



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TRABAJO FIN DE ESTUDIOS

Título

Estudio de polimorfos de compuestos heterometálicos de oro(I) y plomo(II)

Autor/es

DAVID ROYO PAREJA

Director/es

SONIA MORENO INFANTES y María Elena Olmos Pérez

Facultad

Escuela de Máster y Doctorado de la Universidad de La Rioja

Titulación

Máster Universitario en Química y Biotecnología

Departamento

QUÍMICA

Curso académico

2021-22



Estudio de polimorfos de compuestos heterometálicos de oro(I) y plomo(II), de
DAVID ROYO PAREJA

(publicada por la Universidad de La Rioja) se difunde bajo una Licencia Creative
Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported.

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

© El autor, 2022

© Universidad de La Rioja, 2022

publicaciones.unirioja.es

E-mail: publicaciones@unirioja.es

Trabajo de Fin de Máster

Estudio de polimorfos de compuestos heterometálicos de oro(I) y plomo(II)

Study of polymorphs of heterometallic gold(I) and lead(II) compounds

Autor: *Royo Pareja, David*

Tutoras: Olmos Pérez, M^a Elena y Moreno Infantes, Sonia

MÁSTER:

Química y Biotecnología

Escuela de Máster y Doctorado



**UNIVERSIDAD
DE LA RIOJA**

AÑO ACADÉMICO: 2021/2022

ÍNDICE

1. Resumen.	1
1.1 Resumen.	1
1.2 Abstract.....	2
2. Introducción.	3
3. Objetivos.	9
4. Discusión de resultados	10
4.1 Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2 \{\text{Pb-S-Terpy}\}]_n$ (1).	10
4.2 Síntesis de los distintos polimorfos y solvatopolimorfos. Compuestos ($[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2 \{\text{Pb-S-Terpy}\}]_n \cdot \text{Me}_2\text{CO}$) (2), ($[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2 \{\text{Pb-S-Terpy}\}]_n \cdot 0.75 \text{Et}_2\text{O}$) (3) y ($[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2 \{\text{Pb-S-Terpy}\}]_n \cdot \text{Et}_2\text{O}$) (4).	10
4.3 Caracterización de los compuestos 1-4	12
4.3.2 Estudio de las estructuras cristalinas de los compuestos 1-4	16
4.3.3 Estudios propiedades ópticas compuestos 1-4	29
4.3.4 Estudio del origen de la luminiscencia de los derivados 1-4	34
5. Parte experimental.	45
5.1 Síntesis del producto de partida.....	47
5.2 Síntesis del compuesto $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2 \{\text{Pb-S-Terpy}\}]_n$ (1).	47
5.3 Síntesis del compuesto ($[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2 \{\text{Pb-S-Terpy}\}]_n \cdot \text{Me}_2\text{CO}$) (2).	50
5.4 Síntesis del compuesto $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2 \{\text{Pb-S-Terpy}\}]_n \cdot 0.75 \text{Et}_2\text{O}$) (3).	53
5.4 Síntesis del compuesto $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2 \{\text{Pb-S-Terpy}\}]_n \cdot \text{Et}_2\text{O}$) (4).	56
6. Conclusiones.	59
7. Bibliografía	60

ABREVIACIONES

Generales

S-Terpy	4'-(2-tienil)-2,2':6',2''-terpiridina
RT	<i>Room Temperature</i> (temperatura ambiente)

RMN

J	Constante de acoplamiento
m	multiplete
t	tripleto
pt	pseudotripleto
d	doblete
ppm	partes por millón
<i>m-</i>	<i>meta</i>
<i>p-</i>	<i>para</i>
<i>o-</i>	<i>orto</i>

Espectroscopía de masas

<i>m/z</i>	Masa/carga
MALDI	Desorción/ionización mediante láser asistido por matriz

Ultravioleta-visible y Luminiscencia

LMCT	<i>Ligand-to-metal-charge-transfer</i> (transferencia de carga del ligando al metal)	UV-Vis	Ultravioleta visible
MLCT	<i>Metal-to-ligand-charge-transfer</i> (transferencia de carga del metal al ligando)	UVs	Ultravioleta estado sólido
LL'CT	<i>Ligand-to-ligand-charge-transfer</i> (transferencia de carga del ligando a ligando)	λ	Longitud de onda
IL	<i>Intra-ligand</i> (transferencia de carga dentro del ligando)	Λ_M	Conductividad molar
		IR	Infrarrojo
		τ	Tiempo de vida medio
		Φ	Rendimiento cuántico
		Em	Emisión
		Exc	Excitación

1. Resumen.

1.1 Resumen.

La presente memoria está dedicada a la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades ópticas de nuevos pseudopolimorfos y solvatomorfos de compuestos polinucleares de oro(I) y plomo(II), formados a través de interacciones intermetálicas no soportadas, en las que está especializado el grupo de investigación GEIMA, en el cual se ha realizado este trabajo.

El presente trabajo se centra en las interacciones Au...Pb, poco representadas, haciendo uso para la síntesis de los compuestos heterometálicos de ligandos pentafluorofenilo y del ligando polidentado N-dador polidentado 4'-(2-tienil)-2,2':6',2''-terpiridina (S-Terpy).

El compuesto **1** $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_4[\text{Pb}(\text{S-Terpy})]_n$ puede dar lugar a la aparición de varios solvotopolimorfos por tratamiento con diferentes disolventes, como acetona (**2**) o dietil éter (**3** y **4**). Las estructuras de estos compuestos muestran la presencia de interacciones Au...Pb en las unidades base de repetición Au_2Pb , así como Au...Au entre unidades trinucleares para dar lugar a polímeros unidireccionales a través de las mismas en **2** y **3**, mientras que en el caso de **4** el polímero unidimensional se forma a través de interacciones Au...F y Pb...F.

Estas diferencias en sus estructuras se reflejan en las propiedades ópticas, provocando así que los compuestos **1**, **2** y **3** emitan en la zona del rojo, mientras que el compuesto **4** su emisión sea en la región del verde. Además, como se estudiará, el compuesto **3** presenta fluorescencia mientras que el resto de los compuestos (**1**, **2** y **4**) son fosforescentes. Para estudiar y entender el origen de estas propiedades luminiscentes se han realizado cálculos a nivel DFT para conocer los orbitales frontera en los nuevos compuestos sintetizados.

1.2 Abstract.

The present report is focused on the synthesis, characterisation and study of the optical properties of new pseudopolymorphs and solvatomorphs of polynuclear gold(I) and lead(II) compounds, formed through unsupported intermetallic interactions, in which GEIMA research group, in which this work has been carried out, is specialized.

The present work focuses on the underrepresented Au---Pb interactions, making use for the synthesis of heterometallic compounds of pentafluorophenyl ligands and the polydentate N-donor ligand 4'-(2-thienyl)-2,2':6',2''-terpyridine (S-Terpy).

Compound **1** $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_4[\text{Pb}(\text{S-Terpy})]_n$ can give rise to the appearance of several solvatomorphs by treatment with different solvents, such as acetone (**2**) or diethyl ether (**3** and **4**). The structures of these compounds show the presence of Au...Pb interactions in the Au_2Pb repeating base units, as well as Au...Au interactions between trinuclear units to give rise to unidirectional polymers across them in **2** and **3**, whereas in the case of **4** the one-dimensional polymer is formed through Au...F and Pb...F interactions.

These differences in their structures are reflected in the optical properties, causing compounds **1**, **2** and **3** to emit in the red region, while compound **4** emits in the green region. In addition, as will be studied, compound **3** fluoresces while the rest of the compounds (**1**, **2** and **4**) are phosphorescent. In order to study and understand the origin of these luminescent properties, DFT calculations have been carried out to determine the boundary orbitals in the new compounds synthesised.

2. Introducción.

La química de los metales pesados tradicionalmente no ha sido tan desarrollada como en el caso de los más ligeros. Sin embargo, esta tendencia ha sufrido un cambio durante los últimos años ya que se ha despertado un interés en este tipo de metales. Esto ha sido debido a que elementos del final de la tercera serie de transición presentan los mayores efectos relativistas, los cuales influyen fuertemente en sus propiedades físicas y químicas.^[1,2]

En los núcleos pesados, los electrones más internos de los orbitales *s* y *p* aumentan su velocidad. Según la teoría de la relatividad de Einstein, cuando la velocidad se aproxima a la velocidad de la luz se produce un incremento de la masa. De este modo, se produce una contracción del radio de la órbita del electrón y una estabilización energética. Por el contrario, los orbitales *d* y *f* sufrirán una expansión, es decir, se van a desestabilizar. El ejemplo utilizado clásicamente para describir los efectos relativistas ha sido el oro, pues es el que presenta una mayor contracción de su radio atómico.^[3,4]

Uno de los aspectos en los que influyen estos efectos relativistas es en la capacidad de los iones metálicos con configuración electrónica de capa cerrada para establecer interacciones metal-metal, en las que estos se sitúan a distancias más cortas que la suma de sus radios de Van der Waals.

Esta tendencia a dar interacciones intermetálicas es más marcada entre centros de oro(I) que en otros iones metálicos y es la más ampliamente estudiada y representada. De hecho, fue la primera en conocerse y en recibir el nombre específico de *aurofilia*,^[5] que posteriormente evolucionó al término más general de *metalofilia* para incluir otras interacciones intermetálicas diferentes.

Las interacciones *aurofilicas* pueden presentar una fortaleza de enlace considerable, de entre 29-46 kJ/mol (comparable a un enlace de hidrogeno),^[6] y su presencia ha dado lugar a la formación de especies con gran variedad de nuclearidad y disposiciones estructurales, que van desde moléculas discretas en forma de dímeros u oligómeros hasta la formación de polímeros.^[7] Además, las interacciones Au(I)⋯Au(I), en ocasiones, pueden permanecer en disolución, pudiendo desempeñar un papel importante en reacciones químicas.^[8]

Estas interacciones *metalofílicas* pueden ser el origen de propiedades luminiscentes y la fortaleza de las mismas está directamente relacionado con la energía de emisión.^[9] Dentro de la luminiscencia podemos encontrar varias formas de modularla en los distintos compuestos: mediante solvoluminiscencia (emisión de compuestos que han sido previamente irradiados al entrar en contacto con disolventes),^[10-11] tribrocromismo (fenómeno por el cual al aplicar presión sobre un compuesto, adquiere propiedades fotoluminiscentes),^[12] termocromismo (cambio de la luminiscencia al producirse variaciones de la temperatura)^[13] y mecanoluminiscencia (cambio de la luminiscencia al ser sometido a presión) (figura 1).^[14]

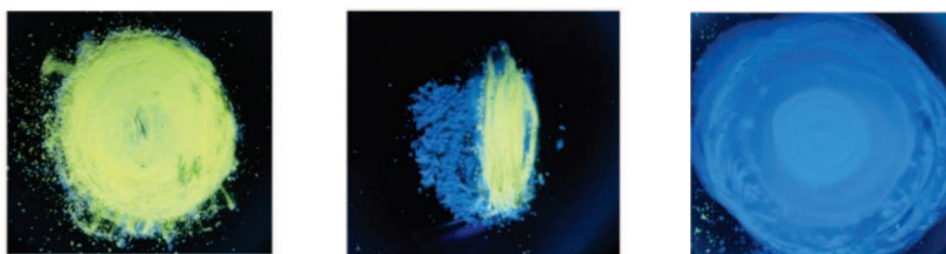


Figura 1: Ejemplo de mecanoluminiscencia^[14]. Luminiscencia de la muestra: antes de aplicar presión (izquierda), tras aplicar presión a la mitad izquierda de la muestra (centro) y tras aplicar presión a toda la muestra (derecha).

Como se ha comentado, la luminiscencia se puede variar de diferentes maneras. Al aplicar presión se suele conseguir un acortamiento de las distancias entre los centros metálicos, disminuyendo así la diferencia de energía entre el HOMO y LUMO. Como se puede ver en la figura 2, la disminución de la energía sigue una variación exponencial.

En otras ocasiones puede ocurrir lo contrario, es decir, que al aplicar presión sobre algunos compuestos organometálicos se produce un acortamiento de las distancias intermetálicas debido a la repulsión estérica entre los ligandos.^[15]

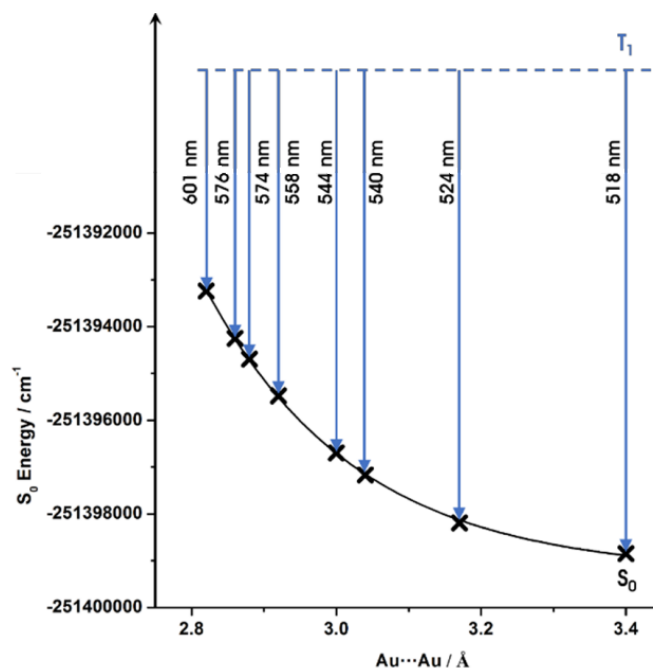


Figura 2: Variación de la energía del HOMO y longitud de onda de la emisión en función de la distancia Au...Au.^[7]

Por otro lado, en algunos casos se puede variar el comportamiento fotoluminiscente de un compuesto organometálico mediante la exposición de un compuesto a disolventes o vapores de compuestos orgánicos volátiles (VOCs), induciendo así un posible cambio estructural que afecta a sus propiedades ópticas.^[16] Hablamos entonces de solvo- o vapocromismo, respectivamente.

Obviamente, estas propiedades ópticas singulares que pueden presentar algunos compuestos, variando su luminiscencia al recibir distintos estímulos externos (presión, temperatura, vapores, disolventes...) tienen un indudable interés por sus posibles aplicaciones prácticas en el desarrollo, por ejemplo, de sensores.^[17]

Estas modificaciones estructurales que provocan los estímulos externos nos lleva a introducir el concepto de polimorfismo. Este término se define como "fase sólida cristalina de un compuesto dado que da lugar, al menos, a dos diferentes organizaciones de la molécula en el espacio".^[18] Estos polimorfos pueden presentar propiedades ópticas diferentes.^[8]

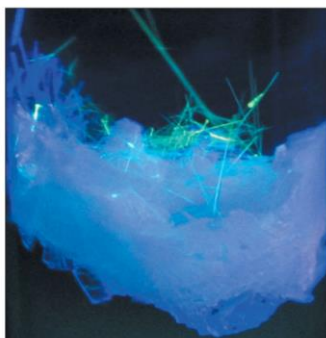


Ilustración 1: Polimorfos de $[C_6H_{11}NC]_2Au(PF_6)$ bajo lámpara UV. Se ve dos polimorfos; uno con luminiscencia azulada y otra amarillo-verdoso.^[19]

Dentro del polimorfismo está incluido el concepto de solvatomorfismo, en el que los cristales difieren en su composición debido a la inclusión de una o más moléculas de disolvente, lo que hace que presenten distintas estructuras cristalinas, lo que modifican su luminiscencia.^[20]

Existen diversos ejemplos en la bibliografía, como el recientemente publicado sobre el compuesto $[Au_3(Melm)_3]$, en el cual la inclusión de diclorometano provoca un cambio estructural. Este genera la aparición de enlaces de hidrógeno entre el disolvente y el compuesto, así como interacciones aurofílicas, induciendo así la formación de un dímero (figura 3).^[21]

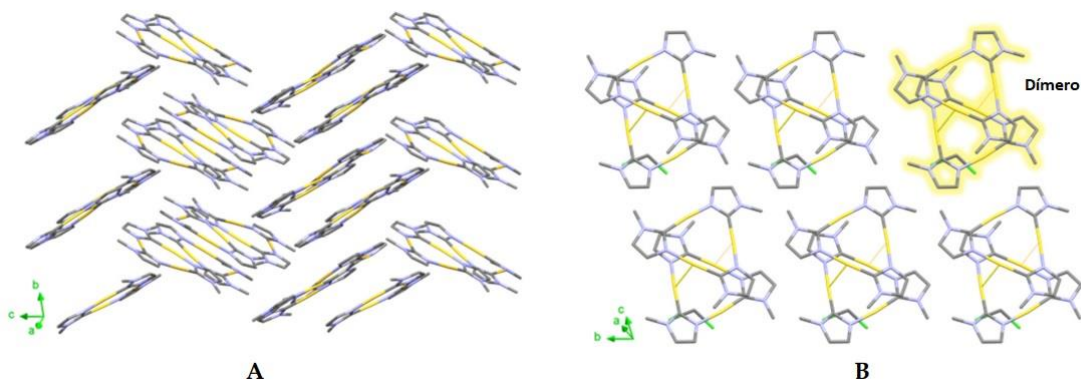


Figura 3: Polimorfos $Au_3(Melm)_3$. A) sin disolvente. B) solvatomorfo con diclorometano, induciendo la formación de dímeros.^[21]

El grupo de investigación GEIMA, en el que se ha realizado este trabajo, está especializado en el estudio de interacciones metal-metal, tanto desde el punto de vista experimental, como del análisis de las propiedades ópticas de los compuestos que los presentan, la búsqueda de su origen y sus posibles aplicaciones. El presente trabajo se centra en la búsqueda y estudio de interacciones oro(I)···plomo(II). Estas resultan de gran interés, puesto que ambos metales presentan unos efectos relativistas intensos, que, como hemos comentado, refuerzan las interacciones intermetálicas.

Hasta la fecha, no hay en la bibliografía muchos compuestos con interacciones oro···plomo no soportadas,^[22] siendo el profesor Frackler quien a finales de los años 80 describió el primer compuesto con interacciones Au(I)···Pb(II), si bien estas se encuentran soportadas por el ligando azufre dador $[\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]^-$.^[23] Desde entonces, ha sido nuestro grupo de investigación GEIMA uno de los que más ha desarrollado este campo, que ha sido objeto de dos tesis doctorales en los últimos años.^[24,25]

Por otro lado, merece la pena señalar que plomo es el sexto elemento que mayor contracción de radio sufre como consecuencia de sus efectos relativistas. Esto provoca que los electrones del orbital $6s^2$ se estabilicen, haciendo que exista una mayor diferencia de energía entre los orbitales $6s$ y $6p$ que si estos efectos no se considerasen (figura 4). Esta es la razón por la que plomo es fundamentalmente divalente en lugar de tetravalente. Este fenómeno se conoce como efecto del par inerte,^[26] el cual se define como la resistencia de un par de electrones del metal a su ionización o a la participación en la formación de enlaces covalentes o de enlaces de hidrógeno.^[27]

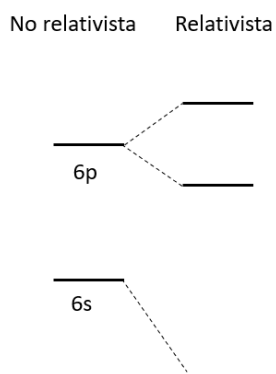


Figura 4: Energía de los orbitales $6s$ y $6p$ para plomo sin considerar y considerando efectos relativistas.

Además, este par de electrones no enlazantes también afecta a la geometría de coordinación de plomo, pudiendo provocar que la distribución de carga no siempre sea esférica, haciendo así que existan dos geometrías posibles: hemidirigida u holodirigida (figura 5). En la primera, el par de electrones dirigen al resto de enlaces hacia una parte del espacio, dejando un espacio “libre” que ocuparía el par de electrones no enlazante. En el caso de la geometría holodirigida, los ligandos se colocan alrededor del átomo de plomo con una distribución en la que el par solitario es inactivo estéricamente.^[28] Además, debido en parte al gran tamaño del átomo de plomo, éste puede presentar una gran variedad de índices de coordinación que van desde 2 hasta 10.^[28]

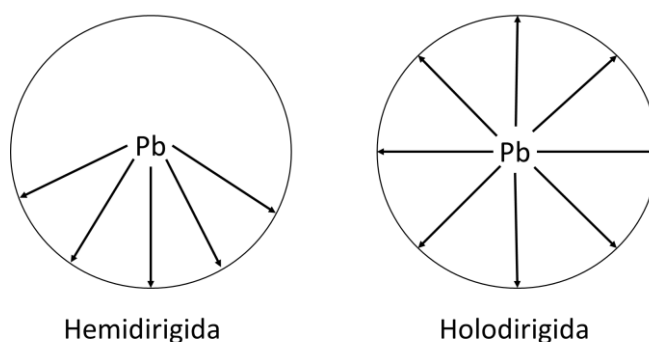


Figura 5: Geometrías de coordinación de plomo.

