

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
Departamento de Química Inorgánica I



**TESIS DOCTORAL**

**Diseño de materiales moleculares funcionales. Metalomesógenos  
luminiscentes basados en ligandos piridilpirazol. Nanopartículas de  
sílice luminiscentes**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Lorena Soria Marina**

Directora

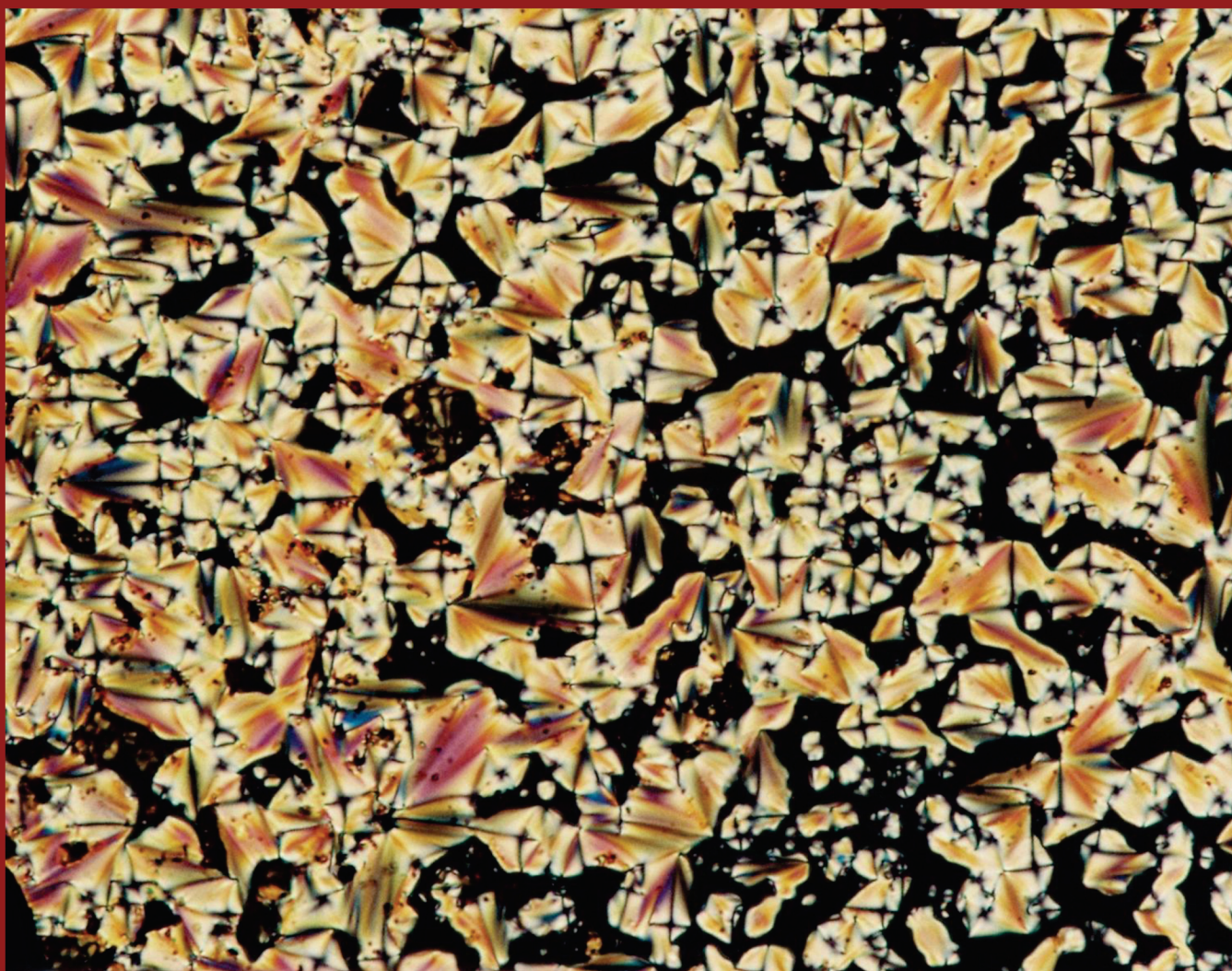
Mercedes Cano Esquivel

**Madrid, 2017**



**Universidad Complutense de Madrid**  
**Facultad de Ciencias Químicas**  
**Departamento de Química Inorgánica I**

**DISEÑO DE MATERIALES MOLECULARES FUNCIONALES.  
METALOMESÓGENOS LUMINISCENTES BASADOS EN LIGANDOS  
PIRIDILPIRAZOL. NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE LUMINISCENTES.**



Tesis doctoral  
**Lorena Soria Marina**

Dirigida por: Dra. Dña. Mercedes Cano Esquivel

Madrid, 2017





**Universidad Complutense de Madrid  
Facultad de Ciencias Químicas  
Departamento de Química Inorgánica I**

**DISEÑO DE MATERIALES MOLECULARES  
FUNCIONALES. METALOMESÓGENOS  
LUMINISCENTES BASADOS EN LIGANDOS  
PIRIDILPIRAZOL. NANOPARTÍCULAS DE  
SÍLICE LUMINISCENTES.**

MEMORIA DE INVESTIGACIÓN PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR POR LA  
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID PRESENTADA POR

**Lorena Soria Marina**

Directora: Dra. Dña. Mercedes Cano Esquivel.

**Madrid, 2017**





**Universidad Complutense de Madrid  
Facultad de Ciencias Químicas  
Departamento de Química Inorgánica I**

# **DISEÑO DE MATERIALES MOLECULARES FUNCIONALES. METALOMESÓGENOS LUMINISCENTES BASADOS EN LIGANDOS PIRIDILPIRAZOL. NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE LUMINISCENTES.**

Memoria de investigación para optar al grado de doctor por la Universidad Complutense de Madrid presentada por Dña. Lorena Soria Marina bajo la dirección de la Dra. Dña. Mercedes Cano Esquivel.

Fdo.: Lorena Soria Marina

Fdo.: Dra. Mercedes Cano Esquivel

**Madrid, 2017**



*A mis padres y a mi hermano.  
A Dani.*



*“El trabajo científico no debe considerarse desde el punto de vista de su utilidad directa. Se debe hacer por sí mismo, por la belleza de la ciencia y, posteriormente, siempre existe la posibilidad de que un descubrimiento pueda llegar a ser un beneficio para la humanidad”*

*(Marie Curie)*

*“Conserva celosamente tu derecho a reflexionar, porque incluso el hecho de pensar erróneamente es mejor que no pensar en absoluto”*

*(Hipatia de Alejandria)*

*“Que nada nos limite. Que nada nos defina. Que nada nos sujete. Que la libertad sea nuestra propia sustancia”*

*(Simone de Beauvoir)*



## **Agradecimientos**

Los años que he vivido en la universidad representan, sin duda, un testimonio fiel de las palabras de Marie Curie: “el camino del progreso no es ni rápido ni fácil”. En particular, el desarrollo de la investigación doctoral que aquí presento ha constituido un periodo no exento de dificultades, demandante de un gran esfuerzo intelectual y emocional en muchos momentos. Esta etapa no podría haber sido culminada sin apoyarme en dos soportes fundamentales, como son el compromiso por lo estudiado y la pasión por la ciencia. No obstante, un análisis mucho más introspectivo me dirige a atribuir una gran parte del mérito de este trabajo a aquellas instituciones y, sobre todo, **PERSONAS**, que han facilitado que llegue a un feliz término. Por ello, es para mí un verdadero placer y privilegio poder utilizar estas líneas para que, justa y consecuentemente, pueda expresarles mi profunda gratitud y cariño.

Mis primeras palabras van dirigidas a Mercedes Cano, mi directora de tesis. La inestimable ayuda prestada, el apoyo y la confianza depositada en mí durante todos estos años trabajando juntas han sido verdaderos baluartes del trabajo que se presenta. Además, fueron sus clases las que indudablemente dirigieron mis pasos por el sendero de la Química de la Coordinación y Organometálica. Gracias por transmitirme la importancia del rigor y la perfección en el trabajo, elementos clave para hacer ciencia de calidad. También agradezco todos los buenos momentos que, a pesar de la premura del tiempo y los continuos agobios, hemos podido pasar juntas, a caballo entre tu despacho y la salita del cuarto de estar de tu casa (en compañía de Simón), en los que me has mostrado lo que, sin duda, tiene más valor: tu calidad humana.

También merecen una mención especial el resto de profesores que he conocido en este grupo, de los que he tenido el honor de aprender lecciones muy importantes que me acompañarán siempre. A José Antonio Campo, en el ámbito laboral, me gustaría agradecerle su continua colaboración en la realización de medidas de DSC y en la interpretación de las estructuras cristalinas incluidas en esta tesis. Sus muy apreciadas sugerencias sobre diversos aspectos científicos también han sido fundamentales en la escritura de los trabajos que tenemos en común. En las distancias más cortas, me quedo con su gran sentido del humor y su excelencia como persona. Gracias por hacerme ver siempre el lado positivo en la dificultad, por tu optimismo, tu eterna sonrisa, por ser el principal valedor de las cañas de los viernes y por las ricas tartas de Santiago con las que

nos premias de vez en cuando. También estoy muy agradecida a Charo Criado, por la amistad que me brindó desde el primer momento, por su predisposición a escucharme y a ayudarme y por cuidar tan exhaustivamente los pequeños detalles. Muchas gracias por tus consejos al final de la tarde, por hacerme partícipe de tus vivencias, por plantear las conversaciones necesarias, por preocuparte tanto por mí como por mi familia...has sido la compañera de despacho perfecta y una de las mejores personas que he tenido la suerte de conocer. Muchas gracias a Charo Torres, por la alegría que aporta siempre y por los buenos consejos que recibí antes de marcharme a Italia. Los mosaicos de Rávena siempre me recordarán a ti. A Paloma Ovejero quisiera agradecerle todo el conocimiento que me aportó durante los primeros años respecto a la manera correcta de trabajar en el laboratorio, así como en lo referido al análisis de los resultados. Su ayuda ha sido imprescindible no sólo para sacar adelante mi Proyecto de Fin de Carrera, Trabajo de Fin de Máster y artículos científicos, sino también para mantener la confianza en mí misma en los momentos más duros de la investigación. Me pareces el paradigma de mujer luchadora, altamente cualificada y polivalente que tanto necesita nuestra sociedad. Realmente te admiro. Por último, dedicarle unas palabras llenas de gratitud, cariño y nostalgia a José Vicente Heras, al que tuve la gran fortuna de conocer en su faceta docente e investigadora, de las que me llevo unos maravillosos recuerdos. Te agradeceré siempre tus magníficas clases de Inorgánica en segundo de carrera, tu paciencia para responder a todas mis preguntas en las tutorías y todo lo que aprendí de RMN y de texturas de mesofases a tu lado. Nunca olvidaré la última sonrisa que vi dibujada en tu cara. Tu fortaleza me sirve de ejemplo día a día.

A todos los profesores y compañeros del departamento de Química Inorgánica I, pero en especial a Rodri, Santi, Mari Feli, Ana Edilia, Mari Carmen y Ángel, por la calurosa acogida que me brindaron, por su constante predisposición para ayudarme siempre que lo he necesitado y sus sinceros mensajes de ánimo en las épocas más difíciles. En especial, me gustaría agradecer a Reyes Jiménez su cercanía y afecto. En sus visitas al laboratorio (o al despacho durante la escritura de la tesis) siempre me manifestó su interés y preocupación por aspectos que iban mucho más allá de lo académico, lo que me ha hecho sentir parte de una gran familia desde el principio. Asimismo agradecer a José Luis Priego su amabilidad por permitirme colaborar en su grupo durante mi primer año de carrera. Esta gratificante experiencia despertó en mí el interés por el trabajo de laboratorio (gracias al cual, entre otras cosas, aprendí los riesgos de la potasa alcohólica...). También agradecer a

Emilio Morán y a José González Calbet, por facilitar mi incorporación al Departamento y al programa de doctorado de Química Avanzada, respectivamente.

Un agradecimiento especial va dirigido al personal que trabaja en los Centros de Asistencia a la Investigación de la UCM, cuya ayuda ha resultado imprescindible en la caracterización estructural de los compuestos incluidos en esta tesis. En concreto, agradecer a Lola, Elena y Ángel sus consejos en la elección de los parámetros adecuados para la realización de los espectros y su posterior análisis, así como su continua implicación para que el trabajo siempre quede lo más completo posible. También les agradezco el haberme dado la oportunidad de profundizar en los conocimientos de esta técnica y del manejo de los equipos mediante la organización de interesantes cursos de formación. Un especial agradecimiento para Fernando Conde, del CAI de difracción de rayos X (sede de Farmacia), por su disponibilidad, rapidez y profesionalidad en la elaboración de las medidas de termodifracción a ángulos bajos. Muchas gracias por tu amabilidad y continuos ánimos y, sobre todo, por no tirar nunca la toalla con los escasos miligramos que te llevaba de mis compuestos de plata. También agradecer a Charo Torres, de la unidad de monocristal, su especial habilidad para seleccionar siempre los mejores cristales y su colaboración en la resolución de las estructuras cristalinas que han enriquecido esta tesis y los artículos publicados. Te mereces todos los saladitos del mundo. Finalmente, gracias a Cristina, Nour y Estefanía, del CAI de Masas, por enseñarme todo lo que sé de esta técnica y ayudarme con la interpretación de los espectros MALDI y ESI que han sido realizados, y a María José y Pilar, del Centro de Microanálisis Elemental, por la realización de las medidas incluidas en esa memoria de tesis.

Gracias al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte por permitirme disfrutar de una beca del programa de Formación del Profesorado Universitario, sin la que la realización de la investigación realizada en esta Tesis Doctoral hubiese sido muchísimo más complicada.

Uno de los aspectos más enriquecedores de la investigación consiste en salir de nuestra “zona de confort” y lanzarse a aprender nuevas técnicas y metodologías de trabajo. Adicionalmente, el hecho de que las personas encargadas de tu estancia te proporcionen una calurosa acogida, se impliquen desde el minuto cero y te hagan sentir como en casa, resulta de gran ayuda para sacar el máximo partido a la visita.

En particular, me siento muy afortunada y profundamente agradecida a todos los miembros del grupo BIOSCOPE que conocí durante mi estancia en Ourense y mi participación en los congresos celebrados en Caparica (Lisboa). Gracias a Cris Núñez por su simpatía y por la ayuda prestada en la realización de mis primeras medidas luminiscentes, y a Elisabete Oliveira, Hugo Santos y José Luis Capelo por estar pendientes de cualquier detalle e intentar que me sintiese integrada en todo momento. Me gustaría agradecer especialmente a Carlos Lodeiro el haber despertado en mí el interés por la Fotoquímica. Gracias por transmitirme tu conocimiento en este campo, responder con gran amabilidad todas mis dudas y por el interés que siempre has mostrado en publicar todos los resultados buenos que hemos obtenido. En un aspecto un poco más personal, me encanta (y comparto totalmente) tu amor por los animales y creo que lo que haces tiene mucho valor. Como decía Schopenhauer, “la compasión hacia los animales está estrechamente ligada a la bondad del alma”, y el mundo necesita de más almas como la tuya.

También es poco todo el agradecimiento que pueda manifestar hacia Luca Prodi y los integrantes de su grupo de investigación en la Universidad de Bolonia, en la que realicé dos estancias doctorales. En particular, gracias al mismo Luca Prodi por aceptar mi presencia y dirigir mi investigación relacionada con la síntesis de nanopartículas luminiscentes de sílice. También me gustaría agradecerle las comidas tan ricas que organizaba gracias a las que descubrí la maravillosa mezcla de pasta y marisco. Asimismo, gracias a Nelsi Zaccheroni, por su encomiable sentido del humor y las risas que pasamos juntas, y a Enrico Rampazzo por su empatía y ayuda en el análisis de los resultados. Me gustaría dedicar un agradecimiento muy especial a Luca Petrizza, estudiante post-doctoral (y ahora amigo) que en aquel momento dirigió cada uno de mis pasos en el laboratorio, me enseñó el manejo de los equipos y, por tanto, considero en gran parte responsable del éxito en los resultados obtenidos. Siendo conocedor de mis momentos de morriña española, también consiguió que nunca me sintiese sola con sus continuas invitaciones a descubrir la ciudad y su gastronomía (que tanto adoro), y no dudó en integrarme en el grupo formado por su novia y amigos: Mónica, Valentina y Massimo, a los que recuerdo con especial cariño. Gracias a tus consejos pude desentrañar las ciudades más bellas del norte de Italia, enamorarme un poco más de este país hermano, pero, sobre todo, recordar a Bolonia y sus secretos sumida en un sentimiento de profunda felicidad. Ah! Y nunca te olvides de lo que con mucho esmero te enseñé...Ole, Ole, Ole! Ci vediamo a Madrid!

Asimismo, también me gustaría agradecer a Rosa Claramunt y Pilar Cornago, del Departamento de Química Orgánica de la UNED, su colaboración en el estudio por RMN multinuclear de los ligandos dipiridilpirazol y sus compuestos de zinc y paladio. Su incuestionable experiencia en la interpretación de espectros de resonancia fue imprescindible para poder determinar la naturaleza coordinativa de los mismos en diferentes estados de agregación. Espero poder seguir colaborando con vosotras en un futuro, vuestra amabilidad, paciencia y compromiso lo hizo todo mucho más fácil.

Por último, agradecer a Silverio Coco, de la Universidad de Valladolid, el haberme recibido con los brazos abiertos y su colaboración prestada para identificar la textura de algunas especies líquido-cristalinas incluidas en esta tesis.

Durante mi estancia en el laboratorio me he sentido afortunada por coincidir con grandes personas que me han mostrado su comprensión, apoyo y compañerismo. Con los que he vivido experiencias que de una manera u otra me han hecho más fuerte y de las que siempre he podido extraer algo positivo. Gracias a Nacho, por su generosidad para resolver las numerosas dudas que siempre surgen al principio, por familiarizarme con el laboratorio y el funcionamiento de los CAIS y por asesorarme con el manejo del micro. Eres un tío excepcional, sobresaliente en muchísimos aspectos, muy válido y muy humilde, lo que todavía te hace más grande. Con el paso de los años hemos sabido entender nuestras diferencias y estrechado nuestra relación. Me has enseñado que no hay nada que no pueda arreglarse con un abrazo sincero. Me quedo con nuestras risas en la escalera (por ti me hice fumadora pasiva) y nuestras confidencias en la piscina de verano de la uni. Te quiero muchísimo y te echo mucho de menos. También estoy profundamente agradecida a Cristián por todas las horas que le dedicó a mis muestras durante su estancia en Caparica, y por su implicación en la escritura de ese trabajo, y en la maquetación informática de esta tesis. También le agradezco el haberme permitido conocer a la persona que existe tras ese barniz de seriedad y de excelencia científica (¡y eso que es de grado!). Y esa persona es un compañero solidario en el laboratorio, detallista, irónico, pero sobre todo, de una gran sensibilidad. Gracias por ayudarme siempre, descubrirme el Café Avellana cuando más lo necesitaba y por ser el padre adoptivo de Bohr. Y la última por orden de llegada es mi querida Chusa, cuya autenticidad y sencillez me llegaron al corazón instantáneamente y me hicieron sentir como si la conociese de toda la vida. Gracias por vivir conmigo tantas experiencias que nos han hecho reír y llorar, y por llenar el laboratorio de tonalidades

rojiblancas y Cholismo. Me has enseñado que el orgullo de nada sirve cuando está en juego la amistad. Y me has demostrado que tú valoras la mía, a pesar de todo. ¡Nunca dejé de creer! Gracias por haber estado hasta ahora, pero también por la certeza que me inunda de que estarás siempre. También me siento agradecida por haber podido ayudar y enseñar lo que sé a los estudiantes que han realizado sus trabajos de fin de carrera o máster con nosotros, y recuerdo con especial cariño a Víctor, Soraya, Marina, Cristián y Guille. Un abrazo para todos.

Los muros de Facultad de Químicas de la UCM han encerrado muchos momentos de nervios, tensión, tristeza o alegría por los resultados que obtenía al final de cada cuatrimestre. En definitiva, han sido testigos de muchos momentos importantes de mi vida que he podido compartir con algunos compañeros que con el paso de los años se han convertido en verdaderos **AMIGOS**. Paquito fue la primera persona a la que me dirigí en aquella interminable cola de matriculación formada a las puertas de Secretaría. Ese simple gesto me abrió las puertas de su corazón (tan lleno de cosas buenas) y me hizo vivir a partir de entonces muchos momentos de complicidad y alegría junto a él. Su valor y convicción le hacen capaz de todo, incluso de hacerme ganar una partida de mus sin tener ni idea de cómo se juega. Gracias por descubrirme el apasionante mundo de la fotografía, por tus videos motivadores al final de la tarde y por creer en mis sueños. También recuerdo con muchísimo cariño a Sara Gismera, cuyo apoyo he tenido siempre, y a los Sergios (Vaquero y Rojo), mis queridos “quíficos”, por conseguir que el año más duro de la carrera estuviese plagado de momentos de buen rollo y felicidad. Ya va siendo hora de reunirnos en Toledo. Y por supuesto, debo finalizar este párrafo haciendo una mención muy especial para mi queridísima Greik, Belén. El destino te puso en mi camino sin esperarlo, en aquel congreso de Granada, y desde entonces te convertiste en mi compañera de locuras y en una de mis amigas más leales. A pesar de los kilómetros que por desgracia nos separan, siempre te he sentido muy cerca. Adoro tu personalidad arrolladora, tu faceta bohemia, tu delicadeza, tus eternos detalles y visitas sorpresa. Gracias por tu preocupación y apoyo, por llenarlo siempre todo de luz y positivismo y por inspirarme con tu valor y merecidos éxitos. A tu lado no existen las inseguridades ni los anhelos imposibles. Gracias por tocar la puerta de mi alma. Gracias por querer quedarte.

En este punto sería injusto no mencionarlas a ellas, pues ejemplifican la esencia de la amistad más pura y auténtica: aquella que se tornea en la infancia. El Fuentelarreyna logró

una unión longeva entre nosotras, a pesar de los muy diferentes senderos que hemos decidido tomar. Sólo por eso mereció la pena. Gracias a Sara, por su incondicionalidad. Por sus conversaciones. Por todas las experiencias vividas a su lado, que siempre provocan en mí alguna carcajada. Porque cuida y valora mi amistad como nadie. Es un regalo que la vida me ha permitido desenvolver lentamente para poder disfrutar de él por mucho tiempo (estoy segura). Gracias por entonar ese mítico “se nos ha ido la olla por completo” y por reproducirlo en cada una de nuestras salidas. Nunca dejarás de sorprenderme. A Bea, otra super-mujer que sobrepasa un reto tras otro sin despeinarse. Todo un ejemplo a seguir para mí. Gracias por esa inocencia y dulzura que me hacen sentirme tan protegida. Gracias por creer en mí siempre, y ser esa amiga que, con sentido crítico y mucho valor se ha atrevido a abrirme los ojos en los peores momentos. Gracias por estar siempre al otro lado del teléfono y llenarme de cariño. A Amanda, siempre capaz de sacarme una sonrisilla con sus ocurrencias. Los años han avalado su lealtad incuestionable, y, a pesar de que pasemos mucho tiempo sin vernos, consigue que me sienta como si hubiera sido ayer. Gracias por esa sonrisa inmensa y por tu felicidad contagiosa. Y a Ana, mi compi de recreo en preescolar, con quien he crecido y conocido el mundo, quien no se cansa de demostrarme que todos estos años han merecido la pena a pesar de cualquier circunstancia. Espero que nunca dejes de premiarme con tu amistad.

Mi **FAMILIA** me ha transmitido todos los valores en los que firmemente creo, y que han forjado la talla de mi persona. Por ello, y por todo el amor que me demuestra día a día, infinitas gracias. Cada uno de ellos (primos, tíos, abuelos) me enseñan con su ejemplo diario a vivir la vida con humildad, constancia, esfuerzo y ofreciendo a la adversidad una fiera resistencia Numantina (acorde a nuestros orígenes). El sacrificio (literal) de mis padres por proporcionarnos la mejor y más completa formación me ha ayudado a ver el valor y la proyección del trabajo bien hecho. Especialmente quiero agradecer a mi padre, Tomás, que me contagiase su pasión por la lectura desde muy pequeña y que se implicase en mi educación preguntándome las lecciones. Pero, sobre todo, gracias por permitirme abrazar el arte del detalle como filosofía de vida y conocer la nobleza y la bondad a través de tus acciones. Mi madre, Elvira, encarna el ideal de mujer fuerte, independiente, valiente y culta que tanto admiro y ansío poder llegar a ser alguna vez. Es la principal fuente de fuerza y unión de nuestro núcleo familiar, una luchadora innata que consigue superar cualquier reto y siempre tiene ganas de aprender. Gracias porque tus bromas y amor nunca me fallan al llegar a casa y esto me ha ayudado muchísimo en este duro camino, aunque

quizá no te lo diga con la frecuencia que te mereces. Eres un digno espejo en el que poder mirarme y no me imagino mi vida sin ti. Y a mi hermano, Alberto, quisiera agradecerle el simple hecho de existir y de alegrar mi vida con su guitarra, optimismo y sentido del humor. Gracias por hacerme aprender de la discusión más airada. Me siento profundamente orgullosa de ti, del valor y coraje que has demostrado en la dificultad. Estoy segura de que compartiremos muchos momentos más de complicidad en los que yo siempre tendré la oportunidad de aprender algo de ti. Gracias por tu apoyo, detalles diarios, y por esa extrema humanidad que te hace tan vulnerable pero a la vez tan único. Sigue brillando siempre.

Y, por último, gracias a Dani, mi compañero de viaje, la parte complementaria de mi vida y de mi alma. Nunca tantas diferencias fueron tan dulces y gratificantes. Durante ocho años hemos caminado juntos tanto por senderos llanos como abruptos, pero siempre de la mano. Siempre A MI LADO. Incondicional. Hemos aprovechado extraordinariamente todo ese tiempo, no sólo descubriendo numerosos rincones del mundo, sino también a nosotros mismos. Nuestra evolución nos ha hecho madurar, perdonar y aprender, siempre con el objetivo común de disfrutar juntos de lo cotidiano. Gracias porque tu aliento ha sido fundamental siempre, pero sobre todo en esta última etapa, para orientarme en la buena dirección hacia la línea de meta y recordarme (de vez en cuando) que rendirse nunca ha sido mi opción. Gracias también por acogerme en tu maravillosa familia y formar, desde hace tiempo, parte de la mía. Te quiero.

En este punto del camino, y con el bagaje adquirido durante todos mis años de formación, siento que ha llegado mi tiempo para armarme de valor y enfrentarme a los nuevos retos y experiencias que sigan enriqueciéndome profesional y personalmente. Poco a poco, partido a partido, como siempre digo, pero sin miedo y con determinación. Por ello me gustaría terminar con las famosas palabras de mi querido y admirado Antonio Machado, siempre rebosantes de una sencillez y verdad abrumadoras: “Hoy es siempre todavía”. Todavía es tiempo. Siempre es tiempo. Ha llegado el tiempo para mí de construir el ahora. Porque no soy responsable del ayer, pero sí del hoy. Y porque mañana es tarde.

Muchas gracias, ya que sin la ayuda de todos y cada uno de vosotros no habría sido posible llegar hasta aquí.





# ÍNDICE

<i>Resumen</i> .....	1
Resumen.....	3
Abstract.....	7
Publicaciones.....	10
<i>1. Introduction</i> .....	13
<hr/>	
1.1. Liquid crystals .....	16
1.1.1. Definition and classification .....	16
1.1.2. Thermotropic liquid crystals .....	18
1.1.3. Classification of thermotropic liquid crystals .....	19
1.1.3.1. Calamitic liquid crystals .....	19
1.1.3.2. Discotic liquid crystals .....	24
1.1.4. Characterisation techniques of thermotropic liquid crystals .....	26
1.2. Metallomesogens .....	28
1.2.1. Metallomesogens based on polydentate N,N,- and N,N,N-ligands...30	
1.3. Luminescence .....	36
1.3.1. Photophysical processes .....	36
1.3.2. Luminescent metallomesogens .....	39
1.3.3. Boron difluoride $\beta$ -diketonate compounds as bifunctional liquid crystal and luminescent materials.....	40
1.3.4. Luminescent nanoparticles .....	41
1.3.4.1. Dye doped silica-based luminescent nanoparticles (DDSNPs) .....	42
1.3.4.2. Pluronic Silica Nanoparticles (“PluS NPs”) .....	43
1.4. References.....	46

2. <i>Objetivos</i> .....	61
---------------------------	----

---

3. <i>Compuestos de Ag(I) basados en ligandos heterocíclicos N,N- y N,N,N-dadores derivados de pirazol como soporte de propiedades líquido-cristalinas y luminiscentes</i> .....	69
--	----

---

<b>Introducción</b> .....	71
---------------------------	----

<b>3.1. Metalomesógenos luminiscentes de Ag(I) con ligandos N,N-dadores derivados de pirazol <math>\text{pypz}^{\text{R(n)}}</math>, <math>\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(n)}}</math> y <math>\text{pypz}^{\text{R(n)R(m)}}</math> (<math>\text{R(n)} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}</math>, <math>\text{R(m)} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_m\text{H}_{2m+1}</math>)</b> .....	75
--	----

3.1.1. Introducción, antecedentes y objetivos.....	75
--	----

3.1.2. Estudio sintético y caracterización estructural de los complejos $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R(n)}})(\text{A})]$ ( $\text{A} = \text{NO}_3^-$ ; $n = 12-18$ ) y $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R(n)}})][\text{A}]$ ( $\text{A} = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$ , $n = 12, 16$ ).....	78
--	----

3.1.3. Estudio sintético y caracterización estructural de los ligandos y complejos del tipo $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(n)}}$ y $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(n)}})(\text{A})]$ ( $\text{A} = \text{NO}_3^-$ ; $n = 12-18$ ).....	88
--	----

3.1.3.1. Estructura cristalina del ligando $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(14)}}$ .....	95
--	----

3.1.4. Estudio sintético y caracterización estructural de los ligandos y complejos del tipo $\text{pypz}^{\text{R(n)R(m)}}$ y $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R(n)R(m)}})(\text{A})]$ ( $\text{A} = \text{NO}_3^-$ ; $n = 4, m = 16$ ; $n = 10, m = 16$ ; $n = 12, m = 14$ ; $n = 8, m = 18$ ; $n = 16, m = 18$ ) .....	98
--	----

3.1.5. Comportamiento térmico de los complejos $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R(n)}})(\text{A})]$ ( $\text{A} = \text{NO}_3^-$ ; $n = 12-18$ ), $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R(n)}})][\text{A}]$ ( $\text{A} = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$ , $n = 12, 16$ ), $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(n)}})(\text{A})]$ ( $\text{A} = \text{NO}_3^-$ ; $n = 12-18$ ) y $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R(n)R(m)}})(\text{A})]$ ( $\text{A} = \text{NO}_3^-$ ; $n = 4, m = 16$ ; $n = 10, m = 16$ ; $n = 12, m = 14$ ; $n = 8, m = 18$ ; $n = 16, m = 18$ ) .....	105
--	-----

3.1.5.1.	Compuestos $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})})(\text{A})]$ ( $\text{A}=\text{NO}_3^-$ ; $\text{n}=12-18$ ) y $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})})][\text{A}]$ ( $\text{A}=\text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{n}=12, 16$ ) .....	105
3.1.5.2.	Compuestos $[\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(\text{n})}]$ y $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(\text{n})})(\text{NO}_3)]$ ( $\text{n}=12-18$ ) .....	114
3.1.5.3.	Compuestos $\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{R}(\text{m})}$ y $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{R}(\text{m})})(\text{NO}_3)]$ ( $\text{n}= 4, \text{m}= 16; \text{n}= 10, \text{m}= 16; \text{n}= 12, \text{m}= 14; \text{n}= 8, \text{m}= 18; \text{n}= 16; \text{m}= 18$ ) .....	120
3.1.5.4.	Relación estructural sólido/mesofase .....	133
3.1.6.	Estudio y caracterización fotofísica de los ligandos $\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})}$ y $\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{R}(\text{m})}$ y compuestos del tipo $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})})(\text{NO}_3)]$ , $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})})][\text{A}]$ ( $\text{A}=\text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$ ) y $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{R}(\text{m})})(\text{NO}_3)]$ .....	143
3.1.7.	Conclusiones .....	147
<b>3.2.</b>	<b>Sistemas Ag-pirazolato.....</b>	<b>149</b>
3.2.1.	Introducción, antecedentes y objetivos.....	149
3.2.2.	Estudio sintético y caracterización estructural de los complejos $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]_3$ ( $\text{R}(\text{n}) = \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_n\text{H}_{2\text{n}+1}$ , $\text{n} = 1, 10, 12, 14, 16, 18$ ).....	151
3.2.2.1.	Estructura cristalina de $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(\text{1})\text{py}})]_3$ .....	153
3.2.3.	Comportamiento térmico de los complejos $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]_3$ .....	166
3.2.4.	Estudio y caracterización fotofísica de los complejos $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]_3$	176
3.2.5.	Conclusiones .....	179

**3.3. Metalomesógenos de Ag(I) con ligandos N,N,N-dadores pypz<sup>R(n)py</sup> derivados de pirazol (R(n)= C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>).....180**

3.3.1. Introducción, antecedentes y objetivos .....180

3.3.2. Estudio sintético y caracterización estructural de los ligandos pypz<sup>R(n)py</sup> y los complejos [Ag(pypz<sup>R(n)py</sup>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] y [Ag(pypz<sup>R(n)py</sup>)<sub>2</sub>][A]<sub>2</sub> (A= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, PTS<sup>-</sup>) (n= 1, 12-18) .....182

3.3.2.1. Estructura cristalina del ligando pypz<sup>R(1)py</sup> .....192

3.3.2.2. Estructuras cristalinas de los complejos [Ag(pypz<sup>R(1)py</sup>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] y [Ag(pypz<sup>R(n)py</sup>)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> .....195

3.3.3. Comportamiento térmico de los ligandos pypz<sup>R(n)py</sup> y compuestos [Ag(pypz<sup>R(n)py</sup>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] y [Ag(pypz<sup>R(n)py</sup>)<sub>2</sub>][A]<sub>2</sub> (A= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> y PTS ) (n=12-18) .....200

3.3.4. Estudio y caracterización fotofísica de los ligandos pypz<sup>R(n)py</sup> y los complejos [Ag(pypz<sup>R(n)py</sup>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] y [Ag(pypz<sup>R(n)py</sup>)<sub>2</sub>][A]<sub>2</sub> (A= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> y PTS ) (n=12-18) .....211

3.3.5. Conclusiones .....225

**3.4. Referencias.....227**

**4. Complejos del tipo [MCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(n)py</sup>)] (M= Zn, Pd; R(n)= C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>) y [CuCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(n)py</sup>)<sub>2</sub>] (R(n)= C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>) basados en ligandos N,N,N-dadores pypz<sup>R(n)py</sup> .....239**

---

4.1. Introducción, antecedentes y objetivos .....241

4.2. Estudio sintético y caracterización estructural de los complejos [MCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(n)py</sup>)] (M= Zn, Pd; n= 1, 12-18) y [CuCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(n)py</sup>)<sub>2</sub>] (n= 14-18) .....245

4.2.1. Estructuras cristalinas de los complejos $[\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$ , $[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$ y $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})]_2$ .....	248
4.3. Comportamiento térmico de los complejos $[\text{MCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(n)\text{py}})]$ (M= Zn, Pd; n= 1, 12-18) y $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(n)\text{py}})]_2$ (n= 14-18) .....	274
4.4. Estudio y caracterización fotofísica de los complejos $[\text{MCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(n)\text{py}})]$ (M= Zn, Pd; n= 1, 12-18) .....	281
4.5. Comportamiento magnético de los derivados $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(n)\text{py}})]_2$ (n= 14, 16).....	285
4.6. Conclusiones .....	287
4.7. Referencias.....	290

**5. Metalomesógenos de Paladio con ligandos  $\pi\text{-C}_3\text{H}_5$  y coligandos derivados de pirazol  $\text{pypz}^{\text{R}(n)\text{py}}$ ,  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(n)}$  y  $\text{phpz}^{\text{R}(n)\text{py}}$  ( $\text{R}(n) = \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ).....**

---

5.1. Introducción, antecedentes y objetivos .....	295
5.2. Estudio sintético y caracterización estructural de los nuevos ligandos $\text{phpz}^{\text{R}(n)\text{py}}$ y complejos del tipo $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L})][\text{A}]$ (L= $\text{pypz}^{\text{R}(n)\text{py}}$ , $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(n)}$ y $\text{phpz}^{\text{R}(n)\text{py}}$ ; A= $\text{BF}_4^-$ , n= 12-18; A= $\text{NO}_3^-$ y PTS, n= 14) .....	297
5.2.1. Estructura cristalina de $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})][\text{NO}_3]$ .....	319
5.3. Comportamiento térmico de los nuevos ligandos $\text{phpz}^{\text{R}(n)\text{py}}$ y complejos del tipo $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L})][\text{A}]$ (L= $\text{pypz}^{\text{R}(n)\text{py}}$ , $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(n)}$ y $\text{phpz}^{\text{R}(n)\text{py}}$ ; A= $\text{BF}_4^-$ , n= 12-18; A= $\text{NO}_3^-$ y PTS, n= 14) .....	322
5.4. Conclusiones .....	340
5.5. Referencias.....	342

**6. Nanopartículas de sílice luminiscentes basadas en  $\beta$ -dicetonatos de  $\text{BF}_2$  trietoxisilano funcionalizados .....345**

---

6.1.	Introducción, antecedentes y objetivos .....	347
6.2.	Estudio sintético y caracterización estructural .....	350
6.2.1.	Caracterización de los ligandos $\beta$ -dicetona $\text{D}_n\text{E}_1$ y $\text{D}_n\text{A}_1$ .....	352
6.2.2.	Caracterización de los complejos del tipo $\text{D}_n\text{E}_1\text{BF}_2$ y $\text{D}_n\text{A}_1\text{BF}_2$ ... .....	358
6.3.	Estudio térmico de ligandos $\beta$ -dicetona $\text{D}_n\text{E}_1$ y $\text{D}_n\text{A}_1$ y de los complejos $\text{D}_n\text{E}_1\text{BF}_2$ y $\text{D}_n\text{A}_1\text{BF}_2$ .....	365
6.4.	Estudio fotofísico de los complejos de difluoruro de boro del tipo $\text{D}_n\text{E}_1\text{BF}_2$ y $\text{D}_n\text{A}_1\text{BF}_2$ .....	357
6.5.	Nanopartículas de sílice luminiscentes basadas en $\beta$ -dicetonatos de difluoruro de boro .....	370
6.5.1.	Estudio sintético y caracterización estructural de los dyes alcoxisilano funcionalizados $\text{D}_n\text{NBF}_2$ y de las nanopartículas .....	372
6.5.2.	Caracterización de los dyes trietoxisilano funcionalizados $\text{D}_n\text{NBF}_2$ ( $n=14, 18$ ).....	377
6.5.3.	Estudio fotofísico de las nuevas nanopartículas dopadas con los dyes del tipo $\text{BF}_2$ - $\beta$ -dicetonato trietoxisilano funcionalizados ( $\text{D}_n\text{NBF}_2$ ) ( $n= 14, 18$ ).....	379
6.5.4.	Estudio morfológico de las nuevas nanopartículas dopadas con los dyes del tipo $\text{BF}_2$ - $\beta$ -dicetonato trietoxisilano funcionalizados en agua .....	383
6.6.	Conclusiones .....	385
6.7.	Referencias.....	387

**7. Conclusions / Conclusiones .....391**

---

7.1.	Conclusions.....	393
7.2.	Conclusiones.....	401

**8. Parte experimental .....411**

---

8.1.	Técnicas generales de caracterización .....	413
8.2.	Técnicas de caracterización y estudio de las propiedades cristal líquido .....	418
8.3.	Técnicas de caracterización y estudio de las propiedades luminiscentes .....	419
8.4.	Técnicas de caracterización y estudio de dyes y nanopartículas luminiscentes .....	421
8.5.	Preparación y caracterización de los compuestos .....	423
8.6.	Datos cristalográficos de las estructuras cristalinas resueltas por difracción de rayos X de monocristal .....	465
8.7.	Referencias.....	470

**Anexo .....471**

---

Relación de compuestos descritos en este trabajo .....	473
Listado de abreviaturas y símbolos.....	476



# Resumen



### Resumen

La principal motivación de este proyecto de tesis es dirigida hacia la obtención de materiales moleculares con funcionalidades útiles, tanto para el desarrollo de tecnologías del futuro como para su contribución en aspectos biológicos y, particularmente, clínicos. En este contexto, los metalomesógenos luminiscentes se erigen como interesantes candidatos, ya que la combinación de mesomorfismo y fotoluminiscencia ha resultado de gran utilidad para la construcción de dispositivos electrónicos (OLED's, LCD's), agentes de contraste o quimiosensores fluorescentes.

Por otro lado, las nanopartículas de sílice luminiscentes, de sobresalientes propiedades fotofísicas y elevada estabilidad han realizado notables aportaciones en el campo de la nanomedicina, entre otros.

En base a esas consideraciones, el proyecto de tesis se ha centrado en conseguir dos principales objetivos: **A) Síntesis y caracterización de metalomesógenos luminiscentes** utilizando como bloques de construcción ligandos de tipo piridilpirazol adecuadamente diseñados; en particular, se persigue **controlar las características de las mesofases logradas** (naturaleza, estabilidad, temperaturas de transición) así como establecer los requerimientos que conduzcan a la **optimización de las propiedades CL (cristal líquido) y luminiscentes** de los nuevos derivados. Bajo esta premisa se propuso la preparación de complejos de Ag(I), Pd (II), Zn(II) y Cu(II) con ligandos y estequiometrías favorables para alcanzar especialmente mesofases lamelares. **B) Síntesis de nanopartículas de sílice luminiscentes**, que ha implicado la obtención de nuevos complejos fluorofóricos del tipo BF<sub>2</sub>-β-dicetonato alcoxisilano funcionalizados para su utilización posterior como dyes dopantes a una matriz de TEOS (tetraetiloxisilano) en la construcción de nanopartículas fluorescentes. Ambos, desarrollos y resultados se recogen, sistemáticamente, en los siguientes puntos:

- Con objeto de evaluar el efecto que ejercen factores como la naturaleza del contraión, la introducción de grupos polares o la asimetría molecular sobre el mesomorfismo y las propiedades emisivas, se han sintetizado y caracterizado nuevos compuestos iónicos de Ag(I) basados en diferentes ligandos especialmente diseñados de naturaleza N,N-dadora del tipo 1-piridilpirazol. Las nuevas especies fueron emisivas y presentaron mesomorfismo enantiotrópico lamelar, siendo la asimetría en la sustitución lateral el factor más influyente en la mejora del mesomorfismo. Asimismo, también se han preparado metalomesógenos luminiscentes de plata basados en ligandos exobidentados de tipo N,N'-pirazolato  $\mu$ -pz<sup>R(n)py</sup> sobre los que se ha realizado un profundo estudio estructural en sólido y disolución. La determinación por difracción de rayos X de monocristal fue importante para revelar la naturaleza cíclica trimérica de estas especies en estado sólido, hasta ahora no lograda en especies relacionadas, mientras que estudios de RMN en disolución demostraron la formación de polímeros de coordinación de cadena abierta, cuyas características están de acuerdo con la naturaleza lamelar de las mesofases encontradas. En relación con el uso de ligandos multidentados N,N,N-dadores del tipo pypz<sup>R(n)py</sup>, se destaca la consecución de nuevos complejos iónicos en los que el catión presenta una estructura elongada relacionada con su naturaleza dimérica y responsable de la relación anisométrica *ad hoc* para alcanzar el mesomorfismo, que de nuevo fue fuertemente dependiente de la naturaleza del contraión presente. Las especies (ligandos y complejos) son luminiscentes, siendo destacable en el caso de los compuestos de plata su capacidad para formar *in situ* especies polinucleares que incrementan en gran medida el rendimiento cuántico.
- En relación con la utilización de los mencionados ligandos multidentados pypz<sup>R(n)py</sup>, se destacó también su coordinación a fragmentos MX<sub>2</sub> (M= Zn(II), Pd(II), Cu(II)). Estudios de RMN multinuclear en estado sólido y en disolución permiten determinar la versatilidad coordinativa del ligando en función de las características del fragmento metálico, y la determinación de la geometría y estructura global, que de nuevo se relaciona con la ausencia o presencia del

comportamiento CL. En todos los casos se ha realizado un amplio análisis sobre la geometría global con objeto de explicar el comportamiento mesomórfico y luminiscente de estos derivados.

Es de interés mencionar que en todas las especies con ligandos N,N,N-dadores se produce la formación de especies autoasociadas soportadas por la actuación de ligandos o halógenos puente o interacciones intermetálicas.

- Por otro lado, se destaca la consecución de compuestos organometálicos metalomesogénicos que exhiben excelentes propiedades cristal líquido, lo que se particulariza en los nuevos compuestos iónicos formados por coordinación de un ligando promesogénico relacionado al pirazol ( $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$ ,  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(n)}}$  y  $\text{phpz}^{\text{R(n)py}}$ ) al fragmento metálico  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$ . La influencia de la planaridad molecular y la deslocalización electrónica del sistema  $\pi$ -alilo son básicamente las responsables de las mejores propiedades cristal líquido, si bien estas también se ven afectadas por los efectos electrónicos del ligando bidentado N,N- y optimizadas con la presencia de sustituyentes fenilo en el core del ligando.
- Finalmente, sobre la base de la probada naturaleza emisiva de los complejos  $\text{BF}_2$ -diaril- $\beta$ -dicetonato, se ha conseguido su utilización, por primera vez, como dye dopante de una matriz de sílice en la construcción de nanopartículas luminiscentes. Este reto se logró a través de la estratégica funcionalización de los mismos con grupos trietoxisilano que permiten su unión covalente con la matriz generándose de este modo “Plus-NPs”, que fueron caracterizadas morfológica y fotofísicamente. Las nuevas nanopartículas presentan elevada monodispersidad y estabilidad, características idóneas para su potencial uso en nanomedicina.

En conclusión, como aspectos relevantes se destacan el establecimiento de elementos significativos para la optimización de las propiedades LC y luminiscentes en los nuevos materiales sintetizados y, por otra parte, el desarrollo de un nuevo tipo de nanopartículas de

## Resumen

---

sílice luminiscentes basadas en fluoróforos del tipo  $\beta$ -dicetonato de  $\text{BF}_2$ , que bajo ciertas modificaciones pueden suponer una prometedora expectativa para su utilidad en aplicaciones relacionadas con el área de la nanociencia.

**Abstract**

The main motivation of this Thesis project is centred on the synthesis of molecular materials with useful functionalities for the development of future technologies, as well as for their contribution to biological and, particularly, clinical aspects. In this context, luminescent metallomesogens stand out as interesting candidates, since the combination of mesomorphism and photoluminescence has been of great usefulness for the construction of electronic devices (OLED's, LCD's), contrast agents or fluorescent chemosensors. On the other hand, luminescent silica nanoparticles, presenting excellent photophysical properties and high stability, have a great influence in the field of nanomedicine, among others.

Taking into account these considerations, the project of this thesis is focused on two main goals: A) Synthesis and characterisation of luminescent metallomesogens using specifically designed pyridylpyrazole type ligands as building blocks; in particular the work aims to control the characteristics of the mesophases (nature, stability, transition temperatures) as well as to establish the requirements that lead to the optimisation of the liquid crystal (LC) and luminescent properties of the new derivatives. Under this premise, it was proposed the synthesis of complexes with Ag(I), Pd(II), Zn(II) and Cu(II) centres and favourable ligands and stoichiometries to reach lamellar mesophases. B) Synthesis of luminescent silica nanoparticles, which involved the achievement of new fluorophoric complexes of the type  $\text{BF}_2$ - $\beta$ -diketonate alkoxy silane functionalised for their subsequent employment as doping dyes of a TEOS (tetraethoxysilane) matrix in order to build fluorescent nanoparticles. The developments of these goals, together with the obtained results are summarised in the following points:

- In order to evaluate the effect of factors such as the nature of the counterion, the introduction of polar groups or the molecular asymmetry over the mesomorphic and luminescent properties, new Ag(I) ionic complexes have been synthesised, with different and specifically designed N,N-ligands of the type 1-pyridylpyrazole. The new species exhibited emissive properties and enantiotropic lamellar mesomorphism, being the asymmetry in the alkyl chain substitution the most

influential factor for the improvement of mesomorphism. Likewise, silver(I) luminescent metallomesogens based on exobidentate ligands of the type N,N-pyrazolate  $\mu$ -pz<sup>R(n)py</sup> have also been prepared and a deep structural study has been performed on them in solid and in solution. Single crystal X-Ray diffraction was a determinant factor to reveal the cyclic trimeric nature of these species in the solid state, which could not have been achieved so far in related species, whereas NMR solution studies evidenced the formation of open chain coordination polymers, whose structural characteristics are in agreement with the lamellar nature of the mesophases. In relation with the use of multidentate N,N,N-donor ligands of the type pypz<sup>R(n)py</sup>, it is remarkable the synthesis of new ionic complexes in which the cationic unit exhibits an elongated shape. This is related to their dimeric nature responsible for the required anisometric ratio to achieve mesomorphism, which again was strongly influenced by the nature of the counterion. The new species (ligands and complexes) are luminescent, being noticeable the ability of the latter to form polynuclear species that increase the quantum yield.

- In relation with the use of the mentioned multidentate ligands pypz<sup>R(n)py</sup>, it was remarkable their coordination to MX<sub>2</sub> fragments (M= Zn(II), Pd(II), Cu(II)). NMR multinuclear studies in solution and solid state allow establishing the coordinating versatility of this ligand depending on the metallic fragment and on the determination of the global structure, which again can be related to the absence / presence of mesomorphism. A deep analysis on the global geometry has been developed in order to explain the mesomorphic and luminescent behaviour of these species.

It is worth to mention that the formation self-associated species by means of the bridging function of ligands or halogen atoms, as well as by intermetallic interactions is observed in all cases.

- On the other hand, it is also remarkable the achievement of organometallic metallomesogens with excellent liquid crystal properties. These new ionic compounds are obtained by coordination of a pyrazole-type promesogenic ligand ( $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$ ,  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(n)}}$  y  $\text{phpz}^{\text{R(n)py}}$ ) to the metallic fragment  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$ . The influence of the molecular planarity and the electron delocalisation of the  $\pi$ -allyl system are responsible for the achievement of the best liquid crystal properties, although these are also influenced by the ligands electronic effects and improved with the presence of phenyl substituents on the ligand core.
- Finally, and considering the emissive nature of  $\text{BF}_2$ -diaryl- $\beta$ -diketonates, their use as silica matrix doping agents towards the construction of “Plus-NPs” luminescent nanoparticles has been achieved through their strategic functionalisation with triethoxysilane groups. This strategy enables a covalent linkage of the dye with the matrix. The new nanoparticles were photophysically and morphologically characterised, exhibiting high monodispersity and stability, ideal characteristics for their potential use in nanomedicine.

To conclude, the establishment of significative elements for the optimisation of liquid crystal properties in these new materials together with the development of a new type of silica nanoparticles based on  $\text{BF}_2$ -  $\beta$ -diketonates fluorophores that, under certain modifications, supposes a promising expectation for their use in applications related to nanoscience, are highlighted as relevant aspects of this research.

### Publicaciones

Como resultado de este proyecto, se han publicado los tres artículos que se mencionan a continuación. Así mismo, se encuentra en fase de preparación otros dos más.

**“Coordination behaviour of new dipyridylpyrazole ligands towards ZnCl<sub>2</sub> and PdCl<sub>2</sub> fragments. Crystalline structural characterization and multinuclear NMR studies as evidence of linkage and conformational isomers”.**

Lorena Soria, Paloma Ovejero, Mercedes Cano, José Vicente Heras, M. Rosario Torres, Rosa Claramunt y Pilar Cornago

*RSC Adv.*, 2014, **4**, 9383

**Abstract:** A series of novel N,N,N-donor pyrazole based ligands of the type  $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$  ( $\text{R(n)} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n = 1, 12-18$ ) (1-5) bearing two pyridine substituents at the 1- and 3-positions and an alkyloxyphenyl group at the 5-position have been prepared and characterized. The X-ray structure of  $\text{pypz}^{\text{R(1)py}}$  is presented. Coordination of those ligands to  $\text{MCl}_2$  fragments ( $\text{M} = \text{Zn, Pd}$ ) gives rise to complexes of the type  $[\text{MCl}_2(\text{pypz}^{\text{R(n)py}})]$  ( $\text{M} = \text{Zn, Pd}$ ;  $\text{R(n)} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n = 1, 12-18$ ) (6-15) which were characterized and studied in the solid state and in solution. In these compounds the ligands were highly versatile as they were metal coordinated in a N,N-bidentate, N,N,N-tridentate fashion or N,N-bidentate fashion with an additional interaction via the third active nitrogen, this different behaviour depending on the metal fragment as well as on the state (solid or in solution) in which the complexes are. The X-ray structures of  $[\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R(1)py}})]$  (6) and  $[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R(1)py}})]$  (11) have also been determined showing distorted trigonal bipyramid and squareplanar geometries at the zinc and palladium centres, respectively. In both cases the coordination environment has been confirmed by <sup>13</sup>C- and <sup>15</sup>N-NMR studies in solid state. In particular, two binuclear M-M stereoisomers “Z”- and “U”-shaped may be established for the Pd derivative. The <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-NMR studies in CDCl<sub>3</sub> solution of (6) and (11) indicate the presence of monomeric species which exhibit the same or different bidentate coordination of the ligand, respectively, than that observed in solid state. However, DMSO-d<sub>6</sub> causes a total dissociation of the ligand in Zn derivatives, while for the related Pd complexes two monomeric linkage isomers (N<sub>2</sub>,N<sub>1</sub>'PdCl<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>,N<sub>1</sub>''PdCl<sub>2</sub>) were detected.

---

**“Selecting pyrazole-based silver complexes for efficient liquid crystal and luminescent materials”**

Lorena Soria, Paloma Ovejero, Mercedes Cano, José A. Campo, M. Rosario Torres, Cristina Núñez y Carlos Lodeiro

*Dyes and Pigments*, 2014, **110**, 159.

**Abstract:** The liquid crystal and luminescent properties of two families of silver complexes (A= [Ag(L)<sub>2</sub>][NO<sub>3</sub>] and B= [Ag(L)(NO<sub>3</sub>)]]) based on 3,5-alkyloxyphenyl, 3-pyridyl-5-alkyloxyphenyl and 3-alkyloxyphenyl substituted pyrazole ligands (L) were analysed on the light of the influence of factors as the stoichiometric metal to ligand ratio or the nature of the substituents on the pyrazole ring. This latter is related to the presence of the pyridine groups or the symmetrical or asymmetrical alkyloxyphenyl substitution. The interest of the research was focused on determining the molecular characteristics that optimise the mesomorphic properties/structure relationship. The thermal behaviour of A revealed that an “H” molecular shape was an imperative factor to achieve the best mesomorphic properties, while the mesomorphism of B was clearly dependent on the number and/or on the symmetric or asymmetric alkyloxyphenyl substitution on the pyrazole ring. The fluorescent properties of both types of compounds were also examined and compared.

**“Silver compounds based on N,N,N-tridentate pyridylpyrazolate ligands. An opportunity to build cyclic trimetallic and oligomeric luminescent liquid crystals”**

Lorena Soria, Mercedes Cano, José A. Campo, M. Rosario Torres y Carlos Lodeiro

*Polyhedron*, 2017, **125**, 141

**Abstract:** Silver pyrazolate complexes [Ag(l-pz<sup>R(n)py</sup>)]<sub>3</sub> [R(n) = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>; 3 (n = 1); 4 (n = 10); 5 (n = 12); 6 (n = 16) and 7 (n = 18)] have been prepared by reaction of Ag<sub>2</sub>O with 3-(4-n-alkyloxyphenyl)-5-(pyridin-2-yl)pyrazole ligands [Hpz<sup>R(n)py</sup>]. The presence of the pyridine as substituent group on the ligand seems to favour the formation of silver cyclic trimers which were isolated in the solid state, as it was supported by the X-ray single crystal structure of the derivative bearing the shortest alkyl chain [Ag(l-pz<sup>R(1)py</sup>)]<sub>3</sub> (3). By contrast, in CDCl<sub>3</sub> or CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution, the formation of one-dimensional coordination

oligomers  $[\text{Ag}(\text{l-pz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]_x$  is proposed. The lability and interchange of Ag-N pyrazolic bonds of the trimeric structures in polar solvents appear to be responsible for the self-organization of  $\text{Ag}/\text{l-pz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}}$  motifs into open-chain oligomers. However, in  $\text{C}_6\text{D}_6$  solution, the presence of only one set of signals led us to consider that apolar solvents may not affect the Ag-N pyrazolic bonds, so that the cyclic trimeric structure found in the solid state could be maintained in solution. Complexes bearing the longest chains [5 ( $n = 12$ ); 6 ( $n = 16$ ) and 7 ( $n = 18$ )] exhibited liquid crystal behaviour showing smectic A (SmA) mesophases in agreement with the open-chain oligomeric structure proposed for the mesomorphic state. Photophysical studies performed on  $[\text{Ag}(\text{l-pz}^{\text{R}(12)\text{py}})]_3$  (5), chosen as a representative example of the series, reveal the presence of luminescence in solution at room temperature for these materials.

### **Bifunctional dipyridylpyrazole silver complexes displaying tunable thermotropic liquid crystal and luminescent behaviour**

(Manuscrito en preparación - Inorganic Chemistry)

1

# Introducción



El estudio de materiales moleculares de naturaleza bifuncional (tales como los cristales líquidos luminiscentes), así como el de nanopartículas luminiscentes, ha experimentado un gran auge. Así, tanto la capacidad de los primeros para la construcción de dispositivos orientados a satisfacer los requerimientos de una sociedad cada vez más exigente, como la adecuación de los segundos a efectos de mejorar la terapia y diagnóstico clínico en nanomedicina, han dirigido el desarrollo de la investigación en los últimos años.

Bajo esta perspectiva se plantea la obtención y estudio de metalomesógenos y nanopartículas luminiscentes, lo que constituye la base de la Tesis Doctoral que se presenta. Para su seguimiento, se considera importante mencionar algunos de los conceptos que ayuden a comprender mejor la propuesta de trabajo. Así, se describen brevemente los principales aspectos relacionados con metalomesógenos luminiscentes, poniendo especial énfasis en aquellos basados en ligandos multidentados N-dadores derivados de pirazol, así como en nanopartículas del tipo “PluS NPs” dopadas con fluoróforos de tipo  $\beta$ -dicetonato de  $\text{BF}_2$ .

Sin embargo, para una mejor comprensión de las propuestas y resultados de esta Tesis Doctoral, y con el fin de no extender excesivamente el contenido de esta introducción, se ha considerado de utilidad incluir en cada capítulo una breve introducción relacionada específicamente con los contenidos abordados en ellos.

### 1. Introduction

#### 1.1. Liquid crystals

A detailed description about the general concepts of liquid crystalline materials, which are considered of interest for the development of the present Thesis is reported below.

##### 1.1.1. Definition and classification

Liquid crystals (LCs) were first discovered in 1888 by the Austrian botanist and chemist Friedrich Reinitzer who observed while heating samples of cholesteryl benzoate that they melt to form a misty liquid fluid at 145.5 °C and at 178.5 °C they suddenly became transparent, being this strange behaviour reverse on cooling.<sup>1</sup> This unexpected discovery led him to write a letter to the German crystallographer Otto Lehmann, who examined the samples with his polarised microscope and confirmed the results that Reinitzer had seen before. In 1889, after several new investigations, Lehmann concluded that these substances constituted a new state of aggregation, which received the name of liquid crystal state,<sup>2</sup> keeping the orientational order of the crystalline solids and the mobility of the isotropic liquids.<sup>3</sup>

Since these initial discoveries, liquid crystals have become a major and multidisciplinary area of research covering a very wide range of scientific disciplines, from the biological sciences,<sup>4-11</sup> through chemistry<sup>12, 13</sup> to physics<sup>14, 15</sup> and electronic engineering.<sup>16-25</sup> It is a constantly-expanding field with new applications continually being developed and new materials being synthesised to satisfy society needs.

Liquid crystal properties are intermediate between that of the crystalline and liquid phases: molecules possess orientational ordering as it happens in the solids. However, they only present certain degree of positional ordering, so, at a macroscopic level, they show the fluidity proper of the liquid phases.<sup>26</sup> In other words, they may be considered as fluids with long-range anisotropy.<sup>27</sup> Therefore their physical properties such as the refractive index, the electric permittivity, the magnetic susceptibility, and mechanical behaviour of a liquid

crystal depend on the direction in which these quantities are measured. The aforementioned presence of anisotropy on the physical properties of these materials is responsible for the high number of their applications and, consequently, of their noticeable impact in society.

Before proceeding further, the introduction of some terminology commonly associated with liquid crystals will be useful. A **mesogen** is usually referred as a compound that displays liquid crystal properties or, in other words, which exhibits **mesomorphism**. Then, it is said that the material gives rise to a **mesophase** or to a **mesomorph** (from the Greek, “*mesos morphe*”, between two states or forms).

Liquid crystals can be broadly divided into thermotropics and lyotropics.<sup>28</sup> These latter are formed by molecules in a solvent (generally water), and the appearance of the mesophase is governed by modifying the concentration as well as the temperature. They are generally constituted by amphiphilic molecules. By contrast, in thermotropic liquid crystals, the liquid crystalline state is reached by the effect of temperature: the crystals melt to the mesophase at a temperature, which is called **melting point** ( $T_M$  -or  $T_F$  in Spanish-) and then it clears to the isotropic liquid at a higher temperature known as the **clearing point** ( $T_{Cl}$  –the same in Spanish-). This nomenclature reflects the fact that mesophases often appear turbid while the isotropic liquid is clear.<sup>28</sup> In most cases, the mesophases can be found either in the heating or in the cooling processes in a fully reversible sequence and the compound is said to exhibit **enantiotropic behaviour**. However, a particular mesophase may only appear on cooling; the liquid crystal behaviour in this case is termed **monotropic**.<sup>29</sup> Furthermore, there also exist amphotropic liquid crystals, in which mesomorphism can be induced by these two methods.<sup>30</sup>

Different classification schemes are possible for thermotropic liquid crystals (the ones that will mainly concern us) depending on the molecular shape they exhibit. Thus, chemical features of different types of molecules that generate different mesophases will be discussed below.

### 1.1.2. Thermotropic liquid crystals

In about 1900 Vorlander in Halle started a systematic programme in order to synthesize new liquid-crystalline compounds and to discover general rules for the interconnection between molecular structure and liquid-crystalline properties. Already in 1908 he established that those species able to present liquid crystal properties must meet several geometrical requirements, which yield to the most linear shape of the molecules.<sup>31</sup> This kind of species were classified as **rod-like molecules** and their potential liquid crystal phases are known as **calamitic mesophases**. In calamitic mesogens, one of the molecular axis is longer than the other two.

However, in 1977 S. Chandrasekhar and co-workers established that not only rod-like molecules were able to show liquid crystal behaviour. Mesophases could be also obtained by discotic or **disc-like molecules**.<sup>32</sup> Liquid crystals derived from this type of molecules are said to be **discotic liquid crystals**, which present two elongated axes and a shorter one.

These two conventional shapes, rod-like and discotic, conform most of the thermotropic mesogens described so far (calamitic and discotic phases, respectively).<sup>33</sup> However, the increasing necessity to obtain improved properties has yielded to the research of new molecular shapes that have also been useful to reach liquid crystalline phases. These new systems include *lath-like*,<sup>34</sup> *bowlic*,<sup>35</sup> *bent-core*,<sup>36, 37</sup> *bent-rod*,<sup>38</sup> *roof*,<sup>39</sup> T,<sup>40</sup> U,<sup>41</sup> H,<sup>42-44</sup> V,<sup>45</sup> dendritic,<sup>29, 46</sup> tetrahedral,<sup>47, 48</sup> octahedral<sup>49</sup> and star<sup>50</sup> shapes.

Related to the chemical nature of calamitic and discotic thermotropic mesogens, they usually are constituted by, at least, two different and segregated chemical entities.<sup>51</sup> The rigid central zone (polar) is commonly formed by aromatic rings and / or heterocycles connected by single or multiple bonds or linking groups such as  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{N}=\text{CH}-$  or  $-\text{N}=\text{N}-$ , while the flexible peripheral segments (non-polar) in the extremes are long n-alkyl (or n-alkyloxy) tails linked to the rigid core. Other small polar groups such as F,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$ , CN can be additionally found in the periphery in order to modify the material properties. This amphipathic nature provides the mesogens of a series of electronic and

structural conditions so that neighbouring molecules can interact each other. These intermolecular interactions (dipole-dipole, electrostatic, H-bonding, Van der Waals,  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions, dispersion forces...) between the anisometric molecules become the driving forces for the formation of a liquid-crystalline phase.<sup>51</sup>

The magnitudes of the forces that hold thermotropics together are critical: when they are too weak or when they are too strong, the liquid crystalline character is lost. Hence the molecular features that optimize thermotropic behavior are very important.

### 1.1.3. Classification of thermotropic liquid crystals

#### 1.1.3.1. Calamitic liquid crystals

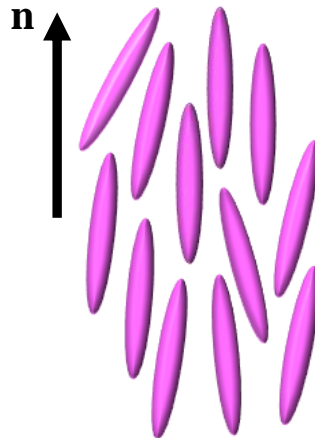
Calamitic mesophases can be classified according to the ordering that different mesophases show by increasing the temperature. So, they are mainly divided into nematics (abbreviated as **N**) and smectics (**S**).

- **Nematics**

- **Nematic (N)**

The nematic phase is the simplest structure of all the mesophases. It is very fluid and the least ordered mesophase exhibited by rod-like molecules. This phase can be considered as a one-dimensionally ordered elastic fluid, with orientational order of the molecules whose molecular axis are aligned along a preferential direction (called the “director” of the phase,  $n$ ), but without long-range positional ordering (Fig. 1.1). The rod-like molecules can move and turn around its longitudinal axis, but they stay aligned, especially under the application of a magnetic or electrical field.

The nematic phase is omnipresent in the case of neutral mesomorphic organic compounds.

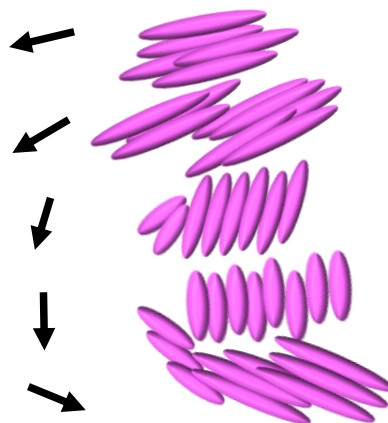


**Fig. 1.1** Schematic representation of the nematic phase

- **Chiral nematic (N\*)**

The introduction of a chiral (and not necessarily mesomorphic) species into a nematic molecule gives rise to chiral nematic phases. The director is now helical and may be left or right handed depending on both, the sense of the chirality and its position in the molecule (Fig. 1.2).<sup>52</sup> Two enantiomers of the same material will describe opposite twist senses for the helix. This helical configuration is responsible for the optical properties that these materials exhibit, like the selective reflexion of circularly polarised light.<sup>53</sup>

This phase is also widely known as the cholesteric phase (Chl\*), due to its initial discovery in materials derived from a cholesterol core.



**Fig. 1.2** Schematic representation of the chiral or cholesteric phase

- **Smectics**

Smectic liquid crystals are more highly ordered and viscous than the nematic phases. In these mesophases the mesogenic molecules are situated in layers, and therefore certain degree of positional order exists in addition to orientational correlations.<sup>54</sup> The planes have a relative freedom to slide among them, although molecules of one cannot be interchanged with molecules of others. Different types of smectic liquid crystals presenting modifications in both the organisation inside the layer and the direction of the axes of molecules have been identified. The nomenclature used is based on the miscibility method,<sup>55</sup> and carries no significance by means of description of the mesophase structure.

- **Smectic A (SmA)**

The molecules in the smectic A phase are loosely associated into layers and have on average their long molecular axis parallel to the layer normal, although local deviations from this arrangement can occur (Fig. 1.3a). The molecules are arranged randomly within each layer, and they have a considerable freedom for rotation around their long axis and even for translation in the smectic layer, so this phase is fluid. The coupling between the layers is weak, so they can slide over one another quite easily. They are rather flexible and often show a curved arrangement.

This is found to be the least ordered smectic phase. If a compound shows smectic polymorphism, i.e., if more than one smectic phase is observed when the compound is heated, the smectic A phase is observed at the high temperature end of the smectic range (Fig. 1.4).

The smectic A phase is optically uniaxial and often shows a homeotropic texture between crossed polarizers. In this case, the smectic planes are parallel to the microscope glass slide and the optic axis is perpendicular to it. The homeotropic texture is observed as a dark field between crossed polarizers, therefore this homeotropic alignment make it difficult to obtain nice optical textures. By pressing with a needle on the cover glass, this alignment can be

destroyed, and optical birefringence will be noticed.<sup>56</sup> This type of mesophase is commonly found in ionic liquid crystals.

- **Smectic C (SmC)**

The smectic C phase is slightly modified with respect to the smectic A by tilting the molecules within the layer planes. The tilt angle is that between the long molecular axis and the normal to the layer planes (Fig. 1.3b).

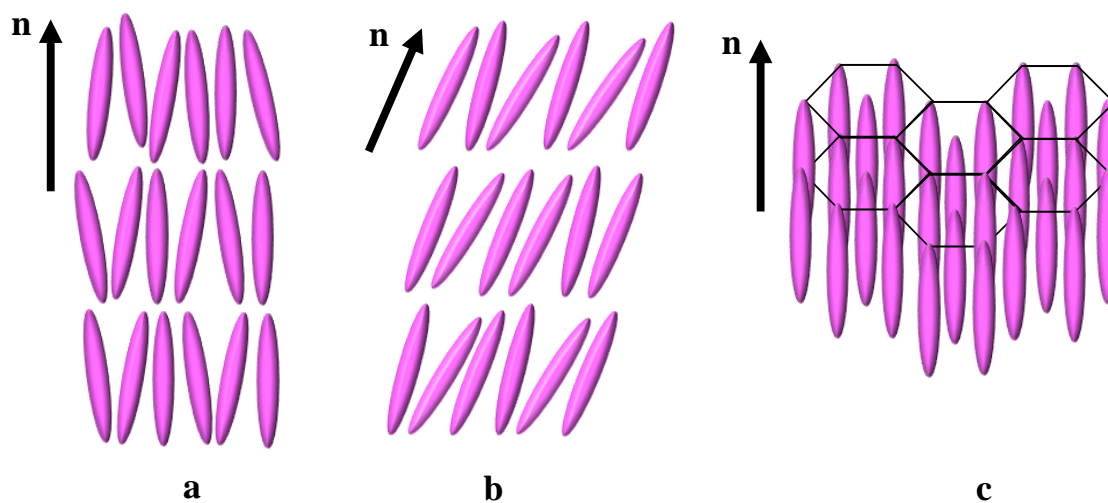
In contrast to the smectic A phase, the smectic C phase is a rare mesophase for ionic liquid crystals.<sup>56</sup>

- **Ordered smectic phases**

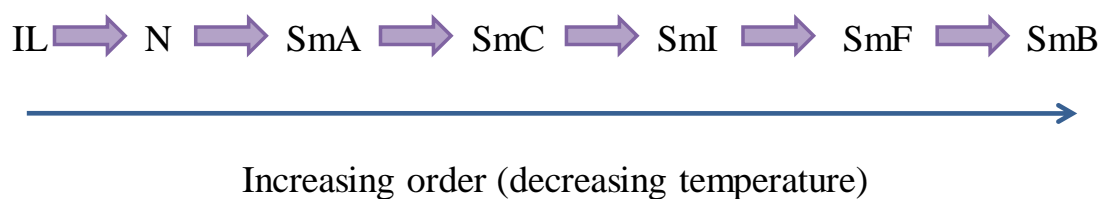
They exhibit long-range orientational order of the molecules but short-range positional order within the smectic layers.

In the **smectic B phase (SmB)** the lattice orientation is retained with respect to the SmA phase, but now hexagonal symmetry is introduced into the layer so that the molecules are placed at sites that describe a hexagonal net (Fig. 1.3c). The SmB is also fluid and the interlayer diffusion of the molecules is easy, although rotation about the molecular long axes is concerted.<sup>56</sup>

Two other smectic phases have been described. The **smectic I (SmI)** phase may be regarded as an SmB phase, which is tilted towards a vertex of the hexagonal net, while the **smectic F (SmF)** is obtained as a tilted variation of the SmB, oriented towards the edge of the hexagonal net.



**Fig. 1.3** Schematic representations of the smectic phases a) SmA, b) SmC and c) SmB



**Fig. 1.4** Normal thermodynamic ordering of liquid crystal mesophases

These five phases are true smectic ones. In addition the SmC, SmI and SmF may exist as chiral modifications (SmC\*, SmI\* and SmF\*, respectively).

Some **highly ordered phases** derived from the true smectics but with extra positional order, are no longer considered as liquid-crystalline phases but as anisotropic soft crystals or anisotropic plastic crystals.<sup>57</sup>

These phases are called crystal phases, and they are denoted by a letter code that refers to their historical classification as a smectic phase, but without their smectic code letter Sm. Examples are the **crystal B** phase (**B**), the **crystal E** phase (**E**), and the **crystal G** phase (**G**).

## Introduction

---

The soft crystal phases have true long-range positional order in the three dimensions. They are characterised by the appearance of inter layer-correlations and, in some cases, by the loss of molecular rotational freedom. For example, the crystal B, G and J phases are three dimensionally ordered versions of the smectic B, F and I phase with inter-layer correlations. While the E, H and K are B, G and J phases, which have lost rotational freedom.<sup>56</sup>

### 1.1.3.2. Discotic liquid crystals

Discotic liquid crystalline phases are obtained by the packing of disc-like molecules where the director is perpendicular to the molecular plane.<sup>58</sup> In contrast to calamitic phases, discotic correlate their short axes and, structurally, several variations can be distinguished.<sup>58</sup>

- **Nematic**

- **Discotic nematic ( $N_D$ )**

Its organisation is directly analogous to that of the nematic calamitics. In this case, the director axis of the molecules (that defines the orientational order) is perpendicular to the molecular radial axis whereas the short axes are on average parallel to a preferential direction (Fig. 1.5a). This is a very fluid phase presenting only orientational order of the short molecular axes.

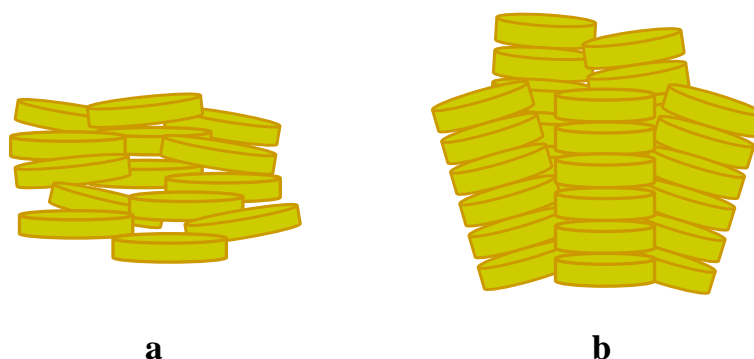
- **Chiral discotic nematic ( $N_D^*$ )**

They appear as a consequence of a mixture between discotic nematic and chiral doping agents (mesomorphic and non-mesomorphic), as well as in purely chiral discotic molecules.<sup>59</sup> These liquid crystals were discovered in the last decade of the last century. They have got an analogous chiral helical structure to the cholesteric mesogens.<sup>60</sup>

- **Columnar nematic ( $N_{col}$ )**

In the columnar nematic phase molecules are arranged in short columns, which don't form bidimensional structures. Then, molecules in this mesophase show short-term positional

ordering and long term orientational ordering (Fig. 1.5b).<sup>61</sup> This phase is also called nematic columnar phase.



**Fig. 1.5** Schematic representations of the a) discotic nematic ( $N_D$ ) and c) columnar nematic ( $N_{Col}$ ) phases

- **Columnar ( $Col_n$ )**

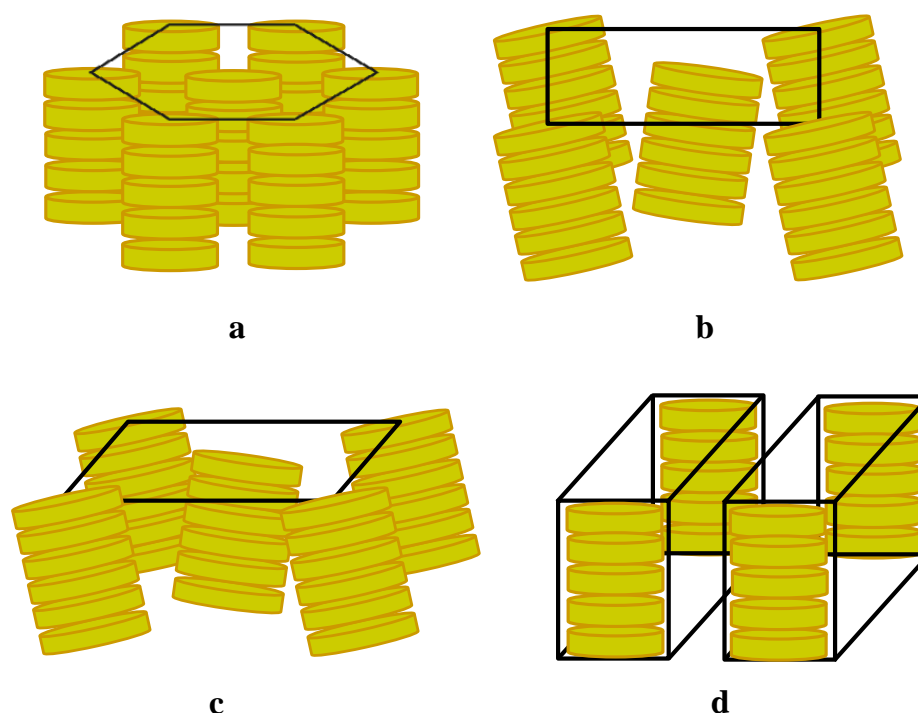
A more common way of organisation of discotic molecules is in columnar phases. In the columnar phases, the discs are stacked one of top of another to form columns. The columns themselves can be arranged in different two-dimensional lattices. Therefore, unlike the nematic phases, these display certain positional order. In the older literature, the columnar phases are often denoted as “D” (from discotic) instead of “Col”. This is confusing because a mesophase should be classified on the basis of its symmetry not on the basis of the shape of the constituting molecules. In some types of columnar phases, the order of the molecules within the columns is non periodical (disordered columnar phase), while in other cases there is an ordered, regular stacking inside the columns (ordered columnar phase). Among these latter, several types are found:

- **Hexagonal columnar ( $Col_h$ )**

In the hexagonal columnar phase the molecules are stacked into columns, which are further organised into an hexagonal array (Fig. 1.6a).

### - Other types of columnar phases

In other columnar phases columns are arranged in bidimensional rectangular ( $\text{Col}_r$ ) (Fig. 1.6b), oblique ( $\text{Col}_o$ ) (Fig. 1.6c) or tetragonal ( $\text{Col}_{tet}$ ) lattices. On the other hand, plastic columnar mesophases ( $\text{Col}_p$ ), are characterised by a 3D crystal ordering in an hexagonal cell.<sup>62</sup> Columnar lamellar ( $\text{Col}_L$ ) (Fig. 1.6d) or discotic lamellar ( $\text{D}_L$ ) mesophases are layered structures of discotic molecules.<sup>63, 64</sup>



**Fig. 1.6** Schematic representations of the columnar phases a) columnar hexagonal ( $\text{Col}_h$ ), b) columnar rectangular ( $\text{Col}_r$ ), c) columnar oblique ( $\text{Col}_o$ ) and d) columnar lamellar ( $\text{Col}_L$ )

#### 1.1.4. Characterisation techniques of thermotropic liquid crystals

Herein is recovered a brief description of the basic characterisation techniques of thermotropic mesophases. In general terms, these allow the detection of the experimental phase transitions by modifying the temperature. There exist three main techniques: polarised light optical microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC) and low angle variable temperature X-ray diffraction (s-DRX).

The characterisation of thermotropic mesophases relies initially on optical microscopy. As the temperature is changed, the different phases show characteristic textures when viewed between crossed polarizers.<sup>65</sup> The analysis of these textures as well as the comparison with related data found in literature usually allows achieving the knowledge of the mesophase structure. Further confirmation and assignment require differential scanning calorimetry, and low-angle X-ray scattering in the mesophase. DSC thermograms are useful to identify the number of phase transitions and the precise temperature they are produced, as well as the value of thermodynamic magnitudes, which are associated to them.<sup>66</sup> Finally, low angle thermodiffraction is essential to reach an structural understanding of the mesophases.<sup>67</sup> Due to the partial ordering inherent to liquid crystals, their diffraction patterns are characteristic and many useful information concerning the intermolecular spacings in the mesophase or their own ordering can be extracted from them. The spacing ratio of Bragg peaks present in the low angle region reveals the long-range organisation in the mesophase, which results determining to elucidate its nature as smectic, nematic, columnar, etc.

Nevertheless, none of these techniques allows a total mesomorphic characterisation of a selected material on its own, so that a combined analysis of the obtained results by the different techniques is required.

Data on liquid crystals are often presented as bar diagrams, where the phase transition temperatures (“y” axis) are plotted against a structural parameter (“x” axis), usually the number of carbon atoms in the flexible tail. This is a convenient way to show the different enantiotropic (thermodynamically stable) phases and their stabilities, as well as the effect of change of tail length on phase type and transition temperature.

### 1.2. Metallomesogens

Metallomesogens (liquid crystals containing metals) constitute an important class of organic-inorganic hybrids.

The first to be discovered were the alkali metal salts of aliphatic carboxylic acids, reported by Vörländer in 1910.<sup>68</sup> On heating, these ionic materials passed through several solids before melting into a lamellar phase. In 1923, Vörländer reported a number of mercury based mesomorphic materials that showed smectic phases.<sup>69</sup> However, it was not until 1976 when a new series of well characterised metallomesogens appeared in the literature. These were some ferrocenyl Schiff base derivatives synthesised by Malthête and Billard, which showed nematic phases.<sup>70</sup> Then, in 1977, Giroud and Mueller-Westerhoff reported some mesomorphic dithiolene complexes of Ni(II),<sup>71</sup> later followed by a study of the platinum(II) and palladium(II) congeners.<sup>72</sup> Now, the field has properly expanded and many different structures have been realised.

The design and synthesis of metallomesogens is an active branch within the field of liquid crystals.<sup>26-28, 73-76</sup> These materials offer an interesting opportunity for the design of improved technological devices on the basis that they can combine the self-organisation of the fluid phases (liquid crystals) with the characteristic properties of the metal centres in the same material.<sup>26, 27</sup>

The introduction of the metallic centres, which can be redox active, photosensitive, magnetic or catalytic, brings new and interesting properties to liquid crystals and extends the properties of organic LCs.<sup>77-79</sup> These features increment the possibility to obtain new materials with new technological applications.

It is interesting to note that metal ions don't only play a fundamental role in the induction of new properties, but their rich coordination chemistry also allows the achievement of fascinating new geometrical shapes for the design of liquid crystals, unreachable for conventional organic liquid crystals.<sup>80, 81</sup> For example, those obtained for complexes of

lanthanide ions,<sup>56, 82, 83</sup> gold and silver cycles<sup>84</sup> or complexes with macrocyclic ligands,<sup>74</sup> among others.<sup>43, 85</sup>

Additionally, the metal plays a remarkable role in the mesomorphism. It can induce mesomorphism when incorporated in non-mesomorphic materials, or when the ligands are themselves mesomorphic, the introduction of a metal centre is able to modulate the mesomorphic behaviour of the free ligand or to achieve new liquid crystalline phases in the complexes.<sup>86, 87</sup>

The aforementioned combination of mesomorphic characteristics together with metal properties has led to an advanced research field focused on the consecution of molecular materials that are useful to reach new and complex applications.<sup>88-91</sup>

On the other hand, the main problem of metallomesogens is that their stability and processability are lower than those of similar organic compounds, due to their higher transition temperatures and lower thermal stability that frequently lead to decomposition. This drawback has restricted the development of these materials to fabricate useful devices.<sup>73, 81</sup>

In this context, and with the aim to increase the stability of their mesophases and to improve their processability, several strategies have already been developed. For example, the incorporation of metals into liquid-crystalline polymeric assemblies,<sup>81</sup> the increase of molecular polarizability as well as the reduction of lateral interactions or molecular symmetry have been proved useful to achieve new molecular designs suitable to build technological devices.<sup>73</sup>

On the other hand, the introduction of electrostatic interactions through the incorporation of ionic groups in the molecular architecture and in the supramolecular assembly must be reflected in the liquid crystal properties. The influence of these aspects has been studied in the so-called ionic liquid crystals.<sup>92</sup> The design of these species generally consists of a

combination of an anion and a cationic entity containing a polar head linked to a long-chained hydrophobic alkyl substituent.<sup>56, 93</sup>

While mesomorphic properties of covalent metallomesogens can be tuned by a suitable selection of the number and length of alkyl chains and by the corresponding substituents in the molecular periphery, in ionic metallomesogens the counterion selection is also important for these effects.

### 1.2.1. Metallomesogens based on polydentate N,N- and N,N,N-ligands

Coordination chemistry plays a determinant role in the design of metallomesogens. In this context, several factors such as the metal coordination environment, the nature of the metal centre or the metallic fragment, together with the choice of mesogenic or promesogenic ligands have been investigated in order to reach new systems with LC properties.<sup>27, 74, 94</sup>

The design of specific architectures by means of selected combinations metal / ligands represents an opportunity to reach new liquid crystal materials, since in some cases these combinations facilitate the formation of assemblies that provide a suitable geometry to induce the molecular arrangement in the mesophase.<sup>44, 95, 96</sup>

Specifically, the coordination chemistry involving **heterocyclic ligands containing nitrogen** is rich and versatile.<sup>97-100</sup> Among those ligands, **N,N- or N,N,N-donors** present the capability of **binding in multiple modes** to metal centres (bridging, chelating, or both modes synchronously) and, in addition with the presence of determined functional groups, enables them to form weak interactions such as **hydrogen bonding, cation / cation, cation /  $\pi$ , C-H /  $\pi$ ,  $\pi$  /  $\pi$ , and anion /  $\pi$  interactions**. The combination of all of the factors has led to the isolation of a large number of coordination compounds with interesting molecular and crystalline architectures, as well as supramolecular arrangements, that, in many instances, can be related with those found in the liquid crystal state.<sup>97, 101-105</sup>

In this context, several metallomesogens containing **4,4-bis(3,4,5-trihexadecyloxybenzoyloxymethyl)-2,2-bipyridyl**<sup>106</sup> or **2,2'-bipyridyl-4,4'-bis-citronellylcarboxylate ligands**<sup>107</sup> coordinated to  $\text{Ag}^+$ , as well as **dialkyl-2,2-bipyridine-4,4-dicarboxylates** linked to  $\text{MX}_2$  fragments ( $\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{N}_3^-$ )<sup>43, 44, 108</sup> have been reported. In these cases, the different stoichiometries  $\text{M} : \text{L}$  achieved, the coordinating ability of specific counterions or the presence of non-covalent interactions were responsible for the molecular geometries that were related to **smectic or columnar mesophases**.

Other liquid crystalline species containing  $\text{ZnCl}_2$  fragments linked to **mono or polycatenar bispyrazolyl ethane N,N-ligands** have also been described.<sup>47</sup> The resulting monomeric compounds exhibit a hemidiscotic shape. By their self-assembly discotic species give rise to **columnar mesophases**. **Luminescent behaviour** has been found in several of the abovementioned complexes.

On the other hand, it is also interesting to note the existence of columnar metallomesogens based on the linkage of  $\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$ ) and **2,6-bis[3,4,5-tri(alkoxy)phenyliminomethyl]pyridine ligands**, which exhibit a **N,N,N-tridentate coordinative mode**.<sup>109</sup> The same type of coordination was detected in complexes of  $\text{PbI}_2$  and **bisbenzimidazolylpyridine**,<sup>110</sup> or in those containing **terpy like ligands** (terpy = 2,6-bis-(2-pyridyl)pyridine) linked to  $\text{Fe}^{2+}$  ions.<sup>111</sup> The presence of weak and non-covalent Pb-I interactions in the former or the alkyl chains *trans*- disposition in the latter are responsible for the achievement of elongated molecular species and, consequently, of the **smectic mesomorphism** found in both cases. However, from the best of our knowledge, no liquid crystal species based on pyrazoles functionalised with two pyridine groups have been investigated.

Taking these precedents into account, our interest was directed to the research of **new complexes based on polydentate N,N,N-donor neutral ligands specially designed to be coordinated to metal centres** that usually generate luminescent properties such as

## Introduction

---

**silver(I)** or **MCl<sub>2</sub> fragments** (M= Zn<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>). The wide variety of coordinative modes offered by this kind of ligands stands out as a challenge for new complexes with interesting global molecular structures, which are expected to open up a whole range of possibilities related to the mesomorphic behaviour described so far.

On the other hand, following our interest in metallomesogens based on pyrazole ligands, we have found some features and results that confer these compounds and interesting opportunities. First, we would like to highlight that the interest of LC compounds containing 1*H*-pyrazole type ligands has increased in the last decades due to their potential wide range of multidisciplinary applications in photochemistry<sup>112-114</sup>, pharmacology<sup>115</sup> and materials. In the last case, it has been established that mono and polycatenar substituted pyrazole based ligands have been proved to be good candidates to induce mesomorphism in their coordination to different metal centres.<sup>116, 117</sup> They usually has been found to be part of the core in rod-shaped, bent-shaped or disc-shaped molecules, which favour lamellar or columnar mesophases.<sup>118</sup> Thus, a wide number of metallomesogens of Cu(II), Rh(I), Ag(I), Au(I), Pd(II) containing these kind of heterocycles have been synthesised.<sup>112-114, 119, 120</sup> Their structures result particularly interesting since the polarity induced by nitrogen atoms, as well as the considerable changes produced by the presence of some substituents (as for instance pyridine), impart lateral and / or longitudinal dipoles, polarizability and at times, the geometry of a molecule, which greatly influence the mesophase types, the phase transition temperatures, and the dielectric and other properties of the mesogens.<sup>121</sup>

In this context, mono- and dicatenar 3,5- or 3(5)- alkyloxyphenyl **pyridylpyrazole type ligands** bearing the pyridine group at the 1- (pypz<sup>R(n)R(n)</sup>, pypz<sup>R(n)R(m)</sup>) or 5(3)- positions (Hpz<sup>R(n)py</sup>, Hpz<sup>R(n,n)py</sup>), as well as the related containing isoquinoline at the 5(3)- position (Hpz<sup>R(n,n)iq</sup>), have been designed and prepared by our research group. Those pyridyl-functionalised pyrazoles were **linked to** the metal ions **Ag(I)**,<sup>122, 123</sup> **Zn(II)**,<sup>124</sup> **Pd(II)**,<sup>117, 125, 126</sup> **Pt(II)**,<sup>127-129</sup> and **Cu(II)**<sup>130</sup> in a **N,N-bidentate fashion**, generating “**disc-like**” or

“rod-like” structures, which gave rise to **smectic and columnar mesophases** in most of the cases.

On the other hand, it is also well known that **1H-pyrazoles** are **deprotonated** by bases like NaH or LDA (lithium diisopropylamide), giving rise to pyrazolates, a sort of nucleophilic anion that readily adds to metal ions involving both of its nitrogen atoms, so producing a great variety of coordination compounds. Thus, long-chained substituted **pyrazolate palladium**,<sup>131, 132</sup> **gold**<sup>84, 114, 133, 134</sup> **and silver complexes**<sup>113, 122</sup> have been described as **liquid crystal materials**, exhibiting **columnar mesophases** derived from their **discotic shapes**,<sup>135</sup> as well as luminescent properties.<sup>114, 135, 136</sup> However, in the particular case of polycatenar alkyloxy-substituted diarylpyrazolates of silver, it was noticeable the lability of the Ag-N(pyrazolate) bonding, which prevented the formation of cyclic species in favour of mesogenic coordination polymers,<sup>135</sup> while the related monocatenar were not liquid crystals.

Therefore, taking into account the above results as well as the wide scientific background over silver pyrazolates, we **consider** the use of **5-pyridyl-3-alkyloxyphenylpyrazolate ligands** as a new **strategy to achieve discotic or polymeric silver metallomesogens**. The presence of the pyridine ring on the periphery supposes an additional coordinative element, which additionally increases the polarizability of the molecule, for the construction of new compounds with the required shapes for their supramolecular organisation in the liquid crystal state.

On the other hand, and related to the research on the requirements to achieve the best liquid crystal properties on the materials it has been observed that the increase of the **molecular asymmetry** in dialkyl-substituted pyrazole systems resulted a successful strategy in order to **induce as well as to improve mesomorphism**.<sup>137, 138</sup> As an example of this feature, asymmetric polycatenar pyrazoles led to **calamitic Cu(II) metallomesogens**<sup>119</sup> **in contrast with the non-mesomorphic behaviour of the related symmetric derivatives**.<sup>139</sup> In the same context, **gold(I)**<sup>84, 133</sup> **and silver(I)**<sup>135</sup> asymmetrically substituted

**polycatenar diaryloxyphenylpyrazolates** showed **columnar mesomorphism with lower melting temperatures** than those found for the symmetric analogues.<sup>114</sup> The same finding was described for complexes  $[\text{MCl}_2(\text{pypz}^{\text{R(n)R(m)}})]$  ( $\text{M} = \text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  or  $\text{Cu}^{2+}$ )<sup>130</sup> that were found to **improve their calamitic liquid crystal behavior** with respect to the related derivatives containing the symmetric ligands  $\text{pypz}^{2\text{R(n)}}$ .<sup>123</sup>

In terms of luminescence properties, it has also been interesting to mention the **emissive behaviour** of some of these **pyridyl-substituted pyrazole ligands** as well as of their **silver and platinum complexes**,<sup>122, 128, 129</sup> that in addition have been used to test their ability as luminescent probes towards several metal ions ( $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ ).<sup>122, 128</sup> This sensorial ability was excellent in the particular case of silver(I) complexes.<sup>122</sup> For the ligands, this feature was explained in terms of the interactions between the nitrogen atom from the pyridine groups, but for silver complexes the result is understood by the replacement of NH- protons of the pyrazole ring, so suggesting a photoinduced metal-proton competition reaction during the metal titration.

It is clear that the different and disperse results related to luminescent silver metallomesogens open a **research challenge**. In particular, it should be directed to achieve a **systematic study** in order to understand the **factors that lead to the mesophases stabilisation** in silver(I) systems bearing **N,N-ligands or N,N,N-ligands based on long-chained pyridylpyrazoles**. Thus, several elements like the number, length or asymmetry of alkyl **chains** in the pyrazolic core, the **polarity** modulation by the inclusion of electronegative substituents or the influence of the **counterion** in the ionic complexes must be analysed in order to carry out a rational design of the required species for certain applications. It could be also **extended to N,N,N-metal dichloride neutral complexes** (with  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{PdCl}_2$  or  $\text{CuCl}_2$ ) specially looking for determining the **influence of the size and geometry of the metal coordination environment** in the **liquid crystal behaviour**.

In a new perspective, we have also considered the design of organometallic compounds as liquid crystals. Metallomesogens based on organometallic compounds are liquid crystalline

species in which the metal atom is covalently coordinated to an organic group via carbon atoms through a  $\sigma$ -orbital or a  $\pi$ -system. Surprisingly, they have been only of slightly relevance so far.

The first organometallic metallomesogen was a symmetrical linear mercury(II) derivative described by Vörländer in 1923.<sup>69</sup> However, despite this promising result, the research on this type of liquid crystals did not show any evolution for fifty years. In 1971, Young *et al.*<sup>140</sup> reported the liquid crystalline character of some organometallic Schiff base derivatives of germanium(IV), tin(IV) and lead(IV), for which different smectic phases were detected.

Some examples of organometallic liquid crystals with  $\sigma$ -donor ligands such as those containing alkynyl or isonitrile organic groups have been reported.<sup>141, 142</sup> Ortho-metallated derivatives of palladium(II), mercury(II), manganese(I) and rhenium(I) are also worth to mention in this group, since they constitute one of the most widely studied and important class in the field of metallomesogens.<sup>143-148</sup>

However, the number of organometallic metallomesogens in which the metal is bonded to the ligand via a  $\pi$ -system is scarce and most of them are mainly based on ferrocene,<sup>149-154</sup> ruthenocene<sup>155</sup> or Fe(II)  $\eta^4$ -butadienyl compounds,<sup>156</sup> containing in all cases long-chained  $\pi$ -coordinative systems.

However, from the best of our knowledge, the **mesomorphism of  $\pi$ -systems with  $\eta^3$ -hapticity** has remained practically **unexplored**, and just certain **metallomesogenic compounds containing the allyl palladium fragment** have been reported by our research group.<sup>126, 131, 132, 157</sup> The **excellent liquid crystal properties** exhibited by these latter compounds open new insights of research. In this context, the synthesis of **new allyl palladium compounds with N,N-pyridylpyrazole ligands** offers an interesting **challenge** in the **research of mesophases stabilisation via metal- $\pi$  bondings**.

### 1.3. Luminescence

#### 1.3.1. Photophysical processes

The basic principle of the luminescence is simple: when the substances receive energy from an incident radiation, it is absorbed by the electronic structure of the molecule, promoting it from the ground state (A) to an electronically excited state (A\*). Depending on the source of excitation different types of luminescence are defined. When the **activating energy is a photon ( $h\nu$ )**, the type of luminescence that takes place is called photoluminescence.

Due to their high-energy content, electronically excited states are metastable and in a short period of time are subjected to deactivation; electrons can return to its ground state by three main pathways:

- 1) Photochemical reaction: it is a reaction induced by the light that leads to the formation of other species.
- 2) Non-radiative deactivation: the excess energy is dissipated as heat due to collision with other surrounding molecules, especially those of the solvent.
- 3) Radiative deactivation: the return of the molecule to its ground state is accompanied by the emission of a photon.

According to the laws of Quantum Mechanics energy is quantized and only a few transitions are allowed according to the selection rules. Transitions that occur in the UV-vis spectral region are: a) dd (typical of transition metals) and ff (typical for internal transition metals); b) charge transfer transitions of metal-ligand or ligand-metal types; and c) intraligand transitions of  $n-\pi^*$  and  $\pi-\pi^*$  types.

An energy diagram, commonly known as Jablonski diagram (Fig. 1.7), is used to represent the photophysical processes that affect the ground and the excited states of a molecule.

In such diagram, the electronic states are depicted as thick horizontal lines. Vibrational levels are represented by thin lines while, for clarity, rotational levels are not indicated.

Relative energies of states are positioned in vertical order from the lowest (bottom part) to the highest (top part) and the transitions between them are depicted as vertical lines, the radiative transitions (those relative to the absorption or emission of a photon) being shown by straight arrows, while radiationless transitions are represented by wavy arrows.

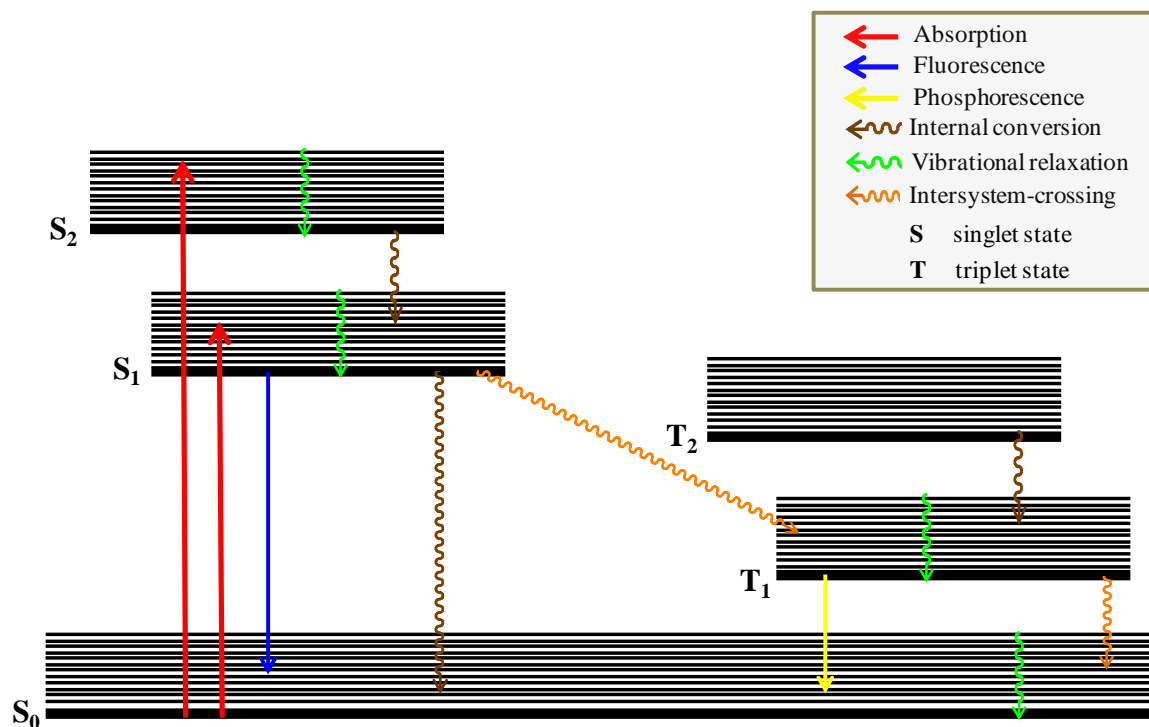


Fig. 1.7 Jablonski diagram

As it has been mentioned before, light absorption commonly generates the excited state in a high vibrational level. In this point, the molecules tend to dissipate their excess vibrational energy by collisions with surrounding molecules in a very fast process called *vibrational relaxation*. Radiationless transitions among states of equal spin multiplicity ( $S_2$  and  $S_1$ , for example) are called *internal conversion*, and are immediately followed by vibrational relaxation.

The excited molecule can return to the ground state following the non-radiative internal conversion / vibrational relaxation pathways, or through a radiative transition associated with the emission of a photon, known as *fluorescence*. Given that fluorescence is a slower process than those previously cited, it can generally be observed only from the lowest

## Introduction

---

vibrational level of S1 (Kasha's rule).<sup>158</sup> The energy that is absorbed exactly matches the difference between excited and the ground energy levels involved in the process. However, due to the loss of energy produced in vibrational relaxation, the energy of the emission is less than that of absorption, consequently, fluorescence typically occurs at lower energies (or longer wavelengths).

Molecules in the S1 state can also be subjected to a spin conversion to the first triplet state T1, through *intersystem crossing*, i.e., a non-radiative transition between states of different spin multiplicity; this transition is theoretically forbidden by the spin electron rule but can be promoted, through the spin-orbit coupling, in molecules containing halogens<sup>159-161</sup> or in transition metal complexes.<sup>162-164</sup> Emission from T1 is called *phosphorescence* and is commonly shifted to longer wavelength compared to fluorescence; however, it is rare to observe phosphorescence at room temperature due to the predominance of accessible non-radiative pathways.

The main difference between fluorescence and phosphorescence is the period time between absorption and emission processes. *Fluorescence*, which is the luminescence phenomenon of interest within this work, has a lifetime of the order of microseconds and requires a continuous source of excitation to occur. In the process of fluorescence transitions are produced between states of the same multiplicity, so they are allowed by selection rules. *The fluorescence quantum yield* is a parameter that measures the efficiency of deactivation by fluorescence and is the ratio between the number of photons cast and the number of photons absorbed.

By contrast, phosphorescence shows slower time scales of re-emission that are associated with "forbidden" energy state transitions, which occur very slowly and can last for up to several hours after the original excitation.

### 1.3.2. Luminescent metallomesogens

Interest in metallomesogens has steadily grown in the recent past due to the possibility to combine the supramolecular ordering of the mesophases with luminescence properties<sup>47, 85, 114, 165-169</sup> giving rise to intrinsic fluorophoric liquid crystal materials of significant interest for their application in OLEDs, information storage, sensors, and enhanced contrast displays.<sup>89, 170, 171</sup>

In the particular case of luminescent LC (liquid crystals with additional light emission properties) it is worth to mention that they are of great interest in the development of molecular electronics with several applications. These multifunctional molecular materials result also useful as luminescent probes or contrast agents.<sup>172-174</sup>

The synthesis of luminescent metallomesogens, which has been widely studied, is one of the most outstanding and interesting in the field of liquid crystals. In this context it is important to mention that several studies dealing with emissive metallomesogens (showing luminescence in the solid state and / or in solution) have been reported, specially containing metals of the lanthanide group,<sup>175-177</sup> but also with transition metals such as Pd,<sup>178-181</sup> Pt,<sup>43, 128, 129, 182-185</sup> Ni,<sup>186</sup> Au,<sup>112, 114, 166, 187, 188</sup> Cu,<sup>189</sup> Ag,<sup>107, 112, 122, 190-192</sup>, Zn<sup>43, 47, 193, 194</sup> and a few examples have concerned their properties in the mesophase.<sup>85</sup>

In particular, one widely used strategy in the design of luminescent metallomesogens is to incorporate pyrazoles,<sup>112, 194</sup> which are advantageous in these systems because of their rigid  $\pi$  framework, their versatile and strong metal– ligand bonding, as well as their capability to attain a particular geometry (by means of bridges) for achieving long-range order in the mesophases.

In this context, several series of pyrazole-containing metallomesogens have been synthesised in this work.

### 1.3.3. Boron difluoride $\beta$ -diketonate compounds as bifunctional liquid crystal and luminescent materials

The organoborans of the type boron difluoride-1,3-diketonate bearing aromatic substituents of high  $\pi$ -conjugation seem to overcome Difluoro(2-((2H-pyrrol-2-ylidene- $\kappa$ N)methyl)-1H-pyrrolato- $\kappa$ N)boron (BODIPY) limitations in biological applications. Like BODIPYs, they present good photophysical characteristics<sup>195, 196</sup> as high absorption coefficients and quantum yields; their emission takes place in the blue region and, additionally, they are much stable towards hydrolysis.

Another prominent fact is their cross section for the absorption of two photons, which is of interest for their applications in non-linear optics.<sup>197-199</sup> So, for boron difluoride-1,3-diketonate derivatives, despite having presented the linear emission in the blue, the excitation of two photons takes place in the near IR, a transparent radiation for the tissues.

This way, due to the disadvantages of the BODIPY systems for biological applications in vivo, and also due to the need to find suitable emissive fluorophores in the blue for their implantation in light-emitting technological devices,<sup>200</sup> great part of the current investigation is focused on materials of the boron type difluoride  $\beta$ -diketonate.

Nevertheless, in spite of the usefulness shown by luminescent liquid crystals, examples of luminescent compounds of the mentioned type with additional mesomorphic behaviour are scarce. The derivative with a dodeciloxybenzoyloxy substituent at the 2-position, and phenyl groups at the 1 and 3 positions of the  $\beta$ -diketonate ligand,<sup>201</sup> as well as the barbiturate acid compound including a trialkyloxyphenyl group<sup>202</sup> were the first ones to exhibit nematic and smectic mesomorphism.

Current efforts in our research group were centred on the study of BF<sub>2</sub> derivatives bearing long alkyl chains in the aromatic substituents.<sup>203</sup> They showed excellent photoluminescent nature (presenting an intense fluorescent emission in the blue region and high values of quantum yields) but, unfortunately, they did not exhibit mesomorphism. However, this

behaviour changed when asymmetric substitution was introduced on the BF<sub>2</sub>-β-diketonate scaffold, giving rise to bent core mesophases.<sup>204, 205</sup>

### 1.3.4. Luminescent nanoparticles

Over the last two centuries, life expectancy has increased steadily,<sup>206, 207</sup> and in addition to improved food, water supply and hygiene, this fact can be attributed to the great development in diagnosis and treatment in modern medicine.

Fluorescent molecular probes are essential tools in current biomolecular research.<sup>208, 209</sup> They enable the detection of bioactive molecules and monitoring of biomolecular processes with high specificity and sensitivity. However, these conventional luminophores present several limitations of such as brightness, photostability and water solubility, low quantum yield and aggregation under physiological conditions due to the limited values of their extinction coefficient and quantum yields.<sup>210</sup>

In this context, significant advances in nanotechnology have led to a variety of fluorescent labeling probes based on nanoparticles (NPs), which allow storing within the NP core large loads of imaging contrast agents and / or therapeutics or “tissue specific targeting” molecules on the NP surface. Moreover, their high versatility makes them a powerful tool for addressing many different imaging and sensing applications in the field of nanomedicine.

These nanosystems have gained recent attention because they can be 10–100 fold brighter than individual dyes.<sup>211, 212</sup> So far, a variety of fluorescent NPs has been developed: quantum dots (QDs),<sup>213</sup> dye-doped silica NPs (SiNPs),<sup>207, 214</sup> nanodiamonds,<sup>215</sup> conjugated polymer NPs,<sup>216, 217</sup> dye doped polymer NPs,<sup>212, 218, 219</sup> etc.

In our opinion, dye-doped silica nanoparticles (DDSNs) are particularly promising due to their high brightness and photostability, combined with the very low toxicity of the synthetic procedures.

### 1.3.4.1. Dye doped silica-based luminescent nanoparticles (DDSNPs)

DDSNPs have been proposed by several authors as very interesting nanostructured scaffold thanks to the versatility and low environmental impact of their chemistry as well as to the optical inertness of the constituent matrix.<sup>220-222</sup>

Additionally, they offer very appealing solutions in nanomedicine in light of their chemical properties. For example, they present high brightness and photostability and very low toxicity. These features make them suitable materials for producing bright labels, which are of great interest for imaging and in particular medical diagnostics for methodologies including histology and flow cytometry.<sup>214, 223, 224</sup> In addition, luminescence measurements involving DDSNPs are very sensitive (down to single molecule detection), easy to perform, and versatile, offering submicron spatial resolution and sub-millisecond temporal resolution.<sup>225</sup> This enables low detection limits and could permit the tracking of biological events to reveal the origin and growth of different pathologies, including cancer.

The great versatility offered by the different synthetic strategies, typically requiring inexpensive reagents and mild conditions, is an extremely valuable characteristic since it opens up the possibility to adapt these materials for a large number of applications.<sup>225, 226</sup>

The synthesis of fluorescent dye doped silica nanoparticles in solution has been described by using sol-gel processes<sup>207</sup> under various conditions that lead to different final materials by tuning parameters such as catalytic conditions and nanoparticle nucleation growth confinement.

The first process to form DDSNPs was described by Stöber,<sup>227</sup> who managed the first Si NPs through the hydrolysis and condensation of the Si matrix (TEOS), catalyzed by ammonia, in a water-alcohol mixture. Lately, Van Blaaderen<sup>227</sup> obtained fluorescent silica NPs doped with fluorescent dyes (photophysically active species) that were endowed with alkoxy silane groups in order to be covalently linked to the silica matrix.

The Stöber –Van Blaaderen method supplies highly and stable monodisperse NPs in a wide dimensional range (~20 to 800 nm—with one pot procedures), and is applicable to many ethanol soluble organic dyes. However, NPs surface functionalisation is the major weak point of this synthetic approach.

One other strategy deals with reverse microemulsions (water-in-oil),<sup>227</sup> which exploits the same hydrolysis and condensation processes of the previous method, but with chemical reactions that are confined in a reverse microemulsion made of surfactant, water, and a hydrocarbon. The strongest limitation to water-in-oil strategies is that they are exclusive to water soluble and, preferentially, positively charged dyes.

A more recent strategy called direct micelles-assisted methods<sup>227</sup> employs micellar aggregates in water as self-organised templates to confine the silica NPs growth. Because silica precursors such as TEOS and the majority of the organic dyes, have a lipophilic nature, they can be efficiently entrapped in self-organised templates with a lipophilic core. When an organosilane (for example APTES, 3-aminopropyltriethoxysilane) is used together with a low molecular weight surfactant in the presence of ammonia, these NPs systems have often been referred to as ORMOSIL (ORganic–MODified–SILica) nanoparticles. These NPs, mainly developed by Prasad and co-workers,<sup>228</sup> present a diameter spanning in the 20–30 nm range and a mesoporous silica matrix.

Other different synthetic possibilities based in the use of direct micelle-assisted strategy with high molecular weight surfactants have been recently explored.

### **1.3.4.2. Pluronic Silica NanoParticles (“PluS NPs”)**

Several groups have exploited the template effect of surfactants such as Pluronic F127, F108, or Brij700 to synthesize silica cross-linked micellar nanoparticles featuring core–shell structures,<sup>207, 229, 230</sup> In most cases, these synthetic protocols include condensation processes that are promoted in an acidic environment in which hydrolysis has faster

## Introduction

---

kinetics with respect to the condensation rate and that stimulates the formation of Si–O–Si chains in the early stages of polymerisation,<sup>231</sup> which finally undergo cross-linking.<sup>207</sup>

In this context, a new one-pot synthetic approach has currently been developed by Prodi et al in order to build a new type of silica NPs called **Pluronic Silica NanoParticles (“PluS NPs”)**, which is based on the formation of Pluronic F127 micelles in water.<sup>214, 225, 232, 233</sup>

This synthetic strategy is useful to obtain luminescent core-shell silica-PEG nanoparticles named Pluronic Silica NanoParticles (“PluS NPs”), with very high monodispersity and colloidal stability in water, bearing a silica core of about 10 nm and an overall hydrodynamic diameter (including the PEG shell) of about 25 nm. These silica NPs dispersions are bright, photostable, highly monodisperse and stable in water also in the presence of proteins, thus offering a valuable advantage compared to other nanostructures, which require solvothermal approaches with the use of organic solvents, quite high temperatures and additional steps for surface stabilisation and derivatisation.

Moreover, it is noteworthy that their versatility has been exploited in many fields: photophysical studies,<sup>232</sup> sensors,<sup>234</sup> biological imaging,<sup>235</sup> fluorescent-photoswitchable nanoparticles,<sup>236</sup> self-quenching recovery,<sup>237</sup> and ECL.<sup>238</sup>

In terms of their applications as contrast agents in optical imaging or optical sensing and for other high sensitivity applications, several dyes has been used as doping agents of “PluS NPs” such as porphyrine, cyanine (Cy5, Cy5.5, Cy7), Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>, rhodamine, fluorescein, coumarin, naphthalene, quinoline and BODIPY.

In particular, BODIPY dyes have some superior spectral properties that make them good candidates as fluorescent probes in biological systems, such as good photostability, high fluorescence quantum yields, narrow absorption and emission bands widths (which enables multicolor imaging), absorption and fluorescence in the ultraviolet (UV) and visible ranges, respectively, high extinction coefficients, and environmental insensitivity.<sup>239</sup> They

have also been extensively used in research for cell, protein, and DNA labeling. BODIPY dyes are nonpolar and neutral, so they do not tend to perturb the functionality of labeled molecules. They are also relatively insensitive to the pH and polarity of the surrounding medium.<sup>240</sup>

Nevertheless, in spite of his profitable characteristics, BODIPYs present some disadvantages, especially for certain biological applications. However, BODIPY systems exhibit emission at 600 nm, whereas the cells and tissues are only transparent to the radiation of 800 nm.<sup>241</sup>

In order to overcome these limitations we consider interesting to explore other **systems** presenting **photophysical similarities to BODIPY** as dyes. In this context, **boron difluoride  $\beta$ -diketonate**, whose characteristics have been described in several scientific articles and patents, represent an outstanding **alternative to build “PluS NPs”**.

### 1.4. References

1. F. Reinitzer, *Liq. Cryst.*, 1989, **5**, 7.
2. O. Lehmann, *J. Phys. Chem.*, 1889, **8**, 462.
3. S. Chandrasekhar, *Contemp. Phys.*, 1988, **29**, 527.
4. S. Aleandri, C. Speziale, R. Mezzenga y E. M. Landau, *Langmuir*, 2015, **31**, 6981.
5. J. Deng, W. Liang y J. Fang, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**, 3928.
6. K. Iwabata, U. Sugai, Y. Seki, H. Furue y K. Sakaguchi, *Molecules*, 2013, **18**, 4703.
7. Z. Lv, Z. Chen, K. Shao, G. Qing y T. Sun, *Polymers*, 2016, **8**, 310.
8. A. D. Rey, E. E. Herrera-Valencia y Y. K. Murugesan, *Liq. Cryst.*, 2014, **41**, 430.
9. C. R. Safinya, J. Deek, R. Beck, J. B. Jones, C. Leal, K. K. Ewert y Y. Li, *Liq. Cryst.*, 2013, **40**, 1748.
10. S. Sherif, E. R. Bendas y S. Badawy, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2014, **86**, 251.
11. G. P. Sorenson, A. K. Schmitt y M. K. Mahanthappa, *Soft Matter*, 2014, **10**, 8229.
12. R. J. Carlton, J. T. Hunter, D. S. Miller, R. Abbasi, P. C. Mushenheim, L. N. Tan y N. L. Abbott, *Liq. Cryst. Rev.*, 2013, **1**, 29.
13. D. V. Perroni, C. M. Baez-Cotto, G. P. Sorenson y M. K. Mahanthappa, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 993.
14. G. Petriashvili, M. P. De Santo, K. Chubinidze, R. Hamdi y R. Barberi, *Opt. Express*, 2014, **22**, 14705.
15. J. A. Quintana, J. M. Villalvilla, A. de la Peña, J. L. Segura y M. A. Díaz-García, *J. Phys. Chem C*, 2015, **119**, 14023.
16. H. M. Atkuri, E. S. P. Leong, J. Hwang, G. Palermo, G. Si, J.-M. Wong, L.-C. Chien, J. Ma, K. Zhou, Y. J. Liu y L. De Sio, *Displays*, 2015, **36**, 21.
17. M.-J. Gim y D. K. Yoon, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**, 27942.
18. Y.-P. Huang, *Current trends of optics and photonics*, ed. C.-C. Lee, Springer Dordrecht, Holanda, 2015, pp. 309-319.
19. J. Kumar, R. K. Gupta, S. Kumar y V. Manjuladevi, *Macromol. Symp.*, 2015, **357**, 47.
20. G. Lazarev, *Phys. Procedia*, 2016, **83**, 1153.

21. L. J. Martínez-Miranda, J. W. Taylor y L. K. Kurihara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2014, **594**, 100.
22. O. Melnyk, Y. Garbovskiy y A. Glushchenko, *Phase Transit.*, 2017, 1-7.
23. A. Pramanik, M. K. Das, B. Das y R. Dąbrowski, *Soft Materials*, 2015, **13**, 201.
24. L. Rao y S.-T. Wu, *Liq. Cryst. Today*, 2015, **24**, 3.
25. D. C. Zografopoulos y R. Beccherelli, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 13137.
26. P. J. C. J. W. Goodby, T. Kato, C. Tschierske, H. F. Gleeson, y P. Raynes, *Handbook of liquid crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 1998.
27. B. J. Coe y N. R. M. Curati, *Comments Inorg. Chem.*, 2004, **25**, 147.
28. S. A. Hudson y P. M. Maitlis, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 861.
29. B. Donnio, S. Buathong, I. Bury y D. Guillon, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1495.
30. C. Tschierske, *Prog. Polym. Sci.*, 1996, **21**, 775.
31. D. Demus, *Liq. Cryst.*, 1989, **5**, 75.
32. S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva y K. A. Suresh, *Pramana*, 1977, **9**, 471.
33. G. Friedel, *Ann. Phys.*, 1922, **18**, 273.
34. C. Tschierske, *Ann. Rep. C(Physical Chemistry)*, 2001, **97**, 191.
35. H. Takezoe, K. Kishikawa y E. Gorecka, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 2412.
36. R. A. Reddy y C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 907.
37. M. B. Ros, J. L. Serrano, M. R. de la Fuente y C. L. Folcia, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 5093.
38. F. C. Yu and L. J. Yu, *Liq. Cryst.*, 2008, **35**, 799.
39. E. Cavero, D. P. Lydon, S. Uriel, M. R. de la Fuente, J. L. Serrano y R. Giménez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 5175.
40. V. V. Zuev, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2007, **77**, 1346.
41. C. K. Lee, H. H. Peng y I. J. B. Lin, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 530.
42. M. L. Gallego, P. Ovejero, M. Cano, José V. Heras, José A. Campo, E. Pinilla y M. R. Torres, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 3089.
43. D. Pucci, G. Barberio, A. Crispini, O. Francescangeli, M. Ghedini y M. La Deda, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 3649.

44. D. Pucci, G. Barberio, A. Crispini, M. Ghedini y O. Francescangeli, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2003, **395**, 325.
45. M. Lehmann, C. Kohn, H. Kresse y Z. Vakhovskaya, *Chem. Commun.*, 2008, 1768.
46. M. Marcos, R. Martin-Rapun, A. Omenat y J. L. Serrano, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1889.
47. E. Cavero, S. Uriel, P. Romero, J. L. Serrano y R. Giménez, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 11608.
48. F. Morale, R. L. Finn, S. R. Collinson, A. J. Blake, C. Wilson, D. W. Bruce, D. Guillon, B. Donnio y M. Schroder, *New J. Chem.*, 2008, **32**, 297.
49. S. T. Trzaska, H.-F. Hsu y T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 4518.
50. Y.-J. Wang, H.-S. Sheu y C. K. Lai, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 1695.
51. C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 1485.
52. J. W. Goodby, *Science*, 1986, **231**, 350.
53. S. Sergeev, W. Pisula y Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1902.
54. G. W. Gray, J. W. Goodby, *Smectic liquid crystals; textures and structures*, Leonard Hill, Glasgow, Escocia, 1984.
55. D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray y H. Sackmann, *Liquid crystals of one- and two-dimensional order: proceedings of the conference on liquid crystals of one- and two-dimensional order and their applications, Garmisch- Partenkirchen, Federal Republic of Germany, January 21–25, 1980*, eds. W. Helfrich y G. Heppke, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, Alemania, 1980, pp. 31-33.
56. K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 4148.
57. J. W. Goodby, G. W. Gray, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess y V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals Set*, Wiley-VCH, 2008, pp. 17-23.
58. S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 83.
59. G. Heppke, D. Krueker, C. Lohning, D. Lotzsch, D. Moro, M. Muller y H. Sawade, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 2657.
60. J. L. Serrano y T. Sierra, *Chem. Eur. J.*, 2000, **6**, 759.

61. K. Praefcke, D. Singer, B. Kohne, M. Ebert, A. Liebmann and J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.*, 1991, **10**, 147.
62. B. Glösen, W. Heitz, A. Kettner and J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.*, 1996, **20**, 627.
63. A. M. Giroud-Godquin y J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1981, **66**, 147.
64. K. Hatsusaka, K. Ohta, I. Yamamoto y H. Shirai, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 423.
65. I. Dierking, *Textures of liquid crystals*, Wiley-VCH, Alemania, 2003.
66. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, McGraw Hill, Madrid, 1998.
67. J. M. Seddon, *Handbook of Liquid Crystals*, VCH, Alemania, 1998.
68. D. Vorländer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1910, **43**, 3120.
69. D. Vorlander, *Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl.*, 1923, **105**, 211.
70. J. B. J. Malthête, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1976, **34**, 117.
71. A. M. Giroud, Mueller-Westerhoff, U.T., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 1977, **41**, 11.
72. U. T. Mueller-Westerhoff, Nazzal, A., Cox, R.J., Giroud, A.M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 1980, **56**, 249.
73. J. L. Serrano, *Metallomesogens: Synthesis, Properties and Applications*, VCH, Nueva York, Estados Unidos, 1996.
74. B. G. Donnio, D.; R. Deschenaux, D. W. Bruce, *Comprehensive coordination chemistry II: from biology to nanotechnology*, Elsevier, Oxford, Reino Unido, 2003.
75. A. Crispini, M. Ghedini y D. Pucci, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2009, **5**, 54.
76. E. Terazzi, T. B. Jensen, B. Donnio, K. Buchwalder, C. Bourgoigne, G. Rogez, B. Heinrich, J. Gallani y C. Piguet, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 12028.
77. C. Piguet, J.-C. G. Bunzli, B. Donnio y D. Guillon, *Chem. Commun.*, 2006, 3755.
78. D. W. Bruce, R. Deschenaux, B. Donnio, D. Guillon, *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, ed. R. H. Crabtree, D. M. P. Mingos, Elsevier, Oxford, Reino Unido, 2006, vol. 12, p. 195.
79. A. Crispini, M. Ghedini, D. Pucci, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2009, **5**, 54.
80. R. W. Date, E. F. Iglesias, K. E. Rowe, J. M. Elliott y D. W. Bruce, *Dalton Trans.*, 2003, 1914.

## Introduction

---

81. L. Oriol y J. L. Serrano, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 6618.
82. Y. G. Galyametdinov, W. Haase, L. Malykhina, A. Prosvirin, I. Bikchantaev, A. Rakhmatullin y K. Binnemans, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 99.
83. H. Nozary, S. Torelli, L. Guénée, E. Terazzi, G. Bernardinelli, B. Donnio, D. Guillon y C. Piguet, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 2989.
84. J. Barberá, A. Elduque, R. Giménez, F. J. Lahoz, J. A. López, L. A. Oro y J. L. Serrano, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 2960.
85. K. Binnemans, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 448.
86. D. W. Bruce, *Adv. Mater.*, 1994, **6**, 699.
87. E. Terazzi, S. Suarez, S. Torelli, H. Nozary, D. Imbert, O. Mamula, J. P. Rivera, E. Guillet, J. M. Bénech, G. Bernardinelli, R. Scopelliti, B. Donnio, D. Guillon, J. C. G. Bünzli y C. Piguet, *Adv. Func. Mater.*, 2006, **16**, 157.
88. S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel y M. Tosoni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 4832.
89. M. O'Neill y S. M. Kelly, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 1135.
90. C. Cuerva, J. A. Campo, M. Cano y R. Schmidt, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 96.
91. Y. Wang, J. Fan, J. Shi, H. Qi, E. Baranoff, G. Xie, Q. Li, H. Tan, Y. Liu y W. Zhu, *Dyes Pigm.*, 2016, **133**, 238.
92. F. Neve, *Adv. Mater.*, 1996, **8**, 277.
93. K. V. Axenov y S. Laschat, *Materials*, 2011, **4**, 206.
94. P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano y E. Sola, *Coord. Chem. Rev.*, 1992, **117**, 215.
95. C. S. Hawes y P. E. Kruger, *Polyhedron*, 2013, **52**, 255.
96. S. Z. Vatsadze, V. N. Nuriev y N. V. Zyk, *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2005, **41**, 1091.
97. M. F. Mahon, J. McGinley y K. C. Molloy, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **355**, 368.
98. J. I. van der Vlugt, S. Demeshko, S. Dechert y F. Meyer, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 1576.

- 
99. A. Kumar Singh, J. I. van der Vlugt, S. Demeshko, S. Dechert y F. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 3431.
  100. S. Wang, H. Zang, C. Sun, G. Xu, X. Wang, K. Shao, Y. Lan y Z. Su, *Cryst. Eng. Comm*, 2010, **12**, 3458.
  101. D. L. Reger, K. J. Brown, J. R. Gardinier y M. D. Smith, *Organometallics*, 2003, **22**, 4973.
  102. D. L. Reger, R. P. Watson, J. R. Gardinier y M. D. Smith, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 6609.
  103. G. Aromí, P. Gamez y J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 964.
  104. K. Chainok, S. M. Neville, C. M. Forsyth, W. J. Gee, K. S. Murray y S. R. Batten, *Cryst. Eng. Comm*, 2012, **14**, 3717.
  105. F. A. Mautner, C. Berger, M. J. Dartez, Q. L. Nguyen, J. Favreau y S. S. Massoud, *Polyhedron*, 2014, **69**, 48.
  106. E. I. Szerb, D. Pucci, A. Crispini y M. L. Deda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2013, **573**, 34.
  107. D. Pucci, G. Barberio, A. Bellusci, A. Crispini, B. Donnio, L. Giorgini, M. Ghedini, M. La Deda y E. I. Szerb, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 6738.
  108. G. Barberio, A. Bellusci, A. Crispini, M. Ghedini, A. Golemme, P. Prus y D. Pucci, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 181.
  109. F. Morale, R. W. Date, D. Guillon, D. W. Bruce, R. L. Finn, C. Wilson, A. J. Blake, M. Schröder y B. Donnio, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 2484.
  110. H. Nozary, C. Piguet, J.-P. Rivera, P. Tissot, P.-Y. Morgantini, J. Weber, G. Bernardinelli, J.-C. G. Bünzli, R. Deschenaux, B. Donnio y D. Guillon, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 1075.
  111. S. Hayami, K. Danjobara, Y. Shigeyoshi, K. Inoue, Y. Ogawa y Y. Maeda, *INORG. Chem. Comm.*, 2005, **8**, 506.
  112. M. J. Mayoral, P. Ovejero, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla, M. R. Torres, C. Lodeiro y M. Cano, *Dalton Trans.*, 2008, 6912.
  113. M. J. Mayoral, P. Ovejero, J. A. Campo, J. V. Heras, M. R. Torres, C. Lodeiro y M. Cano, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 2766.
-

114. P. Ovejero, M. J. Mayoral, M. Cano y M. C. Lagunas, *J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**, 1690.
115. E. Abdu Musad, R. Mohamed, B. A. Saeed, B. S. Vishwanath y K. M. L. Rai, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2011, **21**, 3536.
116. J. Pérez y L. Riera, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, **2009**, 4913-4925.
117. C. Cuerva, J. A. Campo, P. Ovejero, M. R. Torres y M. Cano, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 8849.
118. J. Barberá, R. Iglesias, J. L. Serrano, T. Sierra, M. R. de la Fuente, B. Palacios, M. A. Pérez-Jubindo y J. T. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 2908.
119. M.-C. Chen, S.-C. Lee, C.-C. Ho, T.-S. Hu, G.-H. Lee y C. K. Lai, *Tetrahedron*, 2009, **65**, 9460.
120. R. Giménez, A. Elduque, J. A. López, J. Barberá, E. Cavero, I. Lantero, L. A. Oro y J. L. Serrano, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 10363.
121. B. T. Thaker, D. B. Solanki, B. S. Patel, A. D. Vansadia y Y. T. Dhimmar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2012, **552**, 134.
122. P. Ovejero, E. Asensio, J. V. Heras, J. A. Campo, M. Cano, M. R. Torres, C. Núñez y C. Lodeiro, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 2107.
123. P. Ovejero, M. J. Mayoral, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, P. Fernández-Tobar, M. Valián, E. Pinilla and M. R. Torres, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2008, **481**, 34.
124. C. Cuerva, P. Ovejero, J. A. Campo and M. Cano, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 511.
125. M. J. Mayoral, M. C. Torralba, M. Cano, J. A. Campo and J. V. Heras, *Inorg. Chem. Commun.*, 2003, **6**, 626.
126. M. C. Torralba, J. A. Campo, J. V. Heras, D. W. Bruce and M. Cano, *Dalton Trans.*, 2006, 3918.
127. C.-T. Liao, H.-H. Chen, H.-F. Hsu, A. Poloek, H.-H. Yeh, Y. Chi, K.-W. Wang, C.-H. Lai, G.-H. Lee, C.-W. Shih y P.-T. Chou, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 546.
128. C. Cuerva, J. A. Campo, P. Ovejero, M. R. Torres, E. Oliveira, S. M. Santos, C. Lodeiro y M. Cano, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 9167.
129. C. Cuerva, J. A. Campo, M. Cano y C. Lodeiro, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 10168.

130. M. J. Mayoral, Ligandos mesogénicos  $\beta$ -dicetona, pirazol y pirazolilpiridina como bloques de construcción de materiales moleculares metalorgánicos/organometálicos con propiedades cristal líquido y/o luminiscentes, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2009.
131. M. C. Torralba, M. Cano, S. Gómez, J. A. Campo, J. V. Heras, J. Perles y C. Ruiz-Valero, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **682**, 26.
132. M. C. Torralba, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla y M. R. Torres, *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, **9**, 1271.
133. J. Barberá, A. Elduque, R. Giménez, L. A. Oro and J. L. Serrano, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1996, **35**, 2832.
134. S. J. Kim, S. H. Kang, K.-M. Park, H. Kim, W.-C. Zin, M.-G. Choi y K. Kim, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 1889.
135. J. Barberá, I. Lantero, S. Moyano, J. L. Serrano, A. Elduque y R. Giménez, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 14545.
136. P. Ovejero, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, A. Laguna, O. Crespo, E. Pinilla y M. R. Torres, *Helv. Chim. Acta*, 2004, **87**, 2057.
137. B. Donnio y D. W. Bruce, *Liquid crystals II. Metalomesogens*, ed. D. M. P. Mingos, Springer, Berlín, Alemania, 1999, vol. 95, pp. 193.
138. M. C. Torralba, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla y M. R. Torres, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **654**, 150.
139. C. K. Lee, M. J. Ling y I. J. B. Lin, *Dalton Trans.*, 2003, 4731.
140. W. R. Young, I. Haller y D. C. Green, *Mol. Cryst, Liq, Cryst.*, 1971, **13**, 305.
141. T. Kaharu, H. Matsubara y S. Takahashi, *J. Mater, Chem.*, 1992, **2**, 43.
142. T. Kaharu, T. Tanaka, M. Sawada y S. Takahashi, *J. Mater, Chem*, 1994, **4**, 859.
143. P. Espinet, E. Lalinde, M. Marcos, J. Perez y J. L. Serrano, *Organometallics*, 1990, **9**, 555.
144. M. Ghedini, D. Pucci, G. De Munno, D. Viterbo, F. Neve y S. Armentano, *Chem. Mater.*, 1991, **3**, 65.
145. B. Bilgin-Eran, C. Tschierske, S. Diele y U. Baumeister, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 1145.

## Introduction

---

146. L. Diez, P. Espinet y J. A. Miguel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 1189.
147. L. Diez, P. Espinet, J. A. Miguel y M. B. Ros, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 3694.
148. L. Omnès, V. Cîrcu, P. T. Hutchins, S. J. Coles, P. N. Horton, M. B. Hursthouse y D. W. Bruce, *Liq. Cryst.*, 2005, **32**, 1437.
149. J. Bhatt, B. M. Fung y K. M. Nicholas, *Liq. Cryst.*, 1992, **12**, 263.
150. R. Deschenaux y J.-L. Marendaz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 909.
151. W. A. Amer, L. Wang, H. Yu, A. M. Amin y Y. Wang, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2012, **22**, 1229.
152. S. Y. Kim, O. N. Kadkin, E. H. Kim y M.-G. Choi, *J. Organomet. Chem.*, **696**, 2429.
153. Z. Li, J. Liu, H. Zhao, B. Li y Z. Bian, *Res. Chem. Intermediat.*, 2015, **41**, 8545.
154. K. C. Majumdar, T. Ghosh y P. K. Shyam, *Liq. Cryst.*, 2011, **38**, 567.
155. R. Deschenaux y J. Santiago, *J. Mater. Chem.*, 1993, **3**, 219.
156. L. Ziminski y J. Malthete, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1495.
157. M. C. Torralba, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla y M. R. Torres, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 765.
158. A. P. Demchenko, J. Heldt, J. Waluk, P.-T. Chou, P. K. Sengupta, L. Brizhik y J. C. del Valle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 14316.
159. O. Bolton, K. Lee, H.-J. Kim, K. Y. Lin y J. Kim, *Nat. Chem.*, 2011, **3**, 205.
160. H. Y. Gao, X. R. Zhao, H. Wang, X. Pang y W. J. Jin, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 4377.
161. J. Vestfrid, M. Botoshansky, J. H. Palmer, A. C. Durrell, H. B. Gray y Z. Gross, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 12899.
162. Q. Zhao, C. Huang y F. Li, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 2508.
163. W.-L. Jia, Q.-D. Liu, R. Wang y S. Wang, *Organometallics*, 2003, **22**, 4070.
164. V. Fernandez-Moreira, F. L. Thorp-Greenwood y M. P. Coogan, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 186.
165. S. Coco, C. Cordovilla, C. Dominguez y P. Espinet, *Dalton Trans.*, 2008, 6894.
166. S. Coco, C. Cordovilla, P. Espinet, J. Martín-Álvarez y P. Muñoz, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 10180.

- 
167. M. C. Lagunas, *Ann. Rep. A (Inorganic Chemistry)*, 2008, **104**, 242.
168. J.-H. Lee, S.-M. Choi, B. D. Pate, M. H. Chisholm y Y.-S. Han, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 2785.
169. D. Pucci, I. Aiello, A. Bellusci, A. Crispini, I. De Franco, M. Ghedini y M. La Deda, *Chem. Commun.*, 2008, 2254.
170. R. Cristiano, F. Ely y H. Gallardo, *Liq. Cryst.*, 2005, **32**, 15.
171. R. Cristiano, D. M. P. d. O. Santos y H. Gallardo, *Liq. Cryst.*, 2005, **32**, 7.
172. A. P. de Silva, D. B. Fox, A. J. M. Huxley y T. S. Moody, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **205**, 41.
173. L. Prodi, F. Bolletta, M. Montalti y N. Zaccheroni, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **205**, 59.
174. R. Martínez-Máñez y F. Sancenón, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 4419.
175. T. Cardinaels, J. Ramaekers, P. Nockemann, K. Driesen, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, S. Lei, S. De Feyter, D. Guillon, B. Donnio y K. Binnemans, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 1278.
176. A. Escande, L. Guénée, H. Nozary, G. Bernardinelli, F. Gumy, A. Aebischer, J.-C. G. Bünzli, B. Donnio, D. Guillon and C. Piguet, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 8696.
177. K. Goossens, P. Nockemann, K. Driesen, B. Goderis, C. Görrler-Walrand, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, E. Pouzet, K. Binnemans y T. Cardinaels, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 157.
178. C.-R. Wen, Y.-J. Wang, H.-C. Wang, H.-S. Sheu, G.-H. Lee y C. K. Lai, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 1646.
179. F. Neve, M. Ghedini y A. Crispini, *Chem. Commun.*, 1996, 2463.
180. M. Ghedini, I. Aiello, A. Crispini, A. Golemme, M. La Deda y D. Pucci, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 1373.
181. M. Micutz, M. Ilis, T. Staicu, F. Dumitrascu, I. Pasuk, Y. Molard, T. Roisnel y V. Circu, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 1151.
182. C. Damm, G. Israel, T. Hegmann y C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 1808.
183. F. Camerel, R. Ziessel, B. Donnio, C. Bourgoigne, D. Guillon, M. Schmutz, C. Iacovita y J.-P. Bucher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 2659.
-

## Introduction

---

184. K. Venkatesan, P. H. J. Kouwer, S. Yagi, P. Muller y T. M. Swager, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 400.
185. V. N. Kozhevnikov, B. Donnio y D. W. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 6286.
186. M.-H. Qi y G.-F. Liu, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 2479.
187. A. Kishimura, T. Yamashita y T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 179.
188. R. Bayón, S. Coco y P. Espinet, *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 1079.
189. A. Kishimura, T. Yamashita, K. Yamaguchi y T. Aida, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 546.
190. D. Pucci, *Liq. Cryst.*, 2011, **38**, 1451.
191. D. Pucci, G. Barberio, A. Bellusci, A. Crispini, M. La Deda, M. Ghedini y E. I. Szerb, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 2457.
192. D. Pucci, A. Crispini, M. Ghedini, E. I. Szerb y M. La Deda, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 4614.
193. D. Pucci, I. Aiello, A. Bellusci, A. Crispini, M. Ghedini y M. La Deda, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 4274.
194. R. Gimenez, A. Belen Manrique, S. Uriel, J. Barbera y J. L. Serrano, *Chem. Commun.*, 2004, 2064.
195. F. Ito y T. Sagawa, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 19785.
196. P.-H. Lanoë, B. Mettra, Y. Y. Liao, N. Calin, A. D'Aléo, T. Namikawa, K. Kamada, F. Fages, C. Monnereau y C. Andraud, *Chem. Phys. Chem.*, 2016, **17**, 2128.
197. E. Cogné-Laage, J.-F. Allemand, O. Ruel, J.-B. Baudin, V. Croquette, M. Blanchard-Desce y L. Jullien, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 1445.
198. M. Göppert-Mayer, *Annalen der Physik*, 2009, **18**, 466.
199. D. M. Friedrich, *J. Chem. Ed.*, 1982, **59**, 472.
200. M. E. Cabay, B. J. Ettl, A. J. Tuite, K. A. Welday y R. S. Mohan, *J. Chem. Ed.*, 2001, **78**, 79.
201. O. A. Turanova, G. G. Garifzyanova y A. N. Turanov, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2010, **80**, 2317.
202. E. Giziroglu, A. Nesrullajev y N. Orhan, *J. Mol. Struct.*, 2014, **1056–1057**, 246.

- 
203. M. J. Mayoral, P. Ovejero, M. Cano y G. Orellana, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 377.
204. I. Sanchez, M. J. Mayoral, P. Ovejero, J. A. Campo, J. V. Heras, M. Cano y C. Lodeiro, *New. J. Chem.*, 2010, **34**, 2937.
205. I. Sanchez, C. Núñez, J. A. Campo, M. R. Torres, M. Cano y C. Lodeiro, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 9653.
206. J. Oeppen y J. W. Vaupel, *Science*, 2002, **296**, 1029.
207. M. Montalti, L. Prodi, E. Rampazzo y N. Zaccheroni, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 4243.
208. X. Li, X. Gao, W. Shi and H. Ma, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 590.
209. L. E. Santos-Figueroa, M. E. Moragues, E. Climent, A. Agostini, R. Martinez-Manez y F. Sancenon, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 3489.
210. L. D. Lavis y R. T. Raines, *ACS Chem. Biol.*, 2008, **3**, 142.
211. O. S. Wolfbeis, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 4743.
212. A. Reisch y A. S. Klymchenko, *Small*, 2016, **12**, 1968.
213. X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir y S. Weiss, *Science*, 2005, **307**, 538.
214. S. Bonacchi, D. Genovese, R. Juris, M. Montalti, L. Prodi, E. Rampazzo y N. Zaccheroni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 4056.
215. V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho y Y. Gogotsi, *Nat. Nano*, 2012, **7**, 11.
216. Y. Rong, C. Wu, J. Yu, X. Zhang, F. Ye, M. Zeigler, M. E. Gallina, I. C. Wu, Y. Zhang, Y.-H. Chan, W. Sun, K. Uvdal y D. T. Chiu, *ACS Nano*, 2013, **7**, 376.
217. C. Wu y D. T. Chiu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 3086.
218. K. Li and B. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6570.
219. K. Trofymchuk, A. Reisch, I. Shulov, Y. Mely y A. S. Klymchenko, *Nanoscale*, 2014, **6**, 12934.
220. L. Petrizza, M. Collot, L. Richert, Y. Mely, L. Prodi y A. S. Klymchenko, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 104164.
221. A. Pedone, E. Gambuzzi, V. Barone, S. Bonacchi, D. Genovese, E. Rampazzo, L. Prodi y M. Montalti, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 12360.
-

## Introduction

---

222. G. Valenti, E. Rampazzo, S. Bonacchi, T. Khajvand, R. Juris, M. Montalti, M. Marcaccio, F. Paolucci y L. Prodi, *Chem. Comm.*, 2012, **48**, 4187.
223. M.-C. Estévez, M. B. O'Donoghue, X. Chen y W. Tan, *Nano Research*, 2009, **2**, 448.
224. E. Oliveira, D. Genovese, R. Juris, N. Zaccheroni, J. L. Capelo, M. M. M. Raposo, S. P. G. Costa, L. Prodi y C. Lodeiro, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 8834.
225. E. Rampazzo, R. Voltan, L. Petrizza, N. Zaccheroni, L. Prodi, F. Casciano, G. Zauli y P. Secchiero, *Nanoscale*, 2013, **5**, 7897.
226. U. A. Gunasekera, Q. A. Pankhurst y M. Douek, *Target. Oncol.*, 2009, **4**, 169.
227. E. Rampazzo, L. Prodi, L. Petrizza y N. Zaccheroni, *Light-responsive nanostructured systems for applications in nanomedicine*, ed. S. Sortino, Springer International Publishing, Cham, Alemania, 2016, pp. 1-28.
228. P. N. Prasad, *Introduction to nanomedicine and nanobioengineering*, John Wiley & Sons, 2012.
229. S. Zanarini, E. Rampazzo, S. Bonacchi, R. Juris, M. Marcaccio, M. Montalti, F. Paolucci y L. Prodi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14208.
230. F. Chi, B. Guan, B. Yang, Y. Liu y Q. Huo, *Langmuir*, 2010, **26**, 11421.
231. B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko y C. J. O'Connor, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 3893.
232. E. Rampazzo, S. Bonacchi, R. Juris, M. Montalti, D. Genovese, N. Zaccheroni, L. Prodi, D. C. Rambaldi, A. Zattoni y P. Reschiglian, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 14605.
233. M. J. Soster, R.; Bonacchi, S.; Genovese, D.; Montalti, M.; Rampazzo, E.; Zaccheroni, N.; Garagnani, P.; Bussolino, F.; Prodi, L.; Marchio, S. , *Int. J. Nanomedicine*, 2012, **7**, 4797.
234. M. Montalti, E. Rampazzo, N. Zaccheroni y L. Prodi, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 28.
235. E. Rampazzo, F. Boschi, S. Bonacchi, R. Juris, M. Montalti, N. Zaccheroni, L. Prodi, L. Calderan, B. Rossi, S. Becchi y A. Sbarbati, *Nanoscale*, 2012, **4**, 824.
236. D. Genovese, M. Montalti, L. Prodi, E. Rampazzo, N. Zaccheroni, O. Tomic, K. Altenhoner, F. May y J. Mattay, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 10975.

237. D. Genovese, S. Bonacchi, R. Juris, M. Montalti, L. Prodi, E. Rampazzo y N. Zaccheroni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 5965.
238. S. Zandarini, E. Rampazzo, L. D. Ciana, M. Marcaccio, E. Marzocchi, M. Montalti, F. Paolucci y L. Prodi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 2260.
239. M.-Y. Jia, Y. Wang, Y. Liu, L.-Y. Niu y L. Feng, *Biosens. Bioelectron.*, 2016, **85**, 515.
240. C. L. Hamon, C. L. Dorsey, T. Özel, E. M. Barnes, T. W. Hudnall y T. Betancourt, *J. Nanopart. Res.*, 2016, **18**, 207.
241. A. Loudet y K. Burgess, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 4891.



2

## Objetivos



### 2. Objetivos

El **objetivo general** del trabajo que se presenta constituye una contribución al desarrollo y conocimiento de nuevos materiales moleculares de incidencia en distintos ámbitos de la sociedad, tanto tecnológicos como clínicos o médicos.

Relacionado con estas directrices, se centra, por una parte, en el diseño, preparación y estudio de materiales moleculares con propiedades cristal líquido y luminiscentes, de amplia potencialidad en dispositivos fotoluminiscentes. Asimismo, y teniendo en cuenta la necesidad del uso de marcadores fotoluminiscentes en dispositivos y terapia médica se centra también en la investigación de diseños y procesos sintéticos *ad hoc* de nuevas nanopartículas luminiscentes.

Los **objetivos específicos** se plantean para cubrir los siguientes bloques:

- I. Cristales líquidos luminiscentes
- II. Nanopartículas luminiscentes

#### I. Cristales líquidos luminiscentes

##### I.1. Síntesis de Metalomesógenos de Ag(I) con ligandos bidentados y polidentados N,N- y N,N,N-dadores del tipo piridilpirazol o dipiridilpirazol alquinoxifenil sustituidos. Estudio de los factores que determinan la optimización de las propiedades cristal líquido y luminiscentes.

Atendiendo a la característica naturaleza emisiva de los compuestos de Ag(I), así como a su versatilidad coordinativa (con ligandos N-dadores), el objetivo actual persigue la consecución de especies bifuncionales cristal líquido y luminiscentes derivadas de la utilización de ligandos N,N-dadores y N,N,N-dadores del tipo piridilpirazol de cadenas extensas en posición 3(5) del core (pirazol). La presencia de éstas se erige como elemento favorable para conseguir mesomorfismo.

## Objetivos

---

Su desarrollo abordará los siguientes aspectos:

### *1.1.1. Mesomorfismo en compuestos catiónicos de Ag(I) con ligandos neutros N,N-dadores del tipo piridil pirazol. Análisis del efecto del contraíón.*

En complejos de estequiometría 1 : 1 (metal : ligando), la presencia de un único ligando con coordinación bidentada determina la necesaria participación de nuevos “elementos” como pueden ser interacciones coordinativas, argentofílicas o Ag- $\pi$ , entre otras, a efectos de completar la esfera coordinativa del centro metálico, lo que puede implicar la formación de variadas geometrías y formas moleculares que ejerzan distinta influencia en las propiedades buscadas.

El análisis de los elementos que conllevan a los mejores resultados mesomórficos y luminiscentes constituye la directriz perseguida en el trabajo propuesto. En particular, se valorará la presencia de diferentes contraiones que satisfagan la carga catiónica, con diferente capacidad coordinativa, geometría y tamaño. En este contexto, también se tendrán en cuenta la mono- o disustitución en el core pirazólico por cadenas alquílicas de creciente extensión y / o asimetría de longitud, junto con el incremento de polaridad generada por la inclusión de grupos de mayor electronegatividad.

De especial interés es la consecución de cristales líquidos esmécticos, lo que plantea comprobar la existencia de un autoensamblaje de unidades moleculares mononucleares a efectos de conseguir la forma elongada característica de las especies “rod-like”.

### *1.1.2. Diseño y preparación de especies cíclicas de Ag(I) con ligandos piridil pirazolato. Determinación de sus propiedades mesomórficas y luminiscentes.*

En esta misma línea, metalomesógenos de Ag(I) derivados de piridilpirazol (en su forma deprotonada), con estructuras cíclicas suponía un reto, dado el fallido intento hasta ahora experimentado en esta búsqueda y atribuido a la probada labilidad del enlace Ag-N en sistemas cíclicos tipo  $[Ag(\text{pirazolato})_n]$  con ligandos portadores de cadenas alquílicas extensas.

La propuesta de utilizar ligandos 5-piridil-3-alcoxifenilpirazolato como sistemas puente entre dos núcleos de plata constituye un nuevo objetivo de trabajo. La presencia de un sustituyente piridilo sobre el core pirazólico en la posición 5- del anillo se postula como estrategia para reforzar y estabilizar el enlace N-Ag-N en los ciclos  $[Ag(\mu\text{-pz}^{\text{py}})]_n$  mediante la participación del nitrógeno piridínico en el enlace con el centro metálico (que potencialmente sería tricordinado). La estabilidad de estos sistemas en disolución será también objeto de estudio.

El análisis de las estructuras logradas, la determinación del comportamiento mesomórfico y naturaleza luminiscente así como el establecimiento de la relación estructura / propiedades constituye la línea de trabajo.

### *1.1.3. Síntesis y estudio de ligandos polidentados N,N,N-dadores dirigido a la consecución de especies portadoras de Ag(I). Determinación de su utilidad como sondas fluorescentes.*

En la búsqueda de especies polinucleares asistidas por ligandos puente, se plantea el diseño y utilización de un nuevo tipo de ligandos polidentados neutros que incluyen, además de las características para una coordinación bidentada, la presencia de un nuevo grupo coordinante.

En este sentido la propuesta se centró en la consecución de nuevos ligandos pirazol alquiloifenilsustituídos conteniendo una doble funcionalización por grupos coordinantes piridina y su coordinación a centros de Ag en una relación estequiométrica 1 : 1. El reto es formar especies, al menos binucleares, asistidas por ligandos puente y / o interacciones argentofílicas, estudiar su potencialidad como materiales mesomórficos y luminiscentes y analizar la influencia de las formas y estructuras moleculares así como de los distintos aniones para saturar la carga de los complejos catiónicos, a efectos de considerar los elementos que optimizan las propiedades.

Adicionalmente, tanto los ligandos N,N,N-dadores como sus correspondientes complejos de plata deben ser proclives a interactuar con centros metálicos externos añadidos, via su

## Objetivos

---

coordinación en el primer caso o su interacción con el grupo piridina en los complejos de Ag.

En consecuencia, el estudio de la esperada variación de la emisión luminiscente al adicionar otros iones metálicos será determinante para establecer su utilidad como sondas fluorescentes especialmente dirigidas hacia la detección de iones pesados y / o contaminantes.

### I.2. Preparación y estudio de nuevos complejos formados por interacción de los ligandos N,N,N-dadores con fragmentos $MX_2$ . Evaluación de la influencia del metal en la estereoquímica molecular. Establecimiento de la relación estructura / propiedades.

En las especies metálicas con estequiometría 1 : 1 (metal : ligando) que se proponen  $MX_2 / L$  (L= N,N,N-dador dipiridilpirazol; M=  $Zn^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) hay que tener en cuenta las distintas variables que influirán en su estereoquímica y naturaleza.

En particular, los ligandos cloruro son susceptibles de actuar fácilmente como grupos puente, lo que también puede ser esperado de los grupos piridina del ligando dipiridilpirazol; que no intervengan en la coordinación bidentada con los centros metálicos. La característica geometría de coordinación planocuadrada en las especies de Pd(II) y Cu(II) o tetraédrica en Zn(II) son también elementos a considerar, con especial mención de las adicionales interacciones M-M, posibles en los derivados de Pd.

Dada la presencia de una única cadena alquílica por ligando, parece necesario que exista autoasociación intermolecular para lograr la anisotropía de forma requerida a efectos de obtener mesomorfismo esméctico.

Establecer las propiedades cristal líquido en relación a las estructuras polinucleares esperadas mediante asociaciones M-M en los derivados de Pd(II) y / o a través de

halógenos o ligandos puente en los compuestos de Cu(II) y Zn(II), respectivamente, constituyen la directriz del trabajo planificado.

**I.3. Diseño, propiedades y estudio de nuevos compuestos organometálicos como materiales cristal líquido, basados en la coordinación del grupo  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$  con ligandos N,N-dadores del tipo pirazol.**

El trabajo se dirige a la consecución de metalomesógenos basados en compuestos organometálicos cuya incidencia hasta ahora ha sido poco relevante. En particular se centra en el desarrollo de nuevos complejos planocuartados de Pd(II) conteniendo el ligando alilo  $\pi$ -coordinado y coligandos N,N-dadores basados en pirazol. De forma específica, la propuesta implica establecer que la deslocalización electrónica del sistema  $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$  coordinado al metal debe ser un elemento determinante para lograr propiedades cristal líquido, que hasta ahora no habían sido encontradas en complejos con ligandos N,N-dadores semejantes unidos a  $\text{PdCl}_2$ .

Para su desarrollo se emplearán, junto al ligando  $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ , coligandos basados en pirazol y portadores de distintos sustituyentes como uno o dos grupos piridina, un sustituyente fenilo o un grupo bromopiridina, lo que permitirá evaluar la influencia de efectos conjugativos e inductivos sobre el mesomorfismo.

**II. Nanopartículas luminiscentes**

El interés generado por el uso de nanopartículas luminiscentes en nanomedicina (terapia y diagnóstico clínico) ha contribuido a abordar en esta tesis un nuevo aspecto de investigación relacionado con el diseño, síntesis y caracterización fotoquímica y morfológica de nuevas nanopartículas luminiscentes de tipo Pluronic.

A estos efectos, y de forma particular, los objetivos marcados se describen en los siguientes puntos

## Objetivos

---

**II.1.** Investigar la capacidad de los compuestos fluorofóricos de tipo borodifluoruro  $\beta$ -dicetonato como precursores de dyes dopantes de una matriz de sílice para la generación de nuevas nanopartículas luminiscentes.

**II.2.** Determinar el procedimiento sintético más apropiado de los basados en la formación de micelas directas a fin de conseguir mayor estabilidad y una homogeneidad más alta en el tamaño de las nanopartículas con menor coste y sin efectos contaminantes, respetando los principios de la química verde.

**II.3.** Establecer a través de la caracterización fotofísica y morfológica de las nuevas nanopartículas la potencialidad de su utilización posterior.

El trabajo propuesto a desarrollar conlleva las siguientes etapas:

1. Incorporación de grupos ácidos en la estructura de fluoróforos tipo borodifluoruro  $\beta$ -dicetonato para facilitar su condensación con grupos alcoxisilano y dar origen a los dyes.
2. Utilización de un proceso sintético “one-pot” para encapsular estos dyes en distintas concentraciones en el interior de micelas del surfactante Pluronic F-127 en medio acuoso y su condensación con la matriz de sílice TEOS para generar nanopartículas luminiscentes con diferente grado de dopaje.
3. Paralelamente se realizará, como método alternativo, un análisis de la efectividad de la utilización de los fluoróforos sin funcionalización trietoxisilano como dyes dopantes de la matriz de sílice TMOS.
4. Estudio y determinación de las propiedades fotofísicas y morfología de las nanopartículas en disolución acuosa.

### 3

Compuestos de Ag(I) basados en  
ligandos heterocíclicos N,N- y  
N,N,N- dados derivados de pirazol  
como soporte de propiedades líquido-  
cristalinas y luminiscentes



### 3. Compuestos de Ag(I) basados en ligandos heterocíclicos N,N- y N,N,N- dadores derivados de pirazol como soporte de propiedades líquido-cristalinas y luminiscentes

#### Introducción

El diseño de ensamblajes moleculares centrados en compuestos de coordinación metálicos es una de las áreas de investigación más desarrolladas durante las últimas décadas en química y en ciencia de materiales.<sup>1-10</sup> Esto se debe al gran número de aplicaciones de los mismos, tales como catálisis,<sup>5</sup> fotoquímica,<sup>12</sup> luminiscencia,<sup>13</sup> sensores,<sup>14</sup> almacenamiento de gases<sup>15, 16</sup> y medicina,<sup>17</sup> entre otros.

Los rasgos del ligando y las características estéricas y electrónicas del ion metálico pueden controlar el ensamblaje molecular. La mayor parte de los iones de metales de transición usualmente presentan entornos geométricos bien definidos (tetraédricos, plano cuadrados, octaédricos...). Sin embargo, **la geometría para los centros metálicos  $d^{10}$  está controlada por factores estéricos**, asegurando, por tanto, una mayor flexibilidad de coordinación. Un control adicional de las organizaciones estructurales también se puede lograr por el uso de **ligandos multidentados**, los cuales pueden puentear a diferentes iones metálicos para construir estructuras con redes flexibles.

La **orientación mutua de los átomos dadores** define la **geometría del ligando**, así como la **direccionalidad coordinativa** y presenta una influencia profunda en la geometría de la estructura global.<sup>3</sup> De hecho, se ha establecido que las propiedades coordinativas de los ligandos y metales juegan un papel importante en el diseño racional de estructuras metal-orgánicas (Metal Organic Frameworks, “MOFs”)<sup>18-22</sup> o polímeros de coordinación (Coordination Polymers, “CPs”), cuyas arquitecturas también se ven influidas por otros factores como el uso de diferentes contraiones, disolventes, relaciones metal-ligando, variaciones en la temperatura.<sup>23-28</sup>

Otro elemento de interés a tener en cuenta en los ensamblajes moleculares es la **existencia de enlaces o interacciones M-M**.<sup>29-31</sup> La atracción entre centros metálicos de configuración  $d^{10}$ , promueve la formación de agregación, la cual ha sido soportada por

evidencias estructurales y espectroscópicas. Dicha atracción familiarmente es llamada metalofilicidad y es de un orden de magnitud comparable a los enlaces de H, si bien en el caso del oro es ligeramente más fuerte que para los agregados de plata, es decir, que comparadas con las interacciones Au-Au, las Ag-Ag son relativamente más débiles. A pesar de ello existen muchos ejemplos de interacciones argentofílicas<sup>32-35</sup> que en la mayor parte de los casos son soportadas por los ligandos.<sup>36-40</sup>

Los complejos de plata(I) han sido de interés, no sólo debido a su rica química que implica un extenso rango de números de coordinación (de dos a seis) y geometrías (lineal, trigonal, tetraédrica, y las menos comunes, piramidal trigonal y octaédrica), sino también a sus usos en catálisis, medicina y como materiales luminiscentes.<sup>41-48</sup> Por otra parte hay que considerar que, en complejos de Ag(I), además de los principales enlaces de coordinación entre el centro metálico y los ligandos X-dadores (X= C, N, S, O), también pueden existir otros contactos débiles como interacciones Ag-Ag, Ag- $\pi$  y  $\pi$ - $\pi$ , lo cual ha dado lugar a interesantes estructuras y propiedades físicas y químicas.<sup>49, 50</sup>

En este contexto, la adaptable geometría de coordinación de Ag(I) combinada con el uso de ligandos puente multidentados ha permitido la utilización de complejos de plata como bloques de construcción de numerosos CPs que generalmente presentan interacciones definidas Ag-Ag.<sup>36, 37, 39, 40, 51, 52</sup>

En relación al análisis de los enlaces Ag-ligando, hay que considerar que el ion Ag(I) es un ácido blando que favorece la coordinación de bases blandas como, por ejemplo, átomos de N insaturados<sup>36, 38-40, 51, 53, 54</sup> y, en este contexto, son conocidos complejos de Ag(I) y ligandos heterocíclicos N-dadores con geometrías y propiedades fotofísicas interesantes,<sup>39, 55-57</sup> así como CPs. En particular, se han descrito numerosos complejos de metales  $d^{10}$  con ligandos tipo pirazol que mostraron una gran diversidad estructural, como ocurre en pirazolatos de Ag(I) para los que se han obtenido dímeros,<sup>58</sup> trímeros,<sup>7, 59-64</sup> tetrameros,<sup>61, 65-67</sup> hexámeros<sup>40</sup> y polímeros monodimensionales.<sup>40, 63, 68, 69</sup>

Por otra parte, al considerar ligandos polidentados relacionados al grupo pirazol, se observa también un cierto desarrollo de los del tipo bispirazol, <sup>70-73</sup> bispirazolil alcanos <sup>74-76</sup> o bispirazolil piridina, <sup>77, 78</sup> que son candidatos adecuados para conectar a metales de transición en agregados. Sin embargo, complejos polinucleares de metales  $d^{10}$  con estos ligandos han sido menos investigados, <sup>40, 79, 80</sup> si bien para Ag(I) se han descrito polímeros de coordinación soportados por ligandos 3,3',4,4'-tetrametilbipirazol, <sup>40, 79, 81</sup> 2,3,5,6-tetrametil-1,4-bis[(3',5'-dimetil-1H -pirazol-4'-il)metilén]benceno, <sup>82</sup> 2,3,5,6-tetrametil-1,4-bis[(3',5'-difeníl-1H -pirazol-4'-il)metilén]benceno, <sup>82</sup> 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-bipirazol <sup>83</sup> 1,4-bis(pirazol-1-ilmetil)benceno, <sup>84</sup> 4,4'-bis(pirazol-1-ilmetil)bifenilo <sup>84</sup> y bispirazolil metano funcionalizados. <sup>85</sup> Por el contrario, hay una extensa química de complejos de Ag(I) con **ligandos pincer** del tipo bispirazolil piridina, que dependiendo de las condiciones de reacción y sustituyentes han dado lugar desde estructuras mononucleares y polinucleares, hasta polímeros de coordinación. <sup>40</sup> (Fig. I3.1). Recientemente ha sido también encontrada esta diversidad en complejos de Ag con ligandos pirazolil fenantrolina, en los que a través de interacciones Ag-Ag se forman especies dinucleares o polímeros unidimensionales. <sup>39</sup>

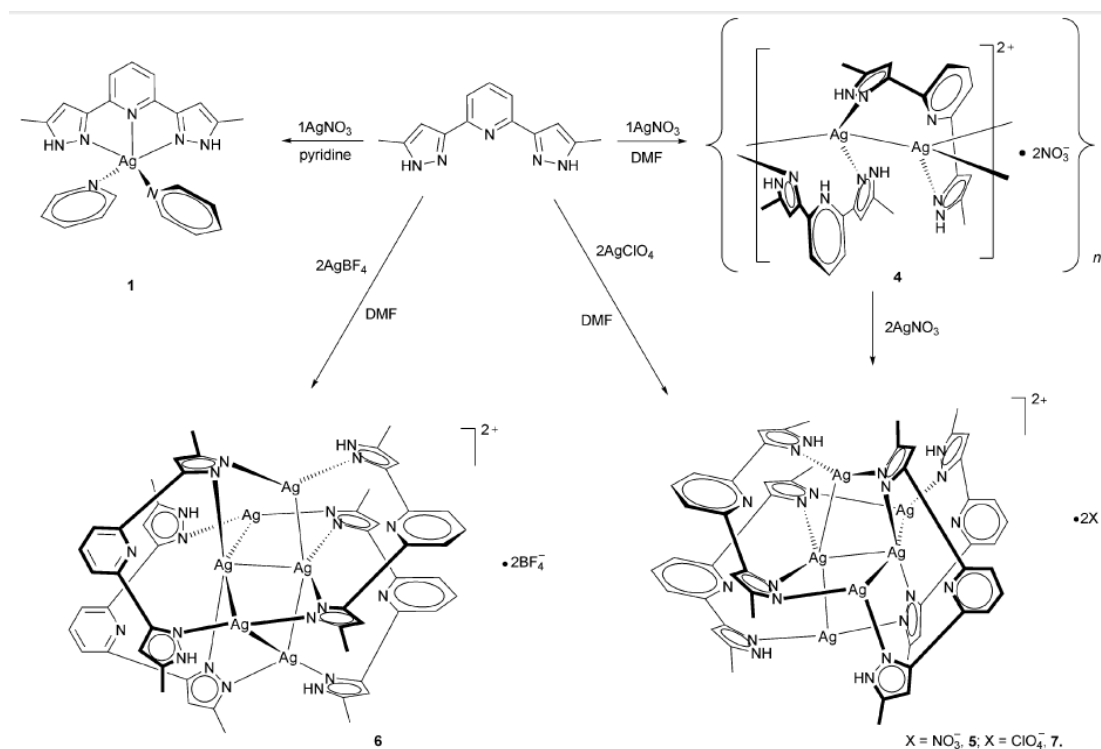


Fig. I3.1 Diversidad estructural de complejos de plata con ligandos del tipo bispirazolil piridina. <sup>40</sup>

### Capítulo 3

---

Dentro de esta misma línea, complejos de Ag(I), con los ligandos polidentados del tipo bispirazolil metano funcionalizados con sustituyentes tioéter han dado lugar a hexámeros que se agregan para formar estructuras cúbicas microporosas.<sup>86</sup> La modificación del ligando mediante la sustitución con grupos metilo en el pirazol o fenilo en el tioéter genera un aumento o disminución de la cavidad, respectivamente.<sup>36</sup>

Contrariamente a este amplio desarrollo de sistemas moleculares conteniendo ligandos tipo pirazolil piridina, la situación inversa, es decir, con ligandos piridilpirazol ha sido menos estudiada, y, particularmente, no se encuentran datos de complejos de plata con ligandos del tipo bispiridilpirazol.

