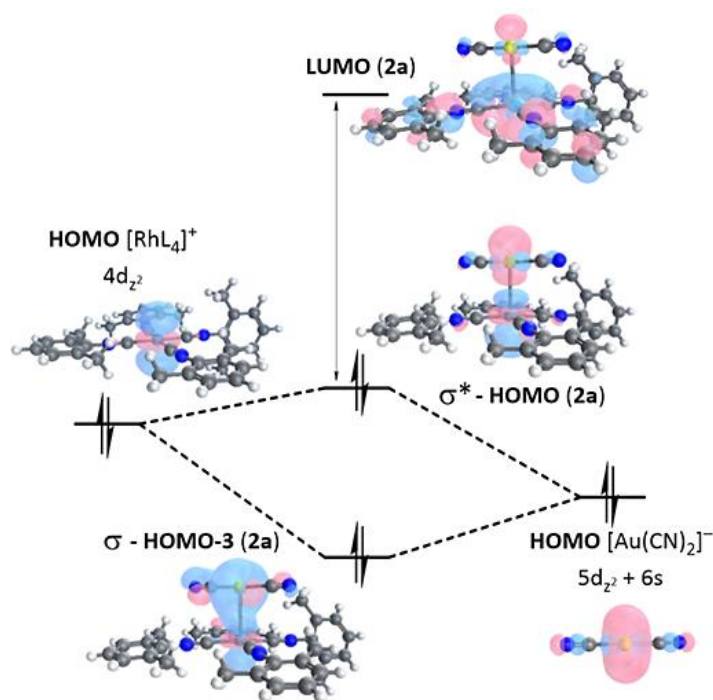
### IV.2.1.2.1. Cálculos teóricos y Espectro de Absorción

Para analizar en profundidad la contribución orbital y comprender cómo este tipo de interacciones afectan a los colores observados en los cristales, hemos contado con cálculos computacionales DFT-MO para examinar las interacciones orbitales  $d^8 \cdots d^{10}$   $Rh^I \cdots Au^I$ . Este estudio es inabordable para el cristal, pero puede abordarse un modelo computacional simplificado en fase gaseosa de un fragmento del cristal que recoja adecuadamente el entorno y simetría de la agrupación  $Rh \cdots Au$ .<sup>42</sup> Obviamente se pierden las interacciones *inter-unit* que aportan mucho a la estabilidad de conjunto y el resultado numérico de los cálculos no será cuantitativamente acertado, pero sí útil para comparaciones cualitativas. Los cálculos se realizaron por otro miembro del grupo de investigación utilizando el funcional híbrido  $\omega$ B97X-D con dispersión, y con la restricción de imponer las distancias  $Rh \cdots Au$  obtenidas existentes en los cristales. Esta condición es necesaria, ya que si se permite la relajación de la geometría libre en fase gaseosa, los dos centros metálicos se separan, confirmando que las interacciones *inter-unit* son fundamentales para la formación del cristal.

En primer lugar, aplicamos esta condición a (**2a**), fijando la distancia  $Rh \cdots Au$  en 3.089 Å (detalles en sección computacional en la parte experimental). De esta manera obtuvimos los orbitales resultantes más involucrados en las interacciones intermetálicas que se muestran en la figura IV.16.

---

<sup>42</sup> T. Seki, Y. Takamatsu and H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 6252–6260.



**Figura IV.16:** Orbitales  $\sigma$ -HOMO-3 y  $\sigma^*$ -HOMO para la interacción intermetálica, a partir de los orbitales HOMO de los dos iones que interactúan. Las energías son arbitrarias, pero suponemos que el HOMO de  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  es algo más estable que el de  $[\text{RhL}_4]^+$  ya que: a) en los reactivos de partida, la carga positiva de Mulliken en Au ( $0.516 e^-$ ) es más grande que la de Rh ( $0.369 e^-$ ); b) en el complejo (**2a**), las cargas son  $0.477 e^-$  para Au y  $0.403 e^-$  en Rh, que admiten la transferencia de electrones nítidos de Rh a Au.

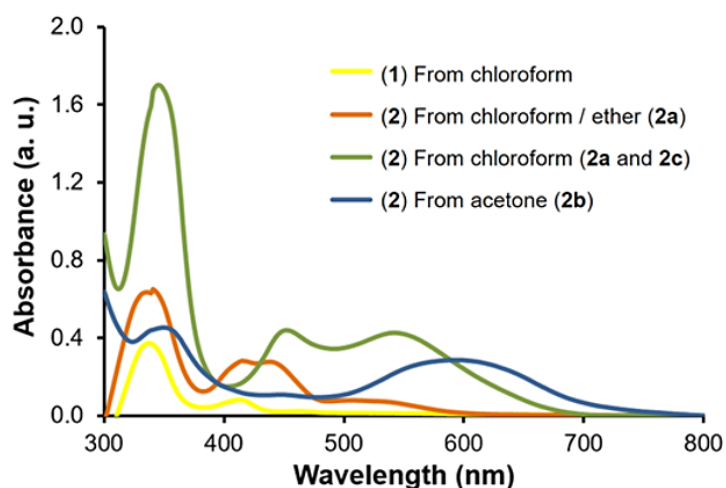
Analizando cuidadosamente la figura IV.16, podemos observar que el HOMO de  $[\text{Rh}(\text{CNXilil})_4]^+$  es un orbital  $4d_{z^2}(\text{Rh})$  y el HOMO de  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  es principalmente  $5d_{z^2} + 6s(\text{Au})$ , lo que proporciona en (**2a**) la combinación enlazante  $\sigma$ -HOMO-3(RhAu) y la antienlazante  $\sigma^*$ -HOMO(RhAu), que se asemejan a las de los sistemas  $\text{Rh}^I \cdots \text{Rh}^I$  ó  $\text{Au}^I \cdots \text{Au}^I$ .<sup>32,33,43</sup> Nótese que (a diferencia del típico enlace covalente con un enlazante lleno y un antienlazante vacío) se trata aquí de interacciones entre orbitales llenos. En general, a distancias de solapamiento orbital deben dar lugar a cierta interacción neta  $\text{Rh}^I \cdots \text{Au}^I$ . Pero este efecto estabilizador es modesto, el que corresponda a la diferencia entre la estabilización del par enlazante y la desestabilización del par antienlazante. Debido a que la participación de Au en el enlace HOMO-3 es mayor que la de Rh (ver detalles computacionales en la sección experimental), esta interacción produce una polarización de densidad electrónica enlazante de Rh a Au, sugerida por las cargas de

<sup>43</sup> M. M. Conradie, P. H. van Rooyen, C. Pretorius, A. Roodt and J. Conradie, *J. Mol. Struct.* 2017, **1144**, 280–289.

Mulliken calculadas (para Au  $0.477\text{ e}^-$  y en Rh  $0.403\text{ e}^-$ ), en tanto que en el antienlazante  $\sigma^*$ -HOMO(RhAu) esta polarización es la contraria.

Los espectros UV-vis de los sólidos se han registrado en películas finas obtenidas utilizando la técnica “*drop-cast*” ya que las interacciones se producen en estado cristalino y siguen las tendencias típicas de los oligómeros  $\text{Rh}^{\text{I}}$  con interacciones  $\text{Rh}^{\text{I}}\cdots\text{Rh}^{\text{I}}$ ,<sup>10,32</sup> por tanto, es necesario su registro en un estado agregado.

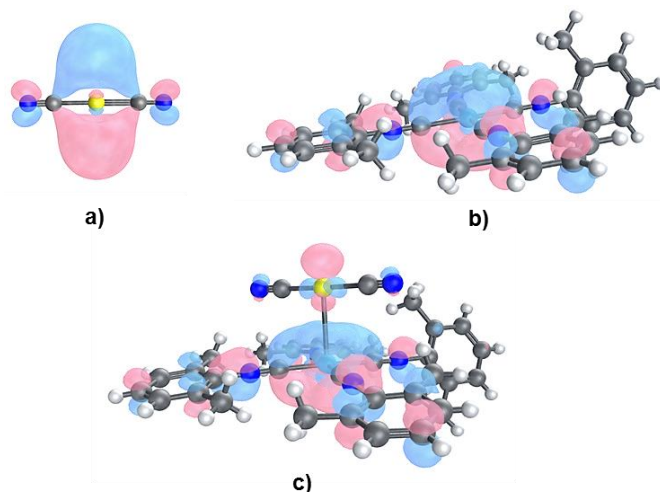
Los espectros representativos de los complejos **(1)** y **(2a-b)** se representan en la figura IV.17. Posiblemente estas películas contengan más de una estructura, pero son suficiente para examinar el efecto de las interacciones  $\text{Rh}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$  observadas en sus estructuras cristalinas.



**Figura IV.17:** Absorciones de UV-vis en *drop-cast film* a partir de disoluciones de **(1)** y **(2a-c)**.

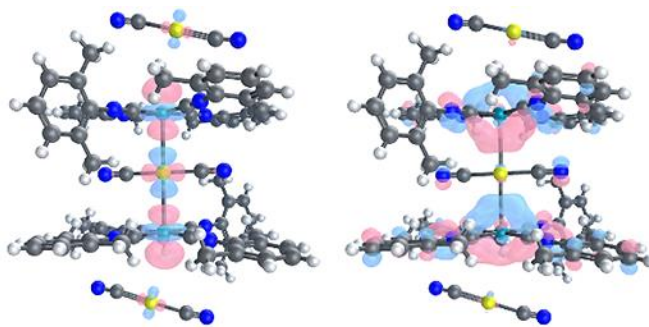
Los complejos **(1)** y **(2a-c)** muestran bandas intensas por debajo de 400 nm asociadas a absorciones de intraligandos y bandas intermedias asociadas a transiciones  $4d_{z^2}(\text{Rh})\rightarrow 5p$ . En los dímeros de Rh, las bandas de energía más baja, por encima de 450 nm se originan por la transferencia de carga desde el orbital HOMO  $4d\sigma^*(\text{Rh}_2)$  (la combinación antienlazante de los orbitales  $4d_{z^2}$  al orbital LUMO  $5p\sigma(\text{Rh}_2)/\pi^*(\text{isocianuro})$ .<sup>10</sup> Mediante los cálculos teóricos DFT-MO y los datos obtenidos de la bibliografía, podemos hacer la siguiente asignación de las bandas, asociadas a las transferencias de cargas, para los complejos RhAu:

a) Para **2a**, el orbital LUMO (RhAu) es la combinación del equivalente  $5p(\text{Rh})/\pi^*(\text{isocianuro})$  con  $6p(\text{Au})$ , que es antienlazante Rh-Au como se puede ver en la figura IV.18a.



**Figura IV.18:** a) LUMO (isovalor = 0.07) de  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  mayoritariamente formado por un orbital atómico  $6p_x$  del  $\text{Au}^{\text{I}}$ . b) LUMO (isovalor = 0.07) de  $[\text{RhL}_4]^+$  con alta densidad  $\pi$  deslocalizada. c) LUMO (isovalor = 0.07) de  $[\{\text{L}_4\text{Rh}\}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}]$  (**2a**).

b) Para **2b** (RhAuRh) el  $\sigma^*$  HOMO en la figura IV.19 (izquierda) muestra una múltiple combinación antienlazante que desestabiliza el orbital, reduciendo el gap de energía HOMO-LUMO (RhAuRh) y como consecuencia, desplazando la banda de transferencia de carga a un número mayor de longitud de onda en comparación con **2a**, y dando lugar al color azul observado para los cristales de **2b**. Tanto la desestabilización del  $\sigma^*$  HOMO como la estabilización del correspondiente  $\sigma$  HOMO, que no se representa en la figura, se corresponden con un mayor solapamiento asociado a corta distancia  $\text{Rh} \cdots \text{Au}$  en **2b** y un aumento de la longitud de onda de la banda.



**Figura IV.19.** Orbitales  $\sigma^*$  HOMO **2b** (RhAuRh) (izquierda) y LUMO **2b** (derecha) calculados para un fragmento aniónico  $(\text{Au} \cdots \text{RhAuRh} \cdots \text{Au})^-$  de **2b** (para otros orbitales seleccionados, ver parte experimental).

De manera directa solo podemos comparar cualitativamente los complejos **2a** y **2b**, ya que la estructura de **2c**, una secuencia infinita 1D  $[\cdots \text{RhL}_4 \cdots \text{Au} \cdots]$ , no nos permite obtener un fragmento adecuado para aplicar los cálculos teóricos pero, analizando las distancias  $\text{Rh} \cdots \text{Au}$  obtenidas para ambos polimorfos en **2a** ( $d = 3.089 \text{ \AA}$ ) y **2b** ( $d = 3.071 \text{ \AA}$ ), podemos concluir razonablemente que, al igual que en los sistemas  $\text{Rh}^{\text{I}} \cdots \text{Rh}^{\text{I}}$ , las distancias más cortas intermetálicas Rh-Au producen las bandas con mayores longitudes de onda. Lo que se correlaciona directamente con los colores observados para ambos polimorfos.

Los valores del gap calculados para **2a** (6.91 eV) y **2b** (6.15 eV) siguen la tendencia esperada, pero están claramente sobreestimados. Deberían ser de aproximadamente 2.6 y 1.9 eV, respectivamente, para justificar los colores observados. Sin embargo, la diferencia de gap entre **2a** y **2b** es bastante similar, ya sea por el cálculo de DFT (0.76 eV) o por los colores (aproximadamente 0.7 eV), lo que sugiere que esta diferencia es significativa.

Esto confirma la previsión de que el cálculo no tiene en cuenta algunas fuerzas que estabilizan aún más la energía del LUMO, relativamente similar para **2a** y **2b**. Obviamente, estas fuerzas son las interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  arilo entre distintas unidades (RhAu) en el cristal, que podrían estabilizar los LUMO respectivos en 4.3 eV para **2a** y 4.2 eV **2b**, y que la transición  $\sigma^*$ -HOMO  $\rightarrow$  LUMO en el cristal de lugar a los máximos longitud de onda observables para el intervalo de los colores naranja y azul, respectivamente. Aunque de manera indirecta vuelve a observarse que el efecto en los LUMO de estas contribuciones de apilamiento entre unidades  $\pi$ - $\pi$  es energéticamente bastante similar.

#### IV.2.2. Conclusiones Parte A

- La combinación de  $d^8$   $[\text{Rh}(\text{CNXilil})_4]^+$  con  $d^{10}$   $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  da lugar a la formación de diferentes cristales donde interacciones  $d^8 \cdots d^{10}$  ( $\text{RhAu}$ ), ( $\text{RhAuRh}$ ), o  $(\text{RhAu})_\infty$  prevalecen totalmente sobre  $d^8 \cdots d^8$  ( $\text{RhRh}$ ) e interacciones  $d^{10} \cdots d^{10}$  ( $\text{AuAu}$ ).
- La estabilización de la organización  $\text{Rh} \cdots \text{Au}$  en el cristal tiene una gran contribución iónica, sin contribución de interacciones  $\pi$  arilo dentro de la unidad.
- Las interacciones orbitales entre  $\text{Rh(I)}$  y  $\text{Au(I)}$  implican orbitales llenos, por lo que su efecto neto, si es enlazante tiene una importancia moderada, y no es responsable de la distancia entre esos centros metálicos. El HOMO de esas combinaciones es el punto de partida de las transiciones.
- Las interacciones orbitales  $\text{M-M'}$  son bastante comparables, de modo que el efecto de  $\text{Au}$  como modificador de las transiciones MLCT en los complejos de  $\text{Rh} \cdots \text{Au}$  es cualitativamente similar al efecto de un segundo  $\text{Rh}$  en los complejos de  $\text{Rh} \cdots \text{Rh}$  descritos hasta ahora.
- Por otro lado, la estabilización global de las estructuras cristalinas se debe fundamentalmente a interacciones  $\pi$  cruzadas entre unidades. Estas interacciones responsables de una notable estabilización de los orbitales LUMO, lo que reduce la energía del gap  $\sigma^* \text{-HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ , y como consecuencia, estas transferencias de electrones alcanzan la gama desde colores anaranjados hasta azules-violáceos que hemos observado.
- El análisis por DFT-MO explica el comportamiento de un modo solo cualitativo, dada la inevitable simplificación del modelo, pero muy convincente.

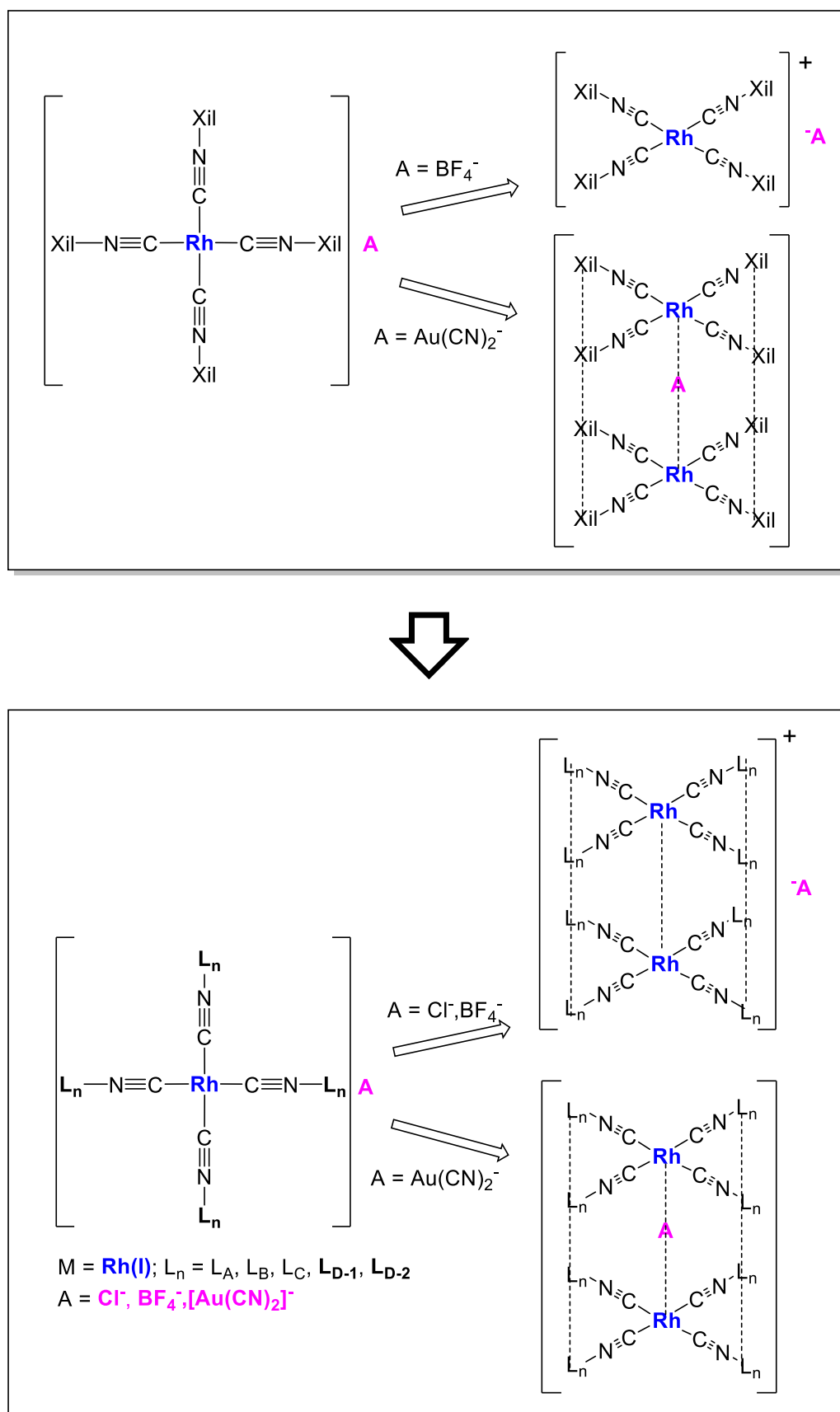
### **IV.3. Parte B: Complejos metálicos de Rh(I) con arilisocianuros e isocianotrifenilenos derivados: Diseño de Metalomesógenos de Rh(I).**

En esta segunda parte nos centramos en el diseño de metalomesógenos de Rh(I) utilizando trifenilenos funcionalizados con un isocianuro arílico terminal mediante una cadena alcoxílica en una de sus seis posiciones. Se pretende que las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre trifenilenos sean la fuerza conductora para la organización molecular en apilamientos columnares, pero además que las cadenas con un isocianuro arílico promuevan también un apilamiento Rh...Rh de corta distancia. De acuerdo con lo comentado en la introducción, para esto último es preciso que los isocianuros sean arílicos y que los rodios se coordinen con cuatro ligandos trifenileno-arilisocianuro.

El objetivo último de esta parte del trabajo es producir metalomesógenos columnares que puedan presentar conductividad a lo largo del apilamiento metálico en la mesofase, aspecto que nunca ha sido examinado en estas especies. Su estudio está en el momento de presentar esta Tesis en manos de los profesores Roberto Termine y Attilio Golemme (Università di Rende), especialistas en esta materia.

Además, para contar con datos que sirvan de base de algunos aspectos a discutir, se han empleado ligandos isocianuros arílicos sin largas cadenas, aunque substituidos en diferentes posiciones con sustituyentes alquílicos y alcoxílicos cortos, lo que nos permite obtener los derivados organometálicos de Rh(I) correspondientes. Con ellos disponemos de un modelo más sencillo y no condicionado por la presencia de los trifenilenos, para observar la influencia de los sustituyentes arílicos en las posibles interacciones Rh...Rh y las propiedades que se derivan de ello. Por ejemplo, podemos obtener algunas estructuras por difracción de rayos X que sugieran lo que puede estar condicionando el apilamiento de las partes metálicas en los cristales líquidos con trifenilenos.

Los aniones elegidos incluyen el  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ , para el que hemos encontrado un papel relevante en el apartado anterior. Obviamente pretendemos posibilitar que, además del apilamiento ...Rh...Rh...Rh... que esperamos producir en las mesofases de los aniones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{BF}_4^-$ , esté abierta la posibilidad de que se produzcan apilamientos ...Rh...Au...Rh... como los encontrados en los sólidos del apartado anterior (Figura IV.20).



**Figura IV.20:** Representación esquemática de sistemas metálicos nanoestructurados.

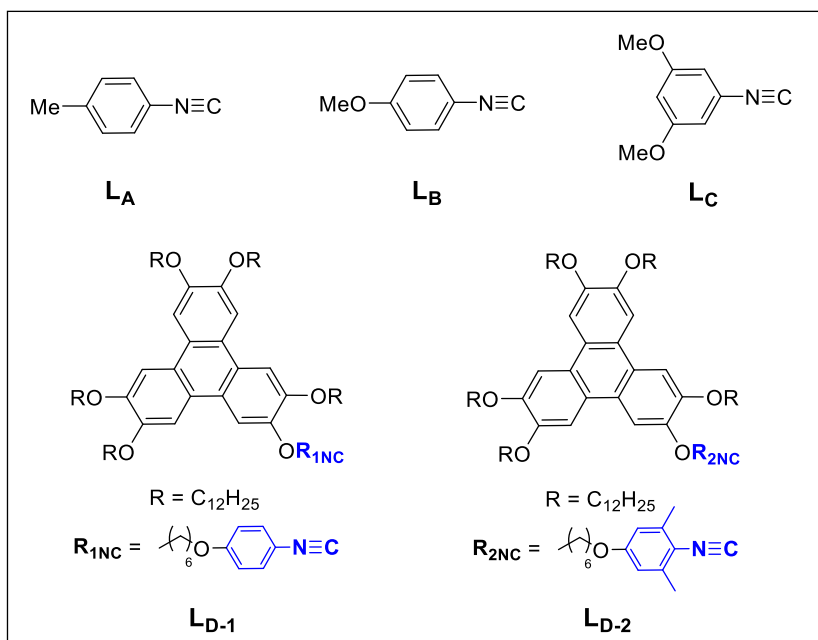


### IV.3.1. Resultados Parte B

#### IV.3.1.1. Síntesis y caracterización

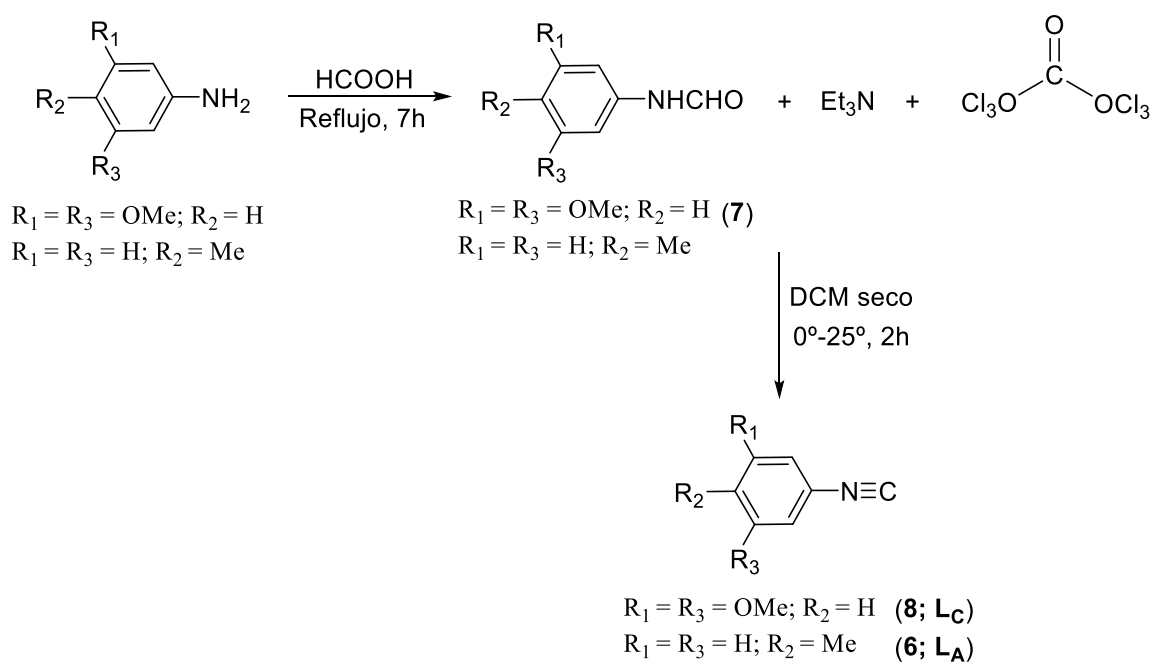
##### IV.3.1.1.1. Síntesis y caracterización de los ligandos isocianurotrifenileno

Se han empleado como ligandos los 5 isocianuros de la figura IV.21. El ligando  $L_{D-1}$ , sin sustituyentes cercanos al Rh en el arilo, está bien representado por las situaciones de los isocianuros  $L_{A-C}$ . En cambio el ligando  $L_{D-2}$ , con dos metilos sustituyentes en el arilo, en orto al Rh, está más cercano al Xilil isocianuro, protagonista del anterior apartado,<sup>35</sup> y fue elegido para intentar propiciar en las mesofases un comportamiento semejante al observado en los sólidos en presencia de  $[Au(CN)_2]^-$ , es decir, que el Au se integre en el apilamiento metálico en vez de actuar como simple anión.



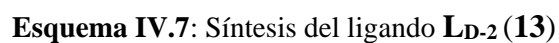
**Figura IV.21:** Diferentes ligandos isocianuro arílicos funcionalizados, empleados en esta sección.

La síntesis de los ligandos *p*-tolilisocianuro y 3,5-dimetoxifenilisocianuro se ha realizado partiendo de las aminas comerciales respectivas (*p*-tolilnilina y 3,5-dimetoxianilina), siguiendo el procedimiento habitual descrito para síntesis de arilisocianuros (Esquema IV.6), y se obtienen como sólidos blancos. El ligando *p*-metoxifenilisocianuro es comercial, pero debe purificarse mediante una columna cromatográfica rápida en sílica gel con  $Et_2O$ -hexano (v/v: 1/1) como eluyente y una recrystalización en hexano a  $-22\text{ }^{\circ}C$  para obtener unos cristales incoloros.



**Esquema IV.6:** Síntesis del ligando 4-Metilfenilisocianuro (*p*-tolilisocianuro, **6**,  $\text{L}_\text{A}$ ) y el 3,5-dimetoxifenilisocianuro (**8**,  $\text{L}_\text{C}$ ).

Los ligandos isocianurotrifenileno empleados, 2-(6-(4-isocianofenoxi)hexiloxi)-3,6,7,10,11-pentakisdodeciloxitrifeníleno (**9**,  $\text{L}_{\text{D-1}}$ ) y 2-(6-(3,5-dimetil-4-isocianofenoxi)hexiloxi)-3,6,7,10,11-pentakisdodeciloxitrifeníleno (**13**,  $\text{L}_{\text{D-2}}$ ) se han sintetizado utilizando el mismo procedimiento que el descrito en la bibliografía,<sup>28</sup> obteniendo sólidos blancos (Esquema IV.7).



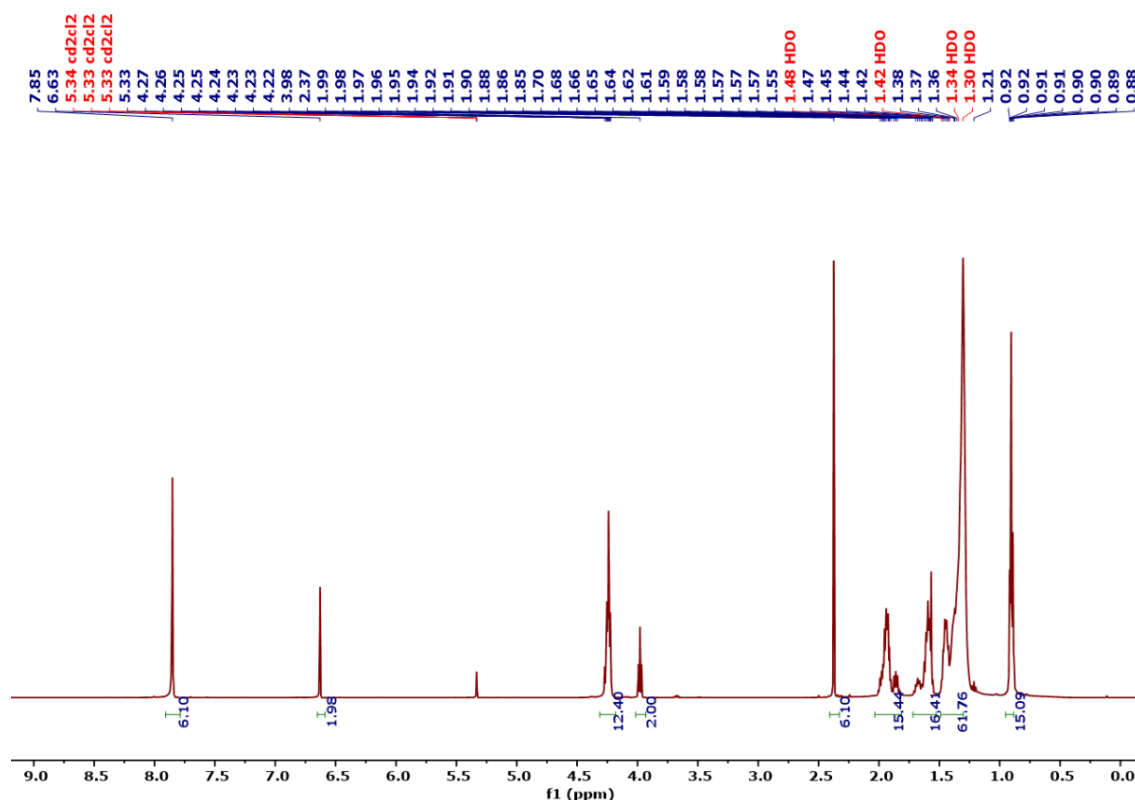
~ 183 ~

**Tabla IV.3:** Desplazamientos de protones aromáticos del grupo arilisocianuro en  $\text{CDCl}_3$ .

Ligandos isocianuro	$H_{orto}$ (ppm)	$H_{meta}$ (ppm)	$H_{para}$ (ppm)
<b>L<sub>A</sub></b>	7.26	7.18	-
<b>L<sub>B</sub></b>	7.31	6.87	-
<b>L<sub>C</sub></b>	6.51	-	6.47
<b>L<sub>D-1</sub></b>	7.27	6.84	-
<b>L<sub>D-2</sub></b>	-	6.63*	-

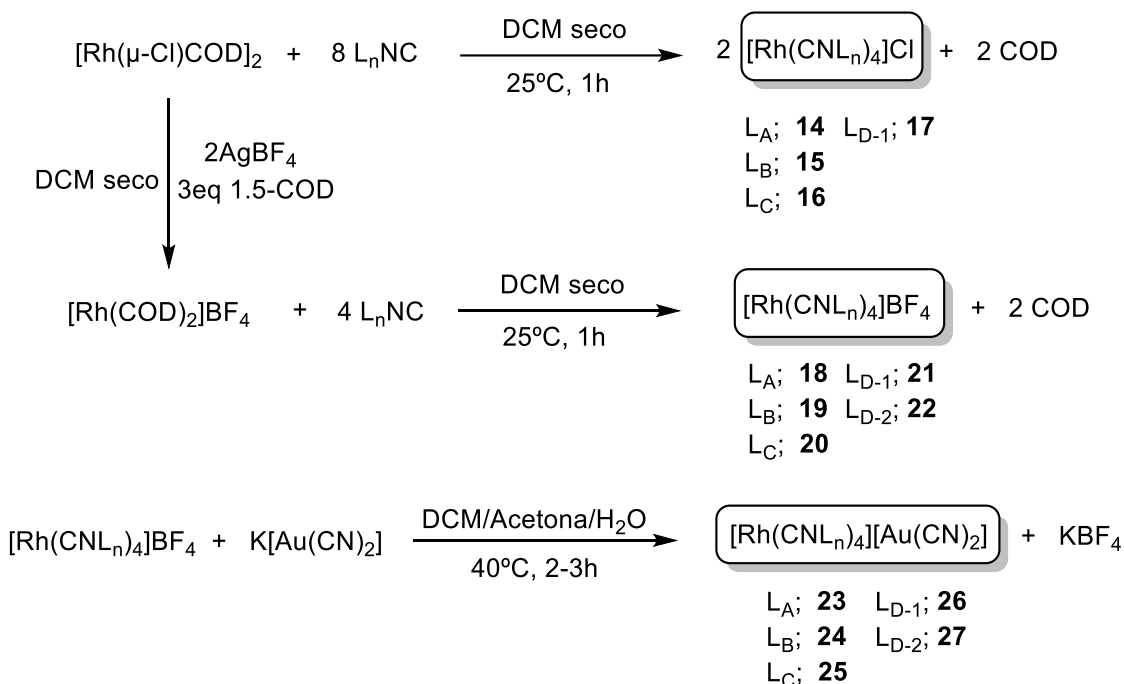
\* En  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 

Hay que destacar que los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los ligandos isocianuro con solo sustituyentes en *para* (**L<sub>A</sub>**, **L<sub>B</sub>** y **L<sub>D-1</sub>**) presentan dos pseudodobletes entre 6.8-7.3 ppm correspondientes a los protones del anillo arilisocianuro con un sistema de spín AA'XX'. El resto de ligandos (**L<sub>C</sub>** y **L<sub>D-2</sub>**) presentan un doblete y un triplete para los protones aromáticos  $H_{orto}$  y  $H_{para}$  al grupo isocianuro, respectivamente, en el caso de **L<sub>C</sub>**; y el  $H_{meta}$  un singlete para el ligando **L<sub>D-2</sub>**. Además, éste último presenta a 7.85 ppm la señal típica de los anillos del trifenileno, los grupos  $\text{OCH}_2$  trifenilénicos aparecen como un multiplete en torno a 4.22 ppm, un triplete a 3.98 ppm correspondiente al grupo  $\text{OCH}_2$  en posición *para* al grupo isocianuro y a 2.39 ppm el singlete de los  $\text{CH}_3$  del grupo Xilil. El resto de las señales de las cadenas alquílicas aparecen entre 2.0 y 0.8 ppm (Figura IV.22).

**Figura IV.22:**  $^1\text{H}$ -RMN en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a 298 K del ligando **L<sub>D-2</sub>** (13)

## IV.3.1.1.2. Síntesis y caracterización de los complejos organometálicos de Rh(I)

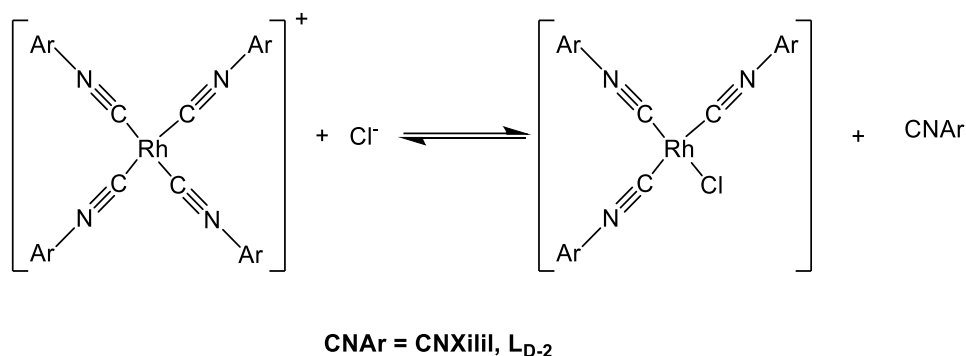
Los complejos con los aniones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{BF}_4^-$  se sintetizan partiendo de dos precursores de Rh(I) y los correspondientes equivalentes de isocianuro adecuados para cada uno de ellos, como se recoge en el esquema IV.8. Desde este último se lleva a cabo la reacción de intercambio del anión con la sal  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  para obtener los complejos heterobimetálicos de Rh(I)-Au(I).



**Esquema IV.8:** Síntesis de los complejos organometálicos de Rh(I) con isocianoderivados.

Merece la pena destacar que al igual que pasaba con el ligando xililisocianuro (**CNXilil**), la reacción para obtener el derivado  $[\text{Rh}(\text{L}_{D-2})_4]\text{Cl}$  no es limpia.

El  $\text{Cl}^-$  compite por la coordinación y se obtienen mezclas de compuestos correspondientes a los derivados tetra- y tris-isocianuros de rodio(I), como se ilustra en la figura IV.23. Esto es solo observable mediante espectroscopía IR debido a que se trata de un equilibrio rápido en disolución. Para el compuesto metálico obtenido con el ligando (**L<sub>D-2</sub>**), en su espectro de IR se observan dos bandas para la frecuencia del grupo isocianuro ( $\nu_{\text{CN}}$ ): una a  $2134 \text{ cm}^{-1}$  y otra a  $2088 \text{ cm}^{-1}$  asociadas con las dos frecuencias distintas que se espera obtener cuando los sustituyentes en trans son distintos, uno el  $\text{Cl}^-$  y el otro, un ligando **L<sub>D-2</sub>**. Este comportamiento ya se había descrito en otros estudios previos.<sup>2d</sup>



**Figura IV.23:** Equilibrio entre las especies  $[\text{Rh}(\text{CNAr})_4]\text{Cl}$  y  $[\text{Rh}(\text{CNAr})_3\text{Cl}]$  cuando CNAr tiene sustituyentes en orto.

En la tabla IV.4 se recogen el resto de frecuencias de vibración para el isocianuro libre en los ligandos, y la frecuencia asociada a la coordinación del isocianuro al centro metálico de rodio(I) en todos los complejos sintetizados.

**Tabla IV.4:** Bandas de tensión  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  en IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) para los isocianuros libres y coordinados

Ligando/ $\nu_{\text{CN}}$ libre ( $\text{cm}^{-1}$ )	Complejo/ $\nu_{\text{CN}}$ coordinado ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	$[\text{Rh}(\text{L}_n)_4]\text{Cl}$	$[\text{Rh}(\text{L}_n)_4]\text{BF}_4$	$[\text{Rh}(\text{L}_n)_4][\text{Au}(\text{CN})_2]$
<b>L<sub>A</sub>/2125</b>	2141	2150	2142
<b>L<sub>B</sub>/2123</b>	2139	2140	2151
<b>L<sub>C</sub>/2134</b>	2151	2158	2152
<b>L<sub>D-1</sub>/2120</b>	2160	2156	2157
<b>L<sub>D-2</sub>/2112</b>	-	2139	2139

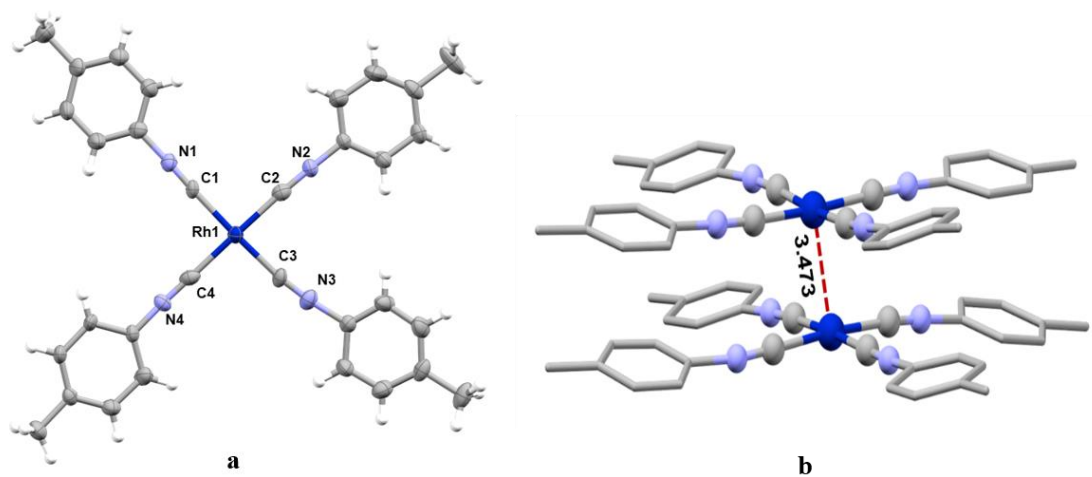
Medidas en ATR

Los espectros de IR de todos estos complejos muestran una absorción intensa correspondiente a la tensión  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  superior a la correspondiente al isocianuro libre, como es habitual en isocianuros coordinados.

Los intentos de obtener monocristales adecuados de los complejos para su estudio por difracción de rayos X proporcionaron cristales de los complejos  $[\text{Rh}(\text{L}_A)_4]\text{BF}_4$  sólido verde (**14**) y  $[\text{Rh}(\text{L}_C)_4]\text{Cl}$  (**16**) sólido azul.

En el caso del compuesto (**14**), los cristales rojos fueron obtenidos por difusión lenta de hexano en una disolución del sólido verde en acetona. También se encontró un sólido cristalino anaranjado, desde la misma disolución anterior, que no pudo resolverse por

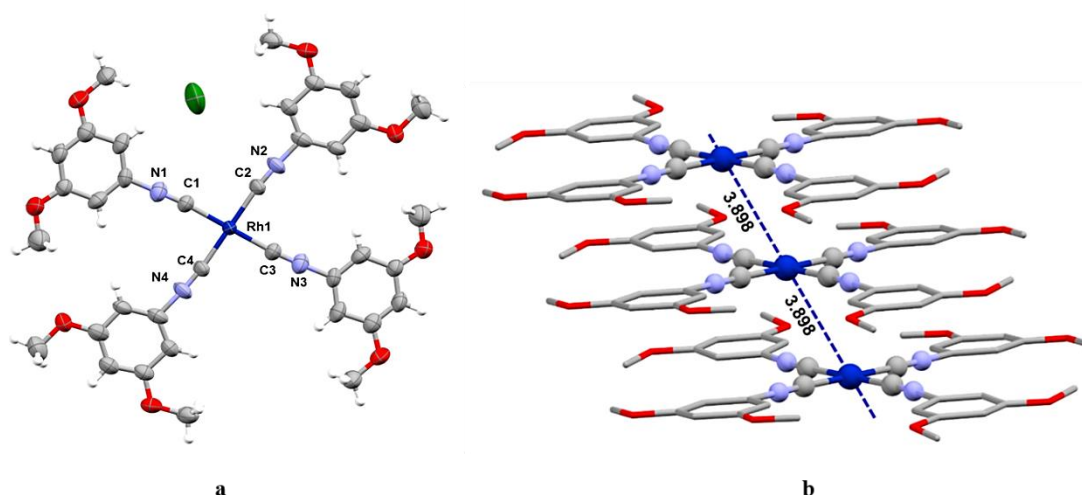
Rayos X para su análisis. Esto sugiere la coexistencia de al menos dos posibles especies con diferente disposición estructural. La estructura de una unidad molecular individual en los cristales rojos se muestra en la figura IV.24a.



**Figura IV.24:** a) Estructura cristalina de cristales rojos de  $[\text{Rh}(\text{L}_\text{A})_4]\text{BF}_4$  (**14**). Se ha omitido el  $\text{BF}_4^-$  para simplificar la figura. Distancias ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) más destacados:  $\text{Rh}(1)\text{-C}(1) = 1.963(7)$ ;  $\text{Rh}(1)\text{-C}(2) = 1.967(9)$ ;  $\text{Rh}(1)\text{-C}(3) = 1.940(8)$ ;  $\text{Rh}(1)\text{-C}(4) = 1.964(9)$ ;  $\text{C}(1)\text{-N}(1) = 1.18(9)$ ;  $\text{C}(2)\text{-N}(2) = 1.182(10)$ ;  $\text{C}(3)\text{-N}(3) = 1.147(10)$ ;  $\text{C}(4)\text{-N}(4) = 1.166(10)$ ;  $\text{C}(1)\text{-Rh}(1)\text{-C}(2) = 91.0(3)$ ;  $\text{C}(2)\text{-Rh}(1)\text{-C}(3) = 86.4(3)$ ;  $\text{C}(3)\text{-Rh}(1)\text{-C}(4) = 92.8(3)$ ;  $\text{C}(4)\text{-Rh}(1)\text{-C}(1) = 89.6(3)$ ;  $\text{C}(1)\text{-Rh}(1)\text{-C}(3) = 174.4(3)$ ;  $\text{C}(2)\text{-Rh}(1)\text{-C}(4) = 177.3(3)$ ; b) Empaquetamiento cristalino: Dímeros de  $[\text{Rh}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{Me-p})_4]\text{BF}_4$  (**14**).

