

Sonia Moreno Blázquez

Preparación y Propiedades
Fotofísicas de Complejos de
Platino(II) con ligandos dadores
-N,C,N y -N,N

Director/es

Oliván Escó, Montserrat
Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

PREPARACIÓN Y PROPIEDADES FOTOFÍSICAS
DE COMPLEJOS DE PLATINO(II) CON LIGANDOS
DADORES
-N,C,N Y -N,N

Autor

Sonia Moreno Blázquez

Director/es

Oliván Escó, Montserrat
Esteruelas Rodrigo, Miguel Ángel

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Química Inorgánica

2025



**Universidad
Zaragoza**

Universidad de Zaragoza
Departamento de Química Inorgánica

TESIS DOCTORAL

**Preparación y Propiedades Fotofísicas de
Complejos de Platino(II) con ligandos dadores
-N,C,N y -N,N**

Sonia Moreno Blázquez

Dirigida por:

Prof. Dr. Miguel Ángel Esteruelas Rodrigo

Dra. Montserrat Oliván Esco

Zaragoza, 2025

Miguel Ángel Esteruelas Rodrigo, Profesor de Investigación de Organismo Público de Investigación (Consejo Superior de Investigaciones Científicas) en el Instituto Universitario de Investigación mixto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH)

y

Montserrat Oliván Esco, Científica Titular de Organismo Público de Investigación (Consejo Superior de Investigaciones Científicas) en el Instituto Universitario de Investigación mixto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH)

HACEN CONSTAR:

que la presente memoria titulada: “*Preparación y Propiedades Fotofísicas de Complejos de Platino(II) con ligandos dadores-N,C,N y -N,N*” ha sido desarrollada en el departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, y AUTORIZAN su presentación para que sea calificada como tesis doctoral.

Zaragoza, 31 de marzo de 2025

Fdo. Prof. Dr. Miguel A. Esteruelas

Fdo. Dra. Montserrat Oliván

El trabajo expuesto en esta memoria ha dado lugar a las siguientes publicaciones y patentes:

- *Organic Electroluminescent Materials and Devices*. Jui-Yi Tsai, Alexey Borisovich Dyatkin, Morgan C. Macinnis, Pierre-Luc T. Boudreault, Geza Szigethy, Veronica Conejo, Miguel A. Esteruelas, Montserrat Oliván, Sonia Moreno and Enrique Oñate. US. 2022/259242 A1 (fecha publicación 18-agosto-2022; fecha de prioridad: 4-febrero-2021)
- *Competition between N,C,N-Pincer and N,N-Chelate Ligands in Platinum(II)*. Miguel A. Esteruelas, Sonia Moreno-Blázquez, Montserrat Oliván and Enrique Oñate. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 10152-10170.
- *N,C,N-Pincers in Platinum Bimetallic Complexes: Influence of the Pincer and Bridging Ligands on the Metal–Metal Bond and the Photophysical Properties*. Miguel A. Esteruelas, Sonia Moreno-Blázquez, Montserrat Oliván and Enrique Oñate. *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 14482-14494.

Agradecimientos

Agradezco a Universal Display Corporation (UDC) la financiación de mi contratación como personal investigador en el grupo Organometálicos y Catálisis de la Universidad de Zaragoza. Este contrato me ha permitido realizar la presente tesis doctoral.

Agradezco a la Universidad de Zaragoza y al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por poner a mi alcance los medios necesarios para realizar esta tesis doctoral.

Además, agradezco la financiación obtenida a través de los siguientes proyectos de investigación de ámbito autonómico y nacional:

- Diputación General de Aragón: E06_20R, E06_23R y LMP23_21.
- Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades: CTQ2017-82935-P, PID2020-115286GB-I00, RED2018-102387-T y RED2022-134287-T.

*A mi yaya,
Por remar junto a mí aun con el cierzo en contra.
Tu amor es el regalo más precioso que he recibido.*

Resumen

Este estudio describe la preparación, caracterización y propiedades fotofísicas de complejos de platino(II) con ligandos dadores $-N,C,N$ y $-N,N$. La sustitución del ligando cloruro, por un grupo hidróxido, en los complejos $\text{PtCl}\{\kappa^3-N,C,N\text{-[pincer]}\}$ genera los derivados $\text{Pt(OH)}\{\kappa^3-N,C,N\text{-[pincer]}\}$, que permiten utilizar pro-ligandos N-NH y pro-metaloligandos $[\text{Pt}\{\kappa^3-N,C,N\text{-[pincer]}\}\{\kappa^l-N\text{-[N-NH]}\}]^{n+}$ ($n = 1, 0$) para construir derivados mononucleares $\text{Pt}\{\kappa^3-N,C,N\text{-[pincer]}\}\{\kappa^l-N\text{-[N-N]}\}$ y compuestos dinucleares $[\{\text{Pt}\{\kappa^3-N,C,N\text{-[pincer]}\}\}_2(\mu-N-N)]^{n+}$ ($n = 1, 0$). Las propiedades fotofísicas de dichos emisores son función del ligando pincer. Los complejos mononucleares, estabilizados por un ligando pincer del tipo 2,6-bis(2-piridil)fenilo, con un grupo 3-(2-piridil)pirazolato coordinado κ^1-N^1 son emisores fosforescentes verdes, que experimentan autoquencheo debido a la elevada tendencia de sus moléculas a asociarse. Las propiedades fotofísicas de los emisores dinucleares dependen de la separación entre los metales; aunque no existe una correlación clara entre ambas. La comparación de las estructuras analizadas mediante difracción de rayos X indica que la separación entre los metales está subordinada al ligando pincer y al grupo puente. La sal bimetálica que coordina el ligando pincer 2,6-bis(2-piridil)-3,5-dimetilfenilo y el grupo puente 7-azaindolato presenta una distancia platino-platino de 3.0515(4) Å y es un emisor rojo. El pincer 2,6-bis(2-piridiloxi)fenilo aumenta la separación hasta 3.2689(9) Å, pero el complejo no emite. Por su parte, el compuesto bimetálico molecular con el ligando pincer 2,6-bis(2-piridil)-3,5-dimetilfenilo y el grupo puente indolo[2,3-*b*]indolato tiene una separación entre los metales de 3.2949(2) Å, y es un emisor dual, en estado sólido, con emisiones en el rojo y el NIR.

Summary

This study describes the preparation, characterization and photophysical properties of platinum(II) complexes with *N,C,N*- and *N,N*-donor ligands. The substitution of the chloride ligand by a hydroxide group in the $\text{PtCl}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-[pincer]}\}$ complexes generates the $\text{Pt(OH)}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-[pincer]}\}$ derivatives, which allow the use of *N*-NH pro-ligands and pro-metalloligands $[\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-[pincer]}\}\{\kappa^l\text{-}N\text{-[N-NH]}\}]^{n+}$ ($n = 1, 0$) to construct mononuclear derivatives $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-[pincer]}\}\{\kappa^l\text{-}N\text{-[N-N]}\}$ and dinuclear compounds $[\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-[pincer]}\}]_2(\mu\text{-N-N})^{n+}$ ($n = 1, 0$). The photophysical properties of these emitters depend on the pincer ligand. Mononuclear complexes stabilized by a 2,6-bis(2-pyridyl)phenyl pincer ligand with a $\kappa^l\text{-N}^1$ coordinated 3-(2-pyridyl)pyrazolate group are green phosphorescent emitters that experience auto-quenching due to the high tendency of their molecules to associate. The photophysical properties of dinuclear emitters depend on the separation between the metals; although there is no clear correlation between both. Comparison of the structures analyzed by X-ray diffraction indicates that the separation between the metals is subordinated to the pincer ligand and the bridging group. The bimetallic salt that coordinates the 2,6-bis(2-pyridyl)-3,5-dimethylphenyl pincer ligand and the 7-azaindolate bridging group has a Pt-Pt distance of 3.0515(4) Å and is a red emitter. The pincer 2,6-bis(2-pyridyloxy)phenyl increases the separation up to 3.2689(9) Å, but the complex does not emit. On the other hand, the molecular bimetallic compound with the pincer ligand 2,6-bis(2-pyridyl)-3,5-dimethylphenyl and the bridging group indolo[2,3-*b*]indolate has a separation between the metals of 3.2949(2) Å, and is a dual emitter, in the solid state, with emissions in the red and the NIR.

Abreviaturas	I
1. Introducción	
1.1. Iones d^4 : Complejos fosforescentes de osmio(IV)	1
1.2. Iones d^6 : Complejos fosforescentes de osmio(II), iridio(III) y platino(IV)	2
1.2.1. Emisores de osmio(II)	3
1.2.2. Emisores de iridio(III)	4
1.2.3. Emisores de platino(IV)	5
1.3. Iones d^8 : Complejos fosforescentes de platino(II)	6
1.4. Tipos y preparación de complejos fosforescentes de platino(II)	10
1.4.1. Complejos con cuatro ligandos monodentados	10
1.4.2. Complejos con ligandos bidentados	12
1.4.2.1. <i>Complejos con ligandos bidentados dadores de 3e</i>	12
1.4.2.2. <i>Complejos con ligandos bidentados dadores de 4e</i>	14
1.4.3. Complejos con un ligando tridentado	15
1.4.3.1. <i>Complejos con un ligando tridentado dador de 4e</i>	15
1.4.3.2. <i>Complejos con un ligando tridentado dador de 5e</i>	18
1.4.3.3. <i>Complejos con un ligando tridentado dador de 6e</i>	19
1.4.4. Complejos con un ligando tetradentado	19
1.5. Objetivos	21
1.6. Estructura de la Memoria	22
2. Discusión de Resultados	
2.1. Capítulo 1: Competición entre Ligandos Pincer- N,C,N y Quelato- N,N	
2.1.1 Introducción	25
2.1.2. Preparación de precursores hidróxido de platino(II)	29
2.1.3. Ligandos 2,6-bis(2-piridil)arilo frente a aniones 3-(2-piridil)pirazolato	31
2.1.4. 2,6-Bis(2-piridiloxi)fenilo frente a 3-(2-piridil)pirazolatos	40
2.1.5. Relevancia del átomo N^1 de la unidad pirazolato en la coordinación quelato de los ligandos 3-(2-piridil)pirazolato: Reacciones con 2-(2-piridil)-3,5-bis(trifluorometil)pirrol	43
2.1.6. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los complejos 7-10 y 16-18	47

2.1.7. Conclusiones	58
2.2. Capítulo 2: Influencia de los Ligandos Pincer- <i>N,C,N</i> en el Enlace Platino– Platino y las Propiedades Fotofísicas de Complejos Bimetálicos	
2.2.1. Introducción	61
2.2.2. Preparación y caracterización estructural de complejos $[\{\text{Pt}[\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}(\text{pincer})]\}_2(\mu\text{-}N\text{-}N)]^{n+}$ ($n = 1, 0$)	65
2.2.3. Espectros de absorción, orbitales frontera y propiedades electroquímicas	72
2.2.4. Propiedades emisivas	78
2.2.5. Conclusiones	86
3. Conclusiones generales	89
4. Parte experimental	
4.1. Análisis, técnicas instrumentales y equipos	91
4.2. Materiales y métodos	93
4.3. Análisis de rayos X	93
4.4. Cálculos computacionales	94
4.5. Determinación de las constantes de equilibrio entre los isómeros de los complejos 11 y 12	95
4.6. Determinación de las constantes de velocidad de los procesos de conversión entre los isómeros de los complejos 11 y 12	95
4.7. Síntesis y caracterización de nuevos compuestos	96
Preparación de $\text{Pt}(\text{OH})\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{H}_3\text{-py}]\}$ (4)	96
Preparación de $\text{Pt}(\text{OH})\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{HMe}_2\text{-py}]\}$ (5)	96
Preparación de $\text{Pt}(\text{OH})\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-O-C}_6\text{H}_3\text{-O-py}]\}$ (6)	97
Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{H}_3\text{-py}]\}\{\kappa^1\text{-}N^1\text{-}[\text{Hpz-py}]\}$ (7)	98
Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{H}_3\text{-py}]\}\{\kappa^1\text{-}N^1\text{-}[\text{Mepz-py}]\}$ (8)	99
Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{HMe}_2\text{-py}]\}\{\kappa^1\text{-}N^1\text{-}[\text{Hpz-py}]\}$ (9)	100
Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{HMe}_2\text{-py}]\}\{\kappa^1\text{-}N^1\text{-}[\text{Mepz-py}]\}$ (10)	101
Reacción de 4 con 3-(2-piridil)-5-(trifluorometil)pirazol: Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{H}_3\text{-py}]\}\{\kappa^1\text{-}N^1\text{-}[\text{CF}_3\text{pz-py}]\}$ (11a) y $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{H}_3\text{-py}]\}\{\kappa^1\text{-}N^2\text{-}[\text{CF}_3\text{pz-py}]\}$ (11b)	101

Reacción de 5 con 3-(2-piridil)-5-(trifluorometil)pirazol: Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{HMe}_2\text{-py}]\}\{\kappa^1\text{-}N^1\text{-}[\text{CF}_3\text{pz-py}]\}$ (12a) y $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{HMe}_2\text{-py}]\}\{\kappa^1\text{-}N^2\text{-}[\text{CF}_3\text{pz-py}]\}$ (12b)	103
Reacción de 6 con 3-(2-piridil)pirazol: Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{pyO-C}_6\text{H}_3\text{-Opy}]\}\{\kappa^1\text{-}N^1\text{-}[\text{Hpz-py}]\}$ (13a) y $\text{Pt}\{\kappa^2\text{-}N,C\text{-}[\text{pyO-C}_6\text{H}_3(\text{Opy})]\}\{\kappa^2\text{-}N,N\text{-}[\text{Hpz-py}]\}$ (13c)	105
Reacción de 6 con 3-(2-piridil)-5-(metil)pirazol: Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{pyO-C}_6\text{H}_3\text{-Opy}]\}\{\kappa^1\text{-}N^1\text{-}[\text{Mepz-py}]\}$ (14a) y $\text{Pt}\{\kappa^2\text{-}N,C\text{-}[\text{pyO-C}_6\text{H}_3(\text{Opy})]\}\{\kappa^2\text{-}N,N\text{-}[\text{Mepz-py}]\}$ (14c)	106
Reacción de 6 con 3-(2-piridil)-5-(trifluorometil)pirazol: Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{pyO-C}_6\text{H}_3\text{-Opy}]\}\{\kappa^1\text{-}N^1\text{-}[\text{CF}_3\text{pz-py}]\}$ (15a), $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{pyO-C}_6\text{H}_3\text{-Opy}]\}\{\kappa^1\text{-}N^2\text{-}[\text{CF}_3\text{pz-py}]\}$ (15b) y $\text{Pt}\{\kappa^2\text{-}N,C\text{-}[\text{pyO-C}_6\text{H}_3(\text{Opy})]\}\{\kappa^2\text{-}N,N\text{-}[\text{CF}_3\text{pz-py}]\}$ (15c)	108
Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{H}_3\text{-py}]\}\{\kappa^1\text{-}N^1\text{-}[(\text{CF}_3)_2\text{C}_4(\text{py})\text{HN}]\}$ (16)	110
Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{HMe}_2\text{-py}]\}\{\kappa^1\text{-}N^1\text{-}[(\text{CF}_3)_2\text{C}_4(\text{py})\text{HN}]\}$ (17)	111
Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{pyO-C}_6\text{H}_3\text{-Opy}]\}\{\kappa^1\text{-}N^1\text{-}[(\text{CF}_3)_2\text{C}_4(\text{py})\text{HN}]\}$ (18)	112
Preparación de $[\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{HMe}_2\text{-py}]\}\{\kappa^1\text{-}N\text{-}[\text{Haz}]\}]\text{BF}_4$ (19)	113
Preparación de $[\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{HMe}_2\text{-py}]\}\{\kappa^1\text{-}N\text{-}[\text{Haz}]\}]\text{SbF}_6$ (19')	114
Preparación de $[\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-O-C}_6\text{H}_3\text{-O-py}]\}\{\kappa^1\text{-}N\text{-}[\text{Haz}]\}]\text{BF}_4$ (20)	115
Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^1\text{-}N\text{-}[\text{Hii}]\}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{HMe}_2\text{-py}]\}$ (21)	116
Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^1\text{-}N\text{-}[\text{Hii}]\}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-O-C}_6\text{H}_3\text{-O-py}]\}$ (22)	117
Preparación de $[\{\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}(\text{py-C}_6\text{HMe}_2\text{-py})\}\}_2\{\mu\text{-}N,N\text{-}[\text{az}]\}]\text{BF}_4$ (23)	118
Preparación de $[\{\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}(\text{py-O-C}_6\text{H}_3\text{-O-py})\}\}_2\{\mu\text{-}N,N\text{-}[\text{az}]\}]\text{BF}_4$ (24)	119
Preparación de $\{\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}(\text{py-C}_6\text{HMe}_2\text{-py})\}\}_2\{\mu\text{-}N,N\text{-}[\text{ii}]\}$ (25)	120
5. Bibliografía	121

Anexo I

Espectros de RMN de los compuestos 4-18	A1
Análisis del equilibrio y análisis cinético del complejo 12	A27
Espectros de absorción de UV-vis de los complejos 7-10 y 16-18 (observados y calculados)	A29
Composición de las principales transiciones de los espectros de UV-vis calculados para los complejos 7-10 y 16-18	A31
Análisis teórico de orbitales moleculares de los complejos 7-10 y 16-18	A35
Voltamogramas cíclicos de los compuestos 7-10 y 16-18	A49
Estudios fotofísicos de los compuestos 1, 2, 7-10 y 16-18	A53
Geometrías optimizadas de los estados S_0 y T_1 de los complejos 7-10 y S_0 , T_1 , y T_2 de los complejos 16-18	A124
Distribución de la densidad de espín para los estados triplete optimizados de los complejos 7-10 y 16-18	A125

Anexo II

Espectros de RMN de los compuestos 19-25	A127
Espectros de FT-IR de los compuestos 19-25	A137
Espectros de absorción de UV-vis de los complejos 19-25 (observados y calculados)	A142
Composición de las principales transiciones de los espectros de UV-vis calculados para los complejos 19-25	A144
Análisis teórico de orbitales moleculares de los complejos 19-25	A148
Voltamogramas cíclicos de los complejos 19-25	A162
Estudios fotofísicos de los compuestos 19, 20, 21, 23 y 25	A164
Distribución de la densidad de espín para los estados triplete optimizados de los complejos 19-22	A194
Estructura optimizada del estado singlete S_0' del complejo 23	A194

Abreviaturas

Å	Ångstrom, 10^{-10} m
AIM	Teoría de átomos en moléculas / <i>Atoms in Molecules</i>
APT	Técnica espectroscópica de RMN de ^{13}C / <i>Attached Proton Test</i>
ATR	Técnica espectroscópica de IR de reflexión total atenuada / <i>Attenuated Total Reflection</i>
b	Ligando bidentado
COSY	Espectroscopía de correlación homonuclear ^1H - ^1H a un enlace / <i>Correlations Spectroscopy</i>
d	Intensidad débil (IR); Doblete (RMN)
dd	Doblete de dobletes (RMN)
ddd	Doblete de doblete de dobletes (RMN)
dt	Doblete de tripletes (RMN)
δ	Desplazamiento químico (RMN)
DFT	Teoría del funcional de densidad / <i>Density Functional Theory</i>
ε	Coefficiente de extinción molar
ΔG	Variación de energía libre de Gibbs
ΔH	Variación de entalpía
ΔS	Variación de entropía
η	Indicador de la hapticidad de un ligando, es decir, del número de átomos contiguos implicados en el enlace de un ligando con un metal
f	Intensidad fuerte (IR)
f	Fuerza del oscilador
HLG	Diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO / <i>HOMO-LUMO gap</i>
HMBC	Espectroscopía de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C a dos o más enlaces / <i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía / <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HRMS	Espectroscopía de masas de alta resolución / <i>High-Resolution Mass Spectrometry</i>
HSQC	Espectroscopía de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C a un enlace / <i>Heteronuclear Single Quantum Correlation</i>

IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento (RMN)
LC	centrado en el ligando / <i>ligand centered</i>
LMCT	transferencia de carga ligando-metal / <i>Ligand-to-Metal Charge Transfer</i>
LUMO	Orbital molecular no ocupado de menor energía / <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
m	Ligando monodentado; Intensidad media (IR); Multiplete (RMN)
m/z	Relación masa-carga
<i>mer</i>	Meridional
MMLCT	Transferencia de carga metal-metal-ligando / <i>Metal-metal-to-Ligand Charge Transfer</i>
MLCT	Transferencia de carga metal-ligando / <i>Metal-to-Ligand Charge Transfer</i>
NIR	Infrarrojo cercano / <i>Near infrared</i>
OLED	Diodo orgánico emisor de luz / <i>Organic Light Emitting Diode</i>
PhOLED	Diodo orgánico emisor de luz fosforescente / <i>Phosphorescent Organic Light Emitting Diode</i>
Ph	fenilo
PMMA	Poli(metil metacrilato)
py	Piridina
pz	pirazolato
ϕ	Rendimiento cuántico
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singlete (RMN)
S_0	Estado fundamental singlete
S_1	Estado excitado singlete de menor energía
t	Triplete (RMN); Ligando tridentado
T_1	Estado excitado triplete de menor energía
td	Triplete de dobles (RMN)
TD-DFT	Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo / <i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>
THF	Tetrahidrofurano
τ	Tiempo de vida

1. INTRODUCCIÓN

La tecnología OLED (Organic Light Emitting Diode) aplicada a iluminación representa una reducción importante del consumo de energía eléctrica. Las lámparas OLED necesitan alrededor de un 80% menos de energía que las lámparas incandescentes. La tecnología OLED aplicada a las pantallas de televisión, ordenador o relacionadas es la que genera la menor huella de carbono. Cada píxel emite su propia luz; cuando se apagan, ahorrando electricidad, representa el negro puro. Esta innovación redonda en colores más brillantes, realistas y detallados y garantiza un consumo de energía mínimo.

Los complejos fosforescentes de metales de transición son los emisores consustanciales de los dispositivos OLED fosforescentes (PHOLED). Los emisores basados en elementos $5d$ son claves para la fabricación de estos dispositivos.¹ Ello se debe al elevado acoplamiento espín-órbita de estos metales, que permite el cruce entre sistemas desde el estado excitado singlete al triplete de menor energía, así como el aprovechamiento tanto de los excitones singlete como triplete, pudiendo alcanzar el emisor eficiencias cuánticas internas de hasta el 100%, en los dispositivos.² La mayoría de estos complejos se basan en iones centrales de metales del grupo del platino con configuraciones electrónicas d^4 , d^6 y d^8 . Los primeros son compuestos de osmio(IV), los segundos incluyen derivados de osmio(II), iridio(III) y platino(IV) y los últimos corresponden a especies de platino(II).

1.1. Iones d^4 : Complejos fosforescentes de osmio(IV)

Los complejos fosforescentes de osmio(IV) han recibido poca atención debido a la dificultad de su preparación. Además, son posibles una variedad de isómeros

estructurales de similar estabilidad, para una composición dada, lo que facilita el quencheo dinámico de la fosforescencia, como consecuencia de los procesos rápidos de isomerización. Sin embargo, son de gran interés; principalmente, por dos razones. La primera es que son difíciles de oxidar, lo que en principio debería proporcionarles alta durabilidad, y la segunda es que poseen un HOMO profundo, que debería facilitar el acceso a la región de alta energía, ampliando la flexibilidad en el ajuste del color.³ En este contexto, nuestro grupo de investigación ha descrito recientemente la preparación y propiedades fotofísicas de complejos fosforescentes de osmio(IV), estabilizados por ligandos pincer N,N',C y C,N,C' (Figura 1.1), que presentan una estructura de bipirámide pentagonal y emiten en la región del amarillo con rendimientos cuánticos entre 0.45 y 0.59.⁴

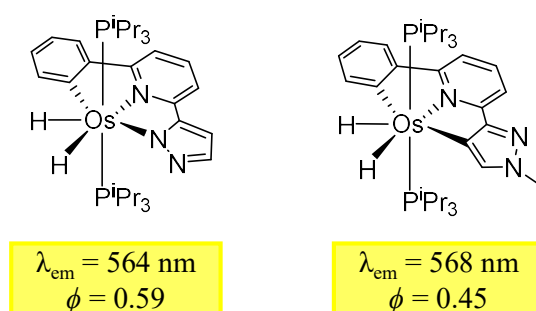


Figura 1.1. Ejemplos relevantes de complejos fosforescentes de osmio(IV) con ligandos pincer N,N',C y C,N,C' .

1.2. Iones d^6 : Complejos fosforescentes de osmio(II), iridio(III) y platino(IV)

Los emisores fosforescentes, hexacordinados, con un ion metálico central de configuración electrónica d^6 tienen geometría octaédrica, que dificulta la agregación molecular. Los más eficientes son los derivados de osmio(II) e iridio(III) y, en menor grado, platino(IV). Se caracterizan por una elevada inercia cinética frente a las reacciones

de sustitución de ligando, debido a su configuración de bajo spin t_{2g}^6 . En los complejos de osmio(II) e iridio(III) la elevada aportación de los orbitales d del centro metálico al HOMO del complejo da lugar a una contribución dominante de la transferencia de carga metal-ligando ($^3\text{MLCT}$) al estado excitado triplete de menor energía energía (T_1), lo que se traduce en la consecución de rendimientos cuánticos elevados y tiempos de vida cortos.⁵ En el caso de platino(IV), la cuota $^3\text{MLCT}$ al estado T_1 es generalmente menor. Esto se ha asociado con tiempos de vida más largos, de decenas a centenares de microsegundos.⁶

1.2.1. Emisores de osmio(II)

La modulación del color de la emisión con complejos de osmio(II) es más difícil que con los compuestos de osmio(IV), debido a que los primeros tienen generalmente una separación HOMO–LUMO menor que los últimos. A pesar de ello, se han preparado emisores de osmio(II) para cualquier región del espectro, entre el azul y el infrarrojo cercano.^{3,7} Las emisiones en el azul se han logrado mediante el uso de ligandos carbeno N -heterocíclicos (NHC). La capacidad π -aceptora de estos ligandos estabiliza el HOMO de los complejos que los coordinan, mientras que su elevado poder σ -dador eleva la energía del LUMO. Un ejemplo destacado de emisor en el azul es el complejo homoléptico recogido en la Figura 1.2a, que alcanza un rendimiento cuántico de 0.62. Dicho compuesto se preparó a partir del precursor polihidruro $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$, mediante la metalación directa y secuencial de dos cationes $[\text{C}_{\text{bencimidazolio}}\text{C}_{\text{arilo}}\text{C}_{\text{bencimidazolio}}]^{2+}$, en un proceso que implica seis activaciones C–H; tres en cada catión.⁸ Los complejos heterolépticos representados en las Figuras 1.2b y 1.2c son otros ejemplos relevantes de emisores de osmio(II). El primero emite en la región del amarillo con un rendimiento cuántico próximo a la unidad,⁹ mientras que el segundo emite en el rojo, alrededor de 640 nm, con un rendimiento cuántico de 0.65.¹⁰

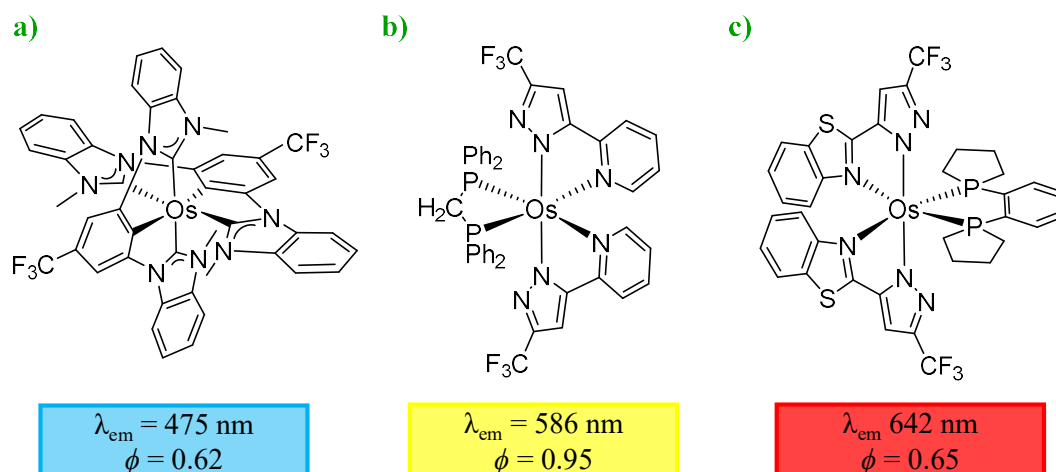


Figura 1.2. Ejemplos de complejos de osmio(II) fosforescentes.

1.2.2. Emisores de iridio(III)

Los complejos neutros de iridio(III) forman el grupo más numeroso de emisores de iones d^6 y los de mayor implementación a nivel comercial. Los más comunes contienen tres ligandos bidentados, de tipo 2-fenilpiridina, ortometalados. Los tres ligandos pueden ser iguales¹¹ o diferentes.¹² Dentro del segundo grupo podemos distinguir entre aquellos que tienen dos ligandos iguales y uno diferente (bis-heterolépticos) o los tres distintos (tris-heterolépticos). La Figura 1.3 muestra un miembro relevante de cada una de estas familias.

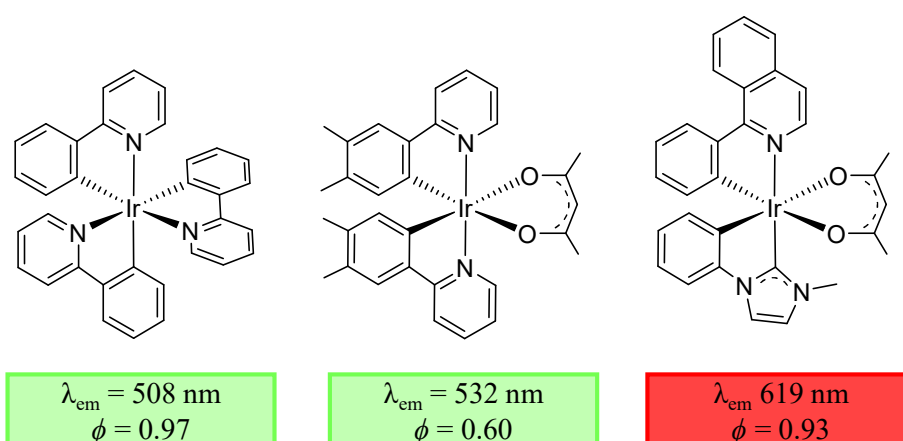


Figura 1.3. Ejemplos de compuestos de iridio(III) con tres ligandos ciclometalados.