Teniendo en cuenta esta ausencia y los mencionados antecedentes en los que ligandos polidentados pirazolilpiridina generan agregados metálicos de diferentes nuclearidades y características estructurales, el trabajo actual se ha dirigido a investigar nuevos sistemas de plata con ligandos piridil pirazol o bispiridilpirazol con la inclusión adicional de cadenas extensas en los que, a través de una estequiometría 1:1 y posibles interacciones Ag-Ag, Ag- $\pi$  o de enlace de H, es de esperar la formación de diferentes estructuras y / o nuclearidades a efectos de conseguir nuevos materiales bifuncionales (CL luminiscentes) y evaluar la relación estructural con las propiedades logradas.

La inclusión en estos ligandos de cadenas alquílicas extensas es estratégicamente dirigida a la consecución de propiedades cristal líquido en los nuevos sistemas.

En síntesis, la propuesta se centró en la preparación, análisis estructural y determinación de las propiedades de compuestos de Ag(I) y ligandos N,N- y N,N,N-dadores del tipo  $pypz^{R(n)}$ ,  $py^{Br}pz^{R(n)}$ ,  $pz^{R(n)py}$  y  $pypz^{R(n)py}$ .

### 3.1. Metalomesógenos luminiscentes de Ag(I) con ligandos N,N-dadores derivados de pirazol $\text{pypz}^{\text{R(n)}}$ , $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(n)}}$ y $\text{pypz}^{\text{R(n)R(m)}}$ ( $\text{R(n)} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ , $\text{R(m)} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_m\text{H}_{2m+1}$ ).

#### 3.1.1. Introducción, antecedentes y objetivos

##### Antecedentes

Se han descrito ejemplos de “argentomesógenos” (metalomesógenos de plata) conteniendo ligandos monodentados N-dadores. Entre ellos destacan los portadores de dos ligandos tipo estilbazol<sup>87-91</sup> anilina<sup>92</sup> y benzilamina.<sup>93</sup> En particular, son también conocidos algunos casos que incorporan ligandos pirazol mono y di- sustituidos que han mostrado adicionalmente propiedades luminiscentes, sobre los que nuestro grupo ha desarrollado un interesante y extenso trabajo.<sup>6, 94, 95</sup>

También han sido investigados, aunque en menor extensión, metalomesógenos de plata luminiscentes con ligandos bidentados N,N-dadores del tipo 2,2'-bipiridina.<sup>37, 88, 96</sup> Estos compuestos, que mayoritariamente responden a una relación estequiométrica 1 : 2 (metal : ligando) y contraiones OTf o DOS presentaron mesofases columnares y propiedades emisivas.<sup>55, 97</sup> Compuestos relacionados en estequiometría 1 : 1 y contraiones OTf y  $\text{ClO}_4^-$  dieron lugar a CL iónicos.<sup>98</sup> Sin embargo, en estas especies, la luminiscencia es quencheada, tanto en estado sólido como en disolución.<sup>56</sup>

Con ligandos 2,2'-biquinolina di- o hexa- sustituidos también se han obtenido metalomesógenos iónicos de plata con aniones OTf,<sup>99</sup> generando mesofases de naturaleza columnar. En éstos, los cromóforos biquinolina promovieron interesantes propiedades emisivas, tanto en disolución como en estado sólido.

Finalmente se menciona que en nuestro grupo se han sintetizado pirazoles portadores de grupos piridina en posiciones 3- y 1- del anillo del tipo  $\text{Hpz}^{\text{R(n)py}}$  y  $\text{pypz}^{2\text{R(n)}}$ , respectivamente, que han dado lugar a los compuestos de plata líquido-cristalinos  $[\text{Ag}(\text{Hpz}^{\text{R(n)py}})_2][\text{A}]$ ,<sup>100</sup>  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{2\text{R(n)}})_2][\text{A}]$ ,<sup>101</sup> y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{2\text{R(n)}})]_6[\text{A}]^6$  con contraiones (A)

## Capítulo 3

---

$\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ . Todos ellos exhibieron mesomorfismo lamelar y comportamiento luminiscente en disolución en el rango 377-390 nm.

### Consideraciones previas y objetivos específicos

En un trabajo previo se ha descrito la estructura de la especie  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{R}(14)})(\text{NO}_3)]^6$  (Fig. 3.32) en la que la coordinación del grupo  $\text{NO}_3^-$  plano permite la existencia de una interacción Ag- $\pi$  que da lugar a la formación de un dímero de cuatro cadenas periféricas. Sobre esta base se sugiere que, manteniendo el mismo tipo estructural, ligandos monocatenares  $\text{pypz}^{\text{R}(n)}$  deberían contribuir a disminuir las fuerzas intermoleculares en el sólido, conduciendo a temperaturas de fusión más bajas y, por lo tanto, facilitando la formación de la mesofase.

Por otra parte, el empleo de aniones más voluminosos y no coordinativos tipo  $\text{PF}_6^-$  o  $\text{BF}_4^-$  deberían conducir a diferentes estructuras moleculares con una posible segregación de cationes  $[\text{Ag}(\text{N,N})]^+$  y aniones  $\text{PF}_6^-$  o  $\text{BF}_4^-$ , lo que ofrece nuevas posibilidades de comportamiento CL. Adicionalmente, el mesomorfismo debería ser también mejorado mediante la introducción de grupos polares y / o asimetría de sustitución.

Bajo estas consideraciones, en este capítulo se presenta el estudio realizado sobre nuevos compuestos de plata de los tipos  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(n)})(\text{NO}_3)]$  ( $n=12-18$ ),  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(n)})][\text{A}]$  ( $\text{A}=\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ;  $n=12, 16$ ),  $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(n)})(\text{NO}_3)]$  ( $n=12-18$ ) y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(n)\text{R}(m)})(\text{NO}_3)]$  ( $n= 4, m= 16$ ;  $n= 10, m= 16$ ;  $n= 12, m= 14$ ;  $n= 8, m= 18$ ;  $n= 16, m= 18$ ) portadores de ligandos N,N-dadores del tipo piridilpirazol.

La estrategia sintética empleada persigue los siguientes objetivos:

- En primer lugar, analizar la influencia de factores como la longitud de la cadena y la naturaleza del contraion en las propiedades mesomórficas de los compuestos  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(n)})(\text{NO}_3)]$  ( $n=12-18$ ) y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(n)})][\text{A}]$  ( $\text{A}=\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ;  $n=12, 16$ ). Determinar

si en compuestos diméricos la presencia de una única cadena en el ligando conllevaría a una mejora de las propiedades mesomórficas.

- Evaluar el efecto que ejerce la presencia de un grupo polar Br en la periferia molecular sobre el mesomorfismo tanto de los propios ligandos piridilpirazol  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(\text{n})}$  como de sus complejos de plata  $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(\text{n})})(\text{NO}_3)]$  (n=12-18).
- Determinar, teniendo en cuenta la mejora sobre el mesomorfismo que genera la inducción de asimetría molecular,<sup>102, 103</sup> el efecto de la misma en el comportamiento cristal líquido de nuevos ligandos piridilpirazol  $\text{pypz}^{2\text{R}(\text{n})\text{R}(\text{m})}$  portadores de cadenas alquílicas de diferente longitud y de sus complejos relacionados  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{R}(\text{m})})(\text{NO}_3)]$  (n= 4, m= 16; n= 10, m= 16; n= 12, m= 14; n= 8, m= 18; n= 16; m= 18), por comparación con el de complejos relacionados del tipo  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{2\text{R}(\text{n})})(\text{NO}_3)]$ , simétricamente sustituidos.<sup>6</sup>
- En todo caso, estudiar el comportamiento luminiscente de las nuevas especies.

**3.1.2. Estudio sintético y caracterización estructural de los complejos [Ag(pypz<sup>R(n)</sup>)(A)] (A=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; n=12-18) y [Ag(pypz<sup>R(n)</sup>)](A) (A= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, n=12, 16)**

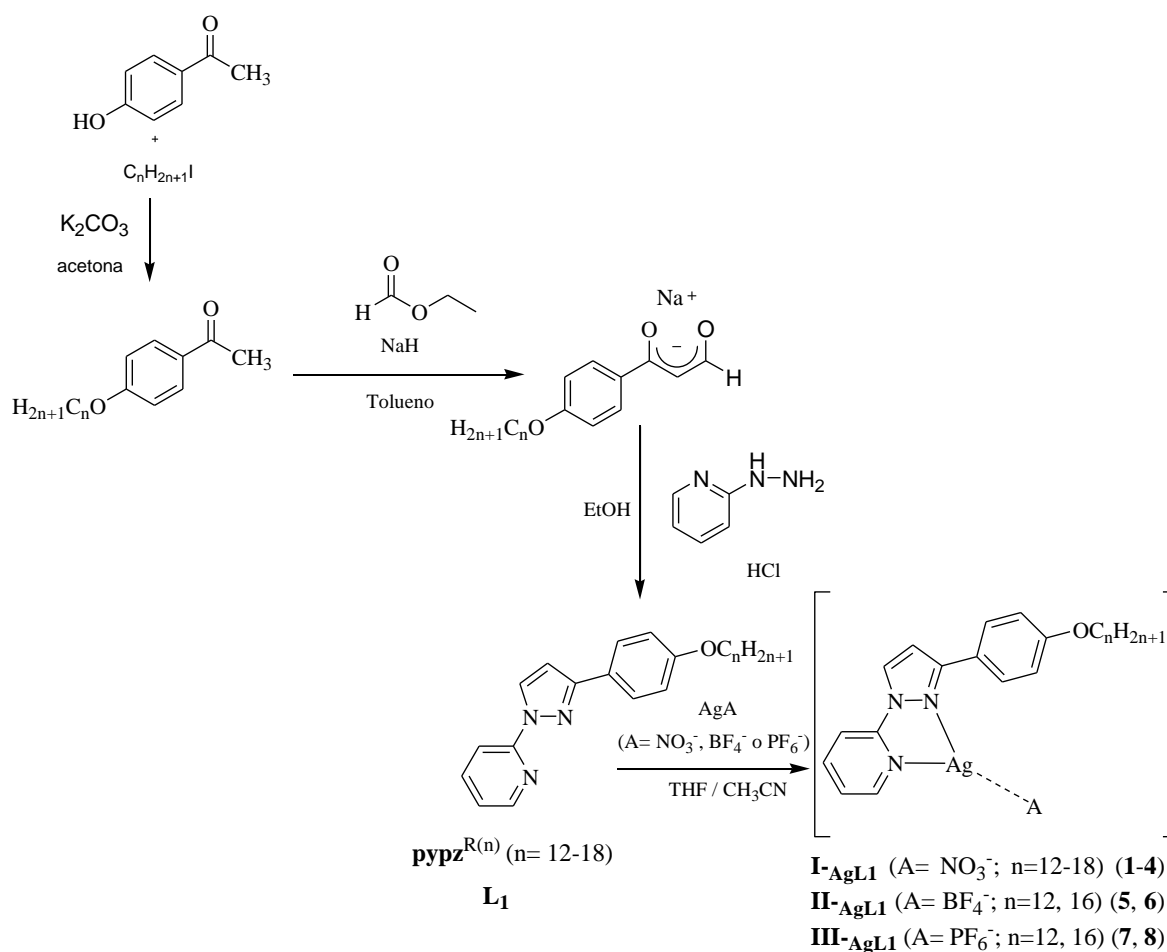
Los ligandos N,N'-dadores del tipo 1-(piridin-2-il)-3(4-alquinoxifenil)pirazol pypz<sup>R(n)</sup> (R(n)= C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>; n= 12-18) (**L1**) fueron sintetizados por reacción de la correspondiente dicetona sódica con 2-hidrazinopiridina de acuerdo con los procedimientos descritos en nuestro grupo de investigación.<sup>104</sup> Dichos ligandos fueron caracterizados mediante las técnicas habituales de IR, <sup>1</sup>H-RMNy microanálisis elemental de C, H y N.

La reacción de estos ligandos con diferentes sales de plata AgA en una relación estequiométrica 1 : 1 (esquema 3.1), ha conducido a la obtención de tres series de complejos del tipo [Ag(pypz<sup>R(n)</sup>)(A)] (A=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; n=12-18, **I-AgL1**) y [Ag(pypz<sup>R(n)</sup>)](A) (A= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, n=12, 16, **II-AgL1** y **III-AgL1**). En la tabla 3.1 se recogen todos los compuestos mencionados junto con la nomenclatura y numeración empleada para un mejor seguimiento de la discusión de los resultados.

**Tabla 3.1** Numeración y nomenclatura de los compuestos estudiados

Compuesto	Serie	A	n	
[Ag(pypz <sup>R(n)</sup> )(A)]	<b>I-AgL1</b>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	12	<b>1</b>
			14	<b>2</b>
			16	<b>3</b>
			18	<b>4</b>
[Ag(pypz <sup>R(n)</sup> )](A)	<b>II-AgL1</b>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	12	<b>5</b>
			16	<b>6</b>
[Ag(pypz <sup>R(n)</sup> )](A)	<b>III-AgL1</b>	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	12	<b>7</b>
			16	<b>8</b>

Los nuevos compuestos fueron caracterizados mediante análisis elemental de C, H, N y por espectroscopías infrarroja y de resonancia magnética nuclear de protón. También se utilizó la espectrometría de masas para la caracterización de [Ag(pypz<sup>R(12)</sup>)(NO<sub>3</sub>)] (**1**), tomado como ejemplo representativo de las tres series.



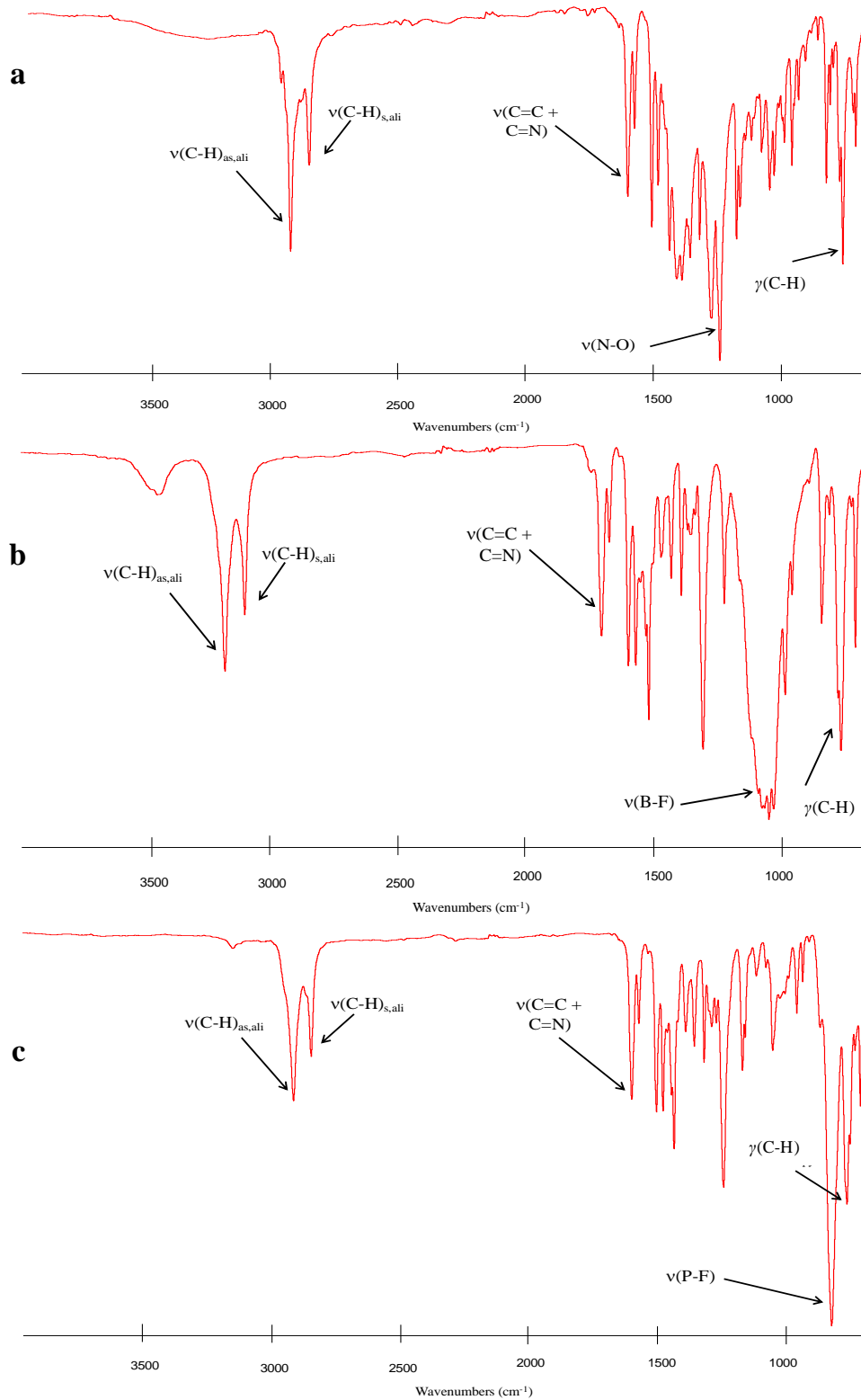
**Esquema 3.1** Síntesis de los compuestos de las series [Ag(pypz<sup>R(n)</sup>)(A)] (A=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; n=12-18) (**I-AgL1**) y [Ag(pypz<sup>R(n)</sup>)]<sup>+</sup>[A<sup>-</sup>] (A= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, n=12, 16) (**II-AgL1** y **III-AgL1**)

### Espectroscopía IR

Los espectros IR de los compuestos **1-8** fueron registrados en estado sólido en la región de 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>. Los valores de las bandas más significativas se recogen en la parte experimental.

En todos los casos los espectros mostraron un patrón semejante en el que se observan las bandas relacionadas a los diferentes grupos constituyentes del ligando (heterociclos piridina y pirazol y sustituyentes alquiloifenil) que, en general, se encuentran

ligeramente desplazadas hacia menores frecuencias con respecto al ligando libre debido al efecto de la coordinación.<sup>104</sup>



**Fig. 3.1** Espectros IR de las especies a)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)})(\text{NO}_3)]$  (**1**), b)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)})][\text{BF}_4]$  (**5**) y c)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)})][\text{PF}_6]$  (**7**), tomados como ejemplos representativos de las tres series.

Los compuestos tipo  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(n)})(\text{NO}_3)]$  (**1-4**) (Fig. 3.1a) muestran una banda alrededor de  $1385 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración  $\nu(\text{N-O})$  del contraión  $\text{NO}_3^-$ , cuyo valor difiere significativamente de los característicos de sales iónicas con dicho anión ( $1405 \text{ cm}^{-1}$ ). Sin embargo, se encuentra en el mismo rango que el observado en complejos relacionados en los que dicho anión se coordina al centro metálico.<sup>105, 106</sup>

En la serie **II-AgL1** (Fig. 3.1b), la presencia de contraión  $\text{BF}_4^-$  se confirma por la aparición de la banda intensa a aproximadamente  $1060 \text{ cm}^{-1}$ , asignada a la vibración  $\nu(\text{B-F})$ , que se ve desplazada con respecto a la del ion libre ( $1080 \text{ cm}^{-1}$ ), efecto probablemente debido a la presencia de interacciones débiles no convencionales.<sup>105, 106</sup>

Por último los compuestos de tipo  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(n)})][\text{PF}_6]$  ( $n= 12, 16$ ) (serie **III-AgL1**) (Fig. 3.1c) presentan una banda alrededor de  $830 \text{ cm}^{-1}$  asignada al ion  $\text{PF}_6^-$  en su forma iónica ( $\nu(\text{P-F})_{[\text{PF}_6]^-} = 840 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>36, 38, 105, 106</sup>

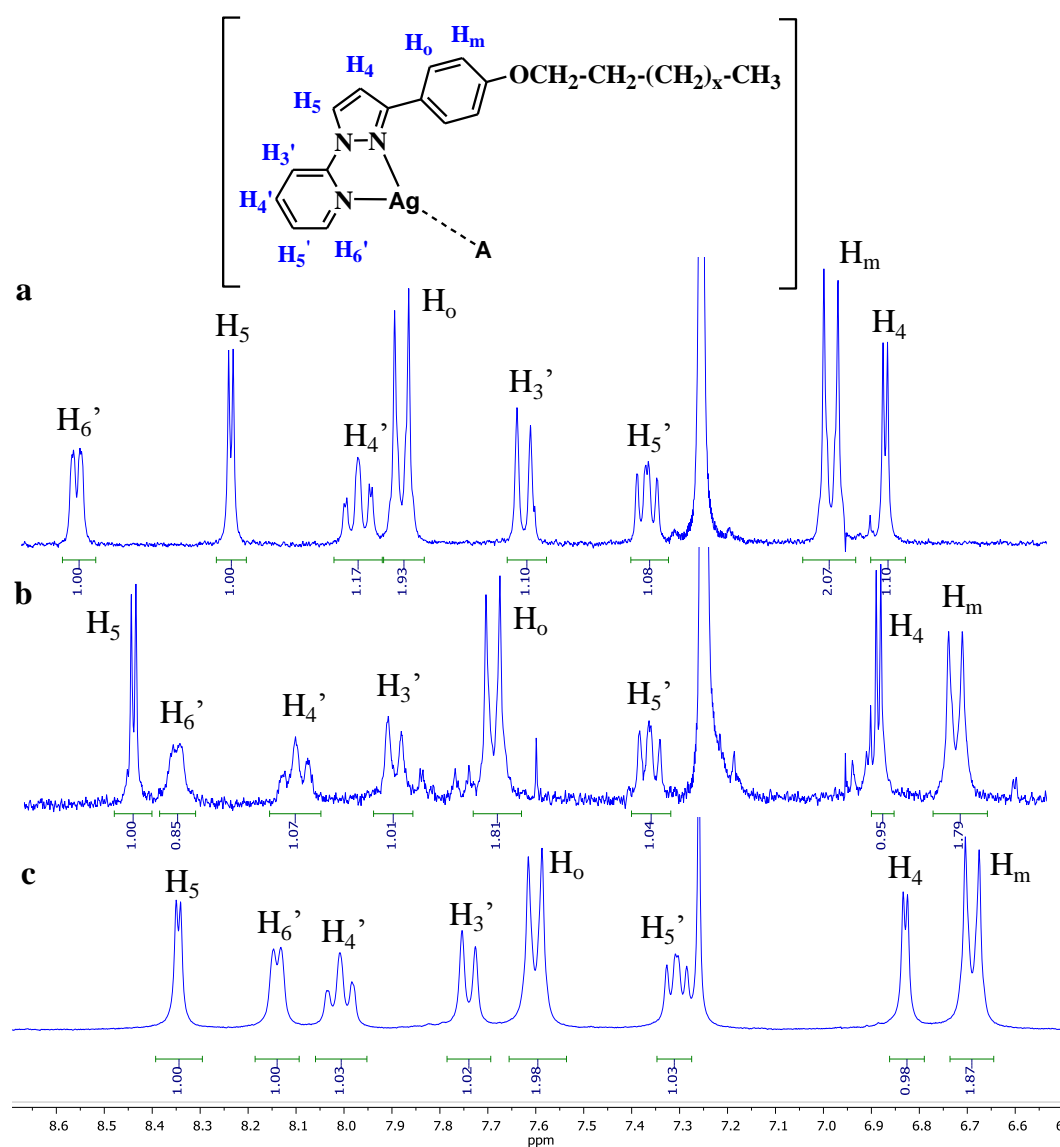
Las medidas de conductividad en disolución de acetona  $10^{-3} \text{ M}$  de ejemplos representativos evidencian la naturaleza neutra de los nitrato- derivados (conductividad de **4**:  $34.5 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) y el comportamiento como electrolitos 1 : 1 en el caso de las especies portadoras de  $\text{BF}_4^-$  (conductividad de **6**:  $100.7 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ).

### Espectroscopia de $^1\text{H}$ -RMN

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de todas las especies **1-8** fueron registrados en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente. En todo caso muestran un patrón semejante con señales correspondientes a los diferentes grupos constituyentes (fenilo, pirazol y piridina, y cadenas alifáticas) (Fig. 3.2). La asignación inequívoca de las señales de los diferentes protones presentes en la estructura se realizó con la ayuda de experimentos

bidimensionales H,H-COSY (Fig. 3.3) y monodimensionales NOESY de irradiación selectiva (Fig. 3.4) que permitieron establecer con claridad las correlaciones existentes en los sistemas estudiados.

En la figura 3.2 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros en la región aromática de las especies portadoras de cadenas de dieciséis átomos de carbono.



**Fig. 3.2** Región aromática de los espectros de <sup>1</sup>H-RMN registrados en CDCl<sub>3</sub> a temperatura ambiente de los compuestos a) [Ag(pypz<sup>R(16)</sup>)(NO<sub>3</sub>)] (3), b) [Ag(pypz<sup>R(16)</sup>)] [BF<sub>4</sub>] (6) y c) [Ag(pypz<sup>R(16)</sup>)] [PF<sub>6</sub>] (8) y nomenclatura usada en la asignación de las señales

En la tabla 3.2 se recogen los valores de los desplazamientos químicos y su asignación para los ligandos libres y los complejos  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})})(\text{A})]$  ( $\text{A}=\text{NO}_3^-$ ;  $n=12-18$ ) y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})})][\text{A}]$  ( $\text{A}=\text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, n=16$ ). Los resultados de los restantes compuestos se recogen en la parte experimental. A efectos de evaluar la influencia que presenta el contraion se han tomado como ejemplos representativos de cada una de las tres series aquellos con cadenas de dieciséis carbonos.

En términos generales, se destaca el desplazamiento de las señales de los protones de la piridina con respecto a las observadas en los ligandos libres, principalmente en el caso de  $\text{H}_6'$ . Este efecto es relacionado a su proximidad con el N del ligando que participa en la coordinación.<sup>104</sup> Por lo tanto, teniendo en cuenta este resultado, junto con el dato bibliográfico de la coordinación bidentada NpzNpy determinada en diferentes tipos estructurales relacionados con ligandos pypz, consideramos que esta forma coordinativa debe estar también presente en nuestros compuestos.

Por otra parte se observa que los espectros de las especies portadoras de aniones  $\text{BF}_4^-$  y  $\text{PF}_6^-$  presentan un patrón de señales análogo que difiere del de los nitrato- derivados, lo cual es manifestado principalmente en la posición de los protones  $\text{H}_6'$ ,  $\text{H}_3'$  y  $\text{H}_4'$  (Fig. 3.2). Adicionalmente, en estas especies (**5-8**) las señales de los protones aromáticos  $\text{H}_o$ ,  $\text{H}_m$  se encuentran visiblemente apantalladas respecto a las de sus homólogos con  $\text{NO}_3^-$ , por lo que es posible considerar que en estos últimos (**1-4**), los fenilos son afectados por coordinación a la plata.

Todo ello indica la existencia de diferencias estructurales entre los nitrato-derivados **I-AgL1** y sus homólogos conteniendo  $\text{BF}_4^-$  (**II-AgL1**) y  $\text{PF}_6^-$  (**III-AgL1**). Así, en los primeros, la implicación de los fenilos a través de interacciones  $\pi$  (manifestada por el desapantallamiento de los protones  $\text{H}_o$  y  $\text{H}_m$ ) es análoga a la encontrada en la especie relacionada  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{2\text{R}(14)})(\text{NO}_3)]$ , en la que existen dímeros mediante interacciones  $\text{Ag}-\pi$ .<sup>6</sup>

### Capítulo 3

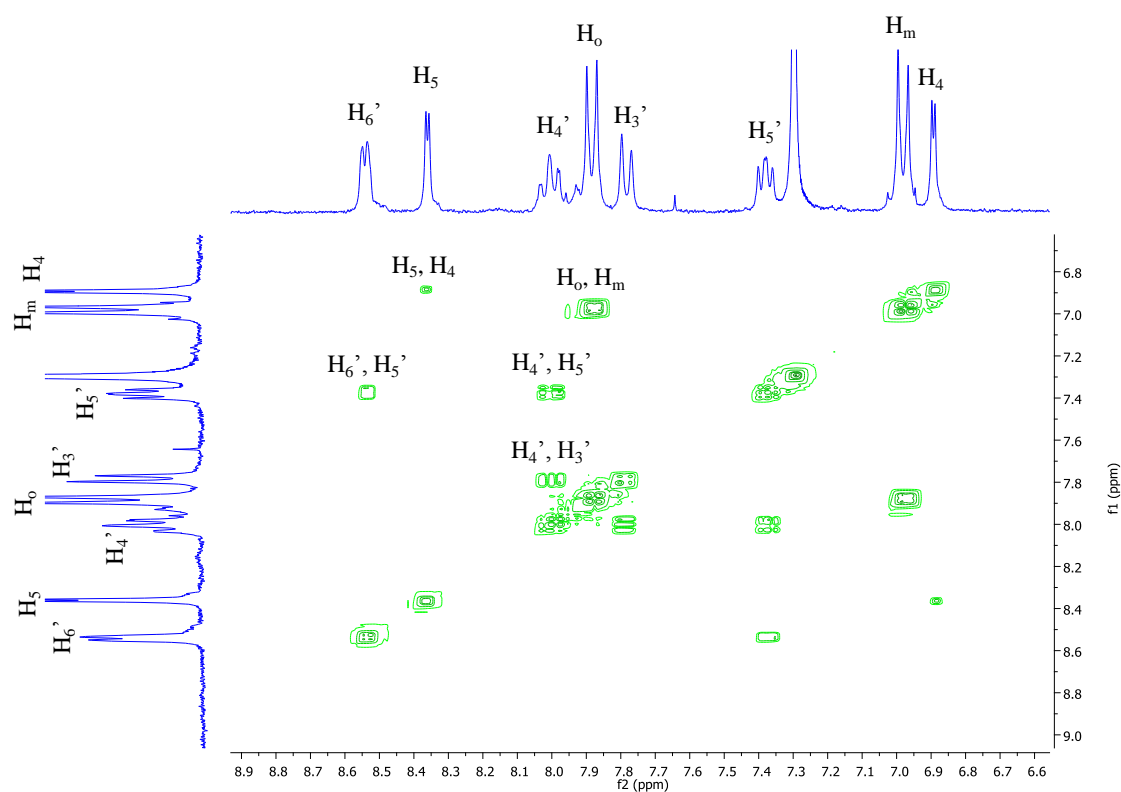
**Tabla 3.2** Señales observadas en los espectros  $^1\text{H}$ - RMN de los compuestos  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(n)})(\text{A})]$  ( $\text{A}=\text{NO}_3^-$ ;  $n=12-18$ ) y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(n)})][\text{A}]$  ( $\text{A}=\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $n=16$ ) y ligandos  $\text{pypz}^{\text{R}(n)}$  ( $n=12-18$ )

A	n	H <sub>6</sub> '	H <sub>5</sub> '	H <sub>4</sub> '	H <sub>3</sub> '	H <sub>5</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>6</sub>	H <sub>m</sub>
[NO <sub>3</sub> ]	12	8.48 (d) 1H <sup>3</sup> J 4.1	7.34 (m) 1H	7.97 (t) 1H <sup>3</sup> J 7.5	7.65 (d) 1H <sup>3</sup> J 8.2	8.25 (d) 1H <sup>3</sup> J 2.0	6.86 (d) 1H <sup>3</sup> J 2.0	8.83 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.5	6.92 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.6
	14	8.54 (d) 1H <sup>3</sup> J 4.1	7.35 (m) 1H	7.93(m) 1H	7.68 (d) 1H <sup>3</sup> J 8.2	8.45 (d) 1H <sup>3</sup> J 2.0	6.81 (d) 1H <sup>3</sup> J 2.0	8.82 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.5	6.92 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.6
	16	8.56 (d) 1H <sup>3</sup> J 4.1	7.37 (m) 1H	7.97(td) 1H <sup>3</sup> J 8.2 <sup>4</sup> J 1.8	7.63 (d) 1H <sup>3</sup> J 8.4	8.24 (d) 1H <sup>3</sup> J 2.8	6.88 (d) 1H <sup>3</sup> J 2.7	8.88 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.8	6.99 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.8
	18	8.55 (d) 1H <sup>3</sup> J 4.0	7.37 (m) 1H	7.97(td) 1H <sup>3</sup> J 8.2 <sup>4</sup> J 1.7	7.63 (d) 1H <sup>3</sup> J 8.3	8.24 (d) 1H <sup>3</sup> J 2.8	6.88 (d) 1H <sup>3</sup> J 2.8	8.88 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.7	6.98 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.7
[BF <sub>4</sub> ]	16	8.36 (d) 1H <sup>3</sup> J 6.0	7.37 (m) 1H	8.11(t) 1H <sup>3</sup> J 6.0	7.90 (d) 1H <sup>3</sup> J 9.0	8.45 (d) 1H <sup>3</sup> J 2.8	6.90 (d) 1H <sup>3</sup> J 2.8	7.74 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.8	6.74 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.9
[PF <sub>6</sub> ]	16	8.14 (d) 1H <sup>3</sup> J 6.0	7.31 (m) 1H	8.01(t) 1H <sup>3</sup> J 6.0	7.74 (d) 1H <sup>3</sup> J 9.0	8.35 (d) 1H <sup>3</sup> J 2.8	6.83 (d) 1H <sup>3</sup> J 2.8	7.62 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.8	6.68 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.9
pypz <sup>R(n)</sup>	12	8.40(ddd) 1H <sup>3</sup> J 4.6 <sup>4</sup> J 2.0 <sup>5</sup> J 0.8	7.16(ddd) 1H <sup>3</sup> J 7.4 <sup>3</sup> J 4.8 <sup>4</sup> J 1.0	7.81 (ddd) 1H <sup>3</sup> J 8.4 <sup>3</sup> J 7.4 <sup>4</sup> J 2.0	8.08 (ddd) 1H <sup>3</sup> J 8.2 <sup>4</sup> J 1.0 <sup>5</sup> J 1.0	8.56 (d) 1H <sup>3</sup> J 2.8	6.71 (d) 1H <sup>3</sup> J 2.6	7.85 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.8	6.96 (d) 2H <sup>3</sup> J 9.0
	14	8.41(ddd) 1H <sup>3</sup> J 4.8 <sup>4</sup> J 2.0 <sup>5</sup> J 1.0	7.17(ddd) 1H <sup>3</sup> J 7.4 <sup>3</sup> J 4.8 <sup>4</sup> J 1.2	7.82 (ddd) 1H <sup>3</sup> J 8.4 <sup>3</sup> J 7.4 <sup>4</sup> J 2.0	8.09 (ddd) 1H <sup>3</sup> J 8.2 <sup>4</sup> J 1.0 <sup>5</sup> J 1.0	8.58 (d) 1H <sup>3</sup> J 2.8	6.72 (d) 1H <sup>3</sup> J 2.8	7.86 (d) 2H <sup>3</sup> J 9.0	6.96 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.8
	16	8.41(ddd) 1H <sup>3</sup> J 4.8 <sup>4</sup> J 2.0 <sup>5</sup> J 1.0	7.17 (ddd) 1H <sup>3</sup> J 7.2 <sup>3</sup> J 4.8 <sup>4</sup> J 1.0	7.78 (ddd) 1H <sup>3</sup> J 8.4 <sup>3</sup> J 7.4 <sup>4</sup> J 2.0	8.08 (ddd) 1H <sup>3</sup> J 8.4 <sup>4</sup> J 1.0 <sup>5</sup> J 1.0	8.56 (d) 1H <sup>3</sup> J 2.8	6.72 (d) 1H <sup>3</sup> J 2.8	7.85 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.8	6.96 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.8
	18	8.41(ddd) 1H <sup>3</sup> J 4.6 <sup>4</sup> J 2.0 <sup>5</sup> J 1.0	7.16(ddd) 1H <sup>3</sup> J 7.2 <sup>3</sup> J 4.8 <sup>4</sup> J 1.0	7.78 (ddd) 1H <sup>3</sup> J 8.4 <sup>3</sup> J 7.4 <sup>4</sup> J 2.0	8.08 (ddd) 1H <sup>3</sup> J 8.4 <sup>4</sup> J 1.0 <sup>5</sup> J 1.0	8.56 (d) 1H <sup>3</sup> J 2.8	6.71 (d) 1H <sup>3</sup> J 2.8	7.85 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.8	6.96 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.8

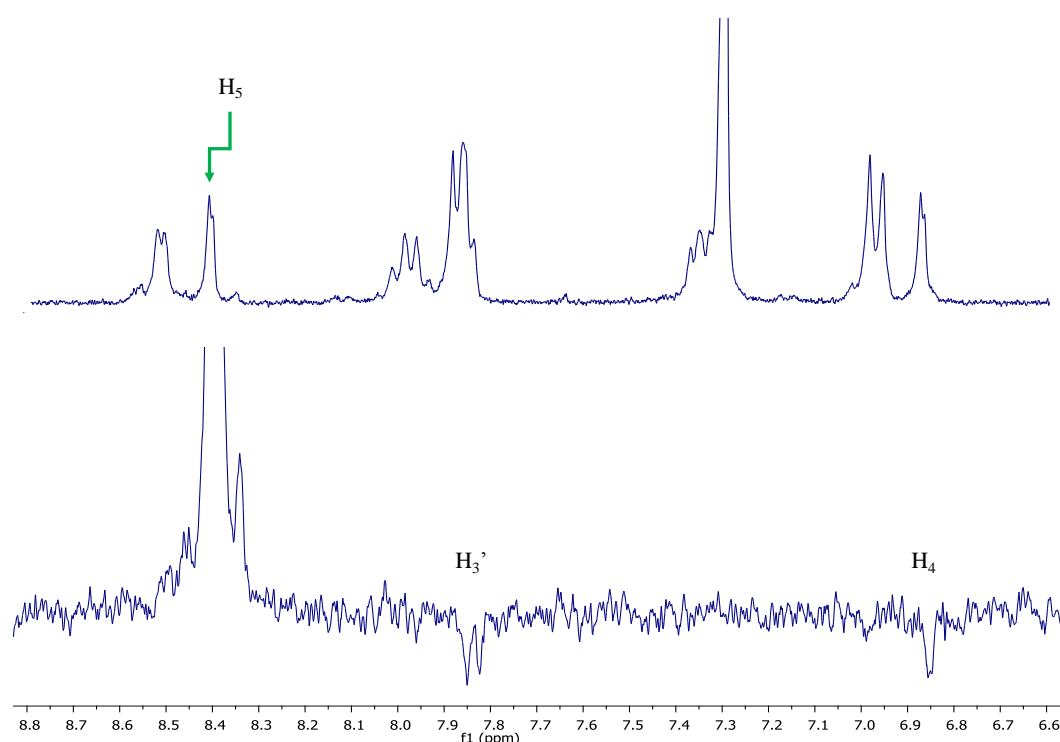
Contrariamente, el apantallamiento de dichos protones en los derivados de las series **II**-AgL1 y **III**-AgL1 ( $\text{BF}_4^-$  y  $\text{PF}_6^-$ ) sugiere que en estos casos no es viable la existencia de interacciones  $\pi$ .

Consecuentemente, y teniendo en cuenta también la naturaleza de los contraiones mencionados, para estas especies iónicas es posible sugerir un entorno sobre el centro de plata producido por la coordinación bidentada del ligando N,N-dador, y potencialmente completado via una interacción Ag-Ag.

En las figuras 3.3 y 3.4 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros 2D H,H-COSY y 1D NOESY selectivo de la especie  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)})(\text{NO}_3)]$  (**1**).



**Fig. 3.3** Correlaciones encontradas en el espectro bidimensional 2D H,H-COSY del derivado  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)})(\text{NO}_3)]$  (**1**).



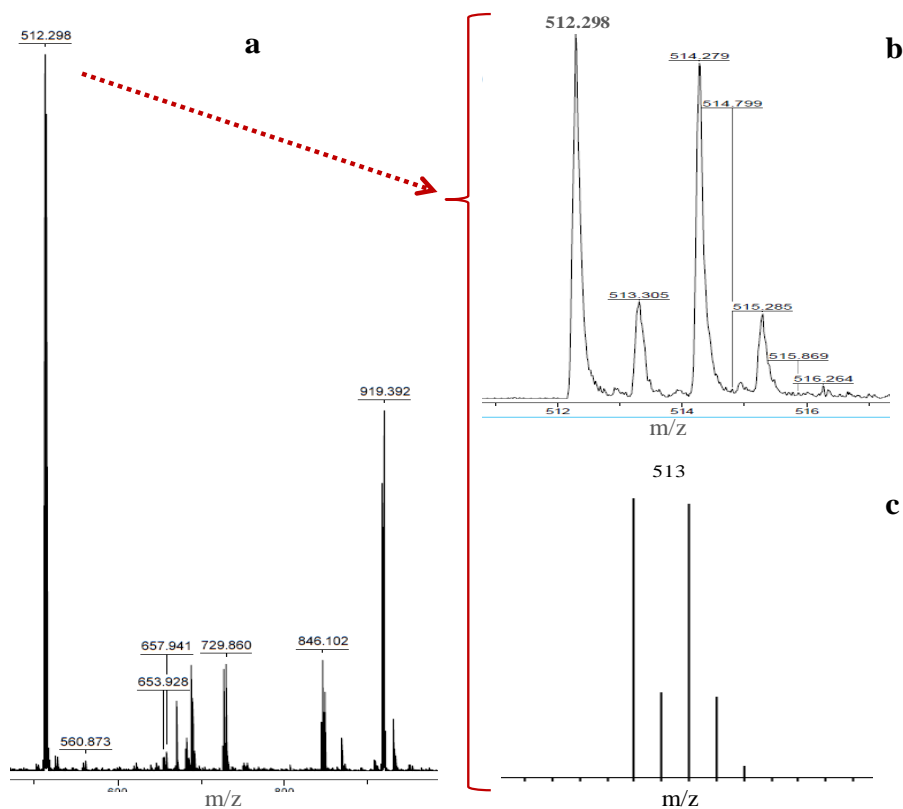
**Fig. 3.4** Espectros monodimensionales de  $^1\text{H}$ -RMN (parte superior) y NOESY selectivo (parte inferior) de  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)})(\text{NO}_3)]$  (**1**) en el que se observa el efecto NOE sobre los protones  $\text{H}_3'$  y  $\text{H}_4$  tras la irradiación selectiva sobre el protón  $\text{H}_5$

### Espectrometría de masas

A efectos de conseguir una mayor información de la estructura y naturaleza de los compuestos investigados, se realizó un estudio por espectrometría de masas de la especie  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)})(\text{NO}_3)]$  (**1**), de nuevo seleccionada como ejemplo. Los espectros fueron registrados mediante la técnica MALDI-TOF, utilizando diclorometano como disolvente y ditranol como matriz (Fig. 3.5).

El espectro en modo positivo muestra dos picos intensos a  $m/z$ : 513 y 919, asignados a los fragmentos  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)})]^+$  y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)})_2]^+$ , respectivamente. El de mayor intensidad (a  $m/z$  513), con una distribución isotópica experimental semejante a la teórica, es coherente con la existencia de la especie  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)})(\text{NO}_3)]$ , mientras que el pico de

mayor relación masa / carga se atribuye a un fragmento de asociación del anterior con el ligando.



**Fig. 3.5** a) Espectro de masas MALDI-TOF de compuesto  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)})(\text{NO}_3)]$  (**1**) en modo positivo. b) Distribución isotópica experimental y c) teórica del pico  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)})]^+$

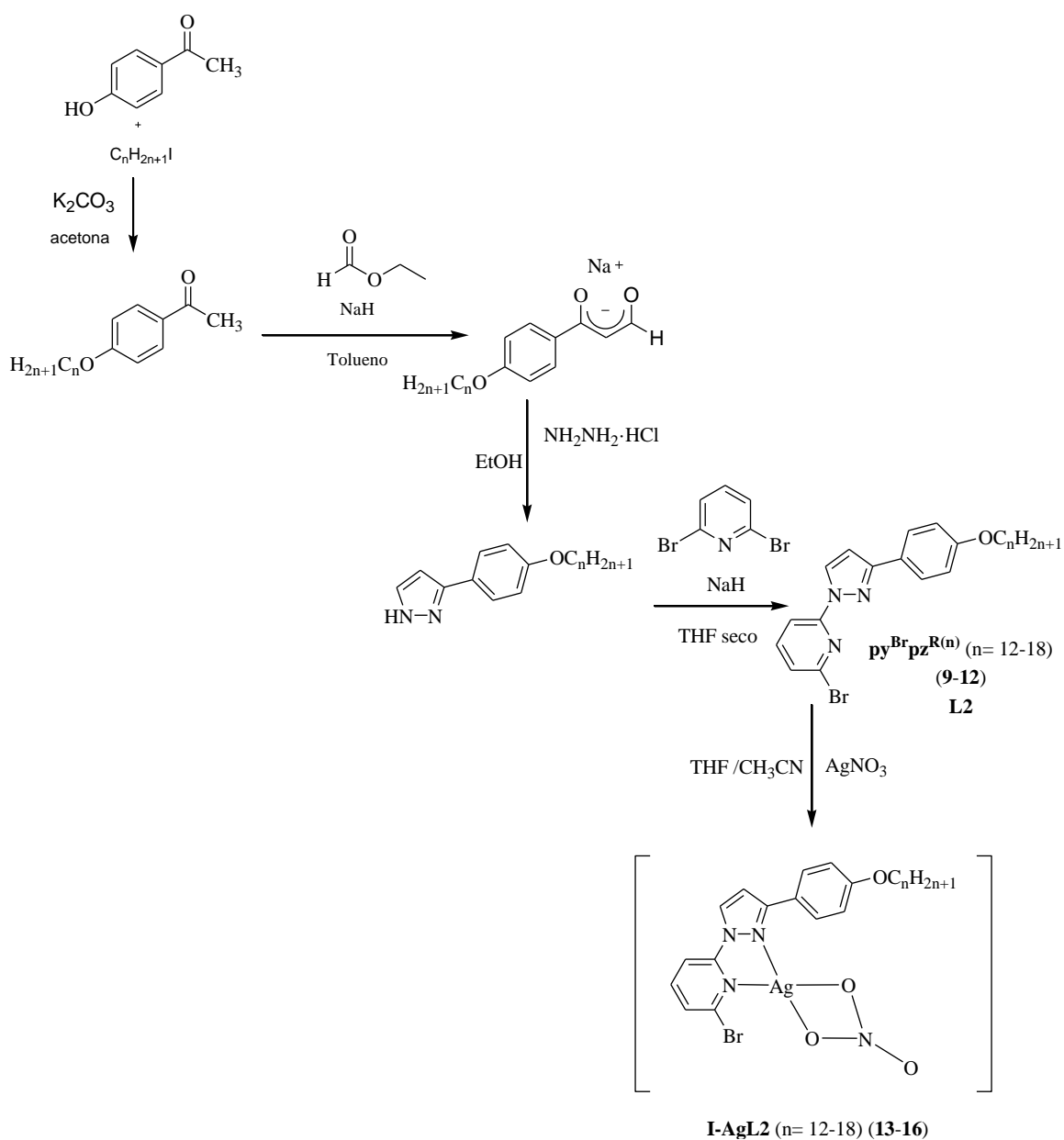
**3.1.3. Estudio sintético y caracterización estructural de los ligandos y complejos del tipo  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(\text{n})}$  y  $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(\text{n})})(\text{A})]$  ( $\text{A}=\text{NO}_3^-$ ;  $\text{n}=12-18$ )**

Los nuevos ligandos **L2**  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(\text{n})}$  (**9-12**) (tabla 3.3), portadores de un sustituyente bromo en la posición 6- de la piridina se prepararon por un procedimiento consistente en la reacción de 3-(4-alkiloxifenil)pirazol  $\text{Hpz}^{\text{R}(\text{n})}$ , sintetizado previamente,<sup>107</sup> con 2,6-dibromopiridina (esquema 3.2).

Los complejos de Ag del tipo  $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(\text{n})})(\text{NO}_3)]$  ( $\text{n}=12-18$ ) (**13-16**) fueron obtenidos por reacción de estos ligandos con  $\text{AgNO}_3$  en una relación estequiométrica 1 : 1 (esquema 3.2). La numeración y nomenclatura de las nuevas especies figura en la tabla 3.3.

**Tabla 3.3** Numeración y nomenclatura de los compuestos estudiados

Compuesto	Serie	n	
$\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(\text{n})}$	<b>L2</b>	12	<b>9</b>
		14	<b>10</b>
		16	<b>11</b>
		18	<b>12</b>
$[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(\text{n})})(\text{NO}_3)]$	<b>I-AgL2</b>	12	<b>13</b>
		14	<b>14</b>
		16	<b>15</b>
		18	<b>16</b>

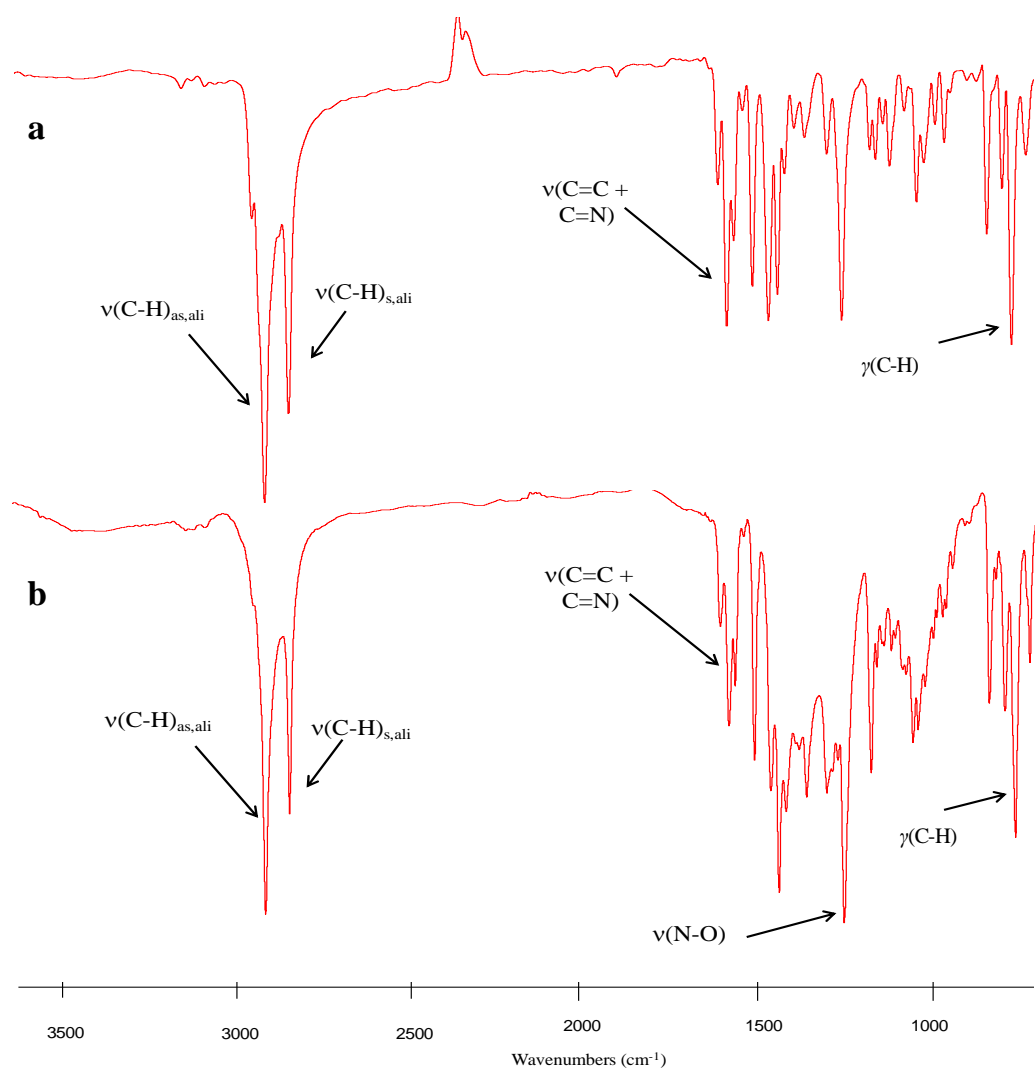


**Esquema 3.2** Síntesis de los ligandos  $py^{Br}pz^{R(n)}$  (**9-12**) y de los compuestos  $[Ag(py^{Br}pz^{R(n)})(A)]$  ( $A=NO_3^-$ ;  $n=12-18$ ) (**13-16**).

Las reacciones se llevaron a cabo en un medio THF / acetonitrilo en ausencia de luz. Todos los nuevos ligandos  $py^{Br}pz^{R(n)}$  (**L2**) y sus compuestos de Ag fueron caracterizados mediante análisis elemental y técnicas espectroscópicas de resonancia magnética nuclear e infrarroja.

**Espectroscopía IR**

Los espectros IR de los nuevos ligandos  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(n)}$  ( $n= 12-18$ ) (**9-12**) fueron realizados en estado sólido directamente sobre el polvo microcristalino y registrados en la región de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ . En todos los casos se observan las bandas características correspondientes a los sustituyentes aromáticos y grupos piridina constituyentes de los compuestos (Fig. 3.6).



**Fig. 3.6** Espectro IR de las especies a)  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(18)}$  (**12**) y b)  $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(18)})](\text{NO}_3)$  (**16**)

De la misma forma que el incremento de la longitud de la cadena alquílica no influye en los valores de las bandas fundamentales, tampoco se han observado modificaciones

significativas por la presencia del bromo en relación con los valores encontrados en los ligandos  $\text{pypz}^{\text{R}(n)}$ .<sup>104</sup>

Respecto a los espectros IR de los nuevos complejos **13-16** (Fig. 3.6b) se observa, de nuevo, un ligero desplazamiento de las bandas a menores longitudes de onda con respecto a las del ligando libre  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(n)}$  (Fig. 3.6a).

En la parte experimental se detallan los valores de las bandas más características de los nuevos ligandos y complejos de plata.

### Espectroscopía $^1\text{H}$ -RMN

Los espectros de las especies  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(n)}$  ( $n=12-18$ ), registrados en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente, muestran las señales correspondientes a los grupos constituyentes (fenilo, pirazol, piridina, y cadenas alifáticas) (Fig. 3.7). La realización de experimentos 1D NOESY selectivo (Fig. 3.8) y 2D H,H-COSY (Fig. 3.9) fueron de utilidad para establecer una asignación inequívoca tanto en los ligandos como en los compuestos relacionados. En la figura 3.7a se presenta a modo de ejemplo el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del ligando  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(18)}$  y en la tabla 3.4 se recogen específicamente los desplazamientos químicos y la asignación correspondiente a los protones de los ligandos  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(n)}$  ( $n=12-18$ ).

Para estos nuevos ligandos se destaca el desplazamiento del protón  $\text{H}_5'$  ligeramente a campos más bajos respecto al observado en los ligandos  $\text{pypz}^{\text{R}(n)}$ ,<sup>104</sup> hecho producido por la presencia del bromo en posición contigua. Contrariamente, los protones  $\text{H}_3'$  y  $\text{H}_4'$ , sufren un desplazamiento hacia campos más altos consistente con un cierto apantallamiento.

Los espectros de los compuestos  $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(n)})(\text{NO}_3)]$  ( $n=12-18$ ) fueron registrados en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente. En la Fig. 3.7b se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de la especie  $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(18)})(\text{NO}_3)]$ . En todos los casos aparecen las señales esperadas debidas a los protones de los grupos constituyentes. Los resultados son recogidos en la tabla 3.4.

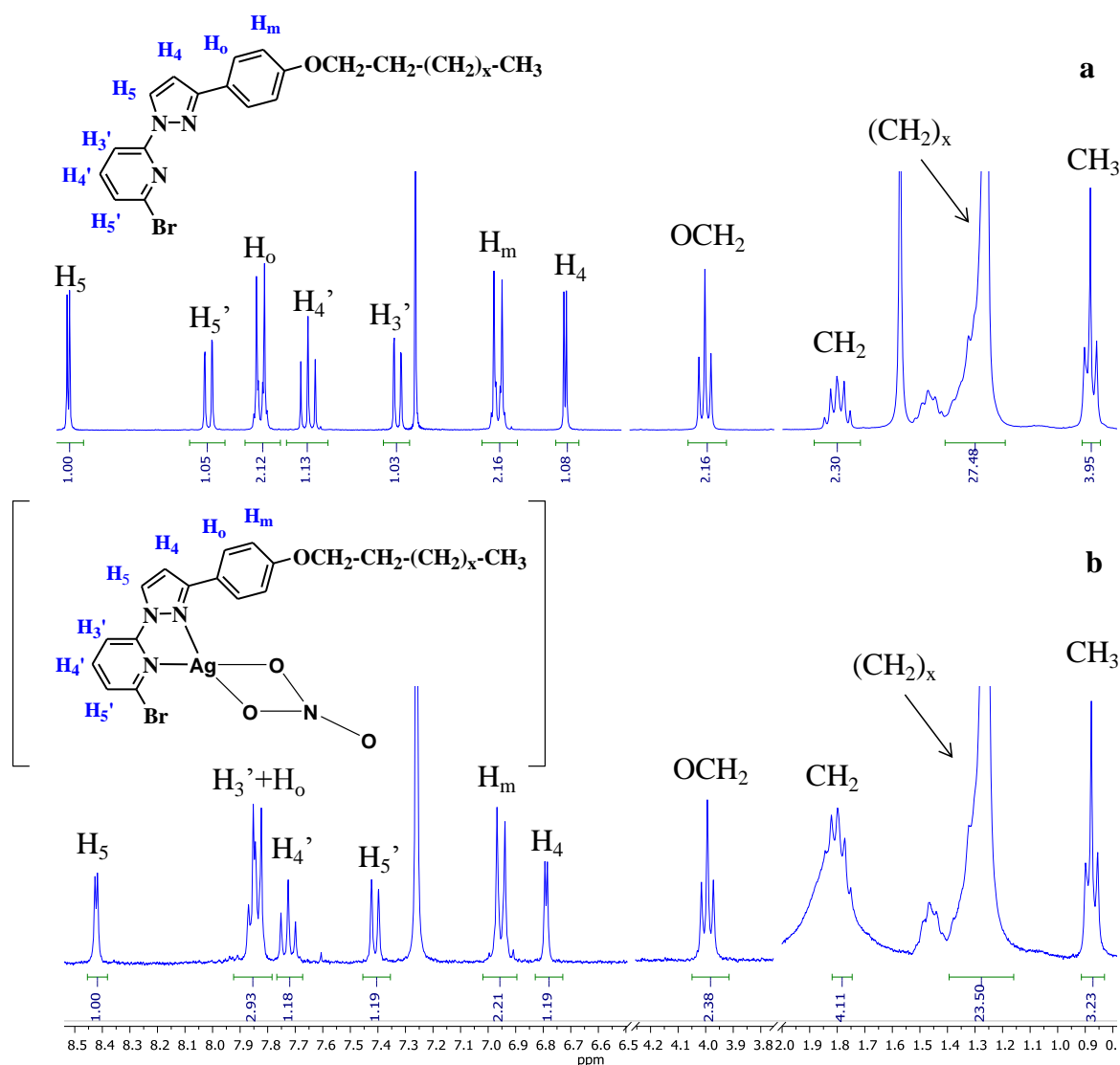
**Tabla 3.4** Señales de  $^1\text{H}$ -RMN de los nuevos ligandos  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(\text{n})}$  (**9-12**) y compuestos de plata  $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(\text{n})})(\text{NO}_3)]$  (n= 12-18) (**13-16**)

	n	$\text{H}_5'$	$\text{H}_4'$	$\text{H}_3'$	$\text{H}_5$	$\text{H}_4$	$\text{H}_o$	$\text{H}_m$
$\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(\text{n})}$	<b>12</b>	8.02 (d) 1H $^3J$ 7.5	7.65 (t) 1H $^3J$ 9.0	7.33 (d) 1H $^3J$ 9.0	8.53 (d) 1H $^3J$ 3.0	6.72 (d) 1H $^3J$ 3.0	7.83 (d) 2H $^3J$ 9.0	6.96 (d) 2H $^3J$ 9.0
	<b>14</b>	8.03 (d) 1H $^3J$ 9.0	7.65 (t) 1H $^3J$ 9.0	7.33 (d) 1H $^3J$ 9.0	8.52 (d) 1H $^3J$ 3.0	6.72 (d) 1H $^3J$ 3.0	7.83 (d) 2H $^3J$ 9.0	6.95 (d) 2H $^3J$ 9.0
	<b>16</b>	8.04 (d) 1H $^3J$ 9.0	7.66 (t) 1H $^3J$ 9.0	7.34 (d) 1H $^3J$ 9.0	8.54 (d) 1H $^3J$ 3.0	6.72 (d) 1H $^3J$ 3.0	7.84 (d) 2H $^3J$ 9.0	6.97 (d) 2H $^3J$ 9.0
	<b>18</b>	8.03 (d) 1H $^3J$ 9.0	7.66 (t) 1H $^3J$ 9.0	7.33 (d) 1H $^3J$ 9.0	8.52 (d) 1H $^3J$ 3.0	6.72 (d) 1H $^3J$ 3.0	7.83 (d) 2H $^3J$ 9.0	6.96 (d) 2H $^3J$ 9.0
$[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(\text{n})})(\text{NO}_3)]$	<b>12</b>	7.43 (d) 1H $^3J$ 9.0	7.78(m) 3H	7.86 (d) 1H $^3J$ 9.0	8.46 (d) 1H $^3J$ 3.0	6.83 (d) 1H $^3J$ 3.0	7.78(m) 3H	6.88 (d) 2H $^3J$ 9.0
	<b>14</b>	7.43 (d) 1H $^3J$ 9.0	7.74 (t) 1H $^3J$ 9.0	7.82(m) 3H	8.41 (d) 1H $^3J$ 3.0	6.81 (d) 1H $^3J$ 3.0	7.82(m) 3H	6.95 (d) 2H $^3J$ 9.0
	<b>16</b>	7.41 (d) 1H $^3J$ 9.0	7.73 (t) 1H $^3J$ 9.0	7.85(m) 3H	8.42 (d) 1H $^3J$ 3.0	6.80 (d) 1H $^3J$ 3.0	7.85(m) 3H	6.95 (d) 2H $^3J$ 9.0
	<b>18</b>	7.43 (d) 1H $^3J$ 9.0	7.74 (t) 1H $^3J$ 9.0	7.82(m) 3H	8.40 (d) 1H $^3J$ 3.0	6.81 (d) 1H $^3J$ 3.0	7.82(m) 3H	6.95 (d) 2H $^3J$ 9.0

En términos generales, se destaca el desplazamiento de las señales de los protones de la piridina con respecto a las observadas en los ligandos libres como resultado de la coordinación del ligando. Por el contrario, los desplazamientos correspondientes a los protones aromáticos no presentan variaciones significativas respecto a los de los ligandos libres, lo cual apoya la inexistencia en estos casos de interacciones en las que estén involucrados los anillos fenilo, al contrario de lo que se ha encontrado para los compuestos análogos sin el sustituyente Br.

Además, también se han observado variaciones significativas en los desplazamientos de los protones del core de los bromo- derivados (**13-16**) respecto a los de complejos

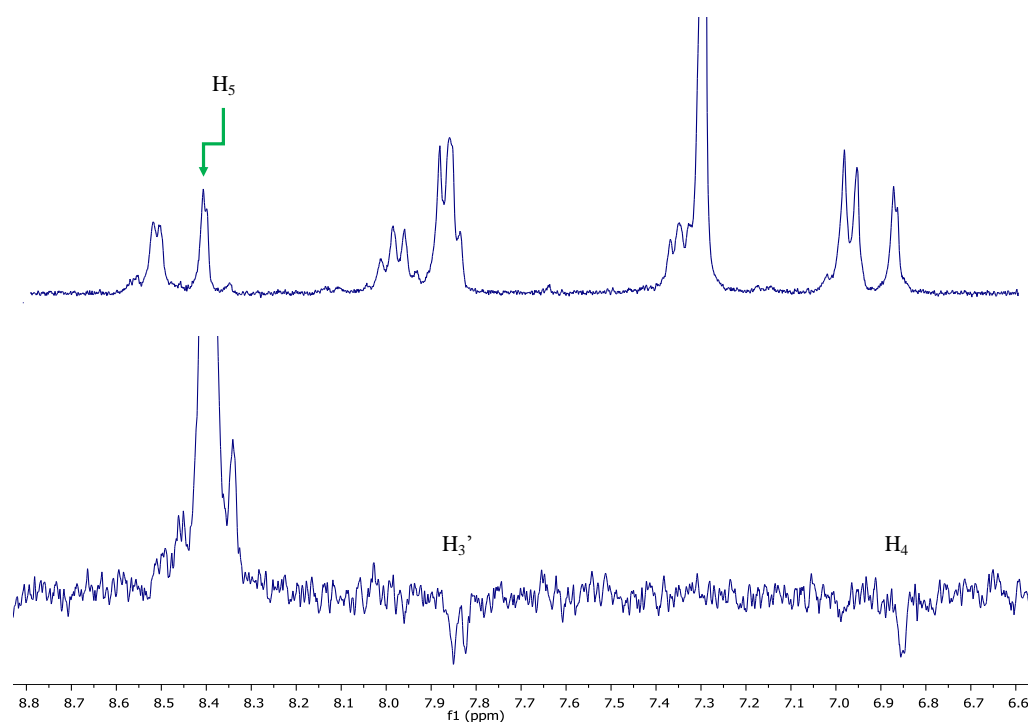
relacionados  $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(\text{n})})(\text{NO}_3)]$  (**1-4**). En particular, los protones  $\text{H}_5$  y  $\text{H}_3'$  de las nuevas especies aparecen desapantallados, mientras las señales asignadas a los protones  $\text{H}_4'$ , se desplazan a campos más altos que las de sus homólogos sin sustitución de Br, constituyendo estas variaciones un reflejo de los efectos electrónicos producidos por la presencia del sustituyente Br.



**Fig. 3.7** Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN registrados en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente de a) ligando  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(\text{n})}$  (**11**) y b) compuesto  $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(\text{n})})(\text{NO}_3)]$  (**15**) y nomenclatura usada en la asignación de las señales para los dos tipos de especies.

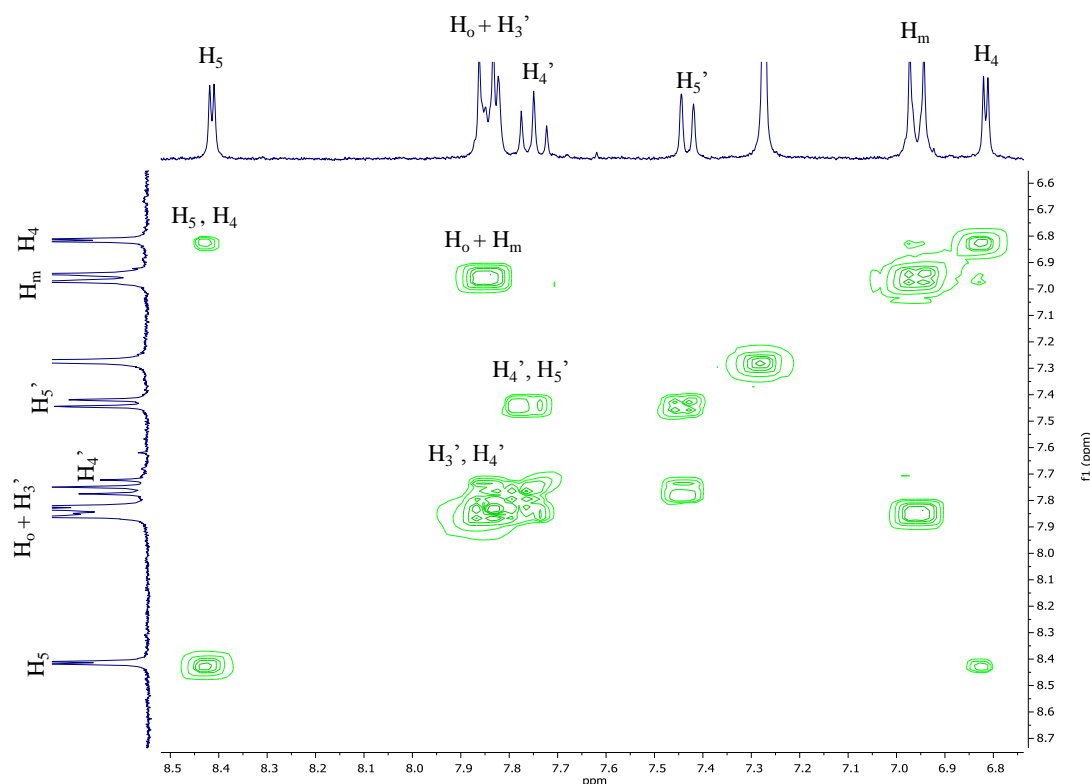
En todos los casos (tanto para ligandos como para complejos) la ausencia de la de la señal correspondiente al  $\text{H}_6'$  confirma la sustitución de este protón por un átomo de Br.

Por otra parte, la irradiación selectiva sobre el protón  $H_5$  de los nuevos ligandos (**9-12**) no generó efecto NOE sobre ningún otro protón presente en la estructura del ligando. Este hecho podría explicarse al considerar la existencia de giro libre del sustituyente piridina en disolución, que sería responsable de que ningún protón de dicha estructura ocupe una posición fija en el espacio. Sin embargo la coordinación a centros de plata para formar las especies  $[Ag(py^{Br}pz^{R(n)})(NO_3)]$  (**13-16**) resulta efectiva en el anclaje del grupo piridina, que participa de forma activa en la coordinación, de tal forma que en estos derivados metálicos los protones  $H_5$  y  $H_3'$  se encuentran lo suficientemente próximos en el espacio como para producirse un efecto NOE considerable en  $H_3'$  tras la irradiación de  $H_5$  (Fig. 3.8).



**Fig. 3.8** Espectros monodimensionales de  $^1H$ - RMN (parte superior) y NOESY selectivo (parte inferior) de la especie  $[Ag(py^{Br}pz^{R(18)})(NO_3)]$  (**16**) en el que se observa el efecto NOE sobre los protones  $H_3'$  y  $H_4$  tras la irradiación selectiva sobre el protón  $H_5$

Los espectros H,H-COSY de las especies  $[Ag(pypz^{R(n)})(NO_3)]$  confirmaron la asignación protónica propuesta (Fig. 3.9).



**Fig. 3.9** Espectro bidimensional H,H-COSY de la especie  $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(18)})(\text{NO}_3)]$  (**16**) y correlaciones encontradas entre los diferentes protones de la estructura

### 3.1.3.1. Estructura cristalina del ligando $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(18)}$

Con el objetivo profundizar en la caracterización estructural de los nuevos ligandos y de sus complejos de plata se intentó reiteradamente lograr cristales adecuados de ambos tipos de especies para la resolución de su estructura cristalina. Sin embargo, esto solo fue posible para el caso del ligando  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(18)}$  (**12**), cuyos cristales fueron logrados mediante lenta evaporación de una disolución en diclorometano.

El compuesto cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial  $Pc$ , con una molécula por unidad asimétrica. La Fig. 3.10 muestra una representación ORTEP de la estructura molecular, mientras que la tabla 3.5 recoge las distancias y ángulos de enlace más significativos.

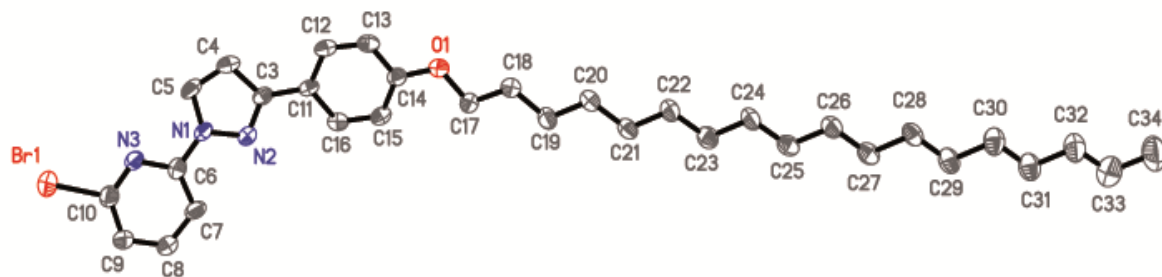


Fig. 3.10 Representación ORTEP de la estructura del ligando  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(18)}}$  (12)

Tabla 3.5 Distancias y ángulos de enlace más significativos para el compuesto  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(18)}}$  (12)

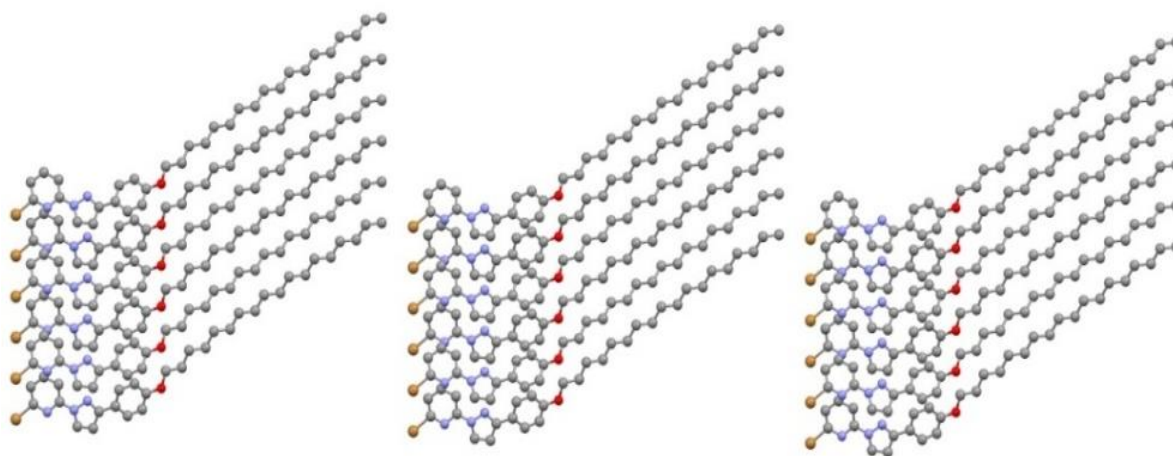
N1 – N2	1.363(2)	N1 – N2 – C3	105.8(5)
N1 – C5	1.355(8)	N2 – C3 – C4	110.6(6)
N2 – C3	1.314(8)	C3 – C4 – C5	105.0(6)
C3 – C4	1.43(2)	N2 – N1 – C5	111.0(5)
C4 – C5	1.36(7)	N1 – C5 – C4	107.5(6)
N1 – C6	1.382(9)	N1 – C6 – C7	120.4(6)
C6 – C7	1.39(2)	N1 – C6 – N3	115.3(5)
C7 – C8	1.38(2)	N2 – C3 – C11	122.1(5)
C8 – C9	1.36(2)	C4 – C3 – C11	127.3(6)
C9 – C10	1.375(9)		
N3 – C10	1.336(9)		
N3 – C6	1.337(8)		
C10 – Br	1.911(7)		
C3 – C11	1.461(9)		

Las distancias de enlace en los grupos pirazol, piridilo y fenilo evidencian un sistema  $\pi$  deslocalizado (tabla 3.5), hecho probado en otros ligandos relacionados. El anillo fenilo se encuentra ligeramente girado respecto al del pirazol, con un ángulo diedro de  $14.2(3)^\circ$ , mientras que el grupo piridilo es prácticamente coplanar con el anillo pirazol (ángulo diedro de  $4.2(3)^\circ$ ). El átomo de N del grupo piridilo y los átomos de N del pirazol se encuentran en una disposición relativa *trans*, como ya se ha observado en los pirazoles sustituidos en posición 1 con un grupo piridilo, con objeto de minimizar las repulsiones entre los pares solitarios de electrones de los átomos de nitrógeno.<sup>108</sup>

La cadena lateral situada en posición 4 del grupo fenilo muestra los característicos parámetros correspondientes a enlaces sencillos (valor medio:  $d(\text{C} - \text{C}) = 1.51(2) \text{ \AA}$ ;  $\angle(\text{C} -$

C – C): 113.5(2) °). La cadena se localiza prácticamente en el plano del anillo bencénico (ángulo con la normal al plano de 83.4(2)°).

El empaquetamiento molecular se puede describir como una organización laminar y columnar. No obstante, en éste no se han encontrado interacciones intermoleculares significativas. En la Fig. 3.11 se observa el empaquetamiento a través del eje *b*.



**Fig. 3.11** Empaquetamiento de py<sup>Br</sup>pz<sup>R(18)</sup> (**12**) a través del eje *b*

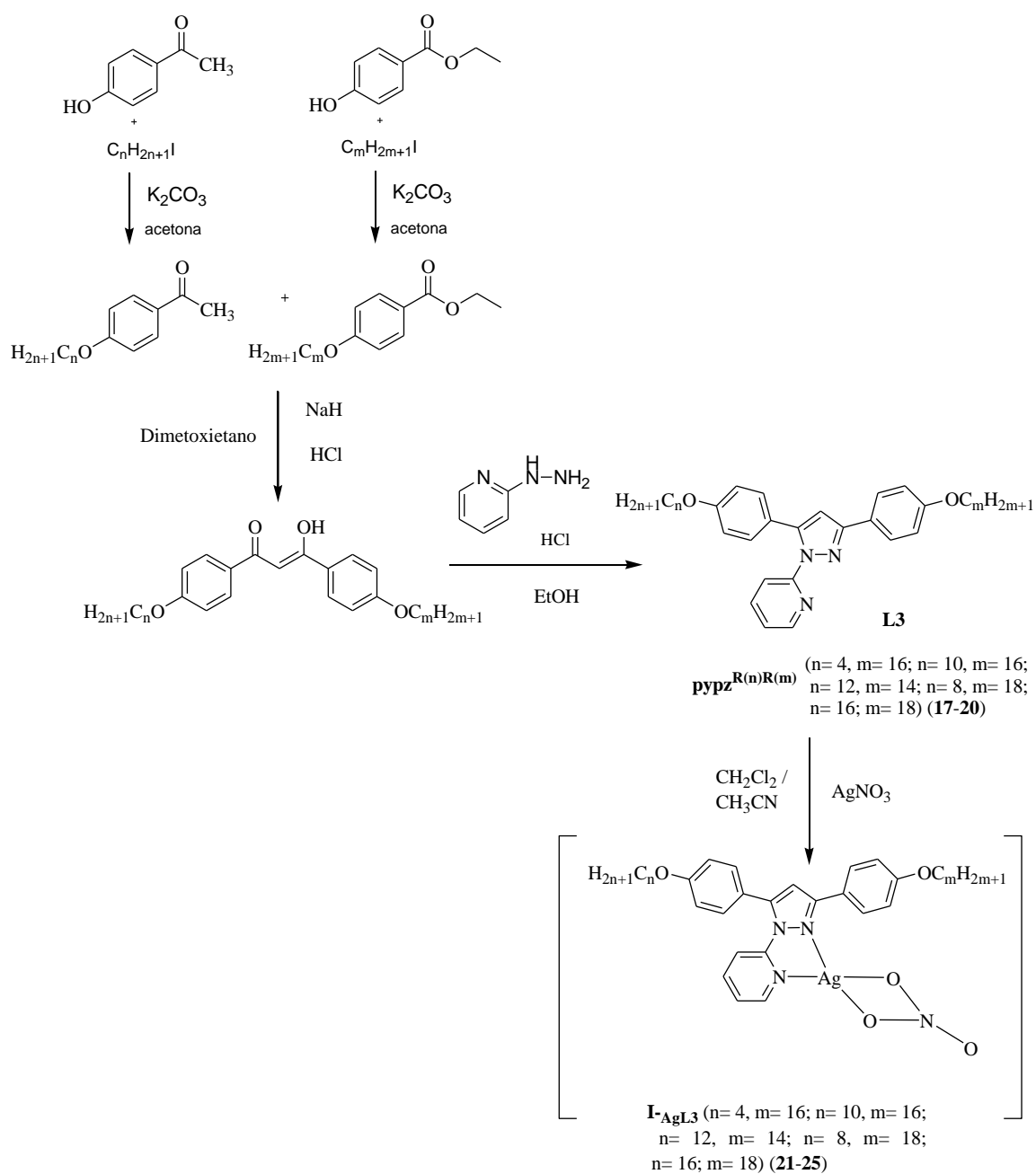
**3.1.4. Estudio sintético y caracterización estructural de los ligandos y complejos del tipo  $\text{pypz}^{\text{R(n)R(m)}}$  y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R(n)R(m)}})(\text{A})]$  ( $\text{A}=\text{NO}_3^-$ ;  $n=4, m=16$ ;  $n=10, m=16$ ;  $n=12, m=14$ ;  $n=8, m=18$ ;  $n=16, m=18$ )**

Los nuevos ligandos 3,5- alquinoxifenil sustituidos (**17-20**), portadores de cadenas alifáticas de diferente extensión  $\text{pypz}^{\text{R(n)R(m)}}$  ( $n=4, m=16$ ;  $n=10, m=16$ ;  $n=8, m=18$ ;  $n=16, m=18$ ) (**L3**) fueron preparados según un procedimiento análogo al de las especies relacionadas simétricamente sustituidas,<sup>108-110</sup> descrito en la parte experimental.

Los complejos del tipo  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R(n)R(m)}})(\text{A})]$  ( $\text{A}=\text{NO}_3^-$ ;  $n=4, m=16$ ;  $n=10, m=16$ ;  $n=12, m=14$ ;  $n=8, m=18$ ;  $n=16, m=18$ ) (**21-25**) se sintetizaron por reacción de los correspondientes ligandos con nitrato de plata en estequiometría 1 : 1 (esquema 3.3). Todo el proceso sintético se lleva a cabo bajo atmósfera de nitrógeno y en ausencia de luz. Transcurrido el tiempo de reacción la mezcla se concentra y se mantiene a 2°C hasta que se observa la aparición de un precipitado blanco que se recristaliza en una mezcla THF / hexano, se filtra a vacío y se lava con hexano. Los productos finales fueron solubles en los disolventes orgánicos comunes ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ) y conservados a 4°C en ausencia de luz. En la tabla 3.6 se presenta la nomenclatura y numeración escogida para los compuestos estudiados.

**Tabla 3.6** Nomenclatura y numeración de las especies estudiadas

Compuesto	Serie	A	n	m	
$\text{pypz}^{\text{R(n)R(m)}}$	<b>L3</b>	-	4	16	<b>17</b>
			10	16	<b>18</b>
			8	18	<b>19</b>
			16	18	<b>20</b>
$[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R(n)R(m)}})(\text{A})]$	<b>I-AgL3</b>	$\text{NO}_3^-$	4	16	<b>21</b>
			10	16	<b>22</b>
			12	14	<b>23</b>
			8	18	<b>24</b>
			16	18	<b>25</b>



**Esquema 3.3** Esquema sintético para la obtención de los ligandos pypz<sup>R(n)R(m)</sup> (**17-20**) y los compuestos [Ag(pypz<sup>R(n)R(m)</sup>)(NO<sub>3</sub>)] (**21-25**)

### Espectroscopía IR

Los espectros IR de los nuevos ligandos **17-20** (Fig. 3.12a) y compuestos **21-25** (Fig. 3.12b) fueron registrados en pastilla de KBr en la región de 4000 y 400 cm<sup>-1</sup>. No se han

encontrado diferencias significativas con los observados en las especies análogas con ligandos simétricamente sustituidos, por lo que la presencia de diferentes longitudes de cadena en los sustituyentes no afecta significativamente a las principales frecuencias.

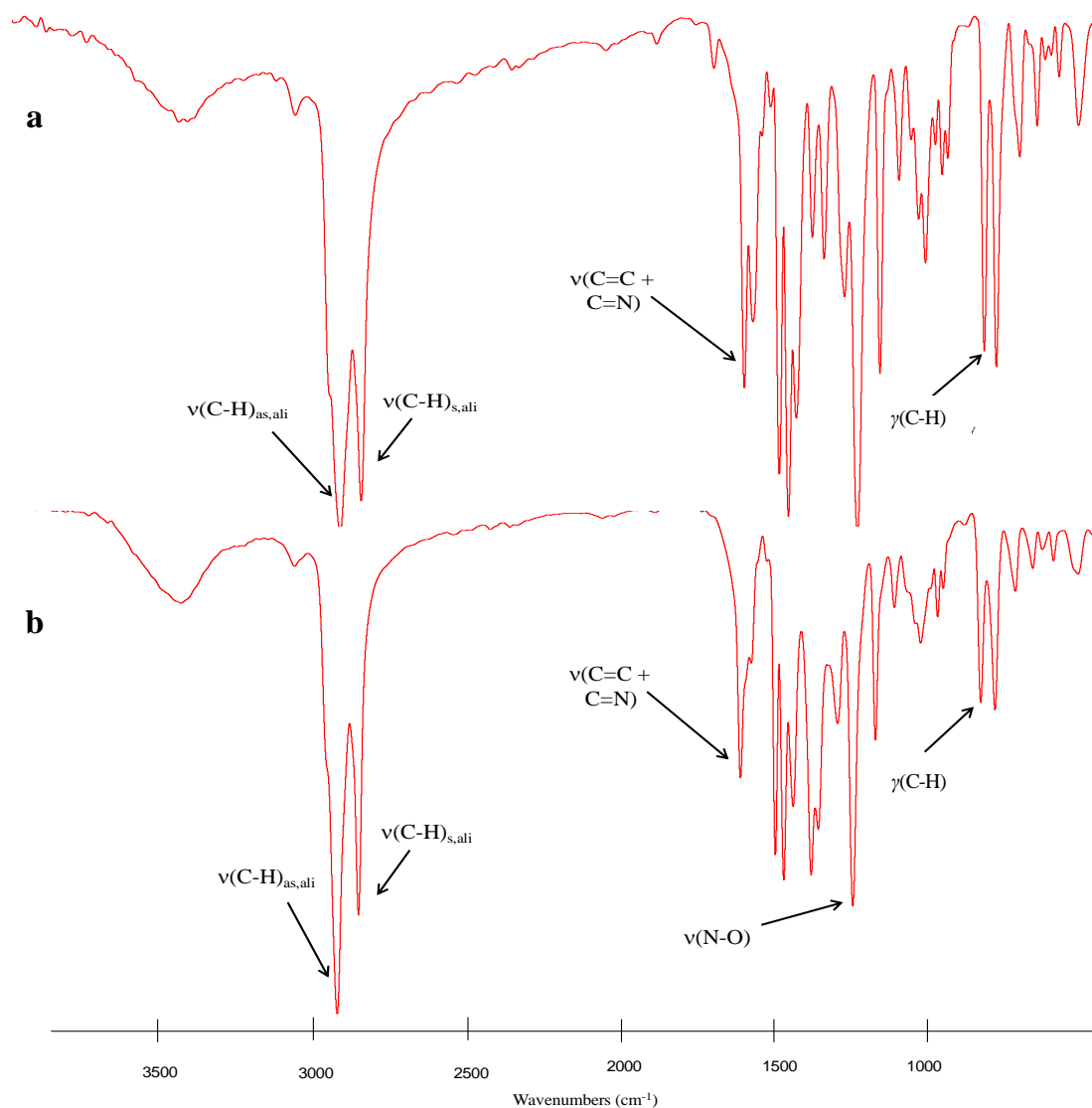


Fig. 3.12 Espectro IR de las especies pypz<sup>R(10)R(16)</sup> (18) y [Ag(pypz<sup>R(10)R(16)</sup>)(NO<sub>3</sub>)] (22)

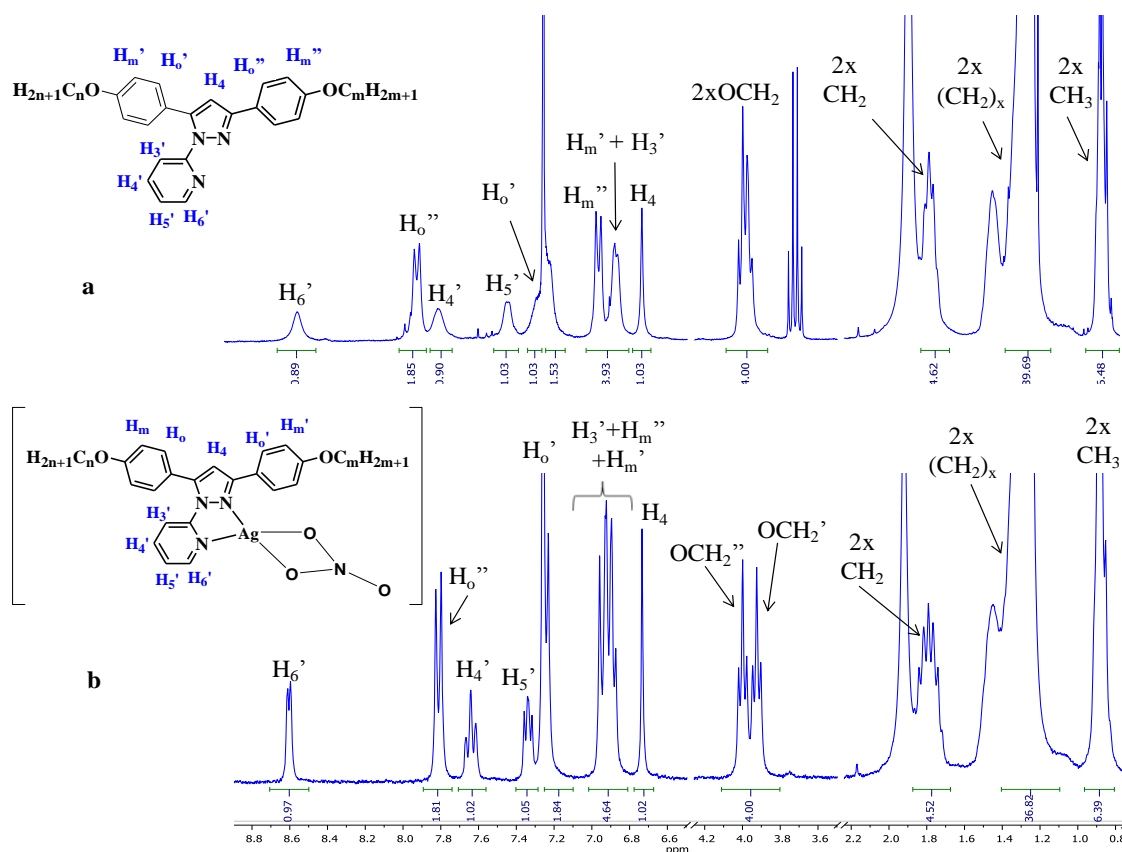
En todos los casos se muestran bandas correspondientes a los ligandos piridilpirazol, que se asignan por comparación con las de los ligandos libres, respecto a los que no se observaron variaciones destacables. La presencia del grupo NO<sub>3</sub><sup>-</sup> se determina también por la aparición de una banda intensa a aproximadamente 1380 cm<sup>-1</sup> asignada a la vibración ν(N-O). Dicha banda se encuentra desplazada respecto a la de la observada en sales del ion

nitrato,<sup>105, 106</sup> lo que sugiere la posible coordinación del contraion al centro metálico o, al menos, la presencia de posibles interacciones a través del mismo.

La medida de conductividad en disolución de acetona  $10^{-3}$  M realizada para **21** ( $31.2 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ), tomado como ejemplo representativo de la serie, evidencia la naturaleza neutra de estos nitrate- derivados.

### Espectroscopía $^1\text{H}$ -RMN

Se han registrado los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los ligandos  $\text{pypz}^{\text{R}(n)\text{R}(m)}$  y de sus compuestos de plata(I) en disolución de  $\text{CDCl}_3$  (tabla 3.7, Fig. 3.13). Experimentos bidimensionales H,H-COSY fueron útiles para realizar una asignación inequívoca de los protones (Fig. 3.14). En la figura 3.13 se muestran los espectros del ligando  $\text{pypz}^{\text{R}(8)\text{R}(18)}$  (a) y su correspondiente derivado de plata (b), seleccionados a modo de ejemplo.



**Fig. 3.13** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de las especies  $\text{pypz}^{\text{R}(8)\text{R}(18)}$  (**19**) y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(8)\text{R}(18)})(\text{NO}_3)]$  (**24**) en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente.

**Tabla 3.7** Desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$ -RMN (en ppm) y algunas de las constantes de acoplamiento (en Hz) encontrados en la región aromática para las especies  $\text{pypz}^{\text{R(n)R(m)}}$  (**17-20**) y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R(8)R(18)})}(\text{NO}_3)]$  (**21-25**) en disolución de  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente.

	<b>m</b>	<b>n</b>	<b>H<sub>6</sub>'</b>	<b>H<sub>5</sub>'</b>	<b>H<sub>4</sub>'</b>	<b>H<sub>3</sub>'</b>	<b>H<sub>4</sub></b>	<b>H<sub>6</sub>''</b>	<b>H<sub>6</sub>'</b>	<b>H<sub>m</sub>''</b>	<b>H<sub>m</sub>'</b>
<b>pypz<sup>R(n)R(m)</sup></b>	<b>4</b>	<b>16</b>	8.58 (br s) 1H	7.45(t) 1H $^3J$ 8.0	7.82(m) 1H	7.29(m) 1H	6.74(s) 1H	7.95(d) 2H $^3J$ 8.6	7.22(m) 2H	6.97(d) 2H $^3J$ 8.1	6.88(d) 2H $^3J$ 8.0
	<b>10</b>	<b>16</b>	8.42(d) 1H $^3J$ 6.0	7.50 (br s) 1H	7.74(m) 1H	7.26(m) 3H	6.70(s) 1H	7.84(d) 2H $^3J$ 8.5	7.26(m) 3H	6.94(d) 2H $^3J$ 8.7	6.85(d) 2H $^3J$ 8.7
	<b>12</b>	<b>14<sup>a</sup></b>	8.45(d) 1H $^3J$ 6.0	7.47(t) 1H $^3J$ 7.9	7.76(m) 1H	7.24(m) 1H	6.72(s) 1H	7.88(d) 2H $^3J$ 8.0	7.22(d) 2H $^3J$ 8.5	6.95(d) 2H $^3J$ 8.0	6.85(d) 2H $^3J$ 8.0
	<b>8</b>	<b>18</b>	8.50(d) 1H $^3J$ 6.0	7.45(t) 1H $^3J$ 5.2	7.77(m) 1H	6.87(m) 3H	6.72(s) 1H	7.90(d) 2H $^3J$ 8.1	7.26(m) 2H	6.97(d) 2H $^3J$ 7.9	6.87(m) 3H
	<b>16</b>	<b>18</b>	8.50(d) 1H $^3J$ 6.0	7.46(t) 1H $^3J$ 5.2	7.78(m) 1H	7.21(m) 3H	6.72(s) 1H	7.90(d) 2H $^3J$ 8.1	7.21(m) 3H	6.96(d) 2H $^3J$ 7.9	6.85(d) 2H $^3J$ 8.3
<b>[Ag(pypz<sup>R(n)R(m)</sup>)(NO<sub>3</sub>)]</b>	<b>4</b>	<b>16</b>	8.58(d) 1H $^3J$ 6.0	7.34(dd) 1H $^3J$ 6.9 $^3J$ 5.3	7.77(t) 1H $^3J$ 7.5	6.85(m) 3H	6.71(s) 1H	7.97(d) 2H $^3J$ 8.7	7.24(m) 2H	6.85(m) 3H	6.95(d) 2H $^3J$ 8.6
	<b>10</b>	<b>16</b>	8.70(d) 1H $^3J$ 6.0	7.47(m) 1H	7.82(t) 1H $^3J$ 8.1	7.01(d) 1H $^3J$ 8.5	6.64(s) 1H	7.98(d) 2H $^3J$ 8.3	7.26(d) 2H $^3J$ 8.6	6.90(d) 2H $^3J$ 8.6	6.95(d) 2H $^3J$ 8.7
	<b>12</b>	<b>14</b>	8.56(d) 1H $^3J$ 6.0	7.45(t) 1H $^3J$ 9.0	7.73(m) 1H	7.26(m) 3H	6.71(s) 1H	7.97(d) 2H $^3J$ 9.0	7.26(m) 3H	6.86(d) 2H $^3J$ 9.0	6.90(d) 2H $^3J$ 9.0
	<b>8</b>	<b>18</b>	8.60(d) 1H $^3J$ 6.0	7.34(m) 1H	7.64(t) 1H $^3J$ 8.1	6.92(m) 5H	6.73(s) 1H	7.81(d) 2H $^3J$ 8.3	7.19(d) 2H $^3J$ 8.6	6.92(m) 5H	6.92(m) 5H
	<b>16</b>	<b>18</b>	8.54(d) 1H $^3J$ 6.4	7.32(m) 1H	7.67(t) 1H $^3J$ 7.9	7.07(d) 1H $^3J$ 9.0	6.70(s) 1H	7.76(d) 2H $^3J$ 8.2	7.26(m) 2H	6.83(d) 2H $^3J$ 8.6	6.91(d) 2H $^3J$ 8.7
<sup>a</sup> Ref. <sup>6</sup>											

En todos los casos, en la región aromática aparecen las señales de los protones pertenecientes a los anillos pirazol, piridina y fenilo, las cuales son ligeramente

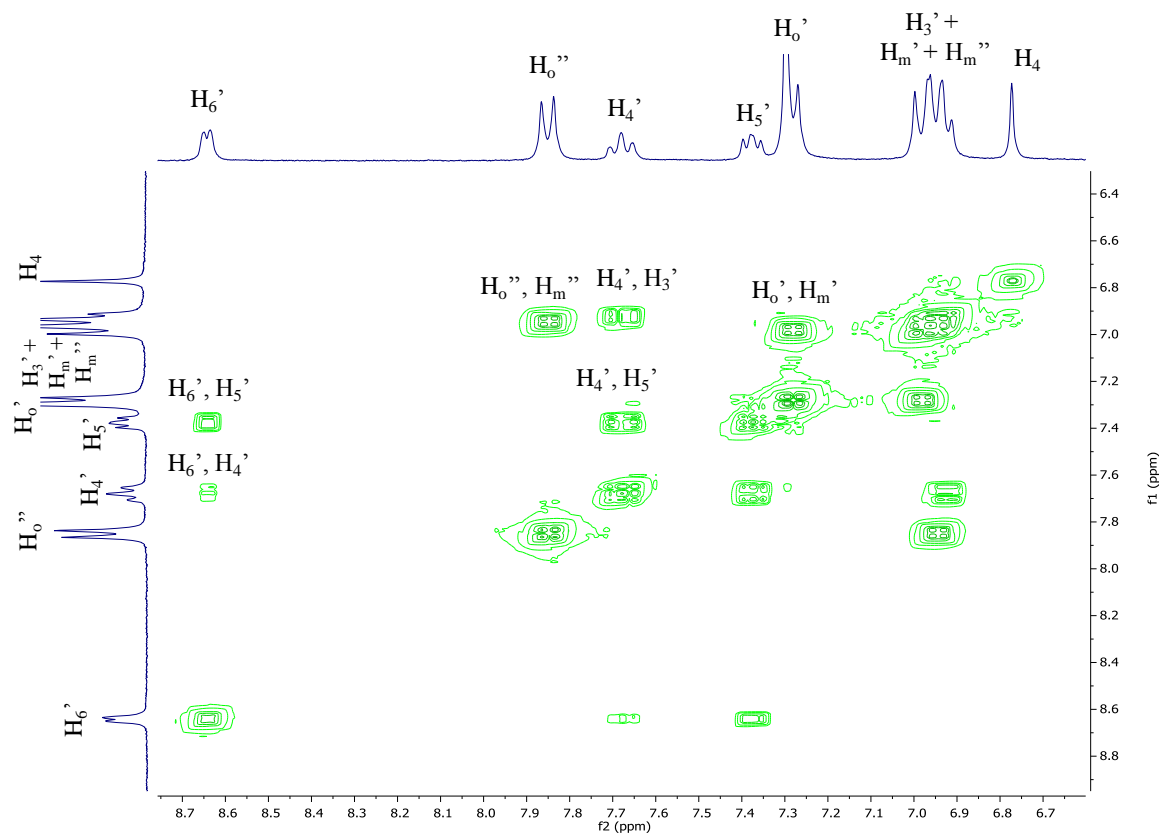
modificadas en los complejos  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{R}(\text{m})})(\text{NO}_3)]$  respecto a las de los ligandos libres.<sup>104, 108, 110</sup>

En particular se destaca la variación de las señales de los protones  $\text{H}_6'$  y  $\text{H}_3'$ ,  $\text{H}_4'$  y  $\text{H}_5'$  del anillo piridínico. La primera aparece ligeramente desplazada a campos más bajos, efecto inducido por la coordinación al metal mediante el átomo de N en posición contigua. Por el contrario, la rotación que experimenta el anillo de la piridina en los ligandos libres (previamente encontrada en las especies  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(\text{n})}$ ) para favorecer la coordinación bidentada en los correspondientes derivados metálicos, origina que las señales de los protones  $\text{H}_3'$ ,  $\text{H}_4'$  y  $\text{H}_5'$  se desplacen generalmente a campos mayores.

Por otro lado, los desplazamientos por coordinación encontrados para los protones  $\text{H}_6'$  y  $\text{H}_4'$  son análogos a los presentados por aquellos pertenecientes a especies simétricamente sustituidas  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{2\text{R}(\text{n})})(\text{NO}_3)]$ .<sup>6</sup> Este hecho pone de manifiesto que el entorno de tales protones debe ser similar en ambos tipos de compuestos y apoya, por lo tanto, la existencia de una coordinación bidentada de los ligandos a los centros de plata, análogamente a la probada en los anteriores compuestos mencionados.<sup>6</sup> De este modo se excluiría la posibilidad que presentan estos ligandos de actuar como puente entre dos metales para generar cadenas helicoidales análogas a las encontradas para las especies  $[(\text{L}^{16})\text{Ag}(\text{OTf})]$  y  $[(\text{L}^{16})_3\text{Ag}_2](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{L}_{16}$  = dihexadecil 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato), previamente descritas en la literatura.<sup>37</sup> Adicionalmente, las señales de los protones  $\text{H}_m$  de uno de los anillos fenilo aparecen ligeramente desapantalladas en relación a las de los ligandos libres, lo que sugiere que estos anillos se encuentran participando en alguna interacción.

La consideración conjunta de ambas observaciones, relativa a la presencia de una coordinación bidentada e interacciones  $\pi$ - $\pi$ , está de acuerdo con una formulación de estos nuevos compuestos como especies diméricas unidas por algún tipo de interacción que involucre a los fenilos, tal como se ha propuesto también anteriormente para los derivados monosustituidos.

Asimismo, tanto en los ligandos como en los complejos se observa duplicidad de las señales aromáticas  $H_o$  y  $H_m$ , así como en aquellas correspondientes a los grupos  $-OCH_2$  and  $-CH_3$  de las cadenas alquílicas, apoyando este hecho la inequivalencia de los sustituyentes.



**Fig. 3.14** Espectro bidimensional H,H-COSY de la especie  $[Ag(pypz^{R(8)R(18)})(NO_3)]$  (**24**) y correlaciones encontradas entre los diferentes tipos de H presentes en la molécula.

**3.1.5. Comportamiento térmico de los complejos [Ag(pypz<sup>R(n)</sup>)(A)] (A=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; n=12-18), [Ag(pypz<sup>R(n)</sup>)] [A] (A= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, n=12, 16), [Ag(py<sup>Br</sup>pz<sup>R(n)</sup>)(A)] (A=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; n=12-18), y [Ag(pypz<sup>R(n)R(m)</sup>)(A)] (A=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; n= 4, m= 16; n= 10, m= 16; n= 12, m= 14; n= 8, m= 18; n= 16; m= 18)**

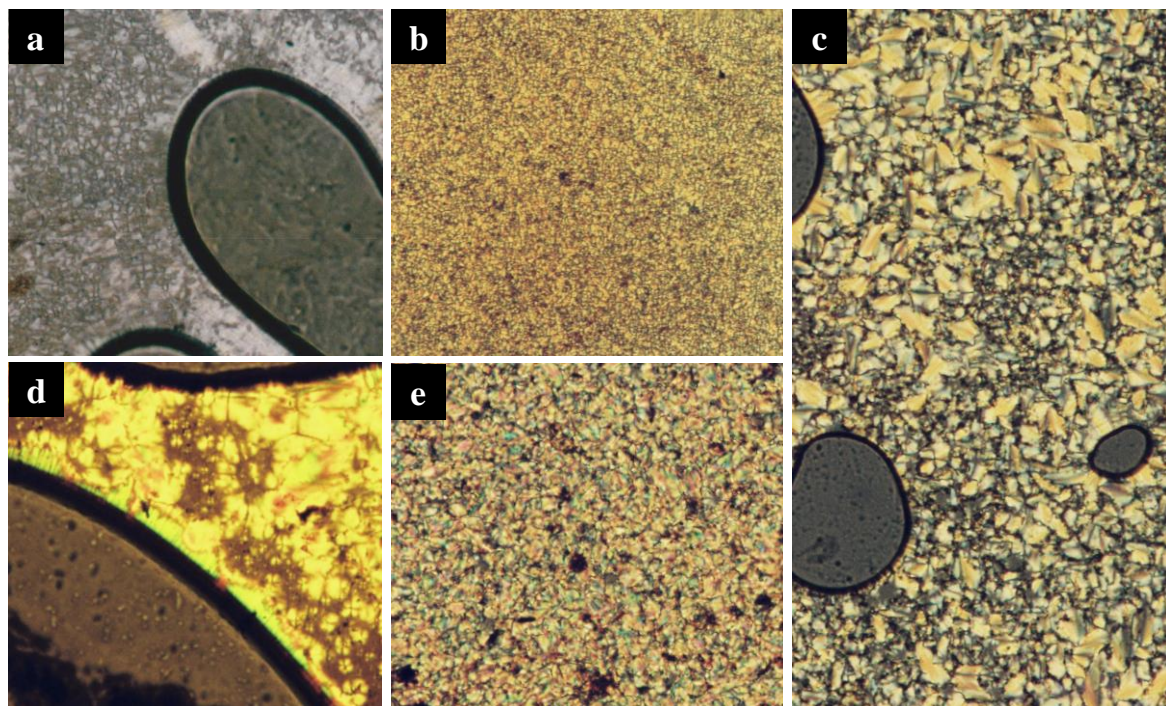
El estudio térmico de todos los nuevos complejos [Ag(pypz<sup>R(n)</sup>)(A)] (A=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; n=12-18), [Ag(pypz<sup>R(n)</sup>)] [A] (A= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, n=12, 16), [Ag(py<sup>Br</sup>pz<sup>R(n)</sup>)(A)] (A=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; n=12-18), y [Ag(pypz<sup>R(n)R(m)</sup>)(A)] (A=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; n= 4, m= 16; n= 10, m= 16; n= 12, m= 14; n= 8, m= 18; n= 16; m= 18) (**1-25**) ha sido realizado a partir de las técnicas habituales de microscopía óptica de luz polarizada (MOP), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable.

**3.1.5.1. Compuestos [Ag(pypz<sup>R(n)</sup>)(A)] (A=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; n=12-18), [Ag(pypz<sup>R(n)</sup>)] [A] (A= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, n=12, 16)**

La mayor parte de las especies mencionadas fueron caracterizadas como cristales líquidos exhibiendo un comportamiento enantiotrópico. Los resultados obtenidos por las diferentes técnicas se mencionan a continuación.

#### **Microscopía óptica de luz polarizada**

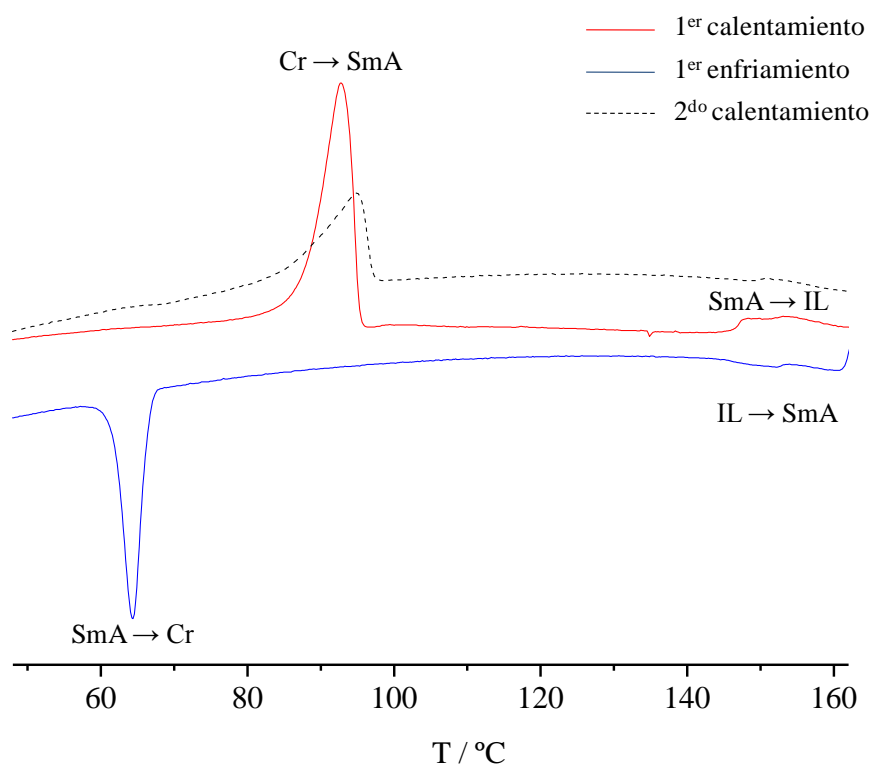
Las observaciones efectuadas por MOP permitieron, en todos los casos, identificar inequívocamente el tipo de mesofase presente como esméctica A (SmA) de acuerdo con sus texturas ópticas. Éstas se definieron de forma mucho más precisa en el enfriamiento desde el líquido isotrópico, a partir del que claramente pudo observarse la formación de *bâtonnets*, estelas blancas y texturas fan-shaped y cónico focal. (Fig. 3.15)



**Fig. 3.15** Texturas observadas por MOP en las especies a)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$  (**3**) a 159 °C en el calentamiento, b)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)}][\text{BF}_4]$  (**6**) a 151 °C en el calentamiento, c)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)}][\text{PF}_6]$  (**8**) a 127 °C en el enfriamiento, d)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(14)})(\text{NO}_3)]$  (**2**) a 139 °C en el enfriamiento y e)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)}][\text{BF}_4]$  (**5**) a 116 °C en el enfriamiento.

### Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se han registrado los termogramas de DSC de los compuestos  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(n)})(\text{NO}_3)]$  ( $n=12-18$ ) y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(n)}][\text{A}]$  ( $\text{A} = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, n=12, 16$ ). La figura 3.16 se muestra el termograma correspondiente a la especie  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)})(\text{NO}_3)]$  a modo de ejemplo representativo y en la tabla 3.8 se recogen las temperaturas y entalpías de transición de fase para los derivados de estas tres series.



**Fig. 3.16** Termograma de DSC del compuesto  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)})][\text{NO}_3]$  (1).

En general se observa que en todos los casos las temperaturas de fusión y clearing fueron muy elevadas. En consecuencia, para algunas especies, la formación del líquido isotrópico está asociada con una notable degradación debido a las altas temperaturas a la que se produce dicho proceso y esto conlleva a la casi imposible determinación de las transiciones de fase en el enfriamiento. No obstante, a pesar de esta descomposición producida durante el calentamiento a temperaturas próximas al clearing si fue posible la observación por MOP en el enfriamiento de las texturas de las mesofases en determinadas zonas. Para ello, el procedimiento utilizado consistió en calentar la pletina calefactora del microscopio a una temperatura ligeramente superior a la de clearing, colocar la muestra sobre la misma en estas condiciones e, inmediatamente después de que aclare, enfriar. De esta forma se evitó la descomposición extensa, lo que permitió observar claramente la respectiva textura.

**Tabla 3.8** Transiciones de fase de los complejos [Ag(pypz<sup>R(n)</sup>)(A)] (A=NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; n=12-18) (**1-4**) y [Ag(pypz<sup>R(n)</sup>)]<sup>+</sup>[A] (A= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, n=12, 16) (**5-8**) determinadas por DSC y MOP

Serie	A	n	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> (°C)	ΔH (KJ / mol)		
<b>I</b> -AgL1	NO <sub>3</sub>	12	Cr-SmA	93	45.1		
			SmA-IL	153	3.6		
			IL-SmA	154	-0.8		
			SmA-Cr'	67	-24.9		
		14	Cr-SmA	92 <sup>c</sup>			
			SmA-IL	185 <sup>c</sup>			
			IL-SmA	164 <sup>c</sup>			
			SmA-Cr'	-			
		16	Cr-SmA	95 <sup>c</sup>			
			SmA-IL	215 <sup>c,d</sup>			
			IL-SmA	186 <sup>c</sup>			
			SmA-Cr'	45 <sup>c</sup>			
		18	Cr-Cr'	101 <sup>c</sup>			
			Cr'-SmA	111 <sup>c</sup>			
			SmA-IL	219 <sup>c,d</sup>			
			IL-SmA	165 <sup>c</sup>			
SmA-Cr''	-						
<b>II</b> -AgL1	BF <sub>4</sub>	12	Cr-Cr'	83	3.4		
			Cr'-Cr''	103 <sup>e</sup>	24.5		
			Cr''-SmA	114 <sup>e</sup>	24.5		
			SmA-IL	157 <sup>c,d</sup>			
			IL-SmA	144 <sup>c</sup>			
			SmA-Cr'''	49 <sup>c</sup>			
		16	Cr-Cr'	48	3.0		
			Cr'-Cr''	68 <sup>e</sup>	79.2		
			Cr''-Cr'''	94 <sup>e</sup>	79.2		
			Cr'''-SmA	110 <sup>e</sup>	79.2		
			SmA-IL	182 <sup>d</sup>	35.8		
			IL-SmA	170	-3.5		
			SmA-Cr <sup>IV</sup>	53 <sup>c</sup>			
		<b>III</b> -AgL1	PF <sub>6</sub>	12	Cr-Cr'	123	10.4
					Cr'-IL	140 <sup>d</sup>	3.7
IL-Cr''	101				-17.3		
16	Cr-Cr'			86 <sup>e</sup>	38.4		
	Cr'-Cr''			99 <sup>e</sup>	38.4		
	Cr''-SmA			120 <sup>e</sup>	38.4		
	SmA-IL			154	0.6		
	IL-SmA			148 <sup>c</sup>			
	SmA-Cr'''			40 <sup>c</sup>			

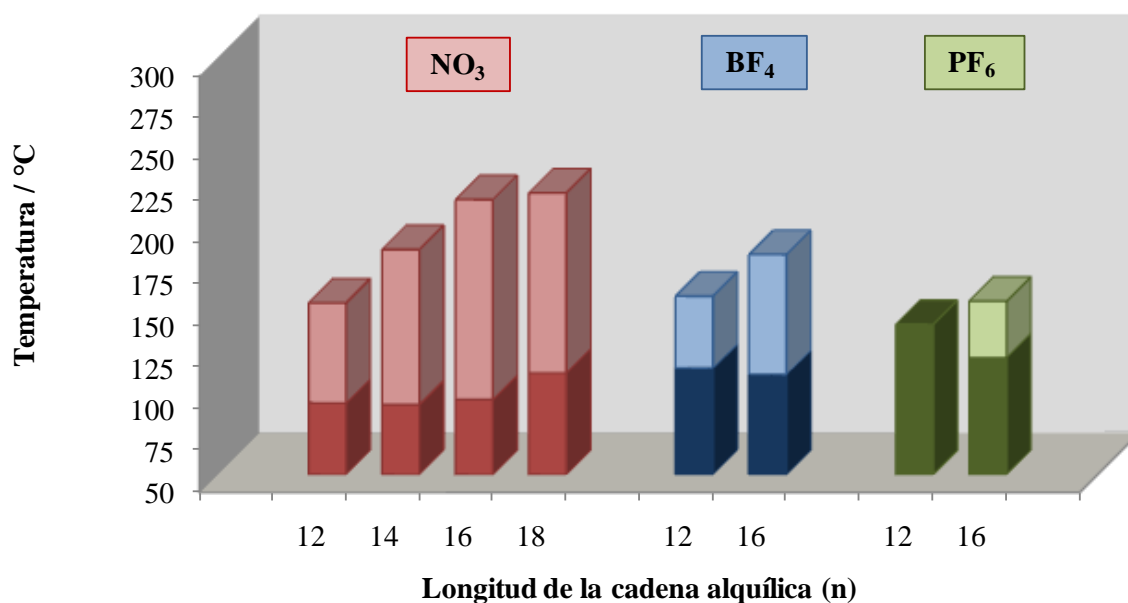
<sup>a</sup>Cr, Cr', Cr'', Cr''', Cr<sup>IV</sup>= fases sólidas; SmA= mesofase esméctica A; IL= líquido isotrópico; <sup>b</sup>Pico de DSC; <sup>c</sup>Observado por MOP; <sup>d</sup>Descomposición; <sup>e</sup>Proceso solapado

Los termogramas de todos los compuestos fueron de nuevo consistentes con las observaciones efectuadas por MOP, si bien los de los NO<sub>3</sub><sup>-</sup> derivados (**I**-AgL1) muestran notables diferencias respecto de los de las especies catiónicas portadoras de grupos BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (**II**-AgL1) y PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**III**-AgL1) como anión.

Los compuestos pertenecientes a las series **II**-AgL1 y **III**-AgL1 exhibieron polimorfismo cristalino, caracterizado por la presencia dos o más picos endotérmicos anchos. Tras estos aparecen dos nuevos picos endotérmicos en todos los casos (excepto para [Ag(pypz<sup>R(12)</sup>)] [PF<sub>6</sub>] (**7**)): el primero corresponde a la formación de la mesofase y el segundo, a temperaturas próximas al clearing, es consistente con el cambio de fase al líquido isotrópico. Mencionar que este último pico es muy ancho en el caso de los derivados **5** y **6** (**II**-AgL1), efecto que es atribuido a la presencia de un proceso solapado de descomposición, lo que impide la detección de transiciones en el enfriamiento. Sin embargo, en el termograma de **8** (**III**-AgL1) sí fue posible observar al enfriar desde el líquido isotrópico un pequeño pico asignado inequívocamente a la transformación IL-SmA.

Por el contrario, el termograma del compuesto **1** (**I**-AgL1) (Fig. 3.16) muestra picos únicos en el calentamiento y enfriamiento, relacionados con la formación de la mesofase desde el sólido o el líquido, respectivamente. En los restantes miembros de la serie **I**-AgL1 (**2-4**) no ha sido posible realizar una asignación precisa dada la descomposición exhaustiva que presentan estas especies durante el calentamiento.

A efectos comparativos, en el diagrama de barras de la Fig. 3.17 se representa una descripción simplificada del comportamiento térmico de los compuestos estudiados.



**Fig. 3.17** Temperaturas de transición de los compuestos  $[Ag(pypz^{R(n)})(A)]$  ( $A=NO_3^-$ ;  $n=12-18$ ) (**I**- $AgL1$ ) y  $[Ag(pypz^{R(n)})][A]$  (**II**- $AgL1$  y **III**- $AgL1$ ) (**1-8**) obtenidas en el calentamiento. Los colores oscuros representan el rango de existencia del sólido y los más claros el de la mesofase.

A partir del mismo se puede deducir que el **aumento de la longitud de la cadena** alquílica no afecta significativamente a las temperaturas de fusión, pero contrariamente incrementan las temperaturas de clearing y, consecuentemente, del rango de existencia de la mesofase. Una tendencia inversa se observó en el caso particular del compuesto de la serie **I**- $AgL1$  con  $n=18$ , que puede ser justificada en términos de una desestabilización de la mesofase respecto a la del compuesto con  $n=16$ . Este efecto se explica en términos de la competencia existente entre la mayor movilidad sobre las fuerzas de Van der Waals.

Por otra parte, la **influencia del contraion** ha resultado ser determinante. Los derivados portadores de aniones  $NO_3^-$  (**I**- $AgL1$ ) presentan las menores temperaturas de fusión, mientras que su valor se incrementa en las especies de las otras dos series, siendo este efecto particularmente acusado en los compuestos de  $PF_6^-$ .

Así, la coordinación al centro de plata del anión plano  $NO_3^-$  parece favorecer que se logre más fácilmente la ordenación supramolecular lamelar, así como la estabilización de la

mesofase. Por el contrario, los rangos de existencia fueron menores para las especies de  $\text{BF}_4^-$  y, particularmente, para las que contienen  $\text{PF}_6^-$ , hecho que puede justificarse con la mayor estabilidad que confiere al estado sólido la naturaleza iónica de dichas especies. Además, las variaciones entre los compuestos de ambas series pueden justificarse en base al tamaño del anión. Así, el efecto estérico del ion octaédrico  $\text{PF}_6^-$  conduce a desfavorecer la ordenación en capas característica de las mesofases lamelares, dando lugar a una disminución en el rango de existencia de las mismas.

Como resultado global se puede concluir la adecuación del diseño de los complejos  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})})(\text{A})]$  (**I-AgL1**) (**1-4**) y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})})][\text{A}]$  (**II-AgL1** y **III-AgL1**) (**5-8**) para la obtención de especies líquido-cristalinas. Sin embargo, es también necesario señalar que la descomposición térmica generalmente observada contribuye al mayor impedimento de este tipo de materiales a efectos de su utilización en aplicaciones tecnológicas.

#### **Estudio por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable (sDRX)**

Con el objeto de confirmar la identificación de las mesofases encontradas se realizó un estudio de difracción de rayos X de polvo a ángulos bajos y temperatura variable que se llevó a cabo en los compuestos  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)})][\text{NO}_3]$  (**3**),  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)})][\text{BF}_4]$  (**6**) y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)})][\text{PF}_6]$  (**8**) utilizados como ejemplos representativos de las tres series.

La tabla 3.9 muestra los resultados obtenidos y la figura 3.18 recoge, para cada una de las especies seleccionadas, el difractograma correspondiente a la temperatura en que se había probado la existencia de la mesofase. Los valores de espaciado  $d$  calculados se han obtenido a partir del primer máximo (001) asumiendo una estructura lamelar.

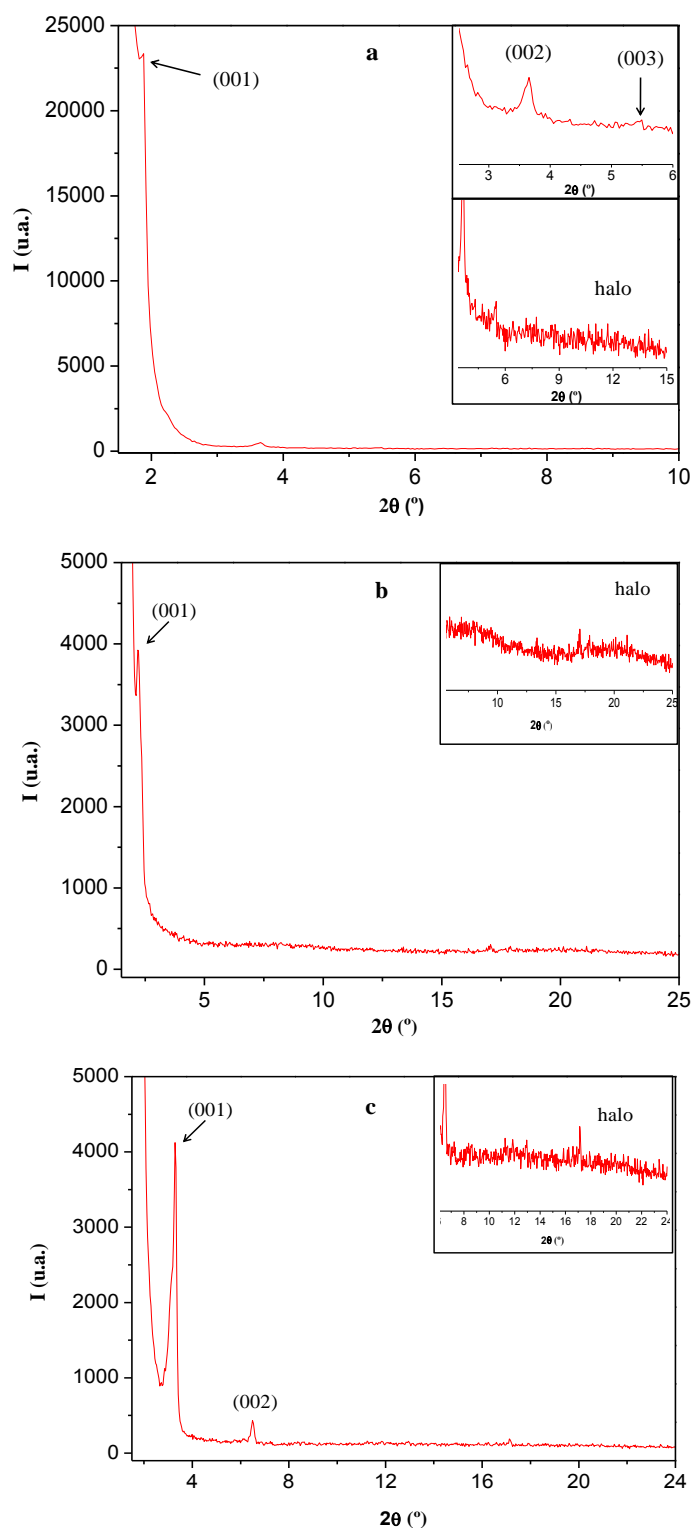
**Tabla 3.9** Datos de difracción de rayos X de las especies [Ag(pypz<sup>R(16)</sup>)(NO<sub>3</sub>)] (**3**), [Ag(pypz<sup>R(16)</sup>)](BF<sub>4</sub>) (**6**) y [Ag(pypz<sup>R(16)</sup>)](PF<sub>6</sub>) (**8**)

Compuesto	T / °C	2θ / °	d <sub>obs</sub> <sup>1</sup> / Å	d <sub>cal</sub> <sup>1</sup> / Å	[hkl] <sup>2</sup>	Parámetro de red / Å
<b>3</b>	130	1.9	47.2	47.2	(001)	c = 47.2
		3.6	24.2	23.6	(002)	
		5.4	16.4	15.7	(003)	
		11	8.0	-	halo	
<b>6</b>	130	2.2	39.8	39.8	(001)	c = 39.8
		20	4.4	-	halo	
<b>8</b>	120	3.3	26.7	26.7	(001)	c = 26.7
		6.5	13.6	13.3	(002)	
		18	4.9	-	halo	

<sup>1</sup>d<sub>obs</sub> y d<sub>cal</sub> son los espaciados observado y calculado. <sup>2</sup> [hkl] son los índices de Miller de las reflexiones.

Los difractogramas muestran de uno a tres picos agudos en el intervalo 2θ= 1.9-6.5°. En el caso de **3**, estos tres picos guardan la relación 1 : 1/2 : 1/3 y se asignan a las reflexiones (001), (002) y (003) de una especie lamelar. El difractograma de **8** también desvela una naturaleza lamelar de la mesofase, manifestada por la presencia de dos reflexiones en relación 1 : 1/2. Sin embargo, para **6** aparece una única reflexión. Este hecho, apoyado por las texturas ópticas de las mesofases observadas por MOP, ha sido reiteradamente observado en especies con comportamiento mesomórfico lamelar.<sup>111</sup> En los tres casos también se observa un halo ancho en la región de ángulos medios (2θ= 11-20 °) atribuido al movimiento fluido de las cadenas alquílicas.

Por tanto, podemos considerar que los resultados de difracción de rayos X confirman la naturaleza lamelar de las mesofases SmA observada por MOP.



**Fig. 3.18** Difractogramas de los compuestos a)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$  (**3**) a  $130^\circ\text{C}$  b)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)})][\text{BF}_4]$  (**6**) a  $130^\circ\text{C}$  y c)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)})][\text{PF}_6]$  (**8**) a  $120^\circ\text{C}$  en el calentamiento

### 3.1.5.2. Compuestos $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}^{(n)}}$ y $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}^{(n)}})(\text{NO}_3)]$ (n=12-18)

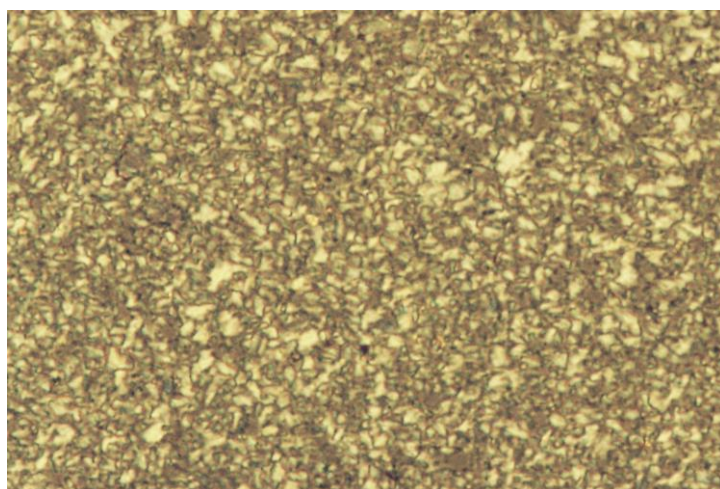
Se ha llevado a cabo el estudio térmico de los nuevos ligandos **L2**  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}^{(n)}}$  (**9-12**), portadores de sustituyentes Br en la periferia molecular, y de sus complejos de plata (**I-AgL2**). En primer lugar, mencionar que ninguno de los ligandos fue material líquido-cristalino, independientemente de la longitud de la cadena alifática, fundiendo directamente al líquido a temperaturas de 114, 114, 117 y 118 °C para las especies con n= 12, 14, 16 y 18, respectivamente. Este hecho puede ser atribuido a una inadecuada relación anisométrica de la molécula requerida para ser un cristal líquido calamítico.

Sin embargo, los correspondientes derivados de plata (**14-16**) si fueron caracterizados como cristales líquidos que muestran comportamiento enantiotrópicos.

Las características de los compuestos mencionados determinadas mediante las técnicas habituales de MOP, DSC y SDRX se describen a continuación.

#### Microscopía óptica de luz polarizada

La observación por MOP de las nuevas especies  $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}^{(n)}})(\text{NO}_3)]$  (serie **I-AgL2**) (**13-16**) permitió identificar la presencia de mesofases SmA, excepto para el compuesto **13** (con n=12). Las texturas típicas, en forma de estelas blancas y fan-shape (Fig. 3.19), fueron claramente definidas durante el proceso de enfriamiento.



**Fig. 3.19** Micrografía de la especie  $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}^{(18)}})(\text{NO}_3)]$  (**16**) tomada a 109 °C en el enfriamiento

### Calorimetría diferencial de barrido

Se registraron los termogramas de DSC de todos los compuestos desde temperatura ambiente a temperaturas superiores a la formación del líquido isotrópico en tres sucesivos ciclos de calentamiento-enfriamiento. La tabla 3.10 recopila los datos térmicos y termodinámicos relativos a las transiciones de fase encontradas.

**Tabla 3.10** Transiciones de fase de los derivados [Ag(py<sup>Br</sup>pz<sup>R(n)</sup>)(NO<sub>3</sub>)] (**13-16**) determinadas por DSC y MOP

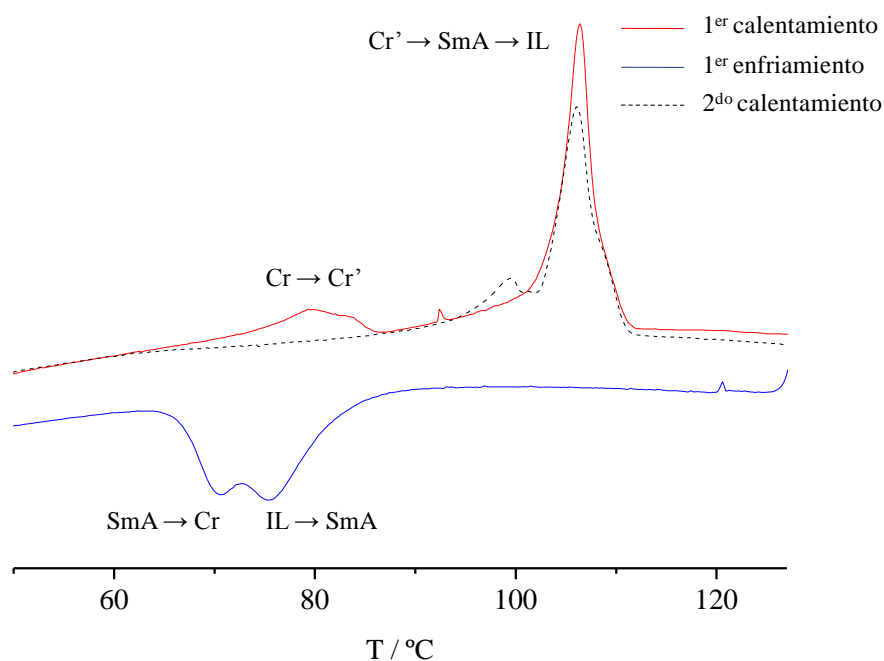
Serie	n	Transición <sup>a</sup>	T (°C) <sup>b</sup>	ΔH (KJ / mol)
I-AgL2	12	Cr-Cr'	55	14.2
		Cr'-Cr''	58	-8.6
		Cr''-Cr'''	101	11.7
		Cr'''-Cr <sup>IV</sup>	134	8.8
		Cr <sup>IV</sup> -IL	165 <sup>c</sup>	
		IL-Cr <sup>V</sup>	40 <sup>c</sup>	
	14	Cr-Cr'	114 <sup>e</sup>	67.8
		Cr'-SmA	114 <sup>e</sup>	67.8
		SmA-IL	114 <sup>e</sup>	67.8
		IL-SmA	99	-57.2
		SmA-Cr''	70 <sup>c</sup>	
	16	Cr-Cr'	79	9.5
		Cr'-Cr''	106 <sup>e</sup>	43.7
		Cr''-SmA	106 <sup>e</sup>	43.7
		SmA-IL	106 <sup>e</sup>	43.7
		IL-SmA	102 <sup>c</sup>	
		SmA-Cr'''	79	-9.5
	18	Cr-Cr'	79	30.0
		Cr'-Cr''	83	-6.7
		Cr''-Cr'''	104 <sup>e</sup>	46.9
		Cr'''-Cr <sup>IV</sup>	107 <sup>e</sup>	46.9
Cr <sup>IV</sup> -SmA		115 <sup>e</sup>	46.9	
SmA-IL		145 <sup>c,d</sup>		
IL-SmA		125 <sup>c</sup>		
SmA-Cr <sup>V</sup>		60 <sup>c</sup>		

<sup>a</sup>Cr, Cr', Cr'', Cr''', Cr<sup>IV</sup>, Cr<sup>V</sup>= fases sólidas; SmA= mesofase esméctica A; IL= líquido isotrópico; <sup>b</sup>Pico de DSC; <sup>c</sup>Observado por MOP; <sup>d</sup>Descomposición; <sup>e</sup>Proceso solapado

El termograma del compuesto **14** (con n= 14) presenta en el calentamiento un único pico endotérmico ancho asignado en principio a procesos solapados. No se observaron picos

adicionales, si bien las distintas transformaciones de fase junto con la formación del isótropo habían sido observadas por MOP a temperaturas próximas a 114 °C. Consecuentemente se consideró que la anchura de dicho pico puede ser relacionada a una simultánea transformación entre sólidos junto con la formación de la mesofase y la transición al líquido isotrópico. Consistente con dicho comportamiento, en el enfriamiento se detecta de nuevo un único pico exotérmico a 99 °C con un valor muy elevado de entalpía, asignado a la formación de la mesofase junto con la cristalización.

El termograma de **15** ( $n= 16$ ) presenta dos picos endotérmicos en el calentamiento: el primero, ancho y desdoblado, es asignado a transformaciones entre sólidos, mientras que el segundo puede atribuirse al proceso solapado Cr'-SmA-IL. En el enfriamiento, los picos exotérmicos atribuidos a las transformaciones IL-SmA y SmA-Cr son detectados con claridad (Fig. 3.20)

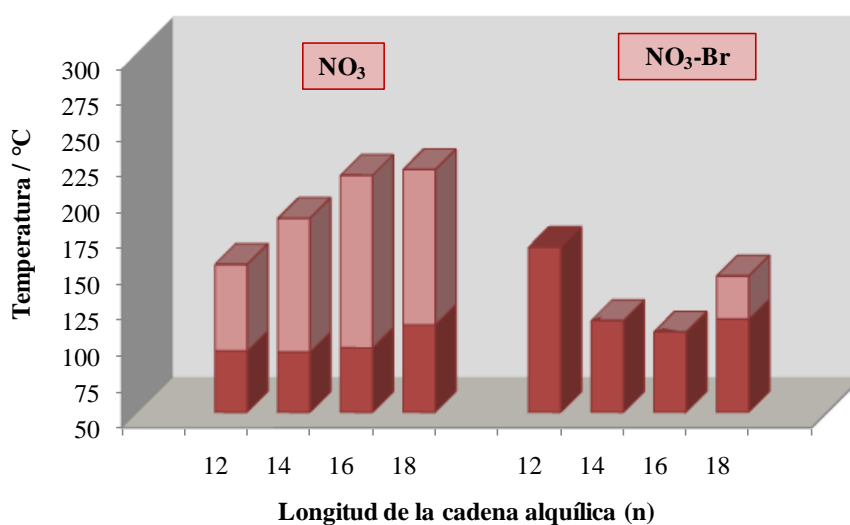


**Fig. 3.20** Termograma de DSC del compuesto  $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$  (**15**).

El compuesto de cadena más larga **16** ( $n= 18$ ) presenta un complejo termograma de DSC. Los cuatro primeros picos evidencian polimorfismo cristalino al igual que ocurre en la de

cadena más corta (n= 12) (tabla 3.11). Sin embargo, en este caso, el valor de entalpía asociado al segundo pico es coherente con un proceso exotérmico y se atribuye a la formación de un sólido de mayor estabilidad. Estas transformaciones preceden a la relacionada a un quinto pico correspondiente a la formación de la mesofase. Sin embargo, la descomposición exhaustiva producida durante el calentamiento impidió la detección de la isotropización y de cualquier otra transformación en el proceso de enfriamiento.

La característica más significativa que presentan estos compuestos Br- sustituidos reside en las mayores temperaturas de fusión y menores de clearing respecto a las de la serie relacionada  $[Ag(pypz^{R(n)})(NO_3)]$  (**1-4**) (Fig. 3.21). Consecuentemente, el rango de existencia de la mesofase disminuye notablemente, hasta tal punto que sólo en **16**, portador de cadenas más extensas (n= 18), es relativamente apreciable, mientras que con las cadenas más cortas (n= 12) no existe mesomorfismo.



**Fig. 3.21** Diagramas de barras que representan las temperaturas de fusión y clearing de los complejos de los tipos  $[Ag(pypz^{R(n)})(NO_3)]$  (**I-Ag1**) (**1-4**) (izquierda) y  $[Ag(py^{Br}pz^{R(n)})(NO_3)]$  (**I-Ag2**) (**13-16**) (derecha), respectivamente. El color oscuro representa el rango de existencia del sólido y el más claro el de la mesofase

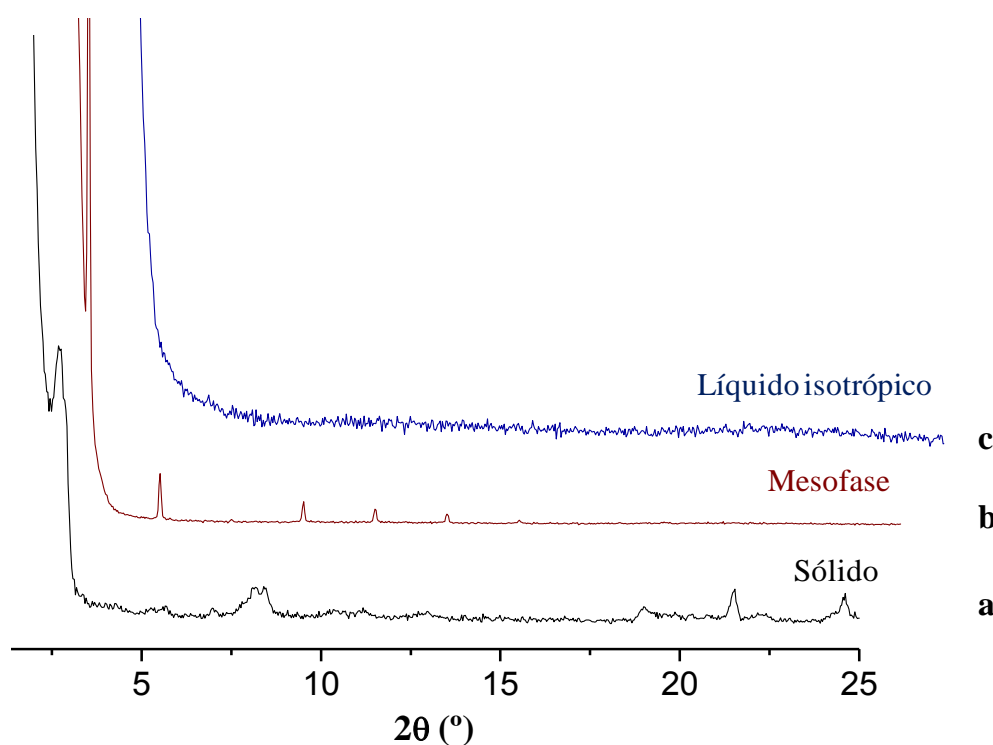
Por lo tanto, se deduce que la presencia del ligandos Br- sustituidos no conlleva a mejorar el mesomorfismo, contrariamente al efecto esperado debido al incremento de la polarización. La razón puede ser atribuida a que la introducción de un halógeno

voluminoso debe dificultar la proximidad entre las capas y por tanto desfavorecer la formación de mesofases lamelares. Se menciona también que en estos bromo-derivados la presencia de cadenas más largas en los ligandos fue requerimiento para alcanzar y mejorar el comportamiento líquido-cristalino, como se deduce de la ausencia de mesomorfismo en el compuesto con  $n = 12$  (**13**) y del mayor rango de existencia para el compuesto **16** (con  $n = 18$ ).

#### Estudio por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable (sDRX)

Con el objeto de confirmar la naturaleza de las mesofases, se realizó un estudio por difracción de rayos X de polvo a ángulos bajos y temperatura variable en uno de los derivados,  $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$  (**15**), seleccionado como ejemplo representativo.

En la Fig 3.22 se muestran los difractogramas registrados a temperatura ambiente (Fig. 3.22a), temperatura de mesofase (Fig. 3.22b) y temperatura de clearing (Fig. 3.22c).



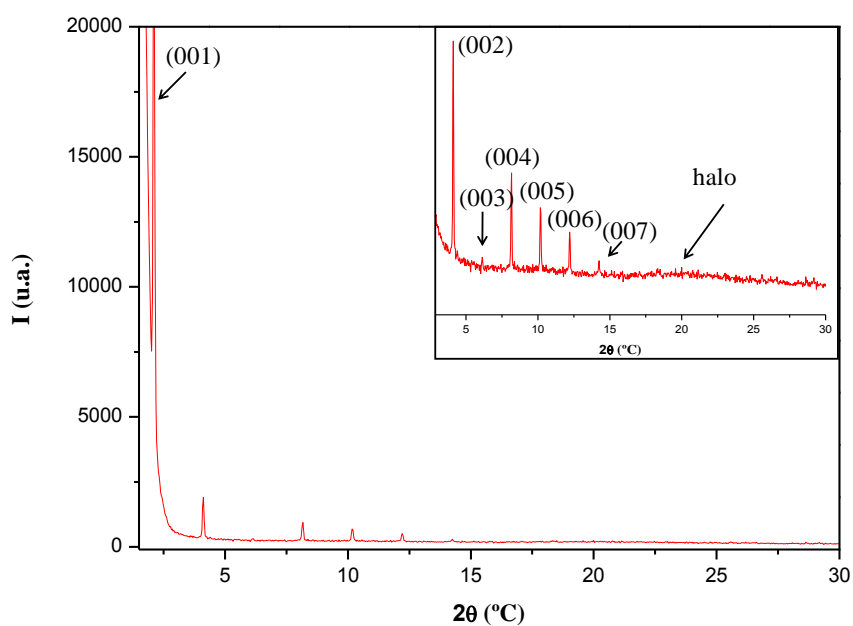
**Fig. 3.22** Difractogramas de  $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$  (**15**) registrados a a) 25  $^\circ\text{C}$ , b) 110  $^\circ\text{C}$  y c) 120  $^\circ\text{C}$

En la tabla 3.11 se recogen los datos obtenidos a la temperatura de 110 °C, a la que la mesofase había sido claramente detectada, y en la figura 3.23 se muestra el difractograma correspondiente a dicha temperatura.

**Tabla 3.11** Datos de difracción de rayos X de la especie [Ag(py<sup>Br</sup>pz<sup>R(16)</sup>)(NO<sub>3</sub>)] (**15**)

Compuesto	T / °C	2θ / °	d <sub>obs</sub> <sup>1</sup> / Å	d <sub>cal</sub> <sup>1</sup> / Å	[hkl] <sup>2</sup>	Parámetro de red / Å
<b>15</b>	110	2.1	41.9	41.9	(001)	c = 41.9
		4.1	21.5	20.9	(002)	
		6.1	14.4	14.0	(003)	
		8.2	10.8	10.5	(004)	
		10.2	8.7	8.4	(005)	
		12.2	7.2	7.0	(006)	
		14.2	6.2	6.0	(007)	
		20	4.4	-	halo	

<sup>1</sup>d<sub>obs</sub> y d<sub>cal</sub> son los espaciados observado y calculado. <sup>2</sup> [hkl] son los índices de Miller de las reflexiones.



**Fig. 3.23** Difractograma del compuesto [Ag(py<sup>Br</sup>pz<sup>R(16)</sup>)(NO<sub>3</sub>)] (**15**) a 110 °C en el calentamiento. El inset representa una ampliación de la zona comprendida entre 2θ= 4-30 °C

Los espaciados calculados (*d*<sub>calc</sub>) fueron obtenidos a partir del ratio característico del espacio recíproco para la simetría lamelar considerando el primer pico observado como el

correspondiente a la reflexión (001). El parámetro de red se ha calculado de acuerdo con los métodos utilizados en la bibliografía (Tabla 3.10).<sup>112</sup>

El difractograma a 110 °C exhibe siete picos agudos en la región de ángulos bajos con una relación 1 : 1/2 : 1/3 : 1/4 : 1/5 : 1/6 : 1/7, indexados como las reflexiones (001), (002), (003), (004), (005), (006) y (007), lo que es indicativo de una estructura lamelar de acuerdo con la observada por MOP. La presencia de un número tan elevado de reflexiones sugiere que la mesofase presenta periodicidad a largo alcance, consecuente con un incremento del orden periódico entre las capas.<sup>113</sup> Este orden interlamelar puede deberse a la presencia de enlaces de hidrógeno producidos entre el átomo de halógeno y las secciones hidrofóbicas. Además, un halo amplio en la región de ángulos medios, con un espaciado de 4.4 Å corresponde al orden líquido de las cadenas alquílicas en la mesofase.

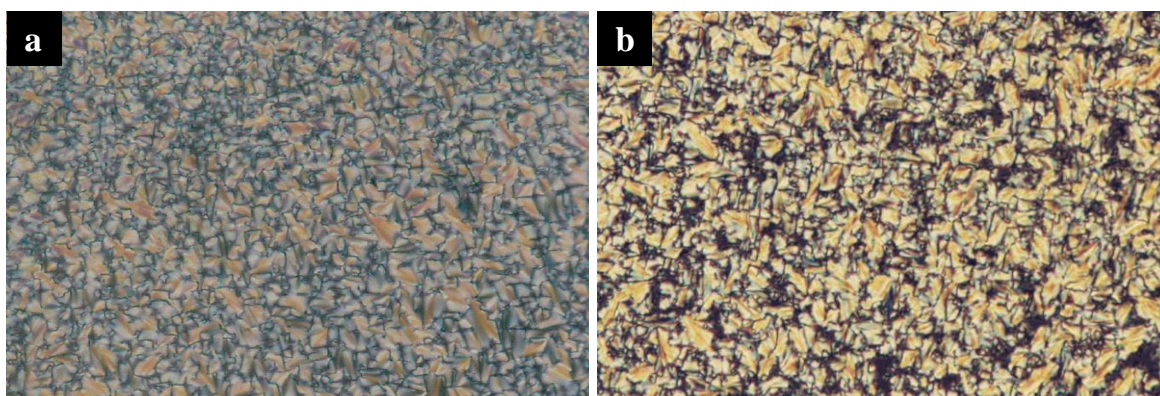
### 3.1.5.3. Compuestos $\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{R}(\text{m})}$ y $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{R}(\text{m})})(\text{NO}_3)]$ (n= 4, m= 16; n= 10, m= 16; n= 12, m= 14; n= 8, m= 18; n= 16; m= 18)

Como en anteriores casos, el comportamiento mesomórfico de los ligandos asimétricamente sustituidos  $\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{R}(\text{m})}$  (n= 4, m= 16; n= 10, m= 16; n= 12, m= 14; n= 8, m= 18; n= 16; m= 18) (**L3**) (**17-20**) y de sus derivados de plata  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{R}(\text{m})})(\text{NO}_3)]$  (serie **I-AgL3**) (**21-25**) fue estudiado y caracterizado mediante las habituales técnicas de MOP, DSC y difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable.

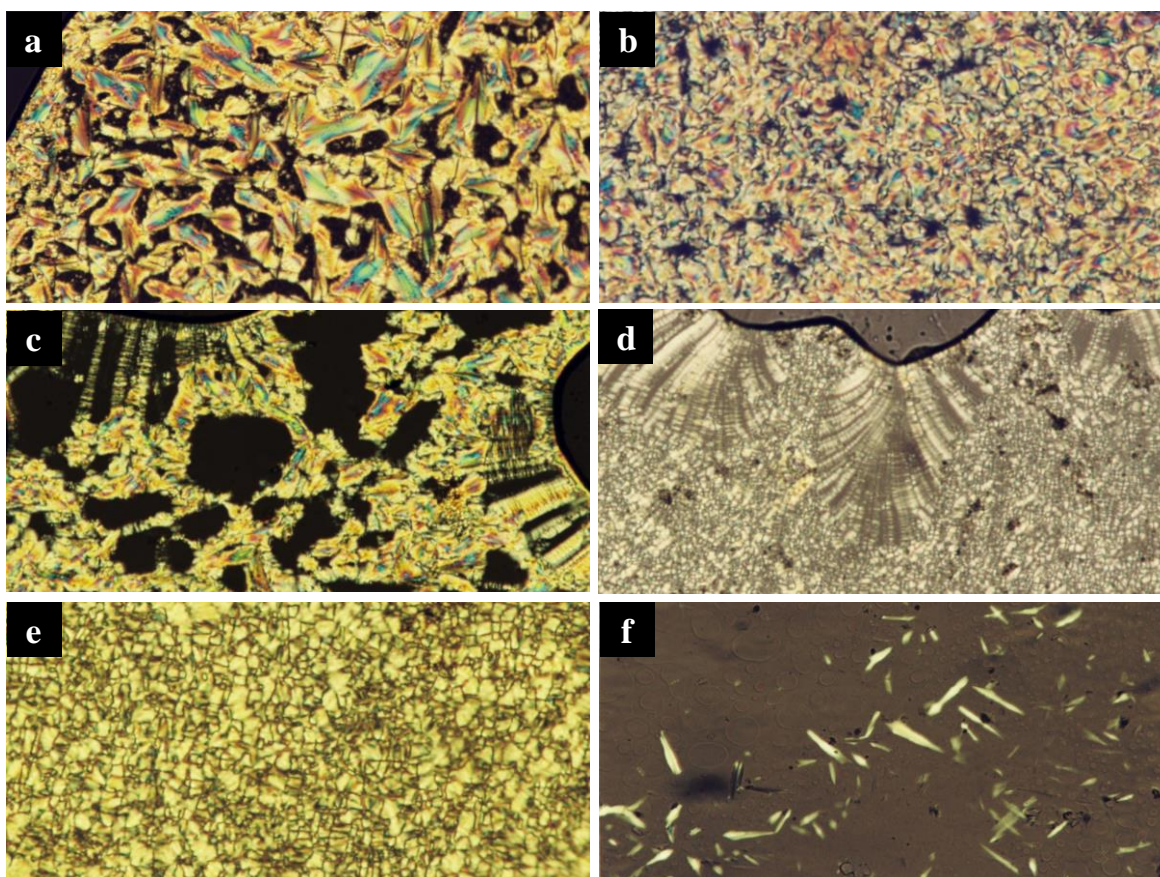
Los resultados obtenidos evidencian que la mayor parte de estas especies exhiben un comportamiento líquido cristalino enantiotrópico con mesofases del tipo SmA.

### Microscopía óptica de luz polarizada

Con excepción de  $\text{pypz}^{\text{R}(4)\text{R}(16)}$  (**17**) y  $\text{pypz}^{\text{R}(8)\text{R}(18)}$  (**19**), el resto de ligandos y todos sus compuestos de coordinación de plata exhibieron mesofases SmA establecidas en base a las características texturas observadas como estelas oleaginosas, fan-shaped y batonnets (Figs. 3.24 y 3.25). Durante el enfriamiento, las texturas de los complejos se mantuvieron hasta temperatura ambiente en una potencial forma metaestable, sin que pudieran ser apreciados



**Fig. 3.24** Micrografías de los ligandos a)  $\text{pypz}^{\text{R}(10)\text{R}(16)}$  (18) a 35 °C en el enfriamiento b)  $\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{R}(18)}$  (20) a 49 °C en el enfriamiento.



**Fig. 3.25** Micrografías de los compuestos a)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(10)\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$  (22) a 72 °C en el calentamiento, b)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(8)\text{R}(18)})(\text{NO}_3)]$  (24) a 93 °C en el enfriamiento, c)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)\text{R}(14)})(\text{NO}_3)]$  (23) a 94 °C en el enfriamiento, d)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)\text{R}(14)})(\text{NO}_3)]$  (23) a 102 °C en el enfriamiento, e)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{R}(18)})(\text{NO}_3)]$  (25) a 121 °C en el calentamiento y f)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{R}(18)})(\text{NO}_3)]$  (25) a 127 °C en el enfriamiento

cambios significativos en la textura o viscosidad de las muestras. En algunos casos, debido a las elevadas temperaturas de clearing, la formación del isótropo viene acompañada de parcial descomposición.

### Calorimetría diferencial de barrido

Se han registrado los termogramas de DSC de los ligandos **L3** y de sus compuestos de plata. Las tablas 3.12 y 3.13 recopilan los datos térmicos y termodinámicos relativos a las transiciones de fase de estos derivados.

**Tabla 3.12** Transiciones de fase de los ligandos pypz<sup>R(m)R(m)</sup> (17-20)

Compuestos	m, n	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> (°C)	ΔH (KJ / mol)
<b>L3</b>	4, 16	Cr-IL	79 <sup>c</sup>	
		IL-Cr	27 <sup>c</sup>	
	10, 16	Cr-SmA	63 <sup>e</sup>	66.3
		SmA-IL	70 <sup>e</sup>	66.3
		IL-SmA	41 <sup>c</sup>	
		SmA-Cr	30 <sup>c</sup>	
	12, 14 <sup>d</sup>	Cr-Cr'	65 <sup>e</sup>	54.8
		Cr'-IL	74 <sup>e</sup>	54.8
		IL-SmA	44	-4.3
		SmA-Cr	-	
	8, 18	Cr-Cr'	47 <sup>c</sup>	
		Cr'-IL	69	37.9
		IL-Cr	36 <sup>c</sup>	
	16, 18	Cr-SmA	52	44.4
		SmA-IL	65	0.4
		IL-SmA	49	-1.1
SmA-Cr		45	-29.3	

<sup>a</sup>Cr, Cr', Cr'', Cr''''=fases sólidas; SmA= mesofase esméctica A; IL= líquido isotrópico; <sup>b</sup>Pico de DSC; <sup>c</sup>Observado por MOP; <sup>d</sup>Ref. <sup>6</sup>; <sup>e</sup>Proceso solapado

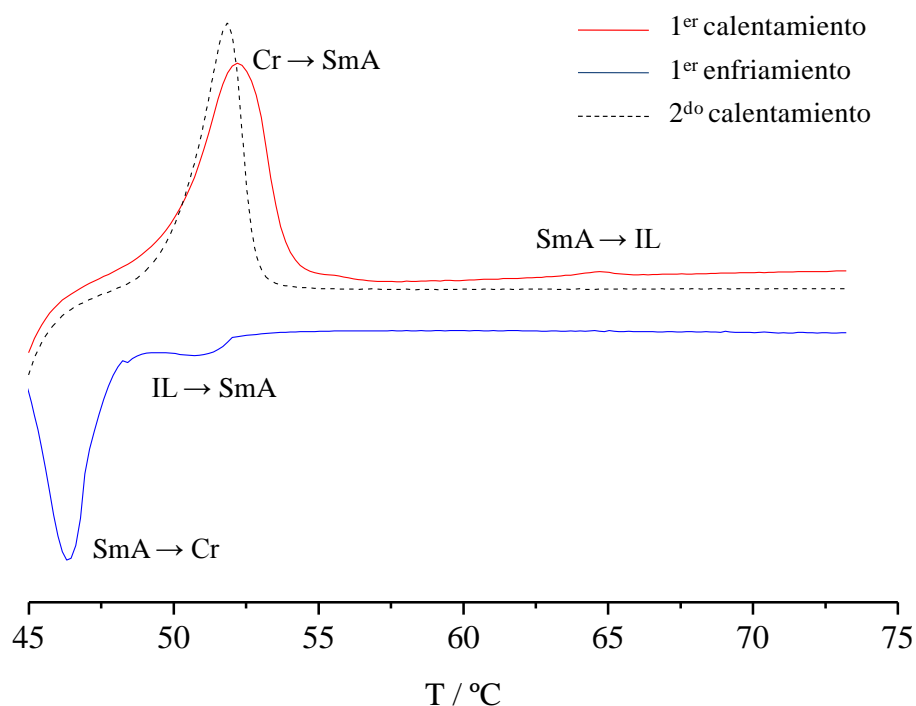
**Tabla 3.13** Transiciones de fase de los complejos [Ag(pypz<sup>R(n)R(m)</sup>)(NO<sub>3</sub>)] (**21-25**)

Serie	m, n	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> (°C)	ΔH (KJ / mol)
I-AgL3	4, 16	Cr-SmA	85	50.6
		SmA-IL	108 <sup>c,d</sup>	
		IL-SmA	105 <sup>c</sup>	
		SmA-Cr	90 <sup>c</sup>	
	10, 16	Cr-SmA	72	29.5
		SmA-IL	104 <sup>d,e</sup>	2.3
		IL-SmA	104 <sup>e</sup>	-2.3
		SmA-Cr	54 <sup>c</sup>	
	12, 14	Cr-Cr'	63 <sup>e</sup>	54.5
		Cr'-Cr''	70 <sup>e</sup>	54.5
		Cr''-SmA	95 <sup>c</sup>	
		SmA-IL	134 <sup>c</sup>	
		IL-SmA	132 <sup>c</sup>	
		SmA-Cr	50 <sup>c</sup>	
	8, 18	Cr-SmA	87	36.4
		SmA-IL	125	2.8
		IL-SmA	122	-2.9
		SmA-Cr	39 <sup>c</sup>	
	16, 18	Cr-Cr'	100 <sup>c</sup>	
		Cr'-SmA	114	27.9
SmA-IL		131 <sup>c</sup>		
IL-SmA		127 <sup>c</sup>		
SmA-Cr		-		

<sup>a</sup>Cr, Cr', Cr'', Cr'''=fases sólidas; SmA= mesofase esméctica A; IL= líquido isotrópico; <sup>b</sup>Pico de DSC; <sup>c</sup>Observado por MOP; <sup>d</sup>Descomposición; <sup>e</sup>Proceso solapado

Los termogramas de DSC de las nuevas especies mesomórficas pypz<sup>R(10)R(16)</sup> (**18**) y pypz<sup>R(16)R(18)</sup> (**20**) (Fig. 3.26) presentan dos picos endotérmicos en el primer calentamiento. El primero, en el rango de 52-63 °C se debe a la transformación sólido-SmA, mientras que el segundo, a aproximadamente 65-70 °C, corresponde al proceso de isotropización. En el caso de **18** estos dos picos aparecen solapados, por lo que el alto valor de la entalpía se asocia a los dos procesos conjuntos. En el ciclo de enfriamiento desde el líquido isotrópico de **20**, los dos picos exotérmicos a 50 °C y 45 °C, responden a la formación de la mesofase SmA y a su cristalización, respectivamente. Sin embargo, en el termograma de **18** no se

observó ningún pico en el enfriamiento, lo que fue atribuido a las limitaciones instrumentales del calorímetro utilizado, que imposibilitan el registro de procesos de enfriamiento por debajo de 40 °C. No obstante, la formación de la mesofase y la cristalización de esta especie sí pudieron ser detectados por MOP.

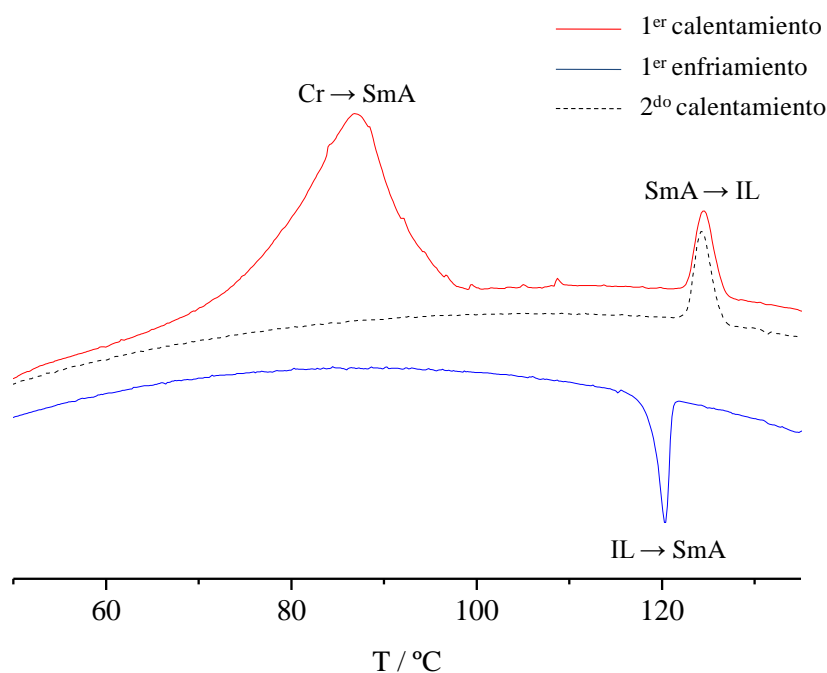


**Fig. 3.26** Termograma de DSC del ligando  $\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{R}(18)}$  (**20**)

Por el contrario, las especies  $\text{pypz}^{\text{R}(4)\text{R}(16)}$  (**17**) y  $\text{pypz}^{\text{R}(8)\text{R}(18)}$  (**19**) presentaron un único pico ancho en el calentamiento correspondiente al proceso de fusión, de acuerdo con la ausencia de mesomorfismo ya establecida por MOP.