La disposición prácticamente coplanar de los cuatro anillos aromáticos en el complejo (**14**), permite un buen apilamiento entre unidades. Concretamente, estas se disponen como dímeros, con una distancia Rh-Rh de  $3.473 \text{ \AA}$  (Figura IV.24b), menor que la suma de los radios de van der Waals, teniendo lugar tanto apilamientos  $\pi\text{-}\pi$  como interacciones  $\text{Rh}^{\text{I}} \cdots \text{Rh}^{\text{I}}$ . Esta estructura es análoga al dímero  $[\text{Rh}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{F})_4]\text{Cl} \cdot (\text{OH}_2)_2$ ,<sup>2e</sup> en la que se observa igualmente tanto interacciones  $\pi\text{-}\pi$  stacking como  $\text{Rh}^{\text{I}} \cdots \text{Rh}^{\text{I}}$ . En ambos casos los grupos arilo se disponen prácticamente coplanares al plano cuadrado del centro metálico de  $\text{Rh}^{\text{I}}$ .

Por lo que respecta al complejo  $[\text{Rh}(\text{L}_\text{C})_4]\text{Cl}$  (**16**), se obtuvieron cristales azules por difusión lenta de hexano en una disolución del sólido azul en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . En la figura IV.25a se representa la estructura cristalina del complejo (**16**).



**Figura IV.25:** a) Estructura cristalina de  $[\text{Rh}(\text{Lc})_4]\text{Cl}$  (**16**). Distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) más destacados:  $\text{Rh}(1)\text{-C}(1) = 1.943(9)$ ;  $\text{Rh}(1)\text{-C}(2) = 1.970(8)$ ;  $\text{Rh}(1)\text{-C}(3) = 1.945$ ;  $\text{Rh}(1)\text{-C}(4) = 1.970$ ;  $\text{C}(1)\text{-N}(1) = 1.157(11)$ ;  $\text{C}(2)\text{-N}(2) = 1.134(10)$ ;  $\text{C}(3)\text{-N}(3) = 1.157(11)$ ;  $\text{C}(4)\text{-N}(4) = 1.134(10)$ ;  $\text{C}(1)\text{-Rh}(1)\text{-C}(2) = 92.8(4)$ ;  $\text{C}(2)\text{-Rh}(1)\text{-C}(3) = 87.2(4)$ ;  $\text{C}(3)\text{-Rh}(1)\text{-C}(4) = 92.8(4)$ ;  $\text{C}(4)\text{-Rh}(1)\text{-C}(1) = 87.2(4)$ ;  $\text{C}(1)\text{-Rh}(1)\text{-C}(3) = 180.0$ ;  $\text{C}(2)\text{-Rh}(1)\text{-C}(4) = 180.0$ ; b)

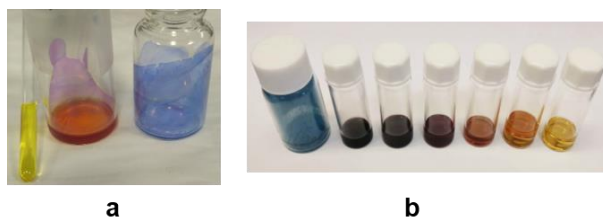
Mientras que en el complejo citado  $[\text{Rh}\{\text{CNC}_6\text{H}_2(\text{OMe})_{3,4,5}\}_4]\text{PF}_6$ ,<sup>10</sup> se producen agrupaciones de trímeros que permiten la optimización de interacciones  $\pi\text{-}\pi$ , en el complejo (**16**) esa optimización lleva a polímeros con un deslizamiento progresivo de la posición de los átomos de Rh, por lo que esas distancias  $\text{Rh}\cdots\text{Rh}$  son mayores (Figura IV.25b).

La cercanía entre unidades moleculares presente en los complejos (**14**) y (**16**) no se encuentra en el complejo  $[\text{Rh}(\text{CNXilil})_4]\text{BF}_4$  (**2**) estudiado anteriormente,<sup>35</sup> cuyos cristales amarillos están constituidos por unidades monoméricas como consecuencia de la falta de coplanaridad de sus anillos aromáticos e interacciones  $\text{Rh}\cdots\text{Rh}$ . Por lo tanto, tanto interacciones metálicas  $\text{Rh}\text{-Rh}$  como  $\text{Rh}\text{-Au}$  determinan el color de los complejos, pero el otro tipo de interacciones determinan a su vez que se formen las interacciones metalofílicas.



#### IV.3.1.2. Propiedades optoelectrónicas.

El estado de agregación en este tipo de complejos influye enormemente en las propiedades optoelectrónicas como se describe en muchos artículos en la bibliografía, y hemos observado en nuestros propios complejos como se puede observar en la figura IV.26. Concretamente el color de las disoluciones en (**16**) varía desde morado en la más concentrada, pasando por rojo, hasta amarillo en la más diluida. Por tanto, a medida que disminuye el número de interacciones intermetálicas, a causa de la mayor dilución, el color mostrado varía desde azul-violáceo cuando se tiene un mayor número de interacciones intermoleculares hasta amarillo para unidades monoméricas. De hecho este comportamiento, se racionaliza de manera clara observando el color de la estructuras cristalinas obtenidas para los complejos que presentan distintas interacciones intermetálicas: se observa una variación del color desde los cristales azules del complejo (**16**), formados por cadenas infinitas de unidades moleculares, pasando por los cristales rojos del compuesto (**14**), constituidos por dímeros, hasta los cristales amarillos de (**1**), formados por monómeros sin ningún tipo de interacción entre átomos de Rh.



**Figura IV.26:** a) Comportamiento del complejo (**2**) en diferentes estados de agregación; b) Diluciones del compuesto (**16**) en diclorometano.

Para visualizar directamente este comportamiento, se han registrado los espectros de absorción UV-visible en disolución de diclorometano de los complejos organometálicos de rodio a diferentes concentraciones. Adicionalmente se han resumido las bandas observadas para cada complejo a una concentración concreta en la tabla IV.5.

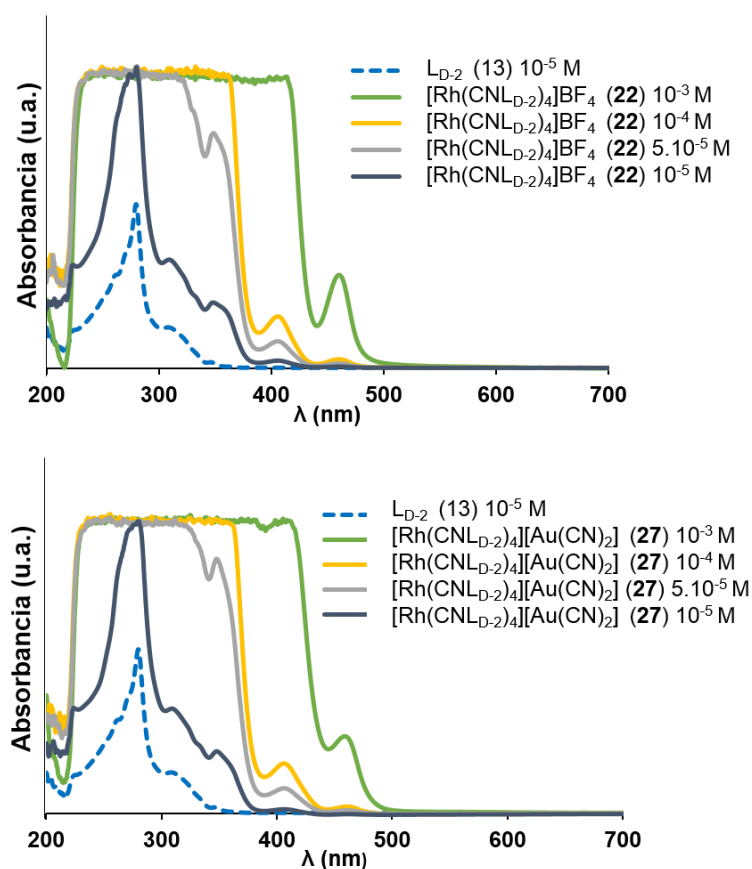
**Tabla IV.5.** Datos de absorción UV-Visible en disolución.

Compuesto	UV-Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )/nm ( $\epsilon/M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
<b>13<sup>a</sup></b>	279.5 (20.3 x 10 <sup>4</sup> ), 308 (5.03 x 10 <sup>4</sup> ), 346 (7.00 x 10 <sup>3</sup> )
<b>16<sup>b</sup></b>	227 (5.10 x 10 <sup>4</sup> ), 259 (3.60 x 10 <sup>4</sup> ), 336 (3.85 x 10 <sup>4</sup> ), 410 (4.28 x 10 <sup>3</sup> ), 463 (6.32 x 10 <sup>2</sup> )
<b>17<sup>a</sup></b>	279.5 (30.5 x 10 <sup>4</sup> ), 346 (5.60 x 10 <sup>4</sup> ), 405 (5.80 x 10 <sup>3</sup> ), 460 (7.00 x 10 <sup>2</sup> )
<b>18<sup>b</sup></b>	250.5 (7.15 x 10 <sup>4</sup> ), 337 (5.51 x 10 <sup>4</sup> ), 408 (7.40 x 10 <sup>3</sup> ), 460 (1.18 x 10 <sup>3</sup> )
<b>19<sup>a</sup></b>	260 (8.32 x 10 <sup>4</sup> ), 347.5 (6.10 x 10 <sup>4</sup> ), 405 (9.20 x 10 <sup>3</sup> ), 460 (2.00 x 10 <sup>3</sup> )
<b>20<sup>b</sup></b>	227.5 (6.81 x 10 <sup>4</sup> ), 257 (4.63 x 10 <sup>4</sup> ), 334 (4.92 x 10 <sup>4</sup> ), 411 (6.72 x 10 <sup>3</sup> ), 465 (7.80 x 10 <sup>2</sup> )
<b>21<sup>a</sup></b>	272 (34.8 x 10 <sup>4</sup> ), 346.5 (6.75 x 10 <sup>4</sup> ), 406 (6.80 x 10 <sup>3</sup> ), 462 (9.00 x 10 <sup>2</sup> )
<b>22<sup>a</sup></b>	280 (37.4 x 10 <sup>4</sup> ), 309 (13.5 x 10 <sup>4</sup> ), 348 (8.13 x 10 <sup>4</sup> ), 406 (9.10 x 10 <sup>3</sup> ), 462 (1.60 x 10 <sup>2</sup> )
<b>23<sup>b</sup></b>	226.5 (5.90 x 10 <sup>4</sup> ), 260 (3.73 x 10 <sup>4</sup> ), 334.5 (2.84 x 10 <sup>4</sup> ), 412 (3.46 x 10 <sup>3</sup> )
<b>24<sup>a</sup></b>	269 (15.7 x 10 <sup>4</sup> ), 340 (4.71 x 10 <sup>4</sup> ), 402.5 (6.60 x 10 <sup>3</sup> )
<b>25<sup>b</sup></b>	227 (6.88 x 10 <sup>4</sup> ), 260 (4.90 x 10 <sup>4</sup> ), 334 (4.01 x 10 <sup>4</sup> ), 412 (4.80 x 10 <sup>3</sup> )
<b>26<sup>a</sup></b>	279 (33.5 x 10 <sup>4</sup> ), 309 (9.91 x 10 <sup>4</sup> ), 345 (5.14 x 10 <sup>4</sup> ), 407 (4.30 x 10 <sup>3</sup> )
<b>27<sup>a</sup></b>	280 (36.2 x 10 <sup>4</sup> ), 309 (13.0 x 10 <sup>4</sup> ), 348 (7.70 x 10 <sup>4</sup> ), 406 (5.50 x 10 <sup>3</sup> )

<sup>a</sup> Concentración utilizada: 10<sup>-5</sup>M. <sup>b</sup> Concentración utilizada: 5x10<sup>-5</sup>M.

Todos los complejos muestran intensas bandas por debajo de 400 nm asociadas a absorciones de transiciones intraligando 4dz<sup>2</sup>(Rh)→5p. Las bandas en torno a 450 nm solo aparecen a altas concentraciones, indicando que estas bandas están asociadas a las transiciones 4dσ\*(Rh<sub>2</sub>)→5pσ(Rh<sub>2</sub>)/(isocianuro) de transferencia de carga desde el orbital HOMO hacia el orbital LUMO en las especies dímeras de rodio.<sup>32</sup> Sin embargo, se observa que ninguno de ellos presenta las bandas características de interacción metal-metal representativas de los colores observados azul-verde, en el sólido obtenido o cristalino, ya que deberían aparecer en el intervalo entre 580-780 nm. Por lo tanto, esta técnica en disolución está limitada, ya que no se obtiene el estado de agregación necesario para ver las interacciones metalofílicas correspondientes a los colores observados en los sólidos, aunque se utilicen concentraciones altas de los compuestos. Pero su medida resulta imprescindible para obtener datos directamente relacionados con la técnica de Voltamperometría Cíclica como se comenta en el apartado correspondiente a las medidas electroquímicas.

En los espectros registrados para los complejos organometálicos de rodio con isocianotrifenilenos derivados (Figura IV.27), se observa con claridad la banda en 285 nm asociada típicamente al grupo trifenileno.<sup>28,29,30</sup>



**Figura IV.27:** Espectros de absorción UV-vis de los compuestos (21, 22, 26 y 27) a diferentes concentraciones en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

En el caso de los complejos  $[\text{Rh}(\text{L}_{\text{D-1}})_4]\text{A}$  la banda responsable de su coloración verdosa no está presente incluso a concentraciones de  $10^{-3}$  M. No obstante, en el caso de los complejos  $[\text{Rh}(\text{L}_{\text{D-2}})_4]\text{A}$  el análisis es menos claro, ya que el color rojizo que presentan los sólidos para ambos compuestos con diferentes aniones, supone que la banda de transición de carga estaría dentro del intervalo 470-520 nm. Esto da lugar a que las bandas obtenidas a 412 y 462 nm pueden estar solapando otras bandas y representar tanto transiciones electrónicas intraligando como intermetálicas Rh-Rh.

## IV.3.1.3. Propiedades mesógenas

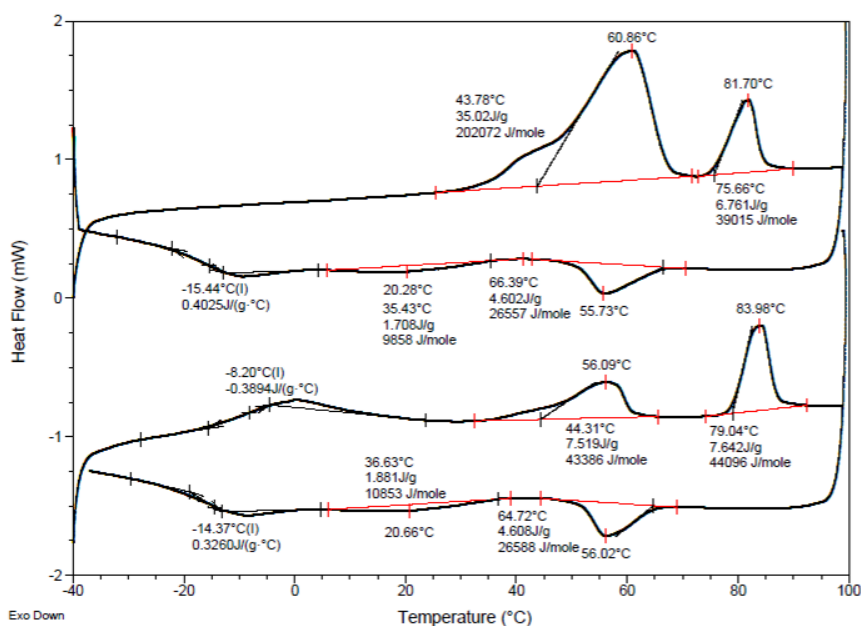
El isocianuro libre ( $L_{D-2}$ ) no presenta comportamiento de cristal líquido, como está descrito para el ligando ( $L_{D-1}$ ).<sup>28,30</sup> Sin embargo, todos los complejos iónicos de rodio(I), muestran comportamiento mesógeno enantiotrópico en un amplio intervalo de temperaturas. Los datos ópticos, térmicos y termodinámicos de los compuestos obtenidos mediante microscopía óptica de luz polarizada (POM) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) se muestran en la tabla IV.6. También se ha llevado a cabo, en colaboración con el grupo de B. Donnio (Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, France) el estudio por difracción de Rayos X (SAWXS y GIWAXS) de los compuestos, para concretar específicamente el tipo de mesofase que poseen y las dimensiones implicadas. Son estas asignaciones las que se recogen en la tabla IV.6.

**Tabla IV.6.** Datos ópticos, térmicos y termodinámicos de los ligandos isocianotriphenileno ( $L_{D-1}$  y  $L_{D-2}$ ) y sus complejos derivados  $[Rh(L_{D-1})_4]A$  y  $[Rh(L_{D-2})_4]A$  ( $A$  = anión), indicando los distintos tipos de mesofases a diferentes condiciones y temperaturas.

Compuesto	Transición <sup>a</sup>	Temp <sup>b</sup> [°C]	$\Delta C_p^b$ (J/g·°C)	$\Delta H_c^b$ (kJ/mol)
<b><math>L_{D-2}</math>, 13</b> (Ligand)	C $\rightarrow$ C <sub>2</sub>	46.28	-	56.54
	C <sub>2</sub> $\rightarrow$ C <sub>3</sub>	52.69	-	5.08
	C <sub>3</sub> $\rightarrow$ I	58.45	-	2.12
<b><math>[Rh(L_{D-1})_4]X</math></b>				
<b>17</b> ( $A = Cl^-$ )	g $\rightarrow$ Col <sub>or</sub> <sup>c</sup>	-3.3	-	93.15
	Col <sub>or</sub> <sup>c</sup> $\rightarrow$ Col <sub>r</sub>	49.5	-	1.46
	Col <sub>r</sub> $\rightarrow$ I	91.7	-	18.86
<b>21</b> ( $A = BF_4^-$ )	g $\rightarrow$ Col <sub>or</sub> <sup>c</sup>	-9.40	0.70	-
	Col <sub>or</sub> <sup>c</sup> $\rightarrow$ Orth	137.50	-	1.15
	Orth $\rightarrow$ I	154.24	-	15.83
<b>26</b> ( $A = [Au(CN)_2]^-$ )	g $\rightarrow$ Col <sub>or</sub> <sup>c</sup>	-7.88	0.25	-
	Col <sub>r1</sub> $\rightarrow$ Col <sub>r2</sub>	33.98	-	46.05
	Col <sub>r2</sub> $\rightarrow$ I	169.17	-	32.50
<b><math>[Rh(L_{D-2})_4]X</math></b>				
<b>22</b> ( $A = BF_4^-$ )	g $\rightarrow$ AmoCol	-8.20	0.39	-
	AmoCol $\rightarrow$ Col <sub>o</sub>	44.31 <sub>ovl</sub>	-	43.39
	Col <sub>o</sub> $\rightarrow$ I	79.04	-	44.10
<b>27</b> ( $A = [Au(CN)_2]^-$ )	g $\rightarrow$ AmoCol	-4.95	0.35	-
	AmoCol $\rightarrow$ Col <sub>o</sub>	48.33	-	26.53
	Col <sub>o</sub> $\rightarrow$ I	89.72 <sub>ovl</sub>	-	49.18

<sup>a</sup> C = C<sub>1</sub> = C<sub>2</sub> = C<sub>3</sub> = Cristal; g = vidrio, AmoCol = superred con un orden indefinido en estado sólido que mantiene un cierto orden de mesofase columnar; Col<sub>r</sub> (Col<sub>r1</sub> and Col<sub>r2</sub>) = Mesofase Columnar Rectangular, Col<sub>o</sub> = Mesofase Columnar Oblicua; Orth = Mesofase Ortorrómica; I = Líquido Isótropo. <sup>b</sup> Datos obtenidos del segundo calentamiento (temperaturas de transición del onset; temperature del máximo de la transición previa al aclaramiento entre paréntesis). Calentamiento y enfriamiento a 10 °C/min. *Ovl.* = superpuesto (*overlapped*). <sup>c</sup> Col<sub>o</sub> a 20°C desde la película fina (*thin-film*) y Col<sub>r</sub> a 20°C desde el masivo (*bulk*).

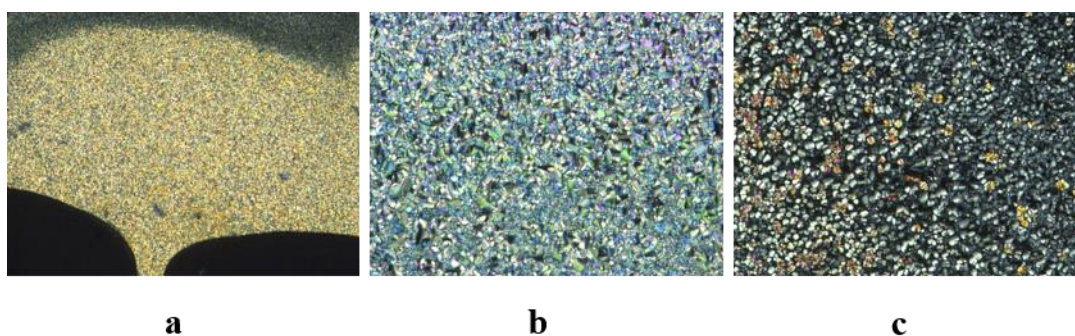
Los compuestos del tipo  $[\text{Rh}(\text{L}_{\text{D-1}})_4]\text{A}$  ( $\text{A}$  = anión) presentan amplios intervalos de mesofase, y en todos ellos a partir del segundo ciclo de calentamiento, se observa a bajas temperaturas una transición vítrea que pasa directamente a una mesofase columnar oblicua ( $\text{Col}_o$ ) o columnar rectangular ( $\text{Col}_r$ ). Después tiene lugar una transición a otro tipo de mesofase columnar ( $\text{Col}_r2$ ) u ortorrómbica ( $\text{Orth}$ ), y finalmente se observa el líquido isotrópico (Figura IV.29). Los complejos tipo  $[\text{Rh}(\text{L}_{\text{D-2}})_4]\text{A}$  presentan unos intervalos de mesofase menores que los anteriores. Por debajo de  $50^\circ\text{C}$  tiene lugar la transición de una mesofase amorfa columnar ( $\text{Amocol}$ ) a una mesofase  $\text{Col}_o$  y por debajo de  $100^\circ\text{C}$  se produce la transición a líquido isotrópico.



**Figura IV.29:** DSC del compuesto (22)

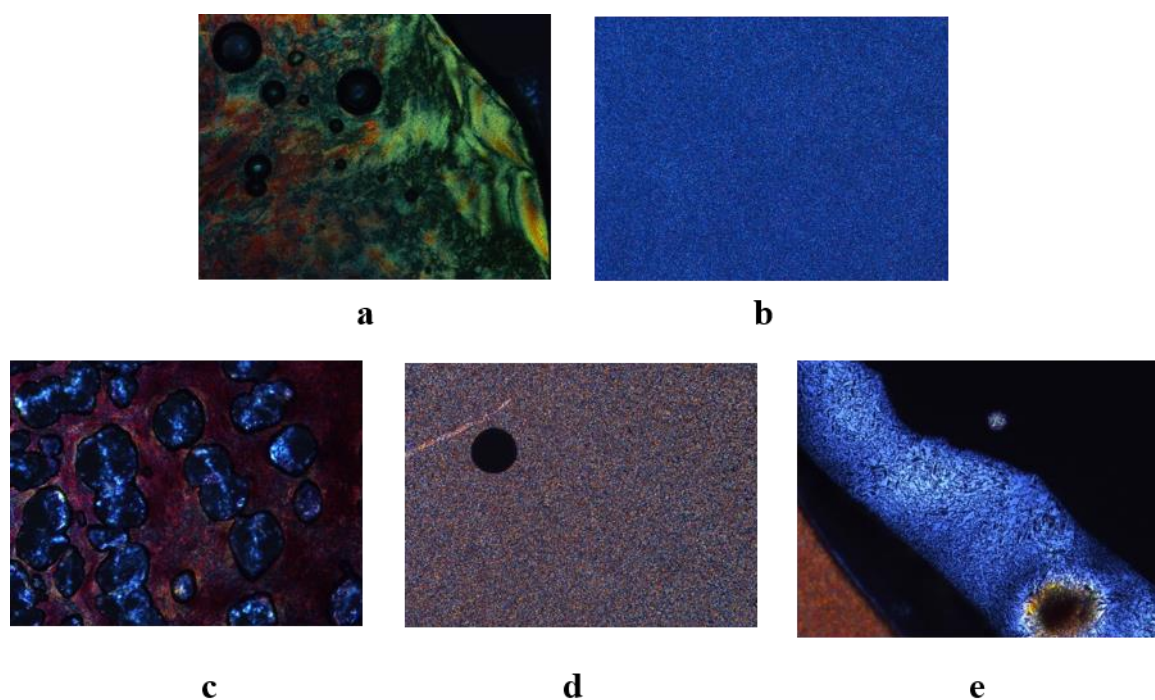
Es importante destacar que el cambio de anión afecta enormemente al intervalo de la mesofase en ambas familias de compuestos. De esta manera se observa como el intercambio del anión  $\text{Cl}^-$  por el anión  $\text{BF}_4^-$  provoca un aumento de  $56.4^\circ\text{C}$  en el intervalo de temperatura de (21), y asimismo el intercambio de  $\text{BF}_4^-$  por el anión  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  aumenta  $16.5^\circ\text{C}$  y  $13.9^\circ\text{C}$  en (26) y (27) respectivamente.

Las texturas observadas por POM en el proceso de enfriamiento desde el líquido isotrópico, son de tipo mosaico para el compuesto (17) (Figura IV.30a), mientras que para los compuestos (21) (Figura IV.30b) y (26) (Figura IV.30c) ambos muestran texturas con dominios de tipo cónico focal. Ambos tipos de textura son típicas de mesofases columnares.



**Figura IV.30:** Microfotografías obtenidas por POM familia  $[Rh(L_{D-1})_4]A$ : a) Textura tipo mosaico de (17) a 90°C desde I ( $T_a = 91.7$  °C); b) Textura con dominio cónico focal de (21) a 150°C desde I ( $T_a = 154.2$  °C); c) Textura con dominio cónico focal de (26) a 120°C desde I ( $T_a = 169.2$  °C).

Para  $[Rh(L_{D-2})_4]A$ , se encuentran texturas del tipo marmórea y mosaico donde se puede llegar a observar microdominios de mesofases columnares como se representa en la figura IV.31.



**Figura IV.31:** Microfotografías obtenidas por POM de familia  $[Rh(L_{D-2})_4]A$ : a) Textura marmórea de (22) en el primer calentamiento a 76 °C; b) Textura mosaico con microdominios de (22) enfriando desde I ( $T_a = 79$  °C ) a 56 °C; c) Textura marmórea de (27) en el segundo calentamiento a 80 °C; d) Textura mosaico con microdominios de (27) enfriando desde I ( $T_a = 90$  °C) a 85 °C; e) Zona exterior de (27) con textura de microdominios focales cónicos enfriando desde I a 82 °C.



#### IV.3.1.3.1. Estudios de difracción de Rayos X en la mesofase

Mediante una colaboración, el grupo especializado del Prof. B. Donnio y el Dr. Benoît Heinrich (Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, France), ha llevado a cabo estudios por difracción de Rayos X en la mesofase de los compuestos tipo  $[\text{Rh}(\text{L}_{\text{D-1}})_4]\text{A}$  y  $[\text{Rh}(\text{L}_{\text{D-2}})_4]\text{A}$ , empleando las técnicas SAWXS y GIWAXS.

Estos estudios han permitido realizar un análisis muy detallado de las mesofases y elaborar un modelo del empaquetamiento y reordenamiento en la mesofase. Los parámetros estructurales se recogen en la tabla V.14 de la parte experimental del capítulo III.

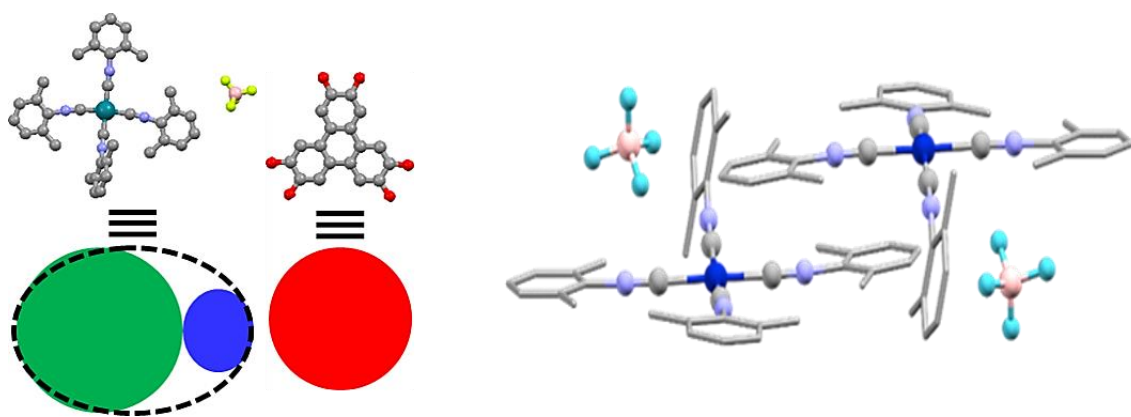
En la interpretación de los datos se usa además la información obtenida por las anteriores técnicas POM y DSC, así como, las observaciones realizadas en el sistema sólido del apartado IV.2.

En las figuras siguientes se van a representar de manera esquemática los resultados del auto-ensamblaje molecular. Hay que distinguir dos situaciones distintas que se traducen en algunas diferencias en el auto-ensamblaje:

- 1) Estudio en “película delgada” (*thin-film*) en las que la mesofase no está depositada en una superficie, sino sujeta en un orificio realizadas a 20°C, donde las muestras se encuentran en estado de mesofase.
- 2) El estudio “masivo” (*bulk*) donde el material está depositado sobre una superficie. Este se corresponde con el método habitual de observación microscópica a temperatura variable.

Los estudios en película delgada representan la situación en la que la mesofase puede optar por su mejor disposición auto-ensamblada sin estar preconditionada por la existencia de una superficie.

Con una única excepción, el conjunto del fragmento de Rh más el anión (cualquiera que sea este:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  y  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ) ( $\text{RhA}$ ) se comporta como una unidad ya que están próximos y en el mismo plano, y se representan en la figura como un círculo verde y uno azul. Para simplificar en la figura IV.32 se representa este conjunto como una envolvente verde ovalada (unidades  $\text{RhA}$ ). Por otro lado, los trifenilenos ( $\text{Tph}$ ) se representan como un círculo rojo.



**Figura IV.32:** representación unidad RhA y Tph. \*El fragmento arílico puede ser tanto con sustituyentes en orto como sin ellos, y el anión los tres diferentes casos obtenidos.

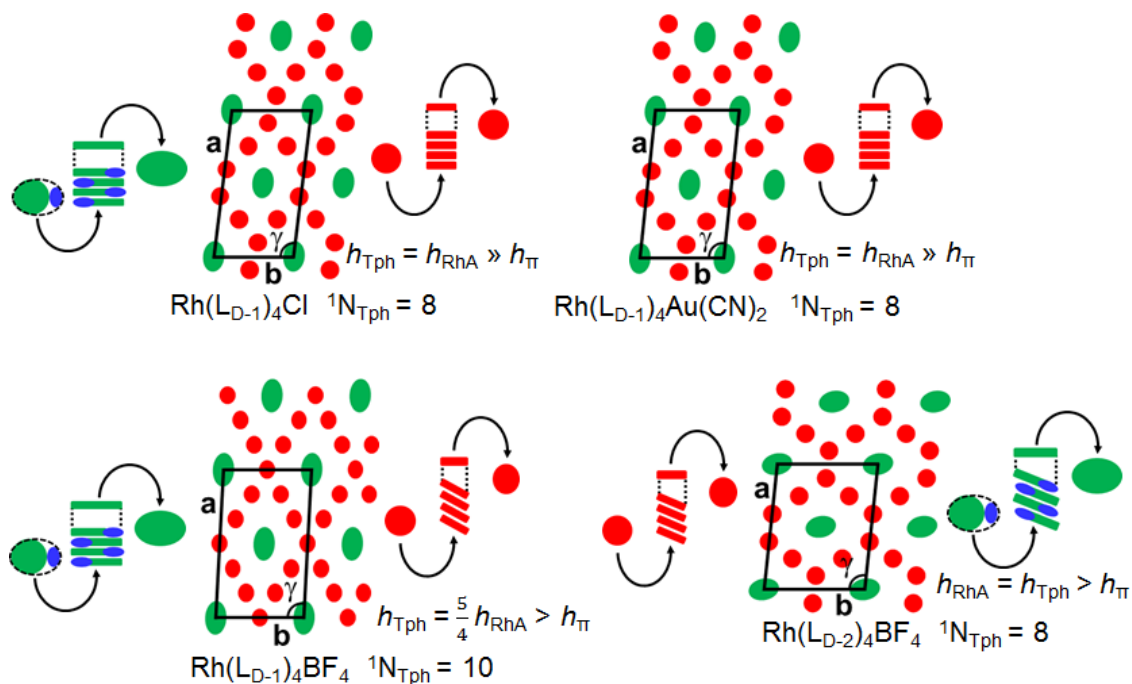
Esto está apoyado por la estructura cristalina del complejo (**1**), en la que las distancias entre placas del complejo metálico entre unidades RhA son de 3.53 Å muy parecidas a las distancias de apilamientos entre trifenilenos ( $h_{\pi}$ ), en apilamientos horizontales ( $h_{\pi} \approx 3.5$  Å). En las distintas circunstancias ambos apilamientos pueden ocurrir inclinados en cuyo caso el valor de  $h_{Tph}$  o  $h_{RhA}$  es diferente del apilamiento horizontal. De la variación de estos parámetros observados en los estudios SAXWS y GIWAXS se puede deducir la distancia entre discos en la mesofase y su inclinación respecto a la disposición horizontal.

En la figura IV.33 se representa la distribución de columnas de Tph y de columnas de RhA vistas verticalmente a la disposición columnar y debe entenderse que no suponen una relación 1:1 entre discos porque dependiendo de su inclinación o no, las distancias entre discos en una columna no son las mismas. Por lo tanto, mientras que el número  $^1N_{Tph}$  nos define el número de columnas de Tph por celdilla unidad, en la que se contiene una columna RhA en el centro, y una en cada vértice, obligatoriamente la relación entre trifenilenos y unidades RhA ha de ser 4 a 1. Ambas cosas están relacionadas por los diferentes valores  $h_{Tph}$  y  $h_{RhA}$  en función de su inclinación.

En los apilamientos horizontales en ambas columnas el valor de  $^1N_{Tph}$  es de 8 y se cumple que  $h_{Tph} = h_{RhA} \approx 3.5$  Å. Esto ocurre para  $[Rh(L_{D-1})_4]Cl$  (**17**) y  $[Rh(L_{D-1})_4][Au(CN)_2]$  (**26**). Obviamente la relación columnas rojas a verdes ( $8/2 = 4$ ) coincide con la relación de discos. Para  $[Rh(L_{D-1})_4]BF_4$  (**21**)  $^1N_{Tph} = 10$  debido a que los discos de las columnas de Tph están inclinados, los colores solo representan el número de columnas pero no el número de discos ya que estos están separados diferentemente en las columnas verdes y



en las rojas. Para alcanzar la obligada relación de 4 a 1 a la que hemos aludido, se impone que  $h_{Tph} = 5/4h_{RhA} > h_{\pi}$ . Para el ligando  $L_{D-2}$  más voluminoso con  $BF_4$  (**22**), se producen ambos apilamientos de discos inclinados con parecida inclinación con  $h_{RhA} = h_{Tph} > h_{\pi}$  y 8 columnas Tph vecinas alrededor de una unidad de  $RhA$ .

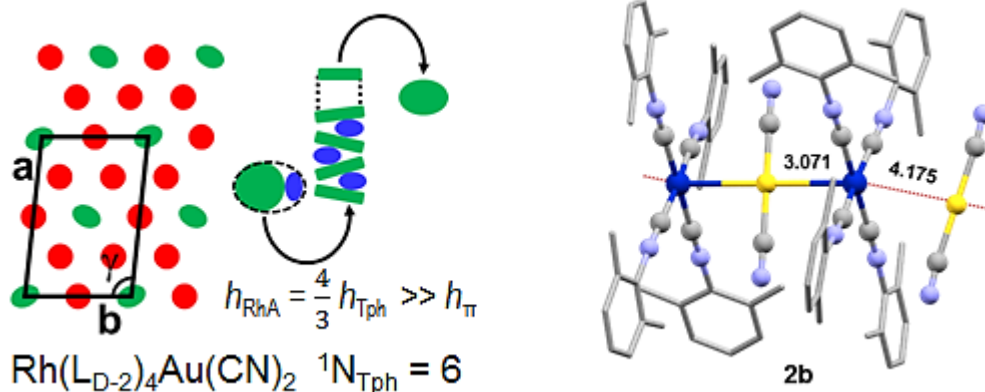


**Figura IV.33:** Modelo propuesto esquemático del auto-ensamblaje molecular en los estados de película delgada. Las orientaciones en el plano que se muestran respetan la simetría y el relleno óptimo del espacio, pero por lo demás son arbitrarias.

Como se observa en las cuatro disposiciones de la figura que combinan los dos ligandos y los tres aniones, independientemente de cuál es el ligando las dos estructuras con  $BF_4$  muestran columnas con una inclinación del disco y los otros dos, columnas con discos horizontales. Da la sensación de que es el anión quien propicia la inclinación de las columnas, tanto cuando el arilo no tiene sustituyentes en orto al isocianuro, como cuando los tiene.<sup>35</sup>

Finalmente la figura IV.34 recoge la interesante excepción del caso del complejo  $[Rh(L_{D-2})_4][Au(CN)_2]$  (**27**), en la que se encuentra que  $RhA = 5.14 \text{ \AA}$ . Lo que se interpreta como el resultado de una intercalación del fragmento  $[(Au(CN)_2)]^-$  entre los discos del fragmento  $[(RhL_{D-2})_4]^+$ , como se representa en la figura, lo que hemos venido

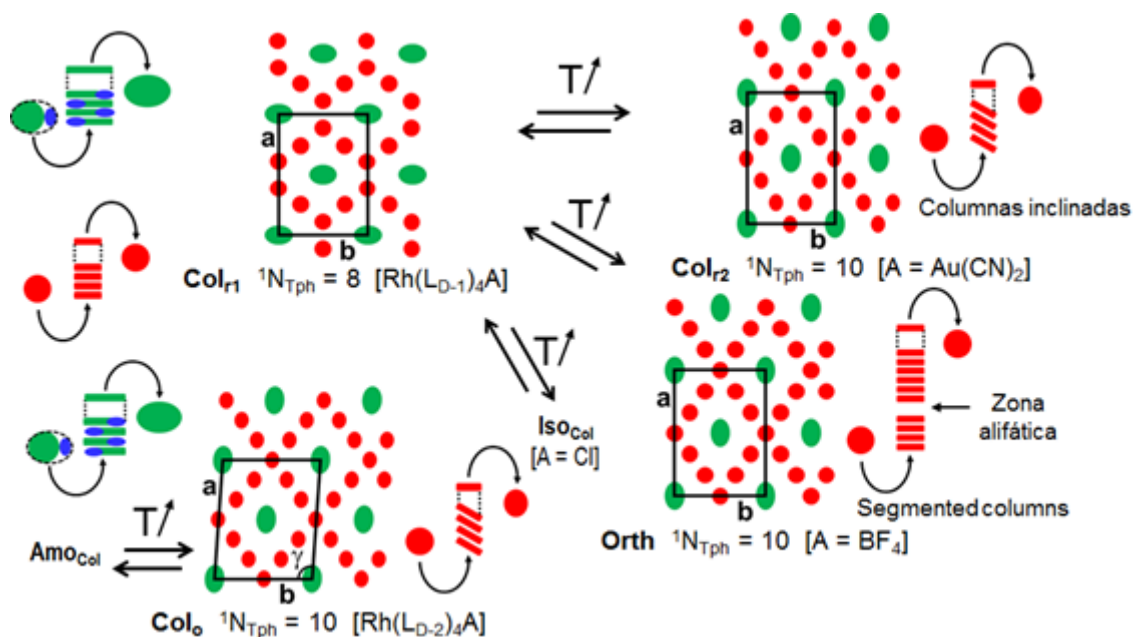
denominando RhA tiene ahora otra naturaleza, ya que la unidad  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  no es coplanar con el rodio sino que se apila intercalándose entre rodios. Como consecuencia el espesor necesario para alojar un oro más un rodio es mayor y  $h_{\text{RhA}} = 4/3 h_{\text{Tph}} \gg h_{\pi}$ , lo que produce 6 columnas Tph inclinadas alrededor de RhA. Esta propuesta encaja muy bien con la estructura cristalina observada del complejo (**2b**)<sup>35</sup> que se representa también en la figura IV.34.



**Figura IV.34:** Izquierda) Modelo propuesto esquemático del autoensamblaje molecular en los estados de película delgada para el complejo (**27**). Derecha) estructura cristalina del complejo (**2b**).

Así pues, para los dos complejos conteniendo como anión dicianoaurato, estos resultados apuntan firmemente a la formación de apilamientos  $\cdots\text{Rh}\cdots\text{Rh}\cdots\text{Rh}\cdots$  en (**26**) frente a apilamientos  $\cdots\text{Rh}\cdots\text{Au}\cdots\text{Rh}\cdots$  en (**27**), como se pretendía.

En la figura IV.35 se representan los cambios estructurales en las mesofases registradas en varias condiciones de temperatura y en todos los casos depositadas sobre superficie (masivo).



**Figura IV.35:** vistas esquemáticas del autoensamblaje molecular en estado *bulk* (masivo)

La variación fundamental es que el apilamiento Rh-Au observado para el compuesto (**27**) en la situación de película, ya no se observa en esta situación de *bulk*. Por lo demás las diferentes mesofases (Tabla IV.6) que se observan pueden dar lugar a columnas con discos inclinados u horizontales.

De manera general se produce una expansión del área reticular correspondiente a la redistribución Tph cuando aumenta la temperatura. En los complejos tipo [Rh(L<sub>D-1</sub>)<sub>4</sub>]A  ${}^1N_{Tph}$  pasa de 8 a 10 y concretamente se observa un cambio del tipo de mesofase, apareciendo una Col<sub>r2</sub> en (**21** A = BF<sub>4</sub>) y una mesofase Orth<sup>44</sup> en (**26** A = [Au(CN)<sub>2</sub>]).

Por su parte (**22**) y (**27**) muestran un orden indefinido del tipo de superred a temperaturas bajas (Amocol), pero ambos compuestos se reorganizan a una temperatura más alta, en mesofases columnares oblicuas (Col<sub>o</sub>) fluidas con columnas Tph inclinadas y  ${}^1N_{Tph}$  de 10.

<sup>44</sup> Mysliwiec et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 4822–4833.

#### IV.3.1.4. Propiedades Electroquímicas

Las medidas experimentales de conductividad en mesofase, en curso de realización, requieren conocer con anterioridad el comportamiento electroquímico de las moléculas, que fue determinado para todos los complejos con trifenileno y para los ligandos libres mediante Voltamperometría Cíclica (VC) en diclorometano.

Esta técnica permite obtener los valores aproximados de los potenciales de ionización moleculares, que se corresponde muy aproximadamente con la energía del orbital frontera HOMO, o de la afinidad electrónica, que se corresponde muy aproximadamente con la energía del LUMO. Además, combinándola con la técnica de UV-vis es posible obtener el valor de los gap ópticos.

Las medidas se han llevado a cabo teniendo en cuenta la concentración de las muestras, ya que como se ha comentado anteriormente, este tipo de complejos sufre un peculiar comportamiento de agregación. De este modo se ha utilizado una concentración diluida de  $5 \times 10^{-5} \text{M}$  y una muy concentrada de  $10^{-3} \text{M}$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Por tanto, llevando a cabo ambas técnicas se han obtenido los datos recogidos en la tabla IV.7.