Por el contrario, los centros de oro(I) tienen una tendencia muy marcada a la dicoordinación, presentando casi siempre entornos lineales, como es el caso del complejo aniónico bis(pentafluorofenil) aurato(I), $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$, que es uno de los bloques de construcción que hemos empleado en este trabajo.

3. Objetivos.

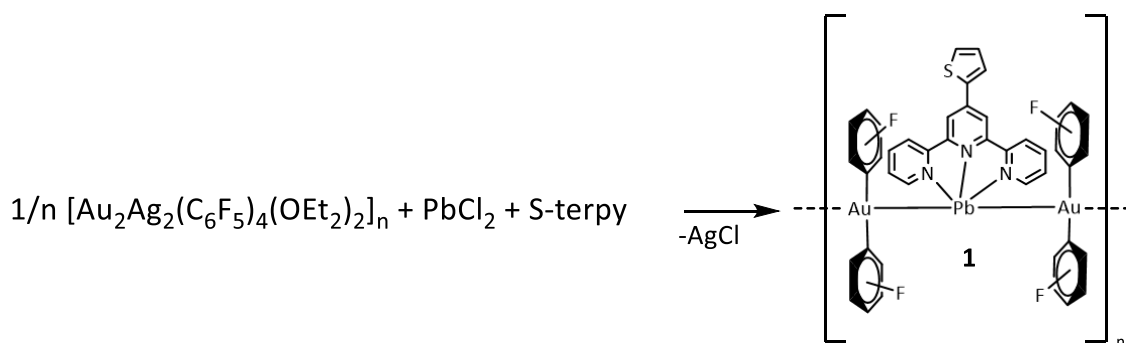
A la vista de lo comentado en la introducción, y dado el gran interés que presentan los compuestos con interacciones intermetálicas, así como los sorprendentes resultados obtenidos en este campo por nuestro grupo de investigación, en la presente memoria nos centraremos en la síntesis y estudio de nuevos compuestos polinucleares de oro(I) y plomo(II) con interacciones no soportadas. Para ello emplearemos ligandos pentafluorofenilo unidos a oro(I), mientras que para la coordinación a plomo usaremos un ligando de tipo terpiridina funcionalizada con el grupo 2-tienil, el ligando 4'-(2-tienil)-2,2':6',2''-terpiridina (S-Terpy). Este ligando polidentado presenta tres átomos de nitrógeno por los que se coordinará previsiblemente al centro de plomo(II) como quelato, estabilizando así al ion metálico, ya que, además de actuar como σ -dador, la presencia de anillos aromáticos en el ligando capaces de recibir densidad electrónica, le permite actuar también como ligando π -aceptor, lo que refuerza el enlace.

El objetivo concreto de este trabajo será obtener diferentes polimorfos y solvatopolimorfos de compuestos de oro(I) y plomo(II) mediante el empleo de diferentes disolventes, como éter dietílico o acetona, estudiando la influencia de estos disolventes en sus estructuras, así como en sus propiedades ópticas.

4. Discusión de resultados

4.1 Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2 \{\text{Pb-S-Terpy}\}]_n$ (1).

Se parte del precursor de oro y plata $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)]_n$ disuelto en metanol, al cual se adiciona el doble de moles de cloruro de plomo(II) (PbCl_2), con objeto de que las unidades $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ se unan a los centros de plomo. Tras tres horas de agitación durante las cuales se evita la exposición a luz debido a la presencia de plata(I), se filtra sobre tierra de diatomeas, eliminando así el cloruro de plata que se ha formado. A continuación, se adiciona el mismo número de moles de ligando S-Terpy que de PbCl_2 , disuelto en diclorometano, que se coordinará a los centros de plomo(II). Después de dos horas se obtiene una disolución incolora, la cual se lleva hasta sequedad, con lo que se obtiene un sólido rojo, que bajo lámpara UV brilla de color rojo.



Ecuación 1: Síntesis del compuesto 1.

4.2 Síntesis de los distintos polimorfos y solvatopolimorfos. Compuestos $([\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2 \{\text{Pb-S-Terpy}\}]_n \cdot \text{Me}_2\text{CO})$ (2), $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2 \{\text{Pb-S-Terpy}\}]_n \cdot 0.75 \text{ Et}_2\text{O}$ (3) y $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2 \{\text{Pb-S-Terpy}\}]_n \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (4).

Se lleva a cabo un estudio para comprobar el comportamiento del compuesto 1 frente a diferentes disolventes orgánicos con diferente capacidad coordinativa; acetona y éter dietílico.

En primer lugar, en un matraz se añade una pequeña cantidad del compuesto 1 y se adicionan 10 mL de acetona. Tras 10 minutos en agitación, se filtra el sólido de color negro que se ha formado, que muestra una luminiscencia de color rojo intenso bajo lámpara de luz ultravioleta (ilustración 2).

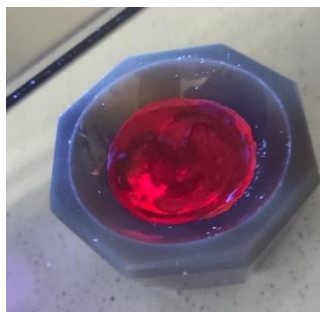
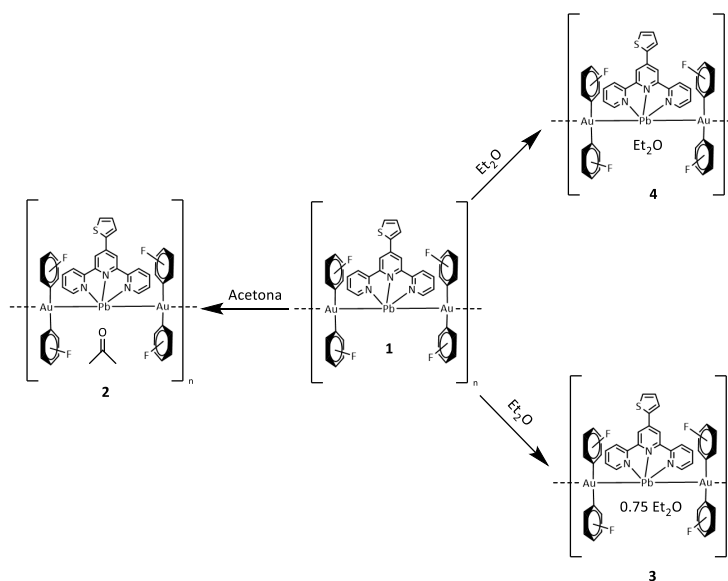


Ilustración 2: Luminiscencia del compuesto 2.

Posteriormente se realizó el mismo experimento sobre el compuesto **1** empleando éter dietílico en lugar de acetona, es decir, se adicionaron 10 mL de éter en un matraz con una pequeña cantidad de compuesto **1**. Tras 10 minutos en agitación se filtró, el sólido de color verde oscuro resultante, que presenta una luminiscencia roja poco intensa bajo lámpara UV (compuesto **3**). Como se verá más adelante, la diferencia entre el compuesto **3** y **4** es el contenido de éter dietílico en el compuesto, que, a pesar de encontrarse en cantidades no muy diferentes en ambos derivados, influye significativamente en su estructura y propiedades ópticas.

Sorprendentemente, sí en vez de dejarlo durante 10 minutos de agitación en éter dietílico, se mantiene la agitación durante un día entero, el resultado es diferente, obteniéndose una disolución amarilla la cual al filtrarla se obtiene un sólido de color amarillo con una luminiscencia intensa bajo lámpara y del mismo color que el sólido (compuesto **4**).



Esquema 1: Síntesis de los compuestos 2, 3 y 4.

4.3 Caracterización de los compuestos 1-4.

Se llevan a cabo los estudios de infrarrojo de los compuestos **1-4**. Se puede observar para los 4 compuestos las absorciones en torno a 950 y 780 cm^{-1} , debidas a los grupos pentafluorofenilo que se encuentran unidos a oro(I) formando el anión complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$. También se ven en todos los casos las bandas asociadas al enlace doble C=C sobre 1450 cm^{-1} y las debidas al enlace C=N del ligando S-Terpy sobre 1600 cm^{-1} . Además, para los compuestos **2**, **3** y **4** podemos observar las bandas debidas a la presencia de los disolventes. En el caso del compuesto **2** encontramos la absorción del enlace doble C=O de la acetona a 1700 cm^{-1} , mientras que en los espectros de IR de **3** y **4** se observa una banda en torno a 1050 cm^{-1} , correspondiente al enlace C-O del éter dietílico.

Tabla 1: Datos espectroscópicos compuestos 1-4.

Compuesto	IR				
	C ₆ F ₅	C=N	C=C	C=O	C-O
1	948	1600	1449	-	-
	782				
2	951	1605	1449	1700	-
	787				
3	953	1608	1454	-	1051
	787				
4	948	1599	1451	-	1054
	787				

Siguiendo con la caracterización de los nuevos compuestos, se han registrado los espectros de masas (MALDI) de los 4 compuestos. En el espectro de MALDI-TOF(+) se detecta el siguiente fragmento catiónico $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pb-S-terpy}]^+$ con una relación m/z de 1053, mientras que en el espectro MALDI-TOF(-) el fragmento que se detecta es el anión $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ con relación m/z de 530.

Respecto a las medidas de conductividad molar, en metanol, presentan unos valores ligeramente inferiores a los correspondientes a un electrolito 1:1 (ver tabla 2). Posiblemente, esto se deba a la formación de complejos de asociación, provocando que

se obtengan unos valores de conductividad molar menores de lo esperado, si bien estas disoluciones son claramente conductoras.

Tabla 2: Valores de MALDI y conductividad molar de los compuestos 1-4.

Compuesto	MALDI		Λ_M ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)
	+	-	
1	1053 (70 %) [(Au(C ₆ F ₅) ₂ Pb-S-terpy)] ⁺	530 (100%) [AuC ₆ F ₅] ⁻	70
2	1053 (89.11 %) [(Au(C ₆ F ₅) ₂ Pb-S-terpy)] ⁺	530 (100%) [AuC ₆ F ₅] ⁻	54
3	1053 (42.86 %) [(Au(C ₆ F ₅) ₂ Pb-S-terpy)] ⁺	530 (100%) [AuC ₆ F ₅] ⁻	78
4	1053 (60.47 %) [(Au(C ₆ F ₅) ₂ Pb-S-terpy)] ⁺	530 (100%) [AuC ₆ F ₅] ⁻	52

También se han registrado los espectros de RMN de ¹H y ¹⁹F mediante el empleo de DMSO deuterado como disolvente.

Los espectros de RMN de ¹⁹F de los 4 nuevos derivados muestran el patrón característico de los grupos pentafluorofenilo unidos a oro (I), como puede verse en la figura 6 y en la tabla 3. Así, se observan las señales de los 3 tipos de átomos de flúor presentes en los grupos arilo, que aparecen como dos multipletes y un triplete que resuenan aproximadamente a -114.5, -162.8 y -161.5 ppm, y que corresponden a los átomos de flúor en posiciones *orto*, *meta* y *para*, respectivamente, mostrando una integración relativa 2:2:1

Por su parte, los espectros de RMN de ¹H de los compuestos 1-4 muestran las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno del ligando S-Terpy en la zona correspondiente a los hidrógenos aromáticos (entre 8.8 y 7.28 ppm). En la figura 6 y en la tabla 4 puede verse la asignación de cada una de estas señales. Además de estas señales en el espectro de RMN de ¹H se observa un singlete a 2.05 ppm debido a los protones de los grupos metilo de la acetona, mientras que los espectros de los compuesto 3 y 4 presentan una resonancia ~1 ppm correspondiente a los hidrógenos de los grupos CH₃ del éter dietílico, que resuenan como un triplete ($J_{(H-H)} = 8$ Hz) debido a su acoplamiento con los hidrógenos metilénicos. Por su parte, el cuadruplete correspondiente a estos hidrógenos metilénicos del dietil éter no se observan con

claridad en estos espectros por quedar enmascarados con la señal del agua que tiene el disolvente en el que se registran los espectros.

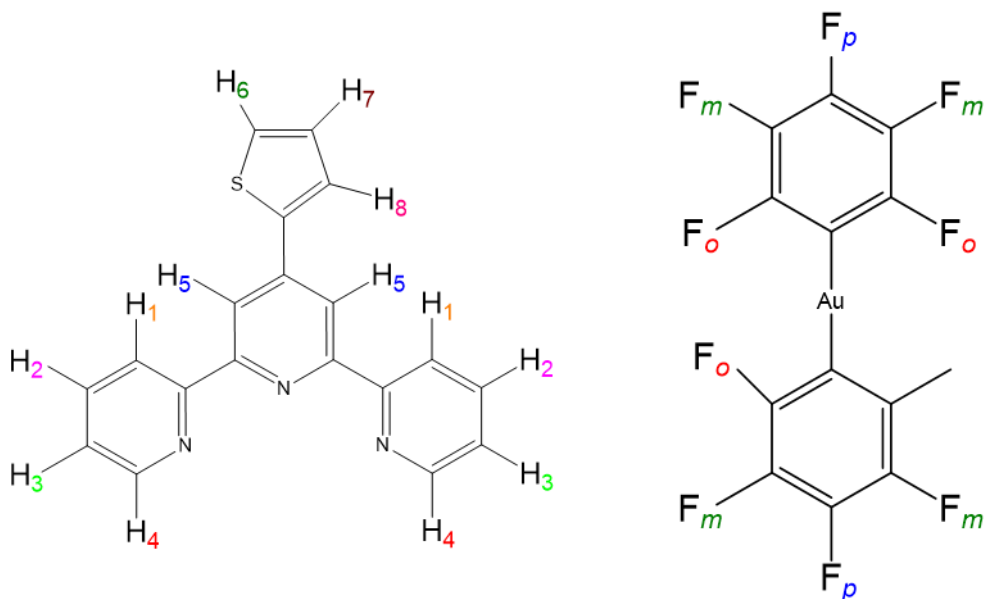


Figura 6: Asignación de ^1H y ^{19}F .

Tabla 3: Datos RMN de ^{19}F para los compuestos 1-4.

Compuesto	F _o	F _p	F _m
2	-114.52 [m,4F]	-161.47 [t,2F] [$^3J_{p-m}=24\text{Hz}$]	-162.81 [m,4F]
3	-114.55 [m,4F]	-161.49[t,2F] [$^3J_{p-m}=20\text{Hz}$]	-162.82 [m,4F]
4	-114.56 [m,4F]	-161.48 [t,2F] [$^3J_{p-m}=20\text{Hz}$]	-162.82 [m,4F]

Tabla 4: Datos de RMN de ^1H de los complejos 1-4.

Compuesto	S-Terpy								Disolvente
	Terpiridina				Tiofeno				
	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄ +H ₅	H ₆	H ₇	H ₈		
1	8.71 [d, 2H, H ₁] [³ J _{H1-H2} = 4 Hz]	8.06-8.04 [m, 2H, H ₂]	7.55 [m, 2H, H ₃]	8.64-8.62 [m, 4H, H ₄ +H ₅]	8.02 [m, 1H, H ₆]	7.30 [pt, 1H, H ₇] [(³ J _{H7-H8}) ~ (³ J _{H7-H9}) = 4.28 Hz]	7.85-7.84 [m, 1H, H ₈]	-	-
2	8.78 [d, 2H, H ₁] [³ J _{H1-H2} = 4 Hz]	8.04 [pt, 2H, H ₂] [(³ J _{H2-H1}) ~ (³ J _{H2-H3}) = 10 Hz]	7.55 [m, 2H, H ₃]	8.66-8.65 [m, 4H, H ₄ +H ₅]	7.99 [d, 1H, H ₆] [³ J _{H6-H7} = 3.2 Hz]	7.28 [pt, 1H, H ₇] [(³ J _{H7-H8}) ~ (³ J _{H7-H9}) = 4 Hz]	7.82-7.81 [m, 1H, H ₈]	2.05 [s, 6H, CH ₃]	
3	8.79 [d, 2H, H ₁] [³ J _{H1-H2} = 4 Hz]	8.05 [pt, 2H, H ₂] [(³ J _{H2-H1}) ~ (³ J _{H2-H3}) = 7.2 Hz]	7.55 [m, 2H, H ₃]	8.68-8.66 [m, 4H, H ₄ +H ₅]	8.00 [d, 1H, H ₆] [³ J _{H6-H7} = 3.4 Hz]	7.30 [pt, 1H, H ₇] [(³ J _{H7-H8}) ~ (³ J _{H7-H9}) = 4 Hz]	7.84-7.82 [m, 1H, H ₈]	0.92 [t, 6H, CH ₃] [³ J _{H(CH3)-H(CH2)} = 8 Hz] ~3.5 [c, 4H, CH ₂]	
4	8.77 [d, 2H, H ₁] [³ J _{H1-H2} = 4 Hz]	8.04 [pt, 2H, H ₂] [(³ J _{H2-H1}) ~ (³ J _{H2-H3}) = 7.64 Hz]	7.54 [m, 2H, H ₃]	8.66-8.64 [m, 4H, H ₄ +H ₅]	7.98 [m, 1H, H ₆]	7.28 [pt, 1H, H ₇] [(³ J _{H7-H8}) ~ (³ J _{H7-H9}) = 4 Hz]	7.82-7.81 [m, 1H, H ₈]	1.0733 [t, 6H, CH ₃] [³ J _{H(CH3)-H(CH2)} = 8 Hz] ~3.5 [c, 4H, CH ₂]	

4.3.2 Estudio de las estructuras cristalinas de los compuestos 1-4.

Estudio de la estructura cristalina del compuesto 2.

Mediante un proceso de difusión de *n*-hexano en una disolución saturada del compuesto **2** en acetona, se obtuvieron monocristales adecuados para la determinación de su estructura cristalina por difracción de rayos X.

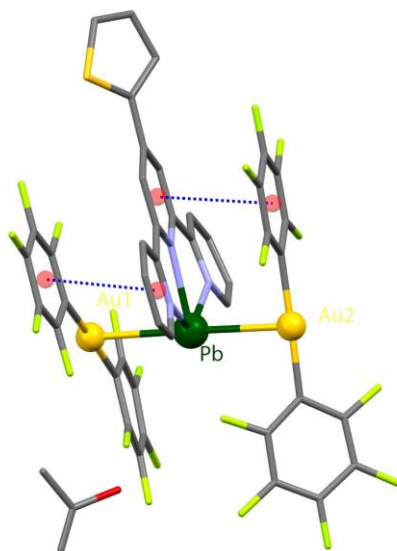


Figura 7: Unidad asimétrica del compuesto 2. Código de colores: oro (amarillo), plomo (verde), oxígeno (rojo), nitrógeno (morado), azufre (naranja), carbono (gris), interacciones π - π (azul discontinuo)

La estructura cristalina del compuesto **2** muestra en su unidad asimétrica una especie trinuclear formada por dos fragmentos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ y un catión $[\text{Pb-S-Terpy}]^{2+}$ unidos mediante interacciones $\text{Au(I)}\cdots\text{Pb(II)}$ no soportadas. Estos contactos intermetálicos presentan distancias Au-Pb de 2.9775 (8) y 2.9580 (8) Å, que son distancias más largas a las encontradas en derivados similares de la bibliografía.^[26]

Al centro metálico de plomo se coordina el ligando S-Terpy a través de sus tres nitrógenos con distancias Pb-N que oscila en un rango (2.483(11)-2.541(12) Å). Además, el átomo de plomo presenta una geometría hemidirigida en la que el ángulo Au-Pb-Au es prácticamente lineal (179.42 (3) °) y mostrando ángulos N-Pb-N de 66.0 (4)° y 64.7 (4)°, que se encuentran restringidos por la rigidez del ligando quelato.

Respecto a los centros de oro(I), estos se coordinan dos aniones perhalofenilo (C_6F_5^-), mostrando un entorno prácticamente lineal con los anillos perhalofenilos con un ángulo C-Au-C de 178.8(6) y 177.7(6)° y con distancias Au-C de entre 2.011 (15) y 2.067

(15) Å. Merece la pena señalar que los grupos perhalofenilo de cada uno de los aniones bis(aril)aurato(I) de la unidad trinuclear Au_2Pb presentan una orientación relativa muy diferente. Así, mientras que en uno de los aniones complejos los arilos son casi coplanares (7.24°) en el otro, estos anillos se disponen de forma más perpendicular (55.15°). Además, uno de los arilos de cada fragmento aniónico mantiene interacciones de tipo π - π con uno de los anillos piridínicos del ligando S-Terpy, con distancias entre centroides de 3.3533 y 3.4112 Å.