Los termogramas de DSC de los tres nuevos metalomesógenos  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(4)\text{R}(16)})\text{(NO}_3)]$  (**21**),  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(10)\text{R}(16)})\text{(NO}_3)]$  (**22**) y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(8)\text{R}(18)})\text{(NO}_3)]$  (**24**) (Fig. 3.27) mostraron el mismo patrón consistente en dos picos endotérmicos en el primer calentamiento. El primero, en el rango 71-87 °C, fue asignado a la transformación de fase desde el sólido a la mesofase SmA, mientras que el segundo se relaciona con el proceso de isotropización. En

el enfriamiento desde el líquido isotrópico, aparece en los tres casos un único pico en el rango 122-104 °C, correspondiente a la formación de la mesofase y no se determinan nuevas transformaciones, hecho probablemente debido a una lenta velocidad de solidificación o a la presencia de una mesofase metaestable.



**Fig. 3.27** Termograma de DSC de la especie  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(8)\text{R}(18)})(\text{NO}_3)]$  (**24**)

El patrón del termograma de la especie  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{R}(18)})(\text{NO}_3)]$  (**25**) es análogo a los mencionados con la diferencia mostrar dos picos previos a los de la transformación de fase sólido-mesofase, los cuales justifican la existencia de polimorfismo cristalino.

Para el metalomésogeno restante,  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)\text{R}(14)})(\text{NO}_3)]$  (**23**), de nuevo se determina este mismo comportamiento polimórfico. Sin embargo, no pudieron detectarse los relacionados a la fusión ni al clearing en el calentamiento. En el primer caso, este resultado sugiere que las características estructurales no se modifican excesivamente entre el sólido y la mesofase, lo cual es coherente con la casi despreciable entalpía observada. Sin embargo, la transformación al isotrópico (que sí había sido claramente detectada por MOP) va

acompañada de cierta descomposición, efecto que contribuye a la indeterminación del pico de dicha transición de fase.

### Valoración del efecto de la asimetría en el comportamiento cristal líquido

Se han establecido diferencias significativas en el mesomorfismo de los nuevos ligandos asimétricos  $\text{pypz}^{\text{R}(n)\text{R}(m)}$ , respecto al de sus homólogos simétricamente sustituidos  $\text{pypz}^{\text{R}(n)\text{R}(n)}$ .<sup>110</sup>

En estos últimos, el comportamiento cristal-líquido, que en todo caso fue monotrópico, había sido restringido a aquellos compuestos con longitudes en la cadena alquílica de catorce y dieciséis átomos de carbono (Tabla 3.14). La inadecuada anisometría de los de cadena más corta ( $n=12$ ) o la mayor movilidad de los de cadenas más extensas ( $n=18$ ) fueron factores desfavorables para que se produjera la ordenación supramolecular de las mesofases. Estos hechos pusieron de manifiesto que la longitud de las cadenas alquílicas fue un factor determinante para la consecución de propiedades mesomórficas en estas especies.

**Tabla 3.14** Estudio comparativo entre ligandos simétricos

$[\text{pypz}^{\text{R}(n)\text{R}(n)}]^1$	n° C ( $\text{R}_n$ )	n° C ( $\text{R}_n$ )	T <sup>2</sup> (°C)
$\text{pypz}^{\text{R}(12)\text{R}(12)}$	12	12	-
$\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{R}(14)}$	14	14	43
$\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{R}(16)}$	16	16	49
$\text{pypz}^{\text{R}(18)\text{R}(18)}$	18	18	-
<sup>1</sup> Ref <sup>110</sup> ;			
<sup>2</sup> Temperatura de formación de la mesofase (enfriamiento)			

Teniendo en cuenta estos precedentes, se ha realizado un estudio de la influencia de la asimetría y de la longitud molecular global sobre el mesomorfismo de las nuevas especies  $\text{pypz}^{\text{R}(4)\text{R}(16)}$  (**17**),  $\text{pypz}^{\text{R}(10)\text{R}(16)}$  (**18**) y  $\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{R}(18)}$  (**20**) en las que se mantiene una de las

cadena con longitud de dieciséis átomos de carbono (responsable de la optimización del comportamiento mesomórfico en los derivados simétricos) y se modifica la longitud de la otra en el rango de 4-18 átomos de carbono (Tabla 3.15).

**Tabla 3.15** Estudio comparativo entre  $\text{pypz}^{\text{R(4)R(16)}} \text{ (17)}$ ,  $\text{pypz}^{\text{R(10)R(16)}} \text{ (18)}$  y  $\text{pypz}^{\text{R(18)R(16)}} \text{ (20)}$

$[\text{pypz}^{\text{R(n)R(m)}}]$	n° C ( $\text{R}_m$ )	n° C ( $\text{R}_n$ )	$L^1$	$\Delta C^2$	$T_F^3$ (°C)
$\text{pypz}^{\text{R(4)R(16)}}$	16	4	20	12	-
$\text{pypz}^{\text{R(10)R(16)}}$	16	10	26	6	63
$\text{pypz}^{\text{R(18)R(16)}}$	16	18	34	2	52
<sup>1</sup> Longitud molecular relacionada a las cadenas: $\Sigma (\text{n}^\circ \text{C} (\text{R}_m) + \text{n}^\circ \text{C} (\text{R}_n))$ ; <sup>2</sup> Grado de asimetría: $ \text{n}^\circ \text{C} (\text{R}_n) - \text{n}^\circ \text{C} (\text{R}_m) $ ; <sup>3</sup> Temperatura de fusión.					

En primer lugar, se ha encontrado que los nuevos sistemas moleculares asimétricos presentan un comportamiento enantiotrópico y fases líquido-cristalinas de mayor rango de estabilidad, lo que supone una mejora en el mesomorfismo respecto a los derivados simétricos.

Asimismo, las temperaturas de transición y los rangos de estabilidad de estas especies conduce a un establecimiento de las mejores propiedades mesomórficas en el sentido  $\text{pypz}^{\text{R(16)R(18)}} > \text{pypz}^{\text{R(10)R(16)}} > \text{pypz}^{\text{R(4)R(16)}}$  lo que indica el predominio del efecto de la longitud molecular global sobre el grado de asimetría en la optimización del comportamiento cristal líquido.

Este resultado queda corroborado al considerar los datos térmicos de las especies  $\text{pypz}^{\text{R(16)R(18)}} \text{ (20)}$  y  $\text{pypz}^{\text{R(8)R(18)}} \text{ (19)}$  (Tabla 3.16). Así, mientras que el segundo de estos

derivados, con un mayor grado de asimetría no es cristal líquido, el primero, con sólo una diferencia de dos átomos de carbono, pero de una mayor relación anisométrica, exhibe mesofases esmécticas a 52 °C.

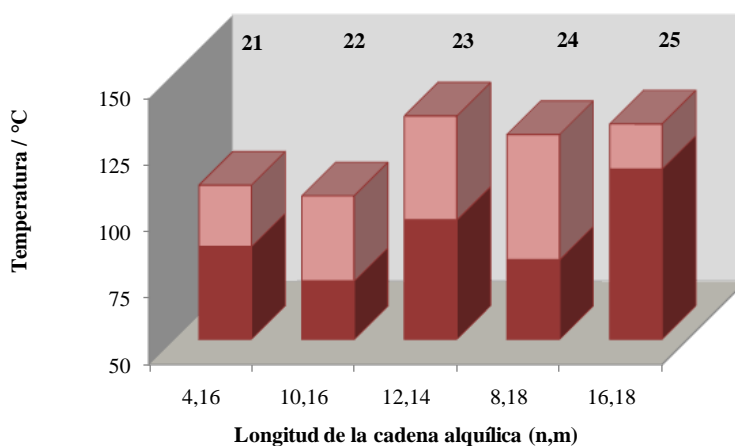
**Tabla 3.16** Estudio comparativo entre  $\text{pypz}^{\text{R}(8)\text{R}(18)}$  (**19**) y  $\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{R}(18)}$  (**20**)

$[\text{pypz}^{\text{R}(n)\text{R}(m)}]$	n° C ( $\text{R}_m$ )	n° C ( $\text{R}_n$ )	$L^1$	$\Delta C^2$	$T_F^3$ (°C)
$\text{pypz}^{\text{R}(18)\text{R}(16)}$	18	16	34	2	52
$\text{pypz}^{\text{R}(18)\text{R}(8)}$	18	8	26	10	-

<sup>1</sup> Longitud molecular relacionada a las cadenas:  $\Sigma$  (n° C ( $\text{R}_n$ ) + n° C ( $\text{R}_m$ ));  
<sup>2</sup> Grado de asimetría:  $|\text{n° C} (\text{R}_n) - \text{n° C} (\text{R}_m)|$ ;  
<sup>3</sup> Temperatura de fusión.

Respecto a la naturaleza líquido-cristalina de los complejos de Ag(I) relacionados  $\text{I-AgL}_3$  se pueden establecer las siguientes conclusiones:

El comportamiento LC de las especies asimétricas  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(4)\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$  (**21**) y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(8)\text{R}(18)})(\text{NO}_3)]$  (**24**), en relación a la ausencia de mesomorfismo de los respectivos ligandos libres, demuestra que el efecto de la coordinación favorece la inducción de mesomorfismo. Por otro lado, las propiedades mesomórficas se optimizaron cuando la longitud molecular relacionada a las cadenas ( $\Sigma$  (n° C ( $\text{R}_n$ ) + n° C ( $\text{R}_m$ ))) es de veintiséis átomos de carbono. Valores por encima o por debajo de éste dan lugar a una desestabilización de la mesofase, encontrándose  $T_F$  mayores y rangos menores de existencia como ocurre en **21** (veinte carbonos) y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{R}(18)})(\text{NO}_3)]$  (**25**) (treinta y cuatro carbonos) (Fig. 3.28).



**Fig. 3.28** Diagrama de barras que representa las temperaturas de transición encontradas en los nuevos complejos  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(n)\text{R}(m)})(\text{NO}_3)]$  ( $\text{I-AgL}_3$ ) (**21-25**) en el calentamiento. El color oscuro representa el rango de existencia del sólido y el más claro el de la mesofase

A efectos de evaluar el factor de la asimetría molecular, se ha comparado también el comportamiento térmico de **24**,  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(10)\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$  (**22**) y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)\text{R}(14)})(\text{NO}_3)]$  (**23**), compuestos con la misma longitud global de los sustituyentes (veintiséis átomos de carbono) y diferente grado de asimetría. El compuesto **24**, con el mayor grado de asimetría, puede ser considerado el mejor a efectos del mesomorfismo, puesto que a pesar de presentar una temperatura de fusión (87 °C) ligeramente superior a la de **22** (72 °C), exhibe el mayor rango de existencia de la mesofase (Tabla 3.17).

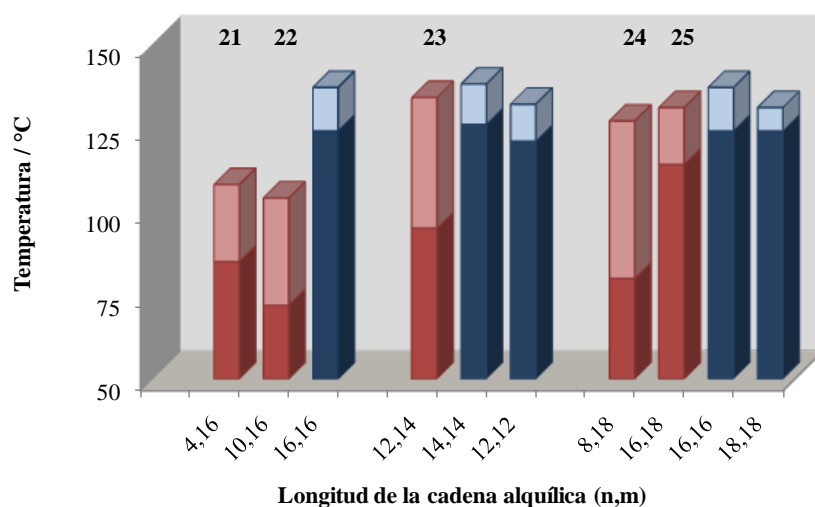
**Tabla 3.17** Estudio comparativo entre  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(8)\text{R}(18)})(\text{NO}_3)]$  (**24**),  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(10)\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$  (**22**) y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)\text{R}(14)})(\text{NO}_3)]$  (**23**)

$[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(n)\text{R}(m)})(\text{NO}_3)]$	n° C (R <sub>m</sub> )	n° C (R <sub>n</sub> )	L <sup>1</sup>	ΔC <sup>2</sup>	T <sub>F</sub> <sup>3</sup> (°C)
$[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(8)\text{R}(18)})(\text{NO}_3)]$	18	8	26	10	87
$[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(10)\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$	16	10	26	6	72
$[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)\text{R}(14)})(\text{NO}_3)]$	12	14	26	2	95

<sup>1</sup> Longitud molecular relacionada a las cadenas:  $\Sigma (\text{n}^\circ \text{C} (\text{R}_n) + \text{n}^\circ \text{C} (\text{R}_m))$ ;  
<sup>2</sup> Grado de asimetría:  $|\text{n}^\circ \text{C} (\text{R}_n) - \text{n}^\circ \text{C} (\text{R}_m)|$ ;  
<sup>3</sup> Temperatura de fusión.

En consecuencia, se establece que la optimización de las propiedades es determinada de forma mayoritaria por uno u otro efecto (asimetría / longitud) dependiendo de las características globales moleculares. En particular, en los ligandos, la longitud molecular es determinante en la mejora de las propiedades líquido-cristalinas, mientras que en los derivados de plata, una combinación de ambos factores (longitud global de dieciséis carbonos y mayor asimetría) lleva a los mejores resultados.

Sin embargo, si se puede afirmar que la **asimetría molecular** conlleva a unas **mejores propiedades cristal líquido** en los nuevos derivados, respecto a las de los homólogos simétricamente sustituidos (Fig. 3.29).<sup>6</sup>



**Fig. 3.29** Diagrama de barras que representa las temperaturas de transición en el calentamiento de las nuevas especies asimétricas  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{R}(\text{m})})(\text{NO}_3)]$  (**21-25**) (rojo) frente a las ya descritas simétricas  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{R}(\text{n})})(\text{NO}_3)]$  (azul). Los colores oscuros representan el rango de existencia del sólido y los más claros el de la mesofase.

### Estudio por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable (sDRX)

Con el objeto de confirmar la identificación de las mesofases encontradas, las especies  $\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{R}(18)}$  (**20**),  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(8)\text{R}(18)})(\text{NO}_3)]$  (**24**) y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{R}(18)})(\text{NO}_3)]$  (**25**), seleccionadas como ejemplos representativos de sus respectivas series, fueron estudiadas mediante difracción de rayos X de polvo a ángulos bajos y temperatura variable.

La tabla 3.18 muestra los resultados obtenidos. Los valores de espaciado  $d$  calculados se han obtenido a partir del primer máximo (001) asumiendo una estructura lamelar.

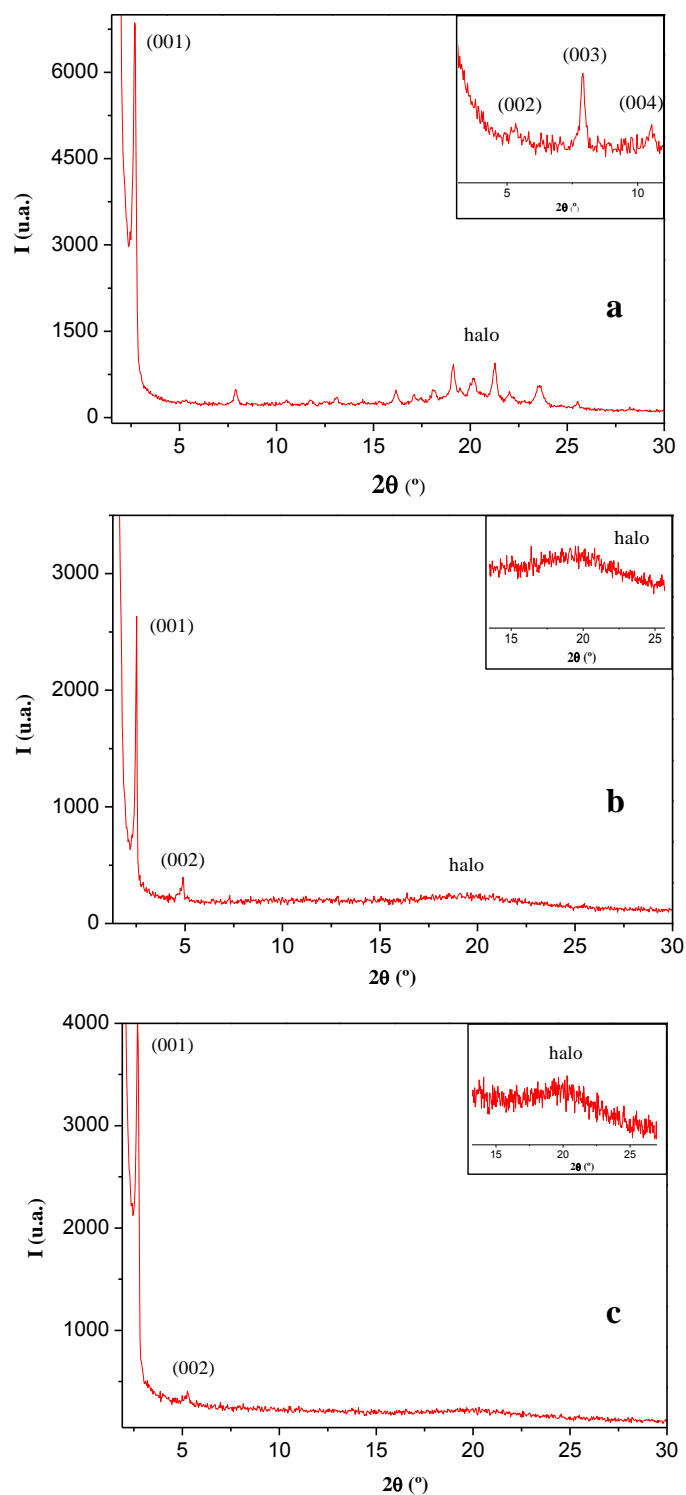
**Tabla 3.18** Datos de difracción de rayos X de las especies  $\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{R}(18)}$  (**20**),  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(8)\text{R}(18)})(\text{NO}_3)]$  (**24**) y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{R}(18)})(\text{NO}_3)]$  (**25**)

Compuesto	T / °C	$2\theta / ^\circ$	$d_{\text{obs}}^1 / \text{Å}$	$d_{\text{cal}}^1 / \text{Å}$	$[hkl]^2$	Parámetro de red / Å
<b>20</b>	52	2.7	32.6	32.6	(001)	$c = 32.6$
		5.3	16.6	16.3	(002)	
		7.9	11.2	10.9	(003)	
		10.5	8.4	8.2	(004)	
		20	4.4	-	halo	
<b>24</b>	110	2.7	32.7	32.7	(001)	$c = 32.7$
		5.3	16.8	16.3	(002)	
		20	4.4	-	halo	
<b>25</b>	120	2.5	35.3	35.3	(001)	$c = 35.3$
		4.9	18.0	17.6	(002)	
		19.5	4.5	-	halo	

<sup>1</sup> $d_{\text{obs}}$  y  $d_{\text{cal}}$  son los espaciados observado y calculado. <sup>2</sup>  $[hkl]$  son los índices de Miller de las reflexiones.

La figura 3.30 recoge los difractogramas obtenidos durante el calentamiento a temperaturas de 52, 110 y 120 °C, en las que es probada la existencia de la mesofase en cada caso.

Éstos muestran de dos a cuatro picos agudos en el intervalo  $2\theta = 2.5 - 10.5 ^\circ$ . En el caso del ligando **20**, aparecen cuatro picos que guardan la relación 1: 1/2 : 1/3 : 1/4 asignados a las reflexiones (001), (002), (003) y (004), lo que es indicativo de una estructura lamelar que está de acuerdo con la naturaleza de las mesofases observadas por MOP. Del mismo modo, los difractogramas de las especies complejas **24** y **25** muestran dos reflexiones cuya relación 1 : 1/2 también desvela una naturaleza lamelar de la mesofase. En los tres casos también se observa un halo ancho en la región de ángulos medios ( $2\theta = 20 ^\circ$ ) atribuido al movimiento fluido de las cadenas alquílicas en la mesofase.

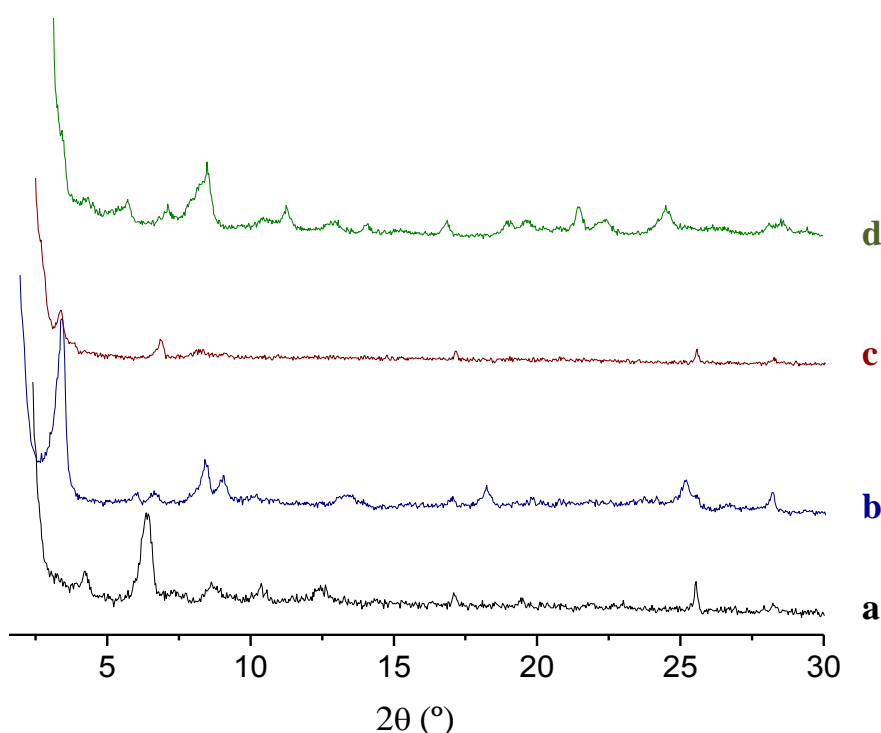


**Fig. 3.30** Difractogramas de las especies asimétricas a)  $\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{R}(18)}$  (**20**) a 52 °C; b)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{R}(18)})(\text{NO}_3)]$  (**25**) a 120 °C y c)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(8)\text{R}(18)})(\text{NO}_3)]$  (**24**) a 110 °C en el calentamiento.

### 3.1.5.4. Relación estructural sólido / mesofase

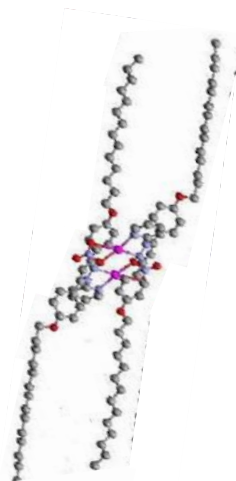
Probar la posible existencia de una relación estructural entre la fase sólida y la líquido-cristalina debería contribuir a poder predeterminar las características de las mesofases en base a las de los sólidos iniciales. Bajo esta consideración, nuestro interés fue el estudio de las estructuras de los compuestos en el estado sólido. Sin embargo, dada la imposibilidad de obtener cristales adecuados de ninguno de los compuestos de las series **I**-AgL1, **II**-AgL1, **III**-AgL1 y **I**-AgL2 y **I**-AgL3 para la resolución de su estructura cristalina, se llevaron a cabo medidas de difracción de rayos X en polvo sobre muestras policristalinas de compuestos seleccionados de cada una de ellas.

Los difractogramas de los compuestos sólidos  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$  (**3**) (Fig. 3.31a),  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)})][\text{BF}_4]$  (**6**) (Fig. 3.31b),  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)})][\text{PF}_6]$  (**8**) (Fig. 3.31c) y  $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$  (**15**) (Fig. 3.31d) presentan un patrón de señales consistente con reflexiones periódicas de los planos (00l).



**Fig. 3.31** Difractogramas de RX tomados a 25 °C de a)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$  (**3**), b)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)})][\text{BF}_4]$  (**6**), c)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)})][\text{PF}_6]$  (**8**) y d)  $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$  (**15**)

Este hecho indica una organización lamelar en la que los centros metálicos de Ag de una capa se encuentran separados una distancia  $d(001)$  de los equivalentes de la capa vecina. Una organización molecular en capas también había sido encontrada en la estructura cristalina de  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{R}(14)}(\text{NO}_3))]$ ,<sup>6</sup> previamente reportada por nuestro grupo, en la que existen unidades diméricas tetracatenares que conllevan a una forma molecular en “H” (Fig. 3.32).



**Fig. 3.32** Forma molecular en “H”

Las nuevas especies estudiadas en este trabajo son portadoras de sólo una cadena periférica, por lo que podrían adoptar en principio dos diferentes formas en “Z” (Fig. 3.33a) o “U” (Fig. 3.33b) dependiendo de la orientación relativa de las cadenas alquílicas de los ligandos y bajo la hipótesis de la existencia de unidades diméricas análogas a las de la especie  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{R}(14)}(\text{NO}_3))]$  (Fig. 3.32).<sup>6</sup>

No obstante, tomando como referencia la estructura descrita para la especie tetracatenar (figura 3.32) y por extrapolación de la misma se puede sugerir que las nuevas especies **I-AgLI** estudiadas en este trabajo podrían adoptar una forma molecular “Z” o transoide, como se representa en el inset de la figura 3.34. Ésta es establecida por dímeros formados a través de interacciones Ag- $\pi$  (fenilo), apoyadas también por el evidente desapantallamiento de los protones del grupo fenilo (ver estudio por RMN).

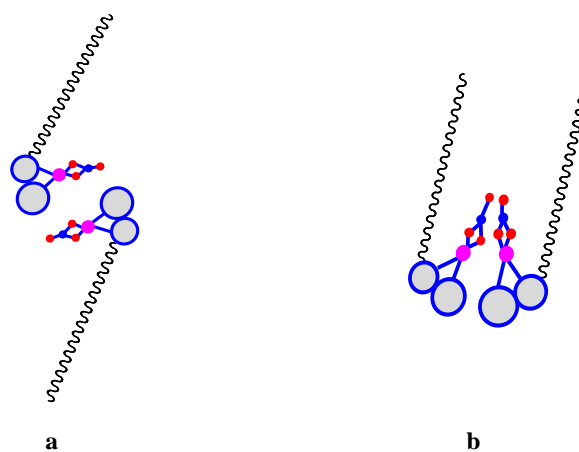


Fig. 3.33 Formas moleculares en a) “Z” y b) “U”

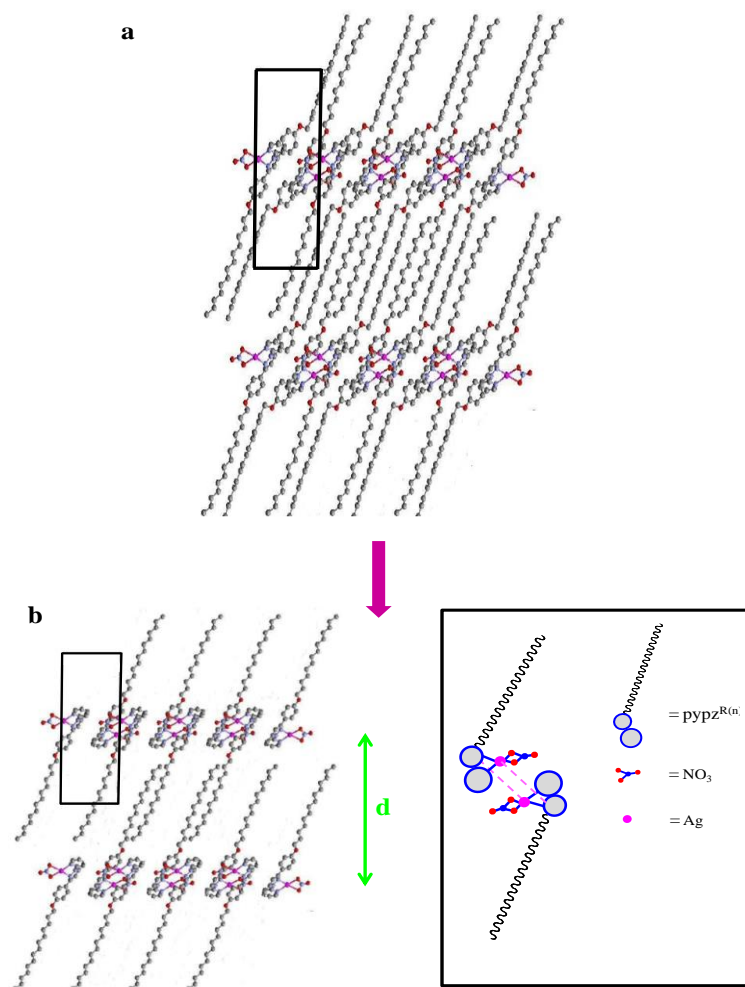


Fig. 3.34 a) Cadenas de dímeros de la especie  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{R}(14)})(\text{NO}_3)]$  a lo largo del eje a, formadas por interacciones  $\text{Ag} \cdots \text{O}$ ; b) Situación análoga sugerida para las especies  $\text{I-AgL1}$ . En el inset se representa la estructura dimérica propuesta con interacciones  $\text{Ag}-\pi$ .

## Capítulo 3

Sin embargo, para los compuestos de las series **II**-AgL1 y **III**-AgL1, en principio es posible considerar otras opciones. En estos casos, los contraiones  $\text{BF}_4^-$  y  $\text{PF}_6^-$  son no coordinantes y presentan una mayor ocupación espacial que el grupo  $\text{NO}_3^-$ , dada su naturaleza esférica o semiesférica. Adicionalmente, las interacciones Ag- $\pi$  parecen no ser favorecidas en acuerdo con los resultados obtenidos por  $^1\text{H}$ -RMN. Todo ello contribuye a desestimar la formación de dímeros análogos a los antes mencionados.

Para estos casos (**II**-AgL1 y **III**-AgL1), la propuesta sugiere una diferente estructura basada en la existencia de cationes  $[\text{AgL}]^+$  y aniones  $\text{BF}_4^-$  o  $\text{PF}_6^-$ . Dichos sintones se organizarían favoreciendo las interacciones electrostáticas entre ellos, lo que justificaría la observada estabilización del sólido. En las unidades catiónicas  $[\text{AgL}]^+$ , el ligando pypz está bidentadamente coordinado al ion metálico, por lo que éste debería contar con nuevos elementos para completar su esfera de coordinación. Teniendo en cuenta la alta variedad estructural de los sistemas Ag / L encontrada en la literatura, que mayoritariamente implica interacciones Ag-Ag,<sup>36, 37, 39, 98</sup> podemos proponer una situación equivalente en las nuevas especies **II**-AgL1 y **III**-AgL1, que conllevaría a la formación de unidades de mayor nuclearidad.

A efectos de considerar las organizaciones moleculares en el estado sólido, se compararon los valores de los espaciados interlaminares obtenidos en los complejos seleccionados de las tres series  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$  (**3**),  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)})][\text{BF}_4]$  (**6**),  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)})][\text{PF}_6]$  (**8**) y  $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$  (**15**) (Tabla 3.19).

**Tabla 3.19** Datos de difracción de rayos X de los compuestos de plata seleccionados en el sólido y en la mesofase SmA

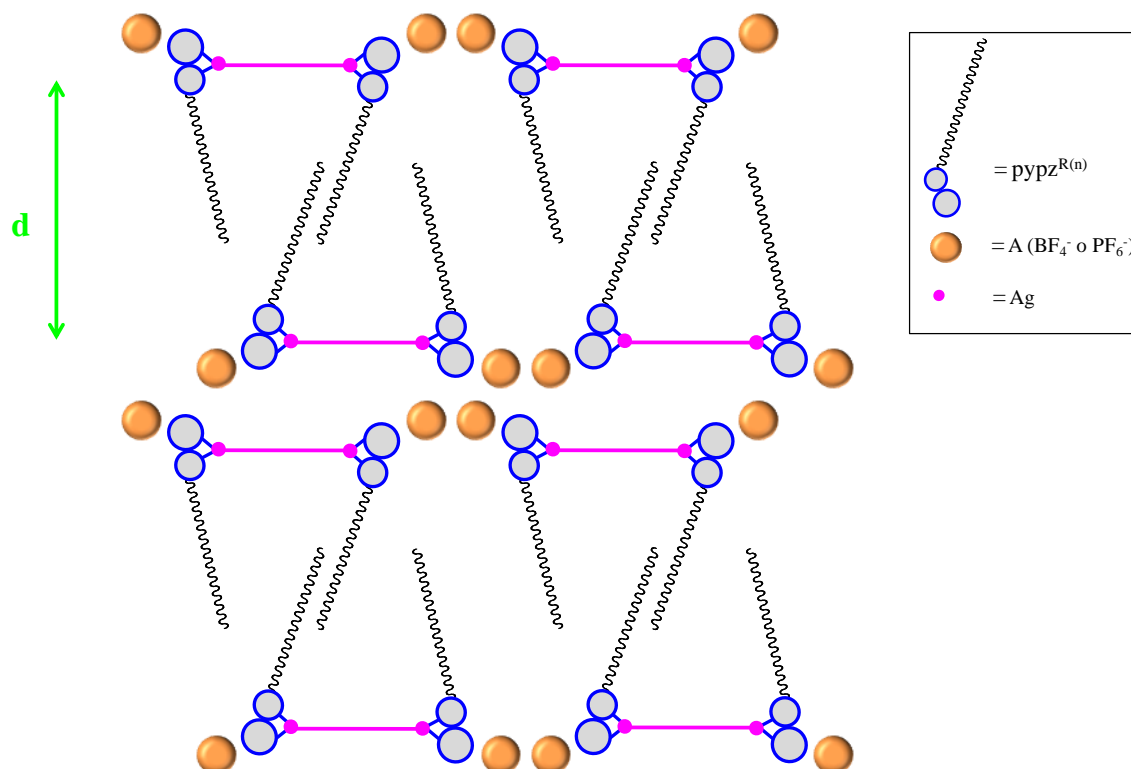
Compuesto	Longitud molecular “L” (Å)	$d(001)$ (sólido) (Å)	$d(001)$ (mesofase) (Å)	T (° C)
$[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$ ( <b>3</b> )	~ 54	40.70905	47.24577	130
$[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$ ( <b>15</b> )	~ 28.5	32.44064	41.87825	110
$[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)})][\text{BF}_4]$ ( <b>6</b> )	-	25.26468	39.85414	130
$[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)})][\text{PF}_6]$ ( <b>8</b> )	-	37.16634	26.74335	120

Como hecho de interés, mencionar que, en general, la presencia de los aniones voluminosos conlleva a los mayores espaciados, tanto en el sólido como en la mesofase.

Los resultados obtenidos indican que los mayores valores corresponden al compuesto **3** de la serie **I-AgL1**. Este hecho, que en principio resulta ilógico dada la naturaleza plana del anión, podría explicarse al considerar una organización lamelar de los dímeros propuestos que resultan ser muy elongados (Fig. 3.34b). Teniendo en cuenta la longitud molecular estimada a partir de la estructura de  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{R}(14)})(\text{NO}_3)]$  en relación con el valor de  $d$  (tabla 3.19), la organización molecular se puede describir de forma más precisa como capas de dímeros con interpenetración de cadenas.

Al considerar para los derivados iónicos **6** y **8** (series **II-AgL1** y **III-AgL1**, respectivamente) esta misma estructura de dímeros en “Z”, el pequeño valor del espaciado obtenido para **6** (tabla 3.19) sugeriría la existencia de una muy alta interpenetración de las cadenas. Sin embargo, otra opción más viable sería relacionada a la existencia de especies binucleares obtenidas por interacción Ag-Ag entre dos unidades catiónicas Ag / L, con las cadenas orientadas en disposición *cis*, lo que generaría una forma molecular en “U” algo distorsionada. Consecuentemente, una organización en capas de U invertidas, con los aniones distribuidos entre las mismas, conllevarían a menores espaciados (Fig. 3.35).

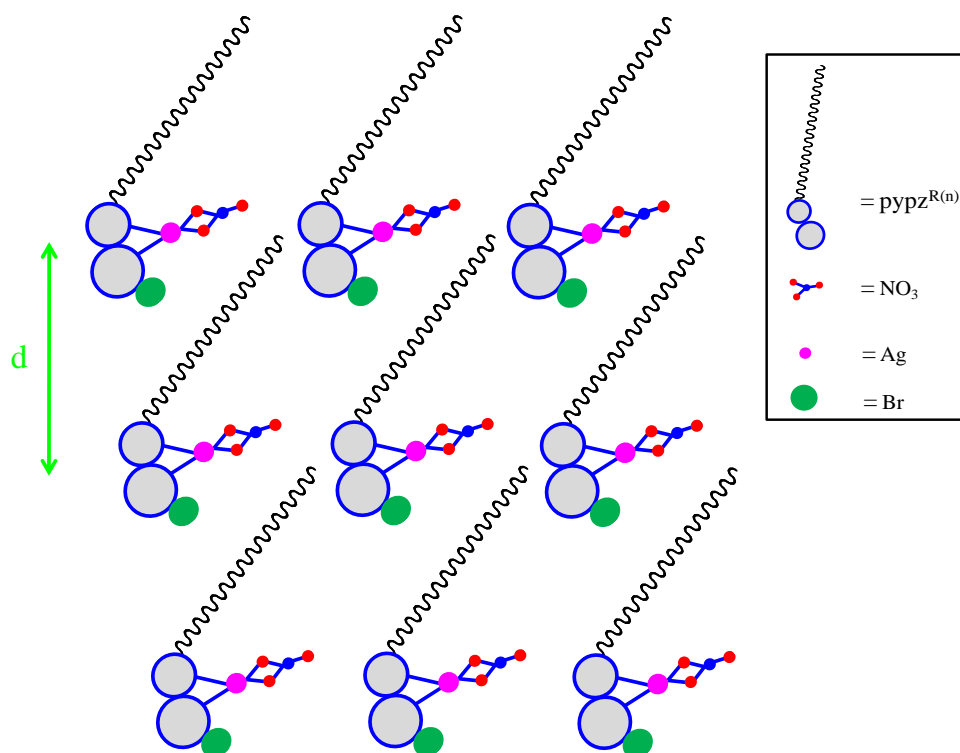
La misma situación es propuesta para **8**. En este caso, la presencia del contraion más voluminoso es reflejada en el valor mayor del espaciado.



**Fig. 3.35** Organización en capas de dímeros formados por enlaces Ag-Ag con forma molecular en “U” sugerida para las especies  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})})][\text{A}]$  ( $\text{A} = \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$ ) (5-8).

Para los compuestos  $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(\text{n})})(\text{NO}_3)]$  se observa que los espaciados  $d(001)$  son menores que los de las especies relacionadas  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})})][\text{NO}_3]$  (tabla 3.19).

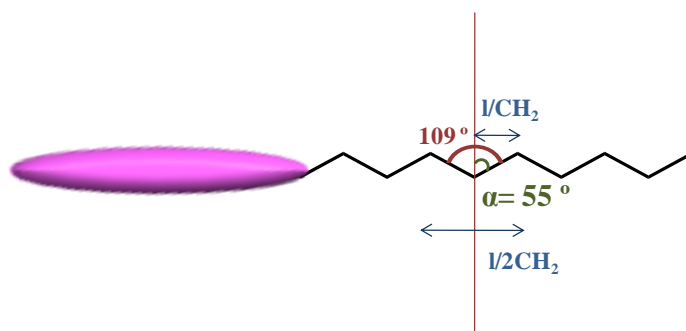
En estos casos, la presencia del Br como sustituyente del anillo piridina debe constituir un probable impedimento estérico para que puedan formarse los dímeros, por lo que es posible que en estos casos se den unidades moleculares mononucleares que se dispongan en capas (entre las que adicionalmente se puede dar cierta interpenetración de las cadenas) (Fig. 3.36), lo que justificaría la disminución del espaciado en relación al de las especies  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})})(\text{NO}_3)]$  con estructura en capa de dímeros.



**Fig. 3.36** Organización en capas de monómeros (monocapas) sugerida para las especies  $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pZ}^{\text{R}(\text{n})})(\text{NO}_3)]$  (13-16).

Por otra parte, los valores de espaciado ( $d$ ) han constituido también una información muy útil para el conocimiento de la orientación de las cadenas alquílicas. En este contexto, en la literatura se ha descrito que en complejos de plata con ligandos N-dadores portadores de cadenas alquílicas extensas, existe una relación lineal entre “ $d$ ” y “ $n$ ” y que la pendiente de la recta que se genera al representar tales valores se relaciona con la longitud por grupo metileno ( $l / \text{CH}_2$ ).<sup>93</sup> Para cadenas alquílicas en su configuración extendida, paralelas a la línea que define la longitud molecular (situación teórica), ésta puede adquirir un valor medio de 1.26 Å (Fig. 3.37).

En base a estas consideraciones se llevó a cabo, para nuestros compuestos, la representación  $d(001)$  vs.  $n^\circ \text{C}$  (Tabla 3.20, Fig. 3.38).

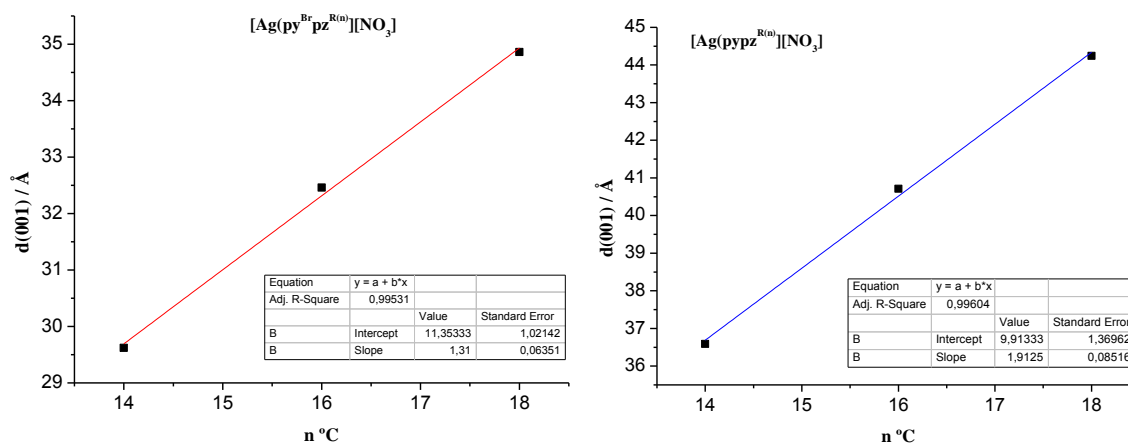


$$l/\text{CH}_2 = d_{(\text{C-C})} \cdot \text{sen}\alpha = 1.54\text{\AA} \cdot \text{sen}55^\circ = 1.26\text{\AA}$$

**Fig. 3.37** Representación de especies para las que  $l/\text{CH}_2 = 1.26$ , en las que en las que las cadenas se disponen extendidas paralelas a la línea que define la longitud molecular

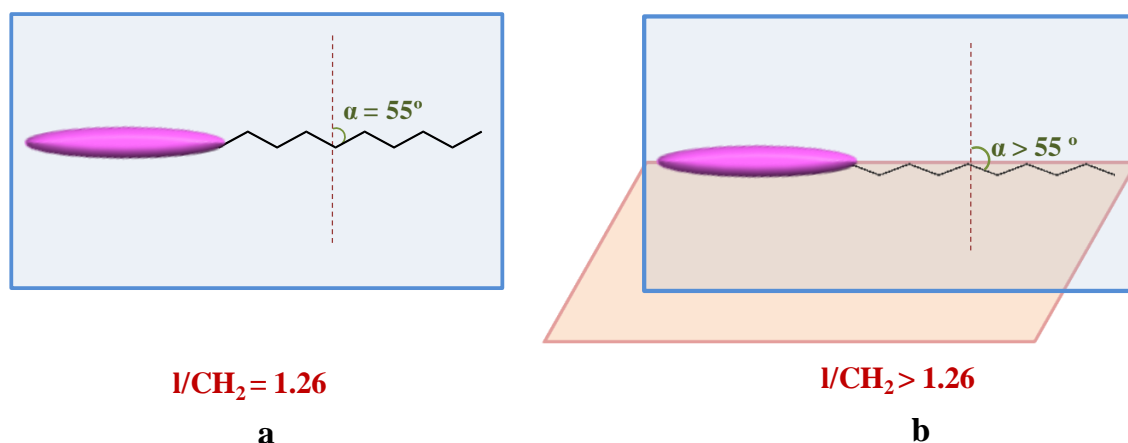
**Tabla 3.20** Espaciados interplanares experimentales ( $d(001)_{\text{sólido}}$ ) de las series **I-AgL1** y **I-AgL2**

Compuesto	Serie	n	$d(001)_{\text{sólido}}$	Recta de regresión
$[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})][\text{NO}_3]$	<b>I-AgL2</b>	14	29.62	$y = 1.31x + 11.353$
$[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(16)})][\text{NO}_3]$		16	32.46	$r^2 = 0.998$
$[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(18)})][\text{NO}_3]$		18	34.86	
$[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(14)})][\text{NO}_3]$	<b>I-AgL1</b>	14	36.59	$y = 1.91x + 9.991$
$[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)})][\text{NO}_3]$		16	40.71	$r^2 = 0.998$
$[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(18)})][\text{NO}_3]$		18	44.24	



**Fig. 3.38** Representaciones  $d(001)$  vs.  $n$  °C para las series a)  $[\text{Ag}(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(n)})][\text{NO}_3]$  (**I-AgL2**) y b)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(n)})][\text{NO}_3]$  (**I-AgL1**)

A partir de las representaciones, los valores de las pendientes encontradas fueron superiores a  $1.26 \text{ \AA}$ , lo que indica que los átomos de carbono de las cadenas en su configuración extendida se desplazan del paralelismo al eje molecular. Este desplazamiento implica la movilidad de las cadenas desde un plano que contiene a sus átomos de carbono en la situación teórica (Fig. 3.39a) hacia un plano externo, con un valor de  $\alpha > 55^\circ$  (Fig. 3.39b).



**Fig. 3.39** a) Orientación de las cadenas en la situación “ideal”, b) Representación de especies en las que en las que las cadenas se disponen en un plano diferente al de la situación “ideal”.

Los estudios mencionados han permitido establecer la naturaleza lamelar de los compuestos estudiados en estado sólido. Paralelamente, en el estado cristal líquido se evidenciaron mesofases también lamelares del tipo SmA. A efectos de establecer relaciones estructurales entre los compuestos de las series **I-AgL1**, **II-AgL1**, **III-AgL1** y **I-AgL2** en el estado sólido y en la mesofase, se compararon valores de los espaciados encontrados en ambos estados. El comportamiento general observado indica que, con excepción de los derivados conteniendo  $PF_6^-$ , en el resto de los casos se produce un incremento en el valor de los mismos al pasar al estado cristal líquido (tabla 3.20), lo que parece indicar que la organización supramolecular de la mesofase conlleva, en general, a una disminución del grado de interpenetración. En el caso excepcional de  $[Ag(pypz^{R(16)})][PF_6]$ , la disminución drástica del valor  $d(001)_{mesofase}$  sugiere un cambio notable entre la estructura del sólido y la de la mesofase.

Como resumen del estudio realizado, sobre las especies del tipo **I-AgL1**, **II-AgL1**, **III-AgL1** y **I-AgL2** se establece que, en estado sólido los compuestos presentan una organización lamelar en la que las especies conteniendo  $\text{NO}_3^-$  forman dímeros a través de interacciones  $\text{Ag}-\pi$  que, sin embargo, no parecen ser viables con los aniones voluminosos  $\text{PF}_6^-$  y  $\text{BF}_4^-$ . Adicionalmente, para los bromo-derivados, la formación de capas de monómeros en lugar de dímeros es promovida por el impedimento estérico generado por el sustituyente voluminoso Br.

Se ha encontrado que el tamaño y la naturaleza del contraion influyen notablemente en el valor de espaciado interlamelar  $d$ . Así, los derivados con el contraion coordinante  $\text{NO}_3^-$  presentaron los mayores valores al favorecer la formación de una mayor elongación en la molécula. Por el contrario, en las especies portadoras de los contraiones no coordinantes  $\text{BF}_4^-$  y  $\text{PF}_6^-$ , aquellos de menor tamaño originaron los menores espaciados.

El grado de interpenetración disminuye en todos los casos al alcanzarse el estado mesomórfico, excepto para los  $\text{PF}_6^-$ -derivados, en los que probablemente el aumento de la temperatura produzca cambios en la estructura que originen modificaciones en el predominio de unas fuerzas intermoleculares sobre otras.

**3.1.6. Estudio y caracterización fotofísica de los ligandos pypz<sup>R(n)</sup> y pypz<sup>R(n)R(m)</sup> y compuestos del tipo [Ag(pypz<sup>R(n)</sup>)(NO<sub>3</sub>)], [Ag(pypz<sup>R(n)</sup>)] [A] (A= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) y [Ag(pypz<sup>R(n)R(m)</sup>)(NO<sub>3</sub>)]**

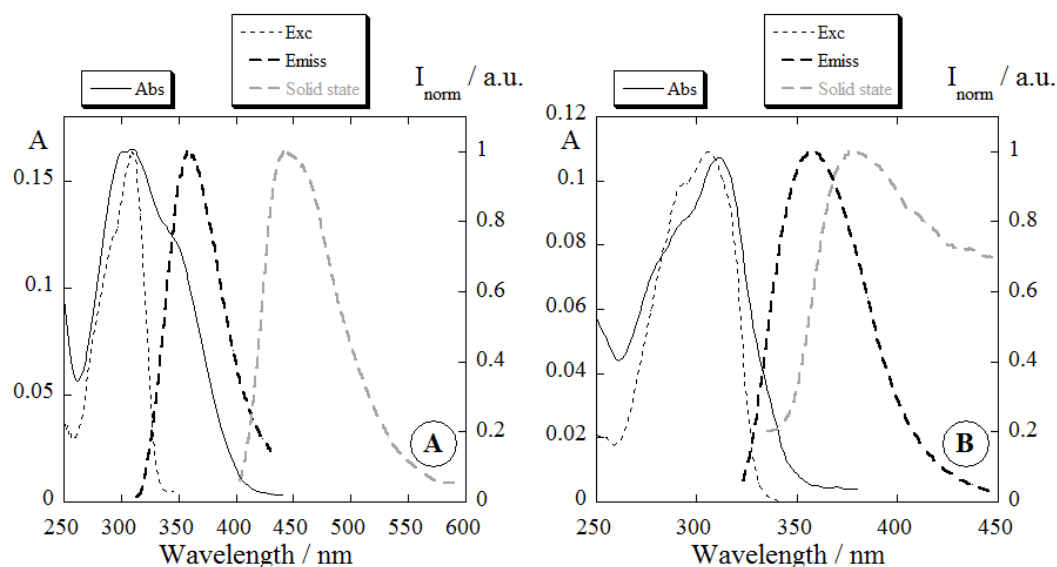
Se han registrado los espectros de absorción, emisión y excitación en estado sólido y en disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ca. 10<sup>-5</sup>-10<sup>-6</sup> M) a 298 K de los ligandos pirazol pypz<sup>R(16)</sup> <sup>104</sup> y pypz<sup>R(10)R(16)</sup> (**18**) y de sus respectivos complejos [Ag(pypz<sup>R(16)</sup>)(NO<sub>3</sub>)] (**3**) y [Ag(pypz<sup>R(10)R(16)</sup>)(NO<sub>3</sub>)] (**22**), seleccionados como ejemplos representativos. A efectos comparativos, también se caracterizó fotofísicamente el compuesto [Ag(pypz<sup>R(16)R(16)</sup>)(NO<sub>3</sub>)],<sup>6</sup> para poder evaluar el efecto de la simetría sobre las propiedades luminiscentes de los compuestos de plata.

En la tabla 3.21 se recogen los resultados obtenidos para las especies estudiadas y en la figura 3.40 se presentan los espectros de dos de estas especies. El resto de compuestos estudiados presentaron espectros similares.

**Tabla 3.21** Máximos de absorción ( $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ ) y emisión ( $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ ), ( $\lambda_{\text{em}}^{\text{sólido}}$ ) en nm, coeficientes de absorptividad molar ( $\epsilon$ ) en L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, y rendimientos cuánticos de fluorescencia ( $\Phi_{\text{F}}$ ) de los compuestos objeto de estudio (en disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 298 K).

Compuesto	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ <sup>a</sup>	$\epsilon / 10^4$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ <sup>a</sup>	$\Delta\lambda$ <sup>b</sup>	$\Phi_{\text{F}}$ <sup>c</sup>	$\lambda_{\text{em}}^{\text{sólido}}$ <sup>a</sup>
pypz <sup>R(16)</sup> <sup>d</sup>	296	1.6	360	64	0.004	441
pypz <sup>R(10)R(16)</sup> ( <b>18</b> )	284	2.9	378	94	0.008	-
[Ag(pypz <sup>R(16)</sup> )(NO <sub>3</sub> )] ( <b>3</b> )	311	1.2	358	47	0.334	380
[Ag(pypz <sup>R(10)R(16)</sup> )(NO <sub>3</sub> )] ( <b>22</b> )	284	0.7	417	133	<0.001	450
[Ag(pypz <sup>R(16)R(16)</sup> )(NO <sub>3</sub> )] <sup>e</sup>	275	1.8	386	111	0.03	-

<sup>a</sup> Error estimado: ± 1 nm. <sup>b</sup> Desplazamiento de Stokes. <sup>c</sup> Error estimado: ± 5 %. <sup>d</sup> Ref.<sup>104</sup>  
<sup>e</sup> Ref.<sup>6</sup>



**Fig. 3.40** Espectros de absorción (línea lisa), excitación (línea punteada) y emisión (línea rayada) del ligando pypz<sup>R(16)</sup>(A) y el complejo de plata [Ag(pypz<sup>R(16)</sup>)(NO<sub>3</sub>)] (**3**) (B) en disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura ambiente ( $\lambda_{\text{exc pypzR(16)}} = 296 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{exc}[\text{Ag}(\text{pypzR(16)})(\text{NO}_3)]} = 311 \text{ nm}$ ;  $[\text{pypz}^{\text{R(16)}}] = [[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R(16)}})(\text{NO}_3)] = 1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ ).

Todos los compuestos mostraron un espectro de absorción semejante, en el que destaca la presencia de una banda ancha en la región de 275-311 nm asignada a una transición electrónica  $\pi$ - $\pi^*$  de los grupos heterocíclicos.<sup>114</sup> Esta banda presenta un desplazamiento batocrómico respecto a la del ligando libre en el caso de **3**, mientras que se produce una ligera variación en sentido inverso para los complejos con ligandos disustituidos. Compuestos relacionados habían mostrado también un comportamiento paralelo.<sup>95</sup>

Los coeficientes de absortividad molar ( $\epsilon$ ) aparecen en el rango  $0.7\text{-}3.2 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , siendo los de mayor valor los correspondientes al ligando pypz<sup>R(10)R(16)</sup> y al derivado [Ag(pypz<sup>R(16)R(16)</sup>)(NO<sub>3</sub>)], resultado que potencialmente puede ser atribuido a un efecto de agregación favorable con la presencia de un mayor número total de átomos de carbono en las cadenas.<sup>100</sup>

En todos los casos, los espectros de absorción fueron coincidentes con los de excitación, confirmándose de este modo la ausencia de impurezas emisivas en los compuestos. Tras la

excitación se observa la aparición en la región del UV cercano de una banda ancha de fluorescencia, cuyo máximo se encuentra en el intervalo 358-417 nm.

En general, la emisión en los sistemas más simétricos se desplaza al azul en comparación con la de los menos simétricos.<sup>115</sup> Este hecho fue consistente con los resultados encontrados en  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$  y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(10)\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$  (**22**).

Al mismo tiempo, dicha banda también se ve afectada por el número total de carbonos de las cadenas alquílicas, y aparece desplazada al rojo con el aumento de la longitud global de las mismas, lo que se cumple al comparar los resultados de **22** y **3**.

Por otro lado, los espectros registrados en estado sólido indican que la emisión fluorescente de ligandos y complejos se desplaza batocrómicamente comparada con la observada para estos compuestos en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , tal y como había sido previamente reportado.<sup>95</sup>

Finalmente, en relación con los valores encontrados para el rendimiento cuántico de fluorescencia, se puede observar que este se ve afectado por el número de cadenas alquílicas, y es el compuesto monosustituido  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$  el que presenta el mayor valor. Por lo tanto, se deduce que el incremento en el número de las cadenas debe suponer un impedimento estérico a la planaridad del sistema y, consecuentemente, da lugar a una reducción de la movilidad de los electrones en la nube  $\pi$ , lo que produce una disminución de la eficiencia fluorescente de la molécula.<sup>116</sup>

Por otra parte, si se tiene en cuenta la anisotropía de fluorescencia, la simetría de una molécula puede influir en la intensidad de la emisión fluorescente.<sup>117</sup> De este modo, se observa un mayor valor de rendimiento cuántico para el compuesto simétricamente sustituido  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$  ( $\Phi_{\text{F}} = 0.03$ ) en comparación con el asimétrico  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(10)\text{R}(16)})(\text{NO}_3)]$  ( $\Phi_{\text{F}} < 0.001$ ). Estos resultados están de acuerdo con los datos reportados para sistemas similares.<sup>100</sup>

Por lo tanto, se puede concluir que factores estructurales como la simetría o la longitud molecular global de los sistemas estudiados ejercen una influencia notable sobre los valores de emisión y rendimiento cuántico de fluorescencia de los mismos. Así, la banda de emisión aparece visiblemente desplazada al azul en los sistemas más simétricos y / o de menor longitud, mientras que la eficiencia fluorescente se ve incrementada en los compuestos simétricamente sustituidos o portadores de un menor número de cadenas.

### 3.1.7. Conclusiones

1. Se han obtenido nuevos complejos de Ag(I) conteniendo ligandos pirazol electrónica y estructuralmente modificados mediante la introducción de diferentes sustituyentes en las posiciones 1-, 3- y 5- del core central (**L1**, **L2** y **L3**). Manteniendo los grupos alquinoxifenil en 3- y piridilo en 1-, las propiedades líquido-cristalinas fueron moduladas a través de la incorporación de un nuevo sustituyente alquinoxifenil de diferente longitud de cadena en la posición 5- o mediante la variación de la polarizabilidad del grupo piridilo al considerar en su lugar Br-piridilo como grupo constituyente. La neutralización de la carga se consigue con la presencia de diferentes contraiones cuya influencia es también reflejada en las propiedades cristal líquido.

De esta forma se han conseguido cinco nuevas series de complejos sistemáticamente nombrados como **I-AgL1**, **II-AgL1**, **III-AgL1**, **I-AgL2** y **I-AgL3**.

2. En los derivados **I-AgL1**, que contienen  $\text{NO}_3^-$  como contraion, y sobre la base de los datos proporcionados por las espectroscopías de IR y  $^1\text{H}$ -RMN, así como a partir de las características estructurales de especies homólogas, se considera la formación de dímeros a través de interacciones Ag- $\pi$  los cuales son estructuralmente favorecidos por la coordinación del grupo  $\text{NO}_3^-$  plano adicional a la bidentada del ligando.

Sin embargo, esta situación no se produce en los compuestos **II-AgL1** y **III-AgL1** portadores de los aniones voluminosos  $\text{BF}_4^-$  y  $\text{PF}_6^-$ , respectivamente, en cuyo caso se proponen interacciones Ag-Ag como elementos que complementan la esfera coordinativa del metal.

3. La mayoría de los compuestos son cristales líquidos que exhiben mesofases del tipo SmA, en cuya estabilización los contraiones presentes juegan un papel determinante. En este sentido, la planaridad del anión  $\text{NO}_3^-$  (serie **I-AgL1**) favorece que se logre con mayor facilidad la ordenación supramolecular lamelar, obteniéndose en estos complejos menores temperaturas de fusión. No obstante, en todos los casos la formación de dímeros mediante el autoensamblaje de especies mononucleares ha supuesto una buena estrategia para

alcanzar la anisotropía de forma adecuada que conduce a lograr las mencionadas mesofases lamelares.

4. La presencia de Br en los nuevos ligandos 1-(6-bromopiridin-2-il)-3-(4-alquinoxifenil)pirazol (**L2**) y en sus complejos de plata relacionados (**I-AgL2**), dificulta la proximidad entre las capas y, consecuentemente, la formación de mesofases lamelares. Como resultado, los ligandos fueron no mesomórficos y las mesofases producidas en los derivados metálicos ocurren a mayores temperaturas que en los complejos de plata homólogos sin sustitución (**I-AgL1**).

5. Se ha probado que la asimetría de sustitución referida a las cadenas alifáticas conlleva, tanto en los nuevos ligandos (**L3**) como en los complejos de plata (**I-AgL3**), a mejores propiedades líquido-cristalinas, relativas a las encontradas con las otras variantes estudiadas. Adicionalmente, en los complejos de plata, la combinación de la longitud molecular (referida a la suma del número de átomos de carbono de ambas cadenas hidrocarbonadas) junto con la asimetría de sustitución permite la optimización del comportamiento mesomórfico con la presencia de cadenas de ocho y dieciocho átomos de carbono en las posiciones 3- y 5- del core pirazólico.

Adicionalmente, también se puede concluir que la asimetría molecular supone unas mejores propiedades cristal líquido en los nuevos derivados, respecto a las de los homólogos simétricamente sustituidos.

6. Estos mismos factores también influyen en los valores de emisión y eficiencia fluorescente encontrados en los nuevos complejos de plata(I). Así, mientras que el máximo de la banda de emisión se desplaza hipsocrómicamente en los sistemas más simétricos y / o de menor longitud, el rendimiento cuántico se ve incrementado en los compuestos simétricamente sustituidos o portadores de un menor número de cadenas.

## 3.2. Sistemas Ag-pirazolato

### 3.2.1. Introducción, antecedentes y objetivos

La química de los pirazolato-complejos de Au(I) y Ag(I) ha sido extensamente descrita y se han reportado algunas de sus características más importantes. En particular, se destaca la amplia variedad estructural derivada de la excelente capacidad de los ligandos pirazolato para actuar como puente, pudiendo dar lugar a especies cíclicas triméricas, tetraméricas o hexaméricas o a polímeros unidimensionales.<sup>40, 66, 67, 118, 119</sup> Esta variedad depende en gran parte de factores como la naturaleza de los sustituyentes del ligando pirazol, la naturaleza del centro metálico, el disolvente o las interacciones no covalentes. En algunas ocasiones, la formación de polímeros / oligómeros de coordinación de cadena abierta o compuestos cíclicos trinucleares, cuyas estructuras son las más comúnmente encontradas,<sup>11, 58, 59, 62-64, 68, 118, 120-122</sup> ha sido exclusivamente determinada por el procedimiento sintético utilizado.<sup>68, 122</sup>

Muchos de estos compuestos presentan excelentes propiedades como luminiscencia<sup>123-125</sup> o comportamiento mesomórfico.<sup>126, 127</sup> Ejemplos de ello son los aductos de plata trinucleares luminiscentes formados con 3,5-bis(trifluorometil)pirazolato<sup>62, 64, 128-130</sup> o los mesomórficos portadores de ligandos del tipo 3,5-dialquilpirazolatos.<sup>118</sup> Aunque no es muy común, también se han descrito varios metalomesógenos de plata térmicamente estables hasta 140 °C que exhiben propiedades ópticas como fotoluminiscencia,<sup>55, 64, 69, 99, 131, 132</sup> esencial para la construcción de electrónicos moleculares.

Por otro lado, se han encontrado complejos de Au(I) con ligandos pirazolato 3,5-disustituídos mono- o policatenares con una estructura trinuclear cíclica que mostraron mesomorfismo columnar, derivado de una ordenación supramolecular de estos trímeros cíclicos en columnas.<sup>69, 133-135</sup> Sin embargo, los complejos de plata relacionados exhibieron un comportamiento distinto relacionado con la obtención de mesofases columnares hexagonales derivadas de una estructura oligomérica monodimensional.<sup>69</sup> Esta diferencia estructural pudo explicarse al considerar que los enlaces Ag-N son más lábiles que los Au-N, lo que permite un comportamiento dinámico en disolución que conduce al auto-ensamblaje de fragmentos Ag-pirazolato para generar cadenas oligoméricas abiertas.

Bajo la perspectiva de lograr cristales líquidos luminiscentes conteniendo motivos plata-pirazolato, con potenciales diferencias estructurales a nivel supramolecular, se ha seleccionado el ligando 3(5)-(alquinoxifenil)-5(3)-(piridin-2-il)pirazol en su forma deprotonada. A efectos de conseguir un potencial incremento de la estabilidad de las especies cíclicas mediante la participación adicional del nitrógeno del sustituyente piridilo (lo cual había sido ya observado en el complejo  $[Ag_3(2-(3(5)-pz)py)_3]_2 \cdot 2py$ ),<sup>11</sup> en base a esta hipótesis, sería posible lograr los ansiados trímeros cíclicos no obtenidos con los ligandos del tipo 3,5-diarilpirazolato mono o policatenares previamente descritos, responsables de organizaciones supramoleculares columnares.

Por lo tanto, el objetivo del trabajo propuesto, cuyo desarrollo se describe en este capítulo, se centró en la consecución de unidades moleculares cíclicas trinucleares de plata a efectos de conseguir cristales líquidos discóticos luminiscentes.

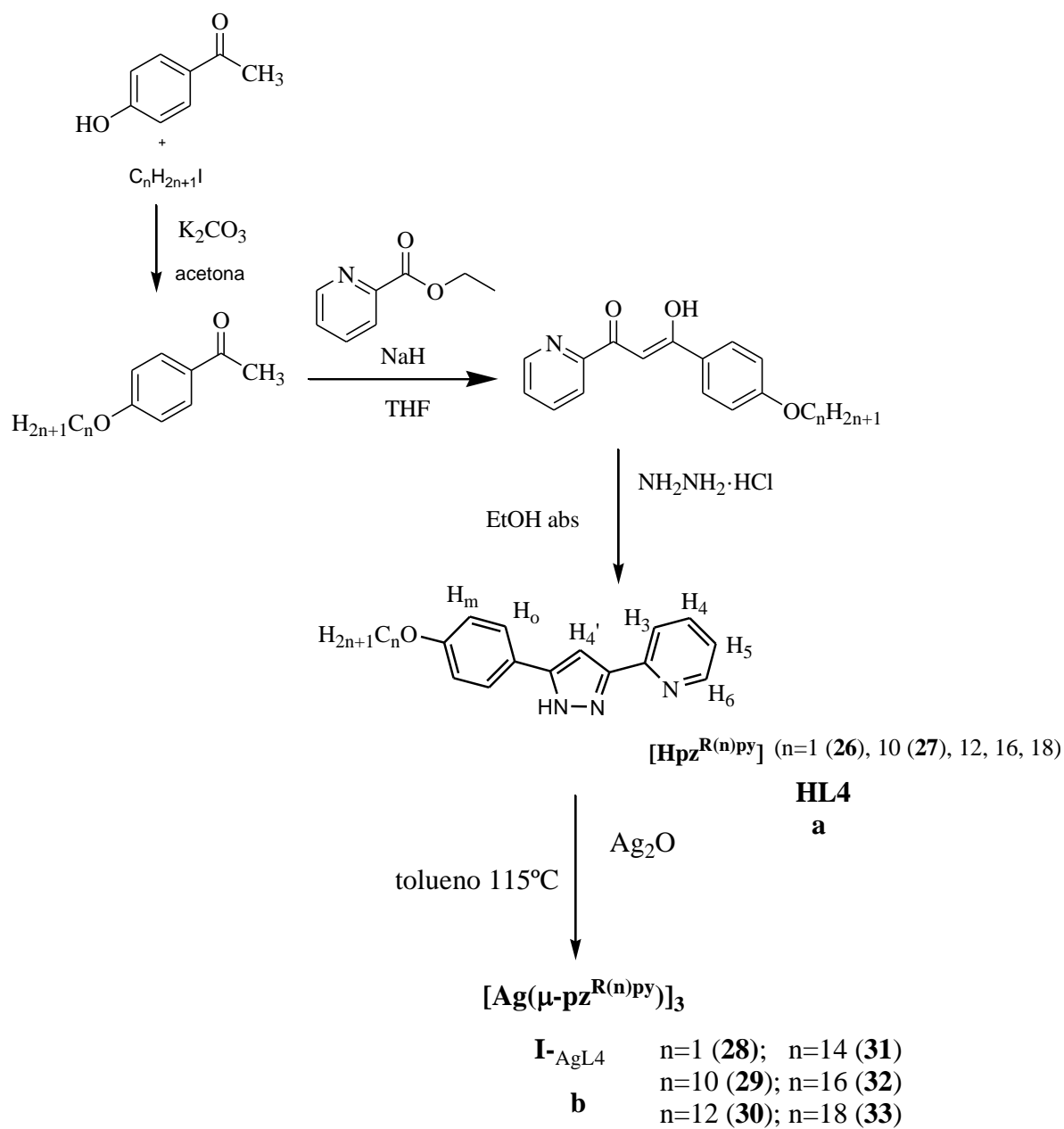
**3.2.2. Estudio sintético y caracterización estructural los complejos  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R(n)py}})]_3$  ( $\text{R(n)} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n = 1, 10, 12, 14, 16, 18$ )**

Los ligandos precursores piridilpirazol  $\text{Hpz}^{\text{R(n)py}}$  ( $\text{R(n)} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n = 1$  (**26**), 10 (**27**), 12, 14, 16, 18) (**HL4**) (esquema 3.4a) (tabla 3.23) fueron preparados por reacción de condensación entre la correspondiente  $\beta$ -dicetona e hidracina monohidrato, siguiendo un procedimiento análogo al descrito previamente.<sup>100</sup>

Los pirazolato complejos de plata  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R(n)py}})]_3$  ( $n=1, 10-18$ ) (**28-33**) (**I-AgL4**) (esquema 3.4b) (tabla 3.22) fueron sintetizados por reacción en tolueno de dichos ligandos con  $\text{Ag}_2\text{O}$  en una relación molar 2 : 1 (ligando : metal). Todos los complejos fueron aislados como sólidos blancos y conservados a 4 °C en la oscuridad para evitar la descomposición. Resultaron ser parcialmente solubles en disolventes orgánicos comunes y fueron caracterizados mediante espectroscopías de IR y  $^1\text{H-NMR}$  así como análisis elemental de C,H,N. La espectrometría de masas (MALDI-TOF y ESI) fue también utilizada en ejemplos seleccionados. Los datos analíticos son consistentes con una estequiometría 1 : 1 (ligando : metal).

**Tabla 3.22** Numeración y nomenclatura de los compuestos estudiados

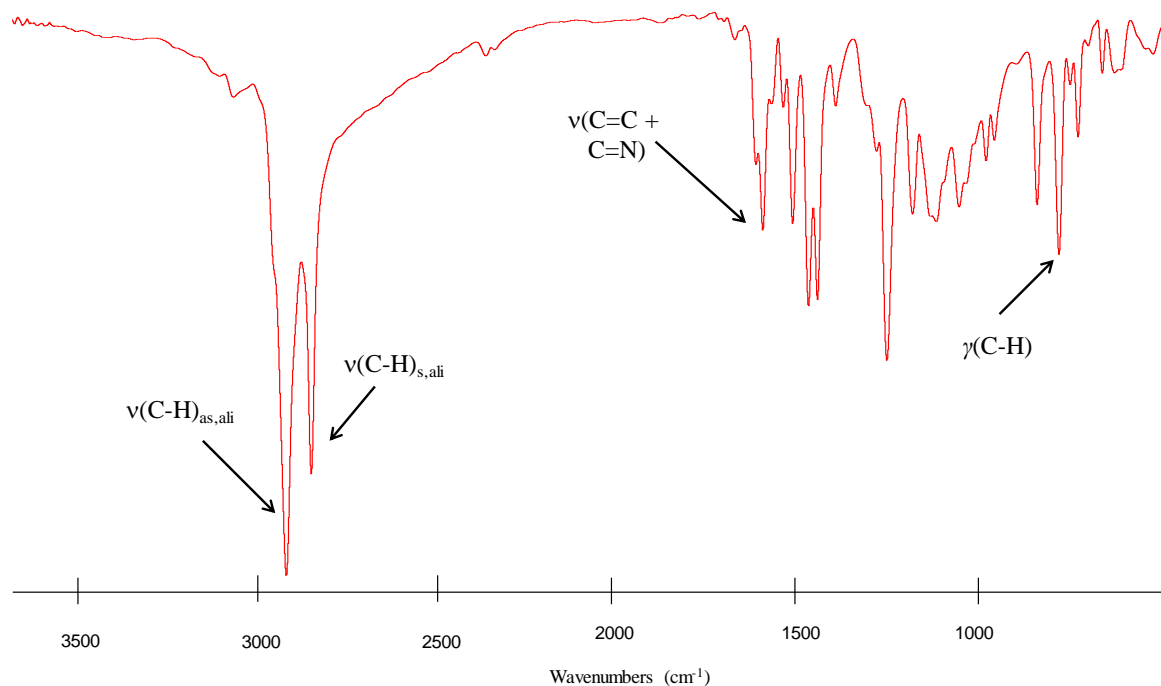
Compuesto	Serie	n	
$\text{Hpz}^{\text{R(n)py}}$	<b>HL4</b>	1	<b>26</b>
		10	<b>27</b>
$[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R(n)py}})]_3$	<b>I-AgL4</b>	1	<b>28</b>
		10	<b>29</b>
		12	<b>30</b>
		14	<b>31</b>
		16	<b>32</b>
		18	<b>33</b>



**Esquema 3.4** Síntesis de los complejos  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]_3$  (**28-33**) y numeración utilizada para la asignación de  $^1\text{H-NMR}$ .

### Espectroscopía IR

Los espectros IR de los compuestos (**28-33**) en estado sólido (Fig. 3.41) presentan bandas características de los anillos pirazol, benceno y piridina, desplazados ligeramente en todos los casos con respecto a aquellas de los pirazoles libres.<sup>100</sup>



**Fig. 3.41** Espectro IR del complejo  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R(16)py}})]_3$  (**32**).

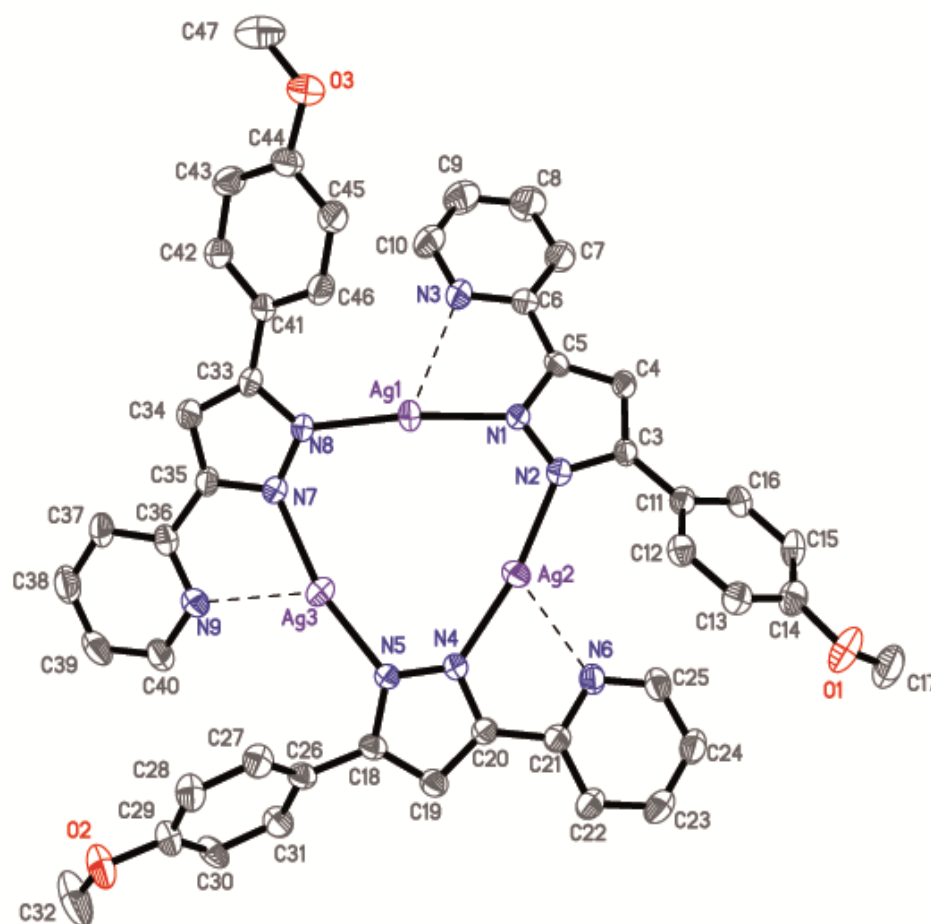
Fue destacable la ausencia de la banda correspondiente a la tensión  $\nu(\text{N-H})$  a *ca.*  $3250\text{ cm}^{-1}$  del grupo N-H del pirazol, de acuerdo con la presencia de los ligandos en su forma deprotonada como especies pirazolato. La absorción a aproximadamente  $1600\text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones  $\nu(\text{C=N})$  y  $\nu(\text{C=C})$  del core pirazólico y de sus sustituyentes piridina y fenilo, y la que aparece a  $\sim 760\text{ cm}^{-1}$  fue relacionada con la deformación  $\gamma(\text{CH})$  de los anillos aromáticos. Ambas bandas se desplazaron a frecuencias más bajas en comparación con aquellas de los ligandos libres, por el efecto coordinativo de los átomos de nitrógeno pirazólicos y piridínicos.

### 3.2.2.1. Estructura cristalina de $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R(1)py}})]_3$

Se realizaron repetidos intentos para lograr cristales adecuados de los nuevos compuestos de plata a efectos de resolver su estructura cristalina y aportar información sobre sus características estructurales. Desafortunadamente no fue posible cristalizar los compuestos portadores de cadenas largas. Sin embargo, sí se obtuvieron en el caso de la especie

portadora de un grupo metoxi  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(1)\text{py}})]_3$ , aunque con un rendimiento muy bajo y tras un periodo de varios días.

Los cristales de la mencionada especie  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(1)\text{py}})]_3$  fueron obtenidos por difusión desde una disolución THF / dietil éter. El compuesto cristaliza en el grupo espacial triclinico  $P(-1)$ . La unidad asimétrica está formada por una molécula trimetalica independiente y una molécula de cristalización de THF que se unen a través de un enlace de hidrógeno débil no convencional  $\text{C} - \text{H} \cdots \text{N}$ . La estructura molecular es representada en la figura 3.42 y la tabla 3.23 enumera una lista de distancias y ángulos de enlaces seleccionados.



**Fig. 3.42** Representación ORTEP de  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(1)\text{py}})]_3$  (**28**) con un 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno y la molécula de THF han sido omitidos por claridad.

**Tabla 3.23** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados del compuesto  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R(1)py}})]_3$  (28).

Ag1 – N1	2.120(5)	Ag1 – N8	2.104(5)
Ag2 – N2	2.115(5)	Ag2 – N4	2.119(5)
Ag3 – N5	2.099(4)	Ag3 – N7	2.141(4)
Ag1 ... N3	2.646(5)	Ag2 ... N6	2.602(4)
Ag3 ... N9	2.580(5)	N1 – Ag1 – N8	172.1(2)
N2 – Ag2 – N4	168.0(2)	N5 – Ag3 – N7	163.7(2)

Los átomos de plata se unen mediante una coordinación lineal a dos átomos de nitrógeno procedentes de dos anillos pirazolato distintos. Los enlaces Ag – N generan un anillo distorsionado de nueve miembros (distancia media Ag – N(pz): 2.116(5) Å y ángulo medio N – Ag – N: 168.0(2)°), que se desvía ligeramente de la planaridad (la mayor desviación de 0.24(1) Å encontrada para N8), como ha sido previamente observada en sistemas relacionados.<sup>135</sup>

Los tres átomos de plata están situados en una disposición triangular (distancia media Ag ... Ag: 3.76(1) Å). Por otro lado, cada átomo de N piridínico se sitúa próximo a uno de plata, dando lugar a una interacción Ag ... N(py) (distancia media Ag ... N(py): 2.604(5) Å). Interacciones similares también han sido observadas en otros compuestos relacionados.<sup>136</sup> De este modo, los átomos de plata se encuentran en una coordinación en forma de T, siendo la mayor desviación impuesta por el ángulo coordinativo del ligando (ángulo medio N(py) – Ag – N(pz): 70.0(2)°).

Los anillos pirazol están girados en relación con el core metalocíclico (ángulos diedro comprendidos entre 9.0(2) and 18.6(2)°, y los grupos benceno también están girados hacia sus propios anillos pirazol, (ángulos diedro en el intervalo 14.9(2) y 53.9(2)°).

Sin embargo, a pesar de las desviaciones observadas, puede considerarse una simetría pseudo-trigonal para la molécula completa.

El empaquetamiento molecular implica una distribución de cores trinucleares en unidades

diméricas, que se encuentran dispuestas de forma alterna. De este modo, al considerar los centroides de las especies trinucleares, se obtiene una organización en *zig-zag* con dos distancias Ag ... Ag de 4.095(5) Å en la unidad dimérica y de 8 Å entre unidades diméricas.

### Espectroscopía de RMN

Con objeto de proporcionar un amplio conocimiento del comportamiento en disolución de los nuevos complejos de plata, se realizaron experimentos de <sup>1</sup>H-RMN utilizando a) disolventes de diferente polaridad como CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> b) temperatura variable y c) altas frecuencias de resonancia (500 MHz).

El espectro de los compuestos en disolución de CDCl<sub>3</sub> a temperatura ambiente presenta un patrón complejo de señales que fue similar en todos los casos.

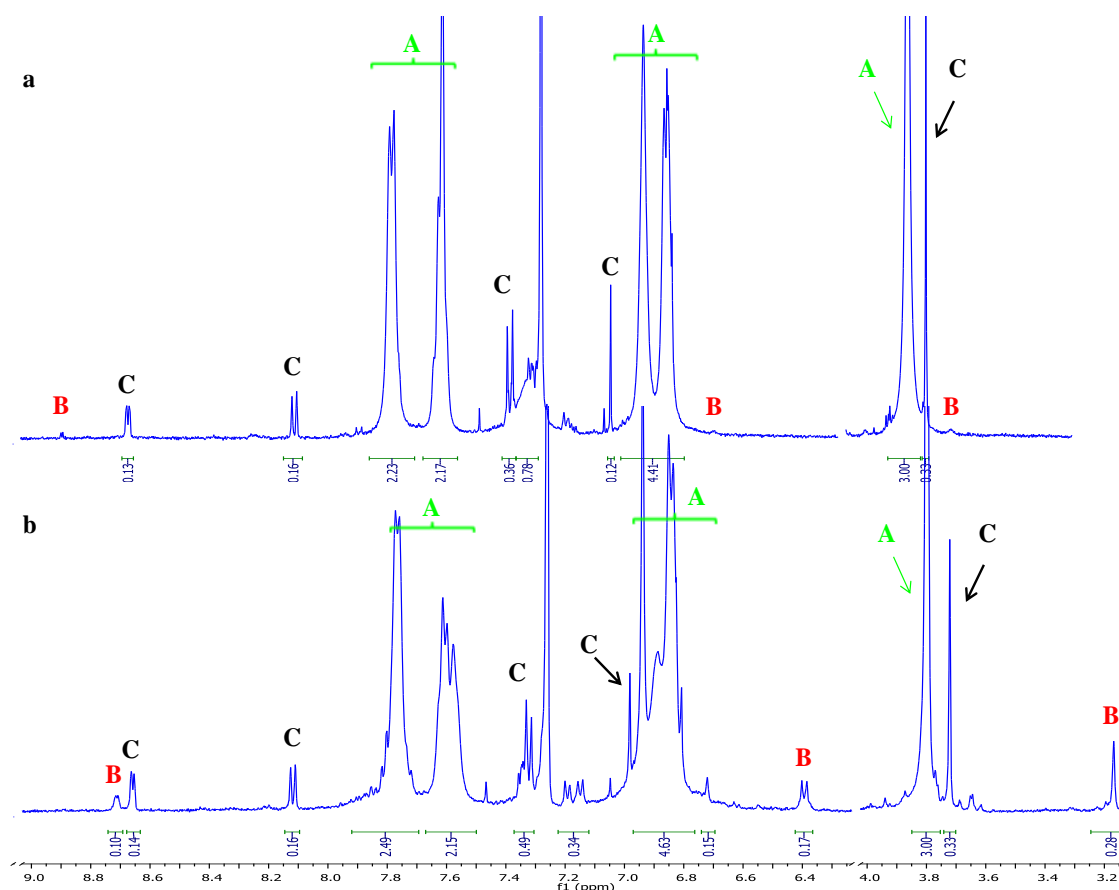
No obstante, a continuación, se describen en detalle los resultados obtenidos para el compuesto con n=1 (elegido como referencia de la serie) y que se harán extensivos a las demás especies.

El espectro de [Ag(μ-pz<sup>R(1)py</sup>)]<sub>3</sub> (**28**) registrado a temperatura ambiente presenta tres sets de señales en la región aromática y otras tres en la región alifática (Fig. 3.43).

El primer set está constituido por señales anchas e intensas en los rangos 7.77-7.59 y 6.92-6.82 ppm. Estas integran a un total de nueve protones aromáticos, procedentes del core del ligando, y guardan la esperada relación con el singlete a 3.80 ppm correspondiente a los tres protones de un grupo OCH<sub>3</sub>.

El segundo conjunto, formado por señales aromáticas muy débiles a 8.65, 8.09, 7.36, 7.30 and 7.03 ppm así como aquella a 3.74 ppm en la región alifática, de nuevo exhibe una relación 9 : 3 y son atribuidas a la presencia de ligando libre. Para comprobar esta propuesta se procedió a la adición de una pequeña cantidad del mismo a la disolución original, lo que conduce al incremento de las señales mencionadas, confirmando este resultado que el compuesto presenta cierta degradación en disolución de CDCl<sub>3</sub>.

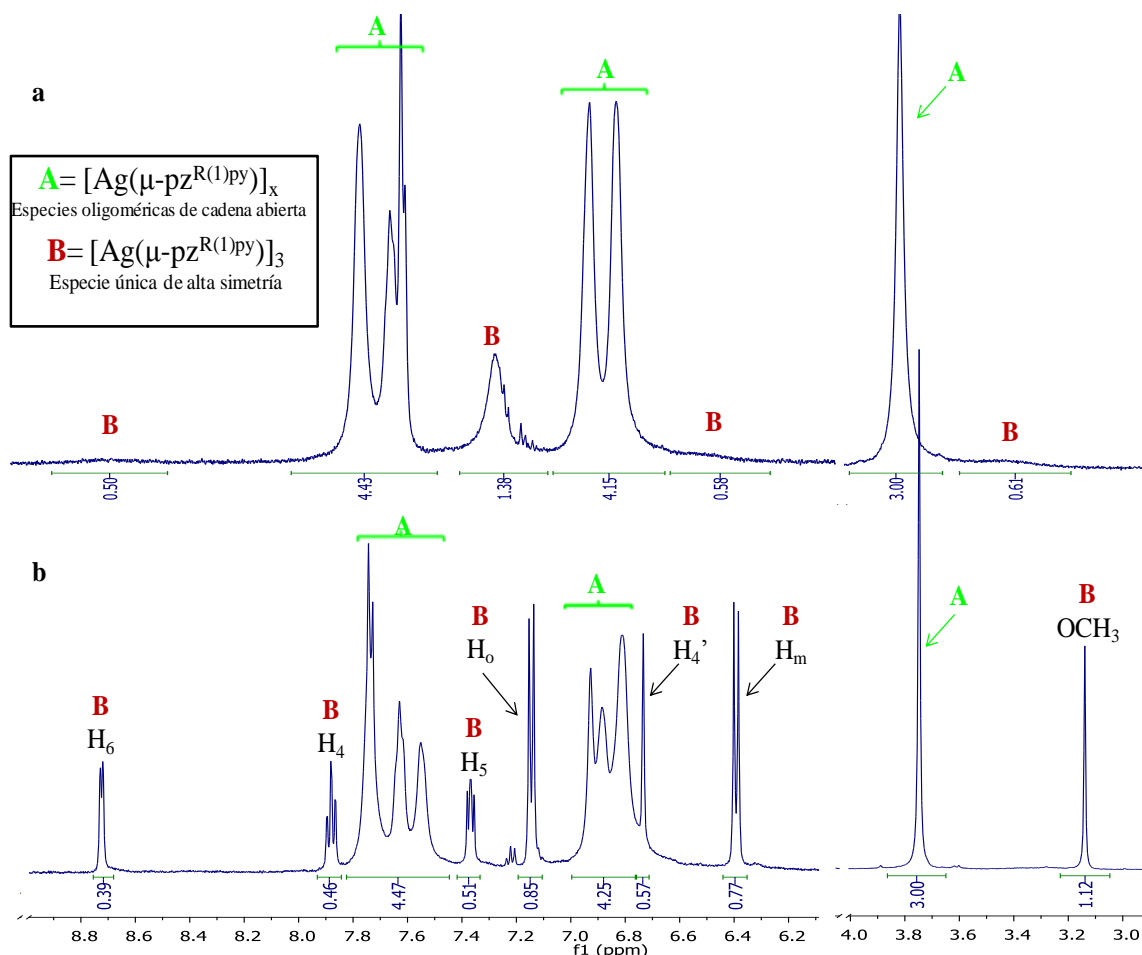
Junto a estos dos bloques diferenciados, se detectan simultáneamente otras señales de intensidad casi inapreciable a 8.77, 6.68 y 3.66 ppm. Curiosamente, este último set pudo ser bastante mejor definido y su intensidad incrementada mediante el registro de los espectros a baja temperatura (Fig. 3.43b).



**Fig. 3.43** Espectro de  $^1\text{H-NMR}$  de la especie  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(1)\text{py}})]_3$  (**28**) registrado a) a temperatura ambiente b) a  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$ , donde A representa el set de señales anchas e intensas asignadas a oligómeros de cadena abierta, B es el conjunto de señales perteneciente a la especie simétrica y C es el grupo de señales del ligando libre.

Bajo el objetivo de encontrar una explicación al mencionado comportamiento en disolución, se llevó a cabo un nuevo estudio del compuesto en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , de polaridad no muy diferenciada a la de  $\text{CDCl}_3$ . En este caso el patrón de  $^1\text{H-RMN}$  observado fue similar, con la excepción de que a temperatura ambiente (Fig. 3.44a) no aparecen las mencionadas

señales asignadas a la presencia del ligando libre. Sin embargo, también en este disolvente, la intensidad de las débiles y anchas señales que aparecen en el espectro a temperatura ambiente a 8.68, 6.54 y 3.47 ppm se incrementa notablemente al bajar la temperatura.



**Fig. 3.44** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la especie  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(1)}\text{py})]_3$  (**28**) a) a temperatura ambiente b) a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  donde pueden distinguirse dos sets (A y B) de diferentes señales aromáticas y alifáticas.

En consecuencia, a  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  se definen claramente dos sets de señales. El primero, a 8.72, 7.88, 7.37, 7.14, 6.73, 6.39 y 3.14 ppm está constituido por señales bien definidas asignadas a los protones  $\text{H}_6$ ,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_0$ ,  $\text{H}_4'$ ,  $\text{H}_m$  y  $\text{OCH}_3$  de una especie única y altamente simétrica (Fig. 3.44b). La mejor definición de estas señales de resonancia conseguida a  $-30$

°C puede ser atribuída a la congelación del proceso de la rotación libre de los anillos aromáticos.

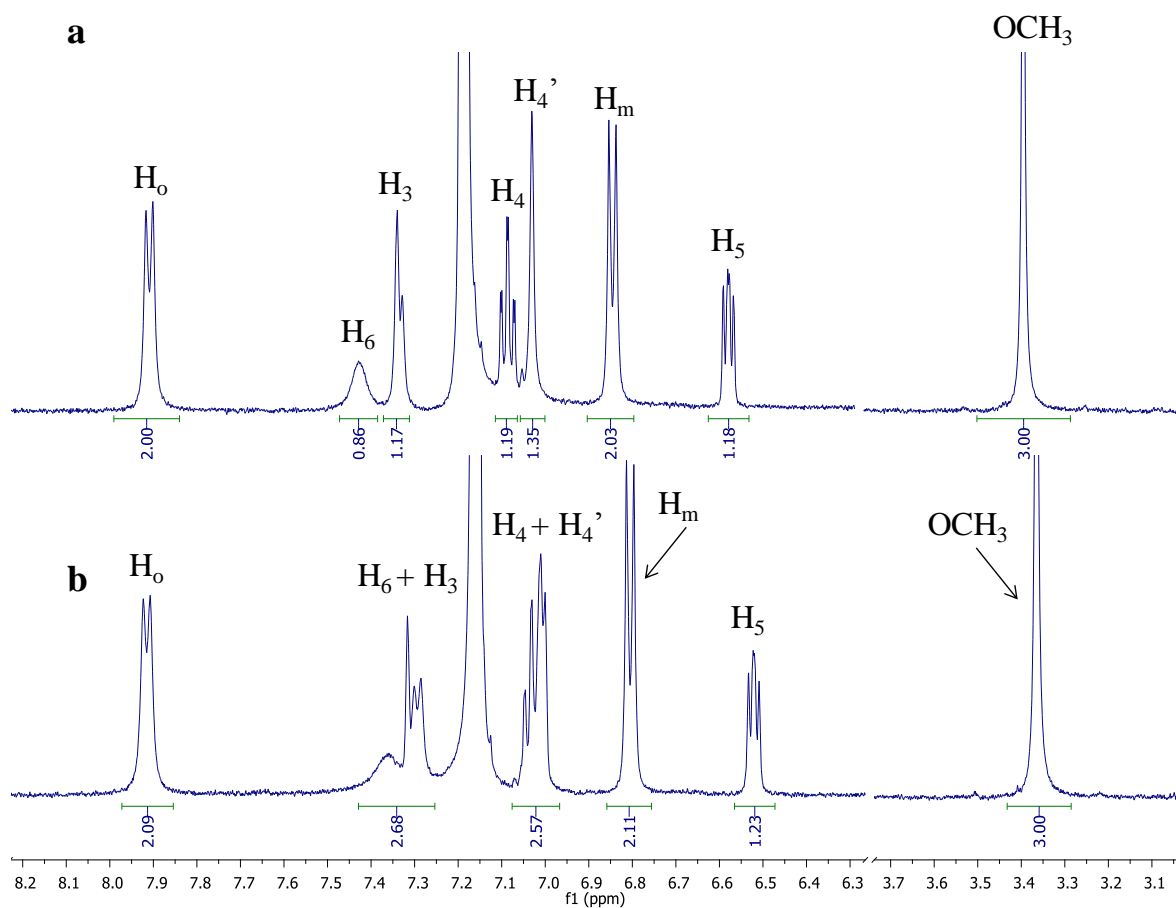
El segundo set es formado por señales anchas e intensas, análogas a las encontradas en  $\text{CDCl}_3$  y comprendidas en los intervalos 7.74-7.38 y 6.93-6.81 ppm así como en la región alifática a 3.75 ppm. En este caso no pudieron ser definidas incluso al bajar la temperatura hasta  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  y en consecuencia se asignan potencialmente a la existencia de un rápido equilibrio en el que se encuentran implicadas especies de diferente nuclearidad.

Este resultado se relaciona con la ya conocida baja estabilidad termodinámica del enlace Ag-pirazolato de las especies cíclicas trinucleares. La labilidad de este enlace puede ser entonces responsable de la formación de oligómeros de cadena abierta de diferente nuclearidad, también encontrados en compuestos relacionados del tipo  $[\text{Agpz}^{x,y}]_n$ .<sup>69</sup>

En un nuevo intento de confirmar la influencia del disolvente en la formación y evolución de los complejos  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R(n)py}})]_3$ , se realizaron experimentos de  $^1\text{H-RMN}$  en  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

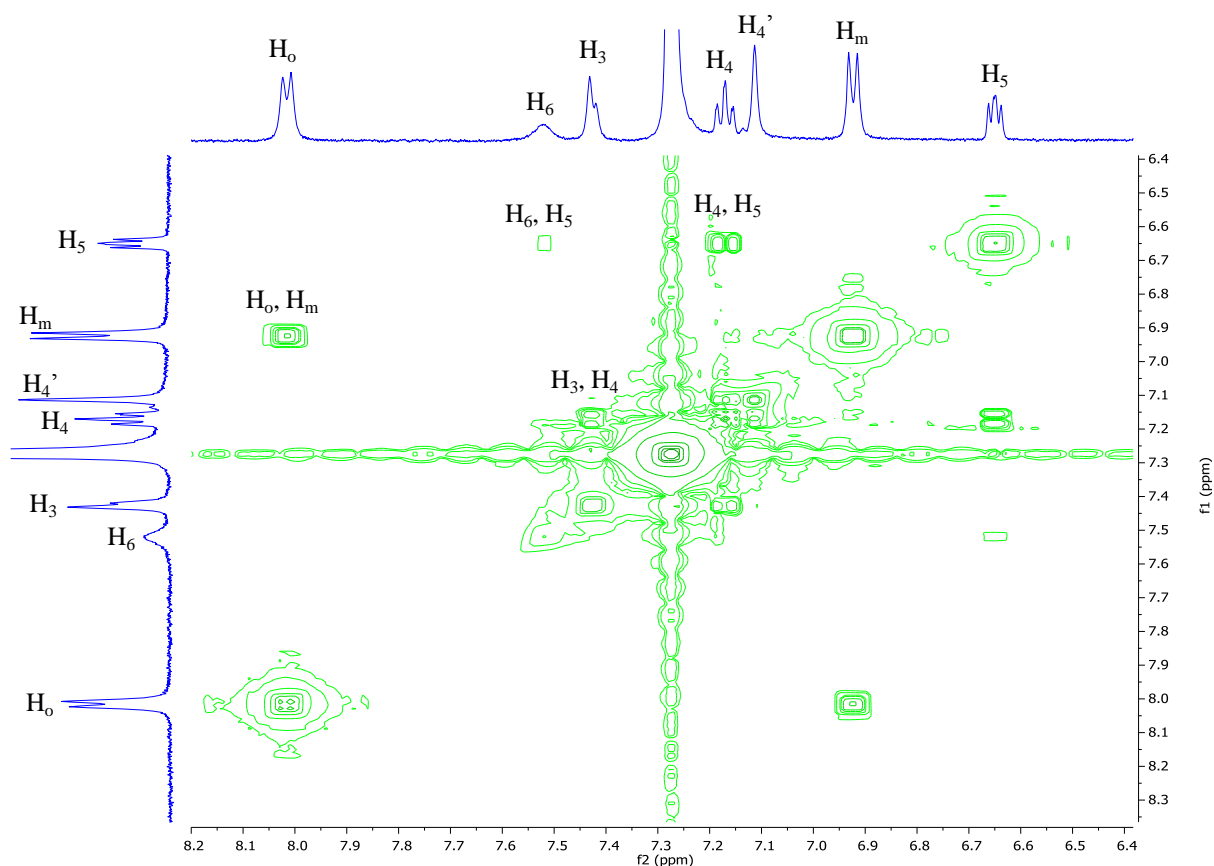
Sorprendentemente, a temperatura ambiente el espectro también mostraba en este caso señales únicas para cada tipo de protón consistente con la existencia de una única especie simétrica (Fig. 3.45a). La integral de las señales de la zona aromática y alifática guarda la esperada relación 9 : 3, respectivamente.

El efecto de la disminución de la temperatura hasta  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  no modificó el patrón de señales, siendo únicamente observados ligeros desplazamientos de algunas de ellas (Fig. 3.45b).



**Fig. 3.45** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de [Ag(μ-pz<sup>R(1)py</sup>)]<sub>3</sub> (28) a) a temperatura ambiente y b) a -10 °C en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

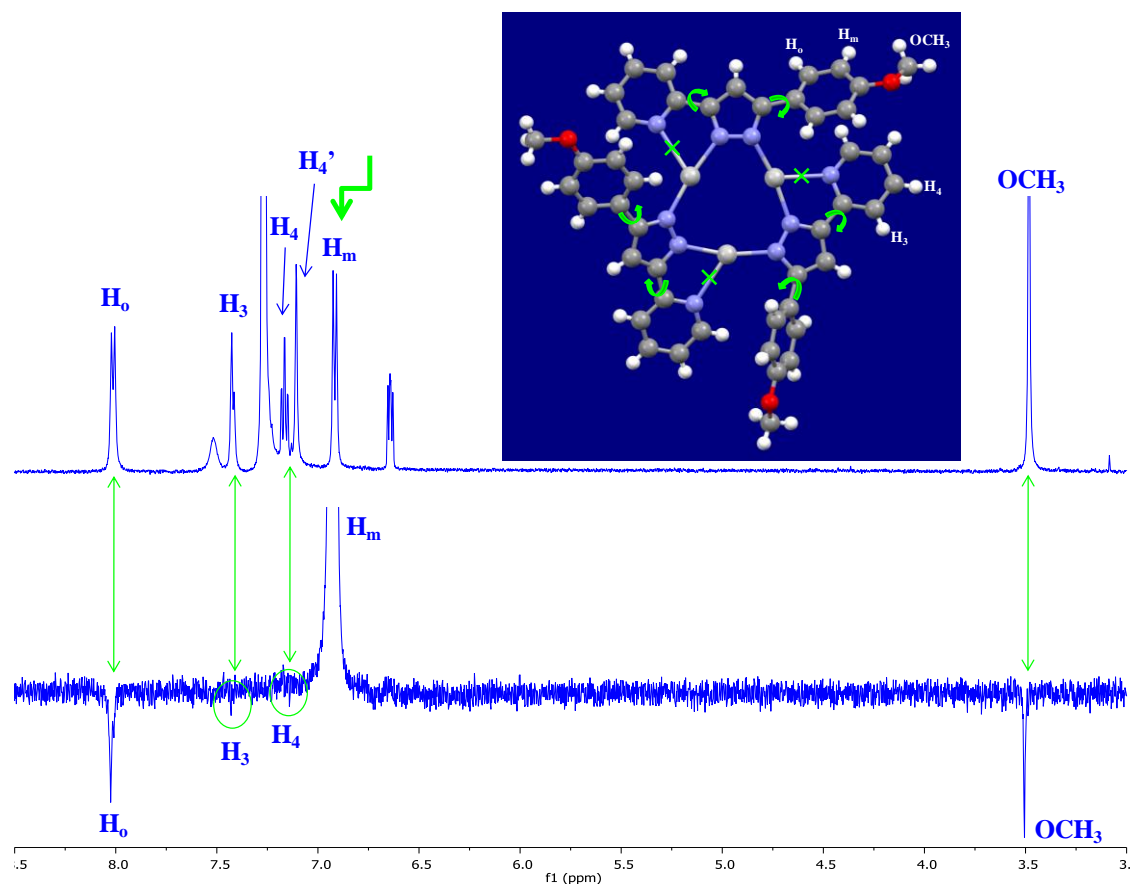
La asignación de los distintos tipos de protones de la estructura fue inequívocamente realizada a partir de un experimento 2D H,H-COSY a temperatura ambiente en disolución de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (Fig. 3.46).



**Fig. 3.46** Espectro H,H-COSY de la especie  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(1)\text{py}})]_3$  (**28**) a temperatura ambiente en  $\text{C}_6\text{D}_6$  el que destacan las correlaciones encontradas entre protones.

Para establecer la geometría molecular de esta única especie presente en disolución de  $\text{C}_6\text{D}_6$  se procedió a realizar un experimento 1D NOESY selectivo (Fig. 3.47). Debido a su proximidad espacial, un esperado efecto NOE fue observado para los protones  $\text{H}_0$  y  $\text{OCH}_3$  mediante irradiación selectiva de los  $\text{H}_m$ . Un débil pero evidente efecto NOE fue también detectado para  $\text{H}_3$  y  $\text{H}_4$ . La inexistente proximidad espacial entre ambos protones en la molécula de ligando conduce a pensar que éstos deberían pertenecer no a la misma, sino a moléculas vecinas y encontrarse en una disposición espacial que les permita estar lo suficientemente próximos como para producir efecto NOE. Este hecho, junto a la probada rotación libre que experimentan los anillos aromáticos en disolución puede ser responsable de que dicho efecto no sea muy destacado / intenso en este caso. No obstante, podría concluirse que su existencia es consistente con la presencia de una especie trinuclear

cíclica análoga a la encontrada en estado sólido, cuya estructura se ha descrito previamente (Fig. 3.42).



**Fig. 3.47** Espectro 1D NOESY selectivo de  $[Ag(\mu\text{-pz}^{R(1)\text{py}})]_3$  (**28**) en  $C_6D_6$  a temperatura ambiente registrado tras la irradiación de los  $H_m$ .

Dada la semejanza del patrón de señales observadas en benceno con las asignadas a la especie altamente simétrica determinada a bajas temperaturas tanto en  $CDCl_3$  como en  $CD_2Cl_2$ , se sugiere que en todos los casos se corresponde a la misma especie cíclica trinuclear semejante a la que fuimos capaces de cristalizar desde una disolución de THF.

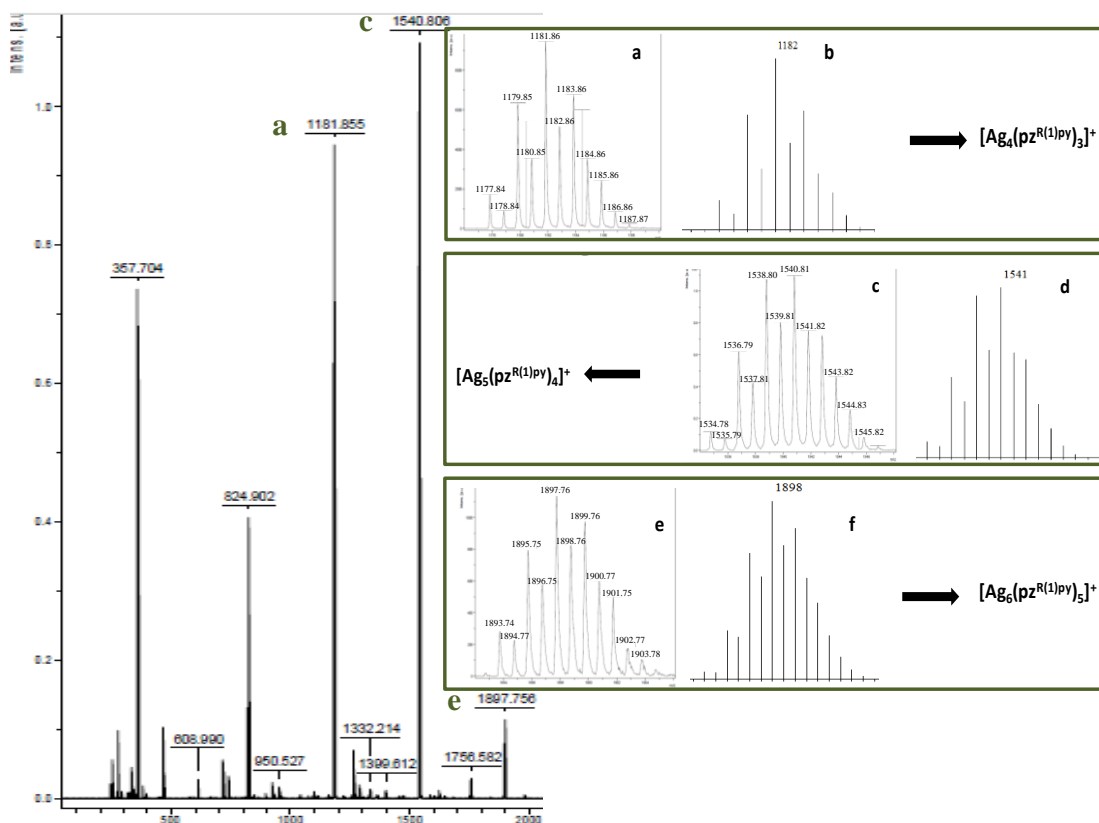
En consecuencia, hemos determinado que mientras que en disolución de disolventes apolares se mantiene una única especie cíclica trinuclear simétrica, los disolventes como  $CDCl_3$  y  $CD_2Cl_2$  causan la ruptura de los enlaces  $Ag\text{-pz}$ , generando especies polinucleares

de cadena abierta en equilibrio con el trímero cíclico. Dicho equilibrio se congela a bajas temperaturas, permitiendo este hecho observar ambos sistemas.

### Espectrometría de masas

A efectos de apoyar los resultados anteriormente establecidos en  $^1\text{H-RMN}$ , los compuestos  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(1)\text{py}})]_3$  (**28**) y  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(10)\text{py}})]_3$  (**29**), tomados como ejemplos representativos de la serie, fueron caracterizados mediante MS-MALDI-TOF. Adicionalmente, para completar el estudio en disolución y realizar una caracterización más profunda del compuesto  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(1)\text{py}})]_3$  (**28**), se empleó también la técnica ESI-ITMS en diclorometano. La elección preferente de este disolvente frente al cloroformo se debió a efectos de evitar la observada degradación del compuesto en este último. También estuvimos interesados en realizar el mismo experimento en benceno para, de este modo, apoyar la hipótesis de la existencia de una única especie cíclica trimérica en este disolvente. Sin embargo, dicha experiencia fue descartada dada su elevada toxicidad.

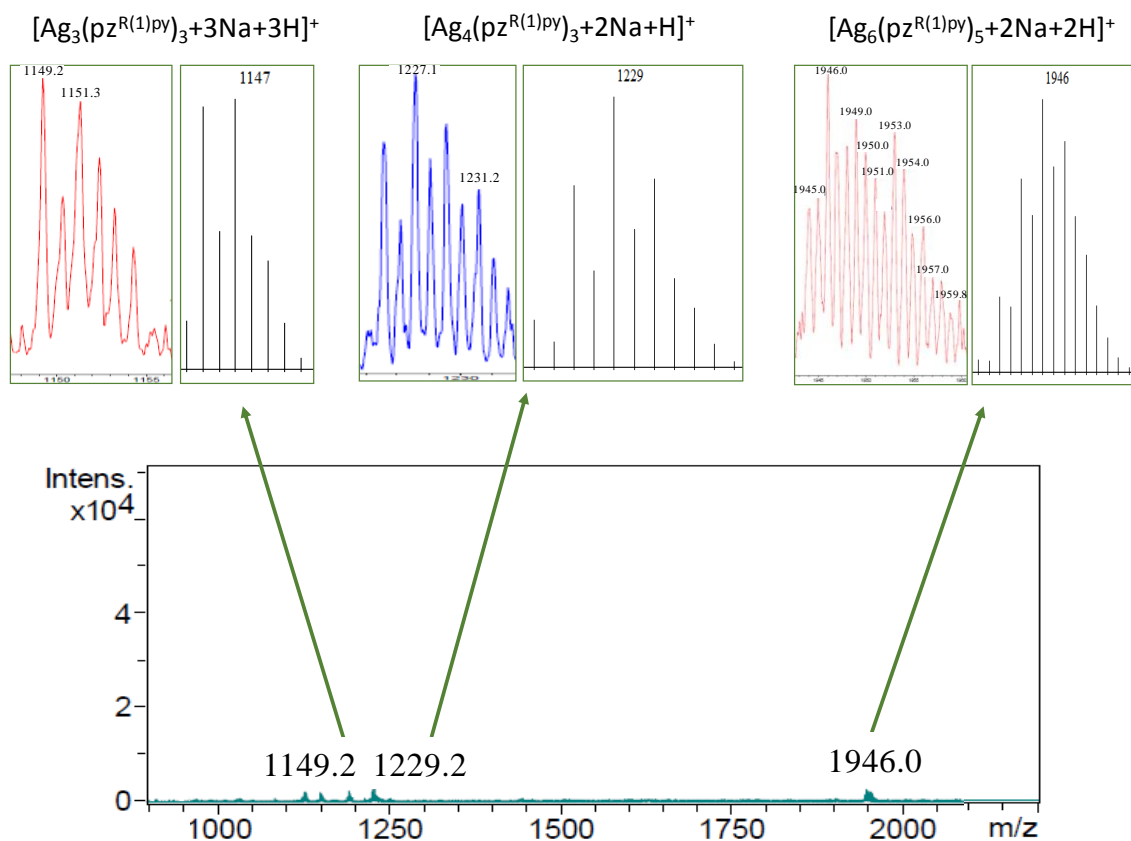
Los espectros MALDI-TOF de las especies  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(1)\text{py}})]_3$  (**28**) (Fig. 3.48) y  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(10)\text{py}})]_3$  (**29**) exhibieron un patrón semejante consistente en picos correspondientes a los iones  $[\text{Ag}_m(\text{pz}^{\text{R}(n)\text{py}})_m]^+$  y  $[\text{Ag}_{m+1}(\text{pz}^{\text{R}(n)\text{py}})_m]^+$  relacionados con la fragmentación de oligómeros de diferente nuclearidad  $[\text{Ag}_m(\text{pz}^{\text{R}(n)\text{py}})_m]$ , asociados en la mayoría de los casos al ion  $\text{Ag}^+$ . En particular pudieron observarse picos de hasta seis centros de plata  $[\text{Ag}_6(\text{pz}^{\text{R}(n)\text{py}})_5]^+$ . Especialmente destacable fue la ausencia del pico correspondiente al ion molecular del trímero  $[\text{Ag}_3(\text{pz}^{\text{R}(n)\text{py}})_3]$ , contrariamente a lo que había sido encontrado en pirazolato complejos de oro anteriormente reportadas, en los que claramente había sido evidenciada la existencia de la especie trinuclear.<sup>133, 134</sup>



**Fig. 3.48** Espectro de masas MALDI-TOF de  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(1)\text{py}})]_3$  (28) utilizando ditranol como matriz. Las ampliaciones muestran las distribuciones isotópicas experimentales (izquierda; a, c y e) y calculadas (derecha; b, d y f) para los fragmentos  $[\text{Ag}_4(\text{pz}^{\text{R}(1)\text{py}})_3]^+$ ,  $[\text{Ag}_5(\text{pz}^{\text{R}(1)\text{py}})_4]^+$  y  $[\text{Ag}_6(\text{pz}^{\text{R}(1)\text{py}})_5]^+$ .

El espectro ESI-ITMS de  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(1)\text{py}})]_3$  (28) (Fig. 3.49) muestra picos correspondientes a los mismos fragmentos encontrados por MS-MALDI-TOF, pero en este caso asociados a  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ . En particular, el pico que se encuentra al mayor valor  $m/z$  asignado al fragmento  $[\text{Ag}_6(\text{pz}^{\text{R}(1)\text{py}})_5 + 2\text{Na} + 2\text{H}]^+$ , apoya de nuevo la existencia de especies oligoméricas de hasta seis átomos metálicos.

Sin embargo, fue muy destacable en estos casos la presencia de un pico débil relacionado con el ion  $[\text{Ag}_3(\text{pz}^{\text{R}(1)\text{py}})_3 + 3\text{Na} + 3\text{H}]^+$ , cuya intensidad se vio claramente incrementada al disminuir el valor del voltaje aplicado en las condiciones experimentales.



**Fig. 3.49** Distribuciones isotópicas experimentales y teóricas de los picos encontrados en la región  $m/z$ : 800-2200 del espectro ESI-ITMS de  $[Ag(\mu\text{-}pz^{R(1)py})_3]$  (**28**).

Estos resultados confirman la presencia de una mezcla de especies trimérica-oligomérica. La formación de oligómeros se produce a partir de los trímeros cíclicos iniciales mediante la ruptura del enlace Ag-Npz, favorecida en disolución de disolventes orgánicos polares.

En consecuencia, se puede indicar que los espectros de masas obtenidos por diferentes técnicas MALDI / ESI confirman la presencia de especies oligoméricas, mientras que el compuesto trinuclear sólo es detectado por ESI.

### 3.2.3. Comportamiento térmico de los complejos $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]_3$

En previos trabajos ya habíamos realizado un estudio en detalle del comportamiento térmico de los ligandos  $\text{Hpz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}}$  ( $n=12-18$ ) en el que se determinó que sólo aquellos de mayor longitud de cadena ( $n=16, 18$ ) exhibieron propiedades líquido-cristalinas mostrando mesofases SmA.<sup>100</sup>

Nuestro interés se centró en establecer la potencial capacidad de estas especies, en su forma deprotonada, para inducir mesomorfismo por coordinación a centros de plata. A efectos de completar la serie se estudiaron también las características del ligando con  $n=10$  y de sus respectivos derivados metálicos.

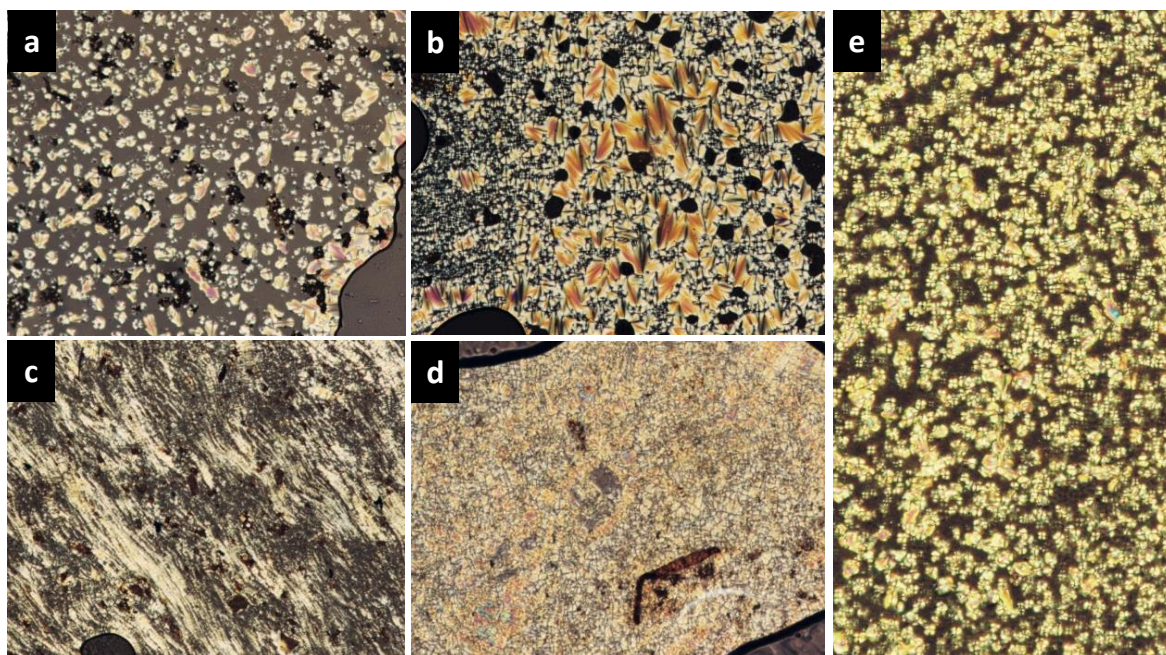
Se describe a continuación el estudio térmico realizado sobre los nuevos compuestos de Ag con los ligandos  $\text{Hpz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}}$  ( $n=10-18$ ). Las propiedades mesomórficas fueron estudiadas mediante microscopía óptica de luz polarizada (MOP) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Adicionalmente se realizaron experimentos de difracción de rayos X a temperatura variable para el compuesto  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(12)\text{py}})]_3$  (**30**), considerado ejemplo representativo de la serie.

#### Microscopía óptica de luz polarizada (MOP)

Los pirazolatos de plata  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]_3$  ( $n=14-18$ ) (**31-33**), así como el compuesto  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(12)\text{py}})]_3$  (**30**), portador del ligando no mesomórfico  $\text{Hpz}^{\text{R}(12)\text{py}}$ , presentan comportamiento CL enantiotrópico y exhiben mesofases SmA en el rango comprendido entre 100-160 °C. Adicionalmente, todos ellos muestran polimorfismo cristalino. Sin embargo, los compuestos  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(10)\text{py}})]_3$  (**29**), y, como era de esperar  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(1)\text{py}})]_3$  (**28**), no son cristales líquidos, fundiendo directamente al líquido isotrópico.

Las texturas de las mesofases de los compuestos con  $n=12-18$  se definen mejor en el proceso de enfriamiento. No obstante, en el primer calentamiento puede observarse ya un crecimiento de *bâtonnets* que finalmente evoluciona hacia dominios con texturas tipo fan-

shaped (Fig. 3.50a, b, d) y cónico focales (Fig. 3.50e). Estas texturas se rompen bajo la aplicación de cierta presión mecánica, tras lo que aparecen estelas blancas y zonas homeotrópicas (Fig. 3.50c), siendo típicas todas estas características de mesofases lamelares SmA mostradas por mesógenos calamíticos convencionales.<sup>137</sup>



**Fig. 3.50** a) Micrografías de las mesofases observadas para a)  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(12)\text{py}})]_3$  (**30**) a 139 °C en el calentamiento; b)  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(16)\text{py}})]_3$  (**32**) a 160 °C en el enfriamiento; c)  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(16)\text{py}})]_3$  (**32**) a 131 °C en el enfriamiento; d)  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(18)\text{py}})]_3$  (**33**) a 227 °C en el calentamiento; e)  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(14)\text{py}})]_3$  (**31**) a 73 °C en el enfriamiento

### Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se han registrado los termogramas de DSC de todos los derivados de plata  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(n)\text{py}})]_3$  ( $n= 10\text{-}18$ ). Los datos obtenidos fueron consistentes con el comportamiento observado por MOP, previamente descrito.

La tabla 3.24 recoge los datos datos térmicos y termodinámicos de todas las transiciones de fase.

**Tabla 3.24** Transiciones de fase y sus datos térmicos y termodinámicos para los compuestos  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]_3$  (n=10-18) (**29-33**).

Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T / °C <sup>b</sup>	$\Delta\text{H} / \text{kJmol}^{-1}$
$[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(10)\text{py}})]_3$ ( <b>29</b> )	Cr-IL	111.7	13.8
	IL-Cr'	54 <sup>c</sup>	
$[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(12)\text{py}})]_3$ ( <b>30</b> )	Cr-Cr'	84.1 <sup>e</sup>	14.2
	Cr'-Cr''	100.0 <sup>e</sup>	14.2
	Cr''-SmA	100.0 <sup>e</sup>	14.2
	SmA-IL	162 <sup>d</sup>	0.5
	IL-SmA	160 <sup>c</sup>	
	SmA-Cr'''	70 <sup>c</sup>	
$[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(14)\text{py}})]_3$ ( <b>31</b> )	Cr-Cr'	67	10.9
	Cr'-SmA	111 <sup>c</sup>	
	SmA-IL	172 <sup>d</sup>	2.4
	IL-SmA	171 <sup>c</sup>	
	SmA-Cr''	48 <sup>c</sup>	
$[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(16)\text{py}})]_3$ ( <b>32</b> )	Cr-Cr'	105 <sup>c</sup>	7.9
	Cr'-Cr''	147	
	Cr''-SmA	161	8.2
	SmA-IL	238 <sup>c, d</sup>	
	IL-SmA	210 <sup>c</sup>	
	SmA-Cr'''	72 <sup>c</sup>	
$[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(18)\text{py}})]_3$ ( <b>33</b> )	Cr-Cr'	130	2.2
	Cr'-Cr''	144	
	Cr''-SmA	159	1.4
	SmA-IL	246 <sup>c, d</sup>	
	IL-SmA	240 <sup>c</sup>	
	SmA-Cr'''	77 <sup>c</sup>	

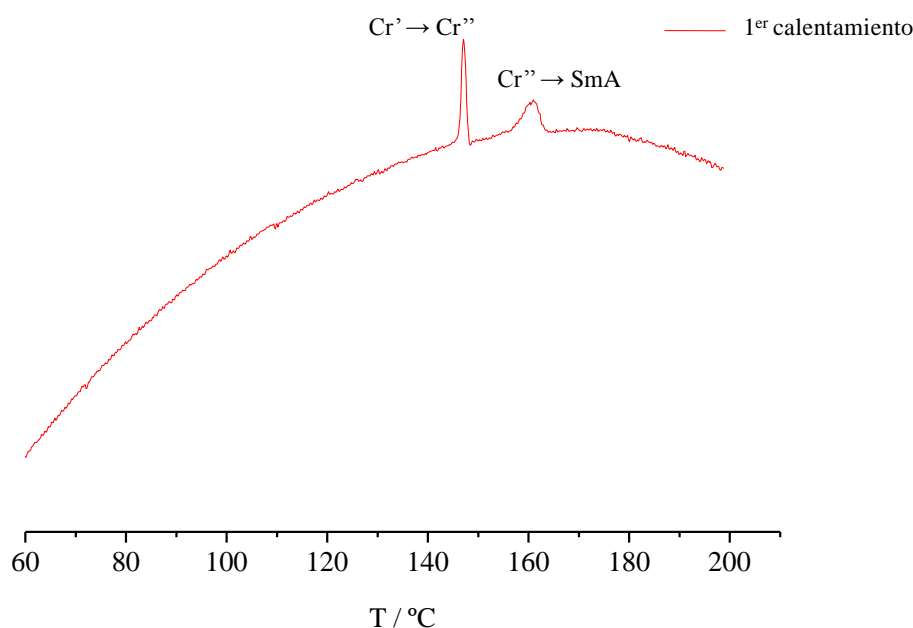
<sup>a</sup> Cr, Cr', Cr'', Cr'''= fases sólidas, SmA= mesofase esméctica A, IL= líquido isotrópico. <sup>b</sup>Picos de DSC. <sup>c</sup>Observado por MOP. <sup>d</sup>Descomposición. <sup>e</sup>Proceso solapado.

El termograma de DSC del compuesto  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(10)\text{py}})]_3$  (**29**) presenta un pico único en el calentamiento, correspondiente a una transición Cr-IL y un solo pico en el enfriamiento asignado al proceso de cristalización, resultados consistentes con la ausencia de mesomorfismo de este derivado.

Por el contrario, en el termograma del compuesto  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(12)\text{py}})]_3$  (**30**) se detectan tres picos en el calentamiento. El primero se relaciona con una transición de fase entre dos sólidos. El segundo, muy ancho y con un valor de entalpía elevado, sugiere la presencia de dos procesos solapados relacionados con la formación de un tercer sólido y su transición a la mesofase. Finalmente, el tercer pico se asignó a la transformación SmA-IL, de acuerdo con el bajo valor entálpico de este proceso.

Para la especie con  $n= 14$  (**31**), se detecta claramente un primer pico debido a una transición Cr-Cr' y un segundo a 172 °C con una entalpía asociada de 2.4 kJ / mol que se atribuye a la transformación de fase SmA-IL, coherentemente con lo observado por MOP. Entre ambos se aprecia un ensanchamiento sin que se pueda precisar un máximo, lo que impide determinar con exactitud el valor de la entalpía relacionada al proceso implicado. Sin embargo, dado que este aparece en el rango de temperaturas en el que se había observado la formación de la mesofase, este ensanchamiento puede atribuirse a la fusión (Cr-SmA). Su peculiar forma podría ser explicada considerando que la formación de la mesofase ocurre muy lentamente y sin que exista un drástico cambio estructural.

Los termogramas de los derivados con  $n= 16$  (**32**) y  $n= 18$  (**33**) presentan patrones semejantes. Dos picos detectados en el calentamiento a 147 y 161 °C para el compuesto **32** (Fig. 3.51), y a 144 y 159 °C para **33** son asociados a transiciones Cr-Cr y Cr-SmA, respectivamente. A temperaturas elevadas (superiores a 200 °C), como había sido observado por MOP, ocurre una descomposición extensa, lo que impide detectar el pico correspondiente a la transición de fase al líquido isotrópico, así como los relacionados a los procesos reversos en el enfriamiento.



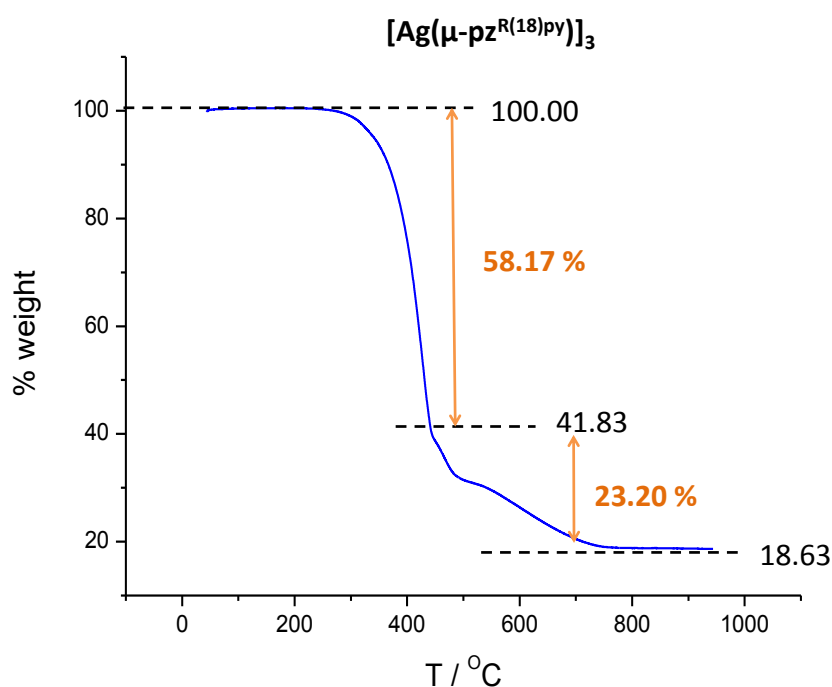
**Fig. 3.51** Termograma de DSC de  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(16)\text{py}})]_3$  (**32**)

También pudo observarse cierta descomposición parcial en los compuestos con  $n=12$  (**30**) y  $n=14$  (**31**). En estos casos, la menor temperatura a la que se produce la isotropización permite visualizar este proceso. En el enfriamiento no pudieron ser detectadas las transformaciones reversas, que, sin embargo, sí fueron determinados por MOP.

Teniendo en cuenta el conjunto de resultados (tabla 3.24), se puede establecer que, en términos generales, se produce una disminución en la temperatura de clearing y un aumento de las temperaturas de fusión al incrementar el número de átomos de carbono en la cadena alquílica.

La baja estabilidad térmica de los derivados de plata trinucleares, fue también corroborada mediante un análisis termogravimétrico (ATG) que se llevó a cabo sobre el derivado  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(18)\text{py}})]_3$  (**33**), seleccionado como ejemplo representativo. La curva termogravimétrica indica que el compuesto fue térmicamente estable hasta 232 °C, temperatura a la que se inicia una descomposición progresiva, siendo este valor coherente con el apreciado por MOP. A partir de esta temperatura, se registran dos procesos de

pérdida de masa. El primero, que se encuentra en el rango de 232-440 °C, corresponde a una pérdida de un 58.17 % y se asigna a la liberación del fragmento orgánico alquinoxifenil. La segunda pérdida del 23.2 %, que se inicia a 440 °C, fue asignada a la descomposición del core pirazólico y del fragmento piridina. Esto lleva a un residuo inorgánico final cuya masa (18.63 %) fue consistente con la cantidad calculada de plata (18.08 %). Los resultados se resumen en la tabla 3.25.



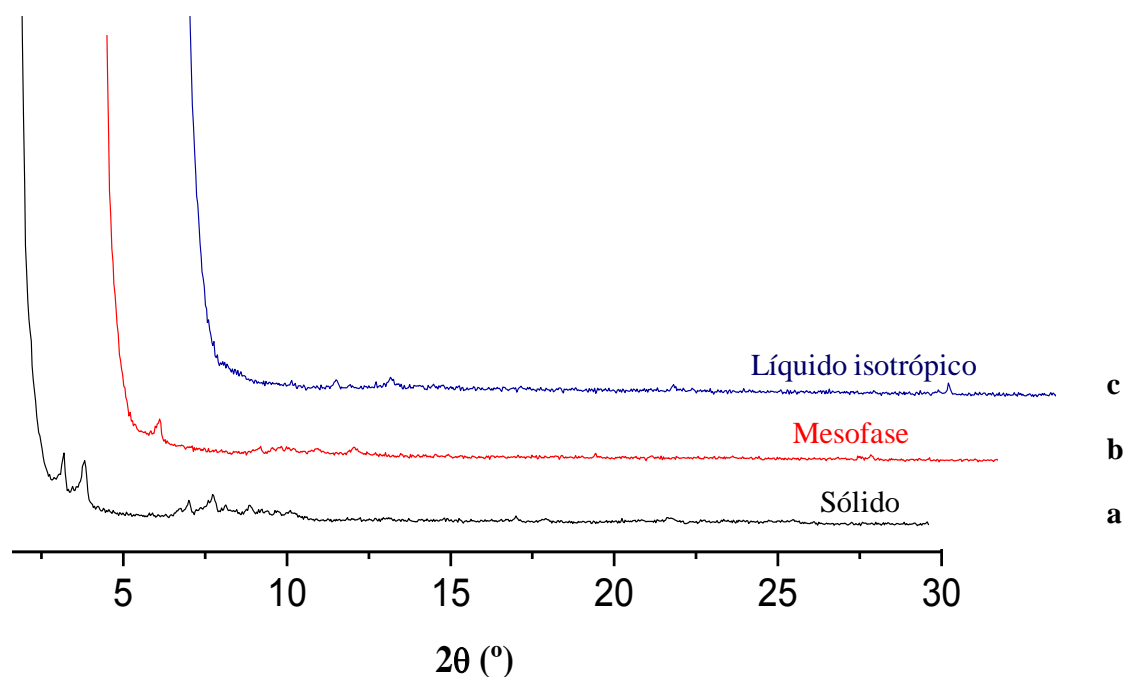
**Fig. 3.52** Curva termogravimétrica del complejo  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(18)\text{py}})]_3$  (**33**) bajo nitrógeno

**Tabla 3.25** Datos termogravimétricos de  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(18)\text{py}})]_3$  (**33**)

Compuesto	Atmósfera	T (°C)	% peso <sup>a</sup>	Fragmentos
<b>33</b>	N <sub>2</sub>	232-440	58.17 (57.99)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>18</sub> H <sub>37</sub>
		440-780	23.20 (24.46)	μ-pz + py
<b>Residuo inorgánico</b>	N <sub>2</sub>	780-943	18.63 (18.08)	Ag
<sup>a</sup> Valores teóricos entre paréntesis				

### Difracción de rayos X a temperatura variable

Se han registrado difractogramas de rayos X del compuesto  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(12)\text{py}})]_3$  (**30**) a diferentes temperaturas, desde el sólido al líquido isotrópico, a efectos de poder confirmar la identidad de la mesofase (Fig. 3.53).

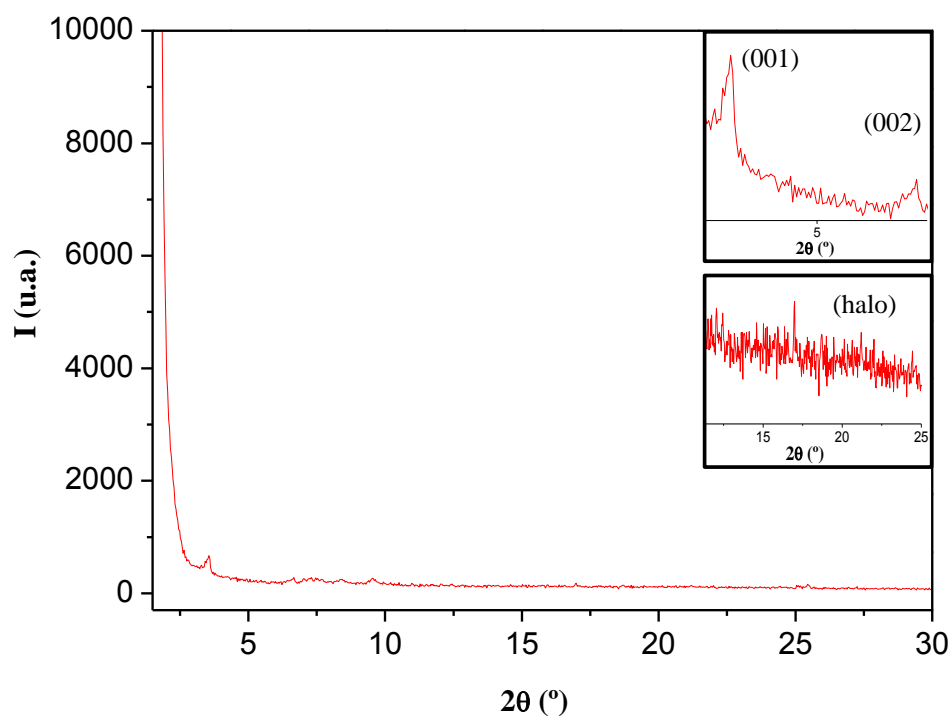


**Fig. 3.53** Difractogramas de rayos X de la especie  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(12)\text{py}})]_3$  (**30**) registrados a a) 25 °C b) 130 °C y c) 166 °C

El difractograma a 25 °C exhibe una gran cantidad de picos en la región de ángulos bajos y medios, característica de una fase sólida, mientras que en el registrado a 166 °C, temperatura ligeramente superior a la de la formación del líquido isotrópico, aparecen únicamente picos de muy pequeña intensidad que pueden asociarse potencialmente a la presencia de cierta descomposición.

En particular, el difractograma a 130 °C, temperatura a la que la mesofase es claramente definida, muestra dos picos agudos en la región de ángulos bajos, correspondientes a los espaciados recíprocos en una proporción 1 : 1/2. Estos pueden indexarse como las

reflexiones (001) y (002) de una red lamelar. Una mejor observación de los mismos se puede lograr en el inset de la figura 3.54. En la region de ángulos medios se observa un halo difuso relacionado con las correlaciones a corta distancia entre las cadenas hidrocarbonadas fundidas (Fig. 3.54, tabla. 3.26)



**Fig. 3.54** Difractograma de la especie  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(12\text{py})})_3]$  (**30**) registrado a 130 °C en el calentamiento. Los insets muestran ampliaciones de las regiones en donde aparecen las reflexiones y el halo

**Tabla 3.26** Datos de difracción de rayos X de  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(12\text{py})})_3]$  (**30**)

Compuesto	T / °C	$2\theta / ^\circ$	$d_{\text{obs}} / \text{Å}^a$	$d_{\text{cal}} / \text{Å}^a$	$[hkl]^b$	Parámetro de red / Å
<b>30</b>	130	3.6	24.8	24.8	(001)	$c = 24.8$
		7.3	12.1	12.4	(002)	
		17	5.2	-	halo	

<sup>a</sup>  $d_{\text{obs}}$  y  $d_{\text{cal}}$  son los espaciados de difracción observados y calculados. <sup>b</sup>  $[hkl]$  son los índices de Miller de las reflexiones.

La información obtenida permite confirmar la naturaleza lamelar de la mesofase, consistente con la ya asignada por MOP como SmA. Esta mesofase esméctica parece contrastar con la esperada organización que debería ser obtenida a partir de moléculas de forma discótica de especies triméricas cíclicas, cuya estructura es soportada en base a la de la especie  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(1)\text{py}})]_3$  (**28**), resuelta por difracción de rayos X (Fig. 3.42). No obstante, como se ha podido probar, estos trímeros cíclicos evolucionan a oligómeros bajo la acción de determinados disolventes polares. Por tanto, las mesofases esmécticas A observadas en los compuestos de plata pueden relacionarse con las características estructurales de cadenas 1D oligoméricas abiertas. Oligómeros de esta naturaleza han sido encontrados en las especies  $[\text{M}(2\text{-}3(5)\text{-pz})\text{py}]_n$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Tl}$ )<sup>11</sup> en las que se da muestra una organización en Zig-zag de pirazolatos puente.

Una organización similar implicando una coordinación N,N,N-exotridentada se puede sugerir para nuestros compuestos de plata (Fig. 3.55a). No obstante, estructuras oligoméricas con una distribución cis de los ligandos  $\mu\text{-pz}^{\text{R}(n)\text{py}}$  no debería ser excluida, si bien esta organización parece ser menos favorecida desde un punto de vista estérico (Fig. 3.55b).

En consecuencia, las mesofases SmA de estos compuestos de plata pueden ser potencialmente relacionadas con oligómeros lineales como los representados en la figura 3.55a)

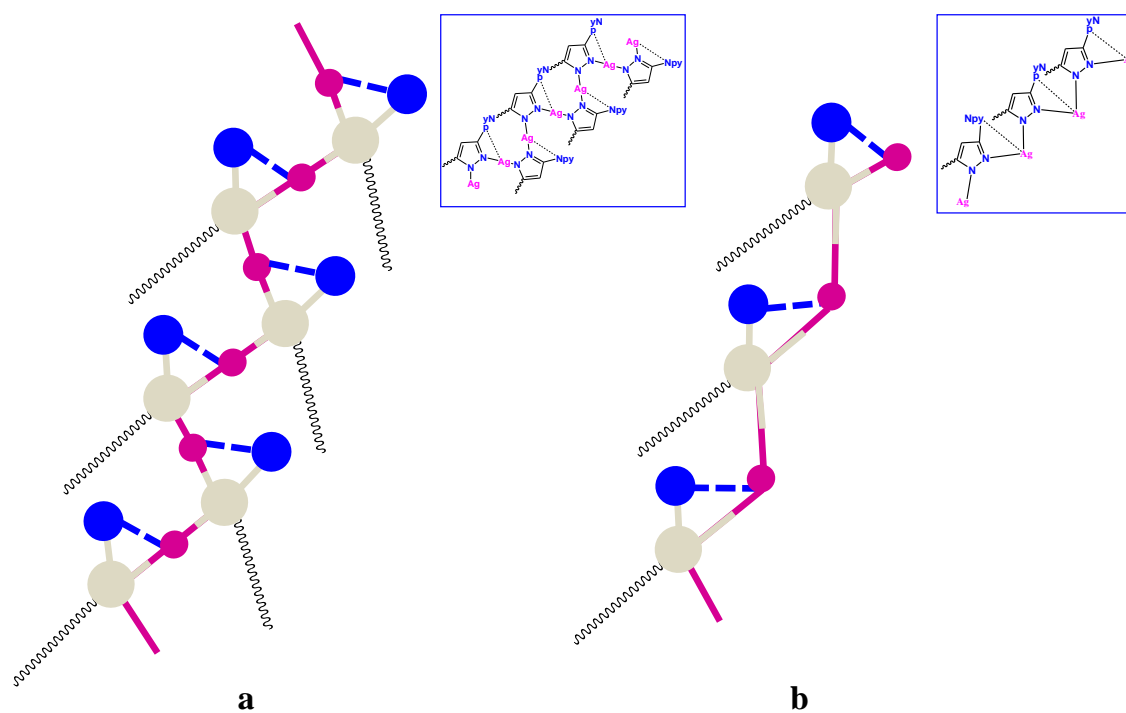
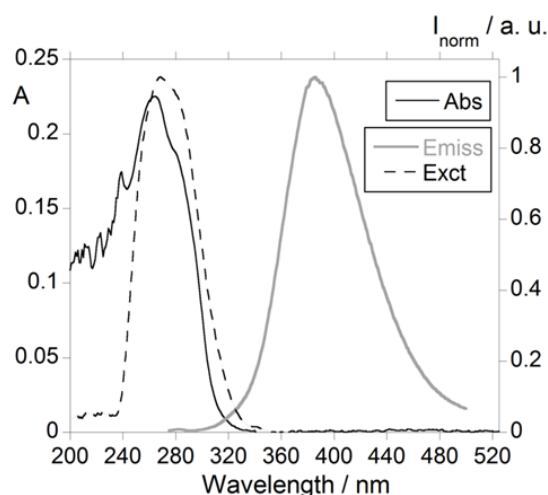


Fig. 3.55 Esquemas de los oligómeros de coordinación unidimensionales propuestos

### 3.2.4. Estudio y caracterización fotofísica de los complejos $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]_3$

La determinación de las propiedades luminiscentes de los nuevos compuestos nos condujo a la realización de un estudio fotofísico de la especie  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(12)\text{py}})]_3$  (**30**), elegida como ejemplo representativo. Las medidas fueron realizadas sobre disoluciones en cloroformo (*ca.*  $10^{-6}$  M) y en estado sólido a 298 K.

La figura 3.56 muestra los espectros de absorción, emisión y excitación llevados a cabo y los datos obtenidos se recogen en la tabla 3.27. A efectos comparativos, los resultados del ligando relacionado  $\text{Hpz}^{\text{R}(14)\text{py}}$ , previamente sintetizado en nuestro grupo de investigación<sup>100</sup> son también incluidos en la tabla.



**Fig. 3.56** Espectros de absorción, emisión and excitación de la especie  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(12)\text{py}})]_3$  (**30**) en  $\text{CHCl}_3$  ( $2.50 \times 10^{-6}$  M,  $\lambda_{\text{exc}} = 265$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 386$  nm)

**Tabla 3.27** Máximos de absorción y emisión, en nm, coeficientes de absorción molar, en  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ , y rendimientos cuánticos de fluorescencia de  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(12)\text{py}})]_3$  (**30**) en disolución de  $\text{CHCl}_3$  ( $2.50 \times 10^{-6}$  M) y del ligando  $\text{Hpz}^{\text{R}(14)\text{py}}$  en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.00 \times 10^{-5}$  M), y en estado sólido a 298 K.

Compuesto	$\lambda_{\text{max}}^a$ (nm)	$\epsilon / 10^4$	$\lambda_{\text{em}}^a$ (nm)	$\Delta\lambda^b$	$\Phi_{\text{F}}^c$	$\lambda_{\text{em}}^a$ (nm) sólido
<b>30</b>	265, 280	8.3	386	121	0.07	-
$\text{Hpz}^{\text{R}(14)\text{pyd}}$	262, 271	2.2	398	124	0.03	-

<sup>a</sup>Error estimado:  $\pm 1$  nm. <sup>b</sup>Desplazamiento de Stokes. <sup>c</sup>Error estimado:  $\pm 5$  %. <sup>d</sup>Ref. <sup>100</sup>

El espectro de absorción exhibe una banda ancha a 265 nm, con un hombro a 280 nm, asociada a una transición electrónica  $\pi$ - $\pi^*$  de los grupos pirazol.<sup>114</sup> Ambas bandas se desplazan batocrómicamente con respecto a las del ligando libre. Los espectros de absorción y excitación fueron coincidentes, confirmando este hecho la ausencia de impurezas emisivas en la muestra.

Tras la excitación a 265 nm, aparece una banda ancha de fluorescencia con un máximo a aproximadamente 386 nm asignada a una transición centrada en el ligando e hipsocrómicamente desplazada respecto a la del ligando libre.

Por otro lado, es importante mencionar que el compuesto  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(12)\text{py}})]_3$  (**30**) no fue emisivo en el estado sólido, pudiéndose explicar el quenching de la emisión luminiscente como una consecuencia de la agregación de los trímeros en el estado sólido.<sup>138-142</sup>

Además, es de destacar que el rendimiento cuántico de fluorescencia (0.07), el coeficiente de absorción molar  $\epsilon$  ( $8.3 \times 10^4$ ), y los valores de absorción (0.23) fueron sustancialmente incrementados respecto a los presentados por el ligando libre (0.03,  $2.2 \times 10^4$  y 0.21, respectivamente) (tabla 3.27), lo que se produce a pesar de que la concentración del complejo de plata ( $2.50 \times 10^{-6}$  M) fue notoriamente más baja que la del ligando ( $1.00 \times 10^{-5}$  M).

Consecuentemente se determina la influencia positiva de la coordinación del ligando al centro de plata a efectos de producir luminiscencia.

Como resumen, en los nuevos compuestos Ag-pirazolato  $[Ag(\mu\text{-pz}^{\text{R(n)py}})]_3$ , la presencia del sustituyente piridina supone una interacción adicional para soportar la estructura cíclica trinuclear evidenciada por rayos X, pero sin embargo no resulta suficiente para reforzar los lábiles enlaces Ag-Npirazolato ante la acción de determinados disolventes. En estos casos, la ruptura del trímero, genera múltiples motivos Ag / pirazolato que se autoensamblan para dar lugar a oligómeros de coordinación unidimensionales.

Estos derivados presentaron propiedades luminiscentes a temperatura ambiente y exhibieron comportamiento cristal líquido calamítico en el rango de 100-160 °C, cuya naturaleza se encuentra en consonancia con la formación de dichas cadenas oligoméricas abiertas por efecto de la temperatura.

### 3.2.5. Conclusiones

1. Se han utilizado los ligandos 3-(4-alquinoxifenil)-5-(piridin-2-il)pirazol (**HL4**) en su forma deprotonada para su coordinación a iones  $\text{Ag}^+$ . Como consecuencia se han logrado nuevos complejos que fueron aislados en el estado sólido como especies cíclicas trinucleares, las cuales hasta ahora no habían podido ser logradas con ligandos pirazol 3,5-alquinoxifenil disustituidos.

En la estructura cíclica resuelta para el compuesto  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$ , cada centro de plata se coordina de forma lineal a dos átomos de nitrógeno procedentes de dos anillos pirazolato distintos. Adicionalmente, cada grupo piridina contribuye a la formación de una interacción adicional con el centro de plata correspondiente, lo que ayuda a soportar la estructura cíclica en la que los átomos de plata se encuentran en una coordinación trigonal distorsionada.

2. El estudio mediante  $^1\text{H}$ -RMN y masas (MALDI-TOF y ESI-ITMS) de las especies  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(n)\text{py}})]$  ha permitido probar la existencia de oligómeros en disolución, que fueron generados por la labilidad de los enlaces Ag-N del grupo pirazol frente a la acción de determinados disolventes polares. En estos casos se ha establecido que a través de la ruptura del trímero se generan múltiples motivos Ag / pirazolato que se autoensamblan para dar lugar a oligómeros de coordinación.

3. La naturaleza esméctica de las mesofases termotrópicas (encontrada en aquellos derivados portadores de cadenas alquílicas mayores de diez átomos de carbono) es explicada en base a la formación de oligómeros unidimensionales  $(\text{Ag}\text{-}\mu\text{-pirazolato})_n$  análogos a los determinados en disolución, cuyas características estructurales sí pueden relacionarse con las mesofases SmA encontradas, contrariamente al esperado ordenamiento supramolecular en el caso de que fuesen discóticas.

4. Los nuevos sistemas moleculares emiten en el azul en disolución, mostrando un notable aumento de la eficiencia e intensidad luminiscente respecto a los ligandos libres.

### 3.3. Metalomesógenos de Ag(I) con ligandos N,N,N-dadores pypz<sup>R(n)py</sup> derivados de pirazol (R(n)= C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>).

#### 3.3.1. Introducción, antecedentes y objetivos

El autoensamblaje de compuestos de coordinación, utilizados como adecuados bloques de construcción, mediante interacciones inter o intramoleculares de diferente naturaleza, supone una aproximación para conseguir nuevos materiales nanoestructurados, entre los que los LC son particularmente interesantes debido a sus estructuras ordenadas y dinámicas. En otras palabras, el conocimiento de los factores estructurales que controlan los procesos de autoorganización, se erige como una estrategia para el desarrollo de nuevas moléculas funcionales con potenciales aplicaciones en el campo de los materiales blandos, como son los cristales líquidos.<sup>98, 143-145</sup>

Adicionalmente, cuando los centros metálicos no presentan una preferencia por una geometría de coordinación determinada, como es el caso del **ion Ag<sup>+</sup>**, se observa una amplia variedad de especies en las que las **interacciones débiles** ejercen una gran influencia sobre su estructura molecular y organización en redes supramoleculares híbridas inorgánicas-orgánicas.<sup>52, 54, 74, 146-153</sup> Por otro lado, en compuestos iónicos, **los contraiones** usualmente juegan un papel importante no sólo para neutralizar la carga global sino también para regular la geometría.<sup>51, 52, 54, 57, 154</sup>

En relación con los procesos de autoensamblaje, el diseño de **ligandos multidentados** polinucleantes, ha sido la llave para el desarrollo de redes de coordinación sólidas.<sup>52, 74, 76, 77, 155-158</sup> Este tipo de ligandos ha resultado de utilidad para coordinarse a diferentes centros de Ag(I) y formar **especies discretas multimetálicas** que se organizan en estructuras supramoleculares como resultado de un conjunto de interacciones cooperativas, como por ejemplo del tipo  $\pi$ - $\pi$  y CH- $\pi$ .<sup>159, 160</sup>

Por otra parte, se ha comprobado que la **incorporación** de diferentes **heterociclos** en la estructura del **ligando**, con sus diferentes basicidades y energía de los orbitales HOMO /

LUMO, tiene un efecto sustancial en la riqueza electrónica, labilidad cinética y **propiedades mesomórficas y luminiscentes** de los complejos metálicos resultantes.<sup>77</sup>

En particular, la coordinación de ligandos tipo pincer 2,6-bis(5-pirazolil)piridina a centros de Ag ha dado lugar a una diversidad de arquitecturas moleculares que incluyen especies mononucleares, cluster hexaméricos y cadenas 1D infinitas en las que, generalmente, existen **interacciones Ag-Ag**.<sup>40</sup> En esta misma línea se probó también que la utilización de fenantrolinas sustituidas por un grupo pirazol permitió la obtención de complejos de una extensa riqueza estructural, mayoritariamente **polinucleares**.<sup>39</sup>

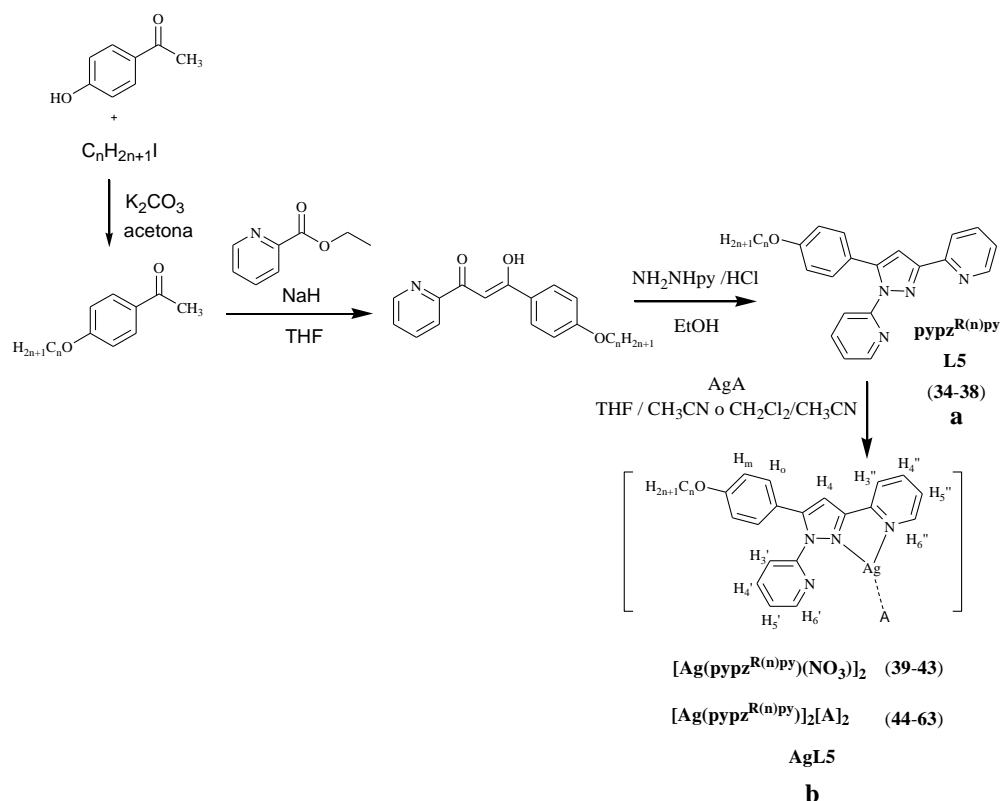
Es de interés señalar que este tipo de ligandos polidentados incluyen como cores centrales heterociclos piridina o relacionados y como sustituyentes grupos pirazol,<sup>40, 77</sup> mientras que la situación inversa ha sido muy poco investigada<sup>161-165</sup> y en particular no se encuentran ejemplos de compuestos de Ag(I).

Bajo esta consideración, nuestro trabajo se centró en el diseño de nuevos ligandos multidentados neutros del tipo bispiridilpirazol  $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$  portadores de dos sustituyentes piridina en las posiciones 1 y 3 y un grupo alquiloifenil en la posición 5 del core pirazólico. Estos ligandos deberían ser buenos candidatos para conectar centros de Ag a través de una coordinación bidentada y / o puente que podría dar lugar a nuevos agregados potencialmente líquido-cristalinos. No obstante, la posibilidad de formar especies mononucleares o diméricas discretas mediante ensamblajes intermoleculares es también una opción que debe ser considerada.

Con el objeto de investigar la formación de nuevas especies, tanto a nivel molecular como supramolecular, y su particular influencia en las propiedades deseadas, se planteó el estudio de complejos iónicos de plata con ligandos polidentados  $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$ . La diferente naturaleza de los aniones, necesarios a efectos de lograr la electroneutralidad, es también evaluada sobre las propiedades encontradas.

### 3.3.2. Estudio sintético y caracterización estructural de los ligandos $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$ y complejos $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R(n)py}})(\text{NO}_3)]_2$ y $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R(n)py}})]_2[\text{A}]_2$ ( $\text{A} = \text{BF}_4^-, \text{ReO}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{PTS}$ ) ( $n = 1, 12-18$ )

Se han preparado y caracterizado una serie de ligandos potencialmente tridentados N,N,N-dadores del tipo  $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n = 1, 12-18$ ) (**L5**) que incluyen en la periferia molecular dos sustituyentes piridilo y uno alquinoxifenil en las posiciones 1, 3 y 5 del anillo pirazol, respectivamente (Esquema 3.5a). La síntesis se llevó a cabo a través de una reacción de condensación de (1-(4-n-alquinoxifenil)-3-piridil)propano-1,3-diona ( $n = 1, 12-18$ ) (aislada mayoritariamente en su forma enólica) con 2-hidrazinopiridina. Las  $\beta$ -dicetonapiridinas precursoras fueron obtenidos por reacción de Williamson entre  $p$ -hidroxiacetofenona y los correspondientes yoduros de alquilo de diferente longitud de cadena, seguida de una condensación de Claisen entre las acetofenonas así formadas y picolinato de etilo (Esquema 3.5a).



**Esquema 3.5** Ruta sintética para la obtención de los ligandos **L5** (34-38) y compuestos **AgL5** (39-63). (La formulación indicada es establecida a partir de la estructura cristalina de **39** y **54**). (Se indica también la numeración de los protones utilizada en la discusión de  $^1\text{H}$ -RMN).

Los ligandos  $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$  (**L5**) son sólidos marrones, estables a temperatura ambiente y solubles en disolventes orgánicos polares.

La reacción de éstos con las sales de plata  $\text{AgA}$  ( $\text{A} = \text{NO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{PTS}$ ) en estequiometría 1 : 1 (ligando : metal) dio lugar a la formación de cinco nuevas series de complejos (**I**- $\text{AgL5}$ , **II**- $\text{AgL5}$ , **III**- $\text{AgL5}$ , **IV**- $\text{AgL5}$  y **V**- $\text{AgL5}$ ) establecidas en base al anión que contienen (esquema 3.5).

La tabla 3.28 recoge la nomenclatura y numeración de los compuestos estudiados.

**Tabla 3.28** Numeración y nomenclatura de los compuestos estudiados

Compuesto	Serie	n	Compuesto	Serie	n
$\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$	L5	1	$[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R(n)py}})]_2[\text{ReO}_4]_2$	<b>III</b> - $\text{AgL5}$	1
		12			12
		14			14
		16			16
		18			18
$[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R(n)py}})(\text{NO}_3)]_2$	<b>I</b> - $\text{AgL5}$	1	$[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R(n)py}})]_2[\text{PF}_6]_2$	<b>IV</b> - $\text{AgL5}$	1
		12			12
		14			14
		16			16
		18			18
$[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R(n)py}})]_2[\text{BF}_4]_2$	<b>II</b> - $\text{AgL5}$	1	$[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R(n)py}})]_2[\text{PTS}]_2$	<b>V</b> - $\text{AgL5}$	1
		12			12
		14			14
		16			16
		18			18

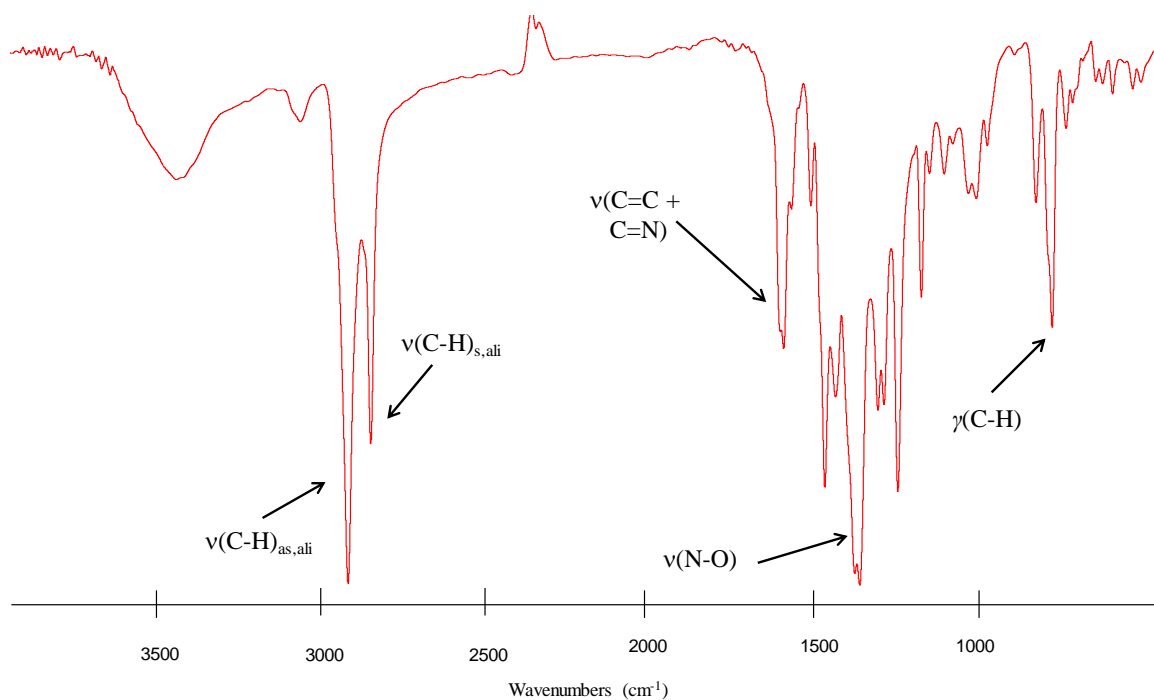
Los sólidos aislados fueron conservados a 4 °C en la oscuridad para evitar procesos de descomposición. Todos fueron solubles en disolventes orgánicos y caracterizados mediante espectroscopías IR y  $^1\text{H-NMR}$ , así como mediante la determinación de su análisis elemental de C, H, N y S, cuyos resultados fueron consistentes con las formulaciones propuestas.

### Espectroscopía IR

Los espectros IR de los nuevos ligandos **L5** (34-38) muestran en todos los casos las bandas características de los grupos incluidos en la molécula (ver parte experimental). Entre ellas, es de destacar en la zona próxima a  $1600\text{ cm}^{-1}$  una intensa que puede asociarse a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{C})$  de los heterociclos pirazol y piridina. En la región ligeramente superior a  $3100\text{ cm}^{-1}$  destacan las de los anillos aromáticos  $\nu(\text{Csp}^2\text{-H})$  y en la comprendida entre  $2840\text{-}2930\text{ cm}^{-1}$  pueden distinguirse las correspondientes de las vibraciones  $\nu(\text{Csp}^3\text{-H})$  simétricas y antisimétricas de las cadenas alifáticas. A frecuencias  $\sim 780\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda de intensidad media correspondiente a  $\gamma(\text{CH})$  característica de los anillos aromáticos. Además, también pudieron observarse bandas correspondientes a los contraiones.