**Tabla IV.7.** Potenciales de oxidación obtenidos mediante Voltamperometría Cíclica (VC) y gaps HOMO-LUMO ópticos de los ligandos isocianotrifenílenos y sus complejos de Rh(I)

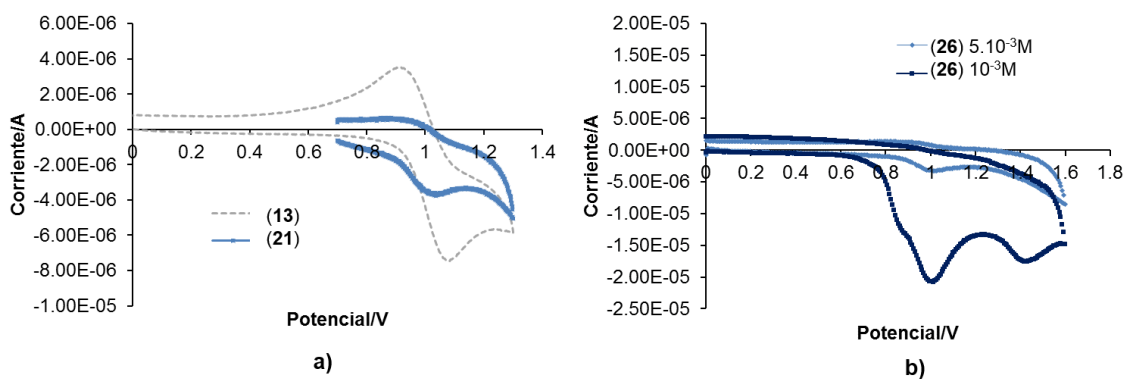
Compuesto	$E_{1/2}^{ox}/V^a$	$E_{HOMO}/eV^b$	$E_{LUMO}/eV^c$	Gap óptico $E_g/eV^d$
<b>[Rh(L<sub>D-1</sub>)<sub>4</sub>]A</b>				
<b>9</b> <b>L<sub>D-1</sub></b>	0.99*	-5.33	-1.97	3.36
<b>17</b> <b>[Rh(L<sub>D-1</sub>)<sub>4</sub>]Cl</b>	0.91 <sup>e</sup> 1.60 <sup>f</sup>	-5.26 <sup>e</sup> -5.95 <sup>f</sup>	-1.67 <sup>e</sup> -3.25 <sup>f</sup> -4.12 <sup>f,h</sup>	3.59 <sup>e</sup> 2.7 <sup>f</sup> 1.83 <sup>f,h</sup> (680 nm)
<b>21</b> <b>[Rh(L<sub>D-1</sub>)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub></b>	1.05 <sup>e</sup> 1.35 <sup>f</sup>	-5.40 <sup>e</sup> 5.70 <sup>f</sup>	-1.82 <sup>e</sup> -3.01 <sup>f,g</sup> -3.87 <sup>f,h</sup>	3.58 <sup>e</sup> 2.69 <sup>f,g</sup> 1.83 <sup>f,h</sup> (680nm)
<b>26</b> <b>[Rh(L<sub>D-1</sub>)<sub>4</sub>][Au(CN)<sub>2</sub>]</b>	0.98 <sup>e</sup> 1.42 <sup>f</sup>	-5.33 <sup>e</sup> -5.77 <sup>f</sup>	-1.75 <sup>e</sup> -3.08 <sup>f,g</sup> -3.94 <sup>f,h</sup>	3.58 <sup>e</sup> 2.69 <sup>f,g</sup> 1.83 <sup>f,h</sup> (680nm)
<b>[Rh(L<sub>D-2</sub>)<sub>4</sub>]A</b>				
<b>13</b> <b>L<sub>D-2</sub></b>	1.08	-5.42	-1.83	3.59
<b>22</b> <b>[Rh(L<sub>D-2</sub>)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub></b>	0.89 <sup>e</sup> 1.27 <sup>f</sup>	-5.24 <sup>e</sup> -5.92 <sup>f</sup>	-1.68 <sup>e</sup> -3.22 <sup>f</sup> -3.44 <sup>f,h</sup>	3.56 <sup>e</sup> 2.7 <sup>f</sup> 2.48 <sup>f,h</sup> (500 nm)
<b>27</b> <b>[Rh(L<sub>D-2</sub>)<sub>4</sub>][Au(CN)<sub>2</sub>]</b>	1.01 <sup>e</sup> 1.44 <sup>f</sup>	-5.36 <sup>e</sup> -5.79 <sup>f</sup>	-1.79 <sup>e</sup> -3.08 <sup>f</sup> -3.31 <sup>f,h</sup>	3.57 <sup>e</sup> 2.71 <sup>f</sup> 2.48 <sup>f,h</sup> (500 nm)

<sup>a</sup>V vs. electrodo de calomelanos (SCE); <sup>b</sup> $E_{HOMO}(eV) = - [E_{1/2} (V) - E_{1/2}^{Fc} (V)] - 4.8 (eV)$  ( $E_{1/2}^{Fc} = 0.45 V$  es el potencial de oxidación medio  $E_{1/2}^{ox}$  del sistema ferroceno/ ferricinio (Fc) frente al electrodo SCE); <sup>c</sup> $E_{LUMO}(eV)$  fueron calculados a partir del gap óptico observado en el espectro de absorción y los potenciales HOMO fueron obtenidos a partir de VC; <sup>d</sup>el gap óptico se obtiene directamente del *onset* de la banda del espectro de absorción que aparece a mayor longitud de onda,  $E_g = 1242/\lambda_{onset}$ ; <sup>e</sup>pico del potencial irreversible de oxidación para el sistema del trifeníleno; <sup>f</sup>pico del potencial irreversible de oxidación para el sistema arilisocianuro-Rh<sup>I</sup>...Rh<sup>I</sup>; <sup>g</sup> $E_{LUMO}(eV)$  obtenido directamente del *onset* de la banda del espectro de absorción que aparece a mayor longitud de onda a 10<sup>-5</sup>M; <sup>h</sup> $E_{LUMO}(eV)$  calculado para un valor del  $\lambda_{onset}$  correspondiente a los colores verde y rojo observados para los compuestos. \*Proceso reversible

Todos los compuestos sintetizados, con excepción de ambos ligandos isocianotrifeníleno **L<sub>D-1</sub>** y **L<sub>D-2</sub>** y el complejo (**17**), muestran procesos de oxidación irreversibles, mientras que en la zona de reducción no se observa ningún pico (posiblemente porque los potenciales de reducción se encuentran por debajo de la ventana electroquímica impuesta por el disolvente). Con lo cual solo se puede determinar directamente la energía del HOMO. La energía del LUMO se obtiene restando los valores del gap óptico (dato que

se obtiene a partir de los espectros de absorción) a la energía del HOMO calculada mediante VC.

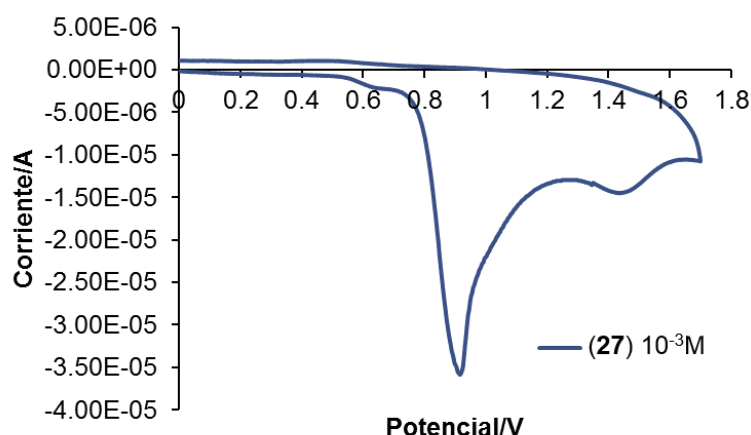
En disoluciones diluidas todos los complejos muestran un pico intenso en el intervalo 0.89-1.05 eV, que también aparece en ambos ligandos. Por lo tanto, este pico de oxidación corresponde a la energía del orbital HOMO para el sistema del trifenileno,<sup>45</sup> como se puede observar en la figura IV.36a.



**Figura IV.36:** a) Voltamperogramas cíclicos del ligando  $\text{L}_{\text{D-2}}$  (**13**) y el complejo (**21**) en  $5 \times 10^{-5}\text{M}$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 100 mV/s; b) Voltamperogramas cíclicos del complejo (**26**) en  $10^{-3}\text{M}$  y  $5 \times 10^{-5}\text{M}$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 100 mV/s.

En disoluciones concentradas todos los complejos presentan adicionalmente un segundo pico de oxidación en el intervalo 1.27-1.60 eV (Figura IV.36b y Figura IV.37b), que presumiblemente se asume en la agregación de estos complejos en disoluciones concentradas. Por tanto, es razonable pensar que este segundo pico de oxidación pueda corresponder a la energía del HOMO del sistema arilisocianuro- $\text{Rh} \cdots \text{Rh}$  para todos los complejos, ya que siempre se observa a concentraciones elevadas, independientemente del anión presente en los complejos. Esto apoya que el comportamiento en disolución, aún en concentraciones elevadas, es el que se ha observado tradicionalmente para este tipo de compuestos, el apilamiento  $\text{Rh} \cdots \text{Rh}$ .

<sup>45</sup> (a) M. M. Ahmida and S. H. Eichhorn, *ECTS Trans.*, 2010, **25**, 1–10. (b) S. J. Mahoney, M. M. Ahmida, H. Kayal, N. Fox, Y. Shimizu and S. H. Eichhorn, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 9221–9232.



**Figura IV.37:** Voltamperograma del complejo (27) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 100 mV/s.

Así pues, estos compuestos presentan dos tipos de sistemas, el correspondiente al sistema aromático conjugado del trifenileno, y el que corresponde a la unidad arilisocianuro-Rh<sup>I</sup>. Los valores de energía obtenidos para los orbitales LUMO del sistema trifenileno están comprendidos entre -1.6 y -3.3 eV. Mientras que para el sistema arilisocianuro-Rh<sup>I</sup> el intervalo del LUMO es de -3.3 a -4.1 eV.

A la vista de los datos obtenidos parece razonable plantear que este tipo de compuestos tengan la posibilidad de comportarse como semiconductores de tipo p ( $E_{\text{LUMO}} \leq -4.0$  eV) a través de los apilamientos generados por los grupos trifenilenos; en estados agregados, como sería el estado de cristal líquido, podrían tener un comportamiento de semiconductor de tipo n ( $E_{\text{LUMO}} \geq -4.0$  eV), gracias al apilamiento de las unidades arilisocianuros-Rh $\cdots$ Rh junto con el apilamiento de las unidades de trifenileno.<sup>30,46</sup>

<sup>46</sup> B. Zhao, B. Liu, Q. P. Rui, K. Zhang, K. A. Lim, J. Luo, J. Shao, P. K. H. Ho and C. Chi, J. Wu, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 435–449.

### IV.3.2. Conclusiones Parte B

- En los complejos metálicos de Rh(I) constituidos por arilisocianuros sin sustituyentes en orto ( $L_A$ ,  $L_B$ ,  $L_C$  y  $L_{D-1}$ ), prevalecen las interacciones intermetálicas Rh-Rh y de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  arilo-arilo entre diferentes unidades  $[Rh(L_n)_4]^+$ , sobre la formación de interacciones heterometálicas  $Rh^I \cdots Au^I$ .
- Las mesofases para ambas familias de compuestos con los isocianotrifenilenos son multicolumnares con dos tipos de columnas las del apilamiento de los trifenilenos, que son energéticamente decisivas para la formación de la mesofase, y las resultantes del apilamiento  $\pi$ - $\pi$  de los fragmentos organometálicos (unidad arilisocianuro-Rh<sup>I</sup>) que a su vez producen  $\pi$ - $\pi$  stacking.
- En el complejo (27) en el que la presencia de sustituyentes en el arilo dificulta el apilamiento  $\pi$ - $\pi$  del arilisocianuro-Rh, en estado de película fina a temperatura ambiente los aniones  $[Au(CN)_2]^-$  se intercalan entre las unidades  $[Rh(L_{D-2})_4]^+$ . Sin embargo, a altas temperaturas esta interacción no prevalece en el cristal líquido y da lugar a una mesofase  $Col_o$  con una simetría más expandida y el anión dispuesto en el mismo plano que la unidad catiónica, como sucede para el resto de complejos con aniones sin metal.
- Se observan varios tipos de mesofases ( $Col_r$ ,  $Col_o$ ,  $Orth$ ) para ambas familias de isocianotrifenileno derivados de Rh(I), cuya formación está condicionada por la presencia del tipo de anión utilizado, las condiciones y la temperatura de los experimentos llevados a cabo. Esto da lugar a unas inclinaciones del disco Tph y de la unidad RhA que definen la simetría de red encontrada en las mesofases.
- El estudio del empaquetamiento en mesofase, junto con datos de las voltamperometrías cíclicas, revelan el potencial de estos sistemas en el transporte de carga, ya que ofrecen la posibilidad de comportarse como semiconductores de tipo p o n. Además, ofrecen la posibilidad de modular el comportamiento conductor gracias a los dos tipos de sistemas de columnas que los constituyen.



## V. METODOLOGIA

---

### *Metodología empleada*

---



Las secciones experimentales que corresponden a resultados de esta memoria que han sido publicados como artículos científicos, aparecen descritas en inglés, ya que se ha reproducido prácticamente en su totalidad con algunos ligeros cambios en cuanto al orden (debido a su discusión en los resultados), el formato del material suplementario de dicha publicación. La parte experimental de resultados sin publicar aparecen descritos en castellano.

### **V.1. Métodos generales: Técnicas e instrumentos empleados en la caracterización de los compuestos y en el estudio de las propiedades**

Los disolventes han sido utilizados usando un Sistema de Purificación de Disolventes (SPS) y otros, han sido purificado mediante procedimientos estándar descritos en bibliografía.<sup>1</sup>

Los distintos compuestos obtenidos y sintetizados han sido caracterizados mediante las siguientes técnicas: análisis cuantitativo de C, H, N, espectrometría de masas (MALDI-TOF y ESI-TOF), espectros de infrarrojo (IR) y espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN). También se ha utilizado para la determinación estructural de los compuestos, difracción de Rayos X en monocristal y en polvo.

- Los análisis elementales fueron llevados a cabo usando un Microanalizador Carlo Erba 1108 por la Universidad de Vigo.
- Los MALDI-TOF fueron llevados a cabo usando un Instrumento Bruker Auoflex. Ambos realizados por el servicio de Técnicas Instrumentales (LTI) de la Universidad de Valladolid.
- Los espectros de IR se han registrado en sólido en un espectrofotómetro (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) Frontier Perkin Elmer acoplado a un accesorio Pike GladiATR-210.
- Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{19}\text{F}$  se han registrado con un instrumento Bruker Avance 400 Ultrashield (AV-400, 400.13 MHz), y Varian 500/54 (499.73 MHz) Premium Shielded. Los valores de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se expresan en partes por millón (ppm) relativos a la señal del TMS, para  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , y  $\text{CFCl}_3$  para  $^{19}\text{F}$  utilizados como referencia interna. Las constantes de acoplamiento (J) se dan en todos los casos en hertzios (Hz).

---

<sup>1</sup> D. Perrin and W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., Pergamon Press, Oxford, **1988**.

- Para la determinación estructural mediante difracción de Rayos X en Monocristal se unió un cristal a una fibra de vidrio y se transfirió a un difractómetro Agilent Supernova con un detector de área Atlas CCD. La recolección de datos se realizó con radiación Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) y en algunos casos a baja temperatura debido a los problemas asociados con la pérdida de moléculas de cristalización de solventes. La integración de datos, el escalado y la corrección empírica de absorción se llevaron a cabo utilizando el paquete del programa CrysAlisPro.<sup>2</sup> Los cristales se mantuvieron a 298 K o 180 K durante la recolección de datos. Usando Olex2,<sup>3</sup> la estructura se resolvió con olex2.solve<sup>4</sup> y se refinó con el programa Shelx.<sup>5</sup> Los átomos que no son de hidrógeno se refinaron anisotrópicamente y los átomos de hidrógeno se colocaron en posiciones idealizadas y se refinaron usando el modelo de conducción.
- En cuanto a la difracción de Rayos X en polvo se ha utilizado un Equipo de Difracción de Rayos X (DRX) Bruker Discover D8.

Las propiedades fotofísicas han sido estudiadas por espectroscopía UV-visible y espectroscopía de luminiscencia.

- Los espectros de ultravioleta-visible (UV-vis) se han realizado en un espectrofotómetro Shimadzu UV-2550 tanto en disolución como en sólido a 298 K.
- Los espectros de emisión y excitación se midieron a 298 y 77 K en estado sólido con mezclas de KBr finamente pulverizadas, y disoluciones de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> o acetona desoxigenadas en tubos de cuarzo. Los espectros fueron registrados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer LS-55 y un espectrómetro de fluorescencia FS5-NIR equipado con un módulo de esfera de integración (SC-30) y un solo detector de fotones PMT (Hamamatsu, R2658P). El tiempo de vida de la emisión y las mediciones del rendimiento cuántico de las muestras sólidas se llevaron a cabo en el espectrómetro Hamamatsu-Quantaaurus-Tau con una esfera integradora.
- Los rendimientos absolutos de fotoluminiscencia cuántica y el tiempo de vida de las emisiones de compuestos luminiscentes se llevaron a cabo en los servicios LTI de la Universidad de Burgos.

<sup>2</sup> CrysAlisPro Software system, version 1.171.33.51, 2009, Oxford Diffraction Ltd, Oxford, UK.

<sup>3</sup> O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.*, 2009, **42**, 339–341.

<sup>4</sup> L. J. Bourhis, O. V. Dolomanov, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *Acta Cryst.*, 2015, **A71**, 59–75.

<sup>5</sup> G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, 2015, **C71**, 3–8.

Las medidas electroquímicas se realizaron utilizando una celda electroquímica con un compartimento con tres electrodos estándar conectada a un potenciostato EG&G modelo 273A. El electrodo de trabajo utilizado fue un electrodo de platino (3mm de diámetro), el de referencia fue un electrodo de calomelanos y el contra electrodo un alambre de platino. Los sustratos se midieron en disoluciones en diclorometano específicas con una disolución 0.1 M de  $(\text{NBu}_4)\text{PF}_6$  como electrolito soporte. Las disoluciones fueron desgasificadas con  $\text{N}_2$  antes de cada medida y la velocidad de barrido fue de 50 y 100 mV/s. Los niveles HOMO fueron calculados a partir del primer pico de oxidación, teniendo en cuenta el  $E_{\text{HOMO}}$  conocido para el ferroceno (Fc) (4.8 eV debajo del nivel de vacío) como valor de referencia. Los gaps ópticos HOMO-LUMO fueron medidos a partir de los espectros UV-Visible en disolución de diclorometano.

Las propiedades mesógenas han sido estudiadas por microscopía óptica, calorimetría diferencial de barrido y difracción de rayos X en la mesofase.

- La identificación de las mesofases y sus temperaturas de transición se realizaron observando sus texturas en un microscopio óptico, con polarizadores cruzados, Leica DMRB provisto de una platina calefactora Mettler FP 82 HT equipada con un controlador Mettler Toledo FP 90. El barrido de las muestras se ha realizado a 3, 5 y 10 °C/min.
- Las temperaturas y los parámetros termodinámicos de las transiciones se han medido mediante DSC. El calorímetro utilizado ha sido un instrumento Perkin Elmer DSC-7 calibrado con Indio como referencia (pf: 156,6 °C,  $\Delta H = 28,4 \text{ J/g}$ ) y agua. Los termogramas se registraron a 2 y 10 °C/min. Para pesar las muestras se usó una Microbalanza Perkin Elmer.
- Los rayos X en mesofase han sido medidos mediante colaboraciones con diferentes grupos:
  - a) En la Universidad Complutense de Madrid el Dr. Cristián Cuerva llevó a cabo las medidas de SAXS. Los difractogramas a temperaturas variables se han registrado utilizando un difractómetro PANalytical X'Pert PRO MDP con radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) en la configuración  $\theta$ - $\theta$  equipada con un calentador Anton Para HTK1200.
  - b) En la Universidad de Estrasburgo (Francia) por el Dr. Bertrand Donnio y el Dr. Benoît Heinrich. Los POM se llevaron a cabo utilizando el modelo Orthoplan de Leitz y una platina calefactora Mettler FP80. Los SAXS a temperaturas variables se llevaron a cabo usando un haz de Cu-K $\alpha$ 1 monocromático lineal focalizado ( $\lambda =$

1.5405 Å) mediante un generador de tubo sellado (900 W) equipado con un monocromador de cuarzo doblado. En todos los casos, el polvo crudo se llenó en capilares Lindemann delgados de 1 mm de diámetro y 10 µm de espesor de pared en el aire (se hicieron correcciones para el aire), y luego se calentó para producir la mesofase. Se registró un conjunto inicial de patrones de difracción con un detector de contador de gas Inel CPS 120 curvado conectado a una computadora de adquisición de datos; se pueden medir periodicidades de hasta 70 Å y controlar la temperatura de la muestra dentro de  $\pm 0.01$  °C de 20 a 200 °C. Alternativamente, los patrones también se registraron en una placa de imagen; se pueden medir periodicidades de hasta 120 Å (escaneadas por STORM 820 desde Molecular Dynamics con resolución de 50 mm). Para algunas muestras, se obtuvieron patrones de sincrotrón en la línea de haz del sincrotrón SWING en la configuración SAXS a 12 keV de energía (propuesta 20120951), utilizando un horno de transmisión casero con una precisión de 0.1 °C y llenando muestras en capilares Lindemann de 1 mm.

Las propiedades de conductividad iónica han sido estudiadas empleando la técnica de espectroscopía de impedancia, en el rango de 160–390 K durante ciclos de calentamiento y enfriamiento, utilizando una medida de líquido a medida celda. La impedancia compleja fue medida utilizando una señal de tensión alterna de 100 mV amplitud, en un rango de frecuencia de 1 Hz-10 MHz. La temperatura se incrementó en 20 K en los intervalos de temperatura donde no se esperaba transición de fase. Al aproximarse las transiciones de fase los incrementos de temperatura serían ajustados a 10 K, 5 K y finalmente 2 K. Cada temperatura fue estabilizada durante varios minutos hasta un espectro de impedancia se midió en términos de la parte real de la impedancia  $Z'$  y la parte imaginaria  $Z''$  sobre el rango de frecuencia completo.

Los pasos de temperatura y la temperatura bastante cuidadosa la estabilización implica que las muestras se calentaron relativamente lentamente cerca de las transiciones de fase, posiblemente considerablemente más lento que la rampa de calentamiento para los datos DSC tomados previamente. Los datos de impedancia compleja ( $Z^* = Z' + iZ''$ ) se convirtieron en la conductividad compleja  $\sigma^*$  y notaciones de capacitancia  $C^*$ ,  $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$  y  $C^* = C' - iC''$ , utilizando las conversiones estándar:  $Z^* = (g\sigma^*)^{-1}$  y  $Z^* = (i\omega C^*)^{-1}$ , donde  $g$  (en cm) es el factor geométrico dado por el área del electrodo dividido por la distancia del electrodo, y  $\omega$  es la frecuencia angular. Debido a limitaciones experimentales  $g$  solo podía estimarse a partir del peso y la densidad de polvo medido inicialmente, y la medida de las dimensiones de la celda.

Ajuste de circuito equivalente de los datos dieléctricos. se realizó utilizando el software comercial ZView. Los valores de conductividad y permitividad extraídos de los ajustes equivalentes del circuito se representaron frente a la temperatura, pero solo valores físicamente significativos con valores suficientemente bajos de errores de ajuste ( $<5\%$ ) fueron considerados.

## V.2. Metodología Sintética: Parte experimental

### V.2.1. Parte experimental Capítulo I

\*Adaptado desde: Electronic Supplementary Information (ESI) correspondiente al artículo con DOI: 10.1039/c8tc04898c.

Los ácidos 3,4,5-Trisalcobenzóicos derivados han sido preparados empleando métodos descritos en la bibliografía.<sup>6</sup>

#### a. Synthesis and characterization of the compounds

##### a.1) Synthesis of compounds 1 and 2

Compound 3,4,5-tridecyloxybenzoic acid (0.9 g, 1.52 mmol) was dissolved in 15 mL of dry dichloromethane under argon atmosphere. After addition of oxalyl chloride (1.245 ml, 14 mmol) and DMF (catalytic amount), the mixture was stirred for 3h under reflux. The excess of oxalyl chloride and solvent were removed under vacuum. The acid chloride intermediate was then dried at 60 °C under vacuum for 24 h before being dissolved in 15 mL of dry THF. This solution was dropwise added to a 15 ml THF solution maintained at 0 °C and containing 1,4-diaza-18-crown-6 (0.19 g, 0.72 mmol) and triethylamine (0.3 ml, 2.13 mmol). The reaction mixture was allowed to warm up to room temperature and was stirred overnight. The crude obtained after THF evaporation was purified by column chromatography (silica gel, DCM/MeOH 95:5). The desired product was then dried at 45 °C under vacuum.

Compound **1** was obtained as a waxy orange solid. Yield: 0.807 g, 79%.

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 6.56 (4H, s, H<sub>arom</sub>), 3.94 (12H, t, J = 6.5 Hz, O-CH<sub>2</sub>), 3.82-3.71 (m, 8H, CH<sub>2</sub>-N), 3.69-3.52 (m, 16H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) 1.81-1.69 (12H, m, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.51-1.18 (84H, m, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), 0.88 (18H, t, J = 6.7 Hz, CH<sub>3</sub>); IR (in solid cm<sup>-1</sup>): 1634 (ν<sub>C=O</sub>); MS (MALDI-TOF): m/z: calc (M = C<sub>86</sub>H<sub>154</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>), (M + H)<sup>+</sup> 1408,16; found: 1408,3. Anal. calcd for C<sub>86</sub>H<sub>154</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>: C 73.35, H 11.02, N 1.99; found C 73.43, H 11.29, N 1.99.

<sup>6</sup> S. K. Nayak, M. Amela-Cortes, C. Roiland, S. Cordier and Y. Molard, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 3774.



**a.2) Synthesis of adducts 1a-1b**

KI (4.7 mg, 0.028 mmol) or, respectively,  $K_2[PtCl_4]$  (7.4 mg, 0.018 mmol) in 5 ml deoxygenated MeOH was stirred under ultrasound irradiation during 15 minutes and then added to a solution of macrocycle **1** (for **1a** 40 mg, 0.028 mmol; for **1b** 50 mg, 0.036 mmol in 5 ml diethyl ether under  $N_2$ ). The mixture was stirred overnight at 35 °C. The solution was filtered over celite and dried in vacuum. The products were obtained as waxy yellow (**1a**) or brown (**1b**) solids.

Yield of **1a**: 40 mg, 89%.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  6.57 (4H, s,  $H_{arom}$ ), 3.94 (12H, t,  $J = 6.5$  Hz, O- $CH_2$ ), 3.823-3.73 (8H, m, - $CH_2$ -N), 3.69-3.51 (16H, m,  $CH_2$ - $CH_2$ -O,  $CH_2$ -O) 1.82-1.69 (12H, m, O- $CH_2$ - $CH_2$ ), 1.50-1.19 (84H, m,  $CH_3$ -( $CH_2$ ) $_7$ ), 0.88 (18H, t,  $J = 6.7$  Hz,  $CH_3$ ); IR (in solid,  $cm^{-1}$ ): 1634 ( $\nu_{C=O}$ ); MS (MALDI-TOF):  $m/z$ : calcd.( $M = C_{86}H_{154}N_2O_{12}$  macrocycle **1**), calcd.( $M + H$ ) $^+$ : 1408,16; found: 1408,3; calcd.( $M + Na$ ) $^+$  1430,14; found: 1430,3; calcd.( $M + K$ ) $^+$  1446,11; found: 1446,1. Anal. calcd. for  $C_{86}H_{154}N_2IKO_{12}$ : C 65.62, H 9.86, N 1.78; found C 65.36, H 10.07, N 2.02.

Yield of **1b**: 50 mg, 87%:  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  6.57 (4H, s,  $H_{arom}$ ), 3.94 (12H, t,  $J = 6.5$  Hz, O- $CH_2$ ), 3.82-3.72 (8H, m, - $CH_2$ -N), 3.68-3.51 (16H, m,  $CH_2$ - $CH_2$ -O,  $CH_2$ -O) 1.80-1.68 (12H, m, O- $CH_2$ - $CH_2$ ), 1.51-1.18 (84H, m,  $CH_3$ -( $CH_2$ ) $_7$ ), 0.88 (18H, t,  $J = 6.6$  Hz,  $CH_3$ ); IR (in solid,  $cm^{-1}$ ): 1634 ( $\nu_{C=O}$ ); MS (MALDI-TOF):  $m/z$ : ( $M = C_{86}H_{154}N_2O_{12}$  macrocycle **1**), calcd.( $M + H$ ) $^+$ : 1408,16; found: 1408,3; calcd.( $M + Na$ ) $^+$  1430,14; found: 1429,4; calcd. ( $M + K$ ) $^+$  1446,11; found: 1445,4. Anal. calcd. for  $C_{172}H_{308}N_4Cl_4K_2O_{24}Pt$ : C 63.93, H 9.61, N 1.73; found C 63.71, H 9.89, N 2.00.

Compound **2** was obtained as a yellow solid in a similar way to compound **1**. Yield: 1.34 g, 61%.  $^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.70-7.58 (24H, m,  $H^1+H^2$ ), 7.53-7.47 (12H, m,  $H^3$ ), 7.01-6.93 (12H, m,  $H^4$ ), 6.57 (4H, s, - $CH_{ar}$ ), 4.06-3.92 (24H, m, O- $CH_2$ ), 3.82-3.70 (8H, m,  $CH_2$ -N-) 3.69-3.52 (16H, m, O- $CH_2$ - $CH_2$ -O), 1.85-1.70 (24H, m, O- $CH_2$ - $CH_2$ ), 1.51-1.25 (72H, m, (- $CH_2$ ) $_6$ ). IR (in solid  $cm^{-1}$ ): 2223 ( $\nu_{C\equiv N}$ ), 1623 ( $\nu_{C=O}$ ); MS (MALDI-TOF):  $m/z$ : calc ( $M = C_{164}H_{196}N_8O_{18}$ ), ( $M + H$ ) $^+$  2566,47; found: 2566,5. Anal. calcd for  $C_{164}H_{196}N_8O_{18}$ : C 76.72, H 7.69, N 4.36; found C 76.44, H 7.9, N 4.23.

**a.3) Synthesis of adducts 2a-2f**

M<sub>n</sub>A (KI 4.8 mg, 0.029 mmol, K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] 7.0 mg, 0.017 mmol, K[AuCl<sub>4</sub>] 10.5 mg, 0.028 mmol, K[AuCl<sub>4</sub>] 5.3 mg, 0.014 mmol, K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 3.0 mg, 0.007 mmol, or LiI 3.4 mg, 0.025 mmol), respectively, in 5 ml dry dichloromethane was stirred under ultrasound irradiation during 15 minutes and then added to a solution of macrocycle **2** (for **2a** 75 mg, 0.029 mmol; for **2b** 86.6 mg, 0.034 mmol; for **2c-2d-2e** 72 mg, 0.028 mmol; for **2f** 64 mg, 0.025 mmol) in 3 ml dichloromethane under N<sub>2</sub>. The mixture was stirred overnight at 35 °C. The solution was filtered over celite and dried in vacuum. The products were obtained as beige (**2a**), ligh yellow (**2b**, **2e**) grey (**2c**, **2d**) or yellow (**2f**) solids.

Yield of **2a**: 73 mg, 92%. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.70-7.59 (24H, m, H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>), 7.54-7.48 (12H, m, H<sub>3</sub>), 7.00-6.94 (12H, m, H<sub>4</sub>), 6.57 (4H, s, -CH<sub>ar</sub>), 4.06-3.92 (24H, m, O-CH<sub>2</sub>), 3.82-3.71 (8H, m, -CH<sub>2</sub>-N-), 3.69-3.52 (16H, m, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 1.85-1.70 (24H, m, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.51-1.25 (72H, m, (-CH<sub>2</sub>-)<sub>6</sub>). IR (in solid cm<sup>-1</sup>): 2224 (ν<sub>C≡N</sub>), 1631 (ν<sub>C=O</sub>); MS (MALDI-TOF): *m/z*: calc (M = C<sub>164</sub>H<sub>196</sub>N<sub>8</sub>O<sub>18</sub> macrocycle **2**), calc (M + H)<sup>+</sup> 2566,47; found: 2566,5; calc (M + Na)<sup>+</sup>: 2588,46; found: 2588,5; calc (M + K)<sup>+</sup>: 2604,43; found: 2604,5. Anal. calcd for C<sub>164</sub>H<sub>196</sub>N<sub>8</sub>KIO<sub>18</sub>: C 72.06, H 7.23, N 4.10; found C 71.87, H 7.14, N 4.02.

Yield of **2b**: 80 mg, 85%. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.71-7.58 (24H, m, H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>), 7.54-7.48 (12H, m, H<sub>3</sub>), 7.00-6.93 (12H, m, H<sub>4</sub>), 6.57 (4H, s, -CH<sub>ar</sub>), 4.03-3.91 (24H, m, O-CH<sub>2</sub>), 3.83-3.71 (8H, m, -CH<sub>2</sub>-N-) 3.69-3.52 (16H, m, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 1.84-1.68 (24H, m, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.51-1.18 (36H, m, (-CH<sub>2</sub>-)<sub>6</sub>). IR (in solid cm<sup>-1</sup>): 2224 (ν<sub>C≡N</sub>), 1628 (ν<sub>C=O</sub>); MS (MALDI-TOF): *m/z*: calc (M = C<sub>164</sub>H<sub>196</sub>N<sub>8</sub>O<sub>18</sub> macrocycle **2**), calc (M + H)<sup>+</sup> 2566,47; found: 2566,5; calc (M + Na)<sup>+</sup>: 2588,46; found: 2588,5; calc (M + K)<sup>+</sup>: 2604,43; found: 2604,5. Anal. calcd for C<sub>328</sub>H<sub>392</sub>Cl<sub>4</sub>K<sub>2</sub>N<sub>16</sub>O<sub>36</sub>Pt : C 70.99, H 7.12, N 4.04; found C 70.83, H 7.17, N 3.90.

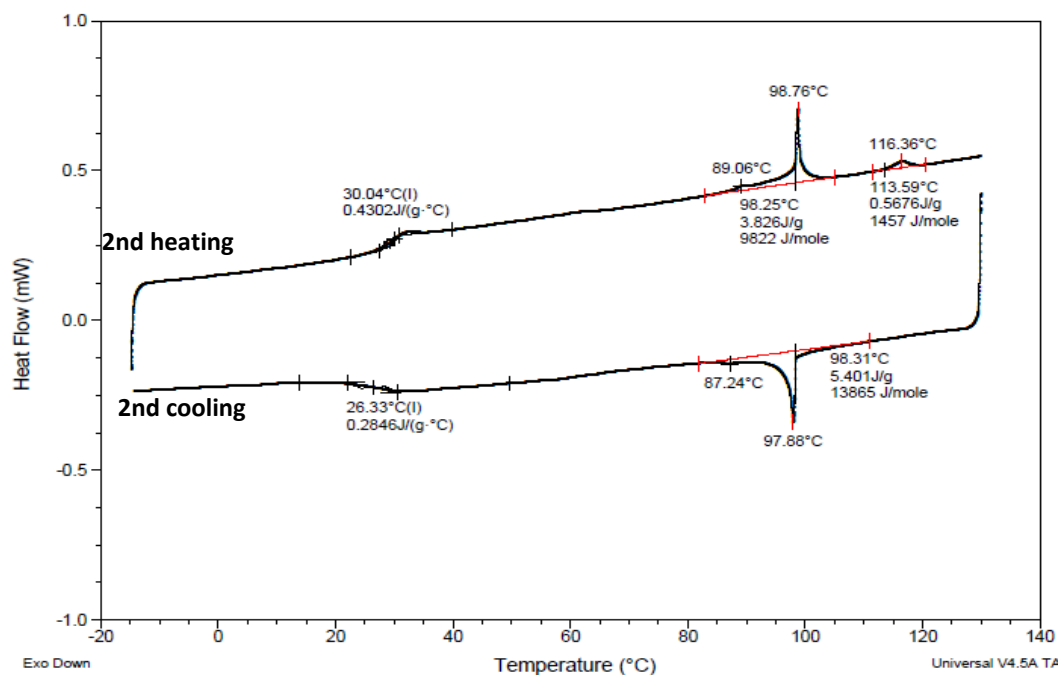
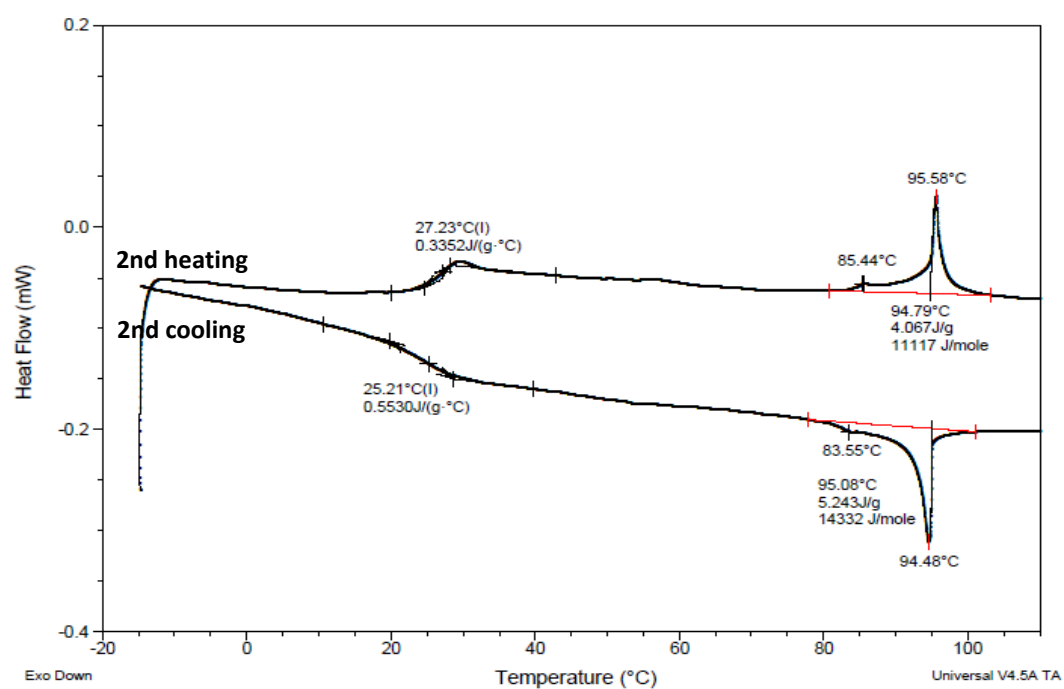
Yield of **2c**: 80 mg, 98%. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.79-7.58 (24H, m, H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>), 7.57-7.44 (12H, m, H<sub>3</sub>), 7.03-6.91 (12H, m, H<sub>4</sub>), 6.57 (4H, s, -CH<sub>ar</sub>), 4.09-3.88 (24H, m, O-CH<sub>2</sub>), 3.82-3.71 (8H, m, -CH<sub>2</sub>-N-) 3.67-3.48 (16H, m, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 1.83-1.69 (24H, m, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.60-1.22 (72H, m, (-CH<sub>2</sub>-)<sub>6</sub>). IR (in solid cm<sup>-1</sup>): 2223 (ν<sub>C≡N</sub>), 1628 (ν<sub>C=O</sub>); MS (MALDI-TOF): *m/z*: calc (M = C<sub>164</sub>H<sub>196</sub>N<sub>8</sub>O<sub>18</sub> macrocycle **2**), calc (M

+ H)<sup>+</sup> 2566,47; found: 2566,5; calc (M+Na)<sup>+</sup>: 2588,46; found: 2588,5; calc (M+K)<sup>+</sup>: 2604,43; found 2604,5; calc (AuCl<sub>4</sub>)<sup>-</sup>: 338.83; found: 338.9. Anal. calcd C<sub>164</sub>H<sub>196</sub>AuCl<sub>4</sub>KN<sub>8</sub>O<sub>18</sub>: C 66.88, H 6.71, N 3.80; found C 67.11, H 7.00, N 3.69.

Yield of **2d**: 71 mg, 93%. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.72-7.58 (24H, m, H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>), 7.55-7.48 (12H, m, H<sub>3</sub>), 7.01-6.92 (12H, m, H<sub>4</sub>), 6.57 (4H, s, -CH<sub>ar</sub>), 4.05-3.89 (24H, m, O-CH<sub>2</sub>), 3.86-3.72 (8H, m, -CH<sub>2</sub>-N-) 3.71-3.49 (16H, m, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 1.84-1.69 (24H, m, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.65-1.20 (72H, m, (-CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>). IR (in solid cm<sup>-1</sup>): 2221 (ν<sub>C≡N</sub>), 1631 (ν<sub>C=O</sub>); MS (MALDI-TOF): *m/z*: calc (M = C<sub>164</sub>H<sub>196</sub>N<sub>8</sub>O<sub>18</sub> macrocycle **2**), calc (M+H)<sup>+</sup> 2566,47; found: 2567,5; calc (M+Na)<sup>+</sup>: 2588,46; found: 2588,5; calc (M+K)<sup>+</sup>: 2604,43; found: 2604,5. Anal. calcd for C<sub>164</sub>H<sub>196</sub>Au<sub>0.5</sub>Cl<sub>2</sub>K<sub>0.5</sub>N<sub>8</sub>O<sub>18</sub>: C 71.46, H 7.17, N 4.07; found C 71.66, H 7.26, N 3.98.

Yield of **2e**: 70 mg, 93%. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.77-7.57 (24H, m, H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>), 7.57-7.46 (12H, m, H<sub>3</sub>), 7.06-6.90 (12H, m, H<sub>4</sub>), 6.57 (4H, s, -CH<sub>ar</sub>), 4.11-3.88 (24H, m, O-CH<sub>2</sub>), 3.86-3.68 (8H, m, -CH<sub>2</sub>-N-) 3.68-3.48 (16H, m, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 1.91-1.68 (24H, m, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.66-1.17 (72H, m, (-CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>). IR (in solid cm<sup>-1</sup>): 2224, 2060 (ν<sub>C≡N</sub>), 1628 (ν<sub>C=O</sub>); MS (MALDI-TOF): *m/z*: calc (M = C<sub>164</sub>H<sub>196</sub>N<sub>8</sub>O<sub>18</sub> macrocycle **2**), calc (M + H)<sup>+</sup> 2566,47; found: 2566,5; calc (M+Na)<sup>+</sup>: 2589,46; found: 2588,5; calc (M + K)<sup>+</sup>: 2604,43; found: 2604,4. Anal. calcd for C<sub>662</sub>H<sub>784</sub>FeK<sub>4</sub>N<sub>38</sub>O<sub>72</sub>: C 74.74, H 7.43, N 5.00; found C 74.52, H 7.60, N 4.84.

Yield of **2f**: 67 mg, 97%. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.72-7.56 (24H, m, H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>), 7.54-7.45 (12H, m, H<sub>3</sub>), 7.02-6.89 (12H, m, H<sub>4</sub>), 6.57 (4H, s, -CH<sub>ar</sub>), 4.03-3.89 (24H, m, O-CH<sub>2</sub>), 3.88-3.75 (8H, m, -CH<sub>2</sub>-N-) 3.73-3.51 (16H, m, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 1.86-1.69 (24H, m, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.64-1.23 (72H, m, (-CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>). IR (in solid cm<sup>-1</sup>): 2223 (ν<sub>C≡N</sub>), 1628 (ν<sub>C=O</sub>); MS (MALDI-TOF): *m/z*: calc (M = C<sub>164</sub>H<sub>196</sub>N<sub>8</sub>O<sub>18</sub> macrocycle **2**), calc (M + H)<sup>+</sup> 2566,47; found: 2566,5; calc (M + Li)<sup>+</sup>: 2572,48; found: 2572,6; calc (M+Na)<sup>+</sup>: 2589,46; found: 2588,6. Anal. calcd for C<sub>164</sub>H<sub>196</sub>N<sub>8</sub>ILiO<sub>18</sub>: C 72.92, H 7.31, N 4.15; found C 72.63, H 7.44, N 4.13.