La separación HOMO–LUMO y por tanto las propiedades de las emisiones dependen de los ligandos de los complejos emisores, para un centro metálico dado. Como consecuencia, los emisores heterolépticos son la opción más adecuada para gobernar racionalmente la emisión. Sin embargo, este tipo de emisores plantea dos problemas: su elevada tendencia a sufrir reacciones de redistribución de ligandos y la existencia de un elevado número de isómeros con propiedades emisoras específicas. En la búsqueda de soluciones a estas limitaciones se han diseñado nuevos ligandos, que formalmente resultan de la unión, mediante conectores, de fragmentos bidentados y/o monodentados. Los grupos generados de mayor denticidad han permitido obtener nuevas familias de emisores, estabilizados por originales ligandos tridentados,¹³ tetradentados¹⁴ y hexadentados.¹⁵ La Figura 1.4 presenta tres miembros representativos de estas nuevas familias.

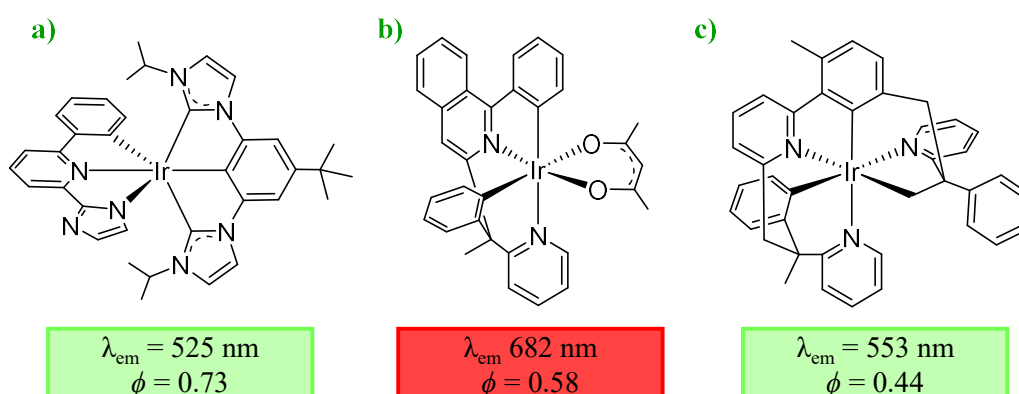


Figura 1.4. Ejemplos de compuestos de iridio(III) con dos ligandos tridentados (a) y un ligando tetradentado (b) o hexadentado (c).

1.2.3. Emisores de platino(IV)

Los emisores de platino(IV) son los menos numerosos de aquellos basados en un ion d^6 . Los primeros datan de 1986, pero exhibieron rendimientos cuánticos muy pobres, en el rango 0.05-0.15,¹⁶ lo que parece que desalentó a los investigadores en el campo. Sin embargo, los grupos de González-Herrero y Lalinde y Moreno han demostrado, en los

últimos años, que complejos catiónicos homolépticos¹⁷ y heterolépticos,^{6,18} con ligandos ortometalados, de tipo 2-fenilpiridina, y compuestos moleculares con tres ligandos bidentados,¹⁹ dos bidentados y dos monodentados²⁰ y un pincer, un bidentado y un monodentado²¹ pueden llegar a alcanzar rendimientos cuánticos altos; en algunos casos, incluso próximos a la unidad (Figura 1.5).

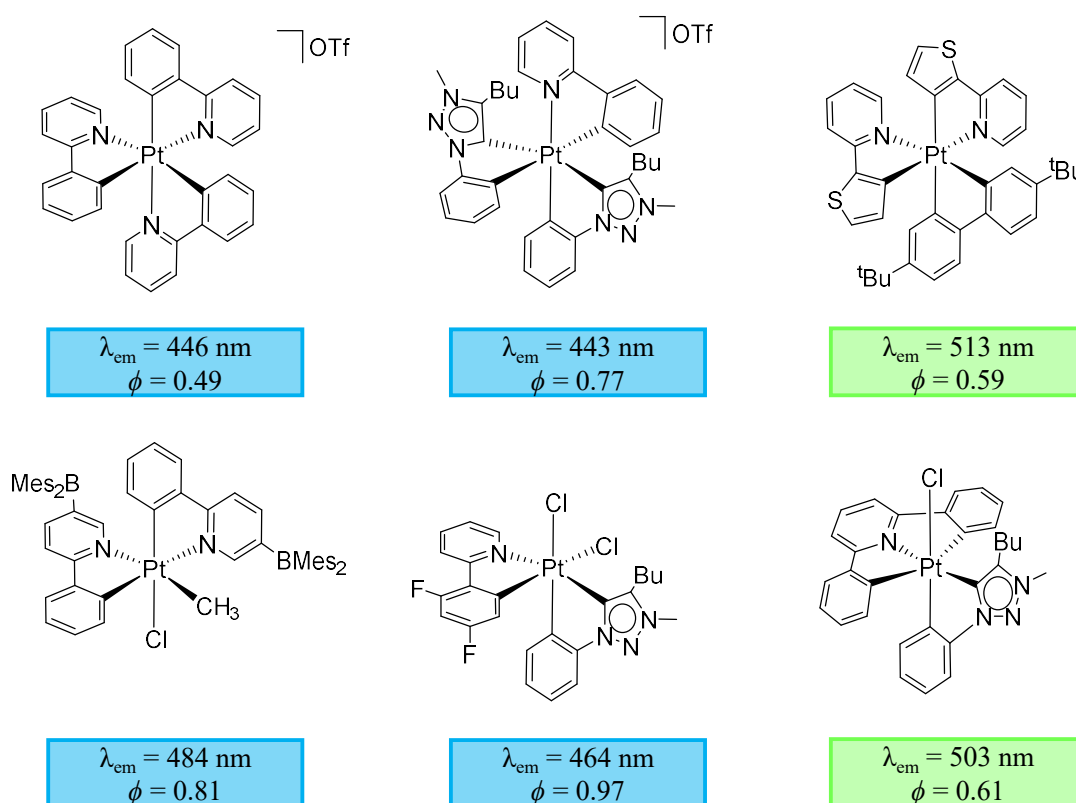


Figura 1.5. Emisores relevantes de platino(IV).

1.3. Iones d^8 : Complejos fosforescentes de platino(II)

La geometría más común para los complejos de platino(II) es plano-cuadrada. La disposición de los ligandos deja el orbital dz^2 del centro metálico accesible para interactuar. Esto tiene implicaciones interesantes en las propiedades fotofísicas de aquellos que emiten, que no se dan en los complejos saturados con configuraciones

electrónicas d^4 y d^6 . La disponibilidad del orbital dz^2 permite contactos metalofílicos Pt···Pt, originados por el solapamiento de los orbitales dz^2 de unidades diferentes del mismo complejo (Figura 1.6). En el caso en el que los ligandos posean grupos aromáticos, los contactos platino-platino pueden reforzarse mediante interacciones $\pi\cdots\pi$ intermoleculares. La existencia de estas interacciones genera apilamientos, que dan lugar a entidades supramoleculares, denominadas agregados y/o excímeros, con orbitales frontera significativamente modificados respecto a los de las unidades simples. En el caso más sencillo, estas entidades están formadas por dos monómeros. Los estados excitados que se originan a partir de los dímeros tienden a tener menor energía que la de los monómeros y dan lugar a emisiones no estructuradas desplazadas hacia el rojo. En disolución, el aumento de la concentración del monómero favorece su formación.^{22,23}

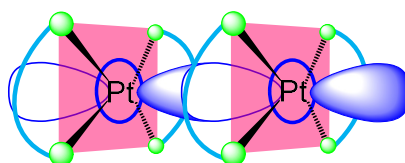
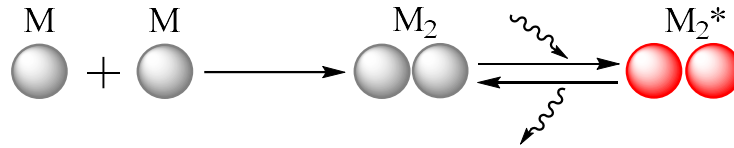
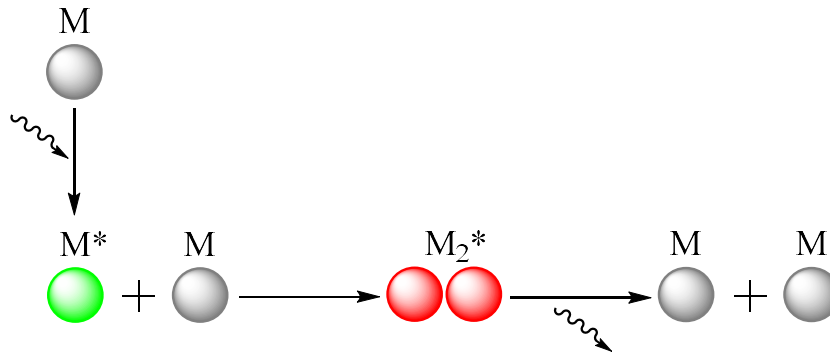


Figura 1.6. Solapamiento entre orbitales dz^2 .

Los agregados difieren de los excímeros en su proceso de formación (Esquema 1.1). Además, los primeros se mantienen después del proceso de emisión, mientras que los segundos regeneran el monómero. Los agregados se forman por interacciones de los monómeros en el estado fundamental, mientras que el proceso de formación de un excímero implica la fotoexcitación del monómero y la posterior interacción del monómero excitado con un segundo monómero en su estado fundamental.²⁴ De acuerdo con esto, los espectros de absorción de los complejos que sufren agregación, en el estado fundamental, a través de interacciones metal-metal muestran bandas en la zona de baja energía, correspondientes a la transferencia de carga MMLCT; absorción, que está ausente en los espectros de los complejos que forman excímeros.²³⁻²⁵

(a) AGREGADOS**(b) EXCÍMEROS****Esquema 1.1.** Procesos de formación de agregados y excímeros.

La formación del excímero lleva al quencheo dinámico de la emisión del monómero excitado M^* , que está provocada por el choque con el monómero en el estado fundamental, M . El quencheo se describe mediante la ecuación de Stern-Volmer:²⁴

$$\frac{I^0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [M] \quad \text{ec. 1.1}$$

Donde I^0 e I son las intensidades de las emisiones del monómero excitado M^* , en ausencia y presencia de una concentración de monómero $[M]$, respectivamente; k_q es la constante de velocidad para la formación del excímero y τ_0 el tiempo de vida del monómero excitado en ausencia de monómero en el estado fundamental. El rendimiento cuántico (Φ) disminuye de manera proporcional al aumento de la concentración de monómero en disolución, teniendo su valor máximo en la ausencia de quencheador. Así, la relación de Stern-Volmer aplicada al rendimiento cuántico la podemos escribir del siguiente modo:²⁴

$$\frac{\phi^0}{\phi} = 1 + \frac{k_q[M]}{k_{nr}} \quad \text{ec. 1.2}$$

Siendo: ϕ^0 el rendimiento cuántico de la emisión de M^* en ausencia de monómero, ϕ el rendimiento cuántico de la emisión de M^* en presencia de una concentración dada de monómero $[M]$ y k_{nr} ($1/\tau_0$) la suma de las constantes de velocidad de los procesos no radiativos que contribuyen al decaimiento de M^* .

Una característica del quencheo dinámico es que el cociente entre los tiempos de vida en ausencia y presencia de quencheador es igual al cociente entre los correspondientes rendimientos cuánticos.²⁴ Por tanto, la ec. 1.2 también la podemos escribir como:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_q[M] \quad \text{ec. 1.3}$$

La ec. 1.3 indica que el inverso del tiempo de vida de M^* es una función lineal de la concentración del monómero en el estado fundamental, proporcionando la pendiente de la recta la constante de velocidad para la formación del excímero y la ordenada en el origen el inverso del tiempo de vida del monómero excitado M^* en ausencia de monómero (Figura 1.7).

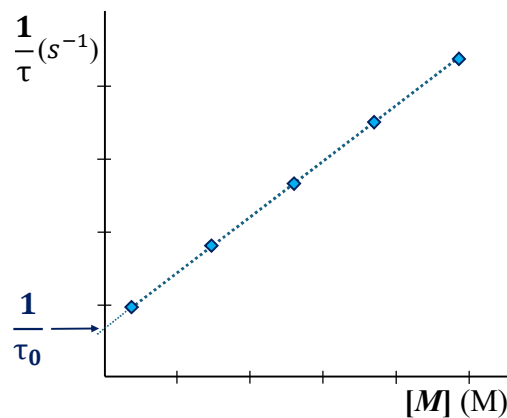


Figura 1.7. Representación gráfica de la ecuación de Stern-Volmer (ec 1.3).

La dependencia de las propiedades fotofísicas, en disolución, de los emisores plano-cuadrados de platino(II), de la concentración del emisor, de acuerdo con la ecuación de Stern-Volmer fue descrita por primera vez por Che y colaboradores, en 1989, para racionalizar el comportamiento fotofísico del derivado $\text{Pt}(\text{CN})_2\{\kappa^2\text{-}N,N\text{-}[(5,5'\text{-dimetilbipiridina})]\}$.²⁶ Desde entonces, el fenómeno de autoquencho de la emisión de una especie monomérica, mediante la formación de excímeros ha sido ampliamente estudiado, no sólo por su interés intrínseco, sino también por sus aplicación en el campo de la iluminación; en particular, en la fabricación de dispositivos OLED blancos. A concentración adecuada en la capa emisora, la combinación de la emisión del monómero y del excímero puede generar emisión blanca.^{2,27} La formación de excímeros ocurre en una amplia gama de complejos, que incluyen especies estabilizadas por diiminas,²⁸ ligandos ciclometalados bidentados y grupos tridentados y tetrudentados.²⁹

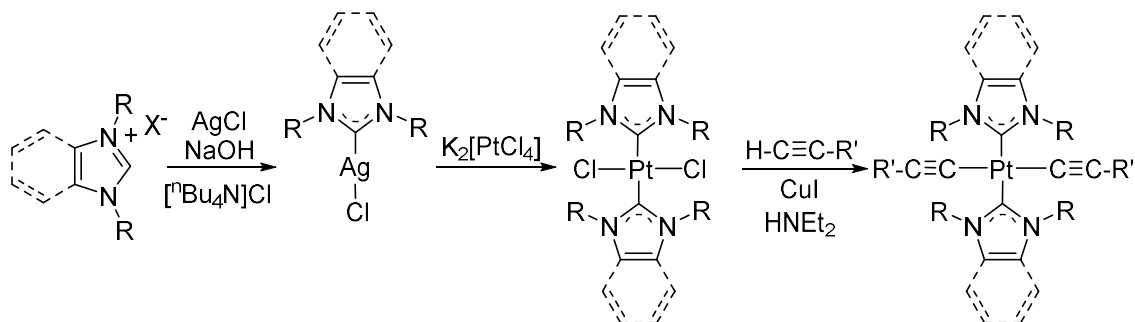
1.4. Tipos y preparación de complejos fosforescentes de platino(II)

El número de complejos fosforescentes de platino(II) es muy elevado. Se han descrito derivados que contienen cuatro ligandos monodentados, uno bidentado y dos monodentados, dos bidentados, uno tridentado y uno monodentado y uno tetrudentado. En las páginas que siguen vamos a describir algunos ejemplos relevantes de cada una de estas familias y sus métodos de preparación.

1.4.1. Complejos con cuatro ligandos monodentados

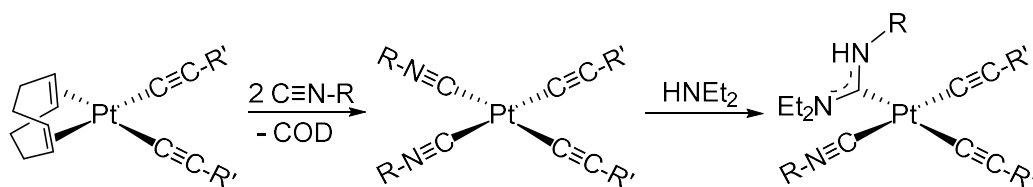
Los complejos *trans*- $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2(\text{NHC})_2$ destacan dentro de esta familia.³⁰ La estrategia sintética diseñada para su preparación consta de dos pasos. El primero implica la transmetalación de los ligandos NHC, de plata(I) al centro de platino de la sal $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$,

para formar los intermedios $trans\text{-PtCl}_2(\text{NHC})_2$. La sustitución de los ligandos cloruro por acetiluro en el segundo genera los emisores deseados. La metátesis se lleva a cabo en presencia de dietilamina y es un proceso catalizado por CuI (Esquema 1.2). Estos complejos se caracterizan por ser generalmente emisores azules muy puros, que alcanzan rendimientos cuánticos moderados.



Esquema 1.2. Preparación de emisores $trans\text{-Pt}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2(\text{NHC})_2$.

Otros miembros de la familia con dos ligandos acetiluro son los derivados $cis\text{-Pt}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2(\text{CNR})_2$, que se obtienen a partir de los precursores $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2(\text{COD})$ (COD = 1,5-ciclooctadieno), mediante la sustitución de la diolefina por los grupos isocianuro (Esquema 1.3). La adición nucleofílica de dietilamina a uno de los ligandos isocianuro genera emisores heterolépticos con tres ligandos monodentados diferentes; uno de ellos un aminocarbeno acíclico. La sustitución de ligandos NHC por isocianuros no da lugar a cambios significativos en las propiedades fotofísicas de los emisores.³¹



Esquema 1.3. Preparación de emisores $cis\text{-Pt}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2(\text{CNR})_2$ y $cis\text{-Pt}(\text{C}\equiv\text{CR}')_2(\text{CNR})\{\text{C}(\text{NEt}_2)\text{NHR}\}$.

1.4.2. Complejos con ligandos bidentados

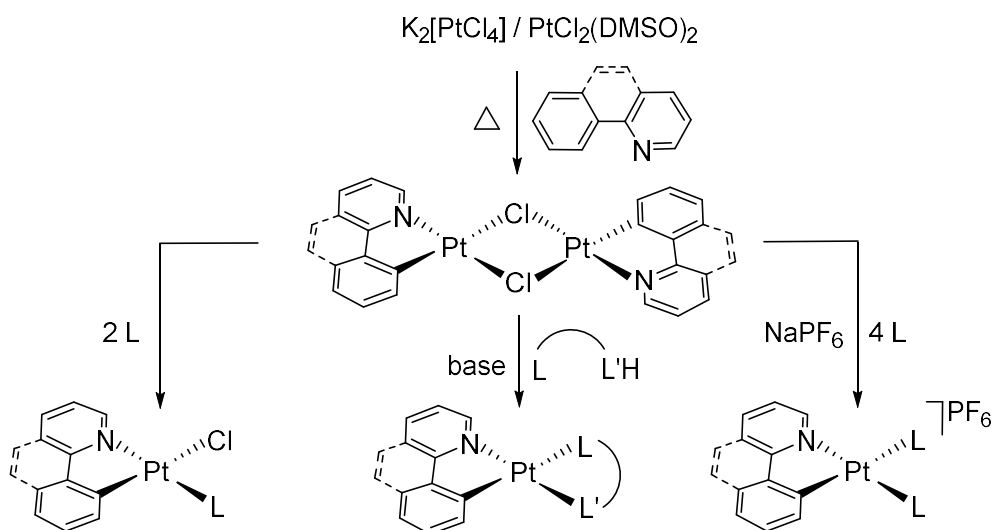
Los ligandos bidentados usados para estabilizar emisores fosforescentes de platino(II) han sido grupos dadores de 3- y 4e. Los ligandos ortometalados de los tipos fenil-piridina, fenil-imidazolilideno y fenil-bencimidazolilideno son los arquetipos de los primeros, mientras que bipyridinas y moléculas relacionadas son los más habituales entre los segundos. La esfera de coordinación del metal se completa con un segundo grupo bidentado o con dos ligandos monodentados, resultando especies moleculares o sales.

1.4.2.1. Complejos con ligandos bidentados dadores de 3e

El desarrollo de este tipo de emisores ha estado determinado por la accesibilidad de los precursores diméricos $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})\{\kappa^2\text{-C,N-[3b]}\}]_2$ (3b = bidentado dador de 3e), que se preparan fácilmente mediante la activación heterolítica de un enlace *orto*-CH del sustituyente aromático de un heterociclo nitrógeno-dador. La activación es generalmente promovida por el centro de platino(II) de la sal $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ o la especie molecular $\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2$ (Esquema 1.4). La ruptura de los puentes cloruro de estos dímeros por adición de moléculas monodentadas dadoras de 2-electrones (2m) conduce a complejos mononucleares de tipo $\text{PtCl}\{\kappa^2\text{-C,N-[3b]}\}(2\text{m})$.³² Por otro lado, su reacción con proligandos bidentados que poseen un protón ácido en presencia de base da lugar a las especies $\text{Pt}(\kappa^2\text{-L,L}')\{\kappa^2\text{-C,N-[3b]}\}$ (L-L' = ligando bidentado dador de 3-electrones).³³ Los dímeros $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})\{\kappa^2\text{-C,N-[3b]}\}]_2$ también se utilizan para la síntesis de compuestos catiónicos de tipo $[\text{Pt}\{\kappa^2\text{-C,N-[3b]}\}(\text{L})_2]\text{PF}_6$. Su preparación implica la extracción de los ligandos cloruro de los dímeros con NaPF_6 y la coordinación de los ligandos monodentados a los fragmentos mononucleares resultantes.³⁴

La emisión de los complejos mononucleares recogidos en el Esquema 1.4 depende de la naturaleza de los ligandos 3b. Los derivados de la 2-fenilpiridina generalmente

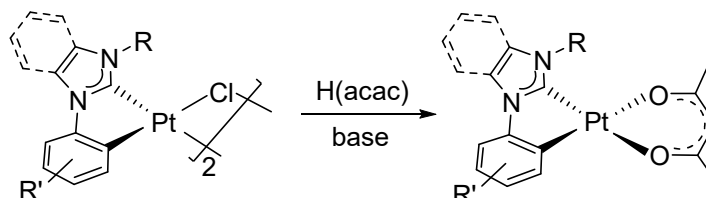
emiten en la región azul-verde del espectro. Como es usual, la extensión de la conjugación π reduce la energía de la transición HOMO–LUMO. Como resultado, los emisores con cromóforos de tipo benzoquinolina exhiben bandas desplazadas hacia el amarillo-rojo. Algunos muestran rendimientos cuánticos elevados, cercanos a 0.70, y tiempos de vida que rozan los 60 μs .^{34b}



Esquema 1.4. Preparación de emisores $\text{PtCl}\{\kappa^2\text{-C,N-[3b]}\}(\text{L})$, $\text{Pt}(\kappa^2\text{-L,L}')\{\kappa^2\text{-C,N-[3b]}\}$ y $[\text{Pt}\{\kappa^2\text{-C,N-[3b]}\}(\text{L})_2]\text{PF}_6$.

La sustitución del ligando quelato C,N -dador por otro C,C -dador basado en un carbeno- N -heterocíclico da lugar a emisores en la región del azul. Entre los miembros de esta familia destacan los de fórmula general $\text{Pt}\{\kappa^2\text{-C,C}_{\text{NHC}}\text{-[3b]}\}(\text{acac})$. Su preparación tiene lugar a partir de los dímeros $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})\{\kappa^2\text{-C,C}_{\text{NHC}}\text{-[3b]}\}]_2$, que se generan mediante la transmetalación del grupo NHC, desde plata(I) al centro de platino(II) de los complejos $\text{PtCl}_2(\text{COD})$ o $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-2-MeC}_3\text{H}_4)]_2$, seguida de la activación heterolítica *orto*-CH del sustituyente aromático del carbeno. La reacción de estos dímeros con acetilacetona (Hacac) en presencia de base conduce a los emisores $\text{Pt}\{\kappa^2\text{-C,C}_{\text{NHC}}\text{-[3b]}\}(\text{acac})$ (Esquema 1.5).³⁵ Otros emisores relacionados son complejos $\text{Pt}\{\kappa^2\text{-C,C}_{\text{NHC}}\text{-[3b]}\}(\text{3b}')$, donde $\text{3b}'$ es un grupo β -cetoimina,³⁶ ditiocarbamato,³⁷ formamidinato,³⁸

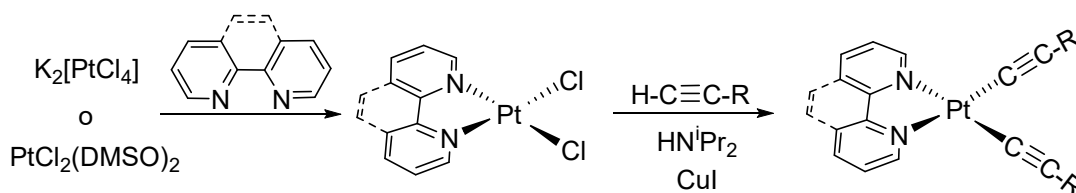
bis(pirazolil)borato³⁹ o bis(piridil)borato.⁴⁰ El uso de difosfinas ha generado emisores catiónicos de tipo $[\text{Pt}\{\kappa^2\text{-C,C}_{\text{NHC}}\text{-[3b]}\}(\text{4b}')^+]$.⁴¹ Las emisiones de algunos de estos complejos sufren un marcado desplazamiento hacia energías más bajas, como consecuencia de la formación de excímeros o agregados.



Esquema 1.5. Preparación de emisores $\text{Pt}\{\kappa^2\text{-C,C}_{\text{NHC}}\text{-[3b]}\}(\text{acac})$.

1.4.2.2. Complejos con ligandos bidentados dadores de 4e

Los emisores $\text{Pt}(\text{X})_2\{\kappa^2\text{-N,N-[4b]}\}$ contienen dos ligandos X monodentados dadores de 1e de los tipos tiocianato,⁴² pirazolato,⁴³ o alquinilo^{28a,e,f,44,45} y un ligando bidentado N,N-dador de 4e como 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina o moléculas relacionadas, siendo los derivados $\text{Pt}\{\kappa^2\text{-S,S-[ditiolato]}\}\{\kappa^2\text{-N,N-[4b]}\}$ una subfamilia particular donde el centro metálico coordina un ligando bidentado S,S-dador de 2e, en lugar de dos ligandos monodentados dadores de 1e cada uno.⁴⁶ Los emisores $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2\{\kappa^2\text{-N,N-[4b]}\}$ son los miembros más relevantes de la familia $\text{Pt}(\text{X})_2\{\kappa^2\text{-N,N-[4b]}\}$, tanto por su número como por las propiedades fotofísicas sobresalientes que muestran. Se preparan a partir de los precursores $\text{PtCl}_2\{\kappa^2\text{-N,N-[4b]}\}$ mediante un proceso similar al descrito en el Esquema 1.2, que implica la sustitución de los ligandos cloruro, por grupos acetiluro, catalizada por CuI en presencia de dietilamina (Esquema 1.6). Emiten generalmente en la región verde-amarilla con rendimientos cuánticos moderados, de hasta 0.60, y tiempos de vida largos, del orden de los microsegundos.



Esquema 1.6. Preparación de emisores Pt(C≡CR)₂{κ²-N,N-[4b]}.

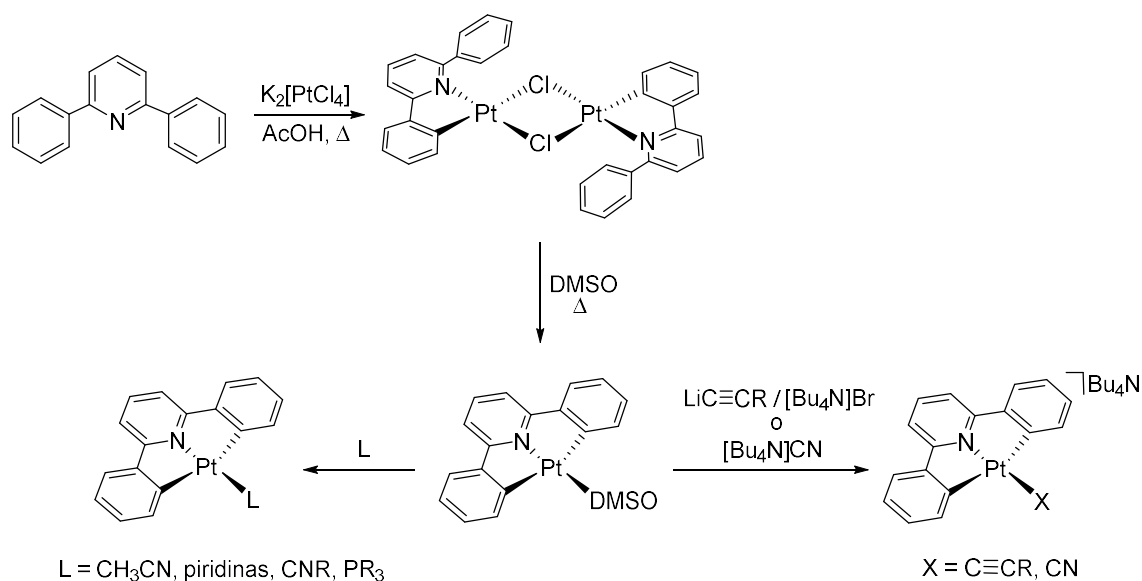
1.4.3. Complejos con un ligando tridentado

La coordinación de un ligando tridentado confiere una mayor rigidez a los sistemas, aumenta la estabilidad de los compuestos y minimiza los procesos de desactivación no radiativos. Estos ligandos pueden ser dadores de 4e (4t), 5e (5t) y 6e (6t).