La expansión de la molécula a través del eje cristalográfico a , da lugar a un polímero infinito formada por interacciones *aurófilicas* entre los átomos de oro de cada fragmento, que están distanciados a 3.039(7) Å, más cortas que derivados similares encontrados en la bibliografía. Los ligandos S-Terpy siempre se sitúan en la misma dirección, ocupando las moléculas de acetona parte del espacio libre en torno al centro de plomo con una distancia entre el oxígeno de la acetona y el centro metálico de 5.325 Å.

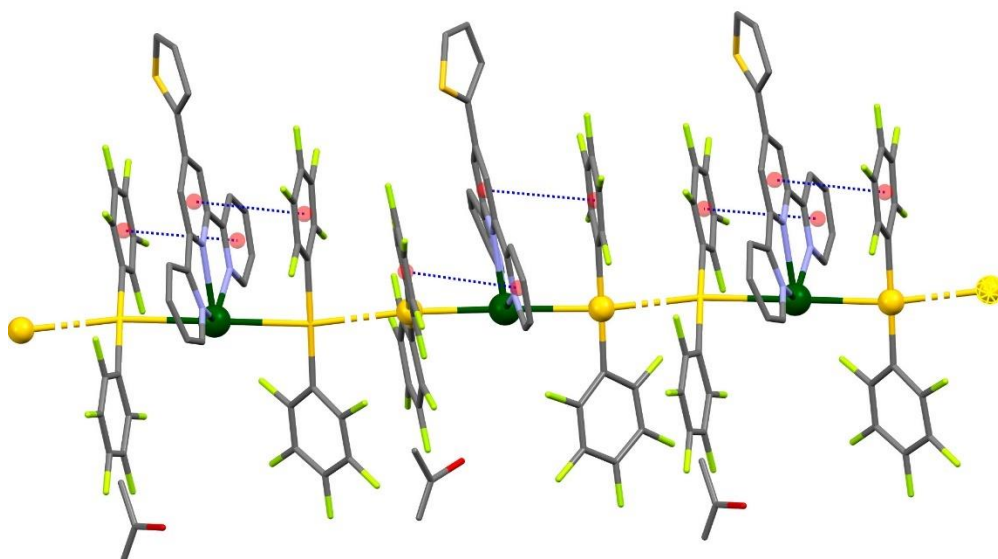


Figura 8: Polímero del compuesto 2. Código de colores: oro (amarillo), plomo (verde), oxígeno (rojo), nitrógeno (morado), azufre (naranja), carbono (gris), interacciones π - π (azul discontinuo)

Tabla 5: Principales distancias (Å) compuesto 2.

Distancias de enlace (Å)	
Au(1)-Pb	2.9775(8)
Au(2)-Pb	2.9580(8)
Pb-N(1)	2.483(11)
Pb-N(2)	2.504(11)
Pb-N(3)	2.541(12)
Au(1)-Au(2) [#]	3.039(7)
Au(1)-C(1)	2.032(14)
Au(1)-C(7)	2.037(16)
Au(2)-C(13)	2.011(15)
Au(2)-C(19)	2.067(15)

Tabla 6: Principales ángulos (°) del compuesto 2.

Ángulos (°)	
Au(1)-Pb-Au(2)	179.42(3)
C(13)-Au(2)-C(19)	177.7(6)
C(1)-Au(1)-C(7)	178.8(6)

Estudio de la estructura cristalina del compuesto 3

Se ha determinado la estructura cristalina del compuesto **3** a partir de monocristales mediante evaporación de una disolución saturada de éter dietílico del compuesto **3**.

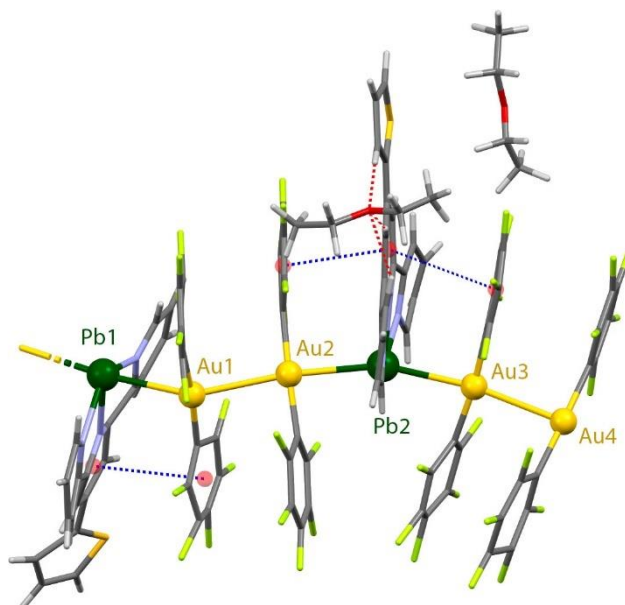


Figura 9: Unidad de asimétrica del compuesto **3**. Código de colores: oro (amarillo), plomo (verde), oxígeno (rojo), nitrógeno (morado), azufre (naranja), carbono (gris), flúor (verde claro), interacciones π - π (azul discontinuo), enlace de H (rojo discontinuo).

La estructura cristalina del compuesto **3** muestra en su unidad asimétrica una especie hexanuclear formada por 4 fragmentos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ y dos cationes $[\text{Pb-S-Terpy}]^{2+}$ unidos mediante interacciones no soportadas formando así, una secuencia Pb-Au-Au-Pb-Au-Au. Estos contactos intermetálicos presentan distancias Au-Pb entre 2.879(3) y 2.919(4) Å y Au-Au de 2.960(4) y 3.030(4) Å, nuevamente, más cortas que otras descritas en la bibliografía. A ambos centros metálicos de plomo, se coordina el ligando S-Terpy a través de sus tres nitrógenos con distancias Pb-N que oscilan entre 2.30(3) y 2.53(4) Å. Además el átomo de plomo presenta una geometría hemidirigida en la que los ángulos Au-Pb-Au presentan valores de 160.51(8) y 169.03(7)°, diferentes a los del compuesto **2**, que era prácticamente lineal 179.42(3)°. Los ángulos N-Pb-N varían entre 65.0 (10) y 68.5 (9)°, que se encuentran restringidos por la rigidez del ligando quelato.

En cuanto a los centros de oro(I), estos se coordinan dos aniones perhalofenilo, mostrando un entorno prácticamente lineal, formando ángulos C-Au-C entre 172.8(17) y 175.7(17)°. Las distancias Au-C van desde 1.93(4) a 2.06(4) Å, más cortas que en el compuesto **2**. Los grupos perhalofenilo de cada uno de los aniones bis(aril)aurato(I) presentan orientaciones relativas coplanares, aunque en menor medida que en el compuesto **2**, con ángulos que van desde 13.58° a 20.40°. Además, uno de los arilos de

los fragmentos aniónicos presentan interacciones de tipo π - π con el anillo piridínico central del ligando S-Terpy con distancia entre centroides de 3.502 , 3.515 y 3.580 Å.

Se pueden ver enlaces de hidrógeno entre el oxígeno del disolvente (acetona) y los hidrógenos del ligando S-Terpy coordinado al Pb, con los ángulos y distancias entre dador y aceptor descritos en la tabla 7.

Tabla 7: Distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno para el compuesto 3.

Enlaces de hidrógeno				
	Distancia D-H(Å)	Distancia H-A(Å)	Distancia D-A(Å)	Ángulo D-H-A (°)
C(36)-H(36)-O(1)	0.93	2.31	3.24(6)	174.9
C(37)-H(37)-O(1)	0.93	2.59	3.52(5)	171.0
C(40)-H(40)-O(1)	0.93	2.53	3.38(5)	152.1

La repetición de esta unidad en el espacio generaría un polímero infinito mediante interacciones plomo-oro de 2.870(3), siendo más cortas que interacciones similares descritas en la bibliografía.

Tabla 8: Principales distancias compuesto 3.

Distancias de enlace (Å)			
Pb(1)-Au(1)	2.879(3)	Pb(1)-N(1)	2.40(3)
Au(1)-Au(2)	3.030(4)	Pb(1)-N(2)	2.36(3)
Au(2)-Pb(2)	2.919(4)	Pb(1)-N(3)	2.49(3)
Pb(2)-Au(3)	2.855(4)	Pb(2)-N(1)	2.30(3)
Au(3)-Au(4)	2.960(4)	Pb(2)-N(2)	2.43(3)
Pb(1)-Au(4)[#]	2.870(3)	Pb(2)-N(3)	2.53(4)
Au(1)- C00R	1.99(4)	Au(2)- C015	1.97(4)
Au(1)- C03O	2.06(4)	Au(2)- C022	1.94(2)
Au(3)- C01A	2.01(5)	Au(4)- C02E	2.06(2)
Au(3)- C02E	1.93(4)	Au(4)- C03J	1.93(4)

Tabla 9: Ángulos (°) compuesto 3.

Ángulos C-Au-C (°)			
C-Au1-C	172.8(17)	C-Au3-C	173.6(17)
C-Au2-C	175.2(17)	C-Au4-C	175.7(17)
Au(4)-Pb(1)-Au(2)	169.03(7)	Au(2)-Pb(1)-Au(3)	160.51(8)
Pb(1)-Au(1)-Au(2)	149.20(8)	Pb(2)-Au(3)-Au(4)	167.74(8)

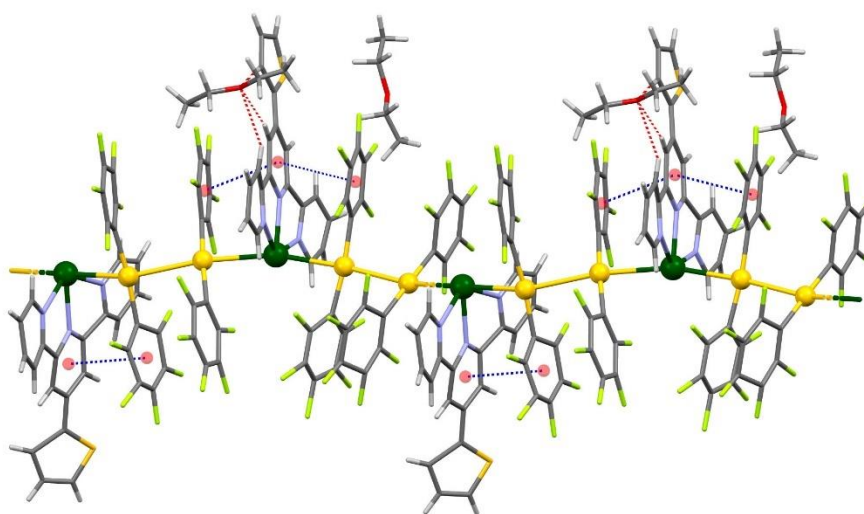


Figura 10: Polímero del compuesto 3. Código de colores: oro (amarillo), plomo (verde), oxígeno (rojo), nitrógeno (morado), azufre (naranja), carbono (gris), flúor (verde claro), interacciones π - π (azul discontinuo), enlace de H (rojo discontinuo) interacciones Pb-Au (amarillo y verde discontinuo).

Estudio de la estructura cristalina del compuesto 4

Se ha determinado la estructura cristalina del compuesto **4** a partir de monocristales obtenidos por evaporación de una disolución saturada de éter dietílico del compuesto **4**.

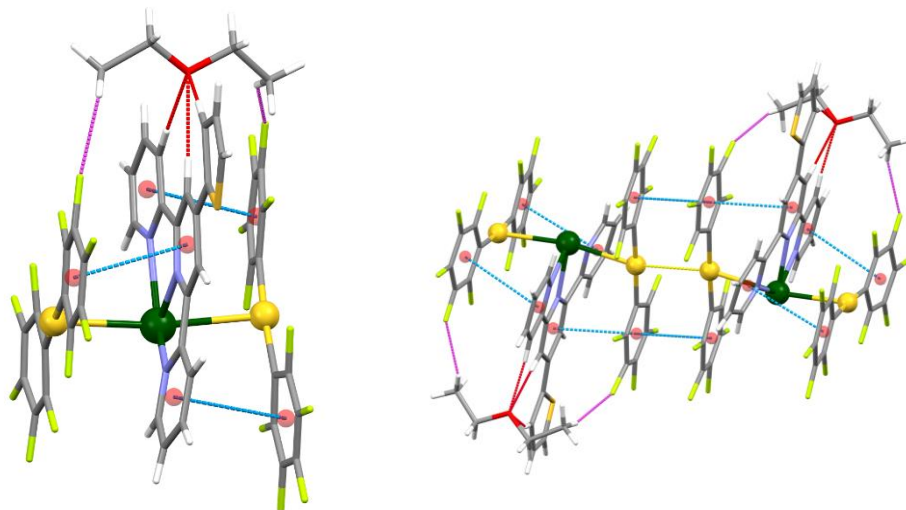


Figura 11: Unidad asimétrica del compuesto **4** a la izquierda y dímero a la derecha. Código de colores: oro (amarillo), plomo (verde), oxígeno (rojo), nitrógeno (morado), azufre (naranja), carbono (gris), flúor (verde claro), interacciones π - π (azul discontinuo), aurofílicas (naranja discontinuo), enlace de H-O-H (rojo discontinuo) y F-H (morado discontinuo).

La estructura cristalina del compuesto **4** muestra en su unidad asimétrica una especie trinuclear, similar a la del compuesto **2**, formada por dos fragmentos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ y un catión $[\text{Pb-S-Terpy}]^+$ unido mediante interacciones $\text{Au}(\text{I})\cdots\text{Pb}(\text{II})$ no soportadas. Los contactos intermetálicos para este compuesto presenta distancias Au-Pb de 2.9645(10) y 2.9661(10) Å, que son otra vez, más cortas que interacciones similares descritas en la bibliografía. Respecto al centro metálico de plomo, se coordina al ligando S-Terpy de manera similar a los otros compuestos, es decir, a través de sus tres nitrógenos, con una distancia que oscila entre 2.459(18) y 2.469(16) Å. Como ocurre en los otros compuestos, la geometría del átomo de plomo es hemidirigida con un ángulo Au-Pb-Au de 170.18(3)°, siendo un ángulo intermedio entre el mismo ángulo del compuesto **3** (160.51(8) y 169.03(7)°) y del compuesto **2** (179.42 (3)°). En cuanto a los ángulos N-Pb-N 66.5(5) y 65.8(5)°, se encuentran restringidos por la rigidez del ligando quelato.

Respecto a los centros de oro(I) presentan un entorno lineal (175.3(7)°-178.4(9)°), característico de los centros metálicos de Au(I) y unas distancias C-Au entre

2.01(2) y 2.03(2) Å. A diferencia del compuesto **2**, los grupos perhalofenilo de cada uno de los aniones bis(aril)aurato(I) de la unidad trinuclear Au₂Pb presentan una orientación relativa similar de 10.56 y 3.8°, siendo casi coplanares. Además, también hay interacciones de tipo π - π entre los anillos perhalofenilo y los anillos piridínicos del ligando S-Terpy. Interaccionan los dos anillos de una unidad bis(aril)aurato(I) con distancias entre centroides de 3.623 y 3.597 Å y de la otra unidad bis(aril)aurato(I) solo interacciona un anillo perhalofenilo con distancia entre centroides al anillo del ligando S-Terpy de 3.392 Å.

Tabla 10: Principales distancias (Å) compuesto 4.

Distancias de enlace (Å)			
Au(1)-Pb	2.9661(10)	Au(1)-Au(2)[#]	3.3353(16)
Au(2)-Pb	2.9645(10)	Au(1)- C00O	2.02(2)
Pb-N(1)	2.469(16)	Au(1)-C00M	2.007(19)
Pb-N(2)	2.463(15)	Au(2)- C01J	2.03(2)
Pb-N(3)	2.459(18)	Au(2)-C01O	2.01(2)

Además, también vemos la presencia de enlaces de hidrógeno entre el átomo de oxígeno del éter dietílico con los hidrógenos del ligando S-Terpy además de con átomos de flúor de los anillos perhalofenilo.

Tabla 11: Distancias y ángulo de los enlaces de hidrógeno para el compuesto 3.

Enlaces de hidrógeno				
	Distancia D-H(Å)	Distancia H-A(Å)	Distancia D-A(Å)	Ángulo D-H-A (°)
C(29)H(7)-O(1)	0.95	2.38	3.3(2)	160.4
C(25)-H(5)-O(1)	0.95	2.32	3.3(2)	176.0
C(28)-H(1)-O(1)	0.95	2.46	3.4(2)	178.5
C(01A)-H(14)-F(00B)	0.98	2.62	3.5(2)	150.7
C(01N)-H(15)-F(007)	0.98	2.50	3.4(2)	155.5

Cada dos unidades trinucleares Au-Pb-Au, forman un dímero mediante interacciones aurofílicas de 3.3353(16) Å. Estas se ven reforzadas mediante interacciones de tipo π - π entre los anillos perhalofenilo, formando así un dímero hexanuclear. En cuanto a la disposición de los S-Terpy, vemos que es opuesta en cada una de las unidades que constituye el dímero.

Tabla 12: Principales distancias (Å) compuesto 4.

Ángulos (°)	
Au(1)-Pb-Au(2)	170.18(3)
C(1)-Au(1)-C(2)	178.4(9)
C(3)-Au(2)-C(4)	175.3(7)

A diferencia de lo observado en las estructuras de los compuestos **2** y **3**, las unidades hexanucleares en **4** no dan lugar a la formación de polímeros por interacciones Au...Au, sino que este dímero hexanuclear interacciona con otros dímeros, mediante interacciones Pb...F con distancias 3.4539(3)-3.4962 (3) Å, además de mediante una interacción débil Au...F del anillo perhalofenilo correspondiente a otra unidad hexanuclear a una distancia de 3.384(2) Å, formando así cadenas unidimensionales.

Como se ha comentado antes, el centro de plomo presentaba una geometría hemidirigida en la unidad hexanuclear, pero a la vista de estas interacciones entre los distintos dímeros, el átomo de plomo adoptaría una geometría holodirigida con un índice de coordinación de 7, mostrando así una geometría distorsionada de bipirámide pentagonal. En el plano ecuatorial los ángulos teóricos de una bipirámide pentagonal tendrían que ser de 74°, pero vemos cómo oscilan en un rango desde 66.5-75.52°, presentando una distorsión debida al ligando S-Terpy (figura **13**). De este modo los dímeros tendrían una disposición óptima para interactuar y ocupar el menor espacio posible.

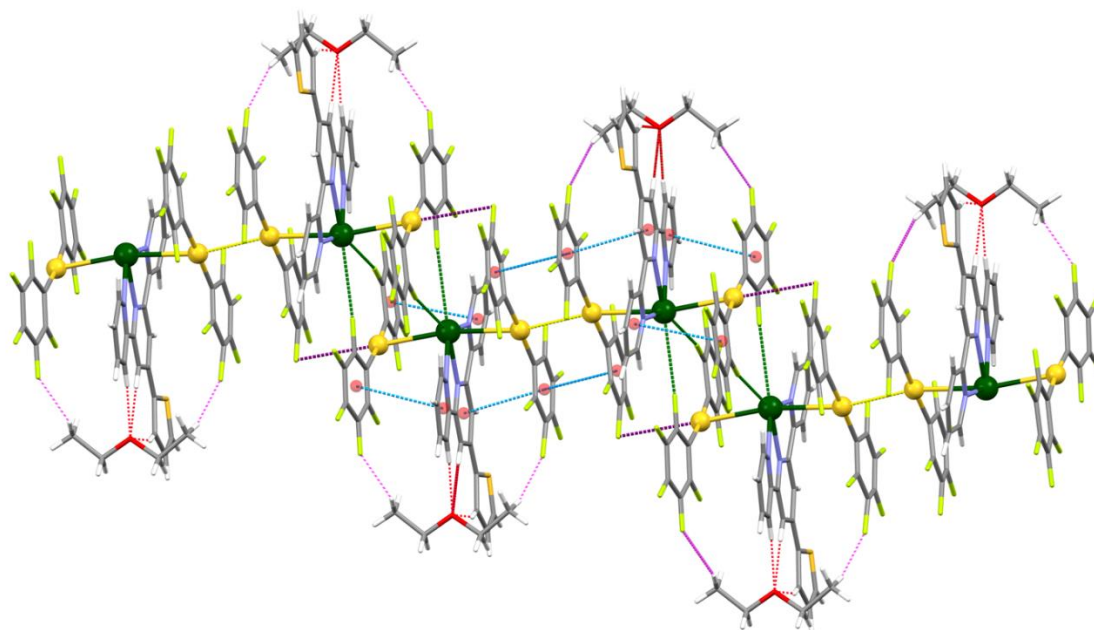


Figura 12: Dímero del compuesto **4** e interacciones con otros dímeros formando la cadena monodimensional. Código de colores: oro (amarillo), plomo (verde), oxígeno (rojo), nitrógeno (morado), azufre (naranja), carbono (gris), flúor (verde claro), interacciones π - π (azul discontinuo), enlace de H (rojo discontinuo), interacciones Pb-F (verde discontinuo), interacciones Au-F (morado discontinuo), interacciones aurofílicas (amarillo discontinuo), enlace de H-O-H (rojo discontinuo) y enlaces F-H (morado discontinuo).