**b. Differential Scanning Calorimetry (DSC) thermograms for compounds 2-2f****Figura V.1: DSC thermograms for 2****Figura V.2: DSC thermograms for 2a**

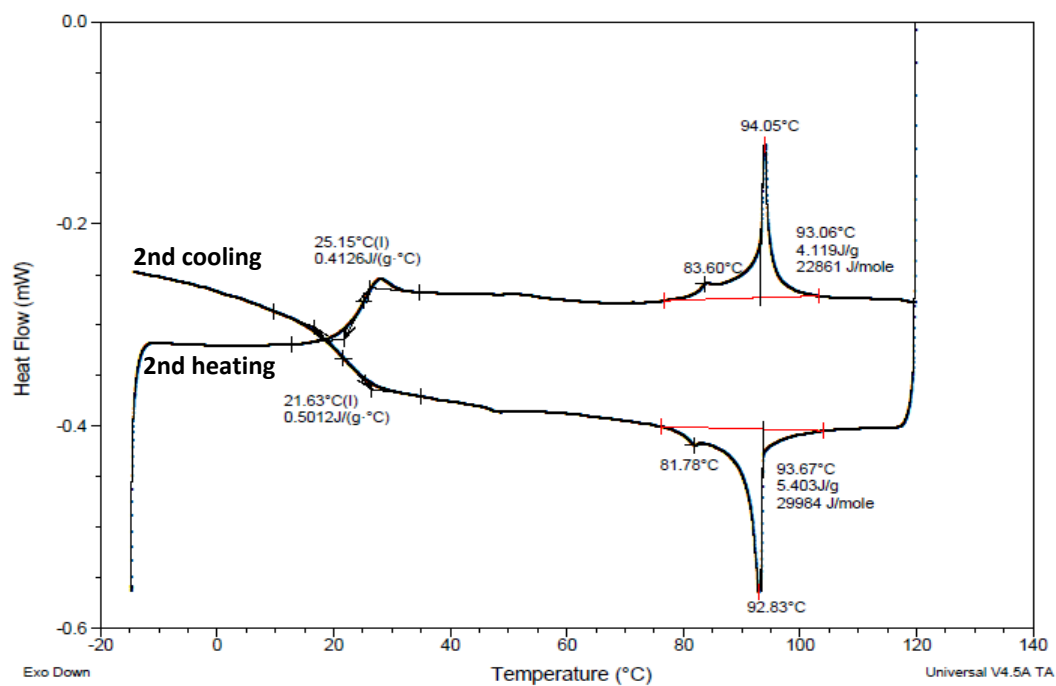


Figura V.3: DSC thermograms for **2b**

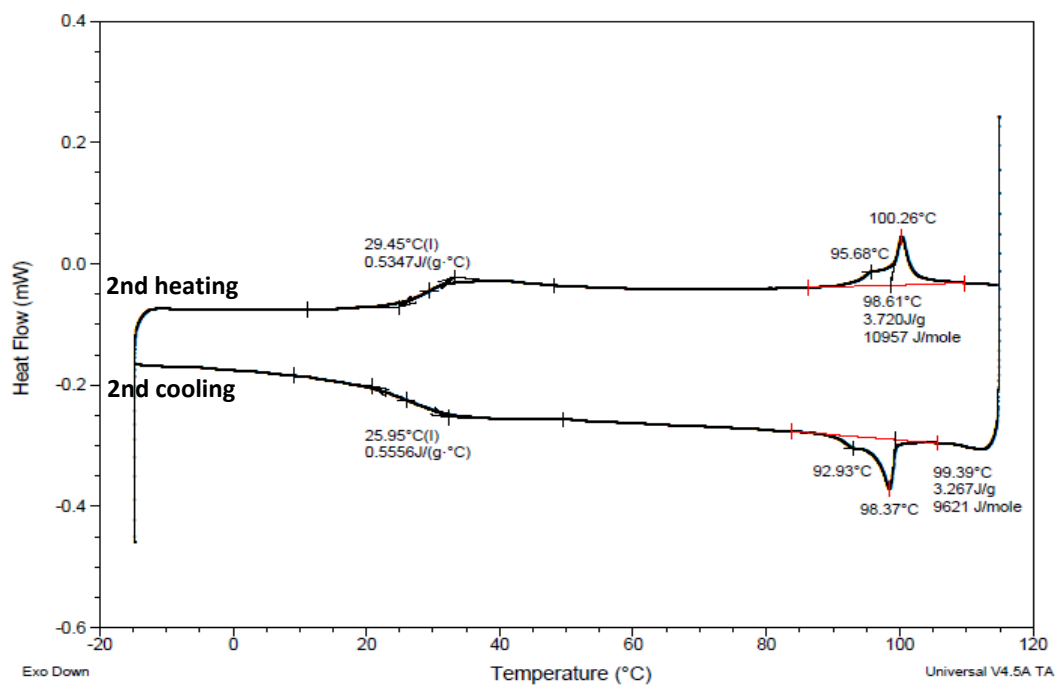
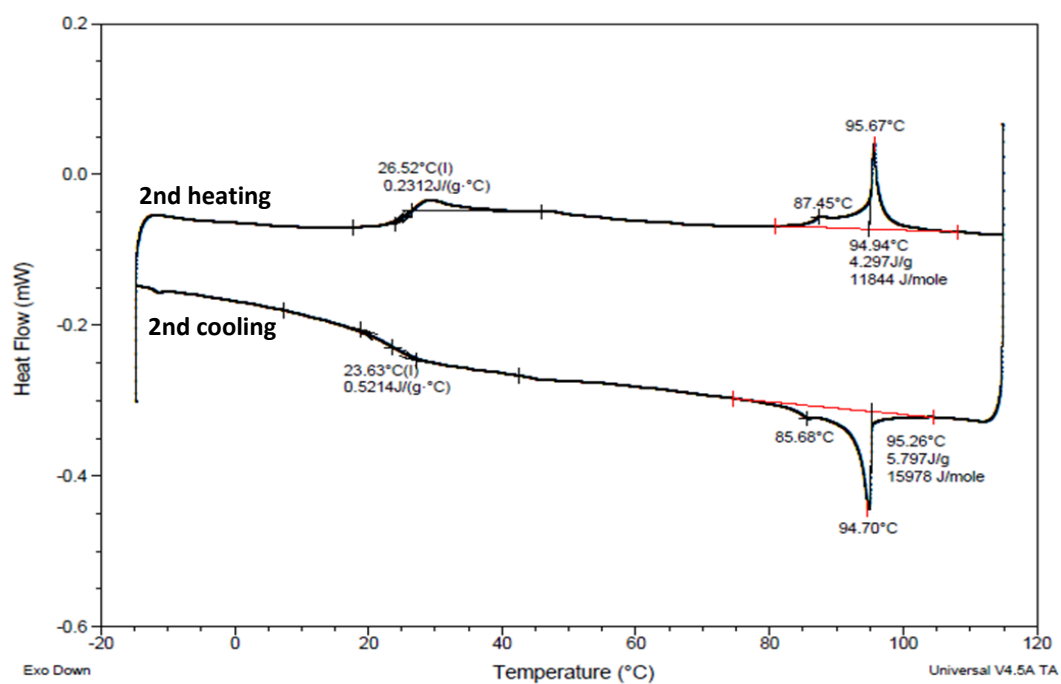
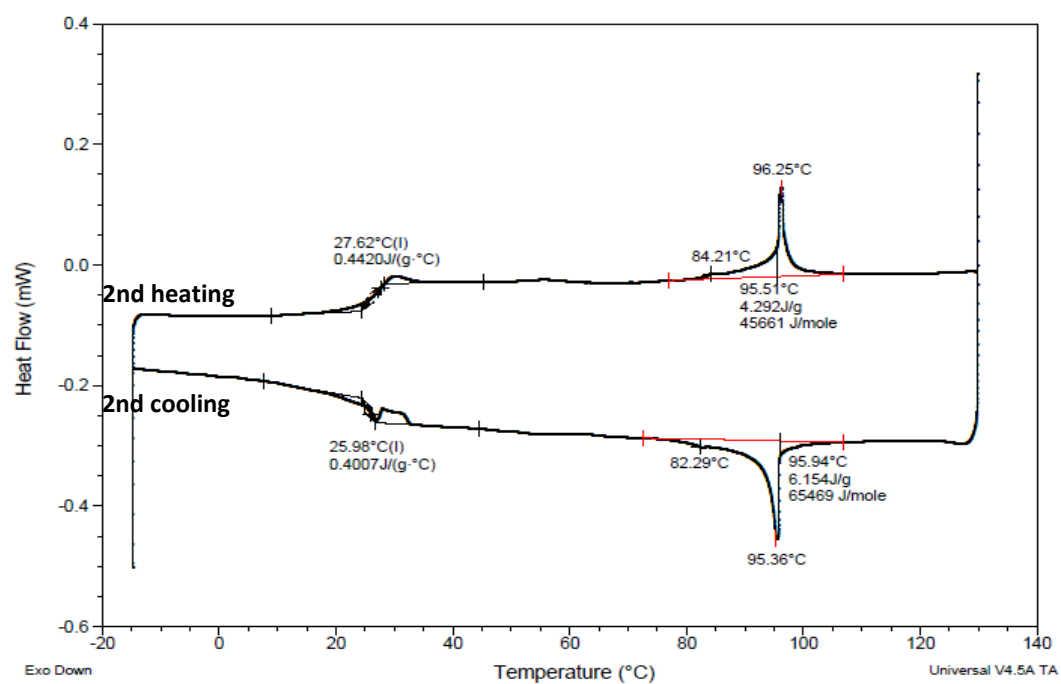


Figura V.4: DSC thermograms for **2c**

Figura V.5: DSC thermograms for **2d**Figura V.6: DSC thermograms for **2e**

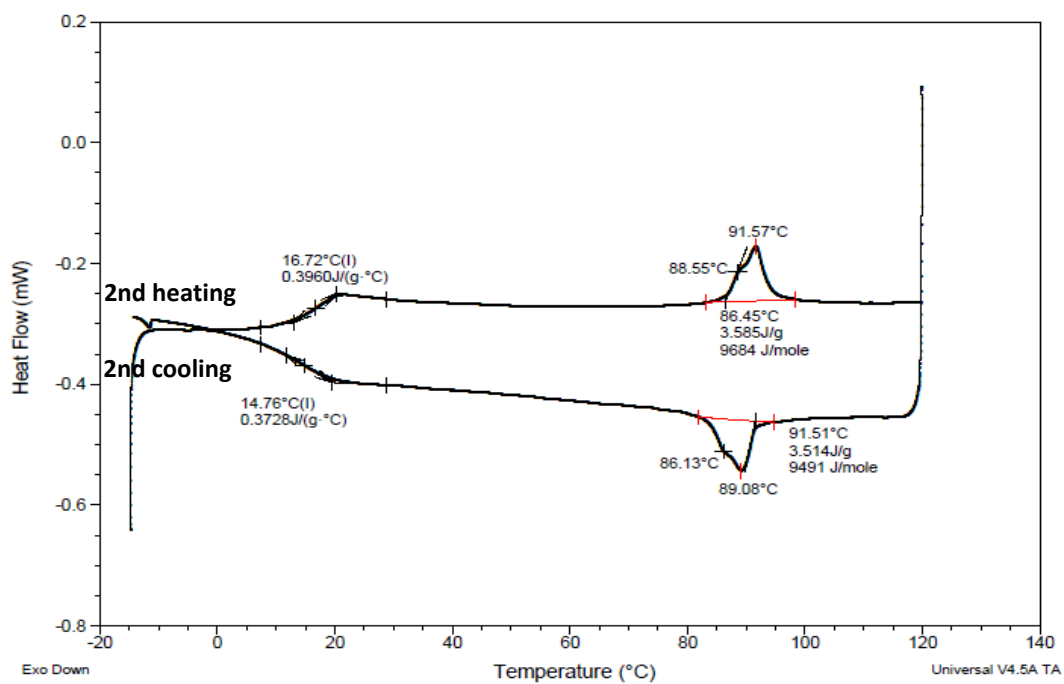
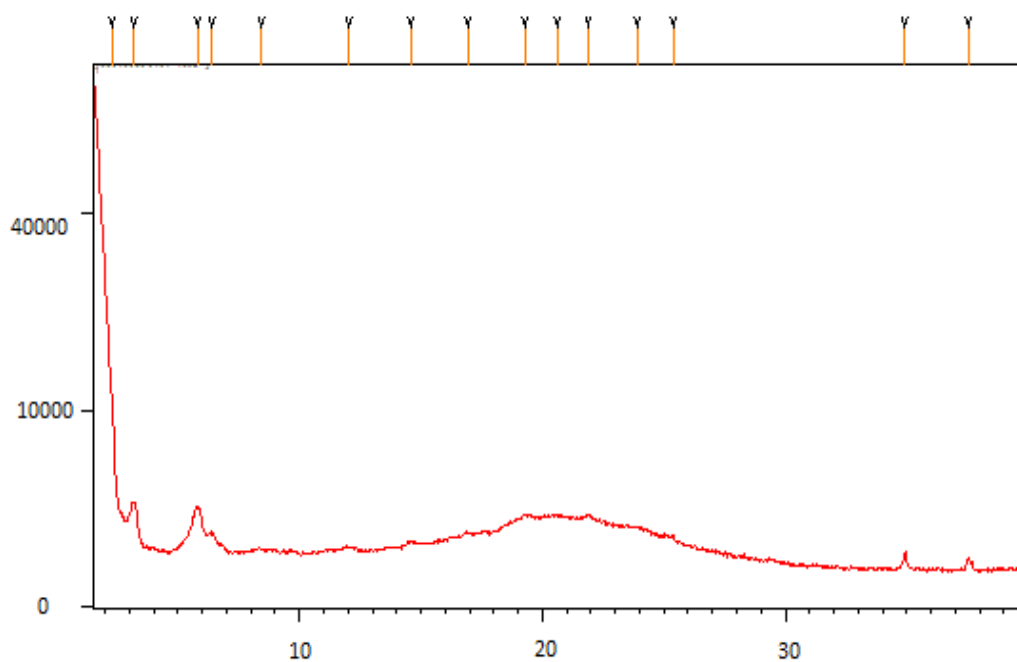
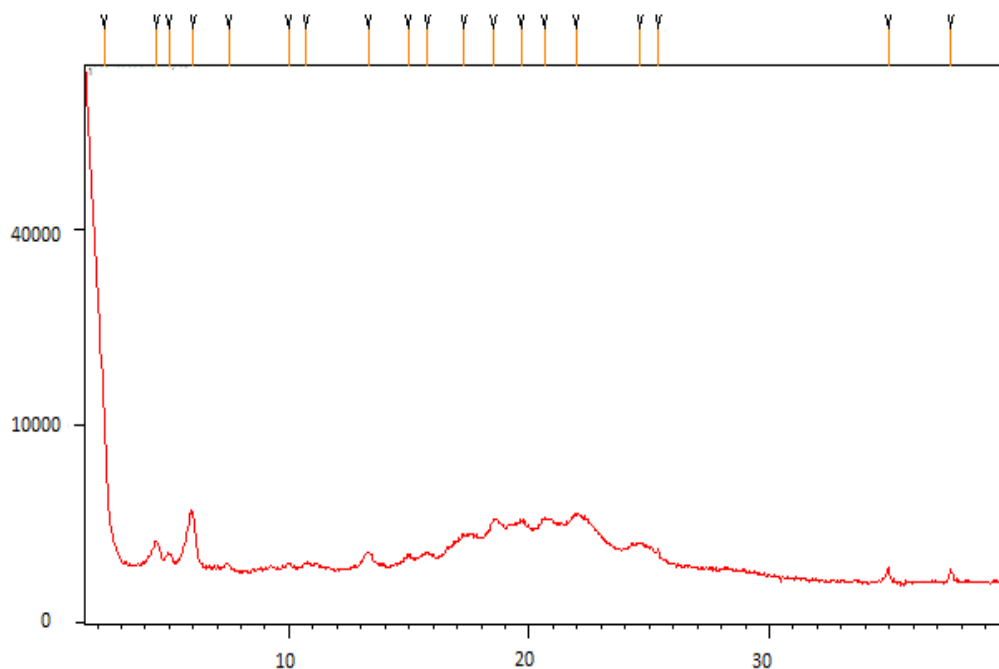


Figura V.7: DSC thermograms for **2f**

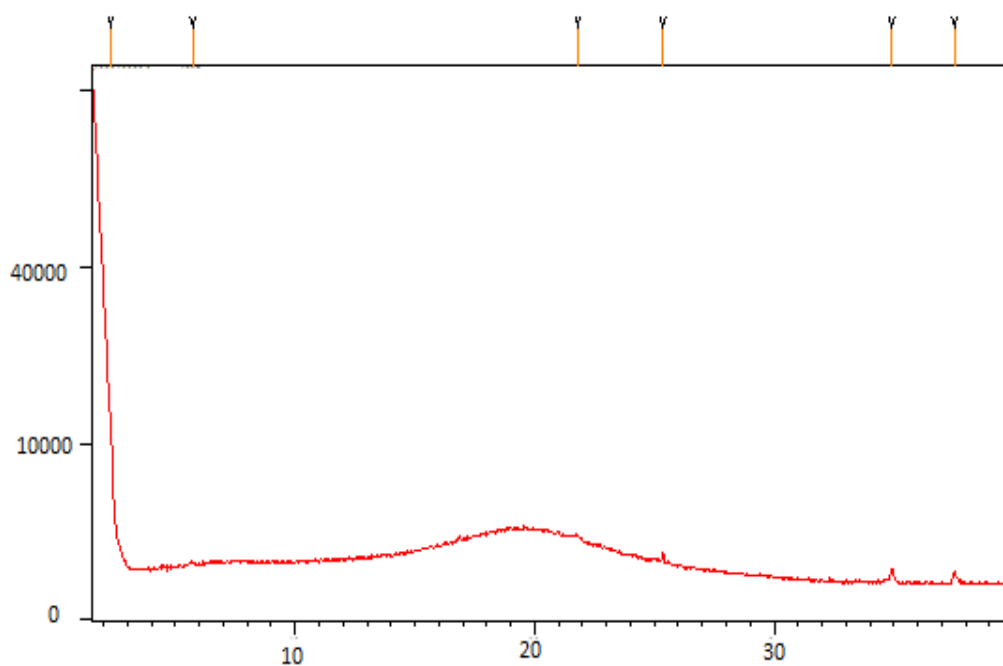
c. X-ray Powder Diffraction (XRD) patterns

**Figura V.8:** Powder XRD diffraction patterns for **2a** at 40 °C (on heating at 2 °C/min).

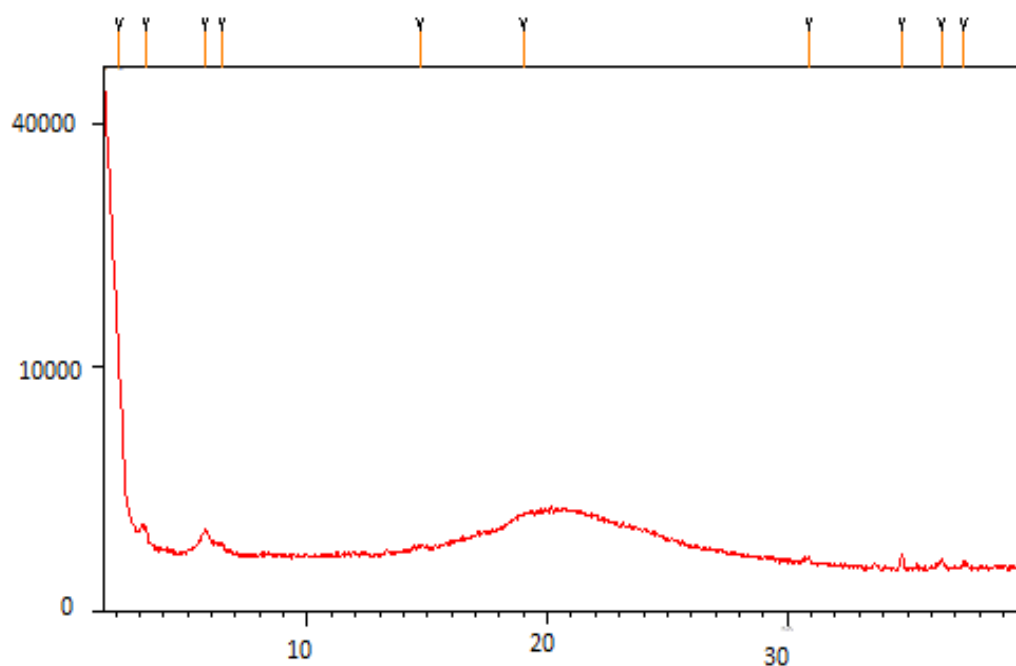


**Figura V.9:** Powder XRD diffraction patterns for compound **2a** at 90 °C (on heating at 2 °C/min).

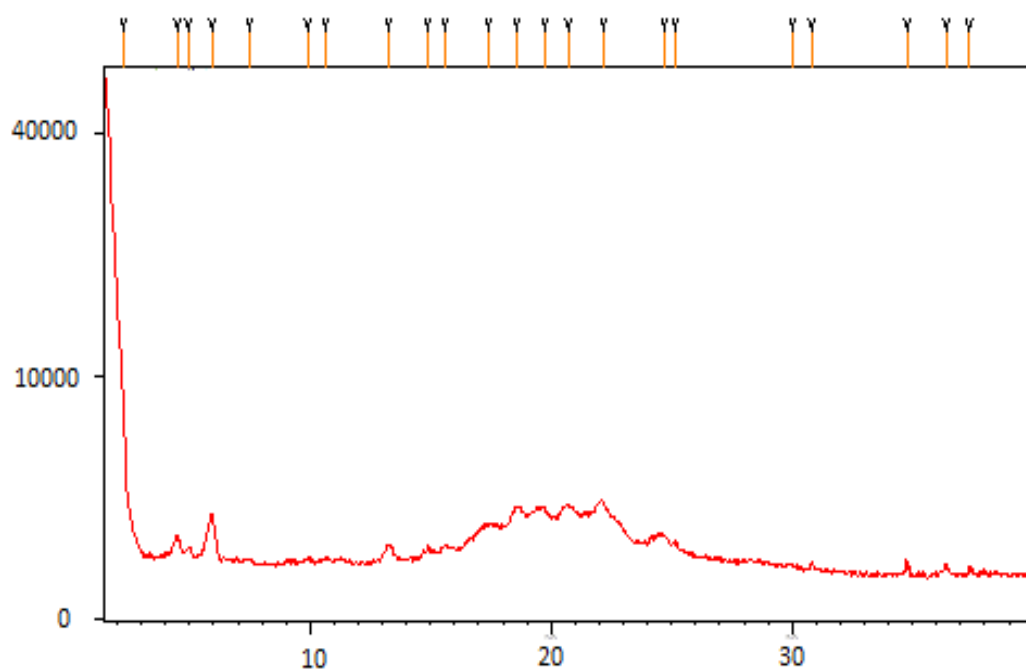




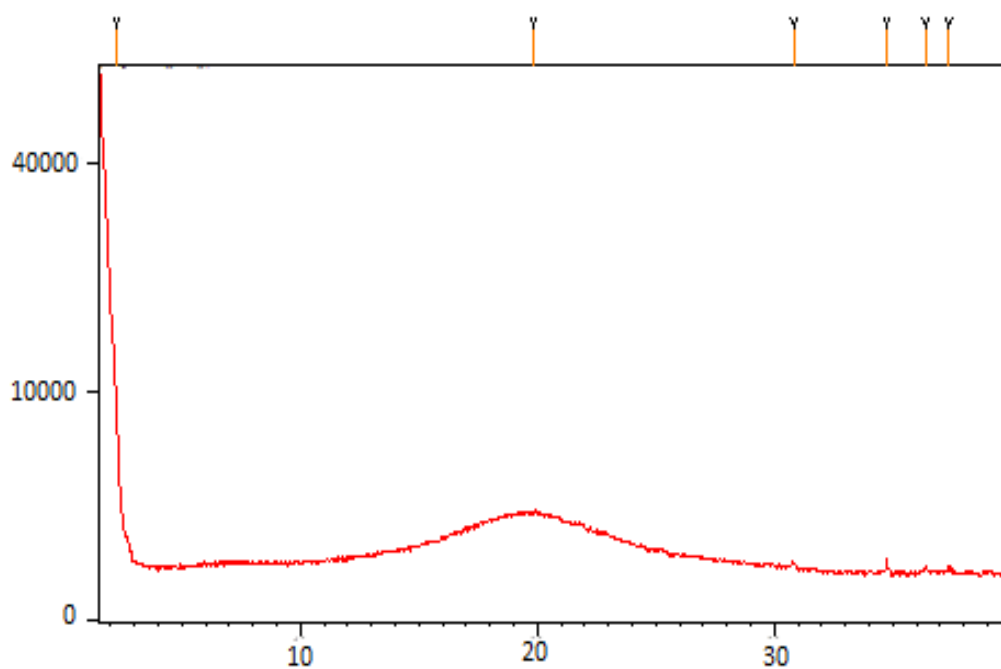
**Figura V.10:** Powder XRD diffraction patterns for compound **2a** at 110 °C on heating at 2 °C/min (isotropic liquid).



**Figura V.11:** Powder XRD diffraction patterns for **2f** at 40 °C (on heating at 10 °C/min).



**Figura V.12:** Powder XRD diffraction patterns for compound **2f** at 90 °C (on heating at 10 °C/min).



**Figura V.13:** Powder XRD diffraction patterns for compound **2f** at 120 °C on heating at 10 °C/min (isotropic liquid).

## V.2.2. Parte experimental Capítulo II

\*Algunas secciones han sido adaptadas desde: Electronic Supplementary Information (ESI) correspondiente al artículo con DOI: 10.1039/c9dt01618j.

### a. Synthesis and characterization of the compounds

#### [Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(CNPy-4)] (1)

The synthesis and characterization of **1** in CDCl<sub>3</sub> was reported by our group.<sup>7</sup> The following <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F NMR data in acetone allow us to compare them with the corresponding Ag silver derivative [Ag[Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(CNPy-4)]<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) (**3**).

<sup>1</sup>H NMR (499.72 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>, 298 K): δ 8.92 (m, 2H, CH–N, Py), 7.92 (m, 2H, CH–C, Py).

<sup>19</sup>F NMR (470.15 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>, 298 K): δ –116.67 (m, 2F<sub>o</sub>), –159.38 (t, <sup>3</sup>J<sub>Fm-Fp</sub> = 20.0 Hz, 1F<sub>p</sub>), –164.08 (m, 2F<sub>m</sub>).

IR (ATR, neat): 2220 cm<sup>–1</sup> (ν<sub>C≡N</sub>). *Anal.* calcd for C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>AuF<sub>5</sub>N<sub>2</sub>: C 30.79, H 0.86, N 5.98; found C 30.56, H 0.91, N 6.08.

#### [Au(C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-3,5)(CNPy-4)] (2)

In a flask under nitrogen, [Au(C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-3,5)(tht)] (233 mg, 0.48 mmol), the ligand CNPy-4 (50 mg, 0.48 mmol) and 15 mL of dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> were added. The mixture was stirred for 2 hours and the solvent was reduced in vacuum, then *n*-hexane was added (10 mL). The pale yellow solid obtained was washed with *n*-hexane (3 × 5 mL). Yield: 197 mg (82 %).

<sup>1</sup>H NMR (499.72 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 8.88 (m, 2H, CH–N, Py), 7.47 (m, 2H, CH–C, Py).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (125.67 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 161.21 (ddd, <sup>1</sup>J<sub>C–Fo</sub> = 234.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C–Fp</sub> = 24.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C–Fo'</sub> = 5.2 Hz, 2C<sub>Fo</sub>), 160.82 (br, 1C, Au–CN), 153.72 (dt, <sup>1</sup>J<sub>C–Fp</sub> = 247.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>C–Fo</sub> = 5.2 Hz), 152.08 (2C, CH–N, Py), 131.78 (br, 1C, C<sub>Py</sub>–NCAu), 128.05 (td, <sup>2</sup>J<sub>C–Fo</sub> = 57.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>C–F</sub> = 3.2 Hz, C<sub>Rf</sub>–Au), 120.19 (2C, CH–C, Py), 105.74 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>C–F</sub> = 26.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>C–F</sub> = 20.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>C–Fo'</sub> = 5.9 Hz, 2C, C<sub>Rf</sub>–Cl).

<sup>19</sup>F NMR (470.15 MHz, CDCl<sub>3</sub>; 298 K): δ –89.71 (s, 2F<sub>o</sub>), –114.48 (s, 1F<sub>p</sub>).

NMR data of **2** in acetone-*d*<sub>6</sub>:

<sup>7</sup> C. Bartolomé, M. Carrasco-Rando, S. Coco, C. Cordovilla, P. Espinet and J. M. Martín- Álvarez, *Dalton Trans.*, 2007, 5339–5345.

$^1\text{H}$  NMR (499.72 MHz, acetone- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  8.91 (m, 2H, CH–N, Py), 7.91 (m, 2H, CH–N, Py).

$^{19}\text{F}$  NMR (470.15 MHz, acetone- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  –90.12 (s, 2F<sub>o</sub>), –116.67 (s, 1F<sub>p</sub>).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2214 ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ). *Anal.* calcd for  $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{AuCl}_2\text{F}_3\text{N}_2$ : C 28.77, H 0.80, N 5.59; found C 29.03, H 0.96, N 5.42.

### [Ag[AuPf(CNPy-4)]<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) (3)

To a solution of [Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)(CNPy-4)] (1) (50 mg, 0.106 mmol) in 15 mL of dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, a solution of Ag(BF<sub>4</sub>) in dry acetone (0.053 mmol: 950  $\mu\text{L}$ ,  $5.6 \times 10^{-2}\text{M}$ ) was added. The mixture was stirred at room temperature during 1 hour in the darkness. Then, the suspension was concentrated under vacuum and *n*-hexane was added (5 mL). The yellow solid was filtered off and washed with *n*-hexane ( $3 \times 5$  mL). Yield: 48 mg (80 %).

$^1\text{H}$  NMR (499.72 MHz, acetone- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  9.05 (m, 4H, CH–N, Py), 8.10 (m, 4H, CH–N, Py).

$^{19}\text{F}$  NMR (470.15 MHz, acetone- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  –116.68 (m, 4F<sub>o</sub>), –151.87 (s,  $^{10}\text{BF}_4$ ), –151.92 (s,  $^{11}\text{BF}_4$ ), –159.30 (t,  $^3J_{\text{Fm-Fp}} = 20.0$  Hz, 2F<sub>p</sub>), –164.05 (m, 4F<sub>m</sub>).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2222 ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ). *Anal.* calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_8\text{AgAu}_2\text{BF}_{14}\text{N}_4$ : C 25.49, H 0.71, N 4.95; found C 25.48, H 0.72, N 4.87.

### [Ag[AuRf(CNPy-4)]<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) (4)

To a stirred solution of [Au(C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-3,5)(CNPy-4)] (2) (50 mg, 0.098 mmol) in 15 mL of dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, a solution of Ag(BF<sub>4</sub>) in dry acetone (0.049 mmol: 870  $\mu\text{L}$ ,  $5.6 \times 10^{-2}\text{M}$ ) was added. The mixture was stirred at room temperature for 1 hour in the darkness. Then, the suspension formed was concentrated under vacuum, and *n*-hexane ( $3 \times 5$  mL) was added. The resulting dark yellow solid was filtered and recrystallized from acetone/*n*-hexane to obtain a yellow solid. Yield: 34 mg (58 %).

$^1\text{H}$  NMR (499.72 MHz, acetone- $d_6$ , 298 K, Figure ESI11):  $\delta$  8.95 (m, 4H, CH–N, Py), 7.97 (m, 4H, CH–N, Py).

$^{19}\text{F}$  NMR (470.15 MHz, acetone- $d_6$ , 298 K, Figure ESI12):  $\delta$  –90.22 (s, 4F<sub>o</sub>), –116.65 (s, 2F<sub>p</sub>), –151.82 (s,  $^{10}\text{BF}_4$ ), –151.87 (s,  $^{11}\text{BF}_4$ ).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2213 ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ). *Anal.* calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_8\text{AgAu}_2\text{BCl}_4\text{F}_{10}\text{N}_4$ : C 24.09, H 0.67, N 4.68; found C 24.10, H 0.78, N 4.60.

**[AuCl(CNPy-4)] (5)**

En un matraz de fondo redondo se disuelve el ligando CNPy-4 (70 mg, 0.67 mmol) en 15 mL de diclorometano y después se añade el complejo [AuCl(tht)] (215 mg, 0.67 mmol). Inmediatamente precipita un sólido blanco. La mezcla se agita durante 30 minutos. Se concentra a vacío hasta el mínimo volumen y se filtra con succión. El precipitado blanco se lava con hexano. Rendimiento de (5): 178 mg (79 %).

$^1\text{H}$  RMN (499.72 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298K):  $\delta$  8.87 (m, 2H, CH-N, Py), 7.47 (m, 2H, CH-N, Py). IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2240 ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ). *Anal.* calculado para  $\text{C}_6\text{H}_4\text{AuClN}_2$ : C, 21.41; H, 1.20; N, 8.32; encontrado: C, 21.57; H, 1.34; N, 8.54.

**[AuPf-{C(NMe<sub>2</sub>)(NHPy-4)}] (6)**

El complejo (1) (60 mg, 0.13 mmol) se disuelve en 15 mL de diclorometano y se añade dimetilamina (0.26 mmol, 128  $\mu\text{L}$ , disolución 2M en THF) gota a gota. Después de 5 minutos de agitación a temperatura ambiente, precipita un sólido blanco. Se mantiene en agitación 1 hora. Se lleva a sequedad, se lava con hexano. El sólido se recrystaliza en una mezcla diclorometano/hexano a -22 °C durante 2 horas. Se obtiene un sólido blanco pulvulento. Rendimiento de (6): 61 mg (93 %).

$^1\text{H}$  RMN (499.72 MHz, acetona- $d_6$ , 298K):  $\delta$  9.35 (bs, 1H, NH), 8.51 (m, 2H, CH-N, Py), 7.78 (m, 2H, CH-N, Py), 3.85 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

$^{19}\text{F}$  RMN (470.15 MHz, acetona- $d_6$ , 298K):  $\delta$  -116.69 (m, 2Fo), -162.33 (t, J = 19.5 Hz, 1Fp), -164.84 (m, 2Fm).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2966 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 1595 ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  Py), 1557 ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  carbeno); *Anal.* calculado para  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{AuF}_5\text{N}_3$ : C 32.76, H 2.16, N 8.19; encontrado C 32.51, H 2.06, N 8.02.

**[AuRf-{C(NMe<sub>2</sub>)(NHPy-4)}] (7)**

Se utiliza el mismo procedimiento sintético que para el complejo (6), pero usando el complejo (2) (50 mg, 0.1 mmol). Rendimiento de (7): 41 mg (75%).

$^1\text{H}$  RMN (499.72 MHz, acetona- $d_6$ , 298K):  $\delta$  9.37 (bs, 1H, NH), 8.51 (m, 2H, Py), 7.79 (m, 2H, Py), 3.85 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

$^{19}\text{F}$  RMN (470.15 MHz, acetona- $d_6$ , 298K):  $\delta$  -90.31 (s, 2Fo), -119.69 (s, 1Fp).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3044 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 1592 ( $\nu_{\text{C=N}}$  Py), 1554 ( $\nu_{\text{C=N}}$  carbeno). *Anal.* calculado para  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{AuCl}_2\text{F}_3\text{N}_3$ : C 30.79, H 2.03, N 7.69; encontrado C 31.08, H 2.07, N 7.50.

**[Ag[AuPf-{C(NMe<sub>2</sub>)(NHPy-4)}]<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) (8)**

Sobre una suspensión de (6) (35 mg, 0.068 mmol) en 30 mL de acetona a una temperatura de 40°C, se añade una disolución 0,0561M of [AgBF<sub>4</sub>] (0,61 mL, 0.034 mmol) gota a gota. La mezcla se agita durante 1 hora en ausencia de luz. Después se concentra a vacío y se añade hexano. El precipitado se filtra con succión y se lava con hexano y muy poco etanol frío, obteniendo un sólido blanco. Rendimiento de (8): 40 mg (96 %).

<sup>1</sup>H RMN (499.72 MHz, acetona-*d*<sub>6</sub>, 298K):  $\delta$  9.47 (bs, 1H, NH), 8.57 (m, 4H, CH-N, Py), 7.90 (m, 4H, CH-N, Py), 3.87 (s, 6H, 2xCH<sub>3</sub>), 3.35 (s, 6H, 2xCH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F RMN (470.15 MHz, acetona-*d*<sub>6</sub>, 298K):  $\delta$  -116.69 (m, 4Fo), -151.92 (s, 4F, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), -162.15 (t, J = 19.7Hz, 2Fp), -164.74 (m, 4Fm).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3100 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 1603 ( $\nu_{\text{C=N}}$  Py), 1554 ( $\nu_{\text{C=N}}$  carbeno). *Anal.* calculado para  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{AgAu}_2\text{BF}_{14}\text{N}_6$ : C 27.54, H 1.82, N 6.88; encontrado C 27.26, H 1.69, N 6.62.

**[Ag[AuRf-{C(NMe<sub>2</sub>)(NHPy-4)}]<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) (9)**

Se utiliza el mismo procedimiento sintético que para el complejo (8), pero usando el complejo (7) (30 mg, 0.055 mmol). Se obtiene un sólido amarillo claro. Rendimiento de (9): 23 mg (32%).

<sup>1</sup>H RMN (499.72 MHz, acetona-*d*<sub>6</sub>, 298K):  $\delta$  9.56 (bs, 1H, NH), 8.64 (m, 4H, Py), 8.04 (m, 4H, Py), 3.89 (s, 6H, 2xCH<sub>3</sub>), 3.38 (s, 6H, 2xCH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F RMN (470.15 MHz, acetona-*d*<sub>6</sub>, 298K):  $\delta$  -90.46 (s, 4Fo), -119.32 (s, 2Fp), -151.85 (s, 4F, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3150 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 1602 ( $\nu_{\text{C=N}}$  Py), 1551 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ); *Anal.* calculado para  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{AgAu}_2\text{BCl}_4\text{F}_{10}\text{N}_4$ : C 26.13, H 1.72, N 6.53; encontrado para C 25.99, H 1.69, N 6.31.

**[AuCl-{C(NMe<sub>2</sub>)(NHPy-4)}] (10)**

Sobre una suspensión del complejo (5) (200mg, 0.59 mmol) en 15 mL de diclorometano se añade dimetilamina (1.19 mmol, 0.6mL, disolución 2M en THF). Inmediatamente se disuelve todo volviéndose una disolución incolora. Sin embargo, tras 5 minutos de agitación a temperatura ambiente precipita un sólido blanco. Se agita durante 1 hora y después se lleva a sequedad. El sólido se lava con hexano y se recristaliza en diclorometano/hexano, obteniendo un sólido blanco pulvulento. Rendimiento de (10): 207 mg (90 %).

<sup>1</sup>H RMN (499.72 MHz, acetona-*d*<sub>6</sub>, 298K): δ 9.28 (bs, 1H, NH), 8.51 (m, 2H, Py), 7.66 (m, 2H, Py), 3.74 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2915 (ν<sub>NH</sub>), 1585 (ν<sub>C=N</sub> Py), 1548 (ν<sub>C=N</sub>). *Anal.* calculado para C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>AuClN<sub>3</sub>: C 25.18, H 2.91, N 11.01; encontrado C 25.11, H 2.87, N 10.76.

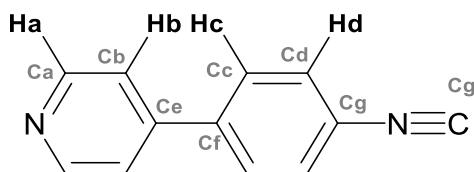
**[Au{C=N(NMe<sub>2</sub>)(4-Py)}]<sub>3</sub> (11)**

Sobre una suspensión del complejo (10) (50 mg, 0.13 mmol) en 15 mL de diclorometano, se añade gota a gota una disolución de hidróxido potásico (0.14 mmol, 275 μL de una disolución 0.5 M en metanol). Instantáneamente el complejo se disuelve formándose una disolución amarilla y precipita un sólido grisáceo, KCl. Después de agitar durante 30 minutos a temperatura ambiente, la disolución amarilla se filtra con kieselgur y se añaden 15 mL de agua destilada. La fase orgánica se lava (2 x 5 mL) con agua destilada, y se seca con MgSO<sub>4</sub> anhidro. La disolución se concentra a vacío hasta 5 mL y se añade éter dietílico para obtener un sólido blanco. El sólido se filtra con succión y se lava con éter dietílico.

Rendimiento de (11): 38,5 mg (85 %).

<sup>1</sup>H RMN (499.72 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298K): δ 7.80 (m, 2H, Py), 7.14 (m, 2H, Py), 3.50 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 1606 (ν<sub>C=N</sub> Py), 1545 solapada a 1487 (ν<sub>C=N</sub>). *Anal.* calculado para C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>Au<sub>3</sub>N<sub>9</sub>: C 27.84, H 2.92, N 12.17; encontrado C 28.49, H 3.10, N 10.65. MALDI calc [M+H]: 1036.1694; found [M+H]: 1036.1696.

**Ligando (*p*-CN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Py-4) (12)<sup>8</sup>**

En un matraz de 100 mL de dos bocas se disuelven 4-trimetilestannilpiridina (1.95 g, 8.06 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (350 mg, 0.34 mmol) y 2-diciclohexilfosfino-2',4',6'-triisopropilbifenilo (XPhos) (320 mg, 0.68 mmol) en THF seco y desoxigenado bajo N<sub>2</sub>, y se agita durante 15 minutos. Se añade entonces N-(4-bromofenil)formamida (868 mg, 4.34 mmol) y la mezcla se calienta y agita bajo reflujo durante 72 horas. El disolvente se evapora a vacío y el sólido se disuelve en CHCl<sub>3</sub> (tratado previamente con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Se concentra y se añade hexano y se mantiene a -24 °C durante 10 horas. Se obtiene un precipitado amarillo que se filtra en placa y se lava con hexano (2 × 10 mL) y Et<sub>2</sub>O frío (2 × 10 mL). Sobre el precipitado se añade, bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>N (1.67 mL, 11.97 mmol) y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco (50 mL) en un matraz de dos bocas de 250 mL y se enfría a 0 °C. Se añade trifosgeno (470 mg, 1.60 mmol) disuelto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco (10 mL) gota a gota con embudo de adición, y se agita la suspensión durante 2 horas a 0 °C. Tras este tiempo, se hidroliza con H<sub>2</sub>O destilada, se lava la fase orgánica con H<sub>2</sub>O (2 × 20 mL) y se seca con MgSO<sub>4</sub> anhidro. Se lleva hasta sequedad y el aceite naranja resultante se purifica mediante columna cromatográfica en sílica gel (hexano/acetona, de 3:1 a 1:1). Se obtiene un sólido blanco. Rendimiento de (12): 389 mg (50 %).

<sup>1</sup>H RMN (499.72 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 8.70 (m, 2H<sub>a</sub>), 7.66 (m, 2H<sub>c</sub>), 7.50 (m, 2H<sub>d</sub>), 7.47 (m, 2H<sub>b</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.67 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ (No se distingue señal NC), 150.54 (C<sub>Ph-H</sub>, C<sub>a</sub>), 146.46 (C<sub>Ph</sub>, C<sub>e</sub>), 139.35 (C<sub>Ph</sub>, C<sub>f</sub>), 128.10 (C<sub>Ph-H</sub>, C<sub>c</sub>), 127.15 (C<sub>Ph-H</sub>, C<sub>d</sub>), 121.51 (C<sub>Ph-H</sub>, C<sub>b</sub>), 88.30 (C<sub>Ph</sub>, C<sub>g</sub>).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2126 (ν<sub>C≡N</sub>), 1598 (ν<sub>C=N</sub> Py). MS ESI-TOF: m/z [M+H]<sup>+</sup> calculada (M: C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>): 181.0760; m/z [M+H]<sup>+</sup> encontrada: 181.0760. GC-MS: calc m/z calculada: 180.07; m/z encontrada: 180.07. Anal. calculado para C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>: C 79.54, H 5.01, N 15.46; encontrado C 79.42, H 4.52, N 15.43

<sup>8</sup> Los derivados metálicos correspondientes seguirán el mismo criterio de nomenclatura a la hora de la caracterización por RMN (<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C) del fragmento orgánico *isocianofenilpiridil*.



**[AuPf{*p*-CN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Py-4}] (13)**

En un matraz de 100 mL se disuelven 119 mg de [AuPf(tht)] (0.264 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco.-A continuación, se añade *p*-CN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Py-4 (50 mg, 0.227 mmol) disuelto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco y se agita durante una hora, tras lo cual se concentra la disolución, se añade hexano y se enfría a – 20 °C. Se filtra el precipitado blanco en placa y se lava con hexano (3 × 5 mL). Rendimiento de (13): 119 mg (83 %).

Se obtuvieron cristales de [AuPf{*p*-CN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Py-4}] por difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aptos para su estudio por difracción de rayos X. \*Todos los datos cristalográficos se recogen en el *apartado de estructuras de Rayos X*.

<sup>1</sup>H RMN (499.73 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, 298 K): 8.72 (m, 2H<sub>a</sub>), 8.09 (m, 4H, 2H<sub>c</sub> + 2H<sub>d</sub>), 7.75 (m, 2H<sub>b</sub>).

<sup>19</sup>F RMN (470.17 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, 298 K): δ –116.65 (m, 2F<sub>o</sub>, Pf-Au<sup>I</sup>), –159.59 (t, J = 20.0 Hz, 1F<sub>p</sub>, Pf-Au<sup>I</sup>), –164.13 (m, 2F<sub>m</sub>, Pf-Au<sup>I</sup>).

<sup>1</sup>H RMN (499.72 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 8.75 (m, 2H<sub>a</sub>), 7.78 (m, 2H<sub>c</sub>), 7.68 (m, 2H<sub>d</sub>), 7.50 (m, 2H<sub>b</sub>). <sup>19</sup>F RMN (470.17 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ –116.09 (m, 2F<sub>o</sub>, Pf-Au<sup>I</sup>), –157.20 (t, J = 20.0 Hz, 1F<sub>p</sub>, Pf-Au<sup>I</sup>), –162.30 (m, 2F<sub>m</sub>, Pf-Au<sup>I</sup>).

<sup>19</sup>F RMN (470.17 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ –115.92 (m, 2F<sub>o</sub>, Pf-Au<sup>I</sup>), –157.24 (t, J = 20.0 Hz, 1F<sub>p</sub>, Pf-Au<sup>I</sup>), –162.26 (m, 2F<sub>m</sub>, Pf-Au<sup>I</sup>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.67 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 158.57 (NC, C<sub>h</sub>), 150.75 (C<sub>Ph-H</sub>, C<sub>a</sub>), 149.50 (dm, <sup>1</sup>J<sub>C-Fo</sub> = 230.0 Hz, 2C<sub>Fo</sub>), 145.72 (C<sub>Ph</sub>, C<sub>e</sub>), 141.84 (C<sub>Ph</sub>, C<sub>f</sub>), 139.42 (dm, <sup>1</sup>J<sub>C-Fp</sub> = 247.5 Hz, 1C<sub>Fp</sub>), 137.00 (dm, <sup>1</sup>J<sub>C-Fm</sub> = 252.9 Hz, 2C<sub>Fm</sub>), no se observa (C-Au), 128.75 (C<sub>Ph-H</sub>, C<sub>c</sub>), 127.54 (C<sub>Ph-H</sub>, C<sub>d</sub>), 124.70 (C<sub>Ph</sub>, C<sub>g</sub>), 121.51 (C<sub>Ph-H</sub>, C<sub>b</sub>).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2213 (ν<sub>C≡N</sub>), 1598 (ν<sub>C=N</sub> Py). Anal. calculado para C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>AuF<sub>5</sub>N<sub>2</sub>: C 39.72, H 1.48, N 5.15; encontrado C 40.26, H 1.46, N 5.06

**[AuRf{*p*-CN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Py-4}] (14)**

En un matraz de 100 mL se disuelven 108 mg de [AuRf(tht)] (0.222 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco. A continuación, se añade *p*-CN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Py-4 (50 mg, 0.227 mmol) disuelto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco y se agita durante una hora, tiempo durante el cual aparece un precipitado blanco, que se filtra el precipitado blanco en placa y se lava con hexano (3 × 5 mL). Rendimiento de (14): 98 mg (77.0 %).

<sup>1</sup>H RMN (499.73 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, 298 K): 8.72 (m, 2H<sub>a</sub>), 8.09 (s, 4H, 2H<sub>c</sub> + 2H<sub>d</sub>), 7.76 (m, 2H<sub>b</sub>).

<sup>19</sup>F RMN (470.17 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, 298 K): δ -90.17 (s, 2F<sub>o</sub>, Rf-Au<sup>I</sup>), -116.90 (s, 1F<sub>p</sub>, Rf-Au<sup>I</sup>).

<sup>1</sup>H RMN (499.72 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 8.75 (m, 2H<sub>a</sub>), 7.79 (m, 2H<sub>c</sub>), 7.70 (m, 2H<sub>d</sub>), 7.50 (m, 2H<sub>b</sub>).

<sup>19</sup>F RMN (470.17 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ -89.83 (m, 2F<sub>o</sub>, Rf-Au<sup>I</sup>), -114.83 (s, 1F<sub>p</sub>, Rf-Au<sup>I</sup>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.67 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ no se observa (NC, C<sub>h</sub>), 150.76 (C<sub>Ph-H</sub>, C<sub>a</sub>), 145.73 (C<sub>Ph</sub>, C<sub>e</sub>), 141.81 (C<sub>Ph</sub>, C<sub>f</sub>), 128.76 (C<sub>Ph-H</sub>, C<sub>c</sub>), 127.57 (C<sub>Ph-H</sub>, C<sub>d</sub>), no se observa (C<sub>Ph</sub>, C<sub>g</sub>), 121.51 (C<sub>Ph-H</sub>, C<sub>b</sub>). Los C del Rf no se observan.

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2212 (ν<sub>C≡N</sub>), 1597 (ν<sub>C=N</sub> Py). Anal. calculado para C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>AuCl<sub>2</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>: C 37.46, H 1.40, N 4.85; encontrado C 37.72, H 1.30, N 4.67.

**[Ag[AuPf{*p*-CN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Py-4}]<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) (15)**

En un matraz de fondo redondo de 50 mL se disuelve el complejo (13) (50 mg, 0.092 mmol) en 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco y se añade una disolución 0.0607 M de AgBF<sub>4</sub> en acetona seca (0.76 mL, 0.046 mmol). La mezcla se agita durante 90 minutos en ausencia de luz. Después la suspensión se concentra a vacío y se añade hexano, obteniendo un precipitado. El sólido se filtra con succión y se lava con hexano, obteniéndose un sólido blanco. Rendimiento de (15): 48 mg (40 %).

<sup>1</sup>H RMN (499.72 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, 298K): δ 8.82 (m, 4H, H<sub>a</sub> Py), 8.13 (s, 8H, H<sub>c</sub> y H<sub>d</sub>), 7.93 (m, 4H, H<sub>b</sub> Py).

<sup>19</sup>F RMN (470.15 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, 298K): δ -116.66 (m, 4F<sub>o</sub>), -151.81 and -151.86 (s, 4F, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), -159.22 (t, J = 19 Hz, 2F<sub>p</sub>), -164.10 (m, 4F<sub>m</sub>).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2213 (ν<sub>NC</sub>), 1614 (ν<sub>C=N</sub> Py). Anal. calculado para C<sub>36</sub>H<sub>16</sub>AgAu<sub>2</sub>BF<sub>14</sub>N<sub>4</sub>: C 33.70, H 1.26, N 4.37; encontrado C 33.31, H 1.23, N 4.21.