En los espectros IR de los complejos de plata **I-AgL5**, **II-AgL5**, **III-AgL5**, **IV-AgL5** y **V-AgL5** se muestran de nuevo las bandas características de los ligandos  $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$  ligeramente modificadas por el efecto de la coordinación (ver parte experimental). En particular, se observan desplazamientos a menores frecuencias de las correspondientes a las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{C})$  y  $\gamma(\text{CH})$  a  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 785\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

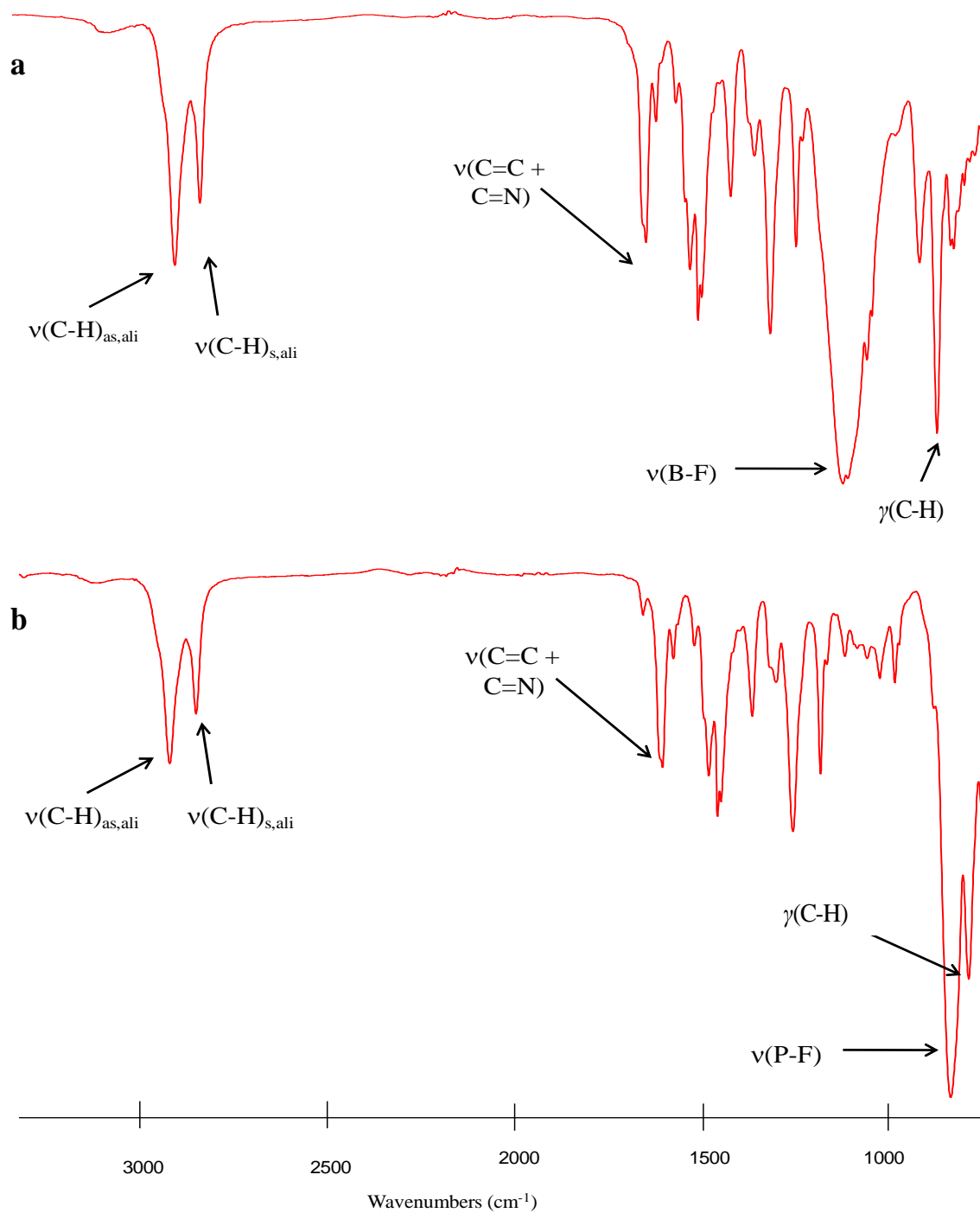
Por otra parte, la naturaleza iónica o coordinativa de los contraiones se dedujo como en anteriores ocasiones por comparación de los valores de sus frecuencias en relación a las mostradas en diferentes sales iónicas.<sup>105, 106</sup> Así, en los compuestos **I-AgL5**, el grupo  $\text{NO}_3^-$  parece estar coordinado sobre la base del desplazamiento de su banda  $\nu(\text{NO})$  a *ca.*  $1385\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 3.57), respecto a la observada a  $1405\text{ cm}^{-1}$  en sales iónicas. Como soporte de esta asignación, la estructura de rayos X de **39** reveló la presencia de enlaces Ag-O con el grupo nitrato (Fig. 3.66a).



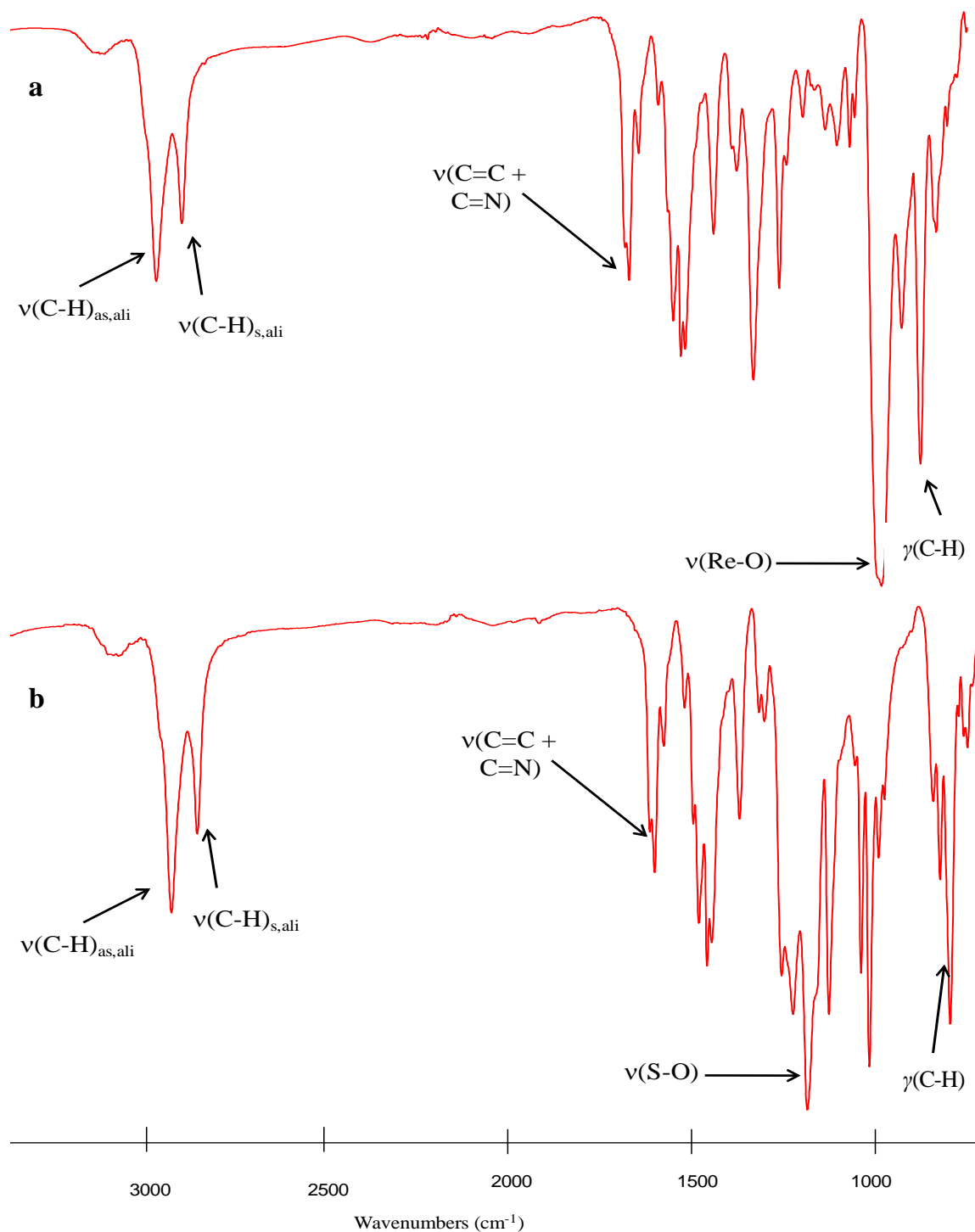
**Fig. 3.57** Espectro IR de la especie  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})(\text{NO}_3)_2]$  (**41**), seleccionado como ejemplo de la serie **I-AgL5**.

Los espectros de los compuestos de las series **II-AgL5** (Fig. 3.58a) y **IV-AgL5** (Fig. 3.58b), mostraron bandas características de los aniones  $\text{BF}_4^-$  ( $\nu(\text{BF})$  a *ca.*  $1046 \text{ cm}^{-1}$ ) o  $\text{PF}_6^-$  ( $\nu(\text{PF})$  a *ca.*  $830 \text{ cm}^{-1}$ ), respectivamente. También en estos casos fueron visiblemente afectadas respecto a aquellas relacionadas a las sales iónicas ( $1080$  y  $840 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente). Dado el carácter no coordinativo de los aniones implicados, las variaciones encontradas son atribuidas a la presencia de interacciones de enlace de H o a interacciones débiles con los centros metálicos.

Por el contrario, para los derivados de  $\text{ReO}_4^-$  (Fig. 3.59a) y PTS (Fig. 3.59b) la banda de intensidad media a *ca.*  $895 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración  $\nu(\text{ReO})$ , y aquellas a  $1178 \text{ cm}^{-1}$  y  $1020 \text{ cm}^{-1}$ , asignadas a las vibraciones  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ , respectivamente, están de acuerdo con la presencia de los contraiones en su forma iónica. Sin embargo, la observación de hombros débiles en las mismas sugiere que no pueda excluirse la existencia de algún otro tipo de interacciones.<sup>166</sup>



**Fig. 3.58** Espectro IR de a)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})]_2[\text{BF}_4]_2$  (**46**) y b)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})]_2[\text{PF}_6]_2$  (**56**), ambos ejemplos representativos de las respectivas series **II**- $\text{AgL5}$  y **IV**- $\text{AgL5}$ .



**Fig. 3.59** Espectro IR de a)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})]_2[\text{ReO}_4]_2$  (**51**) y b)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})]_2[\text{PTS}]_2$  (**61**), seleccionados como ejemplos de las respectivas series **III**- $\text{AgL5}$  y **V**- $\text{AgL5}$ .

### Espectroscopía $^1\text{H-NMR}$

Los espectros  $^1\text{H-NMR}$  de los nuevos ligandos y compuestos de Ag fueron realizados en disoluciones de  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  y  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente. Se utilizaron diferentes disolventes en base a lograr la mejor solubilidad en cada tipo de compuestos.

Los espectros de los ligandos  $\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}}$  (**L5**) y de los compuestos de plata **AgL5** exhiben señales de los protones pirazólicos, piridínicos, y del sustituyente alquiloifenil, estando, en el segundo caso, modificadas por efecto de la coordinación (Fig. 3.60).

La tabla 3.29 recoge los valores de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) correspondientes a los mencionados protones de los compuestos de plata así como los de los ligandos libres para una longitud de cadena determinada ( $n=16$ ).

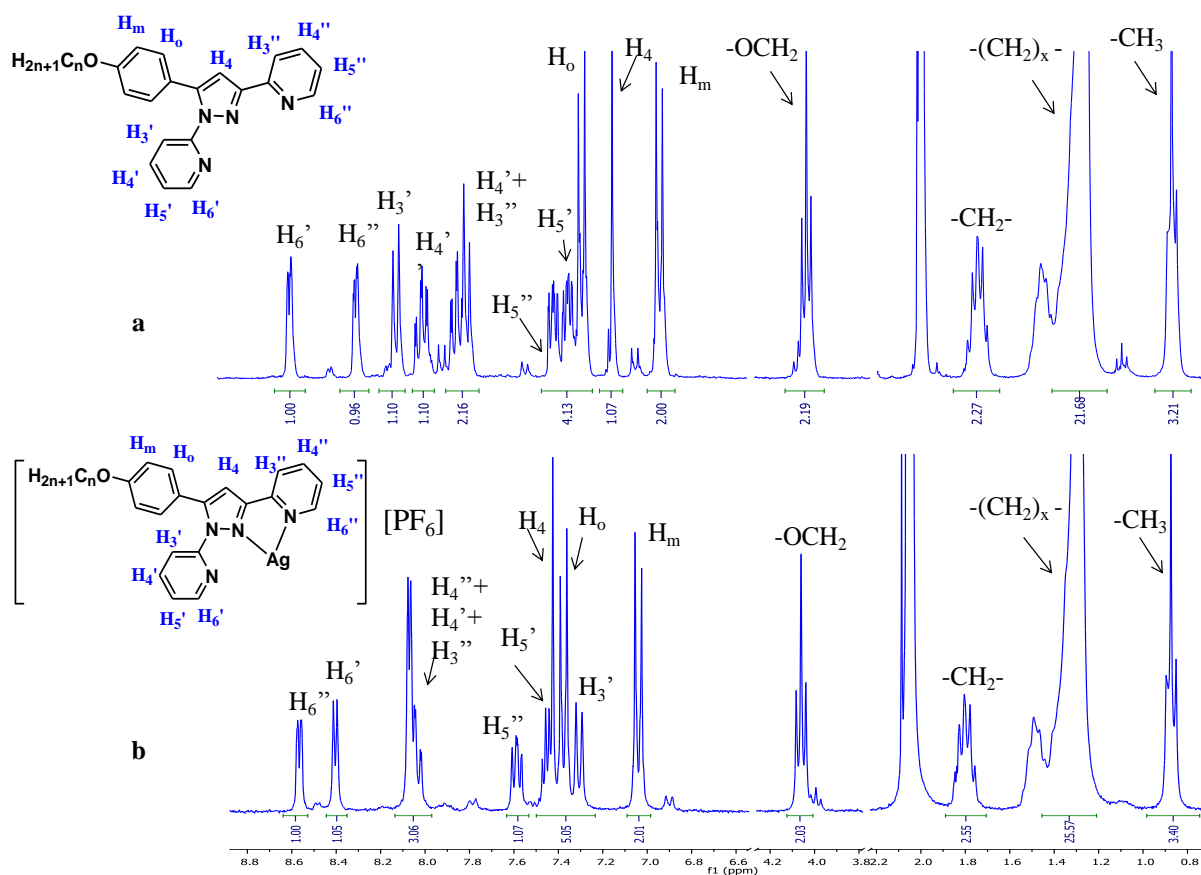
La presencia de cuatro anillos aromáticos, tanto en ligandos como en los complejos de plata, implica una gran complejidad a la hora de asignar todos sus protones. Por este motivo, se ha recurrido a la realización, en ejemplos representativos, de experimentos 2D H,H-COSY (Fig. 3.61) y 1D NOESY selectivos (Fig. 3.62), complementarios a los habituales experimentos monodimensionales de  $^1\text{H-RMN}$  (Fig. 3.60). En particular, las correlaciones encontradas por COSY permiten identificar los protones de los dos anillos piridínicos. Por otro lado, la irradiación selectiva sobre el protón pirazólico  $\text{H}_4$  dio lugar un débil pero evidente efecto NOE sobre una señal correspondiente a uno de los protones piridínicos  $\text{H}_3$  ( $\text{H}_3''$  o  $\text{H}_3'$ ). Debido a la proximidad espacial del protón pirazólico  $\text{H}_4$  con  $\text{H}_3''$ , se puede asignar la señal afectada por efecto NOE a dicho protón.

Por tanto, mediante la combinación de información aportada por ambas técnicas (H,H-COSY y 1D NOESY selectivo) se ha podido realizar una asignación inequívoca de todos los protones presentes en estas especies (Tabla 3.29).

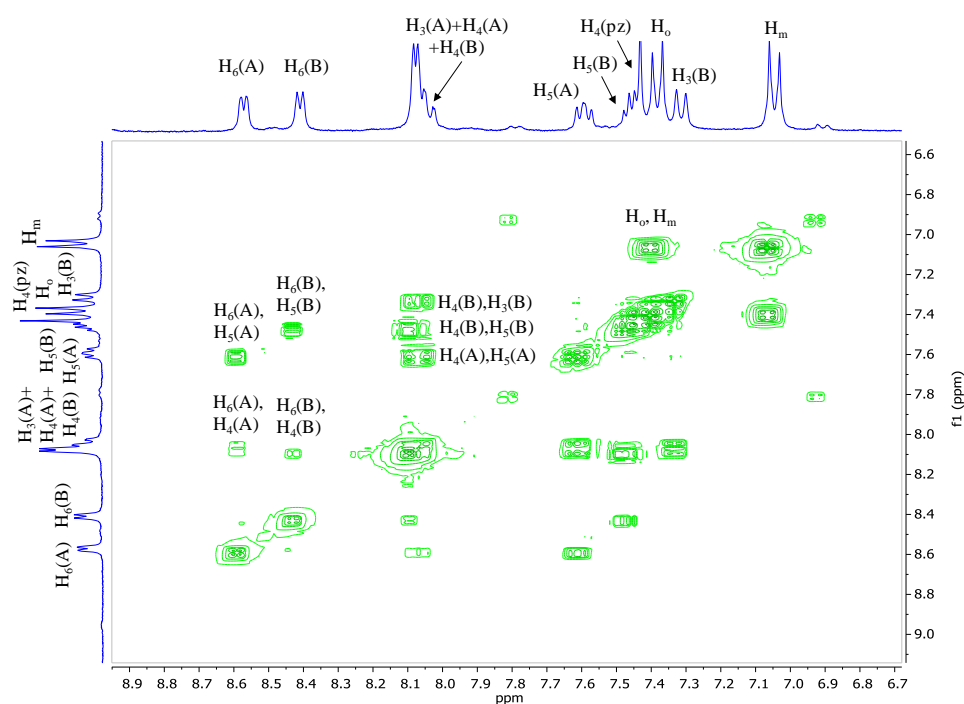
**Tabla 3.29** Desplazamientos químicos en ppm y constantes de acoplamiento en Hz de los protones aromáticos (de especies seleccionadas (n= 16) de las cinco familias). A efectos comparativos también se recogen los de los ligandos en (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO (a), CDCl<sub>3</sub> (b) y (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (c) con la misma longitud de cadena.

Serie	D <sup>1</sup>	H <sub>6</sub> ''	H <sub>6</sub> '	H <sub>5</sub> ''	H <sub>5</sub> '	H <sub>4</sub> ''	H <sub>4</sub> '	H <sub>3</sub> ''	H <sub>3</sub> '	H <sub>4</sub>	H <sub>0</sub>	H <sub>m</sub>
L5	(a)	8.39 (dd) 1H <sup>3</sup> J4.8 <sup>4</sup> J1.1	8.66 (d) 1H <sup>3</sup> J4.2	7.46 (ddd) 1H <sup>3</sup> J7.4 <sup>3</sup> J4.9 <sup>4</sup> J0.9	7.42 (ddd) 1H <sup>3</sup> J7.5 <sup>3</sup> J5.0 <sup>4</sup> J1.1	8.06 (dd) 1H <sup>3</sup> J7.8 <sup>3</sup> J7.8	7.92 (ddd) 1H <sup>3</sup> J7.6 <sup>3</sup> J7.6 <sup>4</sup> J1.7	7.73 (d) 1H <sup>3</sup> J8.0	8.07 (d) 1H <sup>3</sup> J7.8	7.15 (s) 1H	7.19 (d) 2H <sup>3</sup> J8.8	6.89 (d) 2H <sup>3</sup> J8.8
	(b)	8.46 (d) 1H <sup>3</sup> J4.9	8.67 (d) 1H <sup>3</sup> J4.4	7.22 (m) <sup>2</sup> 1H	7.22 (m) <sup>2</sup> 5H	7.76 (m) <sup>2</sup> 1H	7.76 (m) <sup>2</sup> 1H	7.48 (d) 1H <sup>3</sup> J7.6	8.17 (d) 1H <sup>3</sup> J7.7	7.22 (m) <sup>2</sup> 1H	7.22 (m) <sup>2</sup> 2H	6.84 (d) 2H <sup>3</sup> J8.8
	(c)	8.33 (dd) 1H <sup>3</sup> J4.9 <sup>4</sup> J1.8	8.64 (dd) 1H <sup>3</sup> J4.8 <sup>4</sup> J1.4	7.40 (dd) 1H <sup>3</sup> J7.4 <sup>3</sup> J4.9	7.34 (dd) 1H <sup>3</sup> J7.6 <sup>3</sup> J4.8	8.02 (td) 1H <sup>3</sup> J7.8 <sup>4</sup> J1.9	7.83 (m) <sup>2</sup> 1H	7.83 (m) <sup>2</sup> 1H	8.14 (d) 1H <sup>3</sup> J8.0	7.13 (s) 1H	7.27 (d) 2H <sup>3</sup> J8.8	6.91 (d) 2H <sup>3</sup> J8.8
I-AgLS	(a)	8.63 (d) 1H <sup>3</sup> J4.6	8.37 (d) 1H <sup>3</sup> J4.3	7.47 (m) <sup>2</sup> 1H	7.47 (m) <sup>2</sup> 1H	7.93 (t) 1H <sup>3</sup> J7.8	8.02 (t) 1H <sup>3</sup> J7.6	8.12 (d) 1H <sup>3</sup> J7.8	7.59 (d) 1H <sup>3</sup> J7.9	7.34 (s) 1H	7.19 (d) 2H <sup>3</sup> J8.6	6.91 (d) 2H <sup>3</sup> J8.6
II-AgLS	(b)	8.52 (br s) 1H <sup>3</sup> J4.2	8.38 (d) 1H	7.46 (m) 1H	7.31 (m) 1H	8.15 (m) <sup>2</sup> 1H <sup>3</sup> J7.6	7.74 (t) 1H	8.15 (m) <sup>2</sup> 1H	7.17 (m) <sup>2</sup> 1H	7.17 (m) <sup>2</sup> 1H	7.17 (m) <sup>2</sup> 2H	6.87 (d) 2H <sup>3</sup> J8.8
III-AgLS	(b)	8.77 (d) 1H <sup>3</sup> J6.0	8.48 (m) <sup>2</sup> 1H	7.68 (m) 1H	7.34 (m) <sup>2</sup> 1H	8.28 (t) 1H <sup>3</sup> J7.0	7.86 (td) 1H <sup>3</sup> J7.5 <sup>4</sup> J3.0	8.48 (m) <sup>2</sup> 1H	7.56 (d) 1H <sup>3</sup> J7.0	7.34 (m) <sup>2</sup> 1H	7.23 (d) 2H <sup>3</sup> J9.0	6.86 (d) 2H <sup>3</sup> J9.0
IV-AgLS	(c)	8.56 (d) 1H <sup>3</sup> J5.1	8.40 (d) 1H <sup>3</sup> J5.1	7.58 (m) 1H	7.45 (m) 1H	8.06 (m) <sup>2</sup> 1H	8.06 (m) <sup>2</sup> 1H	8.06 (m) <sup>2</sup> 1H	7.30 (d) 1H <sup>3</sup> J8.1	7.42 (s) 1H	7.38 (d) 2H <sup>3</sup> J8.8	7.04 (d) 2H <sup>3</sup> J8.8
V-AgLS	(b)	9.20 (d) 1H <sup>3</sup> J5.0	8.53 (d) 1H <sup>3</sup> J4.4	7.67 (m) <sup>2</sup> 1H	7.36 (m) 1H	8.30 (t) 1H <sup>3</sup> J8.1	7.79 (td) 1H <sup>3</sup> J7.6 <sup>4</sup> J1.7	8.57 (d) 1H <sup>3</sup> J8.1	7.41 (d) 1H <sup>3</sup> J8.1	7.67 (m) <sup>2</sup> 1H	7.15 (m) <sup>2</sup> 2H	6.82 (d) 2H <sup>3</sup> J8.7

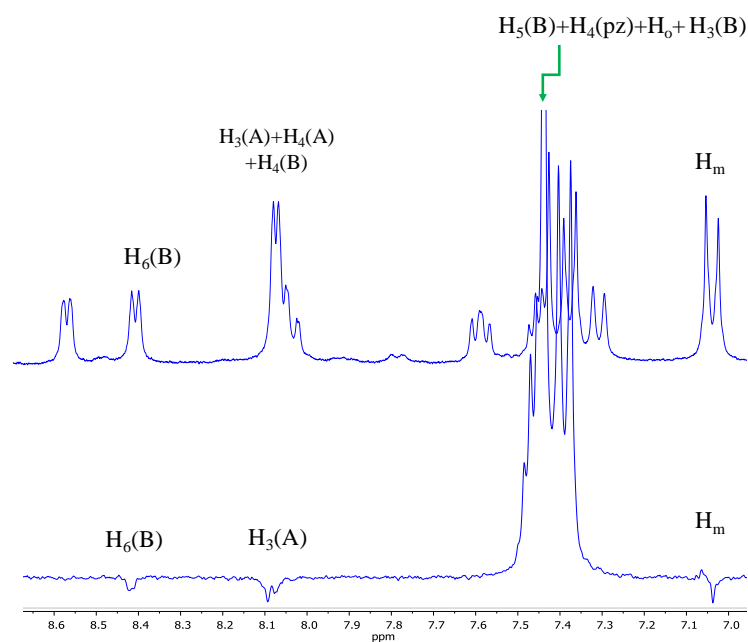
<sup>1</sup>Disolvente. <sup>2</sup>Señales solapadas



**Fig. 3.60** Espectro <sup>1</sup>H-NMR del ligando  $\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{py}}$  (**37**) y el complejo  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{py}})]_2[\text{PF}_6]_2$  (**57**) a temperatura ambiente en acetona-d<sub>6</sub>



**Fig. 3.61** Espectro H,H-COSY de  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{py}})]_2[\text{PF}_6]_2$  (**57**) a temperatura ambiente en acetona- $\text{d}_6$  y correlaciones encontradas.



**Fig. 3.62** Espectro 1D NOESY selectivo de  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{py}})]_2[\text{PF}_6]_2$  (**57**) realizado a temperatura ambiente en acetona- $\text{d}_6$ . Puede observarse efecto NOE en uno de los protones  $\text{H}_3$  de la especie tras la irradiación de la señal que engloba al protón  $\text{H}_4$ , entre otros.

Al considerar los desplazamientos por coordinación ( $\Delta\delta = \delta H_{\text{complejo}} - \delta H_{\text{ligando}}$ ) se puede observar que, en general, estos presentan valores positivos para los protones piridínicos y pirazólicos, y su valor se ve afectado por la influencia del contraión (tabla 3.30).

**Tabla 3.30** Desplazamientos de  $^1\text{H-NMR}$  para los protones piridínicos y pirazólicos de ligandos y complejos con  $n=16$  en cada familia

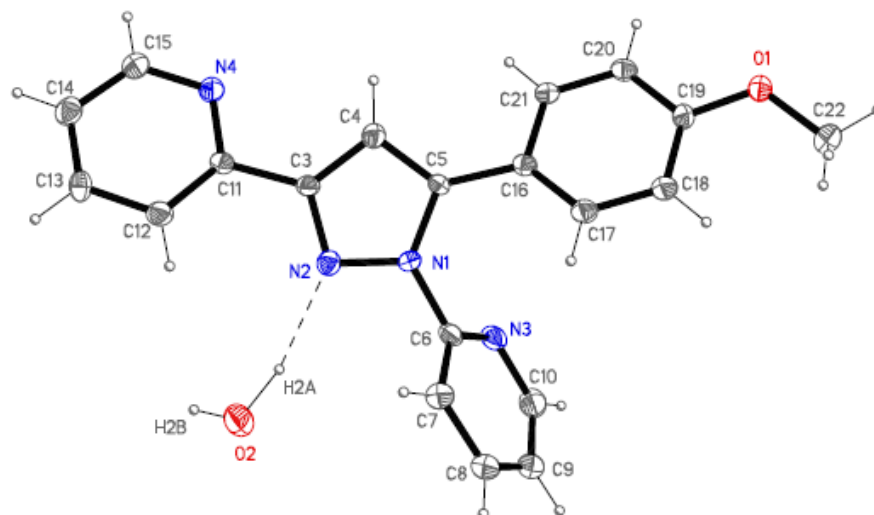
Compuesto	H6''	H6'	H5''	H5'	H4''	H4'	H3''	H3'	H4
<b>NO<sub>3</sub>-16 (42)</b>	8.63	8.37	7.47	7.47	7.93	8.02	8.12	7.59	7.34
<b>pypz<sup>R(16)py</sup> (37)</b>	8.39	8.66	7.46	7.42	8.06	7.92	7.73	8.07	7.15
$\Delta\delta^1$	+0.24	-0.29	+0.01	+0.05	-0.13	+0.10	+0.39	-0.48	+0.19
<b>Serie I-AgL5</b>									
<b>BF<sub>4</sub>-16 (47)</b>	8.52	8.38	7.46	7.31	8.15	7.74	8.15	7.17	7.17
<b>pypz<sup>R(16)py</sup> (37)</b>	8.46	8.67	7.22	7.22	7.76	7.76	7.48	8.17	7.22
$\Delta\delta$	+0.06	-0.29	+0.24	+0.09	+0.39	-0.02	+0.67	-1.00	-0.05
<b>Serie II-AgL5</b>									
<b>ReO<sub>4</sub>-16 (52)</b>	8.77	8.48	7.68	7.34	8.28	7.86	8.48	7.56	7.34
<b>pypz<sup>R(16)py</sup> (37)</b>	8.46	8.67	7.22	7.22	7.76	7.76	7.48	8.17	7.22
$\Delta\delta$	+0.31	-0.19	+0.46	+0.12	+0.52	+0.10	+1.00	-0.61	+0.12
<b>Serie III-AgL5</b>									
<b>PF<sub>6</sub>-16 (57)</b>	8.56	8.40	7.58	7.45	8.06	8.06	8.06	7.30	7.42
<b>pypz<sup>R(16)py</sup> (37)</b>	8.33	8.64	7.40	7.34	8.02	7.83	7.83	8.14	7.13
$\Delta\delta$	+0.23	-0.24	+0.18	+0.11	+0.04	+0.23	+0.23	-0.84	+0.29
<b>Serie IV-AgL5</b>									
<b>PTS-16 (62)</b>	9.20	8.53	7.67	7.36	8.30	7.79	8.57	7.41	7.67
<b>pypz<sup>R(16)py</sup> (37)</b>	8.46	8.67	7.22	7.22	7.76	7.76	7.48	8.17	7.22
$\Delta\delta$	+0.74	-0.14	+0.45	+0.14	+0.54	+0.03	+1.09	-0.76	+0.45
<b>Serie V-AgL5</b>									
<sup>1</sup> Desplazamiento por coordinación= $\Delta\delta = \delta H_{\text{complejo}} - \delta H_{\text{ligando}}$ .									

### 3.3.2.1. Estructura cristalina del ligando pypz<sup>R(1)py</sup>

Con objeto de conocer las características estructurales de los compuestos **L5** a efectos de determinar su influencia en el mesomorfismo y dada la imposibilidad de lograr cristales de calidad adecuada de los derivados portadores de cadenas más largas, se procedió a resolver la estructura cristalina de la especie pypz<sup>R(1)py</sup>, elegida como representativa de la serie de los ligandos.

Cristales de pypz<sup>R(1)py</sup>·H<sub>2</sub>O (Fig. 3.63) se obtuvieron por lenta evaporación de su disolución en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

El compuesto cristaliza en el sistema monoclinico (grupo espacial  $P2_1/n$ ), siendo las dimensiones de la celdilla unidad:  $a = 6.06 \text{ \AA}$ ,  $b = 15.26 \text{ \AA}$ ,  $c = 19.09 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 99^\circ$  y  $\gamma = 90^\circ$ .



**Fig. 3.63** Representación ORTEP de la estructura  $pypz^{R(1)py} \cdot H_2O$  (**34**)

Las distancias y ángulos de enlace en los anillos pirazol, piridina y benceno (tabla 3.31) son consistentes con la deslocalización del sistema  $\pi$  que se produce en ellos. Este hecho ha sido visto en ligandos relacionados del tipo pirazolilpiridina.<sup>108-110</sup>

**Tabla 3.31** Distancias de enlace ( $\text{\AA}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) seleccionados para  $[pypz^{R(1)py}] \cdot H_2O$  (**34**)

<b>N1–N2</b>	1.356(5)	<b>N1–N2–C3</b>	103.9(4)
<b>N1–C5</b>	1.383(5)	<b>N2–N1–C5</b>	112.4(4)
<b>N1–C6</b>	1.431(6)	<b>N2–C3–C4</b>	112.0(4)
<b>N2–C3</b>	1.342(5)	<b>N1–C5–C4</b>	105.5(4)
<b>C3–C4</b>	1.390(6)	<b>C3–C4–C5</b>	106.2(4)
<b>C4–C5</b>	1.370(6)	<b>N2–C3–C11</b>	120.1(4)
<b>C5–C16</b>	1.477(6)	<b>N1–C5–C6</b>	129.3(4)
<b>C3–C11</b>	1.486(6)		

Los dos anillos piridina ocupan las posiciones 1 y 3 del heterociclo pirazol, con los nitrógenos respectivos  $N_3$  y  $N_4$  en posición *trans* respecto al  $N_2$  del anillo pirazol, para minimizar las repulsiones interelectrónicas, con unos ángulos de torsión de  $\tau = 55.2(6)$  y  $159.8(4)^\circ$  respectivamente. Los cuatro anillos están girados entre sí (Tabla 3.32).

Tabla 3.32 Ángulos diedros entre planos para la especie  $pz^{R(1)py} \cdot H_2O$  (34)

<b>Plano 1: N1N2C3C4C5</b>	
<b>Plano 2: N3C6C7C8C9C10</b>	
<b>Plano 3: N4C11C12C13C14C15</b>	
<b>Plano 4: C16C17C18C19C20C21</b>	
1-2	57.9(2)
1-3	20.8(2)
1-4	28.7(2)
2-3	46.5(2)
2-4	59.3(2)
3-4	15-7(2)

La especie cristaliza con una molécula de agua, que se encuentra unida a través de un enlace de hidrógeno en el que participa el átomo de nitrógeno pirazólico ( $d(N2 \cdots O2) = 3.038(5) \text{ \AA}$ ;  $\angle(O2 - H2A \cdots N2) = 159.8^\circ$ ) (Fig. 3.63)

Cada unidad asimétrica se encuentra unida a su vecina a través de una interacción electrostática entre el átomo de oxígeno de la molécula de agua y el átomo de nitrógeno N3 de la piridina localizada en posición 1 ( $d(O2 \cdots N3) = 2.991(5)$ , operación de simetría:  $1 + x, y, z$ ), **generando cadenas** que se extienden a lo largo del eje a (Fig. 3.64a). Cada cadena interactúa con una contigua a través de enlaces de hidrógeno C – H  $\cdots$  O débiles ( $d(O1 \cdots C15) = 3.39(1) \text{ \AA}$ ;  $\angle(C15 - H15 \cdots O1) = 152.9^\circ$ , operación de simetría:  $-x - 1, -y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ ), dando lugar a una doble cadena (Fig. 3.64b).

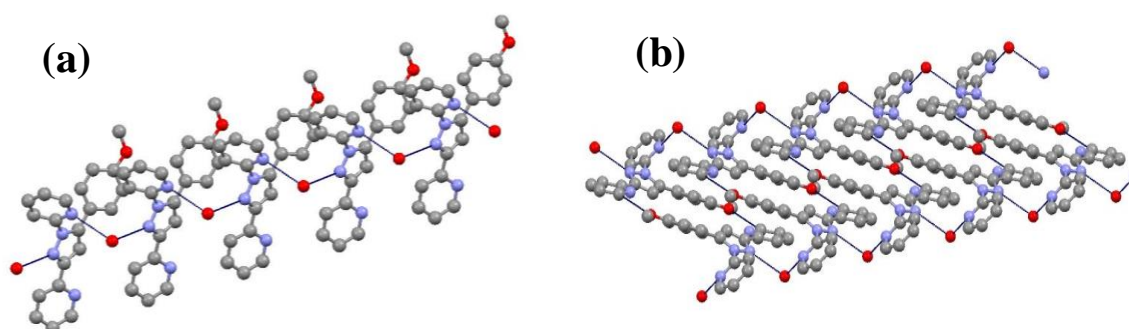
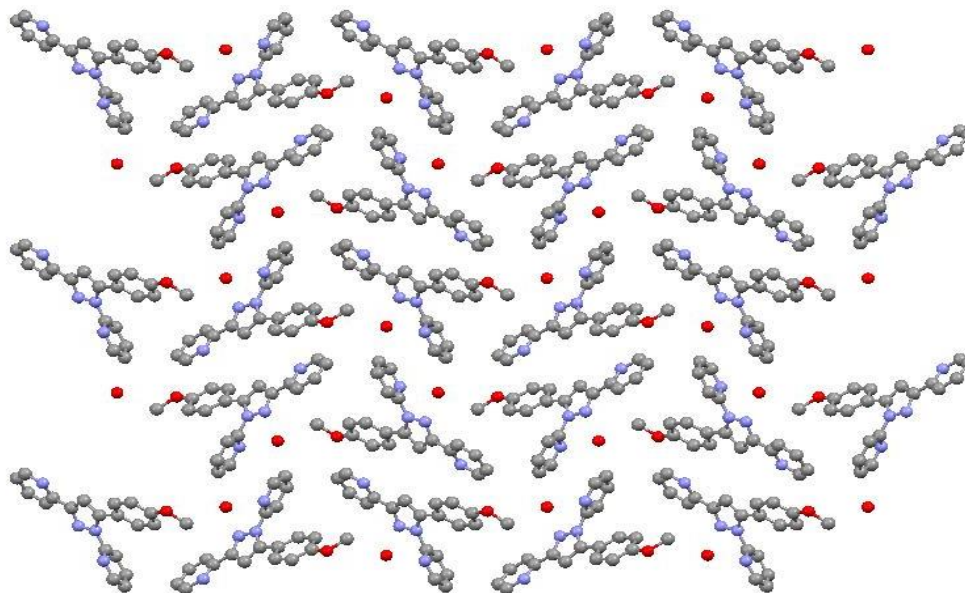


Fig. 3.64 a) Cadena y b) doble cadena en la especie  $pz^{R(1)py} \cdot H_2O$  (34)

Interacciones débiles tipo  $\pi \cdots \pi$  laterales y enlaces de hidrógeno no convencionales C – H  $\cdots$  N generan una **estructura supramolecular tridimensional** (Fig. 3.65).



**Fig.3.65** Estructura tridimensional de  $pz^{R(1)py} \cdot H_2O$  (**34**)

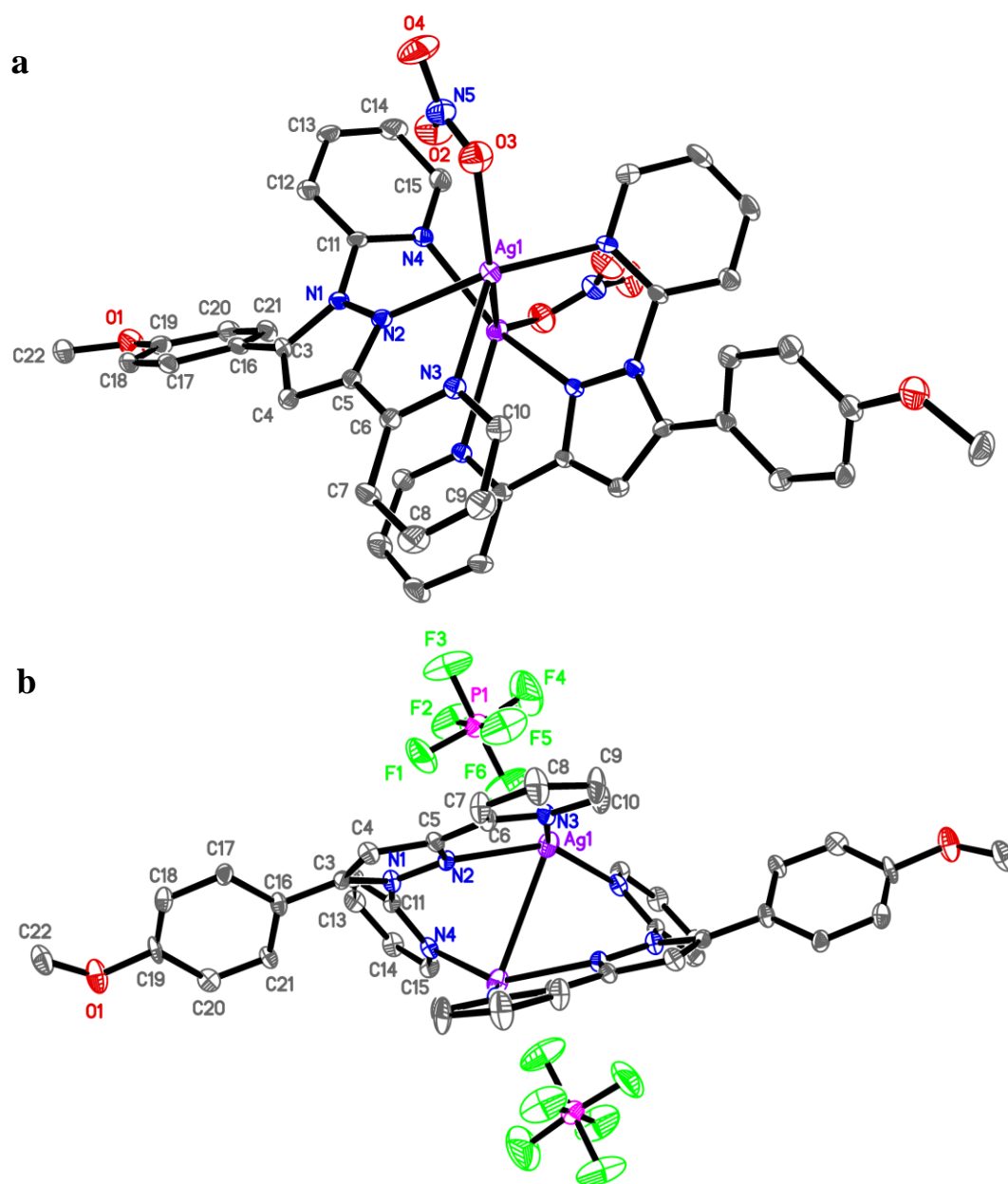
Es de interés señalar que en esta red las moléculas carecen de planaridad, dada la distorsión generada por los cuatro anillos.

### 3.3.2.2. Estructura cristalina de $[Ag(pypz^{R(1)py})(NO_3)]_2$ y $[Ag(pypz^{R(1)py})]_2[PF_6]_2$

También se han resuelto las estructuras cristalinas de dos de los complejos de Ag(I) con el ligando antes mencionado. Sus estructuras son extrapoladas a las de los derivados de cadena larga.

Cristales adecuados de  $[Ag(pypz^{R(1)py})(NO_3)]_2$  (**39**) y  $[Ag(pypz^{R(1)py})]_2[PF_6]_2$  (**54**) se obtuvieron por difusión lenta en  $CH_2Cl_2$  / hexano y  $CH_2Cl_2$  /  $Et_2O$  respectivamente. Los compuestos cristalizan en el sistema monoclinico  $C2 / c$ , con una molécula de agua por centro de plata en el primer caso. Las estructuras moleculares de ambos se representan en las Figs. 3.66 a y b, respectivamente, y en la tabla 3.33 se detalla una lista de distancias y

ángulos de enlace seleccionados. Los compuestos presentan similares características estructurales, por lo que se hace una discusión conjunta.



**Fig. 3.66** Representación ORTEP de a)  $[Ag(pypz^{R(1)py})(NO_3)]_2$  (**39**) con el 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno y la molécula de agua han sido omitidos por claridad. b)  $[Ag(pypz^{R(1)py})]_2[PF_6]_2$  (**54**) con el 15 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

**Tabla 3.33** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados para [Ag(pypz<sup>R(1)py</sup>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**39**) y [Ag(pypz<sup>R(1)py</sup>)<sub>2</sub>[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**54**)

	[Ag(pypz <sup>R(1)py</sup> )(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O ( <b>39</b> )	[Ag(pypz <sup>R(1)py</sup> ) <sub>2</sub> [PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>54</b> )
Ag – N2	2.311(8)	2.350(9)
Ag – N3	2.433(8)	2.36(2)
Ag – N4'	2.294(8) <sup>a</sup>	2.23(2) <sup>b</sup>
Ag – O3	2.55(2)	
Ag – Ag'	3.15(2) <sup>a</sup>	3.156(3) <sup>b</sup>
N2 – Ag – N3	70.2(3)	70.8(3)
N2 – Ag – O3	114.8(3)	
N3 – Ag – O3	107.0(3)	
N2 – Ag – N4'	139.9(3) <sup>a</sup>	142.9(3) <sup>b</sup>
N3 – Ag – N4'	125.3(3) <sup>a</sup>	133.6(4) <sup>b</sup>
O3 – Ag – N4'	96.5(3) <sup>a</sup>	
Ag' – Ag – N4'	75.6(2) <sup>a</sup>	85.0(3) <sup>b</sup>
Ag' – Ag – N2	64.6(2) <sup>a</sup>	61.0(2) <sup>b</sup>
Ag' – Ag – N3	101.5(2) <sup>a</sup>	99.0(3) <sup>b</sup>
Ag' – Ag – O3	149.2(2) <sup>a</sup>	

<sup>a</sup>Operación de simetría:  $-x + 1, y, -z + 1/2$ . <sup>b</sup>  $-x, y, -z + 3/2$

Las dos estructuras están constituidas por dímeros moleculares Ag<sub>2</sub>L<sub>2</sub>A<sub>2</sub> (L= ligando, A= contraión) en los que los ligandos N,N,N-dadores actúan como puente. Cada ligando se une a un centro de plata través del N-pirazólico y el N-piridinico del piridilo en posición 3, mientras que el tercer N correspondiente al otro grupo py en posición 1 se utiliza en la coordinación a otro centro de plata. De esta forma cada centro de Ag y los tres N considerados determinan una geometría tetraédrica. Los átomos de plata de las dos unidades se sitúan enfrentados de tal manera que se produce una interacción con una distancia de 3.15 Å característica de un **enlace Ag – Ag**. En el caso particular de **39**, cada centro metálico presenta un entorno de bipirámide trigonal distorsionada por coordinación a un átomo de oxígeno del grupo NO<sub>3</sub><sup>-</sup> con una distancia Ag ...O3 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) de 2.55 Å, característica de un enlace.<sup>36, 39</sup> Para **54**, cada contraión PF<sub>6</sub> se localiza próximo a un centro de plata con distancias Ag ... F de 2.89 y 3.02 Å, sugiriendo este hecho una débil interacción.<sup>36, 38</sup>

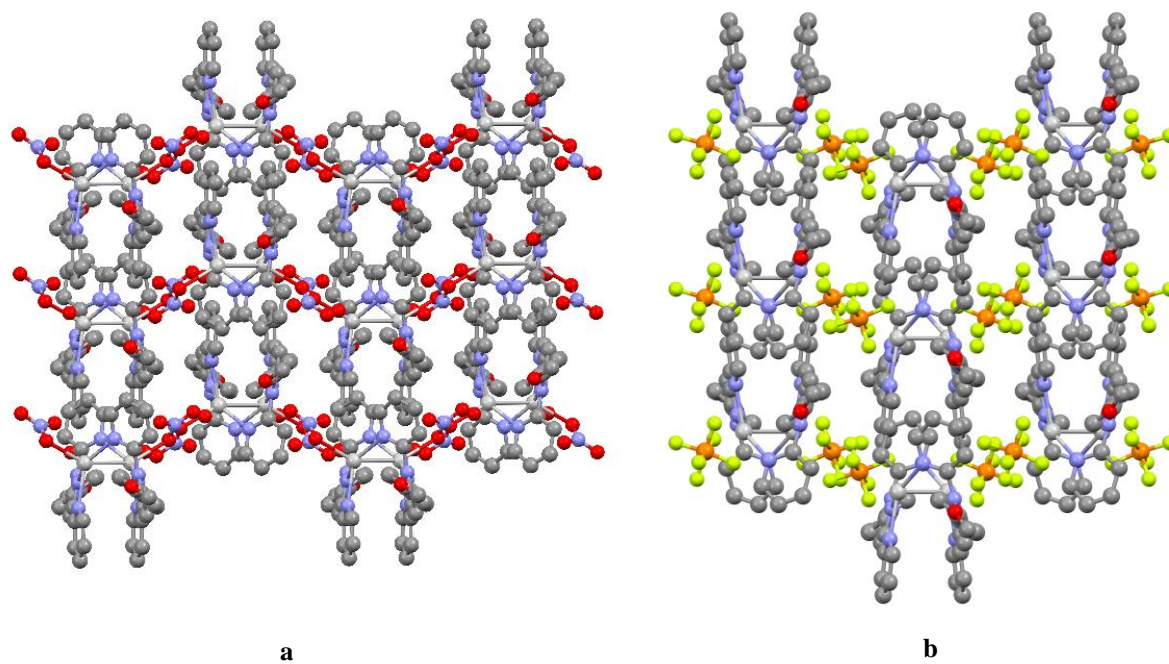
Las distancias Ag – N se encuentran en el rango de 2.20 – 2.45 Å, siendo la mayor la correspondiente a la distancia Ag – N4’.

En ambos casos, los anillos pirazol y piridina (el situado en la posición 3) son casi coplanares con el metalociclo AgN<sub>2</sub>C<sub>5</sub>C<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, encontrándose una variación de los ángulos diedro de entre 3 y 11 °. El grupo piridina en la posición 1 del anillo pirazol se gira con objeto de facilitar la coordinación al otro centro de plata (los ángulos diedro con los otros anillos del propio ligando se encuentran entre 45 y 55 °).

La existencia de un centro de inversión conlleva a que los sustituyentes alquílicos se sitúen en una disposición relativa *trans*-en el dímero, dando por tanto lugar a una forma molecular elongada. Esta característica había sido también encontrada en derivados relacionados de cadena larga,<sup>104, 167, 168</sup> y puede asociarse con el comportamiento líquido cristalino encontrado en las mencionadas especies calamíticas.

A nivel supramolecular, ambos compuestos presentan un empaquetamiento similar, determinado por débiles enlaces de hidrógeno no convencionales C – H ... O(NO<sub>3</sub>) (de 3.4 Å) o C – H ... F(PF<sub>6</sub>) (de 3.22 y 3.58 Å). En consecuencia, en el empaquetamiento molecular, los contraiones NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y PF<sub>6</sub><sup>-</sup> juegan un papel importante en la construcción de la red supramolecular. Por otra parte, en el entramado estructural se definen enlaces Ag-Ag a 3.15 Å, responsables de la formación de las unidades diméricas, mientras que las distancias entre dos centros de Ag de diferentes dímeros es de *ca.* 8.5 Å.

Bajo estas consideraciones, el empaquetamiento molecular puede considerarse una disposición lamelar de dímeros con las cadenas interdigitadas (Fig. 3.67). Alternativamente, también puede ser descrito como una red tridimensional consistente en unidades discretas de cationes y aniones que se auto-organizan dando lugar a la segregación de partes hidrofílicas e hidrofóbicas, con canales a lo largo de la dirección *a*. Las moléculas de agua de cristalización en el caso de **39** se encuentran dentro de estos canales, interaccionando con las unidades diméricas a través de débiles enlaces de hidrógeno C – H ... O (Fig. 3.67). Por el contrario, en **54**, dichos canales permanecen vacíos.



**Fig. 3.67** Empaquetamientos moleculares a través del eje *a* de a)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]_2[\text{NO}_3]_2$  (**39**) y de b)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]_2[\text{PF}_6]_2$  (**54**)

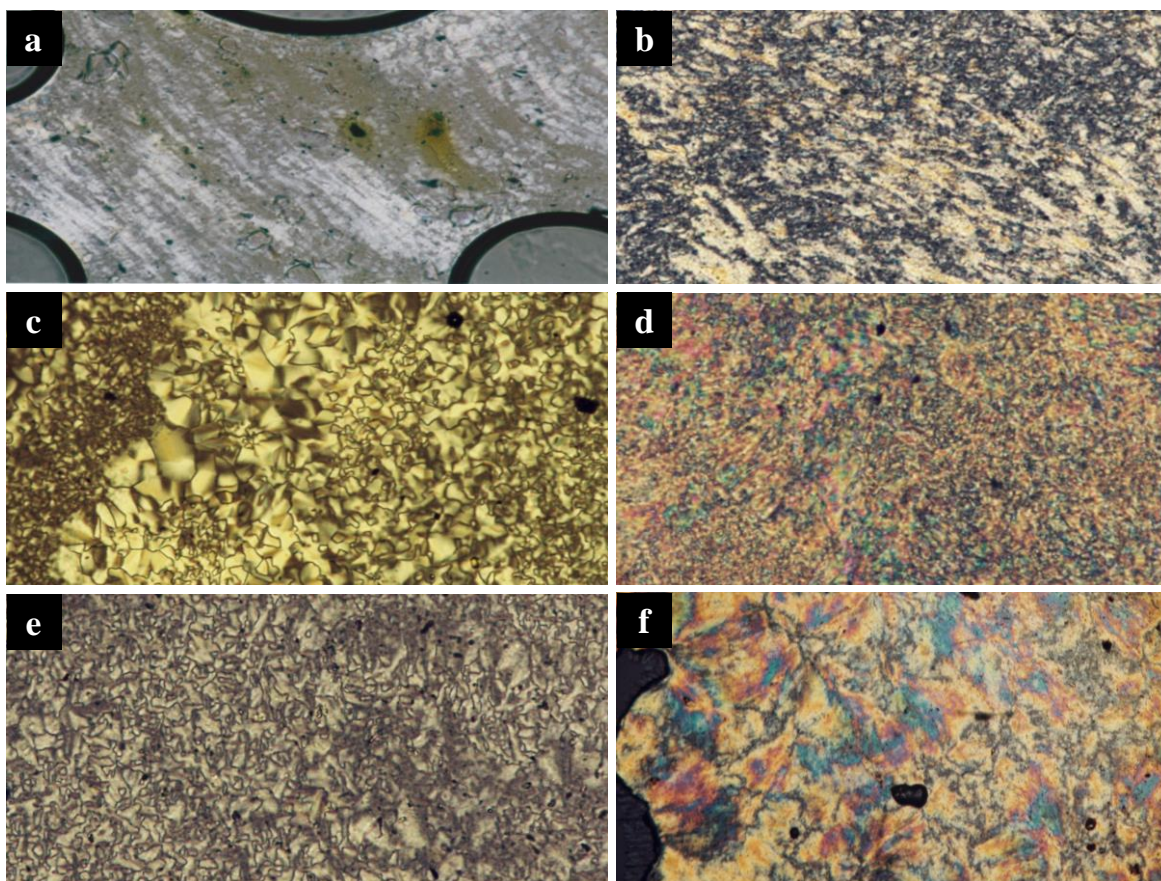
### 3.3.3. Comportamiento térmico de los ligandos $\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}}$ y compuestos $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})(\text{NO}_3)]_2$ y $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]_2[\text{A}]_2$ ( $\text{A} = \text{BF}_4^-$ , $\text{ReO}_4^-$ , $\text{PF}_6^-$ y $\text{PTS}$ ) ( $\text{n}=12-18$ )

Se llevó a cabo un estudio del comportamiento térmico de los nuevos complejos de plata y de los ligandos de partida mediante la utilización de las técnicas habituales mencionadas reiteradamente de microscopía MOP y DSC. Asimismo, también se realizó un estudio por difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable en compuestos seleccionados de cada familia.

Ninguno de los ligandos precursores  $\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}}$  (**L5**) presentó propiedades mesomórficas, los cuales directamente fundieron al líquido isotrópico a temperaturas de 70 ( $\text{n}=12$ ), 77 ( $\text{n}=14$ ), 78 ( $\text{n}=16$ ) y 90 °C ( $\text{n}=18$ ). Sin embargo, la coordinación al ión  $\text{Ag}(\text{I})$  en los nuevos compuestos **AgL5** ha permitido la inducción de propiedades mesomórficas en las especies de cadena larga ( $\text{n} > 12$ ), que exhibieron mesofases  $\text{SmA}$ .

#### Microscopía óptica de luz polarizada

Los compuestos de plata  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})(\text{NO}_3)]_2$  ( $\text{n}=14-18$ ),  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]_2[\text{A}]_2$  ( $\text{A} = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  y  $\text{PTS}$ ;  $\text{n}=14-18$ ) y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)\text{py}})]_2[\text{ReO}_4]_2$  exhibieron mesomorfismo enantiotrópico. Las mesofases observadas mediante MOP fueron inequívocamente identificadas como  $\text{SmA}$  en todos los casos, sobre la base de sus texturas ópticas. Este tipo de mesofase, comúnmente encontrada en cristales líquidos iónicos,<sup>89, 166</sup> es claramente identificada en nuestros compuestos por la formación de los típicos *bâtonnets* en el enfriamiento que evolucionan a texturas fan shaped rota y cónico focal (Fig. 3.68c, d, e, f). El proceso de solidificación es detectado por una pérdida de movilidad total, manteniéndose la textura de la fase líquido-cristalina en todos los casos. Al ejercer presión mecánica sobre la muestra en la mesofase, tiene lugar la formación de estelas blancas junto con dominios homeotrópicos (Fig. 3.68a,b), que pueden definirse como zonas oscuras en las que se localizan pequeñas regiones con texturas cónico focales y cruces de Malta. Todas estas características confirman la identificación de las mesofases como  $\text{SmA}$ . Algunos compuestos presentan transiciones entre sólidos antes de la fusión.



**Fig. 3.68** Microfotografías de las mesofases observadas en a) **41** a 140 °C en el calentamiento, b) **47** a 159 °C en el calentamiento, c) **57** a 117 °C en el enfriamiento, d) **57** a 140 °C en el calentamiento, e) **52** a 150 °C en el enfriamiento y f) **62** a 107 °C en el calentamiento.

### Calorimetría diferencial de barrido

Los termogramas de DSC de los nuevos compuestos son consistentes con las observaciones de MOP.

Para una mejor comprensión de los datos obtenidos en las cinco series con ligandos **L5**, los compuestos se nombran de forma más específica indicando el contraion y la cadena que contienen, tal y como se recoge en la tabla 3.34.

Tabla 3.34 Nomenclatura específica de los compuestos AgL5

Serie	A	n	N <sup>o1</sup>	Nomenclatura	Serie	A	n	N <sup>o1</sup>	Nomenclatura		
<b>I</b> -AgL5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1	<b>39</b>	NO3-1			16	<b>52</b>	ReO4-16		
		12	<b>40</b>	NO3-12			18	<b>53</b>	ReO4-18		
		14	<b>41</b>	NO3-14			<b>IV</b> -AgL5	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	1	<b>54</b>	PF6-1
		16	<b>42</b>	NO3-16					12	<b>55</b>	PF6-12
		18	<b>43</b>	NO3-18					14	<b>56</b>	PF6-14
<b>II</b> -AgL5	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1	<b>44</b>	BF4-1			16	<b>57</b>	PF6-16		
		12	<b>45</b>	BF4-12			18	<b>58</b>	PF6-18		
		14	<b>46</b>	BF4-14			<b>V</b> -AgL5	PTS	1	<b>59</b>	PTS-1
		16	<b>47</b>	BF4-16					12	<b>60</b>	PTS-12
		18	<b>48</b>	BF4-18					14	<b>61</b>	PTS-14
<b>III</b> -AgL5	ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1	<b>49</b>	ReO4-1			16	<b>62</b>	PTS-16		
		12	<b>50</b>	ReO4-12			18	<b>63</b>	PTS-18		
		14	<b>51</b>	ReO4-14							

Los datos térmicos y termodinámicos de las transiciones producidas se recogen en la tabla 3.35 y en la figura 3.69 se muestra, a modo de ejemplo, el termograma de la especie [Ag(pypz<sup>R(16)py</sup>)<sub>2</sub>][ReO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**52**).

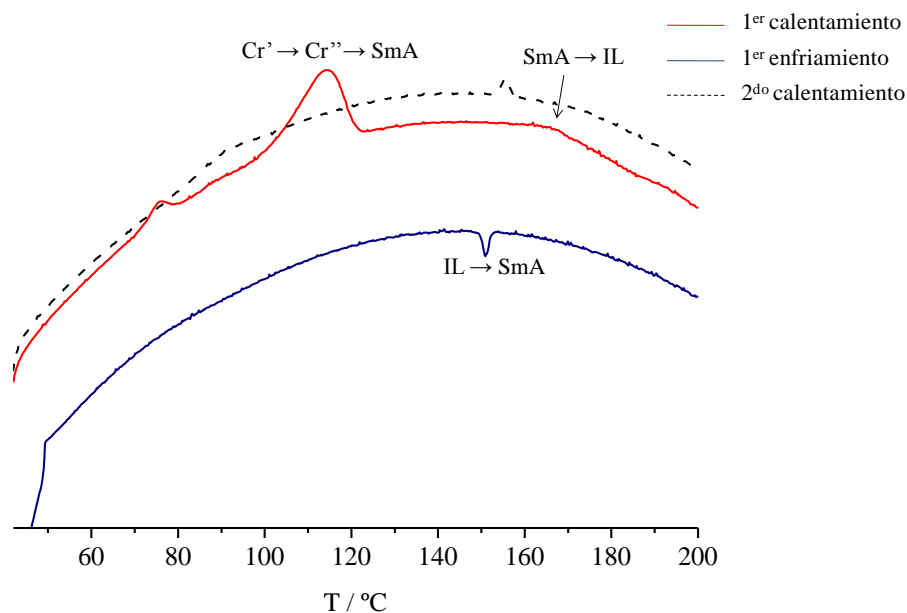


Fig. 3.69 Termograma de DSC de la especie [Ag(pypz<sup>R(16)py</sup>)<sub>2</sub>][ReO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (**52**)

**Tabla 3.35** Datos térmicos y termodinámicos para los compuestos de las familias **I** ( $\text{NO}_3^-$ -n), **II** ( $\text{BF}_4^-$ -n), **III** ( $\text{ReO}_4^-$ -n), **IV** ( $\text{PF}_6^-$ -n) y **V** (PTS-n)

Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> /°C	$\Delta\text{H}/\text{kJmol}^{-1}$	Compuesto	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> /°C	$\Delta\text{H}/\text{kJmol}^{-1}$	
<b>NO<sub>3</sub>-12 (40)</b>	Cr-IL	130 <sup>c</sup>		<b>ReO<sub>4</sub>-18 (53)</b>	Cr-Cr'	111 <sup>c</sup>		
	IL-Cr'	80 <sup>c</sup>			Cr' - SmA	122 <sup>c</sup>		
<b>NO<sub>3</sub>-14 (41)</b>	Cr-Cr'	90.7	19.2	SmA-IL	220 <sup>c,d</sup>			
	Cr' - SmA	113	2.0	IL-SmA	211 <sup>c</sup>			
	SmA-IL	150	0.3	SmA-Cr''	98 <sup>c</sup>			
	IL-SmA	150	-0.3	<b>PF<sub>6</sub>-12 (55)</b>	Cr-Cr'	126 <sup>c</sup>		
	SmA-Cr''	78 <sup>c</sup>			Cr'-IL	177 <sup>c</sup>		
<b>NO<sub>3</sub>-16 (42)</b>	Cr-Cr'-SmA	127 <sup>e</sup>	51.6	IL-Cr''	86 <sup>c</sup>			
	SmA-IL	176	0.8	<b>PF<sub>6</sub>-14 (56)</b>	Cr-Cr'-SmA	132 <sup>e</sup>	5.8	
	IL-SmA	171	-0.7		SmA-IL	176 <sup>c,d</sup>		
	SmA-Cr''	81 <sup>c</sup>		IL-SmA	145 <sup>c</sup>			
<b>NO<sub>3</sub>-18 (43)</b>	Cr-Cr'-SmA	105 <sup>e</sup>	62.7	SmA-Cr''	113 <sup>c</sup>			
	SmA-IL	207	1.3	<b>PF<sub>6</sub>-16 (57)</b>	Cr-Cr'-SmA	128 <sup>e</sup>	6.4	
	IL-SmA	185	-0.9		SmA-IL	172 <sup>d</sup>	7.4	
	SmA-Cr''	80 <sup>c</sup>		IL-SmA	165	-0.3		
<b>BF<sub>4</sub>-12 (45)</b>	Cr-Cr'	105 <sup>c</sup>		SmA-Cr''	84 <sup>c</sup>			
	Cr'-IL	237 <sup>d</sup>		<b>PF<sub>6</sub>-18 (58)</b>	Cr-Cr'	90 <sup>c</sup>		
	IL-Cr''	80 <sup>c</sup>			Cr' - SmA	134 <sup>c</sup>		
<b>BF<sub>4</sub>-14 (46)</b>	Cr- SmA	150 <sup>c</sup>		SmA-IL	166 <sup>d</sup>	4.3		
	SmA-IL	222 <sup>d</sup>	1.4	IL-SmA	141 <sup>c</sup>			
	IL-SmA	197	-3.4	SmA-Cr''	98 <sup>c</sup>			
	SmA-Cr''	70 <sup>c</sup>		<b>PTS-12 (60)</b>	Cr-Cr'	62	4.0	
<b>BF<sub>4</sub>-16 (47)</b>	Cr- SmA	157 <sup>c</sup>			Cr' - IL	110 <sup>d</sup>	11.8	
	SmA-IL	220 <sup>d</sup>	5.5	IL-Cr''	83 <sup>c</sup>			
	IL-SmA	197 <sup>c</sup>		<b>PTS-14 (61)</b>	Cr-Cr'	66 <sup>c</sup>		
	SmA-Cr'	75 <sup>c</sup>			Cr' - SmA-IL	123 <sup>d,e</sup>	21.5	
<b>BF<sub>4</sub>-18 (48)</b>	Cr- SmA	146 <sup>c</sup>		<b>PTS-16 (62)</b>	Cr-Cr'	72	20.2	
	SmA-IL	234 <sup>d</sup>	2.6		Cr' - SmA	107 <sup>c</sup>	0.4	
	IL-SmA	190	-1.6	SmA-IL	118 <sup>c,d</sup>			
	SmA-Cr'	59	-7.2	IL-SmA	97 <sup>c</sup>			
<b>ReO<sub>4</sub>-12 (50)</b>	Cr- SmA	106	1.4	SmA-Cr''	59 <sup>c</sup>			
	SmA-IL	147 <sup>d</sup>	0.7	<b>PTS-18 (63)</b>	Cr-Cr'	66	14.5	
	IL-SmA	139	-0.3		Cr' - SmA	99	12.6	
	SmA-Cr'	106 <sup>c</sup>			SmA-IL	123 <sup>d</sup>	0.3	
Cr-Cr'-SmA	118 <sup>e</sup>	6.7	IL-SmA		120 <sup>c</sup>			
<b>ReO<sub>4</sub>-14 (51)</b>	SmA-IL	164 <sup>d</sup>	0.6	SmA-Cr''	86 <sup>c</sup>			
	IL-SmA	152	-0.5					
	SmA-Cr''	100 <sup>c</sup>						
	<b>ReO<sub>4</sub>-16 (52)</b>	Cr-Cr'	75	0.6				
Cr'-Cr''-SmA		114	7.3					
SmA-IL		166 <sup>d</sup>	1.3					
IL-SmA		151	-0.3					
SmA-Cr''		120 <sup>c</sup>						

<sup>a</sup>Cr, Cr', Cr'', Cr''' = fases sólidas, SmA= mesofase esméctica A, IL= líquido isotrópico. <sup>b</sup>Pico de DSC. <sup>c</sup>Observado por MOP. <sup>d</sup>Descomposición. <sup>e</sup>Proceso solapado.

En primer lugar, a partir de los datos térmicos (tabla 3.35) se determina la existencia de polimorfismo cristalino en todos los casos excepto los derivados de  $\text{BF}_4^-$  de cadena larga ( $n= 14-18$ ) y los de la serie de  $\text{ReO}_4^-$  portadores de las cadenas alquílicas más cortas ( $n=12$ ). Curiosamente, las entalpías asociadas a las transformaciones de fase entre los dos polimorfos de PTS-18 y PTS-16, conteniendo los aniones más voluminosos y las cadenas más extensas, fueron mucho más grandes que las de los restantes derivados iónicos, lo cual parece indicar un cambio estructural más dramático entre ellos.<sup>89</sup>

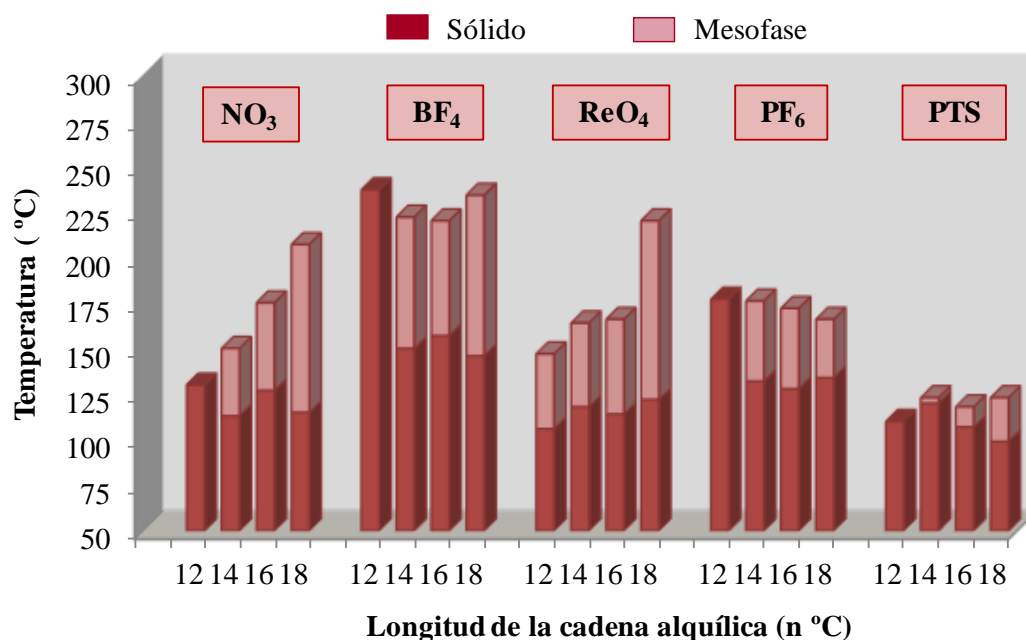
Es destacable la ausencia del pico correspondiente a la formación de la mesofase en los derivados de  $\text{BF}_4^-$ , que sin embargo sí pudo ser detectada por MOP. Este hecho puede ser explicado sobre la base de una cierta semejanza estructural entre la fase sólida y la mesofase, que debe conducir a un valor de entalpía despreciable para esta transición.

Por otra parte, en los  $\text{ReO}_4^-$ -complejos, la descomposición parcial observada a temperaturas próximas al proceso de clearing impidió su detección.

En la Fig. 3.70 se representa un diagrama de barras que recoge una descripción simplificada del comportamiento térmico de cada familia de compuestos. El análisis comparativo de los resultados permite establecer algunas conclusiones significativas.

En primer lugar, se determina que el orden en las temperaturas de fusión y clearing de los metalomesógenos muestra una dependencia con la naturaleza del anión y la longitud de la cadena alquílica.

Así, dada la ausencia de mesomorfismo de los compuestos con  $n= 12$ , parece que la utilización de cadenas de mayores longitudes es un requerimiento para lograr el estado cristal líquido.



**Fig. 3.70** Temperaturas de transición de los compuestos de las familias I-AgL<sub>5</sub> (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-n), II-AgL<sub>5</sub> (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-n), III-AgL<sub>5</sub> (ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>-n), IV-AgL<sub>5</sub> (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-n) y V-AgL<sub>5</sub> (PTS-n) en el calentamiento. El color oscuro representa el rango de existencia del sólido y el más claro el de la mesofase

En relación a las distintas familias, es lógico pensar que la naturaleza, forma y volumen de los aniones afecte tanto a las fuerzas electrostáticas atractivas existentes entre los iones implicados en la estructura, como a su empaquetamiento. De hecho, la geometría y el tamaño del contraion generalmente fueron responsables de la modulación de las temperaturas de fusión y clearing.<sup>169-173</sup>

Así, los complejos que presentan NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> muestran las temperaturas de fusión más bajas y los rangos de la mesofase más amplios. En éstos, los enlaces entre el ion Ag<sup>+</sup> y los contraiones, involucrando los átomos de oxígeno, parecen ser responsables de la mencionada estabilización de las mesofases. No obstante, el incremento en las temperaturas de clearing en los ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>-derivados respecto a los NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-derivados da lugar a cierta descomposición que, sin embargo, no se produce en los últimos. Dentro de ambas familias, los compuestos con n= 18 muestran el mayor rango de existencia de las mesofases, de acuerdo con el aumento de las fuerzas intermoleculares de Van der Waals.

Por el contrario, los compuestos con contraiones fluorados **IV**- $\text{AgL5}$  ( $\text{PF}_6^-$ -n) y **II**- $\text{AgL5}$  ( $\text{BF}_4^-$ -n) presentan las mayores temperaturas de fusión, siendo en estos casos posible sugerir que las interacciones electrostáticas favorecen la estabilización de la fase sólida.

También en estos compuestos se determina que los contraiones tetraédricos y pequeños como el  $\text{BF}_4^-$  dan lugar a una mayor estabilización de las mesofases que los octaédricos y más voluminosos  $\text{PF}_6^-$ , lo que se deduce en base a su mayor rango de existencia, como previamente se había encontrado en casos similares.<sup>166</sup>

De acuerdo con este resultado, el contraion PTS (el más voluminoso) da lugar a mesofases que existieron en un rango muy corto de temperaturas. En este caso parece que dicho anión no fue favorable para la organización de los cationes en capas. Sorprendentemente, las temperaturas de fusión fueron muy parecidas, o incluso más bajas, que las presentadas por los derivados conteniendo  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{ReO}_4^-$ . Este hecho apoya de nuevo la influencia de las interacciones Ag-O en la disminución de las temperaturas que dan lugar a la formación de las mesofases.

En lo concerniente al clearing, que implica la ruptura de las interacciones anión-catión que ordenan las mesofases, se espera que los aniones más pequeños y más fáciles de acomodar cerca del metal, creando con ello interacciones coulombicas de mayor magnitud, constituyan el mayor impedimento a la formación del líquido isotrópico.<sup>166</sup> Generalmente, los contraiones pequeños y tetraédricos  $\text{BF}_4^-$  favorecieron en mayor medida el ordenamiento de las mesofases que los planos ( $\text{NO}_3^-$ ) o más voluminosos ( $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$  o PTS). El debilitamiento de las fuerzas interiónicas que deriva de este hecho induce mayores temperaturas de clearing.

Al comparar los resultados de los compuestos de las diferentes familias, se pueden establecer varias deducciones acerca de las características moleculares requeridas para lograr la optimización de las propiedades líquido-cristalinas. Estas pueden resumirse en los siguientes puntos:

- Cadenas con una longitud mayor que doce átomos de carbono.
- Aniones O-dadores y, particularmente, aniones planos ( $\text{NO}_3^-$ ) que estructuralmente favorecen la mesofase, siendo aquellos con  $n=18$  los de mejor adecuación.
- En especies iónicas, aniones de menor tamaño ( $\text{BF}_4^-$  mejor que  $\text{PF}_6^-$ ).

### Estudios de difracción de rayos X a temperatura variable

Se han realizado estudios de difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable sobre los derivados mesomórficos ( $\text{NO}_3$ -16,  $\text{ReO}_4$ -16,  $\text{PF}_6$ -16,  $\text{BF}_4$ -18 y PTS-18), seleccionados como ejemplos representativos, con objeto de confirmar la identificación de las mesofases.

En todos los casos, los patrones de difracción obtenidos a temperaturas en las que se ha demostrado la existencia de las mesofases muestran en la región de ángulos bajos dos picos agudos que guardan una relación de espaciados de 1 : 1/2 (reflexiones 001 y 002), consistentes con una estructura lamelar como la SmA identificada por MOP. Adicionalmente, también se observa la presencia de un halo ancho en la zona de ángulos medios a 21 °, correspondiente al orden de las cadenas fundidas.

La figura 3.71 muestra el difractograma de  $\text{NO}_3$ -16 a la temperatura de la mesofase en el enfriamiento y la tabla 3.36 recoge los resultados obtenidos.

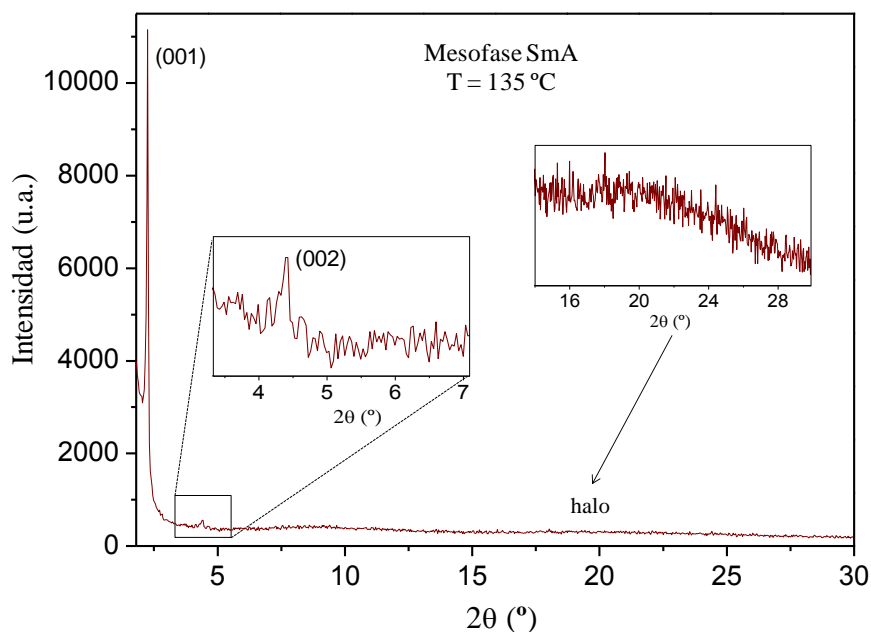


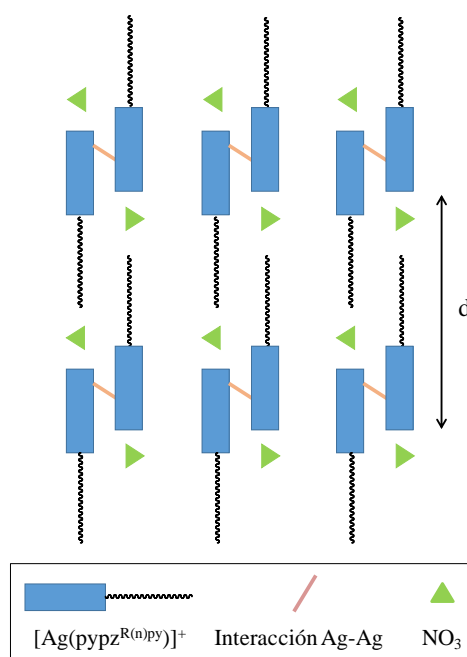
Fig. 3.71 Difractograma de NO<sub>3</sub>-16 a 135 °C en el calentamiento.

Tabla 3.36 Datos de difracción de rayos X de compuestos seleccionados

Compuesto	T / °C	2θ / °	$d_{\text{obs}}^a$ / Å	$d_{\text{cal}}^a$ / Å	[hkl] <sup>b</sup>	Parámetro de red / Å
NO <sub>3</sub> -16 (42)	135	2.2	39.4	39.4	(001)	$c = 39.4$
		4.4	20.1	19.7	(002)	
		21	4.2	-	halo	
BF <sub>4</sub> -18 (48)	146	2.9	30.0	30.0	(001)	$c = 30.0$
		5.8	15.1	15.0	(002)	
		20	4.4	-	halo	
ReO <sub>4</sub> -16 (52)	130	2.2	40.9	40.9	(001)	$c = 40.9$
		4.2	20.9	20.4	(002)	
		22	4.0	-	halo	
PF <sub>6</sub> -16 (57)	120	2.3	38.7	38.7	(001)	$c = 38.7$
		4.5	19.7	19.4	(002)	
		21	4.2	-	halo	
PTS-18 (63)	99	2.2	40.5	40.5	(001)	$c = 40.5$
		4.1	21.8	20.3	(002)	
		20	4.4	-	halo	

<sup>a</sup> $d_{\text{obs}}$  y  $d_{\text{cal}}$  son los espaciados experimentales y calculados. <sup>b</sup> [hkl] son los índices de Miller de las reflexiones.

Señalar que, en todos los casos, los espaciados entre las capas esmécticas fueron ligeramente más pequeños que la longitud molecular  $L$ , estimada a partir de la estructura cristalina de  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})(\text{NO}_3)]_2$ , y considerando la longitud de las cadenas en su configuración más extendida ( $L \sim 56 \text{ \AA}$  para  $n=16$  y  $\sim 61 \text{ \AA}$  para  $n=18$ ). Este hecho sugiere la presencia de interdigitación entre las capas (Fig. 3.72).<sup>101, 174</sup>

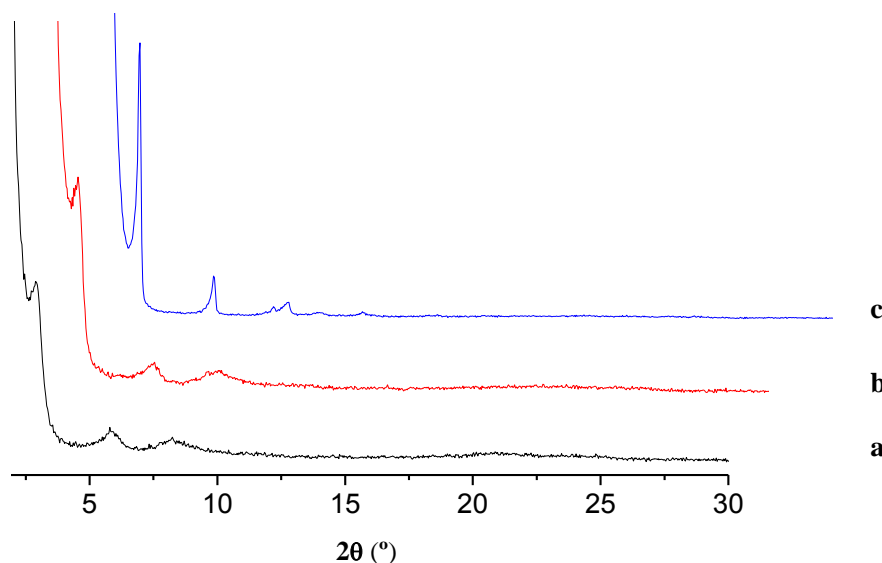


**Fig. 3.72** Representación esquemática propuesta para los derivados de plata  $\text{I-AgL5}$  en la mesofase SmA que puede extenderse al resto de derivados con diferentes contraiones.

Al comparar los espaciados de los compuestos con igual longitud de cadena alquílica y diferentes contraiones, como hecho de interés se menciona que el derivado  $\text{ReO}_4\text{-16}$  presenta un valor del espaciado mayor que los de los homólogos de  $\text{NO}_3\text{-16}$  y  $\text{PF}_6\text{-16}$ , y lo mismo ocurre para  $\text{PTS-18}$  en relación con el de  $\text{BF}_4\text{-18}$ . Es decir, que los contraiones de mayor volumen generaron los mayores espaciados, lo que coincide también con que estos den lugar a las menores temperaturas de clearing (tabla 3.35). Consecuentemente se deduce que la mayor distancia entre las capas de cationes en las mesofases contribuye a facilitar la isotropización. También pudo observarse que los enlaces de hidrógeno en los que participa el contraion fueron favorables para estabilizar la organización en capas. A la vista de los resultados, los contraiones  $\text{BF}_4^-$  producen un empaquetamiento más ajustado en la capa,

dando lugar a menores espaciados. Además, su geometría tetraédrica también puede contribuir a un empaquetamiento más efectivo en la mesofase SmA.<sup>173</sup>

Los difractogramas de todos los compuestos (excepto el de BF<sub>4</sub>-18) registrados a varias temperaturas anteriores a las correspondientes a la formación de la mesofase fueron consistentes con la presencia de polimorfismo cristalino. Sin embargo, para BF<sub>4</sub>-18, un único sólido fue identificado a las distintas temperaturas precedentes a la fusión, para el que la relación de los picos de difracción encontrados indica una organización lamelar (Fig. 3.73a y b). Interesantemente, dicho patrón no se altera significativamente a la temperatura de la mesofase (Fig. 3.73c), si bien los picos se definen mejor. Este hecho es indicativo de una semejanza estructural entre ambas fases (sólido lamelar y mesofase esméctica A) y está en buen acuerdo con la no detección de dicha transformación por DSC (mencionada en el apartado “Comportamiento térmico”).



**Fig. 3.73** Difractograma del derivado BF<sub>4</sub>-18 registrado a a) 25°C (sólido), b) 78 °C (sólido) y c) 146°C (mesofase)

En resumen, los estudios de difracción de rayos X realizados en los ejemplos seleccionados, están de acuerdo con la identificación de las fases LC como mesofases lamelares SmA que presentan interdigitación entre las capas.

**3.3.4. Estudio y caracterización fotofísica de los ligandos pypz<sup>R(n)py</sup> y los complejos [Ag(pypz<sup>R(n)py</sup>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] y [Ag(pypz<sup>R(n)py</sup>)<sub>2</sub>][A]<sub>2</sub> (A= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> y PTS ) (n=12-18)**

**Caracterización fotofísica**

Se ha realizado el estudio fotofísico de los ligandos pypz<sup>R(n)py</sup> (n = 12 - 18) (**35-38**) y de algunos de sus complejos de plata [Ag(pypz<sup>R(16)py</sup>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**42**) y [Ag(pypz<sup>R(16)py</sup>)<sub>2</sub>][A]<sub>2</sub> (A= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> y PTS ) (**47, 52, 57, 62**), seleccionados como ejemplos representativos. En particular, éste implicó la realización de medidas de absorción y emisión en disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (ca. 10<sup>-5</sup>-10<sup>-6</sup>M) a 298 K y rendimientos cuánticos, los cuales se determinaron mediante la utilización de 2-aminopiridina en ácido sulfúrico (0.1 M) como patrón.

También se llevó a cabo un estudio dirigido a la determinación de la capacidad sensorial de estos ligandos y complejos frente a la adición de determinados cationes tóxicos. En estos casos se utilizó sulfato de quinina en ácido sulfúrico (0.5 M) como referencia para la determinación del rendimiento cuántico tras las valoraciones.

En la tabla 3.37 se recogen los resultados correspondientes a la caracterización fotofísica.

Los ligandos pirazol exhiben una banda ancha de absorción con dos máximos a aproximadamente 253 y 284 nm, y coeficientes de absorción molar comprendidos en el rango 2.2 – 2.8 x 10<sup>4</sup> L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. Dicha banda se atribuye a transiciones electrónicas π-π\* que involucran a los grupos pirazol y piridina, tal y se ha reportado para compuestos análogos.<sup>94</sup> Tras la excitación a 284 nm, puede observarse la aparición de una banda de emisión de fluorescencia en torno a 389 nm en todos los casos. El rendimiento cuántico Φ, que se modifica ligeramente dependiendo de la longitud de la cadena, presenta valores comprendidos entre 0.008-0.03.

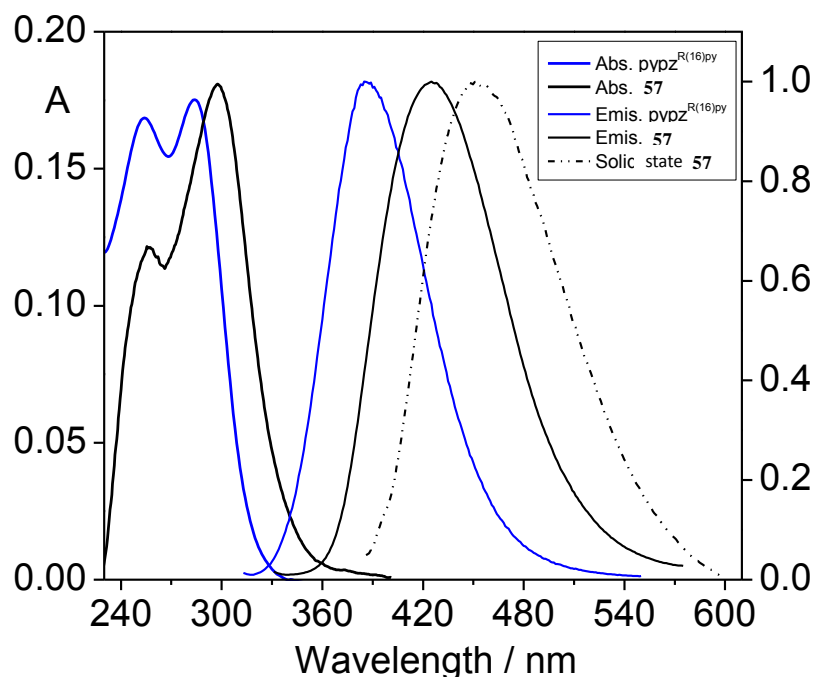
Los espectros de absorción y emisión de los complejos **AgL5** con n= 16 muestran las bandas características del ligando, desplazadas en mayor o menor medida al rojo

dependiendo de la naturaleza del contraión. En lo referente al espectro de emisión, el desplazamiento batocrómico más pronunciado y el mayor rendimiento cuántico (en torno a 0.01) se observan para el compuesto PF<sub>6</sub>-16 (figura 3.74, tabla 3.37).

Por otro lado, es de destacar que la coordinación de los ligandos a los centros metálicos de plata induce luminiscencia en el estado sólido. Así, una nueva banda de emisión aparece en la región de 440-470 nm, a menores frecuencias que las observadas en disolución de diclorometano. Estos resultados son consistentes con los datos reportados para sistemas semejantes.<sup>175</sup>

**Tabla 3.37** Máximos de absorción ( $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ ) y emisión ( $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ ,  $\lambda_{\text{em(sólido)}}^{\text{max}}$ ) en nm, coeficientes de absorción molar ( $\epsilon$ ) en L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> y rendimientos cuánticos de luminiscencia ( $\Phi_{\text{F}}$ ) de los ligandos y complejos a 298 K.

Compuesto	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}(\epsilon / 10^4)^a$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}a}$	$\lambda_{\text{em(sólido)}}^{\text{max}a}$	$\Delta\lambda^b$	$\Phi_{\text{F}}^c$
pypz <sup>R(12)py</sup>	252 (2.8), 286 (2.7)	404	-	118	0.03
pypz <sup>R(14)py</sup>	253 (2.2), 284 (2.3)	389	-	105	0.01
pypz <sup>R(16)py</sup>	254 (2.5), 284 (2.6)	388	-	104	0.008
pypz <sup>R(18)py</sup>	253 (2.8), 283 (2.8)	388	-	105	0.01
NO <sub>3</sub> -16 ( <b>42</b> )	260 (3.2), 290 (4.2)	389	454	98	0.003
BF <sub>4</sub> -16 ( <b>47</b> )	258 (3.8), 289 (5.8)	421	464	132	0.002
ReO <sub>4</sub> -16 ( <b>52</b> )	256 (3.4), 293 (4.2)	400	464	107	0.003
PF <sub>6</sub> -16 ( <b>57</b> )	256 (2.8), 297 (4.4)	425	452	128	0.008
PTS-16 ( <b>62</b> )	258 (3.0), 292 (3.8)	398	446	106	0.003
<sup>a</sup> Error estimado: ± 1 nm. <sup>b</sup> Desplazamiento de Stokes. <sup>c</sup> Error estimado: ± 5 %.					



**Fig. 3.74** Espectro de absorción UV / Vis y espectro normalizado de emisión del ligando  $\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{py}}$  (**37**) en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (azul) y de  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{py}})]_2[\text{PF}_6]_2$  (**57**) en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y estado sólido (negro) a 298 K.

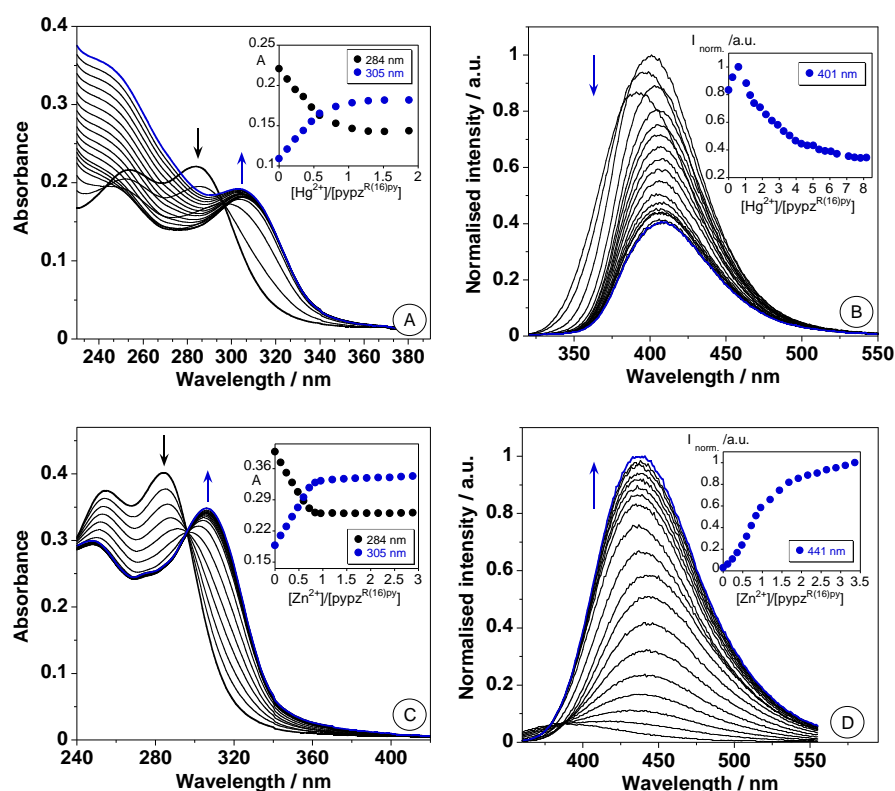
### Capacidad sensorial del ligando $\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{py}}$

Se ha determinado la capacidad sensorial de los ligandos dipiridilpirazol frente a iones metálicos tóxicos como  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ . Para ello se utilizó como procedimiento el seguimiento de los espectros de absorción y emisión tras la adición sucesiva de alícuotas de disoluciones de estos cationes a una determinada disolución del ligando  $\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{py}}$  (**37**) (ver parte experimental).

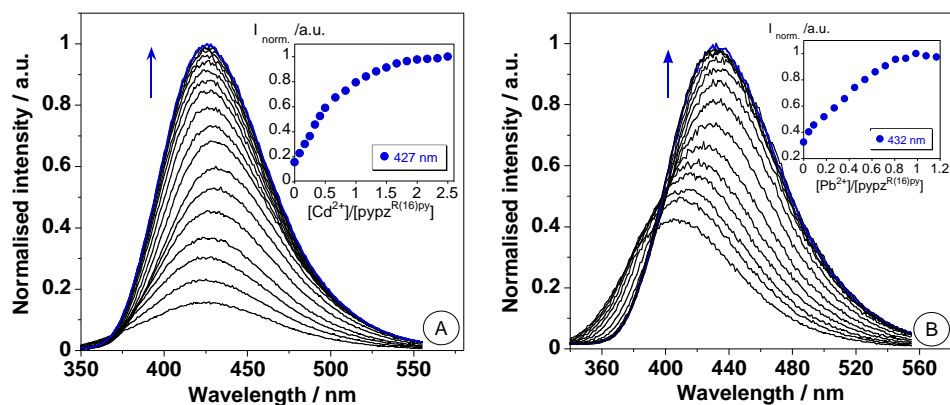
De este modo, puede observarse que el máximo de absorción a 284 nm decrece ligeramente en todos los casos, mientras que simultáneamente va apareciendo una nueva banda a *ca.* 305 nm dando lugar a un punto isobéptico a aproximadamente 296 nm (Fig. 3.75 A,C). Es destacable el hecho de que los valores máximos de absorción se mantengan prácticamente igual antes y después de las titulaciones.

En lo referente al espectro de emisión, se encuentran dos comportamientos diferentes dependiendo de la naturaleza del ion metálico añadido. Así, tras la complejación con  $\text{Hg}^{2+}$ , la fluorescencia natural del ligando disminuye de forma gradual hasta adquirir la intensidad más baja con la adición de siete equivalentes (Fig. 3.75 B inset). Por el contrario, un incremento de la intensidad de fluorescencia se observa tras valoraciones con iones  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  (Fig. 3.75 D y 3.76 A), siendo este efecto relativamente pequeño en el caso de  $\text{Pb}^{2+}$  (Fig. 3.76 B). Estos comportamientos fueron bastante sorprendentes, puesto que previamente se había determinado que la presencia de sustituyentes del tipo piridilo da lugar a un efecto quenching (Chelation Enhanced Quenching = “CHEQ”) en la complejación.<sup>94</sup> Por tanto, el débil efecto en la intensificación de fluorescencia por quelación (Chelation Enhanced Fluorescence = “CHEF”), observado para el ion  $\text{Pb}^{2+}$  puede ser debido a la competencia entre estos procesos.

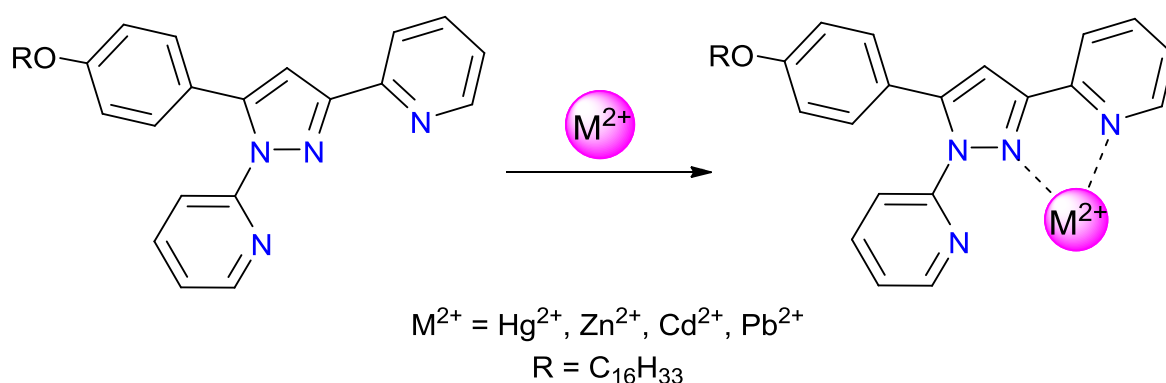
La estequiometría de los complejos formados en las valoraciones fue obtenida a través de la representación de los máximos de absorbancia del ligando  $\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{py}}$  (284 y 305 nm) en función de los equivalentes de ion metálico añadidos (insets Figs. 3.75 y 3.76). Para las valoraciones con  $\text{Hg}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  la estabilización de los valores de absorbancia (que se manifiesta mediante la aparición de una meseta en las curvas) se alcanza tras la adición de un equivalente de dichos cationes (inset de la Fig. 3.75 A,C). Un comportamiento análogo fue también obtenido para el resto de iones investigados, hecho que justifica la formación de especies en relación molar 1 : 1 (metal : ligando) en todos los casos y que está de acuerdo con la estequiometría en los complejos **39** y **54**. Este resultado está de acuerdo con la estequiometría encontrada para el compuesto  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{py}})(\text{NO}_3)]_2$ . En base a los datos estructurales de estas especies y de otras relacionadas, es posible sugerir que en los complejos 1 : 1 formados en las valoraciones, los ligandos impliquen al menos a un nitrógeno pirazólico y a otro piridínico (Fig. 3.77).<sup>6</sup>



**Fig. 3.75** Valoraciones espectrofotométricas y espectrofluorimétricas de pypz<sup>R(16)py</sup> (37) en disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a 298 K frente a la adición de cantidades crecientes de los iones metálicos Hg<sup>2+</sup> (A, B) y Zn<sup>2+</sup> (C, D). Los insets muestran la absorción a 284 y 305 nm (A, C) y la emisión normalizada a 401 (B) y 441 nm (D) ( $\lambda_{\text{exc}} = 284$  nm)



**Fig. 3.76** Valoraciones espectrofluorimétricas de pypz<sup>R(16)py</sup> (37) en disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> frente a cantidades crecientes de Cd<sup>2+</sup> (A) y Pb<sup>2+</sup> (B). Los insets muestran la emisión normalizada a 427 (A) y 432 nm (B) ( $\lambda_{\text{exc}} = 284$  nm).



**Fig. 3.77** Representación esquemática de la interacción propuesta para  $pypz^{R(16)py}$  (**37**) con los iones  $Hg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Pb^{2+}$  sobre la base de la coordinación bidentada encontrada en sistemas relacionados.

Las constantes de estabilidad de las especies formadas se determinaron con el software HypSpec mediante la realización de ajustes no lineales de mínimos cuadrados de las medidas de emisión luminiscente (tabla 3.38). Todos los datos experimentales se ajustan a una estequiometría 1 : 1 (metal : ligando) que confirma la propuesta previamente establecida a partir de los espectros UV-Vis. Las interacciones más fuertes se observan para los iones  $Cd^{2+}$  y  $Pb^{2+}$  que presentan valores de las constantes de estabilidad de  $\log \beta = 5.92 \pm 0.08$  y  $\log \beta = 5.87 \pm 0.06$ , respectivamente. Valores ligeramente más bajos fueron encontrados para los complejos con  $Hg^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  ( $\log \beta = 5.40 \pm 0.01$  y  $\log \beta = 5.39 \pm 0.01$ , respectivamente).

**Tabla 3.38** Constantes de estabilidad y límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) para la muestra  $pypz^{R(16)py}$  en presencia de los iones  $Hg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Pb^{2+}$ .

Interacción (M : L)	$\Sigma \log \beta$ (Emisión)	LOD / ppm	LOQ / ppm
$Hg^{2+}$ (1 : 1)	$5.401 \pm 0.005$	-	-
$Zn^{2+}$ (1 : 1)	$5.394 \pm 0.004$	$0.056 \pm 0.002$	$0.167 \pm 0.002$
$Cd^{2+}$ (1 : 1)	$5.92 \pm 0.08$	$0.082 \pm 0.005$	$0.247 \pm 0.005$
$Pb^{2+}$ (1 : 1)	$5.87 \pm 0.06$	$0.080 \pm 0.008$	$0.239 \pm 0.008$

Dado el uso potencial de estos compuestos como sondas fluorescentes para aplicaciones analíticas, también fueron determinados los límites de detección (Limit Of Detection = “LOD”) y de cuantificación (Limit Of Quantification = “LOQ”) (tabla 3.38). Los mejores resultados se encontraron para los iones  $Zn^{2+}$  con valores LOD y LOQ de 0.056 y 0.167 ppm, respectivamente. Los límites de detección y cuantificación de  $Hg^{2+}$  no se pudieron calcular debido al incremento de la respuesta fluorescente observada a bajas concentraciones (ver Fig. 3.75 B).

### Comportamiento fluorescente de los complejos de plata por adición de diferentes iones metálicos: intensificación de la emisión fluorescente

Se ha estudiado la capacidad sensorial de los nuevos complejos de plata  $[Ag(pypz^{R(16)py})(NO_3)]_2$  (**42**) y  $[Ag(pypz^{R(16)py})]_2[A]_2$  (A=  $BF_4^-$ ,  $ReO_4^-$ ,  $PF_6^-$  y PTS ) (n= 12-18) (**47**, **52**, **57**, **62**) frente a determinados iones metálicos. En estos casos, la investigación se dirige también hacia el conocimiento de la posible formación *in situ* de especies metálicas polinucleares. Para ello, se han llevado a cabo varias valoraciones de los derivados de plata con iones  $Hg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Pb^{2+}$  a temperatura ambiente.

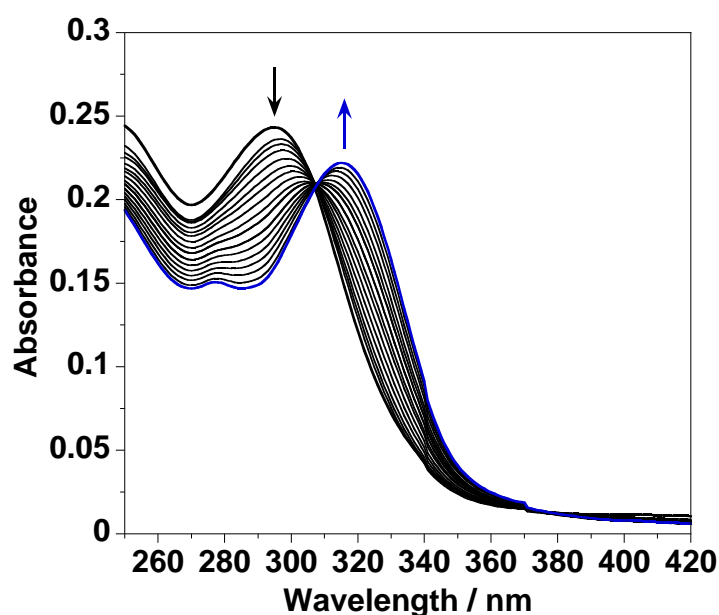
En primer lugar, se ha valorado la especie  $[Ag(pypz^{R(16)py})]_2[PF_6]_2$  (**57**) frente a la adición de los iones metálicos mencionados. En los cuatro casos, la banda de absorción centrada a 297 nm disminuye ligeramente y, al mismo tiempo, aparece una nueva con el máximo a ca. 306 nm. El mayor desplazamiento al rojo de ésta se observa en la valoración con iones  $Pb^{2+}$  (Fig. 3.78), permitiendo este hecho la detección clara de un punto isobéptico.

Por otro lado, las figuras 3.79 y 3.80 muestran la respuesta fluorescente del compuesto referencia **57** con la adición de cantidades crecientes de los iones metálicos  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ . En el caso particular de la adición de  $Hg^{2+}$ , la banda de emisión se quenchea (es decir, se produce una desactivación de la emisión fluorescente), de acuerdo con el esperado efecto CHEQ. Es reseñable que tan sólo se requiere un equivalente de  $Hg^{2+}$  para lograr un quenching total de la emisión (Fig. 3.79). Por el contrario, la adición sucesiva de iones

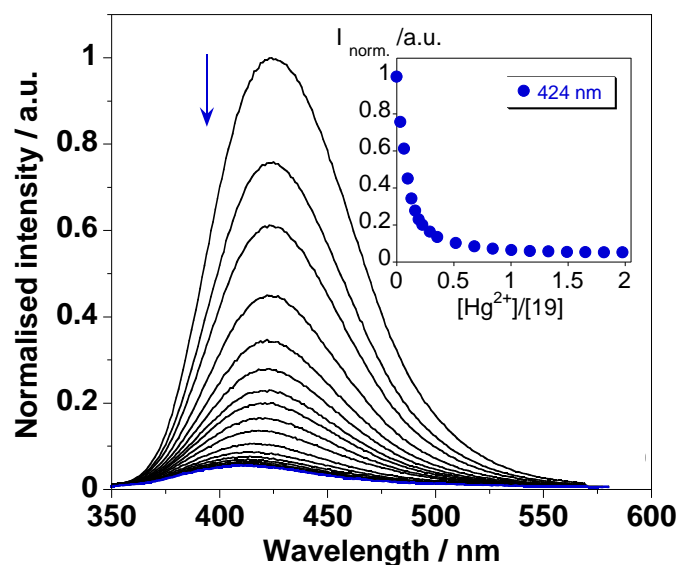
$\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  produce un destacado incremento de la luminiscencia, como queda demostrado en las Figs. 3.80 A y B, alcanzándose un valor estable de la emisión tras la adición de tres y cuatro equivalentes metálicos, respectivamente.

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia determinados al final de las valoraciones mostraron valores de *ca.* 0.2 para ambos iones metálicos (ver tabla 3.39). También es interesante destacar el incremento de la emisión de las especies finales en comparación con la del compuesto de partida **57** ( $\Phi_F = 0.008$ ) (tabla 3.37).

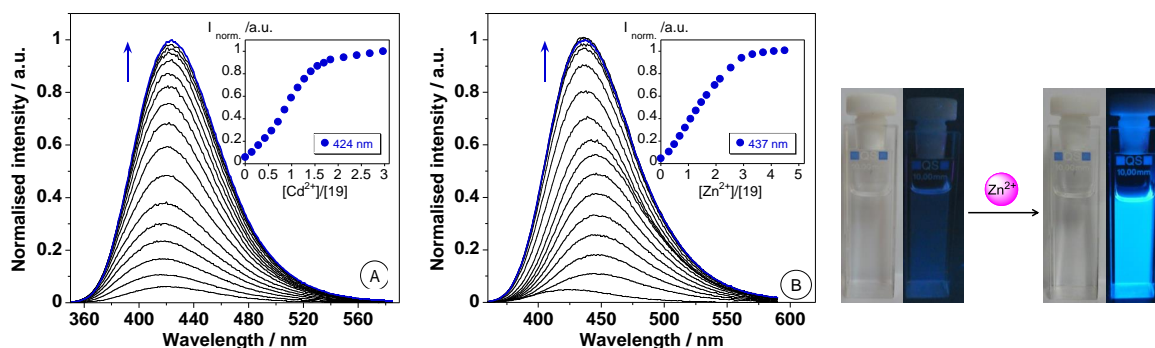
En el caso particular de la valoración con  $\text{Pb}^{2+}$ , la intensidad de la emisión luminiscente aumenta y disminuye secuencialmente, lo que sugiere la formación de diferentes e inestables especies en un rápido equilibrio (Fig. 3.81). El máximo de emisión se desplaza al rojo de 425 nm para el compuesto **57**, a 511 nm en el punto final de la valoración, donde el rendimiento cuántico es 0.02.



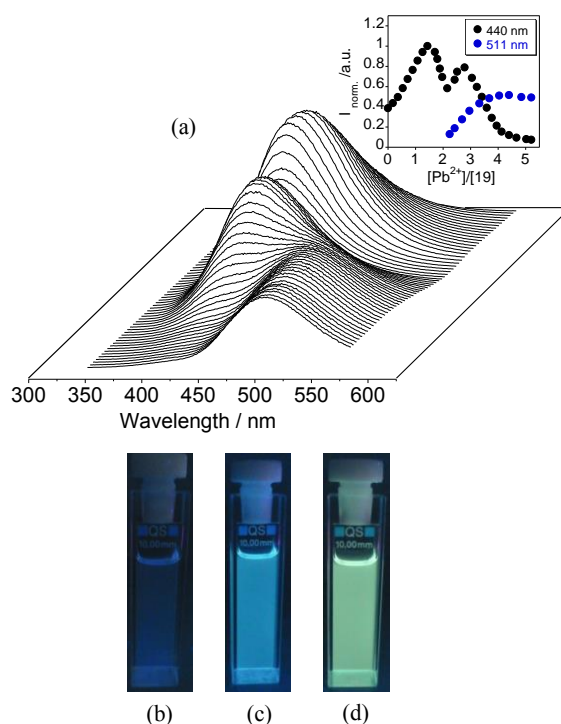
**Fig. 3.78** Valoración espectrofotométrica de **57** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en función de la adición de cantidades crecientes del ion metálico  $\text{Pb}^{2+}$ .



**Fig. 3.79** Valoración espectrofluorimétrica de **57** en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 298 K en función de cantidades crecientes del ion metálico  $\text{Hg}^{2+}$ . El inset muestra la emisión normalizada leída en el máximo ( $\lambda_{\text{exc}} = 298 \text{ nm}$ ).



**Fig. 3.80** Valoración espectrofluorimétrica de **57** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en función de cantidades crecientes de los iones metálicos  $\text{Cd}^{2+}$  (A) y  $\text{Zn}^{2+}$  (B). Los insets muestran la emisión normalizada leída en el máximo ( $\lambda_{\text{exc}} = 298 \text{ nm}$ ). Las imágenes muestran la disolución en diclorometano de  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{py}})][\text{PF}_6]$  (**57**) ( $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) antes y después de añadir  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\sim 4$  equiv.) a temperatura ambiente y bajo luz UV ( $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$ ).



**Fig. 3.81** a) Valoraciones espectrofluorimétricas de **57** en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 298 K, en función de cantidades crecientes del ion  $\text{Pb}^{2+}$ . Los insets muestran la emisión normalizada leída en el máximo ( $\lambda_{\text{exc}} = 298 \text{ nm}$ ). b) Disolución en diclorometano de **57** a  $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ . c,d) Disolución en diclorometano de **57** tras la adición de 1.44 y 5.20 equiv. del ion  $\text{Pb}^{2+}$ , respectivamente. Todas las imágenes se tomaron bajo luz UV ( $\lambda_{\text{exc}} = 254 \text{ nm}$ ).

El ajuste de los datos experimentales reveló la formación de especies heteronucleares que guardan una relación  $2\text{Ag}^+ / \text{M}^{2+}$  tras la valoración con los iones metálicos  $\text{M}^{2+} = \text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ . Como muestra la tabla 3.39, la interacción más fuerte corresponde al complejo  $2\text{Ag}^+ / \text{Hg}^{2+}$  ( $\log \beta = 12.53 \pm 0.04$ ), seguida por  $2\text{Ag}^+ / \text{Cd}^{2+}$  y  $2\text{Ag}^+ / \text{Zn}^{2+}$  ( $\log \beta = 12.07 \pm 0.03$  y  $\log \beta = 9.22 \pm 0.01$ , respectivamente). En particular, la curva de valoración de **57** con  $\text{Pb}^{2+}$  no pudo ser ajustada satisfactoriamente, lo que apoya la existencia de diferentes especies en disolución, como había sido propuesto anteriormente.

**Tabla 3.39** Constantes de estabilidad y rendimientos cuánticos de fluorescencia ( $\Phi_F$ ) de los complejos de plata en presencia de los iones  $Hg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$ .

Compuesto	Interacción (M : C)	$\Sigma \log \beta$ (Emisión)	$\Phi_F^a$
PF <sub>6</sub> -16 ( <b>57</b> )	Hg <sup>2+</sup> (1 : 2)	12.53 ± 0.004	< 0.008
	Zn <sup>2+</sup> (1 : 2)	9.22 ± 0.01	0.18
	Cd <sup>2+</sup> (1 : 2)	12.07 ± 0.03	0.20
	Pb <sup>2+</sup>	-	0.02
NO <sub>3</sub> -16 ( <b>42</b> )	Cd <sup>2+</sup> (1 : 2)	11.03 ± 0.02	0.22
BF <sub>4</sub> -16 ( <b>47</b> )	Cd <sup>2+</sup> (1 : 1)	5.622 ± 0.003	0.24
ReO <sub>4</sub> -16 ( <b>52</b> )	Cd <sup>2+</sup> (1 : 1)	5.492 ± 0.002	0.20
PTS-16 ( <b>62</b> )	Cd <sup>2+</sup> (1 : 1)	5.610 ± 0.005	0.27
*Error estimado: ± 5 %.			

Dado que el mayor rendimiento cuántico se ha encontrado para la especie heterotrinuclear obtenida a partir de la valoración de **57** con  $Cd^{2+}$ , el estudio se extiende ahora a la realización de nuevas valoraciones con  $Cd^{2+}$  de los compuestos análogos portadores de diferentes contraiones  $[Ag(pypz^{R(16)py})(NO_3)]_2$  (**42**),  $[Ag(pypz^{R(16)py})]_2[BF_4]_2$  (**47**),  $[Ag(pypz^{R(16)py})]_2[ReO_4]_2$  (**52**) y  $[Ag(pypz^{R(16)py})]_2[PTS]_2$  (**62**). En particular, la emisión natural del compuesto de plata de partida NO<sub>3</sub>-16 crece tras la adición de  $Cd^{2+}$ , y se generan en disolución especies heterotrinucleares  $2Ag^+ / Cd^{2+}$ , análogamente a lo observado en la valoración de PF<sub>6</sub>-16 con el mismo catión.

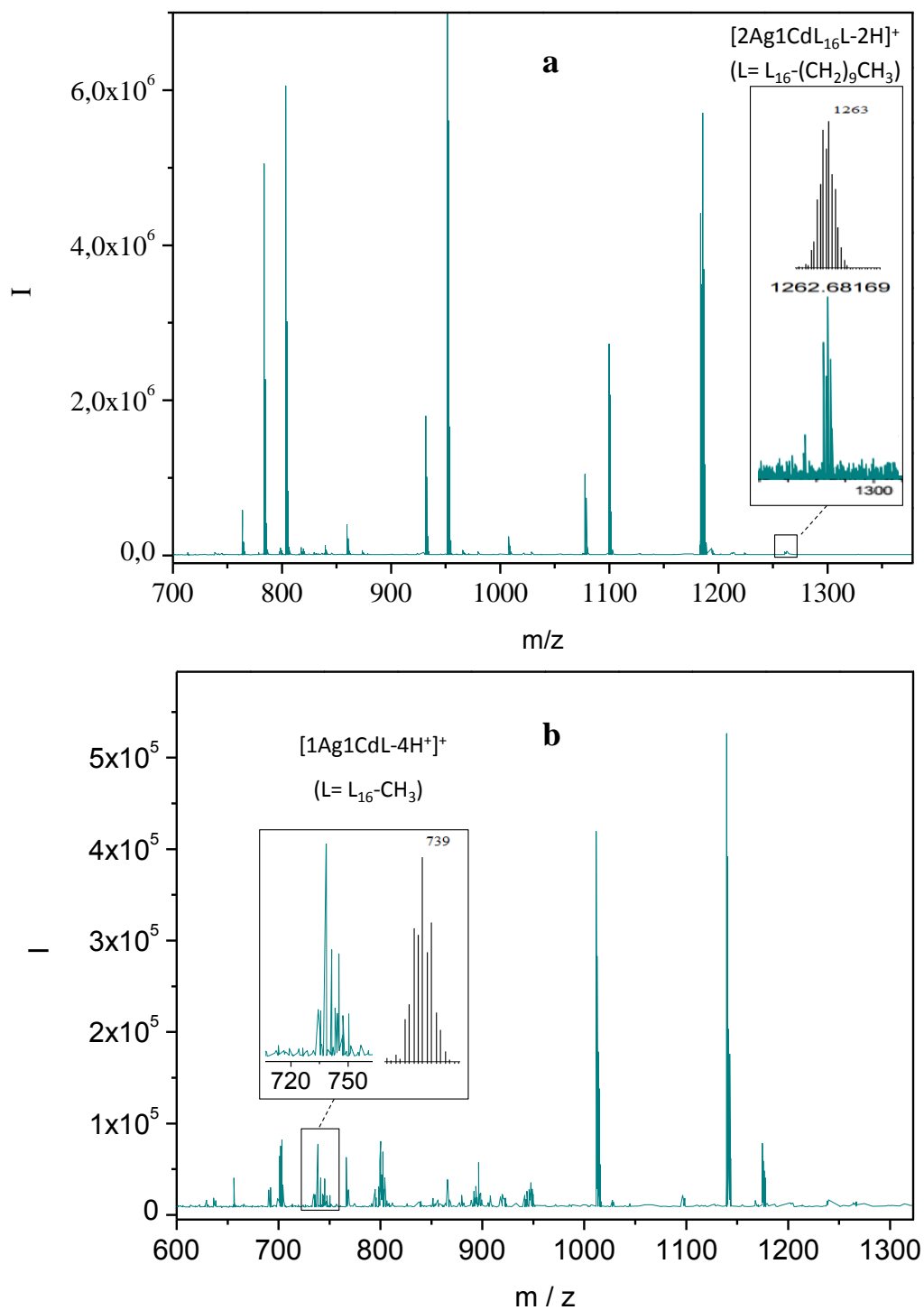
Por el contrario, las valoraciones de BF<sub>4</sub>-16, ReO<sub>4</sub>-16 y PTS-16 favorecen la formación de especies heterobinucleares  $Ag^+ / Cd^{2+}$  con rendimientos cuánticos y constantes de

estabilidad semejantes (ver tabla 3.39). Independientemente del tipo de especie polinuclear formada, los rendimientos cuánticos de fluorescencia fueron mayores que 0.2 en todos los casos (ver tabla 3.39).

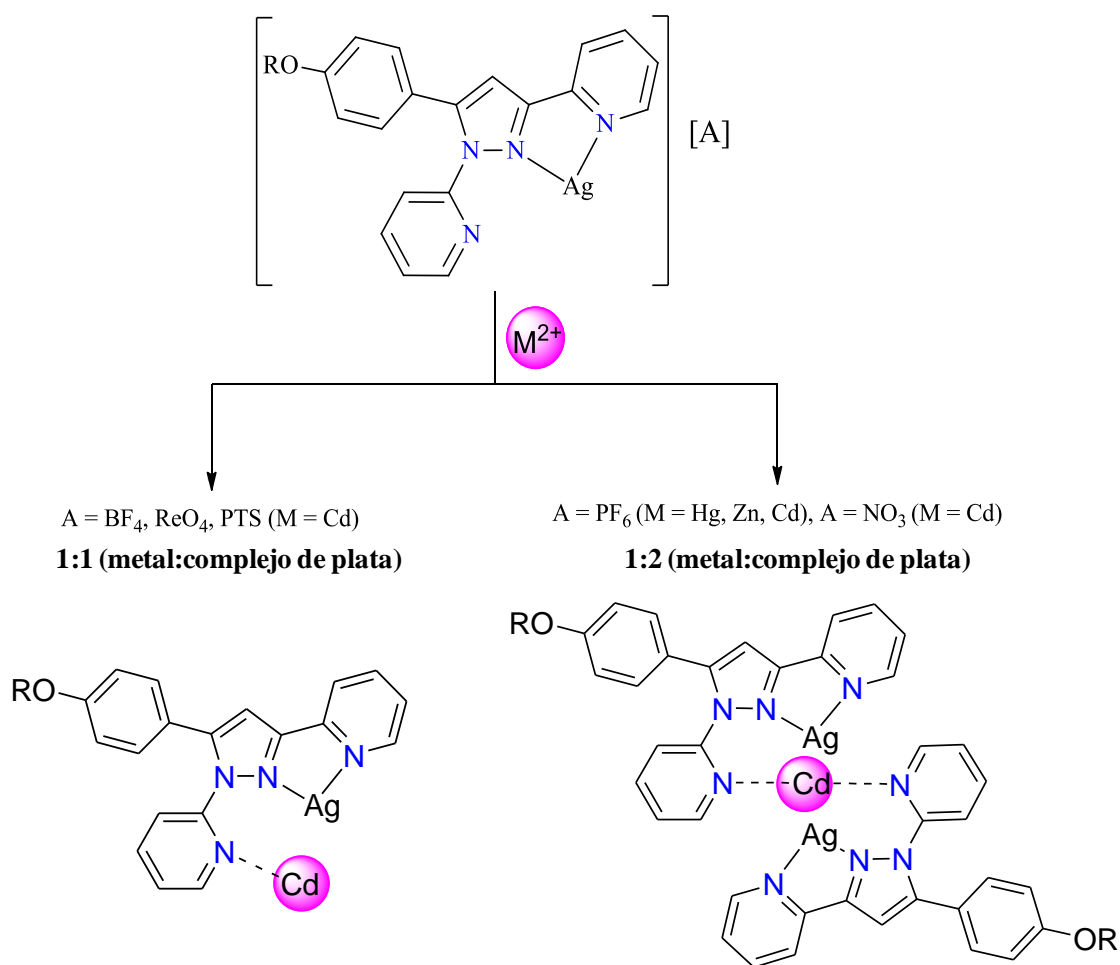
En principio podrían existir otras posibilidades a la formación de estas especies polinucleares, como por ejemplo una reacción de intercambio del ion metálico Ag(I) con los otros M(II). Sin embargo, esto puede descartarse debido a la distinta intensidad de la emisión luminiscente y números de onda de los máximos de emisión encontrados en estas especies respecto a aquellas que se formaron tras la valoración del ligando.

Experimentos ESI han sido útiles para apoyar la existencia de las especies heterobinucleares y heterotrinucleares propuestas. La ionización de muestras de los complejos  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{py}})(\text{NO}_3)]_2$  (**42**) y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{py}})]_2[\text{BF}_4]_2$  (**47**) valoradas con  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  da lugar a la formación de distintos espectros en los que se destaca la presencia de picos a  $m/z = 1263$  (Fig. 3.82a) y  $m/z = 739$  (Fig. 3.82b), que son consistentes con fragmentos  $[2\text{Ag}1\text{CdL}_{16}\text{L} - 2\text{H}]^+$  ( $\text{L}_{16} = \text{pypz}^{\text{R}(16)\text{py}}$ ;  $\text{L} = \text{L}_{16} - (\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ ) y  $[1\text{Ag}1\text{CdL} - 4\text{H}]^+$  ( $\text{L} = \text{L}_{16} - \text{CH}_3$ ) procedentes de especies heterotrinucleares y heterobinucleares, respectivamente.

La formación de estas especies multinucleares puede producirse mediante la interacción de los complejos de plata con los iones metálicos, que potencialmente pueden implicar al tercer átomo de N del ligando, como se propone en la Fig. 3.83. No obstante, otro tipo de posibles interacciones M-M no pueden ser excluidas.



**Fig. 3.82** Espectros ESI-ITMS obtenidos tras valorar con  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  disoluciones de a)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{py}})(\text{NO}_3)_2]$  (**42**) y b)  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{py}})]_2[\text{BF}_4]_2$  (**47**). Los inset representan las distribuciones isotópicas experimentales y teóricas de los picos relacionados con la existencia de especies heterotri- y heterobinucleares.



**Fig. 3.83** Representación esquemática de los modos de interacción 1 : 1 y 1 : 2 (metal : complejo de plata) en los compuestos estudiados. Se ha representado la interacción propuesta para  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{py}})(\text{NO}_3)]_2$  (**42**) y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{py}})]_2[\text{ReO}_4]_2$  (**52**) con los iones  $\text{Cd}^{2+}$ . Los centros metálicos completan su esfera de coordinación mediante interacciones con disolvente o aniones.

En conclusión, se ha probado la habilidad de los ligandos pirazol para actuar como sondas fluorescentes frente a diversos metales tóxicos. Asimismo, las propiedades luminiscentes de los compuestos de plata en disolución se han mejorado mediante la obtención *in situ* de nuevas especies heterobinucleares ( $\text{Ag}^{2+}/\text{M}^{2+}$ ) y / o heterotrinucleares ( $2\text{Ag}^{2+}/\text{M}$ ) tras la valoración de los mismos con iones metálicos  $\text{M}^{2+} = \text{Hg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ .

### 3.3.5. Conclusiones

1. Se han diseñado y sintetizado nuevos ligandos tridentados N,N,N-dadores 1,3-bis-(2-piridil)-5-(4-alkiloxifenil)pirazol (**L5**) que implican la incorporación de grupos piridilo en las posiciones 1- y 3- del core pirazol y un sustituyente alkiloxifenil de diferente extensión en la posición 5-.

La estructura cristalina resuelta para la especie  $\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}}$  evidencia una red 3D soportada por enlaces de hidrógeno, interacciones  $\pi$ - $\pi$  e interacciones de enlace de hidrógeno débiles. Las nuevas especies no fueron líquido-cristalinas, lo que responde a una inadecuación de su forma molecular para lograr la organización supramolecular de las mesofases.

2. Las múltiples posibilidades coordinativas y la direccionalidad de los átomos de nitrógeno de estos ligandos ha permitido la formación de nuevos complejos binucleares de plata en los que los ligandos actúan puente  $\eta^2$ - y  $\eta^1$ - respectivamente a los dos centros metálicos de plata. Enlaces Ag-Ag soportados por el ligando puente constituyen la base de la formación del dímero. La carga de los complejos es compensada por la presencia de contraiones  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ , PTS, si bien sólo en el primer caso fueron coordinados los centros de plata.

3. La unión de las unidades diméricas a través de interacciones débiles que implican a los contraiones genera nuevas redes 3D en cuya estructura se definen canales que, en el caso de los  $\text{NO}_3^-$ -derivados, son ocupados por moléculas de agua.

4. Todos los complejos de plata son materiales LC que exhiben mesomorfismo calamítico con mesofases SmA, a diferencia de la ausencia de comportamiento LC de los ligandos N,N,N-dadores empleados. Constituyen, por tanto, una nueva evidencia de que el efecto de la coordinación es una estrategia para la inducción de mesomorfismo.

5. Se ha probado la influencia de la naturaleza del contraion y de la longitud de la cadena alquílica en la optimización de las propiedades LC de los nuevos

metalomesógenos, lo que se consigue con aniones  $\text{NO}_3^-$  y cadenas de una longitud mayor que doce átomos de carbono.

6. Los nuevos complejos de plata con ligandos N,N,N-dadores (sistemas Ag / NNN) presentaron temperaturas de clearing inferiores a las de las series homólogas con ligandos bidentados N,N-dadores, si bien las temperaturas de fusión son ligeramente superiores. Estos resultados implican un estrechamiento de los rangos de existencia de las mesofases que, sin embargo, resulta efectivo para eliminar la descomposición térmica que ocurría en los sistemas Ag / NN.

7. Se ha probado la naturaleza luminiscente de los ligandos y sus complejos de plata con emisión en la región de  $380\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ .

Los ligandos fueron de utilidad en la detección de iones pesados y / o contaminantes como  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ , observándose para los tres últimos un aumento en la emisión luminiscente, mientras que frente a  $\text{Hg}^{2+}$  ésta es quencheada.

8. En la valoración de los complejos de Ag con los mencionados iones, excepto con el ion  $\text{Hg}^{2+}$ , fue de relevancia el gran incremento de la emisión luminiscente, consistente con la formación *in situ* de especies heterobi- y heterotrínucleares que implicaron uno o dos complejos de Ag por ión metálico valorado.

Los resultados obtenidos conllevan a sugerir la aplicabilidad de estos sistemas como sondas luminiscentes.

### 3.4. Referencias

1. K. Biradha, A. Ramanan y J. J. Vittal, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 2969.
2. T. R. Cook y P. J. Stang, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 7001.
3. T. R. Cook, Y.-R. Zheng y P. J. Stang, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 734.
4. M. Du, R. Banerjee y G. K. H. Shimizu, *Cryst. Eng. Comm.*, 2013, **15**, 9237.
5. T. Kajiwara, M. Fujii, M. Tsujimoto, K. Kobayashi, M. Higuchi, K. Tanaka y S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 2697.
6. M. J. Mayoral, Ligandos mesogénicos  $\beta$ -dicetona, pirazol y pirazolilpiridina como bloques de construcción de materiales moleculares metalorgánicos/organometálicos con propiedades cristal líquido y/o luminiscentes, Universidad Complutense de Madrid, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2009.
7. K. Singh, J. R. Long y P. Stavropoulos, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 2942.
8. L.-L. Han, T.-P. Hu, K. Mei, Z.-M. Guo, C. Yin, Y.-X. Wang, J. Zheng, X.-P. Wang y D. Sun, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 6052.
9. T. Li, Q.-F. Meng, B. Li, X.-D. Jin, H. Gao; X.-Y. Chen; W.-M. Song, W.-Y. Liu, *Chin. J. Struct. Chem.*, 2016 **34**, 1525.
10. P. Zhou, R. Shi, J.-F. Yao, C.-F. Sheng y H. Li, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **292**, 107.
11. K. Singh, J. R. Long y P. Stavropoulos, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 2942.
12. D. C. Flynn, G. Ramakrishna, H.-B. Yang, B. H. Northrop, P. J. Stang y T. Goodson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1348.
13. Y. Cui, Y. Yue, G. Qian y B. Chen, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1126.
14. Z. Xie, L. Ma, K. E. de Krafft, A. Jin y W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 922.
15. D. Gygi, E. D. Bloch, J. A. Mason, M. R. Hudson, M. I. Gonzalez, R. L. Siegelman, T. A. Darwish, W. L. Queen, C. M. Brown y J. R. Long, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 1128.
16. F. Gándara, H. Furukawa, S. Lee y O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 5271.
17. P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris y C. Serre, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1232.

18. M. N. Akhtar, Y.-C. Chen, M. A. AlDamen y M.-L. Tong, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 116.
19. Y. Cheng, J. Wu, C. Guo, X.-G. Li, B. Ding y Y. Li, *J. Mater. Chem. B*, 2017, **5**, 2524.
20. J. A. DeGayner, I.-R. Jeon, L. Sun, M. Dincă y T. D. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 4175.
21. X.-J. Hong, Q. Wei, Y.-P. Cai, S.-R. Zheng, Y. Yu, Y.-Z. Fan, X.-Y. Xu y L.-P. Si, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**, 4701.
22. Q.-D. Luo, C.-B. Fan, X. Zhang, X.-M. Meng, Z. Zhu, F. Jin y Y.-H. Fan, *Inorg. Chem. Commun.*, 2017, **76**, 108.
23. C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2003, 2781.
24. S. Kitagawa, R. Kitaura y S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334.
25. W.-H. Chen, H.-J. Yan, H. Chen, R.-H. Liu, A.-M. Li, G. Wang y C.-Q. Wan, *J. Solid. State. Chem.*, 2017, **250**, 24.
26. W. He, S. Hu y M. Li, *J. Cluster. Sci.*, 2017, 1.
27. Z. Shi, Z. Pan, L. Qin, J. Zhou y H.-G. Zheng, *Cryst. Growth Des.*, 2017, 1528.
28. Z.-Z. Shi, L. Qin y H.-G. Zheng, *Inorg. Chem. Comm.*, 2017, **79**, 21.
29. L.-X. Dai, X.-Y. Wang, X.-Y. Zheng y Y.-W. Zhang, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 5023.
30. K. Kolari, J. Sahamies, E. Kalenius, A. S. Novikov, V. Y. Kukushkin y M. Haukka, *Solid State Sci.*, 2016, **60**, 92.
31. Y.-Q. Wang, X.-F. Jiang, H. Li and S.-Y. Yu, *Chem. Asian. J.*, 2015, **10**, 1146.
32. Q. Chen, F. Jiang, D. Yuan, G. Lyu, L. Chen y M. Hong, *Chemical Sci.*, 2014, **5**, 483.
33. R. C. Laird, M. A. Sinnwell, N. P. Nguyen, D. C. Swenson, S. V. S. Mariappan y L. R. MacGillivray, *Org. Lett.*, 2015, **17**, 3233.
34. J. Moussa, K. Boubekour y H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 3808.
35. Y. Zorlu y H. Can, *J. Mol. Struct.*, 2014, **1076**, 629.
36. I. Bassanetti, C. Atzeri, D. A. Tinonin y L. Marchiò, *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16**, 3543.

37. A. Bellusci, M. Ghedini, L. Giorgini, F. Gozzo, E. I. Szerb, A. Crispini y D. Pucci, *Dalton Trans.*, 2009, 7381.
38. A. B. Caballero, J. K. Maclaren, A. Rodriguez-Dieguez, I. Vidal, J. A. Dobado, J. M. Salas y C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 11845.
39. P. Yang, F. Cui, X.-J. Yang y B. Wu, *Cryst. Growth Des.*, 2013, **13**, 186.
40. Y. Zhou, W. Chen y D. Wang, *Dalton Trans.*, 2008, 1444.
41. Y.-Z. Cui, Y. Yuan, Z.-F. Li, M. Liu, Q.-H. Jin, N. Jiang, L.-N. Cui y S. Gao, *Polyhedron*, 2016, **112**, 118.
42. S. Hamamci Alisir, B. Sariboga, S. Caglar y O. Buyukgungor, *J. Mol. Struct.*, 2017, **1130**, 156.
43. D. Kakizoe, M. Nishikawa, T. Degawa y T. Tsubomura, *Inorg. Chem. Front.*, 2016, **3**, 1381.
44. H.-X. Mei, H.-Q. Huang, T. Zhang, R.-B. Huang y L.-S. Zheng, *J. Mol. Struct.*, 2016, **1107**, 266.
45. G. Moreno-Alcantar, A. Nacar-Anaya, M. Flores-Alamo y H. Torrens, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 6577.
46. D. F. Segura, J. F. d. S. Petrucci, A. A. Cardoso, R. C. G. Frem, A. V. d. G. Netto y N. R. Champness, *Inorg. Chem. Commun.*, 2016, **63**, 93.
47. J. Sun, Q.-R. Huang y J.-H. Zhou, *J. Mol. Struct.*, 2016, **1107**, 116.
48. D.-H. Wang, Y. Zhang, Y.-T. Wang, H.-Y. Feng, Y. Chen y D.-Z. Zhao, *Chem. Plus Chem.*, 2017, **82**, 323.
49. X. Zhang, S. Gu, Q. Xia y W. Chen, *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 2359.
50. S.-L. Zheng, M.-L. Tong y X.-M. Chen, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **246**, 185.
51. A. Beheshti, H. R. Zafarian, C. T. Abrahams, G. Bruno y H. A. Rudbari, *Inorg. Chim. Acta*, 2015, **438**, 196.
52. K. Chainok, S. M. Neville, C. M. Forsyth, W. J. Gee, K. S. Murray y S. R. Batten, *Cryst. Eng. Comm.*, 2012, **14**, 3717.
53. D. Pucci, *Liq. Cryst.*, 2011, **38**, 1451.
54. G. Durá, M. C. Carrión, F. A. Jalón, A. M. Rodríguez and B. R. Manzano, *Cryst. Growth Des.*, 2013, **13**, 3275.

55. D. Pucci, G. Barberio, A. Bellusci, A. Crispini, B. Donnio, L. Giorgini, M. Ghedini, M. La Deda y E. I. Szerb, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 6738.
56. E. I. Szerb, D. Pucci, A. Crispini y M. L. Deda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2013, **573**, 34.
57. S. Wang, H. Zang, C. Sun, G. Xu, X. Wang, K. Shao, Y. Lan y Z. Su, *Cryst. Eng. Comm.*, 2010, **12**, 3458.
58. A. A. Mohamed, L. M. Pérez y J. P. Fackler Jr, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 1657.
59. H. H. Murray, R. G. Raptis y J. P. Fackler, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 26.
60. H. V. R. Dias y C. S. Palehepitiya Gamage, *Angew. Chem. Int. Ed*, 2007, **46**, 2192.
61. K. Fujisawa, Y. Ishikawa, Y. Miyashita y K.-I. Okamoto, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**, 2977.
62. H. V. R. Dias y H. V. K. Diyabalanage, *Polyhedron*, 2006, **25**, 1655.
63. S. Yamada, T. Ishida y T. Nogami, *Dalton Trans.*, 2004, 898.
64. M. A. Omary, M. A. Rawashdeh-Omary, M. W. A. Gonser, O. Elbjeirami, T. Grimes, T. R. Cundari, H. V. K. Diyabalanage, C. S. P. Gamage y H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 8200.
65. H. V. R. Dias, H. V. K. Diyabalanage y C. S. P. Gamage, *Chem. Commun.*, 2005, 1619.
66. G. Yang y R. G. Raptis, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, **360**, 2503.
67. Y. Zhou y W. Chen, *Organometallics*, 2007, **26**, 2742.
68. N. Masciocchi, M. Moret, P. Cairati, A. Sironi, G. A. Ardizzoia y G. La Monica, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 7668.
69. J. Barberá, I. Lantero, S. Moyano, J. L. Serrano, A. Elduque y R. Giménez, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 14545.
70. T. An, Y. Wang, J. Tang, Y. Wang, L. Zhang y G. Zheng, *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, **445**, 320.
71. C.-W. Hsu, K. T. Ly, W.-K. Lee, C.-C. Wu, L.-C. Wu, J.-J. Lee, T.-C. Lin, S.-H. Liu, P.-T. Chou, G.-H. Lee y Y. Chi, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**, 33888.

72. J.-L. Liao, Y. Chi, J.-Y. Wang, Z.-N. Chen, Z.-H. Tsai, W.-Y. Hung, M.-R. Tseng y G.-H. Lee, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 6394.
73. K. Tomar, R. Rajak, S. Sanda and S. Konar, *Cryst. Growth Des.*, 2015, **15**, 2732.
74. G. Durá, M. C. Carrión, F. A. Jalón, B. R. Manzano, A. M. Rodríguez y K. Mereiter, *Cryst. Growth Des.*, 2015, **15**, 3321.
75. L.-L. Li, L.-L. Liu, A.-X. Zheng, Y.-J. Chang, M. Dai, Z.-G. Ren, H.-X. Li y J.-P. Lang, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 7659.
76. D. L. Reger, R. P. Watson y M. D. Smith, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 10077.
77. M. A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2880.
78. A. A. Watson, D. A. House y P. J. Steel, *Inorg. Chim. Acta*, 1987, **130**, 167.
79. G.-G. Luo, D. Sun, Q.-J. Xu, N. Zhang, R.-B. Huang, L. Lin y L.-S. Zheng, *Inorg. Chem. Commun.*, 2009, **12**, 436.
80. N. Gerasimchuk, A. N. Esaulenko, K. N. Dalley y C. Moore, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 749.
81. M. J. Hannon, C. L. Painting, E. A. Plummer, L. J. Childs y N. W. Alcock, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 2225.
82. Z.-Y. Wang, J.-H. Chen, L.-F. Zhao, W.-H. Zhang y G. Yang, *Transition Met. Chem.*, 2011, **36**, 731.
83. J. Hunger, *Inorg. Chim. Acta*, 2013, **397**, 60.
84. G.-F. Hou, Y.-H. Yu, X. Wang, J.-S. Gao, B. Wen, X.-D. Wang y P.-F. Yan, *J. Coord. Chem.*, 2013, **66**, 3402.
85. I. Bassanetti y L. Marchiò, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 10786.
86. I. Bassanetti, A. Comotti, P. Sozzani, S. Bracco, G. Calestani, F. Mezzadri y L. Marchiò, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 14883.
87. D. W. Bruce, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 831.
88. D. M. Huck, H. L. Nguyen, B. Donnio y D. W. Bruce, *Liq. Cryst.*, 2004, **31**, 503.
89. K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 4148.
90. D. Fazio, C. Mongin, B. Donnio, Y. Galerne, D. Guillon y D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2852.
91. H. L. Nguyen, P. Horton, M. Hursthouse y D. Bruce, *Liq. Cryst.*, 2004, **31**, 1445.

92. D. W. Bruce, D. A. Dunmur, P. M. Maitlis, P. Styring, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, M. B. Ros, J. L. Serrano y E. Sola, *Chem. Mater.*, 1989, **1**, 479.
93. M. C. Lequerica, M. J. Baena y P. Espinet, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, **361**, 2270.
94. M. J. Mayoral, P. Ovejero, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla, M. R. Torres, C. Lodeiro y M. Cano, *Dalton Trans.*, 2008, 6912.
95. M. J. Mayoral, P. Ovejero, J. A. Campo, J. V. Heras, M. R. Torres, C. Lodeiro y M. Cano, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 2766.
96. D. Pucci, G. Barberio, A. Bellusci, A. Crispini, M. Ghedini y E. I. Szerb, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2005, **441**, 251.
97. D. Pucci, G. Barberio, A. Bellusci, A. Crispini, M. La Deda, M. Ghedini y E. I. Szerb, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 2457.
98. A. Bellusci, A. Crispini, D. Pucci, E. I. Szerb y M. Ghedini, *Cryst. Growth Des.*, 2008, **8**, 3114.
99. D. Pucci, A. Crispini, M. Ghedini, E. I. Szerb y M. La Deda, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 4614.
100. P. Ovejero, E. Asensio, J. V. Heras, J. A. Campo, M. Cano, M. R. Torres, C. Núñez y C. Lodeiro, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 2107.
101. P. Ovejero, M. J. Mayoral, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, P. Fernández-Tobar, M. Valián, E. Pinilla y M. R. Torres, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2008, **481**, 34.
102. J. P. Rourke, F. P. Fanizzi, D. W. Bruce, D. A. Dunmur y P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1992, 3009.
103. T. Kaharu, R. Ishii y S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 1349.
104. M. C. Torralba, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla y M. R. Torres, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 765.
105. K. Nakamoto, *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds: part A: theory and applications in Inorganic Chemistry*, Wiley & Sons, Nueva Jersey, Estados Unidos, 2009.
106. K. Nakamoto, *I Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds: Part B: applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, Wiley & Sons, Nueva Jersey, 2009.

107. M. C. Torralba, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla y M. R. Torres, *Inorg. Chem. Comm.*, 2002, **5**, 887.
108. M. C. Torralba, J. A. Campo, J. V. Heras y E. Pinilla, *Z. Crystallogr. NSC*, 2005, **220**, 617.
109. J. A. Campo, M. Cano, J. V. Heras, M. C. Lagunas, J. Perles, E. Pinilla y M. R. Torres, *Helv. Chim. Acta*, 2002, **85**, 1079.
110. M. J. Mayoral, M. C. Torralba, M. Cano, J. A. Campo y J. V. Heras, *Inorg. Chem. Commun.*, 2003, **6**, 626.
111. M. R. Schenkel, R. Shao, L. A. Robertson, B. R. Wiesenauer, N. A. Clark y D. L. Gin, *Liq. Cryst.*, 2013, **40**, 1067.
112. C. Cuerva, J. A. Campo, P. Ovejero, M. R. Torres y M. Cano, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 8849.
113. M. R. Schenkel, J. B. Hooper, M. J. Moran, L. A. Robertson, D. Bedrov and D. L. Gin, *Liq. Cryst.*, 2014, **41**, 1668.
114. P. Ovejero, M. J. Mayoral, M. Cano y M. C. Lagunas, *J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**, 1690.
115. J. Cornil, D. A. dos Santos, X. Crispin, R. Silbey y J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 1289.
116. K. K. Rohatgi-Mukherjee, *Fundamentals of Photochemistry*, New Age International, 1978.
117. A. J. L. Moggi y M. T. Gandolfi, *Manuale del fotochimico. Tecniche e metodologie*, Bononia University Press.
118. K. Fujisawa, Y. Ishikawa, Y. Miyashita y K.-i. Okamoto, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**, 2977.
119. A. C. Jahnke, K. Pröpper, C. Bronner, J. Teichgräber, S. Dechert, M. John, O. S. Wenger y F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 2938.
120. S. J. Kim, S. H. Kang, K.-M. Park, H. Kim, W.-C. Zin, M.-G. Choi y K. Kim, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 1889.
121. J.-P. Zhang y S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 907.

122. J.-X. Zhang, J. He, Y.-G. Yin, M.-H. Hu, D. Li y X.-C. Huang, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 3471.
123. Y. Morishima, D. J. Young y K. Fujisawa, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 15915.
124. M. A. Rawashdeh-Omary, M. D. Rashdan, S. Dharanipathi, O. Elbjeirami, P. Ramesh y H. V. R. Dias, *Chem. Comm.*, 2011, **47**, 1160.
125. M. Veronelli, N. Kindermann, S. Dechert, S. Meyer y F. Meyer, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 2333.
126. X. Liu, Guo, M.-L. Fu, X.-H. Liu, M.-S. Wang y J.-S. Huang, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 3679.
127. V. W.-W. Yam, V. K.-M. Au y S. Y.-L. Leung, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 7589.
128. H. V. R. Dias, C. S. P. Gamage, J. Keltner, H. V. K. Diyabalanage, I. Omari, Y. Eyobo, N. R. Dias, N. Roehr, L. McKinney y T. Poth, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 2979.
129. C. V. Hettiarachchi, M. A. Rawashdeh-Omary, D. Korir, J. Kohistani, M. Yousufuddin y H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 13576.
130. C. V. Hettiarachchi, M. A. Rawashdeh-Omary, D. Korir, J. Kohistani, M. Yousufuddin y H. V. R. Dias, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 13576.
131. M. Enomoto, A. Kishimura y T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5608.
132. R. Dembinski, P. Espinet, S. Lentijo, M. W. Markowicz, J. M. Martín-Alvarez, A. L. Rheingold, D. J. Schmidt y A. Sniady, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 1565.
133. J. Barberá, A. Elduque, R. Giménez, F. J. Lahoz, J. A. López, L. A. Oro y J. L. Serrano, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 2960.
134. E. Beltrán, J. Barberá, J. L. Serrano, A. Elduque y R. Giménez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 1165.
135. M. C. Torralba, P. Ovejero, M. J. Mayoral, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla y M. R. Torres, *Helv. Chim. Acta*, 2004, **87**, 250.
136. M. L. Gallego, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla, M. R. Torres, P. Cornago y R. M. Claramunt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 4370.
137. D. Demus y L. Richter, *Textures of liquid crystals*, Chemie, 1978.

138. A. Ruseckas, E. B. Namdas, M. Theander, M. Svensson, A. Yartsev, D. Zigmantas, M. R. Andersson, O. Inganäs y V. Sundström, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 2001, **144**, 3.
139. C. A. Kent, D. Liu, T. J. Meyer y W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 3991.
140. N. Zhao, J. W. Y. Lam, H. H. Y. Sung, H. M. Su, I. D. Williams, K. S. Wong y B. Z. Tang, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 133.
141. G. Chen, W. Li, T. Zhou, Q. Peng, D. Zhai, H. Li, W. Z. Yuan, Y. Zhang and B. Z. Tang, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 4496.
142. W. Z. Yuan, P. Lu, S. Chen, J. W. Y. Lam, Z. Wang, Y. Liu, H. S. Kwok, Y. Ma and B. Z. Tang, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 2159.
143. T. Kato, N. Mizoshita and K. Kishimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 38.
144. Y. Bodenthin, G. Schwarz, Z. Tomkowicz, T. Geue, W. Haase, U. Pietsch y D. G. Kurth, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 2934.
145. F. Wurthner, *Chem. Commun.*, 2004, 1564.
146. J. R. Price, Y. Lan, G. B. Jameson y S. Brooker, *Dalton Trans.*, 2006, 1491.
147. J. Fielden, D.-I. Long, A. M. Z. Slawin, P. Kögerler y L. Cronin, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 9090.
148. A. N. Khlobystov, A. J. Blake, N. R. Champness, D. A. Lemenovskii, A. G. Majouga, N. V. Zyk and M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **222**, 155.
149. A. Cingolani, Effendy, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B. W. Skelton y A. H. White, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 4387.
150. N. Nasser and R. J. Puddephatt, *Inorg. Chim. Acta*, 2014, **409 (Part B)**, 238.
151. C. S. Purohit, A. K. Mishra y S. Verma, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 8493.
152. C. Cheadle, N. Gerasimchuk, C. L. Barnes, S. I. Tyukhtenko y S. Silchenko, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 4931.
153. C. Gwengo, R. M. Silva, M. D. Smith, S. V. Lindeman y J. R. Gardinier, *Inorg. Chim. Acta*, 2009, **362**, 4127.
154. M. F. Mahon, J. McGinley and K. C. Molloy, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **355**, 368.
155. G. Ambrosi, M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi y M. Micheloni, *Coord. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 1121.

156. J. I. van der Vlugt, S. Demeshko, S. Dechert and F. Meyer, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 1576.
157. A. Kumar Singh, J. I. van der Vlugt, S. Demeshko, S. Dechert y F. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 3431.
158. M. Bortoluzzi, A. Scrivanti, A. Reolon, E. Amadio y V. Bertolasi, *Inorg. Chem. Commun.*, 2013, **33**, 82.
159. D. L. Reger, K. J. Brown, J. R. Gardinier y M. D. Smith, *Organometallics*, 2003, **22**, 4973.
160. G. Aromí, P. Gamez y J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 964.
161. N. Suemura, M. Ohama y S. Kaizaki, *Chem. Commun.*, 2001, 1538.
162. K. Nakano, S. Kawata, K. Yoneda, A. Fuyuhiko, T. Yagi, S. Nasu, S. Morimoto y S. Kaizaki, *Chem. Commun*, 2004, 2892.
163. J. Pons Picart, F. J. Sanchez, J. Casabó, J. Rius, A. Alvarez-Larena y J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.*, 2002, **5**, 130.
164. J. Pons, F. J. Sanchez, J. Casabó, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniella y J. Ros, *Inorg. Chem. Commun.*, 2003, **6**, 833.
165. K. Yoneda, K. Nakano, J. Fujioka, K. Yamada, T. Suzuki, A. Fuyuhiko, S. Kawata y S. Kaizaki, *Polyhedron*, 2005, **24**, 2437.
166. I. Sanchez, J. A. Campo, J. V. Heras, M. Rosario Torres y M. Cano, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 13239.
167. C. K. Lee, M. J. Ling y I. J. B. Lin, *Dalton Trans.*, 2003, 4731.
168. M.-C. Chen, S.-C. Lee, C.-C. Ho, T.-S. Hu, G.-H. Lee y C. K. Lai, *Tetrahedron*, 2009, **65**, 9460.
169. L. M. Antill, M. M. Neidhardt, J. Kirres, S. Beardsworth, M. Mansueto, A. Baro y S. Laschat, *Liq. Cryst.*, 2014, **41**, 976.
170. M. Butschies, S. Sauer, E. Kessler, H.-U. Siehl, B. Claasen, P. Fischer, W. Frey y S. Laschat, *Chem. Phys. Chem.*, 2010, **11**, 3752.
171. M. Kaller, C. Deck, A. Meister, G. Hause, A. Baro and S. Laschat, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 6326.

172. G. Kohnen, M. Tosoni, S. Tussetschläger, A. Baro y S. Laschat, *Eur. J. Org. Chem.*, 2009, 5601.
173. M. M. Neidhardt, M. Wolfrum, S. Beardsworth, T. Wöhrle, W. Frey, A. Baro, C. Stubenrauch, F. Giesselmann y S. Laschat, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 16494.
174. M. Pastor, C. Cuerva, J. Campo, R. Schmidt, M. Torres y M. Cano, *Materials*, 2016, **9**, 360.
175. A. Getsis y A. V. Mudring, *Cryst. Res. Tech.*, 2008, **43**, 1187.



4

Complejos del tipo  $[\text{MCl}_2(\text{pypz}^{\text{R(n)py}})]$   
( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Pd}; \text{R(n)} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ) y  
 $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R(n)py}})]$  ( $\text{R(n)} =$   
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ) basados en ligandos  
N,N,N-dadores  $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$



#### 4. Complejos del tipo $[MCl_2(pypz^{R(n)py})]$ ( $M= Zn, Pd; R(n)= C_6H_4OC_nH_{2n+1}$ ) y $[CuCl_2(pypz^{R(n)py})_2]$ ( $R(n)= C_6H_4OC_nH_{2n+1}$ ) basados en ligandos N,N,N-dadores $pypz^{R(n)py}$

##### 4.1. Introducción, antecedentes y objetivos

Existen muchos ejemplos en la literatura en los que distintos fragmentos metálicos del tipo  $MX_2$  ( $M= Zn^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}$ ), unidos a ligandos N-dadores de naturaleza mono- o polidentada, conducen a materiales que presentan mesomorfismo columnar o lamelar dependiendo del tipo de ligando y centro metálico considerados. Entre ellos se destaca la presencia de Zn(II), Pd(II), Pt(II) y Ni(II) que han configurado cristales líquidos con ligandos 2,2'-bipiridina mono y policatenares,<sup>1-3</sup> piridina,<sup>4</sup> imidazoles n-alkil sustituidos,<sup>5</sup> o bisfeniliminometil<sup>6</sup> entre otros y, son especialmente numerosos, los ejemplos conteniendo ligandos relacionados al pirazol en sus múltiples variables (asimétricamente sustituidos, mono o policatenares...).<sup>7-10</sup>

En estos últimos casos se ha probado también que las especies conteniendo  $ZnX_2$ <sup>7, 11</sup> y  $PdX_2$ <sup>2</sup> han mostrado propiedades luminiscentes, lo cual ha sido utilizado para la construcción de dispositivos LED y sensores,<sup>12-15</sup> mientras que el interés de los complejos metalomesogénicos de  $CuX_2$  se ha centrado básicamente en sus propiedades magnéticas.<sup>16</sup>

En la búsqueda de materiales bifuncionales, nuestra propuesta se centró en el desarrollo de sistemas relacionados a estos tres bloques metálicos  $MX_2$  ( $M= Zn^{2+}, Pd^{2+}, Cu^{2+}$ ). En base a ello y tras el análisis de los resultados de especies metalomesogénicas descritas de estos tipos, se destacan los siguientes rasgos y características de interés:

En **metalomesógenos de Zn (II)** se observa que el usual entorno tetraédrico del metal a menudo constituye un impedimento para lograr el mesomorfismo,<sup>11, 13, 15, 17</sup> si bien se ha podido demostrar posteriormente que dicha consideración no es siempre cierta.<sup>5, 7, 11, 18</sup> Así, el compuesto preparado en **estequiometría 1 / 2** con el ligando **N-dador monodentado 1-alkylimidazol** de cadena larga ( $n=18$ ) presentó **mesomorfismo monotrópico**, lo que pudo ser explicado en base a la alta anisotropía de la forma molecular en “U” que adopta

dicha especie, que facilita una organización en bicapas e induce a mesofases lamelares SmA como consecuencia de la orientación *cis* de las dos cadenas alquílicas presentes en la molécula.<sup>5</sup>

**En esta misma relación estequiométrica**, la utilización de **ligandos pirazol** ha requerido la presencia de ocho y doce cadenas para la consecución de **crisales líquidos esmécticos** y **columnares**, respectivamente, que adicionalmente mostraron propiedades **luminiscentes**.<sup>7</sup>

Por otra parte, **ligandos bidentados N,N-dadores del tipo bispirazolilalcano** coordinados en **estequiometría 1 / 1** a grupos  $ZnX_2$  han dado lugar a materiales mesomórficos de naturaleza esméctica o columnar, siendo preciso un número de **doce cadenas** alquílicas para lograr estos últimos. En algunos de estos derivados también fueron encontradas propiedades **luminiscentes**.<sup>7</sup>

También se ha probado que ligandos bidentados 2,2'-bipiridina-4,4'-alquiloxifenil sustituidos, portadores de dos<sup>2</sup> y seis cadenas,<sup>1</sup> frente a este mismo fragmento metálico en relación estequiométrica 1 / 1, generaron crisales líquidos columnares sólo en el último caso.

Asimismo se han diseñado complejos del tipo  $[ZnCl_2(pypz^{2R(n)})]$  con ligandos **bidentados N,N-dadores relacionados al pirazol**, que implican dos cadenas en el core molecular, los cuales mostraron comportamiento **crisal líquido lamelar** en el intervalo de 70-120 °C.<sup>19</sup> Por último, señalar que en esta estequiometría, también se han encontrado especies mesomórficas que presentan el fragmento  $ZnCl_2$  coordinado a ligandos tipo pincer N,N,N-dadores 2,6-bisfeniliminometilpiridina.<sup>6</sup>

En relación a metalomesógenos que incluyen el fragmento  $PdCl_2$ , se menciona que **ligandos monodentados del tipo imidazol** monosustituidos con cadenas alquílicas extensas **no** han dado lugar a especies **metalomesogénicas en relación estequiométrica 1**

/ 2, a pesar de la geometría tipo “rod” encontrada en estos complejos, los cuales mostraron una disposición *trans* de los ligandos y entornos planocuadrados sobre el metal.<sup>5</sup>

Contrariamente, el uso frente a este mismo fragmento metálico de **ligandos bidentados tipo bipyridina**, portadores de dos o seis cadenas alquílicas sustituyentes y en relación 1 / 1 (metal:ligando) dio lugar a la formación de **especies diméricas**, a través de la participación **interacciones de enlace de H, Pd- $\pi$  o Pd-Pd**, que se comportan como **metalomesógenos esmécticos**<sup>2, 3</sup> y **columnares**,<sup>1</sup> respectivamente, y que también presentaron interesantes **propiedades emisivas**.<sup>2</sup>

En esta misma línea, nuestro grupo de investigación ha descrito **metalomesógenos esmécticos** derivados de la coordinación de ligandos **bidentados pypz**<sup>2R(n)</sup> a centros metálicos PdCl<sub>2</sub>, los cuales de nuevo implicaron la formación de **dímeros** a través de interacciones **Pd-Pd**.<sup>19</sup> Es de interés mencionar que en estos últimos casos se consigue rebajar las temperaturas de fusión y mantener las de clearing respecto a las de los complejos con ligandos bipyridina disustituidos,<sup>3</sup> lo que implica una mejora de las propiedades cristal líquido.

En complejos de **CuX<sub>2</sub>**, se ha observado también una tendencia a **geometrías de coordinación planocuadradas**<sup>5, 8, 20</sup> y particularmente a la posibilidad de formar **puentes con átomos de halógeno** que dan lugar a la existencia de **polímeros de coordinación**, siendo encontrada esta última situación en especies con estequiometría **1 / 2 (M / L)** con ligandos **piridina** funcionalizados.<sup>4</sup>

La presencia de ligandos **imidazol 1-alkil sustituidos** en esta **misma estequiometría** no ha conducido a la inducción de **mesomorfismo**, análogamente a lo observado con PdCl<sub>2</sub>. De nuevo, la misma forma molecular con geometría planocuadrada y ligandos en *trans* no resultó efectiva.<sup>5</sup>

Sin embargo, la coordinación de dos ligandos **pirazol** alquiloifenil sustituidos (**Hpz<sup>R(n)</sup>**) a grupos  $\text{CuX}_2$  **si** fue inductora de **propiedades CL** en los compuestos formados,<sup>8</sup> que curiosamente mostraron estructuras cristalinas análogas a las de los derivados de imidazol no mesomórficos anteriormente mencionados.<sup>5</sup> Al analizar el paralelismo estructural entre ambos tipos de especies, se deduce que la presencia de **sustituyentes alquiloifenil** es un **elemento favorable** en la consecución de materiales cristal líquido.

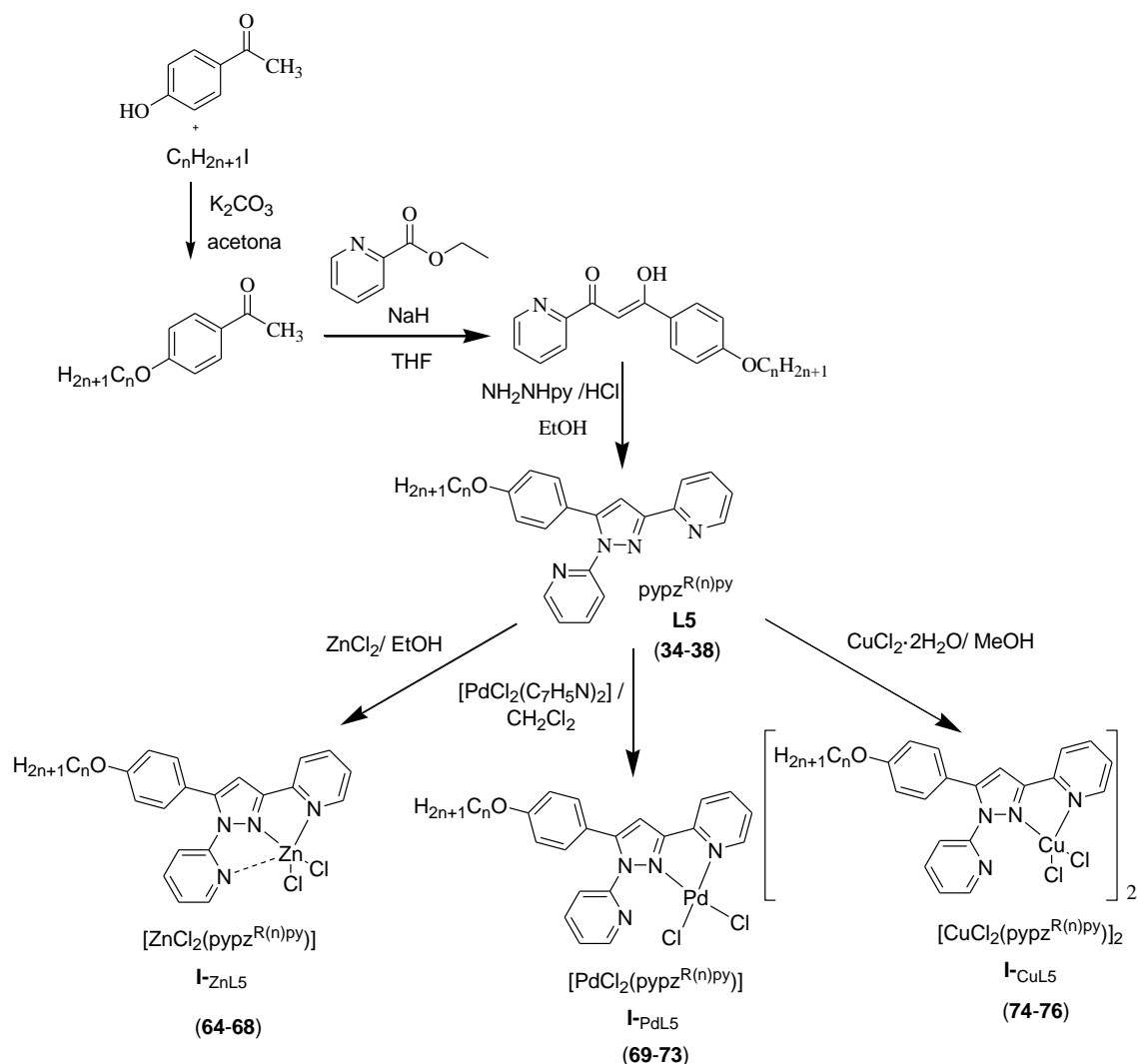
En esta misma línea se menciona el mesomorfismo encontrado en complejos  $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{2\text{R(n)}})]$ , portadores de dos sustituyentes alquiloifenil. Es importante señalar que en estos casos la naturaleza bidentada del ligando N,N-dador favorece la formación de dímeros soportada por cloros puente.<sup>19</sup> En éstos, el entorno pentacoordinado de cada centro metálico es asistido por el ligando bidentado N,N-dador y un cloro terminal.