1.4.3.1. Complejos con un ligando tridentado dador de 4e

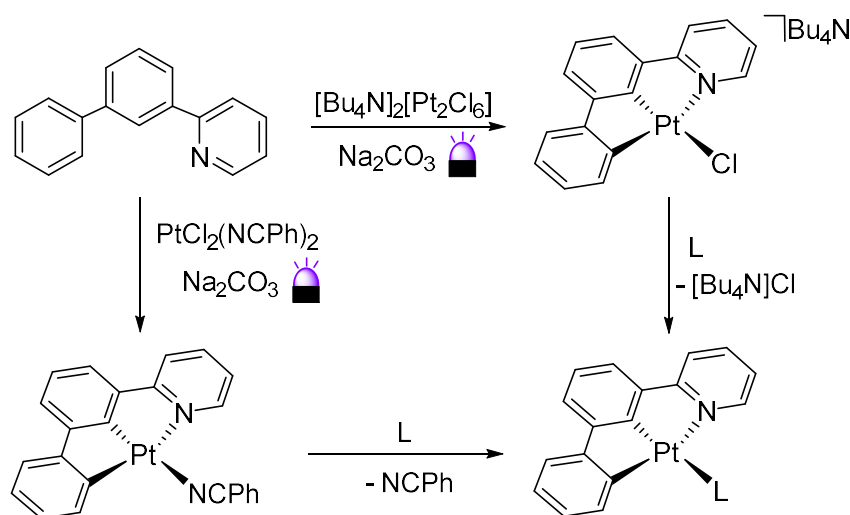
Los ligandos 4t más comunes son *C,N,C*-, *N,C,C'*- y *N,N',N*-dadores. Los complejos estabilizados con un ligando *C,N,C*-dador derivado de la 2,6-difenilpiridina y moléculas relacionadas se sintetizan mediante la reacción del pro-ligando con la sal K₂[PtCl₄], en ácido acético a reflujo. Inicialmente se forman complejos dinucleares [Pt(μ-Cl){κ²-*C,N*-[3b]}]₂, resultado de la activación *orto*-CH de solo uno de los sustituyentes del heterociclo. El calentamiento de estos dímeros en DMSO facilita la segunda ciclometalación, que conduce a los intermedios mononucleares Pt{κ³-*C,N,C*-[4t]}(DMSO). La sustitución del ligando DMSO por otros grupos monodentados dadores de 2 electrones tales como nitrilos, isocianuros, piridinas o fosfinas da lugar a los correspondientes derivados moleculares Pt{κ³-*C,N,C*-[4t]}(2m).^{47,48} El ligando DMSO también se ha sustituido por un anión acetiluro. En tales casos, se obtienen las sales [Bu₄N][Pt(C≡CR){κ³-*C,N,C*-[4t]}], en presencia de [Bu₄N]Br o [Bu₄N]CN (Esquema 1.7).⁴⁹ La mayoría de estos complejos son emisores pobres. La extensión de la

conjugación π del ligando pincer, así como la sustitución de un grupo fenilo por tiofeno o carbazol, mejora significativamente las propiedades fotoluminiscentes.⁴⁸



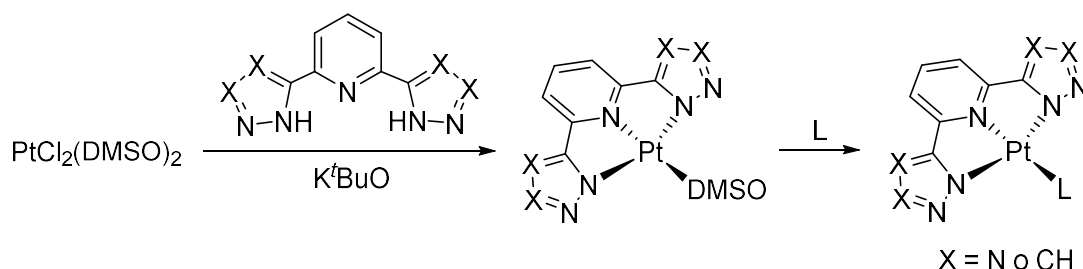
Esquema 1.7. Preparación de emisores $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-C,N,C-[4t]}\}(2\text{m})$ y $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})\{\kappa^3\text{-C,N,C-[4t]}\}]$.

Los emisores construidos con ligandos N,C,C' -dadores son muy escasos. Vivancos, González-Herrero y colaboradores han demostrado que la cicloplatinación de pro-ligandos de tipo 2-([1,1'-bifenil]-3-il)piridina puede conseguirse bajo irradiación, con luz violeta (405 nm), utilizando como precursores metálicos $\text{PtCl}_2(\text{NCPh})_2$ y $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}_2\text{Cl}_6]$, en presencia de una base.²³ Las reacciones conducen a los complejos $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-N,C,C-[4t]}\}(\text{NCPh})$ y $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PtCl}\{\kappa^3\text{-N,C,C-[4t]}\}]$, respectivamente, que son los precursores de emisores $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-N,C,C-[4t]}\}(2\text{m})$ (Esquema 1.8), con ligandos monodentados dadores de 2e de los tipos γ -picolina, PPh_3 , CO, isocianuro y carbeno N -heterocíclico. Estas especies son altamente emisivas, en la región del verde-amarillo. Algunos de ellos sufren autoquencheo, como consecuencia de su tendencia a formar excímeros o agregados.



Esquema 1.8. Preparación de emisores $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,C\text{-}[4t]\}(2m)$.

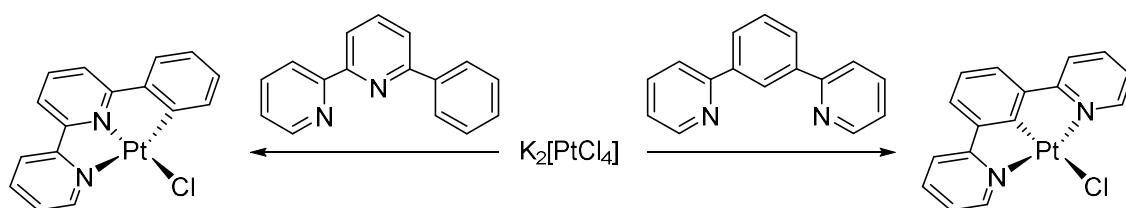
Los grupos azolato son una alternativa a los grupos fenilo ortometalados.⁵⁰ En esta línea, se han utilizado ligandos tridentados N,N',N - y N,N',N'' -dadores de 4 electrones, que contienen unidades pirazolato,⁵¹ triazolato,^{51,52} y tetrazolato,⁵³ o una unidad triazolato y otra tetraazolato,⁵⁴ para preparar emisores moleculares del tipo $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,N,N\text{-}[4t]\}(2m)$ ($2m = \text{py}, \text{PPh}_3, \text{carbeno-}N\text{-heterocíclico}$). Se construyen a través de un procedimiento en dos pasos, que implica la introducción secuencial de los ligandos tridentados y monodentados, partiendo del precursor $\text{PtCl}_2(\text{DMSO})_2$ (Esquema 1.9). Emiten en la región del verde con rendimientos próximos a 0.70 y muestran una pronunciada tendencia a formar agregados.^{51,52b,c}



Esquema 1.9. Preparación de emisores $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,N,N\text{-}[4t]\}(2m)$.

1.4.3.2. Complejos con un ligando tridentado dador de 5e

Las familias $\text{PtCl}\{\kappa^3\text{-}N,N,C\text{-}[5t]\}$ y $\text{PtCl}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[5t]\}$ son las mejor representadas dentro de este grupo de emisores. Los ligandos N,N,C - y N,C,N -dadores derivan normalmente de pro-ligandos de los tipos 6-fenil-2,2'-bipiridina y 1,3-dipiridilbenceno, respectivamente.^{55,56} Se preparan partiendo de la sal $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$. La transformación del pro-ligando en el pincer implica la coordinación de los heterociclos y la activación *orto*-CH del sustituyente arilo (Esquema 1.10). Emiten en la región del verde-amarillo dependiendo de la extensión del sistema π y tienen tendencia a formar excímeros o agregados con el consiguiente desplazamiento de la emisión hacia el rojo.

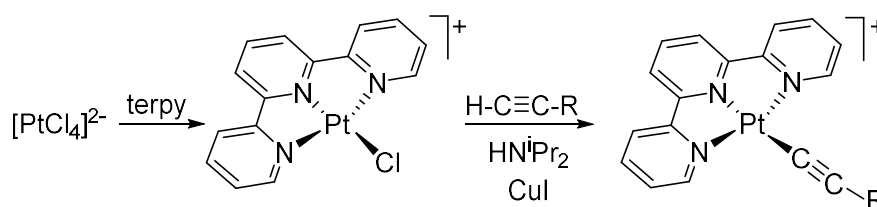


Esquema 1.10. Preparación de emisores $\text{PtCl}\{\kappa^3\text{-}N,N,C\text{-}[5t]\}$ y $\text{PtCl}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[5t]\}$.

Estos compuestos son la vía de entrada a especies neutras, catiónicas y dinucleares, que se obtienen mediante la sustitución del ligando cloruro por diferentes bases de Lewis. El uso de grupos monodentados dadores de 1e tales como acetiluros,^{25f,29e,55c,57,58} isotiocianatos^{27c,59} o benzotiolatos⁶⁰ permite aislar los emisores moleculares $\text{Pt}(1\text{m})\{\kappa^3\text{-}N,N,C\text{-}[5t]\}$ y $\text{Pt}(1\text{m})\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[5t]\}$. Por el contrario, los ligandos dadores de 2e de los tipos piridina,⁶¹ isocianuro⁶² o fosfina⁶³ conducen a los cationes $[\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,N,C\text{-}[5t]\}(2\text{m})]^+$ y $[\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[5t]\}(2\text{m})]^+$. Los ligandos con dos átomos dadores capaces de formar puentes proporcionan derivados dinucleares.^{63,64}

1.4.3.3. Complejos con un ligando tridentado dador de 6e

La coordinación de un ligando tridentado dador de 6e a un ion platino(II) genera cationes mono- o dipositivos dependiendo de la naturaleza del ligando monodentado que completa la esfera de coordinación del centro metálico. Los ligandos tridentados más empleados son del tipo 2,2':6',2''-terpiridina, mientras que el ligando monodentado por excelencia es un acetiluro. Como consecuencia, los emisores más comunes con un ligando tridentado dador de 6e son sales de cationes, que responden a la fórmula general $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})\{\kappa^3\text{-}N,N',N\text{-[terpy]}\}]^+$. Se preparan a partir del complejo $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, vía el intermedio cloruro $[\text{PtCl}\{\kappa^3\text{-}N,N',N\text{-[terpy]}\}]^+$, mediante el procedimiento de metátesis clásico catalizado por CuI (Esquema 1.11).⁶⁵ Las sales de estos cationes se caracterizan por tener emisiones en disolución, que dependen de los disolventes usados, fenómeno que se asocia a la formación de agregados salinos mediante interacciones metal-metal y aromáticas $\pi\text{-}\pi$.⁶⁶

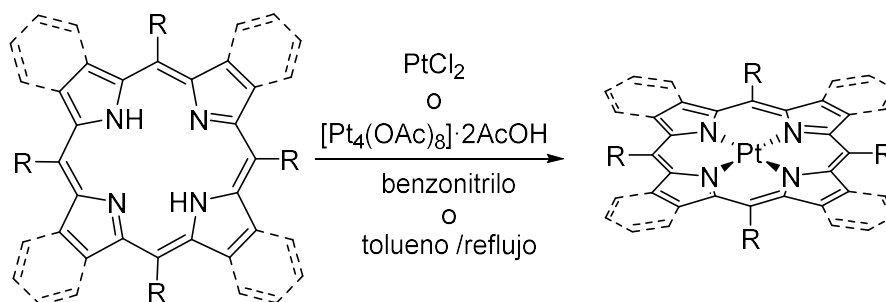


Esquema 1.11. Preparación de los cationes $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})\{\kappa^3\text{-}N,N',N\text{-[terpy]}\}]^+$.

1.4.4. Complejos con un ligando tetradentado

Los complejos de platino(II) con un ligando tetradentado se caracterizan por su elevada rigidez estructural, que se traduce en una disminución de las transiciones no-radiativas causadas por procesos de rotación y vibración. Tal disminución debería en principio mejorar la eficiencia de los emisores. La coordinación del ligando tetradentado genera emisores con cuatro o tres metalaciclos en su esqueleto. El primer grupo es el más

ampliamente representado. Son derivados de las porfirinas, que se caracterizan por emisiones en la zona del rojo o del infrarrojo cercano y por poseer tiempos de vida largos.⁶⁷ Se preparan a partir de PtCl_2 o $[\text{Pt}_4(\text{OAc})_8] \cdot 2\text{AcOH}$, mediante reacción directa con la porfirina correspondiente, en tolueno o benzonitrilo, a reflujo (Esquema 1.12).



Esquema 1.12. Preparación de complejos de platino(II) con ligandos porfirina.

Los que forman tres metalaciclos se preparan generalmente por reacción del pro-ligando con la sal $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, en ácido acético, a reflujo. Dos de los puntos de anclaje del ligando al centro metálico son normalmente átomos de nitrógeno de piridinas, dadores de 2e, mientras que los otros dos son átomos de carbono y oxígeno, dadores de 1e, que resultan de procesos de activación de enlaces σ , mayoritariamente *orto*-CH de grupos fenilo y O-H de fenoles. Los metalaciclos más habituales son de 5 y 6 miembros y en algún caso de 7 miembros. La disposición de estos metalaciclos define diferentes geometrías: 5-6-5,⁶⁸ 5-5-6,⁶⁹ 6-5-6,⁷⁰ 5-6-6,^{71,72} 6-6-6⁷³ y 6-5-7.⁷⁴ Las disposiciones 5-6-5 y 5-5-6 refuerzan la planaridad del plano de coordinación. Como consecuencia, los emisores que las poseen muestran una marcada tendencia a sufrir fenómenos de agregación, por lo que generan simultáneamente emisiones en las regiones de alta y baja energía, debidas a los monómeros y agregados, respectivamente. Por el contrario, las disposiciones 6-5-6, 5-6-6, 6-6-6 y 6-5-7 distorsionan el plano de coordinación, previniendo la asociación de monómeros. Como resultado, los emisores exhiben una

única emisión, correspondiente al monómero. La Figura 1.8 muestra algunos emisores seleccionados con disposiciones de ambas clases.

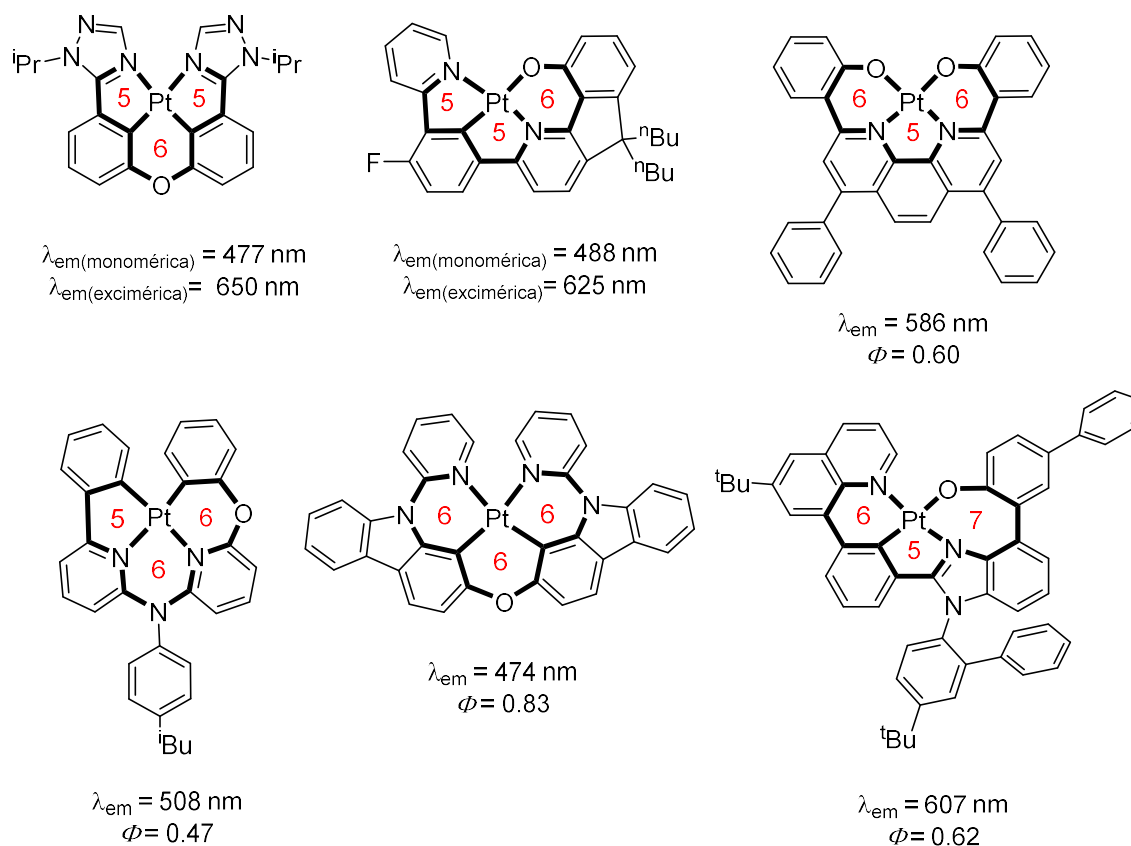


Figura 1.8. Emisores seleccionados con ligandos tetradentados que generan tres metalaciclos en el plano de coordinación.

1.5. Objetivos

Los grupos bidentados dadores de 3e son los ligandos más comunes en los emisores fosforescentes de prácticamente todos los iones, y el platino(II) no es una excepción. Sin embargo, en los últimos años, los ligandos pincer están adquiriendo relevancia creciente, aunque su implementación es todavía incipiente. Entre ellos, los dadores de 5e del tipo *N,C,N* son probablemente los que más interés despiertan. En este contexto, nuestro grupo de investigación estaba interesado en obtener información sobre

dos aspectos de estos ligandos: su capacidad para competir con los ligandos bidentados dadores de 3e, desde un punto de vista coordinativo, y su habilidad para facilitar la estabilización de los enlaces metal-metal, a través de interacciones no covalentes π - π . Platino(II) es sin duda el ion más adecuado para analizar ambos aspectos y establecer su influencia en las propiedades fotofísicas de los emisores fosforescentes, por varias razones. El índice de coordinación cuatro es casi omnipresente en este ion y la geometría plana de sus complejos tetracoordinados con el orbital dz^2 libre favorece la condensación de unidades monómeras, mediante su apilamiento, lo que facilita las interacciones metal-metal y π - π no covalentes entre anillos aromáticos. Por consiguientes, decidimos abordar el reto, desarrollando la primera Tesis del grupo en la química del platino.

1.6. Estructura de la Memoria

La Memoria está estructurada en las cinco secciones típicas: introducción, discusión de resultados, conclusiones, parte experimental y bibliografía. La introducción da una visión resumida de los tipos más relevantes de emisores fosforescentes que se conocen actualmente, agrupados en función del ion central. Presta especial atención a los de platino(II). El fin es contextualizar adecuadamente, en el campo, el trabajo experimental desarrollado y los resultados obtenidos. La sección de discusión de resultados muestra el esfuerzo realizado y los logros obtenidos. Se presenta subdividida en dos capítulos, cada uno de ellos asociado a uno de los objetivos planteados. Las conclusiones resumen la aportación del trabajo a la generación de conocimiento. La parte experimental describe las técnicas utilizadas en el desarrollo de las tareas y la preparación y datos característicos de los nuevos compuestos aislados o detectados. En la sección bibliografía, se muestra los autores, el título, la revista y localización en la revista de los

trabajos publicados previamente que ayudan a explicar y contextualizar los resultados generados. La Memoria se completa con dos anexos, que contiene la representación gráfica de los resultados obtenidos, a través de las técnicas empleadas, de los diferentes experimentos diseñados.

El primer capítulo recoge la disputa entre ligandos N,C,N , basados en los esqueletos 2,6-bis(2-piridil)arilo y 2,6-bis(2-piridiloxi)arilo, y grupos N,N del tipo 3-(2-piridil)pirazolato, por las posiciones de coordinación de un ion platino(II). Los resultados permiten establecer las prioridades de coordinación de estos ligandos, revelan la existencia de complejos con modos de coordinación inusuales de los ligandos implicados y muestran el descubrimiento de nuevos emisores fosforescentes altamente eficientes en la región del verde.

El segundo capítulo recoge la secuencia de eventos que conducen a complejos de tipo $[\{Pt[\kappa^3-N,C,N-(pincer)]\}_2(\mu-N-N)]^{n+}$ ($n = 1, 0$), con los ligandos puente 7-azaindolato e indolo[2,3-*b*]indolato, analiza estructuralmente y mediante métodos DFT el enlace Pt–Pt y discute la influencia que tiene este parámetro en las propiedades fotofísicas de los nuevos compuestos.

2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.1. CAPÍTULO 1:

Competición entre Ligandos Pincer-*N,C,N* y Quelato-*N,N*

2.1.1. Introducción

Los ligandos pincer han ganado relevancia en la química de coordinación y en el campo de los compuestos organometálicos, en las últimas dos décadas.⁷⁵ La razón es en parte el comportamiento que los complejos que los coordinan muestran en catálisis⁷⁶ y ciencia de materiales,^{3,77} entre otros campos.⁷⁸ Varios motivos se pueden mencionar para explicar este hecho. La disposición meridional rígida de los átomos dadores del ligando pincer en la esfera de coordinación del metal confiere al ion central una notable capacidad para adoptar poliedros de coordinación poco comunes y alcanzar estados de oxidación inusuales. Como resultado, se han descubierto recientemente complejos fascinantes. Entre ellos, cabe señalar el derivado *mer*-tris(borilo) Ir(Bcat)₃{κ³-*P,O,P*-[xant(PⁱPr)₂]₂} (Bcat = catecolborilo; xant(PⁱPr)₂ = 9,9-dimetil-4,5-bis(diisopropilfosfino)xanteno), que desafía el concepto de influencia *trans*.⁷⁹ Otras familias destacadas son las constituidas por metalapentalinos y metalapentalenos, que exhiben aromaticidad planar de Möbius.⁸⁰ La coordinación tridentada del pincer dota de elevada estabilidad térmica a los complejos, lo que se traduce en una remarcable robustez. Esta propiedad es altamente deseable en procesos catalíticos que implican la activación de enlaces inertes, en los que el catalizador debe soportar condiciones de reacción severas.⁸¹ Esto también permite la evaporación térmica en alto vacío, que es una de las técnicas empleadas habitualmente para la fabricación de una variedad de dispositivos basados en derivados de metales de transición.^{8,12f,13b,14b,82}

La forma de ver a los complejos con ligandos pincer está evolucionando. Además de una elevada estabilidad térmica, se buscan especies cuya reactividad se adapte a los requerimientos de una determinada transformación⁸³ o un comportamiento acorde a una determinada aplicación.^{4,13a,c} Así, los conceptos de flexibilidad de coordinación y

hemilabilidad del pincer están emergiendo en la química de estos ligandos.⁸⁴ En este contexto, el ajuste fino de los ángulos de mordedura resulta esencial para poder analizar de forma comparativa la influencia de los efectos estéricos y electrónicos del ligando pincer sobre las propiedades químicas y físicas de sus complejos⁸⁵ y establecer relaciones entre el ion central, el poliedro de coordinación, el ligando y el comportamiento químico del complejo o una propiedad física particular. Un buen ejemplo de esto son los complejos hidruro resultantes de las reacciones de los derivados polihidruro $\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ y $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ con 2,6-difenilpiridina y 2-fenoxi-6-fenilpiridina (Figura 2.1.1), cuyo comportamiento químico y propiedades fotofísicas dependen de las características del ligando pincer que los estabiliza.⁸⁶ La distorsión de sus poliedros de coordinación es función de la presencia o ausencia del átomo de oxígeno entre la piridina y uno de los grupos fenilo. Este átomo favorece una disposición octaédrica escasamente distorsionada de los átomos dadores alrededor del centro d^6 de iridio, debido a que el valor del ángulo piridina-Ir-fenoxi se aproxima al valor ideal de 90° . Sin embargo, distorsiona la disposición de bipirámide pentagonal alrededor del centro de osmio d^4 heptacoordinado, debido a que provoca un aumento de la desviación del valor ideal de 72° , del ángulo piridina-Os-fenoxi, en la base de la bipirámide. Las distorsiones tienen una influencia dramática en las propiedades fotofísicas de estos emisores fosforescentes, dado que desestabilizan los poliedros de coordinación reduciendo la eficiencia del emisor. Así se ha observado que la presencia del átomo de oxígeno incrementa la energía de emisión y la eficiencia del emisor en el caso del iridio, mientras que socava la eficiencia del emisor en el caso del osmio.^{86b}

Los ligandos N,C,N ocupan un lugar destacado entre los que se coordinan de forma tridentada, con una disposición meridional de sus átomos dadores.⁸⁷ El pincer N,C,N que resulta de la activación del enlace C–H, en la posición 2, del anillo central de

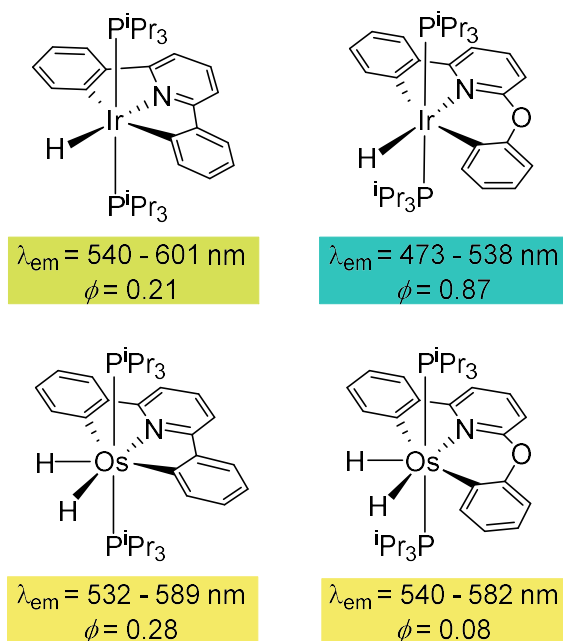


Figura 2.1.1. Propiedades fotofísicas de los complejos hidruro estabilizados por ligandos pincer derivados de 2,6-difenilpiridina y 2-fenoxi-6-fenilpiridina.

1,3-bis(2-piridil)benceno ha jugado un papel fundamental en el desarrollo inicial de esta química.^{55,56,88} Sin embargo, Williams y sus colaboradores observaron en 2004, que también era posible la activación del enlace C–H, en la posición 4, asistida por sólo uno de los grupos piridilo. Esta alternativa genera una coordinación bidentada en lugar de la coordinación pincer deseada.⁸⁹ Posteriormente, se han empleado análogos sustituidos en las posiciones 5 o 4 y 6 del grupo fenilo, con el objetivo de bloquear esta posibilidad.^{29b,90} Entre ellos, el pro-ligando 1,3-bis(2-piridil)-4,6-dimetilbenceno ha recibido especial atención.^{58c,91} En el contexto de los productos de metales de transición generados, los derivados de platino(II) son objeto de interés creciente, debido fundamentalmente a sus aplicaciones en fotónica, optoelectrónica y química médica.^{56o,q,92} La rigidez de la estructura $M(\kappa^3-N,C,N)$ y la estabilidad de los complejos resultantes son algunas de las principales características derivadas de la coordinación *mer*.^{60,93} No obstante, la química de platino(II) no es ajena a las nuevas tendencias en ligandos pincer. Con el fin de explorar sistemas con mayor flexibilidad, recientemente se ha introducido el uso de 1,3-bis(2-

piridiloxi)benceno, que genera dos metalaciclos fusionados de seis miembros, a diferencia de los análogos de 1,3-bis(2-piridil)benceno. Su derivado cloruro de platino(II) es un catalizador eficiente en reacciones de sililcianación de aldehídos e iminas.⁹⁴

Nuestro grupo de investigación está interesado en el desarrollo de emisores fosforescentes^{8,12f,13a-c,14b,82} y catalizadores,⁹⁵ de metales *5d* del grupo del platino, basados en este tipo de ligandos pincer. Los emisores deben ser robustos con una fuerte coordinación del ligando pincer, mientras que el esqueleto de los catalizadores debe ser flexible adaptándose la coordinación del ligando tridentado a los requisitos de la catálisis. Con el fin de obtener información sobre las características de los ligandos *N,C,N* basados en un esqueleto 2,6-bis(2-piridil)arilo, nos planteamos estudiar la capacidad pincer de 2,6-bis(2-piridil)- y 2,6-bis(2-piridiloxi)arilo frente a la capacidad quelante de los ligandos 3-(2-piridil)pirazolato, en complejos de platino(II) (Figura 2.1.2).

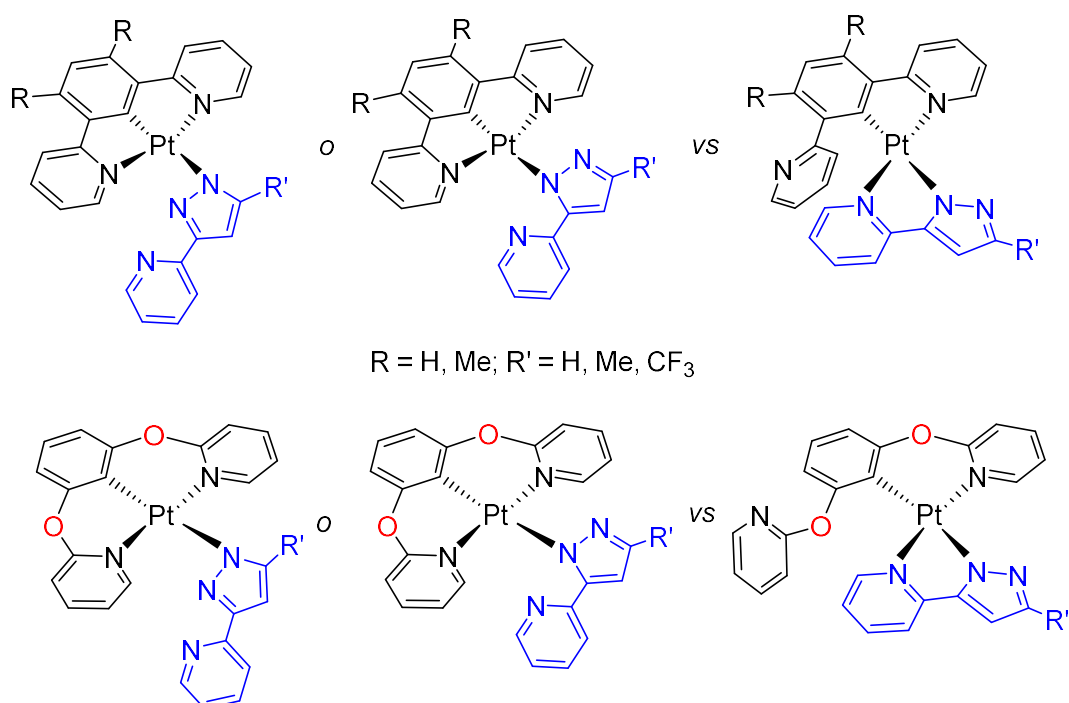


Figura 2.1.2. Posibles isómeros resultantes de la disputa en cuestión.