**[Ag[AuRf{*p*-CN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Py-4}]<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) (16)**

Se utiliza el mismo procedimiento que para el compuesto (15), pero usando el complejo (14) (40.5 mg, 0.070 mmol) y una disolución 0.0591 M de AgBF<sub>4</sub> en acetone (0,59 mL, 0.035 mmol). Rendimiento de (16): 44 mg (93 %).

<sup>1</sup>H RMN (499.72 MHz, acetona-*d*<sub>6</sub>, 298K): δ 8.78 (m, 4H, Ha Py), 8.11 (s, 8H, Hc y Hd), 7.87(m, 4H, Hb Py).

<sup>19</sup>F RMN (470.15 MHz, acetona-*d*<sub>6</sub>, 298K): δ -90.21 (m, 4Fo), -151.9(s, 4F, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), -116.87 (s, 2Fp).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2205 (ν<sub>NC</sub>), 1614 (ν<sub>C=N</sub> Py). *Anal.* calculado para C<sub>36</sub>H<sub>16</sub>AgAu<sub>2</sub>BCl<sub>4</sub>F<sub>10</sub>N<sub>4</sub>: C 32.05, H 1.20, N 4.15; encontrado C 31.92, H 1.09, N 3.94.

**[AuPf{*p*-CN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Py-4}AuPf<sub>3</sub>] (17)**

En un matraz de 100 mL se disuelven 34 mg de [AuPf{*p*-CN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Py-4}] (0.0622 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco. A continuación, se añade [AuPf<sub>3</sub>(tht)] (49 mg, 0.0622 mmol) disuelto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se agita durante una hora. Transcurrido este tiempo, se concentra la disolución hasta un volumen menor, se añade hexano y se enfría a -20 °C. Se obtiene un precipitado amarillo que se filtra en placa, se lava con hexano (3 × 5 mL) y se seca por succión. Rendimiento de (17): 54 mg (68 %).

Se obtuvieron cristales del complejo (17) por difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aptos para su estudio por difracción de rayos X. Todos los datos cristalográficos se recogen en el *apartado de Rayos X*.

<sup>1</sup>H RMN (499.73 MHz, acetona-*d*<sub>6</sub>, 298 K): δ 8.93 (m, 2H<sub>a</sub>), 8.23 (m, 2H<sub>b</sub>), 8.20 (m, 2H<sub>c</sub>), 8.13 (m, 2H<sub>d</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.67 MHz, acetona-*d*<sub>6</sub>, 298 K): δ 157.62 (NC, C<sub>h</sub>), 151.00 (C<sub>Ph-H</sub>, C<sub>a</sub>), 150.99 (C<sub>Ph</sub>, C<sub>e</sub>), 138.33 (C<sub>Ph</sub>, C<sub>f</sub>), 129.43 (C<sub>Ph-H</sub>, C<sub>c</sub>), 128.55 (C<sub>Ph-H</sub>, C<sub>d</sub>), no se observa (C<sub>Ph</sub>, C<sub>g</sub>), 125.63 (C<sub>Ph-H</sub>, C<sub>b</sub>). \*Los C del Pf prácticamente no se observan.

<sup>19</sup>F RMN (470.17 MHz, acetona-*d*<sub>6</sub>, 298 K): δ -116.68 (m, 2F<sub>o</sub>, Pf-Au<sup>I</sup>), -122.79 (m, 2F<sub>o</sub>, Pf-Au<sup>III</sup>), -124.43 (m, 4F<sub>o</sub>, Pf-Au<sup>III</sup>), -158.36 (t, J = 19.5 Hz, 2F<sub>p</sub>, Pf-Au<sup>III</sup>), -158.74 (t, J = 19.9 Hz, 1F<sub>p</sub>, Pf-Au<sup>III</sup>), -159.50 (t, J = 19.3 Hz, 1F<sub>p</sub>, Pf-Au<sup>I</sup>), -162.60 (m, 4F<sub>m</sub>, Pf-Au<sup>III</sup>), -163.62 (m, 2F<sub>m</sub>, Pf-Au<sup>III</sup>), -164.10 (m, 2F<sub>m</sub>, Pf-Au<sup>I</sup>).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2200 (ν<sub>C≡N</sub>), 1615 (ν<sub>C=N</sub> Py). *Anal.* calculado para C<sub>36</sub>H<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>F<sub>20</sub>N<sub>2</sub>: C 34.80, H 0.65, N 2.25; encontrado: C 34.68, H 0.60, N 2.17.

**[AuRf{*p*-CN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Py-4}AuRf<sub>3</sub>] (18)**

En un matraz de 100 mL se disuelven 28 mg de [AuRf{*p*-CN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Py-4}] (0.0485 mmol) en acetona. A continuación, se añade [AuPf<sub>3</sub>(tht)] (49 mg, 0.0622 mmol) disuelto en acetona y se agita durante una hora y media. Transcurrido este tiempo, la disolución se filtra, se concentra hasta un volumen menor, se añade hexano y se enfría a -20 °C. Se obtiene un precipitado blanco que se filtra en placa, se lava con hexano (3 × 5 mL) y se seca por succión. Rendimiento de (18): 42 mg (64 %).

<sup>1</sup>H RMN (499.72 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, 298 K): δ 8.94 (m, 2Ha), 8.22 (m, 2Hb), 8.19 (m, 2Hc), 8.13 (m, 2Hd).

<sup>19</sup>F RMN (470.17 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, 298 K): δ -90.20 (s, 2F<sub>o</sub>, Rf-Au<sup>I</sup>), -95.47 (quintete, J = 7.5 Hz, 2F<sub>o</sub>, Rf-Au<sup>III</sup>), -98.08 (t, J = 7.5 Hz, 4F<sub>o</sub>, Rf-Au<sup>III</sup>), -115.86 (s, 2F<sub>p</sub>, Rf-Au<sup>III</sup>), -116.18 (s, 1F<sub>p</sub>, Rf-Au<sup>III</sup>), -116.81 (s, 1F<sub>p</sub>, Rf-Au<sup>I</sup>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.67 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, 298 K): δ no se observa (NC, C<sub>h</sub>), 150.94 (C<sub>Ph-H</sub>, C<sub>a</sub>), 150.87 (C<sub>Ph</sub>, C<sub>e</sub>), 138.32 (C<sub>Ph</sub>, C<sub>f</sub>), 129.42 (C<sub>Ph-H</sub>, C<sub>c</sub>), 128.55 (C<sub>Ph-H</sub>, C<sub>d</sub>), no se observa (C<sub>Ph</sub>, C<sub>g</sub>), 125.65 (C<sub>Ph-H</sub>, C<sub>b</sub>). \*Los C del Rf no se observan.

<sup>1</sup>H RMN (499.72 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 8.86 (m, 2H), 7.86-7.66 (m, 6H).

<sup>19</sup>F RMN (470.17 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ -89.86 (s, 2F<sub>o</sub>, Rf-Au<sup>I</sup>), -94.93 (quintete, J = 7.5 Hz, 2F<sub>o</sub>, Rf-Au<sup>III</sup>), -97.82 (t, J = 7.5 Hz, 4F<sub>o</sub>, Rf-Au<sup>III</sup>), -112.98 (s, 2F<sub>p</sub>, Rf-Au<sup>III</sup>), -113.61 (s, 1F<sub>p</sub>, Rf-Au<sup>III</sup>), -114.57 (s, 1F<sub>p</sub>, Rf-Au<sup>I</sup>).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2211 (ν<sub>C≡N</sub>), 1618 (ν<sub>C=N</sub> Py). Anal. calculado para C<sub>36</sub>H<sub>8</sub>Au<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>F<sub>12</sub>N<sub>2</sub>: C 31.47, H 0.59, N 2.04; encontrado: C 31.26, H 0.59, N 1.95.

**[AuRf{*p*-CN(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Py-4}AuClRf<sub>2</sub>] (19)**

<sup>1</sup>H RMN (499.72 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 8.81 (m, 2Ha), 7.86-7.83 (m, 4H, 2Hb + 2Hc), 7.78 (m, 2Hd).

<sup>19</sup>F RMN (470.17 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ -89.85 (s, 2F<sub>o</sub>, Rf-Au<sup>I</sup>), -95.29 (s, 2F<sub>o</sub>, Rf-Au<sup>III</sup>), -96.96 (s, 2F<sub>o</sub>, Rf-Au<sup>III</sup>), -110.71 (s, 1F<sub>p</sub>, Rf-Au<sup>III</sup>), -112.59 (s, 1F<sub>p</sub>, Rf-Au<sup>III</sup>), -114.58 (s, 1F<sub>p</sub>, Rf-Au<sup>III</sup>).

b. Refinement data and extra details of the X-Ray structures**Tabla V.1.** Crystal data and structure refinements for complexes **1** and **2<sub>a</sub>**.

	[AuPf(CNPy-4) ( <b>1</b> )	[AuRf(CNPy-4) ( <b>2<sub>a</sub></b> )
Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> F <sub>5</sub> Au	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Au
Formula weight	468.14	501.04
Temperature/K	298.15	294
Crystal system	monoclinic	triclinic
Space group	Pc	P-1
a/Å	3.8166(6)	10.0232(5)
b/Å	12.7293(14)	11.4385(6)
c/Å	12.1037(8)	13.5702(7)
α/°	90	71.133(5)
β/°	94.088(10)	87.315(4)
γ/°	90	66.146(5)
Volume/Å <sup>3</sup>	586.53(12)	1340.13(13)
Z	2	4
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	2.651	2.483
μ/mm <sup>-1</sup>	12.595	11.399
F(000)	428	920
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.35 × 0.121 × 0.034	0.248 × 0.141 × 0.14
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	6.75 to 59.484	7.102 to 59.088
Index ranges	-4 ≤ h ≤ 5, -12 ≤ k ≤ 16, -11 ≤ l ≤ 16	-10 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	2349	10395
Independent reflections	1729 [R <sub>int</sub> = 0.0318, R <sub>sigma</sub> = 0.0667]	6239 [R <sub>int</sub> = 0.0661, R <sub>sigma</sub> = 0.0759]
Data/restraints/parameters	1729/59/181	6239/0/361
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.045	1.029
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0697, wR <sub>2</sub> = 0.1693	R <sub>1</sub> = 0.0483, wR <sub>2</sub> = 0.0927
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0894, wR <sub>2</sub> = 0.1843	R <sub>1</sub> = 0.0759, wR <sub>2</sub> = 0.1114
Largest diff. peak/hole / eÅ <sup>-3</sup>	3.65/-1.62	1.10/-1.79

**Tabla V.2.** Crystal data and structure refinements for complexes **2<sub>β</sub>** and **4**.

	[AuRf(CNPy-4)] ( <b>2<sub>β</sub></b> )	[Ag[AuRf(CNPy-4)] <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) ·0.5(Me <sub>2</sub> CO) ( <b>4</b> )
Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Au	C <sub>51</sub> H <sub>22</sub> Ag <sub>2</sub> Au <sub>4</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> F <sub>20</sub> N <sub>8</sub> O
Formula weight	501.04	2451.59
Temperature/K	294	294
Crystal system	orthorhombic	orthorhombic
Space group	P21212	Pbcn
a/Å	35.8917(7)	26.9355(9)
b/Å	38.9207(10)	13.2083(5)
c/Å	13.6252(3)	18.8465(6)
α/°	90	90
β/°	90	90
γ/°	90	90
Volume/Å <sup>3</sup>	19033.5(7)	6705.1(4)
Z	48	4
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	2.098	2.429
μ/mm <sup>-1</sup>	9.631	9.711
F(000)	11040	4512
Crystal size/mm <sup>3</sup>	? × ? × ?	0.248 × 0.154 × 0.093
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	6.482 to 59.556	6.71 to 59.5
Index ranges	-49 ≤ h ≤ 39, -38 ≤ k ≤ 49, -14 ≤ l ≤ 18	-20 ≤ h ≤ 37, -16 ≤ k ≤ 15, -24 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	88140	20339
Independent reflections	44775 [R <sub>int</sub> = 0.0642, R <sub>sigma</sub> = 0.1524]	7851 [R <sub>int</sub> = 0.0313, R <sub>sigma</sub> = 0.0431]
Data/restraints/parameters	44775/0/1971	7851/0/435
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.91	1.01
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0637, wR <sub>2</sub> = 0.1415	R <sub>1</sub> = 0.0520, wR <sub>2</sub> = 0.1011
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.1830, wR <sub>2</sub> = 0.1918	R <sub>1</sub> = 0.1129, wR <sub>2</sub> = 0.1289
Largest diff. peak/hole / eÅ <sup>-3</sup>	1.29/-1.61	1.06/-1.02

Suitable colorless single crystals of **1** and **2<sub>a</sub>** for X-ray Crystallography were obtained by slow diffusion of n-hexane in a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of the corresponding compound. Figures V.14 and V.15 show a view of the extended packing of **1** and **2<sub>a</sub>** respectively. Figure V.16 shows the asymmetric unit of **2<sub>a</sub>**.

Colorless crystals of **2<sub>β</sub>** were obtained by slow evaporation of a solution of **2** in dichloromethane/n-hexane. The structure has some disorder problems mostly affecting one molecule. However, the errors of the Au...Au distances are negligible. Figure V.17 shows the asymmetric unit of **2<sub>β</sub>**, with twelve different molecules ( $Z'=12$ ).

Suitable orange single crystals of **4** (Figure 4 and packing in ESI17) were obtained by diffusion, in the dark at room temperature, of a solution of AgBF<sub>4</sub> in acetone layered on top of a solution of complex **2** in dichloromethane. After 24 h, orange crystals had been formed at the interphase.

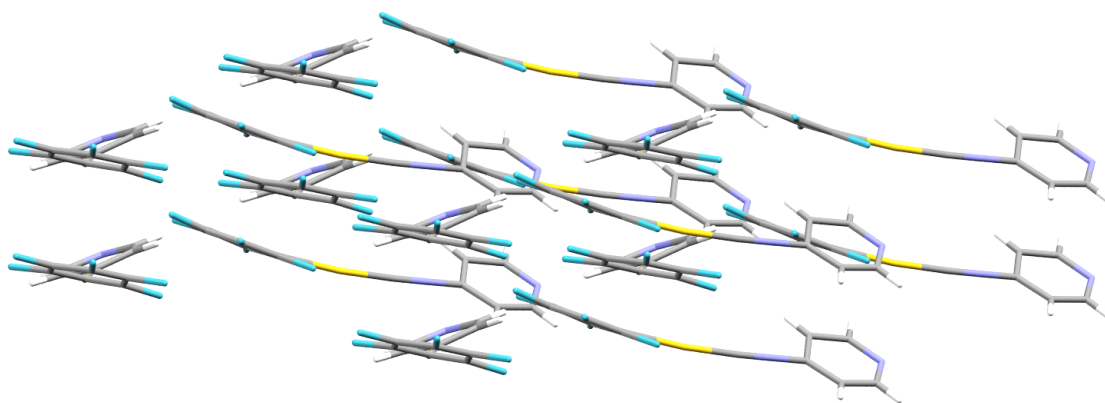


Figura V.14: Packing of complex **1**

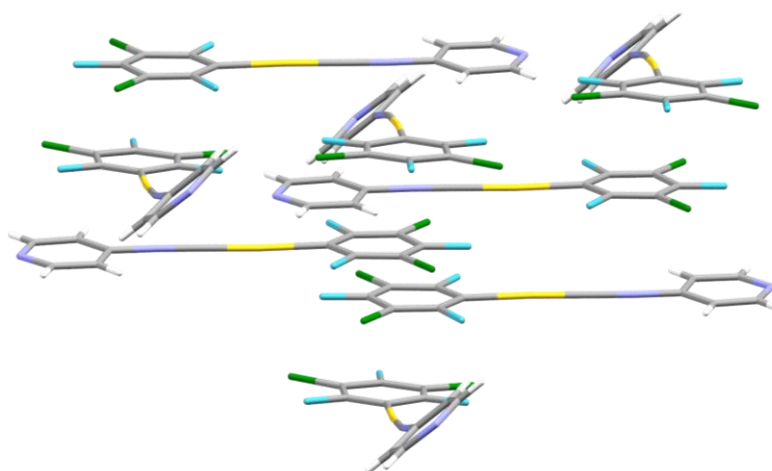
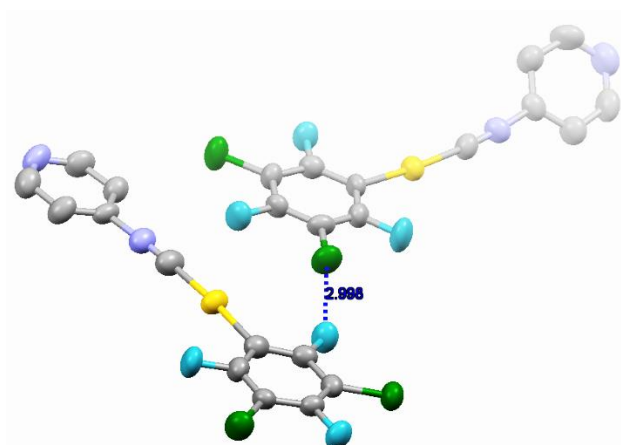
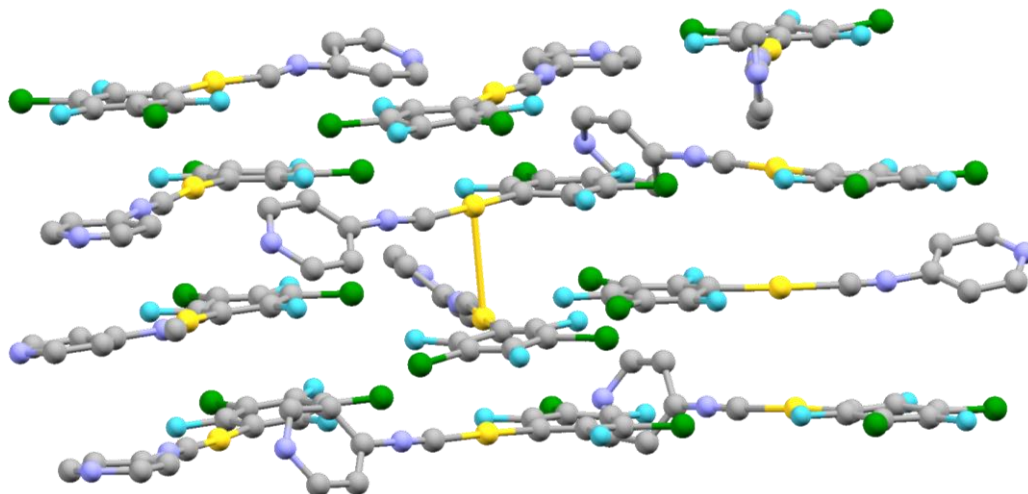


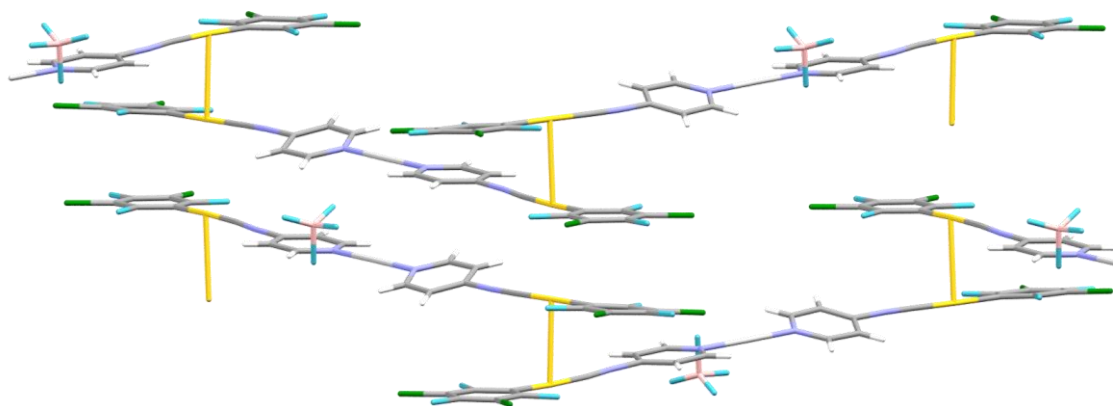
Figura V.15: Packing of complex **2<sub>a</sub>**



**Figura V.16:** Asymmetric unit for the X-Ray structure of [AuRf(CNPy-4)] (**2<sub>a</sub>**). Hydrogen atoms were omitted for clarity. The shortest F···Cl distance (2.998 Å) is highlighted.



**Figura V.17:** Asymmetric unit ( $Z'=12$ ) for the X-Ray structure of [AuRf(CNPy-4)] (**2<sub>b</sub>**). The shortest Au···Au distances are 3.2344(16) and 3.2768(16).



**Figura V.18:** Packing of complex **4**. Acetone molecules are omitted for clarity.

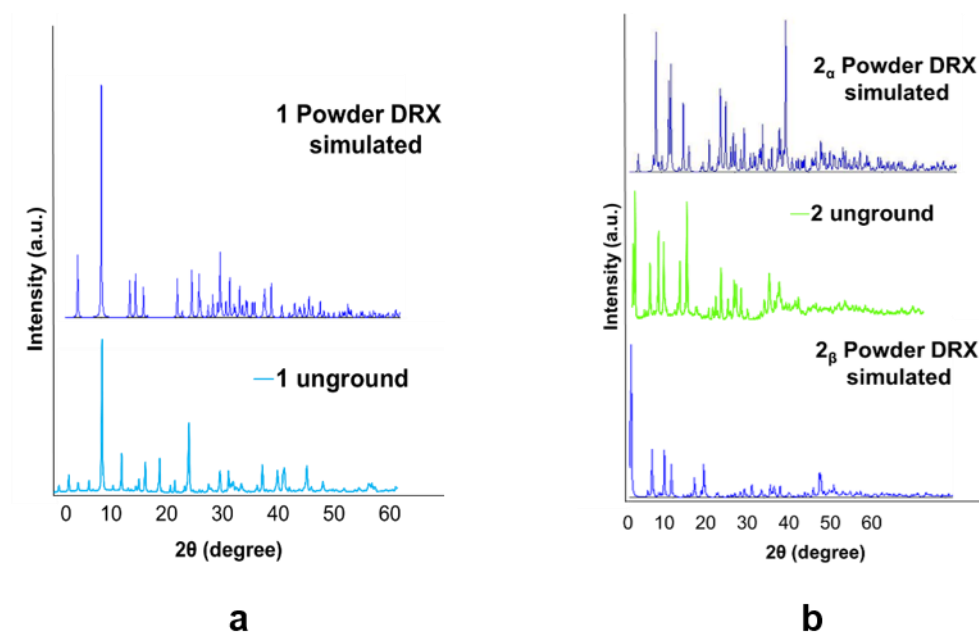


**Tabla V.3:** Datos Cristalográficos y Estructuras refinadas

	<b>13</b>	<b>17</b>	<b>19</b>
Empirical formula	C <sub>18</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> F <sub>5</sub> Au	C <sub>39.5</sub> H <sub>14</sub> Au <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> F <sub>20</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> F <sub>9</sub> Cl <sub>7</sub> Au <sub>2</sub>
Formula weight	544.23	1538.61	1209.47
Temperature/K	294	180.00(14)	294
Crystal system	monoclinic	triclinic	triclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	P-1	P-1
a/Å	10.4277(6)	9.3564(3)	9.9517(4)
b/Å	9.2420(5)	14.5293(6)	12.2149(7)
c/Å	17.2907(8)	19.2549(6)	15.1603(8)
α/°	90	107.794(3)	77.541(4)
β/°	100.751(5)	91.693(3)	72.311(4)
γ/°	90	108.620(3)	73.124(4)
Volume/Å <sup>3</sup>	1637.10(15)	2338.32(15)	1663.61(16)
Z	4	2	2
ρ <sub>calc</sub> /g/cm <sup>3</sup>	2.208	2.185	2.414
μ/mm <sup>-1</sup>	9.042	6.781	9.449
F(000)	1016.0	1444.0	1120.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.253 × 0.131 × 0.053	0.354 × 0.153 × 0.062	0.224 × 0.102 × 0.038
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	6.676 to 59.312	6.708 to 58.996	7.042 to 59.126
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 12, -9 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 23	-11 ≤ h ≤ 9, -19 ≤ k ≤ 19, -18 ≤ l ≤ 26	-13 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 14, -18 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	8149	16529	11481
Independent reflections	3881 [R <sub>int</sub> = 0.0325, R <sub>sigma</sub> = 0.0545]	10612 [R <sub>int</sub> = 0.0456, R <sub>sigma</sub> = 0.0980]	7563 [R <sub>int</sub> = 0.0491, R <sub>sigma</sub> = 0.1148]
Data/restraints/parameters	3881/0/235	10612/0/640	7563/0/451
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.043	1.092	1.041
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0362, wR <sub>2</sub> = 0.0495	R <sub>1</sub> = 0.0666, wR <sub>2</sub> = 0.1422	R <sub>1</sub> = 0.0679, wR <sub>2</sub> = 0.1235
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.0710, wR <sub>2</sub> = 0.0630	R <sub>1</sub> = 0.1048, wR <sub>2</sub> = 0.1654	R <sub>1</sub> = 0.1451, wR <sub>2</sub> = 0.1655
Largest diff. peak/hole / eÅ <sup>-3</sup>	0.57/-0.70	1.92/-2.04	1.78/-1.35

**c. Powder X-Ray Diffraction Patterns**

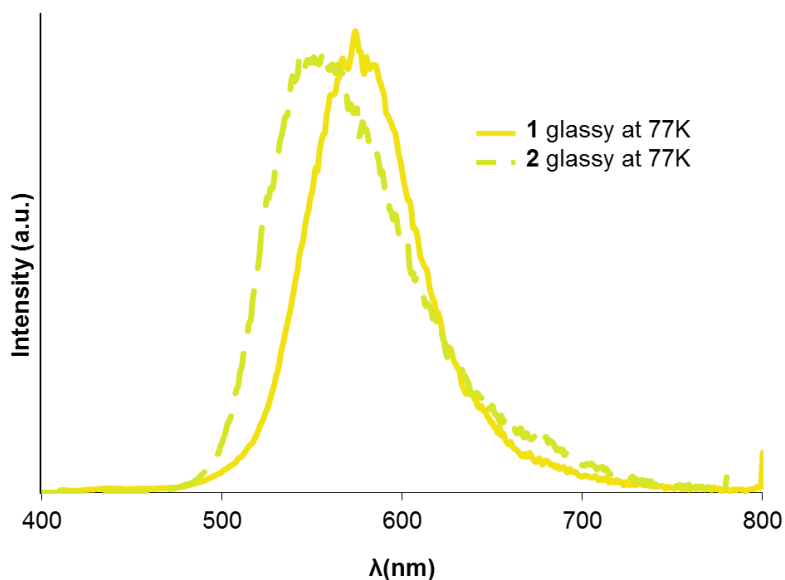
Figure V.19 show the comparison of the PXRD patterns obtained experimentally for the unground material and the simulated one with the single-crystal X-Ray structures for complexes **1** and **2** respectively.



**Figure V.19:** a) Above: simulated PXDR pattern for **1**. Bellow: PXDR for the unground product. b) Above: simulated PXDR pattern for **2<sub>a</sub>**. Middle: PXDR for the unground bulk product obtained. Below: simulated PXDR pattern for **2<sub>b</sub>**.

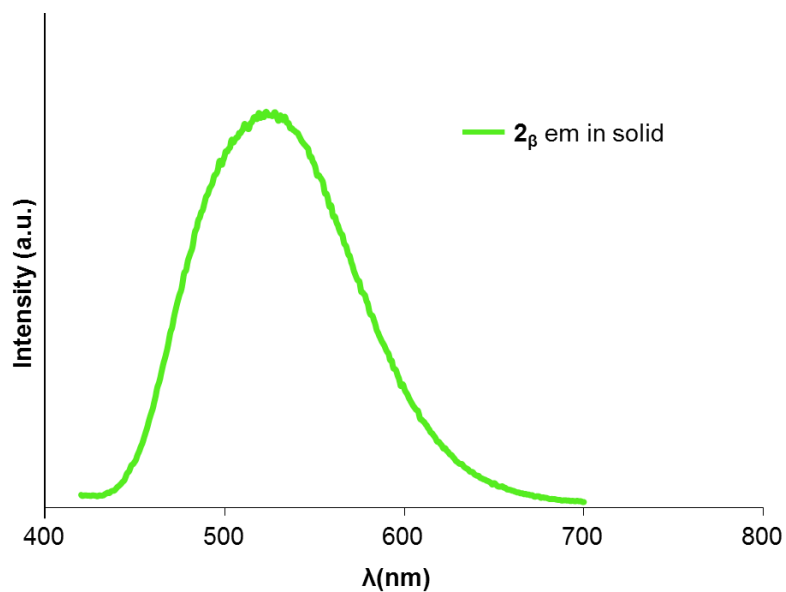
### d. Photophysical Properties

#### d.1) Emission spectra in glassy matrix



**Figura V.20:** Emission spectra of [AuAr(CNPy-4)] (**1** and **2**) in glassy state at 77 K

#### d.2) Emission spectrum of $2_{\beta}$



**Figura V.21:** Emission spectrum of [AuRf(CNPy-4)] unground enriched in polymorph  $2_{\beta}$  ( $\lambda_{exc} = 387$  nm).

## d.3) Emission, excitation and lifetimes data

**Table V.4:** Excitation and emission data (nm) before and after grinding (solid state, 298 K) for the complexes **1-4**.

Comp <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{exc}}$	$\lambda_{\text{emis}}$	$\Phi$ (%)	$\tau_{\text{av}}^{\text{c}}$ (ns)	$\tau_{\text{n}}^{\text{d}}; A_{\text{n}}^{\text{e}}$
<b>1 u</b>	343	434	21.0	9.65	$\tau_1 = 1.76; A_1 = 0.41$ $\tau_2 = 10.56; A_2 = 0.59$
<b>1 g</b>	390	540	18.0	677	$\tau_1 = 161.59; A_1 = 0.29$ $\tau_2 = 724.23; A_2 = 0.71$
<b>1*</b>	401	575	-	712	$\tau_1 = 712$
<b>2<sub>u</sub> u</b>	343 <sup>b</sup> , 387	497	9.9	267	$\tau_1 = 22.25; A_1 = 0.03$ $\tau_2 = 267.48; A_2 = 0.97$
<b>2 g</b>	397	557	15.9	488	$\tau_1 = 57.78; A_1 = 0.03$ $\tau_2 = 489.60; A_2 = 0.97$
<b>2*</b>	391	557	-	793	$\tau_1 = 793$
<b>3 u</b>	387	600	2.4	441	$\tau_1 = 71.02; A_1 = 0.11$ $\tau_2 = 448.12; A_2 = 0.89$
<b>3 g</b>	399	580	5.2	466	$\tau_1 = 82.74; A_1 = 0.14$ $\tau_2 = 476.58; A_2 = 0.86$
<b>4 u</b>	387	623	42.0	326	$\tau_1 = 326$
<b>4 g</b>	387	620	52.0	388	$\tau_1 = 388$

<sup>a</sup> Unground (**u**) or ground (**g**). <sup>b</sup> Most intense peak. <sup>c</sup> Average lifetime:  $\tau_{\text{av}} = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2 + \dots) / (A_1\tau_1 + A_2\tau_2 + \dots)$ . <sup>d</sup>  $\tau_{\text{n}}$  = Natural lifetime. <sup>e</sup>  $A_{\text{n}}$  = Intensity coefficients. \* Glassy state at 77 K.

**Table V.5:** Excitation and emission data (nm) before and after grinding (solid state, 298 K) for the complexes **6-9**.

Compuesto	$\lambda_{\text{exc}}$	$\lambda_{\text{emis}}$	$\Phi$ (%)	$\tau_{\text{av}}^{\text{c}}$ (ns)	$\tau_{\text{n}}$ (ns)
<b>6 u</b>	337 <sup>a</sup> , 391	484 <sup>a</sup> , 528	10.5	5.16	$\tau_1 = 1.18$ (484); $A_1 = 0.34$ $\tau_2 = 5.59$ (484); $A_2 = 0.66$
<b>6 g</b>	361	502	0.1	394	$\tau_1 = 394.27$
<b>7 u</b>	373	505	12.3	1188	$\tau_1 = 160.81$ ; $A_1 = 0.10$ $\tau_2 = 1203.47$ ; $A_2 = 0.90$
<b>7 g</b>	373	505	4.3	1200	$\tau_1 = 267.10$ ; $A_1 = 0.07$ $\tau_2 = 1215.99$ ; $A_2 = 0.93$
<b>8 u</b>	335	477	6.6	796	$\tau_1 = 129.31$ ; $A_1 = 0.08$ $\tau_2 = 805.54$ ; $A_2 = 0.92$
<b>8 g</b>	341	480	0.3	882	$\tau_1 = 152.91$ ; $A_1 = 0.07$ $\tau_2 = 891.40$ ; $A_1 = 0.93$
<b>9 u</b>	341,380 <sup>a</sup>	472 <sup>a</sup> , 540	4.9	701(472) 0.50(540)	$\tau_1 = 119.97$ (472); $A_1 = 0.10$ $\tau_2 = 712.24$ (472); $A_2 = 0.90$ $\tau_1 = 0.42$ (540); $A_1 = 0.16$ $\tau_2 = 0.50$ (540); $A_2 = 0.51$ $\tau_3 = 0.54$ (540); $A_3 = 0.33$
<b>9 g</b>	365	472	7.7	578	$\tau_1 = 100.10$ (472); $A_1 = 0.11$ $\tau_2 = 588.10$ (472); $A_2 = 0.89$

u = sin moler; g = molido. <sup>a</sup> pico más intenso. <sup>c</sup> Average lifetime:  $\tau_{\text{av}} = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2 + \dots) / (A_1\tau_1 + A_2\tau_2 + \dots)$ . <sup>d</sup>  $\tau_{\text{n}}$  = Natural lifetime. <sup>e</sup>  $A_{\text{n}}$  = Intensity coefficients.

**Table V.6:** Excitation and emission data (nm) before and after grinding (solid state, 298 K) for the complexes **5**, **10** y **11**.

Compuesto	$\lambda_{\text{exc}}$	$\lambda_{\text{emis}}$	$\Phi$ (%)	$\tau_{\text{av}}^{\text{c}}$ (ns)	$\tau_{\text{n}}$ (ns)
<b>5 u<sup>b</sup></b>	397	459	-		-
<b>5 g<sup>b</sup></b>	393	459	-		-
<b>5 u<sup>c</sup></b>	350	445	-		-
<b>5 g<sup>c</sup></b>	343 <sup>a</sup> , 365	441	-		-
<b>10 u<sup>b</sup></b>	379	466	0.5	38662	$\tau_1 = 416.98$ (466); $A_1 = 0.07$ $\tau_2 = 3889.55$ (466); $A_2 = 0.93$
<b>10 g<sup>b</sup></b>	382	452	3.9	4746	$\tau_1 = 448.63$ (458); $A_1 = 0.05$ $\tau_2 = 4767.36$ (458); $A_2 = 0.95$
<b>10 u<sup>c</sup></b>	379	451	-		$\tau_1 = 31906.33$ (451)
<b>10 g<sup>c</sup></b>	337	466	-		$\tau_1 = 1408.32$ (466)
<b>11 u<sup>b</sup></b>	389	549	3.5	160	$\tau_1 = 2.30$ (549); $A_1 = 0.12$ $\tau_2 = 160.37$ (549); $A_2 = 0.88$
<b>11 g<sup>b</sup></b>	384	573	3.9	3810	$\tau_1 = 416.98$ (573); $A_1 = 0.18$ $\tau_2 = 3889.55$ (573); $A_2 = 0.82$
<b>11 u<sup>c</sup></b>	389	460	-	15617	$\tau_1 = 2548.23$ (460); $A_1 = 0.06$ $\tau_2 = 15751.66$ (460); $A_2 = 0.94$
<b>11 g<sup>c</sup></b>	387 <sup>a</sup> , 410	469, 498 <sup>a</sup>	-	14025	$\tau_1 = 2745.87$ (498); $A_1 = 0.11$ $\tau_2 = 14293.20$ (498); $A_2 = 0.89$

u = sin moler; g = molido. <sup>a</sup> Pico más intenso, <sup>b</sup> Medida a 298 K; <sup>c</sup> Medida a 77 K. <sup>e</sup> Average lifetime:  $\tau_{\text{av}} = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2 + \dots) / (A_1\tau_1 + A_2\tau_2 + \dots)$ . <sup>d</sup>  $\tau_{\text{n}}$  = Natural lifetime. <sup>e</sup>  $A_{\text{n}}$  = Intensity coefficients.

### e. Computacional Section

Density functional theory (DFT) calculations reported in this work were carried out using the dispersion corrected hybrid functional  $\omega$ B97X-D developed by Head-Gordon and Chai,<sup>9</sup> and the Gaussian09 software.<sup>10</sup> The choice of this level of theory is based on the satisfactory results obtained in previous theoretical studies.<sup>11</sup> C, B and H atoms were described using the double- $\zeta$  basis set 6-31G(d,p), whereas the same basis set plus diffuse functions was employed to describe the more electronegative N, Cl and F atoms. Au and Ag metals were described using the effective core potential LANL2DZ<sup>12</sup> including f-polarization functions (exponents: 1.050 for Au, 1.611 for Ag).<sup>13</sup>

Time Dependent DFT (TD-DFT) calculations were performed to obtain singlet excitation energy levels for the hexagold structures (at ground state) of [AuRf(CNPy-4)]<sub>6</sub> collected in Figure III.19. The geometries were taken from the X-Ray structures of complexes **2a** and **4** respectively. The TD-DFT calculations are qualitatively consistent with the experimental results. Note that the absence of full optimization of the crystalline structures limits the quantitative accuracy of these calculations.

Population analysis using *Chemissian* was used in order to quantify the % of participation of each part of the molecule in the corresponding MOs collected in Figure III.19.

<sup>9</sup> J.-D. Chai and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 6615–6620.

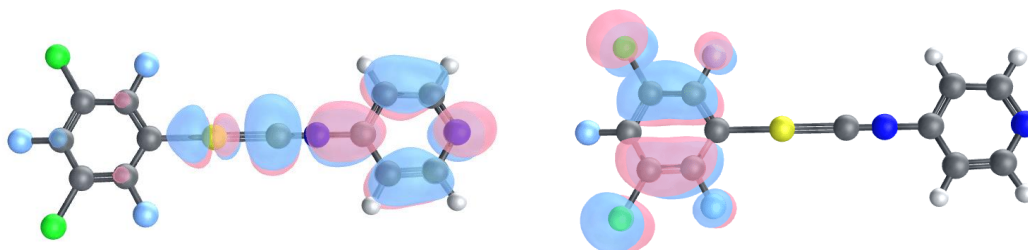
<sup>10</sup> Gaussian 09, Revision E.01, Frisch, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, 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, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

<sup>11</sup> M. N. Peñas-Defrutos, C. Bartolomé, M. García-Melchor and P. Espinet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 3501–3505.

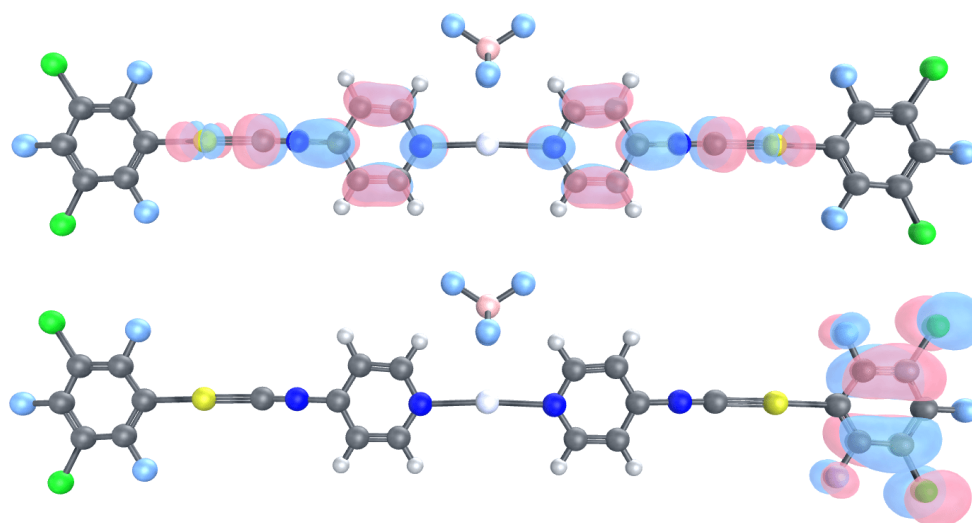
<sup>12</sup> P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 270–283. b) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 299–310.

<sup>13</sup> A. W. Ehlers, M. Biihme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Hijllwarth, V. Jonas, K. F. Kiihler, R. Stegmann, A. Veldkamp and G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **208**, 111–114.

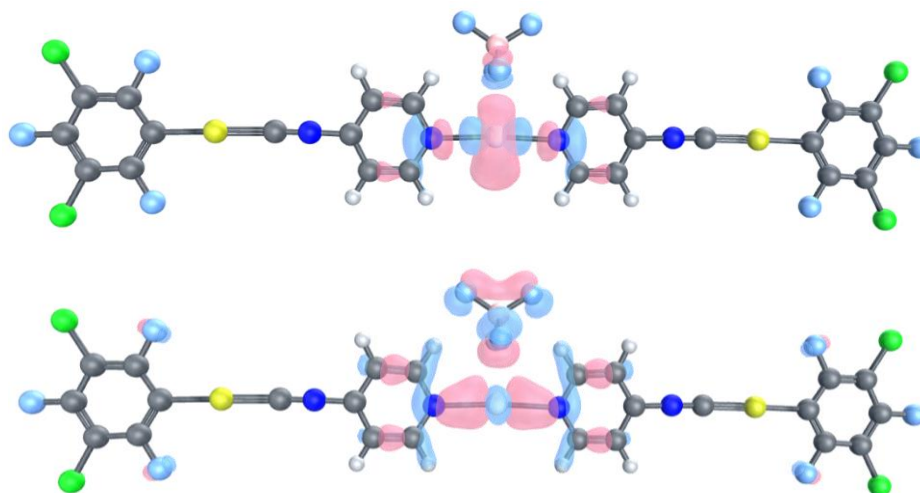
## e.1) Selected relevant Molecular Orbitals (MO)



**Figure V.22:** Frontier Orbitals (isovalue = 0.07) of [Au(C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-3,5)(CNPy-4)] (2). Left: LUMO; Right: HOMO.

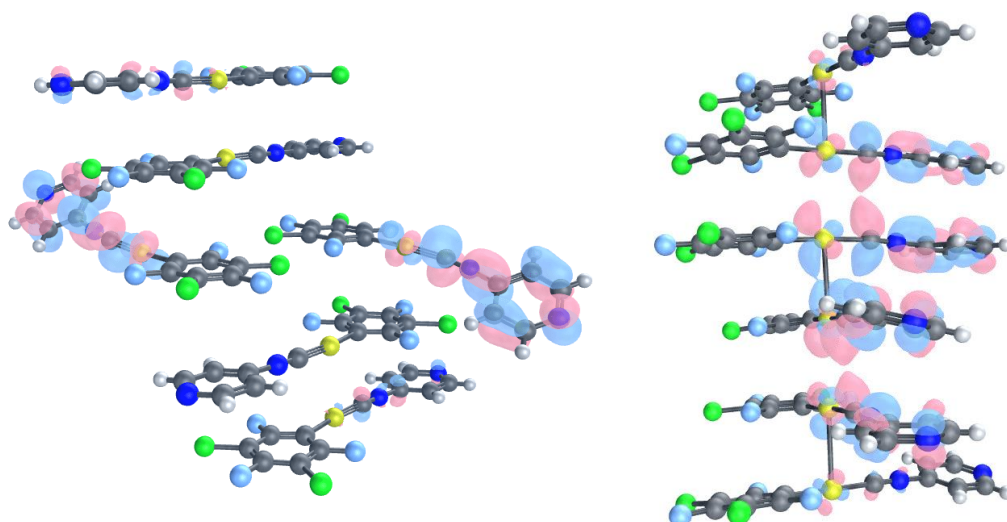


**Figure V.23:** Frontier Orbitals (isovalue = 0.07) of [Ag[Au(C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>-3,5)(CNPy-4)]<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) (4). Above: LUMO; Below: HOMO. No significant silver contribution can be observed in both cases.

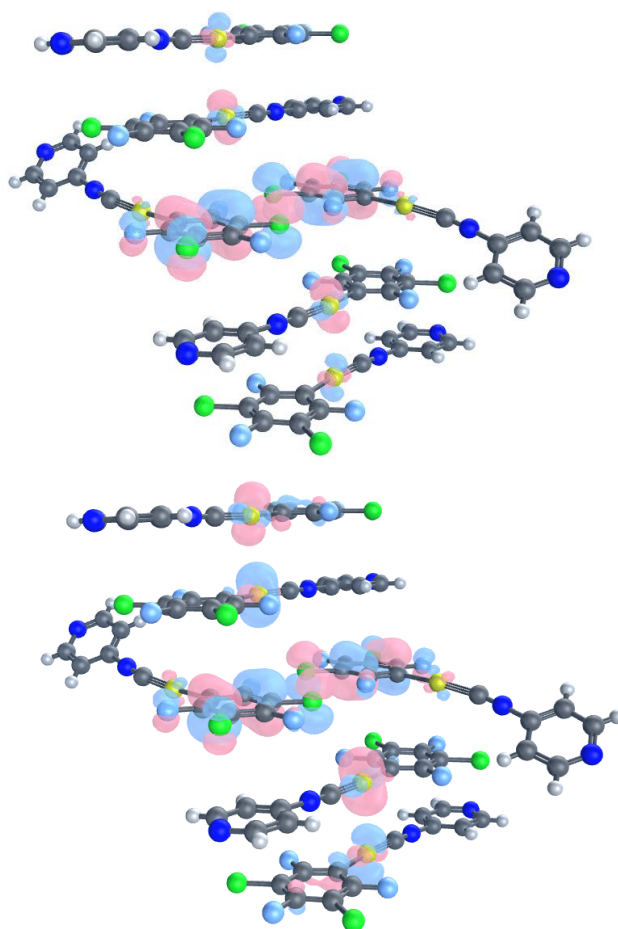


**Figure V.24:** Selected Occupied Molecular Orbitals (isovalue = 0.10) of complex (4). Above: HOMO-6, is the highest orbital with significant silver contribution; Below: bonding orbital between Ag and the nitrogen atoms of the pyridine moieties.