En resumen del estudio realizado, se han podido extraer ciertos elementos como son la utilización de **estequiometrías 1 / 1 (M / L)** así como la presencia de **ligandos N,N-dadores** con **cores pirazólicos alquiloifenil sustituidos**, los cuales pueden contribuir favorablemente para lograr la consecución de especies mesomórficas que potencialmente serían luminiscentes.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, la propuesta de trabajo se centró en la obtención de compuestos del tipo  $[\text{MCl}_2\text{L}]$  ( $\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ ) con los nuevos **ligandos N,N,N-dadores** dipiridilpirazol  $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$  (**L5**). La coordinación de dichos ligandos se presenta como una interesante estrategia en la obtención de especies mesomórficas dada su **alta versatilidad coordinativa** (bidentada, tridentada o puente), así como la capacidad para inducir propiedades líquido-cristalinas, probada en los compuestos de plata(I) previamente descritos (capítulo 3). La influencia de la geometría será valorada en el potencial comportamiento mesomórfico de los compuestos, lo que permitirá alcanzar y desarrollar relaciones estructura-propiedades a nivel molecular y supramolecular. La utilización de cadenas alquílicas extensas en el ligando se propone como elemento para inducir mesomorfismo calamítico en los compuestos.

## 4.2. Estudio sintético y caracterización estructural de los complejos $[MCl_2(pypz^{R(n)py})]$ ( $M= Zn, Pd; n= 1, 12-18$ ) y $[CuCl_2(pypz^{R(n)py})]_2$ ( $n= 14-18$ )

Los complejos  $[MCl_2(pypz^{R(n)py})]$  ( $M= Zn, Pd; R(n)= C_6H_4OC_nH_{2n+1}, n= 1, 12-18$ ) (series **I-ZnL5** y **I-PdL5**) (**64-73**) y  $[CuCl_2(pypz^{R(n)py})]_2$  ( $R(n)= C_6H_4OC_nH_{2n+1}, n= 14-18$ ) (serie **I-CuL5**) (**74-76**) fueron sintetizados por reacción de los correspondientes ligandos  $pypz^{R(n)py}$  (**L5**) (capítulo 3), con  $ZnCl_2$ ,  $[PdCl_2(C_7H_5N)_2]$  o  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ , respectivamente, según se describe en el esquema 4.1. Los complejos (tabla 4.1) fueron aislados del medio de reacción como sólidos blancos (**I-ZnL5**), amarillos (**I-PdL5**) o verdes (**I-CuL5**) por precipitación con hexano y fueron estables a temperatura ambiente.



**Esquema 4.1** Representación esquemática de la síntesis de las familias de complejos  $[ZnCl_2(pypz^{R(n)py})]$  ( $n= 1, 12-18$ ) (**I-ZnL5**) (**64-68**),  $[PdCl_2(pypz^{R(n)py})]$  ( $n= 1, 12-18$ ) (**I-PdL5**) (**69-73**)

y  $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]_2$  (n= 14-18) (**I-CuL5**) (**74-76**).

**Tabla 4.1** Numeración y nomenclatura de los compuestos estudiados

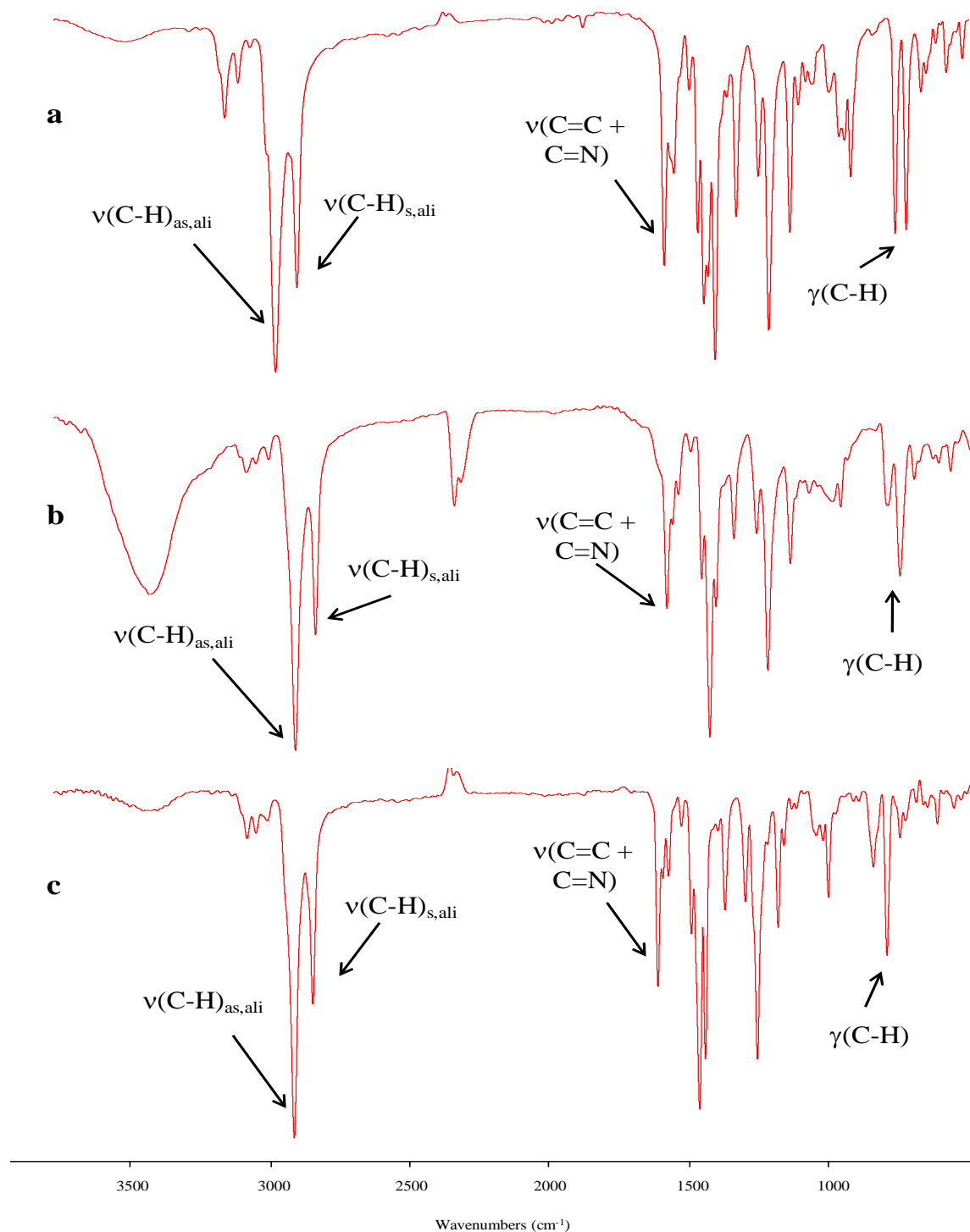
Compuesto	Serie	n	Compuesto	Serie	n
$[\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]$	<b>I-ZnL5</b>	1	$[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]_2$	<b>I-CuL5</b>	14
		<b>64</b>			16
		12			<b>72</b>
		<b>65</b>			18
		14			<b>73</b>
$[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]$	<b>I-PdL5</b>	16	14	<b>74</b>	
		<b>67</b>	16	<b>75</b>	
		18	18	<b>76</b>	
		<b>68</b>			
$[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]$	<b>I-PdL5</b>	1			
		<b>69</b>			
		12			
		<b>70</b>			

Todos los complejos fueron parcialmente solubles en disolventes orgánicos comunes (tales como  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o acetona) y caracterizados mediante técnicas espectroscópicas de IR y RMN multinuclear de  $^1\text{H}$ -  $^{13}\text{C}$ - y  $^{15}\text{N}$ -. Los datos analíticos de C, H y N son consistentes con la fórmula molecular  $[\text{MCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]$  que implica una estequiometría 1 : 1 (metal : ligando).

### Espectroscopía IR

Los espectros IR de las familias **I-ZnL5**, **I-PdL5** y **I-CuL5** fueron registrados en pastilla de KBr en la región de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . Éstos muestran en todos los casos las bandas características de los grupos pirazol, piridilo y el sustituyente alquinoxifenil, ligeramente modificadas respecto a las de los ligandos libres por efecto de la coordinación. Entre ellas es de destacar a *ca.*  $1610\text{ cm}^{-1}$  una banda intensa que puede asociarse a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{C})$  de los heterociclos pirazol y piridina. En la región comprendida entre  $2920\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$  pueden distinguirse las bandas correspondientes de las tensiones  $\nu(\text{Csp}^3\text{-H})$  simétricas y antisimétricas de las cadenas alifáticas. En la zona de  $\sim 790\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda que se asigna a las vibraciones de deformación  $\gamma(\text{C-H})$  de los sustituyentes aromáticos fenilo y piridilo.

En la figura 4.1 se representan los espectros IR obtenidos para un ejemplo representativo de cada familia.



**Fig. 4.1** Espectros IR de las especies a)  $[\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})]$  (**66**), b)  $[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})]$  (**71**) y c)  $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})]_2$  (**74**)

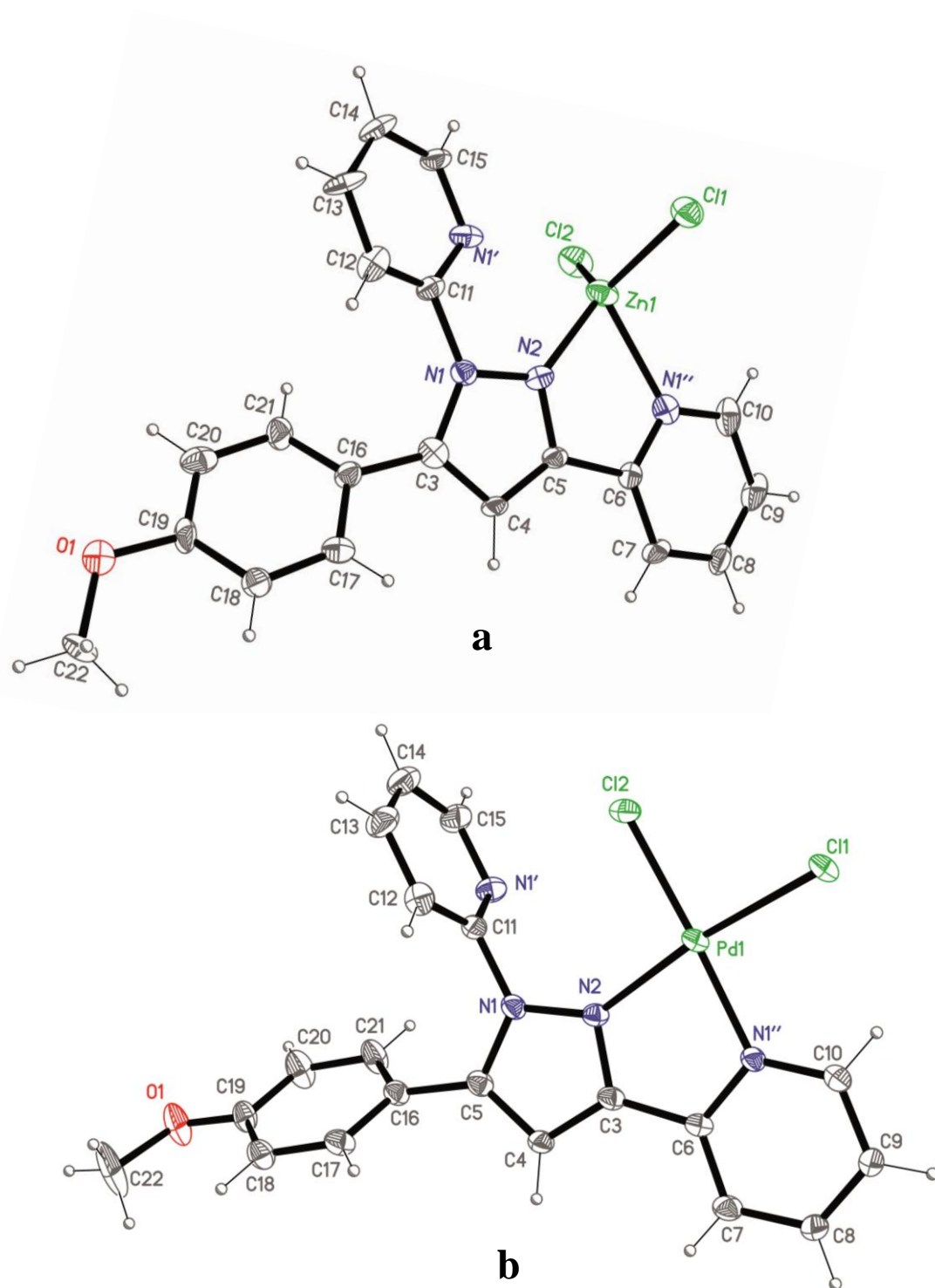
### 4.2.1. Estructuras cristalinas de $[\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ (**64**), $[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**69**) y $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**74**)

Con objeto de determinar la geometría molecular que presentan estos compuestos a efectos de determinar su influencia en las propiedades cristal líquido, se realizaron intentos de cristalización de las diferentes especies dirigidos hacia la obtención de cristales adecuados para el análisis mediante difracción de rayos X de monocristal.

Así, se lograron cristales de las especies  $[\text{MCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$  (M=Zn y Pd) (**64**, **69**) y  $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})]_2$  (**74**) por difusión lenta de vapores de hexano en disoluciones de los respectivos compuestos en diclorometano. Indicar que para los derivados de Zn y Pd no fue posible obtener cristales de calidad adecuada de compuestos portadores de cadenas largas.

Debido a que las estructuras de los derivados **64** y **69** muestran rasgos similares, los resultados se discuten conjuntamente. Estos compuestos cristalizan en el sistema monoclinico (grupos espaciales  $P2_1 / c$  y  $C2 / c$ ), como solvatos de hexano y diclorometano, respectivamente.

Las tablas 4.2 y 4.3 recogen las distancias y ángulos de enlace seleccionados (ángulos diedros y de torsión) y en la figura 4.2a y b aparecen las representaciones ORTEP de las correspondientes estructuras moleculares.



**Fig. 4.2** Representaciones ORTEP de a)  $[\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$  (**64**) y b)  $[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**69**) con el 20% de probabilidad. Las moléculas de disolvente han sido omitidas por claridad.

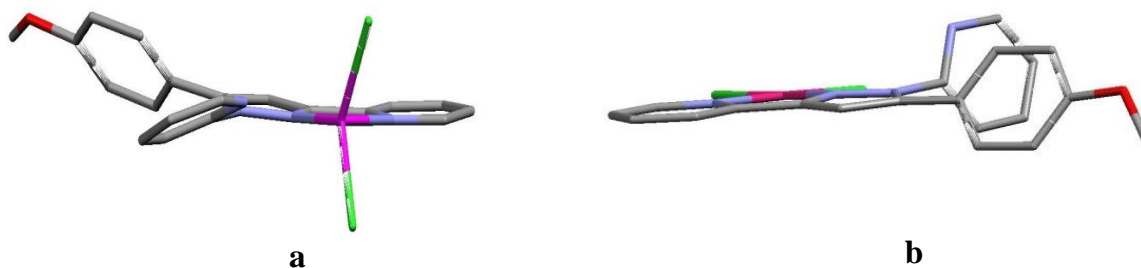
**Tabla 4.2** Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados del compuesto  $[\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})] \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$  (**64**)

<b>Zn – N2</b>	1.997(8)	<b>N2 – Zn – N1''</b>	74.0(3)
<b>Zn – N1''</b>	2.263(9)	<b>N2 – Zn – Cl1</b>	117.7(2)
<b>Zn – Cl1</b>	2.205(3)	<b>N2 – Zn – Cl2</b>	122.7(2)
<b>Zn – Cl2</b>	2.209(3)	<b>N2 – Zn – N1'</b>	67.3(3)
<b>Zn ...N1'</b>	2.62(2)	<b>N1'' – Zn – Cl1</b>	106.8(2)
		<b>N1'' – Zn – Cl2</b>	100.2(2)
		<b>N1'' – Zn – N1'</b>	140.6(3)
		<b>N1' – Zn – Cl1</b>	97.5(2)
		<b>N1' – Zn – Cl2</b>	94.7(2)
		<b>Cl2 – Zn – Cl1</b>	118.4(1)

**Tabla 4.3** Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados del compuesto  $[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**69**)

<b>Pd – N2</b>	2.044(5)	<b>N2 – Pd – N1''</b>	79.4(2)
<b>Pd – N1''</b>	2.046(5)	<b>N2 – Pd – Cl2</b>	98.4(1)
<b>Pd – Cl2</b>	2.282(2)	<b>N1'' – Pd – Cl2</b>	177.3(1)
<b>Pd – Cl1</b>	2.285(2)	<b>N2 – Pd – Cl1</b>	172.6(1)
<b>Pd ... N1'</b>	4.057(2)	<b>Cl2 – Pd – Cl1</b>	88.76(6)

En ambas estructuras los ligandos presentan dos anillos piridina en las posiciones 1 y 3 del heterociclo pirazol. En los dos casos se observa que la coordinación al centro metálico originada de forma bidentada vía los átomos de nitrógeno pirazólico (N2) y piridínico (N1''). Los planos en que ambos se incluyen se encuentran girados un ángulo de 6.4(1) y 2.2(1)° para el derivado de Zn y Pd respectivamente, dando lugar a un fragmento molecular prácticamente plano. Ello se corrobora por los ángulos diedro observados entre el metalociclo formado por la coordinación del ligando (ZnN2C5C6N1'' y PdN2C3C6N1'') y los planos pirazol y piridina (valores de 1 – 3°). Por el contrario los planos del anillo piridina en posición 1 y del fenilo se desvían 46.3(1)° respecto del plano de anillo pirazol para el complejo de Zn y algo más en el complejo de Pd (70.1(1)°), eliminando la planaridad de la forma global molecular (Fig. 4.3a y b).



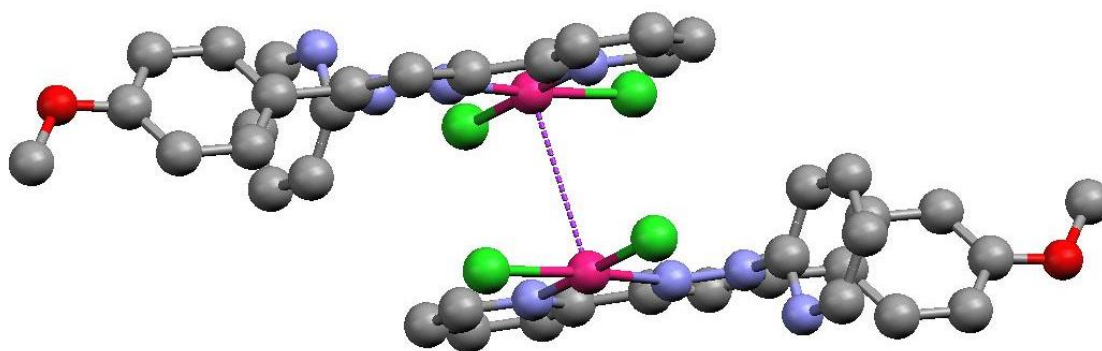
**Fig. 4.3** Vista de los complejos a)  $[\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$  (**64**) y b)  $[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$  (**69**) en la que se puede apreciar la falta de planaridad molecular en los mismos.

El complejo de Zn(II) se encuentra coordinado via dos átomos de N (procedentes del anillo piridina en posición 3 y del heterociclo pirazol) con distancias Zn – N1'' y Zn – N2 de 2.263(9) y 1.997(8) Å, respectivamente, y via dos átomos de cloro con distancias Zn – Cl1 y Zn – Cl2 de 2.205(3) y 2.209(3) Å, respectivamente. Adicionalmente se encuentra una débil interacción con el nitrógeno de la piridina en 1 (Zn – N1(2.601(8) Å)). Esta “pentacoordinación” determina una geometría alrededor del centro de Zn(II) que podría ser considerada como una bipirámide trigonal distorsionada, cuyo plano basal está descrito por el átomo de nitrógeno pirazólico y los dos átomos de Cl, mientras que las posiciones axiales están ocupadas por los nitrógenos piridínicos ( $\angle(\text{Cl}2\text{-Zn-Cl}1) = 118.4(1)^\circ$ ;  $\angle(\text{N}1''\text{-Zn-N}1') = 140.6(3)^\circ$ ).

Por el contrario, el derivado de Pd exhibe una coordinación planocuadrada producida por los dos átomos de Cl localizados en posición *cis* y dos átomos de N del ligando, dando lugar a dos distancias cortas Pd – N2 (2.044(5) Å) y Pd – N1'' (2.046(5) Å). Una distancia larga Pd – N1' (4.057(5) Å) excluye la pentacoordinación. Adicionalmente, una interacción Pd··Pd de 3.55(1) Å entre centros metálicos de moléculas vecinas determina la formación de especies diméricas (Fig. 4.4).

Estos dímeros adoptan una conformación en “Z” en la que los sustituyentes pirazólicos de cada monómero quedan orientados en *trans*. El grupo piridina no coordinado y los planos del anillo fenilo de cada monómero se giran un ángulo de  $70.1(1)^\circ$  (Fig. 4.4). Los grupos

metoxi se encuentran en una disposición prácticamente perpendicular respecto a los planos de sus grupos fenilo, con las cadenas en direcciones opuestas.

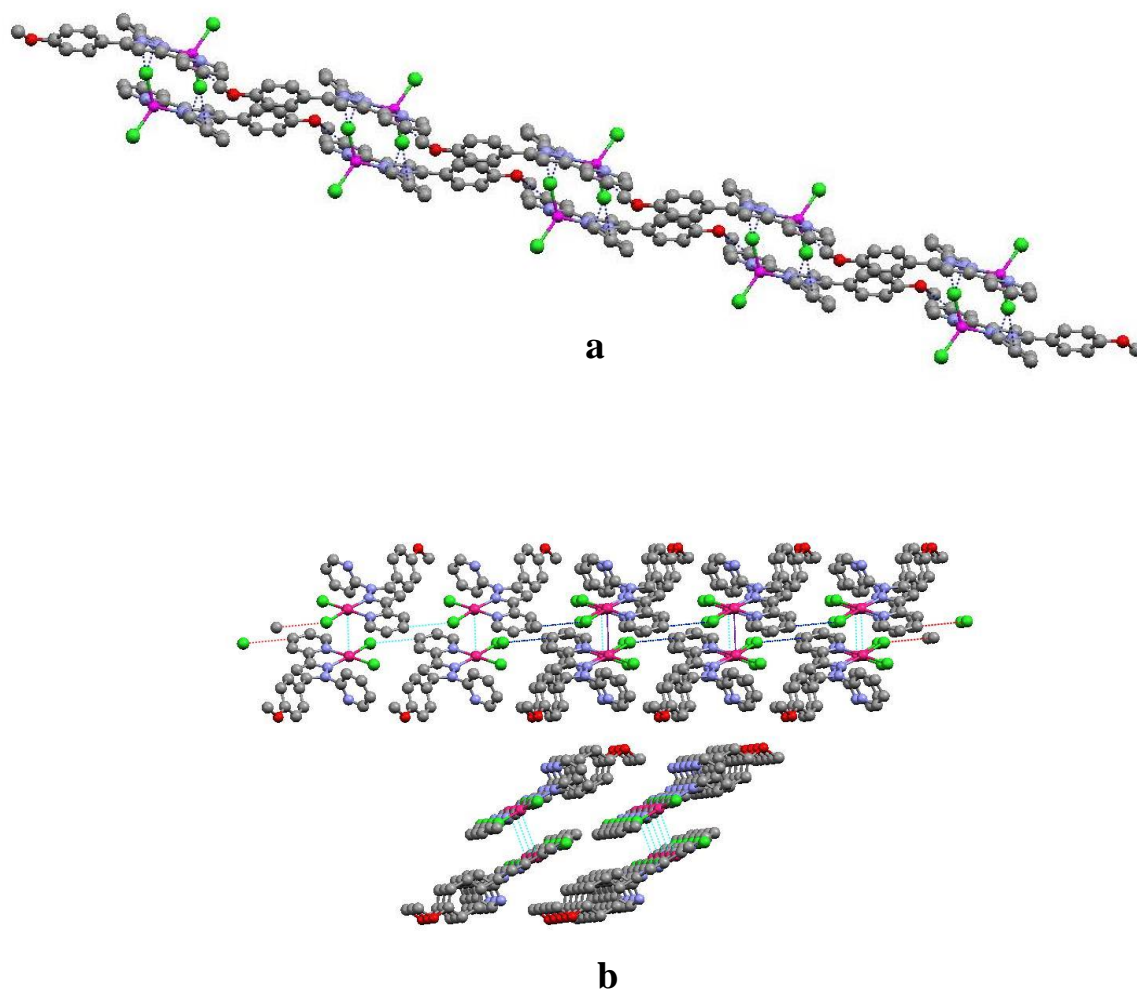


**Fig. 4.4** Dímeros de  $[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$  (**64**) definidos por interacciones Pd-Pd

La geometría molecular de este compuesto puede considerarse análoga a la encontrada para el dímero  $[\text{Ag}(\text{Hpz}^{\text{R}(14)\text{py}})_2][\text{NO}_3]_2$ .<sup>21</sup> Aunque se han descrito en la literatura varias estructuras de compuestos de Pd con un core *cis*- $\text{PdCl}_2(\text{L}^2)$  ( $\text{L}^2$ = ligando del tipo piridilpirazol),<sup>22-24</sup> desde nuestro conocimiento, este es el primer caso en que los dímeros son soportados por interacciones metal – metal.

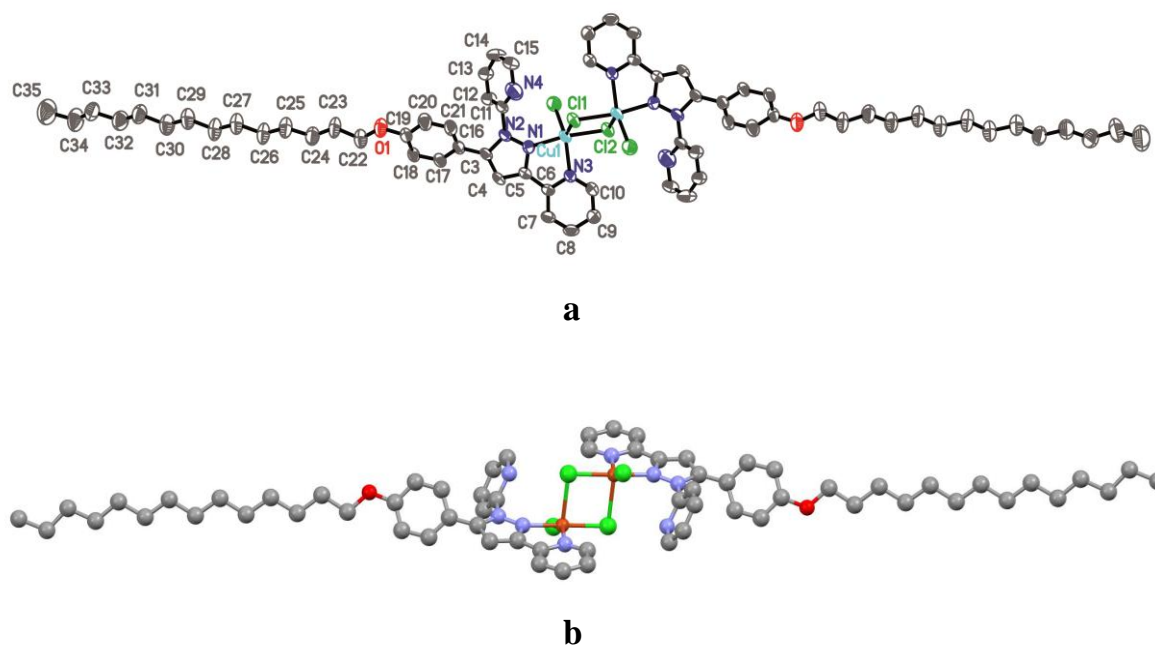
A nivel supramolecular, las unidades monoméricas o diméricas de los derivados de Zn y Pd, respectivamente se encuentran interaccionando a través de enlaces de hidrógeno débiles C-H $\cdots$ O a aproximadamente 3.4 Å, formando dobles cadenas 1D, las cuales se empaquetan a lo largo de la dirección (1 0 1) (Fig 4.5a y b).

En la especie de Pd existen débiles interacciones C-H $\cdots$ Cl de aproximadamente 3.6 Å entre las unidades diméricas que dan lugar a dos nuevas cadenas 1D que se encuentran entrecruzadas en las direcciones (1 1 0) y (-1 1 0). En ambas especies no se observan otro tipo de interacciones que permitan definir una mayor dimensionalidad estructural.



**Fig. 4.5** a) Cadenas 1D paralelas a la dirección  $(1\ 0\ 1)$  para la especie  $[ZnCl_2(pypz^{R(1)py})]$  (**64**); b) Cadenas 1D cruzadas en las direcciones  $(1\ 1\ 0)$  y  $(-1\ 1\ 0)$  para  $[PdCl_2(pypz^{R(1)py})]$  (**69**)

El compuesto de cobre  $[CuCl_2(pypz^{R(14)py})]_2$  cristaliza en el sistema triclinico (grupo  $P(-1)$ ), también como solvato de diclorometano. En este caso la especie es dimérica, la cual está soportada por la presencia de átomos de Cl puente. La unidad asimétrica está definida por un monómero  $[CuCl_2(pypz^{R(14)py})]$ , a partir del que se genera el dímero por simetría. En la figura 4.6 se muestra una representación ORTEP de la estructura, y la tabla 4.4 recoge las distancias y ángulos de enlace seleccionados.



**Fig. 4.6** a) Representación ORTEP del compuesto [CuCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(14)py</sup>)]<sub>2</sub>·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**74**). Los átomos de hidrógeno y las moléculas de diclorometano de cristalización se han suprimido por claridad. b) Representación alternativa del dímero en la que se aprecia con claridad la disposición puente de los átomos de Cu y Cl.

**Tabla 4.4** Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) de [CuCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(14)py</sup>)]<sub>2</sub>·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**74**)

Cu – N1	2.043(4)	N1 – Cu – N3	78.6(2)
Cu – N3	2.073(4)	N1 – Cu – Cl1	95.3(2)
Cu – Cl1 terminal	2.247(2)	N1 – Cu – Cl2	171.3(2)
Cu – Cl2 puente	2.282(2)	N1 – Cu – Cl2' <sup>a</sup>	90.7(2)
Cu – Cl2' <sup>a</sup>	2.653(2)	N3 – Cu – Cl1	150.9(2)
		N3 – Cu – Cl2	93.1(2)
		N3 – Cu – Cl2' <sup>a</sup>	94.6(2)
		Cl1 – Cu – Cl2	93.3(1)
		Cl1 – Cu – Cl2' <sup>a</sup>	114.1(1)
		Cl2 – Cu – Cl2' <sup>a</sup>	87.3(1)
		Cu1 – Cl2 – Cu1' <sup>a</sup>	92.7(1)

<sup>a</sup> Operación de simetría ('):  $-x, -y + 3, -z + 1$

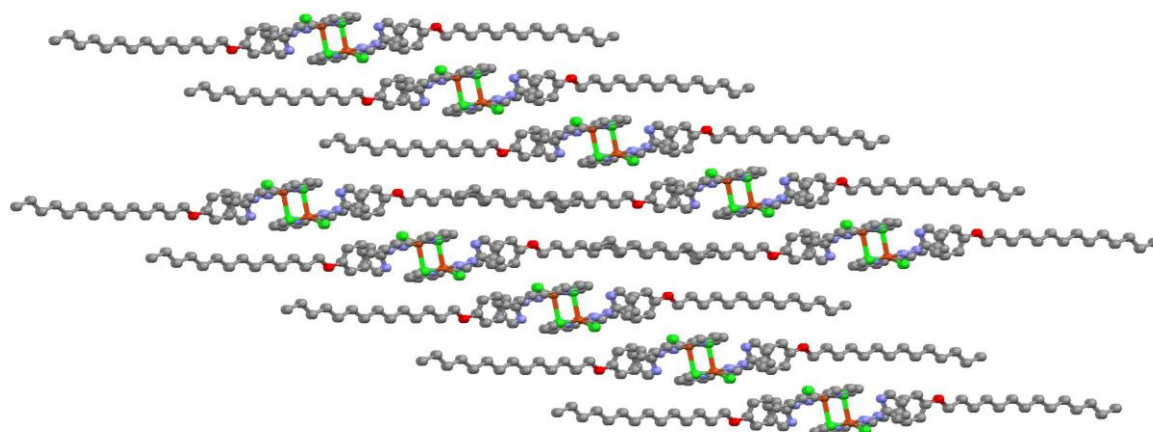
Los átomos de cobre se encuentran en un entorno de pirámide de base cuadrada distorsionada formado por un ligando  $\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}}$  coordinado bidentado, un cloro terminal y dos cloros puente. La mayor distorsión viene impuesta por el ángulo de mordedura (*bite*) del ligando que se coordina por el átomo de nitrógeno del grupo piridilo en posición 3 y el átomo de nitrógeno pirazólico ( $78.6(2)^\circ$ ).

Las distancias Cu – heteroátomo se encuentran en los rangos encontrados habitualmente. Los enlaces Cu – Npz son más cortos que los correspondientes Cu – Npy, lo que puede atribuirse a las diferencias entre ambos nitrógenos heterocíclicos. Consecuentemente el puente  $\text{Cu}_2\text{-}\mu\text{Cl}_2$  no es simétrico, ya que cada centro metálico muestra dos distancias Cu-Cl puente diferentes a  $2.282(2)$  y  $2.653(2)$  Å. El entorno pentacoordinado metálico se completa con un enlace Cu-Cl terminal que presenta una distancia de  $2.247(2)$  Å (tabla 4.4).

La unión del átomo de Cu al ligando bidentado piridilpirazol forma la base de un metalociclo plano de cinco miembros,  $\text{CuN1C5C6N3}$  (máxima desviación de  $0.08(1)$  Å para el átomo C5). El otro átomo de nitrógeno correspondiente al grupo piridina en posición 1 se encuentra a una distancia de  $3.761(6)$  Å.

El anillo pirazol es prácticamente coplanar con el grupo piridilo en posición 3 (ángulo diedro de  $8.3(2)^\circ$ ), y por lo tanto también con el metalociclo anteriormente mencionado (ángulo diedro de  $6.7(2)^\circ$ ). Sin embargo, los anillos bencénico del sustituyente en posición 5 y piridina en posición 1 están girados en relación al plano del anillo pirazol (ángulos diedros de  $49.4(2)$  y  $62.1(2)^\circ$ , respectivamente).

El empaquetamiento molecular presenta una distribución laminar, mostrando interpenetración de cadenas, si bien no se observan interacciones supramoleculares (Fig. 4.7).



**Fig. 4.7** Empaquetamiento molecular de [CuCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(14)py</sup>)]<sub>2</sub>·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**74**)

### Espectroscopías <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- y <sup>15</sup>N-RMN

Los datos de difracción de rayos X obtenidos para las especies [ZnCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(1)py</sup>)] (N,N,N), [PdCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(1)py</sup>)] (N,N) y [CuCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(14)py</sup>)]<sub>2</sub> (N,N μ-Cl) han puesto de manifiesto la versatilidad estructural de dichas especies moleculares. Con objeto de aportar nuevos conocimientos relativos a las estructuras moleculares, tanto en estado sólido como en disolución, se ha realizado un riguroso estudio de RMN multinuclear de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C y <sup>15</sup>N, en ambos estados.

En primer lugar se menciona que en el caso particular de las especies [CuCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(n)py</sup>)]<sub>2</sub> (n= 14-18) (**I-CuL5**), las señales anchas y poco definidas que se obtuvieron en los espectros de <sup>1</sup>H-RMN fueron consistentes con la esperada naturaleza paramagnética.

Por otra parte, debido a que los ligandos **L5** exhiben tres potenciales posiciones coordinativas, el objetivo de los experimentos se centró en determinar la forma en que éstas están implicadas en la coordinación en cada uno de los dos tipos restantes de compuestos estudiados (**I-ZnL5** y **I-PdL5**), tanto en estado sólido como en disolución.

En las tablas 4.5 y 4.6 se recogen los datos de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN del ligando  $\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}}$  y de los complejos  $[\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$  y  $[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$ , elegidos como ejemplos representativos de sus series, realizados en  $\text{CDCl}_3$  y  $\text{DMSO-d}_6$  y en el estado sólido (CPMAS). La información restante de  $^1\text{H}$ -RMN de los compuestos con mayores longitudes de cadena puede consultarse en la parte experimental. La asignación de los protones y carbonos ha sido realizada inequívocamente mediante experimentos bidimensionales  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ - HMQC y HMBC adicionales.

Los resultados obtenidos se exponen y analizan siguiendo el orden que se indica a continuación:

- a.  $^1\text{H}$ -RMN de **I-ZnL5** y **I-PdL5** en  $\text{CDCl}_3$ .
- b.  $^1\text{H}$ -RMN de **I-ZnL5** y **I-PdL5** en  $\text{DMSO}$ .
- c.  $^{13}\text{C}$ -RMN en disolución (**I-ZnL5** en  $\text{CDCl}_3$  y **I-PdL5** en  $\text{DMSO}$ ).
- d.  $^{13}\text{C}$ -RMN-CPMAS de **I-ZnL5** y **I-PdL5**.
- e.  $^{15}\text{N}$ -RMN de **I-ZnL5** y **I-PdL5**.

**a.  $^1\text{H}$ -RMN de **I-ZnL5** y **I-PdL5** en  $\text{CDCl}_3$**

La información más relevante que se obtiene de los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN está relacionada con los valores de los desplazamientos químicos de los protones H6' y H6'' de los grupos piridina, lo que ha permitido determinar su participación en la coordinación al centro metálico en cada caso.

**Tabla 4.5** Desplazamientos químicos (en ppm) de  $^1\text{H}$ -RMN en disolución y constantes de acoplamiento (en Hz) de  $\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}}$  (**34**),  $[\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$  (**64**) y  $[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$  (**69**).

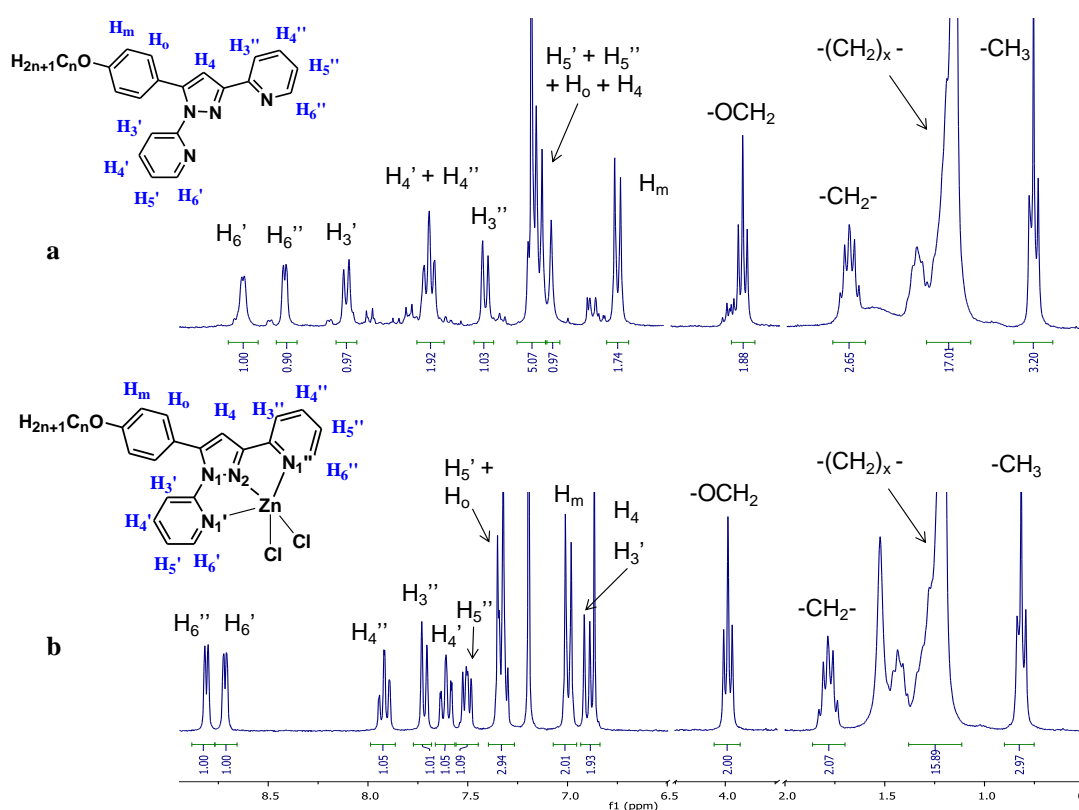
Núcleo	<b>34</b>		<b>69</b>		<b>64</b>		<b>64</b>
	DMSO- $d^6$ $8.8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$\text{CDCl}_3$	DMSO- $d^6$ (49%)	$7.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (8%)	$\text{CDCl}_3$ $2.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$\text{CDCl}_3$ $8.8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	
<b>H-4</b>	7.14 (s)	7.15 (s)	7.52 (s)	7.70 (s)	6.91 (s)	6.96 (s)	7.14 (s)
<b>H-3'</b>	8.05 (d) $^3\text{J}= 7.5$	8.16 (d) $^3\text{J}= 9.0$	8.30 (m)	8.03 (m)	7.81 (d) $^3\text{J}= 8.7$	6.97 (d) $^3\text{J}= 8.5$	8.05 (d) $^3\text{J}= 8.0$
<b>H-4'</b>	7.89 (ddd) $^3\text{J}= ^3\text{J}= 7.5$ $^4\text{J}= 1.7$	7.76 (m)	7.92 (m)	8.07 (m)	7.76 (ddd) $^3\text{J}= ^3\text{J}= 7.8$ $^4\text{J}= 1.8$	7.67 (ddd) $^3\text{J}= ^3\text{J}= 7.8$ $^4\text{J}= 1.6$	7.89 (ddd) $^3\text{J}= ^3\text{J}= 7.7$ $^4\text{J}= 1.7$
<b>H-5'</b>	7.38 (ddd) $^3\text{J}= 7.5$ $^3\text{J}= 4.5$ $^4\text{J}= 1.1$	7.26 (m)	7.69 (m)	7.75(m)	7.44* (m)	7.37 (m)	7.38 (ddd) $^3\text{J}= 6.6$ $^3\text{J}= 4.8$
<b>H-6'</b>	8.65 (d) $^3\text{J}= 4.5$	8.67 (d) $^3\text{J}= 6.0$	9.00 (d) $^3\text{J}= 5.1$	8.95 (d) $^3\text{J}= 5.6$	9.32 (d) $^3\text{J}= 5.7$	8.74 (d) $^3\text{J}= 4.2$	8.65 (d) $^3\text{J}= 4.3$
<b>H-3''</b>	7.73 (dd) $^3\text{J}= 7.7$ $^3\text{J}= 8.0$	7.50 (d) $^3\text{J}= 9.0$	7.24 (m)	7.71(m)	7.32 (d) $^3\text{J}= 7.8$	7.81 (d) $^3\text{J}= 7.8$	7.73 (d) $^3\text{J}= 8.0$
<b>H-4''</b>	8.04 (m)	7.76 (m)	8.30 (m)	8.23 (m)	8.04 (ddd) $^3\text{J}= ^3\text{J}= 7.8$ $^4\text{J}= 1.5$	7.97 (ddd) $^3\text{J}= ^3\text{J}= 7.5$ $^4\text{J}= 1.2$	8.04 (m)
<b>H-5''</b>	7.46 (ddd) $^3\text{J}= 7.2$ $^3\text{J}= 4.9$ $^4\text{J}= 0.8$	7.26 (m)	7.55 (m)	7.70 (m)	7.47* (m)	7.54 (ddd) $^3\text{J}= ^3\text{J}= 6.3$ $^4\text{J}= 1.6$	7.46 (dd) $^3\text{J}= 6.7$ $^3\text{J}= 5.0$
<b>H-6''</b>	8.39 (dd) $^3\text{J}= 4.9$ $^4\text{J}= 1.1$	8.46 (d) $^3\text{J}= 6.0$	8.51 (d) $^3\text{J}= 3.7$	8.87 (d) $^3\text{J}= 5.9$	8.62 (dd) $^3\text{J}= 5.1$ $^4\text{J}= 1.0$	8.82 (d) $^3\text{J}= 4.8$	8.39 (dd) $^3\text{J}= 4.8$ $^4\text{J}= 1.1$
<b>H-orto</b>	7.22 (d) $^3\text{J}= 8.8$	7.25 (d) $^3\text{J}= 9.0$	7.19 (d) $^3\text{J}= 8.6$	7.10 (d) $^3\text{J}= 8.8$	7.16 (d) $^3\text{J}= 9.0$	7.40 (d) $^3\text{J}= 8.7$	7.22 (d) $^3\text{J}= 8.8$
<b>H-meta</b>	6.91 (d) $^3\text{J}= 8.8$	6.85 (d) $^3\text{J}= 9.0$	6.90 (d) $^3\text{J}= 8.6$	6.86 (d) $^3\text{J}= 8.6$	6.81 (d) $^3\text{J}= 9.0$	7.04 (d) $^3\text{J}= 8.7$	6.91 (d) $^3\text{J}= 8.8$
<b>OCH3</b>	3.77 (s)	3.82 (s)	3.73 (s)	3.84 (s)	3.79 (s)	3.91 (s)	3.77 (s)

\*Estas señales pueden ser inversas

**Tabla 4.6** Desplazamientos químicos (en ppm) de  $^{13}\text{C}$ -RMN en disolución y en estado sólido y constantes de acoplamiento (en Hz) de pypz<sup>R(1)py</sup> (**34**),  $[\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R(1)py}})]$  (**64**) y  $[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R(1)py}})]$  (**69**)

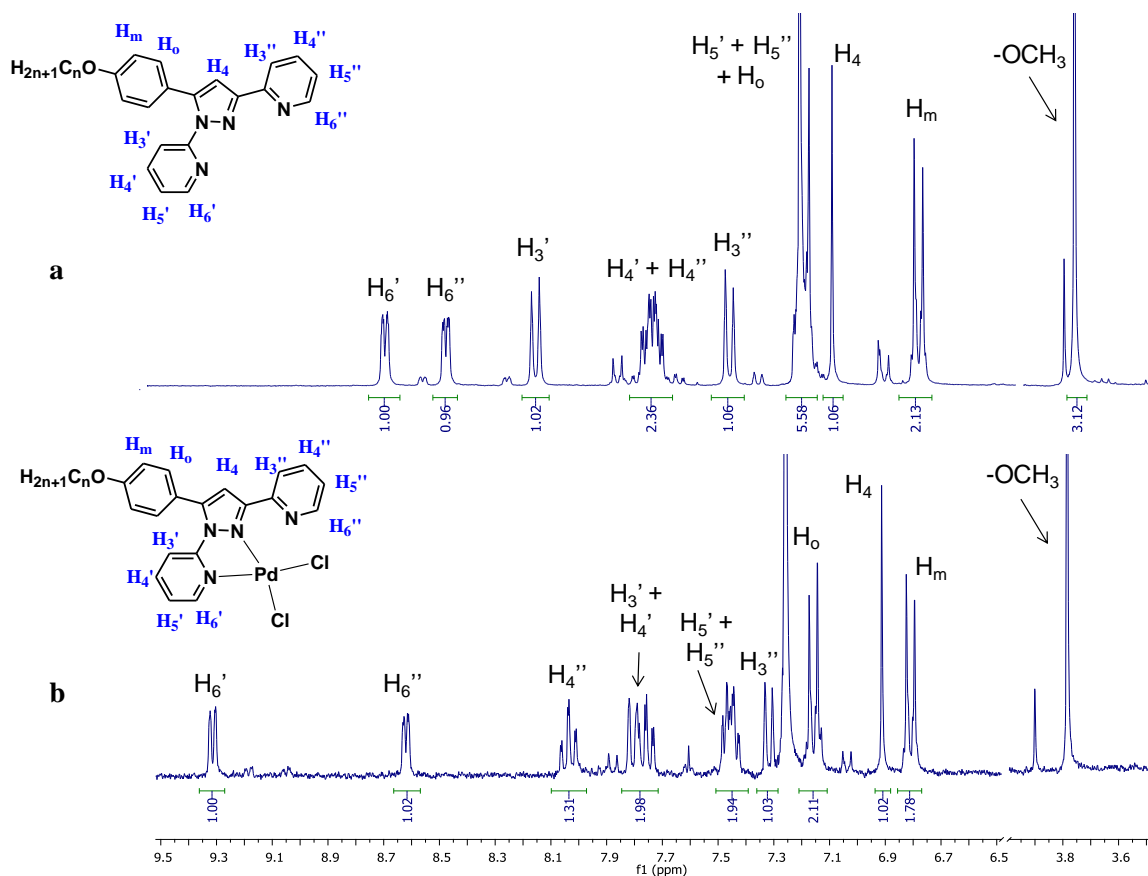
Núcleo	34 DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	34 CPMAS	69 DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> (49%) (8%)		69 CPMAS	64 CDCl <sub>3</sub>	64 CPMAS
<b>C-3</b>	151.4	152.1	149.6	152.1	150.0	147.3	146.4
<b>C-4</b>	105.7 <sup>1</sup> J= 178.7	106.1	106.2	104.9	100.2 (débil) 103.1	107.6 <sup>1</sup> J= 181.5	107.8
<b>C-5</b>	144.2	145.0	146.0	146.0	147.8	147.3	144.7
<b>C-2'</b>	150.6	150.4	149.8	151.0	153.4	147.3 <sup>3</sup> J= 9.0	144.7
<b>C-3'</b>	119.3 (br)	120.2	122.5	119.0	124.3	113.6 <sup>1</sup> J= 169.7 <sup>3</sup> J= 7.2	113.6
<b>C-4'</b>	136.4 <sup>1</sup> J= 166.3	136.7	140.7	141.9	139.2	139.7 <sup>1</sup> J= 165.6 <sup>3</sup> J= 6.4	140.1
<b>C-5'</b>	126.4 <sup>1</sup> J= 159.7 <sup>2</sup> J= 7.3	124.4	125.1	124.8	124.3	124.0 <sup>1</sup> J= 167.9 <sup>2</sup> J= <sup>2</sup> J= 6.8	124.3
<b>C-6'</b>	148.9 <sup>1</sup> J= 175.8	149.5	149.1	152.2	141.3	149.4	148.3
<b>C-2''</b>	151.7	153.1	149.6	150.4	150.0	145.1 <sup>3</sup> J= 8.4	143.1
<b>C-3''</b>	119.1 <sup>1</sup> J= 165.9 <sup>3</sup> J= 6.6	120.2	120.2	118.9	124.3	121.0 <sup>1</sup> J= 166.3 <sup>3</sup> J= 7.2	123.6
<b>C-4''</b>	138.6 <sup>1</sup> J= 165.5 <sup>3</sup> J= 6.5	139.8	138.2	140.1	137.8 (débil) 136.9 (débil)	139.4 <sup>1</sup> J= 166.4 <sup>3</sup> J= 6.0	138.2
<b>C-5''</b>	123.0 <sup>1</sup> J= 166.3 <sup>2</sup> J= <sup>2</sup> J= 7.4	123.9	125.5	124.4	124.3	126.1 <sup>1</sup> J= 167.5 <sup>2</sup> J= <sup>2</sup> J= 6.8	127.8
<b>C-6''</b>	147.7 <sup>1</sup> J= 179.7	148.8	148.1	152.1	141.3	149.8	151.9
<b>C-<i>ipso</i></b>	122.0 <sup>3</sup> J= <sup>3</sup> J= 6.8	121.6	119.7	123.0	118.9	120.0 <sup>3</sup> J= <sup>3</sup> J= 8.0	118.8
<b>C-<i>orto</i></b>	129.2 <sup>1</sup> J= 159.8 <sup>3</sup> J= 7.3	128.0	129.8 129.4	129.8	129.6 127.1 (débil)	130.6 <sup>1</sup> J= 161.0 <sup>3</sup> J= 7.5	132.5 129.1
<b>C-<i>meta</i></b>	113.2 <sup>1</sup> J= 160.8 <sup>3</sup> J= 4.6	109.4	113.6 113.5	113.9 113.3	114.8	115.0 <sup>1</sup> J= 161.5 <sup>3</sup> J= 4.5	116.1 111.7
<b>C-<i>para</i></b>	158.7	159.8	159.6	159.6	160.7	161.6	162.6
<b>OCH<sub>3</sub></b>	54.6 <sup>1</sup> J= 144.6	55.6	54.7	54.7	54.9 56.6	55.5 <sup>1</sup> J= 144.4	57.4

En primer lugar, mencionar que los compuestos  $[\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]$  (**I-ZnL5**) con  $n=1, 12-18$  los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN en  $\text{CDCl}_3$  exhibieron un patrón semejante que puede relacionarse con un tipo de complejos estructuralmente análogo. Así, en todos estos casos, se observa que el protón  $\text{H}_6''$ , que presenta los mayores valores de desplazamiento químico, aparece ligeramente desapantallado respecto al protón  $\text{H}_6'$  (Fig. 4.8). Sin embargo, la casi total equivalencia magnética entre ambas señales sugiere que ambos protones se encuentran casi igual de afectados, por lo que es apropiado considerar una coordinación tridentada del ligando en la que los dos átomos de nitrógeno se encuentren involucrados.



**Fig. 4.8** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN de a)  $\text{pypz}^{\text{R}(12)\text{py}}$  (**35**) y b)  $[\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(12)\text{py}})]$  (**65**) en  $\text{CDCl}_3$  a temperatura ambiente

En relación a los complejos  $[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]$  ( $n=1, 12-18$ ) (**I-PdL5**) en primer lugar hay que mencionar que todos ellos exhibieron un patrón de señales similar en disolución de  $\text{CDCl}_3$  (Fig. 4.9).

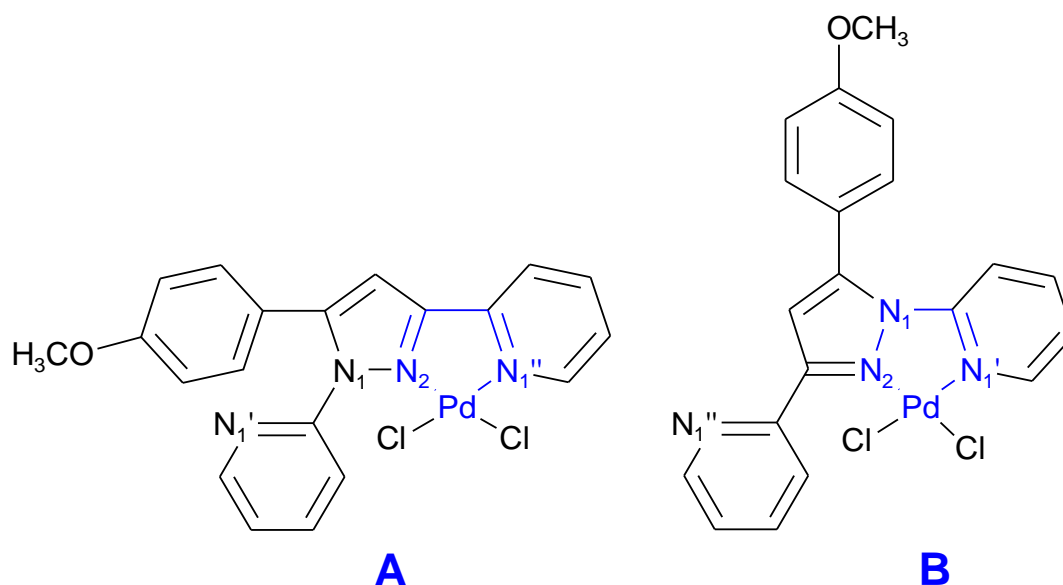


**Fig. 4.9** Espectros <sup>1</sup>H-RMN de a) pypz<sup>R(1)py</sup> (34) y b) [PdCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(1)py</sup>)] (69) en CDCl<sub>3</sub> a temperatura ambiente

Sin embargo, en estos derivados, la señal que aparece a mayores valores de  $\delta$  corresponde al protón H<sub>6</sub>' , que viene seguida de la del H<sub>6</sub>'', inversamente a lo encontrado para los compuestos relacionados de Zn (en CDCl<sub>3</sub>) mencionados antes, lo que sugiere un diferente modo coordinativo.

En base a una esperada coordinación bidentada del ligando, se pueden considerar dos isómeros N<sub>2</sub>,N<sub>1</sub>'-coordinado (isómero A) y N<sub>2</sub>,N<sub>1</sub>'-coordinado (isómero B) (Fig. 4.10).

Sin embargo, el mayor desapantallamiento observado para la señal del protón H6' está de acuerdo con la coordinación N2,N1' del isómero B.

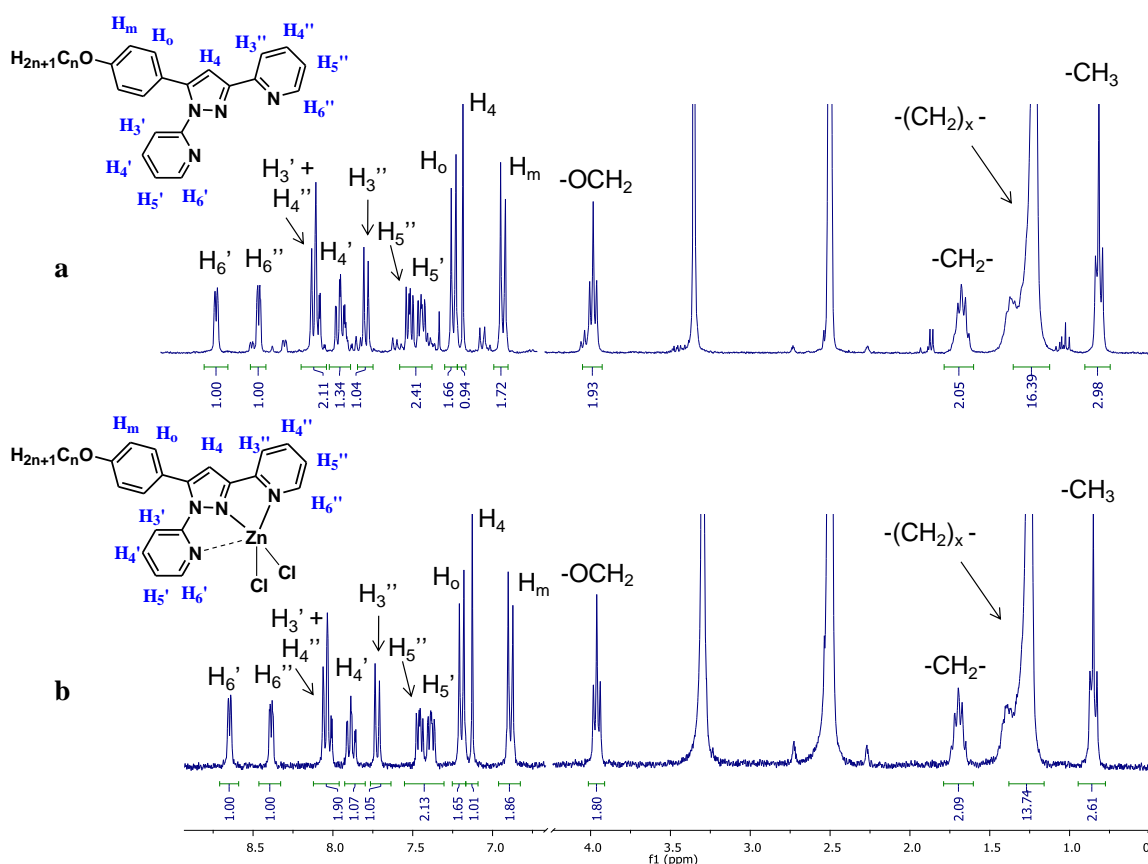


**Fig. 4.10** Isómeros de coordinación propuestos para la especie  $[PdCl_2(pypz^{R(1)py})]$  (69) en disolución.

#### b. <sup>1</sup>H-RMN de I-ZnL5 y I-PdL5 en DMSO

A efectos de completar el estudio por RMN, nuevos experimentos fueron realizados en DMSO-d<sub>6</sub>.

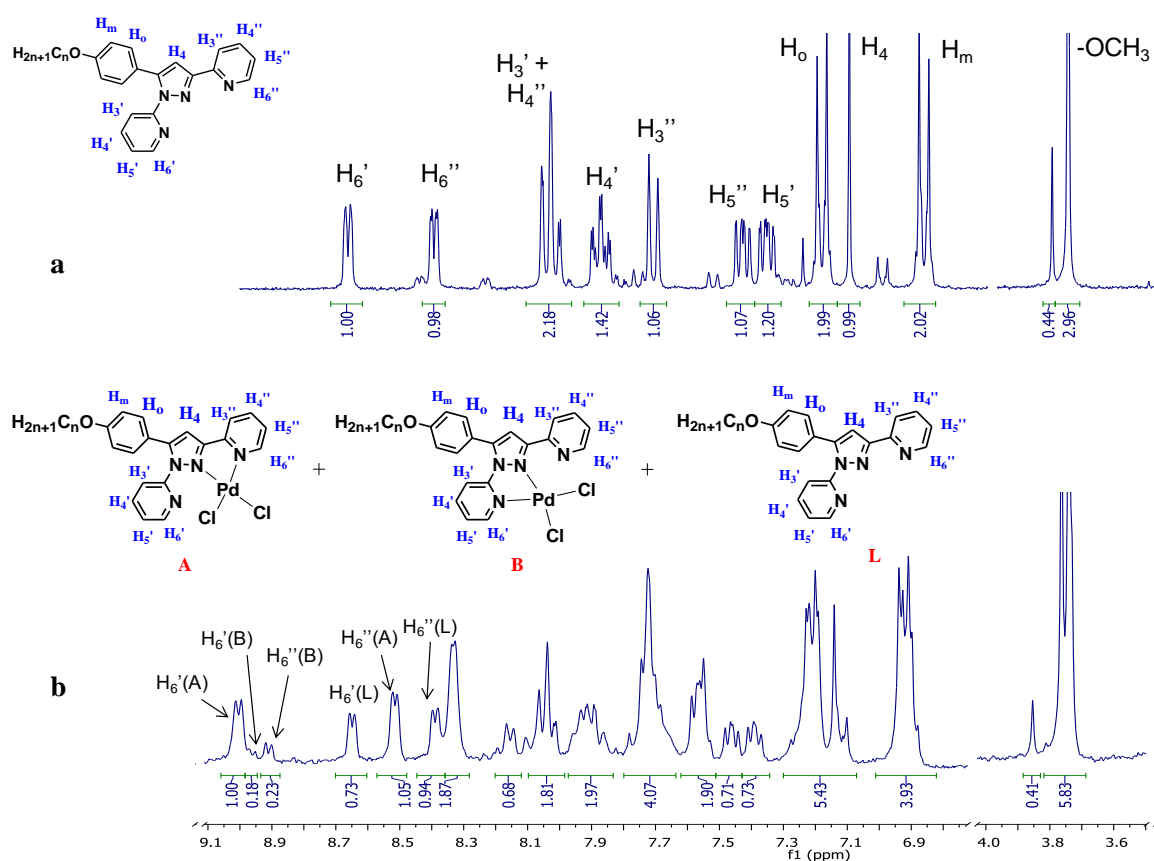
Sorprendentemente, en este disolvente los espectros de los derivados  $[ZnCl_2(pypz^{R(n)py})]$  (n=1, 12-18) (I-ZnL5) mostraron señales únicas correspondientes a los ligandos libres, lo que puso de manifiesto la disociación experimentada en este disolvente (Fig. 4.11).



**Fig. 4.11** Espectros  $^1\text{H-NMR}$  de a)  $\text{pypz}^{\text{R}(12)\text{py}}$  (36) y b)  $[\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(12)\text{py}})]$  (65) en  $\text{DMSO-d}_6$  a temperatura ambiente

Por el contrario, los espectros de los compuestos  $[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(n)\text{py}})]$  ( $n=1, 12-18$ ) (**I-PdL5**) (ver parte experimental) mostraron una elevada complejidad, presentando varias señales para cada tipo de protón, que en algunos casos aparecen solapadas. En particular, para  $[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$  (69) (Fig. 4.12) se observan claramente seis señales, tres de ellas asignadas al protón  $\text{H}_6''$  y otras tres al  $\text{H}_6'$  (tabla 4.5). Las tres señales de cada compuesto son asignadas a los isómeros A y B y al ligando libre y se encontraron en dicha mezcla en una relación 49-8-43%, respectivamente. La presencia de ligando libre indicó, de nuevo, cierta degradación de los compuestos en  $\text{DMSO-d}_6$ .

La relación de isómeros A / B es también dependiente de la longitud de la cadena alquímica, siendo en todos los casos mayor la proporción del isómero A (tabla 4.7).



**Fig. 4.12** Espectros <sup>1</sup>H-RMN de a) pypz<sup>R(1)py</sup> (34) y b) [PdCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(1)py</sup>)] (69) en DMSO-d<sub>6</sub> a temperatura ambiente. En este segundo caso sólo se muestra (para mayor claridad) la asignación correspondiente a los protones H<sub>6</sub> de las tres especies (isómeros “A”, “B” y ligando libre “L”) presentes en el equilibrio.

La evidente presencia de mezcla de isómeros y ligando de los compuestos **I-PdL5** en DMSO-d<sub>6</sub> abrió nuevas incógnitas relacionadas con la posible evolución de la misma al modificar factores como el tiempo o la temperatura.

### **-Evolución con el tiempo**

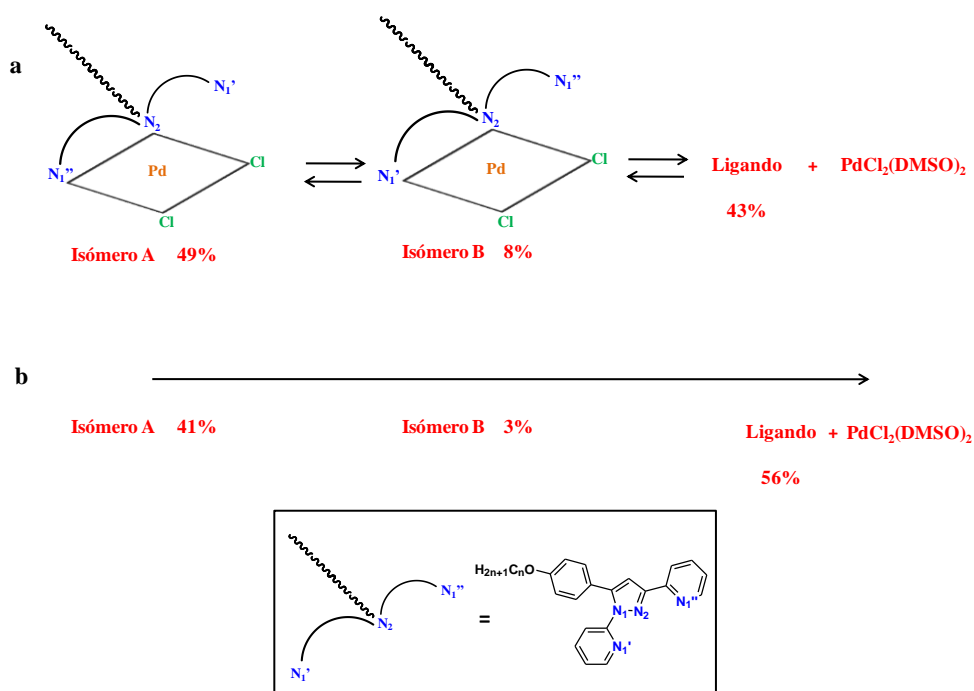
Los espectros de **I-PdL5** registrados en DMSO-d<sub>6</sub> después de una semana desde la preparación de la disolución mostraron un incremento de intensidad en las señales de ligando libre **L5**, así como una disminución de las de ambos isómeros A y B (tabla 4.7).

**Tabla 4.7** Variación de la proporción de isómeros de los complejos **I-PdL<sub>5</sub>** (**69-72**) en función de la longitud de la cadena y el tiempo

n	Muestras registradas instantáneamente en DMSO-d <sup>6</sup>			
	[ ] / M	% Isómero A <sup>a</sup>	% Isómero B <sup>a</sup>	% Ligando <sup>a</sup>
1	7.3 · 10 <sup>-3</sup>	49	8	43
12	1.5 · 10 <sup>-2</sup>	55	13	32
14	1.6 · 10 <sup>-2</sup>	63	11	25
16	1.6 · 10 <sup>-2</sup>	68	11	21
Muestras registradas después de 7 días en DMSO-d <sup>6</sup>				
1	7.3 · 10 <sup>-3</sup>	41	3	56
12	1.5 · 10 <sup>-2</sup>	46	6	48
14	1.6 · 10 <sup>-2</sup>	51	7	42
16	1.6 · 10 <sup>-2</sup>	57	9	34

<sup>a</sup> % en función de la relación de intensidades encontrada por <sup>1</sup>H-RMN en DMSO-d<sub>6</sub>

Este resultado puede explicarse al considerar que ya desde el inicio existe un equilibrio entre las especies A, B y ligando (Fig. 4.13a). Sin embargo, los isómeros A y B deben ser de baja estabilidad, por lo que con el tiempo se experimenta un desplazamiento de los equilibrios que conduce a un aumento de la concentración del ligando libre en la mezcla, procedente de su liberación por parte de ambos isómeros (Fig. 4.13b).



**Fig. 4.13** Equilibrio propuesto para **69** entre los isómeros de coordinación A y B y el ligando libre en disoluciones de DMSO-d<sub>6</sub> a) recién preparadas; b) transcurridos 7 días.

### *-Evolución con la temperatura*

Se han registrado también espectros de  $[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$  (**69**) a distintas temperaturas en el intervalo 25-95 °C (Fig. 4.14). El análisis de los resultados permite establecer que a 65 °C se produce la coalescencia de las señales, lo que es especialmente visible en los protones aromáticos H6' y H6'' de ambos isómeros. Esto pone de manifiesto que a partir de 65 °C debe existir un equilibrio muy rápido entre las especies A y B que explicaría la existencia de señales promedio anisocronas, anchas y poco definidas.

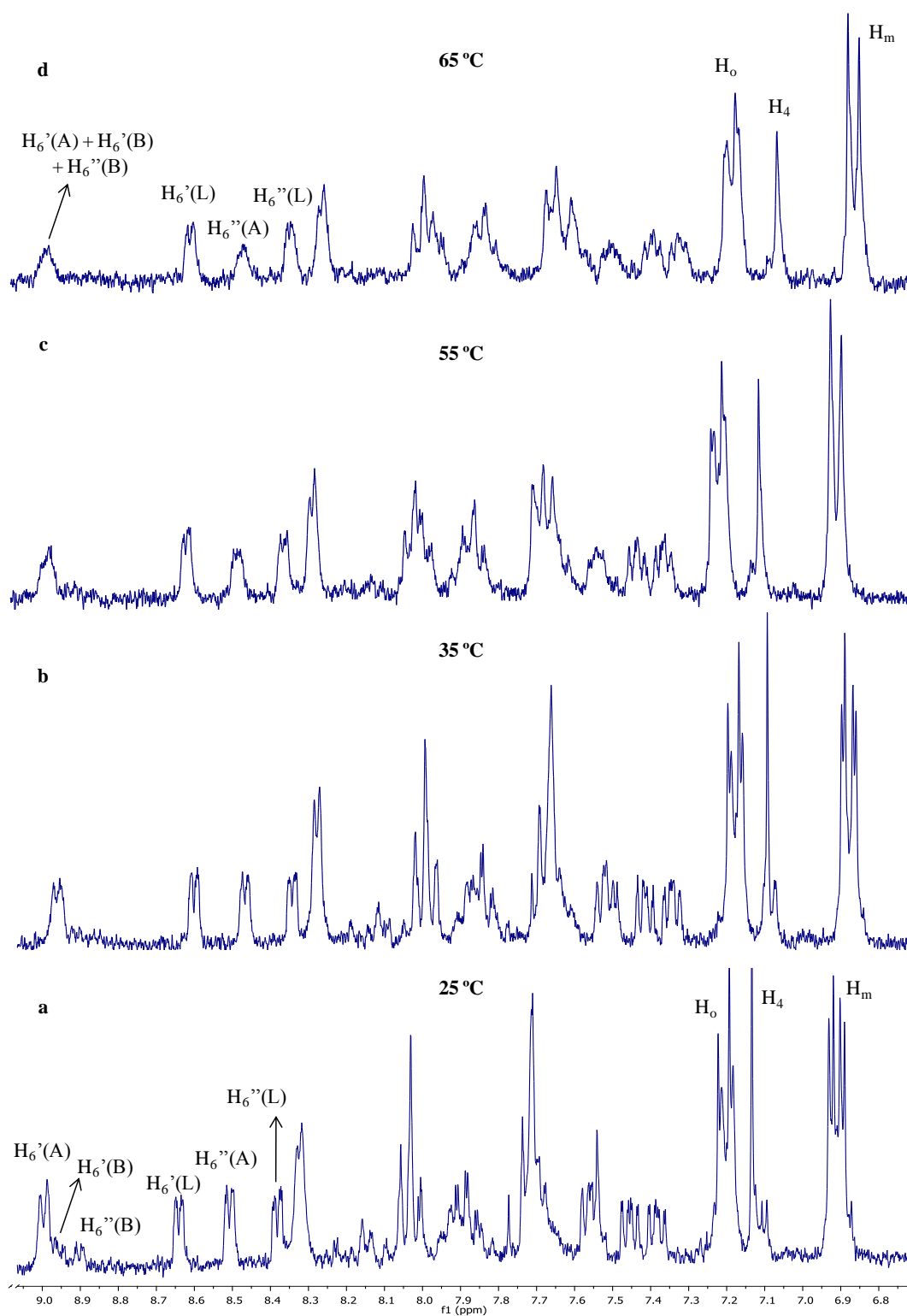
### **c. $^{13}\text{C}$ -RMN en disolución ( $\text{I-ZnL5}$ en $\text{CDCl}_3$ y $\text{I-PdL5}$ en DMSO)**

La información aportada por los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de los ejemplos representativos  $[\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$  (**64**) en  $\text{CDCl}_3$  y  $[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$  (**69**) en  $\text{DMSO-d}_6$  es coherente con la de los respectivos espectros de  $^1\text{H}$ -RMN comentados anteriormente. Así, en el primer caso, la casi total coincidencia en desplazamiento químico de las señales a 149.4 (C6') y 149.8 (C6'') ppm corrobora la existencia de una única especie con una coordinación tridentada N1',N2,N1''- del ligando. Por el contrario, la aparición de dos señales para cada tipo de carbono apoya la presencia de los dos isómeros A y B en  $\text{DMSO-d}_6$ .

### **d. $^{13}\text{C}$ -RMN-CPMAS de $\text{I-ZnL5}$ y $\text{I-PdL5}$**

Un bloque adicional del estudio de estos complejos fue determinado por los resultados de sus espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN en estado sólido ( $^{13}\text{C}$ -RMN-CPMAS) (tabla 4.6).

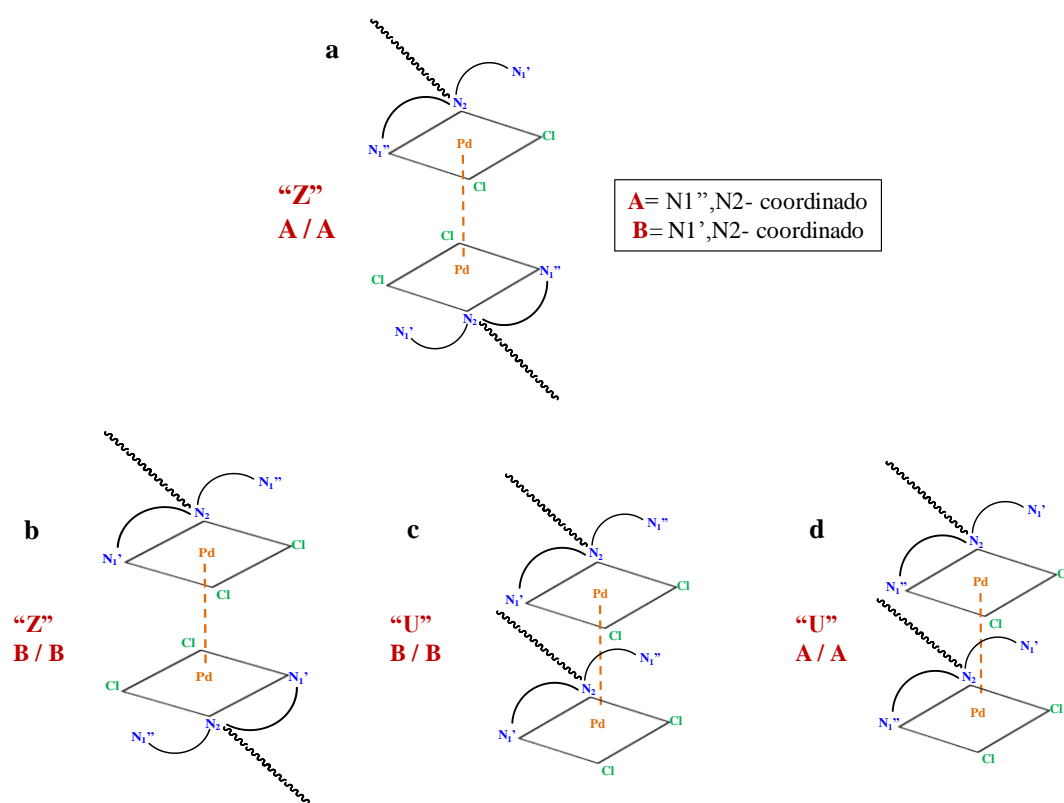
En el caso de **64**, la existencia de señales únicas para cada tipo de carbono junto con el notable desapantallamiento del C6'' (151.9 ppm) respecto al C6' (148.3 ppm) son indicativas de una única especie con el ligando coordinado N2,N1''-, en acuerdo con lo establecido a través de su estructura cristalina.



**Fig. 4.14** Evolución de los espectros de  $^1\text{H-NMR}$  de  $[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$  (69) en  $\text{DMSO-d}_6$  registrados a temperatura variable a a) 25 °C, b) 35 °C, c) 55 °C y d) 65 °C.

Por el contrario, el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN-CPMAS de **69** muestra duplicidad de varias señales para alguno de los carbonos, lo que sugiere la presencia de dos isómeros. Este hecho resulta sorprendente, especialmente si consideramos que la estructura cristalina del mencionado derivado evidenció un único compuesto dinuclear con conformación en “Z” (Fig. 4.15a), en el que el ligando estaba N2,N1’’-coordinado.

Para justificar este hecho, es posible pensar que, junto al mencionado conformero “Z”, puedan existir otras formas, con igual o distinta conformación (“Z” o “U”) o igual o diferente forma coordinativa del ligando (Fig. 4.15b, c y d), pero que no hayan sido aisladas por cristalización.<sup>25-27</sup> Bajo esta consideración, se propone que la presencia de dos isómeros binucleares en estado sólido está de acuerdo con los resultados antes mencionados.



**Fig. 4.15** Posibles isómeros binucleares a y b) con forma de “Z”; c y d) con forma de “U” sugeridos para la especie **69** en estado sólido. La especificación (A / A) o (B / B) hace referencia a la coordinación del ligando en cada una de las unidades monoméricas, análogo a la de los isómeros “A” o “B” encontrados en disolución de DMSO- $d_6$  para la misma especie.

En síntesis, dos isómeros binucleares son detectados en estado sólido por  $^{13}\text{C}$ -RMN-CPMAS para el complejo **69**, aunque sólo se pudieron lograr cristales de uno de ellos con forma “Z” y coordinación A / A.

Sin embargo, en base a esta propuesta, en principio resultó difícil interpretar el comportamiento en disolución de  $\text{CDCl}_3$  del mencionado complejo **69**, para el que se había evidenciado un único isómero mononuclear “B” ( $\text{N1}',\text{N2}$ -coordinado) (apdo. 4.2.1.). La interpretación a este hecho implica considerar los siguientes aspectos:

La estructura cristalina de **69** justificaba la existencia de una especie dimérica en la que dos entidades mononucleares interaccionan por enlace Pd-Pd (Fig. 4.4). Cada una de ellas, sin embargo, responde a la forma coordinativa del isómero A. Bajo la lógica hipótesis de que dicho dímero experimenta la ruptura de esta débil interacción Pd-Pd en disolución, los dos fragmentos formados serían del tipo A (coordinación  $\text{N1}',\text{N2}$ -). Consecuentemente, sólo la transformación de las unidades A en B podría justificar el mencionado resultado. Dicho cambio puede ser fácilmente argumentado a través de la formación de una especie intermedia pentacoordinada tipo bipirámide trigonal que evolucionaría a una planocuadrada diferente a la inicial, mediante un mecanismo análogo a la pseudorrotación de Berry, en el que se produce un rápido intercambio entre ligandos axiales y ecuatoriales de la especie (Fig. 4.16a).

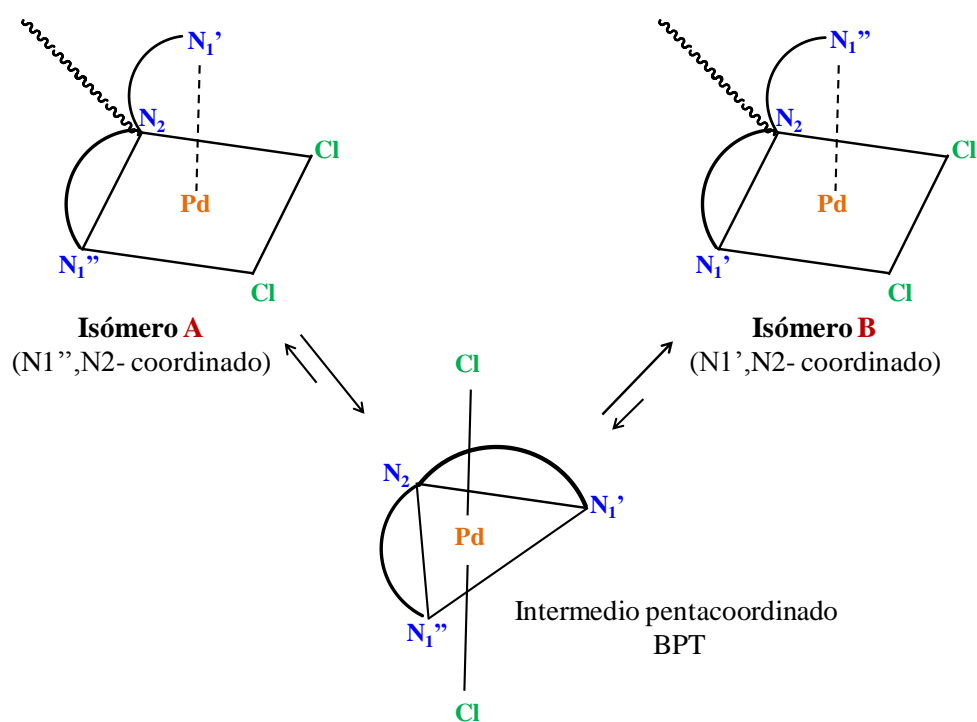


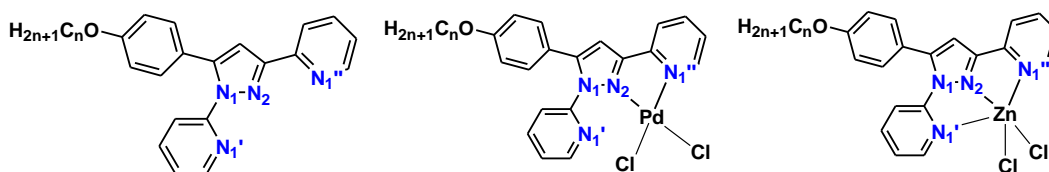
Fig. 4.16 Mecanismo propuestos para **69** en disolución de  $\text{CDCl}_3$

e.  $^{15}\text{N}$ -RMN de **I-ZnL5** y **I-PdL5**

Para confirmar las propuestas establecidas acerca de las formas coordinativas de los ligandos en los compuestos de las series **I-ZnL5** y **I-PdL5**, también se han registrado espectros de  $^{15}\text{N}$ -RMN en disolución de  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-d}_6$  y en estado sólido de los compuestos  $[\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$  (**64**) y  $[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$  (**69**), así como los del ligando precursor  $\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}}$  (**34**), seleccionados como ejemplos representativos.

En la tabla 4.8 se recogen los valores de  $\delta_{\text{N}}$  encontrados para cada una de las tres especies seleccionadas.

**Tabla 4.8** Desplazamientos químicos (en ppm) de  $^{15}\text{N}$ -RMN en disolución y en estado sólido de  $\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}}$  (**34**),  $[\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$  (**64**) y  $[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$  (**69**)



Núcleo	$\text{L}^{\text{b}}$		$[\text{PdCl}_2(\text{L})]^{\text{c}}$		$[\text{PdCl}_2(\text{L})]^{\text{c}}$	$[\text{ZnCl}_2(\text{L})]^{\text{d}}$	$[\text{ZnCl}_2(\text{L})]^{\text{d}}$
	DMSO- $d_6$	CPMAS	DMSO- $d_6$ A	DMSO- $d_6$ B	CPMAS Z y U	$\text{CDCl}_3$	CPMAS
N-1	-162.4	-164.7	-163.2	-170.9	-162.7	-171.3	-172.0
N-2	-104.8	-83.4	a	a	-159.7	-132.7	-132.0
N-1'	-76.2	-81.0	a	-169.7	-62.0 -65.0	-105.8	-100.1
N-1''	-79.6	-67.8	-154.7	a	-159.7	-106.3	-107.8

<sup>a</sup> Valores no detectados; <sup>b</sup> $\text{L} = \text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}}$ ; <sup>c</sup> $[\text{PdCl}_2(\text{L})] = [\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$ ; <sup>d</sup> $[\text{ZnCl}_2(\text{L})] = [\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$

#### $^{15}\text{N}$ -RMN de $\text{I-PdL}_5$ en disolución de DMSO y en estado sólido (CPMAS)

El compuesto de Pd (**69**) en DMSO- $d_6$  presenta dos pares de señales a -163.2 (N1) y a -154.7 (N1'') ppm, y a -170.9 (N1) y a -169.7 (N1') ppm asignadas a los isómeros A y B, respectivamente. La existencia de dos señales para N1 garantiza la presencia de ambos isómeros.

Fue destacable el hecho de que los mayores desplazamientos por coordinación los presentaron los nitrógenos piridínicos coordinados al centro metálico ( $\Delta\delta\text{N1}' = -93.5$  para el isómero A y  $\Delta\delta\text{N1}'' = -75.1$  para el isómero B). Por el contrario, las señales asignadas a los nitrógenos N1, no implicados en la coordinación, no se desplazan significativamente respecto a las del ligando libre, si bien la ligera variación encontrada para el N1 del isómero B es justificable puesto que en éste forma parte del metalociclo generado en la coordinación (tabla 4.8).

En el estado sólido, el mencionado complejo de Pd (**69**) exhibió dos señales correspondientes al N1' a -62.0 y a -65.0 ppm, lo que en principio puede ser atribuido a dos de las formas conformacionales binucleares propuestas a partir de  $^{13}\text{C}$ -RMN-CPMAS

(tabla 4.8). Los valores de los desplazamientos químicos de estas señales son próximos a los del ligando libre (-81.0 ppm), lo que apoya que dicho átomo de nitrógeno (N1') no debe estar implicado en la coordinación al centro metálico en ninguno de los dos casos. Por el contrario, los desplazamientos por coordinación de los nitrógenos N2 y N1'' (-76.3 y -91.9 ppm, respectivamente) son significativamente representativos de la participación de estos átomos en la coordinación al centro metálico. En consecuencia, los dos confórmeros son consistentes con formas A / A en "Z" y "U" que incluyen siempre una coordinación N1'',N2- (Fig. 4.15a y d, respectivamente)

### <sup>15</sup>N-RMN de I-ZnL5 en disolución de CDCl<sub>3</sub> y en estado sólido (CPMAS)

El derivado [ZnCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(1)py</sup>)] (**64**) exhibe en CDCl<sub>3</sub> una señal única para el N1 a -171.3 ppm, lo que está de acuerdo con la presencia de una única especie. Las señales resultantes a  $\delta_N = -132.7$ , -105.8 y a -106.3 ppm se asignan a los átomos N2, N1' y N1'' respectivamente (tabla 4.8). Los valores de  $\delta_N$  de N1' y N1'' indican la interacción de ambos con el centro de Zn. Dicha especie debe exhibir, por tanto, una coordinación tridentada N,N,N-, lo que está de acuerdo con los datos proporcionados por <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN en disolución.

En estado sólido los resultados obtenidos de nuevo son consistentes con la presencia de una única forma en que los átomos de nitrógeno N2 y N1'' son coordinados al centro metálico, que completa su entorno con la interacción a través de N1'.

Así, los desplazamientos por coordinación de N2 y N1'' presentan valores de 49 y 40 ppm, mientras que este efecto no es tan evidente para el nitrógeno N1' (19 ppm).

En resumen, los estudios de  $^{15}\text{N}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN CPMAS permiten confirmar que el compuesto **69** presenta, en estado sólido, dos estereoisómeros binucleares “Z” y “U” en los que el ligando es bidentadamente coordinado a través de los átomos N2 y N1’’. En disolución de DMSO- $d_6$ , la duplicidad de señales encontrada para N1 y las señales únicas encontradas para N1’ y N1’’ están de acuerdo con la presencia de dos isómeros de coordinación A y B, lo que también es consistente con los resultados obtenidos mediante  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN en DMSO- $d_6$ .

Por el contrario, una única especie es determinada para  $[\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$  (**64**), tanto en estado sólido como en disolución. En el primer caso, estudios de  $^{15}\text{N}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN CPMAS determinan que la coordinación del ligando se produce a través de los átomos N2 y N1’’ manteniendo el N1’ implicado a través de una cierta interacción. Sin embargo, en disolución se observa que los tres nitrógenos son coordinados al centro metálico, lo que es apoyado mediante  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN en  $\text{CDCl}_3$ .

### 4.3. Comportamiento térmico de los complejos $[MCl_2(pypz^{R(n)py})]$ (M= Zn, Pd; n= 1, 12-18) y $[CuCl_2(pypz^{R(n)py})]_2$ (n= 14-18)

Se ha realizado el estudio térmico de los nuevos complejos pertenecientes a las series  $[MCl_2(pypz^{R(n)py})]$  (M= Zn, Pd; n= 1, 12-18) (series **I-ZnL5** y **I-PdL5**) y  $[CuCl_2(pypz^{R(n)py})]_2$  (R(n)=  $C_6H_4OC_nH_{2n+1}$ ) (serie **I-CuL5**) por las habituales y mencionadas técnicas de MOP, DSC y S-DRX, lo que ha permitido establecer que sólo los compuestos **I-CuL5** fueron materiales cristal líquido.

#### Microscopía óptica de luz polarizada

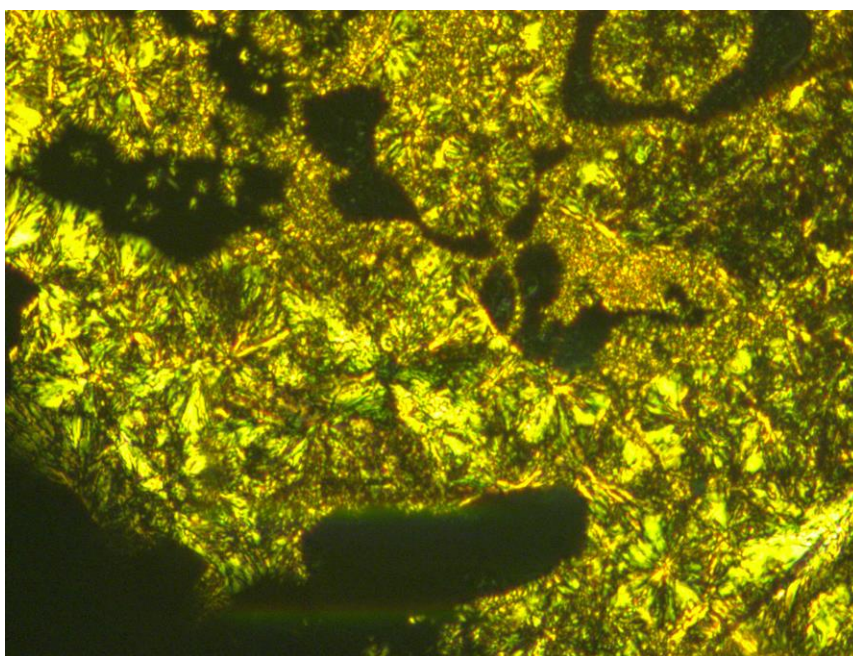
Ninguno de los derivados pertenecientes a las series **I-ZnL5** y **I-PdL5** exhibieron comportamiento mesomórfico, fundiendo directamente desde el sólido hasta el líquido isotrópico a 184, 161, 156, 155 °C en el caso de los derivados **I-ZnL5** con n= 12, 14, 16 y 18, respectivamente, y a 198, 199, 182, 196 °C para los derivados **I-PdL5**.

Por el contrario, la coordinación de estos ligandos  $pypz^{R(n)py}$  (n= 14-18) (**L5**) (que recordemos son no mesomórficos) al fragmento  $CuCl_2$  ha permitido lograr cristales líquidos de composición  $[CuCl_2(pypz^{R(n)py})]_2$  (**I-CuL5**), los cuales presentan mesomorfismo calamítico enantiotrópico. En consecuencia, los resultados obtenidos indican la influencia del fragmento metálico a efectos de inducir mesomorfismo en los complejos.

Las mesofases esmécticas de estos complejos de Cu(II) son de apariencia viscosa, movilidad limitada y textura no identificada (Fig. 4.17). No obstante, aunque no bien definidos, parecen observarse dominios cónico focales y zonas homeotrópicas, así como cierta textura granular, lo que sugiere que se trata, probablemente, de una mesofase esméctica ordenada.

Estas mesofases se forman muy lentamente y presentan un rango de estabilidad bajo siendo seguidas, de manera prácticamente simultánea, por la isotropización (en el proceso de calentamiento) y cristalización (en el enfriamiento) (tabla 4.9).

Así, el derivado con  $n=14$  presentó una transformación a  $157\text{ }^{\circ}\text{C}$  seguida de la formación de la mesofase a  $174\text{ }^{\circ}\text{C}$  que aclara a  $177\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En el enfriamiento desde el isotropo, la formación de dicha mesofase se observa a  $158\text{ }^{\circ}\text{C}$ , seguida de una casi simultánea cristalización. Sin embargo, el rango del mesomorfismo se expande al incrementar la longitud de la cadena. Así, los derivados portadores de cadenas más largas ( $n=16$  y  $18$ ), dieron lugar al proceso de fusión a  $146$  ( $n=16$ ) y  $145\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $n=18$ ), seguida de la isotropización a  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  (en el primer caso) y a  $165\text{ }^{\circ}\text{C}$  (en el segundo). La formación de la mesofases se observa de nuevo en el enfriamiento a  $152\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $n=16$ ) y  $169\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $n=18$ ), seguidas casi simultáneamente de la cristalización.



**Fig. 4.17** Microfotografía de las mesofases observadas en  $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})]_2$  (**74**) a  $158\text{ }^{\circ}\text{C}$  en el enfriamiento

#### Calorimetría diferencial de barrido

Se han registrado los termogramas de DSC de los compuestos  $\text{I-CuL5}$ . Los datos térmicos y termodinámicos se recogen en la tabla 4.9 y fueron consistentes con el comportamiento observado por MOP antes mencionado.

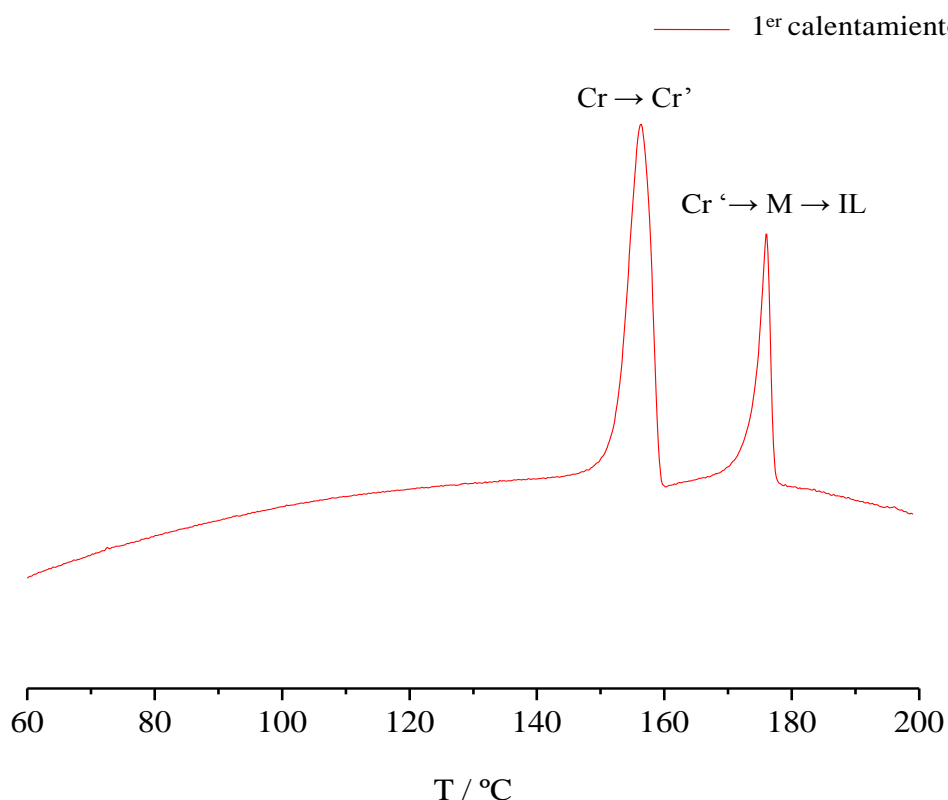
**Tabla 4.9** Transiciones de fase y sus datos térmicos y termodinámicos para los compuestos  $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]_2$  ( $\text{R}(\text{n}) = \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_n\text{H}_{2\text{n}+1}$ ,  $n = 14-18$ ) (**I-CuL5**) (**74-76**)

Serie	n		Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> / °C	ΔH / kJmol <sup>-1</sup>
<b>I-CuL5</b>	<b>14</b>	<b>74</b>	Cr-Cr'	156.3	82.0
			Cr'-M	174-180 <sup>e</sup>	32.9
			M-IL	174-180 <sup>d,e</sup>	32.9
			IL-M	158 <sup>c,e</sup>	
			M-Cr	158 <sup>c,e</sup>	
	<b>16</b>	<b>75</b>	Cr'-M	130-150	69.7
			M-IL	150-170 <sup>d</sup>	11.8
			IL-M	152 <sup>c,e</sup>	
			M-Cr	152 <sup>c,e</sup>	
	<b>18</b>	<b>76</b>	Cr-Cr'	129.3	13.6
			Cr'-Cr''	136.4	-77.8
			Cr''-M	145-165 <sup>e</sup>	114.5
			M-IL	145-165 <sup>d,e</sup>	114.5
			IL-M	169 <sup>c,e</sup>	
			M-Cr	169 <sup>c,e</sup>	

<sup>a</sup>Cr, Cr', Cr'' = fases sólidas, M= mesofase esméctica ordenada, IL= líquido isotrópico.  
<sup>b</sup>Pico de DSC. <sup>c</sup>Observado por MOP. <sup>d</sup>Descomposición. <sup>e</sup>Procesos solapados.

El termograma de DSC del compuesto con  $n = 14$  (**74**) (Fig. 4.18) presenta dos picos endotérmicos en el calentamiento. El primero, a 156.3 °C, puede asignarse a una transición sólido-sólido, mientras que el segundo, a 176.1 °C implica los procesos solapados Cr'-M + M-IL.

Para el compuesto con  $n = 16$  (**75**) se presenta un patrón semejante en el calentamiento, con dos picos asignados a las transiciones Cr-M y M-IL.



**Fig. 4.18** Termograma de la especie  $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})]_2$

Por último, el derivado de mayor longitud de cadena ( $n=18$ ) (**76**) muestra un termograma con tres picos en el calentamiento. El primero a  $129.3\text{ °C}$  corresponde a un proceso endotérmico relacionado con una transición sólido-sólido ( $\text{Cr}-\text{Cr}'$ ). Este segundo sólido parece transformarse en otro más estable ( $\text{Cr}''$ ) a través de un proceso exotérmico a  $136\text{ °C}$ . El último pico entre  $145\text{-}165\text{ °C}$  es ancho e intenso y se asigna a los procesos solapados de fusión y clearing ( $\text{Cr}''-\text{M} + \text{M}-\text{IL}$ ).

Por otra parte, dada la observada descomposición que presentan todos los derivados a temperaturas próximas al clearing, se puede explicar que no se detecten picos correspondientes a transiciones de fase en el enfriamiento.

**Difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable**

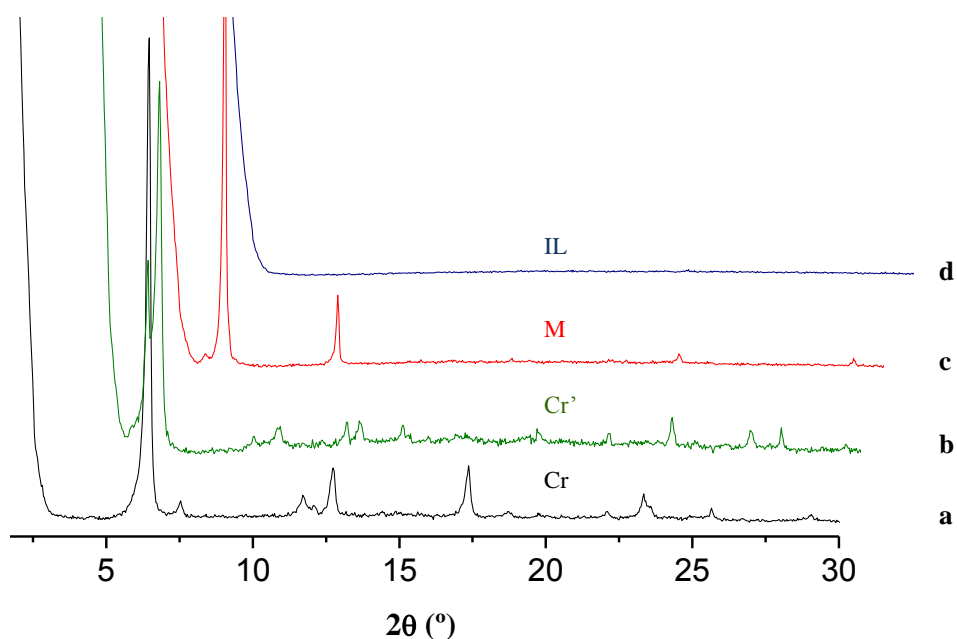
Con objeto de dar nuevas aportaciones para el reconocimiento de las mesofases, se han realizado de medidas de difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable de los tres derivados de la serie **I-CuL5**. Los resultados se presentan en la tabla 4.10.

**Tabla 4.10** Datos de difracción de rayos X de las especies  $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})]_2$  (**74**),  $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{py}})]_2$  (**75**) y  $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(18)\text{py}})]_2$  (**76**) registrados en el primer ciclo de calentamiento a temperaturas a las que ha sido probada la existencia de la mesofase.

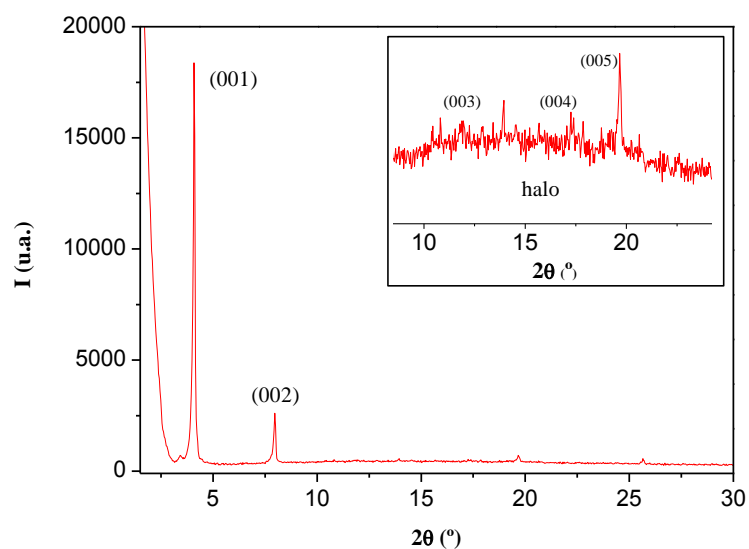
Compuesto	T / °C	2θ / °	$d_{\text{obs}}^1 / \text{Å}$	$d_{\text{cal}}^1 / \text{Å}$	$[hkl]^2$	Parámetro de red / Å
<b>74</b>	174	4.1	21.6	21.6	(001)	c = 21.6
		8.0	11.1	10.8	(002)	
		11.9	7.4	7.2	(003)	
		17.5	5.1	5.4	(004)	
		19.7	4.5	4.3	(005)	
		16	5.5	-	halo	
<b>75</b>	148	3.8	23.5	23.5	(001)	c = 23.5
		7.5	11.8	11.7	(002)	
		20	4.4	-	halo	
<b>76</b>	155	3.3	26.6	26.6	(001)	c = 26.6
		6.6	13.3	13.3	(002)	
		16	5.5	-	halo	

<sup>1</sup> $d_{\text{obs}}$  y  $d_{\text{cal}}$  son los espaciados observado y calculado. <sup>2</sup>  $[hkl]$  son los índices de Miller de las reflexiones.

La figura 4.19 muestra los difractogramas de  $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})]_2$  (**74**) a diferentes temperaturas en el calentamiento. Los difractogramas a 25 y 160 °C son consistentes con la presencia de sólidos estructuralmente diferentes, mientras que aquel a 190 °C es ya representativo de un líquido isotrópico. Sin embargo, a 174 °C el difractograma muestra dos intensas reflexiones a  $2\theta = 4.1$  y  $8.0$  ° con una relación de espaciados 1 : 1/2 que indican una ordenación de tipo esméctico. Estas reflexiones vienen acompañadas por otras más débiles en la región comprendida entre  $2\theta = 11.9$ - $19.7$  ° que guardan respecto a la primera una relación de espaciados 1/3 : 1/4 : 1/5 (Fig. 4.20), lo que pone de manifiesto la existencia de orden a largo alcance en esta mesofase.



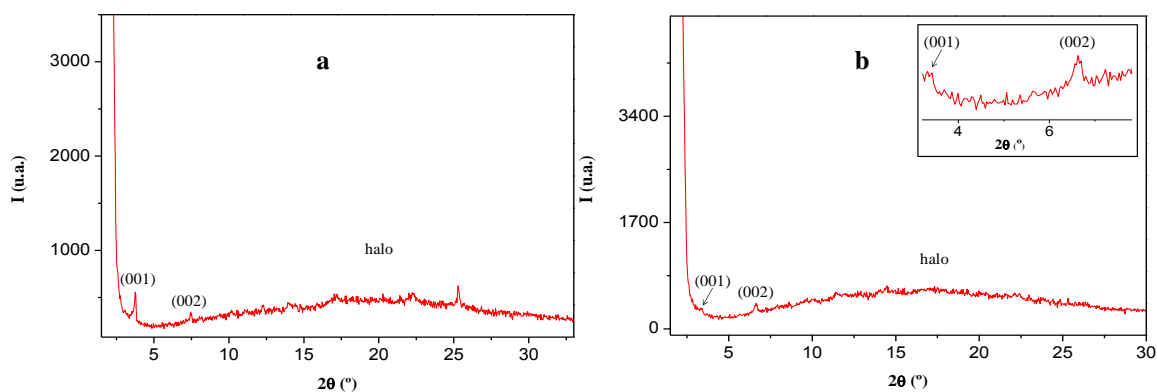
**Fig. 4.19** Difractogramas de rayos X de **74** registrados a a) 25 °C, b) 160 °C, c) 174 °C y d) 190 °C



**Fig. 4.20** Difractograma de (**74**) registrado a 174 °C en el calentamiento.

Los difractogramas de **75** (Fig. 4.21a) y **76** (Fig. 4.21b), registrados a 148 y 155 °C, respectivamente, también están de acuerdo con su asignación como correspondientes a mesofases de naturaleza esméctica. En el primero aparecen dos reflexiones a  $2\theta = 3.8$  y  $7.5$  ° con una relación de espaciados en la red recíproca de  $1 : 1/2$ , que pueden indexarse como

las dos primeras de una red lamelar. Asimismo, en el difractograma a 155 °C de la especie con 18 átomos de C en la cadena alquílica, también se observan dos reflexiones a  $2\theta = 3.3$  y  $6.6^\circ$  con la misma relación de espaciados.



**Fig. 4.21** Difractogramas de a) **75** registrado a 148 °C y b) **76** a 155 °C en el calentamiento.

En los tres casos comentados los difractogramas a 174, 148 y 155 °C presentan un halo a ángulos medios relacionado con el orden fluido de las cadenas en el estado mesomórfico (tabla 4.10).

El estudio térmico de los compuestos  $[\text{MCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(n)\text{py}})]_2$  evidenció que únicamente los derivados de Cu resultaron ser especies líquido-cristalinas.

En  $[\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$  (**64**) y  $[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$  (**69**), el core ampliamente voluminoso (también esperado en especies de cadena larga), determinado por la notoria distorsión de la planaridad, conduce a una relación anisométrica longitud/anchura molecular que resulta inadecuada para alcanzar la ordenación supramolecular de las mesofases. Por el contrario, la estructura de rayos X de  $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})]_2$  (**74**) muestra que la presencia de dímeros a través de átomos de cloro puente favorece una mayor elongación de las moléculas, que se distribuyen en capas, presentando cierto grado de interpenetración de cadenas. La información proporcionada por la estructura cristalina de esta especie está de acuerdo con la naturaleza esméctica de las mesofases encontradas que se estabilizan con el incremento la longitud de cadena.

#### 4.4. Estudio y caracterización fotofísica de los complejos $[MCl_2(pypz^{R(n)py})]$ ( $M= Zn, Pd; n= 1, 12-18$ )

Se ha realizado la caracterización fotofísica y el estudio de las propiedades fotoluminiscentes de los complejos  $[ZnCl_2(pypz^{R(18)py})]$  y  $[PdCl_2(pypz^{R(18)py})]$ , así como del ligando precursor  $pypz^{R(18)py}$ , seleccionados como ejemplos representativos de sus familias **I-ZnL5** y **I-PdL5** y **L5**, respectivamente. Para ello se han registrado los espectros de absorción, emisión y excitación en estado sólido y en disolución de  $CH_2Cl_2$  (ca.  $1-5 \cdot 10^{-6}$  M) a 298 K. Asimismo, a efectos de evaluar el efecto de la longitud de la cadena en las propiedades fotofísicas, también se han recogido los datos relativos al derivado de Zn de cadena más corta ( $n= 12$ ) y del correspondiente ligando  $pypz^{R(12)py}$ . Los rendimientos cuánticos de luminiscencia se determinaron mediante la utilización de 2-aminopiridina en ácido sulfúrico (0.1 M) como referencia para la caracterización de los ligandos y sulfato de quinina en ácido sulfúrico (0.5 M) para la de los compuestos.

Los datos obtenidos se recogen en la tabla 4.11 y en las Figs. 4.23-4.25 se presentan los espectros de tres de estas especies.

**Tabla 4.11** Máximos de absorción ( $\lambda_{abs}^{max}$ ) y emisión ( $\lambda_{em}^{max}$ ), ( $\lambda_{em}^{sólido}$ ) en nm, coeficientes de absorptividad molar ( $\epsilon$ ) en  $L^3 mol^{-1} cm^{-1}$ , y rendimientos cuánticos de fluorescencia ( $\Phi_F$ ) de los compuestos objeto de estudio en disolución de diclorometano y en estado sólido a 298K

Compuesto	$\lambda_{abs}^{max} (\epsilon / 10^4)^a$	$\lambda_{em}^{max} a$	$\Delta\lambda^b$	$\Phi_F^c$	$\lambda_{em}^{sólido,a}$
$pypz^{R(12)py}$	252 (2.8), 286 (2.7)	404	118	0.03	-
$pypz^{R(18)py}$	253 (2.8), 283(2.8)	388	105	0.01	-
$[ZnCl_2(pypz^{R(12)py})]$	306 (2.5)	404	98	0.08	384
$[ZnCl_2(pypz^{R(18)py})]$	250 (2.2), 300 (1.5)	405	105	0.04	391
$[PdCl_2(pypz^{R(18)py})]$	254 (1.5), 294 (1.5)	403	109	0.002	-

<sup>a</sup> Error estimado:  $\pm 1$  nm. <sup>b</sup> Desplazamiento de Stokes. <sup>c</sup> Error estimado:  $\pm 5$  %.  
 $([pypz^{R(12)py}] = 3.00 \times 10^{-6} M; [pypz^{R(18)py}] = 3.40 \times 10^{-6} M; [ZnCl_2(pypz^{R(12)py})] = 5.00 \times 10^{-6} M; [ZnCl_2(pypz^{R(18)py})] = 3.60 \times 10^{-6} M; [PdCl_2(pypz^{R(18)py})] = 1.00 \times 10^{-6} M)$

Los resultados indican que los ligandos y compuestos de Zn(II) fueron fotoluminiscentes, propiedad que resultó más restringida en compuestos de paladio. En la figura 4.22 se

muestra una fotografía de los complejos luminiscentes del tipo  $[\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]$  ( $n=12, 14, 16$  y  $18$ ) en disolución de diclorometano a concentraciones del orden de  $10^{-5}$  M.



**Fig. 4.22** De izquierda a derecha, compuestos  $[\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]$  con  $n=12, 14, 16$  y  $18$  (**65-68**) en disolución de diclorometano ( $10^{-5}$  M).

Los espectros de absorción de los ligandos muestran una banda con dos máximos a aproximadamente 253 y 283 nm, atribuida a transiciones electrónicas del tipo  $\pi-\pi^*$  que involucran a los grupos pirazol y piridina, tal y se ha reportado para compuestos análogos.<sup>28</sup> Los complejos de Zn y Pd relacionados exhibieron también bandas anchas de absorción, ligeramente desplazadas al rojo respecto a las de los correspondientes ligandos libres.

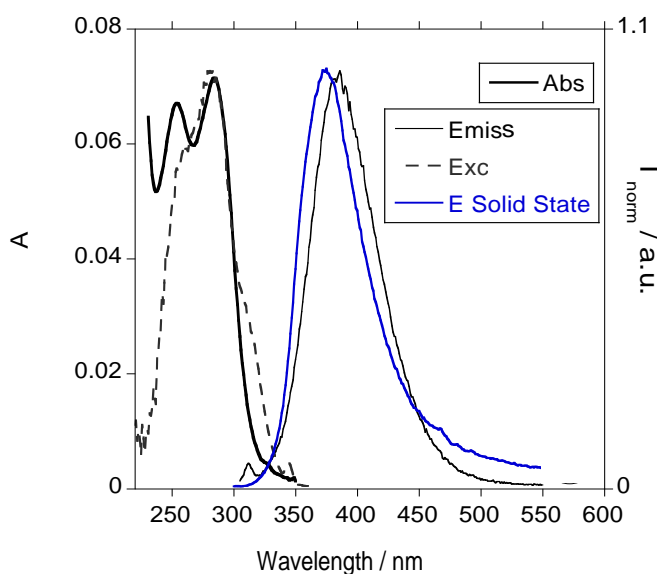
La coincidencia existente entre los espectros de absorción y excitación en todos los casos, confirma la ausencia de impurezas emisivas. Tras la excitación se observa la aparición de una banda ancha de fluorescencia, con máximos en el intervalo 388-405 que muestra un muy sutil desplazamiento hipsocrómico en el derivado de Pd en comparación con el de Zn. No se observan diferencias significativas en las bandas de emisión de los ligandos y complejos de Zn al aumentar la longitud de la cadena alquílica.

Por otro lado, destacar que los compuestos de Zn exhibieron también luminiscencia en estado sólido, mostrando máximos de emisión hipsocrómicamente desplazados respecto a los encontrados en disolución de diclorometano.

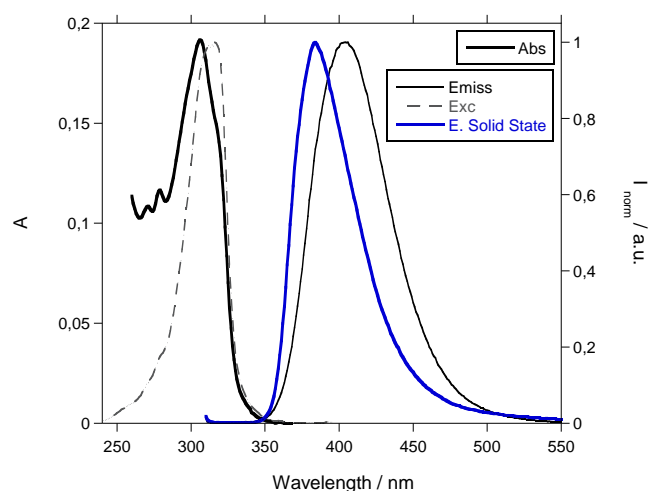
En relación con los valores del rendimiento cuántico de fluorescencia de ligandos y derivados metálicos obtenidos en disolución de diclorometano, se detecta un incremento

del mismo en los derivados de Zn (II) y una disminución en los de Pd (II) con respecto a los ligandos libres.

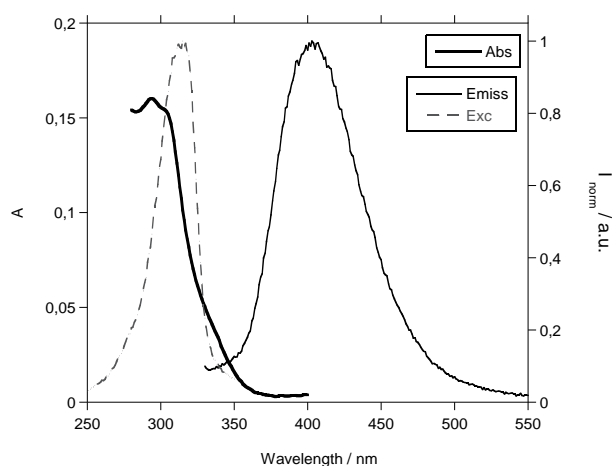
También se puede observar que este parámetro fotofísico se ve ligeramente modificado por el número de átomos de carbono presentes en la cadena alquílica, siendo el mayor valor obtenido cuando  $n=12$ . Por lo tanto, se deduce que el aumento de la extensión de la cadena alquílica conduce a una disminución de la eficiencia fluorescente de la molécula. Este hecho ha sido explicado como debido a una reducción de la movilidad de los electrones en la nube  $\pi$  del core.<sup>29</sup> Alternativamente, y de acuerdo con nuestro punto de vista, se puede considerar que este aumento de la longitud de la cadena debe contribuir a una disminución de la planaridad y, por ello, a la mencionada dificultad de movilidad de los electrones en el sistema  $\pi$ .



**Fig. 4.23** Espectros de absorción, emisión y excitación en disolución  $3.40 \times 10^{-6}$  M de diclorometano ( $\lambda_{exc} = 285$  nm,  $\lambda_{em} = 385$  nm) y emisión en estado sólido ( $\lambda_{exc} = 285$  nm) del ligando  $pypz^{R(18)py}$  a temperatura ambiente.



**Fig. 4.24** Espectros de absorción, emisión y excitación en disolución  $5.00 \times 10^{-6}$  M de diclorometano ( $\lambda_{exc} = 306$  nm,  $\lambda_{em} = 404$  nm) y emisión en estado sólido ( $\lambda_{exc} = 306$  nm) del compuesto  $[ZnCl_2(pypz^{R(12)py})]$  (**65**) a temperatura ambiente



**Fig. 4.25** Espectros de absorción, emisión y excitación en disolución  $1.00 \times 10^{-6}$  M de diclorometano ( $\lambda_{exc} = 294$  nm,  $\lambda_{em} = 403$  nm) del compuesto  $[PdCl_2(pypz^{R(18)py})]$  (**73**) a temperatura ambiente.

Como conclusión puede establecerse que los compuestos de Zn presentan los mayores rendimientos cuánticos, observándose también en éstos luminiscencia en estado sólido. Por otro lado, en los complejos de paladio se ha observado un interesante desplazamiento hacia el azul de la banda de emisión fluorescente respecto a los homólogos de Zn.

#### 4.5. Comportamiento magnético de los derivados $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]_2$ (n= 14, 16)

Se ha medido la susceptibilidad magnética entre 2 y 300 K de los compuestos  $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})]_2$  (**74**) y  $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{py}})]_2$  (**75**).

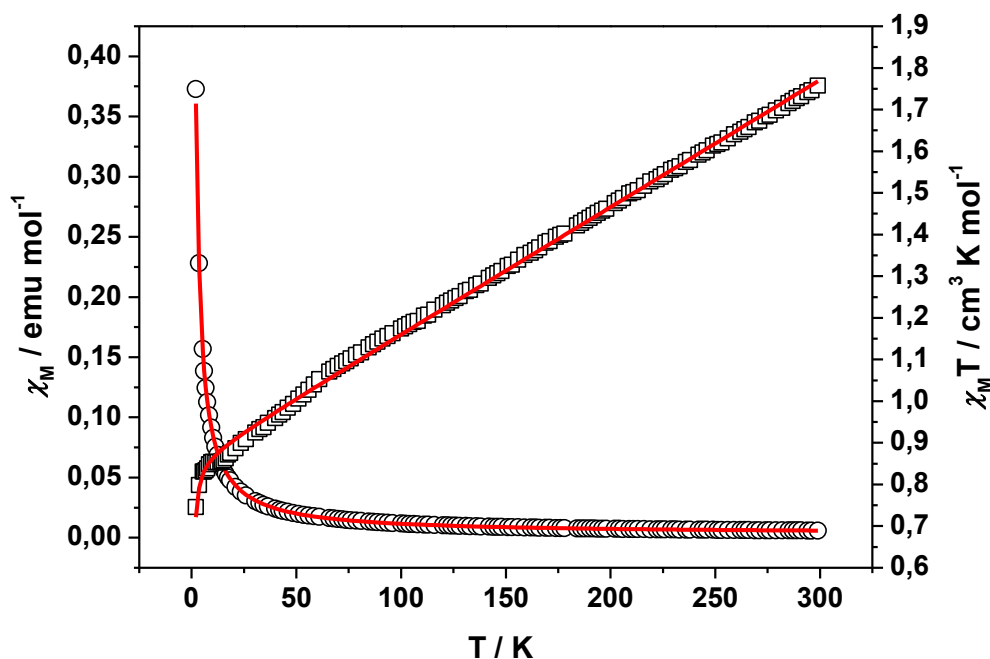
En la Fig. 4.26 se representa la variación de la susceptibilidad magnética y de  $\chi T$  frente a la temperatura para el compuesto **74**. Como puede observarse, de acuerdo con la ley de Curie, la susceptibilidad magnética crece a medida que disminuye la temperatura sin que su variación indique la existencia de fenómenos cooperativos de importancia. El valor de  $\chi T$  a temperatura ambiente es de  $1.75 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  ligeramente más alto que el corresponde a la presencia de dos spines  $S = 1/2$  por molécula y disminuye continuamente hasta  $0.75 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  a 2 K. La variación de  $\chi T$  observada es típica de un acoplamiento antiferromagnético entre espines. Teniendo en cuenta la estructura del compuesto **74** la molécula puede considerarse como un sistema de dos espines independientes  $S = 1/2$  cuya interacción magnética puede calcularse a través de la ecuación de Bleaney-Bowers<sup>30</sup> derivada del Hamiltoniano  $H = -2J_{ij}S_iS_j$  siendo  $S_i = S_j = 1/2$  y  $J_{ij}$  la constante de acoplamiento entre ellos:

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{kT} \times \frac{2e^{\frac{2J}{kT}}}{1 + 3e^{\frac{2J}{kT}}} + TIP$$

Los parámetros  $N$ ,  $g$ ,  $\mu_B$ ,  $k$ ,  $J$  y  $T$  tienen el significado habitual en magnetismo. A la ecuación de Bleaney-Bowers se le ha añadido un término adicional correspondiente al paramagnetismo independiente de la temperatura (TIP) muy habitual en compuestos de Cu(II).

Los parámetros obtenidos en el mejor ajuste son:  $g = 2.14$ ,  $J = -0.41 \text{ cm}^{-1}$ ,  $TIP = 3.05 \times 10^{-3} \text{ emu / mol}$  y  $\sigma^2 = 1.39 \times 10^{-4}$  y los valores de  $g$  y  $TIP$  son similares a los encontrados en otros compuestos de Cu(II). La calidad del ajuste ( $\sigma^2$ ) definido como  $\Sigma_i[(\chi_M T)_{\text{obs}}(i) - (\chi_M T)_{\text{calc}}(i)]^2 / \Sigma_i[(\chi_M T)_{\text{obs}}(i)]^2$  indica un buen acuerdo entre los datos experimentales y calculados. El valor del acoplamiento antiferromagnético ( $-0.41 \text{ cm}^{-1}$ ), responsable de la disminución de  $\chi T$  con la temperatura, es pequeño como cabría esperar ya que el intercambio magnético debe producirse a través de los cloro puente sin interacción directa entre los iones de Cu(II) de la molécula. Este valor de  $J$  también es

concordante con la variación observada en la susceptibilidad magnética ya que no se aprecia ningún máximo al disminuir la temperatura.



**Fig. 4.26** Representación de la variación de la susceptibilidad magnética (círculos) y de  $\chi T$  (cuadrados) frente a la temperatura del compuesto  $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})]_2$  (**74**). Las líneas rojas corresponden al ajuste realizado de acuerdo al modelo explicado en el texto.

El comportamiento magnético del compuesto  $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{py}})]_2$  (**75**) es muy similar al encontrado para el compuesto **74**. Así, el compuesto **75** presenta una constante de acoplamiento de  $-0,65 \text{ cm}^{-1}$  lo que es esperable dada la similitud de la estructura de ambos compuestos. El valor encontrado para el factor de Landé es algo elevado para el compuesto **75**, y puede ser debido a una distorsión del entorno del Cu(II). Se han observado en la literatura valores superiores a 2,3 a través de estudios de EPR en compuestos de Cu(II) en entorno de pirámide de base cuadrada con distorsión rómbica.<sup>31, 32</sup>

#### 4.6. Conclusiones

1. Se han aislado y caracterizado tres nuevas series de complejos **I-ZnL5**, **I-PdL5** y **I-CuL5** derivadas de la coordinación de los ligandos N,N,N-dadores pypz<sup>R(n)py</sup> (**L5**) a los grupos MX<sub>2</sub> (M= Zn<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup>) en una relación estequiométrica 1 / 1 (M : ligando).

La versatilidad del ligando y la naturaleza del centro metálico ha determinado la formación de distintas estereoquímicas en cada una de estas especies, cuya influencia en las propiedades fue relevante.

2. Para los compuestos de la serie **I-ZnL5** se determina, en estado sólido, un entorno de coordinación en el que los dos átomos de nitrógeno del ligando N2 y N1'' son enlazados al centro metálico, mientras que el tercer nitrógeno piridínico N1' interacciona más débilmente o a mayor distancia.

Sin embargo, en disolución el ligando es N,N,N-tricoordinado al átomo de zinc. En consecuencia, en estas especies se establece un entorno pentacoordinado en disolución o pseudo-pentacoordinado de tipo bipirámide trigonal en estado sólido.

3. La influencia del tamaño voluminoso de core en estos complejos de Zn(II), en relación con la presencia de una única cadena alquílica, parece responsable de la ausencia de mesomorfismo que se ha manifestado en todos los compuestos.

Por el contrario si funcionan como especies fotoluminiscentes tanto en disolución como en sólido, exhibiendo un notable incremento en el rendimiento cuántico de fluorescencia en relación con el del ligando.

4. En acuerdo con la esperada geometría planocuadrada del centro de Pd(II) en los compuestos de la serie **I-PdL5** el ligando se coordina de forma bidentada y con el tercer nitrógeno piridínico fuera del entorno metálico.

La estructura cristalina de la especie  $[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]$  (**69**) muestra una naturaleza dimerica de la misma formada por interacciones Pd-Pd de dos unidades mononucleares con el ligando bidentado N2,N1''-coordinado. La disposición *trans* de las cadenas en el dímero indica una forma molecular elongada tipo "Z".

Estudios de RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}$  en sólido ratifican la anterior estructura conformacional, así como la presencia de un nuevo conformero binuclear que mantiene la misma forma coordinativa del ligando sobre cada centro metálico, pero que presenta una forma molecular tipo "U" con las cadenas paralelas orientadas en el mismo sentido.

5. En disolución, la ruptura de la interacción Pd-Pd en los compuestos dimericos conlleva a especies mononucleares que dependiendo del disolvente mantienen o varían la forma de coordinación bidentada del ligando.

En DMSO se generan dos isómeros de coordinación A y B en distinta proporción, con el ligando actuando N2,N1''- o N2,N1'- respectivamente. Por el contrario, en  $\text{CDCl}_3$  únicamente es detectado el isómero B.

6. Independientemente de la longitud de la cadena alquílica, ninguno de los compuestos de Pd(II) fueron cristales líquidos.

Se considera que por efecto de la temperatura, las interacciones intermetálicas desaparecen y la anisotropía de las especies mononucleares formadas de nuevo no es idónea para dar lugar al ordenamiento en las mesofases.

7. Los complejos de Cu(II) fueron caracterizados como especies binucleares soportadas por átomos de Cl puente. Cada centro metálico exhibe un entorno de pirámide de base cuadrada formado por un cloro terminal, dos cloros puente y el ligando  $\text{pypz}^{\text{R}(n)\text{py}}$  que de nuevo se coordina bidentado a través de los átomos N2 y N1''.

Dado que el dímero se genera por simetría, las cadenas alquílicas se encuentran *trans* dirigidas y el core molecular adquiere una forma elongada. Consecuentemente, la mayor anisotropía de forma de estos compuestos fue consistente con el comportamiento cristal líquido de los mismos, que exhibieron mesomorfismo esméctico.

8. El comportamiento magnético medido para los compuestos  $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})]_2$  (**74**) y  $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(16)\text{py}})]_2$  (**75**) entre 2 y 300 K es consistente con la existencia de especies binucleares con dos espines  $S = 1/2$ , las cuales presentan un débil acoplamiento antiferromagnético que se produce a través del cloro puente.

### 4.7. Referencias

1. G. Barberio, A. Bellusci, A. Crispini, M. Ghedini, A. Golemme, P. Prus y D. Pucci, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 181.
2. D. Pucci, G. Barberio, A. Crispini, O. Francescangeli, M. Ghedini y M. La Deda, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 3649.
3. D. Pucci, G. Barberio, A. Crispini, M. Ghedini y O. Francescangeli, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2003, **395**, 325.
4. L. Y. Park y J. M. Rowe, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 1069.
5. C. K. Lee, M. J. Ling y I. J. B. Lin, *Dalton Trans.*, 2003, 4731.
6. F. Morale, R. W. Date, D. Guillon, D. W. Bruce, R. L. Finn, C. Wilson, A. J. Blake, M. Schröder y B. Donnio, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 2484.
7. E. Cavero, S. Uriel, P. Romero, J. L. Serrano y R. Giménez, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 11608.
8. M.-C. Chen, S.-C. Lee, C.-C. Ho, T.-S. Hu, G.-H. Lee y C. K. Lai, *Tetrahedron*, 2009, **65**, 9460.
9. C. Cuerva, J. A. Campo, P. Ovejero, M. R. Torres y M. Cano, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 8849.
10. P. Ovejero, M. J. Mayoral, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, P. Fernández-Tobar, M. Valián, E. Pinilla y M. R. Torres, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2008, **481**, 34.
11. R. Gimenez, A. Belen Manrique, S. Uriel, J. Barbera y J. L. Serrano, *Chem. Comm.*, 2004, 2064.
12. P. Jiang y Z. Guo, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 205.
13. L. Miozzo, A. Papagni, G. Casalbore-Miceli, P. Del Buttero, C. Girotti, M. Moret y S. Trabattoni, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 5124.
14. E. M. Nolan, J. W. Ryu, J. Jaworski, R. P. Feazell, M. Sheng y S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 15517.
15. A. J. Zuccherro, J. N. Wilson y U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 11872.
16. S. A. Hudson y P. M. Maitlis, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 861.
17. H. Tanaka, S. Tokito, Y. Taga y A. Okada, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 1999.

18. F. Morale, R. L. Finn, S. R. Collinson, A. J. Blake, C. Wilson, D. W. Bruce, D. Guillon, B. Donnio y M. Schroder, *New J. Chem.*, 2008, **32**, 297.
19. M. J. Mayoral, Ligandos mesogénicos  $\beta$ -dicetona, pirazol y pirazolilpiridina como bloques de construcción de materiales moleculares metalorgánicos/organometálicos con propiedades cristal líquido y/o luminiscentes, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2009.
20. A.-M. Giroud-Godquin y P. M. Maitlis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1991, **30**, 375.
21. P. Ovejero, E. Asensio, J. V. Heras, J. A. Campo, M. Cano, M. R. Torres, C. Núñez y C. Lodeiro, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 2107.
22. J. A. Perez, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia y J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 617.
23. M. D. Ward, J. S. Fleming, E. Psillakis, J. C. Jeffery y J. A. McCleverty, *Acta Cryst. Sect. C*, 1998, **54**, 609.
24. V. Montoya, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia y J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, 2005, **358**, 2763.
25. C. K. Lee, K.-M. Hsu, C.-H. Tsai, C. K. Lai y I. J. B. Lin, *Dalton Trans.*, 2004, 1120.
26. M. J. Mayoral, P. Ovejero, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla, M. R. Torres, C. Lodeiro y M. Cano, *Dalton Trans.*, 2008, 6912.
27. M. J. Mayoral, P. Ovejero, J. A. Campo, J. V. Heras, M. R. Torres, C. Lodeiro y M. Cano, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 2766.
28. P. Ovejero, M. J. Mayoral, M. Cano y M. C. Lagunas, *J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**, 1690.
29. K. K. Rohatgi-Mukherjee, *Fundamentals of photochemistry*, Wiley Eastern Limited, Jadavpu University, Calcuta, 1992.
30. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, Alemania, 1993.
31. B. J. Hathaway y D. E. Billing, *Coord. Chem. Rev.*, 1970, **5**, 143.
32. G. Marongiu, E. C. Lingafelter y P. Paoletti, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2763.



# 5

Metalomesógenos de Paladio con  
ligandos  $\pi$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> y coligandos  
derivados de pirazol pypz<sup>R(n)py</sup>,  
py<sup>Br</sup>pz<sup>R(n)</sup> y phpz<sup>R(n)py</sup> (R(n)=  
C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)



## 5. Metalomesógenos de Paladio con ligandos $\pi$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> y coligandos derivados de pirazol pypz<sup>R(n)py</sup>, py<sup>Br</sup>pz<sup>R(n)</sup> y phpz<sup>R(n)py</sup> (R(n)= C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)

### 5.1. Introducción, antecedentes y objetivos

En la actualidad se conoce una amplia variedad de metalomesógenos incluyendo elementos metálicos de los periodos d y f.<sup>1-5</sup>

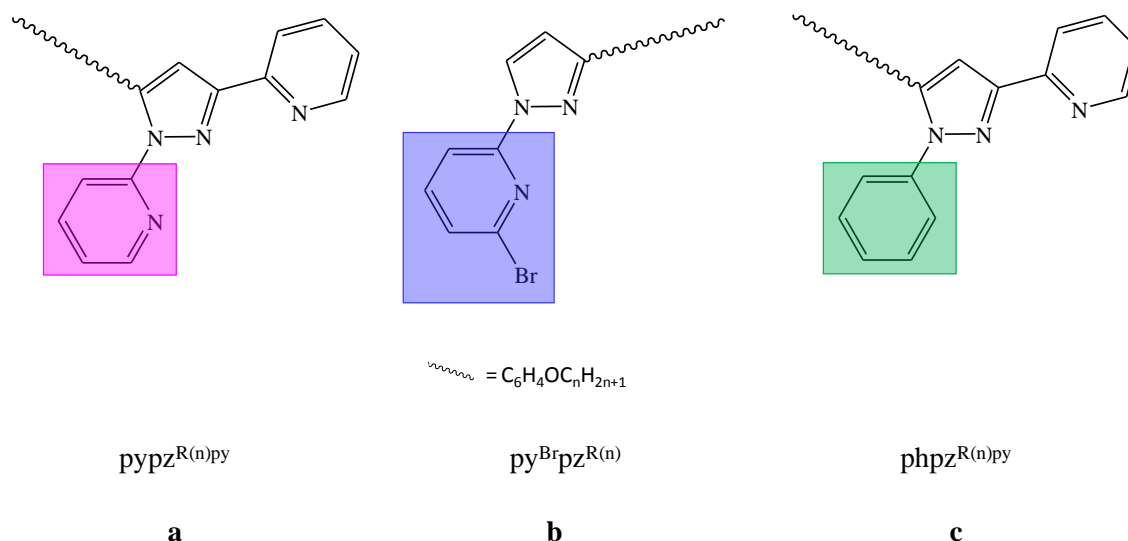
La mayoría de estos sistemas moleculares son compuestos de coordinación, mientras que un número mucho más reducido son clasificados como compuestos organometálicos.<sup>6</sup> Dentro de este último grupo, se incluyen derivados de iminas ortometaladas y azocompuestos enlazados a Mn(I), Re(I) y, particularmente, Pt(II) y Pd(II).<sup>7-11</sup> Sin embargo, existen muy pocos en donde el fragmento orgánico se coordine con una hapticidad de 2 o más átomos de carbono (con excepción de los derivados de ferroceno).<sup>12-15</sup> Entre ellos se encuentran ejemplos de complejos de Pt(II) conteniendo grupos  $\eta^2$ -alqueno,<sup>13</sup> complejos de Fe(0) conteniendo grupos  $\eta^4$ -butadieno<sup>14, 15</sup> y complejos de complejos de Cr(0) conteniendo grupos  $\eta^6$ -areno.<sup>14, 15</sup> No obstante, según nuestro conocimiento, resulta llamativa la casi total ausencia de compuestos organometálicos cristal líquido con hapticidad  $\eta^3$ - del tipo alilo-metal.

Sin embargo, dentro de nuestro grupo de investigación se ha probado que la coordinación del fragmento metálico [Pd( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>+</sup> a ligandos mesogénicos o promesogénicos relacionados al pirazol es capaz de generar materiales mesomórficos. En concreto, se han descrito complejos iónicos del tipo [Pd( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(L)][A], portadores de ligandos (L) de naturaleza N-monodentada (Hpz<sup>R(n)</sup>) o N,N-bidentada (pypz<sup>R(n)</sup> y pypz<sup>2R(n)</sup>) con diferentes contraiones (A= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> y CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), así como complejos neutros del tipo [Pd( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(pz<sup>2R(n)</sup>)]<sub>2</sub>. Todos ellos resultaron ser especies líquido-cristalinas, mostrando mesofases esmécticas en un amplio rango de temperatura.<sup>16-20</sup>

Siguiendo estos precedentes, nuestro objetivo se centró en investigar si la coordinación de los ligandos no mesomórficos descritos anteriormente pypz<sup>R(n)py</sup> (Fig. I5.1a) y py<sup>Br</sup>pz<sup>R(n)</sup>

(Fig. I5.1b) (capítulo 3) al fragmento metálico  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$  podría conducir a especies metalomesogénicas.

Teniendo en cuenta que la sustitución periférica por grupos electroaceptores o electrodonadores debería contribuir a modificar la polaridad molecular, y, por tanto, influir en el mesomorfismo, el estudio se extendió a la utilización del nuevo ligando  $\text{phpz}^{\text{R}^{(n)\text{py}}}$  (Fig. I5.1c) portador de un sustituyente fenilo en posición 1 del anillo pirazol. De esta manera, la propuesta se dirige a estudiar comparativamente la influencia de los sustituyentes piridilo, bromopiridilo y fenilo en la periferia molecular sobre las esperadas propiedades mesomórficas de los nuevos complejos.



**Fig. I5.1** Representación de los ligandos presentes en las nuevas series de compuestos

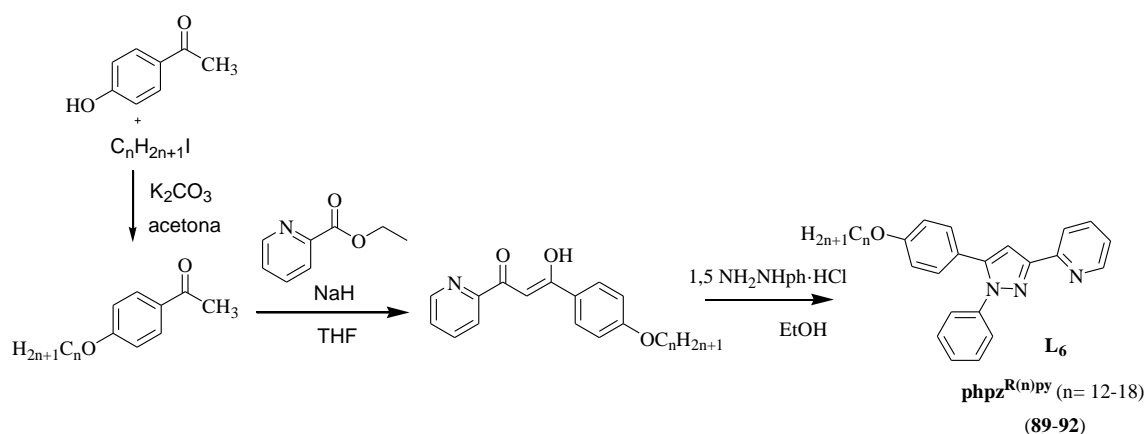
**5.2. Estudio sintético y caracterización estructural de los nuevos ligandos  $\text{phpz}^{\text{R(n)py}}$  y complejos del tipo  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L})][\text{A}]$  ( $\text{L} = \text{pypz}^{\text{R(n)py}}$ ,  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(n)}}$  y  $\text{phpz}^{\text{R(n)py}}$ ;  $\text{A} = \text{BF}_4^-$ ,  $n = 12\text{-}18$ ;  $\text{A} = \text{NO}_3^-$  y  $\text{PTS}$ ,  $n = 14$ )**

Se ha preparado una nueva familia de ligandos  $\text{phpz}^{\text{R(n)py}}$  ( $\text{R(n)} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ) (**L6**) (**89-92**) por condensación de fenilhidracina ( $\text{NH}_2\text{NHph}\cdot\text{HCl}$ ) con la correspondiente  $\beta$ -dicetona ( $n = 12\text{-}18$ ) en etanol absoluto (esquema 5.1) (ver parte experimental), obtenida de acuerdo con los métodos previamente descritos. La mezcla de reacción se mantiene a reflujo y bajo agitación durante tres días. La disolución resultante se lleva a pH neutro mediante la adición de una disolución acuosa saturada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , se extrae con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se lava con agua. Una posterior eliminación del disolvente a vacío conduce a un producto aceitoso que se recristaliza en metanol / éter etílico. El sólido amarillo obtenido se filtra, se lava con éter etílico y se seca a vacío.

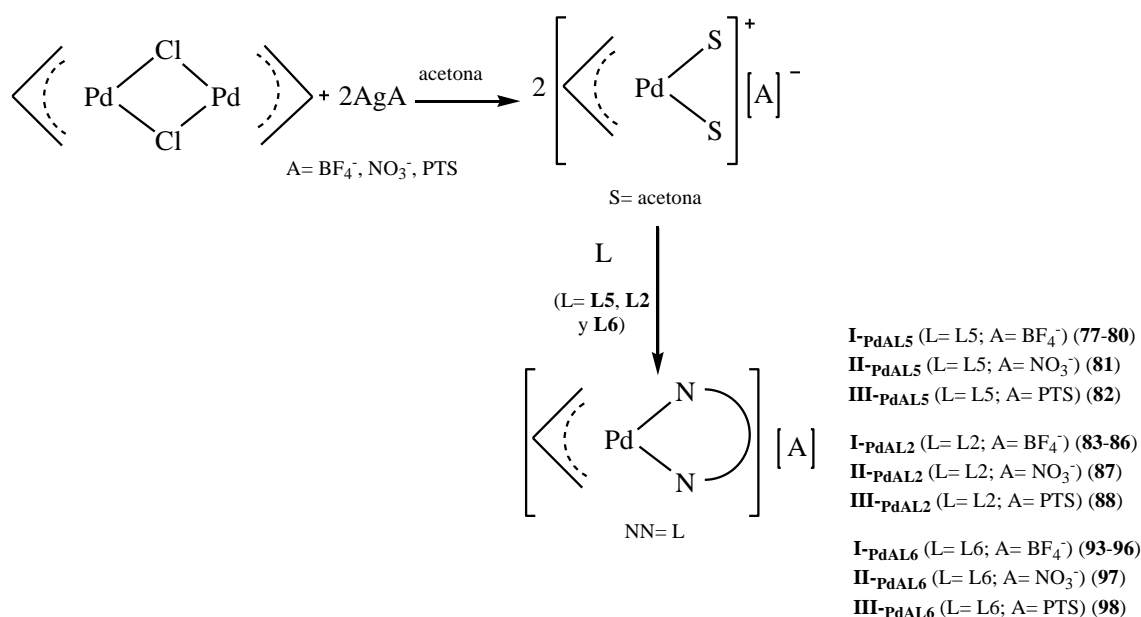
Por otra parte, también se han sintetizado nueve series de compuestos organometálicos **I-PdAL5** (**77-80**); **II-PdAL5** (**81**), **III-PdAL5** (**82**), **I-PdAL2** (**83-86**), **II-PdAL2** (**87**), **III-PdAL2** (**88**), **I-PdAL6** (**93-96**), **II-PdAL6** (**97**) y **III-PdAL6** (**98**) (tabla 5.1) derivados de la coordinación de los ligandos **L5** ( $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$ ), **L2** ( $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(n)}}$ ) y **L6** ( $\text{phpz}^{\text{R(n)py}}$ ) al fragmento  $\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$  (esquema 5.1). La síntesis implicó la reacción de estos ligandos con las especies  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{S})_2][\text{A}]$  preparadas *in situ* en atmósfera de  $\text{N}_2$  a partir del precursor  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$  y la correspondiente sal de plata  $\text{AgA}$  ( $\text{A} = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PTS}$ ) (esquema 5.2). Los nuevos compuestos precipitaron en el medio de reacción por adición de hexano o éter etílico. Todas las especies fueron aisladas como sólidos estables.

Tabla 5.1 Numeración y nomenclatura de los compuestos estudiados

Compuesto	Serie	A	n	
[Pd( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(pypz <sup>R(n)py</sup> )] [A]	<b>I-PdAL5</b>	BF <sub>4</sub>	12	<b>77</b>
		BF <sub>4</sub>	14	<b>78</b>
		BF <sub>4</sub>	16	<b>79</b>
		BF <sub>4</sub>	18	<b>80</b>
	<b>II-PdAL5</b>	NO <sub>3</sub>	14	<b>81</b>
<b>III-PdAL5</b>	PTS	14	<b>82</b>	
[Pd( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(py <sup>Br</sup> pz <sup>R(n)</sup> )] [A]	<b>I-PdAL2</b>	BF <sub>4</sub>	12	<b>83</b>
		BF <sub>4</sub>	14	<b>84</b>
		BF <sub>4</sub>	16	<b>85</b>
		BF <sub>4</sub>	18	<b>86</b>
	<b>II-PdAL2</b>	NO <sub>3</sub>	14	<b>87</b>
	<b>III-PdAL2</b>	PTS	14	<b>88</b>
phpz <sup>R(n)py</sup>	<b>L6</b>	-	12	<b>89</b>
		-	14	<b>90</b>
		-	16	<b>91</b>
		-	18	<b>92</b>
[Pd( $\eta^3$ -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )(phpz <sup>R(n)py</sup> )] [A]	<b>I-PdAL6</b>	BF <sub>4</sub>	12	<b>93</b>
		BF <sub>4</sub>	14	<b>94</b>
		BF <sub>4</sub>	16	<b>95</b>
		BF <sub>4</sub>	18	<b>96</b>
	<b>II-PdAL6</b>	NO <sub>3</sub>	14	<b>97</b>
	<b>III-PdAL6</b>	PTS	14	<b>98</b>



Esquema 5.1 Síntesis de los nuevos ligandos **L6** (phpz<sup>R(n)py</sup>) (89-92)



**Esquema 5.2** Síntesis de los compuestos  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L})][\text{A}]$  (77-88, 93-98)

Los nuevos ligandos y compuestos fueron caracterizados mediante las habituales técnicas espectroscópicas de IR y  $^1\text{H}$  RMN. Los resultados analíticos de C, H y N (o C, H, N, S para los derivados de PTS) fueron coherentes con la formulación propuesta en la que se considera la formación de especies iónicas dada la naturaleza de los ligandos neutros  $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$ ,  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(n)}}$  o  $\text{phpz}^{\text{R(n)py}}$  al fragmento  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$ .

### Espectroscopía IR

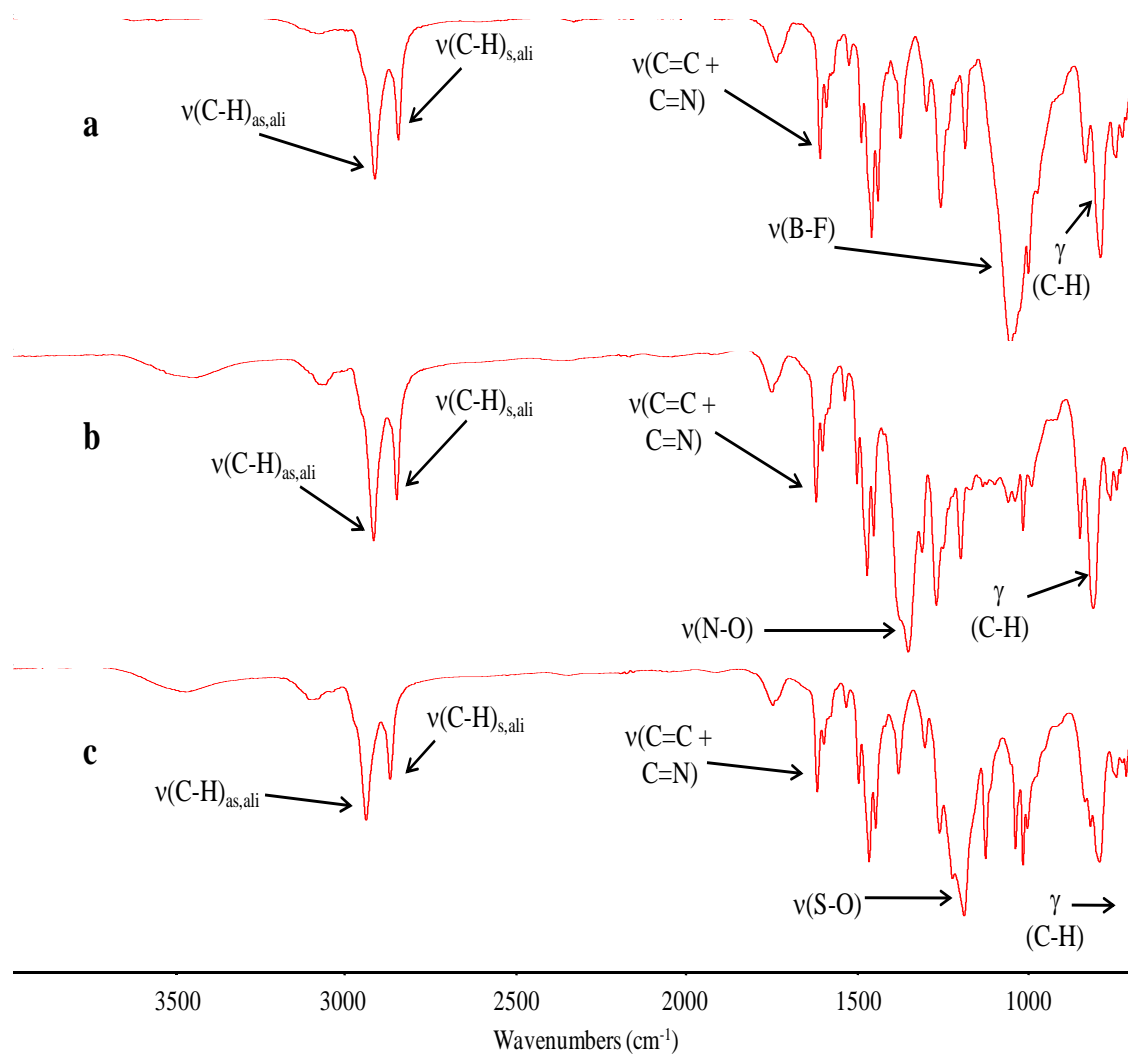
Los espectros de IR de los nuevos ligandos  $\text{phpz}^{\text{R(n)py}}$  ( $n = 12-18$ ) fueron registrados directamente en polvo en la región de  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  y muestran las absorciones características de los grupos pirazol, piridilo y alquinoxifenil presentes (Ver Parte Experimental).

Las vibraciones de tensión del  $\nu(\text{C}=\text{C})$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})$  aparecen solapadas en una única banda centrada a aproximadamente  $1610 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que la banda de intensidad media a *ca.*  $780 \text{ cm}^{-1}$  es característica de las vibraciones de deformación fuera del plano  $\gamma(\text{C-H})$  del

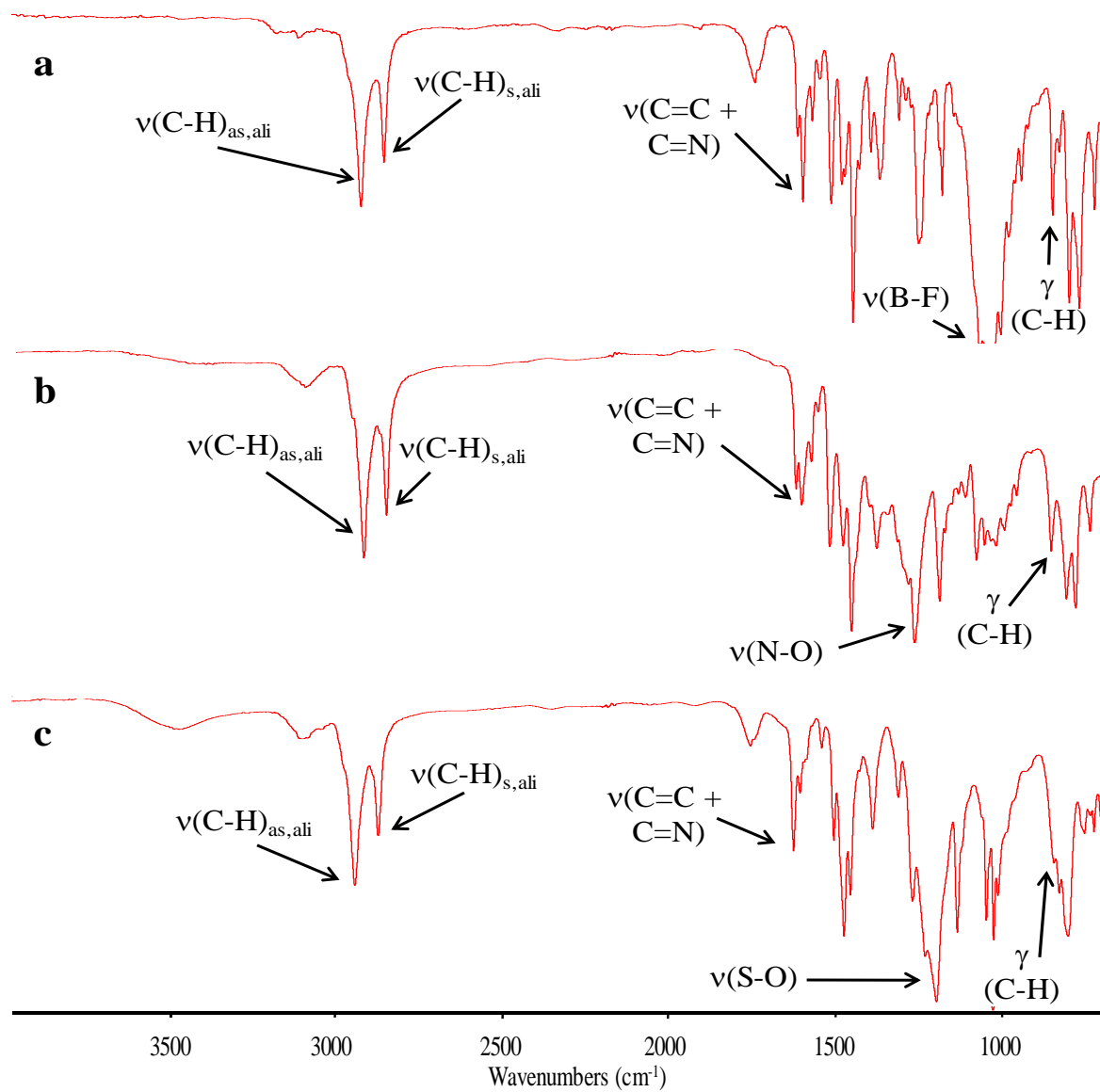
sustituyente piridilo. En la región comprendida entre 2840-2930  $\text{cm}^{-1}$  pueden distinguirse las bandas correspondientes de las tensiones  $\nu(\text{Csp}^3\text{-H})$  simétricas y antisimétricas de las cadenas alifáticas.

Los espectros de IR de los nuevos complejos (Figs. 5.1, 5.2 y 5.3) muestran las bandas características asociadas al core y sustituyentes de los ligandos  $L = \text{pypz}^{\text{R(n)py}}$ ,  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(n)}}$  y  $\text{phpz}^{\text{R(n)py}}$  ligeramente modificadas por el efecto de la coordinación (ver parte experimental). En particular, la banda a aproximadamente 1600  $\text{cm}^{-1}$  y la de  $\sim 785 \text{ cm}^{-1}$  se desplazaron a menores frecuencias respecto a las de los ligandos libres, excepto en los bromo derivados en los que la variación encontrada fue en sentido inverso.

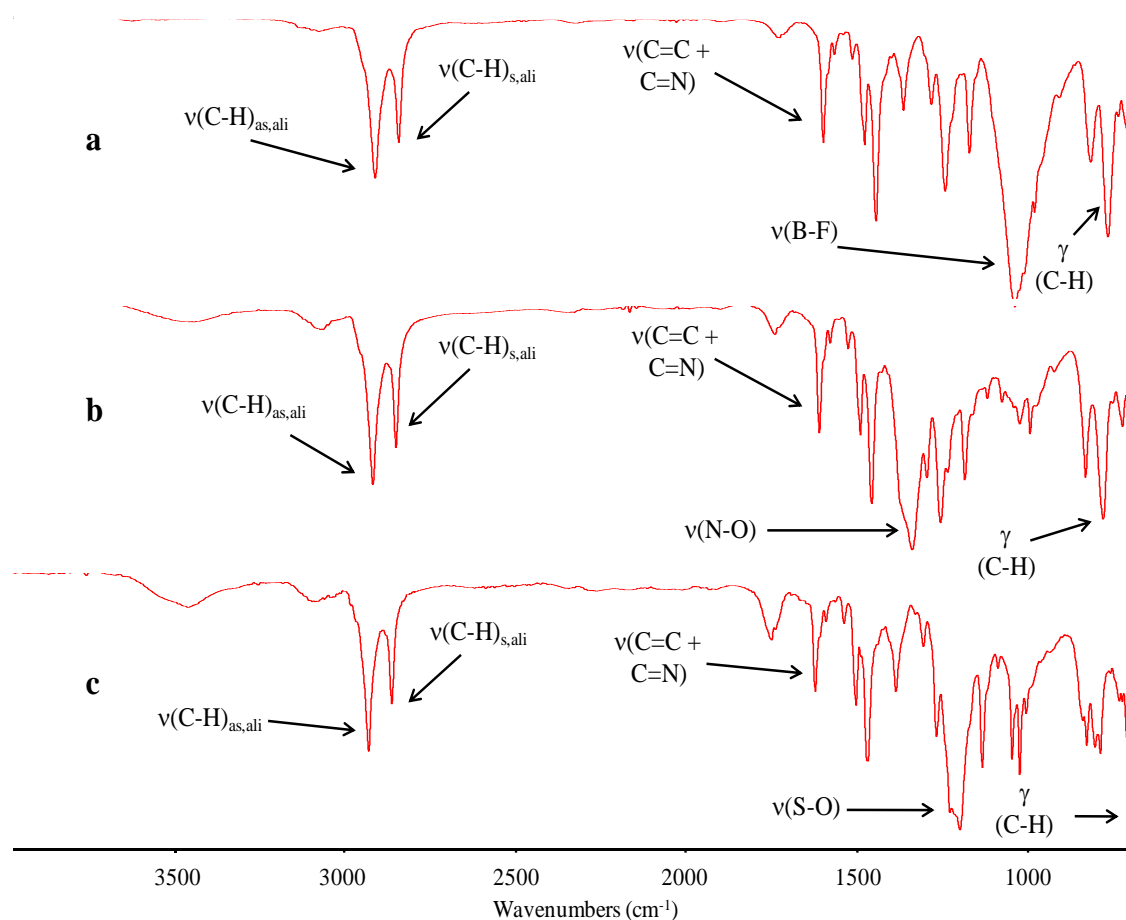
Como ya ha sido mencionado en anteriores casos, la naturaleza iónica o coordinativa de los contraiones en los complejos se puede deducir a partir de los valores observados de las frecuencias de sus bandas características y por comparación de las mismas con los datos bibliográficos de aquellas observadas en diferentes sales metálicas de estos aniones.<sup>21, 22</sup> Así, en los nitrato-derivados de las tres familias, el grupo  $\text{NO}_3^-$  parece estar enlazado o interaccionando en un modo coordinativo según pudo establecerse de la intensa banda  $\nu(\text{NO})$  a *ca.* 1338  $\text{cm}^{-1}$ , muy desplazada respecto a aquella de las sales iónicas conteniendo el anión  $\text{NO}_3^-$  (1405  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>21, 22</sup> Se encuentra el mismo comportamiento en los espectros IR de los compuestos conteniendo los grupos  $\text{BF}_4^-$  y PTS, en los que aparecen bandas en el intervalo 1050-1068  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{BF})$ ), y a 1185  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ ) y 1034  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ ), respectivamente, visiblemente afectadas con respecto a aquellas relacionadas a las sales metálicas iónicas (1080, 1178 y 1020  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente). Sin embargo, en estos casos, este hecho no fue atribuido a la existencia de un enlace de coordinación entre el contraión y el centro metálico de Pd, dada la baja o nula capacidad coordinativa de los contraiones mencionados, sino más bien a la posible presencia de ciertas interacciones adicionales, probablemente de enlace de hidrógeno.<sup>23</sup>



**Fig. 5.1** Espectros IR de las especies a)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{BF}_4]$  (**78**), b)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{NO}_3]$  (**81**) y c)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{PTS}]$  (**82**)



**Fig. 5.2** Espectros IR de las especies a)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})][\text{BF}_4]$  (**84**), b)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})][\text{NO}_3]$  (**87**) y c)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})][\text{PTS}]$  (**88**)



**Fig. 5.3** Espectros IR de las especies a)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{phpz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{BF}_4]$  (**94**), b)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{phpz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{NO}_3]$  (**97**) y c)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{phpz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{PTS}]$  (**98**)

Medidas de conductividad en disolución de acetona  $10^{-3}$  M de ejemplos representativos de la familia **PdAL**<sub>6</sub> evidencian la naturaleza como electrolitos 1:1 tanto de los nitrato-derivados (conductividad de **97**:  $98.6 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ) como de las especies portadoras de  $\text{BF}_4^-$  (conductividad de **94**:  $90.6 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ ).