Se seleccionaron aniones de este tipo porque su coordinación a especies mononucleares es casi exclusivamente quelato,⁹⁶ mientras que los complejos en los que están coordinados de modo monodentado son muy poco habituales.⁹⁷ La elección del platino(II) como ion d^8 central se basa en su mayor tendencia a formar complejos plano cuadrados que la de los iones d^8 de los demás elementos $5d$ del grupo del platino, iridio(I) y osmio(0) ($\text{Os}(0) < \text{Ir}(I) < \text{Pt}(II)$), a pesar de que se conocen algunos complejos de platino(II) pentacoordinados.⁹⁸

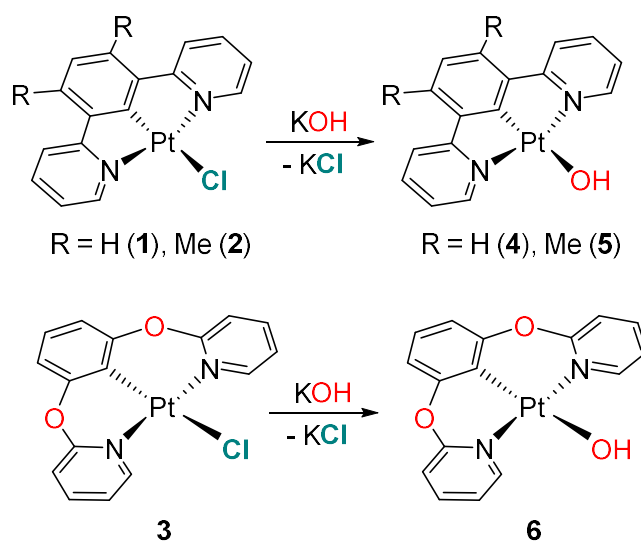
Este capítulo recoge los resultados del estudio de la disputa en cuestión, que ha conducido a hallazgos notables.

2.1.2. Preparación de precursores hidróxido de platino(II)

Las moléculas de tipo pirazol tienen un átomo de hidrógeno ácido,⁹⁹ cuyo carácter de Brønsted se manifiesta mediante su extracción con hidróxidos metálicos. El proceso conduce a derivados pirazolato.¹⁰⁰ Así, un procedimiento directo para coordinar aniones de tipo 3-(2-piridil)pirazolato a platino(II) parecía ser la desprotonación de moléculas 3-(2-piridil)pirazol con precursores hidróxido de platino(II); previamente, se han caracterizado alrededor de veinte compuestos de este tipo.¹⁰¹ De acuerdo con esto, decidimos reemplazar el ligando cloruro de los complejos $\text{PtCl}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{HR}_2\text{-py}]\}$ ($R = \text{H}$ (**1**), Me (**2**)) y $\text{PtCl}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-O-C}_6\text{H}_3\text{-O-py}]\}$ (**3**) por un ligando hidróxido, como paso previo al inicio del estudio (Esquema 2.1.1).

La sustitución del ligando cloruro de los complejos **1** y **2** por un grupo hidróxido requirió condiciones más drásticas que las empleadas para la sustitución del anión cloruro del complejo **3**. Esto es debido a la menor solubilidad de los precursores dipiridilo en el

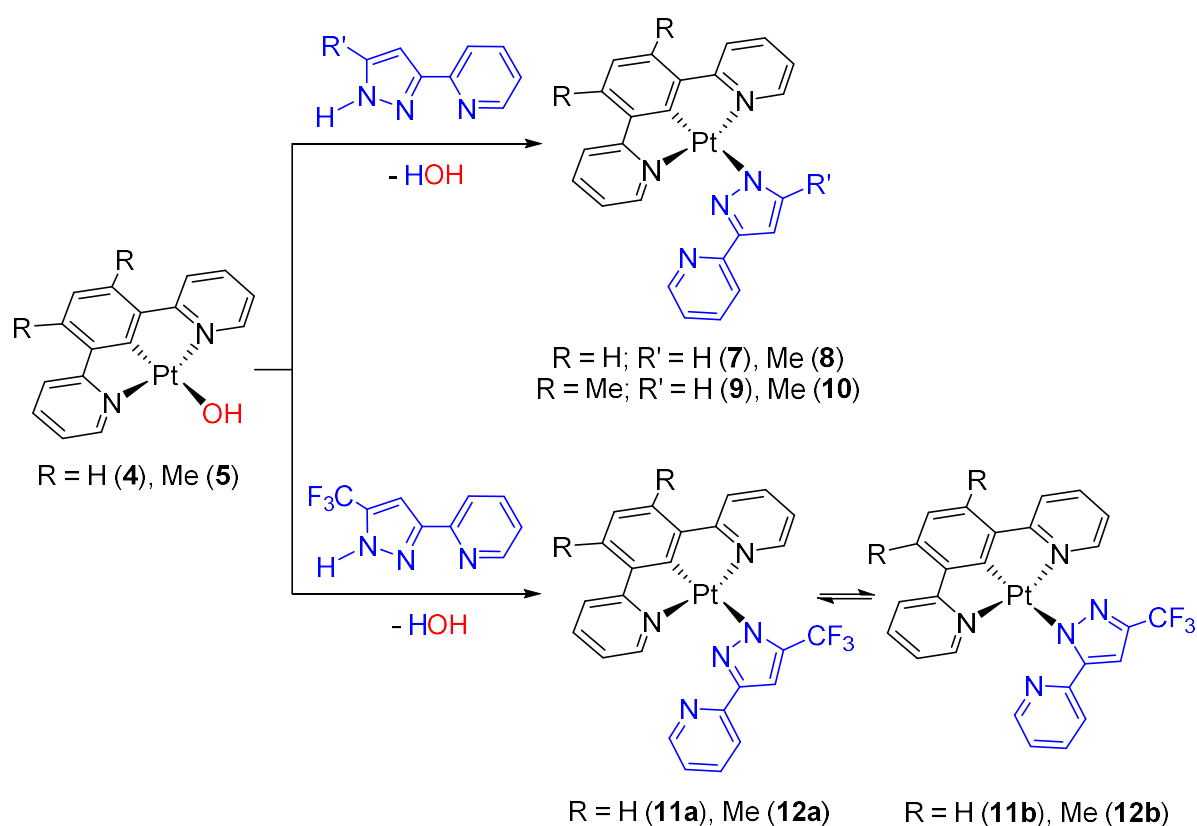
disolvente de reacción, tetrahidrofurano. El intercambio aniónico en los complejos **1** y **2** se llevó a cabo agitando las respectivas suspensiones con 20 equivalentes de KOH, a 65 °C, durante 48 horas, mientras que la sustitución en el precursor dipiridiloxi sólo requirió la agitación con 4 equivalentes de base, durante 24 horas, a temperatura ambiente. Los derivados hidróxido Pt(OH){ κ^3 -*N,C,N*-[py-C₆HR₂-py]} (R = H (**4**), Me (**5**)) y Pt(OH){ κ^3 -*N,C,N*-[py-O-C₆H₃-O-py]} (**6**) se aislaron como sólidos amarillos-naranjas, con altos rendimientos de alrededor del 80%. La presencia del ligando hidróxido en estos compuestos está fuertemente respaldada por los espectros de RMN de ¹H de **5** y **6**, en tetrahidrofurano-*d*₈, que muestran una señal ancha a aproximadamente -0.20 ppm, debida al átomo de hidrógeno del grupo OH.



Esquema 2.1.1. Preparación de los precursores hidróxido de platino(II).

2.1.3. Ligandos 2,6-bis(2-piridil)arilo frente a aniones 3-(2-piridil)pirazolato

Los complejos hidróxido **4** y **5** promueven la abstracción del átomo de hidrógeno ácido de 3-(2-piridil)pirazol y de sus análogos sustituidos con grupos metilo y trifluorometilo, en la posición 5, como se esperaba. Razonamos que la presencia del sustituyente debería dificultar la coordinación del átomo de nitrógeno en la posición 1, con respecto al situado en la posición 2, y por tanto favorecer la coordinación bidentada del anión entrante. Aunque se observaron diferencias de comportamiento interesantes entre los aniones piridil-pirazolato, en función del sustituyente, no se detectó la transformación de pincer a quelato en el ligando tridentado como consecuencia de la coordinación bidentada de los aniones entrantes (Esquema 2.1.2).



Esquema 2.1.2. Reacciones de los complejos **4** y **5** con moléculas del tipo 3-(2-piridil)pirazol.

La molécula de 3-(2-piridil)pirazol y su análoga sustituida con un grupo metilo en la posición 5 dan lugar a un único isómero de los dos posibles con la unidad pirazolato actuando de forma monodentada; el isómero que resulta de la coordinación a través del átomo de nitrógeno en la posición 1. Los complejos generados, $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{HR}_2\text{-py}]\}\{\kappa^1\text{-}N^1\text{-}[\text{R}'\text{pz-py}]\}$ (R = H; R' = H (**7**), Me (**8**), R = Me; R' = H (**9**), Me (**10**)), se aislaron como sólidos amarillos con rendimientos del 50-60%. La formación de un único isómero se sustenta fuertemente en los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ de los sólidos amarillos, en diclorometano- d_2 . Los espectros de RMN de ^1H y de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ muestran un único conjunto de señales para cada ligando coordinado (Figuras AI.6-AI.17), mientras que los espectros de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ contienen un único singlete entre -3558 y -3597 ppm (Tabla 2.1.1). La coordinación del átomo de nitrógeno, en la posición 1, del grupo pirazolato, al centro de platino(II) se confirmó a través de la estructura de difracción de rayos X del complejo **9**. La Figura 2.1.3 da una vista de la molécula. La coordinación alrededor del centro metálico es la plano-cuadrada típica de un ion d^8 , aunque distorsionada debido a que los ángulos de mordedura del ligando pincer N,C,N rígido se desvían notablemente de 180° ($\text{N}(4)\text{-Pt-N}(5) = 161.82(11)^\circ$) y de 90° ($\text{N}(4)\text{-Pt-C}(1) = 81.04(12)^\circ$ y $\text{N}(5)\text{-Pt-C}(1) = 80.79(13)^\circ$). En cambio, el ángulo que forman el grupo arilo central del ligando pincer y el pirazolato del anión monodentado ($\text{C}(1)\text{-Pt-N}(1)$) tiene un valor de $176.70(12)^\circ$, muy próximo al valor ideal de 180° . A pesar de ello, la comparación de las distancias platino-piridilo $\text{Pt-N}(4)$ y $\text{Pt-N}(5)$ con la longitud de enlace platino-pirazolato $\text{Pt-N}(1)$ sugiere que la coordinación de los grupos piridilo del pincer es significativamente más fuerte que la coordinación del grupo pirazolato. Las primeras, $2.023(3)$ y $2.020(3)$ Å, son aproximadamente 0.1 Å más cortas que la última, $2.117(3)$ Å.

Tabla 2.1.1. Desplazamientos químicos de las resonancias correspondientes a los isómeros **a-c** de los complejos **7-18**, en los espectros de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85.6 MHz).

Complejo	Desplazamientos químicos $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (δ , ppm) ^a		
	isómero a	isómero b	isómero c
7	-3597	-	-
8	-3579	-	-
9	-3567	-	-
10	-3558	-	-
11	-3584	-3650	-
12	-3562	-3624	-
13	-3150	-	-3220
14	-3141	-	-3211
15	-3134	-3210	-3233
16	-	-3554	-
17	-	-3537	-
18	-	-3163	-

^a Espectros registrados en diclorometano- d_2 (cloroformo- d en el caso de **10**) a 298 K.

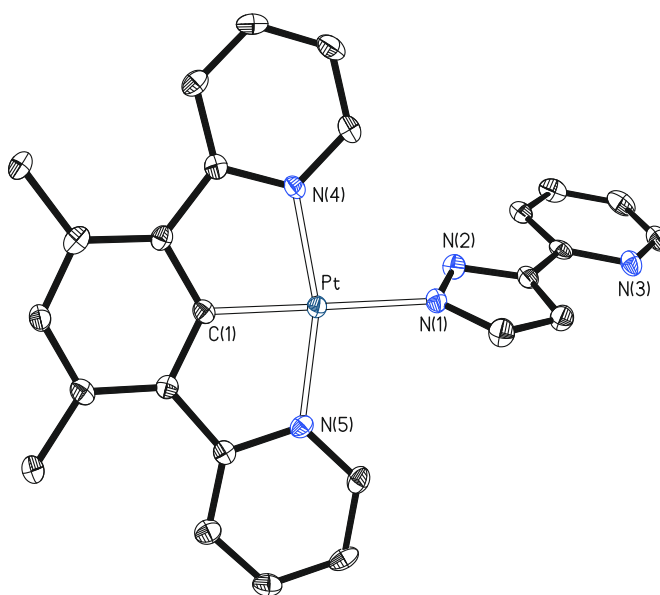


Figura 2.1.3. Vista de la estructura obtenida mediante difracción de rayos X de un monocristal del complejo **9** (los elipsoides de desplazamiento se muestran con un 50% de probabilidad). Todos los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^{\circ}$) seleccionados: Pt–C(1) = 1.924(3), Pt–N(1) = 2.117(3), Pt–N(4) = 2.023(3), Pt–N(5) = 2.020(3); N(4)–Pt–N(5) = 161.82(11), N(4)–Pt–C(1) = 81.04(12), N(5)–Pt–C(1) = 80.79(13), C(1)–Pt–N(1) = 176.70(12), N(1)–Pt–N(4) = 98.74(10), N(1)–Pt–N(5) = 99.38(11).

El análisis detallado del empaquetamiento de las moléculas de complejo revela que estas se apilan, como consecuencia de la existencia de interacciones π - π entre los anillos aromáticos del ligando pincer (Figura 2.1.4).¹⁰² Las interacciones implican a tres anillos de tres moléculas diferentes: el anillo central del pincer de una molécula y un grupo piridilo del pincer de las moléculas situadas por encima y por debajo de la primera. Para explicar la secuencia de apilamiento, las moléculas se pueden agrupar en pares que interaccionan entre sí. La conexión entre las moléculas de cada par se ve reforzada por una interacción platino-platino débil, que se confirmó mediante la aproximación AIM (Figura AI.54). Dos parámetros definen la interacción dentro de cada par y entre pares: la separación centroide-centroide de los anillos implicados en la interacción y la distancia entre los centros metálicos. Dentro de cada par, la separación centroide-centroide es de 3.6026(2) Å, mientras que la distancia platino-platino tiene un valor de 4.0704(3) Å. La interacción entre pares proporciona separaciones centroide-centroide más cortas, de 3.5589(2) Å; sin embargo, la distancia entre metales aumenta hasta 7.0746(4) Å. Los anillos implicados en cada interacción muestran una conformación ligeramente deslizada, con los centroides desplazados uno de otro entre 1.099 y 1.329 Å.

El sustituyente 5-trifluorometilo reduce la selectividad en la coordinación del anión piridilpirazolato. A diferencia de su homólogo 5-metilo, las reacciones de 3-(2-piridil)-5-(trifluorometil)pirazol con los complejos **4** y **5** conducen a sólidos amarillos, en aproximadamente 60% de rendimiento, que en diclorometano revelan la existencia de los dos isómeros posibles resultado de la coordinación κ^1 del grupo pirazolato, Pt $\{\kappa^3$ -N,C,N-[py-C₆HR₂-py]\} $\{\kappa^1$ -N¹-[CF₃pz-py]\} (R = H (**11a**), Me (**12a**)) y Pt $\{\kappa^3$ -N,C,N-[py-C₆HR₂-py]\} $\{\kappa^1$ -N²-[CF₃pz-py]\} (R = H (**11b**), Me (**12b**)). El modo de coordinación κ^1 -N², sin precedentes para un anión de tipo 3-(2-piridil)pirazolato, se confirmó mediante la estructura de difracción de rayos X del complejo **12b**. Los monocristales adecuados para

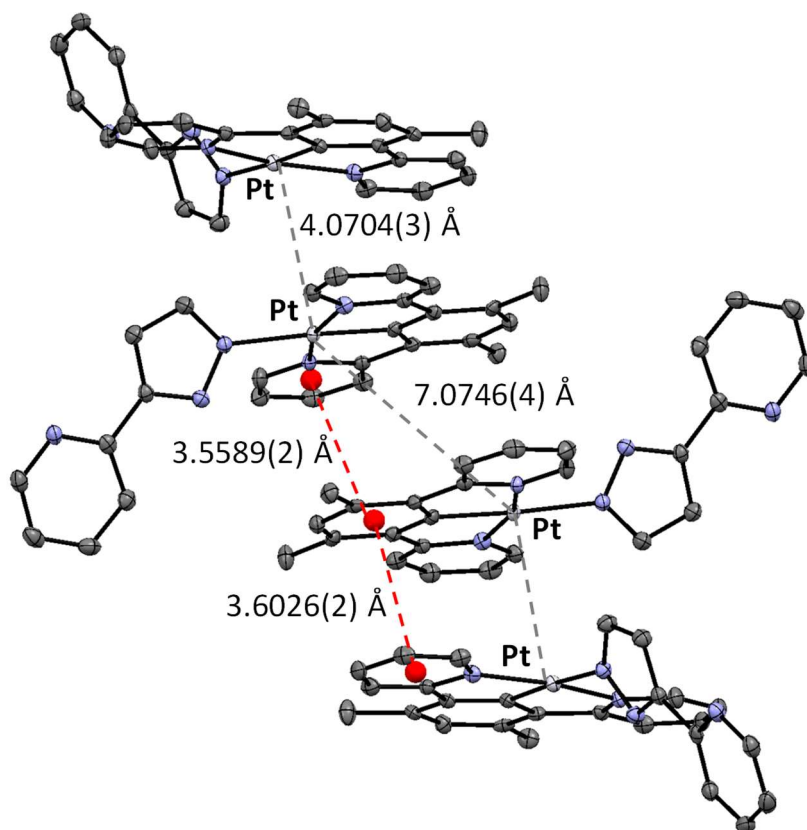


Figura 2.1.4. Vista extendida del empaquetamiento de las moléculas del complejo **9**, mostrando las interacciones moleculares en estado sólido.

el análisis se obtuvieron por difusión de vapor de pentano en una disolución del sólido en diclorometano. La estructura (Figura 2.1.5) es similar a la del complejo **9**, con el anión piridilpirazolato coordinado al centro metálico a través del átomo de nitrógeno situado en la posición 2, N(2), en lugar del situado en la posición 1, N(1). Los parámetros estructurales en los que están implicados el ligando pincer y el metal son prácticamente idénticos a los de **9**, mientras que la distancia entre el metal y el átomo de nitrógeno N(2) del grupo pirazolato coordinado es aproximadamente 0.01 Å más larga que la distancia Pt–N(1) en **9** (compárense los pies de las Figuras 2.1.3 y 2.1.5). Esto sugiere que la coordinación del anión 3-(2-piridil)-5-(trifluorometil)pirazolato a través del átomo de nitrógeno situado en la posición 2 es ligeramente más débil que la coordinación a través

del átomo de nitrógeno situado en la posición 1. De acuerdo con esto, los cálculos de DFT (Density Functional Theory) del equilibrio entre **12a** y **12b**, en cloroformo, a 298 K (B3LYP(G)//SDD(f)/6-31G g**) revelan que el isómero **12a** es 3.6 kcal mol⁻¹ más estable que **12b**. La isomerización tiene lugar a través de un estado de transición pentacoordinado, con la unidad pirazolato del ligando piridilpirazolato coordinada de modo κ^2 -*N,N*. Este estado de transición se encuentra 13.4 kcal mol⁻¹ por encima de **12b** (Figura 2.1.6). A pesar de las similitudes estructurales entre **12b** y **9**, las moléculas de **12b** no se asocian como las de **9** en estado sólido. Esto puede deberse al requerimiento estérico del grupo trifluorometilo, que impide la aproximación de las moléculas.

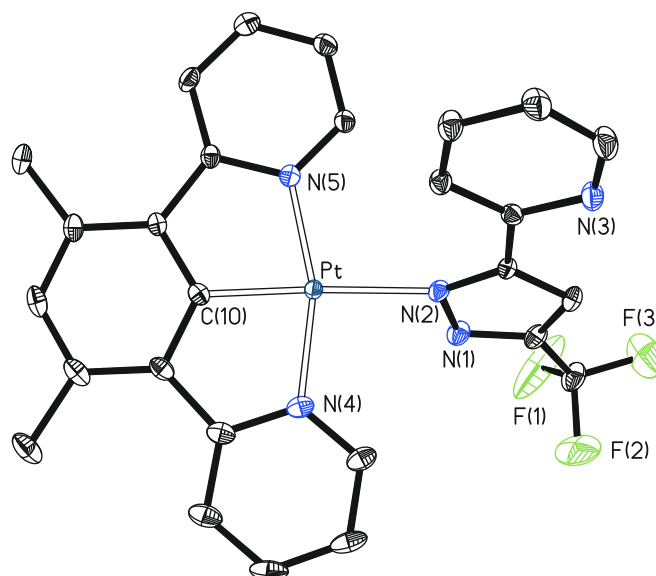


Figura 2.1.5. Vista de la estructura obtenida mediante difracción de rayos X de un monocristal del complejo **12b** (los elipsoides de desplazamiento se muestran con una probabilidad del 50%). Todos los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Pt–C(10) = 1.918(3), Pt–N(2) = 2.123(2), Pt–N(4) = 2.019(2), Pt–N(5) = 2.015(2); N(4)–Pt–N(5) = 162.24(9), N(4)–Pt–C(10) = 81.13(10), N(5)–Pt–C(10) = 81.12(10), C(10)–Pt–N(2) = 174.64(9), N(2)–Pt–N(4) = 96.69(9), N(2)–Pt–N(5) = 101.06(9).

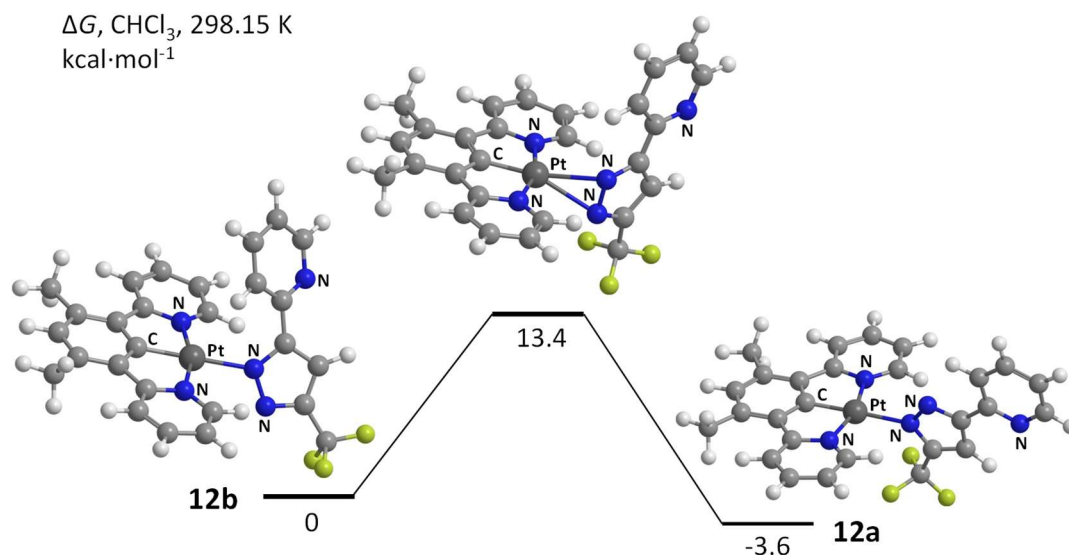


Figura 2.1.6. Perfil de energía calculado mediante DFT para la isomerización de **12a** a **12b**. Las energías libres relativas (ΔG a 298.15 K) se dan en kcal mol^{-1} y se calcularon en el nivel B3LYP(G)//SDD(f)6-31Gg**.

Los espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ y $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$, de los sólidos amarillos, en diclorometano- d_2 o cloroformo- d son consistentes con la presencia de los isómeros **a** y **b** tanto en **11** como en **12** (Figuras AI.18-AI.27). Los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ contienen dos conjuntos de señales para cada ligando coordinado (uno por isómero), mientras que los espectros de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ y $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ muestran dos singletes entre -57 y -61 ppm y -3580 y -3660 ppm, respectivamente. Además, demuestran que los isómeros están realmente en equilibrio. La intensidad de las señales y por tanto la relación molar entre los isómeros depende de la temperatura de la muestra. Los equilibrios se estudiaron analizando los espectros de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, en cloroformo- d , entre 333 y 273 K (Figuras 1.7 y AI.53). Las constantes de equilibrio K_{11} y K_{12} , a cada temperatura, para la transformación de los isómeros que coordinan el anión piridilpirazolato $\kappa^1\text{-N}^2$ (**b**) a los que muestran la coordinación $\kappa^1\text{-N}^1$ (**a**) se determinaron mediante la integración de las señales asignadas a cada uno de ellos, mientras que la simulación de los espectros

permitió calcular las constantes de velocidad k_{11} y k_{12} (ver apartado 4.6 de la Parte Experimental y las Figuras 2.1.7b y AI.53b). La Tabla 2.1.2 recoge los valores obtenidos. De la dependencia de las constantes de equilibrio con la temperatura se obtuvieron los valores para los parámetros termodinámicos ΔH° , ΔS° y ΔG_{298}° de 0.7 ± 0.2 kcal mol⁻¹, 2.5 ± 1.0 cal K⁻¹ mol⁻¹ y -0.1 ± 0.1 kcal mol⁻¹ para **11** (Figura 2.1.7c) y 0.6 ± 0.2 kcal mol⁻¹, 1.9 ± 1.0 cal K⁻¹ mol⁻¹ y 0.1 ± 0.1 kcal mol⁻¹ para **12** (Figura AI.53c), respectivamente. De manera similar, los respectivos análisis de Eyring proporcionaron los valores de los parámetros de activación ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger y ΔG_{298}^\ddagger de 15.2 ± 0.8 kcal mol⁻¹, -0.4 ± 1.6 cal K⁻¹ mol⁻¹ y 15.3 ± 1.3 kcal mol⁻¹ para **11** (Figura 2.1.7d) y 16.2 ± 1.3 kcal mol⁻¹, 2.6 ± 2.5 cal K⁻¹ mol⁻¹ y 15.4 ± 2.0 kcal mol⁻¹ para **12** (Figura AI.53d). Tanto ΔG_{298}° como ΔG_{298}^\ddagger concuerdan de manera satisfactoria con los valores obtenidos mediante los cálculos DFT para **12**. La similitud entre los valores obtenidos para **11** y **12** sugiere que la presencia de los sustituyentes metilo en las posiciones 4 y 6 del arilo no tiene una influencia significativa en el comportamiento de estos complejos.

Tabla 2.1.2. Constantes de equilibrio K_{11} y K_{12} y constantes de velocidad k_{11} y k_{12} para los equilibrios entre los isómeros **a** y **b** de los complejos **11** y **12**.^a

T (K)	Complejo 11		Complejo 12	
	K_{11}^a	k_{11} (s ⁻¹)	K_{12}^a	k_{12} (s ⁻¹)
333	1.16	548.62	1.03	521.84
328	-	-	0.98	354.82
323	1.10	255.76	-	-
318	-	-	0.97	161.80
313	1.09	116.20	-	-
308	1.03	79.88	0.94	70.87
298	1.01	30.24	0.90	25.28
280	0.94	5.95	-	-
273	0.90	-	0.83	-

^a $K_{11} = [\mathbf{11a}]/[\mathbf{11b}]$; $K_{12} = [\mathbf{12a}]/[\mathbf{12b}]$.