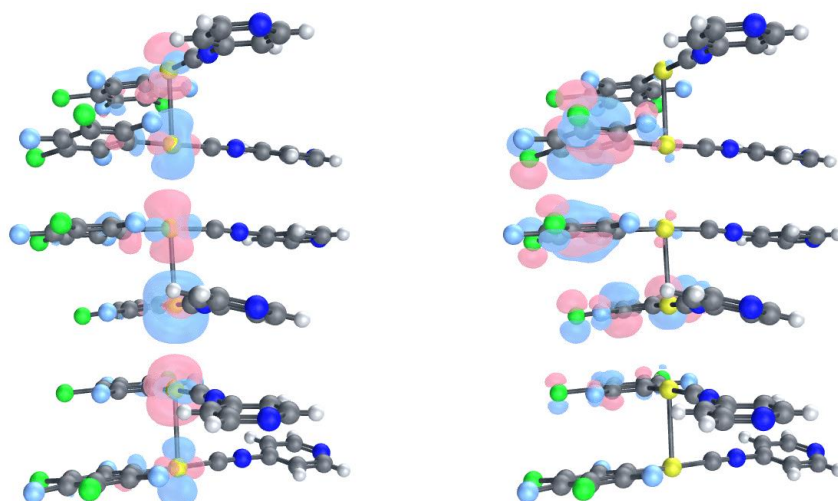




**Figure V.25:** Lowest Unoccupied Molecular Orbitals, LUMOs, (isovalue = 0.07) of six ArRf(CNPY-4) fragments taken from X-Ray structures of compounds **2a** (left) and **4** (right).



**Figure V.26:** Occupied Molecular Orbitals (isovalue = 0.07) of the selected fragment of the structure of **2a**. HOMO (left) and HOMO-1 (right). Both orbitals are almost identical.



**Figure V.27:** Occupied Molecular Orbitals (isovalue = 0.07) of the selected fragment of the structure of **4**. HOMO (left) and HOMO-1 (right). Both orbitals are completely different.

## e.2) Rest of relevant data

**Table V.7:** Energies and oscillator strengths (f) for ten Singlet Excited States calculated by TD-DFT on the selected fragments of the structures of **2<sub>a</sub>** and **4**.

Excited State	Complex 2		Complex 4	
	E (eV)	f*	E (eV)	f
<b>1</b>	<b>4.6006</b>	<b>0.5568</b>	<b>3.5608</b>	<b>0.7942</b>
<b>2</b>	4.6117	0.0000	3.8817	0.0002
<b>3</b>	4.7875	0.0000	4.1620	0.0716
<b>4</b>	4.7876	0.0099	4.3121	0.0023
<b>5</b>	4.8111	0.0178	4.3613	0.0278
<b>6</b>	4.8113	0.0000	4.3924	0.0215
<b>7</b>	4.9484	0.0000	4.4189	0.0120
<b>8</b>	4.9485	0.0048	4.4316	0.0015
<b>9</b>	4.9562	0.0000	4.4691	0.0023
<b>10</b>	4.9602	0.0133	4.5038	0.0259

**Table V.8:** Composition of the first Excited State calculated for structures **2<sub>a</sub>** and **4**. Orbital transitions and their corresponding coefficients. Note that the HOMO and LUMO are orbitals number 510 and 511 respectively.

	Transitions	Coefficients
Excited State 1 of complex <b>2</b>	497 → 514	0.14721
	498 → 513	-0.15891
	501 → 513	-0.11243
	502 → 514	-0.12318
	505 → 513	-0.21549
	506 → 514	0.19701
	507 → 514	0.26948
	508 → 513	0.15517
	509 → 513	0.23009
	510 → 514	-0.13202
Excited State 1 of complex <b>4</b>	497 → 512	-0.10886
	501 → 512	0.12238
	<b>510 → 511</b>	<b>0.59311</b>

Strong participation of the HOMO → LUMO transition in complex **4**, in bold.

**Table V.9.** Contribution (%) of the haloaryl (Rf) groups, isocyanide ligands and gold centres in the Molecular Orbitals collected in Figure III.19.

	<b>Rf</b>	<b>CNPy</b>	<b>Au</b>
<b>HOMO (2)</b>	91	1	<b>8</b>
<b>LUMO (2)</b>	8	83	9
<b><math>\sigma^*</math>-HOMO (4)</b>	19	2	<b>79</b>
<b>LUMO (4)</b>	6	76	18

\* Cartesian coordinates of all the calculated species (opt. = optimized geometry): CNPy-4(opt.), [AuRf(CNPy-4)] (opt.), [Ag[AuRf(CNPy-4)]<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) (opt.), [AuRf(CNPy-4)]<sub>6</sub> (4, from X-Ray), [AuPf(CNPy-4)] (opt.) and [AuRf(CNPy-4)]<sub>6</sub> (2<sub>a</sub>, from X-Ray), are described in the Electronic Supplementary Information (ESI) from the article with DOI: 10.1039/c9dt01618j.

## V.2.2. Parte experimental Capítulo III

### a. Synthesis and characterization of the compounds

#### a.1) Síntesis de los complejos Xililisocianuro de Rh(I)

\*Algunas secciones han sido adaptadas desde el Electronic Supplementary Information (ESI) del artículo con DOI: 10.1039/c9cc01377f.

$[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ,<sup>14</sup>  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ ,<sup>15</sup> y 2-(6-(4-isocianofenoxi) hexiloxi) -3,6,7,10,11-pentaquisiloxitrifenileno (**9**, **CNLD-1**),<sup>16</sup> se prepararon de acuerdo con los procedimientos de la bibliografía.

#### **$[\text{Rh}(\text{CNXylyl})_4](\text{BF}_4)$ (**1**)**

Xylylisocyanide (132 mg, 1.01 mmol) in dry dichloromethane (20 mL) was added slowly to a solution of  $[\text{Rh}(\text{COD})_2](\text{BF}_4)$  (100 mg, 0.246 mmol) in dry dichloromethane (10 mL) and the mixture was stirred at room temperature for 1h. The solution was concentrated by evaporation under reduced pressure and precipitated with diethyl ether (10 mL). The yellow solid was washed with diethyl ether. Yield: 155 mg (88 %).

Suitable single crystals of **1** (Figure 1, below) for X-ray Crystallography were obtained layering diethyl ether in a solution of the compound in chloroform at 250 K.

$^1\text{H}$  NMR (499.72 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.31 (m, 4H,  $H_p$ ), 7.19 (m, 8H,  $H_m$ ); 2.46 (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{19}\text{F}$  NMR (470.15 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  -154.51 ( $^{10}\text{BF}_4$ ), -154.56 ( $^{11}\text{BF}_4$ ).

$^{13}\text{C}$  { $^1\text{H}$ } NMR (125.67 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  148.20 (4C, Rh-CN), 135.30 (8C,  $C_{Ph}\text{-Me}$ ), 130.44 (4C,  $C_{Ph}\text{-H}_p$ ), 128.55 (8C,  $C_{Ph}\text{-H}_m$ ), 125.94 (4C,  $C_{Ph}\text{-N}$ ), 18.78 (8C,  $\text{CH}_3$ ).

IR (ATR, neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2129 ( $\nu_{\text{CNXylyl}}$ ), 1046-1031 ( $\nu_{\text{BF}_4^-}$ ). MS (MALDI-TOF):  $m/z$ : calcd for  $[\text{M}^+-\text{BF}_4^-]$  ( $\text{M}^+ = \text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Rh}^+$ ): 627.1990; found: 627.1998; *Anal.* calcd for  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{BF}_4\text{N}_4\text{Rh}$ : C 60.52, H 5.08, N 7.84; found C 60.31, H 5.00, N 7.61.

<sup>14</sup> G. Giordano and R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.*, 1990, **28**, 88–90.

<sup>15</sup> T. G. Schenck, J. M. Downes, C. R. C. Milne, P. B. Mackenzie, H. Boucher, J. Whelan, and B. Bosnich, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 2334–2337.

<sup>16</sup> E. Tritto, R. Chico, J. Ortega, C. L. Folcia, J. Etxebarria, S. Coco, P. Espinet, *J. Mater. Chem. C.*, 2015, **3**, 9385–9392.

**[Rh(CNXylyl)<sub>4</sub>][Au(CN)<sub>2</sub>] (2)**

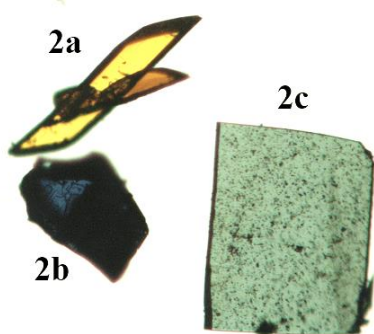
Potassium dicyanoaurate(I) (24.2 mg, 0.084 mmol) was dissolved in acetone (10 mL) and was added dropwise to a yellow solution of **1** (50.0 mg, 0.070 mmol) in 20 mL of acetone. The mixture was stirred at room temperature for 1 h and the solution darkened. The solvent was evaporated under reduced pressure and the purple solid obtained was washed with distilled water (3 × 10 mL) and then with diethyl ether (2 × 5 mL). Yield: 50 mg, (82 %).

<sup>1</sup>H NMR (499.72 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 298 K): δ 7.32 (m, 4H, *H<sub>p</sub>*), 7.21 (m, 8H, *H<sub>m</sub>*); 2.49 (s, 24H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (125.67 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 298 K): δ 150.21 (2C, Au–CN), 149.04 (4C, Rh–CN), 135.47 (8C, *C<sub>Ph</sub>*–Me), 129.97 (4C, *C<sub>Ph</sub>*–*H<sub>p</sub>*), 128.27 (8C, *C<sub>Ph</sub>*–*H<sub>m</sub>*), 126.33 (4C, *C<sub>Ph</sub>*–N), 18.66 (8C, CH<sub>3</sub>).

IR (ATR, neat, cm<sup>-1</sup>): 2133 (νCN<sub>Xylyl</sub>-Rh), 2193 (νCN-Au). MS (MALDI-TOF): *m/z*: calcd [*M*<sup>+</sup>-(Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>)] (*M*<sup>+</sup> = C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>Rh<sup>+</sup>): 627.1990; found: 627.201 *Anal.* calcd for C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>AuN<sub>6</sub>Rh: C 52.07, H 4.14, N 9.59; found C 51.81, H 3.99, N 9.45.

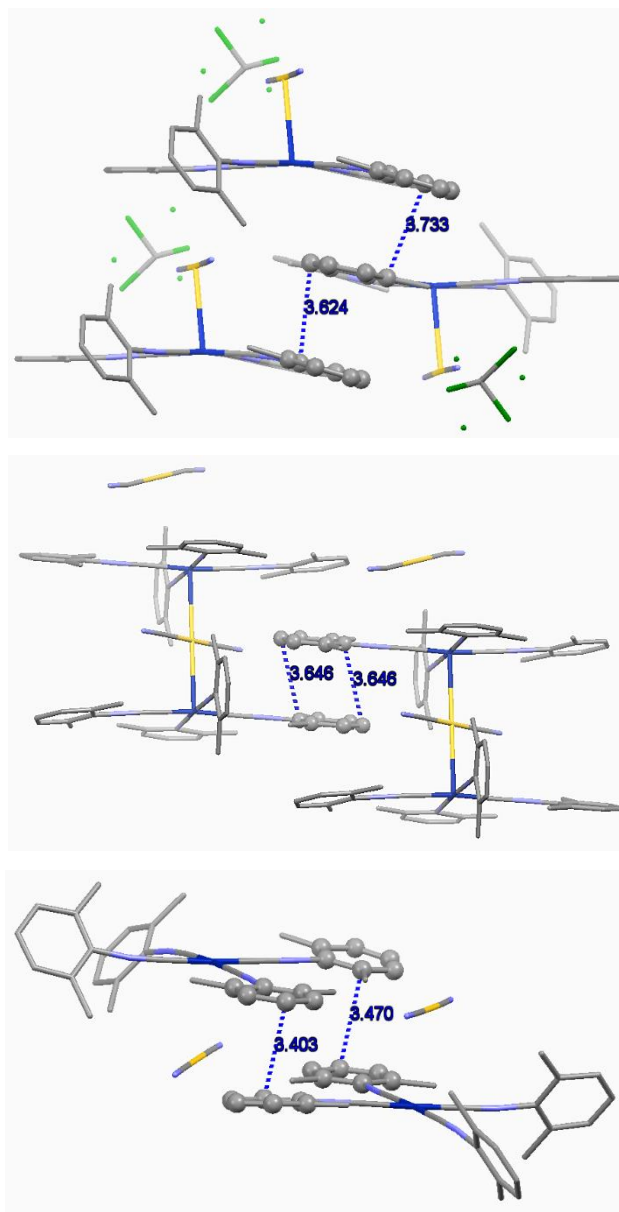
The different crystals of **2** were studied by X-Ray diffraction (Figure IV.10). A photograph with single crystals of each polymorph were shown in Figure V.28. Examples of *Inter*-unit π-π stacking interactions are collected in Figure V.29.



**Figure V.28:** Microphotograph of single crystals of **2a**, **2b** and **2c**.

- **2a**: orange crystals were obtained slow diffusion of diethyl ether into a concentrated solution of the compound in chloroform at 250 K.
- **2b**: deep blue crystals were obtained slow evaporation at room temperature of a solution of the compound in a solvent mixture with acetone and *n*-heptane at room temperature.

- **2c**: deep green crystals were obtained by slow diffusion of *n*-hexane into diluted solution of the compound in dichloromethane at room temperature.



**Figure V.29:** Extended structures of **2a** (above, left), **2b** (above, right) and **2c** (below). *Inter-unit  $\pi$ - $\pi$  stacking distances in Å.*

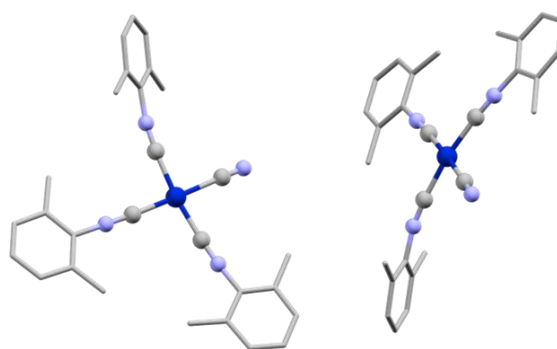
### **[Rh(CNXylyl)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Au(CN)<sub>2</sub>][Au<sub>2</sub>(CN)<sub>3</sub>] (**3**)**

During the crystallization of **2a** by slow diffusion of diethyl ether into a concentrated solution of [RhL<sub>4</sub>][Au(CN)<sub>2</sub>] (**2**) in chloroform at 250 K purple crystals of **3** suitable for X-ray diffraction appeared as a byproduct after several days. The structure is depicted in Figure IV.12.

**[Rh(CN)(CNXylyl)<sub>3</sub>] (4)**

NaCN (5.0 mg, 0.110 mmol) was added to a solution of [Rh(CNXylyl)<sub>4</sub>]Cl<sup>17</sup><sub>cruzar</sub> (35.0 mg, 0.053 mmol) in acetone (20 mL) with a few drops of added water. The mixture was stirred at room temperature for 30 minutes. Then, the solution was filtered to remove NaCl and evaporated to dryness. The green solid was washed with *n*-hexane to remove free CNXylyl (2 × 5 mL) and extracted with 10 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Then, *n*-hexane (10 mL) was added and the solution was concentrated in vacuum and cooled to −20 °C. The yellow solid obtained was filtered, washed with *n*-hexane (3 × 5 mL) and vacuum dried. Yield: 22 mg (80 %).

Suitable yellow single crystals of **4** (Figure V.30) for X-ray Crystallography were obtained by slow evaporation of a diethyl ether solution of the compound.



**Figure V.30:** X-ray structure of **4** in balls and sticks view. The asymmetric unit contains two slightly different molecules.

<sup>1</sup>H NMR (499.72 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 298 K): δ 7.24 (m, 3H, *H<sub>p</sub>*), 7.15 (m, 6H, *H<sub>m</sub>*), 2.49 (br, 18H, *CH*<sub>3</sub>).

IR (ATR, neat, cm<sup>−1</sup>): 2178 (ν<sub>CN-Rh</sub>), 2117 (ν<sub>CNXylyl-Rh</sub>), 2105 (ν<sub>CNXylyl-Rh</sub>). MS (MALDI-TOF): *m/z*: calcd [*M*<sup>+</sup>-(CN<sup>−</sup>)] (*M*<sup>+</sup> = C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>Rh): 496.1260; found: 496.1276; *Anal.* calcd for C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>Rh: C 64.37, H 5.21, N 10.72; found C 64.21, H 5.31, N 10.90.

<sup>17</sup> Y. Chen, K. Li, H. O. Lloyd, W. Lu, S. S.-Y. Chui, and C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 9968–9971.



## a.2) Síntesis de los ligandos arilisocianuro e isocianotrifenileno

**4-metilfenilisocianuro (p-tolilisocianuro, (CNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-*p*))<sup>18</sup> (6, L<sub>A</sub>)**

Se disuelven 4.3 g de p-metilanilina (40.1 mmol) en 30 mL de tolueno junto con 10 mL de ácido fórmico y se calienta a reflujo (110 °C) durante 1 hora. Después se añaden otros 10 mL de ácido fórmico y se calienta 1 h más a reflujo. Tras ese tiempo se lleva a sequedad en atmósfera de N<sub>2</sub>. Directamente el residuo obtenido (5.1 g, 37.72 mmol), se disuelve en 30 mL diclorometano seco y mediante embudo de adición se añade gota a gota una disolución de trifosgeno (4 g, 13.83 mol) en 15 mL de diclorometano seco. Tras la adición se mantiene en agitación 1 h a temperatura ambiente. Después se lleva a sequedad y el residuo se purifica por columna cromatográfica de sílica-gel empleando como eluyente una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexano (1:1).

Se obtiene un sólido viscoso amarillo pálido: 3.7 g (83 %)

<sup>1</sup>H NMR (499.72 MHz, CDCl<sub>3</sub> 298 K): δ 7.26 (m, 2H, *H<sub>o</sub>*), 7.18 (m, 2H, *H<sub>m</sub>*); 2.39 (s, 6H, 2x *CH*<sub>3</sub>).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2125 (ν<sub>CN</sub>).

**3,5-Dimetoxifenilformamida (7)**

Se disuelven 8 g de 3,5-dimetoxianilina (0.052 mol) en 40 mL de ácido fórmico y se calienta a reflujo (110 °C) durante 7 horas. Después se deja en agitación 1 noche a temperatura ambiente. Tras ese tiempo se lleva a sequedad y se disuelve el residuo verde-negruzco en CHCl<sub>3</sub> que se purifica mediante columna de sílica gel eluyendo en CHCl<sub>3</sub>. La disolución amarilla de la columna se concentra hasta sequedad, obteniendo sólido anaranjado claro que se recrystaliza en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Et<sub>2</sub>O. El precipitado se lava con Et<sub>2</sub>O (2 × 10 mL) y hexano (2 × 5 mL)

Se obtiene un sólido blanco: 7.5 g (79 %).

<sup>1</sup>H NMR (499.72 MHz, CDCl<sub>3</sub> 298 K): 2 isómeros no asignados: δ 8.67 (sancho, 1H, *CHO*), 8.33 (sancho, 1H, *CHO*); 8.12 (sancho, 1H, *NH*), 7.34 (sancho, 1H, *NH*'), 6.76 (sancho, 2H, *H<sub>I</sub>*), 6.31-6.19 (m, 4H, 1H<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>' + H<sub>1</sub>'), 3.79-3.75 (m, 6H, 2x *OCH*<sub>3</sub>).

<sup>18</sup> (a) I. Ugi, R. Meyr, *Chem. Ber.*, 1960, **93**, 239–248. (b) W. P. Weber, G. W. Gokel, I. Ugi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1972, **11**, 530–531.

**3,5-Dimetoxifenilisocianuro, (CNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OMe)<sub>2</sub>-3,5) (8, L<sub>C</sub>)**

En un matraz de dos bocas se añaden 4g de (7) en 60 mL de diclorometano seco con agitación vigorosa durante 30 minutos. Después se añaden 8.5 mL de Et<sub>3</sub>N y se tiene en agitación durante 10 minutos. La mezcla se pone en un baño de hielo a 0°C y mediante embudo de adición se añade una disolución de trifosgeno (2.4 g, 8.1 mmol) en 15 mL de diclorometano seco gota a gota. Tras la adición se quita el baño de hielo y la mezcla se agita durante 2 horas a temperatura ambiente. Se observa el precipitado de un sólido blanco en el matraz. Se añade agua destilada y se extrae varias veces con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y Et<sub>2</sub>O porque es parcialmente soluble en agua. La disolución anaranjada se seca con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se lleva a sequedad. El residuo se purifica mediante columna de sílica-gel (hexano/éter 3:1). Sólido blanco cristalino: 2.5 g (69 %).

<sup>1</sup>H NMR (499.72 MHz, CDCl<sub>3</sub> 298 K): δ 6.51 (d, J= 2.3Hz, 2H, *H<sub>o</sub>*), 6.47 (t, J = 2.3 Hz, 1H, *H<sub>p</sub>*); 3.78 (s, 6H, 2x *OCH<sub>3</sub>*).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.67 MHz, CDCl<sub>3</sub> 298 K): δ 163.54(1C, Rh-CN), 161.01 (2C, *C<sub>Ph</sub>*-O), 127.68 (1C, *C<sub>Ph</sub>*-N), 104.75 (2C, *C<sub>Ph</sub>*-*H<sub>o</sub>*), 102.08 (2C, *C<sub>Ph</sub>*-*H<sub>p</sub>*), 55.63 (2C, -OCH<sub>3</sub>).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2134 (ν<sub>CN</sub>). *Anal.* calcd for C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>: C 65.84, H 6.14, N 8.53; found C 66.25, H 5.59, N 8.45.

**5-((6-bromohexil)oxi)-3,5-dimetil-2-nitrobenceno (10)**

A una disolución de 3,5-dimetil-4-nitrofenol (3,5 g, 21 mmol) y 1,6-dibromohexano (3,6 g, 23 mmol) en butanona (100 ml) bajo nitrógeno, se añade K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3,9 g, 28,1 mmol). Después de calentar la mezcla a reflujo durante 48 h, se evapora el disolvente y se obtiene un residuo amarillo. Luego se añade agua (200 ml), el producto se extrae en diclorometano (2 x 50 ml) y se seca con MgSO<sub>4</sub>. La disolución se concentra, se añade éter dietílico y se lleva al congelador 1 noche a -22°C. Precipita un sólido amarillo verdoso que fue identificado como un dímero. El filtrado amarillo obtenido de lavar el dímero con éter dietílico, se evapora a vacío hasta sequedad y se recristaliza con hexano a -22°C 1 noche. Se obtuvieron cristales amarillos (4.74 g, 68% de rendimiento).

<sup>1</sup>H RMN (499.72 MHz, CDCl<sub>3</sub> 298 K): δ 6.59 (s, 2H, Ar-*H*), 3.96 (t, J = 6.4 Hz, 2H, O-CH<sub>2</sub>), 3.42 (t, J = 6.7 Hz, 2H, Br-CH<sub>2</sub>), 2.33 (s, 6H, 2 x -CH<sub>3</sub>, Xilil), 1.89 (q, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.79 (q, 2H, Br-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.50 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> + Br-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (125.67 MHz,  $\text{CDCl}_3$  298 K):  $\delta$  159.58 ( $\text{OC}_{Ph}$ ), 145.37 ( $\text{N-C}_{Ph}$ ), 132.40 ( $\text{C}_{Ph}$ ), 114.035 ( $\text{H-C}_{Ph}$ ), 68.00 ( $\text{O-CH}_2$ ), 33.71 ( $\text{Br-CH}_2$ -), 32.60 ( $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 28.90 ( $\text{Br-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 27.03 ( $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 25.20 ( $\text{Br-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 18.41 ( $-\text{CH}_3$  Xilil).

MS (ESI-TOF):  $m/z$  calc.for  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  ( $\text{M} = \text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{BrNNaO}_3$ ): 352.0519; found: 352.0526. *Anal.* Calcd (%) for  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{BrNO}_3$ : C, 50.92; H, 6.10; N, 4.24; found C 51.02, H 6.10, N 4.18.

### 2-(6-(3,5-dimetil-4-nitrofenoxi)hexiloxi)-3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxi)trifenileno (11)

A una disolución de monohidroxi-3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxi)trifenileno (1.35 g, 1.16 mmol) y 5-((6-bromohexil)oxi)-1,3-dimetil-2-nitrobenceno (Se añadieron 3,1 g, 9,4 mmoles) en 2-butanona seca (40 ml), bajo nitrógeno y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1,0 g, 6,9 mmoles) se calienta a 100 °C durante 24 h. Luego se añade agua (50 ml) y la mezcla se extrae con diclorometano (2 x 50 ml). Las capas orgánicas combinadas se secan sobre  $\text{MgSO}_4$  y el disolvente se evapora a vacío. El producto bruto se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, hexano/diclorometano, v/v 3:1 a 2:1 como eluyente) para dar un sólido amarillo (1,25 g, 77% de rendimiento).

$^1\text{H}$  RMN (499.72 MHz,  $\text{CDCl}_3$  298 K):  $\delta$  7.84 (s, 6H, Ar-H), 6.59 (s, 2H, Ar-H). 4.26-4.21 (m, 12H, O-CH<sub>2</sub>), 3.98 (t, J = 6.4 Hz, 2H, O-CH<sub>2</sub>), 2.30 (s, 6H, 2 x -CH<sub>3</sub>, Xilil), 2.02-1.82 (m, 14H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.72-1.54 (m, 14H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.46-1.23 (m, 80H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>), 0.90-0.86 (m, 15H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (125.67 MHz,  $\text{CDCl}_3$  298 K):  $\delta$  159.65 ( $\text{OC}_{Ph}$ ), 149.06, 149.04, 149.00, 148.96, 148.95, 148.82 ( $\text{O-C}_{TriPh}$ ), 132.39 ( $\text{CH}_3\text{-C}_{Ph}$ ), 123.72, 123.69, 123.65, 123.57, 123.56, 123.55 ( $\text{C}_{TriPh}$ ), 114.34 ( $\text{H-C}_{Ph}$ ), 110.00 ( $\text{N-C}_{Ph}$ ), 107.09, 107.03, 107.01, 107.00, 106.99, 106.92 ( $\text{H-C}_{TriPh}$ ), 69.84, 69.76, 69.72, 69.69, 69.60, 69.49, 68.13 ( $\text{O-CH}_2$ ), 31.93, 29.73, 29.71, 29.68, 29.55, 29.53, 29.49, 29.47, 29.38, 29.12, 26.21, 25.95, 25.84, 22.69 ( $-\text{CH}_2$ -), 18.42 ( $-\text{CH}_3$  Xilil), 14.11 ( $-\text{CH}_3$ ).

MS (MALDI-TOF):  $m/z$  calc.for  $[\text{M}]$  ( $\text{M} = \text{C}_{92}\text{H}_{151}\text{NO}_9$ ): 1411.1383; found: 1414.1378. *Anal.* Calcd (%) for  $\text{C}_{92}\text{H}_{151}\text{NO}_9$ : C, 78.08; H, 10.75; N, 0.99; found C 78.39, H 10.96, N 0.99.

**2-(6-(3,5-dimetil-4-formilaminofenoxi)hexiloxi)-3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxi)trifenileno. (12)**

A una mezcla en tolueno (60 ml) de 2-(6-(1,3-dimetil-5-nitrofenoxi)hexiloxi)-3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxi)trifenileno (1,2 g, 0,86 mmol) en ácido fórmico (40 ml), se añade estaño en polvo (0,76 g). La mezcla se calienta a reflujo durante 4 h. Después se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se añade agua (200 ml) y la mezcla se extrae con tolueno (2 x 40 ml). Las fases orgánicas combinadas se secan sobre  $\text{MgSO}_4$  y el disolvente se evapora a vacío para dar un sólido blanco (1.17 g, 96 % de rendimiento).

$^1\text{H}$  RMN (499.72 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  298 K): dos isómeros sin asignar:  $\delta$  8.33 (s, 1H, CHO), 7.98 (s, 1H, CHO), 7.85 (s, 12H, Ar-*H*), 6.71 (*s*<sub>ancho</sub>, 1H, NH), 6.68 (*s*<sub>ancho</sub>, 1H, NH), 6.68 (s, 8H, Ar-*H*), 6.64 (s, 8H, Ar-*H*), 4.27-4.22 (m, 12H, O- $\text{CH}_2$ ), 3.98 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4H, O- $\text{CH}_2$ ), 2.25 (s, 6H, 2 x - $\text{CH}_3$ , Xilill), 2.19 (s, 6H, 2 x - $\text{CH}_3$ , Xilill), 2.01-1.83 (m, 28H, O- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ), 1.72-1.54 (m, 28H, O- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ), 1.49-1.23 (m, 160H, O- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$  cola  $\beta$  +  $\text{CH}_3$ -( $\text{CH}_2$ )<sub>7</sub> colas  $\gamma$ - $\zeta$ ), 0.95-0.85 (m, 30H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  RMN (125.67 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  298 K):  $\delta$  164.71 (CHO), 159.46 ( $\text{OC}_{Ph}$ ), 149.07, 149.05, 149.03, 149.02, 148.98, 148.95, (O- $\text{C}_{TriPh}$ ), 137.32 ( $\text{CH}_3$ - $\text{C}_{Ph}$ ), 136.80 ( $\text{CH}_3$ - $\text{C}_{Ph}$ ), 125.90 (N- $\text{C}_{Ph}$ ), 125.43 (N- $\text{C}_{Ph}$ ), 123.42, 123.40, 123.37, 123.36, 123.34, 123.33 ( $\text{C}_{TriPh}$ ), 113.99 (H- $\text{C}_{Ph}$ ), 113.71 (H- $\text{C}_{Ph}$ ), 107.09, 107.07, 107.04, 107.01, 106.96, 106.94 (H- $\text{C}_{TriPh}$ ), 69.59, 69.57, 69.53, 69.51, 69.49, 69.48, 69.38, 67.92, 67.87 (O- $\text{CH}_2$ ), 31.92, 29.73, 29.70, 29.67, 29.52, 29.51, 29.48, 29.46, 29.44, 29.37, 29.29, 26.20, 25.96, 25.85, 22.68 (- $\text{CH}_2$ -), 18.72, 18.46 (- $\text{CH}_3$  Xilil), 13.87 (- $\text{CH}_3$ ).

IR (ATR, neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3252 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 1656 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ). MS (MALDI-TOF):  $m/z$  calc. for [M] (M =  $\text{C}_{93}\text{H}_{153}\text{NO}_8$ ): 1412.1591; found: 1412.1591. *Anal.* Calcd (%) for  $\text{C}_{93}\text{H}_{153}\text{NO}_8$ : C, 79.04; H, 10.91; N, 0.99; found C 78.64, H 11.18, N 0.90.

**2-(6-(3,5-dimetil-4-isocianofenoxi)hexiloxi)-3,6,7,10,11-pentakis(dodecil)oxitriifenileno (13, CNL<sub>D-2</sub>)**

A una disolución de 2-(6-(1,3-dimetil-5-formilaminofenoxi)hexiloxi)-3,6,7,10,11-pentakis(dodeciloxi)triifenileno (1,17 g, 0,83 mmol) y trietilamina (0,32 ml, 2,28 mmol) en diclorometano seco (50 ml), bajo atmósfera de nitrógeno, se añade gota a gota una disolución de bistriclorometil carbonato (trifosgeno; 0,091 g, 0,31 mmol) en diclorometano seco (10 ml). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 hora y se elimina el disolvente. El producto resultante se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, diclorometano/hexano v/v 1:1,5 a 1:1) dando un sólido blanco (0.86 g, 74 % de rendimiento).

<sup>1</sup>H RMN (499.72 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 298 K): δ 7.85 (s, 6H, Ar-*H*), 6.63 (s, 2H, Ar-*H*), 4.27-4.22 (m, 12H, O-CH<sub>2</sub>), 3.98 (t, J = 6.5 Hz, 2H, O-CH<sub>2</sub>), 2.37 (s, 6H, 2 x -CH<sub>3</sub>, Xilil), 2.01-1.83 (m, 14H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.72-1.54 (m, 14H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.50-1.25 (m, 80H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>), 0.95-0.87 (m, 15H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} RMN (125.67 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 298 K): δ 166.77 (CN), 158.73 (OC<sub>Ph</sub>), 149.08, 149.07, 149.05, 149.04, 149.02, 148.93 (O-C<sub>TriPh</sub>), 136.31 (CH<sub>3</sub>-C<sub>Ph</sub>), 123.43, 123.40, 123.39, 123.38, 123.35, 123.33 (C<sub>TriPh</sub>), 119.56 (N-C<sub>Ph</sub>), 113.40 (H-C<sub>Ph</sub>), 107.09, 107.03, 107.01, 107.00, 106.99, 106.92 (H-C<sub>TriPh</sub>), 69.58, 69.56, 69.54, 69.52, 69.46, 69.36, 68.05 (O-CH<sub>2</sub>), 31.93, 29.73, 29.71, 29.68, 29.53, 29.51, 29.42, 29.38, 29.16, 26.21, 25.96, 25.81, 22.69 (-CH<sub>2</sub>-), 18.88 (-CH<sub>3</sub>, Xilil), 13.87 (-CH<sub>3</sub>).

IR (ATR, neat, cm<sup>-1</sup>): 2112 (ν<sub>NC</sub>). For this compound the MALDI-TOF MS did not afford a concordant exact mass, probably because the compound is not stable in the experimental volatilization conditions. *Anal.* Calcd (%) for C<sub>93</sub>H<sub>152</sub>NO<sub>7</sub>: C, 80.00; H, 10.97; N, 1.00; found C 80.12, H 11.29, N 0.97.

## a.3) Síntesis de los complejos arilisocianuros e isocianotrifenileno de Rh(I).

Para la síntesis de los complejos  $[\text{Rh}(\text{CNL}_n)]\text{A}$  ( $\text{L}_n = \text{L}_\text{A}-\text{L}_\text{D-2}$ ;  $\text{A} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ) se emplean los mismos procedimientos o muy similares entre los isocianuros derivados. Por ello se describe un procedimiento general para su síntesis, y únicamente se proporcionan las cantidades utilizadas en las reacciones y los datos de caracterización de una forma concreta para cada tipo de complejo.

i. Procedimiento General para sintetizar  $[\text{Rh}(\text{CNL}_n)]\text{Cl}$  con arilisocianuros  $\text{L}_\text{A}-\text{L}_\text{C}$ 

Se añaden lentamente 8.2-8.5 equivalentes del arilisocianuroderivado correspondiente en diclorometano seco a una disolución de  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$  en diclorometano seco y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 hora. Pasado dicho tiempo se concentra la mezcla hasta un volumen menor, se añade  $\text{Et}_2\text{O}$  y se enfría a  $-22^\circ\text{C}$  1 noche. El precipitado se filtra en placa, se lava con  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 5 \text{ mL}$ ) y se seca por succión.

 **$[\text{Rh}(\text{L}_\text{A})_4]\text{Cl}$  (14) ( $\text{L}_\text{A} = \text{CNC}_6\text{H}_4\text{Me-}p$ )**

Reactivos:  $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$  (50 mg, 0.101 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL),  $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{Me-}p$  (97 mg, 0.83 mmol) disuelto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se obtiene un sólido verde oscuro: 108 mg (88 %).

$^1\text{H}$  RMN (499.72 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.37 (m, 8H,  $\text{H}_\text{o}$ ), 7.25 (m, 8H,  $\text{H}_\text{m}$ ), 2.39 (s, 12H,  $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{Me-}p$ )

$^1\text{H}$  RMN (499.73 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  7.40 (m, 8H,  $\text{H}_\text{o}$ ), 7.29 (m, 8H,  $\text{H}_\text{m}$ ), 2.41 (s, 12H,  $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{Me-}p$ )

IR (ATR):  $2141 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ )

Anal. calculado para  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{ClN}_4\text{Rh}$ : C 63.32, H 4.65, N 9.23; encontrado: C 62.98, H 4.51, N 8.53

**[Rh(L<sub>B</sub>)<sub>4</sub>]Cl (15) (L<sub>B</sub> = CNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-*p*)**

Reactivos: [Rh(μ-Cl)(COD)]<sub>2</sub> (50 mg, 0.101 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL), CNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-*p* (115 mg, 0.862 mmol) disuelto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se obtiene un sólido verde oscuro: 111 mg (82 %).

<sup>1</sup>H RMN (499.72 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 7.46 (m, 8H, H<sub>o</sub>), 6.95 (m, 8H, H<sub>m</sub>), 3.85 (s, 12H, CNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-*p*)

IR (ATR): 2139 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C≡N</sub>)

Anal. calculado para C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Rh: C 57.28, H 4.21, N 8.35; encontrado: C 56.32, H 3.93, N 7.68

**[Rh(L<sub>C</sub>)<sub>4</sub>]Cl (16) (L<sub>C</sub> = CNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OMe)<sub>2-3,5</sub>)**

Reactivos: [Rh(μ-Cl)(COD)]<sub>2</sub> (60 mg, 0.122 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL), CNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OMe)<sub>2-3,5</sub> (164 mg, 0.998 mmol) disuelto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se obtiene un sólido azul intenso: 156 mg (81 %).

Se obtuvieron cristales de [Rh{CNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OMe)<sub>2-3,5</sub>}]<sub>4</sub>Cl por difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aptos para su estudio por difracción de rayos X. Todos los datos cristalográficos se recogen en el *apartado de Rayos X*.

<sup>1</sup>H RMN (499.72 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K): δ 6.67 (d, J = 2.2 Hz, 8H, H<sub>o</sub>), 6.52 (t, J = 2.2 Hz, 4H, H<sub>p</sub>), 3.81 (s, 24H, CNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OMe)<sub>2-3,5</sub>)

<sup>1</sup>H RMN (499.73 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, 298 K): δ 6.73 (d, J = 1.9 Hz, 8H, H<sub>o</sub>), 6.61 (t, J = 1.9 Hz, 4H, H<sub>p</sub>), 3.83 (s, 24H, CNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OMe)<sub>2-3,5</sub>).

IR (ATR): 2151 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C≡N</sub>)

Anal. calculado para C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Rh: C 54.66, H 4.59, N 7.08; encontrado: C 53.59, H 4.57, N 6.65

ii. **Procedimiento General para sintetizar  $[\text{Rh}(\text{CNL}_n)]\text{BF}_4$  con arilisocianuros  $\text{L}_\text{A}$ - $\text{L}_\text{C}$**

Se añaden 4.1 equivalentes del arilisocianuroderivado correspondiente en diclorometano seco lentamente a una solución de  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$  en diclorometano seco y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 hora. Tras ese tiempo se concentra por evaporación a presión reducida, se añade  $\text{Et}_2\text{O}$  y se enfría a  $-22\text{ }^\circ\text{C}$  1 noche. El precipitado se filtra en placa, se lava con  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 5\text{ mL}$ ) y se seca por succión.

**$[\text{Rh}(\text{L}_\text{A})_4]\text{BF}_4$  (18)**

Ractivos:  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$  (60 mg, 0.148 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL),  $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{Me-}p$  (0.099 g, 0.606 mmol) disuelto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 mL), observándose el cambio de color de la disolución a anaranjado. Se obtiene un sólido verde oscuro: 67 mg (69 %).

Se obtuvieron cristales de  $[\text{Rh}(\text{L}_\text{A})_4]\text{BF}_4$  por difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en acetona aptos para su estudio por difracción de rayos X. Todos los datos cristalográficos se recogen en el *apartado de Rayos X*.

$^1\text{H}$  RMN (399.86 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  7.37 (m, 8H,  $\text{H}_\text{o}$ ), 7.23 (m, 8H,  $\text{H}_\text{m}$ ), 2.36 (s, 12H,  $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{Me-}p$ )

$^{19}\text{F}$  RMN (376.21 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$   $-153.75$  (s,  $4\text{F}_{\text{BF}_4^-}$ ,  $^{10}\text{BF}_4$ )  $-153.81$  (s,  $4\text{F}_{\text{BF}_4^-}$ ,  $^{11}\text{BF}_4$ )

$^1\text{H}$  RMN (399.86 MHz, acetona- $\text{d}_6$ , 298 K):  $\delta$  7.63 (m, 8H,  $\text{H}_\text{o}$ ), 7.41 (m, 8H,  $\text{H}_\text{m}$ ), 2.42 (s, 12H,  $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{Me-}p$ )

$^{19}\text{F}$  RMN (376.21 MHz, acetona- $\text{d}_6$ , 298 K):  $\delta$   $-151.79$  (s,  $4\text{F}_{\text{BF}_4^-}$ ,  $^{10}\text{BF}_4$ ),  $-151.85$  (s,  $4\text{F}_{\text{BF}_4^-}$ ,  $^{11}\text{BF}_4$ )

IR (ATR):  $2150\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ),  $1030\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu^{10}_{\text{BF}_4^-}$ ),  $1012\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu^{11}_{\text{BF}_4^-}$ )

Anal. calculado para  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{BF}_4\text{N}_4\text{Rh}$ : C 58.38, H 4.29, N 8.51; encontrado: C 57.13, H 4.09, N 8.12



**[Rh(L<sub>B</sub>)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> (19)**

Reactivos: [Rh(COD)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (60 mg, 0.148 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL), CNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-*p* (0.081 g, 0.606 mmol) disuelto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, observándose el cambio de color de la disolución a marrón verdoso. Se obtiene un sólido marrón verdoso: 81 mg (76 %).

<sup>1</sup>H RMN (499.73 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, 298 K): δ 7.68 (m, 8H, H<sub>o</sub>), 7.09 (m, 8H, H<sub>m</sub>), 8.39 (s, 12H, CNC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-*p*)

<sup>19</sup>F RMN (470.17 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, 298 K): δ -151.75 (s, 4F<sub>BF4-</sub>, <sup>10</sup>BF<sub>4</sub>), -151.80 (s, 4F<sub>BF4-</sub>, <sup>11</sup>BF<sub>4</sub>)

IR (ATR): 2140 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C≡N</sub>), 1015 cm<sup>-1</sup> (ν<sup>10</sup><sub>BF4-</sub>), 1000 cm<sup>-1</sup> (ν<sup>11</sup><sub>BF4-</sub>)

Anal. calculado para C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Rh: C 53.21, H 3.91, N 7.76; encontrado: C 52.17, H 3.78, N 7.45

**[Rh(L<sub>C</sub>)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> (20)**

Reactivos: [Rh(COD)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (60 mg, 0.148 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL), CNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OMe)<sub>2-3,5</sub> (0.099 g, 0.606 mmol) disuelto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, observándose el cambio de color de la disolución a verde oscuro. Se obtiene un sólido verde oscuro: 110 mg (89 %).

<sup>1</sup>H RMN (499.73 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, 298 K): δ 6.89 (d, J = 2.3 Hz, 8H, H<sub>o</sub>), 6.73 (t, J = 2.3 Hz, 4H, H<sub>p</sub>), 3.86 (s, 24H, CNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OMe)<sub>2-3,5</sub>).

<sup>19</sup>F RMN (470.17 MHz, acetona-d<sub>6</sub>, 298 K): δ -151.89 (a, 4F, BF<sub>4</sub>-)

IR (ATR): 2158 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C≡N</sub>), 1051 cm<sup>-1</sup> (ν<sup>10</sup><sub>BF4-</sub>), 1032 cm<sup>-1</sup> (ν<sup>11</sup><sub>BF4-</sub>)

Anal. calculado para C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Rh: C 51.33, H 4.31, N 6.65; encontrado: C 50.24, H 4.12, N 6.21

**iii. Procedimiento General para sintetizar  $[\text{Rh}(\text{CNL}_n)][\text{Au}(\text{CN})_2]$  con arilsocianuros  $\text{L}_\text{A}$ - $\text{L}_\text{C}$**

El dicianoaurato de potasio (I) (se utilizan 1,2 equivalentes en la reacción) se disuelve en acetona y se añade gota a gota a una disolución de un complejo  $[\text{Rh}(\text{CNL}_n)]\text{BF}_4$  correspondiente en diclorometano. La mezcla se agita durante 3 horas a 40 °C. El producto se extrae con diclorometano y se recrystaliza (en el caso de  $\text{L}_\text{A}$  y  $\text{L}_\text{B}$ ); o el disolvente se evapora hasta sequedad, se lava con agua (en el caso de  $\text{L}_\text{C}$ ), se seca por succión y se recrystaliza.

**$[\text{Rh}(\text{L}_\text{A})_4][\text{Au}(\text{CN})_2]$  (23)**

Reactivos:  $[\text{Rh}(\text{L}_\text{A})_4]\text{BF}_4$  (20 mg, 0.030 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 mL),  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  (10 mg, 0.033 mmol) disuelto en acetona/ $\text{H}_2\text{O}$  (5 mL/3 mL), observándose un cambio de color a verde claro. Se obtiene un precipitado verde: 20 mg, (30 %)

$^1\text{H}$  RMN (499.73 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  7.63 (m, 8H,  $\text{H}_\text{o}$ ), 7.40 (m, 8H,  $\text{H}_\text{m}$ ), 2.42 (s, 12H,  $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{Me-}p$ )

IR (ATR): 2142  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ )

**$[\text{Rh}(\text{L}_\text{B})_4][\text{Au}(\text{CN})_2]$  (24)**

Reactivos:  $[\text{Rh}(\text{L}_\text{B})_4]\text{BF}_4$  (20 mg, 0.028 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 mL),  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  (9 mg, 0.031 mmol) disuelto en acetona (5 mL), observándose oscurecimiento del color. Se obtiene un precipitado verde-azulado: 24 mg (98 %)

$^1\text{H}$  RMN (499.73 MHz, acetona- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  7.69 (m, 8H,  $\text{H}_\text{o}$ ), 7.09 (m, 8H,  $\text{H}_\text{m}$ ), 3.89 (s, 12H,  $\text{CNC}_6\text{H}_4\text{OMe-}p$ )

IR (ATR): 2151  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ )

Anal. calculado para  $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{AuN}_6\text{O}_4\text{Rh}$ : C 46.17, H 3.19, N 9.50; encontrado: C 45.70, H 2.93, N 8.44

**[Rh(L<sub>C</sub>)<sub>4</sub>][Au(CN)<sub>2</sub>] (25)**

Reactivos: [Rh(L<sub>C</sub>)<sub>4</sub>]BF<sub>4</sub> (20 mg, 0.024 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL), K[Au(CN)<sub>2</sub>] (0.026 mmol) disuelto en acetona (5 mL), observándose oscurecimiento del color. Se obtiene un sólido verde oscuro. 21 mg (87 %)

<sup>1</sup>H RMN (499.73 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 6.75 (m, 8H, H<sub>O</sub>), 6.59 (m, 4H, H<sub>P</sub>), 3.81 (s, 24H, CNC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OMe)<sub>2-3,5</sub>)

IR (ATR): 2132 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C≡N</sub>)

**iv. Procedimiento para sintetizar [Rh(CNL<sub>n</sub>)]Cl con isocianotrifenilenos L<sub>D-1</sub> y L<sub>D-2</sub>.**

**[Rh(CNL<sub>D-1</sub>)]Cl (17)**

Se añaden 8 equivalentes del isocianotrifenileno L<sub>D-1</sub> (85 mg, 0.062 mmol) disueltos en 10 mL diclorometano seco lentamente a una disolución de [Rh(μ-Cl)(COD)]<sub>2</sub> en 20 mL diclorometano seco, y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 hora. Tras ese tiempo se concentra por evaporación a presión reducida, se añade CH<sub>3</sub>CN y se enfría a -22 °C 1 noche. El precipitado se filtra en placa, se lava con CH<sub>3</sub>CN (3 × 5 mL) y se seca por succión. Se obtiene un sólido verde oscuro: 80 mg (92 %).