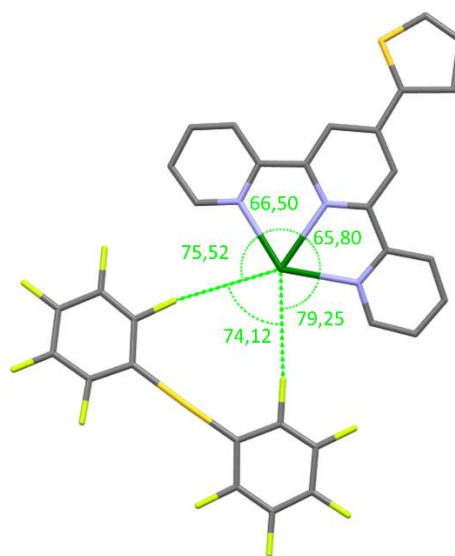


Figura 13: Vista del eje ecuatorial (coincidiendo con el enlace Au-Pb-Au) de la geometría holodirigida del plomo del compuesto **4**.

Comparación de las estructuras cristalinas de los compuestos **2**, **3** y **4**.

La comparación de las diferentes estructuras cristalinas resulta de interés pues, como se ha comentado previamente, los compuestos **3** y **4** son solvatopolimorfos entre ellos y pseudopolimorfos con el compuesto **2**.

Como se ha podido comprobar los compuestos **2** y **4** presentan unidades de repetición trinucleares muy similares entre sí, mientras que el compuesto **3** presenta una unidad hexanuclear. Centrándonos en las distancias de la unidad de repetición, vemos cómo la estructura del compuesto **3** es la que presenta las distancias Pb-Au más cortas (tabla **13**) mientras que los compuestos **2** y **4** tienen distancias muy similares. En cuanto a las distancias Au-Au, el compuesto **3** presenta dos distancias diferentes, siendo una de ellas la más corta de las observadas en las otras tres estructuras (2.9640 (4) Å), mientras que la segunda, de 3.030(4) Å, es prácticamente idéntica a las que se encuentran en el compuesto **2** (3.039(7) Å). Por su parte, el compuesto **4**, es el único que no forma un polímero mediante interacciones intermetálicas, es el que presenta además las interacciones aurofílicas más débiles, con distancia Au-Au de 3.3353 (16) Å.

Tabla 13: Distancias de enlace en los compuestos **2**, **3** y **4** (Å).

	2	3	4
Au-Pb	2.9775(8)	2.879(3)	2.9661(10)
	2.9580(8)	2.919(4)	2.9645(10)
		2.855(4)	
Au-Au	3.039(7)	3.030(4)	3.3353(16)
		2.960(4)	
N-Pb-N	66.0 (4)	65.0 (10)	66.5(5)
	64.7 (4)	68.5 (9)	65.8(5)
C-Au-C		172.8(17)	
	177.7(6)	175.2(17)	178.4(9)
	178.8(6)	173.6(17)	175.3(7)
		175.7(17)	

Respecto a los entornos de coordinación de los metales, los centros de plomo presentan entornos hemidirigidos en **2** y **3**, mientras que las interacciones Pb...F en **4** hace que en este caso el entorno sea holodirigido, si bien los ángulos N-Pb-N son en las tres estructuras similares (tabla **13**) .

Pese a que las estructuras de los compuestos **2** y **3** sí que comparten una geometría hemidirigida, se observan diferencias en los ángulos Au-Pb-Au, pues en el caso del compuesto **2** el ángulo es prácticamente lineal, mientras que en el caso del compuesto **3** este ángulo es del orden de 160-169°. Por su parte, el ángulo Au-Pb-Au en **4** es de 170.18(3)°, es decir, intermedio entre los encontrados en **2** y **3**.

Por su parte, los centros de oro(I) son lineales en las tres estructuras cristalinas, si bien en el compuesto **3** se observa una mayor desviación de la linealidad que se observa en **2** y **4** (tabla **13**). La principal diferencia en las unidades $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ se observa en la disposición relativa de los anillos aromáticos en cada unidad bis(aril)aurato(I). Así, en todos los casos los dos anillos de la unidad son casi coplanares, con excepción de una de las dos unidades $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ de **2**, en la que los anillos se disponen de forma casi ortogonal.

Por otro lado, mientras que la polimerización de los compuestos **2** y **3** se produce a través de interacción metal-metal, que generan cadenas lineales, en el compuesto **4** las unidades hexanucleares formadas mediante interacción *aurofilicas* se unen entre si a través de contactos Au...F y Pb...F para formar una red monodimensional.

Centrándonos en comparar los compuestos **2** y **4**, además del diferente disolvente (acetona y éter dietílico, respectivamente) se ven diferencias a nivel de interacciones de tipo π - π , ya que el compuesto **2** solo las presentaría dentro de la unidad asimétrica, entre los anillos perhalofenilo y los anillos del ligando S-Terpy, mientras que en el compuesto **4** estarían presentes tanto dentro de la unión asimétrica como a la hora de formar el dímero entre los anillos perhalofenilo reforzando la interacción *aurofilica*.

Cabe destacar que los compuestos **3** y **4** se obtienen ambos de disoluciones saturadas de éter dietílico, pero el compuesto **4** se obtiene mayoritariamente del fondo de la disolución, mientras que el **3** se obtiene de la parte más cercana a la superficie, en la que se habría evaporada más éter. Además, se han visto diferencias en la cristalización, puesto que a temperaturas más bajas se obtiene principalmente el compuesto **4**, mientras que a temperatura ambiente se obtienen ambos. Esto nos puede

indicar que el solvatomorfo **4** podría ser termodinámicamente más estable que el compuesto **3**.

Otra diferencia que podemos apreciar es la disposición de la S-Terpy, ya que en el compuesto **2** los ligandos se colocan siempre en la misma dirección mientras que en el compuesto **3** se va alternando la disposición de los ligandos hacia arriba y hacia abajo, al igual que sucede dentro de cada unidad hexanuclear del compuesto **4**.

Finalmente, vemos cómo los compuestos **3** y **4** tienen el mismo disolvente, pero variando la ocupancia. En el caso del compuesto **4** hay una molécula de éter dietílico por unidad trinuclear Au_2Pb , mientras que en **3** hay 0.75 moléculas de disolvente por unidad trinuclear.

4.3.3 Estudios propiedades ópticas compuestos 1-4.

Se registran los espectros de absorción en UV-Vis en disolución de los compuestos **1-4** en DMSO con una concentración aproximada de $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$. Podemos ver en la figura **14** cómo los cuatro compuestos muestran un comportamiento muy similar. Presentarían un primer máximo que coincidiría con el del precursor de oro(I) $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ el cual aparece a 263 nm, por lo que se puede deber a transiciones entre oro(I) y los orbitales π de los anillos perhalofenilo. El segundo máximo de absorción se observa a 288 nm, coincidiendo con la banda de absorción del ligando S-Terpy. Esta banda se asocia a transiciones internas dentro del ligando neutro S-Terpy.

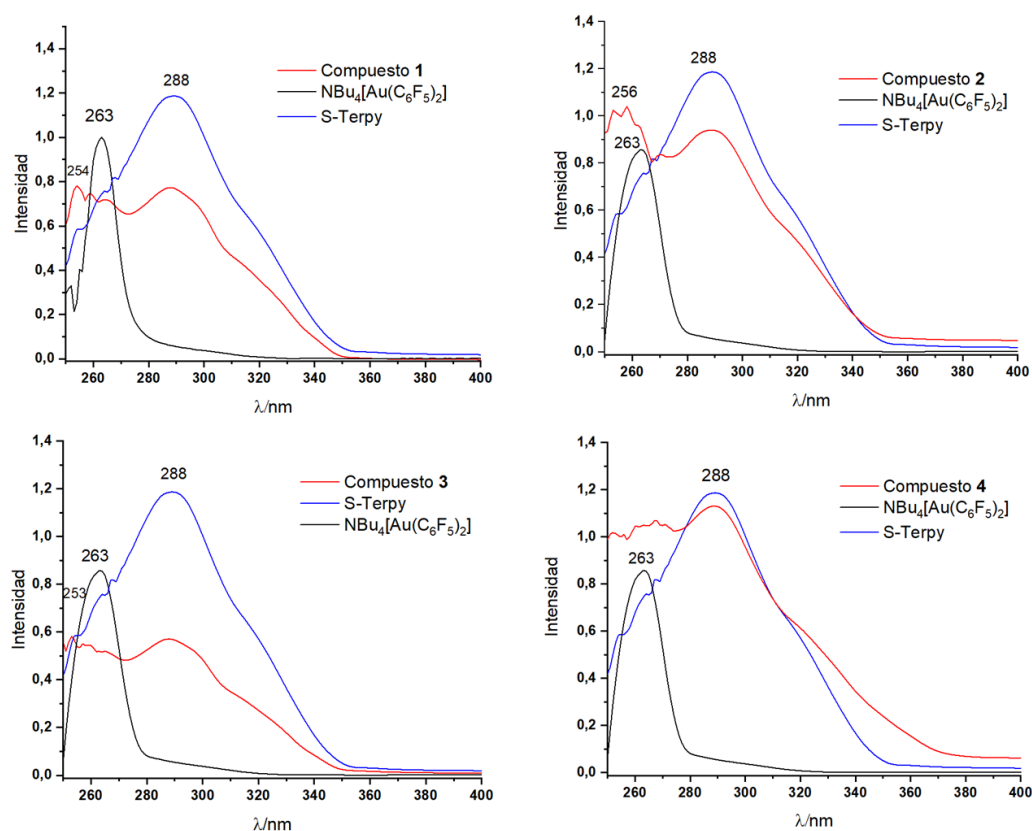


Figura 14: Espectros UV-Vis en disolución de los compuestos **1-4**. Concentraciones de $1,67 \cdot 10^{-4} \text{M}$ para los 4 compuestos.

Se registran los espectros de absorción UV-Visible en estado sólido de los compuestos **1-4** (figura **15**). Podemos ver cómo para los cuatro compuestos, la primera banda de absorción a mayor energía se debería a una transición entre los anillos perhalofenilo, pues esta banda aparece en espectro UV-Visible del precursor de oro(I) $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ a 243 nm. Los dos siguientes máximos, que aparecen a 270 y 339 nm

corresponden al ligando S-Terpy, cuyo espectro muestra dos absorciones a aproximadamente 270 y 300nm.

Por otro lado, las bandas que aparecen a menor energía y que no coinciden con las del precursor de oro ni con el ligando S-Terpy pueden ser debidas a las interacciones Au...Au y Au...Pb. Estas aparecen como una banda muy ancha y de menor intensidad y se desplazan en función de cada compuesto, observando cómo para el compuesto **3** llega hasta 700nm siendo este compuesto el que presenta las distancias Au-Au y Au-Pb más cortas.

En el caso del compuesto **4** vemos un hombro en torno a 471 nm y luego otro en torno a 570 nm. Esto se puede deber a que el compuesto pierde progresivamente moléculas del disolvente, por lo que se estaría convirtiendo en el compuesto **1**.

Además, si se comparan los espectros del UV-Vis en disolución y en estado sólido vemos que en estos últimos aparecen nuevas bandas de absorción, que, como se ha comentado, probablemente se deban a interacciones entre los metales. La ausencia de estas bandas en disolución nos puede indicar que, debido al efecto del disolvente, estas interacciones se rompan dando lugar a iones $[\text{Pb-S-Terpy}]^{2+}$ y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ en disolución.

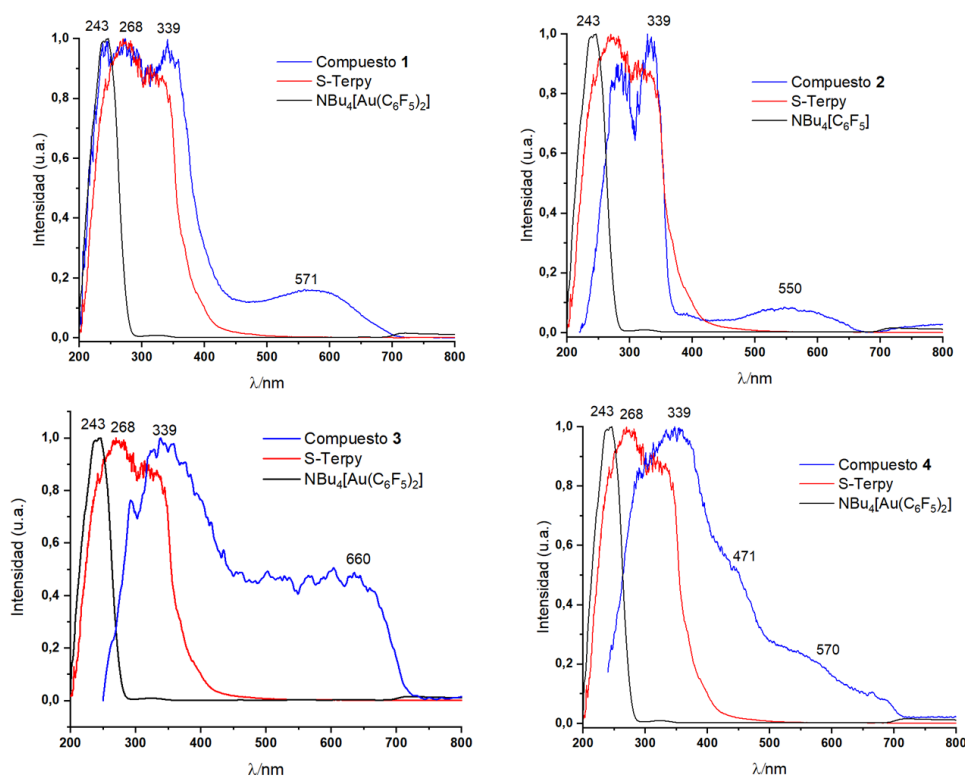


Figura 15: Espectros UV-Vis en estado sólido de los compuestos 1-4.

Estudios de la luminiscencia de los compuestos 1, 2, 3,4 a RT y 77K

A continuación, se lleva a cabo la medida de luminiscencia, tanto a temperatura ambiente (figura 16) como a 77K (figura 17) en estado sólido de los compuestos 1-4.

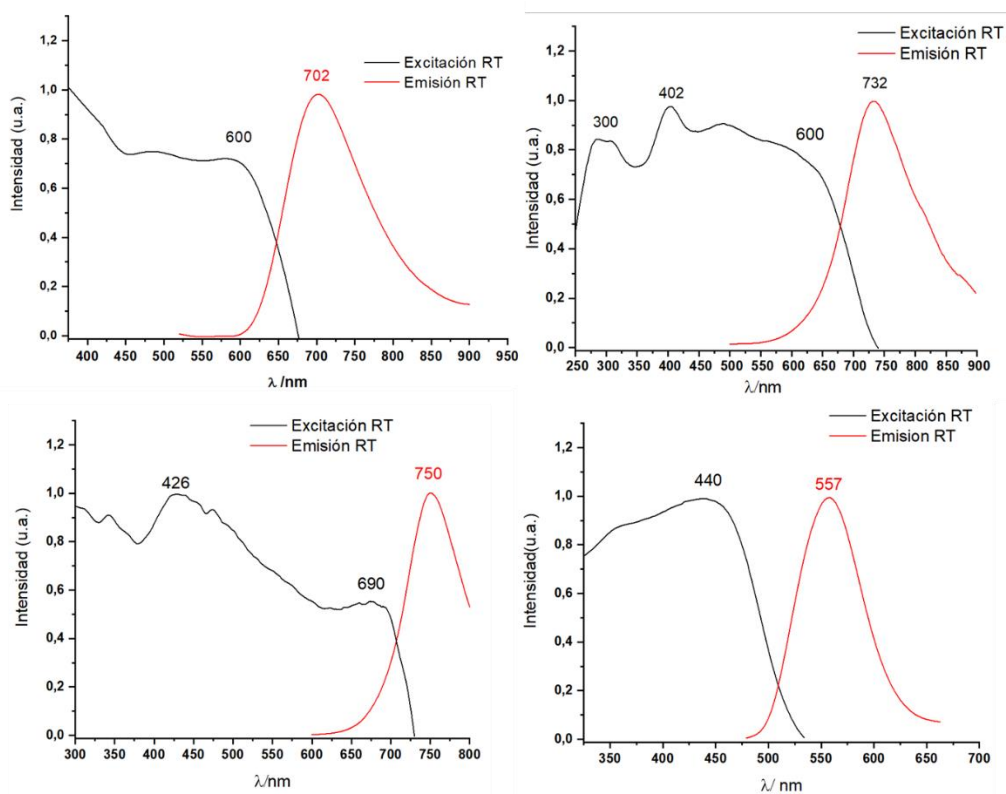


Figura 16: Espectros de emisión y excitación a RT en estado sólido de los compuestos 1 (arriba izquierda), 2 (arriba derecha), 3 (abajo izquierda) y 4 (abajo derecha).

Podemos ver que los espectros de los compuestos 1-3 presentan a temperatura ambiente bandas de emisión próximas al infrarrojo, entre 702 y 750 nm por lo que su luminiscencia es prácticamente invisible para el ojo humano. Vemos cómo la incorporación del disolvente además hace que, tanto para el compuesto 2 (con acetona) como para el compuesto 3 (éter dietílico), la banda de emisión se desplace con respecto al compuesto 1, desde 702 nm a 732 y 750 nm, respectivamente, con un mayor desplazamiento en el caso del éter dietílico.

Al bajar la temperatura para estos tres compuestos tanto la emisión como la excitación se desplazan a menores energías (810, 846 y 880 nm). Esto puede ser debido a que al bajar la temperatura las distancias intermetálicas se acortan por una compresión de la estructura, lo que tiene como consecuencia que la diferencia entre los

orbitales frontera HOMO y LUMO sea menor. Los tres compuestos presentan rendimientos cuánticos muy similares oscilando entre 2.3 y 3.7 % (ver tabla 14).

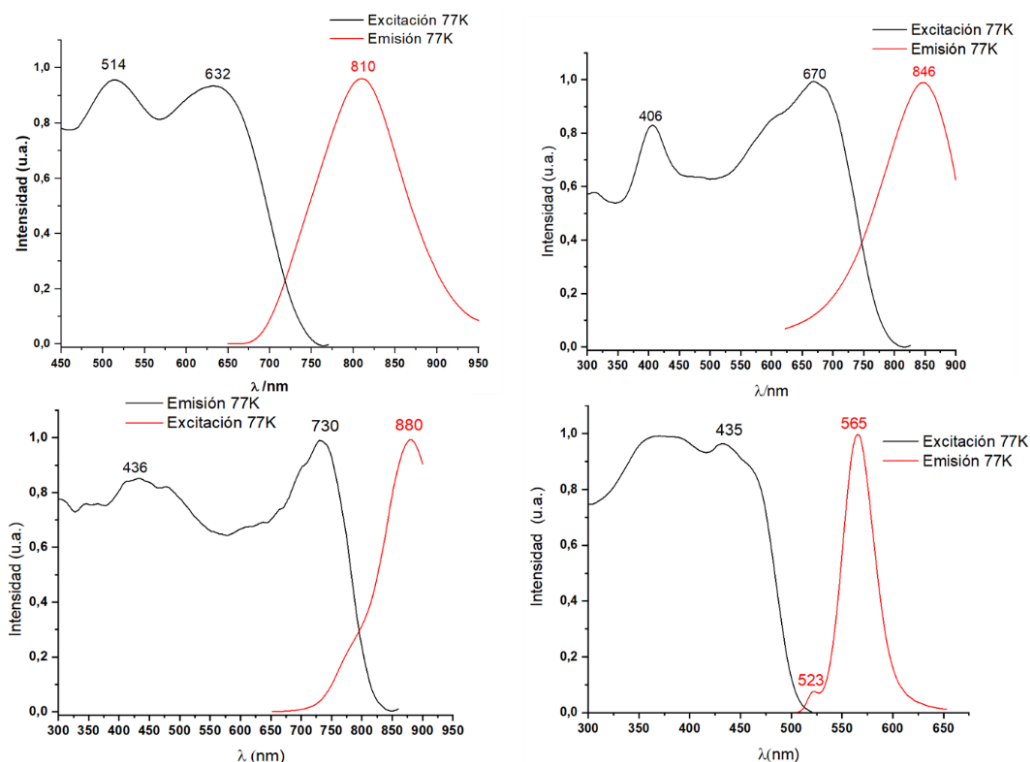


Figura 17: Espectros de emisión y excitación a 77K en estado sólido de los compuestos **1** (arriba izquierda), **2** (arriba derecha), **3** (abajo izquierda) y **4** (abajo derecha).