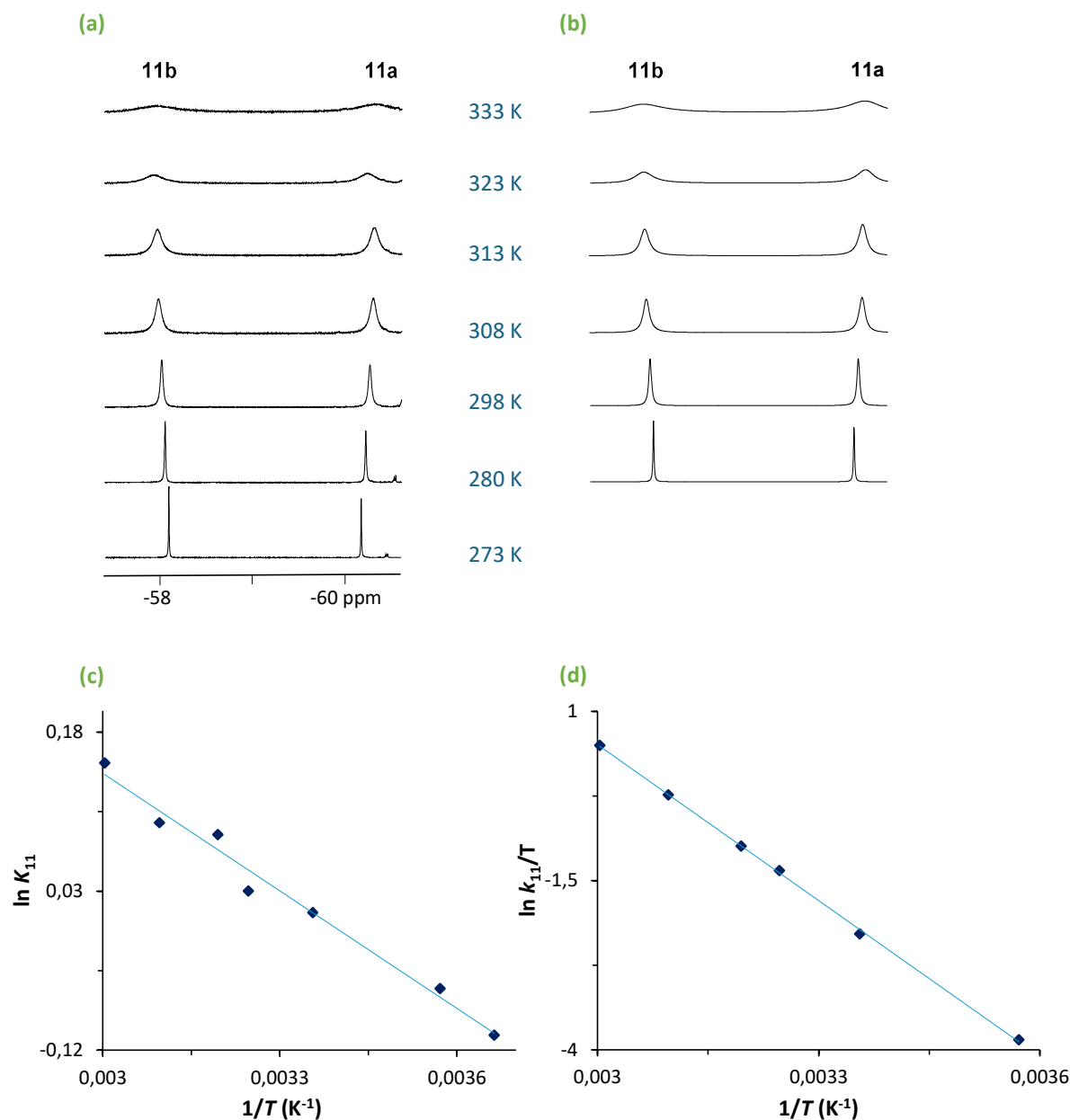
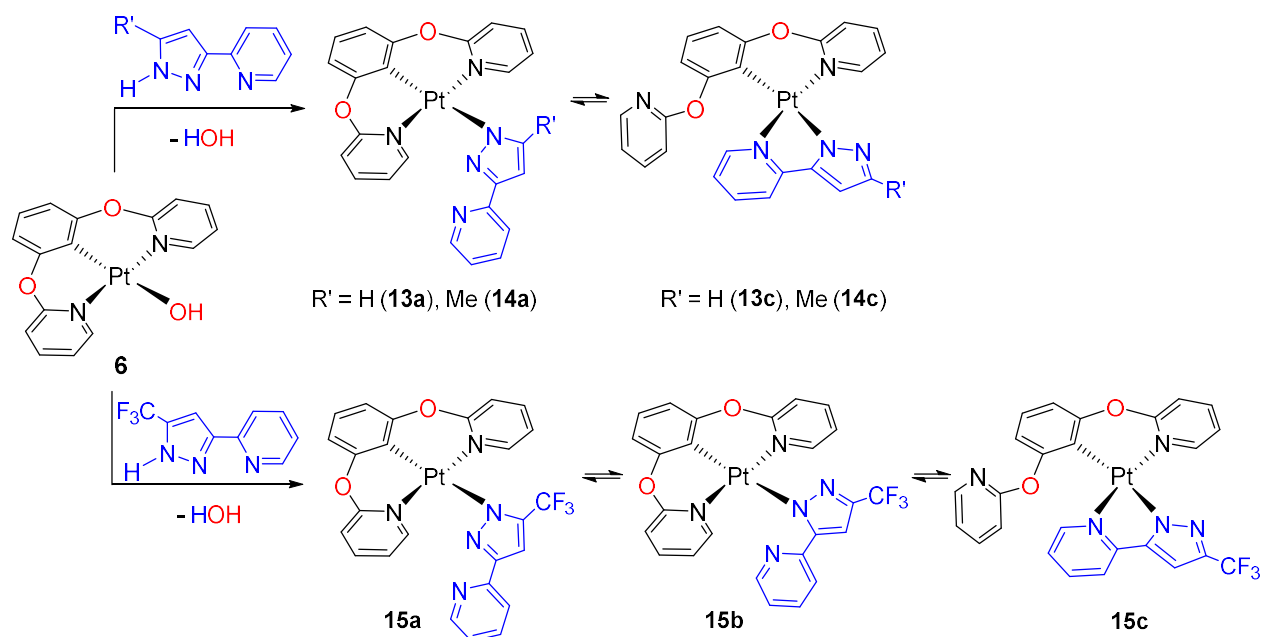


Figura 2.1.7. (a) Espectros de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376 MHz) a temperatura variable de una muestra de 10 mg del complejo **11** en 0.4 mL de cloroformo-*d*. (b) Espectros simulados. (c) Gráfico de Van't Hoff del equilibrio entre **11a** y **11b**. (d) Gráfico de Eyring para el complejo **11**.

2.1.4. 2,6-Bis(2-piridiloxi)fenilo frente a 3-(2-piridil)pirazolatos

El ligando hidróxido del complejo **6** también extrae el átomo de hidrógeno ácido de 3-(2-piridil)pirazol y de sus análogos sustituidos con grupos metilo y trifluorometilo, en la posición 5. Sorprendentemente, los complejos aislados **13-15** (Esquema 2.1.3) existen en disolución, en diclorometano o cloroformo, como combinaciones de isómeros de coordinación, resultado de la competición pincer frente a quelato entre los ligandos y de la posible coordinación κ^1-N^1 o κ^1-N^2 de los aniones 3-(2-piridil)pirazolato. Aunque desde un punto de vista geométrico el grupo piridiloxi favorece la geometría plano-cuadrada, dado que abre los ángulos de mordedura del pincer y los aproxima a sus valores ideales de 90° y 180° ,⁹⁴ la presencia de los átomos de oxígeno entre los grupos piridilo y fenilo parece desestabilizar electrónicamente la coordinación tridentada. Así, 3-(2-piridil)pirazol y su análogo con un sustituyente metilo en posición 5 dan lugar a $\text{Pt}\{\kappa^3-N,C,N\text{-[pyO-C}_6\text{H}_3\text{-Opy]}\}\{\kappa^1-N^1\text{-[R'pz-py]}\}$ ($\text{R}' = \text{H}$ (**13a**), Me (**14a**)), en los que se mantiene la coordinación pincer del ligando bis(piridiloxi)arilo y el anión piridilpirazolato está coordinado κ^1-N^1 , y $\text{Pt}\{\kappa^2-N,C\text{-[pyO-C}_6\text{H}_3\text{(Opy)]}\}\{\kappa^2-N,N\text{-[R'pz-py]}\}$ ($\text{R}' = \text{H}$ (**13c**), Me (**14c**)) con los dos ligandos actuando de quelatos. Las relaciones molares **a:c**, a 298 K, son 1:0.6 para **13** y 1:0.5 para **14**. De acuerdo con la capacidad, ya mencionada, del sustituyente trifluorometilo en posición 5, para provocar el deslizamiento de N^1 a N^2 , 3-(2-piridil)-5-(trifluorometil)pirazol da lugar a los tres posibles isómeros: $\text{Pt}\{\kappa^3-N,C,N\text{-[pyO-C}_6\text{H}_3\text{-Opy]}\}\{\kappa^1-N^1\text{-[CF}_3\text{pz-py]}\}$ (**15a**), $\text{Pt}\{\kappa^3-N,C,N\text{-[pyO-C}_6\text{H}_3\text{-Opy]}\}\{\kappa^1-N^2\text{-[CF}_3\text{pz-py]}\}$ (**15b**) y $\text{Pt}\{\kappa^2-N,C\text{-[pyO-C}_6\text{H}_3\text{(Opy)]}\}\{\kappa^2-N,N\text{-[CF}_3\text{pz-py]}\}$ (**15c**), en una relación molar **a:b:c** de 0.25:0.20:1, a 298 K.



Esquema 2.1.3. Reacciones del complejo **6** con 3-(2-piridil)pirazoles.

Los complejos **13-15** se aislaron como sólidos blancos en aproximadamente 60% de rendimiento. La presencia de los isómeros **c**, con los dos ligandos coordinados de modo quelato, se confirmó mediante el análisis por difracción de rayos X de **15c**. Los monocristales adecuados para el análisis se obtuvieron a través de la difusión de vapor de pentano en una disolución de **15**, en diclorometano, a 4°C. La estructura (Figura 2.1.8) demuestra el cambio en el modo de coordinación del ligando di(piridiloxi)arilo de pincer-*N,C,N* a quelato-*C,N* ($\text{N}(1)\text{-Pt-C}(1) = 85.51(16)^\circ$) y la coordinación quelato del anión entrante 3-(2-piridil)-5-(trifluorometil)pirazolato ($\text{N}(3)\text{-Pt-N}(4) = 78.82(14)^\circ$). Así, la geometría alrededor del centro metálico se puede describir como plano-cuadrada con los átomos C(1) y N(4) dispuestos *trans* ($\text{C}(1)\text{-Pt-N}(4) = 174.62(16)^\circ$). Las distancias platino-piridilo de 2.020(3) (Pt-N(1)) y 2.030(3) (Pt-N(3)) Å son similares a las longitudes de los enlaces platino-piridilo en **9** y **12b**, mientras que la distancia platino-pirazolato Pt-N(4) de 2.069(4) Å es aproximadamente 0.06 Å más corta que la de **12b**.

Aunque la diferencia es pequeña, indica que la coordinación quelato del anión piridilpirazolato aumenta la fortaleza del enlace Pt–N², como era de esperar.

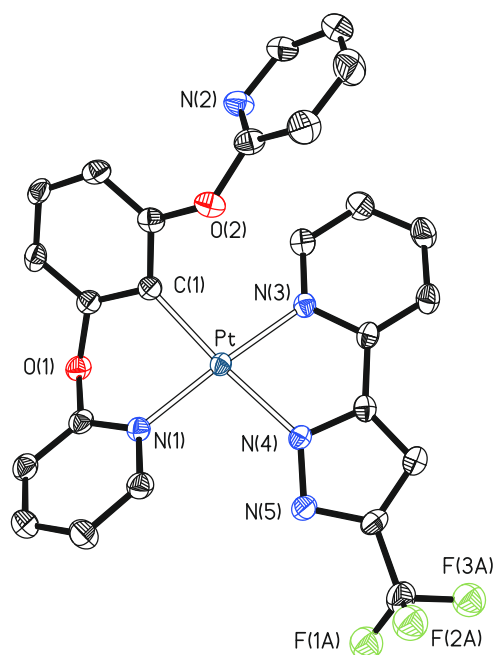


Figura 2.1.8. Vista de la estructura obtenida mediante difracción de rayos X de un monocristal del complejo **15c** (los elipsoides de desplazamiento se muestran con un 50% de probabilidad). Todos los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Pt–C(1) = 2.005(4), Pt–N(1) = 2.020(3), Pt–N(3) = 2.030(3), Pt–N(4) = 2.069(4); C(1)–Pt–N(1) = 85.51(16), N(3)–Pt–N(4) = 78.82(14), C(1)–Pt–N(4) = 174.62(16), N(1)–Pt–N(3) = 176.61(14), C(1)–Pt–N(3) = 97.54(16), N(1)–Pt–N(4) = 98.23(14).

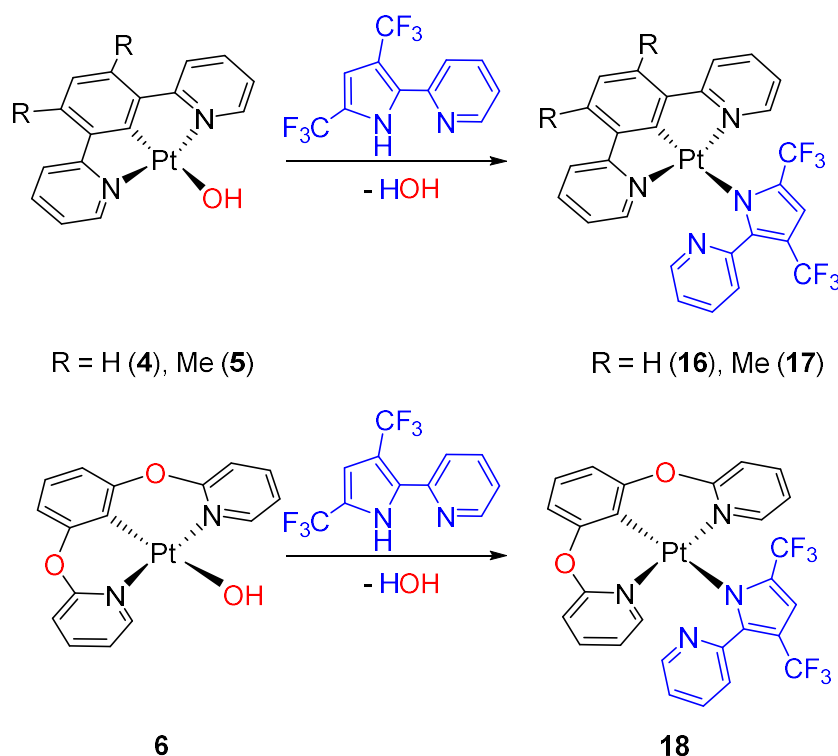
La presencia de varios isómeros en equilibrio se dedujo de los espectros de RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y ¹⁹⁵Pt{¹H} de **13-15** y del espectro de ¹⁹F{¹H} de **15**, en diclorometano-*d*₂ o cloroformo-*d*, que muestran resonancias con intensidades que dependen de la temperatura. La característica más destacada de los espectros de ¹H y ¹³C{¹H} es la presencia de conjuntos de señales correspondientes a grupos piridiloxi implicados en situaciones diferentes: equivalentes, debidas a los isómeros **a** y **b**, y no equivalentes, causadas por los isómeros **c** (Figuras AI.28-AI.30, AI.32-AI.34 y AI.36-AI.38). Los

espectros de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (Figuras AI.31, AI.35 y AI.40) también son consistentes con la presencia en disolución de dos o tres isómeros diferentes y además revelan que las señales se desplazan a campos más altos de acuerdo con la secuencia $\mathbf{a} < \mathbf{b} < \mathbf{c}$ (Tabla 2.1.1). Aunque no fue posible llevar a cabo un análisis cuantitativo de los equilibrios debido a la complejidad de los espectros de ^1H y a la lentitud con la que se alcanzan, principalmente a temperaturas inferiores a 263 K, se pueden inferir algunas conclusiones cualitativas de los espectros. Su análisis comparativo revela que el sustituyente trifluorometilo favorece la coordinación quelato del anión piridilpirazolato, como consecuencia de su capacidad para promover la coordinación del átomo de nitrógeno N^2 . Así, mientras que el isómero \mathbf{a} es el componente principal en **13** y **14**, el isómero \mathbf{c} es el complejo mayoritario en **15**, en el que sólo hay una pequeña cantidad de \mathbf{b} .

2.1.5. Relevancia del átomo N^1 de la unidad pirazolato en la coordinación quelato de los ligandos 3-(2-piridil)pirazolato: Reacciones con 2-(2-piridil)-3,5-bis(trifluorometil)pirrol

Decidimos eliminar el átomo de nitrógeno de la posición 1 de la unidad pirazol, con el fin de evitar la formación de los isómeros de tipo \mathbf{a} . Razonamos que el uso de un anión de tipo 2-(2-piridil)pirrolato también debería permitirnos comprender la influencia remota del átomo N^1 del pirazolato en los equilibrios entre los isómeros de tipo \mathbf{b} y \mathbf{c} . Además, introdujimos dos sustituyentes trifluorometilo en las posiciones 3 y 5 del anillo de cinco miembros, que en principio deberían favorecer la coordinación quelato del anión entrante, dado que el isómero \mathbf{c} es el más abundante entre aquellos de **15**.

Las reacciones de los complejos **4-6** con 2-(2-piridil)-3,5-bis(trifluorometil)pirrol dieron lugar a sólidos amarillos, con rendimientos moderados de alrededor del 50%. Sus espectros de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ y $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ en diclorometano- d_2 (Figuras AI.41-AI.52) son consistentes con la presencia única, en las disoluciones, de los respectivos isómeros **b** $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{HR}_2\text{-py}]\}\{\kappa^1\text{-}N^1\text{-}[(\text{CF}_3)_2\text{C}_4(\text{py})\text{HN}]\}$ (R = H (**16**), Me (**17**)) y $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{pyO-C}_6\text{H}_3\text{-Opy}]\}\{\kappa^1\text{-}N^1\text{-}[(\text{CF}_3)_2\text{C}_4(\text{py})\text{HN}]\}$ (**18**). Así, se observa un único conjunto de señales para cada ligando coordinado; en particular, los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ indican que los grupos piridilo del ligando tridentado son equivalentes. Debido a que en ningún caso se detectó capacidad quelante del anión entrante, incluso en la competición con el ligando pincer N,C,N di(piridiloxi)arilo, se puede afirmar que los complejos aislados (Esquema 2.1.4) soportan una sorprendentemente notable influencia remota del átomo de nitrógeno en la posición 1 del grupo pirazolato, de los aniones de tipo 3-(2-piridil)pirazolato, en la capacidad de coordinación del grupo piridilo. La razón de este efecto podría ser una estabilización adicional del diheterometalaciclo resultante de la coordinación quelato del anión, como consecuencia de la extensión del sistema π , que permite la deslocalización del par de electrones libres del átomo N^1 . En este contexto, cabe mencionar sin embargo que a pesar de que el diheterometalaciclo generado a partir de la coordinación quelato del anión 2-(2-piridil)pirrolato no conlleva esa estabilización adicional, la coordinación tipo quelato de este anión es prácticamente la única observada. La coordinación monodentada, como en **16-18**, sólo la hemos encontrado anteriormente en un caso, entre los complejos de metales de transición con aniones del tipo 2-(2-piridil)pirrolato caracterizados a través de análisis de difracción de rayos X. En este compuesto, la capacidad coordinante del grupo piridilo se ve disminuida por el impedimento estérico derivado de la presencia de un grupo fenilo unido al átomo de carbono situado en posición *orto* con respecto al heteroátomo.¹⁰³



Esquema 2.1.4. Reacciones con 2-(2-piridil)-3,5-bis(trifluorometil)pirrol.

La coordinación κ^1 -N-pirrolato del anión entrante en los complejos **16-18** se confirmó mediante las estructuras obtenidas a través del análisis por difracción de rayos X de monocristales de los complejos **17** y **18**. Adicionalmente, estas estructuras nos permitieron evaluar el efecto producido por la introducción de un átomo de oxígeno entre los grupos arilo y piridilo del pincer, en los parámetros estructurales de estos sistemas. Las Figuras 2.1.9 y 2.1.10 muestran una vista de las respectivas moléculas.

La coordinación alrededor del ion platino(II) es la disposición plano-cuadrada esperada, con el grupo pirrolato situado en posición *trans* al átomo de carbono del pincer ($\text{N}(1)\text{-Pt-C}(1) = 176.64(15)^\circ$ para **17** y $178.95(13)^\circ$ para **18**), en ambos casos. Sin embargo, el complejo **17** tiene una geometría más distorsionada que la de **18**, como consecuencia de las diferencias en los ángulos de mordedura. De acuerdo con las estructuras descritas en este capítulo, el ligando pincer di(piridil)arilo se coordina con

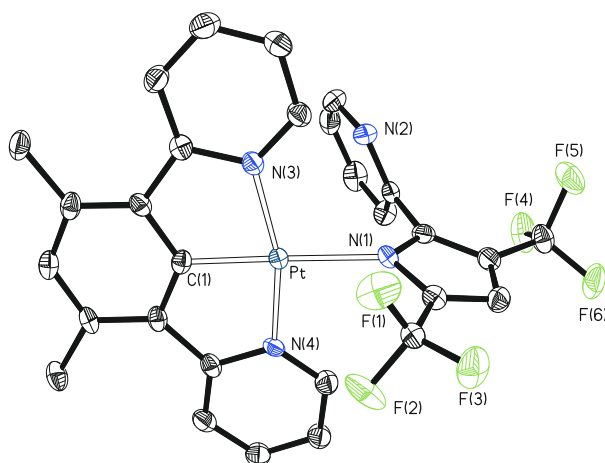


Figura 2.1.9. Vista de la estructura obtenida mediante difracción de rayos X de un mono-cristal del complejo **17** (los elipsoides de desplazamiento se muestran con un 50% de probabilidad). Todos los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Pt–C(1) = 1.921(4), Pt–N(3) = 2.019(4) , Pt–N(4) = 2.022(3), Pt–N(1) = 2.126(4); C(1)–Pt–N(3) = 81.58(16), C(1)–Pt–N(4) = 81.50(16), N(3)–Pt–N(4) = 162.89(14), N(1)–Pt–C(1) = 176.64(15), N(1)–Pt–N(3) = 100.87(14), N(1)–Pt–N(4) = 95.94(14).

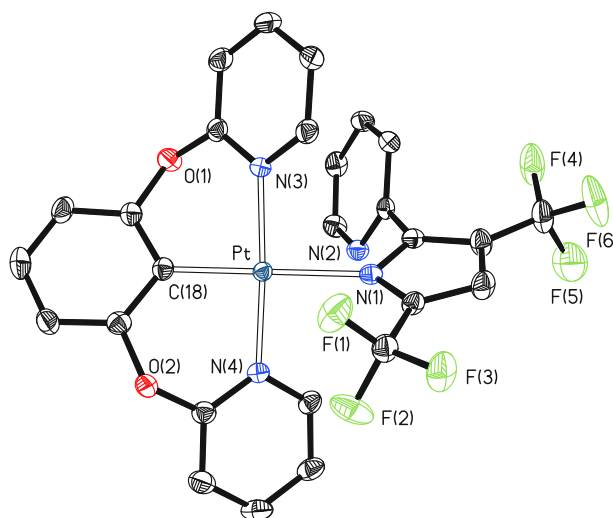


Figura 2.1.10. Vista de la estructura obtenida mediante difracción de rayos X de un mono-cristal del complejo **18** (los elipsoides de desplazamiento se muestran con un 50% de probabilidad). Todos los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Pt–C(18) = 1.962(2), Pt–N(3) = 2.027(3), Pt–N(4) = 2.008(3), Pt–N(1) = 2.112(3); C(18)–Pt–N(3) = 88.04(13), C(18)–Pt–N(4) = 87.98(13), N(3)–Pt–N(4) = 175.36(11), N(1)–Pt–C(18) = 178.95(13), N(1)–Pt–N(3) = 91.80(11), N(1)–Pt–N(4) = 92.22(11).

ángulos que se desvían más de los valores ideales de 90° y 180° que el ligando di(piridiloxi)arilo: $162.89(14)^\circ$ frente a $175.36(11)^\circ$ (N(3)–Pt–N(4)), $81.58(16)^\circ$ frente a $88.04(13)^\circ$ (N(3)–Pt–C(1)) y $81.50(16)^\circ$ frente a $87.98(13)^\circ$ (N(4)–Pt–C(1)). A pesar de ello, las longitudes de los enlaces platino-nitrógeno y platino-carbono son similares en ambos compuestos, lo que sugiere que la coordinación de ambos ligandos pincer estabiliza de forma similar los complejos. Los átomos de oxígeno situados entre los grupos fenilo y piridilo permiten una coordinación más cómoda del pincer pero impiden la deslocalización electrónica en los heterometalaciclos fusionados. Dicha deslocalización, que sólo es posible en los ligandos pincer di(piridil)arilo, da lugar a cierto grado de aromaticidad, lo que se traduce en una mayor estabilización con respecto a los heterometalaciclos que forma el ligando di(piridiloxi)arilo. El incremento de estabilidad debido a la resonancia compensa la estabilidad resultante de una coordinación más confortable, e incluso la supera con creces, como sugiere la comparación de los Esquemas 2.1.2 y 2.1.3.

2.1.6. Propiedades fotofísicas y electroquímicas de los complejos 7-10 y 16-18

Los complejos plano-cuadrados d^8 de platino(II) forman una de las familias más sobresalientes de complejos fosforescentes, situada al mismo nivel de importancia que las de los emisores d^6 de iridio(III) y osmio(II), como hemos visto en la introducción de la Memoria. Esto, junto con la novedad de la coordinación κ^1 de los aniones entrantes, nos llevó a estudiar las propiedades de absorción y emisión de los compuestos descritos en este capítulo, que en disolución tienen un único isómero.

Las Figuras AI.55-AI.61 muestran los espectros UV-visible de las disoluciones 10^{-5} M de los complejos **7-10** y **16-18**, en diclorometano, a temperatura ambiente, mientras que la Tabla 2.1.3 recoge algunas absorciones seleccionadas. Los espectros de los siete compuestos son muy similares. Éstos presentan bandas con intensidades que dependen de la región del espectro en la que se encuentran. Se observan absorciones muy intensas por debajo de 300 nm ($\epsilon \approx 85000-40000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), mientras que en la región intermedia entre 330 y alrededor de 400-450 nm aparecen bandas intensas ($\epsilon \approx 17000-8000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). También se pueden discernir bandas mucho más débiles a energías inferiores a 450 nm ($\epsilon \approx 200-800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Un apilamiento molecular similar al que se representa en la Figura 2.1.4 no tiene lugar en las condiciones en las que se han llevado a cabo las medidas. De acuerdo con ello, los espectros de **9** cumplen la ley de Beer en el rango de concentraciones entre 5.56×10^{-6} y 1.00×10^{-4} M, como ejemplifica la Figura 2.1.11 para la absorción en la región de 390 nm.

Los espectros se racionalizaron y las bandas se asignaron con la ayuda de cálculos DFT (TD-DFT), para las disoluciones en diclorometano (B3LYP-D3//SDD(f)/6-31G**). Las Figuras AI.62-AI.68 presentan los orbitales más relevantes, mientras que las Tablas AI.8-AI.14 señalan los fragmentos de los complejos implicados en dichos orbitales. Las bandas corresponden a transiciones de transferencia de carga desde el metal al ligando pincer, combinadas con transiciones inter- e intraligando. Las colas a energías inferiores a 450 nm implican transiciones de espín, formalmente prohibidas, resultado del fuerte acoplamiento espín-órbita inducido por el centro de platino.

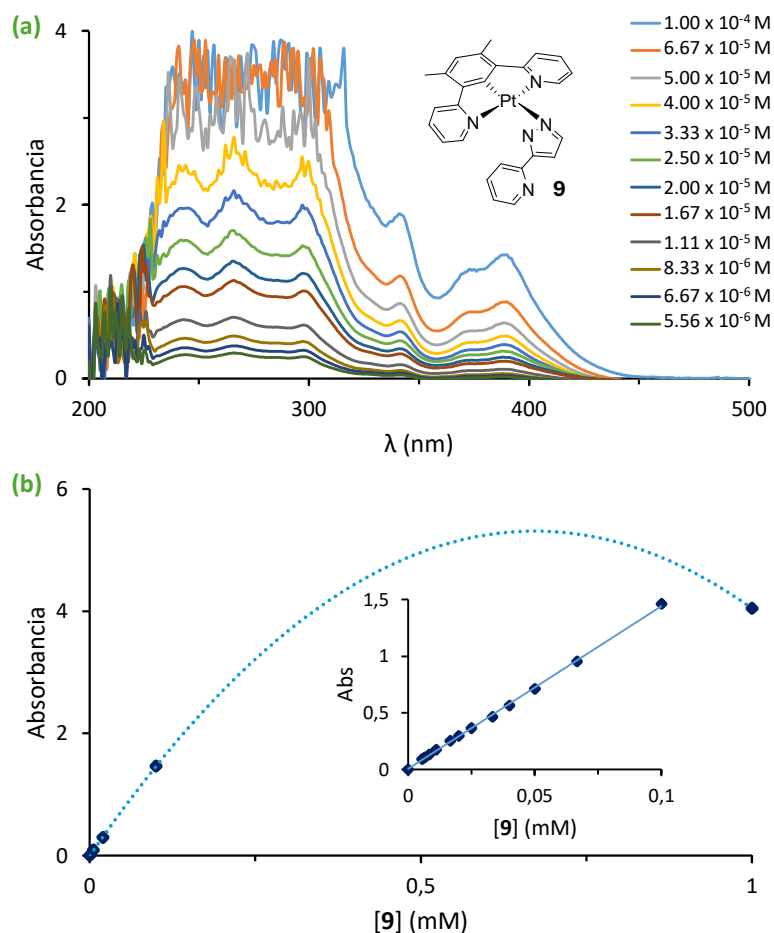


Figura 2.1.11. (a) Espectros UV-vis de **9**, en diclorometano, en función de la concentración. (b) Representación de la absorbancia a 390 nm en función de la concentración de **9**.

El HOMO de estos compuestos se centra principalmente en el grupo monodentado (72-85% para **7-10** y 66-92% para **16-18**), con contribuciones significativas del centro metálico (10-14% para **7-10** y 5-22% para **16-18**) y del ligando pincer (6-12% para **7-10** y 3-15% para **16-18**). Por el contrario, el LUMO está deslocalizado en el pincer ($\approx 90\%$) y algo en el centro metálico ($\approx 10\%$). Con el fin de obtener información experimental sobre los orbitales frontera, también estudiamos las propiedades redox de los complejos mediante voltamperometría cíclica. Los potenciales de oxidación y reducción se midieron bajo atmósfera de argón, en diclorometano, usando $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ como electrolito soporte

Tabla 2.1.3. Absorciones seleccionadas de los espectros UV-Vis experimentales y calculadas (TD-DFT) de las disoluciones 10^{-5} M de los complejos **7-10** y **16-18**, en diclorometano, y sus principales contribuciones.