<sup>1</sup>H NMR (499.72 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 298 K): δ 7.84 (s, 24H, Ar-H), 7.41 (m, 8H, Ar-H). 6.95 (m, 8H, Ar-H). 4.26-4.21 (m, 48H, O-CH<sub>2</sub>), 4.04 (t, J = 6.2 Hz, 8H, O-CH<sub>2</sub>) 1.97-1.85 (m, 56H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.72-1.61 (m, 56H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.48-1.40 (m, 56H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> cola β), 1.39-1.29 (m, 96H, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> colas γ-ζ), 0.90-0.86 (m, 60H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.67 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 298 K): δ (CN no se observa), (OC<sub>Ph</sub> no se observa), 149.12, 149.11, 149.06, 149.01, 148.99, 148.88 (O-C<sub>TriPh</sub>), 128.05 (H-C<sub>Ph</sub>), 123.46, 123.45, 123.39, 123.35, 123.31, 123.28 (C<sub>TriPh</sub>), (No se observa, N-C<sub>Ph</sub>), 115.36 (H-C<sub>Ph</sub>), 107.23, 107.21, 107.07, 107.00, 106.95, 106.91 (H-C<sub>TriPh</sub>), 69.64, 69.57, 69.52, 69.48, 69.43, 69.36, 68.60 (O-CH<sub>2</sub>), 31.92, 29.72, 29.69, 29.66, 29.52, 29.50, 29.48, 29.45 29.37, 29.09, 26.20, 25.99, 25.83, 22.67 (-CH<sub>2</sub>-), 13.86 (-CH<sub>3</sub>).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2160 (ν<sub>NC-Rh</sub>). MS (MALDI-TOF): m/z calc. for [(M<sup>+</sup>-(Cl<sup>-</sup>)] (M<sup>+</sup> = C<sub>364</sub>H<sub>588</sub>N<sub>4</sub>O<sub>28</sub>Rh<sup>+</sup>): 5570.39; encontrado: 5570.80. Anal. Calcd (%) for C<sub>364</sub>H<sub>588</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>28</sub>Rh: C, 77.97; H, 10.57; N, 1.00; encontrado C 77.91, H 10.50, N 1.02.

v. **Procedimiento General para sintetizar  $[\text{Rh}(\text{CNL}_n)]\text{BF}_4$  con isocianotrifenilenos  $\text{L}_{\text{D-1}}$  y  $\text{L}_{\text{D-2}}$ .**

Se añaden 4 equivalentes del isocianotrifeníleno correspondiente en diclorometano seco lentamente a una solución de  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$  en diclorometano seco y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 1 hora. Tras ese tiempo se concentra por evaporación a presión reducida, se añade  $\text{CH}_3\text{CN}$  y se enfría a  $-22\text{ }^\circ\text{C}$  1 noche. El precipitado se filtra en placa, se lava con  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $3 \times 5\text{ mL}$ ) y acetona fría ( $1 \times 3\text{ mL}$ ) y se seca por succión.

**$[\text{Rh}(\text{CNL}_{\text{D-1}})]\text{BF}_4$  (21)**

Reactivos:  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$  (10 mg, 0.025 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL),  $\text{L}_{\text{D-1}}$  (9) (135 mg, 0.098 mmol) disuelto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , observándose el cambio de color de la disolución a marrón verdoso. Se obtienen 120 mg (86 %).

$^1\text{H}$  NMR (499.72 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  7.85 (s, 24H, Ar-H), 7.43 (m, 8H, Ar-H). 6.97 (m, 8H, Ar-H). 4.26-4.22 (m, 48H, O-CH<sub>2</sub>), 4.05 (t, J = 6.4 Hz, 8H, O-CH<sub>2</sub>) 2.01-1.85 (m, 56H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.71-1.55 (m, 56H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.47-1.40 (m, 56H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> colas  $\beta$ ), 1.39-1.29 (m, 96H, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> colas  $\gamma$ - $\zeta$ ), 0.89-0.84 (m, 60H, CH<sub>3</sub>).

$^{19}\text{F}$  NMR (470.15 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; 298 K):  $\delta$  -153.48 ( $\text{B}^{13}$ ), -153.54 ( $\text{B}^{11}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (125.67 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  298 K):  $\delta$  (CN no observado), 160.61 ( $\text{OC}_{\text{Ph}}$ ), 149.12, 149.10, 149.05, 148.97, 148.96, 148.87 ( $\text{O-C}_{\text{TriPh}}$ ), 128.08 ( $\text{H-C}_{\text{Ph}}$ ), 123.47, 123.45, 123.39, 123.32, 123.30, 123.26 ( $\text{C}_{\text{TriPh}}$ ), 118.59 ( $\text{N-C}_{\text{Ph}}$ ), 115.42 ( $\text{H-C}_{\text{Ph}}$ ), 107.23, 107.10, 107.07, 106.99, 106.93, 106.89 ( $\text{H-C}_{\text{TriPh}}$ ), 69.95, 69.57, 69.51, 69.46, 69.42, 69.34, 68.65 ( $\text{O-CH}_2$ ), 31.91, 29.71, 29.69, 29.66, 29.51, 29.49, 29.43, 29.39, 29.36, 29.06, 26.19, 25.97, 25.81, 22.67, ( $-\text{CH}_2-$ ), 13.85 ( $-\text{CH}_3$ ).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2156 ( $\nu_{\text{NC-Rh}}$ ). MS (MALDI-TOF):  $m/z$  calc.for  $[(\text{M}^+-(\text{BF}_4^-))]$  ( $\text{M}^+ = \text{C}_{364}\text{H}_{588}\text{N}_4\text{O}_{28}\text{Rh}^+$ ): 5570.39; found: 5570.80. Anal. Calcd (%) for  $\text{C}_{364}\text{H}_{588}\text{BF}_4\text{N}_4\text{O}_{28}\text{Rh}$ : C, 77.27; H, 10.47; N, 0.99; found C 76.81, H 10.18, N 1.03.

**[Rh(CNL<sub>D-2</sub>)]BF<sub>4</sub> (22)**

Reactivos: [Rh(COD)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>) (7.2 mg, 0.018 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL), L<sub>D-1</sub> (100 mg, 0.072 mmol) disuelto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, observándose el cambio de color de la disolución a amarillo-verdoso. Se obtiene un sólido rojo brillante 120 mg (86 %).

<sup>1</sup>H NMR (499.72 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 298 K): δ 7.84 (s, 24H, Ar-*H*), 6.68 (s, 8H, Ar-*H*). 4.37-4.17 (m, 48H, O-CH<sub>2</sub>), 4.00 (t, J = 6.2 Hz, 8H, O-CH<sub>2</sub>), 2.39 (s, 24H, 4 x (2 x -CH<sub>3</sub>, Xilil)), 2.14-1.87 (m, 56H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.69-1.55 (m, 56H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.47-1.44 (m, 56H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> cola β), 1.43-1.28 (m, 96H, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> colas γ-ζ), 0.91-0.87 (m, 60H, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F NMR (470.15 MHz, CDCl<sub>3</sub>; 298 K): δ -153.41 (B<sup>13</sup>), -153.46 (B<sup>11</sup>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.67 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ (CN not observed), 159.90 (OC<sub>Ph</sub>), 149.12, 149.11, 149.06, 149.00, 148.99, 148.90 (O-C<sub>TriPh</sub>), 137.02 (CH<sub>3</sub>-C<sub>Ph</sub>), 123.46, 123.40, 123.34, 123.32, 123.31, 123.28 (C<sub>TriPh</sub>), 118.79 (N-C<sub>Ph</sub>), 114.02 (H-C<sub>Ph</sub>), 107.21, 107.08, 107.00, 106.95, 106.94, 106.91 (H-C<sub>TriPh</sub>), 69.64, 69.58, 69.52, 69.48, 69.44, 69.37, 68.40 (O-CH<sub>2</sub>), 31.93, 29.73, 29.70, 29.67, 29.53, 29.51, 29.45, 29.38, 29.12, 26.21, 25.99, 25.84, 22.68 (-CH<sub>2</sub>-), 18.82 ((-CH<sub>3</sub>, Xilil) 13.86 (-CH<sub>3</sub>).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2140 (ν<sub>C-N</sub>-Rh). MS (MALDI-TOF): m/z calc.for (M<sup>+</sup>-BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) (M<sup>+</sup> = C<sub>372</sub>H<sub>604</sub>N<sub>4</sub>O<sub>28</sub>Rh: 5635.5146; encontrado: 5683.5139. Anal. Calcd (%) for C<sub>372</sub>H<sub>604</sub>BF<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>28</sub>Rh: C, 77.43; H, 10.55; N, 0.97; encontrado C 77.04, H 10.69, N 0.91.

**vi. Procedimiento para sintetizar [Rh(CNL<sub>n</sub>)]Au(CN)<sub>2</sub> con isocianotrifenílenos L<sub>D-1</sub> y L<sub>D-2</sub>.**

**[Rh(CNL<sub>D-1</sub>)<sub>4</sub>][Au(CN)<sub>2</sub>] (26)**

Se disuelve el complejo [Rh(CNL<sub>D-1</sub>)]BF<sub>4</sub> (21) (70 mg, 0.012 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL), y se añaden 3.9 mg de la sal K[Au(CN)<sub>2</sub>] (0.026 mmol) disuelta en acetona (3 mL) gota a gota. No se observa cambio de color. La mezcla se tiene en agitación 2 h a temperatura ambiente. Se lleva a sequedad obteniendo un sólido verde-azulado que se lava con agua destilada y una mezcla CH<sub>3</sub>CN-acetona fría (3:1) y se seca por succión. Se obtiene un sólido verde oscuro: 60 mg (83 %).

<sup>1</sup>H NMR (499.72 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ 7.85 (s, 24H, Ar-*H*), 7.48 (m, 8H, Ar-*H*). 6.96 (m, 8H, Ar-*H*). 4.28-4.20 (m, 48H, O-CH<sub>2</sub>), 4.04 (t, J = 6.4 Hz, 8H, O-CH<sub>2</sub>) 2.00-1.86 (m, 56H, O-

CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.74-1.55 (m, 56H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.47-1.41 (m, 56H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> cola β), 1.40-1.25 (m, 96H, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> colas γ-ζ), 0.91-0.86 (m, 60H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.67 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 298 K): δ (CN no observado), 160.47 (OC<sub>Ph</sub>), 149.10, 149.05, 149.03, 148.99, 148.96, 148.90 (O-C<sub>TriPh</sub>), 128.10 (CH<sub>3</sub>-C<sub>Ph</sub>), 123.44, 123.43, 123.39, 123.31, 123.29, 123.27, (C<sub>TriPh</sub>), 118.87 (N-C<sub>Ph</sub>), 115.33 (H-C<sub>Ph</sub>), 107.19, 107.10, 107.06, 106.99, 106.96, 106.92 (H-C<sub>TriPh</sub>), 69.63, 69.56, 69.52, 69.48, 69.43, 69.36, 68.61 (O-CH<sub>2</sub>), 31.91, 29.71, 29.70, 29.69, 29.66, 29.51, 29.49, 29.47, 29.36, 29.08, 26.19, 25.99, 25.83, 22.67 (-CH<sub>2</sub>-), 13.86 (-CH<sub>3</sub>).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2157 (ν<sub>C-Rh</sub>), 2202 (ν<sub>C-Au</sub>). MS (MALDI-TOF): m/z calc.for ([M<sup>+</sup>- Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>]): 5570.39; found: 5571.90. Anal. Calcd (%) for C<sub>366</sub>H<sub>588</sub>AuN<sub>6</sub>O<sub>28</sub>Rh: C, 75.52; H, 10.18; N, 1.44; found C 75.08, H 9.57, N 1.39.

### [Rh(CNLD-2)<sub>4</sub>][Au(CN)<sub>2</sub>] (27)

Se disuelve el complejo [Rh(CNLD-2)]BF<sub>4</sub> (22) (60 mg, 0.010 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL), y se añaden 3.3 mg de la sal K[Au(CN)<sub>2</sub>] (0.011 mmol) disuelta en acetona (3 mL) gota a gota. No se observa cambio de color. La mezcla se tiene en agitación 3 h a 35°C. Se lleva a sequedad obteniendo un sólido verde-azulado que se lava con agua destilada (3 × 5 mL) y una mezcla CH<sub>3</sub>CN-acetona fría (3:1) y se seca por succión. Se obtiene un sólido rojo: 48 mg (78 %).

<sup>1</sup>H NMR (499.72 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 298 K): δ 7.85 (s, 24H, Ar-H), 6.69 (s, 8H, Ar-H), 4.26-4.22 (m, 48H, O-CH<sub>2</sub>), 4.00 (t, J = 6.2 Hz, 8H, O-CH<sub>2</sub>), 2.41 (s, 24H, 4 x (2 x -CH<sub>3</sub>, Xilil)), 1.99-1.86 (m, 56H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.70-1.55 (m, 56H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.46-1.22 (m, 320H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 0.91-0.86 (m, 60H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.67 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 298 K): δ (CN not observed), 159.84 (OC<sub>Ph</sub>), 149.11, 149.10, 149.06, 149.01, 148.99, 148.90 (O-C<sub>TriPh</sub>), 137.05 (CH<sub>3</sub>-C<sub>Ph</sub>), 123.45, 123.40, 123.31, 123.28 (C<sub>TriPh</sub>), 118.84 (N-C<sub>Ph</sub>), 113.98 (H-C<sub>Ph</sub>), 107.20, 107.18, 107.08, 107.00, 106.95, 106.91 (H-C<sub>TriPh</sub>), 69.64, 69.58, 69.52, 69.44, 69.37, 68.38 (O-CH<sub>2</sub>), 31.92, 29.72, 29.70, 29.50, 29.44, 29.37, 26.20, 26.16, 25.99, 25.84, 22.68, 18.86 (-CH<sub>2</sub>-), 18.86 (Ph-CH<sub>3</sub>) 13.87, 13.86 (-CH<sub>3</sub>).

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2139 (ν<sub>C-Rh</sub>), 2283 (ν<sub>C-Au</sub>). MS (MALDI-TOF): m/z calc.for (M<sup>+</sup>-[Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>]): (M<sup>+</sup> = C<sub>374</sub>H<sub>604</sub>N<sub>6</sub>O<sub>28</sub>Rh): 5683.5146; found: 5683.5146. Anal. Calcd (%) for C<sub>374</sub>H<sub>604</sub>AuN<sub>6</sub>O<sub>28</sub>Rh: C, 75.72; H, 10.26; N, 1.42; found C 75.20, H 10.16, N 1.48.

**b. Refinement data of the X-Ray structures**

**Table VI.10:** Crystal data and structure refinements for complexes **1**, **2a** and **2b** (L = CN-2,6-Xylyl).

	[RhL <sub>4</sub> ](BF <sub>4</sub> ) ( <b>1</b> )	[[L <sub>4</sub> Rh]{Au(CN) <sub>2</sub> }]·CHCl <sub>3</sub> ( <b>2a</b> )	[[L <sub>4</sub> Rh] <sub>2</sub> {Au(CN) <sub>2</sub> }] [Au(CN) <sub>2</sub> ] ( <b>2b</b> )
Empirical formula	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>4</sub> Rh	C <sub>39</sub> H <sub>37</sub> AuCl <sub>3</sub> N <sub>6</sub> Rh	C <sub>38</sub> H <sub>36</sub> AuN <sub>6</sub> Rh
Formula weight	714.41	995.97	876.60
Temperature/K	294	180.00(14)	294
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	P-1	P-1	P-1
a/Å	11.7907(7)	7.6734(5)	11.7657(4)
b/Å	11.9943(7)	15.7599(12)	13.0544(5)
c/Å	13.0642(7)	17.8463(10)	13.1851(5)
α/°	103.531(5)	110.029(6)	96.657(3)
β/°	103.457(5)	90.594(5)	102.564(3)
γ/°	93.287(4)	99.495(6)	109.808(3)
Volume/Å <sup>3</sup>	1734.70(18)	1994.7(2)	1819.62(12)
Z	2	2	2
ρ <sub>calc</sub> /g/cm <sup>3</sup>	1.368	1.658	1.600
μ/mm <sup>-1</sup>	0.544	4.323	4.514
F(000)	732.0	976.0	860.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.232 × 0.137 × 0.062	0.449 × 0.13 × 0.087	0.239 × 0.082 × 0.025
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	6.944 to 58.914	6.838 to 59.216	6.884 to 59.112
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 15, - 16 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 17	-9 ≤ h ≤ 10, -21 ≤ k ≤ 21, - 23 ≤ l ≤ 16	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	12167	13755	12812
Independent reflections	7867 [Rint = 0.0364, Rsigma = 0.0853]	9062 [Rint = 0.0393, Rsigma = 0.0792]	8305 [Rint = 0.0369, Rsigma = 0.0959]
Data/restraints/parameters	7867/0/423	9062/0/487	8305/0/426
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.042	1.064	1.012
Final R indexes [I>=2σ (I)]	R1 = 0.0631, wR2 = 0.1041	R1 = 0.0493, wR2 = 0.0976	R1 = 0.0543, wR2 = 0.0663
Final R indexes [all data]	R1 = 0.1268, wR2 = 0.1331	R1 = 0.0788, wR2 = 0.1174	R1 = 0.1309, wR2 = 0.0858
Largest diff. peak/hole/eÅ <sup>-3</sup>	0.45/-0.43	1.44/-1.37	0.88/-0.67

**Table V.11:** Crystal data and structure refinements for complexes **2c**, **3** and **4** (L = CNXylyl).

	$[\{L_4Rh\}\{Au(CN)_2\}]_{\infty}$ ( <b>2c</b> )	$[\{L_4Rh\}_2\{Au(CN)_2\}\{Au_2(CN)_3\}]_{\infty} \cdot 4CHCl_3$ ( <b>3</b> )
Empirical formula	$C_{38}H_{36}N_6RhAu$	$C_{40.5}H_{38}Au_{1.5}Cl_6N_{6.5}Rh$
Formula weight	876.60	1223.48
Temperature/K	294	180.00(14)
Crystal system	monoclinic	triclinic
Space group	P21/c	P-1
$a/\text{\AA}$	16.9315(8)	7.6734(5)
$b/\text{\AA}$	6.7987(4)	15.7599(12)
$c/\text{\AA}$	31.6402(12)	17.8463(10)
$\alpha/^\circ$	90	110.029(6)
$\beta/^\circ$	98.038(4)	90.594(5)
$\gamma/^\circ$	90	99.495(6)
Volume/ $\text{\AA}^3$	3606.4(3)	1994.7(2)
Z	4	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1.615	1.658
$\mu/\text{mm}^{-1}$	4.555	4.323
F(000)	1720.0	976.0
Crystal size/ $\text{mm}^3$	$0.189 \times 0.116 \times 0.022$	$0.449 \times 0.13 \times 0.087$
Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\theta$ range for data collection/ $^\circ$	6.664 to 59.524	6.838 to 59.216
Index ranges	$-22 \leq h \leq 23, -6 \leq k \leq 8, -34 \leq l \leq 39$	$-9 \leq h \leq 10, -21 \leq k \leq 21, -23 \leq l \leq 16$
Reflections collected	23992	13755
Independent reflections	8694 [Rint = 0.0651, Rsigma = 0.1005]	9062 [Rint = 0.0393, Rsigma = 0.0792]
Data/restraints/parameters	8694/0/423	9062/0/487
Goodness-of-fit on $F^2$	0.934	1.064
Final R indexes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0471, wR2 = 0.0492	R1 = 0.0493, wR2 = 0.0976
Final R indexes [all data]	R1 = 0.1380, wR2 = 0.0703	R1 = 0.0788, wR2 = 0.1174
Largest diff. peak/hole/ $e\text{\AA}^{-3}$	0.48/-0.64	1.44/-1.37



**Table V.12:** Crystal data and structure refinements for complexes **4** y **5** (L = CNXylyl).

	[Rh(CN)L <sub>3</sub> ] ( <b>4</b> )	[{RhL <sub>4</sub> } <sub>2</sub> {Au(CN) <sub>2</sub> }] (Rh(CN) <sub>4</sub> L <sub>2</sub> ) ( <b>5</b> )
Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>27</sub> N <sub>4</sub> Rh	C <sub>102</sub> H <sub>102</sub> AuN <sub>16</sub> O <sub>2</sub> Rh <sub>3</sub>
Formula weight	522.44	2089.69
Temperature/K	294	294
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	P-1	P-1
a/Å	8.6127(3)	12.2127(8)
b/Å	14.8452(5)	13.5802(14)
c/Å	20.5926(7)	15.6154(12)
α/°	88.376(3)	75.656(8)
β/°	78.045(3)	89.070(6)
γ/°	82.826(3)	82.824(7)
Volume/Å <sup>3</sup>	2555.63(15)	2489.1(4)
Z	4	1
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.358	1.394
μ/mm <sup>-1</sup>	0.69	2.012
F(000)	1072	1056.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.387 × 0.126 × 0.033	0.183 × 0.117 × 0.023
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	6.556 to 59.414	6.712 to 59.34
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 18, -26 ≤ l ≤ 28	-15 ≤ h ≤ 15, -14 ≤ k ≤ 17, -15 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	17904	17461
Independent reflections	11736 [R <sub>int</sub> = 0.0290, R <sub>sigma</sub> = 0.0810]	11446 [R <sub>int</sub> = 0.0452, R <sub>sigma</sub> = 0.1081]
Data/restraints/parameters	11736/0/607	11446/0/574
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.07	1.008
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0583, wR <sub>2</sub> = 0.0814	R <sub>1</sub> = 0.0591, wR <sub>2</sub> = 0.0779
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.1270, wR <sub>2</sub> = 0.1073	R <sub>1</sub> = 0.1314, wR <sub>2</sub> = 0.1057
Largest diff. peak/hole/eÅ <sup>-3</sup>	0.60/-0.51	0.71/-0.59

Tabla V.13: Datos Cristalográficos y Estructuras refinadas

	[Rh{CNC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OMe) <sub>2</sub> -3,5 <sub>2</sub> } <sub>4</sub> ]Cl ( <b>16</b> ).	[Rh(CNC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me-p) <sub>4</sub> ]BF <sub>4</sub> ( <b>18</b> )
Empirical formula	C <sub>36</sub> H <sub>36</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Rh	C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> BN <sub>4</sub> F <sub>4</sub> Rh
Formula weight	791.05	658.30
Temperature/K	294	180.00(14)
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	C2/c
a/Å	3.8977(4)	14.6259(3)
b/Å	26.059(3)	16.8572(3)
c/Å	21.706(3)	27.9530(5)
α/°	90	90
β/°	94.320(10)	94.306(2)
γ/°	90	90
Volume/Å <sup>3</sup>	2198.4(4)	6872.4(2)
Z	2	8
ρ <sub>calc</sub> /g/cm <sup>3</sup>	1.195	1.272
μ/mm <sup>-1</sup>	0.495	0.543
F(000)	812.0	2672.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.433 × 0.108 × 0.073	0.422 × 0.353 × 0.225
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	7.3 to 59.23	6.736 to 59.41
Index ranges	-4 ≤ h ≤ 4, -30 ≤ k ≤ 32, -15 ≤ l ≤ 28	-20 ≤ h ≤ 18, -19 ≤ k ≤ 21, -28 ≤ l ≤ 38
Reflections collected	8766	23228
Independent reflections	4988 [R <sub>int</sub> = 0.0759, R <sub>sigma</sub> = 0.1339]	8391 [R <sub>int</sub> = 0.0244, R <sub>sigma</sub> = 0.0295]
Data/restraints/parameters	4988/0/236	8391/0/428
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.051	1.219
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0989, wR <sub>2</sub> = 0.2799	R <sub>1</sub> = 0.0966, wR <sub>2</sub> = 0.2604
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.1825, wR <sub>2</sub> = 0.3636	R <sub>1</sub> = 0.1090, wR <sub>2</sub> = 0.2665
Largest diff. peak/hole/eÅ <sup>-3</sup>	1.30/-0.65	0.81/-1.02

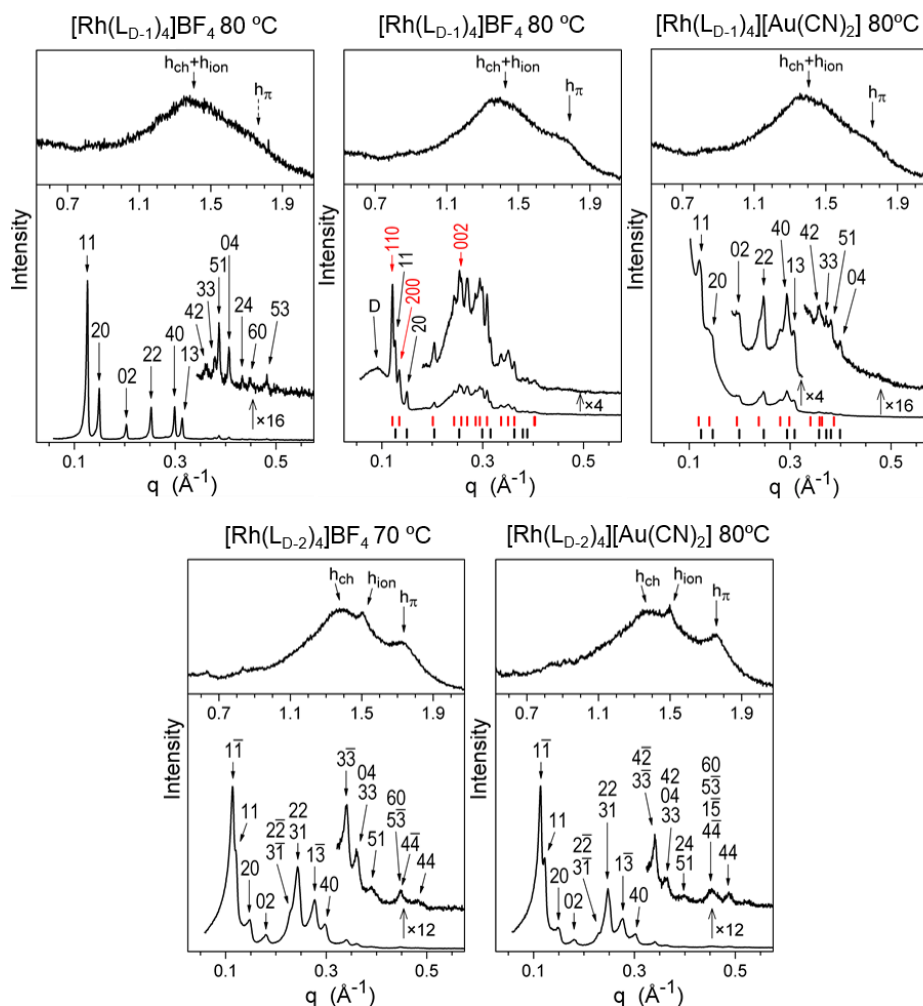
**Tabla V.14:** Datos estructurales obtenidos por difracción de rayos X en la mesofase de los complejos  $[\text{Rh}(\text{L}_{\text{D-1}})_4]\text{A}$  y  $[\text{Rh}(\text{L}_{\text{D-2}})_4]\text{A}$ , en distintas condiciones y temperaturas.

Compuestos Tipos de muestra/T	M	Parámetros de celda	$V_{\text{mol}}$ ( $\text{\AA}^3$ ) $\rho$ ( $\text{g/cm}^3$ ) $N_{\text{mol},V}$	$h_{\pi}(\text{\AA})$ $h_{\text{mol}}(\text{\AA})$	$Z_{\text{col},\text{RhA}}$ $h_{\text{RhA}}$ ( $\text{\AA}$ ) $N_{\text{RhA},c}$	$N_{\text{Tph}, c}$ $Z_{\text{col},\text{Tph}}$ $h_{\text{Tph}}(\text{\AA})$	$\langle \Psi_{\text{Tph}} \rangle$ ( $^\circ$ ) $dh_{\text{Tph}, c}$ ( $\text{\AA}$ )
<b><math>[\text{Rh}(\text{L}_{\text{D-1}})_4]\text{A}</math></b>							
<b><math>\text{Rh}(\text{L}_{\text{D-1}})_4\text{Cl}</math> Film; 20</b>	<b><math>\text{Col}_o</math></b>	$a = 97(.8); b = 53(.3);$ $\gamma = 97^\circ$ $A = 5170 \text{\AA}^2 (Z = 2);$ $a/b = 1.83$	9260 1.00	3.56 3.58	2 3.58	8 3.58	$\sim 0$
<b><math>\text{Rh}(\text{L}_{\text{D-1}})_4\text{Cl}</math> Bulk; 20</b>	<b><math>\text{Col}_r</math></b>	$a = 84.2(6); b =$ $62.0(7);$ $\gamma = 90^\circ$ $A = 5230 \text{\AA}^2 (Z = 2);$ $a/b = 1.36$	9260 1.00	3.55 3.54	2 3.54	8 3.54	$\sim 0$
<b><math>\text{Rh}(\text{L}_{\text{D-1}})_4\text{Cl}</math> Bulk; 80</b>	<b><math>\text{Col}_r</math></b>	$a = 84.1(4); b =$ $61.8(4);$ $\gamma = 90^\circ$ $A = 5203 \text{\AA}^2 (Z = 2);$ $a/b = 1.36$	9493 0.98	3.6 3.65	2 3.65	8 3.65	$\sim 0$
<b><math>\text{Rh}(\text{L}_{\text{D-1}})_4\text{BF}_4</math> Film; 20</b>	<b><math>\text{Col}_o</math></b>	$a = 98(.5); b = 57(.9);$ $\gamma = 93^\circ$ $A = 5695 \text{\AA}^2 (Z = 2);$ $a/b = 1.70$	9282 1.01	3.55 3.26	2 3.26	10 4.07	29
<b><math>\text{Rh}(\text{L}_{\text{D-1}})_4\text{BF}_4</math> Bulk; 20</b>	<b><math>\text{Col}_r</math></b>	$a = 84.1(2); b = 61.8;$ $\gamma = 90^\circ$ $A = 5199 \text{\AA}^2 (Z = 2);$ $a/b = 1.36$	9282 1.01	3.54 3.57	2 3.57	8 3.57	$\sim 0$
<b><math>\text{Rh}(\text{L}_{\text{D-1}})_4\text{BF}_4</math> Bulk; 80</b>	<b><math>\text{Col}_r</math></b>	$a = 83.9(6); b =$ $61.4(9);$ $\gamma = 90^\circ$ $A = 5163 \text{\AA}^2 (Z = 2);$ $a/b = 1.36$	9515 0.99	3.55 3.69	2 3.69	8 3.69	16
	<b>Orth</b>	$a = 93.4; b = 62.4(5);$ $\gamma = 90^\circ$ $A = 5833 \text{\AA}^2 (Z = 2);$ $a/b = 1.50$ $c = 48.4(4); V =$ $282500 \text{\AA}^3$	9515 0.99 29.7	3.55 3.26	2 3.26 14.8	10 4.08 11.9	0 5.5
<b><math>\text{Rh}(\text{L}_{\text{D-1}})_4\text{BF}_4</math> Bulk; 120</b>	<b>Orth</b>	$a = 90.8(8); b = 63.3;$ $\gamma = 90^\circ$ $A = 5753 \text{\AA}^2 (Z = 2);$ $a/b = 1.44$ $c = 48.3(7); V =$ $278300 \text{\AA}^3$	9671 0.97 28.8	3.60 3.36	2 3.36 14.4	10 4.20 11.5	0 6.5

<b>Rh(L<sub>D</sub>-<sub>1</sub>)<sub>4</sub>Au(CN)<sub>2</sub> Film; 20</b>	<b>Col<sub>o</sub></b>	$a = 96(.6); b = 55(.0);$ $\gamma = 96^\circ$ $A = 5284 \text{ \AA}^2 (Z = 2);$ $a/b = 1.76$	9316 1.00	3.50 3.53	2 3.53	8 3.53	~0
<b>Rh(L<sub>D</sub>-<sub>1</sub>)<sub>4</sub>Au(CN)<sub>2</sub> Bulk; 20</b>	<b>Col<sub>r</sub></b>	$a = 86.1(5); b =$ $63.2(9);$ $\gamma = 90^\circ$ $A = 5452 \text{ \AA}^2 (Z = 2);$ $a/b = 1.36$	9316 1.04	3.54 3.42	2 3.42	undefined	undefined
<b>Rh(L<sub>D</sub>-<sub>1</sub>)<sub>4</sub>Au(CN)<sub>2</sub> Bulk; 80</b>	<b>Col<sub>r1</sub></b>	$a = 85.5(5); b =$ $62.9(7);$ $\gamma = 90^\circ$ $A = 5387 \text{ \AA}^2 (Z = 2);$ $a/b = 1.36$	9550 1.01	3.57 3.55	2 3.55	8 3.55	~0
	<b>Col<sub>r2</sub></b>	$a = 89.8;$ $b = 64.9(6);$ $\gamma = 90^\circ$ $A = 5832 \text{ \AA}^2 (Z = 2);$ $a/b = 1.38$	9550 1.01	3.57 3.27	2 3.27	10 4.09	29
<b>Rh(L<sub>D</sub>-<sub>1</sub>)<sub>4</sub>Au(CN)<sub>2</sub> Bulk; 120</b>	<b>Col<sub>r2</sub></b>	$a = 88.6(8); b = 64.9;$ $\gamma = 90^\circ$ $A = 5755 \text{ \AA}^2 (Z = 2);$ $a/b = 1.37$	9706 0.99	3.58 3.37	2 3.37	10 4.22	32
<b>[Rh(L<sub>D-2</sub>)<sub>4</sub>]A</b>							
<b>Rh(L<sub>D</sub>-<sub>2</sub>)<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> Film, 20</b>	<b>Col<sub>o</sub></b>	$a = 81(.3);$ $b = 60(.9); \gamma = 96^\circ$ $A = 4930 \text{ \AA}^2 (Z = 2);$ $a/b = 1.33$	9492 1.01	3.55 3.85	2 3.85	8 3.85	23
<b>Rh(L<sub>D</sub>-<sub>2</sub>)<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> Bulk, 70</b>	<b>Col<sub>o</sub></b>	$a = 84.7(7);$ $b = 69.5(4);$ $\gamma = 93.5(8)^\circ$ $A = 5883 \text{ \AA}^2 (Z = 2);$ $a/b = 1.22$	9691 0.99	3.60 3.29	2 3.29	10 14.12	29
<b>Rh(L<sub>D</sub>-<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Au(CN)<sub>2</sub> Film, 20</b>	<b>Col<sub>o</sub></b>	$a = 75(.1); b = 49(.6); \gamma$ $= 96^\circ$ $A = 3705 \text{ \AA}^2 (Z = 2);$ $a/b = 1.51$	9527 1.03	3.56 5.14	2 5.14	6 3.86	22
<b>Rh(L<sub>D</sub>-<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Au(CN)<sub>2</sub> Bulk, 80</b>	<b>Col<sub>o</sub></b>	$a = 83.7(6); b =$ $69.5(2); \gamma = 93,9(4)^\circ$ $A = 5810 \text{ \AA}^2 (Z = 2);$ $a/b = 1.21$	9767 1.01	3.56 3.36	2 3.36	10 4.20	32

*Film* : Película; *Bulk*: Masivo. Parámetros estructurales: T: temperatura de la medida; Col<sub>o</sub>, Col<sub>r</sub>, Col<sub>r1</sub>, Col<sub>r2</sub>: estructuras columnares oblicuas y rectangulares; Orth: estructura ortorrómbica; a, b, A = a×b×sinγ, Z, a/b: parámetros de red, área de red, número de apilamientos moleculares por red y relación de parámetros de red; c, V: parámetro de red y volumen de celdilla; V<sub>mol</sub>, p: volumen molecular y densidad calculados; h<sub>π</sub>: distancia promedio entre los anillos de trifenileno (Tph) apilados desde la posición de dispersión máxima en el patrón; h<sub>mol</sub> = (Z×V<sub>mol</sub>)/A: espesor de corte molecular; Z<sub>col,RhA</sub>, h<sub>RhA</sub> = (Z<sub>col,RhA</sub>/Z)×h<sub>mol</sub>: número de pilas por celda y grosores de corte molecular para complejos de rodio y contraiones (RhA); N<sub>RhA,c</sub> = c/h<sub>RhA</sub>: número de unidades RhA por pila y celda unidad; Z<sub>col,Tph</sub>, h<sub>Tph</sub> =

$(Z_{\text{col,Tph}}/4Z) \times h_{\text{mol}}$  número de columnas por red y grosores de corte molecular para Tph;  $N_{\text{Tph,c}} = c/h_{\text{Tph}}$ : número de unidades Tph por columna y celda unidad;  $\langle \Psi_{\text{Tph}} \rangle = \arccos(h_{\pi}/h_{\text{Tph,col}})$ : ángulos medios de inclinación fuera del plano de las unidades Tph apiladas;  $dh_{\text{Tph,c}} = c - N_{\text{Tph,c}} \times h_{\pi}$ : espesor de la zona de interrupción de las columnas de Tph segmentadas.



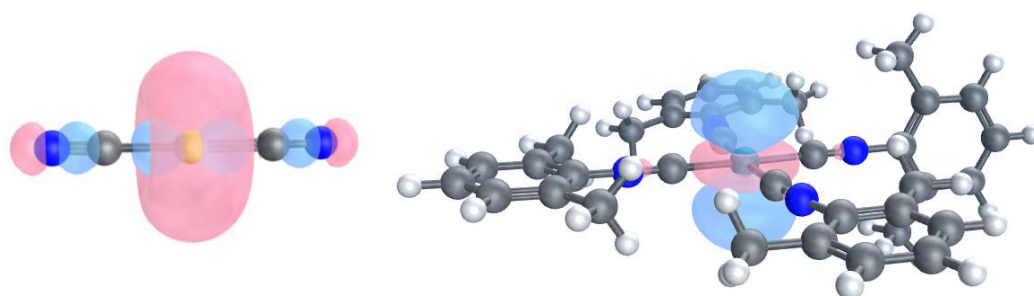
**Figura V.31:** Patrones SWAXS en la mesofase fluida a 80 °C o 70 °C. En rojo se destaca las señales de la mesofase Orth para el complejo  $[\text{Rh}(\text{L}_{\text{D-1}})_4]\text{BF}_4$  (**21**), y las señales de  $\text{Col}_r$  para el complejo  $[\text{Rh}(\text{L}_{\text{D-1}})_4][\text{Au}(\text{CN})_2]$  (**26**), ambas coexistiendo con una mesofase  $\text{Col}_r$ , cuyas señales se muestran en negro.

### C. Computacional Section

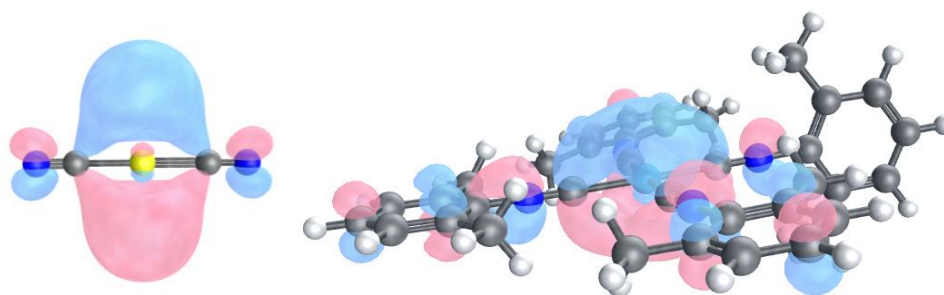
Density functional theory (DFT) calculations reported in this work were carried out using the dispersion corrected hybrid functional  $\omega$ B97X-D developed by Head-Gordon and Chai,<sup>9</sup> and the Gaussian09 software.<sup>10</sup> The choice of this level of theory is based on the satisfactory results obtained in previous theoretical studies on related Rh/Au transmetalation.<sup>11</sup> C and H atoms were described using the double- $\zeta$  basis set 6-31G(d,p), whereas the same basis set plus diffuse functions was employed to describe the more electronegative N. Rh and Au metals were described using the effective core potential LANL2DZ<sup>12</sup> including f-polarization functions (exponents: 1.350 for Rh and 1.050 for Au).<sup>13</sup>

Single point calculations were used to study the Rh $\cdots$ Au interaction in Figures 4 and 6 with the X-Ray data of **2a** without the solvent molecule and an anionic symmetric fragment of **2b**. Geometry relaxations in gas phase deforms drastically the structures driving apart both metal centres. This happens because all other intermolecular stabilizing interactions such as *inter-unit*  $\pi$ - $\pi$  stacking determine the solid state structure and cannot be dealt with in this work.

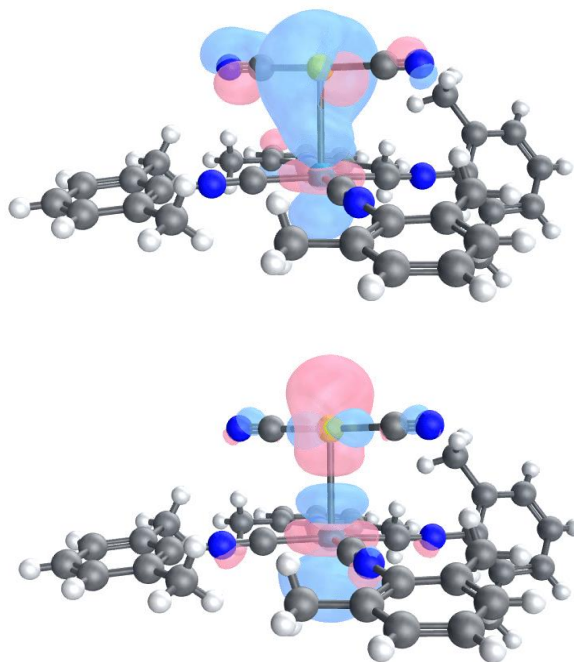
#### c.1) Selected relevant Molecular Orbitals (MO)



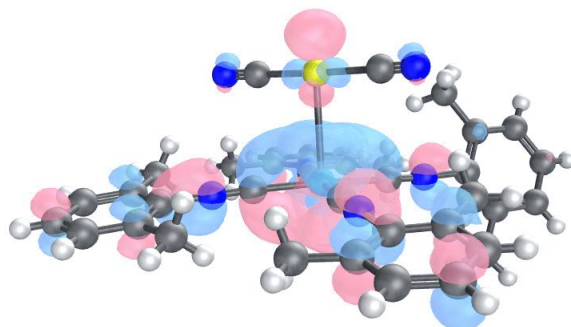
**Figure V.32:** Left: HOMO (isovalue = 0.10) of  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  formed by  $5d_z^2 + 6s$  of gold. Right: HOMO of  $[\text{RhL}_4]^+$  which mainly consist in a  $4d_z^2$  atomic orbital of rhodium.



**Figure V.33:** Left: LUMO (isovalue = 0.07) of  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  mostly formed by a  $6p_x$  of gold. Right: LUMO (isovalue = 0.07) of  $[\text{RhL}_4]^+$  with highly delocalized  $\pi$  density.

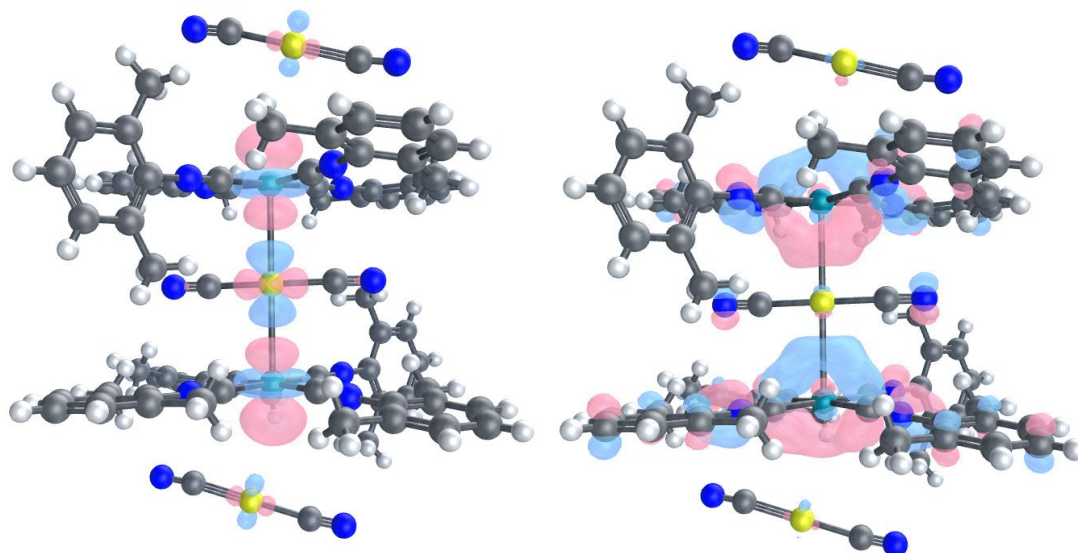


**Figure V.34:** Selected occupied Molecular Orbitals (isovalue = 0.10) of polymorph **2a** depicted in Figure 4. Left:  $\sigma$  HOMO-3. Right:  $\sigma^*$  HOMO.