Cabe destacar la diferencia encontrada los tiempos de vida, pues para los compuestos **1** y **2** vemos cómo son del orden de los microsegundos, lo que sumado a la diferencia entre la emisión y excitación (desplazamiento de Stokes), nos puede indicar que se trata de fosforescencia. Pero para el compuesto **3** vemos cómo a temperatura ambiente, su tiempo de vida medio es de 53 nanosegundos y tiene una muy pequeña diferencia entre la excitación y la emisión. Por todo ello probablemente se trata de fluorescencia.

El caso del compuesto **4**, que presenta una estructura diferente a los compuestos **2** y **3**, vemos cómo sus espectros de emisión son totalmente diferentes a los otros tres comentados previamente, ya que presenta una emisión en la región del amarillo centrada en 557 nm a temperatura ambiente y a 565 nm a 77K. Además, vemos cómo el tiempo de vida a temperatura ambiente (33.74 μ s) es superior al de 77K (12.14 μ s). Esto puede ser debido a que la emisión se produce desde estados tripletes diferentes; es decir, la emisión a RT, se produce desde un triplete (T_1), mientras que a baja

temperatura la emisión se produce desde otro estado triplete (T_2), el cual estaría más bajo en energía que el T_1 (figura 18). Además, este compuesto tiene un rendimiento cuántico (17.7 %) superior a los otros tres compuestos.

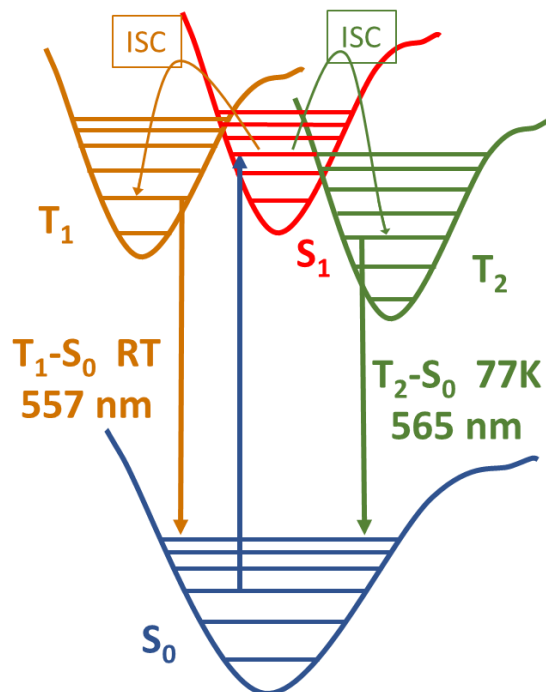


Figura 18: Esquema de la emisión a RT y 77K del compuesto 4.

Tabla 14: Propiedades fotofísicas de los compuestos 1-4.

	1	2	3	4
Em(ex)/nm (RT)	702 (600)	732 (600)	750 (690)	557 (440)
Em(ex)/nm (77K)	810 (632)	846 (670)	880 (730)	565 (435)
τ (RT) μs	2.3715	3.374	0.05309	33.74
τ (77K) μs	3.3518	12.14	2.764	12.14
Φ (RT)	3.7 %	2.3 %	3.3 %	17.7%

4.3.4 Estudio del origen de la luminiscencia de los derivados 1-4.

Para poder analizar mejor la absorción y emisión de los compuestos **1-4** y así poder explicar las estructuras electrónicas y excitaciones teóricas se ha llevado a cabo un estudio teórico a nivel DFT (Density Functional Theory). Se ha obtenido como resultado la estructura electrónica de modelos teóricos para poder conocer los orbitales frontera. Los orbitales que se muestran a continuación son los que participan en las transiciones que dan lugar a la fotoluminiscencia.

Los estudios se realizan sobre modelos construidos a partir de las estructuras cristalinas obtenidas por difracción de rayos X. Se han utilizado modelos que contienen dos unidades trinucleares, es decir, unidades hexanucleares Au-Pb-Au-Au-Pb-Au, para, de este modo, poder estudiar la interacción aurofílica además de las interacciones Au...Pb. También se han incluido las moléculas de disolventes en todos los casos, pero solo en el compuesto **3** es en el que los orbitales del disolvente participan en la luminiscencia.

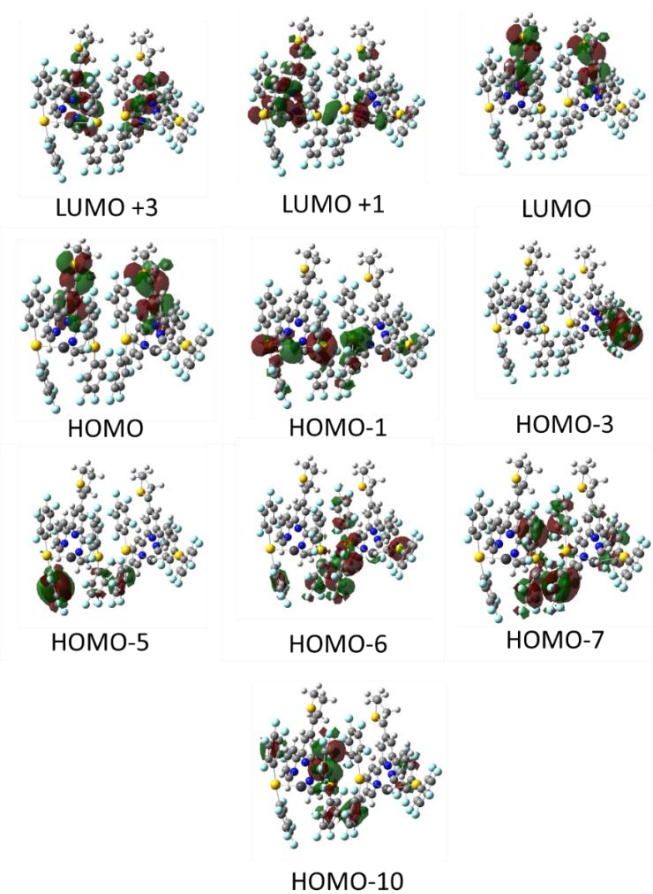


Figura 19: Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes del compuesto **1**.

Tabla 15: análisis de población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes del compuesto 1.

Orbital	Au	C ₆ F ₅	S-Terpy	Pb
LUMO+3	2%	3%	92%	3%
LUMO+1	13 %	10%	58%	19%
LUMO	2%	2%	95%	-
HOMO	-	2%	95%	-
HOMO-1	64%	21%	4%	11%
HOMO-3	14%	84%	2%	-
HOMO-5	16%	80%	3%	2%
HOMO-6	2%	96%	1%	-
HOMO-7	4%	88%	7%	-
HOMO-10	2%	93%	4%	0%

Como puede verse en la figura 19 y en la tabla 20, para el modelo del compuesto 1 vemos cómo los HOMO-10, HOMO-7, HOMO -6, HOMO-5 y HOMO-3 se encuentran centrados principalmente en los anillos perhalofenilo. En el caso del HOMO-1, se encontraría principalmente en los átomos de oro (64 %) con una pequeña contribución también de los anillos perhalofenilo. En cuanto a los HOMO, LUMO, LUMO+1 y LUMO+3 se encuentran centrados mayoritariamente en el ligando S-Terpy y, en el caso del LUMO+1, también habría una contribución de los átomos de plomo (19 %).

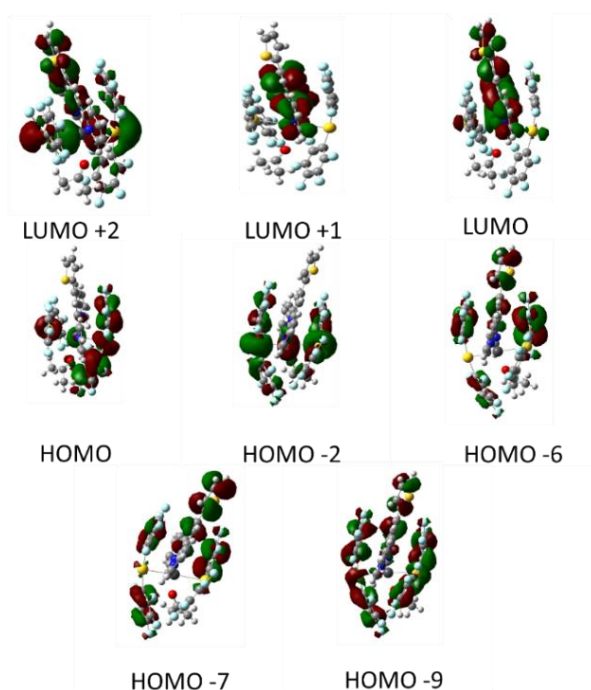


Figura 20: Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes del compuesto 2.

Por su parte, en el caso del compuesto **2**, a diferencia del anterior, los HOMO, HOMO-2, HOMO-6 y HOMO-9 tienen una contribución mayoritaria del fragmento aniónico del oro(I), $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$. Para los orbitales LUMO y LUMO+1 la contribución principal sería del ligando neutro S-Terpy y, finalmente, en el caso del LUMO+2, además de este ligando (31 %) también participaría el átomo de plomo (32 %), si bien hay una contribución no despreciable del anión bis(aril)aurato(I) (37 %).

Tabla 16: Análisis población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes del compuesto **2**.

Orbital	Au	Pb	C ₆ F ₅	S-Terpy
LUMO+2	16 %	32 %	21 %	31 %
LUMO+1	-	-	-	98 %
LUMO	4 %	8 %	6 %	82 %
HOMO	25 %	4 %	63 %	5 %
HOMO-2	48 %	8 %	35 %	6 %
HOMO-6	-	-	75 %	24 %
HOMO-7	1 %	-	46 %	52 %
HOMO-9	10 %	-	66 %	24 %

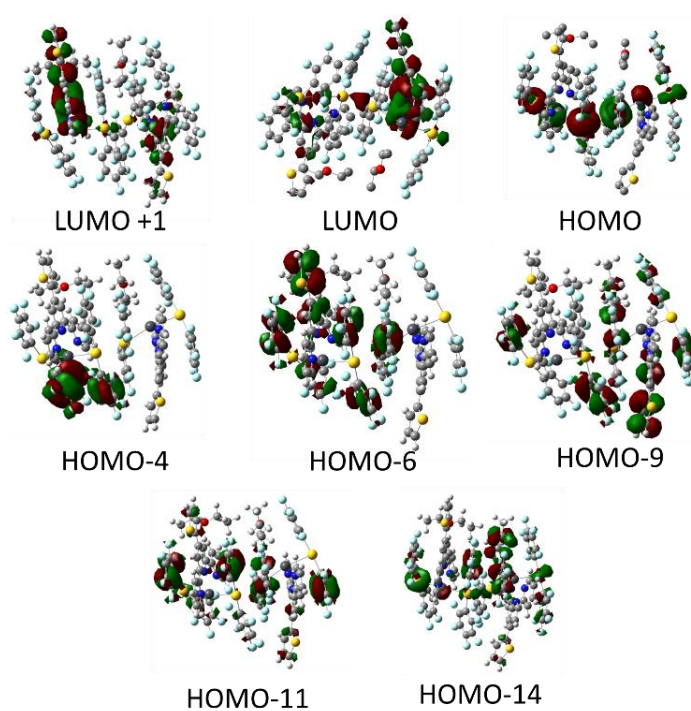


Figura 21: Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes del compuesto **3**.

Tabla 17: Análisis población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes del compuesto 3.

	Au	C ₆ F ₅	S-Terpy	Pb	dvte
LUMO+1	4	5	86	6	0
LUMO	7	9	70	13	0
HOMO	63	19	4	12	0
HOMO-4	0	98	2	0	0
HOMO-6	3	61	36	0	0
HOMO-9	2	57	37	0	4
HOMO-11	5	79	15	0	0
HOMO-14	21	36	9	5	29

Para el modelo del compuesto 3, podemos ver que los HOMO-4, HOMO-6, HOMO-9 y HOMO-11, al igual que ocurría en el modelo del compuesto 1, se encuentran centrados sobre los anillos perhalofenilo. Para el HOMO-14, además de los anillos perhalofenilo tiene también contribución del disolvente. En cuanto al LUMO+1 y LUMO la contribución mayoritaria correspondería al ligando neutro S-Terpy. Finalmente, el HOMO, estaría ubicado mayoritariamente en los centros metálicos de oro(I).

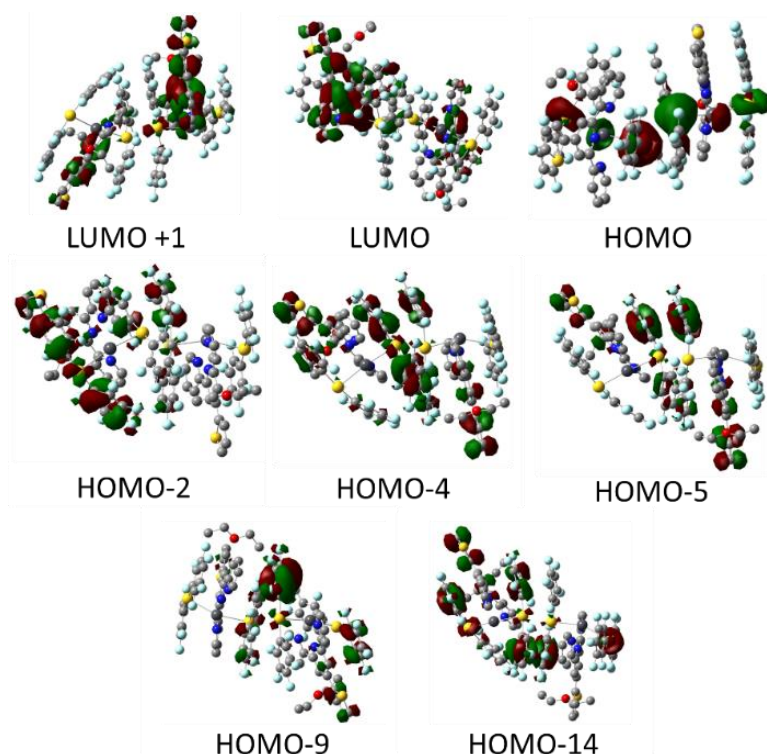


Figura 22: Orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes del compuesto 4.

Tabla 18: Análisis población (%) de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones más importantes del compuesto 4.

Orbital	Au	C ₆ F ₅	S-Terpy	Pb
LUMO+5	11	15	56	18
LUMO+4	20	16	38	26
LUMO+1	11	5	84	5
LUMO	8	9	74	11
HOMO	69	19	2	11
HOMO-2	12	77	10	0
HOMO-4	6	55	40	0
HOMO-5	1	60	38	0
HOMO-9	2	82	13	0
HOMO-14	13	59	25	2

Para el compuesto **4** vemos cómo los HOMO-14, HOMO-9, HOMO-5, HOMO-4 y HOMO-2 están centrados de nuevo en los anillos perhalofenilo, en caso del HOMO-4 con una contribución del ligando S-Terpy (40 %) mientras que el orbital HOMO estaría ubicado en los átomos de oro con una pequeña contribución también de los anillos perhalofenilo (19 %).

Para los LUMO, LUMO+1 y LUMO+5, la principal contribución sería de la S-Terpy a excepción de que en el LUMO+5 habría una contribución del Pb (18 %). Respecto al orbital LUMO+5 este presentaría tres contribuciones: S-Terpy (38 %), Pb (26 %) y Au (20 %).

El siguiente paso consiste en calcular las 50 primeras energías de excitación singlete- singlete.

Tabla 19: Cálculos TD-DFT de las primeras excitaciones singlete-singlete y singlete-triplete de los compuestos 1-4.

Modelo	Excitación	$\lambda_{\text{calculada}}(\text{nm})$	f(s)	Contribuciones
1	$S_0 \longrightarrow S_9$	693.45	0.0364	HOMO -10 \rightarrow LUMO 19% HOMO -7 \rightarrow LUMO 16% HOMO \rightarrow LUMO +1 37%
	$S_0 \longrightarrow S_{18}$	631.67	0.0515	HOMO \rightarrow LUMO +3 65%
	$S_0 \longrightarrow S_{34}$	433.41	0.2837	HOMO-1 \rightarrow LUMO +1 74%
	$S_0 \longrightarrow T_1$	668.88		HOMO -6 \rightarrow LUMO 13.5 % HOMO -5 \rightarrow LUMO 13.2% HOMO -3 \rightarrow LUMO 14.2 %
2	$S_0 \longrightarrow S_{27}$	307.06	0.2457	HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 77.09%
	$S_0 \longrightarrow S_{13}$	355.03	0.1039	HOMO -9 \rightarrow LUMO 73.66%
	$S_0 \longrightarrow S_3$	414.071	0.0446	HOMO -2 \rightarrow LUMO 89.53%
	$S_0 \longrightarrow T_1$	487.23		HOMO-7 \rightarrow LUMO+1 30.57 % HOMO-6 \rightarrow LUMO+1 15.73% HOMO \rightarrow LUMO 9.42 %
3	$S_0 \longrightarrow S_1$	503.57	0.2424	HOMO \rightarrow LUMO 97.90 %
	$S_0 \longrightarrow S_{22}$	394.07	0.0785	HOMO-9 \rightarrow LUMO 22.18 % HOMO-11 \rightarrow LUMO 18.14 % HOMO-4 \rightarrow LUMO+1 9.5 %
	$S_0 \longrightarrow S_{24}$	385.93	0.0532	HOMO-14 \rightarrow LUMO 34.34 % HOMO-6 \rightarrow LUMO+1 30.10 %
4	$S_0 \longrightarrow S_{50}$	341.85	0.2619	HOMO \rightarrow LUMO+5 47.52 % HOMO-14 \rightarrow LUMO+1 10.58%
	$S_0 \longrightarrow S_{25}$	376.97	0.0873	HOMO-14 \rightarrow LUMO+1 37.71 % HOMO \rightarrow LUMO+4 23.49%
	$S_0 \longrightarrow S_4$	438.15	0.0720	HOMO \rightarrow LUMO+1 54.5 %
	$S_0 \longrightarrow T_1$	525.02		HOMO-14 \rightarrow LUMO 4,87% HOMO-9 \rightarrow LUMO 3,80% HOMO-5 \rightarrow LUMO 10,05% HOMO-4 \rightarrow LUMO 12,35% HOMO-2 \rightarrow LUMO 3,72%

Para el compuesto **1** la primera transición que tenemos sería la menos energética a 693.45 nm, la cual tendría varias contribuciones: la más importantes sería la HOMO→LUMO+1 (37%) que iría desde los anillos C₆F₅ unidos a los centros de oro(I) hasta los anillos del ligando S-Terpy; la segunda contribución sería la HOMO-10→LUMO (19%) también desde los ligandos unidos al oro hasta los anillos de la S-Terpy; y la última contribución iría del HOMO-7→LUMO (16%) que ocurre de forma similar a las otras dos contribuciones. A la vista de esto, se puede sugerir que esta excitación a 693.45 nm corresponde a una transferencia de carga desde los diferentes anillos perhalofenilo, sobre todo los internos, hacia los anillos del ligando S-Terpy (LL'CT).

La segunda transición centrada a 631.67 nm iría desde el HOMO, centrado en los ligandos S-Terpy, hasta el LUMO+3, que también está centrado en el mismo ligando. Por ello se considera una transición electrónica dentro del ligando (IL)

La tercera transición que es la más intensa y la más energética, estaría centrada a 433.41 nm, y va desde el HOMO-1 centrado sobre todo en los átomos de oro al LUMO+1 (que está en los ligandos S-Terpy) por lo que sería una transición de tipo LMCT.