λ exp (nm)	ϵ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Energía de excitación (nm)	Fuerza del oscilador, f	Carácter del estado excitado
Complejo 7				
260	65600	256	0.1992	HOMO-3 \rightarrow LUMO+3 (63%)
384	15600	400	0.0613	HOMO \rightarrow LUMO+1 (93%)
472	200	471 (T_1)	0	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (25%) HOMO-1 \rightarrow LUMO (22%) HOMO \rightarrow LUMO (34%)
Complejo 8				
262	41700	262	0.0407	HOMO-3 \rightarrow LUMO+2 (61%)
387	10100	409	0.0266	HOMO \rightarrow LUMO+1 (96%)
472	500	470 (T_1)	0	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (26%) HOMO-2 \rightarrow LUMO (25%) HOMO \rightarrow LUMO (25%)
Complejo 9				
267	82800	258	0.1783	HOMO-1 \rightarrow LUMO+4 (66%)
390	14500	391	0.0716	HOMO \rightarrow LUMO+1 (92%)
471	800	475 (T_1)	0	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (30%) HOMO-1 \rightarrow LUMO (26%) HOMO \rightarrow LUMO (28%)
Complejo 10				
265	52700	264	0.4185	HOMO-3 \rightarrow LUMO+3 (78%)
390	10500	397	0.0329	HOMO \rightarrow LUMO+1 (95%)
477	600	474 (T_1)	0	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (34%) HOMO-1 \rightarrow LUMO (25%) HOMO \rightarrow LUMO (17%)
Complejo 16				
265	47700	256	0.1088	HOMO-3 \rightarrow LUMO+4 (73%)
383	13430	375	0.0973	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (52%) HOMO \rightarrow LUMO+1 (34%)
463	300	464 (T_1)	0	HOMO-4 \rightarrow LUMO+1 (19%) HOMO-1 \rightarrow LUMO (41%)
Complejo 17				
264	47800	255	0.0434	HOMO-1 \rightarrow LUMO+5 (63%)
389	11300	355	0.0142	HOMO \rightarrow LUMO+1 (70%)
450	500	452 (T_1)	0	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (41%) HOMO-2 \rightarrow LUMO (20%)
Complejo 18				
289	4610	290	0.0386	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (81%)
345	850	345	0.0209	HOMO \rightarrow LUMO (85%)
372	330	371 (T_1)	0	HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (11%) HOMO \rightarrow LUMO+2 (56%)

(0.1 M). Las Figuras AI.69-AI.75 exhiben los voltamogramas. La forma de todos ellos es similar, con pequeños cambios en los potenciales redox. La Tabla 2.1.4 da los valores de potencial referenciados frente al par Fc/Fc⁺. Los siete complejos muestran dos procesos de oxidación irreversibles, entre 0.01 y 1.43 V, y dos ondas de reducción irreversibles, entre -1.57 y -2.12 V para **7-10** y entre -0.98 y -1.91 V para **16-18**. La Tabla 2.1.4 también recoge la energía del HOMO de los diferentes complejos, estimada a partir de los potenciales de la primera oxidación, y las energías del LUMO; calculadas tanto a partir de los potenciales de la primera reducción, como del gap óptico obtenido del inicio de la emisión (E_{00}), así como las energías de ambos orbitales computadas mediante DFT. Como se puede observar, existe una concordancia relativamente buena entre los niveles de energía de los HOMO estimados a partir de los valores de los potenciales experimentales y los calculados mediante DFT. Sin embargo, los valores de energía de los LUMO dependen significativamente del método empleado para el cálculo.

Tabla 2.1.4. Potenciales de oxidación y reducción y energía de los orbitales frontera de los complejos **7-10** y **16-18**.

complejo	E_{ox} (V) ^a	E_{red} (V)	Obs (eV)			Calcd (eV)	
			HOMO/LUMO ^b	E_{00} ^c	LUMO del E_{00}	HOMO/LUMO	HLG ^d
7	0.39, 1.43	-1.57, -2.11	-5.19/-3.23	2.61	-2.58	-5.38/-1.81	3.57
8	0.76, 1.34	-1.58, -2.07	-5.56/-3.22	2.59	-2.97	-5.43/-1.77	3.66
9	0.40, 1.25	-1.58, -2.09	-5.20/-3.22	2.60	-2.60	-5.37/-1.77	3.60
10	0.72, 1.34	-1.73, -2.12	-5.52/-3.07	2.61	-2.91	-5.42/-1.73	3.69
16	0.26, 1.18	-0.99, -1.60	-5.06/-3.81	2.62	-2.44	-5.61/-1.76	3.85
17	0.20, 1.19	-0.98, -1.60	-5.00/-3.82	2.59	-2.41	-5.64/-1.66	3.98
18	0.01, 1.40	-1.14, -1.91	-4.81/-3.63	2.68	-2.13	-5.69/-1.41	4.28

^a Medido en atmósfera de argón en diclorometano/[Bu₄N]PF₆ (0.1 M), frente a Fc/Fc⁺. ^b HOMO = $-[E_{ox}$ frente a Fc/Fc⁺ + 4,8] eV; LUMO = $-[E_{red}$ frente a Fc/Fc⁺ + 4,8] eV. ^c E_{00} = inicio de la emisión. ^d HLG = LUMO - HOMO.

Los complejos piridilpirazolato **7-10** se encuentran entre los emisores fosforescentes de platino(II) más eficientes en la región del verde (488-576 nm), de los descritos hasta ahora. La emisión se obtuvo mediante fotoexcitación, en tres medios diferentes: films de poli(metilmacrilato) (PMMA) a 298 K, diclorometano a 298 K y matriz de diclorometano congelado a 77 K. La Tabla 2.1.5 resume las características más relevantes de las emisiones. La fotoluminiscencia en la región verde del espectro visible proviene de los respectivos estados excitados T_1 de los complejos. Este origen se apoya en la excelente concordancia que existe entre las longitudes de onda de los máximos de emisión, en diclorometano, y los valores calculados para las diferencias de energía entre los estados triplete T_1 y singlete S_0 , optimizados en el mismo disolvente. En todos los casos, las bandas aparecen altamente estructuradas, como cabe esperar para una contribución significativa de carácter ${}^3\pi-\pi^*$, centrada en el ligando, en los estados excitados.

Los espectros en PMMA dependen de la concentración del emisor en el film (Figura 2.1.12). Para una concentración del 5% en peso (PMMA_{5%}), los espectros contienen dos bandas estrechas y un hombro en la región del verde junto con una banda muy ancha centrada alrededor de 640-670 nm. La dilución del emisor hasta un 2% en peso (PMMA_{2%}) produce una disminución significativa de la intensidad de la banda ancha, mientras que las intensidades de las bandas estrechas y del hombro se mantienen. Además, los rendimientos cuánticos experimentan un aumento notable tras la dilución, de entre el 50 y el 100%, pasando de 0.30-0.50 a 0.57-0.75. El fenómeno también se observa en las emisiones de los precursores cloruro **1** y **2** (Figuras AI.76, AI.77, AI.86 y AI.87), aunque para estos compuestos los rendimientos cuánticos en PMMA_{2%} no superan 0.67 (Tabla AI.15). La banda ancha en la región del rojo procede de excímeros,^{24d,25d,f,27c,29b,e,k,104} que quenchean la emisión verde. El carácter excimérico del

quencheo es consistente con la ausencia de una banda MMLCT en los espectros de absorción de los complejos.

Tabla 2.1.5.^a Características más relevantes de las emisiones de los complejos **7-10** y **16-18**.

λ_{em} calcd (nm)	Medio, T (K), concentración	λ_{em} (nm) ^b	τ (μ s) banda desplazada al verde ^c	τ (μ s) banda desplazada al rojo ^c	Φ_L ^d
complejo 7					
499	PMMA, 298, 2% peso	490 , 524, 564, 638	5.1 (76.9%), 2.8 (23.1%)	4.9 (45.0%), 2.0 (55.0%)	0.60
	CH ₂ Cl ₂ , 298, 1 x 10 ⁻⁵ M	490 , 524, 564	4.2	-	0.60
	CH ₂ Cl ₂ , 77, 1 x 10 ⁻⁵ M	484 , 522, 636	7.2 (42.3%), 4.8 (57.7%)	3.8 (54.7%), 2.3 (45.3%)	-
complejo 8					
501	PMMA, 298, 2% peso	488 , 526, 560	5.1 (78.1%), 3.0 (21.9%)	-	0.72
	CH ₂ Cl ₂ , 298, 1 x 10 ⁻⁵ M	488 , 522, 562	4.2	-	0.56
	CH ₂ Cl ₂ , 77, 1 x 10 ⁻⁵ M	482 , 518, 552, 650	7.3 (51.1%), 4.2 (48.9%)	35.0 (34.2%), 5.3 (65.8%)	-
complejo 9					
498	PMMA, 298, 2% peso	496 , 532, 574, 640	5.4 (71.0%), 2.4 (29.0%)	4.9 (30.6%), 2.2 (69.4%)	0.57
	CH ₂ Cl ₂ , 298, 1 x 10 ⁻⁵ M	494 , 530, 570	4.7	-	0.62
	CH ₂ Cl ₂ , 77, 1 x 10 ⁻⁵ M	486, 496 , 526, 625	6.5 (70.3%), 3.0 (29.7%)	4.4 (42.4%), 2.3 (57.6%)	-
complejo 10					
501	PMMA, 298, 2% peso	494 , 528, 566, 646	5.6 (78.4%), 2.7 (21.6%)	4.9 (45.0%), 2.0 (55.0%)	0.75
	CH ₂ Cl ₂ , 298, 1 x 10 ⁻⁵ M	494 , 526, 560	5.6	-	0.60
	CH ₂ Cl ₂ , 77, 1 x 10 ⁻⁵ M	498 , 530, 648	8.0 (64.0%), 3.7 (36.0%)	3.8 (73.1%), 1.4 (26.9%)	-
complejo 16					
492	PMMA, 298, 5% peso	490 , 523, 561	1.5 (36.9%), 4.2 (63.1%)	-	0.01
	CH ₂ Cl ₂ , 298, 1 x 10 ⁻⁵ M	491 , 525, 563	3.6	-	0.03
	CH ₂ Cl ₂ , 77, 1 x 10 ⁻⁵ M	482 , 519, 556, 650	10.4 (48.3%), 6.5 (51.7%)	-	-
complejo 17					
496	PMMA, 298, 5% peso	495 , 527, 571	0.5 (5.4%), 3.6 (94.6%)	-	0.03
	CH ₂ Cl ₂ , 298, 1 x 10 ⁻⁵ M	494 , 527, 569	3.6	-	0.03
	CH ₂ Cl ₂ , 77, 1 x 10 ⁻⁵ M	496 , 530, 572	8.8 (62.8%), 3.4 (37.2%)	-	-
complejo 18					
439	PMMA, 298, 5% peso	483, 511	0.4 (2.5%), 5.6 (97.5%)	-	0.12
	CH ₂ Cl ₂ , 298, 1 x 10 ⁻⁵ M	495 , 525, 570	23.4 (12.6%), 12.2 (87.4%)	-	0.10
	CH ₂ Cl ₂ , 77, 1 x 10 ⁻⁵ M	492 , 525, 562	51.0 (44.9%), 10.1 (55.1%)	-	-

^a La Tabla 2.1.5 resume los datos de la Tabla AI.15. ^b El pico más intenso en negrita. ^c Las amplitudes relativas (%) se dan entre paréntesis para los decaimientos biexponenciales. ^d Rendimiento cuántico absoluto.

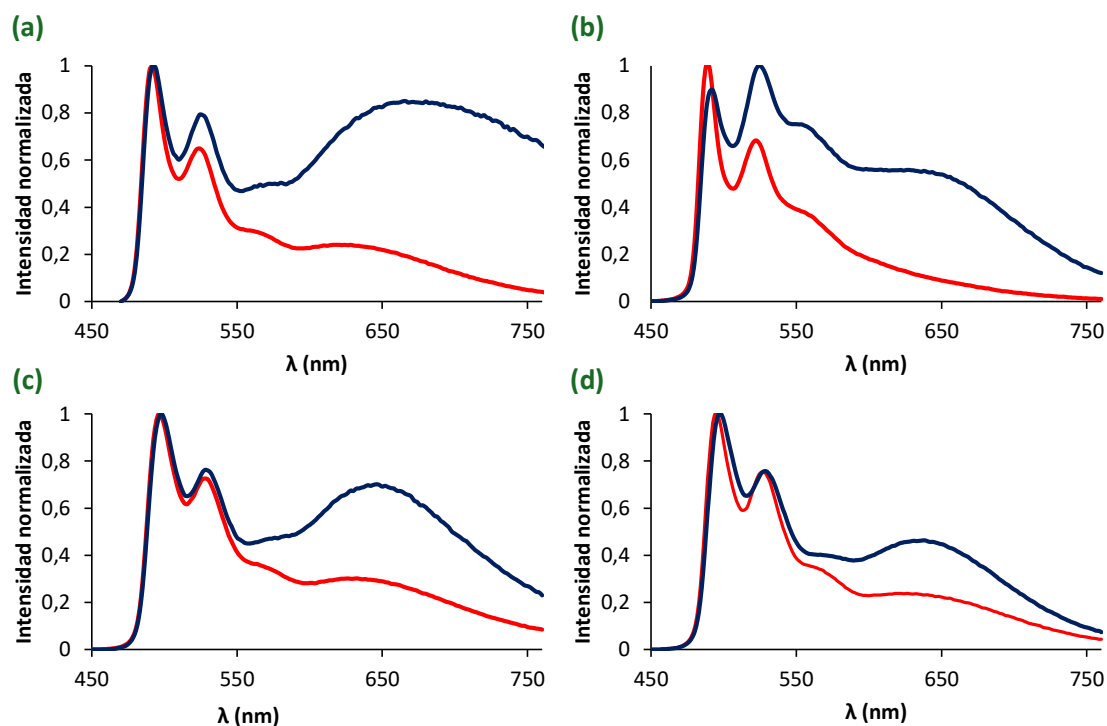


Figura 2.1.12. Espectros de emisión de los complejos **7** (a), **8** (b), **9** (c) y **10** (d) al 5% en peso (líneas azules) y 2% en peso (líneas rojas) en films de PMMA a 298 K.

Los espectros de emisión de las disoluciones de **7** y **9**, en diclorometano, a 298 K, en el rango de concentraciones entre 1×10^{-6} y 1×10^{-4} M son independientes de la concentración y casi superponibles con la emisión observada en la región del verde de los espectros registrados en films de PMMA. Sin embargo, el espectro de la disolución 1×10^{-3} M, que no cumple la ley de Beer (Figura 2.1.11), de ambos emisores muestra una banda no estructurada a aproximadamente 664 nm, similar a la observada en films de PMMA (Figuras 2.1.13a y 2.1.13c). A diferencia de estos complejos que llevan un anión 3-(2-piridil)pirazolato, los espectros de los homólogos **8** y **10** con el anión sustituido 3-(2-piridil)-5-(metil)pirazolato no muestran dicha emisión en la región del rojo (Figuras 2.1.13b y 2.1.13d), debido muy probablemente a que el sustituyente metilo dificulta la asociación entre M y M* y por tanto el autoquencheo. No obstante, hay que señalar que tanto los tiempos de vida correspondientes a la banda más intensa, en la región del verde, como los rendimientos cuánticos señalan autoquencheo, en los cuatro casos, ya que

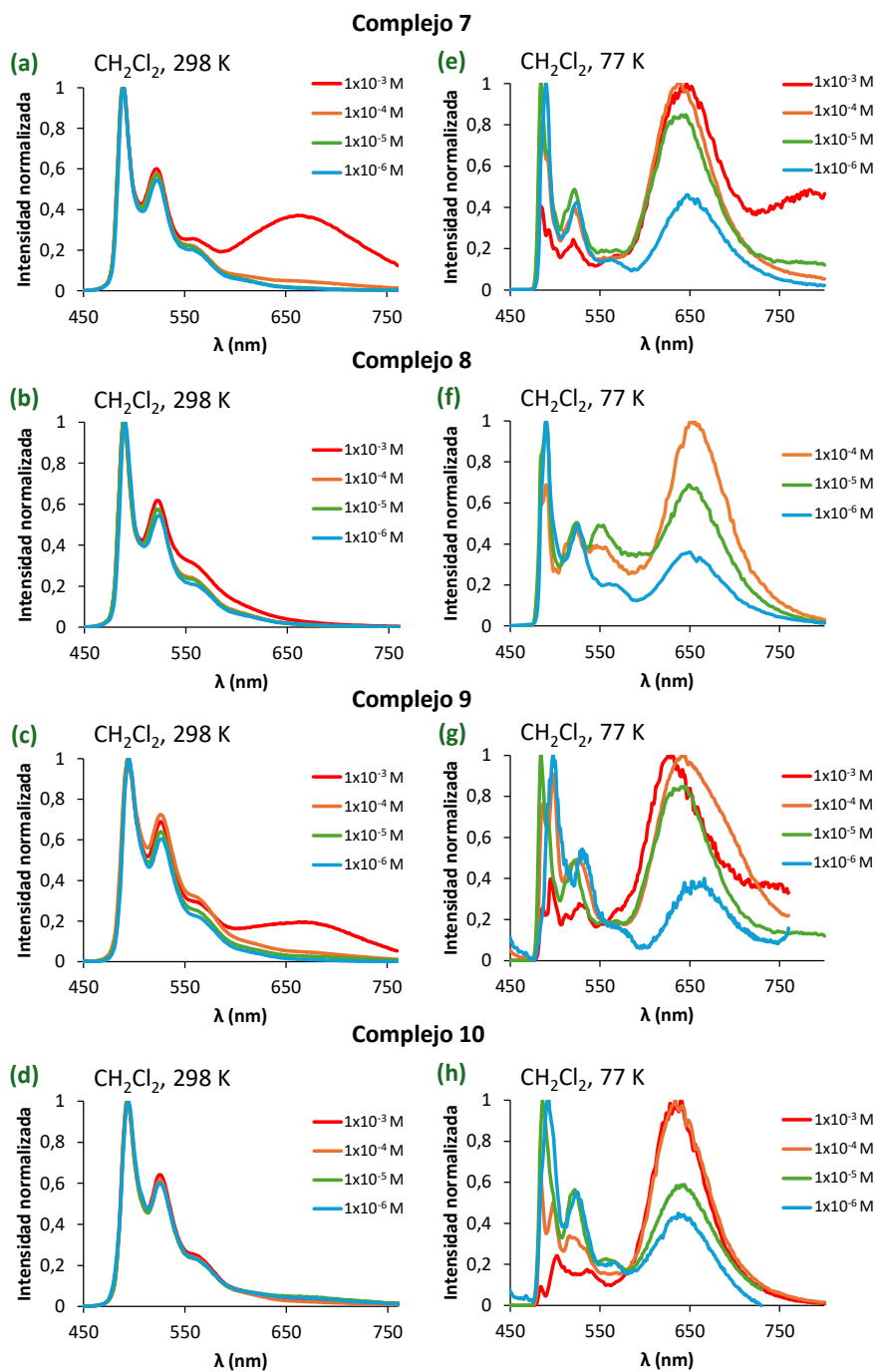


Figura 2.1.13. Espectros de emisión, en disolución de diclorometano, a 298 K, de los complejos **7** (a), **8** (b), **9** (c) y **10** (d). Espectros de emisión de las matrices congeladas de diclorometano, a 77 K, de los complejos **7** (e), **8** (f), **9** (g) y **10** (h).

ambos parámetros aumentan a medida que la concentración del monómero disminuye de 1×10^{-3} a 1×10^{-6} M; los primeros de 0.3-2.3 a 5.1-6.7 μs y los segundos de 0.05-0.17 a 0.56-0.60. Como cabía esperar, los espectros, en las matrices de diclorometano

congelado, a 77 K también muestran la banda ancha en la región del rojo (Figuras 2.1.13e-h).

El inverso del tiempo de vida de la emisión, en diclorometano, a temperatura ambiente se ajusta a la expresión de Stern-Volmer (ec. 1.3), como cabe esperar para un proceso de quencheo dinámico. Las representaciones de $1/\tau$ frente a $[\text{Pt}]$ (Figura 2.1.14) proporcionan los valores de las constantes de velocidad k_q para la formación de los respectivos excímeros y los tiempos de vida τ_0 de los monómeros excitados en ausencia de los monómeros. Estos parámetros se listan en la Tabla 2.1.6 y son similares a los encontrados en la bibliografía para otros complejos de platino(II).^{28d,e,29d,64,105}

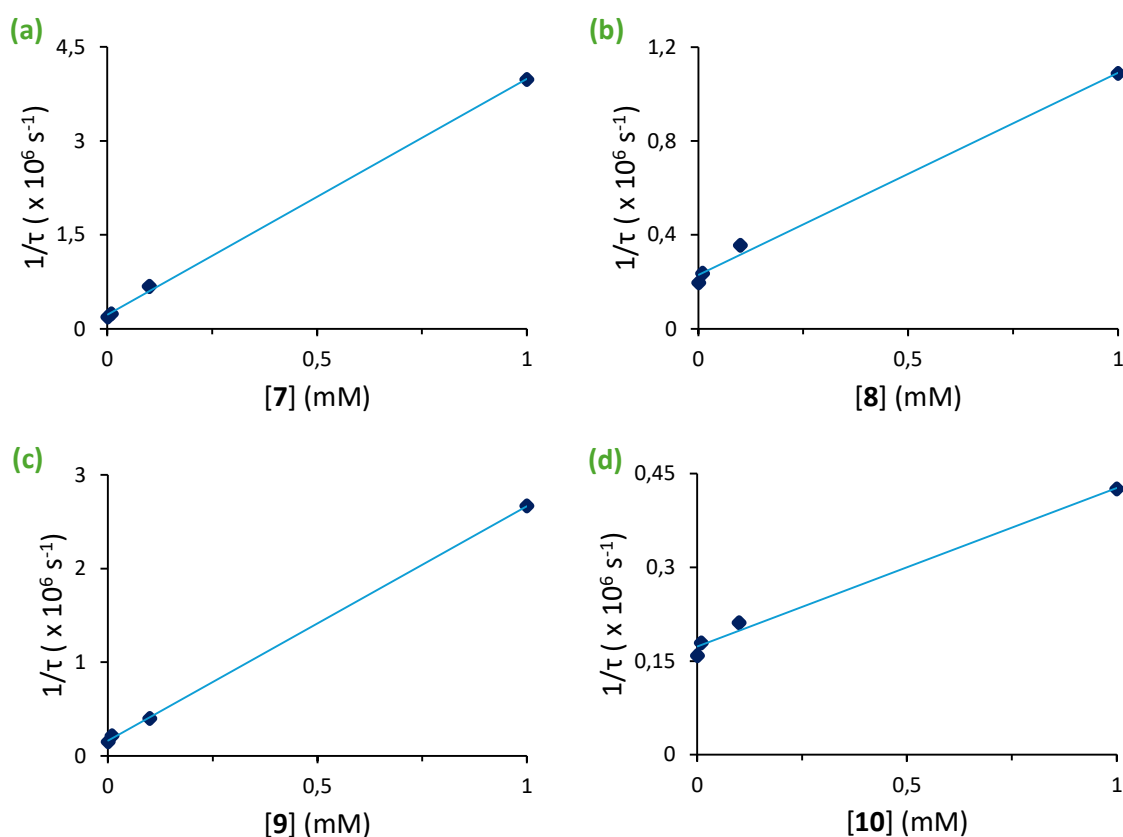


Figura 2.1.14. Representación de Stern-Volmer ($\lambda_{\text{em}} = 490 \text{ nm}$) para las disoluciones, en diclorometano, a 298 K, de los complejos **7** (a), **8** (b), **9** (c) y **10** (d).

Tabla 2.1.6. Valores de k_q y τ_0 para los complejos **7-10**.

Complejo	τ_0 (μs)	k_q ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)
7	4.4	$3.8 \cdot 10^9$
8	4.4	$0.9 \cdot 10^9$
9	6.2	$2.5 \cdot 10^9$
10	5.8	$0.3 \cdot 10^9$

Los derivados 2-(2-piridil)pirrolato **16-18** también son emisores en la región del verde, con un comportamiento en diclorometano similar al de los complejos **7-10**. Sin embargo, los rendimientos cuánticos observados son bajos, alcanzando un valor de tan sólo 0.12 en el mejor de los casos. En ocasiones, los rendimientos cuánticos bajos se han asociado a la existencia de estados excitados triplete, centrados en el metal y accesibles térmicamente, que facilitan vías de decaimiento no radiativas.¹⁰⁶ De hecho, éste es el caso ahora. A diferencia de **7-10**, los complejos **16-18** poseen un estado excitado triplete pentacoordinado, con una energía ligeramente menor que la del triplete emisor de geometría plano-cuadrada (567-593 frente a 439-496 nm), que está centrado principalmente en el orbital d_{z^2} del metal (Figuras AI.280-AI.283). Así, la imposibilidad que tiene el átomo N^1 del grupo pirazolato para participar en una coordinación tipo quelato explica la diferencia de eficiencia observada entre los emisores con los ligandos de tipo 3-(2-piridil)pirazolato y 2-(2-piridil)pirrolato. En este contexto, hay que mencionar que los hipotéticos isómeros **7b-10b** con el grupo pirazolato coordinado por el átomo de N^2 también tienen estados triplete pentacoordinados, similares a los de **16-18**.

2.1.7. Conclusiones

Este capítulo revela que la sustitución de un ligando cloruro, por hidróxido, en complejos plano-cuadrados de platino(II), con un ligando pincer *N,C,N* del tipo 2,6-bis(2-piridil)fenilo o 2,6-bis(2-piridiloxi)fenilo da lugar a complejos hidróxido de platino(II). Estas especies son intermedios sintéticos que promueven la desprotonación de 3-(2-piridil)pirazoles y de 2-(2-piridil)-3,5-bis(trifluorometil)pirrol. La coordinación posterior de los aniones resultantes conduce a compuestos con grupos *N,C,N*-tridentados y *N,N*-bidentados. Esta combinación de ligandos en ningún caso impone una coordinación pentacoordinada al ion platino(II). Esto se debe a que el grupo tridentado ejerce de ligando quelato cuando el grupo bidentado actúa como quelato, mientras que el grupo bidentado desempeña la función de un ligando monodentado cuando el ligando tridentado hace de pincer.

El grupo 2,6-bis(2-piridil)fenilo es un ligando pincer mejor que el grupo 2,6-bis(2-piridiloxi)fenilo. Aunque los átomos de oxígeno situados entre la unidad central fenilo y los fragmentos terminales piridilo del último permiten una coordinación pincer más confortable, evitan la deslocalización de densidad electrónica en los metalaheterociclos generados. Dicha deslocalización estabiliza los heterometalaciclos que genera la coordinación tridentada de los ligandos de tipo 2,6-bis(2-piridil)fenilo, compensando y superando el aumento de confort que proporcionan los ángulos de mordedura, próximos a los valores ideales, del grupo 2,6-bis(2-piridiloxi)fenilo. Asimismo, los aniones del tipo 3-(2-piridil)pirazolato son mejores ligandos quelato que el anión 2-(2-piridil)-3,5-bis(trifluorometil)pirrolato. El átomo de nitrógeno N¹ del pirazolato produce un efecto remoto de estabilización sobre el quelato, que parece ser consecuencia de la deslocalización de su par libre de electrones en el diheterometalaciclo resultante de la

coordinación κ^2-N,N . Cuando los aniones del tipo 3-(2-piridil)pirazolato actúan como ligandos monodentados, prefieren la coordinación del grupo pirazolato, estando favorecida la coordinación del átomo N^1 sobre la del átomo N^2 . Sin embargo, un grupo trifluorometilo en la posición 5 de la unidad de pirazolato promueve el deslizamiento del ion platino(II) de N^1 a N^2 y por lo tanto favorece la coordinación tipo quelato.

Las características de los ligandos pincer N,C,N y los grupos quelantes N,N forman un cóctel, que se manifiesta de diferentes maneras en su proceso de competición. Los grupos del tipo 2,6-bis(2-piridil)fenilo actúan siempre como ligandos pincer. En su presencia, los aniones del tipo 3-(2-piridil)pirazolato y el grupo 2-(2-piridil)-3,5-bis(trifluorometil)pirrolato se coordinan como ligandos monodentados. Por el contrario, el grupo 2,6-bis(2-piridiloxi)fenilo actúa selectivamente como pincer sólo en presencia del anión 2-(2-piridil)-3,5-bis(trifluorometil)pirrolato. La combinación del ligando 2,6-bis(2-piridiloxi)fenilo y los aniones del tipo 3-(2-piridil)pirazolato da lugar a equilibrios entre todos los posibles isómeros plano-cuadrados resultantes de las diferentes posibilidades de coordinación, especialmente cuando la unidad pirazolato tiene un sustituyente trifluorometilo en posición 5.

Los complejos que contienen ligandos pincer del tipo 2,6-bis(2-piridil)fenilo y aniones del tipo κ^1-N^1 -3-(2-piridil)pirazolato se encuentran entre los emisores fosforescentes verdes de platino(II) más eficientes. En films de PMMA y en diclorometano, a altas concentraciones, estos compuestos experimentan autoquencheo debido a la elevada tendencia de sus moléculas a asociarse. La asociación se produce como consecuencia de interacciones $\pi-\pi$ entre los anillos aromáticos de los ligandos pincer, que se ven reforzadas por interacciones débiles platino-platino. La existencia de ambas se ha confirmado mediante la aproximación AIM.