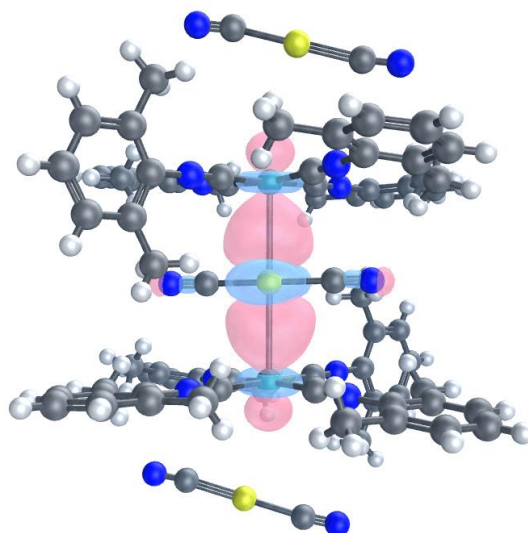


**Figure V.35:** LUMO (isovalue = 0.07) of  $[\{L_4Rh\}\{Au(CN)_2\}](2a)$ .





**Figure V.36:** Frontier Molecular Orbitals of the selected symmetric fragment  $(\text{Au}^{\text{a}}\cdots\text{Rh}-\text{Au}^{\text{b}}-\text{Rh}\cdots\text{Au}^{\text{a}})^-$  of polymorph **2b** depicted in Figure 6. Left: HOMO  $\sigma^*$  (isovalue = 0.10). Right: LUMO (isovalue = 0.07).



**Figure V.37:** Highly stable completely bonding orbital ( $\sigma$ ) of the core Rh-Au-Rh. Occupied Molecular Orbital (isovalue = 0.07) of the selected symmetric fragment  $(\text{Au}^{\text{a}}\cdots\text{Rh}-\text{Au}^{\text{b}}-\text{Rh}\cdots\text{Au}^{\text{a}})^-$  of polymorph **2b**.



## c.2) Rest of relevant data

**Table V.15:** Mulliken Charges of the metal atoms (gold and rhodium) in the  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  anion,  $[\text{RhL}_4]^+$  cation, polymorphs **2a** and **2b** ( $\text{Au}^a \cdots \text{Rh}-\text{Au}^b-\text{Rh} \cdots \text{Au}^a$ )<sup>-</sup>.

	<b>Au</b>	<b>Rh</b>
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	0.516	-
$[\text{RhL}_4]^+$	-	0.369
$[\{\text{L}_4\text{Rh}\}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}]$ ( <b>2a</b> )	0.477	0.403
$[\{\text{L}_4\text{Rh}\}_2\{\text{Au}^b(\text{CN})_2\}][\text{Au}^a(\text{CN})_2]$ ( <b>2b</b> )	0.436 <sup>a</sup> , 0.426 <sup>b</sup>	0.416

**Table V.16.** Contribution of the different atomic orbitals from gold and rhodium in the HOMO and HOMO-3 orbitals depicted in Figure 4. In bold the numbers up to 0.1 in absolute value and in a grey cell the most important contribution for each molecular orbital.

Atomic Orbital	Au		Rh	
	HOMO	HOMO-3	HOMO	HOMO-3
1S	<b>-0.11024</b>	<b>0.12859</b>	<b>0.10358</b>	0.05067
2S	<b>0.15340</b>	<b>-0.18391</b>	<b>-0.10801</b>	-0.05393
3S	<b>-0.23229</b>	<b>0.27218</b>	<b>0.22086</b>	0.09591
4PX	-0.00254	-0.01091	-0.00215	-0.00225
4PY	-0.00520	0.01257	-0.00173	-0.00446
4PZ	0.02686	0.01297	0.04181	-0.00716
5PX	0.00674	0.00215	0.00016	-0.00191
5PY	0.01110	-0.0015	0.02723	-0.00494
5PZ	-0.05875	-0.02581	-0.09957	-0.00954
6PX	0.00122	0.0019	-0.00310	-0.00072
6PY	0.00125	-0.00276	0.00589	-0.00661
6PZ	0.00705	-0.01269	-0.01421	-0.01101
7D0	<b>-0.32715</b>	0.00182	<b>0.62484</b>	<b>0.31123</b>
7D+1	-0.01543	-0.03003	-0.04858	0.00568
7D-1	<b>0.11844</b>	<b>0.24256</b>	<b>-0.14618</b>	-0.02978
7D+2	-0.04748	<b>0.23131</b>	-0.00478	0.00758
7D-2	<b>-0.23145</b>	<b>0.46917</b>	0.00183	0.01713
8D0	-0.06347	0.01822	<b>0.16029</b>	0.08222
8D+1	-0.00736	-0.00569	-0.01278	0.00347
8D-1	0.02324	0.04437	-0.03771	-0.00761
8D+2	-0.01566	0.05111	0.00565	0.00607
8D-2	-0.06607	0.10852	-0.00210	0.00622
9F0	-0.00153	-0.00095	-0.00025	0.00083
9F+1	0.00003	-0.00045	-0.00011	-0.00001
9F-1	0.00112	0.00142	0.00052	-0.00103
9F+2	0.00017	0.00001	0.00017	0.00025
9F-2	-0.00019	-0.00054	0.00000	0.00001
9F+3	-0.00028	-0.00123	0.00004	-0.00035
9F-3	-0.00005	-0.00025	0.00040	-0.00030

Table V.16 collects the contributions of the two metal centres in the occupied molecular orbitals of **2a** shown in Figure 4 (for **2b** it is similar but more complex). No significant *p* density is present in these orbitals. Rh has a higher contribution than Au in the HOMO and *viceversa* for HOMO-3.

\* Cartesian coordinates of all the calculated species :  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Au}_2(\text{CN})_3]^-$ ,  $[\text{RhL}_4]^+$ ,  $[\{\text{L}_4\text{Rh}\}\{\text{Au}(\text{CN})_2\}]$  (2a, no  $\text{CHCl}_3$ ),  $(\text{Au}\cdots\text{Rh}-\text{Au}-\text{Rh}\cdots\text{Au})^-$  of (2b) are described in the Electronic Supplementary Information (ESI) from the article with DOI: 10.1039/C9CC01377F.



---

---

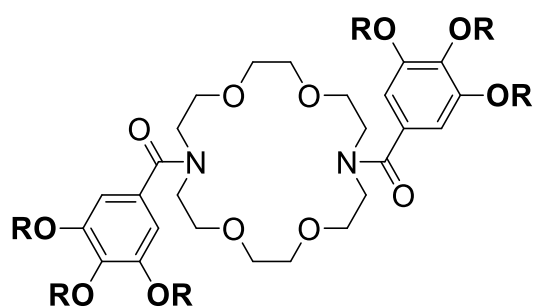
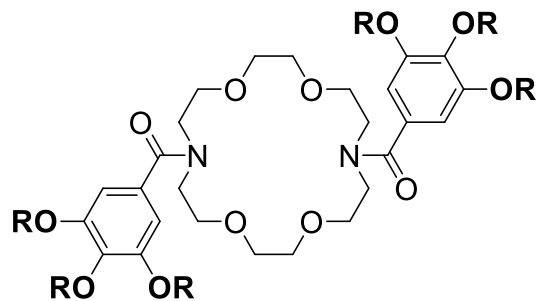
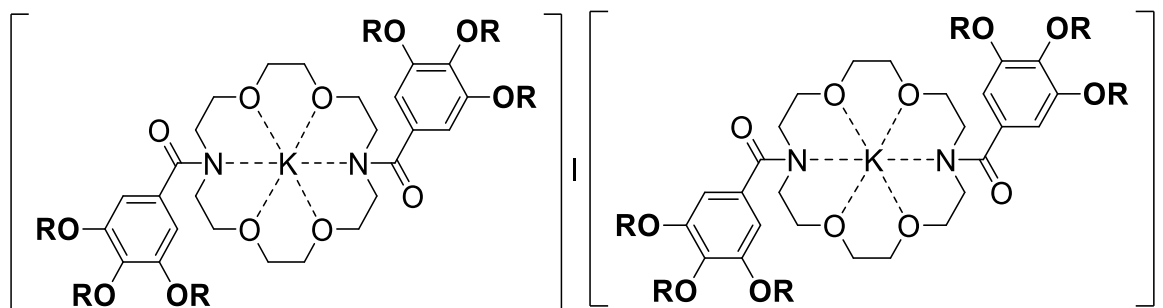
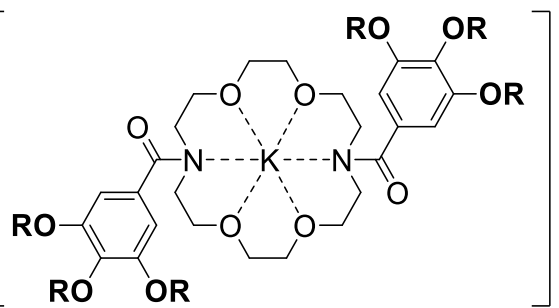
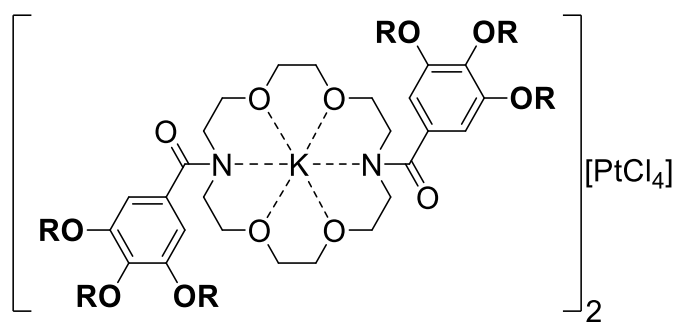
## *Anexo*

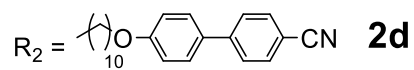
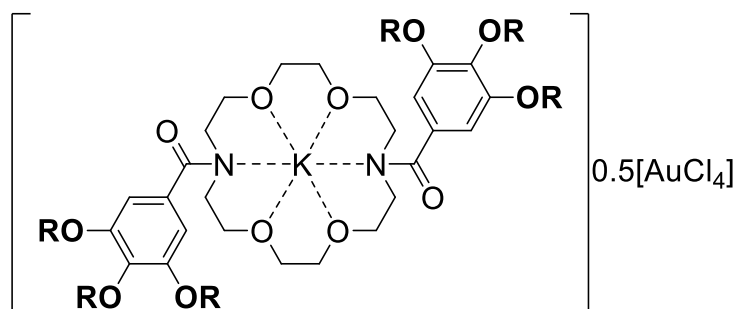
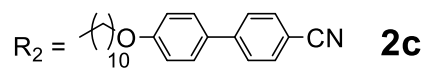
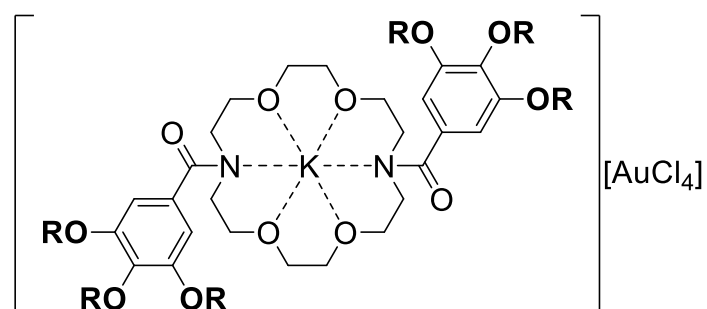
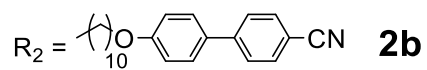
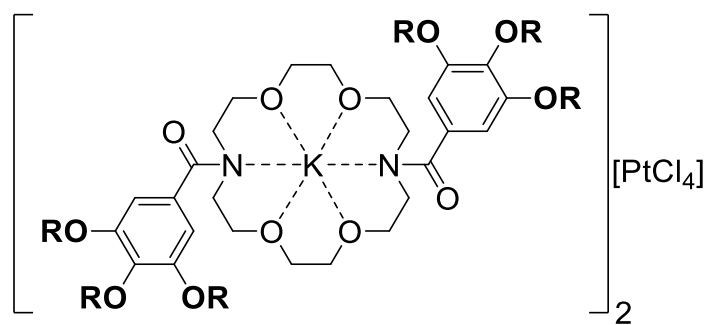
---

---

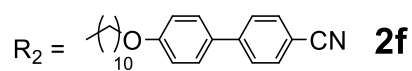
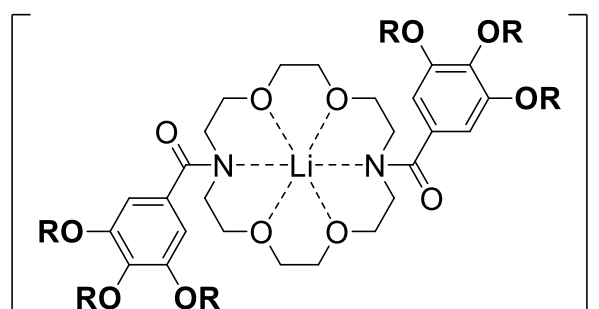
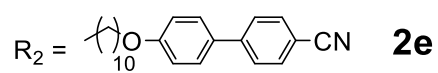
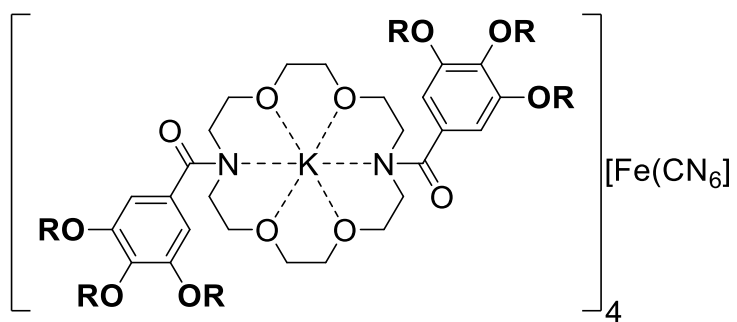


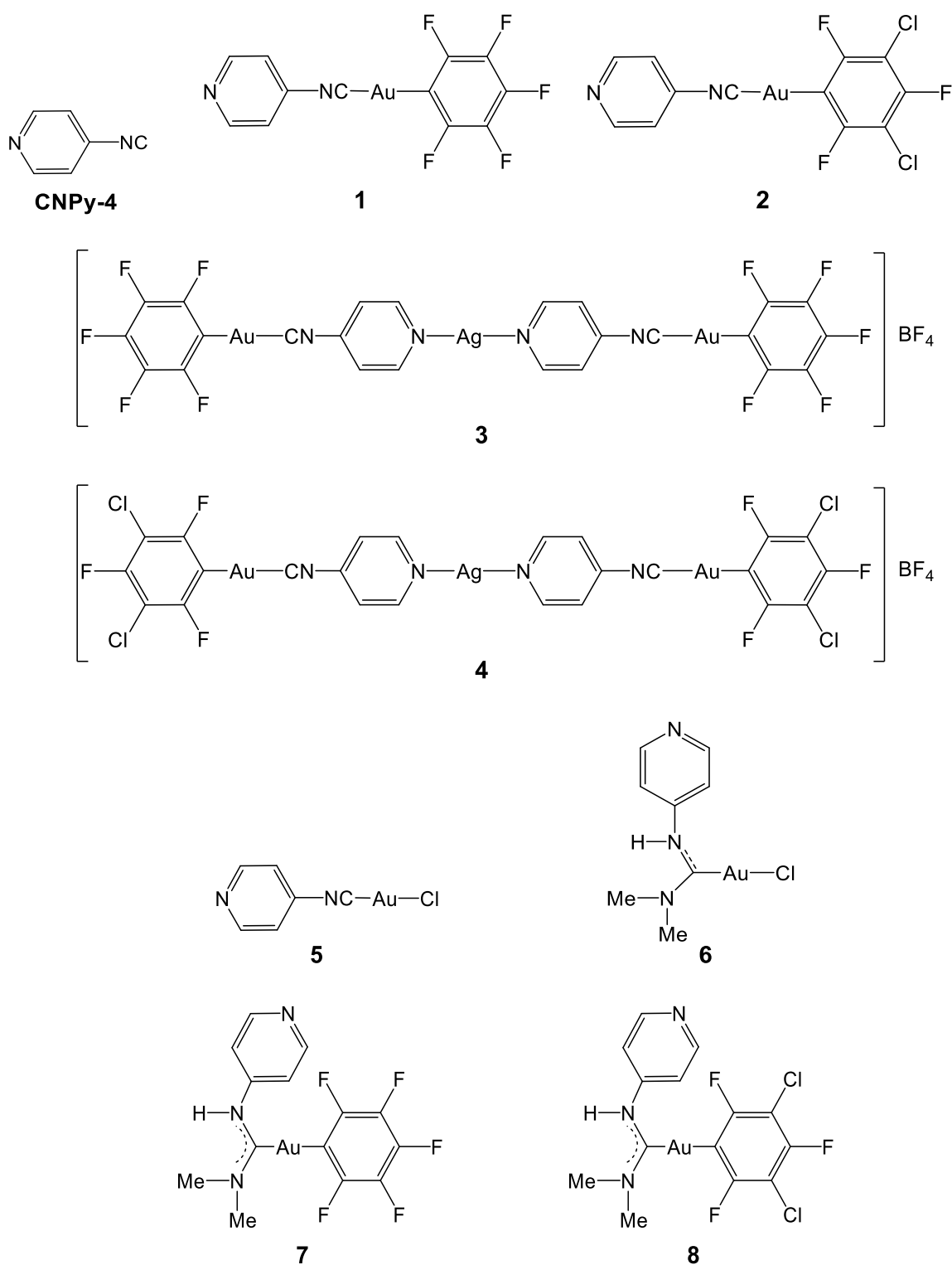
## LISTADO DE COMPUESTOS

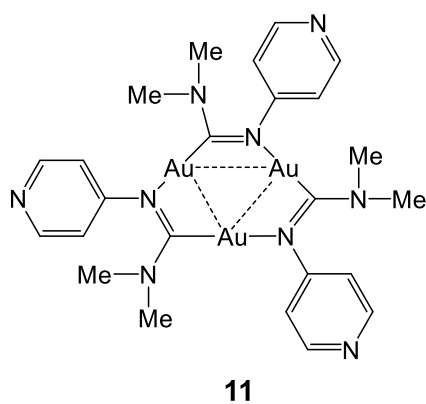
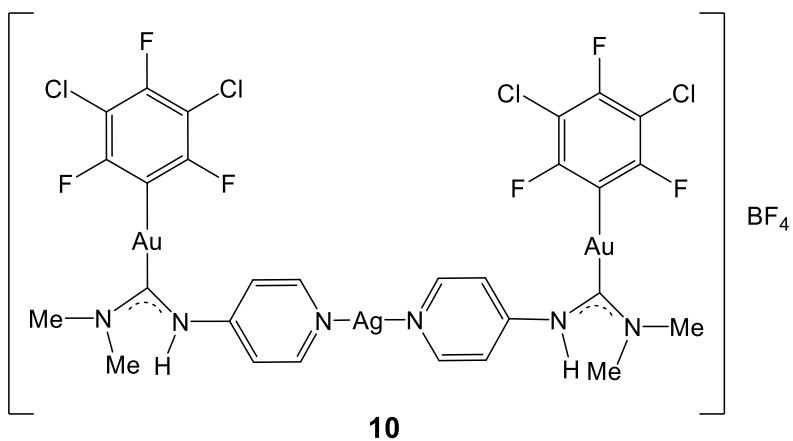
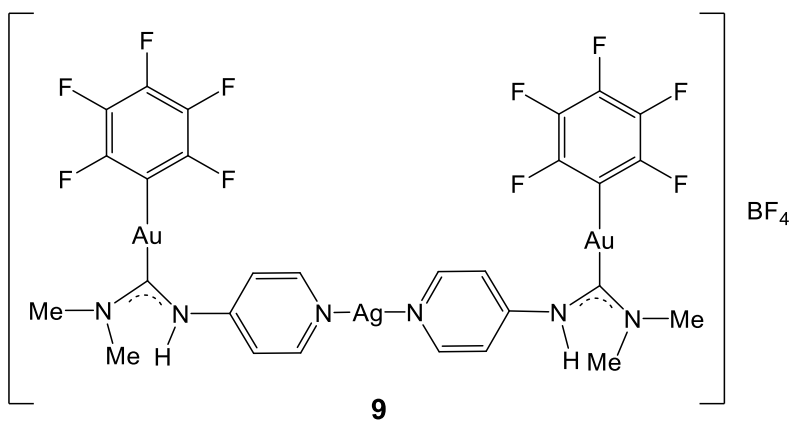
CAPITULO I $R_1 = C_{10}H_{21}$ **1** $R_2 = \text{---}O\text{---}C_6H_4\text{---}C_6H_4\text{---}CN$ **2** $R_1 = C_{10}H_{21}$ **1a** $R_2 = \text{---}O\text{---}C_6H_4\text{---}C_6H_4\text{---}CN$ **2a** $R_1 = C_{10}H_{21}$ **1b**

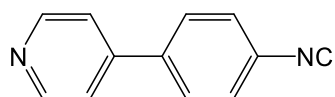
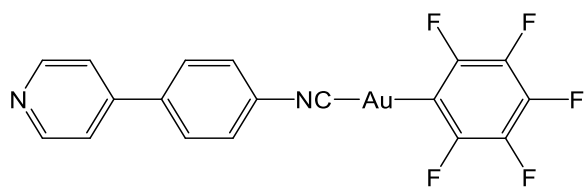
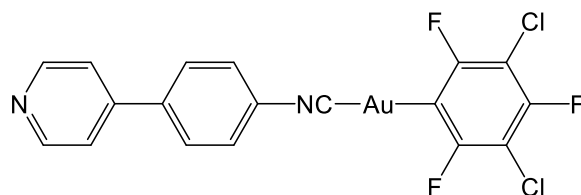
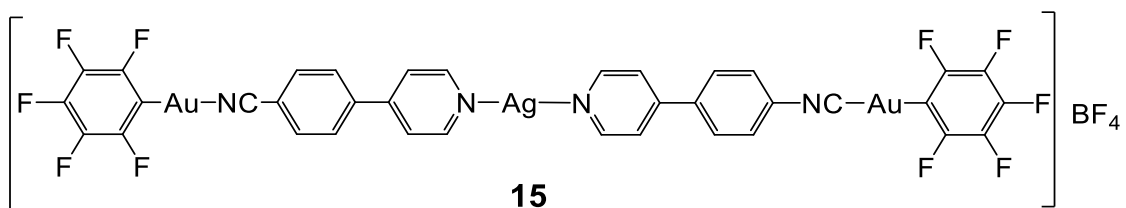
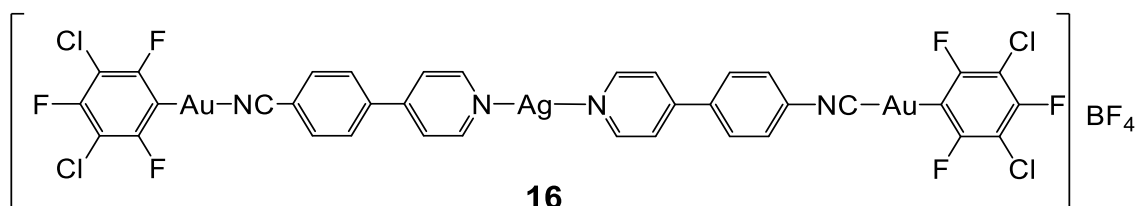
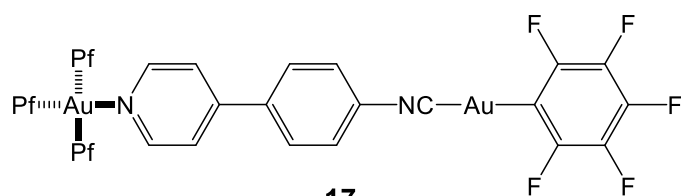
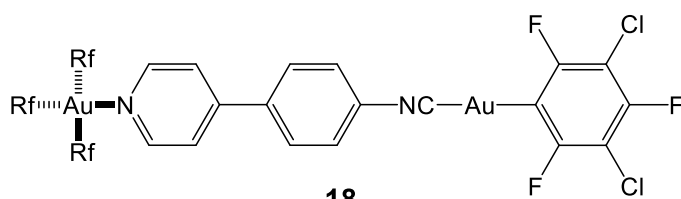
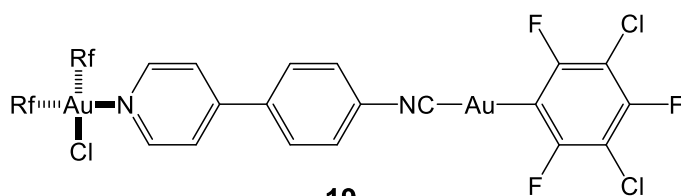


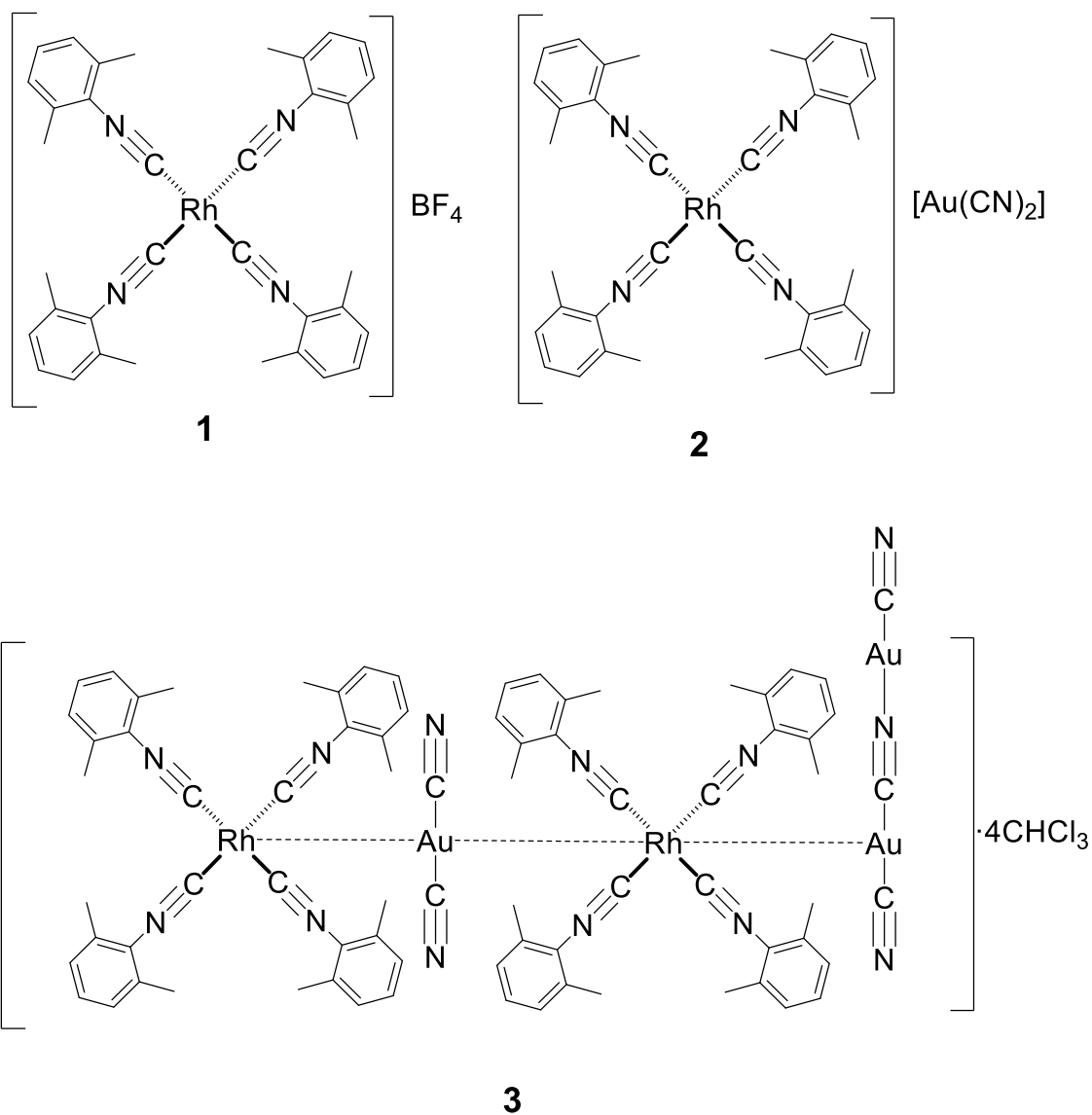


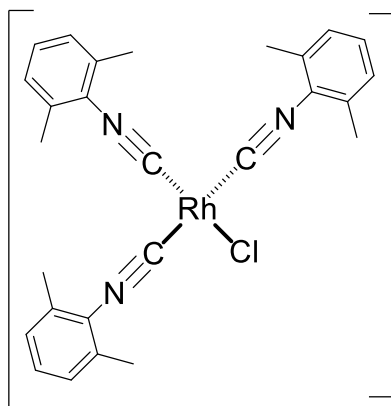
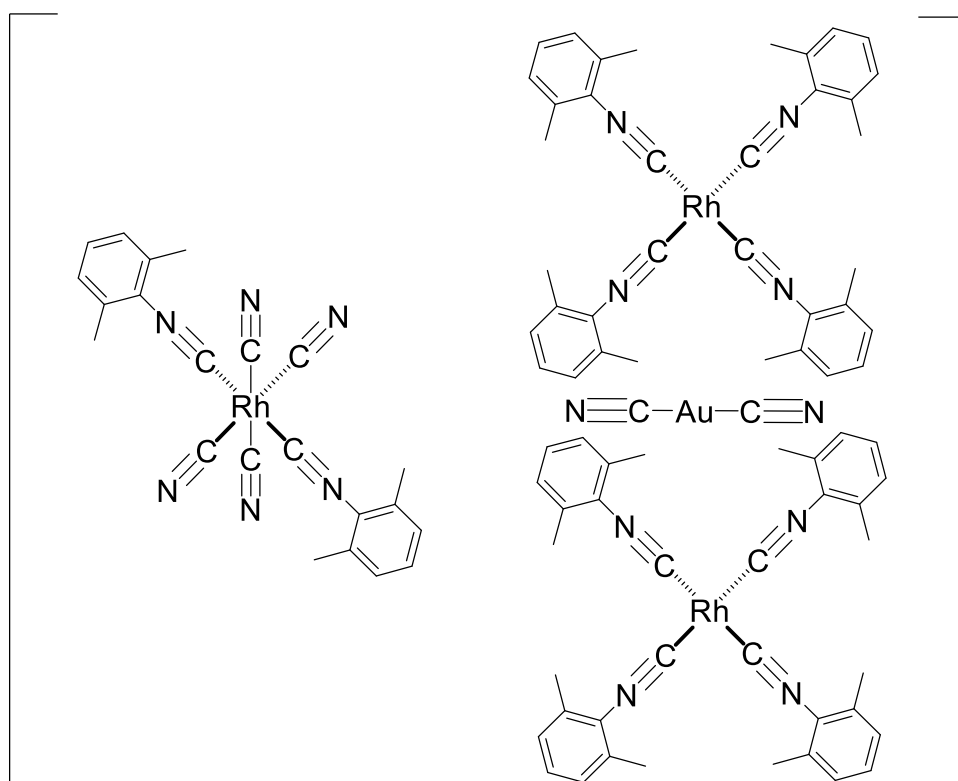


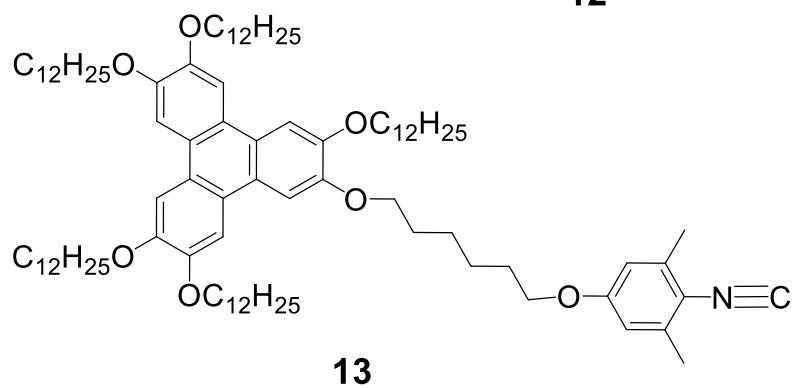
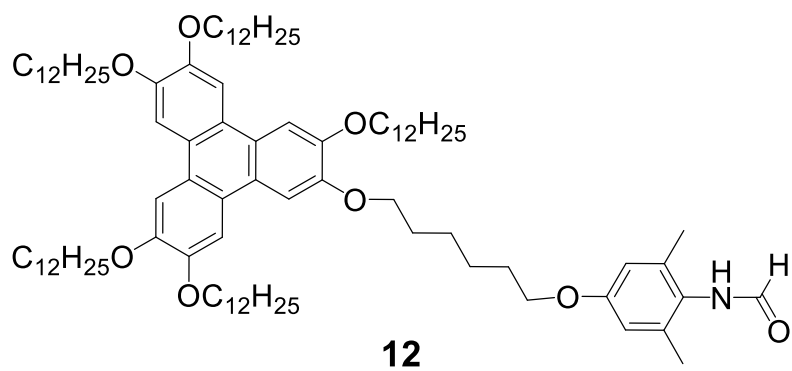
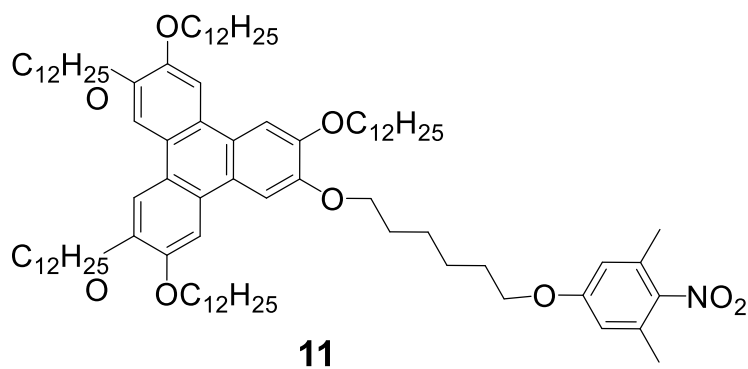
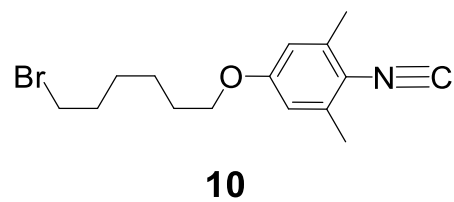
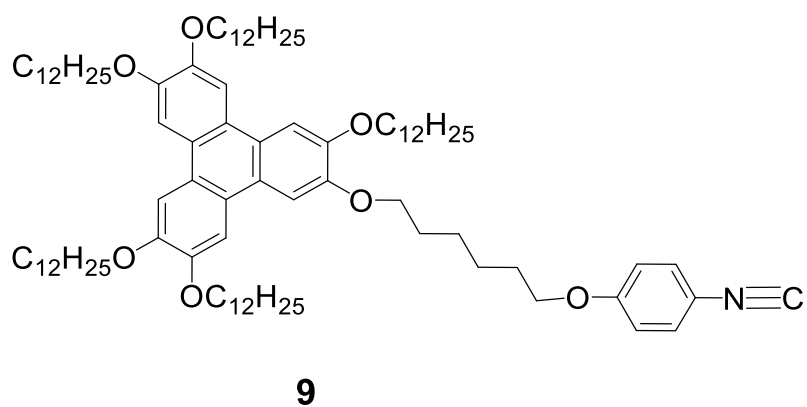
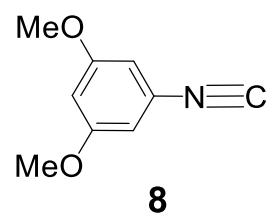
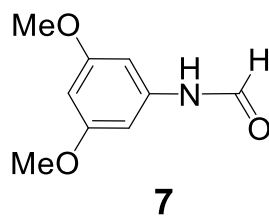
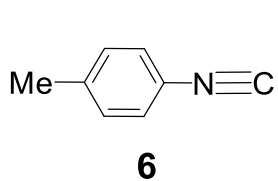
**CAPITULO II**

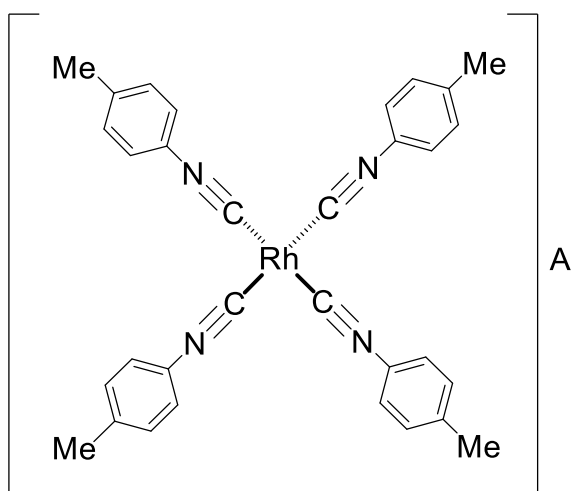


**12****13****14****15****16****17****18****19**

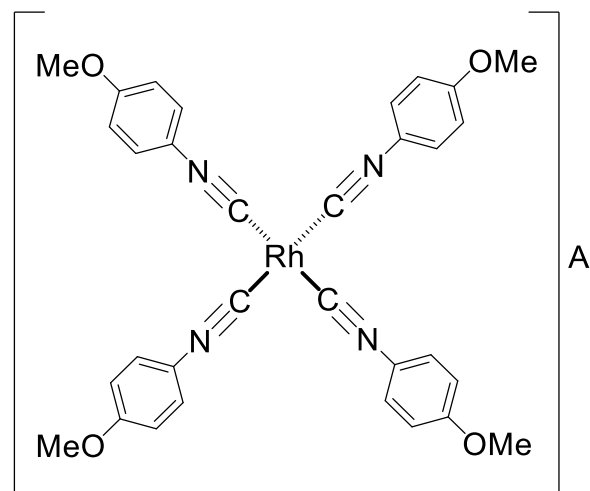
**CAPITULO III**

**4****5**

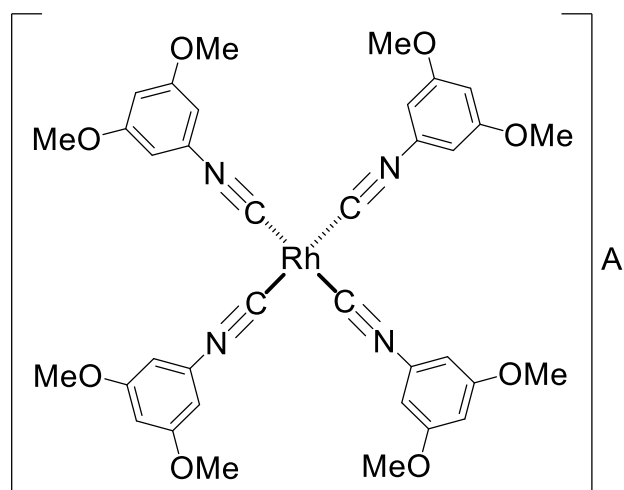




A = Cl (**14**);  $\text{BF}_4^-$  (**18**);  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  (**23**)

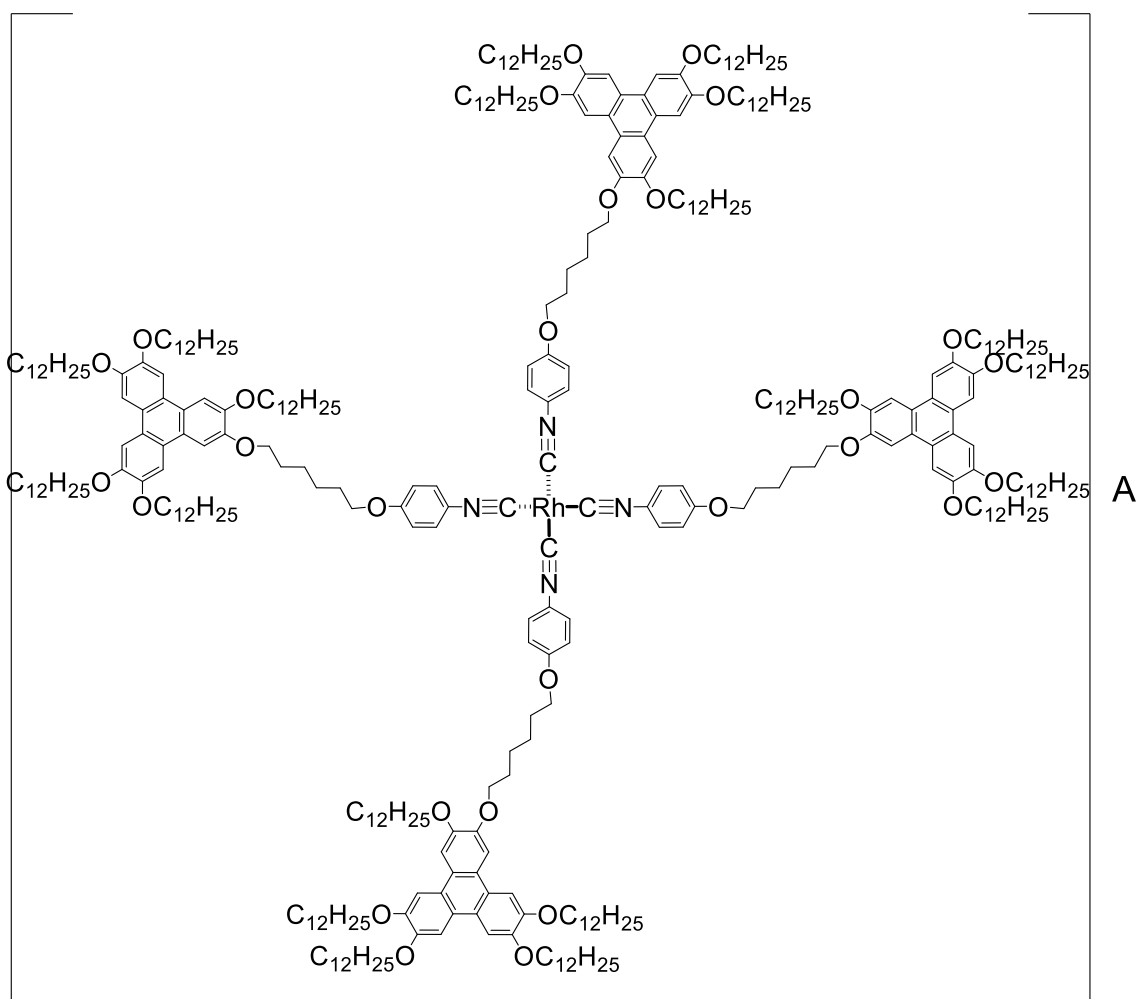


A = Cl (**15**);  $\text{BF}_4^-$  (**19**);  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  (**24**)

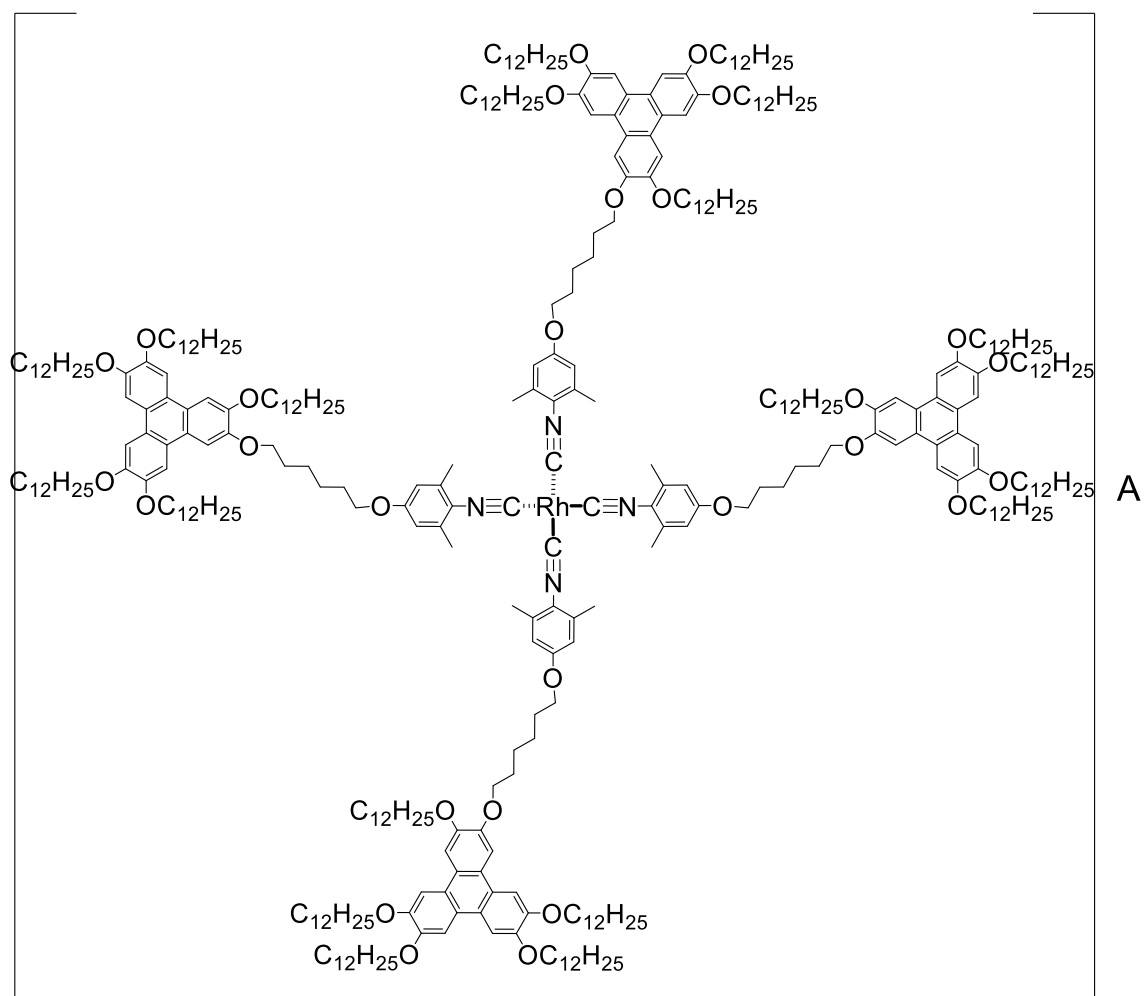


A = Cl (**16**);  $\text{BF}_4^-$  (**20**);  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  (**25**)





A = Cl (**17**); BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (**21**); [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**26**)



A = BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (**22**); [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (**27**)