Después, como se puede ver en la figura **23**, el espectro de excitación y UV-sólido no se superponen, si bien las excitaciones singlete-singlete se corresponden bastante bien con la zona de mayor energía del espectro uv del **1**. Esto junto con los tiempos de vida obtenidos (2.3715 y 3.3518 μs a RT y 77K), nos hace indicar que la emisión es de tipo fosforescente. Por ello se realiza el cálculo para las transiciones prohibidas singlete-triplete, encontrando una única transición a 668.88 nm. Esta transición tiene 3 contribuciones mayoritariamente, si bien todas ellas parten desde los anillos C₆F₅ unidos al oro y van a parar a los ligandos S-Terpy, como puede verse en la tabla **19**.

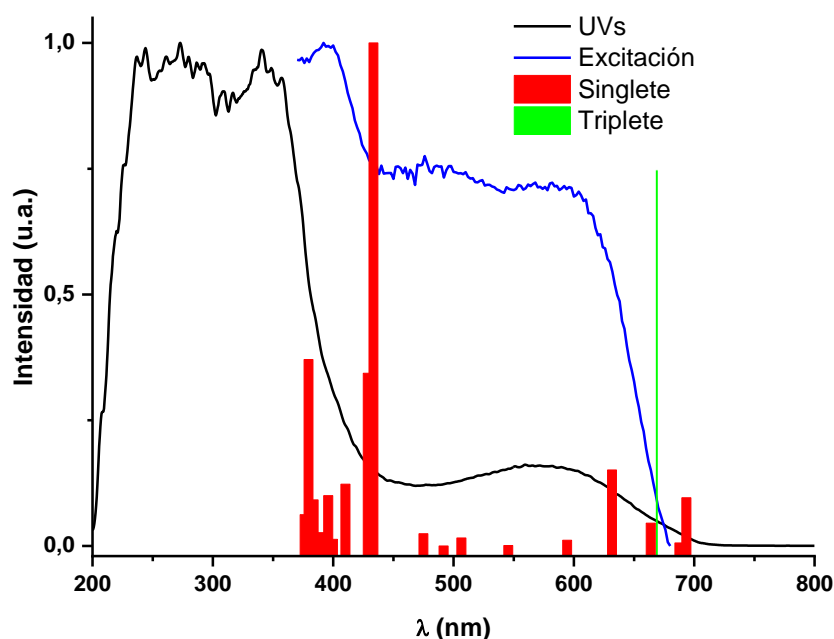


Figura 23: Comparación espectro absorción UV-Vis en estado sólido (negro), excitaciones teóricas singlete-singlete (rojo), excitaciones teóricas singlete-triplete (verde) y espectro de excitación (azul) para el compuesto 1.

En cuanto al compuesto **2**, la primera transición más energética e intensa sería a 307.06 nm desde el HOMO-2→LUMO+2, siendo así una transferencia de carga desde el fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ hacia el fragmento $[\text{Pb}(\text{S-Terpy})]^{2+}$.

Existirían otras dos excitaciones intensas a 355.03 y 414.071 nm que corresponden a transiciones del HOMO-9→LUMO y HOMO-2→LUMO nuevamente. La primera de ellas se puede asignar a una LL'CT desde los anillos perhalofenilo al ligando S-Terpy, mientras que la segunda iría desde el fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$ hacia el ligando S-Terpy.

Al igual que en el compuesto **1**, se ve cómo el espectro de excitación y UV-sólido no se superponen. Esto, junto con el tiempo de vida medio obtenido (3.374 y 12.14 μs a RT y 77K) nos puede indicar que se trata de fosforescencia. Por ello, se realiza el cálculo de las transiciones prohibidas singlete-triplete, obteniendo una centrada en 487.15 nm y que tiene 3 contribuciones mayoritarias partiendo todas ellas de los anillos perhalofenilo y llegando hasta el ligando S-Terpy, es decir, se trata de una LL'CT.

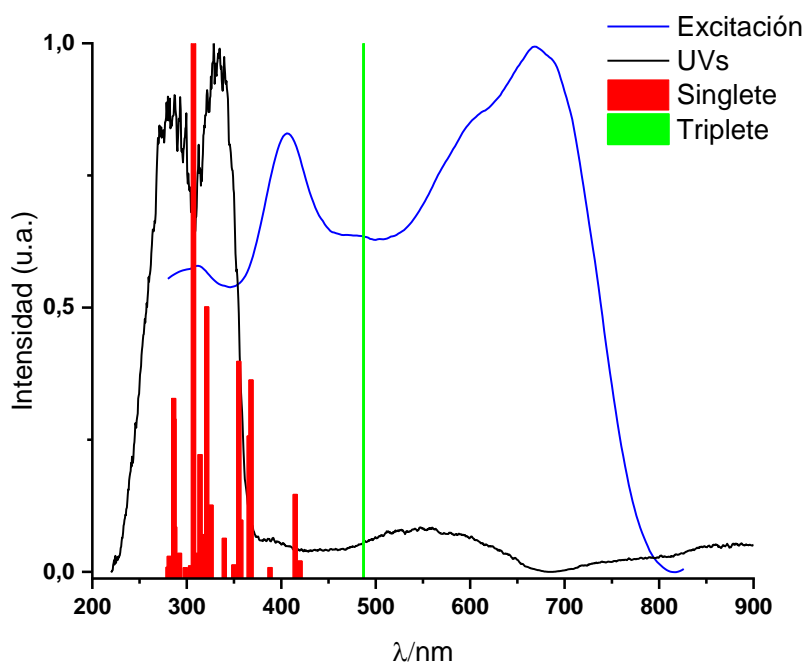


Figura 24: Comparación espectro absorción UV-Vis en estado sólido (negro), excitaciones teóricas singlete-singlete (rojo), excitaciones teóricas singlete-triplete (verde) y espectro de excitación (azul) para el compuesto 2.

Respecto al compuesto **3**, la transición más intensa, sería la menos energética a 503.57 nm, del HOMO→LUMO (97 %) por lo que correspondería con una transferencia de carga desde los centros metálicos de oro(I) hasta el ligando S-Terpy, siendo así una MLCT.

En cuanto a la segunda transición más intensa, estaría a 394.07 nm, desde el HOMO-9 y HOMO-11→LUMO (22 y 18 %, respectivamente) y del HOMO-4→LUMO+1 (9.5 %). En las tres transiciones, la transferencia de carga se produce desde los anillos perhalofenilo hasta el ligando S-Terpy, tratándose de una LL'CT.

Finalmente, la tercera transición menos intensa estaría centrada en 385.93 nm, con dos contribuciones mayoritarias, desde HOMO-14→LUMO (34.3 %) y del HOMO-6→LUMO+1 (30.10 %). Ambas transiciones serían similares a las anteriormente descritas, desde los anillos perhalofenilo (con contribución del disolvente en el caso del HOMO-14) al ligando S-Terpy, dando por lo tanto de una LL'CT.

Por otro lado, como se puede ver en la figura **25**, los espectros UVs y de excitación sí que se superponen, esto junto con los tiempos de vida obtenidos (0.05309

y 2.764 μs a RT y 77K) y que tiene un desplazamiento de Stokes pequeño, nos puede indicar que se trata de fluorescencia.

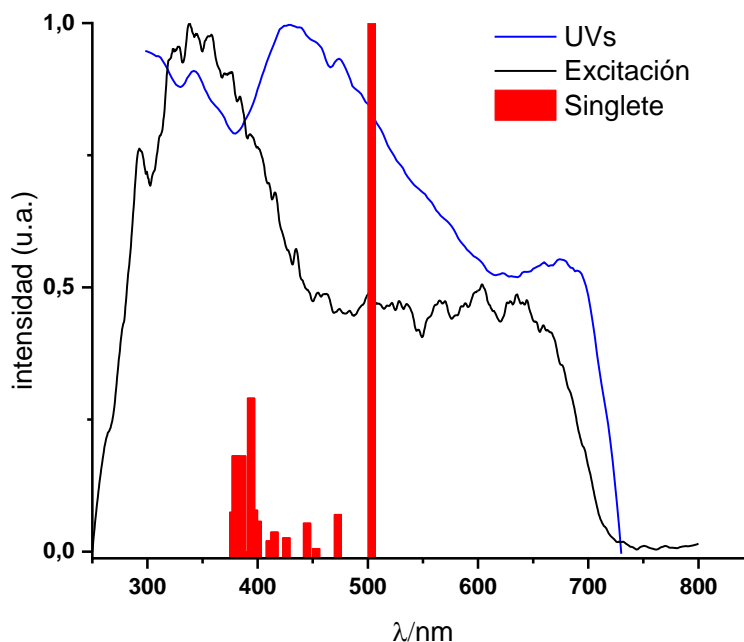


Figura 25: Comparación espectro absorción UV-Vis en estado sólido (negro), excitaciones teóricas singlete-singlete (rojo), excitaciones teóricas singlete-triplete (verde) y espectro de excitación (azul) para el compuesto 3.

Para el modelo del compuesto 4 la transición más energética aparecería a 341.85 nm, teniendo una contribución principal que va desde el HOMO \rightarrow LUMO+5 (47.52%), es decir, desde los centros de oro(I) hasta el ligando S-Terpy. También existiría una segunda contribución desde el HOMO-14 \rightarrow LUMO+1, desde los anillos perhalofenilo unidos al oro hasta el ligando S-Terpy, por lo que se trata principalmente de una MLCT.

La segunda transición centrada a 376.97 nm tendría dos contribuciones. La primera desde el HOMO-14 \rightarrow LUMO+1 (37.21 %), que estaría ya descrita previamente, y la segunda desde el HOMO \rightarrow LUMO+4 (23.49 %), es decir, desde los centros de oro al ligando S-Terpy. A la vista de esto vemos que se trata nuevamente, como en el caso anterior, de una transición metal-ligando (MLCT).

La tercera transición sería la menos energética de las tres y está centrada en 438.15 nm desde el HOMO \rightarrow LUMO +1 (54.5 %). De nuevo, como en las ocasiones anteriores, iría desde los centros metálicos de oro(I) al ligando S-Terpy, tratándose otra vez de un MLCT.

Por otro lado, como se puede ver en la figura 26, los espectros de excitación y UV-sólido no se superponen, luego esto, junto con los tiempos de vida obtenidos (33.74 y 12.14 μs a RT y 77K) nos hace indicar que la emisión es de tipo fosforescente, la cual se debe a transiciones prohibidas. Por ello se realiza el cálculo de las transiciones singlete-triplete. Esta transición sale a 525.02 nm y presenta 6 contribuciones las cuales todas van desde con los centros metálicos de oro(I) hasta el ligando S-Terpy.

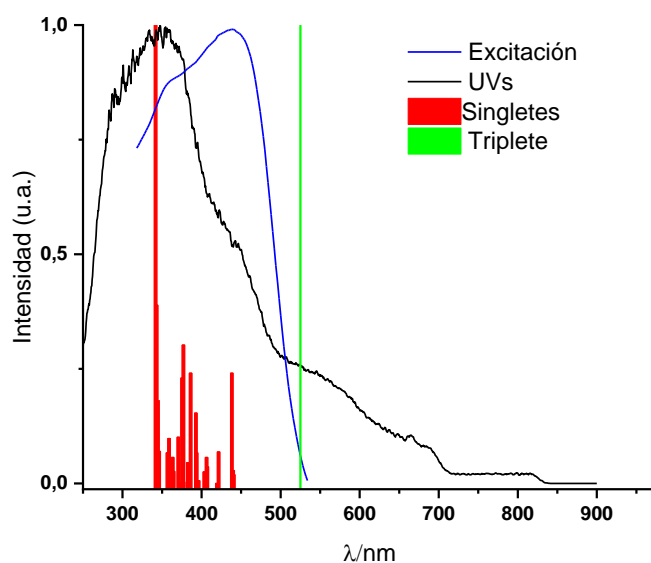


Figura 26: Comparación espectro absorción UV-Vis en estado sólido (negro), excitaciones teóricas singlete-singlete (rojo), excitaciones teóricas singlete-triplete (verde) y espectro de excitación (azul) para el compuesto 4

5. Parte experimental.

1) Técnicas instrumentales y espectroscópicas utilizadas

a) Espectros de resonancia magnética nuclear:

Los espectros de ^1H y ^{19}F se han realizado en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear Bruker ARX 400, utilizando DMSO como disolvente.

b) Espectros de masas

Los espectros de masas se han realizado con un espectrómetro de masas híbrido cuadrupolo-tiempo de vuelo Micro-TOF-Q- de Bruker con ionización MALDI.

c) Espectros de absorción UV-Vis en disolución

Los espectros de absorción en UV-Vis en disolución acuosa se han realizado en espectrofotómetro Hewlett Packard 8453 Diode Array

d) Espectros de reflectancia UV-Vis difusa en estado sólido

Los espectros de reflectancia UV-Vis difusa se han realizado mediante sílica y registrados con un espectrofotómetro Shimadzu UV-3600.

e) Espectroscopía Infrarroja (IR)

Los espectros de infrarrojo se han obtenido con un espectrofotómetro IR Pelkin-Elmer Two con accesorio UATR de cristal de diamante, el cual cubre un rango de 400 a 4000 cm^{-1} .

f) Espectros de luminiscencia

Las medidas de luminiscencia en estado estacionario se registraron con un espectrofluorímetro Edimburgo FLS 1000. Para las medidas a 77 K se empleó un criostato Oxford Optistat DN con un accesorio para muestras sólidas.

En las medidas de tiempos de vida con la técnica *Single Photon Counting*, se empleó el mismo espectrómetro de fluorescencia Edimburgo FLS 1000 equipado con un láser de luz blanca supercontinuo SuperK Extreme NKT Photonics.

Los rendimientos cuánticos de emisión en estado sólido han sido registrados usando una esfera integradora N-MO1 en un espectrofluorímetro Edimburgo FLS 1000.

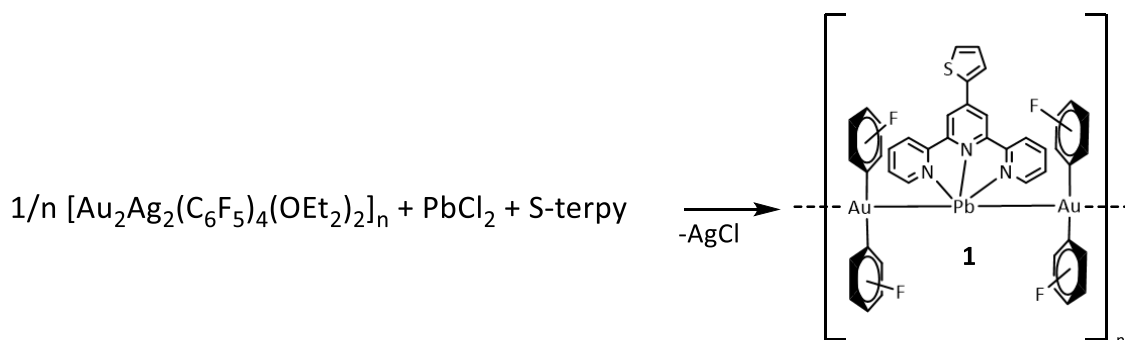
5.1 Síntesis del producto de partida.

Para la síntesis del compuesto **1** se ha empleado el producto de partida $[\text{Au}_2\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{OEt}_2)_2]_n$, el cual se sintetizó utilizando el método descrito en la bibliografía.^[29]

5.2 Síntesis del compuesto $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb-S-Terpy}\}]_n$ (**1**).

En un matraz de 100 mL se disuelve $[\text{AuAg}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{OEt}_2)]_2$ (0,1 g 0,07 mmol) en metanol. A continuación, se añade bajo agitación magnética PbCl_2 (0.019g 0.07 mmol), todo ello en un baño de hielo y se deja la reacción durante 3 horas, protegido de la luz.

Transcurrido ese tiempo, se elimina el AgCl precipitado mediante filtración sobre tierra de diatomeas. A continuación, se añade el ligando S-Terpy (0.02255g 0.07 mmol) disuelto en diclorometano y previamente sonicado en el ultrasonidos. Tras dos horas de reacción, se lleva hasta sequedad y se obtiene así el compuesto **1**, que se obtiene como un sólido rojo, que bajo lámpara UV brilla de color rojo.



Rendimiento: 80%.

Δ_M (Metanol): $70 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Espectrometría de masas:

MALDI (+) m/z: 70% 1053.741 $[(\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Pb-S-terpy})]^+$.

MALDI (-) m/z : 100% 530.879 $[\text{AuC}_6\text{F}_5]^-$.

FT-IR : 1600, 1449, 948 y 782 cm^{-1} .

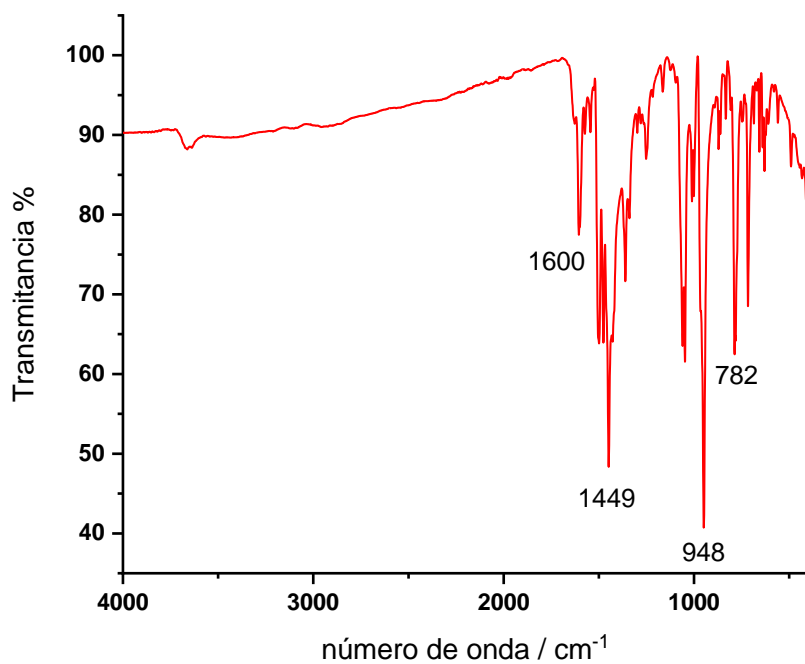


Figura 27: Espectro IR del compuesto 1.

RMN ¹⁹F (376.752 MHz, d₆-DMSO, ppm): δ -162.81 [m, 4F, F_m], -161.47 [t, 2F, F_p]

[³J_{p-m}=24Hz], -114.52 [m, 4F, F_o].

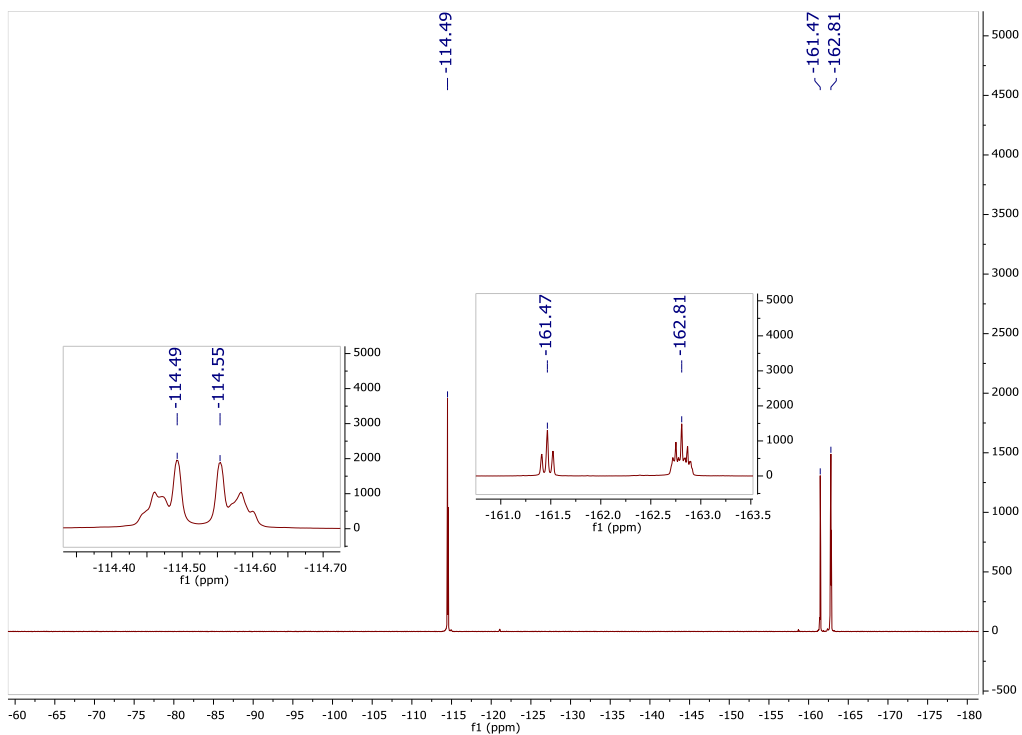


Figura 28: RMN de ¹⁹F del compuesto 1.