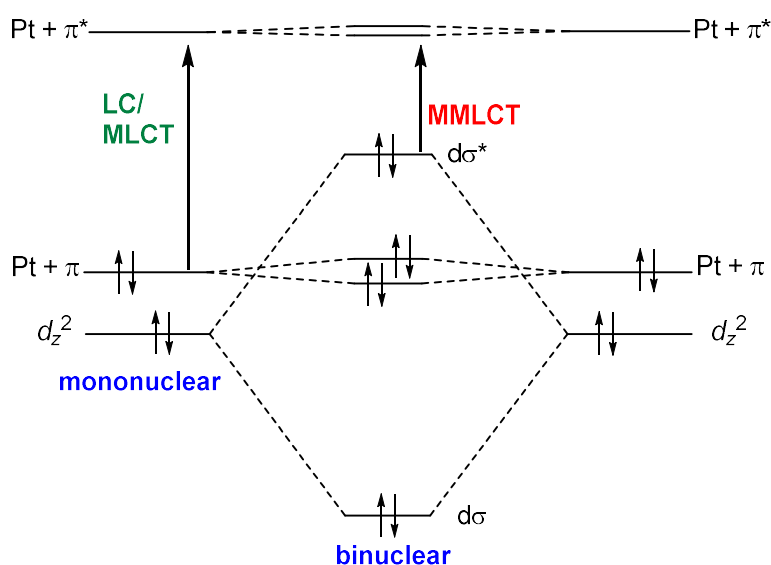
El estudio del conflicto que plantea la coordinación conjunta a platino(II) de ligandos de los tipos 2,6-bis(2-piridil)fenilo y 2,6-bis(2-piridiloxi)fenilo y ligandos de los tipos 3-(2-piridil)pirazolato y 2-(2-piridil)pirrolato nos ha permitido por tanto establecer las prioridades de coordinación de estos ligandos, aislar y caracterizar complejos con modos de coordinación inusuales de los ligandos implicados y descubrir nuevos emisores fosforescentes altamente eficientes, en la región del verde.^{52a,105,107}

2.2. CAPÍTULO 2:

Influencia de los Ligandos Pincer-*N,C,N* en el Enlace Platino–Platino y las Propiedades Fotofísicas de Complejos Bimetálicos

2.2.1. Introducción

Existe un gran interés en controlar la separación entre los centros metálicos, de los complejos bimetalicos, de iones d^8 , de platino. El interés está motivado fundamentalmente por la influencia que tiene este parámetro en las propiedades fotofísicas de dichos complejos. Las separaciones Pt–Pt relativamente grandes permiten poca interacción entre los metales. Como consecuencia, las especies diméricas emiten de manera similar a las subunidades mononucleares que las componen, y sus estados excitados son el resultado de la combinación de transiciones de transferencia de carga metal-ligando (MLCT) y centradas en el ligando (LC). En cambio, las distancias Pt–Pt cortas se traducen en interacciones dz^2 - dz^2 fuertes, que causan un desdoblamiento acusado de los orbitales moleculares generados, el enlazante $d\sigma$ y el antienlazante $d\sigma^*$. Este desdoblamiento produce un aumento de la energía del HOMO, que está centrado en el orbital antienlazante $d\sigma^*$ (Esquema 2.2.1). Por lo tanto, los estados excitados se describen mejor como transferencias de carga metal-metal-ligando (MMLCT).¹⁰⁸



Esquema 2.2.1. Diagrama simplificado de orbitales moleculares que ilustra la interacción dz^2 - dz^2 en complejos dinucleares de Pt(II).

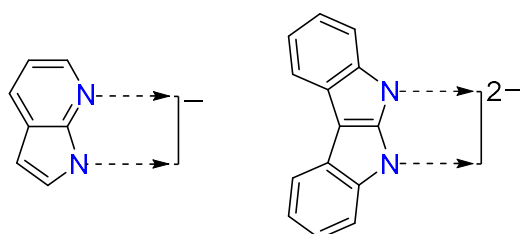
Los diseños más habituales son estructuras de tipo $[\text{Pt}\{\kappa^2\text{-C,N-}[\text{quelato}]\}(\mu\text{-L}_2)]_2$ y $[\text{Pt}\{\kappa^2\text{-C,C-}[\text{quelato}]\}(\mu\text{-L}_2)]_2$. El primer tipo se basa en dos subunidades de platino, que contienen un heterociclo *N*-dador con un grupo fenilo ortometalado, unidas por un puente doble formado por dos ligandos bidentados, que resultan de la desprotonación de moléculas de tipo tiazolol, ¹⁰⁹ quinolinil- y piridilol, ¹¹⁰ hidroxiquinolona, ¹¹¹ hidroxipiridina, ¹¹² pirazol, ¹¹³ triazol ¹¹⁴ o alquino terminal. ¹¹⁵ El segundo se construye de manera similar, sustituyendo la unidad *N*-dadora del ligando quelato por un grupo carbeno *N*-heterocíclico y utilizando pirazolato ¹¹⁶ o formamidinato ¹¹⁷ como puentes. La separación entre los centros de platino suele estar gobernada por los ligandos puente, que generan dos clases de estructuras: rígidas y flexibles. Los puentes basados en ligandos aniónicos *N,S*- y *N,O*-dadores derivados de tiazolol, quinolinil- y piridilol, hidroxiquinolona e hidroxipiridina dan lugar a estructuras rígidas con distancias metal-metal cortas, lo que conduce a emisiones con un marcado carácter ³MMLCT. Debido a la naturaleza antienlazante del orbital $d\sigma^*$, la fotoexcitación genera un estado excitado T_1 , cuya estructura muestra una contracción adicional de la distancia Pt–Pt. ¹⁰⁹⁻¹¹² Por el contrario, los puentes dobles pirazolato dan lugar a estructuras flexibles, que permiten el acceso a un amplio rango de separaciones Pt–Pt, tanto en el estado fundamental como en el excitado. La distancia entre los metales se puede ajustar modificando el volumen de los sustituyentes de los ligandos pirazolato. Debido a la flexibilidad del doble puente, los emisores que producen emisiones ³MMLCT sufren un cambio estructural fotoinducido ultrarrápido, en disolución. Como consecuencia, se generan dos estados excitados T_1 y T_1' con estructuras isoméricas conformacionales. Una de ellas presenta una separación metal-metal larga, mientras que la otra la exhibe corta. La existencia de dos estados excitados diferentes generados desde el mismo estado fundamental da lugar a una emisión dual. ^{113c,116b} El estado excitado con una separación Pt–Pt más larga genera la de mayor

energía y el estado excitado con una distancia Pt–Pt más corta produce la de menor energía. El grupo quelato de las subunidades de platino también parece jugar algún papel en el control de la separación Pt–Pt, aunque su efecto ha sido mucho menos estudiado. Un análisis reciente en una familia de complejos que contienen grupos ortometalados de tipo fenilpiridina en subunidades de platino unidas por dos puentes-*N,S* 2-mercaptobenzotiazolato indica que un aumento de la deficiencia electrónica del ligando *C,N* se traduce en un aumento de la retrodonación π desde el orbital lleno *dxy* del platino al orbital vacío π^* del heterociclo. Esto causa una disminución de la repulsión electrónica de los orbitales *dxz* parcialmente solapados, que produce un acortamiento de la distancia Pt–Pt.¹¹⁸

Los ligandos pincer se han empleado poco para estabilizar complejos bimetálicos, de iones d^8 , de platino, en particular si se comparan con los quelatos. Su uso se ha limitado principalmente a moléculas de tipo terpiridina¹¹⁹ y proligandos de tipo 6-fenil-2,2'-bipiridina,^{63b,c,120} como hemos comentado en la introducción de la Memoria. Estos ligandos dan lugar a subunidades Pt $\{\kappa^3-N,N,X\text{-[pincer]}\}$, que forman compuestos [$\{\text{Pt}[\kappa^3-N,N,X\text{-[pincer]}\}]_2(\mu-L_2)\}^{n+}$ ($X = N, C; n = 3, 2, 1$) cuando se conectan mediante monopuentes difosfina,^{63b,c,120b,c} bis(NHC),^{120a} *N*-heterociclo-tiolato,^{119b,c,e} pirazolato^{119a,d} o acetiluro.^{119f,g} La separación Pt–Pt en estos cationes suele ser mayor que en los complejos que contienen subunidades con ligandos bidentados, probablemente debido a la mayor flexibilidad que proporciona el mono-puente. Como consecuencia, rara vez se han observado emisiones $^3\text{MMLCT}$.¹²¹

En el capítulo anterior hemos demostrado que la coordinación de 2,6-bis(2-piridil)-3,5-dimetilfenilo es más fuerte que la coordinación de 2,6-bis(2-piridiloxi)fenilo. La presencia de los átomos de oxígeno, entre los grupos fenilo y piridilo, en este último permite una disposición más cómoda de los átomos dadores, desde un punto de vista

geométrico. Sin embargo, los átomos de oxígeno impiden la deslocalización electrónica dentro de los metaheterociclos generados. Dicha deslocalización en los derivados de 2,6-bis(2-piridil)-3,5-dimetilfenilo favorece la coordinación pincer, compensando y superando el aumento de comodidad proporcionado por los átomos de oxígeno de 2,6-bis(2-piridiloxi)fenilo. Ahora nos interesa obtener información sobre cómo el enlace metal-metal de los complejos bimetalicos, de iones d^8 , de platino puede controlarse con ligandos pincer- N,C,N . Deseamos averiguar la influencia de los átomos de oxígeno entre los grupos fenilo y piridilo. Para ello, hemos preparado subunidades $\text{Pt}\{\kappa^3-N,C,N\text{-[pincer]}\}$ con los ligandos pincer 2,6-bis(2-piridil)-3,5-dimetilfenilo y 2,6-bis(2-piridiloxi)fenilo y las hemos unido mediante los mono-puentes N,N del Esquema 2.2.2, resultado de la desprotonación de los proligandos 7-azaindol (*Haz*) e indolo[2,3-*b*]indol (*H₂ii*). Estos mono-puentes N,N dan lugar a estructuras diméricas más rígidas que las que contienen grupos pirazolato o difosfina.¹²²

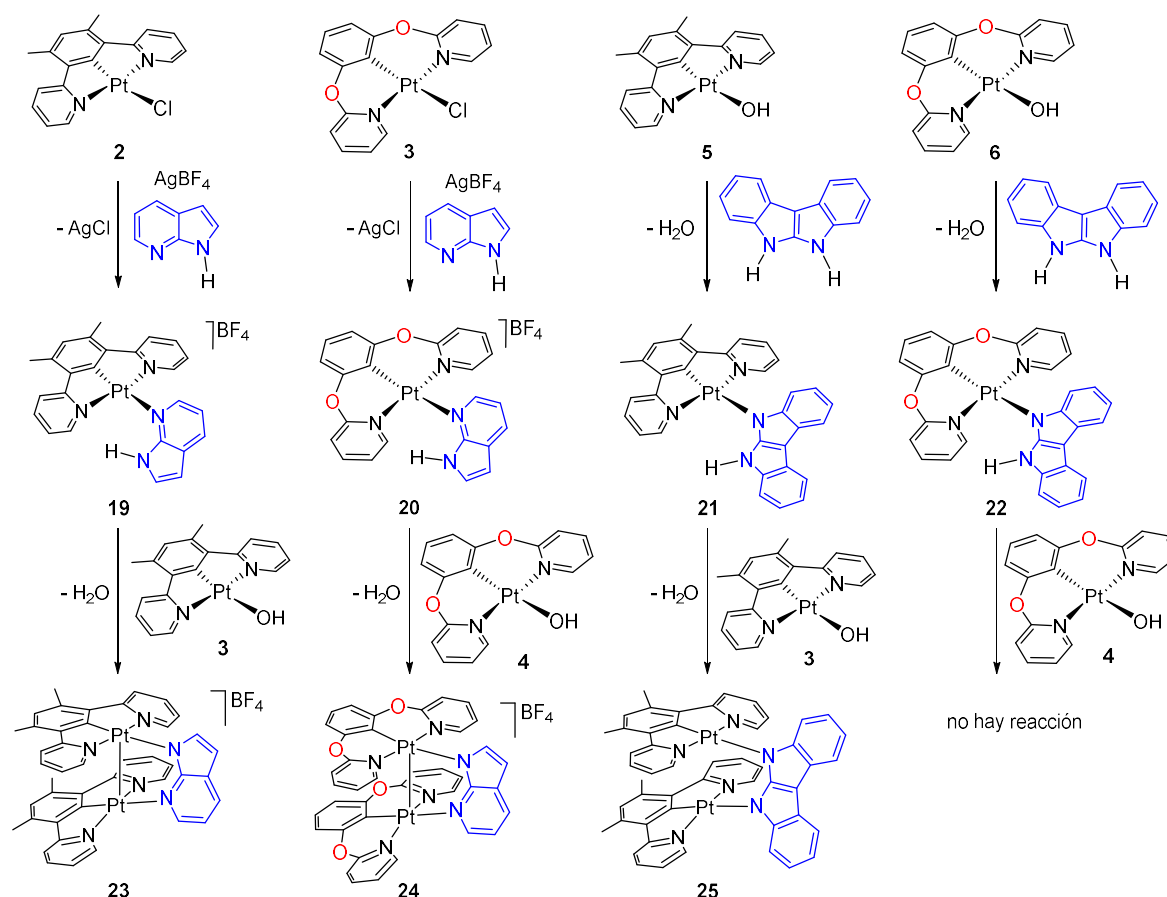


Esquema 2.2.2. Mono-puentes N,N utilizados.

Este capítulo recoge la secuencia de eventos que conducen a complejos de tipo $[\{\text{Pt}[\kappa^3-N,C,N\text{-}(pincer)]\}_2(\mu-N-N)]^{n+}$ ($n = 1, 0$) con los ligandos mencionados. Además, se analiza estructuralmente y mediante métodos DFT el enlace Pt–Pt y la influencia que tiene este parámetro en las propiedades fotofísicas de los nuevos complejos.

2.2.2. Preparación y caracterización estructural de complejos $[\{Pt[\kappa^3-N,C,N-(pincer)]\}_2(\mu-N-N)]^{n+}$ ($n = 1, 0$)

El Esquema 2.2.3 resume los procedimientos sintéticos que conducen a los compuestos $[\{Pt[\kappa^3-N,C,N-(pincer)]\}_2(\mu-N-N)]^{n+}$ diseñados. Se basan en el uso de los precursores cloruro **2** y **3** y de los derivados hidróxido **5** y **6** y se llevan a cabo vía los intermedios mononucleares $[Pt\{\kappa^3-N,C,N-[py-C_6HMe_2-py]\}\{\kappa^1-N-[Haz]\}]BF_4$ (**19**), $[Pt\{\kappa^3-N,C,N-[py-O-C_6H_3-O-py]\}\{\kappa^1-N-[Haz]\}]BF_4$ (**20**), $Pt\{\kappa^1-N-[Hii]\}\{\kappa^3-N,C,N-[py-C_6HMe_2-py]\}$ (**21**) y $Pt\{\kappa^1-N-[Hii]\}\{\kappa^3-N,C,N-[py-O-C_6H_3-O-py]\}$ (**22**).



Esquema 2.2.3. Procedimientos sintéticos para la preparación de los nuevos complejos bimetalicos.

Las sales **19** y **20** se generaron mediante la extracción del ligando cloruro de los precursores **2** y **3** con $AgBF_4$, en acetona, y la posterior coordinación del ligando Haz. Se

aislaron como sólidos de color amarillo pálido y blanco, respectivamente, con rendimientos prácticamente cuantitativos ($\approx 95\%$). Las especies moleculares **21** y **22** son el resultado de la desprotonación coordinativa de uno de los grupos N–H del proligando H_2ii , promovida por el ligando hidróxido de los complejos **5** y **6**. A diferencia de las sales **19** y **20**, estos derivados se aislaron como sólidos de color naranja y amarillo, con rendimientos del 50% y 60%, respectivamente. Las señales espectroscópicas más notables de los cuatro intermedios son: una banda $\nu(N-H)$ entre 3300 y 3430 cm^{-1} en el IR, un singlete ancho en el rango 7.90-9.90 ppm debido al átomo de hidrógeno del grupo NH en los espectros de RMN de 1H y un singlete entre -3100 y -3800 ppm en los espectros de RMN de $^{195}Pt\{^1H\}$. El tratamiento de las sales **19** y **20**, en acetona, a temperatura ambiente, con los precursores hidróxido **5** y **6** produce la sustitución del átomo de hidrógeno NH del ligando H_{az} por la subunidad $Pt\{\kappa^3-N,C,N-[pincer]\}$ correspondiente, con la consecuente liberación de agua. La sustitución da lugar a las respectivas sales bimetalicas $[\{Pt[\kappa^3-N,C,N-(py-C_6HMe_2-py)]\}_2\{\mu-N,N-[az]\}]BF_4$ (**23**) y $[\{Pt[\kappa^3-N,C,N-(py-O-C_6H_3-O-py)]\}_2\{\mu-N,N-[az]\}]BF_4$ (**24**), que se aislaron como sólidos de color rojo y blanco amarillento, respectivamente, con rendimientos aproximados del 65%. Los núcleos de ^{195}Pt inequivalentes de estas sales generan dos señales entre -3000 y -3600 ppm, en los espectros de RMN de $^{195}Pt\{^1H\}$. Bajo las mismas condiciones, la reacción de **21** con **5** conduce a la especie bimetalica $\{Pt[\kappa^3-N,C,N-(py-C_6HMe_2-py)]\}_2\{\mu-N,N-[ii]\}$ (**25**), que se aisló como un sólido de color rojo sangre con un rendimiento casi cuantitativo. Este complejo es completamente insoluble en los disolventes orgánicos comunes. A diferencia de **21**, el complejo **22** es totalmente inerte en presencia de **6**, por lo que no fue posible la preparación de un compuesto bimetalico similar al complejo **25** con el ligando 2,6-bis(2-piridiloxi)fenilo.

La Figura 2.2.1 presenta una vista de catión del complejo **19**.¹²³ La coordinación alrededor del centro de platino(II) es la plano-cuadrada típica, con el grupo arilo del pincer y el ligando Haz dispuestos en posición *trans*. Como cabía esperar, las distancias entre el metal y los átomos de nitrógeno del ligando pincer, 2.015(3) y 2.025(3) Å (Pt–N(3) y Pt–N(4), respectivamente), son significativamente más cortas (alrededor de 0.11 Å) que la longitud del enlace entre el metal y el átomo de nitrógeno del grupo Haz, 2.136(3) Å (Pt–N(1)).

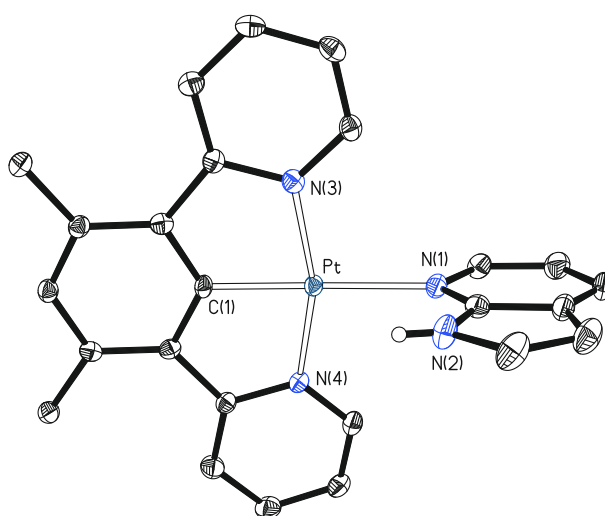


Figura 2.2.1. Vista de la estructura del catión de la sal **19** obtenida mediante difracción de rayos X (los elipsoides de desplazamiento se muestran con una probabilidad del 50%). Los átomos de hidrógeno (excepto el átomo de hidrógeno NH) han sido omitidos por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Pt–C(1) = 1.924(3), Pt–N(1) = 2.136(3), Pt–N(3) = 2.015(3), Pt–N(4) = 2.025(3); N(3)–Pt–N(4) = 162.41(12), N(3)–Pt–C(1) = 81.46(13), N(4)–Pt–C(1) = 81.03(13), C(1)–Pt–N(1) = 176.96(12), N(1)–Pt–N(3) = 97.83(11), N(1)–Pt–N(4) = 99.74(11).

Los cationes se apilan mediante interacciones π – π , que involucran a los anillos de los ligandos *N,C,N* (Figura 2.2.2).¹⁰² Su existencia se confirmó mediante la aproximación AIM (Figura AII.29). Dos cationes con orientación opuesta se asocian, para formar un par, a través de la interacción del grupo arilo del ligando pincer de un catión con un anillo piridilo del pincer del otro. La separación entre los centroides de los anillos involucrados

es 3.8279(2) Å, mientras que la separación entre los átomos de platino es 7.6242(5) Å. Los grupos arilo de estos pares interaccionan con anillos piridilo de otros pares situados por encima y por debajo, siendo la separación entre pares 3.9301(2) Å. Los anillos que interactúan están ligeramente desplazados, con los centroides desplazados entre 1.57 y 2.16 Å, uno de otro.

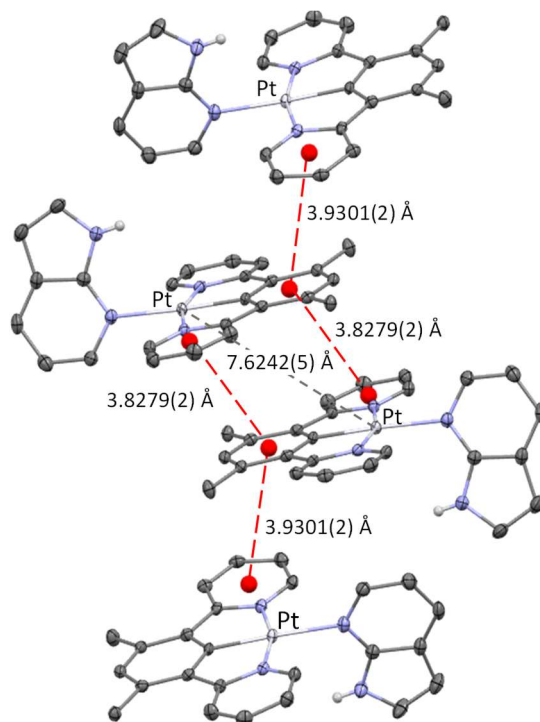


Figura 2.2.2. Vista extendida del empaquetamiento de los cationes de la sal **19**, mostrando las interacciones moleculares en estado sólido. Los aniones y los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad (excepto el protón NH del ligando *Haz*).

El complejo **21** también se caracterizó mediante análisis de difracción de rayos X. La Figura 2.2.3 expone su estructura molecular. La geometría alrededor del centro metálico se asemeja a la del catión del complejo **19**, con el ligando *Hii* en la posición del grupo *Haz*. El carácter aniónico del ligando *Hii* parece acortar la distancia entre el átomo de platino y el ligando monodentado. En efecto, la longitud del enlace Pt–N_{*Hii*} de 2.018(8) Å (Pt–N(1)) es alrededor de 0.12 Å más corta que la distancia Pt–N_{*Haz*}. Dos moléculas del complejo **21** con orientación opuesta se asocian formando pares análogos a los de **19**

(Figura 2.2.4), siendo la separación entre dichas moléculas 3.950(2) Å; alrededor de 0.12 Å mayor que en el compuesto **19**. Sin embargo, a diferencia de este último, los pares de **21** no se asocian con otros pares, debido probablemente al mayor requerimiento estérico del ligando *Hii* con respecto a *Haz*.

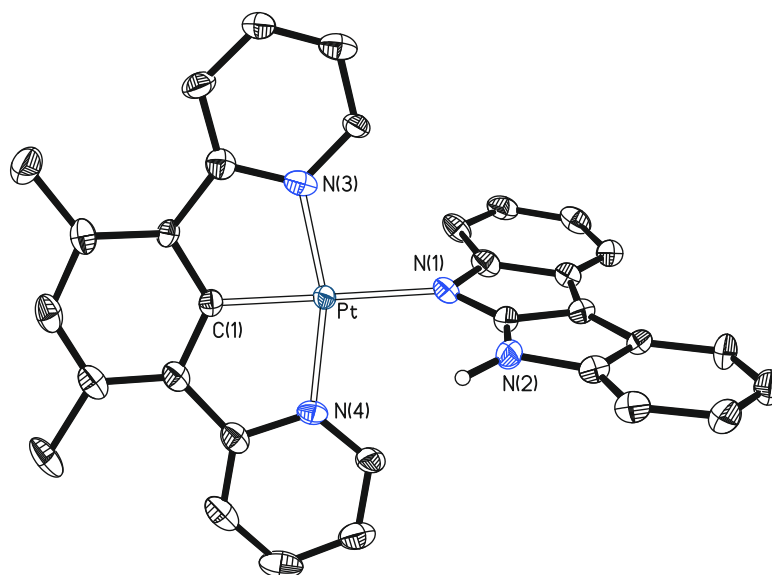


Figura 2.2.3. Vista de la estructura obtenida mediante difracción de rayos X de un monocristal del complejo **21** (los elipsoides de desplazamiento se muestran con una probabilidad del 50%). Los átomos de hidrógeno (excepto el NH del ligando *Hii*) han sido omitidos por claridad. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Pt–C(1) = 1.863(9), Pt–N(1) = 2.018(8), Pt–N(3) = 1.980(8), Pt–N(4) = 1.915(8); N(3)–Pt–N(4) = 162.9(3), N(3)–Pt–C(1) = 78.2(4), N(4)–Pt–C(1) = 84.7(4), C(1)–Pt–N(1) = 178.5(4), N(1)–Pt–N(3) = 102.5(3), N(1)–Pt–N(4) = 94.6(3).

Los dímeros **23-25** también se caracterizaron mediante análisis de difracción de rayos X, con el objetivo principal de realizar un análisis estructural comparativo sobre la influencia de los ligandos pincer y puente en la separación metal-metal. La Figura 2.2.5 muestra las estructuras (a-c, respectivamente), mientras que la Tabla 2.2.1 resume los principales parámetros estructurales. Las estructuras se ajustan a nuestro diseño inicial: se pueden describir como subunidades plano-cuadradas casi paralelas, estabilizadas por un ligando pincer *N,C,N* y unidas por un ligando puente *N,N*.

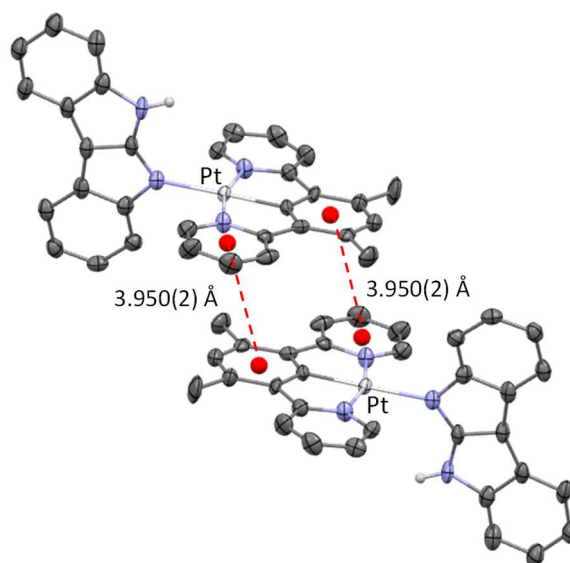


Figura 2.2.4. Vista extendida del empaquetamiento de las moléculas del complejo **21**, mostrando las interacciones moleculares en estado sólido. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad (excepto el protón NH del ligando *Hii*).

La principal conclusión que se deriva de su comparación es que la separación entre los metales depende tanto del ligando pincer como del puente. La distancia Pt–Pt en el catión de la sal **23** (Figura 2.2.5a) es 3.0515(4) Å. Este valor sugiere un enlace fuerte metal-metal. La sustitución del ligando pincer 2,6-bis(2-piridil)-3,5-dimetilfenilo por 2,6-bis(2-piridiloxi)fenilo produce una elongación de aproximadamente 0.22 Å en la distancia Pt–Pt. Dicha elongación sugiere una marcada desestabilización del enlace metal-metal en el catión de la sal **24** (Figura 2.2.5b) respecto al catión de **23**. La razón de la elongación parece ser la flexibilidad que los átomos de oxígeno confieren a la estructura de las subunidades y la repulsión que experimentan cuando una se sitúa sobre la otra. Como resultado, las subunidades del compuesto **24** son onduladas en lugar de planas. La sustitución del puente monoaniónico *az* del catión de **23** por el ligando puente dianiónico *ii* también produce a una elongación notable de la distancia entre los metales, de casi 0.30 Å. Así, la separación metal-metal, 3.2949(2) Å, en la especie molecular **25** (Figura 2.2.5c) es comparable a la separación observada en el catión de la sal **24**, 3.2689(9) Å.

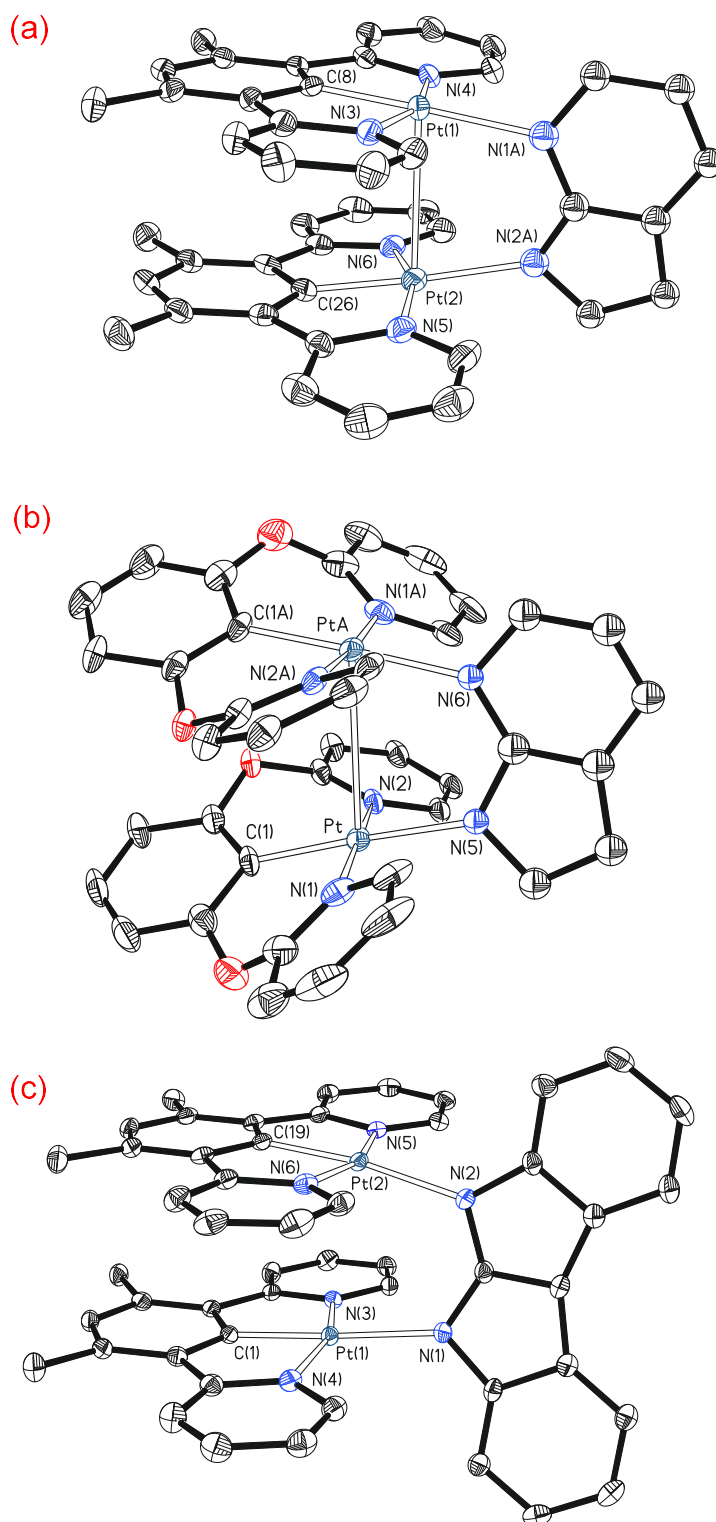


Figura 2.2.5. Vista de las estructuras obtenidas mediante difracción de rayos X de monocristales de las especies catiónicas **23** (a) y **24** (b) y de la especie molecular **25** (c) (los elipsoides de desplazamiento se muestran con una probabilidad del 50% (**23** y **25**) y del 30% (**24**)). Todos los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad.