### Espectroscopia de $^1\text{H}$ -RMN

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de los compuestos de las tres familias fueron registrados en  $\text{CDCl}_3$  (para **PdAL**<sub>5</sub> y **PdAL**<sub>2</sub>) y en acetona- $d_6$  (para **PdAL**<sub>6</sub>).

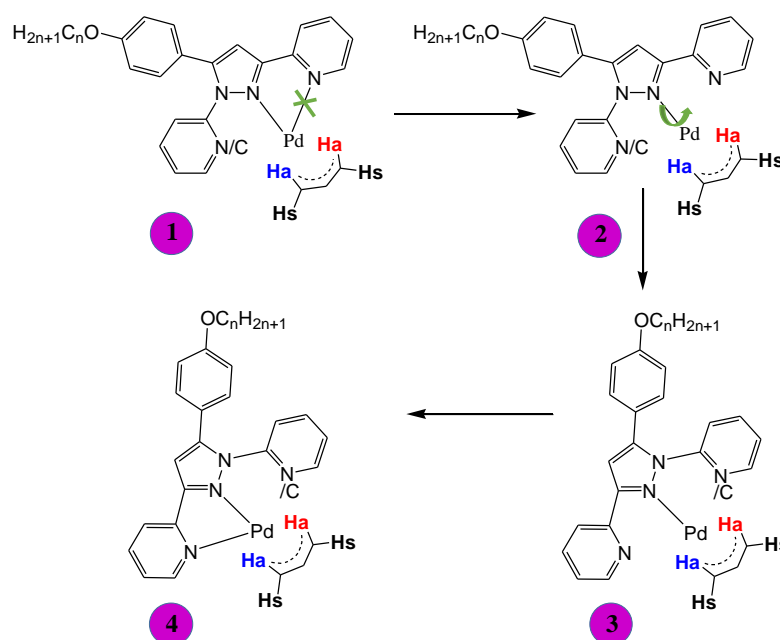
Cada familia presenta un patrón de señales análogo correspondiente a los protones del core y sustituyentes en el que se observan ligeras variaciones en la definición y desplazamientos de las mismas dependiendo del contraión presente en cada caso. También se distinguen pequeñas señales adicionales que pueden asignarse a la existencia de tautómeros. En los espectros de las especies portadoras de PTS, se observan también dos nuevos dobletes en la zona aromática y un singlete en la alifática, relacionados a dicho contraión.

En todos los casos se distinguen también tres señales características de los protones del grupo alilo: la asignada al protón  $H_{meso}$  (protón unido al carbono central), y las correspondientes a los protones  $H_{syn}$  y  $H_{anti}$  (los dos pares de protones unidos a los carbonos terminales). Los protones *anti*, que son los más próximos al centro metálico, se relacionan con el doblete (o señal ancha en ciertos casos) que aparece a aproximadamente 3.1 ppm con un valor de  ${}^3J$  ca. 12 Hz. La señal ancha a aproximadamente 3.6 ppm corresponde a los dos protones *syn* y, por último, el multiplete que aparece a ~ 5.6 ppm corresponde al protón *meso*. Como ocurre normalmente en los sistemas  $\eta^3$ -alilo, el acoplamiento *trans* ( ${}^3J_{H_{anti}-H_{meso}}$ ) de 13 Hz es mayor que el acoplamiento *cis* ( ${}^3J_{H_{syn}-H_{meso}}$ ) de 7 Hz. La presencia de tres señales únicas y diferenciadas para estos protones alílicos, a pesar del entorno no simétrico que presenta dicho grupo en estos complejos, sugiere la existencia de un proceso dinámico consistente en la rotación del grupo alilo, frecuentemente observado en complejos con ligandos N-dadores.<sup>24-31</sup> Este comportamiento fluxional genera un intercambio protónico *syn-syn* y *anti-anti* que permite la equivalencia entre ambos.<sup>26, 30-32</sup> Sin embargo, la naturaleza ancha de dichas señales sugiere que este intercambio dinámico ocurre rápidamente a temperatura ambiente.

Se han propuesto diferentes mecanismos para explicar la mencionada rotación alílica en complejos con ligandos bidentados, los cuales pueden clasificarse en dos grupos: a) mecanismos asociativos, que implican la formación de intermedios pentacoordinados con participación del disolvente, anión y otras moléculas<sup>25, 29, 32-35</sup> y b) mecanismos disociativos, que suponen la formación de intermedios tricoordinados en forma de “T”, generados tras una parcial disociación de un ligando bidentado (usualmente a través de una

ruptura de enlace Pd-N).<sup>24, 26, 27, 30, 31, 36</sup> El mayor impedimento estérico presentado por los ligandos N-dadores facilitaría este mecanismo.<sup>25, 33</sup>

Sobre estas bases, el comportamiento dinámico de las nuevas especies se podría entender a través de una serie de especies en equilibrio, tal como se describe en el esquema 5.3. Éste sugiere, la formación de un intermedio tricordinado (esquema 5.3.1), por ruptura de un enlace Pd-N o Pd-C. A partir de éste, un giro sobre el restante enlace Pd-N (esquema 5.3.2) y la formación de un nuevo enlace Pd-N o Pd-C (esquema 5.3.3), conduciría al sugerido intercambio protónico (esquema 5.3.4). Un mecanismo análogo ha sido propuesto para especies relacionadas.<sup>37, 38</sup>



**Esquema 5.3** Comportamiento fluxional sugerido en los complejos de las familias  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})][\text{A}]$  **PdAL<sub>5</sub>** y  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{phpz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})][\text{A}]$  **PdAL<sub>6</sub>** (A=  $\text{BF}_4^-$ , n=12-18; A=  $\text{NO}_3^-$ , PTS, n= 14)

Compuestos  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})][\text{A}]$  (**I-PdAL<sub>5</sub>** A=  $\text{BF}_4^-$ , n=12-18,  $\text{NO}_3^-$  y PTS (n=14))

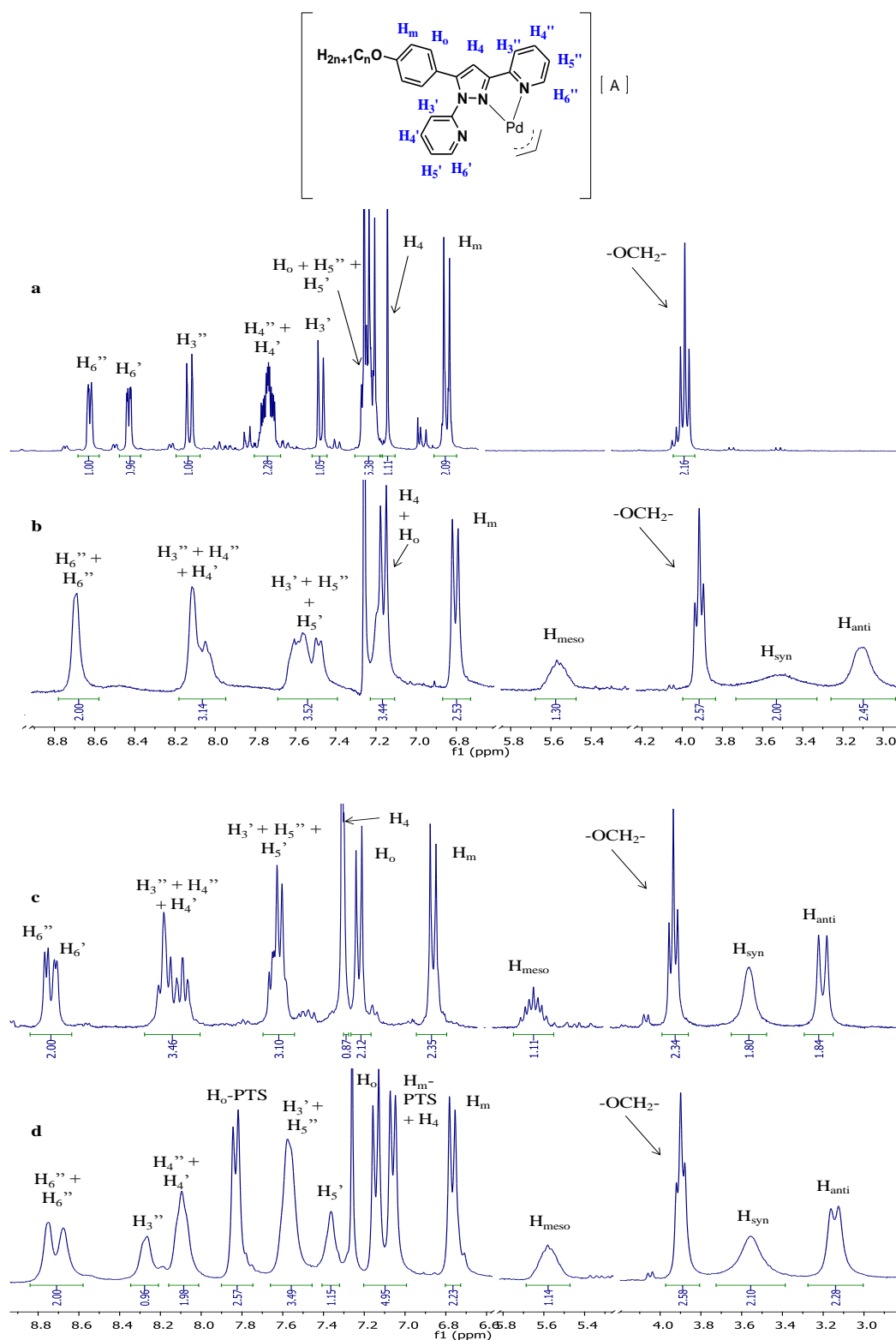
En la figura 5.4 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros del ligando  $\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}}$  y de tres compuestos de Pd relacionados conteniendo los contraiones  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y PTS. La tabla 5.2 recoge los desplazamientos químicos en la zona aromática y las constantes de

acoplamiento de los protones presentes en todos los derivados esta familia. Los desplazamientos y constantes de acoplamiento correspondientes a los protones de los ligandos libres pueden consultarse en la parte experimental.

En los derivados de paladio alilo conteniendo el ligando **L5**  $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$  (**I-PdAL5**, **II-PdAL5** y **III-PdAL5**) se produce un ligero desapantallamiento de las señales de los protones piridínicos y pirazólicos respecto a las de los ligandos libres. Por el contrario, los desplazamientos correspondientes a los protones  $\text{H}_o$  y  $\text{H}_m$  del anillo aromático alquil-sustituido no presentan variaciones significativas.

Los patrones de resonancia de las especies portadoras de aniones  $\text{BF}_4^-$  y  $\text{NO}_3^-$  son análogos, con la única diferencia de que los  $\text{BF}_4^-$  derivados generan señales anchas y menos definidas. Las señales correspondientes a los ocho protones de los dos sustituyentes piridilo aparecen en tres grupos diferenciados. El primero, en torno a 8.7 ppm, muestra el solapamiento de los dobletes correspondientes a los protones  $\text{H}_6$ . El siguiente grupo, centrado a aproximadamente 8.1 ppm, engloba las señales de los dos protones  $\text{H}_4$  y del  $\text{H}_3$  del grupo sustituyente piridilo en posición 3 del pirazol y del  $\text{H}_4$  del segundo piridilo en 1. El tercer grupo centrado en torno a 7.5 ppm contiene las señales de los dos protones  $\text{H}_5$  y  $\text{H}_3$  de dicho grupo en posición 1. En estos dos derivados, el singlete atribuido al  $\text{H}_4$  pirazólico se encuentra solapado con los  $\text{H}_o$  en el primer caso y con la señal del disolvente en el segundo.

El espectro del derivado de PTS está caracterizado también señales anchas, aunque el grado de solapamiento es menor que en los derivados ya mencionados. Las señales asignadas a los protones  $\text{H}_3''$  y  $\text{H}_5'$  aparecen como señales únicas, mientras que el  $\text{H}_4$  del pirazol aparece solapado con los dos protones  $\text{H}_m$ -PTS, como se ha podido comprobar mediante los experimentos de irradiación realizados que se detallan a continuación.



**Fig. 5.4** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN de las especies a)  $\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}}$  (**36**) b)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{BF}_4]$  (**78**), c)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{NO}_3]$  (**81**) y d)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{PTS}]$  (**82**)

## Capítulo 5

**Tabla 5.2** Datos de  $^1\text{H}$ - RMN en la región aromática de los derivados  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})][\text{A}]$ . Los desplazamientos químicos están dados en ppm y los valores de las constantes de acoplamiento J en Hz.

A	n	H <sub>6</sub> ''	H <sub>6</sub> '	H <sub>5</sub> ''	H <sub>5</sub> '	H <sub>4</sub> ''	H <sub>4</sub> '	H <sub>3</sub> ''	H <sub>3</sub> '	H <sub>4</sub>	H <sub>o</sub>	H <sub>m</sub>
BF <sub>4</sub>	12	8.70 (m) <sup>1</sup> 1H	8.70 (m) <sup>1</sup> 1H	7.59 (m) <sup>1</sup> 1H	7.59 (m) <sup>1</sup> 1H	8.10 (m) <sup>1</sup> 1H	8.10 (m) <sup>1</sup> 1H	8.10 (m) <sup>1</sup> 1H	7.59 (m) <sup>1</sup> 1H	7.18 (m) <sup>1</sup> 1H	7.18 (m) <sup>1</sup> 2H	6.81 (d) 2H <sup>3</sup> J 9.0
	14	8.70 (m) <sup>1</sup> 1H	8.70 (m) <sup>1</sup> 1H	7.62 (m) <sup>1</sup> 1H	7.62 (m) <sup>1</sup> 1H	8.15 (m) <sup>1</sup> 1H	8.15 (m) <sup>1</sup> 1H	8.15 (m) <sup>1</sup> 1H	7.62 (m) <sup>1</sup> 1H	7.22 (m) <sup>1</sup> 1H	7.22 (m) <sup>1</sup> 2H	6.85 (d) 2H <sup>3</sup> J 9.0
	16	8.70 (brs) <sup>1</sup> 1H	8.70 (br s) <sup>1</sup> 1H	7.53 (br s) <sup>1</sup> 1H	7.53 (br s) <sup>1</sup> 1H	8.10 (br s) <sup>1</sup> 1H	8.10 (br s) <sup>1</sup> 1H	8.10 (br s) <sup>1</sup> 1H	7.53 (br s) <sup>1</sup> 1H	7.17 (m) <sup>1</sup> 1H	7.17 (m) <sup>1</sup> 2H	6.81 (d) 2H <sup>3</sup> J 9.0
	18	8.70 (m) <sup>1</sup> 1H	8.70 (m) <sup>1</sup> 1H	7.55 (br s) <sup>1</sup> 1H	7.55 (br s) <sup>1</sup> 1H	8.10 (m) <sup>1</sup> 1H	7.80 (br s) 1H	8.10 (m) <sup>1</sup> 1H	7.55 (br s) <sup>1</sup> 1H	7.18 (m) <sup>1</sup> 1H	7.18 (m) <sup>1</sup> 2H	6.82 (d) 2H <sup>3</sup> J 9.0
NO <sub>3</sub>	14	8.74 (d) 1H <sup>3</sup> J 5.1	8.70 (d) 1H <sup>3</sup> J 5.1	7.59 (m) <sup>1</sup> 1H	7.59 (m) <sup>1</sup> 1H	8.12 (m) <sup>1</sup> 1H	8.12 (m) <sup>1</sup> 1H	8.12 (m) <sup>1</sup> 1H	7.59 (m) <sup>1</sup> 1H	7.25 (s) 1H	7.18 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.7	6.81 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.8
PTS	14	8.75 (br s) 1H	8.68 (br s) 1H	7.58 (m) <sup>1</sup> 1H	7.40 (m) 1H	8.10 (m) <sup>1</sup> 1H	8.10 (m) <sup>1</sup> 1H	8.27 (br s) 1H	7.58 (m) <sup>1</sup> 1H	7.06 (m) <sup>1</sup> 1H	7.14 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.5	6.77 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.5
<sup>1</sup> Señales solapadas												

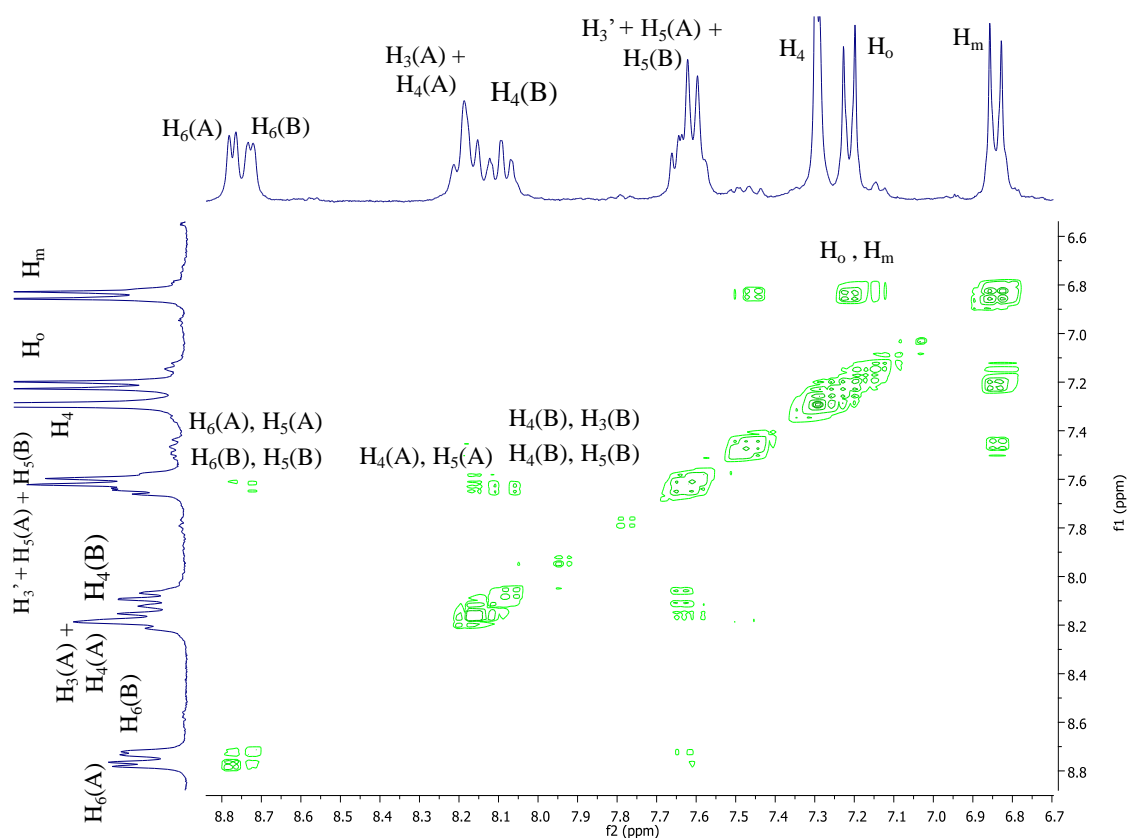
En estas tres familias, las señales alílicas son también anchas excepto para el derivado que contiene NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, en el que los protones anti y meso se definen como doblete y multiplete a 3.3 y 5.6 ppm, respectivamente.

Adicionalmente, la proximidad entre los desplazamientos químicos de los protones H<sub>6</sub>' y H<sub>6</sub>'' implica la existencia de cierta interacción que facilita la rigidez estructural.

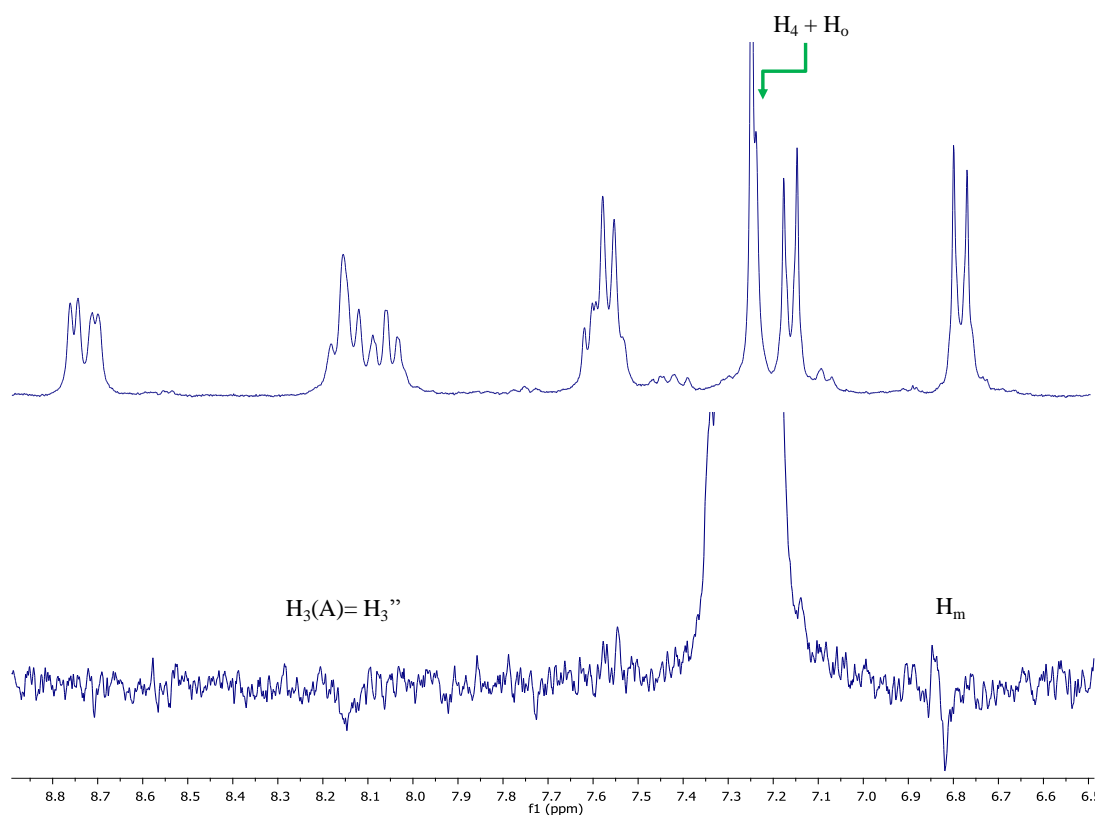
A efectos de confirmar la asignación propuesta en estos sistemas de gran complejidad que

contienen tres y cuatro anillos aromáticos, se ha recurrido a la realización de experimentos bidimensionales H,H-COSY y monodimensionales NOESY selectivos sobre ejemplos representativos.

En particular, las correlaciones encontradas por COSY en los compuestos de las series **I**-PdAL5, **II**-PdAL5 y **III**-PdAL5 (Fig. 5.5) permiten identificar los protones pertenecientes a los dos sustituyentes piridilo nombrados como A y B. Así, se observa efecto NOE sobre una señal asignada a uno de los protones piridínicos H<sub>3</sub> tras la irradiación selectiva sobre el protón pirazólico H<sub>4</sub> (Fig. 5.6). Este hecho permite asignar la señal afectada por efecto NOE al protón H<sub>3</sub>'' de la piridina situada en la posición 3 del anillo pirazol, que es el más próximo espacialmente al protón irradiado. De esta forma se pueden identificar todos los protones A como protones de la piridina en posición 3 (') y todos los protones B como los de la piridina en posición 1 (').



**Fig. 5.5** Espectro H,H-COSY de  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{NO}_3]$  (**81**) a temperatura ambiente en  $\text{CDCl}_3$  y correlaciones encontradas.



**Fig. 5.6** Espectro 1D-NOESY selectivo realizado a temperatura ambiente en  $\text{CDCl}_3$ . Puede observarse efecto NOE en uno de los protones  $\text{H}_3$  de la especie  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{NO}_3]$  (**81**) tras la irradiación de la señal solapada que contiene al protón  $\text{H}_4$ .

Compuestos  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(n)})][\text{A}]$  (**1-PdAL5** A=  $\text{BF}_4^-$ , n=12-18,  $\text{NO}_3^-$  y PTS (n=14))

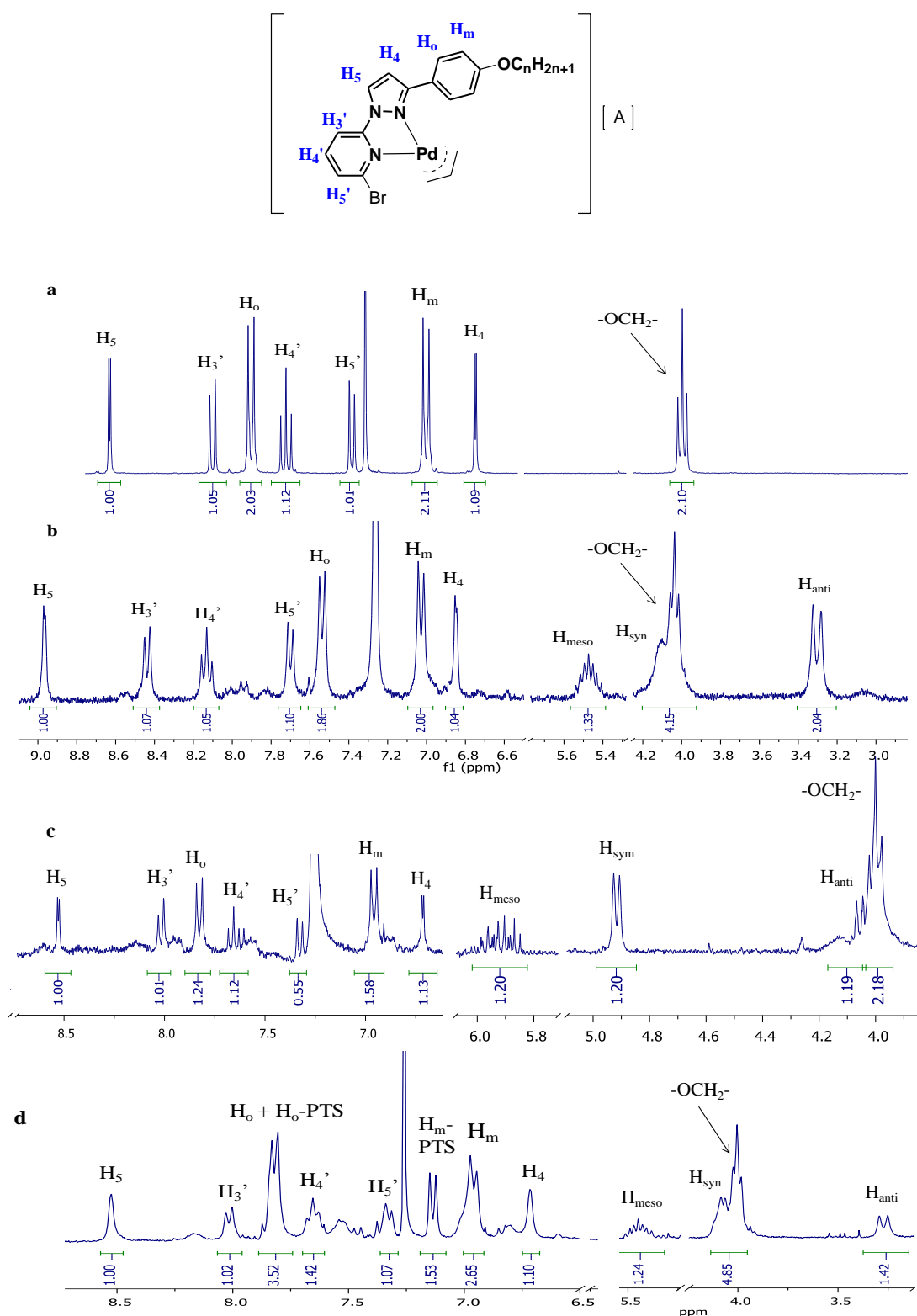
La tabla 5.3 recoge los datos de  $^1\text{H}$ -RMN en la zona aromática de todos los derivados de las tres familias que presentan el ligando  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(n)}$ . Los desplazamientos y constantes de acoplamiento correspondientes a los protones de los ligandos libres pueden consultarse en la parte experimental. Por otra parte, en la figura 5.7 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros del ligando  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)}$  y de tres especies de la familia **PdAL<sub>2</sub>** (con n=14 y portadoras de grupos  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  y PTS) tomadas como ejemplos representativos.

**Tabla 5.3** Datos de  $^1\text{H}$ -RMN en la región aromática de los derivados  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(n)}})][\text{A}]$ . Los desplazamientos químicos están dados en ppm y los valores de las constantes de acoplamiento J en Hz.

A	n	H <sub>5</sub> '	H <sub>4</sub> '	H <sub>3</sub> '	H <sub>4</sub>	H <sub>5</sub>	H <sub>o</sub>	H <sub>m</sub>
BF <sub>4</sub>	12	7.70	8.13	8.44	6.84	8.98	7.54	7.02
		(d)	(t)	(d)	(d)	(d)	(d)	(d)
	1H	1H	1H	1H	1H	1H	2H	2H
	<sup>3</sup> J 9.0	<sup>3</sup> J 9.0	<sup>3</sup> J 9.0	<sup>3</sup> J 3.0	<sup>3</sup> J 3.0	<sup>3</sup> J 9.0	<sup>3</sup> J 9.0	
14	14	7.70	8.13	8.45	6.84	8.98	7.54	7.03
		(d)	(t)	(d)	(d)	(d)	(d)	(d)
	1H	1H	1H	1H	1H	1H	2H	2H
	<sup>3</sup> J 9.0	<sup>3</sup> J 9.0	<sup>3</sup> J 9.0	<sup>3</sup> J 3.0	<sup>3</sup> J 3.0	<sup>3</sup> J 9.0	<sup>3</sup> J 9.0	
16	16	7.69	8.13	8.44	6.84	8.96	7.53	7.03
		(d)	(t)	(d)	(d)	(d)	(d)	(d)
	1H	1H	1H	1H	1H	1H	2H	2H
	<sup>3</sup> J 9.0	<sup>3</sup> J 9.0	<sup>3</sup> J 9.0	<sup>3</sup> J 3.0	<sup>3</sup> J 3.0	<sup>3</sup> J 9.0	<sup>3</sup> J 9.0	
18	18	7.70	8.14	8.45	6.83	8.99	7.54	7.02
		(d)	(t)	(d)	(d)	(d)	(d)	(d)
	1H	1H	1H	1H	1H	1H	2H	2H
	<sup>3</sup> J 9.0	<sup>3</sup> J 9.0	<sup>3</sup> J 9.0	<sup>3</sup> J 3.0	<sup>3</sup> J 3.0	<sup>3</sup> J 9.0	<sup>3</sup> J 9.0	
NO <sub>3</sub>	14	7.33	7.65	8.02	6.71	8.53	7.83	6.96
		(d)	(t)	(d)	(d)	(d)	(d)	(d)
		1H	1H	1H	1H	1H	2H	2H
PTS	14	7.34	7.64	8.02	6.71	8.53	7.82	6.96
		(d)	(t)	(d)	(br s)	(br s)	(m) <sup>1</sup>	(d)
		1H	1H	1H	1H	1H	2H	2H
		<sup>3</sup> J 7.6	<sup>3</sup> J 6.2	<sup>3</sup> J 8.0			<sup>3</sup> J 8.3	

<sup>1</sup>Señal solapada con la correspondiente al H<sub>o</sub> del PTS

En los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de todos los derivados de las familias **I-PdAL<sub>2</sub>**, **II-PdAL<sub>2</sub>** y **III-PdAL<sub>2</sub>** (**L<sub>2</sub>**= py<sup>Br</sup>pz<sup>R(n)</sup>) se observan los mayores desplazamientos por coordinación para las señales correspondientes a los protones H<sub>3</sub>' y H<sub>5</sub>', desplazadas a campos más bajos en el primer caso y en sentido inverso en el segundo.

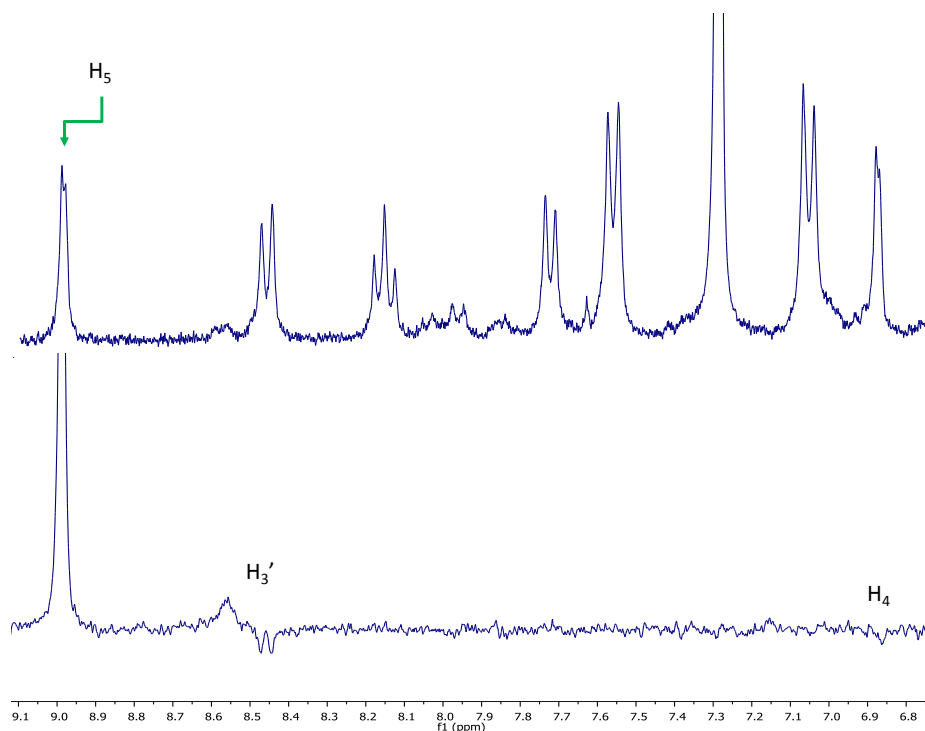


**Fig. 5.7** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN de las especies a)  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)}$  (**10**), b)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})][\text{BF}_4]$  (**84**), c)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})][\text{NO}_3]$  (**87**) y d)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})][\text{PTS}]$  (**88**)

En particular, los derivados de  $\text{BF}_4^-$  y  $\text{NO}_3^-$  presentan patrones de resonancia distintos a los de PTS. Los primeros casos muestran señales únicas y bien definidas contrariamente a las peor definidas y, en algunos casos, solapadas con las aromáticas del contraión, observadas para los compuestos con PTS.

Por otra parte, en todos los casos se observan las señales alílicas. Así, el doblete a 3.3 ppm se corresponde con los protones *anti* y el multiplete en torno a 4 ppm es relacionado con los protones *syn* que aparece solapado con la señal de los protones  $\text{OCH}_2$ . Un segundo multiplete a 5.5 ppm es relacionado al protón *meso*.

En este caso los experimentos H,H-COSY y NOESY selectivos también confirman la asignación protónica. Así, la irradiación selectiva sobre el protón  $\text{H}_5$  del pirazol permite determinar mediante la aparición de efecto NOE (Fig. 5.8), la señal del protón piridínico  $\text{H}_3'$ , el más próximo espacialmente al protón irradiado. Asimismo, los espectros H,H-COSY confirman, mediante las correlaciones que presentan y su intensidad relativa, la asignación propuesta (Fig. 5.9).



**Fig. 5.8** Espectro 1D-NOESY selectivo de la especie  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})][\text{BF}_4]$  (78)



En estos casos, las especies portadoras de aniones  $\text{BF}_4^-$  y  $\text{NO}_3^-$  presentan patrones de resonancia análogos (al igual que ocurría en los compuestos) (Fig. 5.10b y c). Las señales de los protones de los sustituyentes piridilo y fenilo y el singlete del protón pirazólico H4 aparecen en tres grupos diferenciados. El primero, en torno a 9 ppm, corresponde al  $\text{H}_6'$  y el centrado a aproximadamente 8.4 ppm, engloba las señales de  $\text{H}_3'$  y  $\text{H}_4'$ . El tercer grupo en torno a 7.7 ppm engloba las señales de los cinco protones del sustituyente fenilo, junto con las del protón  $\text{H}_5'$  de la piridina y el  $\text{H}_4$  del pirazol.

El espectro del derivado de PTS, es análogo a los anteriores, con excepción de la clara separación observada en este caso para las señales de los protones  $\text{H}_3'$  y  $\text{H}_4'$  de la piridina (Fig. 5.10d).

**Tabla 5.4** Datos de  $^1\text{H}$ - RMN en la región aromática de los ligandos  $\text{phpz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}}$ . Los desplazamientos químicos están dados en ppm y los valores de las constantes de acoplamiento J en Hz.

n	$\text{H}_6'$	$\text{H}_5'$	$\text{H}_4'$	$\text{H}_3'$	$\text{H}_{\text{ph}}$	$\text{H}_4$	$\text{H}_o$	$\text{H}_m$
12	8.62 (d) 1H $^3J$ 6.0	7.34 (m) 1H	7.84 (td) 1H $^3J$ 7.5 $^3J$ 3.0	8.11 (d) 1H $^3J$ 6.0	7.41 (m) 5H	7.12 (s) 1H	7.25 (d) 2H $^3J$ 9.0	6.93 (d) 2H $^3J$ 9.0
14	8.62 (ddd) 1H $^3J$ 4.8 $^4J$ 1.5 $^5J$ 0.8	7.31 (ddd) 1H $^3J$ 7.5 $^3J$ 4.9 $^4J$ 1.1	7.84 (td) 1H $^3J$ 7.8 $^4J$ 1.8	8.11 (d) 1H $^3J$ 8.0	7.41 (m) 5H	7.12 (s) 1H	7.25 (d) 2H $^3J$ 8.8	6.93 (d) 2H $^3J$ 8.8
16	8.62 (d) 1H $^3J$ 6.0	7.33 (ddd) 1H $^3J$ 7.5 $^3J$ 4.7 $^4J$ 1.1	7.86 (td) 1H $^3J$ 7.5 $^4J$ 2.0	8.11 (d) 1H $^3J$ 7.5	7.41 (m) 5H	7.12 (s) 1H	7.25 (d) 2H $^3J$ 9.0	6.93 (d) 2H $^3J$ 9.0
18	8.63 (d) 1H $^3J$ 6.0	7.31 (m) 1H	7.84 (td) 1H $^3J$ 7.5 $^3J$ 3.0	8.11 (d) 1H $^3J$ 7.5	7.41 (m) 5H	7.12 (s) 1H	7.26 (d) 2H $^3J$ 9.0	6.93 (d) 2H $^3J$ 9.0

**Tabla 5.5** Datos de  $^1\text{H}$ - RMN en la región aromática de los derivados  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{phpz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})][\text{A}]$ . Los desplazamientos químicos están dados en ppm y los valores de las constantes de acoplamiento J en Hz.

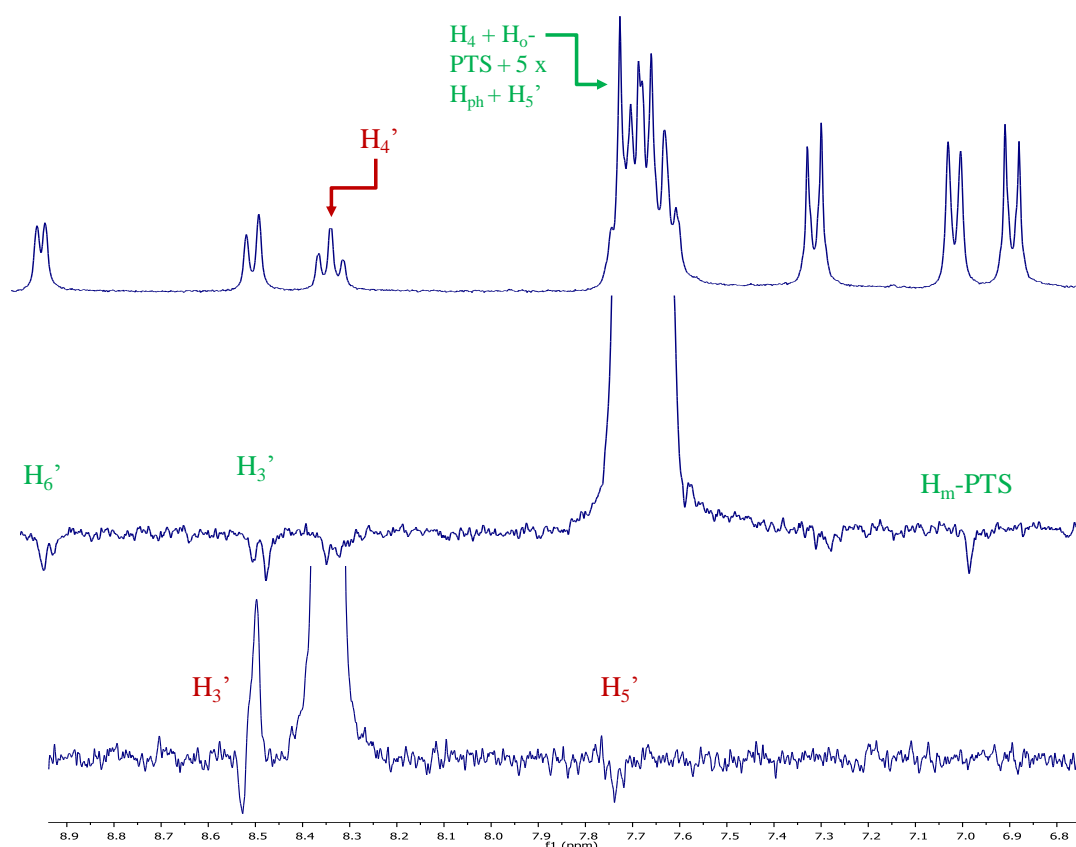
A	n	H <sub>6</sub> '	H <sub>5</sub> '	H <sub>4</sub> '	H <sub>3</sub> '	H <sub>ph</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>o</sub>	H <sub>m</sub>
BF <sub>4</sub>	12	8.96 (d) 1H <sup>3</sup> J 6.0	7.69 (m) <sup>1</sup> 1H	8.40 (m) <sup>1</sup> 1H	8.40 (m) <sup>1</sup> 1H	7.69 (m) <sup>1</sup> 5H	7.69 (m) <sup>1</sup> 1H	7.31 (d) 2H <sup>3</sup> J 9.0	6.94 (d) 2H <sup>3</sup> J 9.0
	14	8.95 (d) 1H <sup>3</sup> J 5.1	7.69 (m) <sup>1</sup> 1H	8.39 (m) <sup>1</sup> 1H	8.39 (m) <sup>1</sup> 1H	7.69 (m) <sup>1</sup> 5H	7.69 (m) <sup>1</sup> 1H	7.32 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.7	6.94 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.9
	16	8.95 (d) 1H <sup>3</sup> J 5.2	7.72 (m) <sup>1</sup> 1H	8.40 (m) <sup>1</sup> 1H	8.40 (m) <sup>1</sup> 1H	7.72 (m) <sup>1</sup> 5H	7.72 (m) <sup>1</sup> 1H	7.32 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.8	6.94 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.8
	18	8.95 (d) 1H <sup>3</sup> J 5.3	7.69 (m) <sup>1</sup> 1H	8.39 (m) <sup>1</sup> 1H	8.39 (m) <sup>1</sup> 1H	7.69 (m) <sup>1</sup> 5H	7.69 (m) <sup>1</sup> 1H	7.32 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.8	6.94 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.9
NO <sub>3</sub>	14	8.45 (d) 1H <sup>3</sup> J 5.2	7.69 (m) <sup>1</sup> 1H	8.37 (t) 1H <sup>3</sup> J 7.7	7.45 (d) 1H <sup>3</sup> J 7.5	7.69 (m) <sup>1</sup> 5H	7.69 (m) <sup>1</sup> 1H	7.32 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.8	6.94 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.8
PTS	14	8.94 (d) 1H <sup>3</sup> J 5.2	7.69 (m) <sup>1</sup> 1H	8.34 (td) 1H <sup>3</sup> J 7.9 <sup>3</sup> J 1.2	7.49 (d) 1H <sup>3</sup> J 7.9	7.69 (m) <sup>1</sup> 5H	7.69 (m) <sup>1</sup> 1H	7.33 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.8	6.92 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.8
<sup>1</sup> Señales solapadas									

Por otra parte, se destaca de nuevo la presencia de señales anchas relacionadas a los protones *syn* y *anti* del grupo alilo.



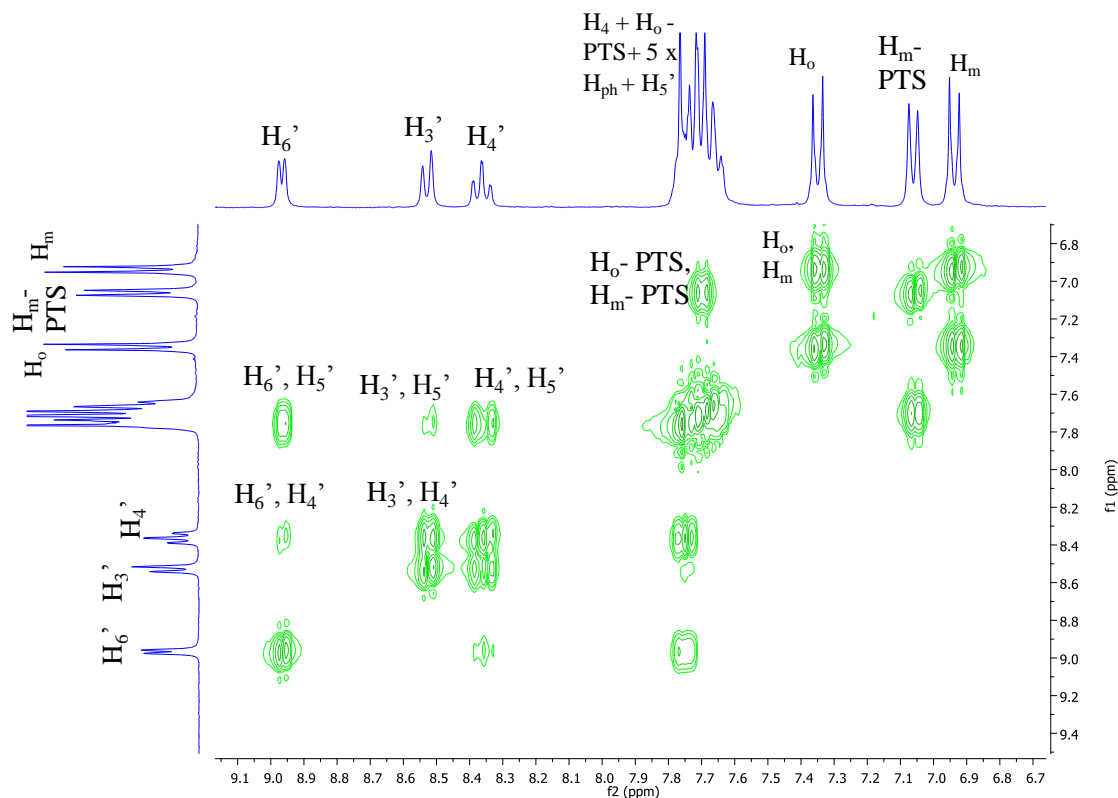
Para estos compuestos también se realizaron experimentos H,H-COSY y NOESY selectivos a efectos de confirmar la mencionada asignación protónica. Sin embargo, en este caso, la irradiación selectiva sobre la señal a 7.65 ppm, que contiene al protón  $H_4$  del pirazol, resulta de mayor complejidad dado que ésta también engloba las de los protones  $H_5'$  y  $H_0$ -PTS (Fig. 5.11 parte superior). En consecuencia, tras su irradiación, se manifiesta efecto NOE no sólo en la señal correspondiente al  $H_3'$  (el más próximo espacialmente al  $H_4$  del pirazol), sino también en las de los protones  $H_6'$  y  $H_m$ -PTS (Fig. 5.11 medio).

Para asegurar la asignación realizada, se procedió a una segunda irradiación selectiva sobre el protón  $H_4'$  que dio lugar a un esperado efecto NOE en la señal del protón que se había asignado correctamente como  $H_3'$  (Fig. 5.11 parte inferior). Asimismo, los espectros H,H-COSY confirman, mediante las correlaciones que presentan y su intensidad relativa, la asignación propuesta (Fig. 5.12).



**Fig. 5.11** Espectro 1D-NOESY selectivo de la especie  $[Pd(\eta^3-C_3H_5)(phpz^{R(14)py})][PTS]$  (**98**) realizado a temperatura ambiente en acetona- $d_6$ . Puede observarse efecto NOE en el protón

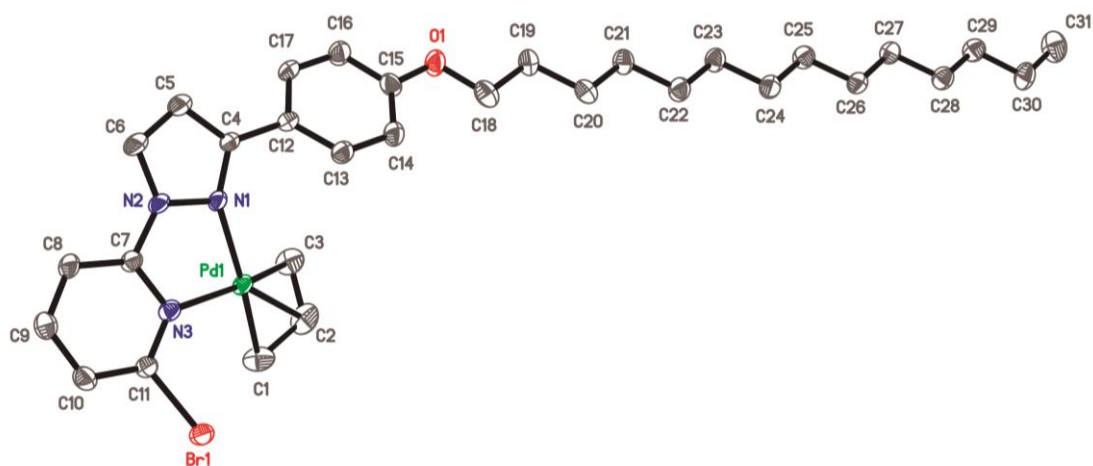
piridínico H<sub>3</sub>' tras la irradiación de la señal que engloba al protón H<sub>5</sub>, así como tras la irradiación de la señal asignada al protón H<sub>4</sub>'.



**Fig. 5.12** Espectro H,H-COSY de  $[[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pmpz}^{\text{R}(14)}\text{py})][\text{PTS}]$  (**98**) realizado a temperatura ambiente en acetona- $d_6$  y correlaciones encontradas.

### 5.2.1. Estructura cristalina de $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})][\text{NO}_3]$

Se realizaron reiterados intentos para lograr cristales adecuados de los nuevos compuestos de paladio alilo con objeto de profundizar en la caracterización estructural. Sin embargo, esto sólo fue posible para el caso de la especie  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})][\text{NO}_3]$  (**87**) portadora de catorce átomos de C en la cadena alquílica, los cuales fueron obtenidos por difusión desde una disolución diclorometano / hexano. El compuesto cristaliza en el grupo espacial P(-1). La entidad catiónica está representada en la Fig. 5.13 y la tabla 5.6 enumera una lista de distancias y ángulos de enlaces seleccionados.



**Fig. 5.13** Representación ORTEP con el 20% de probabilidad de la entidad catiónica de  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})][\text{NO}_3]$  (**87**)

**Tabla 5.6** Principales distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados de la entidad catiónica del compuesto  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})][\text{NO}_3]$  (**87**)

C1-C2	1.385(5)	C1-C2-C3	118.1(8)
C2-C3	1.380(5)	C1-Pd1-C3	68.6(2)
Pd1-C1	2.113(6)	C1-Pd2-N1	167.7(3)
Pd1-C2	2.139(6)	C1-Pd2-N3	107.4(2)
Pd1-C3	2.097(6)	C3-Pd2-N1	104.1(2)
Pd1-N3	2.168(5)	C3-Pd2-N3	164.5(3)
Pd1-N1	2.091(5)	N1-Pd2-N3	77.0(3)

La geometría alrededor del Pd(II) es planocuadrada distorsionada, lo cual puede ser establecido a partir del ángulo diedro definido por los planos PdN1N3 y PdC1C3 de 16.6(1)°. El átomo de Pd se desvía 0.19(2) Å del plano N1N3C1C3.

Las distancias Pd – N (valor medio: 2.180 Å) son similares a las encontradas en compuestos relacionados. Los enlaces Pd – N1 y Pd – N3 constituyen la base de un metalociclo de cinco miembros, PdN3C7N2N1, en el que se observa que la distancia Pd – N1(pz) es más corta que Pd – N3(py).

El grupo alilo C1C2C3 presenta distancias C – C de aproximadamente 1.38 Å, con un ángulo C – C – C de 118.1 °, valores semejantes para un grupo alilo ideal (1.36 y 120 °, respectivamente).

Las distancias Pd – C(alilo) están en el intervalo 2.098 – 2.139, que corresponde al rango esperado para el fragmento  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$  con átomos de nitrógeno en posición *trans*. La menor distancia observada para Pd – C1 respecto a Pd – C3 puede relacionarse con una diferente influencia *trans* del heterociclo correspondiente.

El ángulo diedro entre el plano del grupo alilo (C1C2C3) y el plano definido por los átomos Pd, N1 y N3 es 48.8(1) °. Los anillos pirazol y piridina son prácticamente coplanares (ángulo diedro de 4.5(1) °), con el átomo de Pd y el grupo alilo situados por encima de este core plano. En esta situación, el anillo bencénico se gira 32.1(1) ° con respecto al plano del grupo pirazol para minimizar las repulsiones con el fragmento  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$ .

### 5.3. Comportamiento térmico de los nuevos ligandos $\text{phpz}^{\text{R(n)py}}$ y complejos del tipo $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L})][\text{A}]$ ( $\text{L} = \text{pypz}^{\text{R(n)py}}$ , $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(n)}}$ y $\text{phpz}^{\text{R(n)py}}$ ; $\text{A} = \text{BF}_4^-$ , $n = 12-18$ ; $\text{A} = \text{NO}_3^-$ y $\text{PTS}$ , $n = 14$ )

Se ha realizado el estudio del comportamiento térmico de los nuevos ligandos  $\text{phpz}^{\text{R(n)py}}$  (**L6**) ( $n = 12-18$ ) y comparado con el de los derivados relacionados  $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$  (**L5**) y  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(n)}}$  (**L2**) ( $n = 12-18$ ), ya descritos en el capítulo anterior.

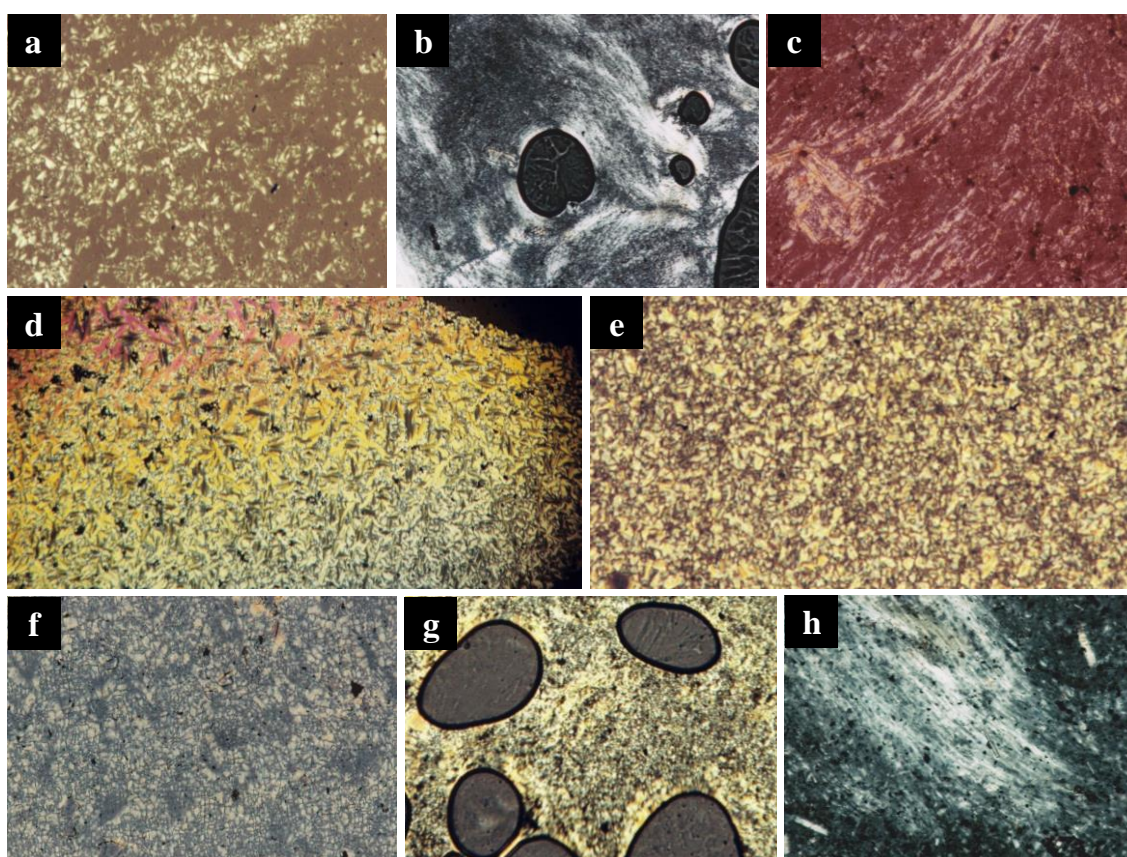
El estudio se ha extendido al de las nueve series de complejos de paladio alilo portadores de los ligandos mencionados **I-PdAL5** (**77-80**); **II-PdAL5** (**81**), **III-PdAL5** (**82**), **I-PdAL2** (**83-86**), **II-PdAL2** (**87**), **III-PdAL2** (**88**), **I-PdAL6** (**93-96**), **II-PdAL6** (**97**) y **III-PdAL6** (**98**) (tabla 5.1). Las propiedades mesomórficas fueron estudiadas mediante la utilización de las habituales técnicas de microscopía óptica de luz polarizada (MOP) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Adicionalmente se realizaron estudios de difracción a ángulos bajos y temperatura variable en compuestos seleccionados de cada familia.

#### Microscopía óptica de luz polarizada

Ninguno de los nuevos ligandos  $\text{phpz}^{\text{R(n)py}}$  fue cristal líquido, fundiendo directamente desde el sólido al líquido isotrópico a 45, 60, 72 y 75 (para  $n = 12, 14, 16$  y  $18$ , respectivamente). Análogamente, tampoco fueron especies mesomórficas los ligandos  $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$  ni  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(n)}}$  ( $n = 12-18$ ) descritos en capítulos anteriores.

Sin embargo, la coordinación de estos tres tipos de ligandos al fragmento  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$  ha permitido la inducción de propiedades LC en la mayoría de sus complejos, los cuales presentan mesomorfismo enantiotrópico, exhibiendo mesofases SmA identificadas sobre la base de sus texturas ópticas. Así, en general, se pudo observar al MOP la formación de los típicos *bâtonnets* que evolucionan a texturas con dominios cónico focales (Fig 5.14a, f, g) y fan shaped (Figura 5.14d, e). Bajo presión mecánica, éstas se rompen para dar lugar a estelas blancas junto con dominios homeotrópicos (Fig 5.14b, c, h), siendo típicas todas estas características de mesofases lamelares SmA, las cuales han sido comúnmente

encontradas en cristales líquidos iónicos.<sup>23</sup> En el enfriamiento la solidificación se detecta por una pérdida de movilidad total, manteniéndose la textura de la fase líquido-cristalina en los casos en los que no había ocurrido una exhaustiva descomposición en el calentamiento. No obstante, en otros casos si fue posible detectar la cristalización, que se visualiza por el crecimiento rápido de un sólido en forma de agujas. Algunos compuestos presentan transiciones entre sólidos antes de la fusión.



**Fig. 5.14** Microfotografías de las mesofases observadas en a) **78** a **76** °C en el enfriamiento, b) **81** a **108** °C en el calentamiento, c) **86** a **144** °C en el calentamiento, d) **85** a **169** °C en el enfriamiento, e) **95** a **120** °C en el enfriamiento, f) **94** a **125** °C en el enfriamiento, g) **97** a **131** °C en el calentamiento y h) **98** a **68** °C en el calentamiento

### Calorimetría diferencial de barrido

Se han registrado los termogramas de DSC en los ciclos de calentamiento / enfriamiento de los compuestos conteniendo el fragmento  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$  pertenecientes a las familias indicadas. Los datos térmicos y termodinámicos se recogen en la tabla 5.7 y fueron consistentes con el comportamiento observado por MOP antes mencionado.

En algunos casos, puesto que no se detectaron picos correspondientes a las distintas transiciones de fase, los datos indicados para éstos corresponden a los obtenidos por las observaciones de microscopía (lo que se indica a pie de la tabla 5.7). Se han argumentado diferentes razones para justificar estos hechos, las cuales se mencionan a continuación.

Los termogramas de los compuestos de la familia **PdAL<sub>5</sub>** portadoras del anión  $\text{BF}_4^-$   $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})][\text{BF}_4]$  (n= 12-18) presentaron en el primer ciclo de calentamiento uno o varios picos endotérmicos precedentes al correspondiente a la fusión, consistentes con la presencia de polimorfismo cristalino.

En particular, el de la especie con n= 12 mostró dos picos anchos asignados a las transformaciones Cr-Cr' y Cr'-IL, lo que está de acuerdo con la naturaleza no mesomórfica observada por MOP. Por otra parte, la intensa descomposición que presenta la especie a temperaturas próximas a la formación del líquido isotrópico es responsable de la ausencia de picos en el enfriamiento.

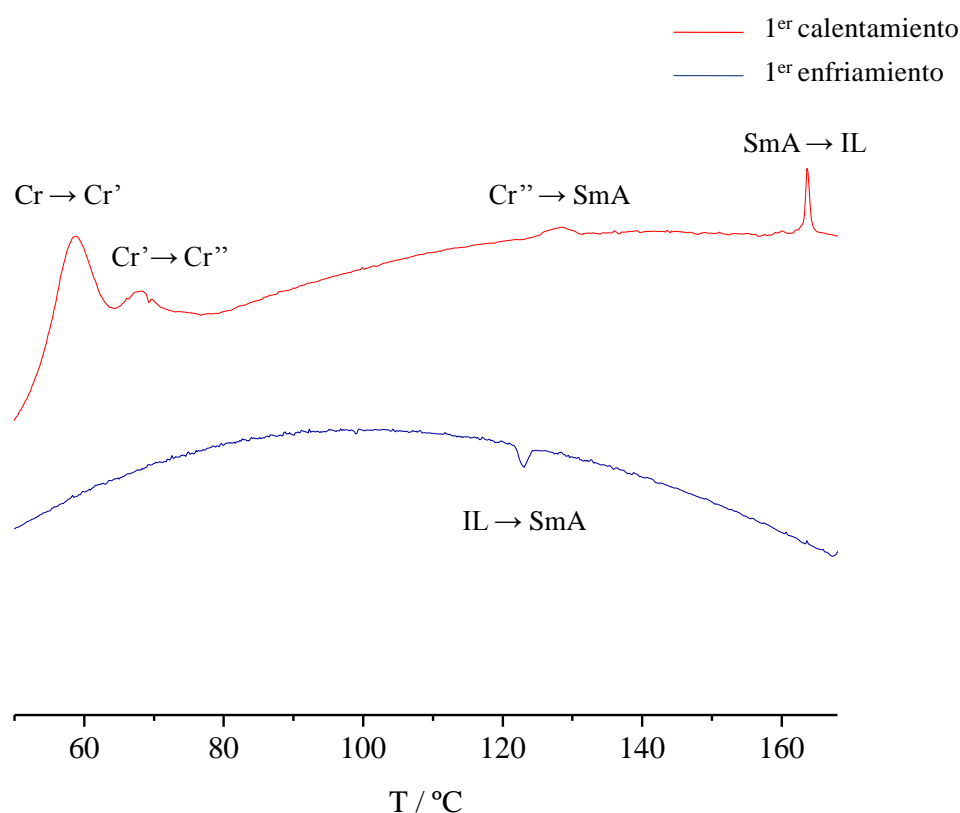
Tabla 5.7 Transiciones de fase y datos térmicos y termodinámicos para PdAL<sub>5</sub>, PdAL<sub>2</sub> y PdAL<sub>6</sub>

Compuesto	n	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> /°C	ΔH/kJmol <sup>-1</sup>	Compuesto	n	Transición <sup>a</sup>	T <sup>b</sup> /°C	ΔH/kJmol <sup>-1</sup>
<b>I-PdAL<sub>5</sub></b> (BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	12	Cr-Cr'	73	3.9		18	Cr-Cr'	115 <sup>e</sup>	38.9
		Cr'-IL	171 <sup>d</sup>	1.1			Cr'-SmA	122 <sup>e</sup>	38.9
		IL-Cr''	87 <sup>c</sup>				SmA-IL	202 <sup>d</sup>	1.7
	14	Cr-Cr'	58.6 <sup>e</sup>	12.2	<b>II-PdAL<sub>2</sub></b> (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	14	Cr-Cr'	51	2.1
		Cr'-Cr''	67 <sup>e</sup>	12.2			Cr-SmA	91	1.1
		Cr''-SmA	128	0.2			SmA-IL	130 <sup>c,d</sup>	
		SmA-IL	164	0.4			IL-SmA	77	-5.5
		IL-SmA	123	-0.2			SmA-Cr''	46 <sup>c</sup>	
		SmA-Cr'''	80 <sup>c</sup>						
	16	Cr-Cr'	64 <sup>e</sup>	33.2	<b>III-PdAL<sub>2</sub></b> (PTS)	14	Cr-Cr'	111	32.0
		Cr'-SmA	93 <sup>e</sup>	33.2			Cr'-Cr''	138	7.6
		SmA-IL	186 <sup>d</sup>	0.6			Cr''-IL	146	3.3
		IL-SmA	173	-0.7			IL-Cr'''	93	-51.2
		SmA-Cr''	70 <sup>c</sup>						
	18	Cr-Cr'	67	26.2	<b>I-PdAL<sub>6</sub></b> (BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	12	Cr-Cr'	64	2.6
		Cr'-SmA	107 <sup>c</sup>				Cr'-IL	150 <sup>c,d</sup>	
		SmA-IL	186 <sup>c,d</sup>				IL-Cr''	65	
		IL-SmA	181 <sup>c</sup>						
		SmA-Cr''	70 <sup>c</sup>						
<b>II-PdAL<sub>5</sub></b> (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	14	Cr-Cr'	82 <sup>e</sup>	8.8		14	Cr-SmA	61	8.9
		Cr'-SmA	89 <sup>e</sup>	8.8			SmA-IL	148	0.6
		SmA-IL	178 <sup>c,d</sup>				IL-SmA	145	-0.6
		IL-SmA	174 <sup>c</sup>				SmA-Cr'	70 <sup>c</sup>	
		SmA-Cr''	65 <sup>c</sup>						
<b>III-PdAL<sub>5</sub></b> (PTS)	14	Cr-Cr'	75	0.6		16	Cr-Cr'	61 <sup>e</sup>	25.8
		Cr'-SmA	88	0.6			Cr'-Cr''	76 <sup>e</sup>	25.8
		SmA-IL	101 <sup>d</sup>	0.8			Cr''-SmA	84 <sup>e</sup>	25.8
		IL-SmA	96	-0.2			SmA-IL	156 <sup>d</sup>	0.6
		SmA-Cr''	-				IL-SmA	153	-0.8
<b>I-PdAL<sub>2</sub></b> (BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	12	Cr-Cr'	84	6.4		18	Cr-SmA	66	26.4
		Cr'-SmA	100	4.1			SmA-IL	182 <sup>d</sup>	0.9
		SmA-IL	138	0.9			IL-SmA	181	-1.0
		IL-SmA	137	-1.0			SmA-Cr'	59	
		SmA-Cr''	45 <sup>c</sup>						
	14	Cr-Cr'	73	20.2	<b>II-PdAL<sub>6</sub></b> (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	14	Cr-SmA	56	12.5
		Cr'-SmA	127	14.8			SmA-IL	187 <sup>d</sup>	-163.5
		SmA-IL	164	0.8			IL-SmA	155 <sup>c</sup>	
		IL-SmA	161	-0.8			SmA-Cr'	70 <sup>c</sup>	
		SmA-Cr''	47 <sup>c</sup>						
	16	Cr-Cr'	74	26.8	<b>III-PdAL<sub>6</sub></b> (PTS)	14	Cr-Cr'	46	4.9
		Cr'-SmA	125	13.1			Cr'-SmA	61 <sup>c</sup>	
		SmA-IL	198	1.0			SmA-IL	165 <sup>c,d</sup>	
		IL-SmA	170	-0.5			IL-SmA	128 <sup>c</sup>	
		SmA-Cr''	131 <sup>c</sup>				SmA-Cr''	75 <sup>c</sup>	

<sup>a</sup>Cr, Cr', Cr''= fases sólidas, SmA= mesofase esméctica A, IL= líquido isotrópico. <sup>b</sup>Pico de DSC. <sup>c</sup>Observado por MOP. <sup>d</sup>Descomposición. <sup>e</sup>Procesos solapados.

Para los compuestos con  $n=14$  (Fig. 5.15) y 16, fue posible observar, adicionalmente a los debidos a transformaciones entre sólidos, dos picos endotérmicos con entalpías pequeñas atribuidos a la transición  $Cr'$ -SmA y al proceso de isotropización. El pequeño valor de entalpía encontrado para la fusión podría explicarse en base a una potencial semejanza o al menos no muy diferentes características estructurales entre el sólido y la mesofase.

En estas especies, la inexistente o escasa descomposición permitió la observación en ambos casos de un pico correspondiente a la formación de la mesofase en el enfriamiento. Por el contrario, no se apreciaron otros relacionados con el proceso de solidificación que si había sido detectado por MOP a partir de una pérdida lenta y progresiva de la movilidad durante el enfriamiento.



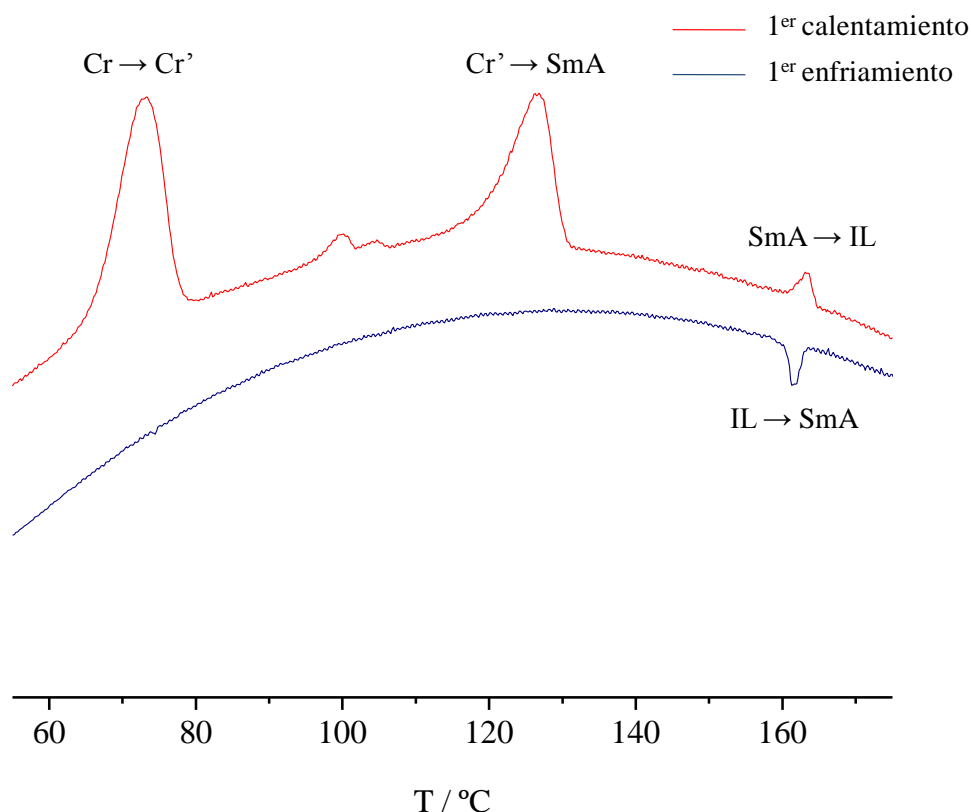
**Fig. 5.15** Termograma de DSC de la especie  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{BF}_4]$  (**78**)

Por último, el termograma de la especie con  $n=18$  muestra, en el calentamiento, un intenso pico endotérmico asignado a una transformación Cr-Cr' seguido de un ensanchamiento atribuido a la transformación a la mesofase, ya que ocurre en el rango de temperaturas en el que se había observado por MOP. Su peculiar forma impide determinar con exactitud el valor de la entalpía asociado a dicha transformación de fase y sugiere que ésta debe ocurrir muy lentamente.

De nuevo, la descomposición exhaustiva que tiene lugar a temperaturas próximas al clearing impide la observación de picos en el enfriamiento.

Los datos obtenidos de los termogramas de las especies restantes de la familia **PdAL<sub>5</sub>**, portadoras de aniones NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y PTS ( $n= 14$ ) se recogen en la tabla 4.6 y sus principales características pueden explicarse sobre la base de los mismos argumentos mencionados previamente para las especies relacionadas con BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Los termogramas de las especies de la familia **PdAL<sub>2</sub>** [Pd( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(py<sup>Br</sup>pz<sup>R(n)</sup>)] [BF<sub>4</sub>] ( $n= 12, 14$  (Fig. 5.16) y 16) presentan un patrón similar. En éste se distinguen tres picos endotérmicos en el calentamiento relacionados con las transiciones Cr-Cr', Cr'-SmA y SmA-IL, mientras que sólo se observa un único pico exotérmico en el enfriamiento asignado a la formación de la mesofase desde el líquido isotrópico. De nuevo no se distinguen picos correspondientes al proceso de solidificación, que sin embargo sí se detectó por MOP.

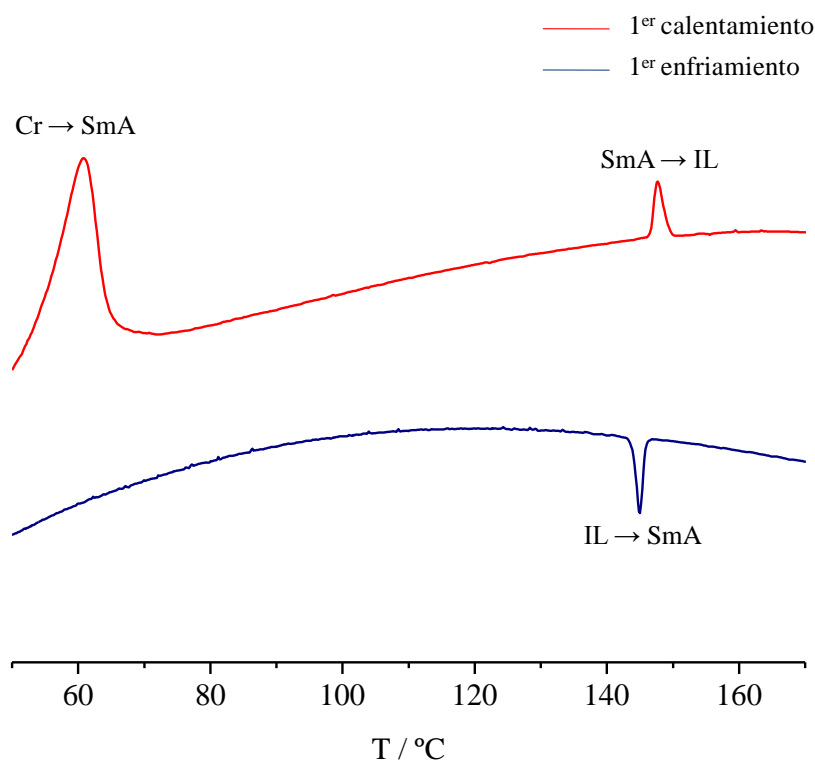


**Fig. 5.16** Termograma de DSC de la especie  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pZ}^{\text{R}(14)})][\text{BF}_4]$  (**84**)

La especie con  $n=18$  presenta un termograma diferente a los del resto de compuestos. En este caso, a pesar de que también se observan tres picos endotérmicos en el calentamiento, los dos primeros aparecen parcialmente solapados y son asignados a las transiciones Cr-Cr' y Cr'-SmA. Éstos vienen seguidos de un tercer pico correspondiente al clearing. En el enfriamiento no se observa ningún pico que pueda ser asociado a la formación a la mesofase desde el isotropo, hecho que sugiere que esta transformación ocurre muy lentamente en un amplio intervalo de temperatura, y, en consecuencia, el valor de entalpía resulta muy bajo e impreciso. No obstante, sí puede detectarse con claridad un pico intenso correspondiente a la cristalización, coherentemente con lo determinado por MOP.

Los principales rasgos de los termogramas de las restantes especies de esta familia **PdAL<sub>2</sub>**  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pZ}^{\text{R}(14)})][\text{NO}_3]$  y  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pZ}^{\text{R}(14)})][\text{PTS}]$  y su explicación son análogos a los mencionados para los  $\text{BF}_4^-$ -derivados.

Los compuestos de la familia  $\text{PdAL}_6$   $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{phpz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})][\text{BF}_4]$  con  $n=14$  (Fig. 5.17),  $n=16$  y  $n=18$  mostraron también termogramas análogos con dos picos endotérmicos en el calentamiento, asignados a las transformaciones Cr-SmA y SmA-IL y un único pico exotérmico en el enfriamiento, relativo a la formación de la mesofase. Los valores de entalpía fueron consistentes con las transiciones producidas en cada caso. Para la especie con  $n=16$ , aparecen, adicionalmente, otros dos picos endotérmicos, previos a la fusión, correspondientes a transformaciones entre sólidos, evidenciando por tanto la existencia de polimorfismo cristalino. En ningún caso se observa el pico correspondiente a la cristalización en el enfriamiento, análogamente a lo observado en especies pertenecientes a otras familias.



**Fig. 5.17** Termograma de DSC de la especie  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{phpz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{BF}_4]$  (**94**)

De nuevo, para la especie con la cadena más corta ( $n=12$ ) el termograma muestra un único pico endotérmico en el calentamiento asignado a una transformación entre sólidos. En este

caso, la intensa descomposición observada a temperaturas anteriores al clearing determinó la ausencia de nuevos picos en el calentamiento ni en el enfriamiento. El comportamiento observado es coherente con la naturaleza no mesomórfica de esta especie, así como su baja estabilidad térmica.

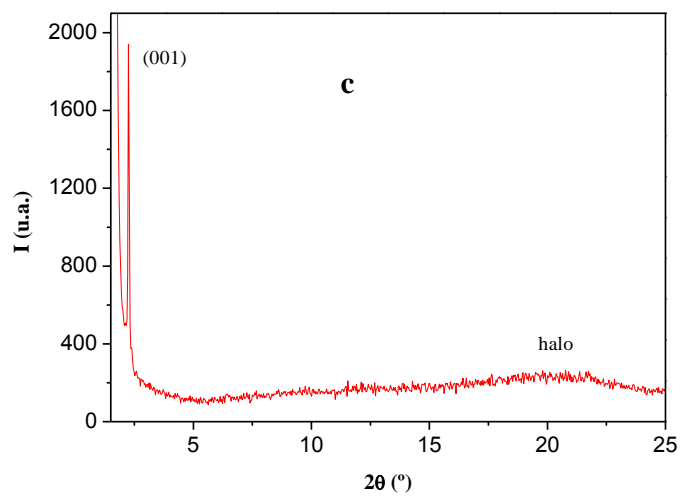
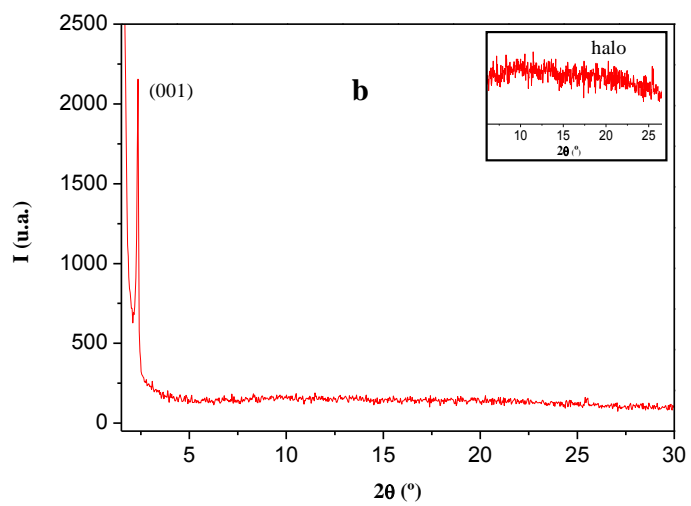
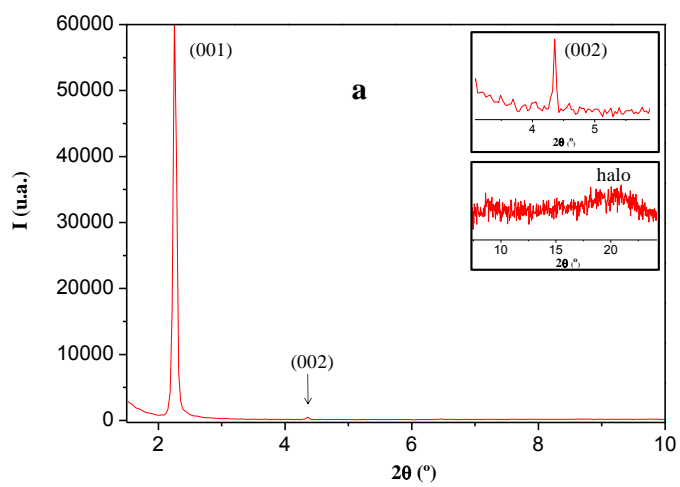
Para el resto de especies de la familia **PdAL<sub>6</sub>**,  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{phpz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{NO}_3]$  y  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{phpz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{PTS}]$ , los termogramas obtenidos reflejan rasgos paralelos a los ya comentados y pueden explicarse sobre la base de los argumentos previamente detallados para las de las especies conteniendo  $\text{BF}_4^-$ .

### Estudios de difracción de rayos X a temperatura variable

Con objeto de confirmar la identificación de las mesofases se ha realizado un estudio de difracción de rayos X a ángulos bajos y temperatura variable de algunos derivados representativos de las familias, todos ellos conteniendo el mismo número de átomos de carbono en la cadena alquílica ( $n=14$ ). La figura 5.18 muestra los difractogramas de una especie de cada familia registrados a temperaturas de probada existencia de las mesofases y tabla 5.8 muestra los resultados obtenidos. Los parámetros de red se han calculado de acuerdo con los métodos utilizados en la bibliografía.<sup>39</sup>

Los difractogramas de las siete especies seleccionadas muestran una única reflexión atribuida a la (001), hecho reiteradamente observado en especies mesomórficas con mesofases lamelares.

En todos los casos también se observa un halo ancho en la región de ángulos medios ( $2\theta=16\text{-}20^\circ$ ) correspondiente al movimiento fluido de las cadenas alquílicas.



**Fig. 5.18** Difractogramas de las especies a)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{BF}_4]$  (**78**) a 100 °C en el enfriamiento, b)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})][\text{BF}_4]$  (**84**) a 140 °C en el calentamiento y c)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{phpz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{BF}_4]$  (**94**) a 100 °C en el enfriamiento

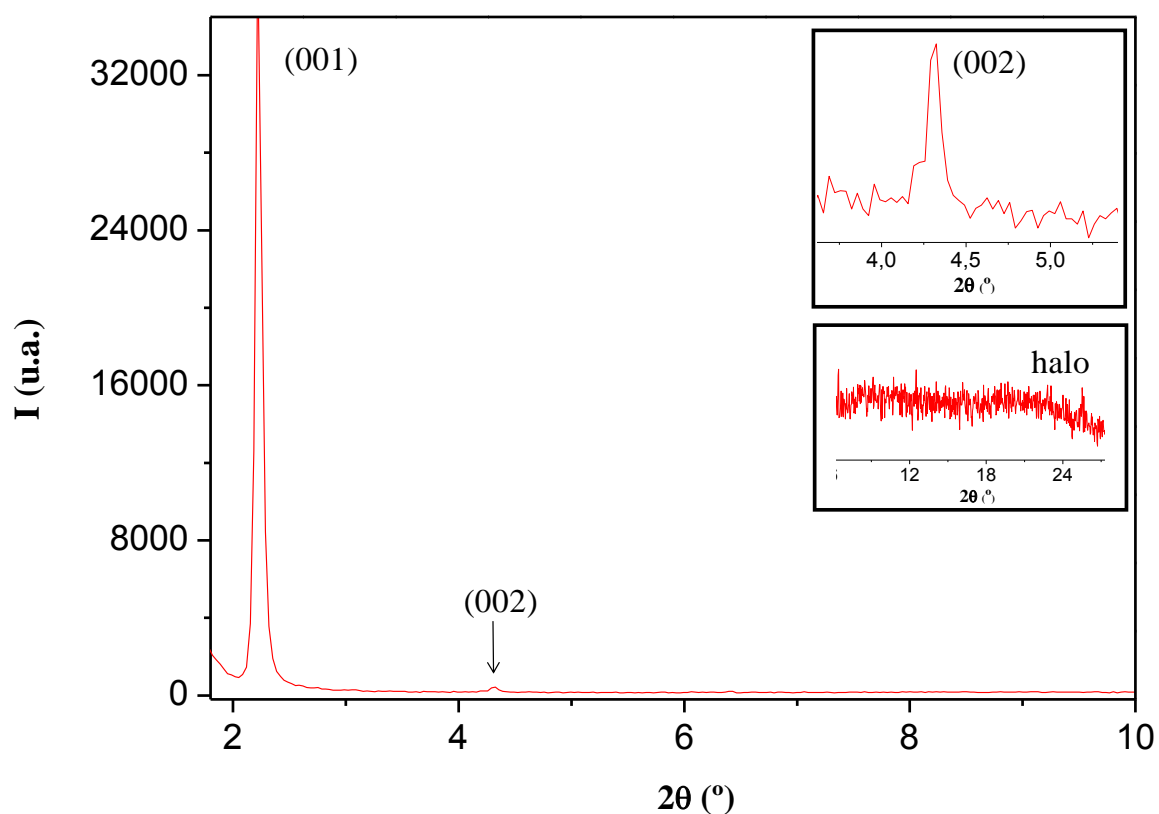
**Tabla 5.8** Datos de difracción de rayos X de las especies seleccionadas de las familias **PdAL<sub>5</sub>**  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{A}]$ , **PdAL<sub>2</sub>**  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})][\text{A}]$  y **PdAL<sub>6</sub>**  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{phpz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{A}]$  registrados en el primer ciclo de calentamiento

Compuesto	T / °C	2θ / °	$d_{\text{obs}}^1 / \text{Å}$	$d_{\text{cal}}^1 / \text{Å}$	[hkl] <sup>2</sup>	Parámetro de red / Å
$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{BF}_4]$	128	2.2	40.4	40.4	(001)	$c = 40.4$
		20	4.4	-	halo	
$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{NO}_3]$	150	2.2	39.2	39.2	(001)	$c = 39.2$
		20	4.4	-	halo	
$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{PTS}]$	70	2.2	40.6	40.6	(001)	$c = 40.6$
		16	5.5	-	halo	
$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})][\text{BF}_4]$	140	2.3	37.8	37.8	(001)	$c = 37.8$
		20	4.4	-	halo	
$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{phpz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{BF}_4]$	120	2.2	39.2	39.2	(001)	$c = 39.2$
		20	4.4	-	halo	
$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{phpz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{NO}_3]$	111	2.2	39.8	39.8	(001)	$c = 39.8$
		21	4.2	-	halo	
$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{phpz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{PTS}]$	70	2.1	42.4	42.4	(001)	$c = 42.4$
		19.5	4.6	-	halo	

<sup>1</sup> $d_{\text{obs}}$  y  $d_{\text{cal}}$  son los espaciados observado y calculado. <sup>2</sup>[hkl] son los índices de Miller de las reflexiones.

Para las tres especies  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{BF}_4]$ ,  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})][\text{BF}_4]$  y  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{phpz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{BF}_4]$ , que habían mostrado una mayor estabilidad térmica, también pudieron definirse en el enfriamiento picos de difracción correspondientes a la mesofase. En los dos primeros casos, los difractogramas a 100° C (Fig. 5.18a) y 70 °C (Fig. 5.19) respectivamente, muestran dos picos agudos en la región de ángulos bajos, correspondientes a los espaciados de la red recíproca con una relación 1 : 1/2, que pueden indexarse como las reflexiones (001) y (002) de una red lamelar. Por el contrario, el difractograma de  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{phpz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{BF}_4]$  registrado a 100 °C en el enfriamiento

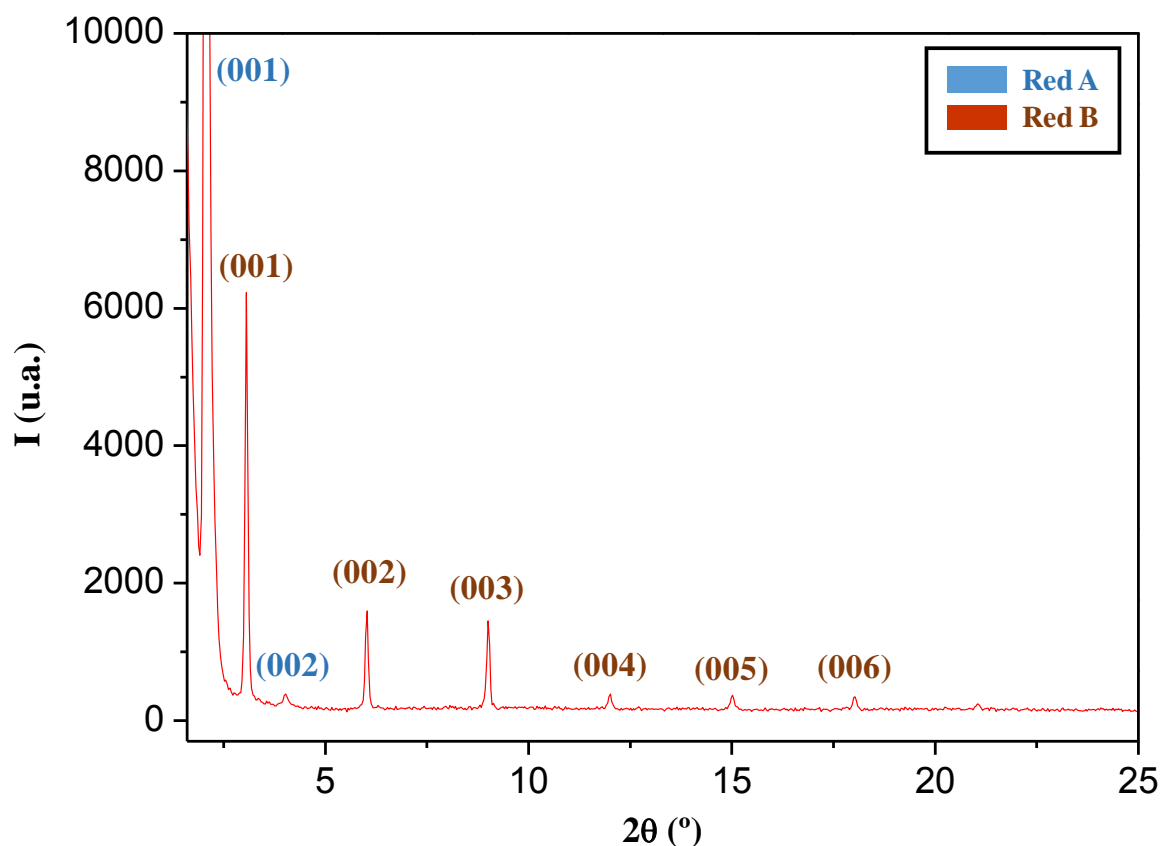
(Fig. 5.18c) de nuevo presenta un único pico agudo muy bien definido que había sido observado en el calentamiento a 120 °C.



**Fig. 5.19** Difractograma de la especie  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})][\text{BF}_4]$  (**84**) a 70 °C en el enfriamiento.

Se indica también que los difractogramas recogidos a temperatura ambiente tras el enfriamiento confirmaron la presencia de polimorfismo cristalino de acuerdo con los datos de DSC (tabla 5.7). Así, el difractograma de  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})][\text{BF}_4]$  a 25 °C en el enfriamiento (Fig. 5.20) muestra un conjunto de picos que pueden ser asignados a dos redes lamelares diferentes que denominamos A y B. Así se distinguen dos grupos de picos

cuyos espaciados guardan la relación característica de organizaciones lamelares, así como la de la mesofase SmA de la que procede.

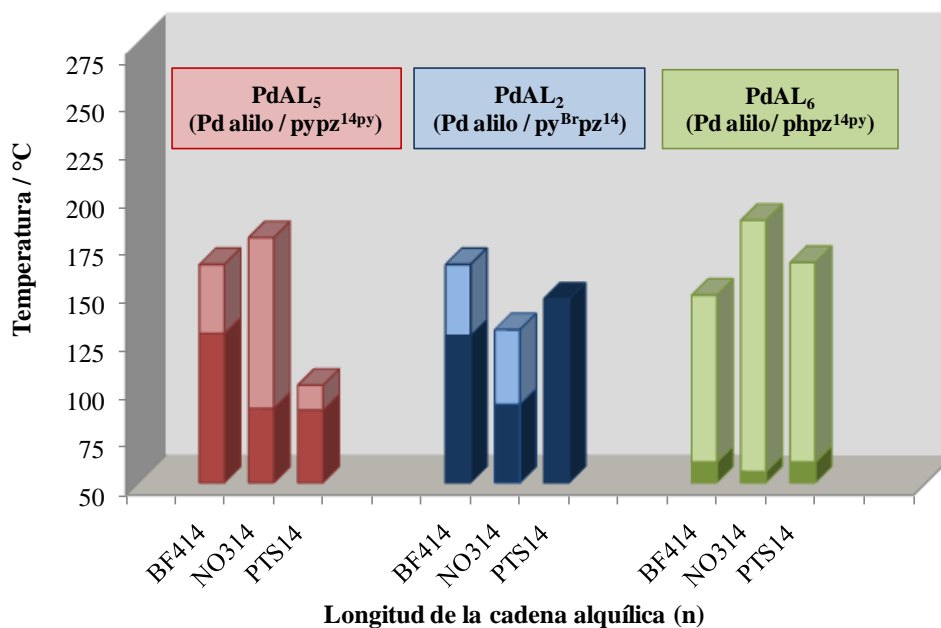


**Fig. 5.20** Difractograma de la especie  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})][\text{BF}_4]$  (**84**) a 25 °C en el enfriamiento

### Estudio comparativo

A efectos de realizar un estudio comparativo del comportamiento térmico de los distintos tipos de compuestos  $\text{PdAL}_5$ ,  $\text{PdAL}_2$  y  $\text{PdAL}_6$ , en la figura 5.21 se representa un diagrama de barras que recoge una descripción simplificada de los resultados obtenidos en derivados de cada serie con una longitud de cadena determinada ( $n=14$ ) y diferentes contraiones.

A partir del mismo se determina que el orden en las temperaturas de fusión y clearing de los metalomesógenos iónicos estudiados muestra una clara dependencia con la naturaleza del anión y del tipo de ligando empleado.

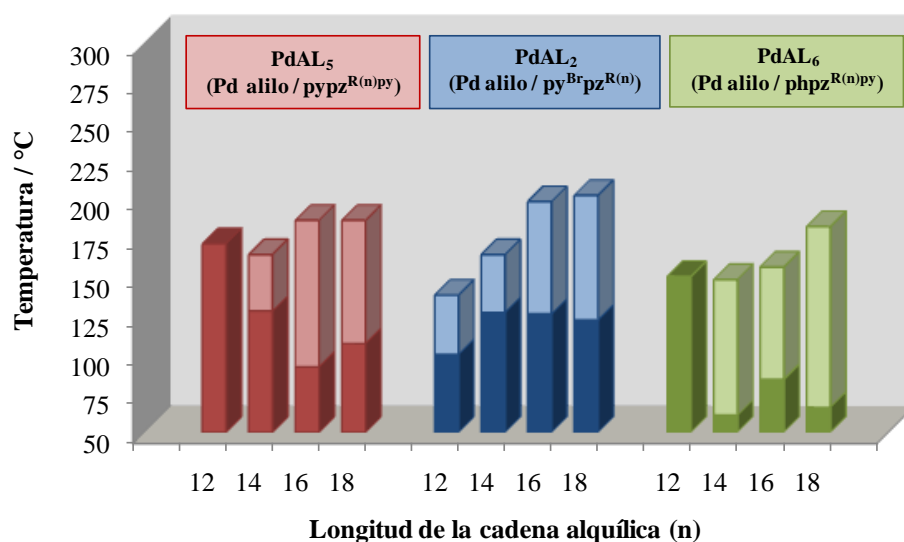


**Fig. 5.21** Diagrama de barras de los compuestos pertenecientes a las familias  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{A}]$  **PdAL<sub>5</sub>**,  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})] [\text{A}]$  **PdAL<sub>2</sub>** y  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{phpz}^{\text{R}(14)\text{py}})] [\text{A}]$  **PdAL<sub>6</sub>** (A= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PTS). Los colores oscuros representan el rango de existencia del sólido y los claros de la mesofase.

En particular, se puede establecer que el ligando  $\text{phpz}^{\text{R}(14)\text{py}}$  fue el más favorable para alcanzar los mejores resultados cristal líquido, ya que los compuestos que incluyen dicho ligando (serie PdAL<sub>6</sub>) presentaron las menores temperaturas de fusión y los mayores rangos de estabilidad de las mesofases. Por el contrario, el sustituyente voluminoso Br del ligando  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)}$  constituye un impedimento para lograr la ordenación en el estado mesomórfico, dando lugar a las mayores temperaturas de fusión, así como menores rangos de estabilidad.

Por otro lado, es coherente considerar que la geometría y el tamaño de los diferentes contraiones utilizados son responsables de la modulación de las temperaturas de fusión y clearing. Así, en las familias **PdAL<sub>5</sub>**, **PdAL<sub>2</sub>** y **PdAL<sub>6</sub>** las temperaturas de fusión más bajas son generalmente las correspondientes a los complejos portadores del grupo **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>** que también presentan los mayores rangos de estabilidad de la mesofase, lo que de nuevo sugiere su mejor adecuación para optimizar las propiedades cristal líquido. Del mismo modo que ocurría en compuestos de plata relacionados, las interacciones coordinativas del centro metálico con el contraión **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>** parecen ser influyentes de las mencionadas mejoras.

Por otra parte, se ha evaluado también la influencia de la longitud de cadena en el comportamiento mesomórfico de los derivados de las tres familias. En el diagrama de barras de la figura 5.22 se han representado los resultados del comportamiento térmico de los compuestos de cada familia para un contraión fijo (**BF<sub>4</sub><sup>-</sup>**) y diferentes longitudes de cadena alquílica (**[Pd(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(pypz<sup>R(n)py</sup>)] [BF<sub>4</sub>]** **PdAL<sub>5</sub>**, **[Pd(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(py<sup>Br</sup>pz<sup>R(n)</sup>)] [BF<sub>4</sub>]** **PdAL<sub>2</sub>** y **[Pd(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(phpz<sup>R(n)py</sup>)] [BF<sub>4</sub>]** **PdAL<sub>6</sub>**) (n= 12-18).



**Fig. 5.22** Diagrama de barras de los compuestos pertenecientes a las familias **[Pd(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(pypz<sup>R(n)py</sup>)] [BF<sub>4</sub>]** **PdAL<sub>5</sub>**, **[Pd(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(py<sup>Br</sup>pz<sup>R(n)</sup>)] [BF<sub>4</sub>]** **PdAL<sub>2</sub>** y **[Pd(η<sup>3</sup>-**

$C_3H_5)(phpz^{R(n)py})][BF_4]$  **PdAL<sub>5</sub>** (n= 12-18). Los colores oscuros representan el rango de existencia del sólido y los claros de la mesofase.

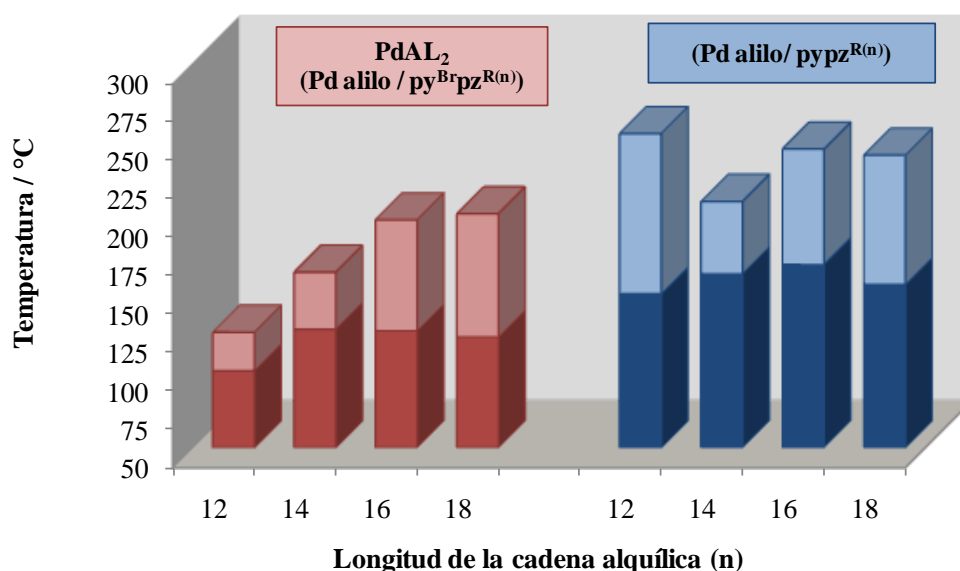
Se evidencia así que **el incremento de la longitud de cadena conduce, en general, a mejores propiedades líquido-cristalinas**. En particular, este efecto se refleja también en la ausencia de mesomorfismo de los compuestos de cadenas más cortas (n= 12) de las familias **PdAL<sub>5</sub>** y **PdAL<sub>6</sub>** o en la corta existencia de el de la familia **PdAL<sub>2</sub>**.

Curiosamente, el compuesto de la familia **PdAL<sub>5</sub>** con dieciséis átomos de carbono en la cadena alquílica parece presentar mejores resultados incluso que el que incluye dieciocho átomos de carbono. Este efecto es atribuido a la competencia entre el incremento de la longitud y el aumento de la movilidad, siendo el primero favorable al aumentar las fuerzas de Van der Waals mientras que el segundo disminuye la consecución de la organización en la mesofase.

**Fue muy notoria la optimización de las propiedades LC en la serie PdAL<sub>6</sub>. Se sugiere que la mayor planaridad molecular conseguida entre el grupo fenilo, el core pirazol y el fragmento  $[Pd(\eta^3-C_3H_5)]^+$  junto con las variaciones debidas a los efectos conjugativos sean responsables de este mejor resultado.** En apoyo con la primera sugerencia, se puede aportar que en las estructuras cristalinas de las especies metálicas relacionadas  $[PdCl_2(pypz^{R(1)py})]$ ,  $[Ag(pypz^{R(1)py})_2][NO_3]_2$  y  $[Ag(pypz^{R(1)py})_2][PF_6]_2$ , descritas en los capítulos 4 y 3, el grupo piridilo en posición 1 del anillo pirazol se encuentra girado respecto al plano formado por los heterociclos pirazol y piridina (en posición 3), afectando este hecho a la pérdida de la planaridad de dichas especies, que por el contrario debe ser más fácilmente alcanzada en los compuestos de la serie **PdAL<sub>6</sub>**.

Por otra parte, con objeto de estudiar la influencia del sustituyente Br en la periferia molecular, hemos comparado los resultados de las especies de la familia **PdAL<sub>2</sub>** del tipo  $[Pd(\eta^3-C_3H_5)(py^{Br}pz^{R(n)})][BF_4]$  con los de los complejos iónicos relacionados  $[Pd(\eta^3-C_3H_5)(pypz^{R(n)})][BF_4]$  (n=12-18) (Figura 5.23).<sup>20</sup>

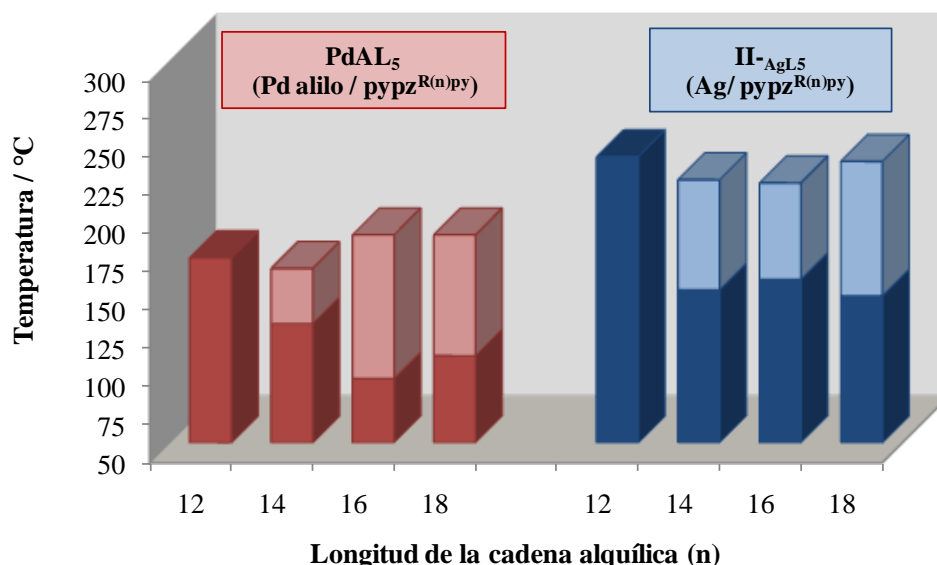
Como puede observarse, las temperaturas de fusión y clearing son menores que las de sus homólogos no portadores de Br en la periferia, lo que supone una mejora de las propiedades mesomórficas. En este caso, dada la estructura molecular, el esperado aumento de la polarización parece ser un elemento favorable al mesomorfismo.



**Fig. 5.23** Representación de las temperaturas de transición de los compuestos pertenecientes a las familias  $\text{PdAL}_2$   $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(n)})][\text{BF}_4]$  y  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R}(n)})][\text{BF}_4]$  ( $n= 12-18$ ). Los colores oscuros representan el rango de existencia del sólido y los claros de la mesofase.

Por último, también estuvimos interesados en estudiar la influencia del centro metálico ( $\text{Ag}^+$ ) o fragmento  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$  sobre las propiedades mesomórficas de sus compuestos de coordinación. En este caso se compararon los resultados obtenidos para especies iónicas relacionadas conteniendo los mismos ligandos y contraiones (Fig. 5.24).

De nuevo fue evidente una clara **influencia positiva derivada de la presencia del grupo  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$ , que origina en todo caso una significativa reducción de las temperaturas de transición.**



**Fig. 5.24** Diagrama de barras de los compuestos  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R(n)py}})][\text{BF}_4]$  pertenecientes a la familia **PdAL<sub>5</sub>** y  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R(n)py}})][\text{BF}_4]$  ( $n= 12\text{-}18$ ). Los colores oscuros representan el rango de existencia del sólido y los claros de la mesofase.

Como resumen del estudio realizado se destacan los siguientes aspectos:

- Se ha probado que la coordinación de los tres tipos de ligandos **L5**, **L2** y **L6** al fragmento paladio alilo conduce a una mejora de las propiedades cristal líquido, confirmando este hecho el efecto positivo que presenta la deslocalización electrónica sobre el mesomorfismo.<sup>16-20</sup>
- Los compuestos de la familia **PdAL<sub>6</sub>** presentaron mejores propiedades en relación con los pertenecientes a las familias **PdAL<sub>5</sub>** y **PdAL<sub>2</sub>**, resultado que podría relacionarse con una sugerida mayor rigidez estructural de los ligandos con conjugación extensa  $\text{phpz}^{\text{R(n)py}}$  frente a la probada desviación de la planaridad que experimentan los ligandos **L5**  $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$  y **L2**  $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(n)}}$
- Los átomos de O presentes en el contraión  $\text{NO}_3^-$  derivan a un mejor comportamiento mesomórfico de los compuestos portadores de dicho anión en relación con los restantes.

### 5.4. Conclusiones

1. Se han logrado nuevos metalomesógenos de Pd(II) con los ligandos **L5** (pypz<sup>R(n)py</sup>), **L2** (py<sup>Br</sup>pz<sup>R(n)</sup>) y **L6** (phpz<sup>R(n)py</sup>) a través del un diseño estratégico que implica la inclusión del grupo alilo  $\pi$ -coordinado en el entorno metálico.

A diferencia de la ausencia de mesomorfismo de los complejos relacionados [PdCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(n)</sup>)] y [PdCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(n)py</sup>)], el fragmento [Pd( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>+</sup> en los complejos iónicos [Pd( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(L)][A] resultó efectivo para la inducción de propiedades cristal líquido.

La deslocalización de electrones  $\pi$  en estos sistemas alílicos y la mayor planaridad del core molecular  $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-Pd-N<sub>py</sub>N<sub>pz</sub> fueron factores determinantes para la favorable consecución de la organización molecular de las mesofases.

2. En los mesógenos [Pd( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(L)][A] (L= **L5** (pypz<sup>R(n)py</sup>), **L2** (py<sup>Br</sup>pz<sup>R(n)</sup>) y **L6** (phpz<sup>R(n)py</sup>)), el ligando fue determinante para optimizar las propiedades mesomórficas, lo que se ha atribuido a sus características estructurales relativas a la mayor planaridad y a los efectos electrónicos conjugativo e inductivo.

3. Los nuevos materiales cristal líquido son especies iónicas del tipo [Pd( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(L)][A] en las que los grupos NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PTS y BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, actúan como contraiones para satisfacer la carga catiónica y resultan también influyentes en el comportamiento mesomórfico. Así, los complejos con NO<sub>3</sub><sup>-</sup> presentan las temperaturas de fusión más bajas.

4. La conjugación de las dos variables seleccionadas, contraión y ligando, que conducen a los mejores resultados, conlleva a establecer la optimización de las propiedades mesomórficas en los sistemas investigados, que se consigue con los ligandos **L6** (phpz<sup>R(n)py</sup>) y el contraión NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

5. El efecto del aumento de la longitud de la cadena sustituyente alquílica, analizado entre los compuestos conteniendo BF<sub>4</sub><sup>-</sup> como contraión se refleja en las mejores

propiedades cristal líquido de los complejos portadores de cadenas alquílicas de mayor longitud que implicaron dieciocho átomos de carbono, en cuyo caso se alcanza un rango de la mesofase de aproximadamente 180 °C con temperaturas de fusión cercanas a 60 °C.

6. Las especies  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{pypz}^{\text{R(n)py}})][\text{A}]$  implican una coordinación bidentada del ligando con un participación del nitrógeno de la piridina en posición 1, lo que facilita la planaridad molecular y, consecuentemente, la ordenación en la mesofase.

7. Al comparar las características de compuestos con centros  $\text{Ag}^+$  o  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$  y ligandos  $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$  se verifica de nuevo la adecuación de este último fragmento para inducir o mejorar compuestos cristal líquido.

### 5.5. Referencias

1. D. W. Bruce y B. Donnio, *Liquid crystals II. Metalomesogens*, ed. D. M. P. Mingos, Springer, Berlín, 1999, **95**, 193.
2. K. Binnemans y C. Görller-Walrand, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 2303.
3. S. R. Collinson, D. W. Bruce, *Transition metals in supramolecular chemistry*, Wiley, New York, 1999.
4. B. Donnio, D. Guillon; R. Deschenaux y D. W. Bruce, *Comprehensive coordination chemistry II: from biology to nanotechnology*, Elsevier, Oxford, Reino Unido, 2003.
5. J. L. Serrano, *Metallomesogens: Synthesis, Properties and Applications*, VCH, Nueva York, 1996.
6. B. Donnio, D. Guillon; R. Deschenaux y D. W. Bruce, *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, ed. R. H. Crabtree y D.M. P. Mingos, Elsevier, Oxford, Reino Unido.
7. D. W. Bruce, *Adv. Mater.*, 1994, **6**, 699.
8. L. Díez, P. Espinet, J. A. Miguel y M. P. Rodríguez-Medina, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 261.
9. M.-A. Guillevic, M. E. Light, S. J. Coles, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse y D. W. Bruce, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 1437.
10. X.-H. Liu, B. Henrich, I. Manners, D. Guillon Y D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 637.
11. X.-H. Liu, M. Nurul Abser y D. W. Bruce, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **551**, 271.
12. R. Deschenaux y J. W. Goodby, *Ferrocene: homogeneous catalysis, organic synthesis, materials science*, ed. A. Togni y T. Hayashi, VCH, Weinheim, Alemania, 1995, p. 471.
13. J. P. Rourke, F. P. Fanizzi, D. W. Bruce, D. A. Dunmur y P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 3009.
14. L. Ziminski y J. Malthete, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 1495.
15. P. Jacq y J. Malthête, *Liq. Cryst.*, 1996, **21**, 291.

16. M. C. Torralba, J. A. Campo, J. V. Heras, D. W. Bruce y M. Cano, *Dalton Transactions*, 2006, 3918.
17. M. C. Torralba, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla y M. R. Torres, *Inorg. Chem. Commun.*, 2002, **5**, 887.
18. M. C. Torralba, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla y M. R. Torres, *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, **9**, 1271.
19. M. C. Torralba, M. Cano, S. Gómez, J. A. Campo, J. V. Heras, J. Perles y C. Ruiz-Valero, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **682**, 26.
20. M. C. Torralba, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla y M. R. Torres, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 765.
21. K. Nakamoto, *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds: part A: theory and applications in inorganic chemistry*, Wiley & Sons, Nueva Jersey, Estados Unidos, 2009.
22. K. Nakamoto, *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds: part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*, Wiley & Sons, Nueva Jersey, 2009.
23. I. Sanchez, J. A. Campo, J. V. Heras, M. Rosario Torres y M. Cano, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 13239.
24. A. Albinati, R. W. Kunz, C. J. Ammann y P. S. Pregosin, *Organometallics*, 1991, **10**, 1800.
25. B. Crociani, S. Antonaroli, M. Paci, F. Di Bianca y L. Canovese, *Organometallics*, 1997, **16**, 384.
26. J. Elguero, A. Fruchier, A. de la Hoz, F. A. Jalon, B. R. Manzano, A. Otero, y F. Gomez-de la Torre, *Chem. Ber.*, 1996 **129**, 589.
27. Y. Takao, T. Takeda, J.-Y. Watanabe y J.-I. Setsune, *Organometallics*, 1999, **18**, 2936.
28. N. Arroyo, F. Gómez-de la Torre, F. A. Jalón, B. R. Manzano, B. Moreno-Lara y A. M. Rodríguez, *J. Organomet. Chem.*, 2000, **603**, 174.
29. M. C. Carrión, A. Díaz, A. Guerrero, F. A. Jalón, B. R. Manzano, A. Rodríguez, R. L. Paul y J. C. Jeffery, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **650**, 210.

30. F. Gómez-de la Torre, A. de la Hoz, F. A. Jalón, B. R. Manzano, A. Otero, A. M. Rodríguez, M. C. Rodríguez-Pérez, A. Echevarría y J. Elguero, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 6606.
31. F. Gómez-de la Torre, A. de la Hoz, F. A. Jalón, B. R. Manzano, A. M. Rodríguez, J. Elguero y M. Martínez-Ripoll, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 1152.
32. F. A. Jalón, B. R. Manzano y B. Moreno-Lara, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 100.
33. S. Hansson, P. O. Norrby, M. P. T. Soegren, B. Aakermark, M. E. Cucciolito, F. Giordano y A. Vitagliano, *Organometallics*, 1993, **12**, 4940.
34. B. Crociani, S. Antonaroli, G. Bandoli, L. Canovese, F. Visentin y P. Uguagliati, *Organometallics*, 1999, **18**, 1137.
35. R. J. van Haaren, K. Goubitz, J. Fraanje, G. P. F. van Strijdonck, H. Oevering, B. Coussens, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer y P. W. N. M. van Leeuwen, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 3363.
36. J. W. Faller, H. L. Stokes-Huby y M. A. Albrizzio, *Helv. Chim. Acta*, 2001, **84**, 3031.
37. M. J. Mayoral, Ligandos mesogénicos  $\beta$ -dicetona, pirazol y pirazolilpiridina como bloques de construcción de materiales moleculares metalorgánicos/organometálicos con propiedades cristal líquido y/o luminiscentes, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2009.
38. M. J. Mayoral, P. Ovejero, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Oliveira, B. Pedras, C. Lodeiro y M. Cano, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 1255.
39. C. Cuerva, J. A. Campo, P. Ovejero, M. R. Torres y M. Cano, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 8849.

6

Nanopartículas de sílice  
luminiscentes basadas en  $\beta$ -  
dicetonatos de  $\text{BF}_2$  trietiloxisilano  
funcionalizados



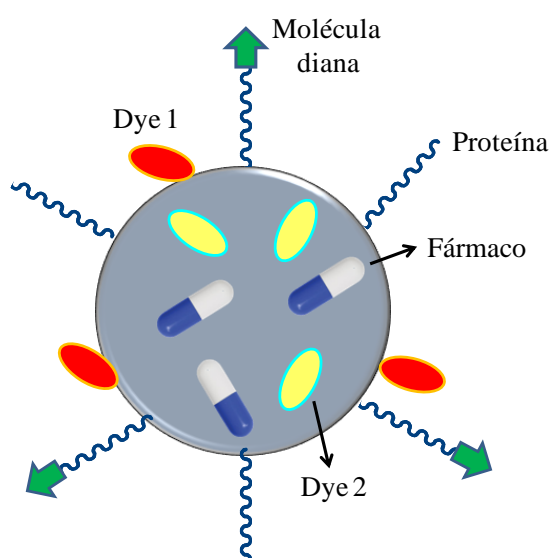
## 6. Nanopartículas de sílice luminiscentes basadas en $\beta$ -dicetonatos de $\text{BF}_2$ trietiloxisilano funcionalizados

### 6.1. Introducción, antecedentes y objetivos

La nanotecnología ha abierto el camino hacia el diseño de una nueva generación de materiales cada vez mejor adaptados a las necesidades de la sociedad.<sup>1</sup>

En particular, las nanopartículas de sílice luminiscentes dopadas con dyes (DDSNPs) suponen una valiosa contribución de influencia en diversos campos de aplicación.<sup>2, 3</sup> Por ejemplo, ha sido probada su utilidad para solucionar problemas de índole analítico o medioambiental, así como de análisis de alimentos o seguridad.<sup>2</sup> Especial mención merecen sus prometedoras expectativas en nanomedicina (donde principalmente están siendo empleadas para terapia y diagnóstico médico),<sup>4-7</sup> a la luz de sus propiedades físico-químicas, como su elevado brillo, fotoestabilidad así como por su baja toxicidad.<sup>8</sup>

Las DDSNPs (Fig. I<sub>6.1</sub>) están constituidas por una matriz de sílice en la que se encapsulan o unen covalentemente determinados dyes, generalmente orgánicos, de naturaleza lipofílica. En el caso particular de considerar enlace covalente entre dye y matriz, es necesaria una previa funcionalización con grupos alcóxido del mismo.



**Fig. I<sub>6.1</sub>** Representación esquemática de una nanopartícula de sílice dopada con dyes y fármacos y funcionalizada en su superficie para el reconocimiento de moléculas diana.

## Capítulo 6

---

Las síntesis de nanopartículas de sílice se basa en procesos sol-gel caracterizados por su sencillez y bajos costes, en los que la modificación de las condiciones experimentales conduce a materiales de diferentes características. Los tres principales métodos de síntesis ya descritos en el capítulo “Introducción”, son a) Stöber –Van Blaaderen,<sup>9, 10</sup> b) microemulsiones reversas<sup>11</sup> y c) asistido por micelas directas.<sup>12</sup>

En el trabajo llevado a cabo en esta tesis para la síntesis de nanopartículas del tipo “PluS NPs” (Pluronic Silica NanoParticles), se han utilizado exclusivamente dos variantes de este último método, que se basa en la formación de micelas directas del surfactante Pluronic F127 en agua.<sup>13</sup> Su descripción se recoge en el presente capítulo.

Esta clase de NPs muestra una estructura core shell y propiedades fotofísicas sobresalientes y de fácil modulabilidad como el brillo o la electroquimioluminiscencia y, hoy en día, representan una valiosa y nueva generación de sondas fluorescentes.<sup>14</sup> Adicionalmente, su sencillo procedimiento sintético (en una única etapa) que respeta los principios de la química verde, su ausencia de toxicidad y su elevada solubilidad y estabilidad las convierte en adecuadas para el análisis biológico y el diagnóstico médico *in vivo* e *in vitro*.<sup>2, 7, 8, 14</sup>

Por otro lado, la posibilidad de poder utilizar muchos tipos de dyes trietoxisilano funcionalizados que se unan a la matriz en condiciones ácidas suaves, confiere a estos sistemas una gran versatilidad. Entre los dyes comúnmente utilizados como agentes dopantes de “PluS NPs” se encuentran las porfirinas, cianinas, rodaminas, fluoresceinas, cumarinos, naftalenos, quinolinas o sistemas tipo BODIPY.<sup>14</sup>

Al mencionar este último tipo de fluoróforos, es de interés considerar que recientemente se ha podido establecer un paralelismo en su comportamiento luminiscente con el de especies relacionadas del tipo BF<sub>2</sub>- β-dicetonato. Así, es bien conocida la luminiscencia de estos complejos, descrita en un notable número de publicaciones y patentes.<sup>15-19</sup>

En esta línea, el grupo de investigación en el que se ha desarrollado este trabajo de tesis ha aportado una importante contribución al desarrollo de este tipo de fluoróforos,

determinando simultáneamente los diseños idóneos para lograr su comportamiento como materiales bifuncionales y luminiscentes.

En particular fue establecido que los complejos difluoruro de boro 3,5-alquinoxifenil- $\beta$ -dicetonato son materiales fluorofóricos que presentan un rendimiento cuántico próximo a la unidad<sup>20-23</sup> y que mediante la inclusión de cadenas alquílicas asimétricas en el ligando se logra adquirir un adicional comportamiento mesomórfico, exhibiendo interesantes mesofases bent-core.

Teniendo en cuenta estos antecedentes y aspectos se considera la posibilidad de utilizar fluoróforos basados en  $\text{BF}_2$ -  $\beta$ -dicetonato, relacionados a los antes mencionados como materiales para la construcción de dyes dopantes de SiNPs.

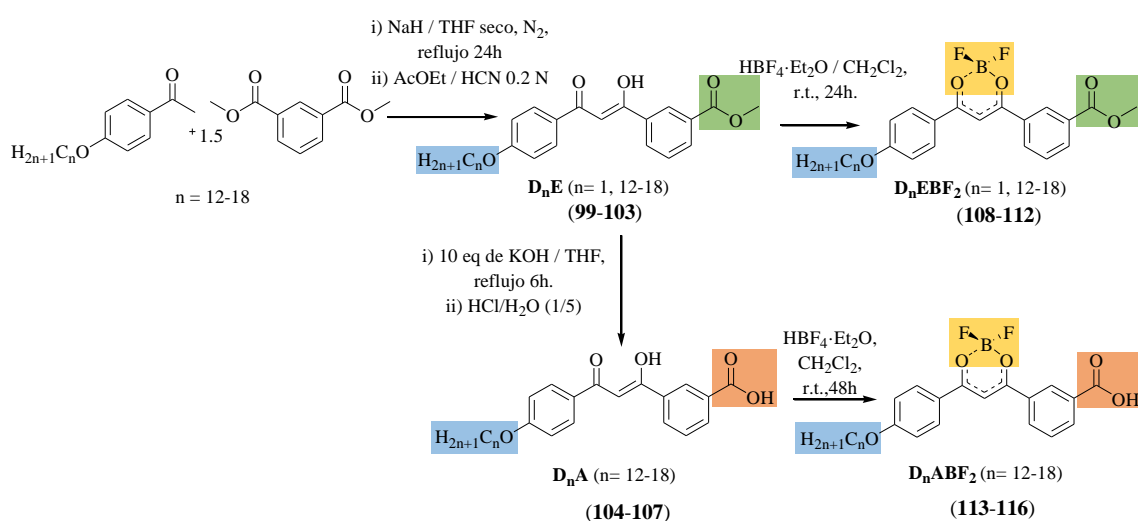
La funcionalización de estas especies con grupos alcoxisilano para su inserción en el “core” de la matriz de sílice implica también investigar la utilidad de los diferentes procedimientos sintéticos ya aplicados en otros casos a los nuevos dyes basados en los complejos mencionados.

En el presente capítulo se describe la síntesis de nuevas especies fluorofóricas del tipo  $\beta$ -dicetonato de  $\text{BF}_2$  y su incorporación como dyes en nuevas NPs de sílice luminiscentes del tipo “PluS NPs”, siguiendo variantes del método asistido por micelas directas.

Para el desarrollo de este trabajo se contó con la colaboración y asesoramiento del Prof. Luca Prodi, experto investigador en nanopartículas luminiscentes, lo que ha permitido alcanzar los retos planteados.

## 6.2. Estudio sintético y caracterización estructural

Todos los nuevos ligandos del tipo 1,3-difenil- $\beta$ -dicetona sintetizados son portadores de grupos alquiloxi de cadenas extensas ( $n=12-18$ ) en uno de los fenilos situado en posición 1(3)-, mientras que el otro (en posición 3(1)-) es funcionalizado por grupos éster ( $D_nE$ ) o ácido ( $D_nA$ ). Los correspondientes complejos de difluoruro de boro  $D_nEBF_2$  ( $n= 12-18$ ) y  $D_nABF_2$  ( $n=12-18$ ) se han sintetizado de acuerdo con el procedimiento resumido en el esquema 6.1.



**Esquema 6.1** Ruta sintética de los ligandos  $D_nE$  y  $D_nA$  y complejos  $D_nEBF_2$  y  $D_nABF_2$  (99-116).

En la tabla 6.1 se recopilan los compuestos obtenidos, junto con la nomenclatura y numeración empleada para un mejor seguimiento de la discusión de los resultados. Indicar que se identifica el tipo de compuesto con las claves “DE” / “DA”, correspondientes a las dicetonas portadoras de grupos éster (COOMe) o ácido (COOH), y “DEBF<sub>2</sub>” / “DABF<sub>2</sub>”, que hacen referencia a sus complejos con BF<sub>2</sub>. El subíndice “n” hace alusión al número de átomos de carbono en la cadena alquílica de uno de los grupos fenilo sustituyentes. Así, por ejemplo, “D<sub>14</sub>EBF<sub>2</sub>” es el complejo dicetonato de boro con una dicetona portadora de un grupo éster de catorce carbonos en la cadena alquílica.

**Tabla 6.1** Numeración y nomenclatura de los compuestos estudiados

Compuesto	n	Compuesto	n		
$D_nE$	1	<b>99</b>	$D_nEBF_2$	1	<b>108</b>
	12	<b>100</b>		12	<b>109</b>
	14	<b>101</b>		14	<b>110</b>
	16	<b>102</b>		16	<b>111</b>
	18	<b>103</b>		18	<b>112</b>
$D_nA$	12	<b>104</b>	$D_nABF_2$	12	<b>113</b>
	14	<b>105</b>		14	<b>114</b>
	16	<b>106</b>		16	<b>115</b>
	18	<b>107</b>		18	<b>116</b>

La síntesis de las  $\beta$ -dicetonas  $D_nE_1$  y  $D_nA_1$  se ha realizado mediante la adaptación del método descrito previamente para especies homólogas sin sustitución de cadenas alquílicas.<sup>24</sup>

El procedimiento seguido para los derivados del tipo  $D_nE$  consiste en una condensación de Claisen en presencia de hidruro sódico, entre compuestos de tipo acetofenona y dimetil isoftalato, portadores de cadenas alquílicas de diferente longitud y de grupos éster, respectivamente. Las  $\beta$ -dicetonas  $D_nA$  se obtienen a partir de la hidrólisis en medio básico de las especies homólogas  $D_nE$ . Las  $\beta$ -dicetonas  $D_nE$  y  $D_nA$  son sólidos de color beige estables a temperatura ambiente y solubles (las primeras) o parcialmente solubles (las segundas) en disolventes orgánicos polares como diclorometano.

Las acetofenonas precursoras fueron sintetizadas previamente por reacción de alquilación de Williamson<sup>25, 26</sup> a partir de las correspondientes hidroxiacetofenonas, disponibles comercialmente, y los bromuros de n-alquilo necesarios en cada caso, en presencia de cantidades catalíticas de yoduro potásico y carbonato potásico como base. La especie precursora dimetil isoftalato se encuentra disponible comercialmente.

La reacción de los ligandos  $\beta$ -dicetona  $D_nE$  y  $D_nA$  con exceso de ácido tetrafluorobórico a temperatura ambiente empleando diclorometano como disolvente, dio lugar a los correspondientes complejos del tipo  $\beta$ -dicetonato de difluoruro de boro  $D_nEBF_2$  y  $D_nABF_2$ , que se purificaron por recristalización en THF / hexano. Los compuestos aislados son sólidos de color amarillo cuyas disoluciones en disolvente orgánicos comunes muestran una intensa luminiscencia de color azul.

Los nuevos ligandos y complejos fueron caracterizados mediante microanálisis elemental y espectroscopías IR,  $^1H$ -RMN y  $^{19}F$ -RMN (específicamente para los complejos de  $BF_2$ )

### 6.2.1. Caracterización de los ligandos $\beta$ -dicetona $D_nE$ y $D_nA$

#### Espectroscopía $^1H$ -RMN

Los espectros  $^1H$ -RMN de las dicetonas  $D_nE$  y  $D_nA$  ( $n= 12-18$ ) fueron registrados en disolución de  $CDCl_3$  y  $(CD_3)_2CO$ , respectivamente. En ambos casos muestran señales correspondientes a los protones alifáticos y aromáticos de acuerdo con su estructura molecular. Debido a la parcial solubilidad de las especies  $D_nA$  de cadenas largas, las señales, en estos casos, son anchas y no bien definidas. El patrón es prácticamente idéntico para todos los compuestos, variando únicamente la intensidad de las señales alifáticas ocasionada por la diferente longitud de las cadenas alquílicas.

Las tablas 6.2 y 6.3 recogen los valores de los desplazamientos químicos de las especies  $D_nE$  y  $D_nA$  y su asignación, y en las figuras 6.1 y 6.2 se presentan los espectros de dos ejemplos representativos.

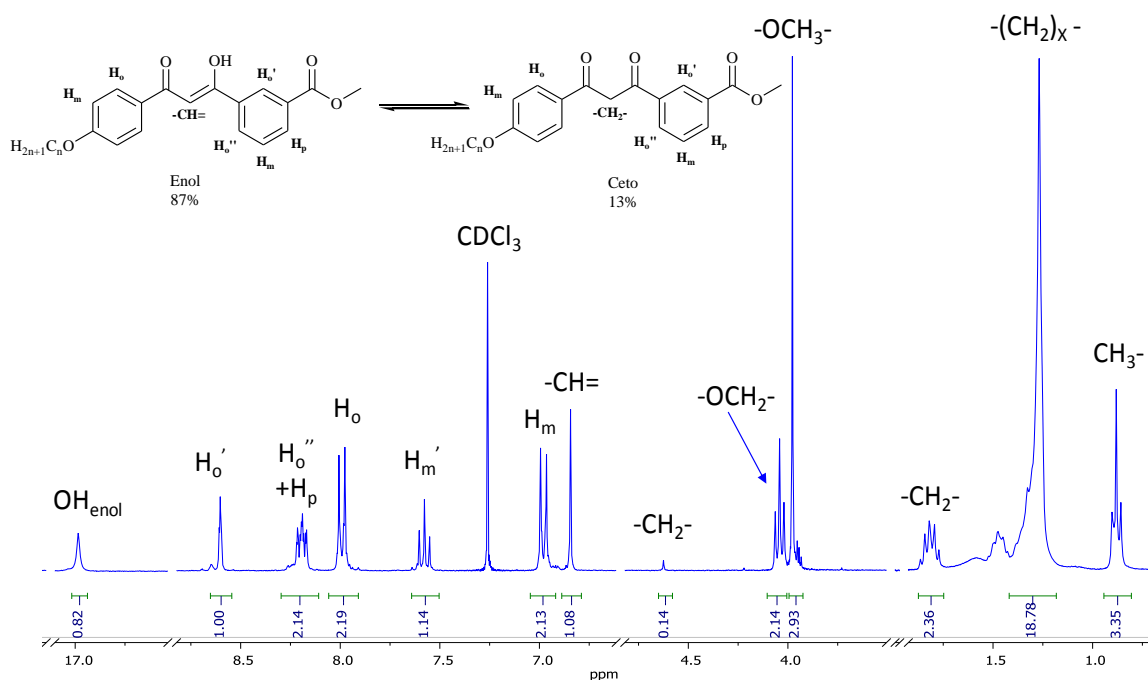


Fig. 6.1 Espectro  $^1\text{H}$ -RMN a temperatura ambiente de  $\text{D}_{12}\text{E}$  (**100**) en disolución de  $\text{CDCl}_3$

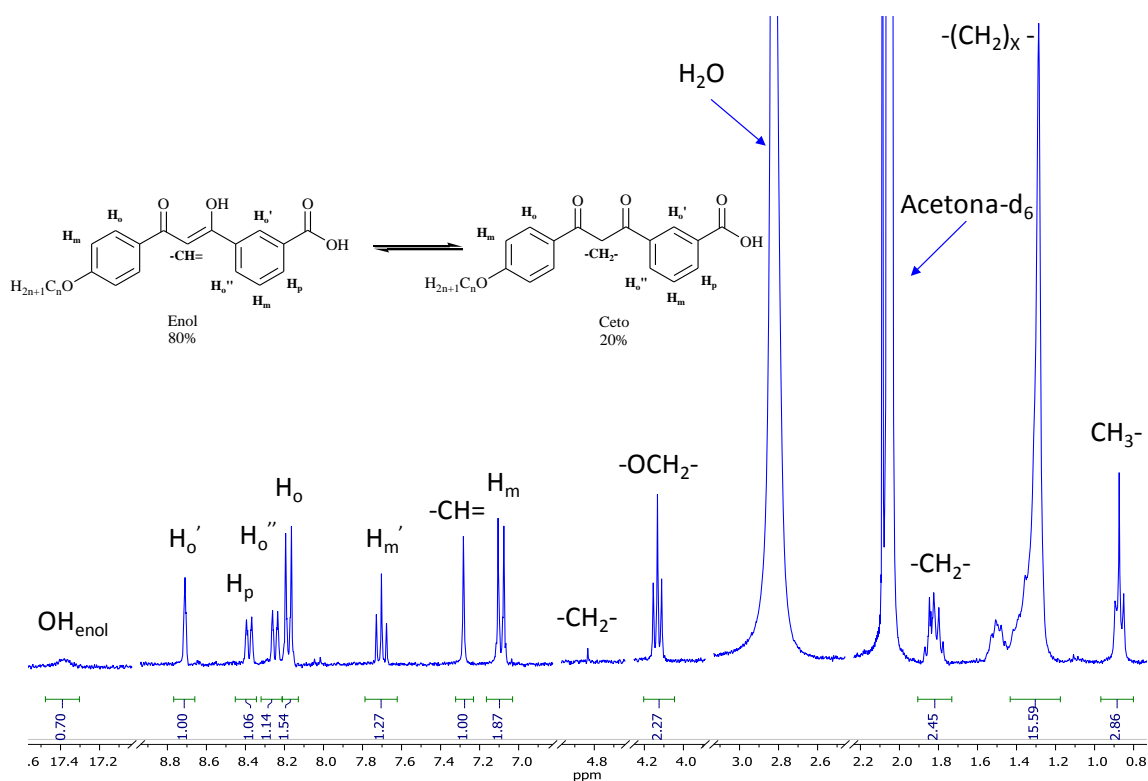


Fig. 6.2 Espectro  $^1\text{H}$ -RMN a temperatura ambiente de  $\text{D}_{14}\text{A}$  (**105**) en disolución de  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

## Capítulo 6

En todos los casos se observan dos singletes aproximadamente a 6.80 y 4.60 ppm, en D<sub>n</sub>E, y a 7.30 y 4.80 ppm, en D<sub>n</sub>A, correspondientes a los protones CH y CH<sub>2</sub> del carbono central del core en sus formas enólica y cetónica, respectivamente, lo que justifica la existencia en disolución de ambos tautómeros. La forma enólica fue siempre la mayoritaria respecto a la cetónica, encontrándose en una proporción enol : ceto de 87 : 13 y 80 : 20 en D<sub>n</sub>E y D<sub>n</sub>A, respectivamente, deducida de la relación de intensidades de las señales antes mencionadas. Adicionalmente, la señal a 16.99 ppm en D<sub>n</sub>E y 17.4 ppm en D<sub>n</sub>A es asignado al grupo hidroxilo de la forma enólica de los ligandos β-dicetona.

**Tabla 6.2** Señales observadas en los espectros <sup>1</sup>H-RMN de los compuestos de la familia D<sub>n</sub>E (100-103) en CDCl<sub>3</sub>

	OH <sub>enol</sub>	H <sub>o</sub>	H <sub>o</sub> '	H <sub>o</sub> ''	H <sub>m</sub>	H <sub>m</sub> '	H <sub>p</sub>	-CH=	-CH <sub>2</sub> -
<b>D<sub>12</sub>E</b>	16.98 (s) 1H	7.99 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.9	8.60 (t), 1H, <sup>4</sup> J 1.8	8.19 (m) 1H <sup>a</sup>	6.98 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.9	7.58 (t) 1H <sup>3</sup> J 7.8	8.19(m) 1H <sup>a</sup>	6.84(s) 1H	4.62 (s)
<b>D<sub>14</sub>E</b>	16.99 (s) 1H	8.00 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.9	8.60 (t) 1H <sup>4</sup> J 1.8	8.19 (m) 1H <sup>a</sup>	6.98 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.9	7.58 (t) 1H <sup>3</sup> J 7.8	8.19 (m) 1H <sup>a</sup>	6.84(s) 1H	4.62 (s)
<b>D<sub>16</sub>E</b>	16.99 (s) 1H	8.00 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.9	8.60 (t) 1H, <sup>4</sup> J 1.8	8.19 (m) 1H <sup>a</sup>	6.98 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.9	7.58 (t) 1H <sup>3</sup> J 7.8	8.19 (m) 1H <sup>a</sup>	6.84(s) 1H	4.62 (s)
<b>D<sub>18</sub>E</b>	16.99 (s) 1H	8.00 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.9	8.60 (t) 1H, <sup>4</sup> J 1.8	8.19 (m) 1H <sup>a</sup>	6.98 (d) 2H <sup>3</sup> J 8.9	7.58 (t) 1H <sup>3</sup> J 7.8	8.19 (m) 1H <sup>a</sup>	6.84(s) 1H	4.62 (s)
			<b>OCH<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>2</sub></b>	<b>(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub></b>	<b>OCH<sub>3</sub></b>		
	<b>D<sub>12</sub>E</b>		4.04 (t) 2H <sup>3</sup> J 6.5	1.82 (m) 2H	1.27 (m) 18H	0.88 (t) 3H	3.98 (s) 3H <sup>3</sup> J 6.2		
	<b>D<sub>14</sub>E</b>		4.04 (t) 2H <sup>3</sup> J 6.5	1.81 (m) 2H	1.26 (m) 22H	0.89 (t) 3H	3.98 (s) 3H <sup>3</sup> J 6.3		
	<b>D<sub>16</sub>E</b>		4.04 (t) 2H <sup>3</sup> J 6.5	1.82 (m) 2H	1.26 (m) 26H	0.88 (t) 3H	3.98 (s) 3H <sup>3</sup> J 6.1		
	<b>D<sub>18</sub>E</b>		4.04 (t) 2H <sup>3</sup> J 6.5	1.82 (m) 2H	1.26 (m) 30H	0.88 (t) 3H	3.98 (s) 3H <sup>3</sup> J 6.3		
<sup>a</sup> Señales solapadas									

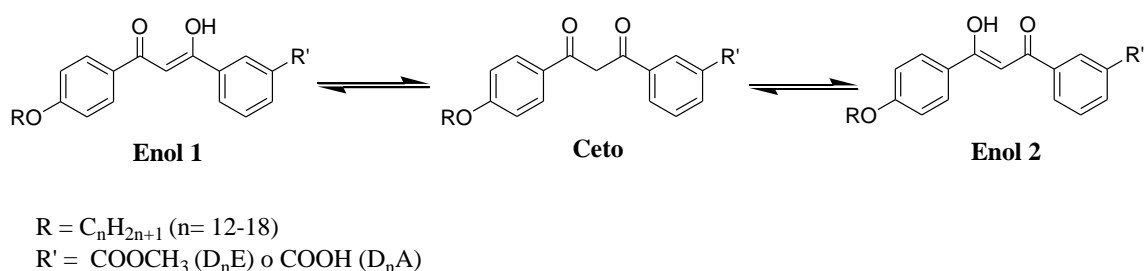
Tabla 6.3 Señales observadas en los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de los compuestos de la familia  $\text{D}_n\text{A}$  (104-107) en  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 

	$\text{OH}_{\text{enol}}$	$\text{H}_o$	$\text{H}_o'$	$\text{H}_o''$	$\text{H}_m$	$\text{H}_m'$	$\text{H}_p$	$-\text{CH}=\text{}$	$-\text{CH}_2-$
<b>D<sub>12</sub>A</b>	17.39 (s) 1H	8.19 (d) 2H $^3J$ 8.9	8.71 (t) 1H $^4J$ 1.9	8.26 (d) 1H $^3J$ 7.8	7.09 (d) 2H $^3J$ 8.9	7.58 (t) 1H $^3J$ 7.8	8.39 (d) 1H $^3J$ 7.8	7.29(s) 1H	4.84 (s)
<b>D<sub>14</sub>A</b>	17.41 (s) 1H	8.18 (d) 2H $^3J$ 8.9	8.71 (t) 1H $^4J$ 1.9	8.25 (d) 1H $^3J$ 7.8	7.10 (d) 2H $^3J$ 8.9	7.70 (t) 1H $^3J$ 7.8	8.38 (d) 1H $^3J$ 7.8	7.28(s) 1H	4.83 (s)
<b>D<sub>16</sub>A</b>	17.38 (s) 1H	8.18 (d) 2H $^3J$ 8.9	8.71 (t) 1H $^4J$ 1.9	8.25 (d) 1H $^3J$ 7.8	7.09 (d) 2H $^3J$ 8.9	7.70 (t) 1H $^3J$ 7.8	8.38 (d) 1H $^3J$ 7.8	7.28(s) 1H	4.83 (s)
<b>D<sub>18</sub>A</b>	17.39 (s) 1H	8.18 (d) 2H $^3J$ 8.9	8.71 (t) 1H $^4J$ 1.9	8.25 (d) 1H $^3J$ 7.8	7.09 (d) 2H $^3J$ 8.9	7.70 (t) 1H $^3J$ 7.8	8.39 (d) 1H $^3J$ 7.8	7.28(s) 1H	4.80 (s)
			<b>OCH<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>2</sub></b>	<b>(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub></b>	<b>CH<sub>3</sub></b>	<b>OH<sub>ácido</sub></b>		
<b>D<sub>12</sub>A</b>			4.13 (t) 2H $^3J$ 6.5	1.82 (m) 2H	1.27 (m) 18H	0.87 (t) 3H $^3J$ 6.4	-		
<b>D<sub>14</sub>A</b>			4.13 (t) 2H $^3J$ 6.5	1.82 (m) 2H	1.29 (m) 22H	0.87 (t) 3H $^3J$ 6.3	-		
<b>D<sub>16</sub>A</b>			4.13 (t) 2H $^3J$ 6.5	1.82 (m) 2H	1.28 (m) 26H	0.88 (t) 3H $^3J$ 6.4	-		
<b>D<sub>18</sub>A</b>			4.09 (t) 2H $^3J$ 6.5	1.82 (m) 2H	1.29 (m) 30H	0.87 (t) 3H $^3J$ 6.4	-		
<sup>a</sup> Señales solapadas									

Por otra parte, las dos posibles formas enólicas que deben producirse en el equilibrio cetoenólico (Fig. 6.3) fueron indistinguibles en la escala de tiempo de la resonancia a pesar de ser inequivalentes, por lo que las señales observadas corresponden a señales promedio.

El espectro de los ligandos  $\text{D}_n\text{E}$  presenta, adicionalmente, un intenso singlete en torno a 3.98 ppm correspondiente a los protones  $\text{OCH}_3$ . Los dos dobletes aromáticos a 8 y 7 ppm son asignados a los protones *orto* y *meta* ( $\text{H}_o$  y  $\text{H}_m$ ) del anillo alquinoxifenil sustituido

contiguo al grupo carbonilo. Por el contrario, la diferente disposición de los sustituyentes aromáticos en el anillo portador del grupo éster o ácido, da lugar a una notable inequivalencia magnética entre sus protones *orto* ( $H_o'$  y  $H_o''$ ) relacionados con el triplete y el doblete que aparecen a aproximadamente a 8.60 y 8.20 ppm, respectivamente. En todos los casos se muestra también un triplete a *ca.* 7.60 ppm asignado al único protón *meta* ( $H_m'$ ) de este anillo y un nuevo doblete en torno a 8.30 ppm, correspondiente al protón *para* ( $H_p$ ).



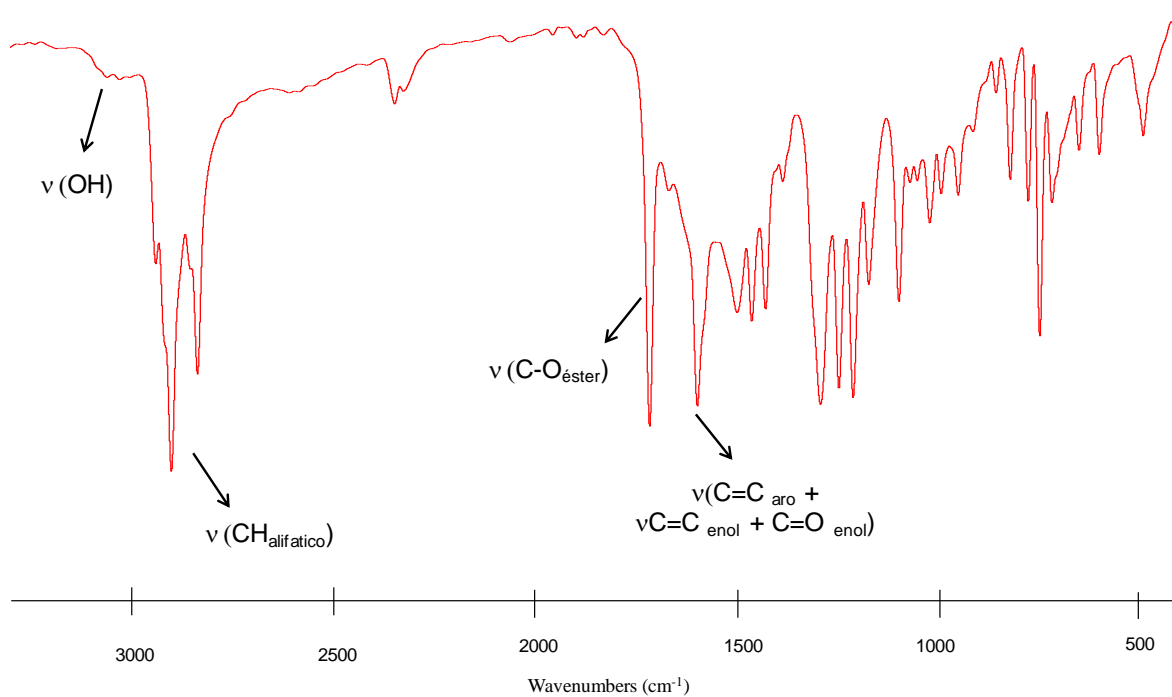
**Fig. 6.3** Equilibrio cetoenólico en los ligandos  $D_nE$  y  $D_nA$

### Espectroscopía IR

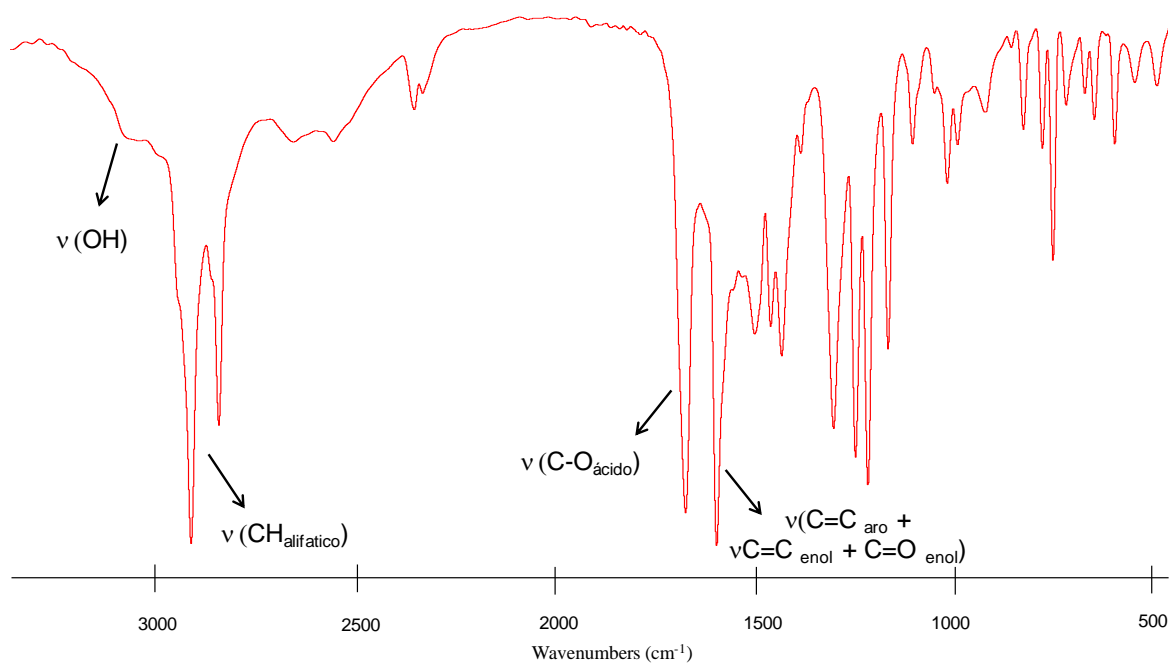
Los espectros IR en estado sólido de los ligandos  $D_nE$  y  $D_nA$  fueron registrados en la región comprendida entre  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ . En todos los casos se muestran bandas características del *core* dicetona, así como las asociadas a los sustituyentes aromáticos y a los grupos alifáticos.

Los espectros presentan una banda débil en torno a  $3420 \text{ cm}^{-1}$ , asignada a la vibración  $\nu(OH)$ , y otra intensa característica de la vibración  $\nu(C=O)$  del grupo éster a  $\sim 1728 \text{ cm}^{-1}$  en las especies  $D_nE$  (Fig. 6.4) y del grupo ácido a  $1683 \text{ cm}^{-1}$  en  $D_nA$  (Fig. 6.5), respectivamente. Ambas son relacionadas a la forma enólica,<sup>27-29</sup> que se corrobora mediante la banda muy intensa a aproximadamente  $1600 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración  $\nu(CO)$  del *core* de la  $\beta$ - dicetona en esta forma tautomérica. Dicha banda se encuentra solapada con la correspondiente a las vibraciones  $\nu(CC)$  de los anillos aromáticos. Las bandas muy intensas en la región  $3000-2800 \text{ cm}^{-1}$  son debidas a las

vibraciones  $\nu(\text{CH})$  de las cadenas alifáticas y su intensidad se incrementa conforme al aumento del número de átomos de carbono.



**Fig. 6.4** Espectro IR del derivado D<sub>12</sub>E (100)



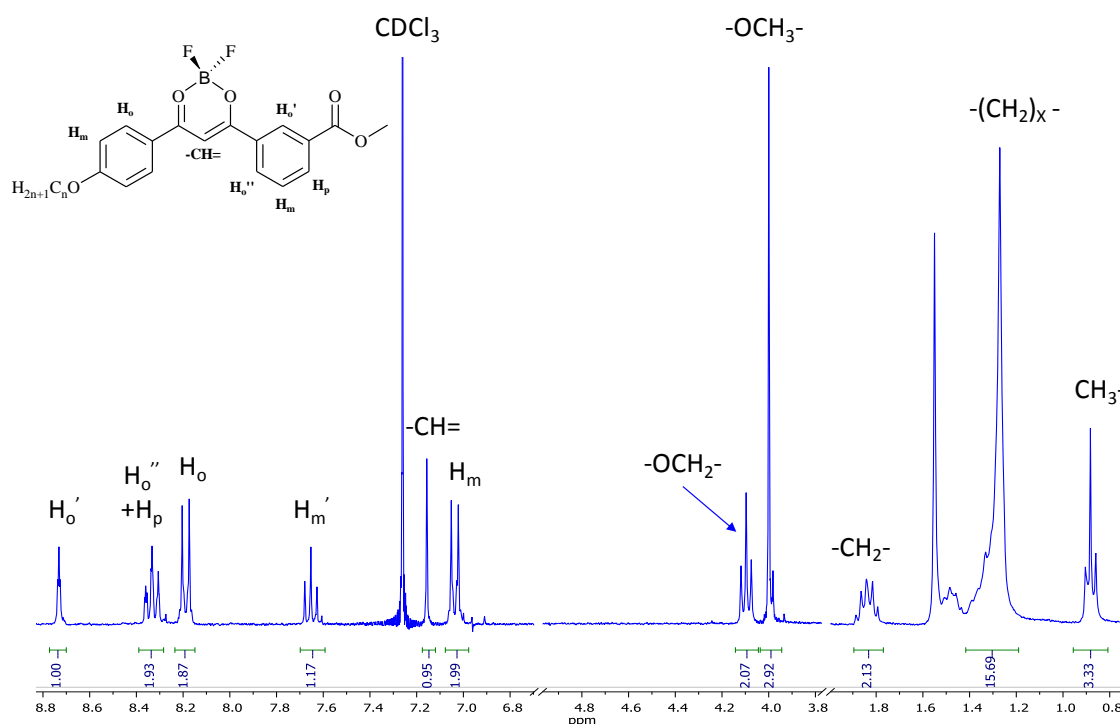
**Fig. 6.5** Espectro IR del derivado D<sub>12</sub>A (104)

### 6.2.2. Caracterización de los complejos del tipo $D_nEBF_2$ y $D_nABF_2$

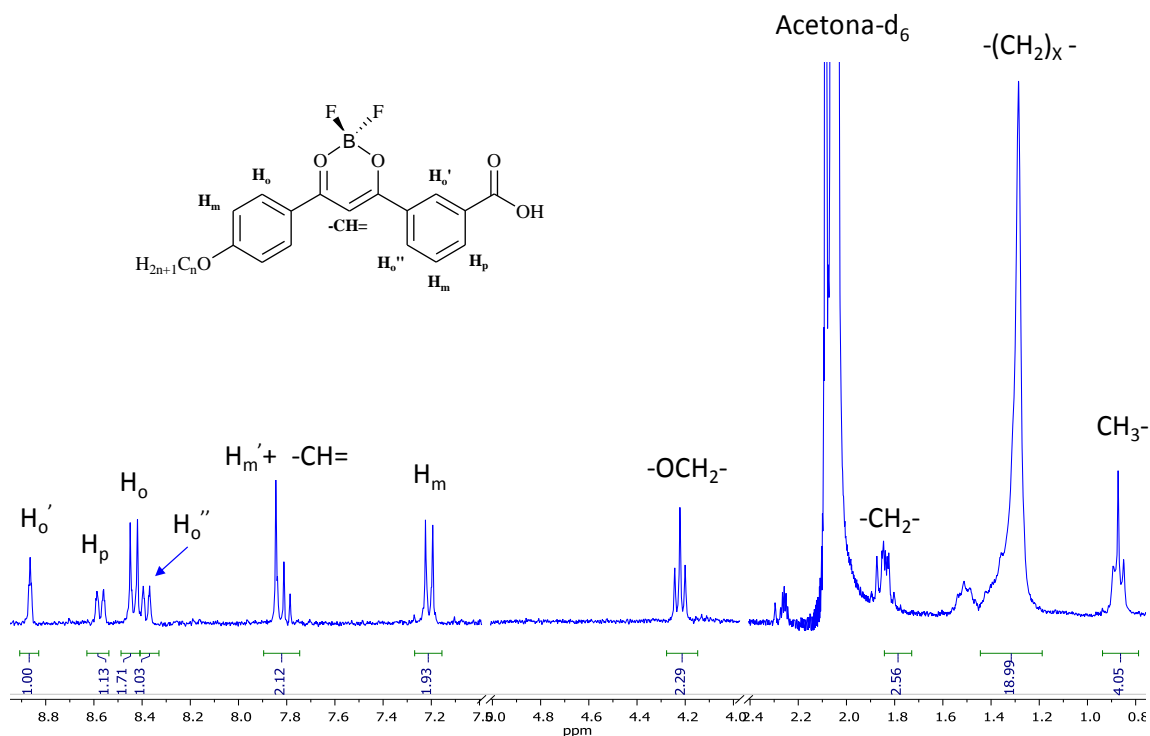
#### Espectroscopía $^1H$ -RMN y $^{19}F$ -RMN

Se registraron los espectros  $^1H$ -RMN y  $^{19}F$ -RMN de los complejos difluoruro de boro  $\beta$ -dicetonato  $D_nEBF_2$  y  $D_nABF_2$  en  $CDCl_3$  y  $(CD_3)_2CO$ , respectivamente. Para los primeros, el patrón de resonancia, que es semejante para todos los complejos, muestra las señales debidas a los ligandos del tipo  $\beta$ -dicetonato y varía únicamente en la intensidad de las señales alifáticas para los compuestos de diferentes longitudes de cadena.

En las Figs. 6.6 y 6.7 se incluyen los espectros  $^1H$ -RMN de los compuestos  $D_{12}EBF_2$  y  $D_{14}ABF_2$  como ejemplos representativos de todos los homólogos estudiados.



**Fig. 6.6** Espectro  $^1H$ -RMN a temperatura ambiente de  $D_{12}EBF_2$  (109) en disolución de  $CDCl_3$



**Fig. 6.7** Espectro  $^1H$ -RMN a temperatura ambiente de  $D_{14}ABF_2$  (**114**) en disolución de  $(CH_3)_2CO$

La asignación de las señales de  $^1H$ -RMN para los complejos del tipo  $D_nEBF_2$  y  $D_nABF_2$  se recopila en las tablas 6.4 y 6.5.

En los espectros  $^1H$ -RMN de los complejos  $D_nEBF_2$  y  $D_nABF_2$ , las señales aromáticas aparecen ligeramente desapantalladas con respecto a las de los respectivos ligandos neutros, lo cual es especialmente significativo para la del protón metínico, que es desplazada aproximadamente 0.4 ppm a campos más bajos. Este desplazamiento indica la fuerte coordinación al fragmento  $BF_2$ , que provoca un desapantallamiento de los núcleos, debido al aporte de densidad de carga hacia éste.<sup>30</sup>

**Tabla 6.4** Señales observadas en los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de los compuestos de la familia  $\text{D}_n\text{EBF}_2$  (109-112)

	$\text{H}_o$	$\text{H}_o'$	$\text{H}_o''$	$\text{H}_m$	$\text{H}_m'$	$\text{H}_p$	$-\text{CH}=\text{}$	$-\text{BF}_2-$
<b><math>\text{D}_{12}\text{EBF}_2</math></b>	8.19 (d) 2H $^3J$ 9.0	8.73 (t) 1H $^4J$ 1.7	8.35 (m) 1H <sup>a</sup>	7.04 (d) 2H $^3J$ 9.0	7.65 (t) 1H $^3J$ 7.8	8.35 (m) 1H <sup>a</sup>	7.16 (s) 1H	-140.5
<b><math>\text{D}_{14}\text{EBF}_2</math></b>	8.19 (d) 2H $^3J$ 9.0	8.73 (t) 1H $^4J$ 1.8	8.33 (m) 1H <sup>a</sup>	7.04 (d) 2H $^3J$ 9.0	7.65 (t) 1H $^3J$ 7.8	8.33 (m) 1H <sup>a</sup>	7.16 (s) 1H	-140.5
<b><math>\text{D}_{16}\text{EBF}_2</math></b>	8.19 (d) 2H $^3J$ 9.0	8.73 (t) 1H $^4J$ 1.7	8.33 (m) 1H <sup>a</sup>	7.04 (d) 2H $^3J$ 9.0	7.65 (t) 1H $^3J$ 7.8	8.33 (m) 1H <sup>a</sup>	7.16 (s) 1H	-140.6
<b><math>\text{D}_{18}\text{EBF}_2</math></b>	8.19 (d) 2H $^3J$ 9.0	8.73 (t) 1H $^4J$ 1.8	8.33 (m) 1H <sup>a</sup>	7.04 (d) 2H $^3J$ 9.0	7.65 (t) 1H $^3J$ 7.8	8.33 (m) 1H <sup>a</sup>	7.16 (s) 1H	-140.5
		<b><math>\text{OCH}_2</math></b>	<b><math>\text{CH}_2</math></b>	<b><math>(\text{CH}_2)_x</math></b>	<b><math>\text{CH}_3</math></b>	<b><math>\text{OCH}_3</math></b>		
<b><math>\text{D}_{12}\text{EBF}_2</math></b>		4.10 (t) 2H $^3J$ 6.5	1.84 (m) 2H	1.27 (m) 18H	0.88 (t) 3H $^3J$ 6.5	4.00 (s) 3H		
<b><math>\text{D}_{14}\text{EBF}_2</math></b>		4.10 (t) 2H $^3J$ 6.5	1.84 (m) 2H	1.26 (m) 22H	0.88 (t) 3H $^3J$ 6.5	4.00 (s) 3H		
<b><math>\text{D}_{16}\text{EBF}_2</math></b>		4.10 (t) 2H $^3J$ 6.5	1.84 (m) 2H	1.26 (m) 26H	0.88 (t) 3H $^3J$ 6.4	4.00 (s) 3H		
<b><math>\text{D}_{18}\text{EBF}_2</math></b>		4.10 (t) 2H $^3J$ 6.5	1.82 (m) 2H	1.26 (m) 30H	0.88 (t) 3H $^3J$ 6.5	4.00 (s) 3H		
<sup>a</sup> Señales solapadas								

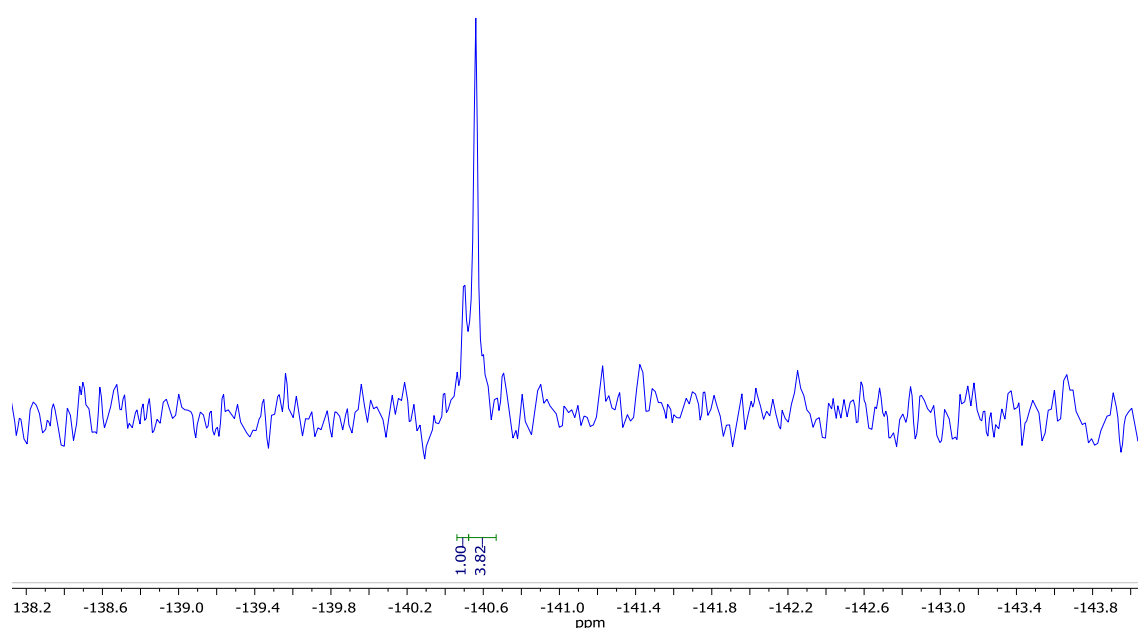
**Tabla 6.5** Señales observadas en los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de los compuestos de la familia  $\text{D}_n\text{ABF}_2$  (113-116)

	$\text{H}_0$	$\text{H}_0'$	$\text{H}_0''$	$\text{H}_m$	$\text{H}_m'$	$\text{H}_p$	$-\text{CH}=\text{}$	$-\text{BF}_2-$
<b><math>\text{D}_{12}\text{ABF}_2</math></b>	8.44 (d) 2H $^3J$ 9.1	8.86 (t) 1H $^4J$ 1.8	8.38 (d) 1H $^3J$ 8.1	7.21 (d) 2H $^3J$ 9.1	7.81 (m) 2H <sup>a</sup>	8.58 (d) 1H $^3J$ 8.1	7.81 (m) 2H <sup>a</sup>	-140.9
<b><math>\text{D}_{14}\text{ABF}_2</math></b>	8.44 (d) 2H $^3J$ 9.0	8.86 (s) 1H	8.38 (d) 1H $^3J$ 8.3	7.21 (d) 2H $^3J$ 9.0	7.81 (m) 2H <sup>a</sup>	8.58 (d) 1H $^3J$ 8.3	7.81 (m) 2H <sup>a</sup>	-140.8
<b><math>\text{D}_{16}\text{ABF}_2</math></b>	8.44 (d) 2H $^3J$ 8.9	8.86 (s) 1H	8.38 (d) 1H $^3J$ 8.2	7.21 (d) 2H $^3J$ 8.9	7.81 (m) 2H <sup>a</sup>	8.58 (d) 1H $^3J$ 8.2	7.81 (m) 2H <sup>a</sup>	-140.9
<b><math>\text{D}_{18}\text{ABF}_2</math></b>	8.44 (d) 2H $^3J$ 9.1	8.86 (s) 1H	8.38 (d) 1H $^3J$ 8.1	7.22 (d) 2H $^3J$ 9.1	7.81 (m) 2H <sup>a</sup>	8.57 (d) 1H $^3J$ 8.1	7.81 (m) 2H <sup>a</sup>	-140.8
		<b><math>\text{OCH}_2</math></b>	<b><math>\text{CH}_2</math></b>	<b><math>(\text{CH}_2)_x</math></b>	<b><math>\text{CH}_3</math></b>	<b><math>\text{OH}_{\text{ácido}}</math></b>		
<b><math>\text{D}_{12}\text{ABF}_2</math></b>		4.22 (t) 2H $^3J$ 6.5	1.84 (m) 2H	1.29 (m) 18H	0.87 (t) 3H $^3J$ 6.3	-		
<b><math>\text{D}_{14}\text{ABF}_2</math></b>		4.22 (t) 2H $^3J$ 6.5	1.84 (m) 2H	1.29 (m) 22H	0.87 (t) 3H $^3J$ 6.5	-		
<b><math>\text{D}_{16}\text{ABF}_2</math></b>		4.22 (t) 2H $^3J$ 6.5	1.84 (m) 2H	1.28 (m) 26H	0.87 (t) 3H $^3J$ 6.3	-		
<b><math>\text{D}_{18}\text{ABF}_2</math></b>		4.22 (t), 2H, $^3J$ 6.5	1.84 (m), 2H	1.29 (m), 30H	0.87 (t), 3H $^3J$ 6.3	-		
<sup>a</sup> Señales solapadas								

Mencionar finalmente la ausencia de la señal hidroxílica del grupo enol del ligando neutro, lo que confirma de nuevo la formación del complejo en forma enolato.