RMN ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 8.71[d, 2H, H_1] [$^3\text{J}_{\text{H}_1\text{-H}_2} = 4$ Hz], 8.64-8.62 [m, 4H, H_4+H_5], 8.06-8.04 [m, 2H, H_2], 8.02 [m, 1H, H_6], 7.85-7.84 [m, 1H, H_8], 7.55 [m, 2H, H_3], 7.30 [m, 1H, H_7] [$^3\text{J}_{\text{H}_7\text{-H}_8} \sim (^3\text{J}_{\text{H}_7\text{-H}_6}) = 4.28$ Hz].

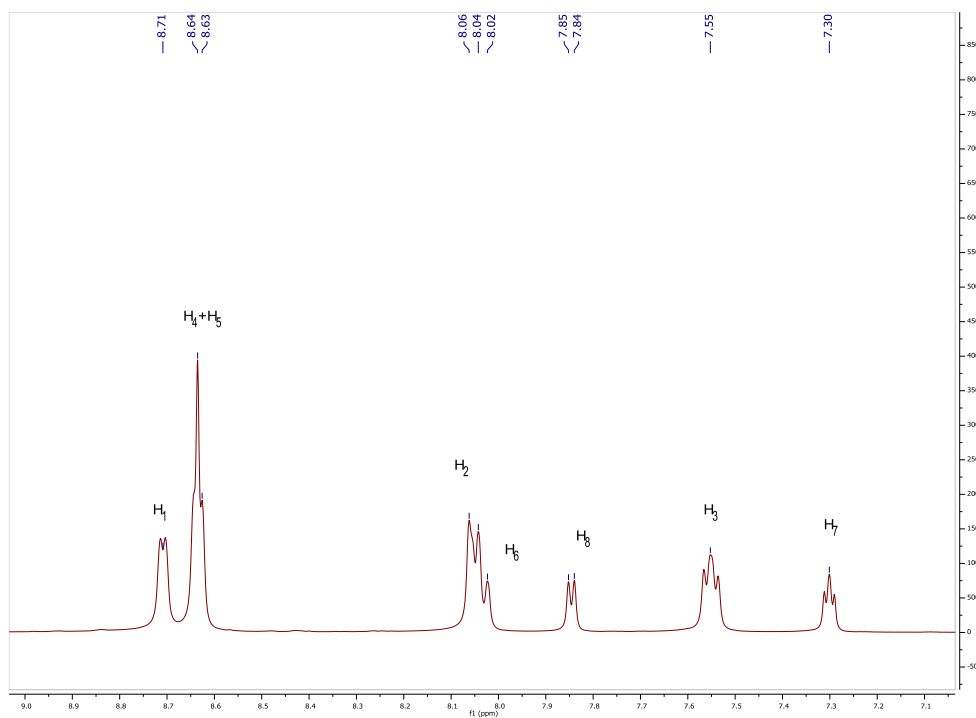


Figura 29: RMN de ^1H del compuesto 1.

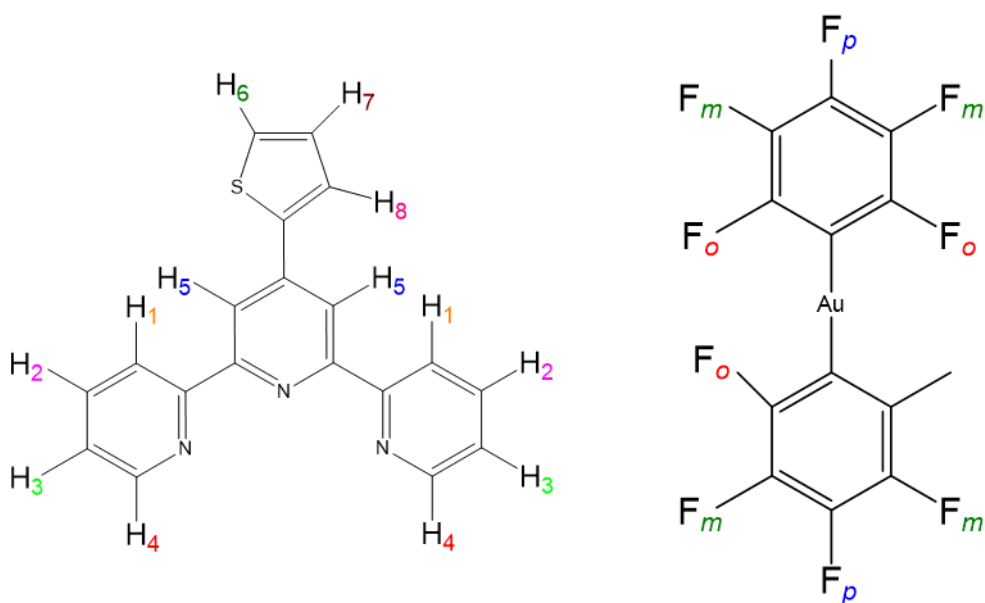


Figura 30: Asignación de ^1H y ^{19}F .

5.3 Síntesis del compuesto ($[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb-S-Terpy}\}]_n \cdot \text{Me}_2\text{CO}$) (2).

Se parte de 0.200 g (0.1262 mmol) del compuesto **1**, a los cuales se les adiciona 10mL de acetona bajo agitación. Tras 10 minutos se filtra y se obtiene un sólido de color rojo con un rendimiento casi cuantitativo, que bajo lámpara UV presenta una luminiscencia de color rojo intenso.

Δ_M (Metanol): $54 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Espectrometría de masas:

Maldi (+) m/z : 89.11% 1054,066 $[\text{Au}\{\text{C}_6\text{F}_5\}_2\text{Pb-S-terpy}]^+$.

Maldi (-) m/z : 100% 530.879 $[\text{AuC}_6\text{F}_5]^-$.

FT-IR : 1700, 1605, 1449, 951 y 787 cm^{-1} .

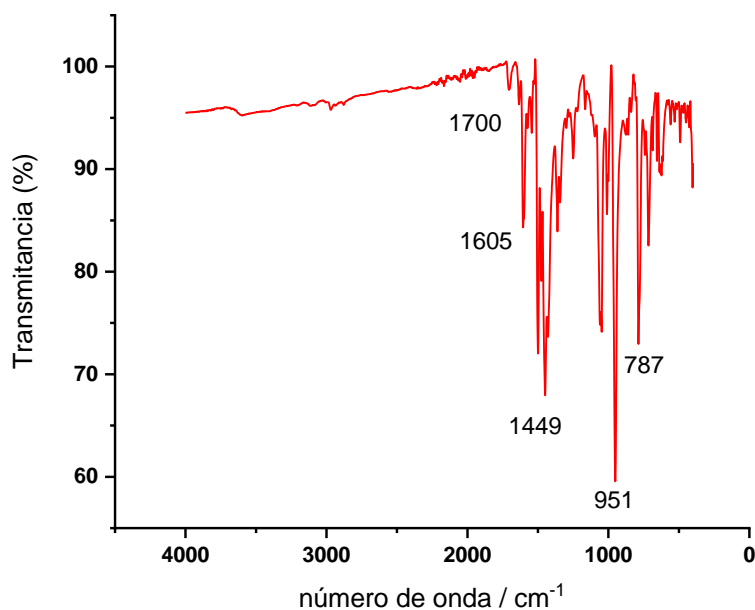


Figura 31: Espectro IR del compuesto 2.

RMN ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 8.78 [pd,2H, H_1] [$^3\text{J}_{\text{H}_1\text{-H}_2}$ = 4 Hz], 8.66-8.65 [m,4H, H_4+H_5], 8.04[pt,2H, H_2] [$(^3\text{J}_{\text{H}_2\text{-H}_1}) \sim (^3\text{J}_{\text{H}_2\text{-H}_3})=10$ Hz], 7.99 [d,1H, H_6] [$^3\text{J}_{\text{H}_6\text{-H}_7}$ = 3.2 Hz], 7.82-7.81 [m,1H, H_8], 7.55 [m,2H, H_3], 7.28 [pt,1H, H_7] [$(^3\text{J}_{\text{H}_7\text{-H}_8}) \sim (^3\text{J}_{\text{H}_7\text{-H}_9})=4$ Hz], 2.05 [m,6H, CH_3].

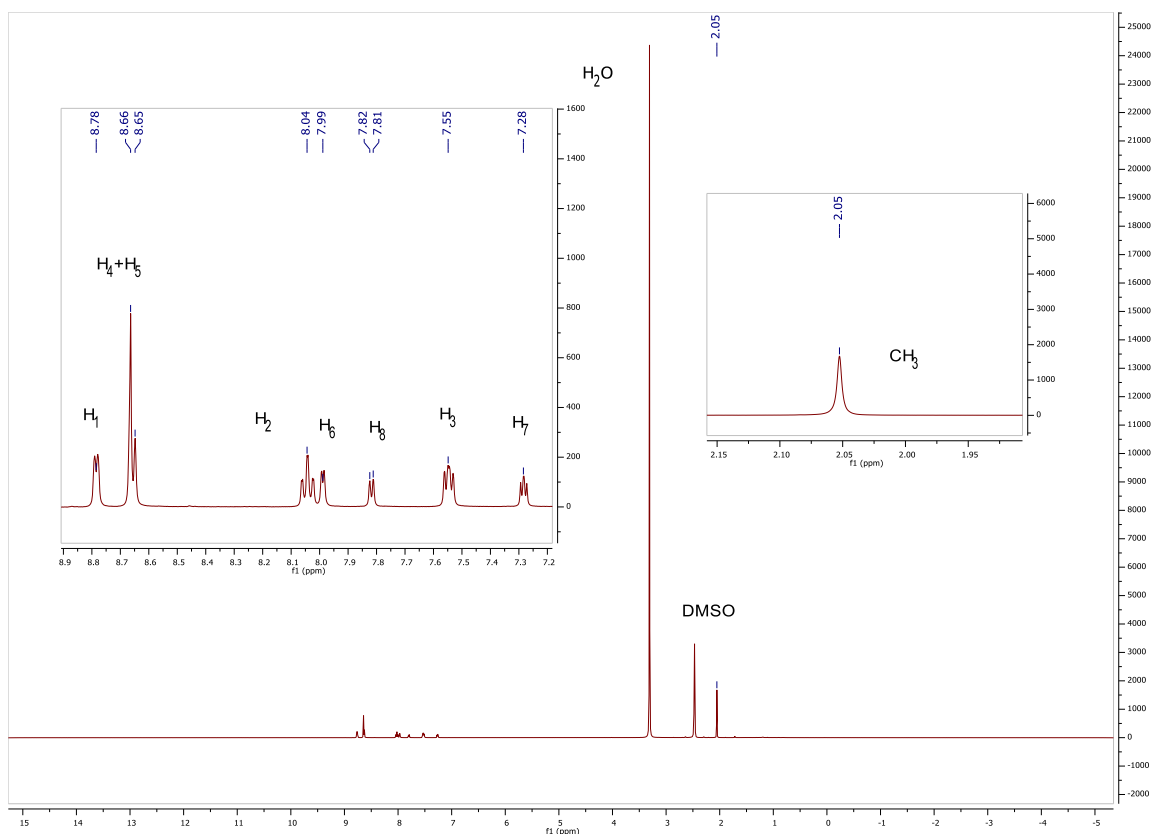


Figura 32: RMN de ^1H del compuesto 2.

RMN ^{19}F (376.752 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ -162.82 [m, 4F, F_m], -161.5 [t, 2F, F_p]

[$^3J_{p-m}$ =24Hz], -114.56 [m, 4F, F_o].

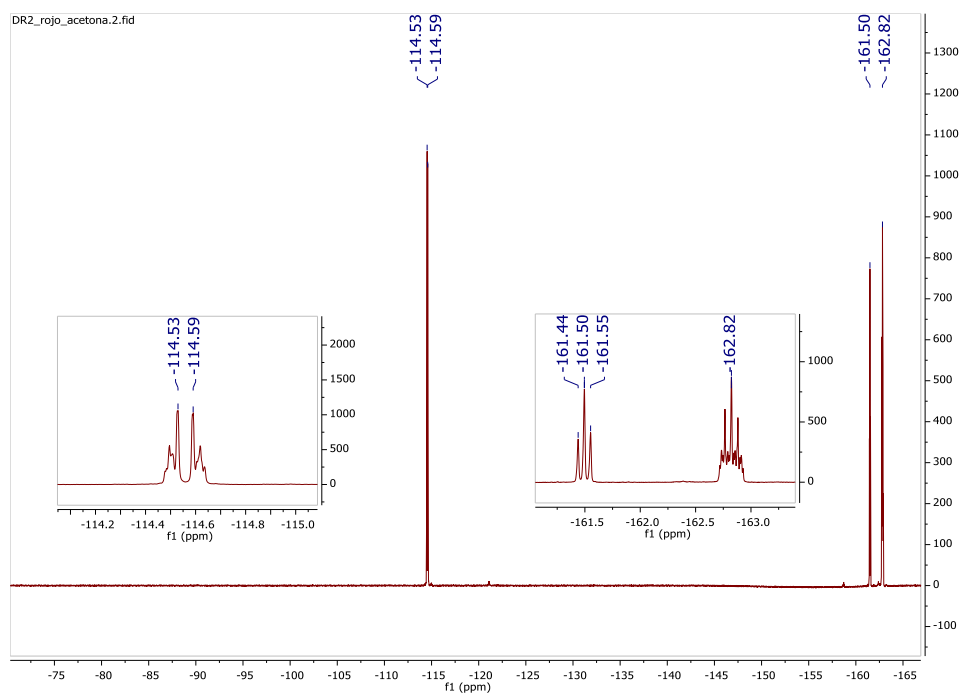


Figura 33: RMN de ^{19}F del compuesto 2.

Tabla 20: Datos cristalográficos del compuesto 2.

Compuesto	2	
Fórmula molecular	$C_{39}H_{13}Au_2F_{20}N_3PbS \cdot Me_2O$	
Masa molecular	1582.7	
Temperatura	100.15 K	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$P2_1/c$	
Dimensiones de la celdilla unidad	19.0805(13) Å	$\alpha/^\circ=90$
	13.0614(8) Å	$\beta/^\circ = 106.869 (3)$
	17.9017(12) Å	$\gamma/^\circ=90$
Volumen	4269.5(5) Å ³	
Z	2	
Densidad calculada	2.470 g/cm ³	
Coefficiente de absorción lineal	10.964 mm ⁻¹	
F (000)	2924.0	
Tamaño del cristal	0.321 × 0.06 × 0.018 mm ³	
Radiación	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	
Rango Θ	5.5 a 55.8°	
Rango de los índices	-25 ≤ h ≤ 25 -16 ≤ k ≤ 17 -23 ≤ l ≤ 23	
Reflexiones totales	110066	
Reflexiones únicas	10150 [$R_{int} = 0.0617$, $R_{sigma} = 0.0299$]	
Datos/Restricciones/Parametros	10150/0/686	
Goof	1.224	
$R_{int} [I \geq 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0749$, $wR_2 = 0.1876$	
$R[F > 2\sigma(F)]$	$R_1 = 0.0865$, $wR_2 = 0.1981$	
Densidad electronica residual máxima	5.64/-4.54 e Å ⁻³	

5.4 Síntesis del compuesto $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2 \{\text{Pb-S-Terpy}\}]_n \cdot 0.75 \text{Et}_2\text{O}$ (**3**).

Se parte de 0.200 g (0.1262 mmol) de compuesto **1**, a los cuales se adicionan 10 mL de éter dietílico. Tras 10 minutos de agitación se filtra el sólido resultante. Se obtiene un sólido de color verde oscuro con un rendimiento casi cuantitativo. El sólido bajo lámpara UV presenta una luminiscencia de color rojo poco intenso.

Δ_M (Metanol): $78 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Espectrometría de masas:

Maldi (+) m/z : 42,86% 1054,005 $[\text{Au}\{\text{C}_6\text{F}_5\}_2\text{Pb-S-terpy}]^+$.

Maldi (-) m/z : 100% 530.918 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$.

FT-IR : 1608, 1454, 1051, 953 y 787 cm^{-1} .

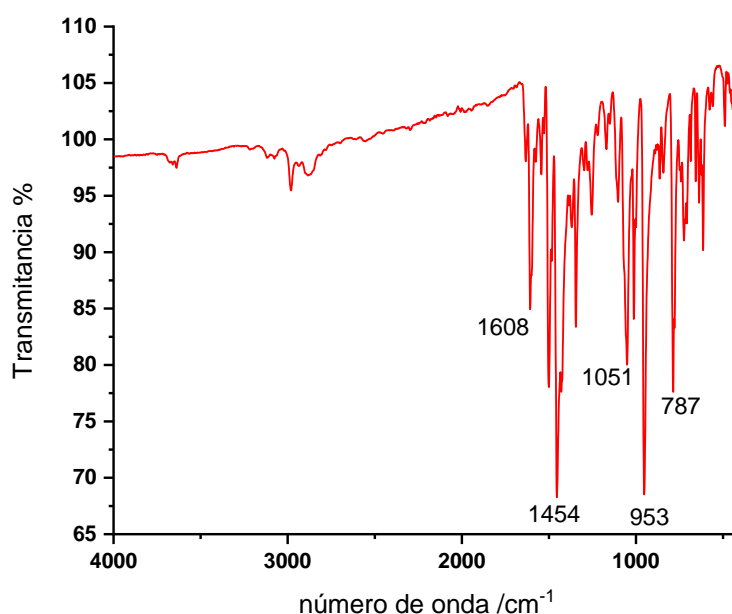


Figura 34: Espectro IR del compuesto **3**.

RMN ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 8.79 [d, 2H, H_1] [$^3\text{J}_{\text{H}_1-\text{H}_2}$ = 4 Hz], 8.68-8.66 [m, 4H, H_4+H_5], 8.05 [pt, 2H, H_2] [$(^3\text{J}_{\text{H}_2-\text{H}_1}) \sim (^3\text{J}_{\text{H}_2-\text{H}_3})$ = 7.2 Hz], 8.00 [d, 1H, H_6] [$^3\text{J}_{\text{H}_6-\text{H}_7}$ = 3.4 Hz], 7.84-7.82 [m, 1H, H_8], 7.55 [m, 2H, H_3], 7.30 [pt, 1H, H_7] [$(^3\text{J}_{\text{H}_7-\text{H}_8}) \sim (^3\text{J}_{\text{H}_7-\text{H}_9})$ = 4 Hz], 0.92 [t, 6H, CH_3] [$^3\text{J}_{\text{H}(\text{CH}_3)-\text{H}(\text{CH}_2)}$ = 8 Hz].

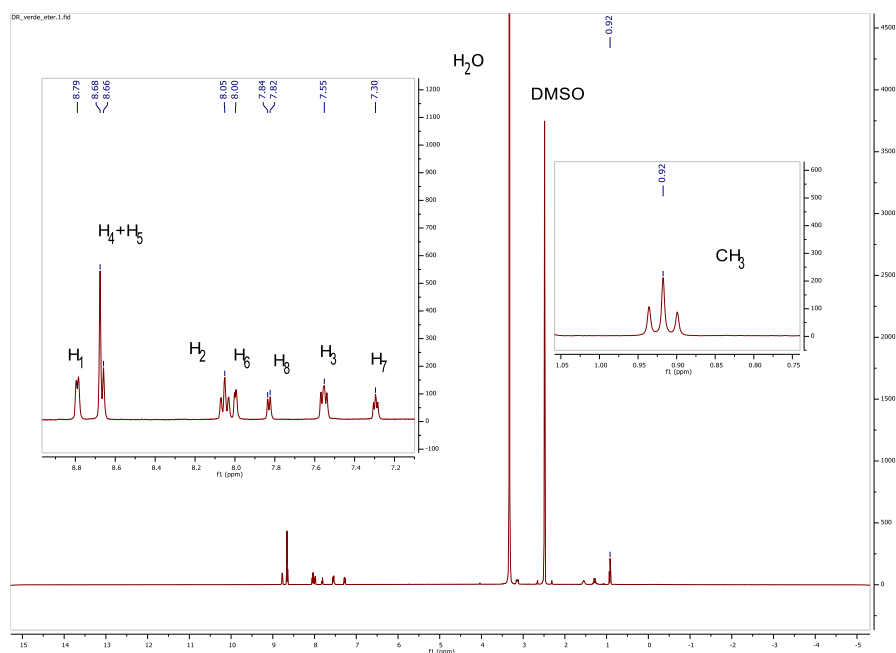


Figura 35: RMN de ^1H del compuesto 3.