Los espectros  $^{19}\text{F}$ -RMN muestran en todos los casos una única señal a aproximadamente -141 ppm (Fig. 6.8), indicativa de la equivalencia magnética de los dos átomos de flúor, a pesar de la asimetría del ligando.

Dicha señal exhibe dos líneas agudas con una relación de intensidades 1 : 4, reflejo de la abundancia natural de los dos isótopos del boro,  $^{10}\text{B}$  y  $^{11}\text{B}$ , pero sin observarse acoplamiento boro-flúor.

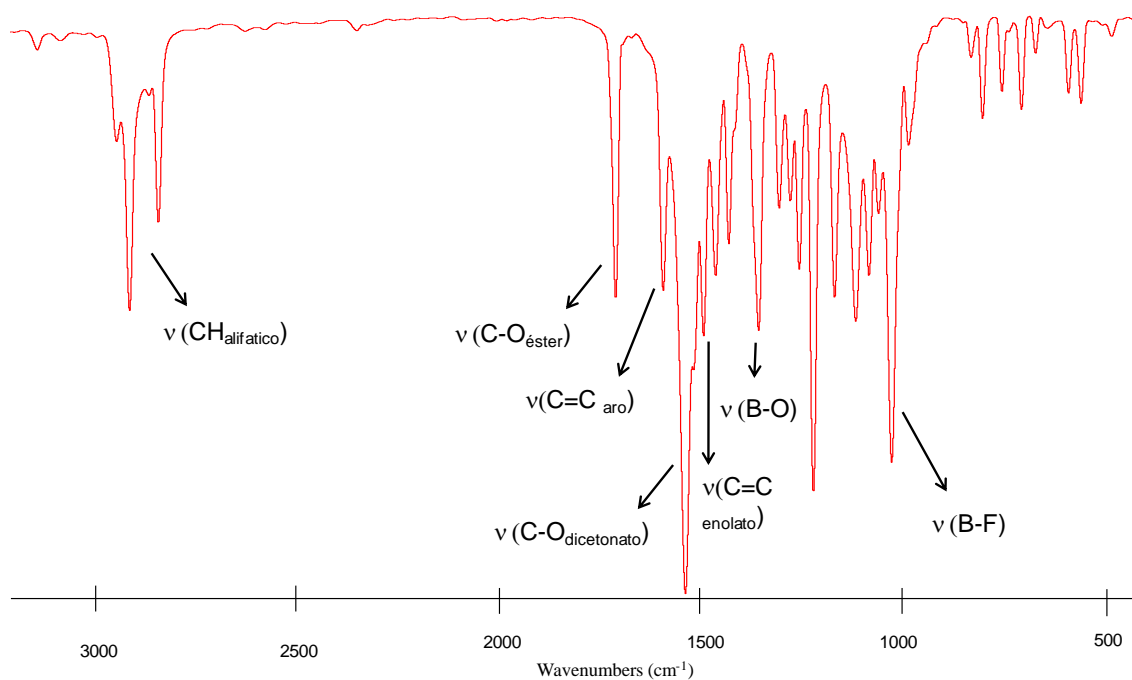


**Fig. 6.8** Espectro  $^{19}\text{F}$ -RMN a temperatura ambiente de  $\text{D}_{12}\text{EBF}_2$  (**109**) en disolución de  $\text{CDCl}_3$

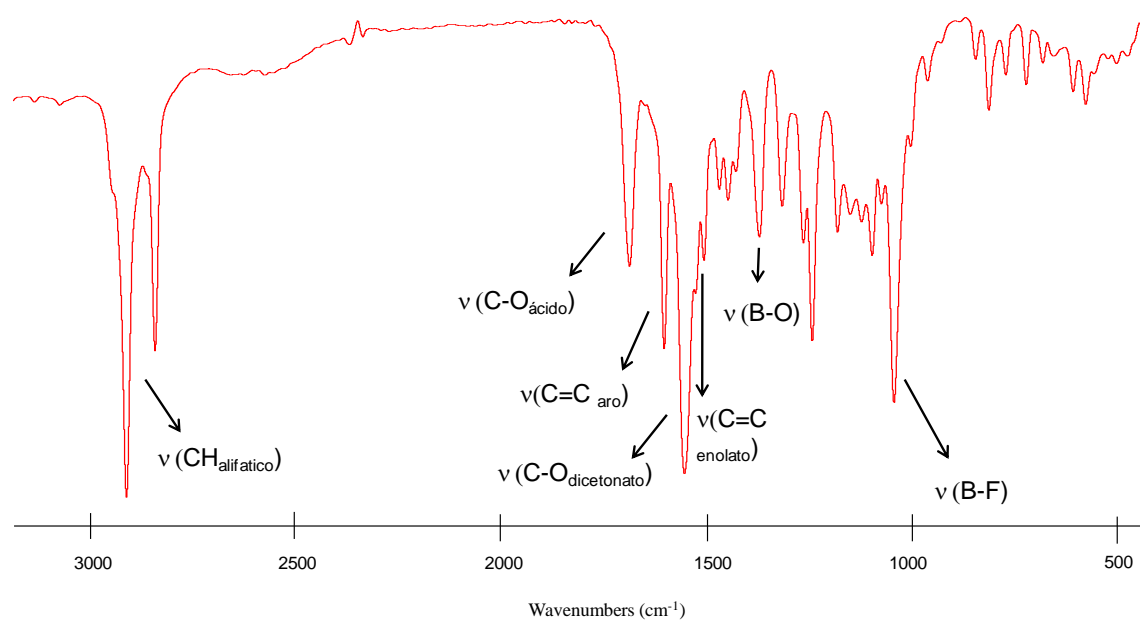
### Espectroscopía IR

Los espectros IR de todos los nuevos complejos fueron registrados en estado sólido en pastilla de KBr en la región comprendida entre  $4000$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ . En todo caso presentan un patrón semejante, y la asignación de sus bandas más características se recoge en la parte experimental.

Respecto a los de los ligandos libres, se observa la aparición de nuevas bandas originadas por la presencia del fragmento  $\text{BF}_2$  unido al enolato. En particular, se destacan aquellas en torno a  $1370\text{ cm}^{-1}$  y  $1040\text{ cm}^{-1}$ , que se asignan a las vibraciones  $\nu(\text{BO})$  y  $\nu(\text{BF})$ , respectivamente.<sup>27, 28</sup> Las vibraciones  $\nu(\text{CH})$  alifáticas y las  $\nu(\text{CC})$  aromáticas de los sustituyentes alquiloifenilo aparecen en torno a  $2900\text{ cm}^{-1}$  y  $1605\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Los desplazamientos batocrómicos de aproximadamente  $100\text{ cm}^{-1}$  que experimentan las bandas  $\nu(\text{CC})$  del *core* dicetonato en ambos tipos de compuestos respecto de las de la forma enólica de los ligandos neutros parecen indicar, de nuevo, una fuerte coordinación al grupo  $\text{BF}_2$ .<sup>30-32</sup> (Figs. 6.9 y 6.10)



**Fig. 6.9** Espectro IR del compuesto  $\text{D}_{12}\text{EBF}_2$  (**109**)



**Fig. 6.10** Espectro IR del compuesto  $D_{18}ABF_2$  (116)

### 6.3. Estudio térmico de ligandos $\beta$ -dicetona $D_nE$ y $D_nA$ y de los complejos $D_nEBF_2$ y $D_nABF_2$

El estudio térmico para la determinación del potencial comportamiento líquido-cristalino de todos los compuestos se ha llevado a cabo mediante las técnicas habituales de Microscopía Óptica de Luz Polarizada (MOP) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

#### Estudio térmico

Los resultados obtenidos a partir de los datos de MOP y DSC indicaron que, en ningún caso, ni ligandos ni complejos de borodifluoruro fueron especies líquido-cristalinas, independientemente de la longitud de la cadena alifática presente en los mismos. Todos los sólidos fundieron directamente al líquido isotrópico a las temperaturas que se indican en la tabla 6.6.

**Tabla 6.6** datos de temperaturas de transición de fase de todos los ligandos y compuestos estudiados

Compuesto	Transición	T/°C	Compuesto	Transición	T/°C
$D_{12}E$	Cr-IL	69	$D_{12}EBF_2$	Cr-IL	164
	IL-Cr	59		IL-Cr	140
$D_{14}E$	Cr-IL	77	$D_{14}EBF_2$	Cr-IL	158
	IL-Cr	66		IL-Cr	133
$D_{16}E$	Cr-IL	83	$D_{16}EBF_2$	Cr-IL	155
	IL-Cr	72		IL-Cr	137
$D_{18}E$	Cr-IL	87	$D_{18}EBF_2$	Cr-IL	153
	IL-Cr	77		IL-Cr	140
$D_{12}A$	Cr-IL	166	$D_{12}ABF_2$	Cr-IL	293
	IL-Cr	146		IL-Cr	280
$D_{14}A$	Cr-IL	178	$D_{14}ABF_2$	Cr-IL	301
	IL-Cr	171		IL-Cr	277
$D_{16}A$	Cr-IL	177	$D_{16}ABF_2$	Cr-IL	297
	IL-Cr	171		IL-Cr	296
$D_{18}A$	Cr-IL	176	$D_{18}ABF_2$	Cr-IL	288
	IL-Cr	171		IL-Cr	166

## Capítulo 6

---

En  $D_nE$ , las temperaturas de fusión aumentaron con el incremento de la longitud de la cadena, mientras que se observó una variación inversa en sus correspondientes aductos de boro. Sin embargo, en  $D_nA$  y  $D_nABF_2$ , dichas temperaturas fueron crecientes hasta alcanzar longitudes de cadena de  $n=14$ , a partir de las cuales se registró un descenso de las mismas.

La ausencia de mesomorfismo fue característica de todas estas especies. Este resultado se atribuye a la inadecuada relación anisométrica largo / ancho de las moléculas para lograr el esperado ordenamiento en las mesofases calamíticas que, sin embargo, si había sido encontrado en las especies relacionadas del tipo  **$Dn,m$** , previamente estudiadas en nuestro grupo de investigación.<sup>20</sup>

#### 6.4. Estudio fotofísico de los complejos de difluoruro de boro del tipo $D_nEBF_2$ y $D_nABF_2$

Se han estudiado las propiedades fotoluminiscentes de compuestos del tipo  $D_nEBF_2$  y  $D_nABF_2$  en disolución de THF. Los datos obtenidos en el estudio fotofísico a temperatura ambiente se recoge en la tabla 6.7, en la que puede observarse la similitud de los mismos.

**Tabla 6.7** Resumen del comportamiento fotofísico de los complejos fluorofóricos del tipo  $BF_2$ - $\beta$ -dicetonato  $D_nEBF_2$  y  $D_nABF_2$

Compuesto <sup>a</sup>	$\lambda_{abs}^{max, b}/nm$	$\lambda_{em}^{disol, b}/nm$	$\epsilon^c$	$\Delta\lambda^d/nm$	$\phi_f^e$	$\tau^f/ns$	$r^g$
$D_{12}EBF_2$	399	436	59658	37	0.84	2.2	0.02
$D_{14}EBF_2$	399	436	61033	37	0.85	2.3	0.03
$D_{16}EBF_2$	400	445	58801	45	0.76	2.2	0.03
$D_{18}EBF_2$	399	437	57424	38	0.75	2.2	0.03
$D_{12}ABF_2$	399	435	55015	36	0.83	2.0	0.03
$D_{14}ABF_2$	399	434	59785	35	0.76	2.0	0.03
$D_{16}ABF_2$	399	435	65490	36	0.79	1.9	0.03
$D_{18}ABF_2$	399	436	51211	37	0.70	1.9	0.03

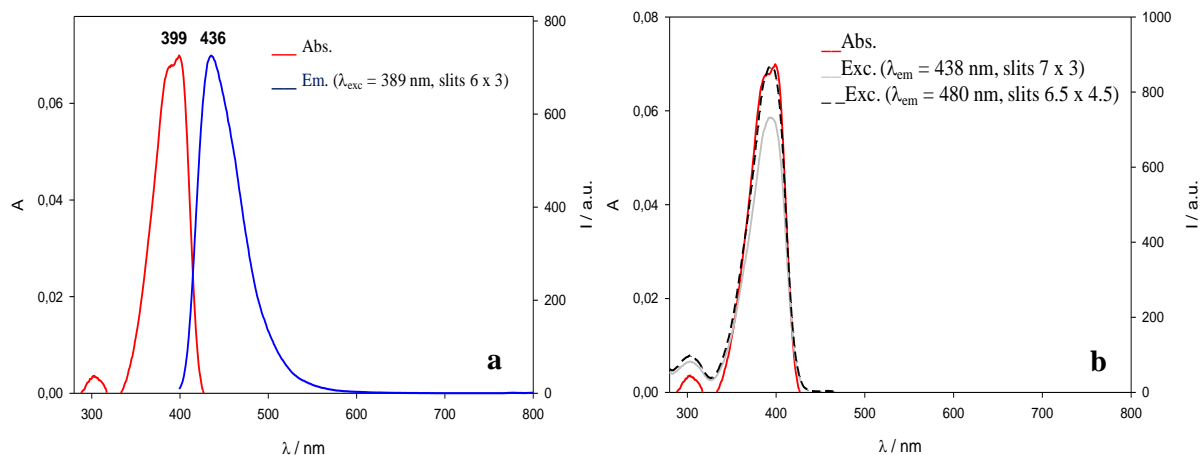
<sup>a</sup>Concentración  $1.10$ - $1.80 \times 10^{-6} M$ . <sup>b</sup>Error estimado  $\pm 1 nm$ . <sup>c</sup>Coefficiente de absortividad molar en  $L mol^{-1} cm^{-1}$ .  
<sup>d</sup>Desplazamiento de Stokes. <sup>e</sup>Rendimiento cuántico de fluorescencia determinado usando una disolución de sulfato de quinina en  $H_2SO_4$   $0.5 M$  ( $\phi_f = 0.546$ ); error estimado  $\pm 5\%$ . <sup>f</sup>Tiempo de vida. <sup>g</sup>Anisotropía

Todos los derivados presentan una intensa fotoluminiscencia, que se aprecia incluso a simple vista. En la figura 6.11 se muestra una fotografía de la emisión del compuesto  $D_{16}ABF_2$  observada en disolución de THF bajo la lámpara UV ( $\lambda_{exc} = 366 nm$ ).

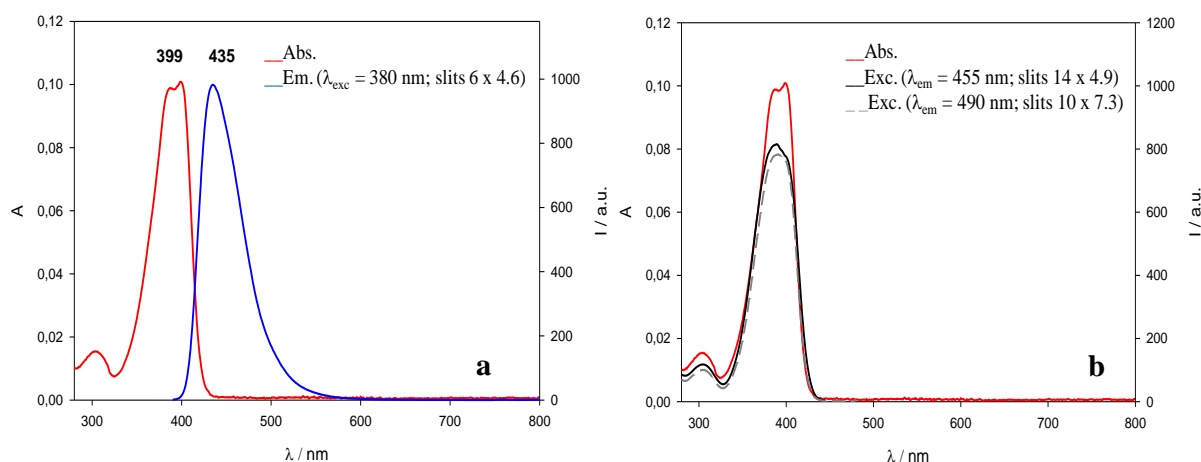


**Fig. 6.11**  $D_{16}ABF_2$  (115) en disolución de THF ( $7 \cdot 10^{-4} M$ ) ( $\lambda_{exc} = 366 nm$ )

En las figuras 6.12 y 6.13 se presentan los espectros de absorción, emisión y excitación en disolución de THF de los compuestos  $D_{14}EBF_2$  (**110**) y  $D_{12}ABF_2$  (**113**) como ejemplos representativos de cada serie.



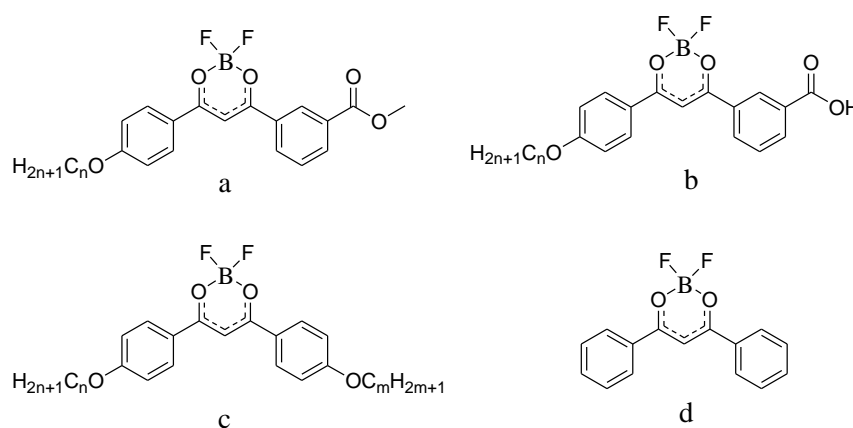
**Fig. 6.12** a) Espectros de absorción y emisión del compuesto  $D_{14}EBF_2$  (**110**) en disolución de THF  $1.60 \cdot 10^{-6}$  M; b) Espectros de absorción y excitación de  $D_{14}EBF_2$  (**113**) a temperatura ambiente en disolución  $1.60 \cdot 10^{-6}$  M de THF.



**Fig. 6.13** a) Espectros de absorción y emisión del compuesto  $D_{12}ABF_2$  (**113**) en disolución  $1.70 \cdot 10^{-6}$  M en THF a temperatura ambiente; b) Espectros de absorción y excitación de  $D_{12}ABF_2$  (**113**) a temperatura ambiente en disolución  $1.70 \cdot 10^{-6}$  M de THF.

Los espectros de absorción UV-Vis de todos los complejos en THF (de concentraciones comprendidas entre  $1.10$ - $1.80 \cdot 10^{-6}$  M) exhiben una banda estructurada a aproximadamente 397 nm, característica de la transición electrónica  $\pi - \pi^*$  del ligando  $\beta$ -dicetonato.<sup>33, 34</sup>

Por otra parte, los espectros de fluorescencia muestran una única banda ancha con una estructura vibrónica no resuelta, en la región del azul, con un máximo a aproximadamente 436 nm. La emisión presenta un excelente rendimiento cuántico relativo de fluorescencia, de aproximadamente 0.80 para los derivados  $D_nEBF_2$  y de 0.77 para  $D_nABF_2$ , con un error estimado del  $\pm 5\%$ , empleando una disolución de sulfato de quinina en  $H_2SO_4$  0.5 M como patrón ( $\phi_{ref} = 0.546$ ).<sup>35</sup> Cabe destacar que la presencia de los grupos ácido / éster en uno de los sustituyentes aromáticos del ligando (Fig. 6.14a y b) ha producido una disminución del rendimiento cuántico de fluorescencia respecto al de las especies previamente estudiadas en nuestro grupo de investigación portadores de sustituyentes alquiloxi de diferente longitud (Fig. 6.14c).<sup>20</sup> Sin embargo, han mostrado mayor eficiencia luminiscente que los aductos de  $BF_2$  con ligandos portadores exclusivamente de sustituyentes aromáticos (Fig. 6.14d).<sup>18, 36, 37</sup>



**Fig. 6.14** a y b) Complejos de borodifluoruro sintetizados en este trabajo; c y d) complejos de borodifluoruro de la bibliografía.

Por otra parte, la homogeneidad en el comportamiento fotoluminiscente de los diferentes complejos permite indicar que ni la variación en la longitud de las cadenas alquílicas de los sustituyentes, ni el efecto de la presencia de grupos éster o ácido en la estructura molecular presentan una influencia reseñable en las propiedades emisivas.

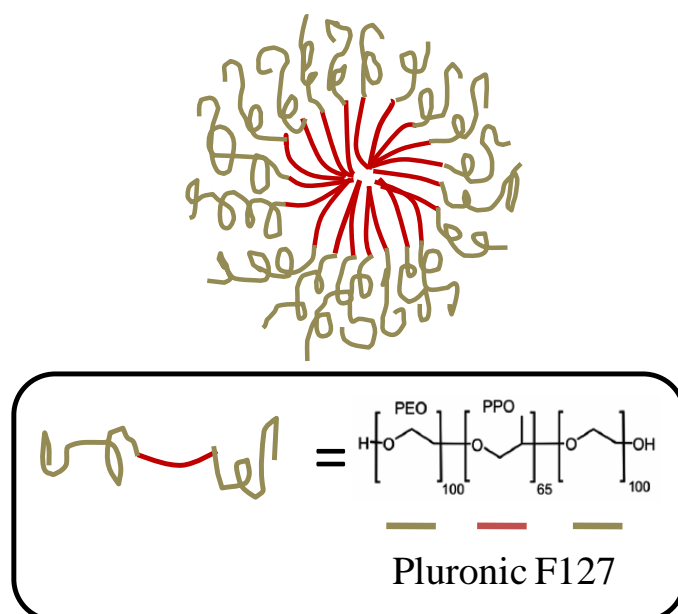
Los resultados obtenidos, que implicaron un elevado rendimiento cuántico de fluorescencia, próximo a la unidad, la absorción en la región del amarillo y la emisión en el azul-violeta hacen de estos compuestos unos excelentes candidatos para ser empleados como sondas biológicas.

### 6.5. Nanopartículas de sílice luminiscentes basadas en $\beta$ -dicetonatos de difluoruro de boro

#### Consideraciones previas

El método de síntesis de nanopartículas de sílice luminiscentes del tipo “PluS NPs” utilizado en este trabajo ha sido el **asistido por micelas directas**, cuyas principales características se detallan a continuación:

En primer lugar, se destaca que la base del método asistido por micelas directas implica la utilización de surfactantes tipo Pluronic, una familia de co-polímeros no iónicos tribloque A-B-A con una estructura poli(etilenglicol)<sub>x</sub>-poli(propilenoóxido)<sub>y</sub>-poli(etilenglicol)<sub>x</sub> terminada en grupos hidroxilo primarios.<sup>38</sup> En concreto, el Pluronic F127 (x=100 e y= 65) presenta un peso molecular medio de 12.6 KDa y las micelas que forma en fase acuosa tienen un core hidrofóbico constituido por unidades óxido de polipropileno y una capa externa más hidrofílica formada por partes polietilenglicol (Fig. 6.15).<sup>39, 40</sup>



**Fig. 6.15** Representación esquemática de las micelas del surfactante Pluronic F127 en agua. El core hidrofóbico se representa mediante un trazo rojo y la capa hidrofílica mediante una cadena de color marrón.

Sin embargo, pueden darse diferentes variantes de este método dependiendo de las condiciones de reacción y reactivos empleados.

- Una **primera variante** de dicho método se basa en la introducción de **dyes sin funcionalización trietoxisilano** en una matriz de sílice de **TMOS** (tetrametiloxisilano). La ausencia de grupos alcoxisilano **impide la formación de enlaces covalentes** entre el core de sílice y los dyes, que por el contrario se encuentran **encapsulados mediante débiles interacciones apolares**. Adicionalmente, la utilización de TMOS permite trabajar en **condiciones no ácidas**. Por último, son necesarias dos sucesivas etapas de **centrifugación y cromatografía por exclusión de tamaño** para obtener una disolución final de nanopartículas pura.
- En una **segunda variante** del método asistido por micelas directas se requiere la utilización de **dyes funcionalizados** con grupos **trietoxisilano** como agentes dopantes de una matriz de **TEOS** (tetraetiloxisilano). Muchos tipos de dyes con funcionalización trietoxisilano pueden ser añadidos a la disolución acuosa de Pluronic, puesto que no depende de su solubilidad,<sup>41</sup> conduciendo a su inclusión dentro de las micelas y consecuentemente a una amplia variedad de nanopartículas.

La adición de este precursor de sílice a una disolución acuosa de micelas de Pluronic F127 (con los dyes funcionalizados en su parte interna), origina la condensación de la matriz de sílice con el core hidrofóbico de las micelas. En otras palabras, la parte central de la micela actúa como un nanorreactor en el que se producen los procesos de hidrólisis y condensación (**formación de enlaces covalentes**) entre la matriz (TEOS) y los dyes.

Estos procesos de hidrólisis-condensación requieren un **medio débilmente ácido**<sup>38, 42, 43</sup> En estas condiciones ( $\text{pH} < 4$ ), la cinética de la hidrólisis es más rápida que la de la condensación, lo que origina la formación de cadenas Si-O-Si en una primera etapa de polimerización<sup>44</sup> que finalmente se cruzan entre sí. Así, el confinamiento

de la matriz de sílice se produce exclusivamente en el interior de la micela, junto con la adsorción del surfactante al core de sílice. Con objeto de parar la condensación del TEOS, el agente de terminación cloruro de trimetilsililo (TMSCl) es comúnmente añadido a la mezcla de reacción. De hecho, proporciona sustituyentes alquilo para la protección de los grupos terminales de la superficie de sílice.<sup>45, 46</sup> Una última etapa de purificación mediante diálisis es requerida para asegurar la pureza de las disoluciones de nanopartículas sintetizadas.

Esta variante ha sido útil para obtener nanopartículas “core-shell” silica-PEG del tipo “PluS NPs” (Pluronic Silica NanoParticles), con un elevado grado de monodispersión y estabilidad en agua, debido a la fortaleza del enlace covalente entre el dye y la matriz). Sus propiedades estructurales no dependen del dye dopante. En particular, tal y como revelan las imágenes TEM, el core de sílice suele presentar un diámetro interno de unos 10 nm, mientras que el diámetro hidrodinámico medido por DLS se encuentra generalmente en torno a 25 nm.<sup>47, 48</sup> Junto con la ausencia de toxicidad del polietilenglicol, esto les confiere valiosas características para su utilización en entornos biológicos.<sup>49, 50</sup>

### **6.5.1. Estudio sintético y caracterización estructural de los dyes alcoxisilano funcionalizados $D_nNBF_2$ y de las nanopartículas.**

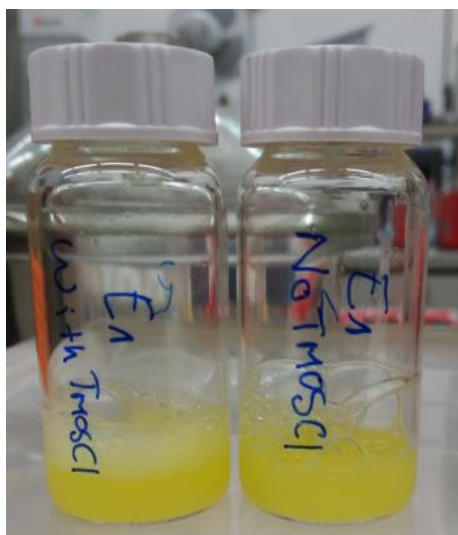
Como se ha comentado, existen diversas estrategias sintéticas para obtener nanopartículas de sílice luminiscentes. Cada una presenta características muy diferentes que pueden ser utilizadas para orientar el sistema final hacia una determinada aplicación.

En primer lugar, nosotros intentamos realizar una síntesis de nanopartículas dopadas con **ciertos dyes sin funcionalización trietoxisilano en el core de sílice**,<sup>51</sup> mediante un **método** que previamente había demostrado ser útil para la **introducción** de este tipo de dyes con las mismas características. Dicha metodología se consideró adecuada para la creación de NPs dopadas con los complejos fluorofóricos del tipo  $BF_2$ - $\beta$ -dicetonato

“D<sub>n</sub>EBF<sub>2</sub>” previamente descritos en este capítulo, de elevado rendimiento cuántico (Fig. 6.19b).

En este método, no existe interacción covalente de los dyes con la matriz de sílice TMOS, sino que éstos se encuentran encapsulados en ella mediante interacciones apolares.

Para llevar a cabo este procedimiento, se realizó un primer test de síntesis de NPs utilizando la especie “D<sub>1</sub>EBF<sub>2</sub>” como dye. A pesar de que las nanopartículas obtenidas contenían un elevado número de dyes (8) en el core de sílice, éstas demostraron presentar escasa estabilidad, dando lugar a la liberación de dyes (“dye leaching”) con el paso del tiempo (Fig. 6.16).



**Fig. 6.16** Disoluciones acuosas de NPs luminiscentes de sílice dopadas con la especie D<sub>1</sub>EBF<sub>2</sub> (108). La turbidez apreciable pone de manifiesto el fenómeno de liberación de dyes con el tiempo

Estos resultados nos condujeron a intentar la consecución de las nanopartículas de sílice luminiscentes mediante la utilización de metodologías que impliquen un enlace covalente entre dyes y matriz que eviten esta indeseada liberación de los dyes.

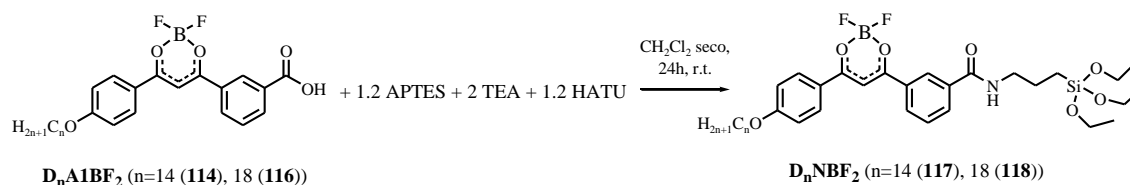
En concreto, en este trabajo se ha utilizado la segunda variante del método asistido de micelas directas descrita en las consideraciones previas. Para ello se utilizaron los complejos β-dicetonato de BF<sub>2</sub> del tipo D<sub>n</sub>ABF<sub>2</sub> previamente obtenidos (esquema 6.1)

## Capítulo 6

como precursores de los agentes dopantes de una matriz de tetraetiloxisilano (TEOS). El procedimiento sintético se desarrolló de acuerdo con los siguientes pasos:

1. En primer lugar, fue necesaria la funcionalización de los complejos fluorofóricos ( $D_nABF_2$ ) con grupos alcoxisilano, a efectos de conseguir una unión covalente de los mismos con la matriz de TEOS (Fig. 6.19e).

Las reacciones de acoplamiento se llevaron a cabo usando 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES), trietilamina y 1-[bis(dimetilamino)metileno]-1H-1,2,3-triazolo[4,5-b] piridinio hexafluorofosfato de 3-oxido (HATU), un reactivo estándar tipo amida (esquema 6.2).



Esquema 6.2 Síntesis de los derivados  $\beta$ -dicetonato de  $BF_2$  trietoxisilano funcionalizados

Los nuevos dyes funcionalizados que se nombrarán como “ $D_nNBF_2$ ”, fueron purificados mediante cromatografía flash utilizando acetato de etilo / ciclohexano (1 : 1) como fase eluyente y caracterizados mediante las técnicas de  $^1H$ -RMN y ESI-MS.

La tabla 6.8 recoge los compuestos mencionados, así como la nomenclatura y numeración empleada. Aclarar que la clave “DN” hace referencia a los dyes que son del tipo  $BF_2$ - $\beta$ -dicetonato que incluyen la funcionalización alcoxisilano. El subíndice “n” hace alusión al número de átomos de carbono en la cadena alquílica de uno de los fenilos.

**Tabla 6.8** Numeración y nomenclatura de los compuestos estudiados

Compuesto	n
$D_nNBF_2$	14 <b>117</b>
	18 <b>118</b>

2. En una nueva etapa se procedió a la inclusión de los mencionados dyes  $D_n\text{NBF}_2$  en el interior de las micelas formadas (en medio acuoso) del surfactante Pluronic F127, que se utilizarán como plantilla para la síntesis de nanopartículas (Fig. 6.17).

3. A continuación se produce la condensación entre los dyes (que se encuentran en el interior de las micelas) con la matriz de sílice (TEOS). La condensación finaliza mediante la adición del agente de terminación TMSCl (Fig. 6.17).

4. Por último es necesario un proceso de purificación mediante diálisis de las nuevas nanopartículas sintetizadas (Fig. 6.17).

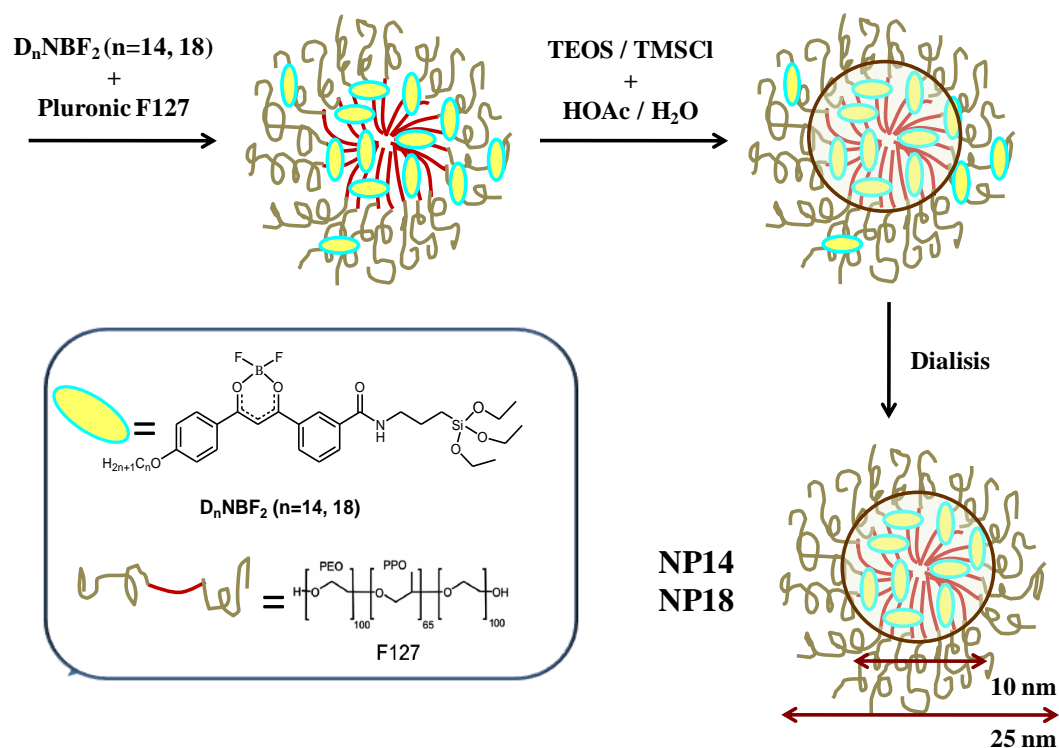


Fig. 6.17 Síntesis de nanopartículas dopadas del tipo “PluS-NPs”

Siguiendo este procedimiento, se han diseñado nanopartículas luminiscentes del tipo “Plus-NPs”, NP14 y NP18, dopadas con los dyes trietoxisilano funcionalizados  $D_{14}\text{NBF}_2$  y  $D_{18}\text{NBF}_2$  con cadenas alifáticas de 14 y 18 átomos de C, respectivamente. En ambos casos se han utilizado diferentes grados de dopaje: 0.25%, 0.5% y 1% moles de dye vs moles de TEOS (tabla 6.9).

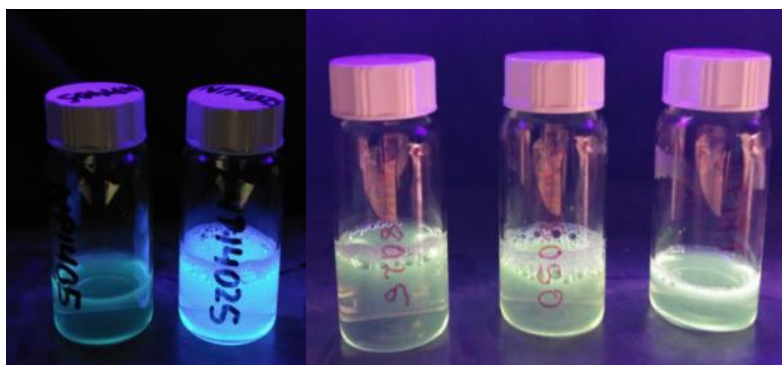
## Capítulo 6

Las disoluciones resultantes de las nanopartículas deben ser transparentes. La aparición de cierta turbidez normalmente se relaciona con el proceso no deseado de liberación del dye.

**Tabla 6.9** Cantidad de dyes alcoxifenilfuncionalizados utilizados en la preparación de las “PluS-NPs”

Nombre NP	Tipo de dye	Grado dopaje % (mmol dye vs TEOS)	Dye D <sub>n</sub> NBF <sub>2</sub> (n=14, 18) (g)
NP1405	D <sub>14</sub> NBF <sub>2</sub>	0.5	0.0034
NP14025	D <sub>14</sub> NBF <sub>2</sub>	0.25	0.0018
NP181	D <sub>18</sub> NBF <sub>2</sub>	1	0.0063
NP18050	D <sub>18</sub> NBF <sub>2</sub>	0.5	0.0032
NP18025	D <sub>18</sub> NBF <sub>2</sub>	0.25	0.0016

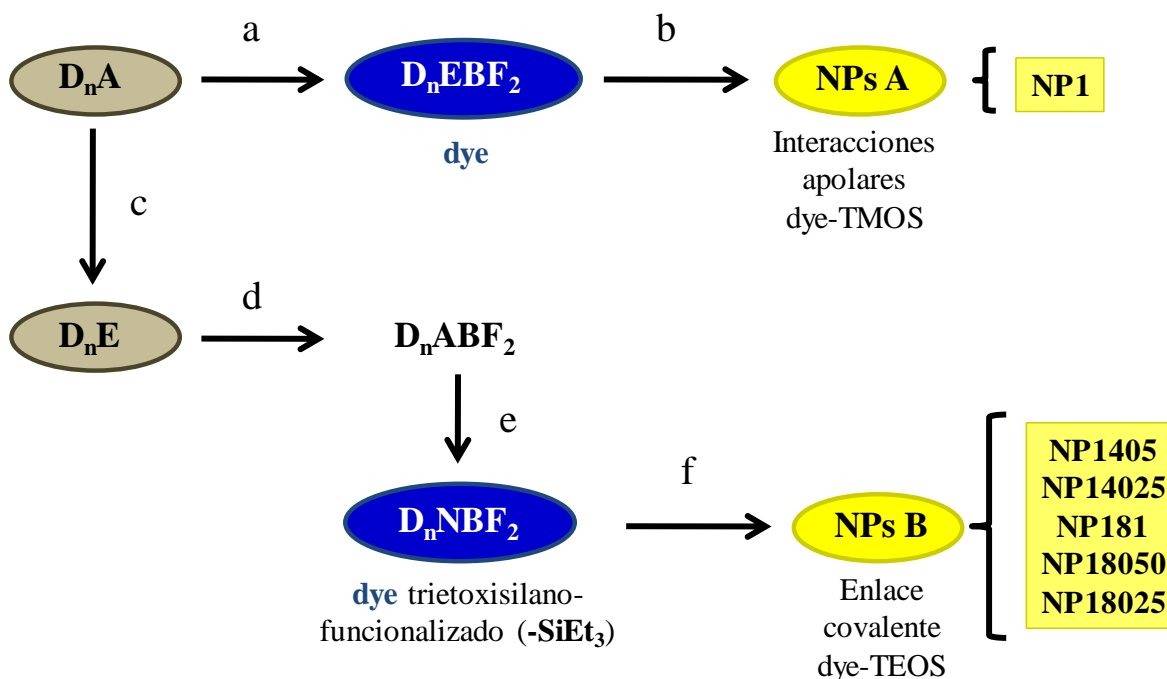
En la Fig. 6.18 se muestra una fotografía de las disoluciones acuosas 10  $\mu$ M de las NPs preparadas con diferente grado de dopaje en cada caso.



**Fig. 6.18** Disoluciones acuosas 10  $\mu$ M de NPs con diferente grado de dopaje. De izquierda a derecha a) NP14 (0.5% y 0.25% y b) NP18 (0.25%, 0.5% y 1%)

Como se observa en la figura 6.18, las disoluciones obtenidas mediante este método son transparentes, por lo que **no se observó ningún fenómeno de “liberación” o inclusión incompleta de los dyes para este rango de concentraciones**. Este hecho resultó indicativo de la estabilidad con el tiempo de las mismas.

Con objeto de facilitar la comprensión de los procedimientos sintéticos de las nanopartículas “PluS NPs” utilizados en este trabajo, en la Fig. 6.19 se incluye un resumen de los pasos principales seguidos en cada una de las dos variantes del método asistido de micelas directas.



**Fig. 6.19** Resumen de los diferentes precursores, dyes y PluS NPs sintetizadas en este trabajo. a) complejación, b) primera variante del método asistido por micelas directas, c) esterificación, d) complejación, e) funcionalización alcoxisilano y f) segunda variante del método asistido por micelas directas

### 6.5.2. Caracterización de los dyes trietoxisilano funcionalizados D<sub>n</sub>NBF<sub>2</sub> (n=14, 18)

Los espectros <sup>1</sup>H-RMN de D<sub>14</sub>NBF<sub>2</sub> y D<sub>18</sub>NBF<sub>2</sub> fueron registrados a temperatura ambiente en disolución de CDCl<sub>3</sub>.

En las Figs. 6.20 y 6.21 se incluyen los espectros <sup>1</sup>H-RMN de los compuestos D<sub>14</sub>NBF<sub>2</sub> y D<sub>18</sub>NBF<sub>2</sub> y en la tabla 6.10 se recopila la asignación de sus señales.

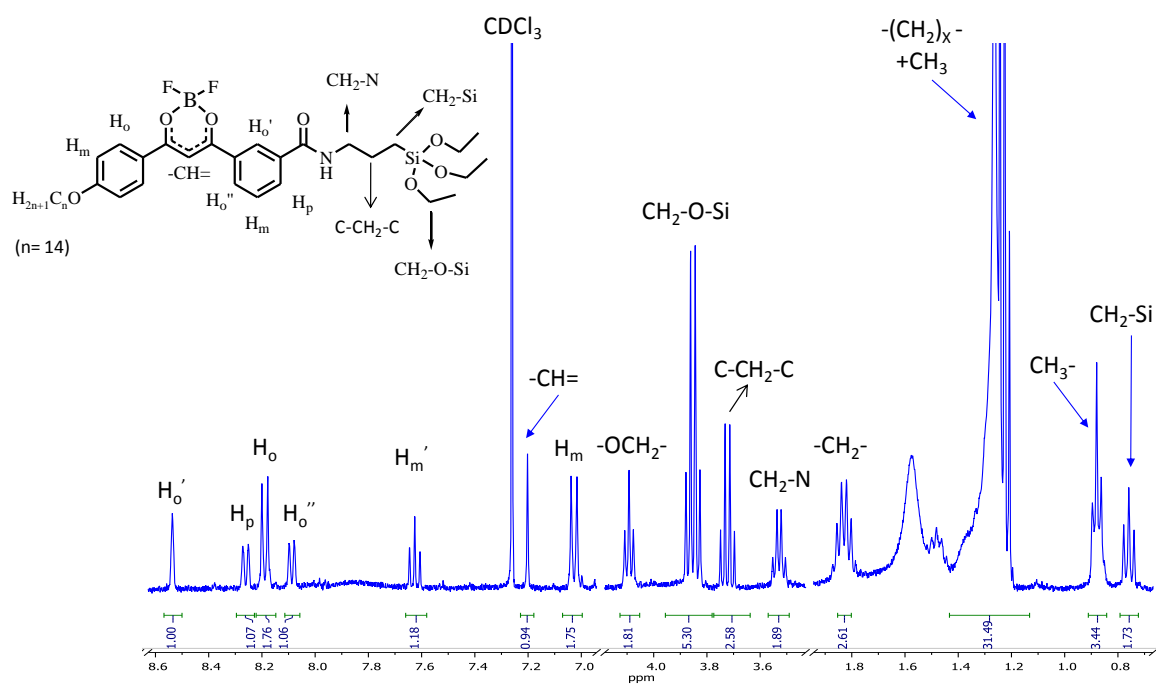


Fig. 6.20 Espectro  $^1H$ -RMN a temperatura ambiente de  $D_{14}NBF_2$  (117) en disolución de  $CDCl_3$

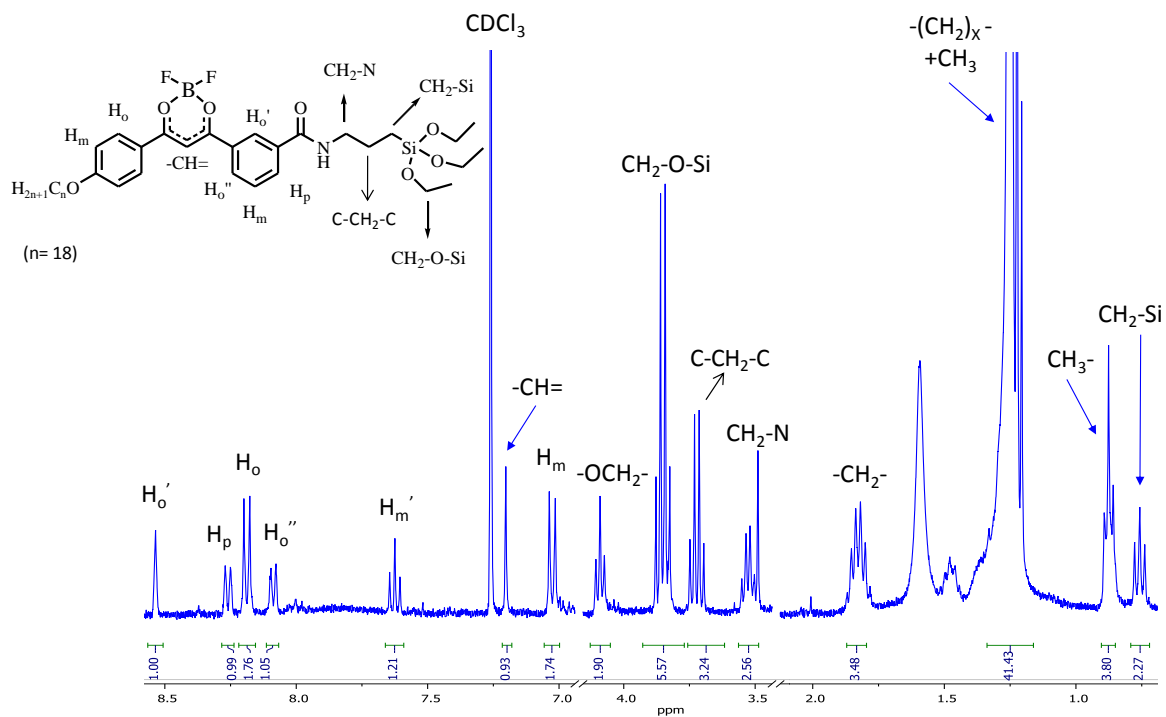


Fig. 6.21 Espectro  $^1H$ -RMN a temperatura ambiente de  $D_{18}NBF_2$  (118) en disolución de  $CDCl_3$

**Tabla 6.10** Señales observadas en los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de los compuestos de la familia  $\text{D}_n\text{NBF}_2$ 

	$\text{H}_o$	$\text{H}_o'$	$\text{H}_o''$	$\text{H}_m$	$\text{H}_m'$	$\text{H}_p$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$
$\text{D}_{14}\text{NBF}_2$	8.19 (d) 2H $^3J$ 8.9	8.54 (s) 1H	8.09 (d) 1H $^3J$ 7.7	7.03 (d) 2H $^3J$ 8.9	7.63 (t) 1H $^3J$ 7.8	8.26 (d) 1H $^3J$ 8.6	7.20 (m) 1H
$\text{D}_{18}\text{NBF}_2$	8.19 (d) 2H $^3J$ 8.9	8.54 (s) 1H	8.09 (d) 1H $^3J$ 7.7	7.03 (d) 2H $^3J$ 8.9	7.63 (t) 1H $^3J$ 7.8	8.26 (d) 1H $^3J$ 8.6	7.20 (m) 1H
		$\text{OCH}_2$	$\text{CH}_2$	$-(\text{CH}_2)_x-$ $+ \text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{-N}$	$\text{CH}_2\text{-Si}$
$\text{D}_{14}\text{NBF}_2$		4.09 (t) 2H $^3J$ 6.5	1.83 (m) 2H	1.24 (m) 33H <sup>a</sup>	0.88 (t) 3H $^3J$ 6.7	3.53 (q) 2H $^3J$ 6.1	0.76 (t) 2H $^3J$ 7.8
$\text{D}_{18}\text{NBF}_2$		4.09 (t) 2H $^3J$ 6.5	1.83 (m) 2H	1.25 (m) 41H <sup>a</sup>	0.88 (t) 3H $^3J$ 6.7	3.53 (q) 2H $^3J$ 6.1	0.76 (t) 2H $^3J$ 7.8

El patrón de resonancia es semejante en ambos casos, variando únicamente la intensidad de las señales alifáticas de diferentes longitudes. Como característica de las nuevas especies, en la región alifática se presentan nuevas señales asignadas a los protones del fragmento trietoxisilano, lo que confirma la formación del derivado alcoxifenil funcionalizado, necesario para el desarrollo de la síntesis de las SiNPs.

### 6.5.3. Estudio fotofísico de las nuevas nanopartículas dopadas con los dyes del tipo $\text{BF}_2$ - $\beta$ -dicetonato trietoxisilano funcionalizados ( $\text{D}_n\text{NBF}_2$ ) ( $n= 14, 18$ )

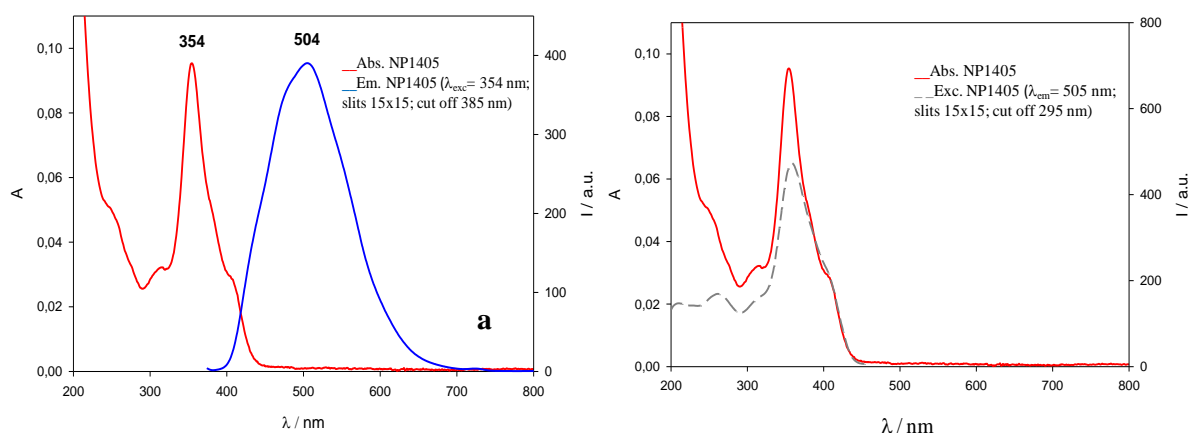
Se ha estudiado la influencia de la inclusión de los dyes  $\text{D}_n\text{NBF}_2$  ( $n= 14, 18$ ) en las propiedades luminiscentes de las nuevas NPs a través del seguimiento de los espectros de absorción y emisión, así como de la evaluación de los parámetros fotofísicos de las disoluciones de las diferentes nanopartículas.

Los valores más significativos de este estudio llevado a cabo a temperatura ambiente y en agua se recogen en la tabla 6.11 y en la Fig. 6.22 se muestran los espectros de absorción, emisión y excitación de las nanopartículas NP1405 a modo de ejemplo.

**Tabla 6.11** Resumen del comportamiento fotofísico de las nuevas NPs dopadas con los dyes del tipo BF<sub>2</sub>-β-dicetonato trietoxisilano funcionalizados en agua

PluS-NP <sup>a</sup>	Nºdyes/ NP <sup>b</sup>	Grado dopaje <sup>c</sup>	$\epsilon_{NP}^d$	$\lambda_{abs}^e /$ nm	$\lambda_{em}^e /$ nm	$\Delta\lambda^f /$ nm	$\phi_f^g$	$\tau^h / ns$	$r^i$
NP1405	8	0.5	477742	354	504	150	0.07	1.5, 7.1	0.17
NP14025	2	0.25	106908	385	435	50	0.26	2.2, 0.6	0.20
NP181	8	1	400210	353	516	163	0.06	6.0, 1.2	0.21
NP18050	8	0.5	399948	353	520	167	0.07	7.8, 1.4	0.13
NP18025	4	0.25	185042	353	522	169	0.09	10.3, 1.7	0.09

<sup>a</sup>Concentración  $1.90-8.50 \cdot 10^{-7}$  M. <sup>b</sup>  $\epsilon_{NP}/\epsilon_{dye}$ ; <sup>c</sup> mmol dye vs TEOS; <sup>d</sup>Coefficiente de absortividad molar en  $Lmol^{-1}cm^{-1}$ ; <sup>e</sup>Error estimado  $\pm 1nm$ ; <sup>f</sup>Desplazamiento de Stokes. <sup>g</sup>Rendimiento cuántico de fluorescencia determinado usando una disolución de sulfato de quinina en  $H_2SO_4$  0.5M ( $\phi_f = 0.546$ ); error estimado  $\pm 5\%$ . <sup>h</sup>Tiempo de vida. <sup>i</sup>Anisotropía



**Fig. 6.22** a) Espectros de absorción y emisión en disolución  $1.90 \cdot 10^{-7}$  M en agua de las nanopartículas NP1405 a temperatura ambiente; b) Comparación entre los espectros de absorción y excitación de las nanopartículas NP1405 a temperatura ambiente en disolución  $1.90 \cdot 10^{-7}$  M de agua.

Dado que cada nanopartícula contiene un número de dyes en su interior que oscila entre dos y ocho dependiendo del grado de dopaje (tabla 6.11), los valores de los coeficientes de absorción ( $\epsilon$ ) para todos los casos fueron elevados. Por el contrario, también se ha demostrado que una alta densidad de dyes almacenados en los cores de sílice puede

desencadenar la activación de procesos de transferencia de energía muy rápidos, así como la formación de excímeros y agregados.<sup>13</sup>

Nuestros resultados ponen de manifiesto que el máximo número de dyes por NP se alcanza con un grado de dopaje del 0.5% tanto para NP14 como para NP18. Sin embargo, los mejores resultados fotofísicos fueron logrados con el menor dopaje (0.25%) en ambos casos, dando lugar a los mayores rendimientos cuánticos a pesar de la existencia de un número menor de dyes dentro de la NP, lo cual indica la probable existencia de fenómenos de agregación y / o de transferencia de energía entre los dyes.

La existencia de una buena correlación lineal entre el grado de dopaje y el coeficiente de absorción, excepto para la muestra más concentrada (1%), apoya la posible formación de dímeros y agregados en el estado fundamental.<sup>52</sup>

Mencionar también que en todos los casos se han encontrado desplazamientos de Stokes muy grandes, lo que es generalmente relacionado con la existencia de fenómenos de agregación en el estado fundamental.

La agregación causa dos problemas principales: la disminución en el nº de dyes activos y la formación de procesos de “self-quenching”, responsables del descenso del rendimiento cuántico,<sup>45</sup> afectando ambos al brillo ( $\epsilon \cdot \phi$ ) de los sistemas.

Como consecuencia de la formación de agregados, poco emisivos, las NPs sintetizadas muestran un comportamiento fotofísico polidisperso y no homogéneo. De hecho, la existencia de tiempos de vida multi-exponenciales (tabla 6.11) es resultado de una distribución de estados excitados poco emisivos.<sup>52</sup>

La inclusión de los dyes en el núcleo de las nanopartículas también afectó a los rendimientos cuánticos de fluorescencia de las especies emisivas. Todos los fluoróforos empleados en la síntesis de NPs encontraron una disminución de este parámetro, efecto

atribuido a la presencia de procesos de “self-quenching”, relacionados con la formación masiva de estados excitados poco emisivos.<sup>45</sup>

### Propuestas de futuro

1. La mencionada **formación de agregados** constituye un problema para el uso de estos nuevos nanosistemas en aplicaciones biológicas. Se ha averiguado que dicho fenómeno depende de varios parámetros, entre ellos la geometría molecular y el impedimento estérico que presenta el dye incluido en la NP.<sup>52</sup>

Por lo tanto, consideramos que una modificación del diseño molecular a efectos de incrementar el impedimento estérico y evitar que se produzcan las interacciones  $\pi$  responsables de la agregación debería ser objeto de un futuro trabajo de investigación.

2. Por otra parte, para eliminar el “self-quenching”, hasta ahora la única solución ha sido limitar el grado de dopaje por debajo de un determinado umbral.

Sin embargo, otra estrategia que podría ser utilizada en un futuro está basada en facilitar los procesos de transferencia de energía mediante la inclusión dentro de las NPs de una especie aceptora, cuyo rendimiento cuántico y propiedades espectrales no se vean afectadas por la presencia de dyes del tipo BF<sub>2</sub>- $\beta$ -dicetonato.

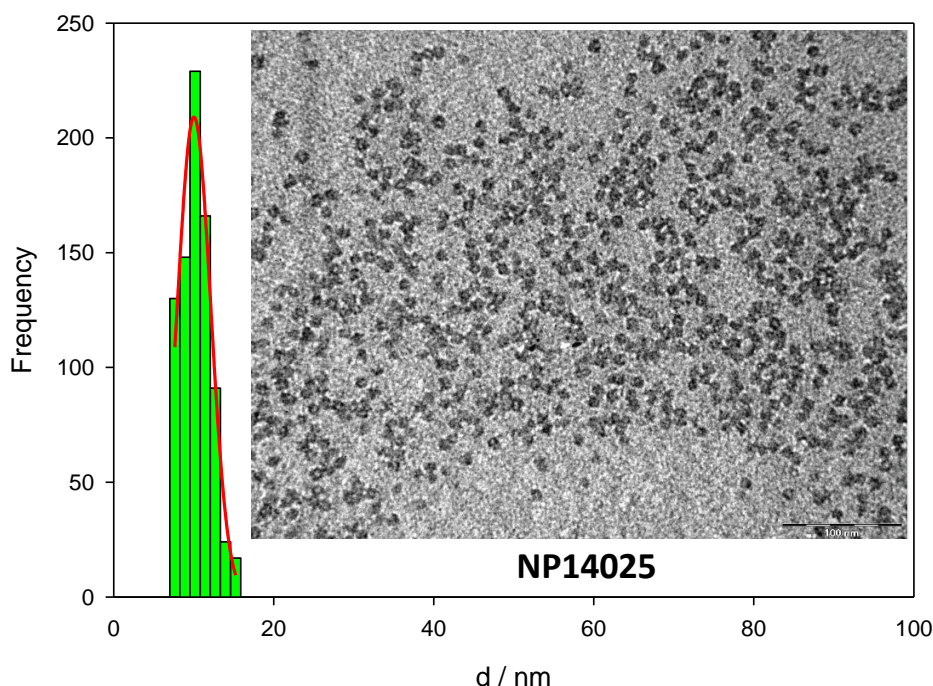
A través de dicha incorporación se persigue atrapar la energía de excitación intercambiada entre los dyes (dadores de energía), evitándose así la formación de estados poco emisivos responsables de la pérdida energética que se produce en estos sistemas. El desarrollo de esta estrategia se plantea como objeto de una futura colaboración.

3. Una vez logrado el deseado aumento del rendimiento cuántico en estas partículas nanométricas experimentos adicionales podrían convertirlas en adecuadas para su utilización en nanomedicina. Así la funcionalización en su para poder ser acopladas a

moléculas objeto de detección, o con el fin de de transportar fármacos y quimiosensores debería ser una estrategia investigada.

#### 6.5.4. Estudio morfológico de las nuevas nanopartículas dopadas con los dyes del tipo BF<sub>2</sub>-β-dicetonato trietoxisilano funcionalizados en agua

La estructura “core-shell” fue verificada usando técnicas experimentales como TEM y DLS. La caracterización morfológica mediante imágenes TEM indica la existencia de una población monodispersa de NPs con un diámetro interno del core de sílice ( $d_c$ ) de aproximadamente 10 nm para los cinco tipos de nanopartículas sintetizadas (tabla 6.12). El diámetro hidrodinámico proporcionado mediante la técnica DLS ( $d_H$ ) está comprendido entre los 20-30 nm (tabla 6.12) observándose cierta agregación entre partículas en prácticamente todos los casos debido al elevado valor de índice de polidispersidad (PdI), lo que podría deberse a la existencia de interacciones de enlace de hidrógeno entre las SiNPs. En la Fig. 6.23 se presentan como ejemplo la imagen TEM de las nanopartículas NP14025 y su histograma asociado de distribución de tamaños de los núcleos.



**Fig. 6.23** Imagen TEM de las nuevas nanopartículas “NP14025” y distribución de tamaños de los núcleos de sílice,  $d=(10\pm 2)$  nm, (escala 100 nm)

**Tabla 6.12** Resumen de las propiedades morfológicas de las nuevas NPs descritas en este trabajo

<b>Nombre NP</b>	<b>Nºdyes / NP</b>	<b>Grado dopaje</b>	<b>(<math>d_H \pm SD</math>) / nm</b>	<b>PdI</b>	<b>(<math>d_c \pm SD</math>) / nm</b>
<b>NP1405</b>	8	0.5	$20.75 \pm 1.18$	0.05	$11.1 \pm 0.1$
<b>NP14025</b>	2	0.25	$19.12 \pm 0.47$	0.22	$10.0 \pm 0.2$
<b>NP181</b>	8	1	$27.41 \pm 0.98$	0.50	$10.4 \pm 0.1$
<b>NP18050</b>	8	0.5	$26.48 \pm 1.47$	0.37	$10.2 \pm 0.5$
<b>NP18025</b>	4	0.25	$21.49 \pm 1.64$	0.53	$10.5 \pm 1.9$

## 6.6. Conclusiones

1. Se han sintetizado dos familias de complejos del tipo 3(1)-alquiloifenil- $\beta$ -dicetonato de difluoruro de boro,  $D_nEBF_2$  y  $D_nABF_2$  ( $n= 12-18$ ) portadoras de un grupo ácido o éster en el sustituyente fenilo en posición 1(3) del ligando tipo  $\beta$ -dicetona. Estos nuevos compuestos fueron precursores de los dyes usados como dopantes de las NPs y caracterizados mediante análisis elemental, IR,  $^1H$  RMN, y espectroscopías de absorción y emisión.
2. Los nuevos complejos presentan un comportamiento fotoluminiscente independiente tanto de la longitud de la cadena alquílica ( $n= 12-18$ ) como de la naturaleza del grupo éster / ácido presente, exhibiendo absorción en el amarillo, luminiscencia en el azul-violeta y, adicionalmente, elevados rendimientos cuánticos (en torno a 0.7). Todas estas características avalan su posible utilización como sondas biológicas.
3. Se ha logrado la funcionalización de los precursores  $D_nABF_2$  con grupos trietoxisilano a partir de reacciones de acoplamiento que involucran reactivos tipo amina.
4. La estrategia sintética que utiliza micelas del surfactante Pluronic F127 como plantilla ha resultado efectiva para la obtención de nanopartículas luminiscentes dopadas por primera vez con dyes del tipo  $\beta$ -dicetonato de  $BF_2$  trietoxisilano funcionalizados ( $D_nNBF_2$ ). Bajo este procedimiento fueron logradas cinco tipos de nanopartículas del tipo “PluS-NPs” (Pluronic Silica NanoParticles), en función de los distintos grados de dopaje. Las micelas permiten el confinamiento en su interior de los dyes trietoxisilano funcionalizados, que facilitan la formación de un enlace covalente entre el propio dye y la matriz TEOS.
5. Las NPs obtenidas presentan una elevada monodispersidad y estabilidad, características que garantizan su efectividad. Por otra parte, la síntesis utilizada se desarrolla en condiciones suaves que respetan los principios de la química verde y

adicionalmente implica componentes accesibles y baratos, lo que le confiere una elevada fiabilidad.

6. La estructura core-shell de los de los nuevos sistemas nanométricos ha sido confirmada mediante TEM y DLS, técnicas que proporcionan unos valores diámetro interno e hidrodinámico de unos 10 y 25 nm, respectivamente, los cuales se encuentran dentro de los normalmente obtenidos mediante este método sintético.

7. El estudio fotofísico realizado sobre las nuevas NPs evidencia su naturaleza luminiscente, encontrándose los mejores valores de rendimiento cuántico para aquellas con un menor grado de dopaje. El elevado valor de  $\epsilon$  encontrado en todos los casos indicó la existencia de varias especies activas (dyes) por nanopartícula confinados en un espacio pequeño, lo que en ocasiones ha sido relacionado con la formación de excímeros y agregados.

8. En los nanosistemas estudiados, los altos valores de desplazamiento de Stokes apoyan la formación de agregados en el estado fundamental que, en nuestro caso, pueden estar favorecidos por la existencia de sistemas  $\pi$ -conjugados planos que den lugar a un apilamiento  $\pi$ .

9. La agregación molecular disminuye el n° de dyes activos en la matriz y a su vez conduce a la formación de procesos de “self-quenching” responsables de los menores valores de rendimiento cuántico en relación a los dyes libres.

En consecuencia, futuros esfuerzos de investigación deberían ser dirigidos hacia el desarrollo de procedimientos capaces de eliminar los procesos de agregación en estas NPs, que sin embargo exhiben de muy favorables propiedades y características como estabilidad y monodispersidad, composición y rentabilidad económica.

**6.7. Referencias**

1. P. N. Prasad, *Introduction to nanomedicine and nanobioengineering*, John Wiley & Sons, 2012.
2. S. Bonacchi, D. Genovese, R. Juris, M. Montalti, L. Prodi, E. Rampazzo y N. Zaccheroni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 4056.
3. M. Montalti, E. Rampazzo, N. Zaccheroni y L. Prodi, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 28.
4. M. Hecht, E. Climent, M. Biyikal, F. Sancenón, R. Martínez-Máñez y K. Rurack, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, 2589.
5. J. Kim, Y. Piao y T. Hyeon, *Chem.Soc. Rev.*, 2009, **38**, 372-390.
6. Q. Xiao, X. Zheng, W. Bu, W. Ge, S. Zhang, F. Chen, H. Xing, Q. Ren, W. Fan, K. Zhao, Y. Hua y J. Shi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 13041.
7. M. Montalti, L. Prodi, E. Rampazzo y N. Zaccheroni, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 4243.
8. L. Petrizza, M. Collot, L. Richert, Y. Mely, L. Prodi y A. S. Klymchenko, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 104164.
9. W. Stöber, A. Fink y E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, **26**, 62.
10. A. Van Blaaderen y A. Vrij, *Langmuir*, 1992, **8**, 2921.
11. R. P. Bagwe, L. R. Hilliard y W. Tan, *Langmuir*, 2006, **22**, 4357.
12. F. Chi, Y.-N. Guo, J. Liu, Y. Liu y Q. Huo, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 2519.
13. E. Rampazzo, R. Voltan, L. Petrizza, N. Zaccheroni, L. Prodi, F. Casciano, G. Zauli y P. Secchiero, *Nanoscale*, 2013, **5**, 7897.
14. E. Rampazzo, L. Prodi, L. Petrizza y N. Zaccheroni, *Light-responsive nanostructured systems for applications in nanomedicine*, ed. S. Sortino, Springer International Publishing, Cham, 2016, p. 1.
15. D.-J. Wang, B.-P. Xu, X.-H. Wei y J. Zheng, *J. Fluorine Chem.*, 2012, **140**, 49.
16. D.-J. Wang, Y.-F. Kang, B.-P. Xu, J. Zheng y X.-H. Wei, *Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy*, 2013, **104**, 419-422.
17. Y. P. D.-J. Wang, B.-P. Xu, X.-H. Wei, Y.-J. y Hu, *Optoelectron. Adv. Mater.*, 2015, **9**, 79.
18. A. Nagai, K. Kokado, Y. Nagata, M. Arita y Y. Chujo, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 8605.

19. T.-T. Truong, V. Brenner, G. Ledoux y T.-H. Tran-Thi, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2006, **5**, 686.
20. I. Sanchez, M. J. Mayoral, P. Ovejero, J. A. Campo, J. V. Heras, M. Cano y C. Lodeiro, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 2937.
21. I. Sanchez, C. Núñez, J. A. Campo, M. R. Torres, M. Cano y C. Lodeiro, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 9653.
22. M. J. Mayoral, P. Ovejero, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Oliveira, B. Pedras, C. Lodeiro y M. Cano, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 1255.
23. M. J. Mayoral, P. Ovejero, M. Cano y G. Orellana, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 377.
24. J. Zawadiak, M. Mrzyczek y T. Piotrowski, *Eur. J. Chem.*, 2011, **2**, 2153.
25. K. Ohta, H. Muroki, K.-I. Hatada, I. Yamamoto y K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, **130**, 249.
26. H. Strzelecka, C. Jallabert, M. Veber y J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, **156**, 347.
27. K. Nakamoto, *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds: Part A: theory and applications in inorganic chemistry*, Wiley & Sons, New Jersey, 2009.
28. K. Nakamoto, *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds: Part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*, Wiley & Sons, New Jersey, 2009.
29. P. B. E. Pretsch y M. Badertscher, *Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data*, Springer, 2009.
30. N. M. D. Brown y P. Bladon, *J. Chem. Soc. A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1969, 526.
31. O. A. K. V. E. Karasev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1885, **30**, 1290.
32. O. A. K. V. E. Karasev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1986, **31**, 493.
33. R. J. Lavalley, B. J. Palmer, R. Billing, H. Hennig, G. Ferraudi y C. Kutal, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 5552.
34. F. D. Lewis, G. D. Salvi, D. R. Kanis y M. A. Ratner, *Inor. Chem.*, 1993, **32**, 1251.
35. L. Prodi, A. Credi, M. T. Gandolfi y M. Montalti, *Handbook of Photochemistry*, Taylor and Francis, Boca Ratón, 2006.

36. E. Cogné-Laage, J.-F. Allemand, O. Ruel, J.-B. Baudin, V. Croquette, M. Blanchard-Desce y L. Jullien, *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**, 1445.
37. K. Ono, K. Yoshikawa, Y. Tsuji, H. Yamaguchi, R. Uozumi, M. Tomura, K. Taga y K. Saito, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 9354.
38. J. Liu, S. Bai, H. Zhong, C. Li y Q. Yang, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 953.
39. M. Y. Kozlov, N. S. Melik-Nubarov, E. V. Batrakova y A. V. Kabanov, *Macromolecules*, 2000, **33**, 3305.
40. P. Alexandridis, J. F. Holzwarth y T. A. Hatton, *Macromolecules*, 1994, **27**, 2414.
41. E. Rampazzo, S. Bonacchi, D. Genovese, R. Juris, M. Montalti, V. Paterlini, N. Zaccheroni, C. Dumas-Verdes, G. Clavier, R. Méallet-Renault y L. Prodi, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 9261.
42. E. Rampazzo, F. Boschi, S. Bonacchi, R. Juris, M. Montalti, N. Zaccheroni, L. Prodi, L. Calderan, B. Rossi, S. Becchi y A. Sbarbati, *Nanoscale*, 2012, **4**, 824.
43. Q. Huo, J. Liu, L.-Q. Wang, Y. Jiang, T. N. Lambert y E. Fang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 6447.
44. B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko y C. J. O'Connor, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 3893.
45. S. Biffi, L. Petrizza, E. Rampazzo, R. Voltan, M. Sgarzi, C. Garrovo, L. Prodi, L. Andolfi, C. Agnoletto, G. Zauli y P. Secchiero, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 18278.
46. X. Weng, Z. Bao, Z. Zhang, B. Su, H. Xing, Q. Yang, Y. Yang y Q. Ren, *J. Mater. Chem. B*, 2015, **3**, 620.
47. P. R. Desai, N. J. Jain, R. K. Sharma y P. Bahadur, *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.*, 2001, **178**, 57.
48. E. Rampazzo, S. Bonacchi, R. Juris, M. Montalti, D. Genovese, N. Zaccheroni, L. Prodi, D. C. Rambaldi, A. Zattoni y P. Reschiglian, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 14605.
49. X. He, H. Nie, K. Wang, W. Tan, X. Wu y P. Zhang, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 9597.
50. K. Knop, R. Hoogenboom, D. Fischer y U. S. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 6288.
51. L. Petrizza, Design and Characterization of Luminescent Silica Nanoparticles, Universidad de Bolonia, Italia, 2015.

52. D. Genovese, E. Rampazzo, S. Bonacchi, M. Montalti, N. Zaccheroni y L. Prodi, *Nanoscale*, 2014, **6**, 3022.

7

Conclusions / Conclusiones



## 7. Conclusions / Conclusiones

### 7.1. Conclusions

#### **Chapter 3. Ag(I) complexes based on N,N- and N,N,N-donor heterocyclic ligands derived from pyrazole as basis of liquid crystal and luminescent properties**

#### **3.1. Silver(I) luminescent metallomesogens with pyrazole based N,N-donor ligands $\text{pypz}^{\text{R(n)}}$ , $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(n)}}$ and $\text{pypz}^{\text{R(n)R(m)}}$**

1. New complexes containing silver(I) centres and 1-pyridylpyrazole ligands in a 1:1 (metal: ligand) stoichiometry have been described, all of them exhibiting liquid crystal and emissive properties.
2. In order to optimize the liquid crystalline properties, the molecular design has been strategically modified through the selective derivatisation of the heterocyclic core. The influence of factors such as the alkyloxyphenyl substitution degree, the extension of the aliphatic chains or the asymmetry in their length, together with the presence of pyridine or bromopyridine over the mesomorphic properties in the new compounds has allowed establishing the suitable elements for their optimisation.
3. Consequently, it can be established that the double alkyloxyphenyl substitution in 1-pyridylpyrazole ligands was a determinant factor to reach silver(I) metallomesogens exhibiting stable mesophases, which were formed at lower temperatures than in the rest of the studied cases.
4. The basic element for the achievement of the most appropriate molecular form to reach improved calamitic mesophases lies in the formation of dinuclear structures through weak intermolecular Ag- $\pi$  (in  $\text{NO}_3^-$ -derivatives) or Ag-Ag (in  $\text{BF}_4^-$  and  $\text{PF}_6^-$ -complexes) interactions, which were prevented by the presence of bromopyridine substituent.

### 3.2. Ag-pyrazolate systems

1. Under the premise of the self-assembly of silver-pyrazolate fragments to form polynuclear species with different structural forms (among which the cyclic systems have been commonly favourable), the incorporation of anionic ligands (**L4**) to silver(I) centres has given rise to the formation and isolation of cyclic trinuclear compounds in the solid state.
2. The existence of cyclic trinuclear compounds was evidenced through the resolution of the crystalline structure of  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(1)\text{py}})]_3$ . In these complexes, in addition to the coordination of two bridging pyrazolate groups, each metallic centre interacts with a pyridinic nitrogen. This favours the mentioned trimeric form, which had not been reached so far with mono- or polysubstituted 3, 5-alkyloxyphenyl ligands with extended chains.
3. The solution behaviour in polar solvents of the mentioned compounds (determined by  $^1\text{H-NMR}$  and mass spectrometry) led us to consider the rupture of  $\text{Ag-N}_{\text{pz}}$  bondings, which generate the formation of fragments that self-assemble giving rise to  $(\text{Ag-}\mu\text{-pyrazolate})_n$  oligomers.
4. The liquid-crystalline nature of the mentioned complexes, that exhibit thermotropic SmA mesofases, is related to the existence of molecular structures of calamitic morphology, instead of the discotic shape that might be suggested if they were cyclic species. This fact is only explained by considering the existence of open chain oligomers, formed in this case by the increase of the temperature.
5. Consequently, the thermal and solution behaviour of these complexes supports the low stability of  $\text{Ag-N}_{\text{pz}}$  bonds, which however is "reinforced" in the solid-state by the presence of additional  $\text{Ag-N}_{\text{py}}$  bonds.
6. The emissive nature of the complexes was proved in solution and prevented in the solid state. This behaviour again confirms the existing differences of the molecular structures in both states. The luminescence quenching, generally produced by aggregation effects, and

observed in the solid through the nearby existence of trinuclear units, supports the mentioned behaviour.

### 3.3. Silver(I) metallomesogens with pyrazole based N,N,N-donor ligands $\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}}$

1. The design of polydentate N, N, N-donor ligands of the type  $\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}}$  (**L5**) has been proved useful in the obtention of new metallomesogenic molecular systems of silver(I) that additionally exhibit luminescent behaviour. The neutral nature of these ligands requires the presence of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  y PTS counterions in order to compensate the cationic charge.
2. The new complexes are defined as dimeric species that are built through ligands acting  $\eta^2$ - and  $\eta^1$ - towards two different silver centres, which are additionally linked by a Ag-Ag bond. Therefore they are considered argentophilic compounds supported by bridging ligands. The description of the molecular structure previously mentioned has been established on the basis of the resolution of the crystalline structure of  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]_2[\text{NO}_3]_2$  and  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})]_2[\text{PF}_6]_2$  compounds.
3. The packing of the dimeric entities leads to the formation of 3D networks formed through supramolecular interactions C-H...O and C-H...F involving  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{PF}_6^-$  counterions, respectively. The characteristic tridimensionality of the supramolecular networks is remarkable together with the existence of channels along the crystallographic axes, which are occupied by water molecules in the  $\text{NO}_3^-$  derivatives, but remain free in the species containing  $\text{PF}_6^-$ . It has also been considered an alternative description for the mentioned networks that implies segregation of cationic and anionic regions that interact ones to each other's by means of non conventional hydrogen bonds.
4. The investigated Ag/NNN species are liquid crystalline materials exhibiting SmA mesophases. The elongated morphology of the dimeric units, suggested by the *trans*-disposition of the alkyl chains, and extrapolated from the investigated molecular structures, is consistent with the calamitic nature of the mesophases. Additionally, the lamellar organisation of these species is related to the existence of cationic and anionic regions

found in the solid supramolecular networks. Therefore, it is possible to define a structural correlation between the supramolecular organisations of the solid and the mesophase. In silver complexes it has been proved the efficiency of the coordination of the N,N,N-donor polydentate ligands  $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$  (**L5**) with respect to the related N,N-donor  $\text{pypz}^{\text{R(n)}}$  in the obtention of liquid crystal materials exhibiting stable SmA mesophases, which result interesting in terms of their applicability.

5. It has been proved the luminescent nature either in the N,N,N-donor ligands **L5** or in their silver(I) complexes. However, the most significant fact was their applicability for the detection of  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions, which turns them into luminescent sensors. In this context, it is remarkable the noticeable increase of the luminescent efficiency observed in the silver(I) complexes, which is evidenced in their titrations with  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  and related to the formation of heterobi- and heterotrinnuclear species.

### **Chapter 4. Complexes of the type $[\text{MCl}_2(\text{pypz}^{\text{R(n)py}})]$ (M= Zn, Pd; R(n)= $\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ , n= 1, 12-18) and $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R(n)py}})]$ (R(n)= $\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ , 14-18) based on N,N,N-donor ligands $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$**

1. The coordination of monoalkyloxyphenyl functionalised ligands  $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$  (**L5**) to  $\text{MCl}_2$  fragments (M=  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ ) in a 1/1 (M / ligand) ratio has given rise to  $[\text{MCl}_2(\text{pypz}^{\text{R(n)py}})]$  species. They present varied stereochemistry and nuclearity, in accordance to their varied nature, all of them maintaining the coordination through the N2 (pz) and N1'' atoms (from the nearest pyridinic substituent at the 3- position of the pyrazole).

In the case of Zn and Pd complexes, it has been determined a different behaviour in solution and in solid state.

2. The five-coordinated  $\text{ZnCl}_2$  derivatives involve to all the nitrogen atoms from the ligand in a trigonal bipyramid geometry in solution, whereas in the solid the abovementioned atoms

(N2(pz) y N1'') are separated from the Zn centre a distance typical of a Zn-N bond, the resulting nitrogen atom (N1') (from the pyridyl substituent at the 1- position of the pyrazole) is found to interact with the metal centre in a weaker form, determining again a distorted environment.

3. In palladium complexes the metal is coordinated via the mentioned atoms (N2 and N1'') and two chlorides and, in these cases, the third nitrogen (N1') is oriented towards the outer part.

Pd-Pd intermetallic interactions between neighboring molecules give rise to the formation of dimers that are isolated in the solid state under two isomeric "Z"- and "U"-shape regioisomers. In solution, the breakage of this intermetallic interaction generates two mononuclear species, A and B, presenting different bidentate coordinative modes N2,N1''- (A) and N2,N1'- (B).

4. None of the Zn(II) and Pd(II) compounds were mesomorphic. The bulky nature of the core in the Zn(II) complex, related to the existence of a sole chain, or the presence of mononuclear Pd(II) species generated by the increase of temperature involve an unsuitable shape anisotropy to reach liquid crystal. Nevertheless, both types of complexes showed luminescent behaviour in solution, which was especially noticeable for the Zn(II) derivatives (presenting high values of  $\phi$ ), in which solid state emission was additionally observed.
5. The dimeric nature of Cu (II) complexes is established from the crystalline structure of  $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})]_2$ , in which a bidentate N2,N1''-coordination of the ligand is again determined, excluding the participation of the third nitrogen (N1'), far from the metallic environment, and completed by bridging chlorides. The coordination of a terminal chloride to the metallic centres completes the square based pyramid environment found for each of them. In agreement with this dimeric form, the molecular geometry involves an extensive core  $\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2$ , which, together with the *trans*- disposition of the two ligands leads to a

high molecular elongation consistent with the liquid crystal nature found in all of these compounds that show SmA mesophases.

6. Polydentate ligands  $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$  (**L5**) have not been useful for the synthesis of Zn(II) and Pd(II) metallomesogens. In palladium compounds, the square-planar coordination excludes to the third nitrogen atom of the pyridyl substituent in **1**. This pyridyl substituent, which is not involved in the coordination, together with the phenyl ring, are in an unfavorable disposition that distorts the molecular planarity, so weakening Pd-Pd interactions, which can be broken with ease by the effect of temperature, giving rise to monomers of an inadequate anisometric ratio. These mononuclear compounds of inadequate molecular anisometry are also generated in the case of Zn(II) compounds, in which the three nitrogen atoms are involved in the coordination. However, these ligands gave rise to LC compounds by coordination to Cu(II), giving rise to dimeric elongated species through bridging halogen atoms, presenting a suitable length-to-width ratio that favours the mesophase formation.

### **Chapter 5. Palladium metallomesogens with ligands $\pi\text{-C}_3\text{H}_5$ and pyrazole based coligands $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$ , $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(n)}}$ and $\text{phpz}^{\text{R(n)py}}$**

1. The coordination of N,N- or N,N,N-donor ligands **L5** ( $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$ ), **L2** ( $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(n)}}$ ) y **L6** ( $\text{phpz}^{\text{R(n)py}}$ ) to the organometallic fragment  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]^+$  has led to the formation of the new ionic metallomesogens  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L})][\text{A}]$  that were isolated with  $\text{A} = \text{NO}_3^-$ , PTS y  $\text{BF}_4^-$  as counterions.
2. The proved liquid crystal nature of the new species is in contrast with the absence of mesomorphism of  $\text{PdCl}_2$  complexes with the same ligands, and evidences the adequacy of the allyl group for the induction of liquid crystal properties.
3. The mentioned allyl palladium compounds show smectic mesophases at lower temperatures and wider ranges than those of the silver(I) ionic metallomesogens with the

same ligands. The mesophase stability is again governed by the kind of anion and is particularly favoured with  $\text{NO}_3^-$ .

4. The molecular core planarity, determined by the allyl group and by the  $\text{N}_{\text{py}}\text{N}_{\text{pz}}$ -coordinated ligands, is considered to be a favourable factor to achieve the molecular elongation in the liquid crystal state.

In this new research line, the different substitution on the pyrazole ring affects on the mesomorphism, originating an optimisation of the LC properties in the particular case of the compounds bearing a phenyl ring, with regard to those presenting pyridine or bromopyridine.

5. The results are associated to the variation of the electronic effects (conjugative or inductive), found to be favourable in compounds bearing the phenyl ring, together with a probable higher molecular planarity in these cases.
6. The investigated complexes  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L})][\text{A}]$  constitute one of the scarce metallomesogenic groups presenting ligands that are  $\pi$ -coordinated to the metallic centre. The analysis of all the variables introduced in these systems determines that the mesomorphism is optimised with ligands bearing phenyl substituents,  $\text{NO}_3^-$  counterions and extended alkyl chains with a larger number of carbon atoms.

### **Chapter 6. Luminescent silica nanoparticles based on borondifluoride $\beta$ -diketonates triethoxysilane functionalised**

1. Two new types of complexes derived from  **$\text{BF}_2$ - $\beta$ -diketonates** bearing extensive alkyl chains ( $n=12-18$ ) and ester or acid groups,  $\text{D}_n\text{EBF}_2$  y  $\text{D}_n\text{ABF}_2$ , respectively, have been obtained. These new fluorophores exhibited emission in the blue and high values of the quantum yields, independently of their chemical derivatisation and the length of chain. The

coupling of the acid derivatives  $D_nABF_2$  ( $n=14$  and  $18$ ) with APTES yielded to the synthesis of new dyes with triethoxysilane functionalisation.

2. The synthesis of luminescent nanoparticles of the type "PluS-NPs" (Pluronic Silica NanoParticles) has been achieved by means of two variants of the direct micelles assisted method, that uses Pluronic F127 surfactant micelles as template for the confined growth of the nanoparticles. This environmentally friendly method, which employs slightly pollutant reagents, together with the economic accessibility of the same ones, presents high reliability.

In a first approximation, it was achieved the physical entrapment of eight dyes of the type  $D_nEBF_2$  ( $n=1$ ) in the nanoparticles' core, by means of the formation of non-polar interactions among these ones and the silica matrix TMOS. The weakness of the abovementioned interactions was responsible for the low stability of these nanoparticles, which gave rise to dye-leaching in few hours. Nevertheless, the covalent bonding produced in this second variant of the method between triethoxysilane functionalised **BF<sub>2</sub>- $\beta$ -diketonates** and TEOS successfully generates five new types of "PluS-NPs" (with different doping degree), of high monodispersity and stability.

3. These new and stable nanometric systems exhibit a "core-shell" structure with an internal diameter of approximately 10 nm and a hydrodynamic one of 25 nm. Additionally, they exhibit luminescent properties and high  $\epsilon$  values, which reveals the existence of several active species (dyes) for nanoparticle. Nevertheless, the existence of molecular aggregation processes and "self-quenching" are responsible for the low values of quantum yields obtained in these new systems. Nevertheless, diverse proposals related to modifications in the molecular structure of the dye or to energy transfer processes stand out as interesting procedures capable of eliminating these negative factors for the photophysics of these nanoparticles in future experiments.

## 7.2. Conclusiones

### Capítulo 3. Compuestos de Ag(I) basados en ligandos heterocíclicos N,N- y N,N,N-dadores derivados de pirazol como soporte de propiedades líquido-cristalinas y luminiscentes

#### **3.1. Metalomesógenos luminiscentes de Ag(I) con ligandos N,N-dadores derivados de pirazol $\text{pypz}^{\text{R(m)}}$ , $\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R(n)}}$ y $\text{pypz}^{\text{R(m)R(m)}}$**

1. Se han descrito complejos de Ag(I) coordinados a ligandos 1-piridilpirazol en estequiometría 1:1 que exhiben en todos los casos propiedades cristal líquido y emisivas.
2. A través de la selectiva funcionalización del core heterocíclico se ha conseguido el diseño molecular adecuado para optimizar las propiedades líquido-cristalinas.

La valoración de factores como el grado de sustitución por grupos alquinoxifenil, extensión en éstos de la cadena alifática, asimetría en su longitud o presencia de sustituyentes piridina y bromopiridina sobre las propiedades mesomórficas de los nuevos compuestos ha permitido establecer los elementos adecuados para su optimización.

3. En consecuencia, se ha podido establecer que la doble sustitución con grupos alquinoxifenil en los ligandos 1-piridilpirazol fue determinante para lograr metalomesógenos de plata que mantienen mesofases sin descomposición formadas a temperaturas más bajas que en el resto de los casos estudiados.
4. El elemento básico en la consecución de la forma molecular *ad hoc* para lograr las mejores mesofases calamíticas radica en la formación de estructuras dinucleares a través de enlaces intermoleculares débiles Ag- $\pi$  (en los  $\text{NO}_3^-$ -derivados) o Ag-Ag (en los  $\text{BF}_4^-$  y  $\text{PF}_6^-$ -derivados), las cuales fueron impedidas con el sustituyente bromopiridina.

### 3.2. Sistemas Ag-pirazolato

1. Bajo la premisa del autoensamblaje de los fragmentos plata-pirazolato (Ag-L) en especies polinucleares con diferentes formas estructurales entre los que los sistemas cíclicos han sido comúnmente favorables, la incorporación de ligandos aniónicos **L4** a centros de Ag(I) ha dado lugar a la formación y aislamiento de compuestos cíclicos trinucleares en estado sólido.
2. Los compuestos cíclicos trinucleares fueron estructuralmente evidenciados a través de la resolución de la estructura cristalina de la especie  $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R(1)py}})]$ . En éstos, además de la coordinación de dos grupos pirazolato puente, cada centro metálico interacciona con un nitrógeno piridínico, lo que contribuye favorablemente a la unión trimérica mencionada que hasta ahora no había sido alcanzada con ligandos 3, 5-alquinoxifenil mono- o polisustituidos con cadenas extensas.
3. El comportamiento de los mencionados compuestos en disolución de disolventes polares (determinado por  $^1\text{H-RMN}$  y espectrometría de masas) conlleva a considerar la ruptura de los enlaces Ag-Npz que deriva en la correspondiente formación de fragmentos que se autoensamblan generando estructuras oligoméricas  $(\text{Ag-}\mu\text{-pirazolato})_n$ .
4. La naturaleza líquido-cristalina de los mencionados complejos que exhiben mesofases termotrópicas SmA se relaciona con estructuras moleculares de morfología calamítica, en lugar de la discótica sugerida si fuesen especies cíclicas. Este hecho se explica en términos de considerar de nuevo la existencia de oligómeros de cadena abierta formados en estos casos al aumentar la temperatura.
5. Consecuentemente, el comportamiento termotrópico y en disolución de los complejos apoya la baja estabilidad de los enlaces Ag-Npz, que sin embargo en estado sólido es “reforzada” por la presencia de adicionales enlaces / interacciones Ag-Npy.

6. La naturaleza emisiva de los complejos fue probada en disolución y excluida en estado sólido, lo que de nuevo confirma las diferencias de las estructuras moleculares existentes en ambos estados. El efecto quenching generalmente producido por la agregación, y que en nuestro caso es observado en el sólido a través de a cercana existencia de unidades trinucleares, apoya el comportamiento mencionado.

### 3.3. Metalomesógenos de Ag(I) con ligandos N,N,N-dadores pypz<sup>R(n)py</sup> derivados de pirazol

1. Se ha probado de utilidad el diseño de ligandos polidentados N,N,N-dadores del tipo pypz<sup>R(n)py</sup> (**L5**) en la consecución de nuevos sistemas moleculares metalomesogénicos de Ag(I) que adicionalmente exhiben comportamiento luminiscente. La naturaleza neutra de los ligandos precisa de la presencia de contraiones a efectos de compensación de la carga, lo que es logrado con NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> y PTS.
2. Los nuevos complejos son definidos como especies diméricas constituídas a través de la actuación del ligando puente  $\eta^2$ - y  $\eta^1$ - a dos centros metálicos de plata y el adicional enlace Ag-Ag. Son, por lo tanto, incluidos en la sistemática definición de compuestos argentofílicos soportados por ligandos puente.

La descriptiva de la estructura molecular anteriormente indicada se ha establecido en base a la resolución de la estructura cristalina de los compuestos [Ag(pypz<sup>R(1)py</sup>)]<sub>2</sub>[NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> y [Ag(pypz<sup>R(1)py</sup>)]<sub>2</sub>[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>.

3. El empaquetamiento de las entidades diméricas conlleva a la formación de redes 3D producidas a través de interacciones supramoleculares C-H...O y C-H...F que implican a los contraiones NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, respectivamente.
4. Además de la característica tridimensionalidad de las redes supramoleculares se destaca la existencia de canales a lo largo de los ejes cristalográficos, que son ocupados por

moléculas de agua en los  $\text{NO}_3^-$ -derivados, pero permanecen libres en las especies conteniendo  $\text{PF}_6^-$ .

También se ha considerado una descripción alternativa para las redes mencionadas que implica segregación de regiones catiónicas y aniónicas que interaccionan entre sí mediante enlaces de hidrógeno no convencionales.

5. Las especies investigadas Ag/NNN son materiales líquido-cristalinos que muestran mesofases SmA. La morfología elongada que presentan las unidades diméricas, sugerida por la disposición trans de las cadenas sustituyentes y considerada por extrapolación de las estructuras moleculares investigadas, es consistente con la naturaleza calamítica de las mesofases. Adicionalmente, la organización lamelar de las mismas se relaciona con la existencia de las regiones catiónicas y aniónicas encontradas en las redes supramoleculares del sólido.

Por lo tanto, se puede definir una correlación estructural entre las organizaciones supramoleculares del sólido y la mesofase.

En los complejos de plata se ha probado la efectividad de la coordinación de los ligandos polidentados N,N,N-dadores  $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$  (**L5**) respecto a los relacionados N,N-dadores  $\text{pypz}^{\text{R(n)}}$  para conseguir materiales LC con mesofases SmA sin que se observe descomposición, lo que resulta de interés a efectos de la aplicabilidad de los mismos.

6. Se ha probado la naturaleza luminiscente de los ligandos N,N,N-dadores **L5** y de sus complejos de Ag(I).

Sin embargo, el hecho más significativo fue su utilidad para la detección de los iones tóxicos y contaminantes  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ , lo que les convierte en sensores luminiscentes. En este aspecto, se destaca el notable incremento de la eficiencia

luminiscente mostrada en las valoraciones de los compuestos de plata con  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Pb^{2+}$  que se relaciona con la formación de especies heterobi- y heterotrinucleares.

**Capítulo 4. Complejos del tipo  $[MCl_2(pypz^{R(n)py})]$  (M= Zn, Pd; R(n)=  $C_6H_4OC_nH_{2n+1}$ , n= 1, 12-18) y  $[CuCl_2(pypz^{R(n)py})]$  (R(n)=  $C_6H_4OC_nH_{2n+1}$ , 14-18) basados en ligandos N,N,N-dadores  $pypz^{R(n)py}$**

1. La coordinación de los ligandos  $pypz^{R(n)py}$  (L5) monoalquiloifenil funcionalizados a los fragmentos  $MCl_2$  (M=  $Zn^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ ) en una relación estequiométrica 1/1 (M/ligando) ha generado complejos  $[MCl_2(pypz^{R(n)py})]$  de variadas estereoquímicas y nuclearidades en acuerdo con su diferente naturaleza, manteniendo la coordinación a través del N2 (pz) y N1'' (del sustituyente piridilo más alejado a la cadena, en posición 3 del pirazol).

En ambos casos el comportamiento en estado sólido y disolución ha sido diferente.

2. Los  $ZnCl_2$  derivados fueron pentacoordinados implicando a los tres nitrógenos del ligando en una geometría de bipirámide trigonal (BPT) en disolución, mientras que en sólido, a pesar de que los dos átomos de nitrógeno mencionados se encuentren respecto al centro de Zn a distancias típicas de enlaces Zn-N, el átomo de nitrógeno resultante N1' (del piridilo en posición 1 del pirazol) interacciona de forma más débil, determinando de nuevo un entorno de BPT distorsionado.
3. En los complejos de Pd el metal es coordinado con los dos nitrógenos mencionados (N2 y N1'') y dos cloros, mientras que en estos casos, el tercer nitrógeno (N1') es desplazado hacia el exterior. Interacciones intermetálicas Pd-Pd entre moléculas vecinas dan lugar a la formación de dímeros.

Los dímeros son aislados en estado sólido bajo dos formas isoméricas "Z"-shape y "U"-shape. En disolución, la ruptura de la interacción intermetálica genera especies mononucleares A y B que presentan diferente forma coordinativa bidentada del ligando N2,N1''- (A) y N2,N1'- (B).

4. Ninguno de los compuestos de Zn(II) y Pd(II) fueron mesomórficos. La naturaleza voluminosa del core del complejo de Zn en relación a la existencia de una única cadena o las especies mononucleares de Pd generadas por incremento de temperatura implican una anisotropía de forma que resulta inadecuada para lograr compuestos cristal líquido. Sin embargo, ambos tipos de complejos mostraron comportamiento luminiscente en disolución, que fue especialmente notable para los derivados de Zn (con sustanciales valores de  $\phi$ ), en los que adicionalmente también fue observada emisión en estado sólido.
5. La naturaleza dimérica de los complejos de Cu (II) es establecida a partir de la estructura cristalina de  $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})]_2$ , en la que de nuevo es determinada la coordinación bidentada N2,N1''- del ligando, sin participación del tercer nitrógeno (N1') que se aleja del entorno metálico, y asistida por el cloro puente. La coordinación de un cloro terminal a los centros metálicos completa el entorno de pirámide de base cuadrada (PBC) encontrado en cada uno de ellos.

De acuerdo con esta forma dimérica, la geometría molecular implica un core extenso  $\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2$ , que junto con la disposición trans de los dos ligandos conlleva a una elevada elongación molecular que es consistente con la naturaleza cristal líquido encontrada en todos estos compuestos que exhiben mesofases SmA.

6. Los ligandos polidentados  $\text{pypz}^{\text{R}(n)\text{py}}$  (**L5**) no han resultado útiles para formar metalomesógenos de Zn y Pd. En los compuestos de Pd, la coordinación planocuadrada excluye al tercer N de la piridina en 1. El sustituyente piridilo no implicado en la coordinación, junto con el anillo fenilo, se encuentran girados distorsionando la planaridad molecular, lo que hace que las interacciones Pd-Pd sean muy débiles y se rompan fácilmente por efecto de la temperatura, generando monómeros de inadecuada relación anisométrica. También se forman compuestos mononucleares de inadecuada anisometría molecular en el caso de los compuestos de Zn, en los que los tres átomos de nitrógeno del ligando se encuentran implicados en la coordinación. Estos ligandos generaron únicamente compuestos CL por coordinación a centros como el Cu, con tendencia a dimerizar

mediante halógenos puente, dando lugar a especies elongadas con una mayor relación largo-ancho, que favorecen la formación de mesofases.

**Capítulo 5. Metalomesógenos de Paladio con ligandos  $\pi$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> y coligandos derivados de pirazol pypz<sup>R(n)py</sup>, py<sup>Br</sup>pz<sup>R(n)</sup> y phpz<sup>R(n)py</sup>**

1. La coordinación de ligandos N,N- o N,N,N-dadores **L5** (pypz<sup>R(n)py</sup>), **L2** (py<sup>Br</sup>pz<sup>R(n)</sup>) y **L6** (phpz<sup>R(n)py</sup>) al fragmento organometálico [Pd( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>+</sup> ha conducido a la formación de nuevos metalomesógenos iónicos de formulación [Pd( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(L)][A] que fueron aislados con NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PTS y BF<sub>4</sub><sup>-</sup> como contraiones.
2. La probada naturaleza CL de las nuevas especies contrasta con la ausencia de mesomorfismo de los complejos de Pd(II) con los nuevos ligandos, y pone de manifiesto la adecuación del grupo alílico en la inducción de propiedades CL.
3. Los mencionados compuestos alílicos de Pd(II) muestran mesofases esmécticas a menores temperaturas y mayores rangos que las de los metalomesógenos iónicos de Ag portadores de los mismos ligandos.

La estabilidad de la mesofase es de nuevo gobernada por el anión y, particularmente favorecida cuando éste es NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

4. La planaridad del core molecular determinado por este grupo y los ligandos N<sub>py</sub>N<sub>pz</sub>-coordinados son considerados como factores favorables para lograr la organización molecular en el estado CL.

En esta nueva línea incide la diferente sustitución sobre el pirazol, origina una optimización de las propiedades en el caso de los compuestos portadores de un grupo fenilo respecto a aquellos con piridina o bromopiridina.

5. Los resultados son asociados a la variación de efectos electrónicos (conjugativo o inductivo) favorables en los compuestos portadores de un grupo fenilo, así como a una probable mayor planaridad molecular en los mismos.
6. Los complejos investigados del tipo  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L})][\text{A}]$  constituyen uno de los escasos grupos de metalomesógenos que presentan ligandos  $\pi$ -coordinados al centro metálico.

El análisis de todas las variables introducidas en estos sistemas determina que el comportamiento mesomórfico se optimiza con ligandos portadores de sustituyentes fenilo, contraiones  $\text{NO}_3^-$  y cadenas alquílicas de mayor longitud.

### **Capítulo 6. Nanopartículas de Si luminiscentes basadas en $\beta$ -dicetonatos de $\text{BF}_2$ trietoxisilano funcionalizados**

1. Se han obtenido dos **nuevos** tipos de **complejos** derivados de  **$\beta$ -dicetonatos de  $\text{BF}_2$**  portadores de **cadena alquílica extensa** ( $n=12-18$ ) y grupos éster ó ácido,  $\text{D}_n\text{EBF}_2$  y  $\text{D}_n\text{ABF}_2$ , respectivamente. Los nuevos **fluoróforos** exhibieron emisión en el azul y **elevados** valores de **rendimientos cuánticos** independientemente de su funcionalización química y longitud de cadena.

El **acoplamiento** de dos de los derivados **ácidos**  $\text{D}_n\text{ABF}_2$  ( $n=14$  y  $18$ ) con **APTES** condujo a la síntesis de **nuevos dyes** con **funcionalización trietoxisilano**.

2. Se ha logrado la síntesis de **nanopartículas luminiscentes** del tipo “**PluS-NPs**” (Pluronic Silica NanoParticles) mediante dos variantes del método asistido de micelas directas, que utiliza micelas del surfactante Pluronic F127 como plantilla para el crecimiento de nanopartículas. El **respeto** hacia el **medio ambiente**, traducido en la utilización de reactivos poco contaminantes, junto con la **accesibilidad económica** de los mismos, confieren a éste método una elevada fiabilidad.

En una primera aproximación, se consiguió el encapsulamiento de ocho dyes  $D_nEBF_2$  ( $n=1$ ) en el core de las nanopartículas, mediante la formación de interacciones apolares de los mismos con la matriz TMOS. La debilidad de dichas interacciones fue responsable de la baja estabilidad de estas nanopartículas, que dieron lugar a la liberación del dye en unas horas.

Sin embargo, la **unión covalente** producida en una segunda variante de este método entre los  **$\beta$ -dicetonatos de  $BF_2$  trietoxisilano-funcionalizados** y **TEOS** genera de forma exitosa **cinco** nuevos tipos de “**PluS-NPs**” (con diferente grado de dopaje), de elevada monodispersidad y estabilidad.

3. Estos nuevos y estables **sistemas nanométricos** manifiestan una estructura “core-shell” con un diámetro interno de unos 10 nm e hidrodinámico de 25 nm. Adicionalmente, exhiben **propiedades luminiscentes** y **elevados valores de  $\epsilon$** , lo que pone de manifiesto la existencia de varias especies activas (dyes) por nanopartícula.

Sin embargo, la producción de procesos de agregación molecular y “self-quenching” son responsables de los bajos valores de rendimiento cuántico obtenidos en los nuevos sistemas. No obstante, diversas propuestas relacionadas con modificaciones en la estructura molecular del dye o procesos de transferencia de energía se erigen como procedimientos capaces de eliminar estos factores negativos para la fotofísica de estas nanopartículas en futuros experimentos.



8

Parte experimental



## 8. Parte experimental

Las técnicas de caracterización de los compuestos descritos en este trabajo se pueden englobar en cuatro grupos. Se mencionan en primer lugar las técnicas generales de caracterización estructural. A continuación, se abordan las relativas a la determinación de las propiedades líquido-cristalinas y luminiscentes de los compuestos investigados. Por último, se hace referencia a las técnicas de caracterización fotofísica y morfológica de nanopartículas de sílice luminiscentes.

### 8.1. Técnicas generales de caracterización

#### Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear en disolución:

##### **-Resonancia Magnética Nuclear de protón $^1\text{H}$ -RMN**

Las medidas de de  $^1\text{H}$ -RMN fueron realizados en el Centro de Asistencia a la Investigación de Resonancia Magnética Nuclear y de Espín Electrónico de la Universidad Complutense de Madrid (Facultad de Ciencias Químicas) ([www.ucm.es/info/vinvest/sic/cais/rmn/index.htm](http://www.ucm.es/info/vinvest/sic/cais/rmn/index.htm)).

Las muestras se prepararon en disolución de  $\text{CDCl}_3$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  (o  $\text{DMSO-d}_6$ ),  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  o  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Los espectros se realizaron en un espectrofotómetro de tipo Bruker Avance-DPX 300 (300.16 MHz, sonda QNP de 5 mm:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) o DPX 700 (700 MHz) para el caso concreto del espectro  $^1\text{H}$ -RMN de la especie **43**.

Los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de **34**, **64** y **69** se han registrado en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED), en un espectrofotómetro Bruker DRX 400 (9.4 T; 400.13 MHz para  $^1\text{H}$ , 100.62 MHz para  $^{13}\text{C}$  y 40.56 MHz para  $^{15}\text{N}$ ), provisto de una sonda de detección inversa de 5mm, una bobina de z-gradientes a 300K y dos canales independientes de  $^1\text{H}$  y X. Los parámetros de adquisición de estos espectros  $^1\text{H}$ -RMN fueron anchura espectral de 3100 Hz, tiempo entre pulsos de 7.5  $\mu\text{s}$  y nivel de atenuación de 0 dB.

Los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de **104** y **105** fueron registrados en la Universidad de Bolonia, en un espectrofotómetro Varian Mercury Plus 400 MHz.

## Capítulo 8

---

Los desplazamientos químicos de las señales de resonancia  $\delta$  vienen dados en ppm relativos a tetrametilsilano (TMS), usando como referencia interna la señal del disolvente deuterado ( $\text{CDCl}_3$  a 7.26 ppm,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  a 2.50 ppm,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  a 2.05 ppm,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a 5.32 y  $\text{C}_6\text{D}_6$  a 7.15), con un error de  $\pm 0.01$  ppm. Las constantes de acoplamiento (J) se dan en Hz, con un error de  $\pm 0.3$  Hz. La multiplicidad de las señales está indicada como s (singlete), d (doblete), dd (doblete de dobletes), ddd (doblete de doblote de dobletes), t(triplete), td (triplete de dobletes), q (cuadruplete), qu (quintuplete), m (multiplete), br s (señal ancha).

### **-Resonancia Magnética Nuclear de carbono $^{13}\text{C}$ -RMN y nitrógeno $^{15}\text{N}$ -RMN**

Los espectros  $^{13}\text{C}$ -RMN y  $^{15}\text{N}$ -RMN de **34**, **64** y **69** se han realizado en el espectrofotómetro Bruker DRX 400 (9.4 T; 400.13 MHz para  $^1\text{H}$ , 100.62 MHz para  $^{13}\text{C}$  y 40.56 MHz para  $^{15}\text{N}$ ) de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Educación a Distancia, en disoluciones de  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  (**34** y **69**) y  $\text{CDCl}_3$  (**64**). Los parámetros de adquisición de los espectros  $^{13}\text{C}$ -RMN fueron anchura espectral de 21 kHz, tiempo entre pulsos de 10.6  $\mu\text{s}$ , nivel de atenuación de -6 dB y tiempos de relajación de 2s. Los espectros de  $^{15}\text{N}$ -RMN se han registrado mediante la realización de experimentos bidimensionales inversos  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ . Los parámetros típicos para los espectros gs-HMBC fueron: anchura espectral de 3100 Hz para  $^1\text{H}$  y 12.5 kHz para  $^{15}\text{N}$ , un data set de 1024 x 256, tiempos de relajación de 1s y una relajación de 7ms para el relleno de ceros en el dominio F1.

Los desplazamientos químicos de las señales de resonancia  $\delta$  de  $^{13}\text{C}$ -RMN y  $^{15}\text{N}$ -RMN vienen dados relativos a TMS (con una precisión de  $\pm 0.1$  para  $^{13}\text{C}$ ) usando como referencia interna la señal del disolvente deuterado en el primer caso, mientras que en el segundo caso se usa nitrometano (0.00) como patrón externo. Las constantes de acoplamiento (J) se dan en Hz, con un error de  $\pm 0.3$  Hz. La multiplicidad de las señales está indicada como s (singlete), d (doblete), dd (doblete de dobletes), ddd (doble doblote de dobletes), t(triplete), td (triplete de dobletes), q (cuadruplete), qu (quintuplete), m (multiplete), br s (señal ancha).

### **-Resonancia Magnética Nuclear de flúor $^{19}\text{F}$ -RMN**

Los espectros  $^{19}\text{F}$ -RMN de **95-103** se han registrado en un espectrofotómetro Bruker DPX-300 (300.16 MHz para  $^1\text{H}$ , 75.48 MHz para  $^{13}\text{C}$  y 282.40 MHz para  $^{19}\text{F}$ , sonda QNP de 5mm:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ). Las muestras se prepararon en disolución de  $\text{CDCl}_3$  o  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ .

Los desplazamientos químicos de las señales de resonancia,  $\delta$ , vienen dados en ppm, relativos a trifluorotolueno, con una precisión de  $\pm 0.1$  para  $^{19}\text{F}$ . La multiplicidad de las señales está indicada como s (singlete).

### **-Experimentos de irradiación 1D-NOESY selectivos**

Los espectros 1D-NOESY selectivos de especies seleccionadas, que se han especificado a lo largo de la memoria, se han registrado en el espectrofotómetro Bruker Avance-DPX300 (300.16 MHz, sonda QNP de 5 mm:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) del C.A.I. de RMN de la U.C.M.

### **-Experimentos de RMN bidimensionales**

Los experimentos de correlación homonuclear 2D H,H-COSY se han recogido en el equipo Bruker Avance-DPX300 (300.16 MHz, sonda QNP de 5 mm:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) del C.A.I. de RMN de la U.C.M.

Asimismo, los experimentos de correlación heteronuclear ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) gs-HMQC y gs-HMBC fueron recogidos en un espectrofotómetro Bruker DRX 400 (9.4 T; 400.13 MHz para  $^1\text{H}$ , 100.62 MHz para  $^{13}\text{C}$  y 40.56 MHz para  $^{15}\text{N}$ ) de la U.N.E.D. y procesados utilizando un software standard Bruker RMN. Los parámetros seleccionados para ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ) gs-HMQC y gs-HMBC fueron: anchura espectral de 3100 Hz para  $^1\text{H}$  y 25 kHz para  $^{13}\text{C}$ , un data set de 1024 x 256, 2 acumulaciones (ns) para gs-HMQC y 4 para gs-HMBC y tiempos de relajación de 1s. Las FIDS han sido procesadas utilizando un relleno de ceros en el dominio F1 y previamente a la transformación de Fourier se aplica una función matemática gaussiana. En los experimentos gs-HMQC se usa una modulación GARP de  $^{13}\text{C}$  para el desacoplamiento.

### **Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido:**

#### **-Resonancia Magnética Nuclear de carbono $^{13}\text{C}$ -RMN y nitrógeno $^{15}\text{N}$ -RMN**

Los espectros de RMN CPMAS en estado sólido se han realizado en un espectrofotómetro Bruker WB 400 (100.73 MHz para  $^{13}\text{C}$  y 40.60 MHz para  $^{15}\text{N}$ ) a 300 K, utilizando una sonda de 4 mm DVT. Las muestras se empaquetaron cuidadosamente en un rotor cilíndrico de zirconia de 4 mm de diámetro, con tapones Kel-F. Las condiciones de operación implicaron la aplicación de pulsos de  $^1\text{H}$  de  $90^\circ$  cada  $3.2 \mu\text{s}$  y una fuerza de desacoplamiento de campo de 78.1 kHz por secuencia TPPM.

Los desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$  están dados en ppm con respecto a la frecuencia de referencia del espectrofotómetro, que ha sido calibrado originalmente por la señal de glicina a 176.1 ppm. Los espectros de  $^{15}\text{N}$  fueron referenciados inicialmente respecto a  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  y recalculados después respecto al nitrometano usando la relación  $^{15}\text{Nitrometano} = \delta^{15}\text{NH}_4\text{Cl} - 338.1$ . Los parámetros típicos de adquisición para  $^{13}\text{C}$  CPMAS fueron: anchura espectral 40 kHz, delay 5 s, tiempo de adquisición 30 ms, tiempo de contacto 2 ms y velocidad de spin 12 kHz. Para distinguir los átomos de carbono protonados y deprotonados se realizó un experimento NQS mediante polarización cruzada convencional. Los parámetros típicos de adquisición para  $^{15}\text{N}$  CPMAS fueron: anchura espectral 40 kHz, delay 5 s, tiempo de adquisición 35 ms, tiempo de contacto 7 ms y velocidad de spin 6 kHz.

#### **Espectroscopia infrarroja**

Los espectros IR de la mayoría de los compuestos se registraron, en estado sólido en pastilla de KBr en la región  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ , utilizando un espectrofotómetro ThermoNicolet 200. Adicionalmente los espectros de ciertos compuestos se registraron en estado sólido en la región  $4000\text{-}660$  empleando un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100, utilizando un accesorio ATR universal.

#### **Microanálisis elemental**

Las determinaciones analíticas de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre fueron llevados a cabo por el Centro de Asistencia a la Investigación de Microanálisis Elemental de la

Universidad Complutense de Madrid (Facultad de Ciencias Químicas) (<http://www.ucm.es/info/vinvest/sic/cais/cme.htm>), utilizando un microanalizador elemental LECO CHNS-932, con intervalos de validación de % C: 0.5 – 94.7, % H: 0.5 – 7.6, % N 0.5 – 23.0 y % S 0.5 – 30.6.

### **Resolución de Estructuras Cristalinas por Difracción de rayos X de monocristal**

La resolución de estructuras cristalinas fue llevada a cabo por el Centro de Asistencia a la Investigación de Difracción de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid (Sección de Monocristal, Facultad de Ciencias Químicas) (<http://www.ucm.es/centros/webs/cai5084>). La toma de datos se realizó a temperatura ambiente en un difractómetro Bruker Smart CCD con radiación monocromática Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) que trabaja a 50 kV y 30 mA. Las estructuras fueron resueltas por métodos directos y por técnicas de Fourier convencionales. El refinamiento se realiza por el método de mínimos cuadrados en F<sup>2</sup>.<sup>1</sup>

### **Conductividad**

Las medidas de conductividad en disolución de **4**, **6**, **21**, **94** y **97** se realizaron a temperatura ambiente en un aparato digital Philips PW 9526, con una célula de medida Philips PW 9512/60, utilizando disoluciones de acetona de concentración 10<sup>-3</sup> M. El tipo de electrolito se ha determinado por comparación por los datos indicados por Geary.<sup>2</sup>

### **Espectrometría de masas**

Los espectros de masas de los compuestos **28**, **29** y **1** obtenidos mediante la técnica MALDI/TOF-TOF fueron registrados en un espectrómetro Bruker Ultraflex, empleando diclorometano como disolvente y ditranol como matriz. Las especies **28**, **42** y **47** también fueron caracterizadas mediante ESI-ITMS en diclorometano o mezclas diclorometano/acetonitrilo, utilizando para ello un espectrómetro HCT ultra PTM Discovery System. Todas las medidas fueron realizadas en el Centro de Asistencia a la Investigación de Espectrometría de Masas de la Universidad Complutense de Madrid (Facultad de Ciencias Químicas).

### **Magnetismo**

Las medidas magnéticas de **74** y **75** se han realizado utilizando un magnetómetro SQUID MPMS XL-5. Los datos de magnetización se han recogido en el rango de temperaturas de 2 a 300 K, utilizando un campo magnético constante de 1 T.

### **Análisis termogravimétrico (ATG)**

El análisis termogravimétrico de **33** se realizó en un calorímetro Perkin-Elmer Pyris 1 TGA. El registro del termograma fue realizado a una velocidad de 10 K / min hasta una temperatura de 1000°C.

## **8.2. Técnicas de caracterización y estudio de las propiedades cristal líquido**

Las transiciones de fase y la naturaleza de las mesofases en los materiales mesogénicos se establecieron mediante la utilización de las técnicas convencionales indicadas a continuación:

### **Microscopía óptica de luz polarizada (MOP)**

La observación microscópica se realizó con un microscopio Olympus BX50 equipado con una placa calefactora Linkham THMS 600. La naturaleza de las mesofases fue determinadas mediante observación óptica bajo luz polarizada.

### **Calorimetría de barrido diferencial (DSC)**

Los termogramas de los compuestos se registraron en un calorímetro Perkin-Elmer Pyris 1 en las que se introdujo la muestra (2-6 mg), herméticamente sellada en cápsulas de aluminio de 0.1 cm<sup>3</sup>. En todos los casos se realizaron procesos de calentamiento y enfriamiento a velocidades comprendidas entre 0.5-10 K / min.

### **Difracción de rayos X de polvo a ángulos bajos y temperatura variable (sDRX)**

Los difractogramas de rayos X de polvo a ángulos bajos y temperatura variable se registraron en el Centro de Asistencia a la Investigación de Difracción de Rayos X de la

Universidad Complutense de Madrid (Sección de Polvo, Facultad de Farmacia), (<http://www.ucm.es/info/vinvest/sic/cais/drx.htm>). Se utilizó un difractómetro Panalytical X'Pert PRO MPD en configuración  $\theta$ - $\theta$ , equipado con una cámara de alta temperatura Anton Paar HTK1200 para la realización de las medidas a temperatura variable, mientras que para las medidas a temperatura ambiente se utilizó un difractómetro X'Pert MPD.

### **8.3. Técnicas de caracterización y estudio de las propiedades luminiscentes**

En todo caso, las medidas de comportamiento luminiscente de los complejos fueron realizadas en la Universidad de Vigo o en la Facultad de Ciencia y tecnología de la Universidad NOVA de Lisboa (Campus de Caparica) en los laboratorios del grupo BIOSCOPE, bajo la supervisión de su director el Dr. Carlos Lodeiro, con el que se mantiene una estrecha colaboración.

La no total disponibilidad de los equipos determinó que las medidas se hayan restringido a especies representativas.

Las técnicas de caracterización más habituales son las espectroscópicas y/o espectrofotométricas, basadas en la interacción de la radiación electromagnética con la materia. La determinación de las propiedades luminiscentes se realizó mediante la utilización de las siguientes técnicas:

#### **-Espectroscopía UV-Vis**

Los espectros de absorción representan la absorción frente a la energía de la radiación y se registraron en un espectrofotómetro JASCO V-650.

#### **-Estudios de Fluorescencia**

Los espectros de emisión representan la intensidad de luz emitida de cada longitud de onda cuando la muestra se excita a una longitud de onda determinada, y los de excitación registran la intensidad de luz emitida a una longitud de onda fija mientras se varía la longitud de onda de excitación.

## Capítulo 8

---

Los estudios de emisión de fluorescencia a temperatura ambiente se efectuaron en un espectrofluorímetro Horiba-Jobin-Yvon Fluoromax-4. La linealidad de la emisión frente a la concentración fue comprobada en el rango de concentración empleado ( $10^{-4}$  –  $10^{-6}$  M). Se efectuó una corrección de la luz absorbida cuando fue necesario. Para todos los estudios fluorimétricos se prepararon disoluciones de partida de aproximadamente  $10^{-3}$  M disolviendo la cantidad apropiada de compuesto en un matraz aforado de 10 mL y diluyendo con diclorometano de grado espectroscópico. Las disoluciones estudiadas se prepararon mediante una dilución apropiada de las disoluciones de Stokes hasta  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  M. Las valoraciones se llevaron a cabo por adición de pequeñas cantidades (microlitros) de disoluciones estándar de los iones metálicos  $Hg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Pb^{2+}$  en acetonitrilo seco.

Los rendimientos cuánticos relativos de fluorescencia se determinaron por comparación con una disolución del patrón adecuado (sulfato de quinina en  $H_2SO_4$  0.5 M ( $\Phi = 0.546$ ), 2-aminopiridina en  $H_2SO_4$  0.1 M ( $\Phi = 0.60$ ). En el caso particular de la valoración de **57** con iones  $Pb^{2+}$  se utiliza una disolución de amarillo de acridina en etanol absoluto como patrón ( $\phi_F(\text{amarillo de acridina}) = 0.47$ ).<sup>3</sup>

Para evitar efectos de filtro interno, en todos los experimentos la absorbancia de la muestra y la referencia se mantuvo por debajo de 0.1. La longitud de onda de excitación empleada para registrar los espectros de emisión fue aquella a la que los espectros de absorción de los dos compuestos se cruzan (punto isobéptico). El área de los espectros de emisión se calculó utilizando el programa Origin. La ecuación empleada fue  $\Phi = \Phi_{st} \cdot (I/I_{st}) \cdot (n/n_{st})^2$  donde  $\Phi_{st}$  = rendimiento cuántico del patrón, I e  $I_{st}$  son las áreas integradas de los espectros de emisión del compuesto y del patrón y n y  $n_{st}$  son los índices de refracción de los disolventes del compuesto y del patrón.

Los espectros de fluorescencia en estado sólido se registraron en el espectrofluorímetro Horiba J-Y Fluoromax-4 excitando los compuestos a la longitud de onda adecuada empleando un dispositivo de fibra óptica conectado al espectrofluorímetro.

Las constantes de estabilidad fueron determinadas a partir de los espectros de emisión de las valoraciones utilizando el software HypSpec. Los límites de detección (LOD) y de cuantificación (LOQ) de los iones metálicos se obtuvieron mediante la realización de diez análisis diferentes del receptor seleccionado de acuerdo con un procedimiento previamente

descrito.<sup>4</sup> Los límites de detección (LOD) se obtuvieron mediante la fórmula  $y_{dl} = y_{blank} + 3 \text{ std}$ , en la que  $y_{dl}$  es el límite de detección de la señal y  $\text{std}$  es la desviación estándar.

#### **8.4. Técnicas de caracterización y estudio de dyes y nanopartículas luminiscentes**

##### **-Purificaciones**

La diálisis se realizó en agua Milli Q a temperatura ambiente bajo agitación, utilizando para ello unas bolsas de celulosa regenerada (Sigma, Cut-off de peso molecular > 12 KDa, diámetro medio 33 mm).

Tras la diálisis, las disoluciones de nanopartículas se filtraron utilizando filtros de membrana Durapore hidrofílicos (con un tamaño de poro de 0.45, 0.22 y 0.1  $\mu\text{m}$ ) comprados en Millipore.

La cromatografía por exclusión de tamaño fue llevada a cabo en una fase Sephadex G-25 obtenida en Sigma. La cromatografía flash se realizó en gel de sílice. La cromatografía en capa fina se lleva a cabo en gel de sílice soportada en láminas de aluminio que contienen un indicador fluorescente a 254 nm. Todos estos productos se obtuvieron en Fluka.

##### **-Medidas fotofísicas**

Para la realización de medidas de absorción y emisión se utilizaron cubetas de cuarzo con una longitud óptica de 1cm.

Los espectros de absorción UV-VIS de los nuevos aductos de boro y de las disoluciones de las nanopartículas sintetizadas fueron registrados a temperatura ambiente en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 45. Los espectros de fluorescencia de estas especies fueron registrados mediante los fluorímetros Perkin-Elmer Lambda LS 55 y Edinburgh FLS920 equipado con un fotomultiplicador Hamamatsu R928P.

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia de las mencionadas especies (determinados con un error del  $\pm 15\%$ ) fueron determinados utilizando disoluciones de sulfato de quinina

## Capítulo 8

---

en ácido sulfúrico 0.5 M ( $\Phi_F = 0.546$ ) siendo las intensidades de fluorescencia corregidas por efectos del filtro interno de acuerdo con los métodos establecidos.<sup>5</sup>

Todas las medidas de anisotropía fueron registradas en un Edinburgh FLS920 equipado con polarizadores Glan-Thomson. Las medidas de anisotropía de fluorescencia fueron recogidas usando una configuración en L y los datos fueron corregidos utilizando el factor G. Se adquirieron cuatro espectros diferentes para cada muestra combinando orientaciones diferentes de los polarizadores de excitación y emisión  $I_{VV}$ ,  $I_{VH}$ ,  $I_{HH}$ ,  $I_{HV}$  (donde V significa vertical y H horizontal). Estos espectros fueron utilizados para calcular el factor G ( $G = I_{HV}/I_{HH}$ ) y la anisotropía ( $r = (I_{VV} - GI_{VH})/(I_{VV} + 2GI_{VH})$ ).<sup>6</sup>

### -Medidas de Dispersión Dinámica de Luz (DLS)

La determinación de las distribuciones del diámetro hidrodinámico de las nanopartículas fue llevada a cabo mediante medidas de dispersión dinámica de luz empleando un instrumento Malvern Nano ZS equipado con un láser de diodo de 633 nm. Las muestras se introdujeron en cubetas de poliestireno desechables de 1 cm de paso óptico, usando agua como disolvente. La anchura del diámetro hidrodinámico proporcionado mediante esta técnica se indica mediante el índice de polidispersión (Pdl). En el caso de una distribución gaussiana  $Pdl = (\frac{\sigma}{Z_{avg}})^2$ , donde  $\sigma$  es la anchura de la distribución y  $Z_{avg}$  es el diámetro medio de la población de partículas.

### -Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Se utilizó un microscopio de transmisión electrónica Philips CM 100 trabajando a 80 kV para las medidas de microscopía electrónica de transmisión de las disoluciones de nanopartículas seleccionadas. Para la preparación de las muestras se utilizó una gradilla de cobre de 3.05 mm cubierta con un film Formvar que fue secado a vacío tras la deposición de una gota de disolución de nanopartículas diluída en agua (1:50). Las imágenes TEM de las nanopartículas ponen de manifiesto que únicamente los cores de sílice presentan un contraste suficiente como para aparecer en la imagen. La distribución de tamaños se obtuvo mediante el análisis de las imágenes con un bloque de varios cientos de nanopartículas. El histograma obtenido se ajustó de acuerdo con una distribución gaussiana,

siendo alcanzado un diámetro medio de  $(11 \pm 3)$  nm para el core de las nanopartículas de sílice.

### 8.5. Preparación y caracterización de los compuestos

Todos los reactivos fueron adquiridos mediante Sigma Aldrich, Fluka, Panreac, Scharlab y Carlo Erba y utilizados sin ningún proceso posterior de purificación. Los disolventes fueron secados por procedimientos estándar.

Se describen a continuación todos los procedimientos de síntesis abordados para la obtención de los compuestos. En cada apartado se incluye la caracterización estructural por microanálisis elemental y espectroscopías RMN e IR para cada derivado.

#### Síntesis de complejos del tipo $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(n)})][\text{A}]$ ; $[\text{A}] = \text{NO}_3^-$ , $\text{BF}_4^-$ y $\text{PF}_6^-$

Se solubiliza 1 mmol del correspondiente ligando  $\text{pypz}^{\text{R}(n)}$ , sintetizado según los procedimientos descritos por nuestro grupo de trabajo,<sup>7</sup> en 30 mL de THF seco y a continuación se añade lentamente 1 mmol de la correspondiente sal de plata ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgBF}_4$  y  $\text{AgPF}_6$ ) disuelto en la mínima cantidad de acetonitrilo. Todo el proceso sintético se lleva a cabo bajo atmósfera de nitrógeno y en ausencia de luz. La mezcla de reacción se agita 48 horas a temperatura ambiente y, transcurrido ese tiempo, se filtra sobre celite, lo que da lugar a una disolución transparente que se concentra a vacío. Se obtiene un sólido blanco que se redissuelve en diclorometano. El producto de reacción se obtiene por precipitación con hexano.

$[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(12)})(\text{NO}_3)] \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**1**) Sólido blanco (60 %). Análisis elemental: Encontrado: C 51.5; H 5.7; N 9.2 %.  $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{OAgNO}_3 \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  requiere C 51.5; H 5.9; N 9.1 %;  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2920, 2847  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1605  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 1393  $\nu(\text{N-O})$ , 766  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.87 (t,  $^3J$  6.8, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (m, 18H,  $\text{CH}_2$ ), 1.78 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.97 (t,  $^3J$  6.4, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.30 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 6.86 (d,  $^3J$  2.0, 1H,  $\text{H}_4$ ), 6.92 (d,  $^3J$  8.6, 2H,  $\text{H}_m$ ), 7.34 (m, 1H,  $\text{H}_5'$ ), 7.65 (d,  $^3J$  8.2, 1H,  $\text{H}_3'$ ), 7.83 (d,  $^3J$  8.5, 2H,  $\text{H}_o$ ), 7.97 (t,  $^3J$  7.5, 1H,  $\text{H}_4'$ ), 8.25 (d,  $^3J$  2.0, 1H,  $\text{H}_5$ ), 8.48 (d,  $^3J$  4.1, 1H,  $\text{H}_6'$ ). MALDI-TOF: m/z: 513  $[(\text{Ag-L}) + \text{H}]^+$ , m/z: 919  $[\text{Ag-2L}]^+$ .

**[Ag(pypz<sup>R(14)</sup>)(NO<sub>3</sub>)]·0.4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2)** Sólido blanco (65 %). Análisis elemental: Encontrado: C 53.7; H 6.1; N 9.0 %. C<sub>28</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub>OAgNO<sub>3</sub>·0.4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C 53.5; H 6.3; N 8.8 %;  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2918, 2850  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1604  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 1388  $\nu(\text{N-O})$ , 781  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.8, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.97 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.30 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 6.81 (d, <sup>3</sup>J 2.0, 1H, H<sub>4</sub>), 6.92 (d, <sup>3</sup>J 8.6, 2H, H<sub>m</sub>), 7.35 (m, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.68 (d, <sup>3</sup>J 8.2, 1H, H<sub>3'</sub>), 7.82 (d, <sup>3</sup>J 8.5, 2H, H<sub>o</sub>), 7.93 (t, 1H, H<sub>4'</sub>), 8.45 (d, <sup>3</sup>J 2.0, 1H, H<sub>5</sub>), 8.54 (d, <sup>3</sup>J 4.1, 1H, H<sub>6'</sub>).

**[Ag(pypz<sup>R(16)</sup>)(NO<sub>3</sub>)]·1.5CH<sub>3</sub>CN·C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (3)** Sólido blanco (70 %). Análisis elemental: Encontrado: C 60.7; H 7.9 (> LS); N 9.8 %. C<sub>32</sub>H<sub>47</sub>N<sub>3</sub>OAgNO<sub>3</sub>·1.5CH<sub>3</sub>CN·C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> requiere C 61.0; H 8.2; N 9.5 %;  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2916, 2848  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1608  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 1384  $\nu(\text{N-O})$ , 774  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.10 (s, CH<sub>3</sub>CN), 3.99 (t, <sup>3</sup>J 6.6, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.88 (d, <sup>3</sup>J 2.7, 1H, H<sub>4</sub>), 6.99 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.37 (m, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.63 (d, <sup>3</sup>J 8.4, 1H, H<sub>3'</sub>), 7.88 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>o</sub>), 7.97 (td, <sup>3</sup>J 8.2, <sup>4</sup>J 1.8, 1H, H<sub>4'</sub>), 8.24 (d, <sup>3</sup>J 2.8, 1H, H<sub>5</sub>), 8.56 (d, <sup>3</sup>J 4.1, 1H, H<sub>6'</sub>).

**[Ag(pypz<sup>R(18)</sup>)(NO<sub>3</sub>)]·0.8CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4)** Sólido blanco (75 %). Análisis elemental: Encontrado: C 55.2; H 7.1; N 7.4 %. C<sub>34</sub>H<sub>51</sub>N<sub>3</sub>OAgNO<sub>3</sub>·0.8CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C 55.3; H 7.0; N 7.4 %;  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2915, 2848  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1605  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 1383  $\nu(\text{N-O})$ , 774  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (m, 30H, CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.99 (t, <sup>3</sup>J 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.30 (s, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 6.88 (d, <sup>3</sup>J 2.8, 1H, H<sub>4</sub>), 6.98 (d, <sup>3</sup>J 8.7, 2H, H<sub>m</sub>), 7.37 (m, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.63 (d, <sup>3</sup>J 8.3, 1H, H<sub>3'</sub>), 7.88 (d, <sup>3</sup>J 8.7, 2H, H<sub>o</sub>), 7.97 (td, <sup>3</sup>J 8.2, <sup>4</sup>J 1.7, 1H, H<sub>4'</sub>), 8.24 (d, <sup>3</sup>J 2.8, 1H, H<sub>5</sub>), 8.55 (d, <sup>3</sup>J 4.0, 1H, H<sub>6'</sub>); Conductividad en disolución de acetona (10<sup>-3</sup>M): 34.5 ohm<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>.

**[Ag(pypz<sup>R(12)</sup>)] [BF<sub>4</sub>]·0.15C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (5)** Sólido blanco (60 %). Análisis elemental: Encontrado: C 53.1; H 6.0; N 7.3 %. C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>OAgBF<sub>4</sub>·0.15C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> requiere C 52.7; H 6.1; N 6.9 %;  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2919, 2851  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1605  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 1040  $\nu(\text{B-F})$ , 769  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.74 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.88 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.70 (d, <sup>3</sup>J 8.9, 2H, H<sub>m</sub>), 6.90 (d, <sup>3</sup>J 2.8, 1H, H<sub>4</sub>), 7.34 (m, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.68 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>o</sub>), 7.88 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 1H, H<sub>3'</sub>), 8.08 (t, <sup>3</sup>J 6.0, 1H, H<sub>4'</sub>), 8.28 (d, <sup>3</sup>J 6.0, 1H, H<sub>6'</sub>), 8.47 (d, <sup>3</sup>J 2.8, 1H, H<sub>5</sub>).

**[Ag(pypz<sup>R(16)</sup>)] [BF<sub>4</sub>] (6)** Sólido blanco (65 %). Análisis elemental: Encontrado: C 55.2; H 6.6; N 6.7 %. C<sub>30</sub>H<sub>43</sub>N<sub>3</sub>OAgBF<sub>4</sub> requiere C 54.9; H 6.6; N 6.4 %;  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2917, 2850  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1607  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 1048  $\nu(\text{B-F})$ , 771  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.89 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.74 (d, <sup>3</sup>J 8.9, 2H, H<sub>m</sub>), 6.90 (d, <sup>3</sup>J 2.8, 1H, H<sub>4</sub>), 7.37 (m, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.74 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>o</sub>), 7.90 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 1H, H<sub>3'</sub>), 8.11 (t, <sup>3</sup>J 6.0, 1H, H<sub>4'</sub>), 8.36 (d, <sup>3</sup>J 6.0, 1H, H<sub>6'</sub>), 8.45 (d, <sup>3</sup>J 2.8, 1H, H<sub>5</sub>). Conductividad en disolución de acetona (10<sup>-3</sup>M): 100.7 ohm<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>.

**[Ag(pypz<sup>R(12)</sup>)] [PF<sub>6</sub>] (7)** Sólido blanco (60 %). Análisis elemental: Encontrado: C 47.1; H 5.6; N 6.6%. C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>OAgPF<sub>6</sub> requiere C 47.4; H 5.4; N 6.4 %;  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2920, 2851  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1606  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 830  $\nu(\text{P-F})$ , 770  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.94 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.87 (d, <sup>3</sup>J 8.9, 2H, H<sub>m</sub>), 6.83 (d, <sup>3</sup>J 2.8, 1H, H<sub>4</sub>), 7.37 (m, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.71 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 1H, H<sub>3'</sub>), 7.78 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>o</sub>), 8.02 (t, <sup>3</sup>J 6.0, 1H, H<sub>4'</sub>), 8.28 (d, <sup>3</sup>J 6.0, 1H, H<sub>6'</sub>), 8.42 (d, <sup>3</sup>J 2.8, 1H, H<sub>5</sub>).

**[Ag(pypz<sup>R(16)</sup>)] [PF<sub>6</sub>] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8)** Sólido blanco (60 %). Análisis elemental: Encontrado: C 46.1; H 5.6; N 6.5 %. C<sub>30</sub>H<sub>43</sub>N<sub>3</sub>OAgPF<sub>6</sub> · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C 46.6; H 5.7; N 6.3 %;  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2919, 2850  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1607  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 831  $\nu(\text{P-F})$ , 765  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.72 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.88 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.30 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 6.68 (d, <sup>3</sup>J 8.9, 2H, H<sub>m</sub>), 6.83 (d, <sup>3</sup>J 2.8, 1H, H<sub>4</sub>), 7.31 (m, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.62 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>o</sub>), 7.74 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 1H, H<sub>3'</sub>), 8.01 (t, <sup>3</sup>J 6.0, 1H, H<sub>4'</sub>), 8.14 (d, <sup>3</sup>J 6.0, 1H, H<sub>6'</sub>), 8.35 (d, <sup>3</sup>J 2.8, 1H, H<sub>5</sub>).

### Síntesis de ligandos tipo py<sup>Br</sup>pz<sup>R(n)</sup> (n = 12-18)

Sobre una disolución de 2 mmol del correspondiente pirazol (sintetizado de acuerdo con métodos descritos anteriormente)<sup>8,9</sup> en 200 ml de THF anhidro se añadieron 2,2 mmol de NaH (60%). La mezcla se agitó durante 1 hora en atmósfera de nitrógeno hasta que la efervescencia desapareció. En este punto, se añadieron 1,5 mmol de 2,6- dibromopiridina y la mezcla de reacción se agitó durante 48 horas a la temperatura de reflujo. La mezcla de reacción de color marrón/naranja, se dejó enfriar a temperatura ambiente, y posteriormente se eliminó el disolvente hasta la formación de un producto oleoso que se mantuvo bajo

## Capítulo 8

---

agitación en acetona durante 24 horas. La disolución se filtró y el sólido obtenido se mantuvo bajo agitación en diclorometano durante 1 hora. Después de una segunda filtración, el disolvente se eliminó completamente a vacío y el sólido resultante se recrystalizó a partir de acetona a temperatura de reflujo. La disolución se filtró a vacío por tercera vez y dio lugar a la formación del sólido final mediante la adición de hexano.

**py<sup>Br</sup>pz<sup>R(12)</sup>·0.3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (9)** Sólido marrón claro (80 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 61.7; H, 6.6; N, 8.3 %. C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>N<sub>3</sub>OBr·0.3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C, 61.9; H, 6.8; N, 8.2 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2918, 2849  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1611  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 767  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.0, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.00 (t, <sup>3</sup>J 6.0, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.30 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 6.72 (d, <sup>3</sup>J 3.0, 1H, H<sub>4</sub>), 6.96 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.33 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 1H, H<sub>3'</sub>), 7.65 (t, <sup>3</sup>J 9.0, 1H, H<sub>4'</sub>), 7.83 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>o</sub>), 8.02 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 1H, H<sub>5'</sub>), 8.53 (d, <sup>3</sup>J 3.0, 1H, H<sub>5</sub>)

**py<sup>Br</sup>pz<sup>R(14)</sup> (10)** Sólido marrón claro (70 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 65.5; H, 7.2; N, 8.2 %. C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>N<sub>3</sub>OBr requiere C, 65.6; H, 7.5; N, 8.2 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2918, 2849  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1611  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 767  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.0, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.00 (t, <sup>3</sup>J 6.0, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.72 (d, <sup>3</sup>J 3.0, 1H, H<sub>4</sub>), 6.95 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.33 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 1H, H<sub>3'</sub>), 7.65 (t, <sup>3</sup>J 9.0, 1H, H<sub>4'</sub>), 7.83 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>o</sub>), 8.03 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 1H, H<sub>5'</sub>), 8.52 (d, <sup>3</sup>J 3.0, 1H, H<sub>5</sub>)

**py<sup>Br</sup>pz<sup>R(16)</sup>·1.6H<sub>2</sub>O (11)** Sólido marrón claro (75 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 63.5; H, 7.7; N, 7.0 %. C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>N<sub>3</sub>OBr·1.6H<sub>2</sub>O requiere C, 63.3; H, 8.0; N, 7.3 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2917, 2849  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1611  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 767  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.0, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.00 (t, <sup>3</sup>J 6.0, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.72 (d, <sup>3</sup>J 3.0, 1H, H<sub>4</sub>), 6.97 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.34 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 1H, H<sub>3'</sub>), 7.66 (t, <sup>3</sup>J 9.0, 1H, H<sub>4'</sub>), 7.84 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>o</sub>), 8.04 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 1H, H<sub>5'</sub>), 8.54 (d, <sup>3</sup>J 3.0, 1H, H<sub>5</sub>)

**py<sup>Br</sup>pz<sup>R(18)</sup> (12)** Sólido marrón claro (80 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 67.6; H, 7.7; N, 7.0 %. C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>N<sub>3</sub>OBr requiere C, 67.6; H, 8.1; N, 7.4 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2917, 2849  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1612  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 766  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.0, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 30H, CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.00 (t, <sup>3</sup>J 6.0, 2H, OCH<sub>2</sub>),

6.72 (d,  $^3J$  3.0, 1H, H4), 6.96 (d,  $^3J$  9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.33 (d,  $^3J$  9.0, 1H, H3'), 7.66 (t,  $^3J$  9.0, 1H, H4'), 7.83 (d,  $^3J$  9.0, 2H, H<sub>o</sub>), 8.03 (d,  $^3J$  9.0, 1H, H5'), 8.52 (d,  $^3J$  3.0, 1H, H5)

### Síntesis de complejos del tipo [Ag(py<sup>Br</sup>pz<sup>R(n)</sup>)(NO<sub>3</sub>)]

Se solubiliza 1 mmol del correspondiente ligando py<sup>Br</sup>pz<sup>R(n)</sup> sintetizado previamente en 50 mL de THF seco y a continuación se añade lentamente 1 mmol de la correspondiente sal de plata (AgNO<sub>3</sub>) disuelto en la mínima cantidad de acetonitrilo. Todo el proceso sintético se lleva a cabo bajo atmósfera de nitrógeno y en ausencia de luz. La mezcla de reacción se agita 4 días a temperatura ambiente, posteriormente se filtra sobre celite. Se tiene una disolución transparente que se concentra a vacío y el sólido obtenido se redissuelve en diclorometano y se precipita con hexano lo cual da lugar al producto final.

[Ag(py<sup>Br</sup>pz<sup>R(12)</sup>)(NO<sub>3</sub>)]·0.35C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O (**13**) Sólido marrón claro (35 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 48.9; H, 5.4; N, 8.8 %. C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>N<sub>3</sub>OBrAgNO<sub>3</sub>·0.35C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O requiere C, 48.4; H, 5.5; N, 8.2 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2918, 2848  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1586  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 1363  $\nu(\text{N-O})$ , 768  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t,  $^3J$  6.0, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.72 (q, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O), 3.95 (t,  $^3J$  6.0, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.83 (d,  $^3J$  3.0, 1H, H4), 6.88 (d,  $^3J$  9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.43 (d,  $^3J$  9.0, 1H, H5'), 7.78 (m, 3H, H4'+H<sub>o</sub>), 7.86 (d,  $^3J$  9.0, 1H, H3'), 8.46 (d,  $^3J$  3.0, 1H, H5)

[Ag(py<sup>Br</sup>pz<sup>R(14)</sup>)(NO<sub>3</sub>)]·1.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**14**) Sólido marrón claro (40 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 43.8; H, 5.0; N, 7.9 %. C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>N<sub>3</sub>OBrAgNO<sub>3</sub>·1.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C, 43.8; H, 5.1; N, 7.5 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2917, 2849  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1585  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 1364  $\nu(\text{N-O})$ , 768  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t,  $^3J$  6.0, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.99 (t,  $^3J$  6.0, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.30 (s, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 6.81 (d,  $^3J$  3.0, 1H, H4), 6.95 (d,  $^3J$  9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.43 (d,  $^3J$  9.0, 1H, H5'), 7.74 (t,  $^3J$  9.0, 1H, H4'), 7.82 (m, 3H, H3'+H<sub>o</sub>), 8.41 (d,  $^3J$  3.0, 1H, H5)

[Ag(py<sup>Br</sup>pz<sup>R(16)</sup>)(NO<sub>3</sub>)]·0.7C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (**15**) Sólido marrón claro (30 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 53.7; H, 6.4; N, 7.7 %. C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>N<sub>3</sub>OBrAgNO<sub>3</sub>·0.7C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> requiere C, 53.3; H, 6.8; N, 7.3 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2917, 2849  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1587  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 1364  $\nu(\text{N-O})$ , 768  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t,  $^3J$  6.0, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 26H,

CH<sub>2</sub>), 1.79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.18 (s, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>), 3.98 (t, <sup>3</sup>J 6.0, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.95 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 6.80 (d, <sup>3</sup>J 3.0, 1H, H<sub>4</sub>), 7.41 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 1H, H<sub>5</sub>'), 7.73 (t, <sup>3</sup>J 9.0, 1H, H<sub>4</sub>'), 7.85 (m, 3H, H<sub>3</sub>' + H<sub>o</sub>), 8.42 (d, <sup>3</sup>J 3.0, 1H, H<sub>5</sub>)

**[Ag(py<sup>Br</sup>pz<sup>R(18)</sup>)(NO<sub>3</sub>)]·0.1CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (16)** Sólido marrón claro (35 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 51.7; H, 6.3; N, 7.1 %. C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>N<sub>3</sub>OBrAgNO<sub>3</sub>·0.1CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C, 51.6; H, 6.2; N, 7.5 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2917, 2849  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1585  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 1362  $\nu(\text{N-O})$ , 761  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.0, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 30H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.00 (t, <sup>3</sup>J 6.0, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.30 (s, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 6.95 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 6.81 (d, <sup>3</sup>J 3.0, 1H, H<sub>4</sub>), 7.43 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 1H, H<sub>5</sub>'), 7.74 (t, <sup>3</sup>J 9.0, 1H, H<sub>4</sub>'), 7.82 (m, 3H, H<sub>o</sub> + H<sub>3</sub>'), 8.40 (d, <sup>3</sup>J 3.0, 1H, H<sub>5</sub>)

**Síntesis de los ligandos pypz<sup>R(n)R(m)</sup> (R(n) = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, R(m) = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)**

Los nuevos ligandos asimétricamente sustituidos pypz<sup>R(n)R(m)</sup> fueron sintetizados mediante una reacción de Claisen entre la correspondiente β-dicetona asimétrica<sup>10, 11</sup> y NH<sub>2</sub>NHpy en EtOH a reflujo durante 3 días con agitación. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida y tras la adición de unas gotas de hexano se conservó durante 24 horas a 4°C. Tras este periodo se originó un precipitado blanco, que fue lavado con *n*-hexano y secado a vacío.

**pypz<sup>R(4)R(16)</sup>·0.5H<sub>2</sub>O (17)** Sólido blanco (83 %). Análisis elemental: Encontrado: C 77.8; H 8.7; N 6.8 %. C<sub>40</sub>H<sub>55</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·0.5H<sub>2</sub>O requiere C 77.6; H 9.1; N 6.8 %;  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2918, 2850  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1613  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 798  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, 3H, CH<sub>3</sub>'), 0.99 (t, <sup>3</sup>J 7.3, 3H, CH<sub>3</sub>''), 1.26 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.55 (s, H<sub>2</sub>O), 4.00 (m, 4H, 2 x OCH<sub>2</sub>), 6.74 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 6.88 (d, <sup>3</sup>J 8.0, 2H, H<sub>m</sub>'), 6.97 (d, <sup>3</sup>J 8.1, 2H, H<sub>m</sub>''), 7.22 (m, 2H, H<sub>o</sub>'), 7.29 (m, 1H, H<sub>3</sub>'), 7.45 (d, <sup>3</sup>J 8.0, 1H, H<sub>5</sub>'), 7.82 (m, 1H, H<sub>4</sub>'), 7.95 (d, <sup>3</sup>J 8.6, 2H, H<sub>o</sub>''), 8.58 (br s, 1H, H<sub>6</sub>').

**pypz<sup>R(10)R(16)</sup>·1.6CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (18)** Sólido blanco (60 %). Análisis elemental: Encontrado: C 68.4; H 8.2; N 5.2 %. C<sub>46</sub>H<sub>67</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·1.6CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C 68.9; H 8.5; N 5.1 %;  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2918, 2850  $\nu(\text{Csp}^3\text{-H})$ , 1613  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 798  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>),

3.96 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>'), 3.99 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>''), 5.30 (s, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 6.70 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 6.85 (d, <sup>3</sup>J 8.7, 2H, H<sub>m</sub>'), 6.94 (d, <sup>3</sup>J 8.7, 2H, H<sub>m</sub>''), 7.26 (m, 3H, H<sub>o</sub>' + H<sub>3</sub>'), 7.50 (br s, 1H, H<sub>5</sub>'), 7.74 (m, 1H, H<sub>4</sub>'), 7.84 (d, <sup>3</sup>J 8.5, 2H, H<sub>o</sub>''), 8.42 (d, <sup>3</sup>J 6.0, 1H, H<sub>6</sub>').

**pypz<sup>R(8)R(18)</sup>·0.6CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (19)** Sólido blanco (63 %). Análisis elemental: Encontrado: C 78.5; H 9.1; N 5.6 %. C<sub>46</sub>H<sub>67</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·0.6CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH requiere C 78.6; H 9.8; N 5.8 %;  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2917, 2849  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1612  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 796  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>), 1.25 (m, 40H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 3.72 (q, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.99 (m, 4H, 2 x OCH<sub>2</sub>), 6.72 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 6.87 (m, 3H, H<sub>m</sub>' + H<sub>3</sub>'), 6.97 (d, <sup>3</sup>J 7.9, 2H, H<sub>m</sub>''), 7.26 (m, 2H, H<sub>o</sub>'), 7.45 (d, <sup>3</sup>J 5.2, 1H, H<sub>5</sub>'), 7.77 (m, 1H, H<sub>4</sub>'), 7.90 (d, <sup>3</sup>J 8.1, 2H, H<sub>o</sub>''), 8.50 (d, <sup>3</sup>J 6.0, 1H, H<sub>6</sub>').

**pypz<sup>R(16)R(18)</sup>·H<sub>2</sub>O (20)** Sólido blanco (83 %). Análisis elemental: Encontrado: C 78.9; H 9.4 (>LS); N 5.1 %. C<sub>54</sub>H<sub>83</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O requiere C 78.7; H 10.4; N 5.1 %;  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2917, 2850  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1613  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 795  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 56H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 1.92 (s, H<sub>2</sub>O), 3.99 (m, 4H, 2 x OCH<sub>2</sub>), 6.72 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 6.85 (d, <sup>3</sup>J 8.3, 2H, H<sub>m</sub>'), 6.96 (d, <sup>3</sup>J 7.9, 2H, H<sub>m</sub>''), 7.21 (m, 3H, H<sub>o</sub>' + H<sub>3</sub>'), 7.46 (d, <sup>3</sup>J 5.2, 1H, H<sub>5</sub>'), 7.78 (m, 1H, H<sub>4</sub>'), 7.90 (d, <sup>3</sup>J 8.1, 2H, H<sub>o</sub>''), 8.50 (d, <sup>3</sup>J 6.0, 1H, H<sub>6</sub>').

### Síntesis de los complejos del tipo [Ag(pypz<sup>R(n)R(m)</sup>)(NO<sub>3</sub>)]

Se solubiliza 1 mmol del correspondiente ligando pypz<sup>R(n)R(m)</sup> en 50 mL de diclorometano y a continuación se añade lentamente 1 mmol de AgNO<sub>3</sub> disuelto en la mínima cantidad de acetonitrilo. Todo el proceso sintético se lleva a cabo bajo atmósfera de nitrógeno y en ausencia de luz. La mezcla de reacción se agita 48 horas a temperatura ambiente y, transcurrido ese tiempo, se filtra sobre celite, obteniéndose una disolución transparente que se lleva a sequedad. El residuo resultante se redissuelve en la mínima cantidad de THF y el producto final se obtiene por precipitación con hexano.

**[Ag(pypz<sup>R(4)R(16)</sup>)(NO<sub>3</sub>)]·0.25CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (21)** Sólido blanco (70 %). Análisis elemental: Encontrado: C 60.0; H 6.9; N 7.2 %. C<sub>40</sub>H<sub>55</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>AgNO<sub>3</sub>·0.25CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C 60.4; H 7.0; N 7.0 %;  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2919, 2851  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1613  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 1360  $\nu(\text{N-O})$ ,

## Capítulo 8

---

788  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.87 (t, 3H,  $\text{CH}_3'$ ), 0.98 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (m, 28H,  $\text{CH}_2$ ), 1.73 (m, 2H,  $\text{CH}_2'$ ), 1.81 (m, 2H,  $\text{CH}_2''$ ), 3.88 (m, 2H,  $\text{OCH}_2'$ ), 4.01 (m, 2H,  $\text{OCH}_2''$ ), 5.30 (s,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 6.71 (s, 1H,  $\text{H}_4$ ), 6.85 (m, 3H,  $\text{H}_m'' + \text{H}_3'$ ), 6.95 (d,  $^3J$  8.6, 2H,  $\text{H}_m'$ ), 7.24 (m, 2H,  $\text{H}_o'$ ), 7.34 (dd,  $^3J$  6.9,  $^3J$  5.3, 1H,  $\text{H}_5'$ ), 7.77 (t,  $^3J$  7.5, 1H,  $\text{H}_4'$ ), 7.97 (d,  $^3J$  8.7, 2H,  $\text{H}_o''$ ), 8.58 (d,  $^3J$  6.0, 1H,  $\text{H}_6'$ ). Conductividad en disolución de acetona ( $10^{-3}\text{M}$ ):  $31.2 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ .

**[Ag(pypz<sup>R(10)R(16)</sup>)(NO<sub>3</sub>)] (22)** Sólido blanco (53 %). Análisis elemental: Encontrado: C 64.4; H 7.9; N 6.0 %.  $\text{C}_{46}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{O}_2\text{AgNO}_3$  requiere C 63.9; H 7.8; N 6.5 %;  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2920, 2851  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1613  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 1361  $\nu(\text{N-O})$ , 788  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.87 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.89 (t, 3H,  $\text{CH}_3'$ ), 1.26 (m, 40H,  $\text{CH}_2$ ), 1.70 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.82 (m, 2H,  $\text{OCH}_2'$ ), 4.00 (m, 2H,  $\text{OCH}_2''$ ), 6.64 (s, 1H,  $\text{H}_4$ ), 6.90 (d,  $^3J$  8.6, 2H,  $\text{H}_m''$ ), 6.95 (d,  $^3J$  8.7, 2H,  $\text{H}_m'$ ), 7.01 (d,  $^3J$  8.5, 1H,  $\text{H}_3'$ ), 7.26 (d,  $^3J$  8.6, 2H,  $\text{H}_o'$ ), 7.47 (m, 1H,  $\text{H}_5'$ ), 7.82 (t,  $^3J$  8.1, 1H,  $\text{H}_4'$ ), 7.98 (d,  $^3J$  8.3, 2H,  $\text{H}_o''$ ), 8.70 (d,  $^3J$  6.0, 1H,  $\text{H}_6'$ ).

**[Ag(pypz<sup>R(12)R(14)</sup>)(NO<sub>3</sub>)] (23)** Sólido marrón claro (65 %). Análisis elemental: Encontrado: C 63.9; H 7.6; N 6.5 %.  $\text{C}_{46}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{O}_2\text{AgNO}_3$  requiere C 63.9; H 7.8; N 6.5 %;  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2919, 2851  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1613  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 1358  $\nu(\text{N-O})$ , 785  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.88 (t, 6H, 2 x  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (m, 40H,  $\text{CH}_2$ ), 1.81 (m, 4H, 2 x  $\text{CH}_2$ ), 3.99 (t, 4H, 2 x  $\text{OCH}_2$ ), 6.71 (s, 1H,  $\text{H}_4$ ), 6.86 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_m''$ ), 6.90 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_m'$ ), 7.26 (m, 3H,  $\text{H}_o' + \text{H}_3'$ ), 7.45 (d,  $^3J$  9.0, 1H,  $\text{H}_5'$ ), 7.73 (m, 1H,  $\text{H}_4'$ ), 7.97 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_o''$ ), 8.56 (d,  $^3J$  6.0, 1H,  $\text{H}_6'$ ).

**[Ag(pypz<sup>R(8)R(18)</sup>)(NO<sub>3</sub>)] (24)** Sólido marrón claro (70 %). Análisis elemental: Encontrado: C 63.7; H 7.5; N 6.4 %.  $\text{C}_{46}\text{H}_{67}\text{N}_3\text{O}_2\text{AgNO}_3$  requiere C 63.9; H 7.8; N 6.5 %;  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2918, 2850  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1609  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 1353  $\nu(\text{N-O})$ , 783  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.87 (t, 3H 2x $\text{CH}_3$ ), 1.26 (m, 40H,  $\text{CH}_2$ ), 1.79 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.92 (m, 2H,  $\text{OCH}_2'$ ), 4.00 (m, 2H,  $\text{OCH}_2''$ ), 6.73 (s, 1H,  $\text{H}_4$ ), 6.92 (m, 5H,  $\text{H}_m' + \text{H}_m'' + \text{H}_3'$ ), 7.19 (d,  $^3J$  8.6, 2H,  $\text{H}_o'$ ), 7.34 (m, 1H,  $\text{H}_5'$ ), 7.64 (t,  $^3J$  8.1, 1H,  $\text{H}_4'$ ), 7.81 (d,  $^3J$  8.3, 2H,  $\text{H}_o''$ ), 8.60 (d,  $^3J$  6.0, 1H,  $\text{H}_6'$ ).

**[Ag(pypz<sup>R(16)R(18)</sup>)(NO<sub>3</sub>)] (25)** Sólido marrón claro (50 %). Análisis elemental: Encontrado: C 66.6; H 8.4; N 5.9 %.  $\text{C}_{54}\text{H}_{83}\text{N}_3\text{O}_2\text{AgNO}_3$  requiere C 66.4; H 8.6; N 5.7 %;

$\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2917, 2850  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1610  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 1358  $\nu(\text{N-O})$ , 784  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.88 (t,  $^3J$  6.1, 6H, 2 x  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (m, 56H,  $\text{CH}_2$ ), 1.77 (m, 4H, 2 x  $\text{CH}_2$ ), 3.88 (t,  $^3J$  6.2, 2H,  $\text{OCH}_2'$ ), 3.99 (t,  $^3J$  6.3, 2H,  $\text{OCH}_2''$ ), 6.70 (s, 1H,  $\text{H}_4$ ), 6.83 (d,  $^3J$  8.6, 2H,  $\text{H}_m''$ ), 6.91 (d,  $^3J$  8.7, 2H,  $\text{H}_m'$ ), 7.07 (d,  $^3J$  9.0, 1H,  $\text{H}_3'$ ), 7.26 (m, 2H,  $\text{H}_o'$ ), 7.32 (m, 1H,  $\text{H}_5'$ ), 7.67 (t,  $^3J$  7.9, 1H,  $\text{H}_4'$ ), 7.76 (d,  $^3J$  8.2, 2H,  $\text{H}_o''$ ), 8.54 (d,  $^3J$  6.4, 1H,  $\text{H}_6'$ ).

### Síntesis de 3-(4-alkiloxifenil)-5-(piridin-2-il)pirazol $\text{Hpz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}}$

Los ligandos  $\text{Hpz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}}$  fueron preparados mediante un procedimiento previamente descrito.<sup>12</sup>

**$\text{Hpz}^{\text{R}(\text{1})\text{py}}$  (26)** sólido blanco (65 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 71.3; H, 5.2; N, 16.5 %.  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$  requiere C, 71.7; H, 5.2; N, 16.7 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 3255  $\nu(\text{N-H})$ , 1600  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 787  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 3.86 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.97 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_m$ ), 7.04 (s, 1H,  $\text{H}_4'$ ), 7.28 (m, 1H,  $\text{H}_5$ ), 7.79 (m, 4H,  $\text{H}_o + \text{H}_3 + \text{H}_4$ ), 8.64 (d,  $^3J$  4.8, 1H,  $\text{H}_6$ ), 12.45 (s, 1H,  $\text{NH}$ ).

**$\text{Hpz}^{\text{R}(\text{10})\text{py}}$  (27)** sólido blanco (93 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 76.1; H, 8.0; N, 11.1 %.  $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}$  requiere C, 76.4; H, 8.3; N, 11.1 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 3250  $\nu(\text{N-H})$ , 1599  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 785  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.88 (t,  $^3J$  6.6, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (m, 14H,  $\text{CH}_2$ ), 1.80 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.99 (t,  $^3J$  6.6, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.96 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_m$ ), 7.09 (s, 1H,  $\text{H}_4'$ ), 7.29 (m, 1H,  $\text{H}_5$ ), 7.73 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_o$ ), 7.82 (m, 2H,  $\text{H}_3 + \text{H}_4$ ), 8.63 (d,  $^3J$  4.8, 1H,  $\text{H}_6$ ), 12.50 (s, 1H,  $\text{NH}$ ).

### Síntesis de los compuestos del tipo $[\text{Ag}(\mu\text{-pz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})]_3$ , $\text{R}(\text{n}) = \text{C}_6\text{H}_4\text{OCnH}_{2\text{n}+1}$ , $\text{n} = 1, 8, 10, 12, 14, 16, 18$

Se disuelven 2 mmol del correspondiente ligando  $\text{Hpz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}}$  en 40 mL de tolueno con ayuda de ligera calefacción. A continuación, se añade 1 mmol de  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Este ligero exceso de  $\text{Ag}_2\text{O}$  utilizado favorece la formación del producto y aumenta los rendimientos de la reacción. La adición del precursor de plata se lleva a cabo bajo atmósfera de nitrógeno y en ausencia de luz, debido su carácter fotosensible. La mezcla de reacción se mantiene con

calefacción a 110°C durante 24/48 horas. Transcurrido este tiempo, se elimina el disolvente a presión reducida y el crudo obtenido se solubiliza en THF con ayuda de agitación. A continuación, se filtra la disolución por celite para eliminar el residuo de Ag<sub>2</sub>O que ha quedado sin reaccionar, obteniéndose una disolución amarilla transparente, la cual se concentra, se añaden unas gotas de hexano y se mantiene a 4°C durante la noche. Tras este período aparece un precipitado blanco que se aísla por filtración, se lava con pequeñas porciones de acetona y se seca a vacío. Los derivados de cadena larga requirieron de una posterior recristalización. El sólido blanco fue disuelto de nuevo en diclorometano y filtrado dos veces a través de celite. La disolución resultante se concentra y se añaden unas gotas de *n*-hexano hasta que se observa la aparición de un precipitado blanco que se filtra y seca a vacío.

**[Ag( $\mu$ -pz<sup>R(1)py</sup>)]<sub>3</sub> (28)** sólido blanco (7.2 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 49.9; H, 3.4; N, 11.6 %. [Ag(C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O)]<sub>3</sub> requiere C, 50.3; H, 3.4; N, 11.7 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1591-1610  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 765  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si, r.t.)/ppm: 3.65 (br s), 3.74 (s, 3H, OCH<sub>3</sub> ligando libre), 3.81 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.68 (br s), 6.82-6.92 (m, 4H), 7.02 (s, 1H, H<sub>4</sub>' ligando libre), 7.30-7.37 (m, 1H), 7.59-7.77 (m, 5H), 8.08 (d, <sup>3</sup>J 7.9, 1H, H<sub>3</sub> ligando libre), 8.64 (d, <sup>3</sup>J 4.5, 1H, H<sub>6</sub> ligando libre), 8.77 (br s).  $\delta_{\text{H}}$  (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Me<sub>4</sub>Si, r.t.)/ppm: 3.47 (br s), 3.79 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.54 (br s), 6.83-6.93 (m, 4H), 7.27 (m, 1H), 7.60-7.76 (m, 5H), 8.68 (br s).  $\delta_{\text{H}}$  (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Me<sub>4</sub>Si, -30 °C)/ppm: 3.14 (s, 3H, OCH<sub>3</sub> especie simétrica), 3.75 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.39 (d, <sup>3</sup>J 8.6, 2H, H<sub>o</sub> especie simétrica), 6.73 (s, 1H, H<sub>4</sub>' especie simétrica), 6.81-6.93 (m, 4H), 7.14 (d, <sup>3</sup>J 8.5, 2H, H<sub>o</sub> especie simétrica), 7.36 (dd, <sup>3</sup>J 6.8, <sup>3</sup>J 5.3, 1H, H<sub>5</sub> especie simétrica), 7.55-7.74 (m, 5H), 7.88 (td, <sup>3</sup>J 7.7, <sup>4</sup>J 1.6, 1H, H<sub>4</sub> especie simétrica), 8.72 (d, <sup>3</sup>J 4.4, 1H, H<sub>6</sub> especie simétrica).  $\delta_{\text{H}}$  (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si, r.t.)/ppm: 3.39 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.54 (dd, <sup>3</sup>J 6.7 <sup>3</sup>J 5.1, 1H, H<sub>5</sub>), 6.81 (d, <sup>3</sup>J 8.4, 2H, H<sub>m</sub>), 7.00 (s, 1H, H<sub>4</sub>'), 7.05 (td, <sup>3</sup>J 7.6 <sup>4</sup>J 1.6, 1H, H<sub>4</sub>), 7.31 (d, <sup>3</sup>J 5.8, 1H, H<sub>3</sub>), 7.40 (br s, 1H, H<sub>6</sub>), 7.90 (d, <sup>3</sup>J 8.0, 2H, H<sub>o</sub>). MS (MALDI<sup>+</sup>, ditranol, *m/z*): 251.0 [pz<sup>R(1)py</sup> + 2H]<sup>+</sup>, 357.7 [Ag(pz<sup>R(1)py</sup>)]<sup>+</sup>, 465.7 [Ag<sub>2</sub>(pz<sup>R(1)py</sup>)]<sup>+</sup>, 716.9 [Ag<sub>2</sub>(pz<sup>R(1)py</sup>)<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>, 824.9 [Ag<sub>3</sub>(pz<sup>R(1)py</sup>)<sub>2</sub> + 2H]<sup>+</sup>, 1181.8 [Ag<sub>4</sub>(pz<sup>R(1)py</sup>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 1540.8 [Ag<sub>5</sub>(pz<sup>R(1)py</sup>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 1897.7 [Ag<sub>6</sub>(pz<sup>R(1)py</sup>)<sub>5</sub>]<sup>+</sup>. MS (ESI-ITMS<sup>+</sup>, diclorometano/metanol, *m/z*): 274.0 [pz<sup>R(1)py</sup> + Na + H]<sup>+</sup>, 425.0 [Ag<sub>1</sub>(pz<sup>R(1)py</sup>)<sub>1</sub> + 3Na - H]<sup>+</sup>, 564.2 [2(pz<sup>R(1)py</sup>) + Na + K + 2H]<sup>+</sup>, 816.2 [Ag<sub>2</sub>(pz<sup>R(1)py</sup>)<sub>2</sub> + Na + 2K - H]<sup>+</sup>, 1149.2 [Ag<sub>3</sub>(pz<sup>R(1)py</sup>)<sub>3</sub> + 3Na + 3H]<sup>+</sup>, 1191.2 [Ag<sub>3</sub>(pz<sup>R(1)py</sup>)<sub>3</sub> + 3K - H]<sup>+</sup>, 1229.2 [Ag<sub>4</sub>(pz<sup>R(1)py</sup>)<sub>3</sub> + 2Na + H]<sup>+</sup>, 1946.0 [Ag<sub>6</sub>(pz<sup>R(1)py</sup>)<sub>5</sub> + 2Na + 2H]<sup>+</sup>.

**[Ag( $\mu$ -pz<sup>R(10)py</sup>)]<sub>3</sub> (29)** sólido blanco (7.6 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 58.9; H, 6.0; N, 8.6 %. [Ag(C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>O)]<sub>3</sub> requiere C, 59.5; H, 6.2; N, 8.7 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1592-1613  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 767  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si, r.t.)/ppm: 0.90 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 14H, CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.80-4.10 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.79-7.14 (m, 3H), 7.26-7.41 (m, 3H), 7.63-7.86 (m, 3H), 8.08 (m, 1H), 8.20 (d, <sup>3</sup>J 8.0, H<sub>3</sub>), 8.64-8.78 (m, 3H, 3xH<sub>6</sub>). MS (MALDI<sup>+</sup>, ditranol): m/z: 378.0 [pz<sup>R(10)py</sup> + 2H]<sup>+</sup>, 486.8 [Ag(pz<sup>R(10)py</sup>) + 4H]<sup>+</sup>, 591.9 [Ag<sub>2</sub>(pz<sup>R(10)py</sup>)<sup>+</sup>, 969.4 [Ag<sub>2</sub>(pz<sup>R(10)py</sup>)<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>, 1077.2 [Ag<sub>3</sub>(pz<sup>R(10)py</sup>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 1560.3 [Ag<sub>4</sub>(pz<sup>R(10)py</sup>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 2045.4 [Ag<sub>5</sub>(pz<sup>R(10)py</sup>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 2528.5 [Ag<sub>6</sub>(pz<sup>R(10)py</sup>)<sub>5</sub>]<sup>+</sup>.

**[Ag( $\mu$ -pz<sup>R(12)py</sup>)]<sub>3</sub> (30)** sólido blanco (7.7 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 61.1; H, 6.7; N, 8.3 %. [Ag(C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>N<sub>3</sub>O)]<sub>3</sub> requiere C, 60.9; H, 6.7; N, 8.2 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1593-1613  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 766  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si, r.t.)/ppm: 0.88 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.77 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.90 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.80-7.07 (m, 5H), 7.62-7.72 (m, 3H), 8.10-8.58 (br s, 1H, H<sub>6</sub>).

**[Ag( $\mu$ -pz<sup>R(14)py</sup>)]<sub>3</sub>·0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (31)** sólido blanco (7.7%). Análisis elemental: Encontrado: C, 60.5; H, 6.9; N, 7.7 %. [Ag(C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>N<sub>3</sub>O)]<sub>3</sub>·0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C, 61.0; H, 6.8; N, 7.6 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2920, 2851  $\nu(\text{CH})_{\text{s,as}}$ , 1592-1613  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 767  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si, r.t.)/ppm: 0.86 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.94 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.84-6.99 (m, 4H), 7.35 (d, <sup>3</sup>J 8.3, 2H, H<sub>o</sub> ligando libre), 7.62-7.75 (m, 5H), 8.09 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>3</sub> ligando libre), 8.21 (br s, 1H, H<sub>4</sub> ligando libre), 8.64 (br s, 1H, H<sub>6</sub> ligando libre).

**[Ag( $\mu$ -pz<sup>R(16)py</sup>)]<sub>3</sub>·0.3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (32)** sólido blanco (5.2 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 61.3; H, 7.1; N, 7.2 %. [Ag(C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>N<sub>3</sub>O)]<sub>3</sub>·0.3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C, 61.3; H, 7.2; N, 7.1 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1593-1617  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 771  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si, r.t.)/ppm: 0.88 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.96 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.92-6.98 (m, 3H), 7.72-7.84 (m, 5H), 8.51 (br s, 1H, H<sub>6</sub>).

**[Ag( $\mu$ -pz<sup>R(18)py</sup>)]<sub>3</sub>·0.3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (33)** sólido blanco (5.4 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 62.2; H, 7.9; N, 6.6 %. [Ag(C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>N<sub>3</sub>O)]<sub>3</sub>·0.3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C, 62.4; H, 7.6; N, 6.8 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1596-1615  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 773  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si, r.t.)/ppm: 0.88 (m, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 30H, CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.94 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.84-6.92 (m, 4H), 7.60-7.77 (m, 5H).

### Síntesis de los ligandos $\text{pypz}^{\text{R(n)py}}$

Se disuelven 6.1 mmol de la correspondiente 1-(4-n-alkiloxifenil)-3-(piridin-2-il)propano-1,3-diona (n: 1,12-18), cuya síntesis ha sido previamente descrita por el grupo de investigación,<sup>12</sup> en 200 mL de etanol absoluto con calentamiento a reflujo. Al completarse la disolución se adiciona cuidadosamente HCl (35%), observándose con ello un cambio de color en la disolución de amarillo a naranja. Posteriormente se añade una disolución de 9.5 mmol de 2-hidracinopiridina (97% riqueza, 50% exceso) en 25 mL de etanol absoluto. Esta adición ha de ser muy lenta (aproximadamente 1 mL cada 2 minutos). La mezcla de reacción se mantiene a reflujo y con agitación durante 72 horas.

Enfriada dicha mezcla a temperatura ambiente, se adiciona una disolución acuosa saturada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  observándose desprendimiento de  $\text{CO}_2$  (que se manifiesta con la aparición de efervescencia) y la precipitación de NaCl. La adición continua hasta la desaparición de dicha efervescencia, momento en el que comienza a precipitar el exceso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

A continuación, se extrae el producto con diclorometano (2x50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Las fracciones orgánicas obtenidas se lavan con agua destilada (2x50 mL) y se secan sobre  $\text{MgSO}_4$  (anh). Una vez eliminado el  $\text{MgSO}_4$  mediante filtración a vacío, la mezcla se concentra, formándose un aceite anaranjado del que por adición de éter etílico y agitación se obtiene un sólido de distinto color según sea la longitud de la cadena (n: 1 marrón anaranjado; n: 12 marrón claro; n: 14 naranja; n: 16 negro; n: 18 marrón oscuro).

$\text{pypz}^{\text{R(1)py}} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**34**) sólido amarillo (60 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 69.9; H, 5.4; N, 15.9 %.  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  requiere C, 69.4; H, 5.2; N, 16.2 %.  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1614  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 782  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 3.77 (s, 1H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.91 (d,  $^3J$  8.8, 2H,  $\text{H}_m$ ), 7.14 (s, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.22 (d,  $^3J$  8.8, 2H,  $\text{H}_o$ ), 7.38 (ddd,  $^3J$  7.5,  $^3J$  4.5,  $^4J$  1.1, 1H,  $\text{H}_5'$ ), 7.46 (ddd,  $^3J$  7.2,  $^3J$  4.9,  $^4J$  0.8, 1H,  $\text{H}_5''$ ), 7.73 (dd,  $^3J$  7.6,  $^3J$  8.0, 1H,  $\text{H}_3''$ ), 7.89 (ddd,  $^3J = ^3J = 7.5$ ,  $^4J$  1.7, 1H,  $\text{H}_4'$ ), 8.04 (m, 1H,  $\text{H}_4''$ ), 8.05 (d,  $^3J$  7.5, 1H,  $\text{H}_3'$ ), 8.39 (dd,  $^3J$  4.9,  $^4J$  1.1, 1H,  $\text{H}_6''$ ), 8.65 (d,  $^3J$  4.5, 1H,  $\text{H}_6'$ ).  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 3.86 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.85 (d,  $^3J$  8.8, 2H,  $\text{H}_m$ ), 7.15 (s, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.25 (d,  $^3J$  8.8, 2H,  $\text{H}_o$ ), 7.26 (m, 2H,  $\text{H}_5' + \text{H}_5''$ ), 7.50 (d,  $^3J$  9.0, 1H,  $\text{H}_3''$ ), 7.76 (m, 2H,  $\text{H}_4' + \text{H}_4''$ ), 8.16 (d,  $^3J$  9.0, 1H,  $\text{H}_3'$ ), 8.46 (d,  $^3J$  6.0, 1H,  $\text{H}_6''$ ), 8.67 (d,  $^3J$  6.0, 1H,  $\text{H}_6'$ ).  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,

(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 3.83 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.91 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.14 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.30 (m, 3H, H<sub>5'</sub>+H<sub>o</sub>), 7.40 (m, 1H, H<sub>5''</sub>), 7.82 (m, 2H, H<sub>3''</sub>+H<sub>4'</sub>), 8.02 (t, <sup>3</sup>J 7.6, 1H, H<sub>4''</sub>), 8.14 (d, <sup>3</sup>J = 7.6, 1H, H<sub>3'</sub>), 8.32 (d, <sup>3</sup>J 4.9, 1H, H<sub>6''</sub>), 8.64 (d, <sup>3</sup>J 4.4, 1H, H<sub>6'</sub>). δ<sub>C</sub> (100 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 54.6 (<sup>1</sup>J 144.6, OCH<sub>3</sub>), 105.7 (<sup>1</sup>J 178.7, C<sub>4</sub>), 113.2 (<sup>1</sup>J 160.8, <sup>3</sup>J 4.6, C<sub>meta</sub>), 119.1 (<sup>1</sup>J 165.9, <sup>3</sup>J 6.6, C<sub>3''</sub>), 119.3 (br s, C<sub>3'</sub>), 122.0 (<sup>3</sup>J = <sup>3</sup>J 6.8, C<sub>ipso</sub>), 123.0 (<sup>1</sup>J 166.3, <sup>2</sup>J = <sup>2</sup>J 7.4, C<sub>5''</sub>), 126.4 (<sup>1</sup>J 159.7, <sup>2</sup>J = 7.3, C<sub>5'</sub>), 129.2 (<sup>1</sup>J 159.8, <sup>3</sup>J 7.3, C<sub>orto</sub>), 136.4 (<sup>1</sup>J 166.3, C<sub>4'</sub>), 138.6 (<sup>1</sup>J 165.5, <sup>3</sup>J 6.5, C<sub>4''</sub>), 144.2 (C<sub>5</sub>), 147.7 (<sup>1</sup>J 179.7, C<sub>6''</sub>), 148.9 (<sup>1</sup>J 175.8, C<sub>6'</sub>), 150.6 (C<sub>2'</sub>), 151.4 (C<sub>3</sub>), 151.7 (C<sub>2''</sub>), 158.7 (C<sub>para</sub>). δ<sub>C</sub> CPMAS (100 MHz, glicina y Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 55.6 (OCH<sub>3</sub>), 106.1 (C<sub>4</sub>), 109.4 (C<sub>meta</sub>), 120.2 (C<sub>3''</sub> + C<sub>3'</sub>), 121.6 (C<sub>ipso</sub>), 123.9 (C<sub>5''</sub>), 124.4 (C<sub>5'</sub>), 128.0 (C<sub>orto</sub>), 136.7 (C<sub>4'</sub>), 139.8 (C<sub>4''</sub>), 145.0 (C<sub>5</sub>), 148.8 (C<sub>6''</sub>), 149.5 (C<sub>6'</sub>), 150.4 (C<sub>2'</sub>), 152.1 (C<sub>3</sub>), 153.1 (C<sub>2''</sub>), 159.8 (C<sub>para</sub>). δ<sub>N</sub> (40 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, nitrometano)/ppm: -76.2 (N<sub>1'</sub>), -79.6 (N<sub>1''</sub>), -104.8 (N<sub>2</sub>), -162.4 (N<sub>1</sub>). δ<sub>N</sub> CPMAS (40 MHz, NH<sub>4</sub>Cl y nitrometano)/ppm: -67.8 (N<sub>1''</sub>), -81.0 (N<sub>1'</sub>), -83.4 (N<sub>2</sub>), -164.7 (N<sub>1</sub>).

**pypz**<sup>R(12)py</sup> (**35**) sólido marrón oscuro (73 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 75.9; H, 7.6; N, 12.4 %. C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>O requiere C, 77.1; H, 7.9; N, 11.6 %. ν<sub>max</sub>(KBr)/cm<sup>-1</sup>: 1614 ν(C=C + C=N), 786 γ(CH). δ<sub>H</sub> (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.85 (t, <sup>3</sup>J 6.8, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.24 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.68 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.95 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.88 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.13 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.19 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>o</sub>), 7.39 (ddd, <sup>3</sup>J 7.4, <sup>3</sup>J 4.8, <sup>4</sup>J 1.1, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.46 (ddd, <sup>3</sup>J 7.4, <sup>3</sup>J 4.9, <sup>4</sup>J 1.0, 1H, H<sub>5''</sub>), 7.73 (d, <sup>3</sup>J 7.6, 1H, H<sub>3''</sub>), 7.88 (ddd, <sup>3</sup>J = <sup>3</sup>J = 7.6, <sup>4</sup>J 1.8, 1H, H<sub>4'</sub>), 8.04 (dd, <sup>3</sup>J = <sup>3</sup>J = 7.1, 1H, H<sub>4''</sub>), 8.05 (d, <sup>3</sup>J 7.7, 1H, H<sub>3'</sub>), 8.38 (dd, <sup>3</sup>J 4.9, <sup>4</sup>J 1.1, 1H, H<sub>6''</sub>), 8.65 (d, <sup>3</sup>J 4.4, 1H, H<sub>6'</sub>). δ<sub>H</sub> (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.8, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.96 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.84 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.16 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.23 (m, 4H, H<sub>5'</sub>+H<sub>5''</sub>+H<sub>o</sub>), 7.48 (d, <sup>3</sup>J 7.6, 1H, H<sub>3''</sub>), 7.76 (m, 2H, H<sub>4'</sub>+H<sub>4''</sub>), 8.16 (d, <sup>3</sup>J 7.7, 1H, H<sub>3'</sub>), 8.46 (d, <sup>3</sup>J 4.9, 1H, H<sub>6''</sub>), 8.66 (d, <sup>3</sup>J 4.4, 1H, H<sub>6'</sub>). δ<sub>H</sub> (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.8, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.02 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.90 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.13 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.27 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>o</sub>), 7.34 (dd, <sup>3</sup>J 7.4, <sup>3</sup>J 4.8, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.41 (dd, <sup>3</sup>J 7.4, <sup>3</sup>J 4.8, 1H, H<sub>5''</sub>), 7.82 (m, 2H, H<sub>3''</sub>+H<sub>4'</sub>), 8.02 (t, <sup>3</sup>J 7.6, 1H, H<sub>4''</sub>), 8.14 (d, <sup>3</sup>J 7.6, <sup>4</sup>J 1.8, 1H, H<sub>3'</sub>), 8.33 (d, <sup>3</sup>J 4.9, 1H, H<sub>6''</sub>), 8.64 (d, <sup>3</sup>J 4.4, 1H, H<sub>6'</sub>)

**pypz**<sup>R(14)py</sup> (**36**) sólido marrón oscuro (77 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 76.8; H, 8.1; N, 10.8 %. C<sub>33</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>O requiere C, 77.6; H, 8.3; N, 10.9 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1614  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 788  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.84 (t, <sup>3</sup>J 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.23 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.68 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.95 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.88 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.13 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.19 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>o</sub>), 7.38 (ddd, <sup>3</sup>J 7.6, <sup>3</sup>J 5.3, <sup>4</sup>J 1.1, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.46 (ddd, <sup>3</sup>J 7.4, <sup>3</sup>J 4.8, <sup>4</sup>J 0.9, 1H, H<sub>5''</sub>), 7.72 (d, <sup>3</sup>J 8.0, 1H, H<sub>3''</sub>), 7.72 (ddd, <sup>3</sup>J = <sup>3</sup>J = 7.7, <sup>4</sup>J 1.8, 1H, H<sub>4'</sub>), 8.03 (dd, <sup>3</sup>J = <sup>3</sup>J = 7.7, 1H, H<sub>4''</sub>), 8.05 (d, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>3'</sub>), 8.38 (dd, <sup>3</sup>J 4.9, <sup>4</sup>J 1.1, 1H, H<sub>6''</sub>), 8.64 (d, <sup>3</sup>J 4.0, 1H, H<sub>6'</sub>).  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.8, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.96 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.84 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.23 (m, 5H, H<sub>4</sub>+ H<sub>5'</sub>+H<sub>5''</sub>+H<sub>o</sub>), 7.48 (d, <sup>3</sup>J 7.6, 1H, H<sub>3''</sub>), 7.76 (m, 2H, H<sub>4'</sub>+H<sub>4''</sub>), 8.19 (d, <sup>3</sup>J 7.7, 1H, H<sub>3'</sub>), 8.47 (d, <sup>3</sup>J 4.9, 1H, H<sub>6''</sub>), 8.67 (d, <sup>3</sup>J 4.4, 1H, H<sub>6'</sub>).  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.8, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.01 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.90 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.13 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.26 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>o</sub>), 7.34 (ddd, <sup>3</sup>J 7.5, <sup>3</sup>J 4.9, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.40 (ddd, <sup>3</sup>J 7.4, <sup>3</sup>J 4.9, 1H, H<sub>5''</sub>), 7.85 (m, 2H, H<sub>3''</sub>+H<sub>4'</sub>), 8.02 (m, 1H, H<sub>4''</sub>), 8.13 (dt, <sup>3</sup>J 8.0, <sup>4</sup>J 1.1, 1H, H<sub>3'</sub>), 8.33 (dd, <sup>3</sup>J 4.8, <sup>4</sup>J 1.9, 1H, H<sub>6''</sub>), 8.63 (dd, <sup>3</sup>J 4.8, <sup>4</sup>J 1.8, 1H, H<sub>6'</sub>)

**pypz**<sup>R(16)py</sup> (**37**) sólido marrón oscuro (81 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 77.8; H, 8.4; N, 9.9%. C<sub>35</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>O requiere C, 78.0; H, 8.6; N, 10.4 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1613  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 786  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.84 (t, <sup>3</sup>J 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.23 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.69 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.95 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.89 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.15 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.19 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>o</sub>), 7.42 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.5, <sup>3</sup>J 5.0, <sup>4</sup>J 1.1, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.46 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.4, <sup>3</sup>J 4.9, <sup>4</sup>J 0.9, 1H, H<sub>5''</sub>), 7.73 (d, <sup>3</sup>J 8.0, 1H, H<sub>3''</sub>), 7.92 (ddd, <sup>3</sup>J = <sup>3</sup>J = 7.6, <sup>4</sup>J 1.7, 1H, H<sub>4'</sub>), 8.06 (dd, <sup>3</sup>J = <sup>3</sup>J = 7.8, 1H, H<sub>4''</sub>), 8.07 (d, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>3'</sub>), 8.39 (dd, <sup>3</sup>J 4.8, <sup>4</sup>J 1.1, 1H, H<sub>6''</sub>), 8.66 (d, <sup>3</sup>J 4.2, 1H, H<sub>6'</sub>).  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.8, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.96 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.84 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.22 (m, 5H, H<sub>4</sub>+ H<sub>5'</sub>+H<sub>5''</sub>+H<sub>o</sub>), 7.48 (d, <sup>3</sup>J 7.6, 1H, H<sub>3''</sub>), 7.76 (m, 2H, H<sub>4'</sub>+H<sub>4''</sub>), 8.17 (d, <sup>3</sup>J 7.7, 1H, H<sub>3'</sub>), 8.46 (d, <sup>3</sup>J 4.9, 1H, H<sub>6''</sub>), 8.67 (d, <sup>3</sup>J 4.4, 1H, H<sub>6'</sub>).  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.8, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.02 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.91 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.13 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.27 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>o</sub>), 7.34 (ddd, <sup>3</sup>J 7.6, <sup>3</sup>J 4.8, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.40 (dd, <sup>3</sup>J 7.4, <sup>3</sup>J 4.9, 1H, H<sub>5''</sub>), 7.83 (m, 2H, H<sub>3''</sub>+H<sub>4'</sub>), 8.02 (td, <sup>3</sup>J 7.8, <sup>4</sup>J 1.9, 1H, H<sub>4''</sub>), 8.14 (d, <sup>3</sup>J 8.0, 1H, H<sub>3'</sub>), 8.33 (dd, <sup>3</sup>J 4.9, <sup>4</sup>J 1.8, 1H, H<sub>6''</sub>), 8.64 (dd, <sup>3</sup>J 4.8, <sup>4</sup>J 1.4, 1H, H<sub>6'</sub>)

**pypz<sup>R(18)py</sup> (38)** sólido marrón oscuro (83 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 78.1; H, 8.7; N, 9.6 %. C<sub>37</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>O requiere: C, 78.4; H, 8.7; N, 9.9 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1614  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 787  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.84 (t, <sup>3</sup>J 6.8, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.23 (m, 30H, CH<sub>2</sub>), 1.69 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.95 (t, <sup>3</sup>J 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.88 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.13 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.19 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>o</sub>), 7.38 (dd, <sup>3</sup>J 6.9, <sup>3</sup>J 5.8, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.46 (dd, <sup>3</sup>J 7.0, <sup>3</sup>J 5.0, 1H, H<sub>5''</sub>), 7.72 (d, <sup>3</sup>J 8.0, 1H, H<sub>3''</sub>), 7.88 (ddd, <sup>3</sup>J = 7.7, <sup>4</sup>J 1.8, 1H, H<sub>4'</sub>), 8.03 (dd, <sup>3</sup>J = <sup>3</sup>J = 6.9, 1H, H<sub>4''</sub>), 8.05 (d, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>3'</sub>), 8.38 (d, <sup>3</sup>J 4.2, 1H, H<sub>6''</sub>), 8.64 (d, <sup>3</sup>J 4.2, 1H, H<sub>6'</sub>).  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.8, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 30H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.95 (t, <sup>3</sup>J 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.84 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.23 (m, <sup>3</sup>J 8.8, 5H, H<sub>4</sub>+ H<sub>5'</sub>+H<sub>5''</sub>+H<sub>o</sub>), 7.47 (d, <sup>3</sup>J 8.1, 1H, H<sub>3''</sub>), 7.77 (td, <sup>3</sup>J = 7.8, <sup>4</sup>J 1.9, 1H, H<sub>4'</sub>), 7.84 (m, 1H, H<sub>4''</sub>), 8.23 (bs, 1H, H<sub>3'</sub>), 8.50 (d, <sup>3</sup>J 4.9, 1H, H<sub>6''</sub>), 8.70 (bs, 1H, H<sub>6'</sub>).  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.8, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 30H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.02 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.90 (d, <sup>3</sup>J 8.9, 2H, H<sub>m</sub>), 7.13 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.28 (d, <sup>3</sup>J 8.9, 2H, H<sub>o</sub>), 7.34 (ddd, <sup>3</sup>J 7.5, <sup>3</sup>J 4.9, <sup>4</sup>J 1.2, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.41 (ddd, <sup>3</sup>J 7.4, <sup>3</sup>J 4.8, <sup>4</sup>J 1.1, 1H, H<sub>5''</sub>), 7.83 (m, 2H, H<sub>4'</sub>+H<sub>3''</sub>), 8.02 (ddd, <sup>3</sup>J 8.1, <sup>3</sup>J 7.4, <sup>4</sup>J 1.9, 1H, H<sub>4''</sub>), 8.14 (d, <sup>3</sup>J 8.0, 1H, H<sub>3'</sub>), 8.32 (ddd, <sup>3</sup>J 4.8, <sup>4</sup>J 1.9, 1H, H<sub>6''</sub>), 8.64 (ddd, <sup>3</sup>J = 4.9, <sup>4</sup>J 1.8, 1H, H<sub>6'</sub>)

**Síntesis de los complejos del tipo [Ag(pypz<sup>R(n)py</sup>)]<sub>n</sub>[A]; [A]= NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, PTS.**

Se solubilizan 0.5 mmol del correspondiente ligando pypz<sup>R(n)py</sup> en 20 mL de THF seco (síntesis de los NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-derivados) o diclorometano (síntesis del resto de derivados) y a continuación se adiciona lentamente y bajo atmósfera de N<sub>2</sub> 0.5 mmol de la sal de plata AgA disuelta en acetonitrilo seco. La mezcla se agita 24/48 horas a temperatura ambiente en ausencia de luz. Transcurrido este tiempo la disolución se filtra sobre celite y por adición de hexano se obtiene un sólido blanco, en el caso de los nitrato derivados, que se filtra, se lava con hexano frío y se seca a vacío. Para los compuestos de plata restantes, la adición de dietileter a 4°C con agitación dio lugar a la aparición de un precipitado blanco que se filtra, se lava con dietileter frío y se seca a vacío

**Complejos [Ag(pypz<sup>R(n)py</sup>)(NO<sub>3</sub>)]**; **R(n) = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, n = 1, 12-18)**

**[Ag(pypz<sup>R(1)py</sup>)(NO<sub>3</sub>)]·H<sub>2</sub>O (39)** sólido blanco (49 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 46.5; H, 3.4; N, 13.6 %. C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>OAgNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O requiere C, 46.5; H, 3.5; N, 13.6 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1597  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 786  $\gamma(\text{CH})$ , 1385  $\nu(\text{N}-\text{O})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 3.7 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.94 (d, <sup>3</sup>J 8.7, 2H, H<sub>m</sub>), 7.22 (d, <sup>3</sup>J 8.7, 2H, H<sub>o</sub>), 7.35 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.46 (m, 2H, H<sub>5'</sub>+H<sub>5''</sub>), 7.61 (d, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>3'</sub>), 7.93 (t, <sup>3</sup>J 7.5, 1H, H<sub>4''</sub>), 8.01 (t, <sup>3</sup>J 7.5, 1H, H<sub>4'</sub>), 8.12 (d, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>3''</sub>), 8.37 (d, <sup>3</sup>J 4.5, 1H, H<sub>6'</sub>), 8.62 (d, <sup>3</sup>J 4.5, 1H, H<sub>6''</sub>)

**[Ag(pypz<sup>R(12)py</sup>)(NO<sub>3</sub>)]·H<sub>2</sub>O (40)** sólido blanco (49 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 55.7; H, 5.8; N, 10.2 %. C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>OAgNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O requiere C, 55.5; H, 6.0; N, 10.4 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1598  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 786  $\gamma(\text{CH})$ , 1383  $\nu(\text{N}-\text{O})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.85 (t, <sup>3</sup>J 6.3, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.24 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.68 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.96 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.91 (d, <sup>3</sup>J 8.6, 2H, H<sub>m</sub>), 7.19 (d, <sup>3</sup>J 8.6, 2H, H<sub>o</sub>), 7.33 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.45 (m, 2H, H<sub>5'</sub>+H<sub>5''</sub>), 7.60 (d, <sup>3</sup>J 8.1, 1H, H<sub>3'</sub>), 7.93 (t, <sup>3</sup>J 7.4, 1H, H<sub>4''</sub>), 8.00 (t, <sup>3</sup>J 7.5, 1H, H<sub>4'</sub>), 8.11 (d, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>3''</sub>), 8.37 (d, <sup>3</sup>J 4.0, 1H, H<sub>6'</sub>), 8.62 (d, <sup>3</sup>J 4.5, 1H, H<sub>6''</sub>)

**[Ag(pypz<sup>R(14)py</sup>)(NO<sub>3</sub>)]·H<sub>2</sub>O (41)** sólido blanco (83 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 56.4; H, 6.0; N, 10.5 %. C<sub>33</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>OAgNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O requiere C, 56.7; H, 6.3; N, 10.0 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1598  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 783  $\gamma(\text{CH})$ , 1385  $\nu(\text{N}-\text{O})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.85 (t, <sup>3</sup>J 6.3, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.24 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.70 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.96 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.91 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.19 (d, <sup>3</sup>J 8.7, 2H, H<sub>o</sub>), 7.32 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.45 (m, 2H, H<sub>5'</sub>+H<sub>5''</sub>), 7.62 (d, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>3'</sub>), 7.97 (OS, m, 1H, H<sub>4'</sub>+H<sub>4''</sub>), 8.11 (d, <sup>3</sup>J 7.9, 1H, H<sub>3''</sub>), 8.38 (d, <sup>3</sup>J 4.1, 1H, H<sub>6'</sub>), 8.64 (d, <sup>3</sup>J 4.3, 1H, H<sub>6''</sub>).

**[Ag(pypz<sup>R(16)py</sup>)(NO<sub>3</sub>)]·H<sub>2</sub>O (42)** sólido blanco (87 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 57.7; H, 6.4; N, 9.7 %. C<sub>35</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>OAgNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O requiere C, 57.8; H, 6.7; N, 9.6 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1599  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 784  $\gamma(\text{CH})$ , 1384  $\nu(\text{N}-\text{O})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.85 (t, <sup>3</sup>J 6.3, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.23 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.69 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.96 (t, <sup>3</sup>J 6.2, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.91 (d, <sup>3</sup>J 8.6, 2H, H<sub>m</sub>), 7.19 (d, <sup>3</sup>J 8.6, 2H, H<sub>o</sub>), 7.34 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.47 (m, 2H, H<sub>5'</sub>+H<sub>5''</sub>), 7.59 (d, <sup>3</sup>J 7.9, 1H, H<sub>3'</sub>), 7.93 (t, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>4''</sub>), 8.02 (t, <sup>3</sup>J= 7.6, 1H, H<sub>4'</sub>), 8.12 (d, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>3''</sub>), 8.37 (d, <sup>3</sup>J 4.3, 1H, H<sub>6'</sub>), 8.63 (d, <sup>3</sup>J 4.6, 1H, H<sub>6''</sub>).

MS (ESI-ITMS<sup>+</sup>, diclorometano/acetonitrilo,  $m/z$ ): 1186 [AgL<sub>16</sub> + L<sub>16</sub> + H]<sup>+</sup> (L<sub>16</sub>= pypz<sup>R(16)py</sup>)

[Ag(pypz<sup>R(18)py</sup>)(NO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O (43) sólido blanco (81 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 58.7; H, 6.5; N, 9.2 %. C<sub>37</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>OAgNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O requiere C, 58.9; H, 6.9; N, 9.3 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1599  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 790  $\gamma(\text{CH})$ , 1385  $\nu(\text{N}-\text{O})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (700 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.84 (t, <sup>3</sup>J 6.7, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.23 (m, 30H, CH<sub>2</sub>), 1.69 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.96 (t, <sup>3</sup>J 6.3, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.92 (d, <sup>3</sup>J 8.7, 2H, H<sub>m</sub>), 7.20 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>o</sub>), 7.35 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.50 (m, 2H, H<sub>5'</sub>+H<sub>5''</sub>), 7.69 (d, <sup>3</sup>J 7.0, 1H, H<sub>3'</sub>), 8.03 (m, 1H, H<sub>4'</sub>+H<sub>4''</sub>), 8.14 (d, <sup>3</sup>J 7.0, 1H, H<sub>3''</sub>), 8.44 (d, <sup>3</sup>J 4.6, 1H, H<sub>6'</sub>), 8.68 (d, <sup>3</sup>J 4.2, 1H, H<sub>6''</sub>).

**Complejos [Ag(pypz<sup>R(n)py</sup>)] [BF<sub>4</sub>]; R(n) = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, n = 1, 12-18)**

[Ag(pypz<sup>R(1)py</sup>)] [BF<sub>4</sub>]·1.5H<sub>2</sub>O (44) sólido blanco (65 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 43.7; H, 3.2; N, 10.3 %. C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>OAgBF<sub>4</sub>·1.5H<sub>2</sub>O requiere C, 43.7; H, 3.5; N, 10.2 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1600  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 784  $\gamma(\text{CH})$ , 1023  $\nu(\text{B}-\text{F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 3.8 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.95 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.06 (m, 2H, H<sub>4</sub>+H<sub>3'</sub>), 7.29 (m, 2H, H<sub>5'</sub>+H<sub>5''</sub>), 7.36 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>o</sub>), 7.72 (td, <sup>3</sup>J 7.5, <sup>4</sup>J 3.0, 1H, H<sub>4'</sub>), 7.88 (m, 2H, H<sub>3''</sub>+H<sub>4''</sub>), 8.35 (m, 2H, H<sub>6''</sub>+H<sub>6'</sub>).

[Ag(pypz<sup>R(12)py</sup>)] [BF<sub>4</sub>] (45) sólido blanco (40 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 55.6; H, 5.6; N, 8.8 %. C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>OAgBF<sub>4</sub> requiere C, 55.0; H, 5.6; N, 8.3 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1600  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 783  $\gamma(\text{CH})$ , 1032  $\nu(\text{B}-\text{F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.2, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.77 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.96 (t, <sup>3</sup>J 6.6, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.86 (d, <sup>3</sup>J 8.7, 2H, H<sub>m</sub>), 7.21 (d, <sup>3</sup>J 8.7, 2H, H<sub>o</sub>), 7.38 (m, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.44 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.59 (d, <sup>3</sup>J 7.5, 1H, H<sub>3'</sub>), 7.86 (m, 2H, H<sub>4'</sub>+H<sub>5''</sub>), 8.47 (m, 2H, H<sub>4''</sub>+H<sub>6'</sub>), 8.56 (d, <sup>3</sup>J 7.5, 1H, H<sub>3''</sub>), 8.95 (d, <sup>3</sup>J 5.6, 1H, H<sub>6''</sub>).

[Ag(pypz<sup>R(14)py</sup>)] [BF<sub>4</sub>]·0.5H<sub>2</sub>O (46) sólido blanco (68 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 55.5; H, 5.9; N, 8.0 %. C<sub>33</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>OAgBF<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O requiere C, 55.5; H, 6.1; N, 7.8 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1600  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 784  $\gamma(\text{CH})$ , 1034  $\nu(\text{B}-\text{F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.2, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.96 (t, <sup>3</sup>J 6.6, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.86 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.22 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>o</sub>), 7.40 (m, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.54

(m, 2H, H4+H3'), 7.86 (m, 2H, H4'+H5''), 8.46 (t,  $^3J$  7.5, 1H, H4''), 8.52 (d,  $^3J$  6.0, 1H, H6'), 8.57 (d,  $^3J$  7.0, 1H, H3''), 8.94 (d,  $^3J$  6.0, 1H, H6'').

**[Ag(pypz<sup>R(16)py</sup>)] [BF<sub>4</sub>] (47)** sólido blanco (70 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 57.0; H, 6.3; N, 7.7 %. C<sub>35</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>OAgBF<sub>4</sub> requiere C, 57.3; H, 6.3; N, 7.6 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1600  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 784  $\gamma(\text{CH})$ , 1032  $\nu(\text{B}-\text{F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t,  $^3J$  6.2, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.96 (t,  $^3J$  6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.87 (d,  $^3J$  8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.17 (m, 4H, H3'+H4'+H<sub>o</sub>), 7.31 (m, 1H, H5'), 7.46 (m, 1H, H5''), 7.74 (t, 1H,  $^3J$  7.6, H4'), 8.15 (m, 2H, H3''+H4''), 8.38 (d,  $^3J$  4.2, 1H, H6'), 8.52 (br s, 1H, H6''). MS (ESI-ITMS<sup>+</sup>, diclorometano/acetronitrilo,  $m/z$ ): 1184 [AgL<sub>16</sub> + L<sub>16</sub> - H]<sup>+</sup> (L<sub>16</sub>= pypz<sup>R(16)py</sup>).

**[Ag(pypz<sup>R(18)py</sup>)] [BF<sub>4</sub>] (48)** sólido blanco (69 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 57.8; H, 6.4; N, 7.5 %. C<sub>37</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>OAgBF<sub>4</sub> requiere C, 58.4; H, 6.6; N, 7.4 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1601  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 784  $\gamma(\text{CH})$ , 1034  $\nu(\text{B}-\text{F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t,  $^3J$  6.2, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (m, 30H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.96 (t,  $^3J$  6.6, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.89 (d,  $^3J$  9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.00 (m, 2H, H3'+H4'), 7.23 (m, 4H, H5'+H5''+H<sub>o</sub>), 7.67 (t,  $^3J$  7.6, 1H, H4'), 7.90 (m, 2H, H3''+H4''), 8.28 (d,  $^3J$  4.2, 1H, H6'), 8.33 (d, 1H, H6'').

### Complejos [Ag(pypz<sup>R(n)py</sup>)] [ReO<sub>4</sub>]; R(n) = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, n = 1, 12-18

**[Ag(pypz<sup>R(1)py</sup>)] [ReO<sub>4</sub>]·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (49)** sólido blanco (50 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 32.7; H, 2.3; N, 7.8 %. C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>OAgReO<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C, 32.7; H, 2.4; N, 7.3 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1598  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 781  $\gamma(\text{CH})$ , 895  $\nu(\text{Re}-\text{O})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 3.84 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.90 (d,  $^3J$  8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.38 (m, 2H, H5'+H5''), 7.50 (s, 1H, H4), 7.89 (d,  $^3J$  8.7, 2H, H<sub>o</sub>), 8.10 (t,  $^3J$  9.0, 1H, H4'), 8.23 (d,  $^3J$  8.4, 1H, H3'), 8.33 (d,  $^3J$  8.4, 1H, H3''), 8.44 (t,  $^3J$  8.2, 1H, H4''), 8.52 (d,  $^3J$  5.4, 1H, H6'), 8.70 (d,  $^3J$  5.6, 1H, H6'').

**[Ag(pypz<sup>R(12)py</sup>)] [ReO<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O (50)** sólido blanco (50 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 43.0; H, 4.4; N, 6.6 %. C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>OAgReO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O requiere C, 43.4; H, 4.7; N, 6.5 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1598  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 781  $\gamma(\text{CH})$ , 895  $\nu(\text{Re}-\text{O})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t,  $^3J$  6.4, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.98 (t,  $^3J$

6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.93 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.00 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.16 (d, <sup>3</sup>J 8.2, 1H, H<sub>3</sub>' ), 7.30 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>o</sub>), 7.32 (m, 2H, H<sub>5</sub>' + H<sub>5</sub>''), 7.76 (t, <sup>3</sup>J 7.9, <sup>4</sup>J 1.8, 1H, H<sub>4</sub>' ), 7.95 (m, 2H, H<sub>4</sub>' + H<sub>3</sub>''), 8.29 (d, <sup>3</sup>J 5.1, 1H, H<sub>6</sub>' ), 8.48 (d, <sup>3</sup>J 5.1, 1H, H<sub>6</sub>'').

[Ag(pypz<sup>R(14)py</sup>)] [ReO<sub>4</sub>] (**51**) sólido blanco (60 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 45.3; H, 4.8; N, 6.4 %. C<sub>33</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>OAgReO<sub>4</sub> requiere C, 45.6; H, 4.9; N, 6.4 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1598  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 782  $\gamma(\text{CH})$ , 899  $\nu(\text{Re}-\text{O})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.81 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.99 (t, <sup>3</sup>J 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.95 (m, 3H, H<sub>4</sub> + H<sub>m</sub>), 7.12 (d, <sup>3</sup>J 8.1, 1H, H<sub>3</sub>' ), 7.28 (m, 2H, H<sub>5</sub>' + H<sub>5</sub>''), 7.34 (d, <sup>3</sup>J 8.7, 2H, H<sub>o</sub>), 7.69 (t, <sup>3</sup>J 7.7, 1H, H<sub>4</sub>' ), 7.74 (m, 2H, H<sub>4</sub>' + H<sub>3</sub>''), 8.23 (d, <sup>3</sup>J 5.1, 1H, H<sub>6</sub>' ), 8.41 (d, <sup>3</sup>J 5.1, 1H, H<sub>6</sub>'').

[Ag(pypz<sup>R(16)py</sup>)] [ReO<sub>4</sub>] (**52**) sólido blanco (35 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 46.3; H, 4.9; N, 6.4 %. C<sub>35</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>OAgReO<sub>4</sub> requiere C, 46.9; H, 5.2; N, 6.2 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1599  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 782  $\gamma(\text{CH})$ , 898  $\nu(\text{Re}-\text{O})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.89 (t, <sup>3</sup>J 6.2, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.96 (t, <sup>3</sup>J 6.6, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.86 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.23 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>o</sub>), 7.34 (m, 2H, H<sub>4</sub> + H<sub>5</sub>' ), 7.56 (d, <sup>3</sup>J 7.0, 1H, H<sub>3</sub>' ), 7.68 (m, 1H, H<sub>5</sub>''), 7.86 (td, <sup>3</sup>J 7.5, <sup>4</sup>J 3.0, 1H, H<sub>4</sub>' ), 8.28 (t, <sup>3</sup>J 7.0, 1H, H<sub>4</sub>' ), 8.48 (m, 2H, H<sub>3</sub>' + H<sub>6</sub>' ), 8.77 (d, <sup>3</sup>J 6.0, 1H, H<sub>6</sub>'').

[Ag(pypz<sup>R(18)py</sup>)] [ReO<sub>4</sub>] · 1.5H<sub>2</sub>O (**53**) sólido blanco (40 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 46.8; H, 5.3; N, 5.8 %. C<sub>37</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>OAgReO<sub>4</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O requiere C, 46.7; H, 5.6; N, 5.9 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1599  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 782  $\gamma(\text{CH})$ , 898  $\nu(\text{Re}-\text{O})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.89 (t, <sup>3</sup>J 6.2, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 30H, CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.98 (t, <sup>3</sup>J 6.6, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.89 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.20 (m, 3H, H<sub>4</sub> + H<sub>o</sub>), 7.33 (m, 2H, H<sub>3</sub>' + H<sub>5</sub>' ), 7.56 (br s, 1H, H<sub>5</sub>''), 7.79 (t, <sup>3</sup>J 7.0, 1H, H<sub>4</sub>' ), 8.21 (m, 2H, H<sub>3</sub>' + H<sub>4</sub>' ), 8.45 (d, <sup>3</sup>J 4.0, 1H, H<sub>6</sub>' ), 8.57 (d, <sup>3</sup>J 4.0, 1H, H<sub>6</sub>'').

#### Complejos [Ag(pypz<sup>R(n)py</sup>)] [PF<sub>6</sub>]; R(n) = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, n = 1, 12-18

[Ag(pypz<sup>R(1)py</sup>)] [PF<sub>6</sub>] · 0.2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**54**) sólido marrón claro (60 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 40.3; H, 2.9; N, 9.4 %. C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>OAgPF<sub>6</sub> · 0.2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C, 40.6; H, 2.8; N, 9.4 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1602  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 782  $\gamma(\text{CH})$ , 829  $\nu(\text{P}-\text{F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,

CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 3.07 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.25 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 6.52 (d, <sup>3</sup>J 8.1, 1H, H<sub>3'</sub>), 6.62 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>o</sub>), 6.64 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 6.68 (m, 1H, H<sub>5'</sub>), 6.80 (m, 1H, H<sub>5''</sub>), 7.28 (m, 3H, H<sub>3''</sub>+H<sub>4'</sub>+H<sub>4''</sub>), 7.62 (d, <sup>3</sup>J 5.0, 1H, H<sub>6'</sub>), 7.77 (d, <sup>3</sup>J 5.0, 1H, H<sub>6''</sub>).

**[Ag(pypz<sup>R(12)py</sup>)] [PF<sub>6</sub>] (55)** sólido marrón claro (60 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 50.2; H, 5.1; N, 7.8 %. C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>OAgPF<sub>6</sub> requiere C, 50.6; H, 5.2; N, 7.6 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1602  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 782  $\gamma(\text{CH})$ , 829  $\nu(\text{P-F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 5.9, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.06 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.05 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.32 (d, <sup>3</sup>J 8.1, 1H, H<sub>3'</sub>), 7.38 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>o</sub>), 7.43 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.46 (ddd, <sup>3</sup>J 7.6, <sup>4</sup>J 5.2, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.60 (m, 1H, H<sub>5''</sub>), 8.06 (m, 3H, H<sub>3''</sub>+H<sub>4'</sub>+H<sub>4''</sub>), 8.40 (d, <sup>3</sup>J 5.1, 1H, H<sub>6'</sub>), 8.57 (dd, <sup>3</sup>J 5.5, <sup>4</sup>J 1.7, 1H, H<sub>6''</sub>).

**[Ag(pypz<sup>R(14)py</sup>)] [PF<sub>6</sub>]·0.5H<sub>2</sub>O (56)** sólido marrón claro (70 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 51.2; H, 5.4; N, 7.4 %. C<sub>33</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>OAgPF<sub>6</sub>·0.5H<sub>2</sub>O requiere C, 51.3; H, 5.6; N, 7.2 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1602  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 781  $\gamma(\text{CH})$ , 829  $\nu(\text{P-F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.2, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.06 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.05 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.33 (d, <sup>3</sup>J 8.1, 1H, H<sub>3'</sub>), 7.39 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>o</sub>), 7.44 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.46 (m, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.60 (m, 1H, H<sub>5''</sub>), 8.07 (m, 3H, H<sub>3''</sub>+H<sub>4'</sub>+H<sub>4''</sub>), 8.40 (d, <sup>3</sup>J 5.1, 1H, H<sub>6'</sub>), 8.57 (d, <sup>3</sup>J 5.1, 1H, H<sub>6''</sub>).

**[Ag(pypz<sup>R(16)py</sup>)] [PF<sub>6</sub>] (57)** sólido marrón claro (75 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 52.8; H, 5.8; N, 7.2 %. C<sub>35</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>OAgPF<sub>6</sub> requiere C, 53.1; H, 5.9; N, 7.1 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1602  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 782  $\gamma(\text{CH})$ , 830  $\nu(\text{P-F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.1, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.06 (t, <sup>3</sup>J 6.2, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.04 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.30 (d, <sup>3</sup>J 8.1, 1H, H<sub>3'</sub>), 7.38 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>o</sub>), 7.42 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.45 (m, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.58 (m, 1H, H<sub>5''</sub>), 8.06 (m, 3H, H<sub>3''</sub>+H<sub>4'</sub>+H<sub>4''</sub>), 8.40 (d, <sup>3</sup>J 5.1, 1H, H<sub>6'</sub>), 8.56 (d, <sup>3</sup>J 5.1, 1H, H<sub>6''</sub>).

**[Ag(pypz<sup>R(18)py</sup>)] [PF<sub>6</sub>]·0.5H<sub>2</sub>O (58)** sólido marrón claro (65 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 53.5; H, 5.9; N, 6.9 %. C<sub>37</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>OAgPF<sub>6</sub>·0.5H<sub>2</sub>O requiere C, 53.6; H, 6.2; N, 6.8 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1602  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 781  $\gamma(\text{CH})$ , 830  $\nu(\text{P-F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.1, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.06 (t, <sup>3</sup>J 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.04 (d, <sup>3</sup>J 8.7, 2H, H<sub>m</sub>), 7.32 (d, <sup>3</sup>J 8.0, 1H, H<sub>3'</sub>), 7.39 (d,

$^3J$  8.7, 2H, H<sub>o</sub>), 7.43 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.47 (m, 1H, H<sub>5</sub>' ), 7.60 (m, 1H, H<sub>5</sub>''), 8.06 (m, 3H, H<sub>3</sub>''+H<sub>4</sub>' +H<sub>4</sub>''), 8.39 (d,  $^3J$  4.7, 1H, H<sub>6</sub>' ), 8.57 (d,  $^3J$  4.7, 1H, H<sub>6</sub>'').

**Complejos [Ag(pypz<sup>R(n)py</sup>)] [PTS]; R(n) = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, n = 1, 12-18)**

[Ag(pypz<sup>R(1)py</sup>)] [PTS]·0.2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**59**) sólido blanco (80 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 52.2; H, 3.9; N, 9.0; S, 5.2 %. C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>OAg CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>·0.2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C, 52.3; H, 3.8; N, 9.0; S, 5.1 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1598  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 786  $\gamma(\text{CH})$ , 1178  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ , 1031  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 2.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-PTS), 3.83 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.74 (bs, 1H, H<sub>4</sub>), 6.87 (d,  $^3J$  8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 6.99 (m, 3H, H<sub>m</sub>-PTS+H<sub>3</sub>' ), 7.19 (m, 3H, H<sub>o</sub>+H<sub>5</sub>' ), 7.27 (m, 1H, H<sub>5</sub>''), 7.56 (m, 3H, H<sub>3</sub>''+H<sub>o</sub>-PTS), 7.69 (m, 1H, H<sub>4</sub>' ), 7.79 (t,  $^3J$  5.8, 1H, H<sub>4</sub>''), 8.39 (d,  $^3J$  5.1, 1H, H<sub>6</sub>' ), 8.69 (d,  $^3J$  5.1,  $^3J$  1.9, 1H, H<sub>6</sub>'').

[Ag(pypz<sup>R(12)py</sup>)] [PTS]·0.1CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**60**) sólido blanco (80 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 59.2; H, 6.0; N, 7.4; S, 4.2 %. C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>OAg CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>·0.1CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C, 59.4; H, 5.9; N, 7.3; S, 4.2 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1598  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 786  $\gamma(\text{CH})$ , 1178  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ , 1031  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t,  $^3J$  6.3, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-PTS), 3.96 (t,  $^3J$  6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.80 (bs, 1H, H<sub>4</sub>), 6.86 (d,  $^3J$  8.6, 2H, H<sub>m</sub>), 7.01 (m, 3H, H<sub>m</sub>-PTS+H<sub>3</sub>' ), 7.19 (m, 3H, H<sub>o</sub>+H<sub>5</sub>' ), 7.29 (m, 1H, H<sub>5</sub>''), 7.58 (d,  $^3J$  7.8, 2H, H<sub>o</sub>-PTS), 7.67 (m, 2H, H<sub>4</sub>' +H<sub>3</sub>''), 7.79 (t,  $^3J$  5.8, 1H, H<sub>4</sub>''), 7.43 (bs, 1H, H<sub>6</sub>' ), 8.69 (d,  $^3J$  4.6, 1H, H<sub>6</sub>'').

[Ag(pypz<sup>R(14)py</sup>)] [PTS]·0.3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**61**) sólido blanco (75 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 60.2; H, 6.1; N, 7.1; S, 4.0 %. C<sub>33</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>OAgCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>·0.3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C, 60.3; H, 6.2; N, 7.0; S, 4.0 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1597  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 787  $\gamma(\text{CH})$ , 1180  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ , 1032  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t,  $^3J$  6.4, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-PTS), 3.95 (t,  $^3J$  6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.85 (d,  $^3J$  8.7, 2H, H<sub>m</sub>), 6.90 (bs, 1H, H<sub>4</sub>' ), 7.01 (d,  $^3J$  7.9, 2H, H<sub>m</sub>-PTS), 7.07 (d,  $^3J$  8.0, 1H, H<sub>3</sub>' ), 7.17 (d,  $^3J$  8.7, 2H, H<sub>o</sub>), 7.29 (m, 2H, H<sub>5</sub>' +H<sub>5</sub>''), 7.61 (d,  $^3J$  7.9, 2H, H<sub>o</sub>-PTS), 7.68 (t,  $^3J$  8.5, 1H, H<sub>4</sub>' ), 7.76 (m, 1H, H<sub>4</sub>''), 7.85 (bs, 1H, H<sub>3</sub>''), 8.52 (bs, 1H, H<sub>6</sub>' ), 8.64 (d,  $^3J$  4.2, 1H, H<sub>6</sub>'').

**[Ag(pypz<sup>R(16)py</sup>)] [PTS]·0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (62)** sólido blanco (80 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 59.5; H, 6.4; N, 6.7; S, 3.9 %. C<sub>35</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>OAgCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>·0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C, 59.3; H, 6.3; N, 6.5; S, 3.7 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1598  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 784  $\gamma(\text{CH})$ , 1177  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ , 1032  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-PTS), 3.96 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.82 (d, <sup>3</sup>J 8.7, 2H, H<sub>m</sub>), 7.15 (m, 4H, H<sub>m</sub>-PTS+H<sub>o</sub>), 7.36 (m, 1H, H5'), 7.41 (d, <sup>3</sup>J 8.1, 1H, H3'), 7.67 (m, 2H, H5''+H4), 7.79 (td, <sup>3</sup>J 7.6, <sup>4</sup>J 1.7, 1H, H4'), 7.88 (d, <sup>3</sup>J 7.2, 2H, H<sub>o</sub>-PTS), 8.30 (t, <sup>3</sup>J 8.1, 1H, H4''), 8.53 (d, <sup>3</sup>J 4.4, 1H, H6'), 8.57 (d, <sup>3</sup>J 8.1, 1H, H3''), 9.20 (d, <sup>3</sup>J 5.0, 1H, H6'').

**[Ag(pypz<sup>R(18)py</sup>)] [PTS] (63)** sólido blanco (70 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 61.9; H, 6.6; N, 6.6; S, 3.9 %. C<sub>37</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>OAg CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub> requiere C, 62.4; H, 6.8; N, 6.6; S, 3.8 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1597  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 788  $\gamma(\text{CH})$ , 1183  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ , 1032  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.3, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 30H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-PTS), 3.96 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.83 (d, <sup>3</sup>J 8.6, 2H, H<sub>m</sub>), 7.10 (d, <sup>3</sup>J 7.9, 2H, H<sub>m</sub>-PTS), 7.15 (d, <sup>3</sup>J 8.6, 2H, H<sub>o</sub>), 7.32 (m, 2H, H3'+H4), 7.45 (bs, 1H, H5'), 7.59 (m, 1H, H5''), 7.76 (m, 3H, H<sub>o</sub>-PTS+H4'), 8.20 (m, 1H, H4''), 8.35 (bs, 1H, H3''), 8.56 (d, <sup>3</sup>J 4.2, 1H, H6'), 9.00 (bs, 1H, H6'').

### Complejos [ZnCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(n)py</sup>)]; R(n) = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, n = 1, 12-18

Sobre una disolución de 0.5 mmol del correspondiente ligando pypz<sup>R(n)py</sup> en 20 mL de etanol absoluto se añade ZnCl<sub>2</sub> en una relación molar 1:1, bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agita durante 24 h a temperatura ambiente. La adición de unas gotas de hexano conduce a la precipitación de un sólido beige que se filtra, se lava con hexano y se seca a vacío.

**[ZnCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(1)py</sup>)] (64)** sólido blanco (8 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 50.6; H, 3.6; N, 12.1 %. C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>OZnCl<sub>2</sub> requiere C, 51.7; H, 3.5; N, 12.1 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2964  $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{ali}}$ , 1608  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 789  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (400 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 3.77 (s, 1H, OCH<sub>3</sub>), 6.91 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.14 (s, 1H, H4), 7.22 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>o</sub>), 7.38 (dd, <sup>3</sup>J 6.6, <sup>3</sup>J 4.8, 1H, H5'), 7.46 (dd, <sup>3</sup>J 6.7, <sup>3</sup>J 5.0, 1H, H5''), 7.73 (d, <sup>3</sup>J 8.0, 1H, H3''), 7.89 (ddd, <sup>3</sup>J = <sup>3</sup>J = 7.7, <sup>4</sup>J 1.7, 1H, H4'), 8.04 (m, 1H, H4''), 8.05 (m, 1H, H3'), 8.39 (dd, <sup>3</sup>J

4.8,  $^4J$  1.1, 1H, H6''), 8.65 (d,  $^3J$  4.3, 1H, H6').  $\delta_H$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 3.91 (s, 1H, OCH<sub>3</sub>), 6.96 (s, 1H, H4), 6.97 (d,  $^3J$  8.5, 1H, H3'), 7.04 (d,  $^3J$  9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.37 (m, 1H, H5'), 7.40 (d,  $^3J$  8.7, 2H, H<sub>o</sub>), 7.54 (ddd,  $^3J = ^3J = 6.3$ ,  $^4J = 1.6$ , 1H, H5''), 7.67 (ddd,  $^3J = ^3J = 7.8$ ,  $^4J$  1.6, 1H, H4'), 7.81 (d,  $^3J$  7.8, 1H, H3''), 7.97 (ddd,  $^3J = ^3J = 7.5$ ,  $^4J$  1.2, 1H, H4''), 8.74 (d,  $^3J$  4.2, 1H, H6'), 8.82 (d,  $^3J$  4.8, 1H, H6'').  $\delta_C$  (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 55.5 ( $^1J$  144.4, OCH<sub>3</sub>), 107.6 ( $^1J$  181.5, C4), 113.6 ( $^1J$  169.7,  $^3J$  7.2, C3'), 115.0 ( $^1J$  161.5,  $^3J$  4.5, C<sub>meta</sub>), 120.0 ( $^3J = ^3J$  8.0, C<sub>ipso</sub>), 121.0 ( $^1J$  166.3,  $^3J$  7.2, C3''), 124.0 ( $^1J$  167.9,  $^2J = ^2J$  6.8, C5'), 126.1 ( $^1J$  167.5,  $^2J = ^2J$  6.8, C5''), 130.6 ( $^1J$  161.0,  $^3J$  7.5, C<sub>orto</sub>), 139.4 ( $^1J$  166.4,  $^3J$  6.0, C4''), 139.7 ( $^1J$  165.6,  $^3J$  6.4, C4'), 145.1 ( $^3J$  8.4, C2''), 147.3 (C2' + C5 + C3), 149.4 (C6'), 149.8 (C6''), 161.6 (C<sub>para</sub>).  $\delta_C$  CPMAS (100 MHz, glicina y Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 57.4 (OCH<sub>3</sub>), 107.8 (C4), 111.7 (C<sub>meta</sub>), 113.6 (C3'), 116.1 (C<sub>meta</sub>), 118.8 (C<sub>ipso</sub>), 123.6 (C3''), 124.3 (C5'), 127.8 (C5''), 129.1 (C<sub>orto</sub>), 132.5 (C<sub>orto</sub>), 138.2 (C4''), 140.1 (C4'), 143.1 (C2''), 144.7 (C2' + C5), 146.4 (C3), 148.3 (C6'), 151.9 (C6''), 162.6 (C<sub>para</sub>).  $\delta_N$  (40 MHz, CDCl<sub>3</sub>, nitrometano)/ppm: -105.8 (N1'), -106.3 (N1''), -132.7 (N2), -171.3 (N1).  $\delta_N$  CPMAS (40 MHz, NH<sub>4</sub>Cl y nitrometano)/ppm: -100.1 (N1'), -107.8 (N1''), -132.0 (N2), -172.0 (N1).

**[ZnCl<sub>2</sub>(pypz)<sup>R(12)py</sup>] (65)** sólido blanco (49 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 59.5; H, 6.0; N, 9.3 %. C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>OZnCl<sub>2</sub> requiere C, 60.2; H, 6.2; N, 9.0 %.  $\nu_{\max}$ (KBr)/cm<sup>-1</sup>: 2923, 2852  $\nu$ (C-H)<sub>ali</sub>, 1607  $\nu$ (C=C + C=N), 786  $\gamma$ (CH).  $\delta_H$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t,  $^3J$  6.0, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.84 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.05 (t,  $^3J$  6.0, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.93 (s, 1H, H4), 6.97 (d,  $^3J$  9.0, 1H, H3'), 7.06 (d,  $^3J$  9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.39 (m, 3H, H5' + H<sub>o</sub>), 7.57 (dd,  $^3J = 7.5$ ,  $^3J = 5.3$ , 1H, H5''), 7.67 (ddd,  $^3J = ^3J = 8.1$ ,  $^4J$  1.8, 1H, H4'), 7.78 (d,  $^3J$  9.0, 1H, H3''), 7.98 (ddd,  $^3J = ^3J = 7.8$ ,  $^4J$  1.4, 1H, H4''), 8.78 (d,  $^3J$  4.5, 1H, H6'), 8.87 (d,  $^3J$  5.1, 1H, H6'').

**[ZnCl<sub>2</sub>(pypz)<sup>R(14)py</sup>] (66)** sólido blanco (66 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 61.9; H, 6.9; N, 9.1 %. C<sub>33</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>OZnCl<sub>2</sub> requiere C, 61.3; H, 6.5; N, 8.7 %.  $\nu_{\max}$ (KBr)/cm<sup>-1</sup>: 2923, 2851  $\nu$ (C-H)<sub>ali</sub>, 1609  $\nu$ (C=C + C=N), 790  $\gamma$ (CH).  $\delta_H$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t,  $^3J$  6.0, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.84 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.00 (t,  $^3J$  6.0, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.87 (s, 1H, H4), 6.93 (d,  $^3J$  9.0, 1H, H3'), 7.01 (d,  $^3J$  9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.40 (m, 3H, H5' + H<sub>o</sub>), 7.50 (dd,  $^3J = 7.6$ ,  $^3J = 5.0$ , 1H, H5''), 7.63 (ddd,  $^3J = ^3J = 8.0$ ,  $^4J$  1.8, 1H, H4'), 7.80 (d,  $^3J$  9.0, 1H, H3''), 8.01 (ddd,  $^3J = ^3J = 7.5$ ,  $^4J$  1.0, 1H, H4''), 8.74 (d,  $^3J$  4.6, 1H,

H6'), 8.86 (d,  $^3J$  5.0, 1H, H6'').

**[ZnCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(16)py</sup>)] (67)** sólido blanco (72 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 62.9; H, 7.2; N, 8.6 %. C<sub>35</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>OZnCl<sub>2</sub> requiere C, 62.3; H, 6.9; N, 8.3 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2922, 2850  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1609  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 791  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t,  $^3J$  6.0, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.85 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.00 (t,  $^3J$  6.0, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.91 (s, 1H, H4), 6.96 (d,  $^3J$  9.0, 1H, H3'), 7.00 (d,  $^3J$  9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.38 (m, 3H, H5' + H<sub>o</sub>), 7.55 (dd,  $^3J = 7.4$ ,  $^3J = 5.3$ , 1H, H5''), 7.66 (ddd,  $^3J = ^3J = 8.3$ ,  $^4J$  1.5, 1H, H4'), 7.76 (d,  $^3J$  9.0, 1H, H3''), 8.00 (ddd,  $^3J = ^3J = 7.5$ ,  $^4J$  1.3, 1H, H4''), 8.77 (d,  $^3J$  4.3, 1H, H6'), 8.86 (d,  $^3J$  5.2, 1H, H6'').

**[ZnCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(18)py</sup>)] (68)** sólido blanco (49 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 63.8; H, 7.7; N, 8.5 %. C<sub>37</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>OZnCl<sub>2</sub> requiere C, 63.2; H, 7.2; N, 8.0 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2922, 2850  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1609  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 790  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t,  $^3J$  6.0, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 30H, CH<sub>2</sub>), 1.84 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.05 (t,  $^3J$  6.0, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.93 (s, 1H, H4), 6.97 (d,  $^3J$  9.0, 1H, H3'), 7.06 (d,  $^3J$  9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.39 (m, 3H, H5' + H<sub>o</sub>), 7.57 (dd,  $^3J = 7.6$ ,  $^3J = 5.3$ , 1H, H5''), 7.68 (ddd,  $^3J = ^3J = 8.0$ ,  $^4J$  1.7, 1H, H4'), 7.79 (d,  $^3J$  9.0, 1H, H3''), 8.04 (ddd,  $^3J = ^3J = 7.7$ ,  $^4J$  1.3, 1H, H4''), 8.78 (d,  $^3J$  4.6, 1H, H6'), 8.87 (d,  $^3J$  5.0, 1H, H6'').

### Complejos [PdCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(n)py</sup>)]; R(n) = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, n = 1, 12-18

Se añaden, bajo atmósfera de nitrógeno, 0.5 mmol de [PdCl<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>] a una disolución del correspondiente ligando pypz<sup>R(n)py</sup> (0.5 mmol) en 20 mL de diclorometano. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante un día. Transcurrido este periodo, la disolución se concentra y se añaden unas gotas de hexano, lo que da lugar a la precipitación de un sólido amarillo que se filtra, se lava con hexano y se seca a vacío.

**[PdCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(1)py</sup>)] (69)** sólido amarillo (54 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 47.0; H, 3.2; N, 11.0 %. C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>OPdCl<sub>2</sub> requiere C, 47.5; H, 3.2; N, 11.1 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2924  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1609  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 786  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (400 MHz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 3.73 (s, 1H, OCH<sub>3</sub> A), 3.84 (s, 1H, OCH<sub>3</sub> B), 6.86 (d,  $^3J$  8.6, 2H, H<sub>m</sub> B), 6.90 (d,  $^3J$  8.6, 2H, H<sub>m</sub> A), 7.10 (d,  $^3J$  8.8, 2H, H<sub>o</sub> B), 7.19 (d,  $^3J$  8.6, 2H, H<sub>o</sub> B), 7.24 (m, 1H, H3'' A), 7.52

(s, 1H, H4 A), 7.55 (m, 1H, H5'' A), 7.69 (m, 1H, H5' A), 7.70 (s, 1H, H4 B), 7.71 (m, 1H, H3'' B), 7.75 (m, 1H, H5' B), 7.92 (m, 1H, H4' A), 8.03 (m, 1H, H3' B), 8.07 (m, 1H, H4' B), 8.23 (m, 1H, H4'' B), 8.30 (m, 1H, H4'' A), 8.51 (d,  $^3J$  3.7, 1H, H6'' A), 8.87 (d,  $^3J$  5.9, 1H, H6'' B), 8.95 (d,  $^3J$  5.6, 1H, H6' B), 9.00 (d,  $^3J$  5.1, 1H, H6' A).  $\delta_H$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 3.79 (s, 1H, OCH<sub>3</sub>), 6.81 (d,  $^3J$  9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 6.91 (s, 1H, H4), 7.16 (d,  $^3J$  9.0, 2H, H<sub>o</sub>), 7.32 (d,  $^3J$  7.8, 1H, H3''), 7.45 (m, 2H, H5' + H5''), 7.76 (ddd,  $^3J = ^3J = 7.8$ ,  $^4J$  1.8, 1H, H4'), 7.81 (d,  $^3J$  8.7, 1H, H3'), 8.04 (ddd,  $^3J = ^3J = 7.8$ ,  $^4J$  1.5, 1H, H4''), 8.62 (dd,  $^3J$  5.1,  $^4J$  1.0, 1H, H6''), 9.32 (d,  $^3J$  5.7, 1H, H6').  $\delta_C$  (100 MHz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 54.7 (OCH<sub>3</sub> A + OCH<sub>3</sub> B), 104.9 (C4 B), 106.2 (C4 A), 113.3 (C<sub>meta</sub> B), 113.5 (C<sub>meta</sub> A), 113.6 (C<sub>meta</sub> A), 113.9 (C<sub>meta</sub> B), 118.9 (C3'' B), 119.0 (C3' B), 119.7 (C<sub>ipso</sub> A), 120.2 (C3'' A), 122.5 (C3' A), 123.0 (C<sub>ipso</sub> B), 124.4 (C5'' B), 124.8 (C5' B), 125.1 (C5' A), 125.5 (C5'' A), 129.4 (C<sub>orto</sub> A), 129.8 (C<sub>orto</sub> A + C<sub>orto</sub> B), 138.2 (C4'' A), 140.1 (C4'' B), 140.7 (C4' A), 141.9 (C4' B), 146.0 (C5 A + C5 B), 148.1 (C6'' A), 149.1 (C6' A), 149.6 (C2'' A + C3 A), 149.8 (C2' A), 150.4 (C2'' B), 151.0 (C2' B), 152.1 (C3 B + C6'' B), 152.2 (C6' B), 159.6 (C<sub>para</sub> A + C<sub>para</sub> B).  $\delta_C$  CPMAS (100 MHz, glicina y Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 54.9 (OCH<sub>3</sub>), 56.6 (OCH<sub>3</sub>), 100.2 (C4, débil), 103.1 (C4), 114.8 (C<sub>meta</sub>), 118.9 (C<sub>ipso</sub>), 124.3 (C3' + C5' + C3'' + C5''), 127.1 (C<sub>orto</sub>, débil), 129.6 (C<sub>orto</sub>), 136.9 (C4'', débil), 137.8 (C4'', débil), 139.2 (C4'), 141.3 (C6'), 147.8 (C5), 150 (C3 + C2''), 153.4 (C2'), 160.7 (C<sub>para</sub>).  $\delta_N$  (40 MHz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, nitrometano)/ppm: -154.7 (N1'' B), -163.2 (N1 B), -169.7 (N1' A), -170.9 (N1 A).  $\delta_N$  CPMAS (40 MHz, NH<sub>4</sub>Cl y nitrometano)/ppm: -62.0 (N1'), -65.0 (N1'), -159.7 (N1'' + N2), -162.7 (N1).

[PdCl<sub>2</sub>(pypz)<sup>R(12)py</sup>] (70) sólido amarillo (30 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 55.9; H, 5.4; N, 8.1 %. C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>OPdCl<sub>2</sub> requiere C, 56.4; H, 5.8; N, 8.5 %.  $\nu_{\max}$ (KBr)/cm<sup>-1</sup>: 2923, 2852  $\nu$ (C-H)<sub>ali</sub>, 1612  $\nu$ (C=C + C=N), 789  $\gamma$ (CH).  $\delta_H$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t,  $^3J$  6.0, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.73 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.90 (t,  $^3J$  6.0, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.77 (d,  $^3J$  9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 6.93 (s, 1H, H4), 7.12 (d,  $^3J$  9.0, 2H, H<sub>o</sub>), 7.31 (d,  $^3J$  9.0, 1H, H3''), 7.45 (m, 2H, H5' + H5''), 7.75 (ddd,  $^3J = ^3J = 7.8$ ,  $^4J$  1.5, 1H, H4'), 7.84 (d,  $^3J$  9.0, 1H, H3'), 8.03 (dd,  $^3J$  7.5,  $^3J$  7.2, 1H, H4''), 8.60 (dd,  $^3J$  4.8,  $^4J$  1.2, 1H, H6''), 9.25 (d,  $^3J$  5.7, 1H, H6').

[PdCl<sub>2</sub>(pypz)<sup>R(14)py</sup>] (71) sólido amarillo (50 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 56.9; H, 5.9; N, 8.2 %. C<sub>33</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>OPdCl<sub>2</sub> requiere C, 57.5; H, 6.2; N, 8.1 %.  $\nu_{\max}$ (KBr)/cm<sup>-1</sup>:

2921, 2851  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1612  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 790  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.87 (t,  $^3J$  6.0, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (m, 22H,  $\text{CH}_2$ ), 1.73 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.89 (t,  $^3J$  6.0, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.79 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_m$ ), 6.93 (s, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.12 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_o$ ), 7.31 (d,  $^3J$  9.0, 1H,  $\text{H}_3''$ ), 7.43 (m, 1H,  $\text{H}_5'$ ), 7.44 (m, 1H,  $\text{H}_5''$ ), 7.74 (ddd,  $^3J = ^3J = 7.8$ ,  $^4J$  1.5, 1H,  $\text{H}_4'$ ), 7.85 (d,  $^3J$  9.0, 1H,  $\text{H}_3'$ ), 8.06 (dd,  $^3J$  7.5,  $^3J$  7.2, 1H,  $\text{H}_4''$ ), 8.62 (dd,  $^3J$  4.5,  $^4J$  1.5, 1H,  $\text{H}_6''$ ), 9.30 (d,  $^3J$  6.0, 1H,  $\text{H}_6'$ ).

**[PdCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(16)py</sup>)] (72)** sólido amarillo (98 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 58.3; H, 6.1; N, 8.0 %.  $\text{C}_{35}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{OPdCl}_2$  requiere C, 58.7; H, 6.5; N, 7.8 %.  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2920, 2849  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1609  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 779  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.87 (t,  $^3J$  6.0, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (m, 26H,  $\text{CH}_2$ ), 1.73 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.90 (t,  $^3J$  6.0, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.78 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_m$ ), 6.94 (s, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.13 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_o$ ), 7.32 (d,  $^3J$  9.0, 1H,  $\text{H}_3''$ ), 7.46 (m, 2H,  $\text{H}_5' + \text{H}_5''$ ), 7.75 (ddd,  $^3J = ^3J = 7.8$ ,  $^4J$  1.5, 1H,  $\text{H}_4'$ ), 7.85 (d,  $^3J$  9.0, 1H,  $\text{H}_3'$ ), 8.05 (dd,  $^3J = ^3J = 7.5$ , 1H,  $\text{H}_4''$ ), 8.61 (dd,  $^3J$  3.9,  $^4J$  0.9, 1H,  $\text{H}_6''$ ), 9.28 (d,  $^3J$  5.7, 1H,  $\text{H}_6'$ ).

**[PdCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(18)py</sup>)] (73)** sólido amarillo (49 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 59.8; H, 6.5; N, 7.1 %.  $\text{C}_{37}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{OPdCl}_2$  requiere C, 59.7; H, 6.8; N, 7.5 %.  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2920, 2849  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1609  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 781  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.86 (t,  $^3J$  6.0, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 (m, 30H,  $\text{CH}_2$ ), 1.74 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.90 (t,  $^3J$  6.0, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.79 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_m$ ), 6.91 (s, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.13 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_o$ ), 7.31 (d,  $^3J$  9.0, 1H,  $\text{H}_3''$ ), 7.44 (m, 2H,  $\text{H}_5' + \text{H}_5''$ ), 7.76 (ddd,  $^3J = ^3J = 7.5$ ,  $^4J = 1.8$ , 1H,  $\text{H}_4'$ ), 7.82 (d,  $^3J$  9.0, 1H,  $\text{H}_3'$ ), 8.04 (ddd,  $^3J = ^3J = 7.8$ ,  $^4J = 1.5$ , 1H,  $\text{H}_4''$ ), 8.62 (dd,  $^3J$  4.8,  $^4J$  0.9, 1H,  $\text{H}_6''$ ), 9.30 (dd,  $^3J$  5.7,  $^4J$  0.6, 1H,  $\text{H}_6'$ ).

### Complejos $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(n)\text{py}})]_2$ ; $\text{R}(n) = \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ , $n = 14-18$

Una disolución de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.4 mmol) en la mínima cantidad de MeOH se añade, bajo atmósfera de nitrógeno, a otra disolución del correspondiente ligado  $\text{pypz}^{\text{R}(n)\text{py}}$  (0.4 mmol) preparada en 20 mL de diclorometano. La mezcla de reacción se agita durante 24 h a temperatura ambiente. La disolución final se filtra con celite y se concentra a vacío. Tras la adición de unas gotas de hexano se origina un precipitado verde que se mantiene a 4 °C toda la noche. Transcurrido este tiempo, el sólido se filtra, se lava con hexano y se seca a

vacío.

**[CuCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(14)py</sup>)<sub>2</sub>·0.6CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (74)** sólido verde (8 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 57.9; H, 6.1; N, 8.3 %. [CuCl<sub>2</sub>(C<sub>33</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>O)]<sub>2</sub>·0.6CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C, 58.5; H, 6.3; N, 8.2 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2919, 2852  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1611  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 789  $\gamma(\text{CH})$ .

**[CuCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(16)py</sup>)<sub>2</sub>·0.3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (75)** sólido verde (49 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 60.5; H, 6.5; N, 8.6 %. [CuCl<sub>2</sub>(C<sub>35</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>O)]<sub>2</sub>·0.3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C, 60.7; H, 6.7; N, 8.1 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2918, 2852  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1610  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 788  $\gamma(\text{CH})$ .

**[CuCl<sub>2</sub>(pypz<sup>R(18)py</sup>)<sub>2</sub>·0.1CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (76)** sólido verde (66 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 62.6; H, 6.9; N, 8.3 %. [CuCl<sub>2</sub>(C<sub>37</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>O)]<sub>2</sub>·0.1CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C, 62.8; H, 7.1; N, 7.9 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2920, 2851  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1607  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 790  $\gamma(\text{CH})$ .

**Complejos [Pd( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(pypz<sup>R(n)py</sup>)] [A]; (A= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PTS; R(n) = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, n = 12-18)**

A una disolución de [PdCl( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)]<sub>2</sub> (0.5 mmol) en 20 mL de diclorometano se añade, 1 mmol de AgA (A= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PTS) disuelto en la mínima cantidad de acetonitrilo, bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. La mezcla de reacción se mantiene bajo agitación a temperatura ambiente y en ausencia de luz durante 24h. La disolución resultante se filtra dos veces por celite y se concentra a vacío hasta que alcanza un volumen de 10 mL, aproximadamente. Posteriormente, se añade gota a gota y, de nuevo, bajo una corriente de N<sub>2</sub>, a una disolución del ligando pypz<sup>R(n)py</sup> (1 mmol) en diclorometano (30 mL). La mezcla de reacción resultante se agita a temperatura ambiente durante 24h. Tras la eliminación del disolvente a presión reducida, se forma un sólido marrón por adición de éter etílico a 4 °C e intensa agitación. El producto final se filtra, se lava con éter etílico y se seca a vacío.

**[Pd( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(pypz<sup>R(12)py</sup>)] [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>·1H<sub>2</sub>O (77)** sólido marrón (49 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 55.7; H, 5.7; N, 7.7 %. C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>OPd(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)BF<sub>4</sub>·1H<sub>2</sub>O requiere C, 55.6; H, 6.2; N, 7.6 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2924, 2854  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1610  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 1050  $\nu(\text{B-F})$ , 784  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.90 (t, <sup>3</sup>J 6.0, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (s, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.11 (d, <sup>3</sup>J 12.0, 2H, H<sub>anti</sub>), 3.51 (br s, 2H, H<sub>syn</sub>), 3.92 (t, <sup>3</sup>J

6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.57 (m, 1H, H<sub>meso</sub>), 6.81 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.18 (m, 3H, H<sub>o</sub> + H<sub>4</sub>), 7.59 (m, 2H, H<sub>5'</sub> + H<sub>5''</sub> + H<sub>3'</sub>), 8.10 (m, 3H, H<sub>4'</sub> + H<sub>4''</sub> + H<sub>3''</sub>), 8.70 (m, 2H, H<sub>6'</sub> + H<sub>6''</sub>).

**[Pd(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(pypz<sup>R(14)py</sup>)] [BF<sub>4</sub>]·0.2H<sub>2</sub>O (78)** sólido marrón (61 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 57.2; H, 6.2; N, 7.9 %. C<sub>33</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>OPd(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)BF<sub>4</sub>·0.2H<sub>2</sub>O requiere C, 57.7; H, 6.4; N, 7.5 %. ν<sub>max</sub>(KBr)/cm<sup>-1</sup>: 2920, 2851 ν(C-H)<sub>ali</sub>, 1610 ν(C=C + C=N), 1051 ν(B-F), 785 γ(CH). δ<sub>H</sub> (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.91 (t, <sup>3</sup>J 6.5, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (s, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.16 (br s, 2H, H<sub>anti</sub>), 3.55 (br s, 2H, H<sub>syn</sub>), 3.95 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.61 (m, 1H, H<sub>meso</sub>), 6.85 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.22 (m, 3H, H<sub>o</sub> + H<sub>4</sub>), 7.62 (m, 2H, H<sub>5'</sub> + H<sub>5''</sub> + H<sub>3'</sub>), 8.15 (m, 3H, H<sub>4'</sub> + H<sub>4''</sub> + H<sub>3''</sub>), 8.70 (m, 2H, H<sub>6'</sub> + H<sub>6''</sub>).

**[Pd(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(pypz<sup>R(16)py</sup>)] [BF<sub>4</sub>] (79)** sólido marrón (63 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 59.3; H, 6.6; N, 7.6 %. C<sub>35</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>OPd(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)BF<sub>4</sub> requiere C, 59.0; H, 6.7; N, 7.3%. ν<sub>max</sub>(KBr)/cm<sup>-1</sup>: 2917, 2850 ν(C-H)<sub>ali</sub>, 1610 ν(C=C + C=N), 1051 ν(B-F), 784 γ(CH). δ<sub>H</sub> (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.0, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.12 (d, <sup>3</sup>J 12.0, 2H, H<sub>anti</sub>), 3.49 (br s, 2H, H<sub>syn</sub>), 3.92 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.54 (m, 1H, H<sub>meso</sub>), 6.81 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.17 (m, 3H, H<sub>o</sub> + H<sub>4</sub>), 7.53 (br s, 3H, H<sub>3'</sub> + H<sub>5'</sub> + H<sub>5''</sub>), 8.10 (br s, 2H, H<sub>4'</sub> + H<sub>4''</sub> + H<sub>3''</sub>), 8.70 (br s, 2H, H<sub>6'</sub> + H<sub>6''</sub>).

**[Pd(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(pypz<sup>R(18)py</sup>)] [BF<sub>4</sub>] (80)** sólido marrón (64 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 59.8; H, 6.7; N, 7.0 %. C<sub>37</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>OPd(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)BF<sub>4</sub> requiere C, 60.0; H, 6.9; N, 7.0 %. ν<sub>max</sub>(KBr)/cm<sup>-1</sup>: 2918, 2850 ν(C-H)<sub>ali</sub>, 1607 ν(C=C + C=N), 1052 ν(B-F), 784 γ(CH). δ<sub>H</sub> (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.0, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 30H, CH<sub>2</sub>), 1.76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.14 (br s, 2H, H<sub>anti</sub>), 3.50 (br s, 2H, H<sub>syn</sub>), 3.92 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.58 (m, 1H, H<sub>meso</sub>), 6.82 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.18 (m, 3H, H<sub>o</sub> + H<sub>4</sub>), 7.55 (br s, 3H, H<sub>3'</sub> + H<sub>5'</sub> + H<sub>5''</sub>), 7.80 (br s, 1H, H<sub>4'</sub>), 8.10 (m, 2H, H<sub>4''</sub> + H<sub>3''</sub>), 8.70 (m, 2H, H<sub>6'</sub> + H<sub>6''</sub>).

**[Pd(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(pypz<sup>R(14)py</sup>)] [NO<sub>3</sub>]·0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (81)** sólido marrón (73 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 57.5; H, 6.2; N, 9.4 %. C<sub>33</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>OPd(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)NO<sub>3</sub>·0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C, 57.5; H, 6.3; N, 9.2 %. ν<sub>max</sub>(KBr)/cm<sup>-1</sup>: 2919, 2850 ν(C-H)<sub>ali</sub>, 1610 ν(C=C + C=N), 1338 ν(N-O), 790 γ(CH). δ<sub>H</sub> (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.6, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 2H,

CH<sub>2</sub>), 3.17 (d, <sup>3</sup>J 12.4, 2H, H<sub>anti</sub>), 3.55 (br s, 2H, H<sub>syn</sub>), 3.91 (t, <sup>3</sup>J 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.30 (s, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 5.60 (m, 1H, H<sub>meso</sub>), 6.81 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.18 (d, <sup>3</sup>J 8.7, 2H, H<sub>o</sub>), 7.25 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.59 (m, 3H, H<sub>3'</sub> + H<sub>5'</sub> + H<sub>5''</sub>), 8.12 (m, 2H, H<sub>4'</sub> + H<sub>4''</sub> + H<sub>3''</sub>), 8.70 (d, <sup>3</sup>J 3.6, 1H, H<sub>6'</sub>), 8.74 (d, <sup>3</sup>J 5.1, 1H, H<sub>6''</sub>).

[Pd(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(pypz<sup>R(14)py</sup>)] [PTS]·0.6CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**82**) sólido marrón (30 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 59.3; H, 6.5; N, 6.7; S, 3.8 %. C<sub>33</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>OPd(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)·0.6CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C, 59.5; H, 6.3; N, 6.4; S, 3.6 %. ν<sub>max</sub>(KBr)/cm<sup>-1</sup>: 2922, 2853 ν(C-H)<sub>ali</sub>, 1609 ν(C=C + C=N), 1182 ν<sub>as</sub>(SO<sub>3</sub>), 1033 ν<sub>s</sub>(SO<sub>3</sub>), 788 γ(CH). δ<sub>H</sub> (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.3, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-PTS), 3.14 (d, <sup>3</sup>J 11.0, 2H, H<sub>anti</sub>), 3.56 (br s, 2H, H<sub>syn</sub>), 3.90 (t, <sup>3</sup>J 6.2, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.30 (s, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 5.58 (m, 1H, H<sub>meso</sub>), 6.77 (d, <sup>3</sup>J 8.5, 2H, H<sub>m</sub>), 7.06 (m, 3H, H<sub>m</sub>-PTS + H<sub>4</sub>), 7.14 (d, <sup>3</sup>J 8.5, 2H, H<sub>o</sub>), 7.40 (m, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.58 (m, 2H, H<sub>3'</sub> + H<sub>5''</sub>), 7.83 (d, <sup>3</sup>J 7.6, 2H, H<sub>o</sub>-PTS), 8.10 (m, 2H, H<sub>4'</sub> + H<sub>4''</sub>), 8.27 (br s, 1H, H<sub>3''</sub>), 8.68 (br s, 1H, H<sub>6'</sub>), 8.75 (br s, 1H, H<sub>6''</sub>).

**Complejos [Pd(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(py<sup>Br</sup>pz<sup>R(n)</sup>)] [A]; (A= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PTS; R(n) = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, n = 12-18)**

A una disolución de [PdCl(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] (0.5 mmol) en 20 mL de acetona se añade, 1 mmol de AgA (A= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PTS) disuelto en la mínima cantidad de acetonitrilo, bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. La mezcla de reacción se mantiene bajo agitación a temperatura ambiente y en ausencia de luz durante 24h. La disolución resultante se filtra dos veces por celite y posteriormente se elimina el disolvente a vacío. El residuo obtenido se disuelve en diclorometano y se añade, gota a gota bajo una corriente de N<sub>2</sub>, a una disolución del ligando py<sup>Br</sup>pz<sup>R(n)</sup> (1 mmol) en diclorometano (30 mL). La mezcla de reacción resultante se agita a temperatura ambiente durante 48h (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) o 76h (PTS). Tras este periodo de tiempo, el disolvente se concentra a presión reducida y con la adición de hexano se forma un sólido blanco como producto final que se filtra, se lava con éter etílico y se seca a vacío.

[Pd(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(py<sup>Br</sup>pz<sup>R(12)</sup>)] [BF<sub>4</sub>] (**83**) Sólido blanco (68 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 48.1; H, 5.4; N, 5.9 %. C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>N<sub>3</sub>OBrPd(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)BF<sub>4</sub> requiere C, 48.5; H, 5.5; N, 5.8 %. ν<sub>max</sub>(KBr)/cm<sup>-1</sup>: 2919, 2850 ν(C-H)<sub>ali</sub>, 1610 ν(C=C + C=N), 1069 ν(B-F),

768  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.88 (t,  $^3J$  6.0, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (m, 18H,  $\text{CH}_2$ ), 1.83 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.31 (d,  $^3J$  12.0, 2H,  $\text{H}_{\text{anti}}$ ), 3.75 (br s, 2H,  $\text{H}_{\text{syn}}$ ), 4.04 (t,  $^3J$  6.0, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.47 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{meso}}$ ), 6.84 (d,  $^3J$  3.0, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.02 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_m$ ), 7.54 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_o$ ), 7.70 (d,  $^3J$  9.0, 1H,  $\text{H}_5'$ ), 8.13 (t,  $^3J$  9.0, 1H,  $\text{H}_4'$ ), 8.44 (d,  $^3J$  9.0, 1H,  $\text{H}_3'$ ), 8.98 (d,  $^3J$  3.0, 1H,  $\text{H}_5$ )

**$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})][\text{BF}_4]$  (84)** Sólido blanco (63 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 49.9; H, 5.7; N, 5.7 %.  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{OBrPd}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{BF}_4$  requiere C, 49.9; H, 5.8; N, 5.6 %.  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2919, 2851  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1611  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 1068  $\nu(\text{B-F})$ , 768  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.88 (t,  $^3J$  6.0, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (m, 22H,  $\text{CH}_2$ ), 1.83 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.31 (d,  $^3J$  12.0, 2H,  $\text{H}_{\text{anti}}$ ), 4.04 (t,  $^3J$  6.0, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.10 (br s, 2H,  $\text{H}_{\text{syn}}$ ), 5.47 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{meso}}$ ), 6.84 (d,  $^3J$  3.0, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.03 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_m$ ), 7.54 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_o$ ), 7.70 (d,  $^3J$  9.0, 1H,  $\text{H}_5'$ ), 8.13 (t,  $^3J$  9.0, 1H,  $\text{H}_4'$ ), 8.45 (d,  $^3J$  9.0, 1H,  $\text{H}_3'$ ), 8.98 (d,  $^3J$  3.0, 1H,  $\text{H}_5$ )

**$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(16)})][\text{BF}_4]$  (85)** Sólido blanco (62 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 51.0; H, 5.9; N, 5.5 %.  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{OBrPd}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{BF}_4$  requiere C, 51.2; H, 6.1; N, 5.4 %.  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2919, 2850  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1614  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 1066  $\nu(\text{B-F})$ , 768  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.88 (t,  $^3J$  6.0, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (m, 26H,  $\text{CH}_2$ ), 1.83 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.31 (d,  $^3J$  12.0, 2H,  $\text{H}_{\text{anti}}$ ), 4.04 (t,  $^3J$  6.0, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.10 (br s, 2H,  $\text{H}_{\text{syn}}$ ), 5.47 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{meso}}$ ), 6.84 (d,  $^3J$  3.0, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.03 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_m$ ), 7.53 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_o$ ), 7.69 (d,  $^3J$  9.0, 1H,  $\text{H}_5'$ ), 8.13 (t,  $^3J$  9.0, 1H,  $\text{H}_4'$ ), 8.44 (d,  $^3J$  9.0, 1H,  $\text{H}_3'$ ), 8.96 (d,  $^3J$  3.0, 1H,  $\text{H}_5$ )

**$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(18)})][\text{BF}_4]$  (86)** Sólido blanco (60 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 52.3; H, 6.3; N, 5.3 %.  $\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{OBrPd}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{BF}_4$  requiere C, 52.4; H, 6.4; N, 5.2 %.  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2919, 2850  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1610  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 1067  $\nu(\text{B-F})$ , 768  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.89 (t,  $^3J$  6.0, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (m, 30H,  $\text{CH}_2$ ), 1.83 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.31 (d,  $^3J$  12.0, 2H,  $\text{H}_{\text{anti}}$ ), 4.04 (t,  $^3J$  6.0, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.11 (d,  $^3J$  6.0, 2H,  $\text{H}_{\text{syn}}$ ), 5.47 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{meso}}$ ), 6.83 (d,  $^3J$  3.0, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.02 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_m$ ), 7.54 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_o$ ), 7.70 (d,  $^3J$  9.0, 1H,  $\text{H}_5'$ ), 8.14 (t,  $^3J$  9.0, 1H,  $\text{H}_4'$ ), 8.45 (d,  $^3J$  9.0, 1H,  $\text{H}_3'$ ), 8.99 (d,  $^3J$  3.0, 1H,  $\text{H}_5$ )

**[Pd( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(py<sup>Br</sup>pz<sup>R(14)</sup>)]**[NO<sub>3</sub>]·0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**87**) Sólido marrón (63 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 49.2; H, 5.8; N, 7.4 %. C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>N<sub>3</sub>OBrPd(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)NO<sub>3</sub>·0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C, 49.5; H, 5.8; N, 7.3 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2918, 2850  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1608  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 1388  $\nu(\text{N-O})$ , 764  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.92 (t, <sup>3</sup>J 6.0, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.30 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.84 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.06 (m, 4H, H<sub>anti</sub> + OCH<sub>2</sub>), 4.96 (d, <sup>3</sup>J 6.1, 2H, H<sub>syn</sub>), 5.96 (m, 1H, H<sub>meso</sub>), 6.71 (d, <sup>3</sup>J 2.6, 1H, H<sub>4</sub>), 6.96 (d, <sup>3</sup>J 8.7, 2H, H<sub>m</sub>), 7.33 (d, <sup>3</sup>J 7.7, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.65 (t, <sup>3</sup>J 7.9, 1H, H<sub>4</sub>), 7.83 (d, <sup>3</sup>J 8.6, 2H, H<sub>o</sub>), 8.02 (d, <sup>3</sup>J 8.0, 1H, H<sub>3'</sub>), 8.53 (d, <sup>3</sup>J 2.5, 1H, H<sub>5</sub>)

**[Pd( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(py<sup>Br</sup>pz<sup>R(14)</sup>)]**[NO<sub>3</sub>]·0.6H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (CRISTALES) Sólido marrón (63 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 46.6; H, 5.6; N, 7.1; S, 2.4 %. C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>N<sub>3</sub>OBrPd(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)NO<sub>3</sub>·0.6H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> requiere C, 47.0; H, 5.8; N, 7.1; S, 2.4 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2919, 2851  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1610  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 1389  $\nu(\text{N-O})$ , 1175  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ , 1022  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ , 764  $\gamma(\text{CH})$ .

**[Pd( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(py<sup>Br</sup>pz<sup>R(14)</sup>)]**[PTS]·0.6C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>·0.6CH<sub>3</sub>CN (**88**) Sólido blanco (50 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 57.1; H, 6.3; N, 5.9; S, 3.5 %. C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>N<sub>3</sub>OBrPd(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)·0.6C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>·0.6CH<sub>3</sub>CN requiere C, 56.6; H, 6.7; N, 5.6; S, 3.5 %.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2919, 2850  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1611 $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 1180  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ , 1032  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ , 768  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.6, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.81 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.04 (s, CH<sub>3</sub>CN), 2.34 (s, CH<sub>3</sub>-PTS), 3.27 (d, <sup>3</sup>J 12.5, 2H, H<sub>anti</sub>), 4.04 (t, <sup>3</sup>J 6.1, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.07 (br s, 2H, H<sub>syn</sub>), 5.45 (m, 1H, H<sub>meso</sub>), 6.72 (br s, 1H, H<sub>4</sub>), 6.96 (d, <sup>3</sup>J 8.3, 2H, H<sub>m</sub>), 7.14 (d, <sup>3</sup>J 7.8, 2H, H<sub>m</sub>-PTS), 7.33 (d, <sup>3</sup>J 7.6, 1H, H<sub>5'</sub>), 7.66 (t, <sup>3</sup>J 6.2, 1H, H<sub>4'</sub>), 7.82 (m, 4H, H<sub>o</sub> + H<sub>o</sub>-PTS), 8.02 (d, <sup>3</sup>J 8.0, 1H, H<sub>3'</sub>), 8.53 (br s, 1H, H<sub>5</sub>).

**Ligandos phpz<sup>R(n)py</sup> ; R(n) = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, (n = 12-18)**

A una disolución en 200 mL de etanol absoluto de la correspondiente [1-(4-n-alcoxifenil)-3-(piridinil)propano-1,3-diona] ( $\beta$ -dicetona) (6 mmol), sintetizada de acuerdo con los métodos previamente descritos,<sup>12</sup> se añaden 2 mL de HCl (35%) y 9 mmol de NH<sub>2</sub>NHph·HCl. La mezcla de reacción se mantiene a reflujo y bajo agitación durante tres días. Cuando se enfría hasta temperatura ambiente, se añaden 50 mL de una disolución

## Capítulo 8

---

acuosa saturada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hasta alcanzarse el pH neutro, momento en el que aparece un precipitado marrón que se filtra y se lava con 50 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La disolución se extrae con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2x50 mL) y las fases orgánicas fueron lavadas con agua (2x50 mL) y secadas sobre  $\text{MgSO}_4$  anhidro. El disolvente de la disolución resultante marrón se elimina a presión reducida, obteniéndose un producto aceitoso que se disuelve en 15 mL de metanol a reflujo. Tras la adición de éter etílico precipita un sólido amarillo que se lava con pequeñas porciones de éter etílico y se seca a vacío.

**phpz<sup>R(12)py</sup> (89)** sólido amarillo(70 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 79.6; H, 8.0; N, 8.7 %.  $\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}$  requiere C, 79.8; H, 8.2; N, 8.7.  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2920, 2849  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1610  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 780  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.87 (t,  $^3J$  6.0, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.29 (s, 18H,  $\text{CH}_2$ ), 1.78 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.01 (t,  $^3J$  6.0, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.93 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_m$ ), 7.12 (s, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.25 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_o$ ), 7.34 (m, 1H,  $\text{H}_5'$ ), 7.41 (m, 5H, 5 x  $\text{H}_{\text{ph}}$ ), 7.84 (td,  $^3J$  7.5,  $^3J$  2.0, 1H,  $\text{H}_4'$ ), 8.11 (d,  $^3J$  8.0, 1H,  $\text{H}_3'$ ), 8.62 (d,  $^3J$  6.0, 1H,  $\text{H}_6'$ ).

**phpz<sup>R(14)py</sup>·0.2H<sub>2</sub>O (90)** sólido amarillo(65 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 79.4; H, 8.5 (>LS); N, 7.9 %.  $\text{C}_{34}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O} \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$  requiere C, 79.6; H, 8.5; N, 8.2 %.  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2917, 2850  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1612  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 784  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.87 (t,  $^3J$  6.7, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (s, 22H,  $\text{CH}_2$ ), 1.77 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.01 (t,  $^3J$  6.5, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.93 (d,  $^3J$  8.8, 2H,  $\text{H}_m$ ), 7.12 (s, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.25 (d,  $^3J$  8.8, 2H,  $\text{H}_o$ ), 7.31 (ddd,  $^3J$  7.5,  $^3J$  4.9,  $^4J$  1.1, 1H,  $\text{H}_5'$ ), 7.41 (m, 5H, 5 x  $\text{H}_{\text{ph}}$ ), 7.84 (td,  $^3J$  7.8,  $^4J$  1.8, 1H,  $\text{H}_4'$ ), 8.11 (d,  $^3J$  8.0, 1H,  $\text{H}_3'$ ), 8.62 (ddd,  $^3J$  4.8,  $^4J$  1.5,  $^5J$  0.8, 1H,  $\text{H}_6'$ ).

**phpz<sup>R(16)py</sup>·0.3H<sub>2</sub>O (91)** sólido amarillo(70 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 79.6; H, 8.5 (>LS); N, 7.7 %.  $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O} \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$  requiere C, 79.6; H, 8.8; N, 7.7 %.  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2918, 2850  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1613  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 784  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.87 (t,  $^3J$  6.0, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (s, 26H,  $\text{CH}_2$ ), 1.78 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.02 (t,  $^3J$  6.6, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.93 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_m$ ), 7.12 (s, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.25 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_o$ ), 7.33 (ddd,  $^3J$  7.5,  $^3J$  4.7,  $^4J$  1.0, 1H,  $\text{H}_5'$ ), 7.41 (m, 5H, 5 x  $\text{H}_{\text{ph}}$ ), 7.86 (td,  $^3J$  7.5,  $^4J$  2.0, 1H,  $\text{H}_4'$ ), 8.11 (d,  $^3J$  7.5, 1H,  $\text{H}_3'$ ), 8.62 (d,  $^3J$  6.0, 1H,  $\text{H}_6'$ ).

**phpz<sup>R(18)py</sup> (92)** sólido amarillo (70 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 80.5; H, 9.0 (>LS); N, 6.6 %.  $\text{C}_{38}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}$  requiere C, 80.7; H, 9.1; N, 7.4 %.  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2917,

2850  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1612  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 783  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.87 (t,  $^3J$  6.0, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (s, 30H,  $\text{CH}_2$ ), 1.78 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.02 (t,  $^3J$  6.5, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.93 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_m$ ), 7.12 (s, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.26 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_o$ ), 7.31 (m, 1H,  $\text{H}5'$ ), 7.41 (m, 5H, 5 x  $\text{H}_{\text{ph}}$ ), 7.84 (td,  $^3J$  7.5,  $^3J$  2.0, 1H,  $\text{H}4'$ ), 8.11 (d,  $^3J$  7.5, 1H,  $\text{H}3'$ ), 8.63 (d,  $^3J$  6.0, 1H,  $\text{H}6'$ ).

**Complejos  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{phpz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})][\text{A}]$ ; (A=  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , PTS;  $\text{R}(\text{n}) = \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_n\text{H}_{2\text{n}+1}$ ,  $\text{n} = 12\text{-}18$ )**

A una disolución de  $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$  (0.5 mmol) en 20 mL de diclorometano se añade, bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , 1 mmol de  $\text{AgA}$  (A=  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , PTS) disuelto en la mínima cantidad de acetonitrilo. La mezcla de reacción se mantiene con agitación a temperatura ambiente y en ausencia de luz durante 24h. La disolución resultante se filtra dos veces por celite y se concentra a vacío hasta un volumen de aproximadamente 10 mL. Posteriormente, esta disolución se añade gota a gota bajo una corriente de  $\text{N}_2$ , a una disolución del ligando  $\text{phpz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}}$  (1 mmol) en diclorometano (30 mL). La mezcla de reacción resultante se agita a temperatura ambiente durante 48h. Tras este periodo de tiempo, el disolvente se concentra a presión reducida y se forma un sólido blanco tras la adición de hexano a 4 °C. El producto final se filtra, se lava con hexano y se seca a vacío.

**$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{phpz}^{\text{R}(12)\text{py}})][\text{BF}_4] \cdot 0.1\text{C}_6\text{H}_{14}$  (93)** sólido blanco (50 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 59.6; H, 6.0; N, 6.1 %.  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{OPd}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{BF}_4 \cdot 0.1\text{C}_6\text{H}_{14}$  requiere C, 59.1; H, 6.2; N, 5.8%.  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2922, 2852  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1610  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 1060  $\nu(\text{B-F})$ , 784  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.87 (t,  $^3J$  6.0, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (s, 18H,  $\text{CH}_2$ ), 1.76 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.60 (br s, 2H,  $\text{H}_{\text{anti}}$ ), 4.01 (t,  $^3J$  6.5, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.45 (br s, 2H,  $\text{H}_{\text{syn}}$ ), 5.75 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{meso}}$ ), 6.94 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_m$ ), 7.31 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_o$ ), 7.69 (m, 7H, 5 x  $\text{H}_{\text{ph}} + \text{H}5' + \text{H}4$ ), 8.40 (m, 2H,  $\text{H}3' + \text{H}4'$ ), 8.96 (d,  $^3J$  6.0, 1H,  $\text{H}6'$ ).

**$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{phpz}^{\text{R}(14)\text{py}})][\text{BF}_4] \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$  (94)** sólido blanco (55 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 58.6; H, 6.2; N, 5.5 %.  $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{OPd}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{BF}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$  requiere C, 58.7; H, 6.5; N, 5.6%.  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2918, 2849  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1610  $\nu(\text{C=C} + \text{C=N})$ , 1056  $\nu(\text{B-F})$ , 782  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.87 (t,  $^3J$  6.8, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (s, 22H,  $\text{CH}_2$ ), 1.76 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.60 (br s, 2H,  $\text{H}_{\text{anti}}$ ), 4.00 (t,  $^3J$  6.4, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.50 (br

s, 2H, H<sub>syn</sub>), 5.75 (m, 1H, H<sub>meso</sub>), 6.94 (d, <sup>3</sup>J 8.9, 2H, H<sub>m</sub>), 7.32 (d, <sup>3</sup>J 8.7, 2H, H<sub>o</sub>), 7.69 (m, 7H, 5 x H<sub>ph</sub> + H5' + H4), 8.39 (m, 2H, H3' + H4'), 8.95 (d, <sup>3</sup>J 5.1, 1H, H6'). Conductividad en disolución de acetona (10<sup>-3</sup>M): 90.6 ohm<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>.

**[Pd(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(phpz<sup>R(16)py</sup>)] [BF<sub>4</sub>]·1.7H<sub>2</sub>O (95)** sólido blanco (59 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 58.4; H, 6.3; N, 5.4 %. C<sub>36</sub>H<sub>46</sub>N<sub>3</sub>OPd(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)BF<sub>4</sub>·1.7H<sub>2</sub>O requiere C, 58.4; H, 6.8; N, 5.2 %. ν<sub>max</sub>(KBr)/cm<sup>-1</sup>: 2917, 2849 ν(C-H)<sub>ali</sub>, 1610 ν(C=C + C=N), 1060 ν(B-F), 781 γ(CH). δ<sub>H</sub> (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.3, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.60 (br s, 2H, H<sub>anti</sub>), 4.00 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.50 (br s, 2H, H<sub>syn</sub>), 5.73 (m, 1H, H<sub>meso</sub>), 6.94 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.32 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>o</sub>), 7.72 (7H, 5 x H<sub>ph</sub> + H5' + H4), 8.40 (m, 2H, H3' + H4'), 8.95 (d, <sup>3</sup>J 5.2, 1H, H6').

**[Pd(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(phpz<sup>R(18)py</sup>)] [BF<sub>4</sub>] (96)** sólido blanco (60 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 61.9; H, 6.7; N, 5.2 %. C<sub>38</sub>H<sub>50</sub>N<sub>3</sub>OPd(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)BF<sub>4</sub> requiere C, 61.6; H, 6.9; N, 5.3 %. ν<sub>max</sub>(KBr)/cm<sup>-1</sup>: 2916, 2849 ν(C-H)<sub>ali</sub>, 1610 ν(C=C + C=N), 1060 ν(B-F), 782 γ(CH). δ<sub>H</sub> (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.9, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 30H, CH<sub>2</sub>), 1.76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.60 (br s, 2H, H<sub>anti</sub>), 4.00 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 4.50 (br s, 2H, H<sub>syn</sub>), 5.75 (m, 1H, H<sub>meso</sub>), 6.94 (d, <sup>3</sup>J 8.9, 2H, H<sub>m</sub>), 7.32 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>o</sub>), 7.69 (m, 7H, 5 x H<sub>ph</sub> + H5' + H4), 8.39 (m, 2H, H3' + H4'), 8.95 (d, <sup>3</sup>J 5.3, 1H, H6').

**[Pd(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(phpz<sup>R(14)py</sup>)] [NO<sub>3</sub>]·1.5H<sub>2</sub>O (97)** sólido blanco (55 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 59.2 (DM); H, 6.6 (DM); N, 7.3 (DM) %. C<sub>34</sub>H<sub>42</sub>N<sub>3</sub>OPd(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)NO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O requiere C, 59.6; H, 6.8; N, 7.5 %. ν<sub>max</sub>(KBr)/cm<sup>-1</sup>: 2918, 2850 ν(C-H)<sub>ali</sub>, 1609 ν(C=C + C=N), 1338 ν(N-O), 777 γ(CH). δ<sub>H</sub> (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.8, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.27 (br s, 2H, H<sub>anti</sub>), 3.70 (br s, 2H, H<sub>syn</sub>), 4.00 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 2H, OCH<sub>2</sub>), 5.75 (m, 1H, H<sub>meso</sub>), 6.94 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>m</sub>), 7.32 (d, <sup>3</sup>J 8.8, 2H, H<sub>o</sub>), 7.69 (m, 7H, 5 x H<sub>ph</sub> + H5' + H4), 8.37 (t, <sup>3</sup>J 7.7, 1H, H4'), 8.45 (d, <sup>3</sup>J 7.5, 1H, H3'), 8.45 (d, <sup>3</sup>J 5.2, 1H, H6'). Conductividad en disolución de acetona (10<sup>-3</sup>M): 98.6 ohm<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup>mol<sup>-1</sup>.

**[Pd(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(phpz<sup>R(14)py</sup>)] [PTS]·0.5H<sub>2</sub>O (98)** sólido blanco (55 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 63.1; H, 6.8; N, 5.0; S, 3.7 %. C<sub>34</sub>H<sub>42</sub>N<sub>3</sub>OPd(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)(CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>)·0.5H<sub>2</sub>O requiere C, 63.1; H, 6.7; N, 5.0; S, 3.8

%.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 2918, 2850  $\nu(\text{C-H})_{\text{ali}}$ , 1610  $\nu(\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N})$ , 1186  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ , 1035  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ , 775  $\gamma(\text{CH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.87 (t,  $^3J$  6.2, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (s, 22H,  $\text{CH}_2$ ), 1.76 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.27 (s, 1H,  $\text{CH}_3\text{-PTS}$ ), 3.27 (br s, 2H,  $\text{H}_{\text{anti}}$ ), 3.65 (br s, 2H,  $\text{H}_{\text{syn}}$ ), 4.00 (t,  $^3J$  6.5, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.73 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{meso}}$ ), 6.92 (d,  $^3J$  8.8, 2H,  $\text{H}_{\text{m}}$ ), 7.04 (d,  $^3J$  7.8, 2H,  $\text{H}_{\text{m-PTS}}$ ), 7.33 (d,  $^3J$  8.8, 2H,  $\text{H}_o$ ), 7.69 (m, 9H, 5 x  $\text{H}_{\text{ph}}$  +  $\text{H}_o\text{-PTS}$  +  $\text{H}5'$  +  $\text{H}4$ ), 8.34 (td,  $^3J$  7.9,  $^4J$  1.2, 1H,  $\text{H}4'$ ), 8.49 (d,  $^3J$  7.9, 1H,  $\text{H}3'$ ), 8.94 (d,  $^3J$  5.2, 1H,  $\text{H}6'$ ).

### Preparación y caracterización de los compuestos del tipo $\text{D}_n\text{E}$ ; (n = 12-18)

Los compuestos  $\text{D}_n\text{E}$  fueron obtenidos mediante una síntesis de Claysen entre una 4-alquiloxiacetofenona e isoftalato de dimetilo. El procedimiento general seguido se describe a continuación: A una disolución formada por 8.1 mmol de isoftalato de dimetilo (99%) y 9.1 mmol de NaH (60% peso, dispersión en aceite mineral) en 250 mL de THF seco se añaden, lentamente y bajo atmosfera de  $\text{N}_2$ , 5.4 mmol de la correspondiente 4-alquiloxiacetofenona. La disolución se mantuvo a temperatura de reflujo durante 24 h. La suspensión resultante se deja enfriar a temperatura ambiente usando un baño de hielo para facilitar el proceso y, posteriormente, se añaden 20 mL de MeOH. Tras la eliminación del disolvente a vacío, el aceite resultante se disuelve en 100 mL de acetato de etilo. Tras la posterior adición de 30 mL de HCl 2N se obtiene un precipitado beige. La mezcla se extrae en acetato de etilo (2 x 100 mL) y se lava con agua destilada (2 x 40 mL). La fase orgánica se seca con  $\text{MgSO}_4$  anhidro y se concentra a vacío. Tras la adición de acetona y almacenamiento de la disolución a 4°C durante unas horas, aparece un precipitado blanco que se filtra, se lava repetidamente con porciones de acetona fría y se seca a vacío.

**$\text{D}_1\text{E}$  (99)** sólido blanco (69 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 69.5; H, 5.4 %.  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5$  requiere C, 69.2; H, 5.2.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1606  $\nu(\text{C}=\text{C}$  aro +  $\text{C}=\text{C}$  enol +  $\text{C}=\text{O}$  enol), 1726  $\nu(\text{C}-\text{O}$  ester), 2850, 2916  $\nu(\text{CH}$  alif), 3420  $\nu(\text{OH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 3.90 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.98 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.84 (s, 1H, CH enol), 6.99 (d,  $^3J$  8.9, 2H,  $\text{H}_{\text{m}}$ ), 7.58 (t,  $^3J$  7.8, 1H,  $\text{H}_{\text{m}'}$ ), 7.99 (d,  $^3J$  9.0, 2H,  $\text{H}_o$ ), 8.19 (m, 2H,  $\text{H}_o''$ + $\text{H}_p$ ), 8.60 (t,  $^4J$  1.7, 1H,  $\text{H}_o'$ ), 16.98 (s, 1H, OH).

**$\text{D}_{12}\text{E}$  (100)** sólido blanco (69 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 74.3; H, 8.0 %.  $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{O}_5$  requiere C, 74.6; H, 8.2.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1608  $\nu(\text{C}=\text{C}$  aro +  $\text{C}=\text{C}$  enol +  $\text{C}=\text{O}$

## Capítulo 8

---

enol), 1727  $\nu$ (C-O ester), 2852, 2917  $\nu$ (CH alif), 3419  $\nu$ (OH).  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.88 (t,  $^3J$  6.2, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (m, 18H,  $\text{CH}_2$ ), 1.82 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.98 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.04 (t,  $^3J$  6.5, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.84 (s, 1H, CH enol), 6.98 (d,  $^3J$  8.9, 2H,  $\text{H}_m$ ), 7.58 (t,  $^3J$  7.8, 1H,  $\text{H}_m'$ ), 7.99 (d,  $^3J$  8.9, 2H,  $\text{H}_o$ ), 8.19 (m, 2H,  $\text{H}_o''+\text{H}_p$ ), 8.60 (t,  $^4J$  1.8, 1H,  $\text{H}_o'$ ), 16.98 (s, 1H, OH).

**D<sub>14</sub>E (101)** sólido blanco (65 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 75.0; H, 8.2 %.  $\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{O}_5$  requiere C, 75.3; H, 8.6.  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1608  $\nu$ (C=C aro + C=C enol + C=O enol), 1727  $\nu$ (C-O ester), 2851, 2916  $\nu$ (CH alif), 3420  $\nu$ (OH).  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.89 (t,  $^3J$  6.3, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (m, 22H,  $\text{CH}_2$ ), 1.81 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.98 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.04 (t,  $^3J$  6.5, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.84 (s, 1H, CH enol), 6.98 (d,  $^3J$  8.9, 2H,  $\text{H}_m$ ), 7.58 (t,  $^3J$  7.8, 1H,  $\text{H}_m'$ ), 8.00 (d,  $^3J$  8.9, 2H,  $\text{H}_o$ ), 8.19 (m, 2H,  $\text{H}_o''+\text{H}_p$ ), 8.60 (t,  $^4J$  1.8, 1H,  $\text{H}_o'$ ), 16.99 (s, 1H, OH).

**D<sub>16</sub>E (102)** sólido blanco (68 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 75.5; H, 8.3 %.  $\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{O}_5$  requiere C, 75.8; H, 8.8.  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1608  $\nu$ (C=C aro + C=C enol + C=O enol), 1728  $\nu$ (C-O ester), 2850, 2916  $\nu$ (CH alif), 3420  $\nu$ (OH).  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.88 (t,  $^3J$  6.1, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (m, 26H,  $\text{CH}_2$ ), 1.82 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.98 (s, 1H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.04 (t,  $^3J$  6.5, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.84 (s, 1H, CH enol), 6.98 (d,  $^3J$  8.9, 2H,  $\text{H}_m$ ), 7.58 (t,  $^3J$  7.8, 1H,  $\text{H}_m'$ ), 8.00 (d,  $^3J$  8.9, 2H,  $\text{H}_o$ ), 8.19 (m, 2H,  $\text{H}_o''+\text{H}_p$ ), 8.60 (t,  $^4J$  1.8, 1H,  $\text{H}_o'$ ), 16.99 (s, 1H, OH).

**D<sub>18</sub>E (103)** sólido blanco (60 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 75.8; H, 8.8 %.  $\text{C}_{35}\text{H}_{50}\text{O}_5$  requiere C, 76.3; H, 9.2.  $\nu_{\text{max}}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1608  $\nu$ (C=C aro + C=C enol + C=O enol), 1726  $\nu$ (C-O ester), 2851, 2915  $\nu$ (CH alif), 3098  $\nu$ (OH).  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.88 (t,  $^3J$  6.3, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (m, 30H,  $\text{CH}_2$ ), 1.82 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.98 (s, 1H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.04 (t,  $^3J$  6.5, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 6.84 (s, 1H, CH enol), 6.98 (d,  $^3J$  8.9, 2H,  $\text{H}_m$ ), 7.58 (t,  $^3J$  7.8, 1H,  $\text{H}_m'$ ), 8.00 (d,  $^3J$  8.9, 2H,  $\text{H}_o$ ), 8.19 (m, 2H,  $\text{H}_o''+\text{H}_p$ ), 8.60 (t,  $^4J$  1.8, 1H,  $\text{H}_o'$ ), 16.99 (s, 1H, OH).

**Preparación y caracterización de los compuestos del tipo D<sub>n</sub>A; (n = 12-18)**

A una disolución de 1 mmol del correspondiente D<sub>n</sub>E en THF seco se le añade lentamente una disolución acuosa de KOH (10mmol). La mezcla se mantiene bajo agitación a 90°C durante 5 h. Un precipitado Blanco se obtiene tras la adición de una disolución de HCl (*spec. grav.* 1.19) hasta alcanzarse un pH = 3. Dicho precipitado se recristaliza en EtOH a reflujo. Al enfriarse la disolución se forma un precipitado blanco que se filtra, se lava con hexano repetidamente y se seca a vacío.

**D<sub>12</sub>A·0.2H<sub>2</sub>O (104)** sólido blanco (49 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 73.7; H, 7.7 %. C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub>·0.2H<sub>2</sub>O requiere C, 73.7; H, 8.0.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1605  $\nu(\text{C}=\text{C}$  aro + C=C enol + C=O enol), 1683  $\nu(\text{C}-\text{O}$  acido), 2852, 2921  $\nu(\text{CH}$  alif), 3420  $\nu(\text{OH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.13 (t, <sup>3</sup>J 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.09 (d, <sup>3</sup>J 8.9, 2H, H<sub>m</sub>), 7.29 (s, 1H, CH enol), 7.58 (t, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>m</sub>'), 8.19 (d, <sup>3</sup>J 8.9, 2H, H<sub>o</sub>), 8.26 (d, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>o</sub>''), 8.39 (d, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>p</sub>), 8.71 (t, <sup>4</sup>J 1.9, 1H, H<sub>o</sub>''), 17.39 (s, 1H, OH).

**D<sub>14</sub>A·0.25H<sub>2</sub>O (105)** sólido blanco (40 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 74.2; H, 8.1 %. C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub>·0.25H<sub>2</sub>O requiere C, 74.3; H, 8.4.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1606  $\nu(\text{C}=\text{C}$  aro + C=C enol + C=O enol), 1682  $\nu(\text{C}-\text{O}$  acido), 2851, 2918  $\nu(\text{CH}$  alif), 3083  $\nu(\text{OH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.3, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.13 (t, <sup>3</sup>J 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.10 (d, <sup>3</sup>J 8.9, 2H, H<sub>m</sub>), 7.28 (s, 1H, CH enol), 7.70 (t, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>m</sub>'), 8.18 (d, <sup>3</sup>J 8.9, 2H, H<sub>o</sub>), 8.25 (d, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>o</sub>''), 8.38 (d, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>p</sub>), 8.71 (t, <sup>4</sup>J 1.9, 1H, H<sub>o</sub>''), 17.41 (s, 1H, OH).

**D<sub>16</sub>A·0.3H<sub>2</sub>O (106)** sólido blanco (39 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 74.8; H, 8.4 %. C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>O<sub>5</sub>·0.3H<sub>2</sub>O requiere C, 74.8; H, 8.7.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1606  $\nu(\text{C}=\text{C}$  aro + C=C enol + C=O enol), 1683  $\nu(\text{C}-\text{O}$  acido), 2850, 2919  $\nu(\text{CH}$  alif), 3419  $\nu(\text{OH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.13 (t, <sup>3</sup>J 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.09 (d, <sup>3</sup>J 8.9, 2H, H<sub>m</sub>), 7.28 (s, 1H, CH enol), 7.70 (t, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>m</sub>'), 8.18 (d, <sup>3</sup>J 8.9, 2H, H<sub>o</sub>), 8.25 (d, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>o</sub>''), 8.38 (d, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>p</sub>), 8.71 (t, <sup>4</sup>J 1.9, 1H, H<sub>o</sub>''), 17.38 (s, 1H, OH).

**D<sub>18</sub>A·0.25H<sub>2</sub>O (107)** sólido blanco (30 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 75.4; H, 8.6 %. C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub>·0.25H<sub>2</sub>O requiere C, 75.4; H, 9.0.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1606  $\nu(\text{C}=\text{C}$  aro + C=C enol + C=O enol), 1682  $\nu(\text{C}-\text{O}$  acido), 2850, 2917  $\nu(\text{CH}$  alif), 3083  $\nu(\text{OH})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (m, 30H, CH<sub>2</sub>), 1.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.09 (t, <sup>3</sup>J 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.09 (d, <sup>3</sup>J 8.9, 2H, H<sub>m</sub>), 7.28 (s, 1H, CH enol), 7.70 (t, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>m</sub>'), 8.18 (d, <sup>3</sup>J 8.9, 2H, H<sub>o</sub>), 8.25 (d, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>o</sub>''), 8.39 (d, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>p</sub>), 8.71 (t, <sup>4</sup>J 1.9, 1H, H<sub>o</sub>''), 17.39 (s, 1H, OH).

### Preparación y caracterización de los compuestos del tipo D<sub>n</sub>EBF<sub>2</sub>; (n = 12-18)

A una disolución de 60 mL de diclorometano de 1 mmol del correspondiente D<sub>n</sub>E, se añaden 5 mmol de HBF<sub>4</sub>·Et<sub>2</sub>O. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 24h y después se enfría a -18 °C. El sólido amarillo final se filtra, se lava con n-hexano y se seca a vacío.

**D<sub>1</sub>EBF<sub>2</sub> (108)** sólido amarillo (70 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 65.9; H, 7.0 %. C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>BF<sub>2</sub> requiere C, 60.0; H, 4.2.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1720  $\nu(\text{C}-\text{O}$  ester), 1550  $\nu(\text{C}-\text{O}$  dicetonato), 1605  $\nu(\text{C}=\text{C}$  aro), 1505  $\nu(\text{C}=\text{C}$  enolato), 2852, 2922  $\nu(\text{CH}$  alif), 1370  $\nu(\text{B}-\text{O})$ , 1040  $\nu(\text{B}-\text{F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 3.95 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.00 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.06 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.16 (s, 1H, CH enolato), 7.65 (t, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>m</sub>'), 8.21 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>o</sub>), 8.33 (m, 2H, H<sub>o</sub>''+H<sub>p</sub>), 8.73 (t, <sup>4</sup>J 1.7, 1H, H<sub>o</sub>').  $\delta_{\text{F}}$  (282.40 MHz, CDCl<sub>3</sub>, trifluorotolueno)/ppm: -140.5.

**D<sub>12</sub>EBF<sub>2</sub>·0.25CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (109)** sólido amarillo (70 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 65.9; H, 7.0 %. C<sub>29</sub>H<sub>37</sub>O<sub>5</sub>BF<sub>2</sub>·0.25CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C, 65.6; H, 7.1.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1722  $\nu(\text{C}-\text{O}$  ester), 1550  $\nu(\text{C}-\text{O}$  dicetonato), 1604  $\nu(\text{C}=\text{C}$  aro), 1505  $\nu(\text{C}=\text{C}$  enolato), 2850, 2922  $\nu(\text{CH}$  alif), 1369  $\nu(\text{B}-\text{O})$ , 1040  $\nu(\text{B}-\text{F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.5, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.84 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.00 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.10 (t, <sup>3</sup>J 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.04 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.16 (s, 1H, CH enolato), 7.65 (t, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>m</sub>'), 8.19 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>o</sub>), 8.35 (m, 2H, H<sub>o</sub>''+H<sub>p</sub>), 8.73 (t, <sup>4</sup>J 1.7, 1H, H<sub>o</sub>').  $\delta_{\text{F}}$  (282.40 MHz, CDCl<sub>3</sub>, trifluorotolueno)/ppm: -140.5.

**D<sub>14</sub>EBF<sub>2</sub>·0.15CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (110)** sólido amarillo (69 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 67.7; H, 7.4 %. C<sub>31</sub>H<sub>41</sub>O<sub>5</sub>BF<sub>2</sub>·0.15CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C, 67.4; H, 7.5.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1720  $\nu(\text{C-O ester})$ , 1548  $\nu(\text{C-O dicetonato})$ , 1605  $\nu(\text{C=C aro})$ , 1505  $\nu(\text{C=C enolato})$ , 2850, 2920  $\nu(\text{CH alif})$ , 1368  $\nu(\text{B-O})$ , 1037  $\nu(\text{B-F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.5, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.84 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.00 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.10 (t, <sup>3</sup>J 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.04 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.16 (s, 1H, CH enolato), 7.65 (t, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>m</sub>'), 8.19 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>o</sub>), 8.33 (m, 2H, H<sub>o</sub>''+H<sub>p</sub>), 8.73 (t, <sup>4</sup>J 1.8, 1H, H<sub>o</sub>').  $\delta_{\text{F}}$  (282.40 MHz, CDCl<sub>3</sub>, trifluorotolueno)/ppm: -140.5.

**D<sub>16</sub>EBF<sub>2</sub>·0.15CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (111)** sólido amarillo (73 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 68.3; H, 7.6 %. C<sub>33</sub>H<sub>45</sub>O<sub>5</sub>BF<sub>2</sub>·0.15CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> requiere C, 68.3; H, 7.8.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1720  $\nu(\text{C-O ester})$ , 1548  $\nu(\text{C-O dicetonato})$ , 1605  $\nu(\text{C=C aro})$ , 1505  $\nu(\text{C=C enolato})$ , 2850, 2920  $\nu(\text{CH alif})$ , 1368  $\nu(\text{B-O})$ , 1038  $\nu(\text{B-F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.4, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.84 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.00 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.10 (t, <sup>3</sup>J 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.04 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.16 (s, 1H, CH enolato), 7.65 (t, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>m</sub>'), 8.19 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>o</sub>), 8.33 (m, 2H, H<sub>o</sub>''+H<sub>p</sub>), 8.73 (t, <sup>4</sup>J 1.7, 1H, H<sub>o</sub>').  $\delta_{\text{F}}$  (282.40 MHz, CDCl<sub>3</sub>, trifluorotolueno)/ppm: -140.6.

**D<sub>18</sub>EBF<sub>2</sub> (112)** sólido amarillo (65 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 69.8; H, 8.0 %. C<sub>35</sub>H<sub>49</sub>O<sub>5</sub>BF<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>0.1</sub> requiere C, 69.4; H, 8.2.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1720  $\nu(\text{C-O ester})$ , 1549  $\nu(\text{C-O dicetonato})$ , 1604  $\nu(\text{C=C aro})$ , 1506  $\nu(\text{C=C enolato})$ , 2849, 2919  $\nu(\text{CH alif})$ , 1367  $\nu(\text{B-O})$ , 1039  $\nu(\text{B-F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.88 (t, <sup>3</sup>J 6.5, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (m, 30H, CH<sub>2</sub>), 1.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.00 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.10 (t, <sup>3</sup>J 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.04 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.16 (s, 1H, CH enolato), 7.65 (t, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>m</sub>'), 8.19 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>o</sub>), 8.33 (m, 2H, H<sub>o</sub>''+H<sub>p</sub>), 8.73 (t, <sup>4</sup>J 1.8, 1H, H<sub>o</sub>').  $\delta_{\text{F}}$  (282.40 MHz, CDCl<sub>3</sub>, trifluorotolueno)/ppm: -140.5.

### Preparación y caracterización de los compuestos del tipo D<sub>n</sub>ABF<sub>2</sub>; (n = 12-18)

Se añaden 5 mmol de HBF<sub>4</sub>·Et<sub>2</sub>O a una disolución de 70 mL de diclorometano del correspondiente D<sub>n</sub>A. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 48 h, periodo tras el que se lava con agua (3 x 150 mL) y se seca con MgSO<sub>4</sub> anhidro. Tras la evaporación

## Capítulo 8

---

del disolvente, el sólido obtenido se recristaliza en una mezcla THF/hexano. El sólido amarillo final se filtra, se lava con n-hexano y se seca a vacío.

**D<sub>12</sub>ABF<sub>2</sub>·0.4H<sub>2</sub>O (113)** sólido amarillo (59 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 66.2; H, 6.8 %. C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>O<sub>5</sub>BF<sub>2</sub>·0.4H<sub>2</sub>O requiere C, 66.3; H, 7.1.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1692  $\nu(\text{C-O ácido})$ , 1550  $\nu(\text{C-O dicetonato})$ , 1505  $\nu(\text{C=C enolato})$ , 1604  $\nu(\text{C=C aro})$ , 2851, 2923  $\nu(\text{CH alif})$ , 1367  $\nu(\text{B-O})$ , 1041  $\nu(\text{B-F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.3, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (m, 18H, CH<sub>2</sub>), 1.84 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.22 (t, <sup>3</sup>J 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.21 (d, <sup>3</sup>J 9.1, 2H, H<sub>m</sub>), 7.81 (m, 2H, CH enol + H<sub>m</sub>'), 8.38 (d, <sup>3</sup>J 8.1, 1H, H<sub>o</sub>''), 8.44 (d, <sup>3</sup>J 9.1, 2H, H<sub>o</sub>), 8.58 (d, <sup>3</sup>J 8.1, 2H, H<sub>p</sub>), 8.86 (t, <sup>4</sup>J 1.8, 1H, H<sub>o</sub>').  $\delta_{\text{F}}$  (282.40 MHz, CDCl<sub>3</sub>, trifluorotolueno)/ppm: -140.9.

**D<sub>14</sub>ABF<sub>2</sub>·0.4H<sub>2</sub>O (114)** sólido amarillo (56 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 67.2; H, 7.3 %. C<sub>30</sub>H<sub>39</sub>O<sub>5</sub>BF<sub>2</sub>·0.4H<sub>2</sub>O requiere C, 67.3; H, 7.5.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1690  $\nu(\text{C-O ácido})$ , 1558  $\nu(\text{C-O dicetonato})$ , 1505  $\nu(\text{C=C enolato})$ , 1605  $\nu(\text{C=C aro})$ , 2850, 2921  $\nu(\text{CH alif})$ , 1368  $\nu(\text{B-O})$ , 1042  $\nu(\text{B-F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.5, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (m, 22H, CH<sub>2</sub>), 1.84 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.22 (t, <sup>3</sup>J 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.21 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>m</sub>), 7.81 (m, 2H, CH enol + H<sub>m</sub>'), 8.38 (d, <sup>3</sup>J 8.3, 1H, H<sub>o</sub>''), 8.44 (d, <sup>3</sup>J 9.0, 2H, H<sub>o</sub>), 8.58 (d, <sup>3</sup>J 8.3, 2H, H<sub>p</sub>), 8.86 (s, 1H, H<sub>o</sub>').  $\delta_{\text{F}}$  (282.40 MHz, CDCl<sub>3</sub>, trifluorotolueno)/ppm: -140.8.

**D<sub>16</sub>ABF<sub>2</sub>·0.6H<sub>2</sub>O (115)** sólido amarillo (50 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 67.4; H, 7.6 %. C<sub>32</sub>H<sub>43</sub>O<sub>5</sub>BF<sub>2</sub>·0.6H<sub>2</sub>O requiere C, 67.7; H, 7.8.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1692  $\nu(\text{C-O ácido})$ , 1557  $\nu(\text{C-O dicetonato})$ , 1508  $\nu(\text{C=C enolato})$ , 1606  $\nu(\text{C=C aro})$ , 2850, 2920  $\nu(\text{CH alif})$ , 1371  $\nu(\text{B-O})$ , 1043  $\nu(\text{B-F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, Me<sub>4</sub>Si)/ppm: 0.87 (t, <sup>3</sup>J 6.3, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 26H, CH<sub>2</sub>), 1.84 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.22 (t, <sup>3</sup>J 6.5, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.21 (d, <sup>3</sup>J 8.9, 2H, H<sub>m</sub>), 7.81 (m, 2H, CH enol + H<sub>m</sub>'), 8.38 (d, <sup>3</sup>J 8.2, 1H, H<sub>o</sub>''), 8.44 (d, <sup>3</sup>J 8.9, 2H, H<sub>o</sub>), 8.58 (d, <sup>3</sup>J 8.2, 2H, H<sub>p</sub>), 8.86 (s, 1H, H<sub>o</sub>').  $\delta_{\text{F}}$  (282.40 MHz, CDCl<sub>3</sub>, trifluorotolueno)/ppm: -140.9.

**D<sub>18</sub>ABF<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (116)** sólido amarillo (49 %). Análisis elemental: Encontrado: C, 67.4; H, 7.7 %. C<sub>34</sub>H<sub>47</sub>O<sub>5</sub>BF<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O requiere C, 67.8; H, 8.2.  $\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{cm}^{-1}$ : 1690  $\nu(\text{C-O ácido})$ , 1556  $\nu(\text{C-O dicetonato})$ , 1508  $\nu(\text{C=C enolato})$ , 1606  $\nu(\text{C=C aro})$ , 2851, 2920  $\nu(\text{CH alif})$ ,

1373  $\nu(\text{B-O})$ , 1043  $\nu(\text{B-F})$ .  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.87 (t,  $^3J$  6.3, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.29 (m, 30H,  $\text{CH}_2$ ), 1.84 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.22 (t,  $^3J$  6.5, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.22 (d,  $^3J$  9.1, 2H,  $\text{H}_m$ ), 7.81 (m, 2H,  $\text{CH enol} + \text{H}_m$ ), 8.38 (d,  $^3J$  8.1, 1H,  $\text{H}_o''$ ), 8.44 (d,  $^3J$  9.1, 2H,  $\text{H}_o$ ), 8.57 (d,  $^3J$  8.1, 2H,  $\text{H}_p$ ), 8.86 (s, 1H,  $\text{H}_o'$ ).  $\delta_{\text{F}}$  (282.40 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , trifluorotolueno)/ppm: -140.8.

### Preparación y caracterización de los compuestos trietoxisilano funcinalizados del tipo $\text{D}_n\text{NBF}_2$ ; (n = 14, 18)

La funcionalización de los complejos fluorofóricos  $\text{D}_n\text{ABF}_2$  (n=14, 18) con grupos alcoxisilano se llevó a cabo siguiendo el procedimiento sintético descrito a continuación. Bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  se disolvieron 20 mg de  $\text{D}_n\text{ABF}_2$  (n=14, 18) (1 eq), 1.2 eq de 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES 98%,  $\rho = 0.946$ ), 2 eq de trietilamina (TEA 99.5%,  $\rho = 0.726$ ) y 1.2 eq de 1-[bis(dimetilamino)metileno]-1H-1,2,3-triazolo[4,5-b] piridinio hexafluorofosfato de 3-oxido (HATU 97%) en 6 mL de diclorometano seco y la disolución se mantuvo 24 h bajo agitación a temperatura ambiente. Posteriormente la mezcla de reacción se concentró a presión reducida y se purificó mediante cromatografía flash en sílice usando acetato de etilo/ciclohexano (1:1) como fase eluyente, obteniéndose un sólido Amarillo como producto final, que fue caracterizado mediante las técnicas de  $^1\text{H}$ -RMN y ESI-MS.

**$\text{D}_{14}\text{NBF}_2$  (117)** sólido amarillo (30 %).  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.76 (t,  $^3J$  7.8, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Si}$  trietoxisilano), 0.88 (t,  $^3J$  6.7, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24 (m, 33H,  $\text{CH}_2+(\text{CH}_2+\text{CH}_3)$  trietoxisilano), 1.83 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.53 (q,  $^3J$  6.1, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}$  trietoxisilano), 3.71 (q,  $^3J$  6.9, 2H,  $\text{C-CH}_2\text{-C}$ ), 3.85 (q,  $^3J$  7.1, 6H,  $\text{CH}_2\text{-O-Si}$  trietoxisilano), 4.09 (t,  $^3J$  6.5, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.03 (d,  $^3J$  8.9, 2H,  $\text{H}_m$ ), 7.20 (s, 1H,  $\text{CH enol}$ ), 7.63 (t,  $^3J$  7.8, 1H,  $\text{H}_m$ ), 8.09 (d,  $^3J$  7.7, 1H,  $\text{H}_o''$ ), 8.19 (d,  $^3J$  8.9, 2H,  $\text{H}_o$ ), 8.26 (d,  $^3J$  8.6, 1H,  $\text{H}_p$ ), 8.54 (s, 1H,  $\text{H}_o'$ ). MS (ESI, metanol/acetonitrilo,  $m/z$ ): 734  $[\text{M}+2\text{H}^+]$ .

**$\text{D}_{18}\text{NBF}_2$  (118)** sólido amarillo (40 %).  $\delta_{\text{H}}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )/ppm: 0.76 (t,  $^3J$  7.8, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Si}$  trietoxisilano), 0.88 (t,  $^3J$  6.7, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 (m, 41H,  $\text{CH}_2+(\text{CH}_2+\text{CH}_3)$  trietoxisilano), 1.83 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.53 (q,  $^3J$  6.1, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}$  trietoxisilano), 3.73 (q,  $^3J$  7.0, 2H,  $\text{C-CH}_2\text{-C}$ ), 3.85 (q,  $^3J$  7.1, 6H,  $\text{CH}_2\text{-O-Si}$  trietoxisilano), 4.09 (t,  $^3J$  6.5, 2H,

OCH<sub>2</sub>), 7.03 (d, <sup>3</sup>J 8.9, 2H, H<sub>m</sub>), 7.20 (s, 1H, CH enol), 7.63 (t, <sup>3</sup>J 7.8, 1H, H<sub>m</sub>'), 8.09 (d, <sup>3</sup>J 7.7, 1H, H<sub>o</sub>''), 8.19 (d, <sup>3</sup>J 8.9, 2H, H<sub>o</sub>), 8.26 (d, <sup>3</sup>J 8.6, 1H, H<sub>p</sub>), 8.54 (s, 1H, H<sub>o</sub>'). MS (ESI, metanol/acetonitrilo, *m/z*): 788 [M+1H<sup>+</sup>].

### **Síntesis de nanopartículas del tipo “PluS-NPs” (Pluronic Silica NanoParticles) con grados de dopaje de 1, 0.5 y 0.25%.**

Las nanopartículas del tipo “PluS-NPs” con diferente grado de dopaje fueron sintetizadas adaptando procedimientos previamente reportados.<sup>5</sup> El método sintético típico se describe a continuación: En un vial de vidrio de 20 mL 100 mg de Pluronic F127 y los mg necesarios del correspondiente dye trietoxisilano funcionalizado D<sub>n</sub>NBF<sub>2</sub> (n = 14, 18) para conseguir un dopaje del 1, 0.50 o 0.25 % se solubilizaron en 1 mL de diclorometano. El disolvente de la disolución homogénea resultante se evaporó a temperatura ambiente mediante vacío. Se añadieron 68 mg de NaCl al residuo sólido y la mezcla resultante se disolvió a 25°C en 1560 µL de ácido acético 1M con ayuda de agitación magnética. Posteriormente se añadió tetraetilortosilicato (TEOS, 180 µL, 0.8 mmol), seguido de clorotrimetilsilano (TMSCL, 10 µL, 0.08 mmol), tras 180 min de transcurso de reacción. La mezcla se mantuvo bajo agitación toda la noche a 25°C previamente a los tratamientos de diálisis. Los pasos de purificación mediante diálisis se realizaron en agua MQ para una cantidad precisa de disolución de nanopartículas (1500 µL, RC cut off 12kDa, 8h), diluída finalmente con agua MQ a un volumen de 10 mL. La disolución turbia resultante se filtró sucesivamente con filtros de 45 y 0.22 µm hasta dar lugar a una disolución amarilla transparente.

### 8.6. Datos cristalográficos de las estructuras cristalinas resueltas por difracción de rayos X de monocristal

Las tablas 1-9 muestran los datos cristalográficos de los compuestos para los que se ha resuelto su estructura cristalina por difracción de rayos X de monocristal.

Tabla 1 Datos cristalográficos para el compuesto [py<sup>Br</sup>pz<sup>R(18)</sup>]

Fórmula empírica	C <sub>32</sub> H <sub>46</sub> BrN <sub>3</sub> O	
Masa molecular / g mol <sup>-1</sup>	568.63	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	Pc	
Dimensiones de celda unidad (distancia / Å; ángulo/ °)	a = 33.946(3) b = 7.2609(9) c = 6.1650(4)	α = 90 β = 91.524(6) γ = 90
Volumen / Å <sup>3</sup>	1519.0(3)	
Unidades por celda (Z)	2	
Densidad / g cm <sup>-3</sup>	1.243	
R	0.0582	

Tabla 2 Datos cristalográficos del compuesto [Ag(μ-pz<sup>R(1)py</sup>)]<sub>3</sub>

Fórmula empírica	C <sub>49</sub> H <sub>44</sub> N <sub>9</sub> O <sub>4</sub> Ag <sub>3</sub>	
Masa molecular / g mol <sup>-1</sup>	1146.54	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P(-1)	
Dimensiones de celda unidad (distancia / Å; ángulo/ °)	a = 13.0736(6) b = 13.1469(7) c = 15.5797(7)	α = 75.460(4) β = 84.927(4) γ = 60.483(5)
Volumen / Å <sup>3</sup>	2253.64(19)	
Unidades por celda (Z)	2	
Densidad / g cm <sup>-3</sup>	1.690	
R	0.0473	

Tabla 3 Datos cristalográficos del compuesto  $[\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica	$[\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2]$	
Masa molecular / $\text{g mol}^{-1}$	346.38	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$P2_1/n$	
Dimensiones de celda unidad (distancia / Å; ángulo/°)	a = 6.0659(7) b = 15.261(2) c = 19.086(2)	$\alpha = 90$ $\beta = 98.971(2)$ $\gamma = 90$
Volumen / Å <sup>3</sup>	1745.2(4)	
Unidades por celda (Z)	4	
Densidad / $\text{g cm}^{-3}$	1.318	
R	0.0674	

Tabla 4 Datos cristalográficos del compuesto  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})][\text{NO}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica	$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{Ag}_2$	
Masa molecular / $\text{g mol}^{-1}$	1028.50	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$C2/c$	
Dimensiones de celda unidad (distancia / Å; ángulo/°)	a = 19.735(3) b = 14.803(3) c = 14.514(3)	$\beta = 100.734(3)$
Volumen / Å <sup>3</sup>	4165.9(12)	
Unidades por celda (Z)	4	
Densidad / $\text{g cm}^{-3}$	1.640	
R	0.0628	

Tabla 5 Datos cristalográficos del compuesto  $[\text{Ag}(\text{pypz}^{\text{R}(1)\text{py}})][\text{PF}_6]$ 

Fórmula empírica	$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{F}_{12}\text{N}_8\text{O}_2\text{P}_2\text{Ag}_2$	
Masa molecular / $\text{g mol}^{-1}$	1162.42	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$C2/c$	
Dimensiones de celda unidad (distancia / Å; ángulo/ °)	a = 18.704(4) b = 15.064(3) c = 16.789(4)	$\beta = 115.673(3)$
Volumen / Å <sup>3</sup>	4263.6(15)	
Unidades por celda (Z)	4	
Densidad / $\text{g cm}^{-3}$	1.811	
R	0.0740	

 Tabla 6 Datos cristalográficos del compuesto  $[\text{ZnCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(n)\text{py}})]$ 

Fórmula empírica	$[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{OZn}]$	
Masa molecular / $\text{g mol}^{-1}$	464.64	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$P2_1/c$	
Dimensiones de celda unidad (distancia / Å; ángulo/ °)	a = 13.105(3) b = 21.483(5) c = 8.078(2)	$\alpha = 90$ $\beta = 103.413(4)$ $\gamma = 90$
Volumen / Å <sup>3</sup>	2212.1(9)	
Unidades por celda (Z)	4	
Densidad / $\text{g cm}^{-3}$	1.395	
R	0.0822	

Tabla 7 Datos cristalográficos del compuesto  $[\text{PdCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(\text{n})\text{py}})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Fórmula empírica	$[\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{OPd}]$	
Masa molecular / $\text{g mol}^{-1}$	588.58	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$C2/c$	
Dimensiones de celda unidad (distancia / Å; ángulo/°)	a = 11.693(2) b = 13.833(2) c = 28.947(3)	$\alpha = 90$ $\beta = 96.969(3)$ $\gamma = 90$
Volumen / Å <sup>3</sup>	4647.6(7)	
Unidades por celda (Z)	8	
Densidad / $\text{g cm}^{-3}$	1.682	
R	0.0513	

Tabla 8 Datos cristalográficos del compuesto  $[\text{CuCl}_2(\text{pypz}^{\text{R}(14)\text{py}})]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Fórmula empírica	$\text{C}_{68}\text{H}_{88}\text{Cl}_8\text{N}_8\text{O}_2\text{Cu}_2$	
Masa molecular / $\text{g mol}^{-1}$	1460.14	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	$P(-1)$	
Dimensiones de celda unidad (distancia / Å; ángulo/°)	a = 8.893(4) b = 13.438(6) c = 15.790(7)	$\alpha = 81.676(8)$ $\beta = 83.870(9)$ $\gamma = 82.845(9)$
Volumen / Å <sup>3</sup>	1845(2)	
Unidades por celda (Z)	1	
Densidad / $\text{g cm}^{-3}$	1.314	
R	0.0589	

Tabla 9 Datos cristalográficos del compuesto  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{py}^{\text{Br}}\text{pz}^{\text{R}(14)})][\text{NO}_3]$

Fórmula empírica	$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{OBrPd}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{NO}_3$	
Masa molecular / $\text{g mol}^{-1}$	722.02	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P(-1)	
Dimensiones de celda unidad (distancia / Å; ángulo/ °)	a = 12.926(3) b = 13.243(3) c = 23.920(3)	$\alpha = 93.503(2)$ $\beta = 92.763(2)$ $\gamma = 116.757(2)$
R	0.0494	

### 8.7. Referencias

1. G. M. Sheldrick, SHELXL97. *Program for refinement of crystal structure*, Universidad de Göttingen, Alemania, 1997.
2. W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, 1971, **7**, 81.
3. I. B. Berlman, *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*, Academic Press, chapter 7-appendix, 417, 1971.
4. Y. Peng, A.-J. Zhang, M. Dong y Y.-W. Wang, *Chem. Comm.*, 2011, **47**, 4505.
5. M. Montalti, A. Credi; L. Prodi y M. T. Gandolfi. *Handbook of Photochemistry*, Taylor & Francis, Boca Raton, Florida, 2006.
6. L. Petrizza, *Design and characterization of luminescent silica nanoparticles*, Universidad de Bolonia, Italia, 2015.
7. M. C. Torralba, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla y M. R. Torres, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 765.
8. M. C. Torralba, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla y M. R. Torres, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **654**, 150.
9. M. C. Torralba, M. Cano, J. A. Campo, J. V. Heras, E. Pinilla y M. R. Torres, *Inorg. Chem. Comm.*, 2002, **5**, 887.
10. I. Sanchez, M. J. Mayoral, P. Ovejero, J. A. Campo, J. V. Heras, M. Cano y C. Lodeiro, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 2937.
11. I. Sánchez, J. A. Campo, J. V. Heras, M. Cano y E. Oliveira, *Inorg. Chim. Acta*, 2012, **381**, 124.
12. P. Ovejero, E. Asensio, J. V. Heras, J. A. Campo, M. Cano, M. R. Torres, C. Núñez y C. Lodeiro, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 2107.

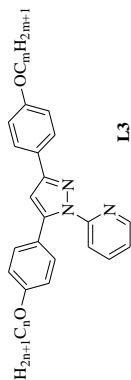
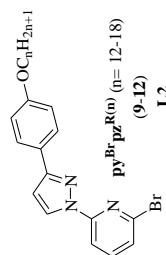
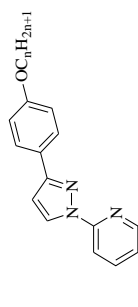
# Anexo



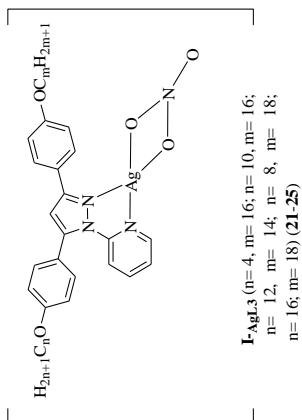
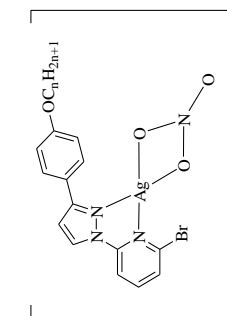
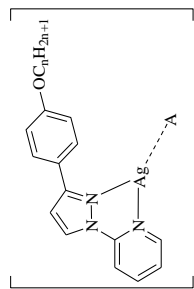
Anexo I. Relación de compuestos descritos en este trabajo

Relación de ligandos y complejos: Capítulo 3

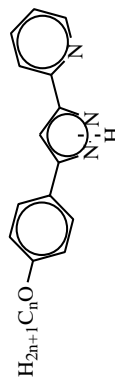
Ligandos



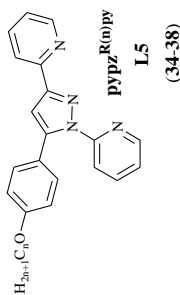
Complejos



Ligandos



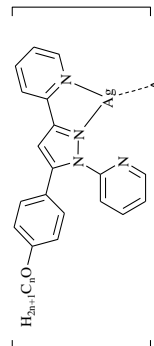
Ligandos



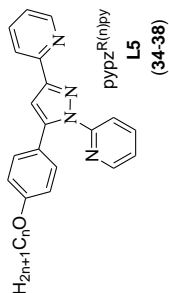
Complejos



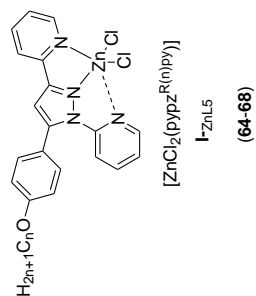
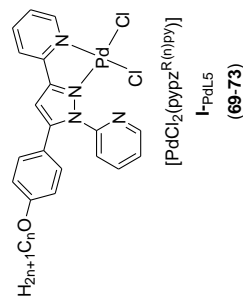
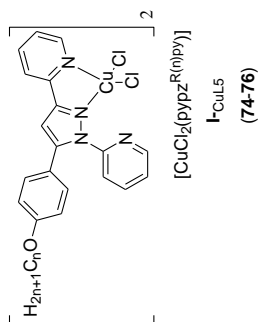
Complejos



Relación de ligandos y complejos: **Capítulo 4**

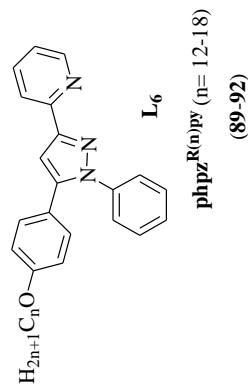
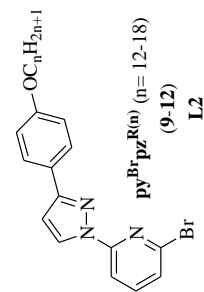
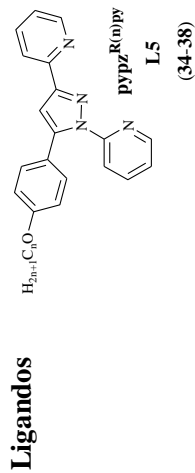


**Ligando**

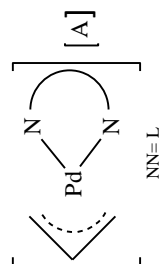


**Complejos**

Relación de ligandos y complejos : **Capítulo 5**



**Ligandos**

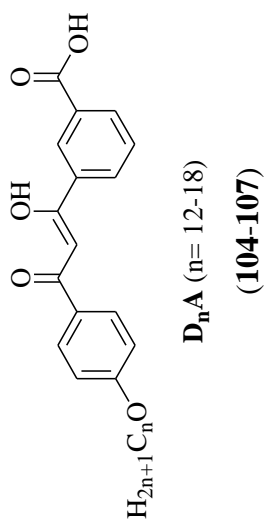
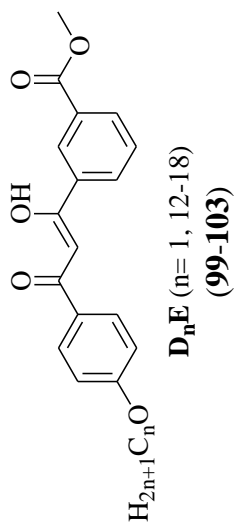


**Complejos**

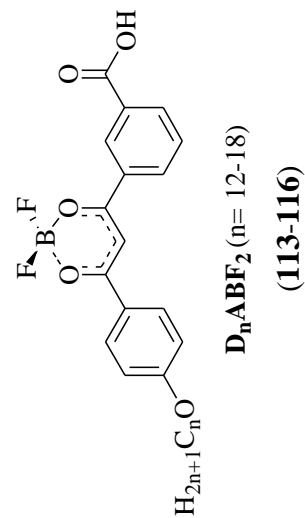
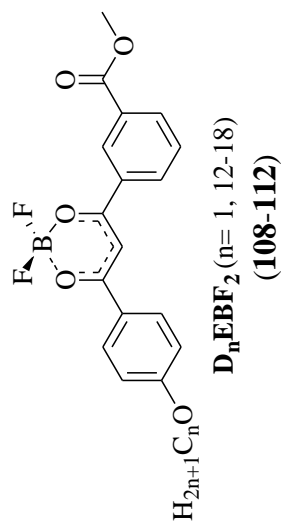
- I-PdAL5** (L= L5; A= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) **(77-80)**
- II-PdAL5** (L= L5; A= NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) **(81)**
- III-PdAL5** (L= L5; A= PTS) **(82)**
- I-PdAL2** (L= L2; A= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) **(83-86)**
- II-PdAL2** (L= L2; A= NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) **(87)**
- III-PdAL2** (L= L2; A= PTS) **(88)**
- I-PdAL6** (L= L6; A= BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) **(93-96)**
- II-PdAL6** (L= L6; A= NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) **(97)**
- III-PdAL6** (L= L6; A= PTS) **(98)**

Relación de ligandos y complejos: **Capítulo 6**

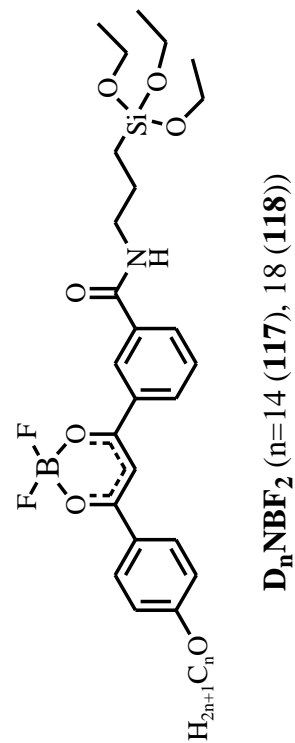
**Ligandos**



**Complejos**



**Complejos trietoxisilano funcionalizados**



## Anexo II. Listado de abreviaturas y símbolos

**LC:** *Liquid crystal* (cristal líquido).

**Cr:** fase sólida.

**I:** líquido isotrópico.

**Sm:** mesofase esméctica.

**T<sub>Cl</sub>:** temperatura de *clearing* (aclaramiento).

**T<sub>F</sub>:** temperatura de fusión.

**1D:** unidimensional.

**2D:** bidimensional.

**3D:** tridimensional.

**sDRX:** *Small angle X Ray-Diffraction* (difracción de rayos X a ángulos bajos).

**DSC:** *Differential Scanning Calorimetry* (calorimetría diferencial de barrido).

**IR:** Infrarrojo.

**MOP:** Microscopía óptica de luz polarizada.

**RMN:** resonancia magnética nuclear.

**UV-Vis:** ultravioleta - visible.

**J:** Constante de acoplamiento.

**δ:** desplazamiento químico, deformación.

**ν:** frecuencia, tensión.

**Φ:** Rendimiento cuántico de fluorescencia.

**S:** solvente.

**THF:** tetrahidrofurano.

**DMSO:** dimetilsulfóxido.

**PTS:** p-toluensulfonato,  $\text{CH}_3\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ .

**pypz<sup>R(n)</sup>:** 1-(piridin-2-il)pirazol sustituido en posición 3 por un grupo alquioxifenil.

**py<sup>Br</sup>pz<sup>R(n)</sup>:** 1-(6-bromo-piridin-2-il)pirazol sustituido en posición 3 por un grupo alquioxifenil.

**pypz<sup>R(n)R(m)</sup>:** 1-(piridin-2-il)pirazol sustituido en posición 3 y 5 por dos grupos alquioxifenil de diferente longitud de cadena.

**Hpz<sup>R(n)py</sup>:** 1*H*-pirazol sustituido en posición 3 por un grupo alquioxifenil y en posición 5 por un grupo piridilo.

**μ-pz<sup>R(n)py</sup>:** pirazolato sustituido en posición 3 por un grupo alquioxifenil y en posición 5 por un grupo piridilo.

**pypz<sup>R(n)py</sup>:** 1-(piridin-2-il)pirazol sustituido en posición 3 por un grupo piridilo y en posición 5 por un grupo alquioxifenil.

**phpz<sup>R(n)py</sup>:** 1-(1-fenil)pirazol sustituido en posición 3 por un grupo piridilo y en posición 5 por un grupo alquioxifenil

**BODIPY:** *borondifluoride-dipyromethene* (difluoruro de boro dipirrometeno).

**D<sub>n</sub>E:** ligando 1,3-difenil-β-dicetona portador de grupos éster (COOMe) y grupos alquiloxi (n= 1, 12-18) en los anillos fenilo.

**D<sub>n</sub>A:** ligando 1,3-difenil-β-dicetona portador de grupos ácido (COOH) y grupos alquiloxi de cadenas extensas (n= 12-18) en los anillos fenilo.

**D<sub>n</sub>EBF<sub>2</sub>:** Complejo con BF<sub>2</sub> de D<sub>n</sub>E.

**D<sub>n</sub>ABF<sub>2</sub>:** Complejo con BF<sub>2</sub> de D<sub>n</sub>A.

**D<sub>n</sub>NBF<sub>2</sub>:** Dyes del tipo 1,3-difenil-β-dicetonato de BF<sub>2</sub> con funcionalización alcóxido y portadores de cadenas extensas (n= 12-18).

**APTES:** (3-aminopropil)triétoxisilano.

**HATU:** 1-[bis(dimetilamino)metileno]-1*H*-1,2,3-triazolo[4,5-*b*] piridinio hexafluorofosfato de 3-óxido.

**TEOS:** tetraetoxisilano.

**TMOS:** tetrametoxisilano.

**TMSCl:** cloruro de trimetilsililo.

**NP:** nanopartícula.

**DDSiNPs:** *Dye Doped Silica Nanoparticles* (nanopartículas de sílice dopadas con dyes).

**PluSNPs:** *Pluronic Silica NanoParticles* (nanopartículas de sílice de tipo Pluronic).



Tesis doctoral  
**Lorena Soria Marina**

**DISEÑO DE MATERIALES MOLECULARES  
FUNCIONALES. METALOMESÓGENOS LUMINISCENTES  
BASADOS EN LIGANDOS PIRIDILPIRAZOL.  
NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE LUMINISCENTES.**

Dirigida por: Dra. Dña. Mercedes Cano Esquivel



Universidad Complutense de Madrid  
Facultad de Ciencias Químicas  
Departamento de Química Inorgánica I

**Madrid, 2017**