RMN ^{19}F (376.752 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ -162.82 [m, 4F, F_m], -161.49[t, 2F, F_p], [3J_p - $m=20\text{Hz}$], -114.55 [m, 4F, F_o].

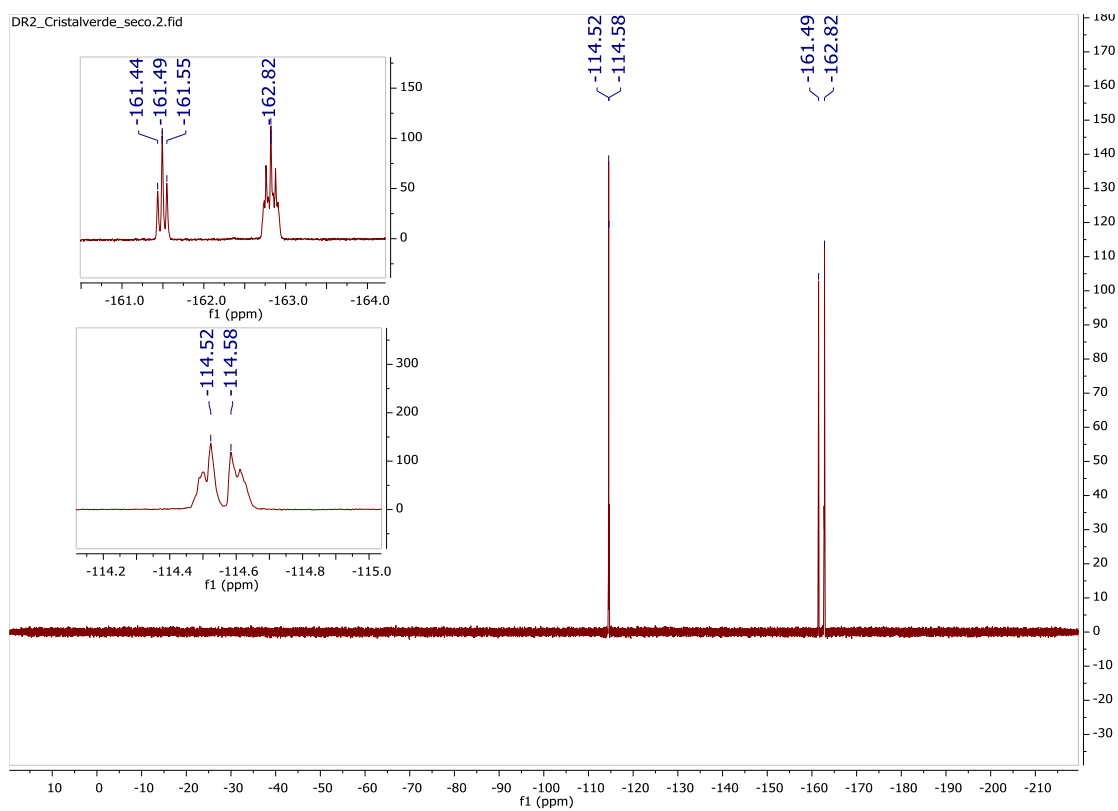


Figura 36: RMN de ^{19}F del compuesto 3.

Tabla 21: Datos cristalográficos del compuesto 3.

Compuesto	3	
Fórmula molecular	C ₉₆ H ₄₆ Au ₄ F ₄₀ N ₆ Pb ₂ S ₂ · 1.5Et ₂ O	
Masa molecular	3285.60	
Temperatura	298.0 K	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de la celdilla unidad	a=16.773(18) Å	α/°=64.44(4)
	b=17.31(2) Å	β/°=71.99(4)
	c=19.58(3) Å	γ/°=80.33(4)
Volumen	4874(10) Å ³	
Z	2	
Densidad calculada	2.239 g/cm ³	
Coefficiente de absorción lineal	9.829 mm ⁻¹	
F(000)	2999.0	
Tamaño del cristal	0.481 × 0.116 × 0.077 mm ³	
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)	
Rango Θ/	4.8 a 55.7°	
Rango de los índices	-21 ≤ h ≤ 21 -22 ≤ k ≤ 22 -24 ≤ l ≤ 25	
Reflexiones totales	90865	
Reflexiones únicas	20900 [R _{int} = 0.3934, R _{sigma} = 0.2752]	
Datos/Restricciones/Parámetros	20900/0/991	
Goof	0.984	
R _{int} [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.1318, wR ₂ = 0.3065	
R[F > 2σ (F)]	R ₁ = 0.2909, wR ₂ = 0.4040	
Densidad electrónica residual máxima	3.81/-3.64 e Å ⁻³	

5.4 Síntesis del compuesto $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2 \{\text{Pb-S-Terpy}\}]_n \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**4**).

Se parte de 0.200 g (0.1262 mmol) del compuesto **1**, a los cuales se adiciona 10 mL de éter dietílico y se mantiene un día entero en agitación. Tras este tiempo se obtiene una disolución amarilla, con un sólido amarillo en suspensión, que se separa por filtración. El compuesto **4** se obtiene así con un rendimiento casi cuantitativo y bajo lámpara UV presenta una luminiscencia de color amarillo. Se tiene un rendimiento casi cuantitativo.

Λ_M (Metanol): $52 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Espectrometría de masas :

Maldi (+) m/z : 60.47% 1054,220 $[\text{Au}\{\text{C}_6\text{F}_5\}_2\text{Pb-S-terpy}]^+$.

Maldi (-) m/z : 100% 530.923 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]^-$.

FT-IR : 1599, 1451, 1054, 948 y 787 cm^{-1} .

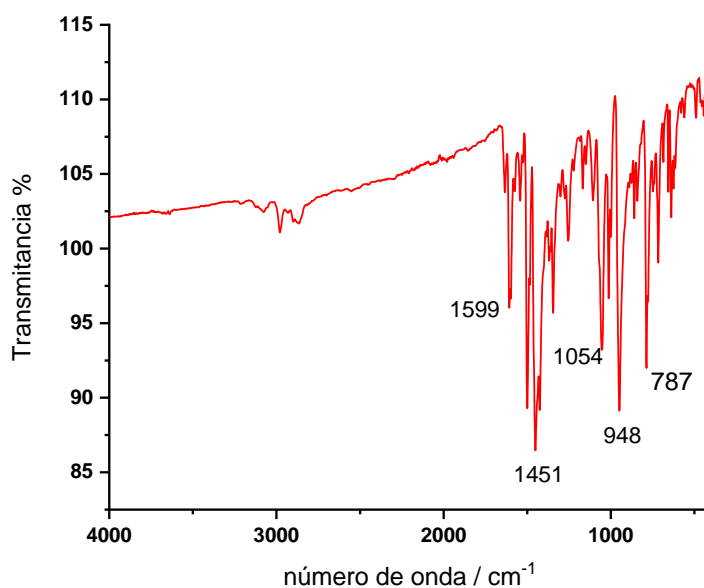


Figura 37: Espectro IR del compuesto **4**.

RMN ^1H (400 MHz, d_6 -DMSO, ppm): δ 8.77 [d, 2H, H_1] [$^3\text{J}_{\text{H}_1-\text{H}_2}$ = 4 Hz], 8.66-8.64 [m, 4H, H_4+H_5], 8.04 [pt, 2H, H_2] [$^3\text{J}_{\text{H}_2-\text{H}_1}$] \sim [$^3\text{J}_{\text{H}_2-\text{H}_3}$]=7.64 Hz], 7.98 [m, 1H, H_6], 7.82-7.81 [m, 1H, H_8], 7.54 [m, 2H, H_3], 7.28 [pt, 1H, H_7] [$^3\text{J}_{\text{H}_7-\text{H}_8}$] \sim [$^3\text{J}_{\text{H}_7-\text{H}_9}$]=4 Hz], 1.0733 [t, 6H, CH_3] [$^3\text{J}_{\text{H}(\text{CH}_3)-\text{H}(\text{CH}_2)}$]=8 Hz].

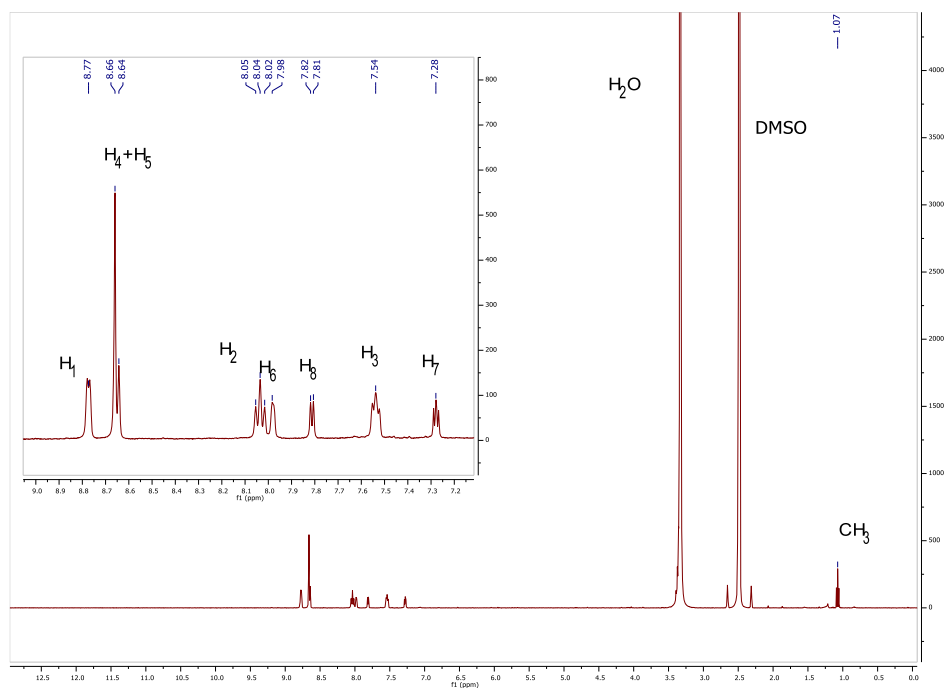


Figura 38: RMN de ^1H del compuesto 4.

RMN ^{19}F (376.752 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$, ppm): δ -162.82 [m, 4F, F_m], -161.48 [t, 2F, F_p]

$[^3]_{p-m}=20\text{Hz}$], -114.56 [m, 4F, F_o].

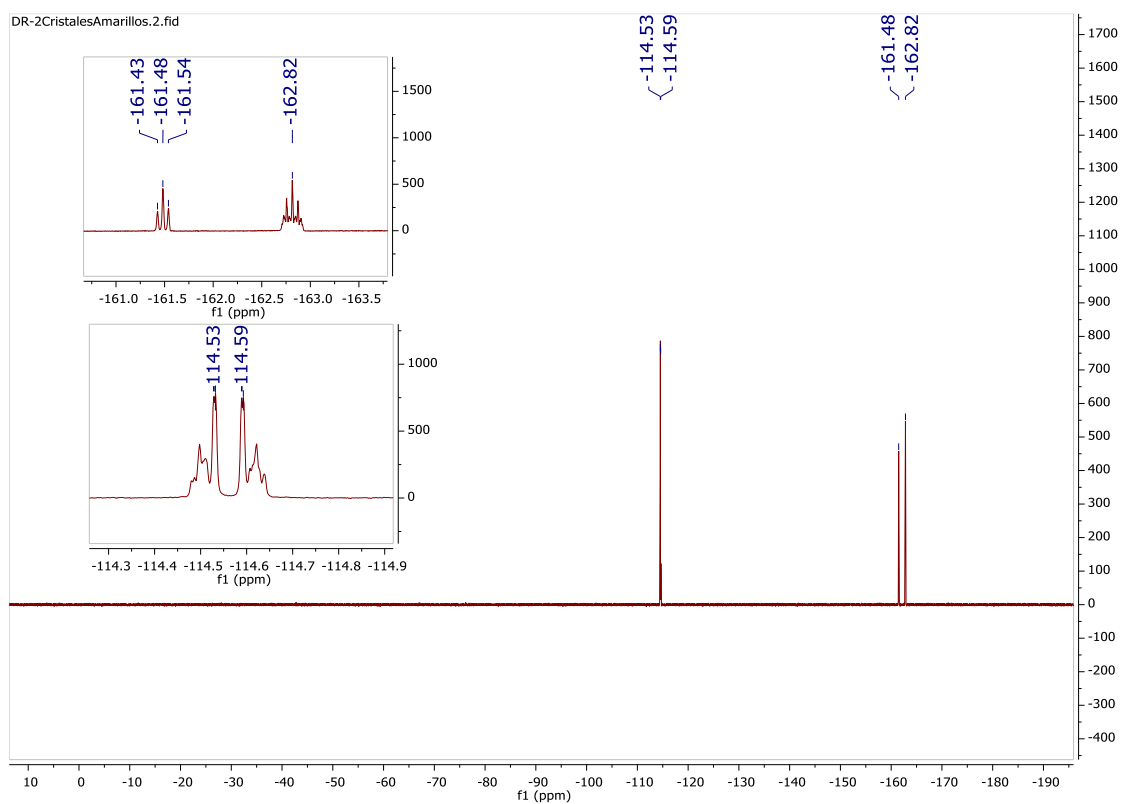


Figura 39: RMN de ^{19}F del compuesto 4.

Tabla 22: Datos cristalográficos del compuesto 4.

Compuesto	4	
Fórmula molecular	C ₃₉ H ₁₃ Au ₂ F ₂₀ N ₃ PbS Et ₂ O	
Masa molecular	1658.87	
Temperatura	100.0K	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de la celdilla unidad	a=13.4159(10) Å	α/°=68.617(3)
	b=13.7485(13) Å	β/°=83.194(3)
	c=15.0120(13) Å	γ/°=72.859(3)
Volumen	2463.6(4) Å ³	
Z	2	
Densidad calculada	2.236 g/cm ³	
Coefficiente de absorción lineal	9.507 mm ⁻¹	
F(000)	1540.0	
Tamaño del cristal	0.225 × 0.132 × 0.026 mm ³	
Radiación	MoKα (λ = 0.71073)	
Rango Θ	5.1 a 55.9°	
Rango de los índices	-17 ≤ h ≤ 17 -18 ≤ k ≤ 18 -19 ≤ l ≤ 19	
Reflexiones totales	83343	
Reflexiones únicas	11795 [R _{int} = 0.1654, R _{sigma} = 0.0955]	
Datos/Restricciones/Parámetros	11795/0/660	
GooF	1.295	
R _{int} [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.1223, wR ₂ = 0.3042	
R [F > 2σ (F)]	R ₁ = 0.1578, wR ₂ = 0.3439	
Densidad electrónica residual máxima	7.76/-8.87/ e Å ⁻³	

6. Conclusiones.

Se ha sintetizado el compuesto $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2 \{\text{Pb-S-Terpy}\}]_n$ (**1**), que presumiblemente es un polímero formado por interacciones $\text{Au}\cdots\text{Au}$ y $\text{Au}\cdots\text{Pb}$ a la vista de las propiedades ópticas que presenta.

Este compuesto puede incorporar moléculas de disolvente en su estructura cristalina en estado sólido, dando así a diferentes solvatopolimorfos. Así, su disolución en acetona genera un sólido de color rojo de luminiscencia roja, que contiene una molécula de acetona por unidad Au_2Pb en su estructura $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb-S-Terpy}\}]\cdot\text{Me}_2\text{CO}]_n$ (**2**), mientras que la disolución del compuesto **1** en éter dietílico produce un cambio evidente tanto en el color del sólido, pasando de un color rojo a verde $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb-S-Terpy}\}]\cdot 0.75 \text{Et}_2\text{O}]_n$ (compuesto **3**) y a amarillo $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_2\{\text{Pb-S-Terpy}\}]\cdot\text{Et}_2\text{O}]_n$ (compuesto **4**) como en su luminiscencia. En cuanto a los cambios en la luminiscencia, es el compuesto **4** el que presenta una mayor diferencia con respecto al compuesto inicial, al cambiar la zona de emisión de rojo a verde. Por otro lado, el compuesto **3** a diferencia de los otros derivados, presenta fluorescencia en lugar de fosforescencia.

Estos cambios de propiedades ópticas están relacionados con las diferencias encontradas en sus estructuras cristalinas, dado que el compuesto **4** es el único en el que la polimerización se produce a través de interacciones $\text{Au}\cdots\text{F}$ y $\text{Pb}\cdots\text{F}$ de unidades hexanucleares $\text{Au-Pb-Au}\cdots\text{Au-Pb-Au}$, en lugar de a través de contactos aurofílicos. Además, es en este caso en el que las distancias $\text{Au}\cdots\text{Au}$ dentro de la unidad hexanuclear son más largas.

7. Bibliografía

- [1] S. Wang, W. H. E. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 3404-3415.
- [2] W. H. E. Schwarz, R. L. Rich, *J. Chem. Educ.*, **2010**, 87, 435-443.
- [3] P. Pyykkö, P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, 12, 276-281.
- [4] N. Bartlett, *Gold Bull.*, **1998**, 31, 22-25.
- [5] H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, **1990**, 23, 11-21.
- [6] P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4412-4456.
- [7] H. Schmidbaur, *Gold Bull.*, **2000**, 33, 3-10.
- [8] A.L. Balch, E.Y. Fung, M.M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5181-5186.
- [9] A. J. Blake, R. Donamaría, V. Lippolis, J.M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, A. Seal, J.A. Weinstein, *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 4954-4961.
- [10] M.M. Olmstead, F. Jiang, S. Attar, A.L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 123, 3260-3267.
- [11] J.C. Vickery, M.M. Olmstead, E.Y. Fung, A.L. Balch, *Ang. Chem. Int. Edit. Engl.*, **1997**, 36, 1179-1181.
- [12] Y. Lee, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 7778-7779.
- [13] I.O. Koshevoy, C.L. Lin, A.J. Karttunen, M. Haukka, C.W. Shih, P.T. Chou, S.P. Tunik, T.A. Pakkanen, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 5533-5535.
- [14] H. Ito, T. Saito, N. Oshima, N. Kitamura, S. Ishizaka, Y. Hinatsu, M. Wakeshima, M. Kato, K. Tsuge, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 10044-10045.
- [15] N. Casati, P. Macchina, A. Sironi, *Ang. Chem. Int. Edit.*, **2005**, 44, 7736-7739.
- [16] M.A. Mansour, W.B. Connick, R.J. Lachicotte, H.J. Gysling, R.J. Eisenberg, *Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 1329-1330.
- [17] Q. Zhao, F. Li, C. Huang, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 3007-3030.

- [18] W. C. McCrone, *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, ed. D. Fox, M. M. Labels and A. Weissberger, Interscience, London, **1965**, 2, 725-767.
- [19] A.L. Balch, *Gold Bull.*, **2004**, 37, 45–50.
- [20] H. G. Brittain. Polymorphism and solvatomorphism 2006. *J. Pharm. Sci.*, **2008**, 97, 3611-3636.
- [21] S.Guan, D.C. Mayer, C. Jandl. S.J. Weishäupl, A.Casini, A.Pöthig, *Molec.*, **2021**, 26, 4404 (1)-4401 (12).
- [22] J.M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, S.Moreno, M.E. Olmos, M. Rodríguez-Castillo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 60, 640-644.
- [23] S. Wang, G. Garzón, C. King, J. C. Wang, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 4623-4629.
- [24] Tesis Doctoral Raquel Echeverría Sádaba, *Estudio de las propiedades ópticas de complejos de Au(I) con elementos del grupo 14*, Universidad de La Rioja, **2019**.
- [25] Tesis Doctoral Sonia Moreno Infantes, *Estudio de nuevos sistemas supramoleculares basados en interacciones Au(I)-Pb(II) no soportadas*, Universidad de La Rioja, **2021**.
- [26] R. Ahuja, A. Blomqvist, P. Larsson, P. Pyykkö, P. Zaleski-Ejgierd, *Phys. Rev. Lett.*, **2011**, 106, 018301(1)-0.18301(4).
- [27] N. V. Sidgwick, H. M. Powell, *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **1940**, 176, 153-180.
- [28] L. Shimoni-Livny, J. P. Glusker, C. W. Bock, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 1853-1867.
- [29] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1981**, 1097-1098