El ligando 2,6-bis(2-piridil)-3,5-dimetilfenilo se coordina con ángulos que se desvían considerablemente de los valores ideales de 90° y 180°, mientras que el ligando 2,6-bis(2-piridiloxi)fenilo se coordina con ángulos cercanos a estos valores, como cabía esperar. A pesar de ello, las longitudes de los enlaces platino-nitrógeno y platino-carbono son muy similares en los tres compuestos.

Tabla 2.2.1. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados en las estructuras de difracción de rayos X de los complejos **23**, **24** y **25**.

Distancias y ángulos	23	24	25
Pt–Pt	3.0515(4)	3.2689(9)	3.2949(2)
Pt–C _{pincer}	1.924(4)	1.977(13)	1.926(2)
	1.920(4)	1.977(13)	1.919(2)
Pt–N _{pincer}	2.024(4)	2.036(11)	2.018(2)
	2.022(4)	2.038(13)	2.019(2)
	2.018(4)	2.036(11)	2.011(2)
	2.019(4)	2.038(13)	2.015(2)
Pt–N _{lig}	2.179(3)	2.096(12)	2.122(2)
	2.110(6)	2.097(11)	2.109(2)
N _{pincer} –Pt–N _{pincer}	162.04(15)	174.6(5)	161.37(8)
	161.63(15)	174.6(5)	161.85(9)
N _{pincer} –Pt–C _{pincer}	80.78(17)	88.2(5)	80.76(10)
	80.98(17)	88.9(6)	80.77(10)
	81.17(17)	88.2(5)	80.90(10)
	81.39(17)	88.9(6)	81.25(10)
C _{pincer} –Pt–N _{lig}	176.6(2)	173.9(6)	172.32(9)
	176.9(2)	175.0(7)	176.77(9)

2.2.3. Espectros de absorción, orbitales frontera y propiedades electroquímicas

Las Figuras AII.30-AII.35 exhiben los espectros UV-vis de disoluciones 10⁻⁵ M de los complejos **19-24**, en 1,2-dicloroetano, a temperatura ambiente, mientras que la

Figura AII.36 presenta el espectro de reflectancia difusa, de una dispersión sólida, al 4% en BaSO₄, de **25**. Dado que los cationes de la sal **19** se asocian en estado sólido a través de interacciones π - π , el espectro de esta sal también se estudió en función de la concentración. El análisis de la absorbancia de la banda a 390 nm muestra que la ley de Beer se cumple en el rango de concentración $5.56 \times 10^{-6} - 1.00 \times 10^{-4}$ M, mientras que a concentraciones superiores se desvía claramente (Figura 2.2.6). Los espectros se racionalizaron y las bandas se asignaron con la ayuda de cálculos DFT (TD-DFT), para las disoluciones en 1,2-dicloroetano (B3LYP-D3//SDD(f)/6-31G**). Las Figuras AII.30-AII.36 muestran las bandas obtenidas, mientras que las transiciones que las producen se recopilan en las Tablas AII.1-AII.7. Las Figuras AII.37-AII.43 agrupan los orbitales más relevantes implicados en las transiciones. Por su parte, las Tablas AII.8-AII.14 enumeran los fragmentos en los que residen los orbitales.

La Tabla 2.2.2 recoge algunas absorciones seleccionadas y su asignación. Las bandas observadas para las especies mononucleares **19-22** se deben a transferencias de carga del metal al ligando pincer combinadas con transferencias de carga intra- e interligando. Las colas muy débiles en la zona de baja energía de los espectros implican transiciones de espín formalmente prohibidas, consecuencia del elevado acoplamiento espín-órbita inducido por el platino. Los espectros de los complejos bimetálicos **23** y **24** son similares a los de los compuestos mononucleares **19** y **20** con una diferencia reseñable: la presencia de absorciones débiles ($\epsilon \approx 3697$ (**23**), 9800 (**24**) $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$), alrededor de 490 nm para **23** y en torno a 350 nm para **24**. Estas se corresponden con transiciones HOMO-LUMO casi puras (97%). Para ambos complejos, el HOMO se localiza principalmente en los metales (39% y 42% en **23**, y 35% y 40% en **24**), mientras que el LUMO se localiza fundamentalmente en los anillos piridínicos del ligando pincer (39% y 32% en **23**, y 54% y 37% en **24**). Por lo tanto, estas absorciones corresponden a

transiciones MMLCT, características de un enlace Pt–Pt en las especies bimetalicas.¹²⁴ A medida que el enlace metal-metal se debilita la energía aumenta. A diferencia de los espectros de **23** y **24**, el espectro calculado para el complejo **25** no contiene ninguna transición MMLCT pura. Esta ausencia sugiere que una distancia Pt–Pt de 3.2949(2) Å es demasiado larga para un verdadero enlace metal-metal.

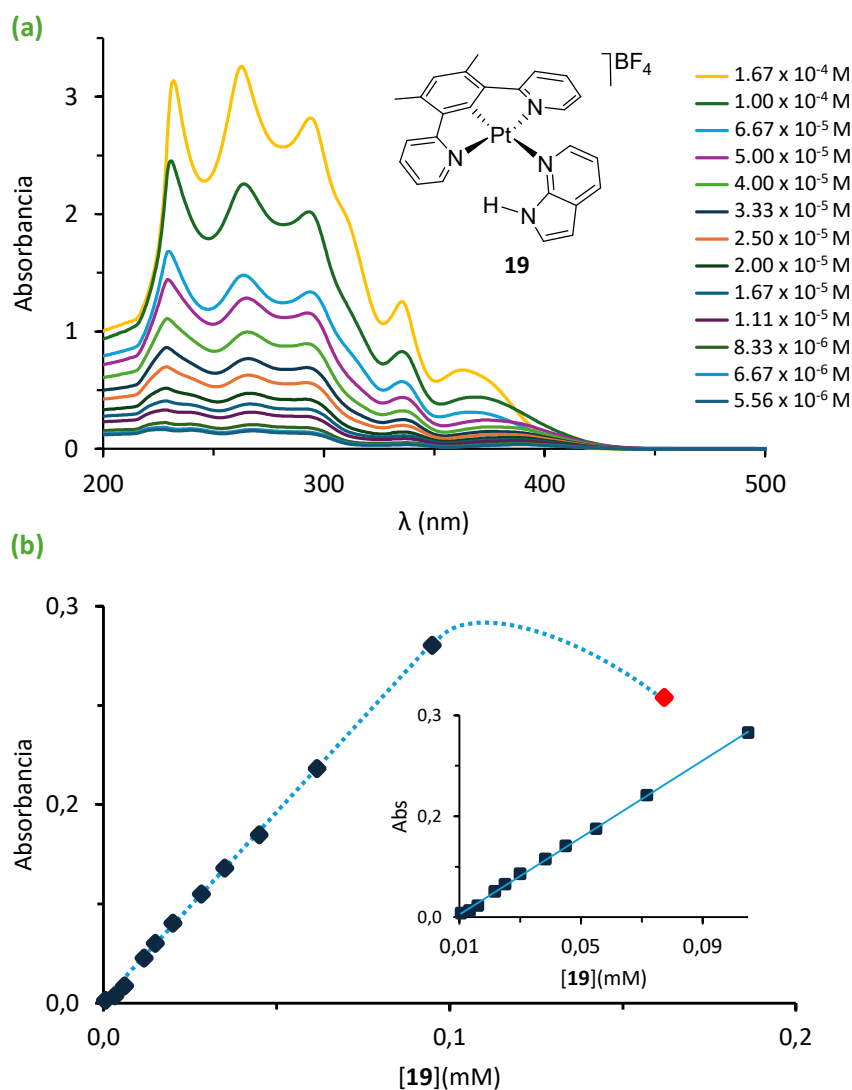


Figura 2.2.6. (a) Espectros UV-vis de **19**, en 1,2-dicloroetano, en función de la concentración. (b) Representación de la absorbancia a 390 nm en función de la concentración de **19**.

Tabla 2.2.2. Absorciones seleccionadas de los espectros UV-Vis experimentales y calculadas (TD-DFT) de las disoluciones 10^{-5} M de los complejos **19-25**, en 1,2-dicloroetano, y sus principales contribuciones.

λ exp (nm)	ϵ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Energía de excitación (nm)	Fuerza del oscilador, f	Carácter del estado excitado
Complejo 19				
267	18527	262	0.4771	HOMO-1 \rightarrow LUMO+4 (79%)
390	4223	355	0.1450	HOMO \rightarrow LUMO+1 (95%)
440	26	470 (T ₁)	0	HOMO \rightarrow LUMO (46%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (38%)
Complejo 20				
236	39200	248	0.1449	HOMO-1 \rightarrow LUMO+4 (46%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+6 (10%)
316	11900	324	0.0465	HOMO \rightarrow LUMO (95%)
388	100	412 (T ₁)	0	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (24%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 (24%) HOMO \rightarrow LUMO+1 (13%) HOMO \rightarrow LUMO+2 (14%)
Complejo 21				
268	62700	263	0.3453	HOMO-4 \rightarrow LUMO+3 (63%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+3 (16%)
380	9200	363	0.0944	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (61%) HOMO-4 \rightarrow LUMO (25%)
593	200	598 (T ₁)	0	HOMO \rightarrow LUMO (98%)
Complejo 22				
269	48900	249	0.1389	HOMO-4 \rightarrow LUMO+2 (26%) HOMO-4 \rightarrow LUMO+3 (20%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+2 (20%)
324	24400	323	0.0421	HOMO-2 \rightarrow LUMO (68%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (15%)
489	200	501 (T ₁)	0	HOMO \rightarrow LUMO (99%)
Complejo 23				
293	39221	295	0.2011	HOMO-7 \rightarrow LUMO+1 (67%)
492	3697	475	0.0740	HOMO \rightarrow LUMO (97%)
565	114	516 (T ₁)	0	HOMO \rightarrow LUMO (95%)
Complejo 24				
233	84000	269	0.1685	HOMO-6 \rightarrow LUMO+4 (44%) HOMO \rightarrow LUMO+9 (13%)
351	9800	387	0.0316	HOMO \rightarrow LUMO (97%)
435	100	434 (T ₁)	0	HOMO-1 \rightarrow LUMO+4 (50%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+3 (17%)
Complejo 25				
397	-	377	0.1263	HOMO-4 \rightarrow LUMO+1 (43%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (30%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (19%)
496	-	431	0.0462	HOMO-2 \rightarrow LUMO (67%) HOMO-3 \rightarrow LUMO (24%)
687	-	721 (T ₁)	0	HOMO \rightarrow LUMO (99%)

La Figura 2.2.7 expone los orbitales frontera de los complejos mononucleares **19-21** y de los compuestos bimetálicos **23-25**. El HOMO del derivado **19** se localiza sobre el centro de platino (24%) y en el ligando pincer (74%), con una participación despreciable del grupo monodentado. La contribución de este último al HOMO del complejo **20** aumenta hasta el 22% a expensas del ligando pincer. En cambio, el HOMO del derivado **21** está prácticamente centrado en el ligando monodentado (97%). El LUMO de las tres especies mononucleares se sitúa principalmente en los anillos piridínicos de los ligandos pincer, con una pequeña contribución del anillo central del pincer y del centro metálico. El HOMO de los complejos bimetálicos **23** y **24** es $d\sigma^*$ ($5dz^2-5dz^2$); el orbital molecular antienlazante resultado del solapamiento de los orbitales dz^2 de los dos átomos de platino. Sin embargo, el HOMO de **25** está centrado en el ligando puente, al igual que en su precursor mononuclear. El LUMO de los tres compuestos bimetálicos se localiza en los anillos piridínicos del ligando pincer, como ocurre en las especies mononucleares. La separación HOMO–LUMO calculada es significativamente mayor en los compuestos mononucleares que en los complejos bimetálicos. Esta depende tanto del ligando pincer como del grupo monodentado puente, pero no parece haber una relación clara con la distancia entre los átomos de platino en los compuestos bimetálicos; el complejo con la distancia más larga tiene la separación HOMO–LUMO más pequeña. El ligando 2,6-bis(2-piridiloxi)fenilo da lugar a separaciones mayores que el pincer 2,6-bis(2-piridil)-3,5-dimetilfenilo, mientras que los ligandos *Hii* e *ii* generan separaciones más pequeñas que *Haz* y *az*. Por tanto, la separación HOMO–LUMO disminuye de acuerdo con la secuencia **20** > **19** > **21** y **24** > **23** > **25**.

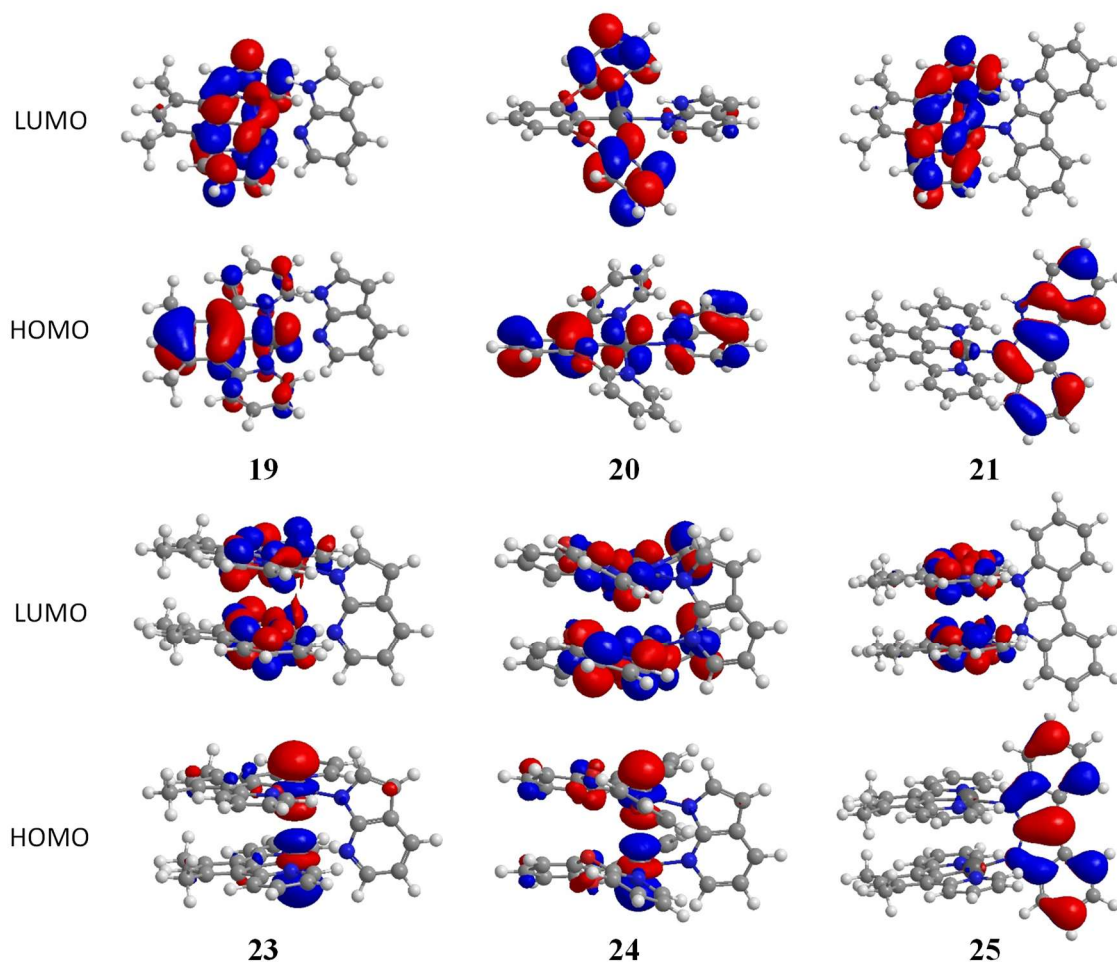


Figura 2.2.7. Orbitales frontera de los complejos mononucleares **19-21** y de los compuestos bimetalicos **23-25** (isovalor 0.03 a.u.).

Las propiedades redox de los complejos mononucleares y bimetalicos solubles se estudiaron mediante voltamperometría cíclica, con el fin de obtener información experimental acerca de los orbitales frontera. Las medidas se llevaron a cabo en atmósfera de argón, en 1,2-dicloroetano, a temperatura ambiente, usando $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ como electrolito de soporte (0.1 M). Las Figuras AII.44-AII.49 exhiben los voltamogramas. Las sales **19**, **20**, **23** y **24** muestran dos oxidaciones irreversibles, $[\text{M}]^+ / [\text{M}]^{2+}$ y $[\text{M}]^{2+} / [\text{M}]^{3+}$ o $[\text{M}_2]^+ / [\text{M}_2]^{2+}$ y $[\text{M}_2]^{2+} / [\text{M}_2]^{3+}$, y dos reducciones irreversibles, $[\text{M}]^+ / [\text{M}]$ y $[\text{M}] / [\text{M}]^-$ o $[\text{M}_2]^+ / [\text{M}_2]$ y $[\text{M}_2] / [\text{M}_2]^-$, mientras que las especies moleculares **21** y **22** sufren dos oxidaciones reversibles, $[\text{M}] / [\text{M}]^+$ y $[\text{M}]^+ / [\text{M}]^{2+}$, y dos reducciones irreversibles,

$[M]/[M]^-$ y $[M]/[M]^{2-}$. La Tabla 2.2.3 enumera los valores de potencial frente al par Fc/Fc^+ , que se encuentran entre -0.27 y 0.90 V para las oxidaciones y entre -0.85 y -1.75 V para las reducciones. La Tabla 2.2.3 también contiene la energía del HOMO estimada a partir de los primeros potenciales de oxidación y la energía del LUMO estimada a partir de los primeros potenciales de reducción, así como los niveles de energía HOMO y LUMO calculados por DFT. Cualitativamente, la concordancia entre las separaciones HOMO–LUMO estimadas a partir de los valores de potencial experimentales y las calculadas mediante DFT es buena. Como se deduce de los cálculos DFT, los valores experimentales indican que el ligando 2,6-bis(2-piridiloxi)fenilo conduce a separaciones mayores que el pincer 2,6-bis(2-piridil)-3,5-dimetilfenilo, mientras que el ligando *Hii* da lugar a separaciones menores que *Haz*.

Tabla 2.2.3. Potenciales de oxidación y reducción y energía de los orbitales frontera de los complejos **19-24**.

Complejo	E_{ox} (V) ^a	E_{red} (V) ^a	Obs (eV)				Calcd (eV)	
			HOMO/LUMO ^b	E_{00} ^c	LUMO del E_{00} ^d	HLG ^e	HOMO/LUMO	HLG ^e
19	0.24, 0.65	-1.09, -1.66	-5.04/-3.71	2.63	-2.41	1.33	-6.15/-2.14	4.01
20	0.45, 0.90	-1.40, -1.65	-5.25/-3.40	2.90	-2.35	1.85	-6.32/-1.81	4.51
21	-0.27 ^f , 0.11 ^f	-1.12, -1.75	-4.53/-3.68	2.65	-1.88	0.85	-4.42/-1.82	2.6
22	-0.22 ^f , 0.63 ^f	-1.07, -1.73	-4.58/-3.73	2.67	-2.33	0.85	-4.49/-1.48	3.01
23	0.28, 0.61	-0.85, -1.53	-5.08/-3.95	2.17	-1.91	1.13	-5.56/-2.20	3.36
24	0.25, 0.81 ^f	-1.05, -1.68	-5.05/-3.75	2.72	-2.33	1.30	-5.72/-1.82	3.9

^a Medidos en atmósfera de argón en 1,2-dicloroetano/[Bu₄N]PF₆ (0.1 M), frente a Fc/Fc^+ . ^b HOMO = $-[E_{ox}$ frente a $Fc/Fc^+ + 4,8]$ eV; LUMO = $-[E_{red}$ frente a $Fc/Fc^+ + 4,8]$ eV. ^c E_{00} = inicio de la emisión. ^d LUMO del E_{00} = HOMO + E_{00} . ^e HLG = LUMO – HOMO. ^f $E_{ox1/2}$

2.2.4. Propiedades emisivas

Las propiedades emisivas de estos nuevos compuestos están gobernadas tanto por el ligando pincer como por los grupos puente-bidentado o monodentado, ya que todos influyen en la estructura, la naturaleza y la separación HOMO–LUMO. El ligando pincer

determina la disposición, plana u ondulada, de las unidades plano-cuadradas y dicta el grado de agregación entre los cationes o las moléculas. Los ligandos puente-bidentado o monodentado deciden la naturaleza salina o molecular de las especies generadas. La separación entre los átomos de platino en las especies bimetalicas está condicionada por los ligandos pincer y puente. La Tabla 2.2.4 resume los datos de emisión más relevantes de los nuevos compuestos. Todas las medidas se llevaron a cabo en atmósfera de argón.

Tabla 2.2.4.^a Características más relevantes de las emisiones de los complejos **19**, **20**, **21**, **23** y **25**.

λ_{em} calcd (nm)	Medio, T (K), Concentración	λ_{em} (nm) ^b	τ_{av} (μ s) banda desplazada al verde ^c	τ_{av} (μ s) banda desplazada al rojo ^c	τ_{av} (μ s) banda desplazada al NIR ^c	Φ_L ^d
Complejo 19						
	PMMA, 298, 2% peso	490 , 524, 560, 640	11.63 (83.5%), 5.35 (16.5%)	10.81 (12.3%), 2.67 (87.7%)	-	0.96
495	C ₂ H ₄ Cl ₂ , 298, 1 x 10 ⁻⁵ M	490 , 524, 560, 640	13.67 (89.3%), 5.89 (10.7%)	-	-	0.97
	C ₂ H ₄ Cl ₂ , 77, 1 x 10 ⁻⁵ M	490, 524, 640	11.53 (62.1%), 4.59 (37.9%)	7.37 (15.5%), 3.59 (84.5%)	-	-
Complejo 20						
	PMMA, 298, 5% peso	458, 488 , 520	393.60 (33.2%), 119.20 (66.8%)	-	-	0.01
467	C ₂ H ₄ Cl ₂ , 298, 1 x 10 ⁻⁵ M	494 , 554, 568	12.91	-	-	0.03
Complejo 21						
	PMMA, 298, 2% peso	494, 528, 620	3.31 (55.9%), 1.07 (44.1%)	0.76 (28.4%), 0.27 (71.6%)	-	0.08
691	C ₂ H ₄ Cl ₂ , 298, 1 x 10 ⁻⁵ M	494 , 528, 570	4.57	-	-	0.09
	C ₂ H ₄ Cl ₂ , 77, 1 x 10 ⁻⁵ M	492 , 528, 570, 650	8.78	2.97 (46.8%), 0.94 (53.2%)	-	-
Complejo 23						
	PMMA, 298, 2% peso	660	-	2.15	-	0.46
623	C ₂ H ₄ Cl ₂ , 298, 1 x 10 ⁻⁵ M	494, 528, 670	5.08	1.96	-	0.50
Complejo 25						
	Sólido, 298, 2% peso	712, 917	-	-	0.08	0.004
738, 918	Sólido, 77, 2% peso	734, 917	-	-	0.31 (78.4%), 0.001 (21.6%)	-

^a La Tabla 2.2.4 resume los datos de la Tabla AII.15. ^b El pico más intenso en negrita. ^c Las amplitudes relativas (%) se dan entre paréntesis para los decaimientos biexponenciales. ^d Rendimiento cuántico absoluto.

La sal **19** contiene un catión formado por el ligando pincer 2,6-bis(2-piridil)-3,5-dimetilfenilo y el grupo monodentado Haz. Bajo fotoexcitación, es un material emisor que sufre autoquencheo, de acuerdo con la capacidad de asociación del catión. Así, sus

propiedades de emisión dependen tanto del medio en el que se llevan a cabo las medidas como de la concentración de la sal en el mismo. A 298 K, el espectro del film de PMMA que contiene un 5% en peso de la sal (PMMA_{5%}) tiene una emisión altamente estructurada en la región del verde, entre 490 y 590 nm, y una banda muy ancha centrada alrededor de 640 nm. La dilución de la sal hasta un 2% en peso (PMMA_{2%}) produce a una disminución significativa de la intensidad de la banda ancha no estructurada en la región del rojo (Figura 2.8a). Además, el rendimiento cuántico experimenta un aumento notable, pasando de 0.58 a 0.96. Los espectros de las disoluciones en el rango de concentración 1×10^{-6} – 1×10^{-3} M, en 1,2-dicloroetano, a 298 K son similares a los espectros obtenidos para los films de PMMA, aunque la intensidad de la banda no estructurada es menor y disminuye a medida que la concentración del emisor también lo hace (Figura 2.2.8b). Al igual que ocurría en los films, el rendimiento cuántico aumenta gradualmente a medida que aumenta la dilución, de 0.40 a casi 1. En matrices de 1,2-dicloroetano congelado, a 77 K, los espectros muestran un aumento notable de la banda no estructurada en el rojo, a expensas de la emisión en el verde (Figura 2.2.8c). Esta última proviene del estado excitado T_1 , que posee un significativo carácter ${}^3\pi-\pi^*$ centrado en el ligando. La excelente concordancia entre el valor de la longitud de onda del máximo de la banda y el calculado para la diferencia de energía entre los estados optimizados triplete T_1 y singlete S_0 apoyan este origen. La banda ancha en la región del rojo procede de agregados,^{24d,25d,f,27c,29b,e,k,33b,106a,b,e,g,h,i,k,125,126} que quenchean la emisión en el verde. De acuerdo con esto, los espectros de excitación registrados en el máximo de emisión del rojo muestran una banda MMLCT centrada aproximadamente en 470 nm, que no se observa en los espectros de excitación registrados en el máximo de emisión del verde (Figura 2.2.9). La sustitución del ligando 2,6-bis(2-piridil)-3,5-dimetilfenilo por 2,6-

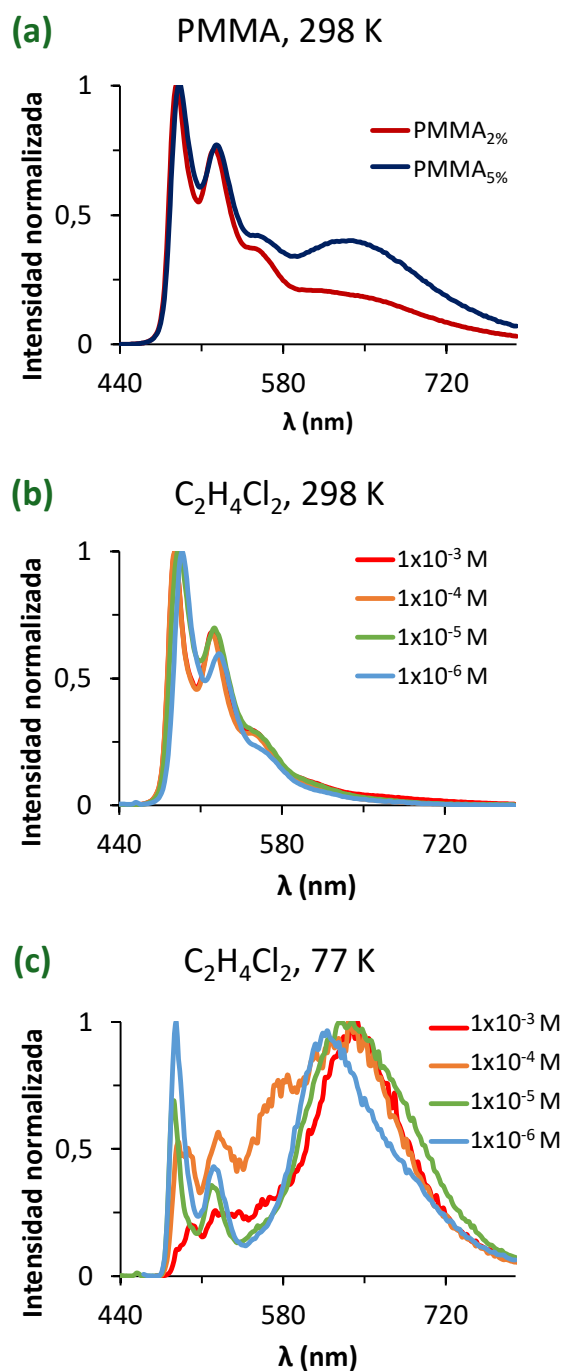


Figura 2.2.8. Espectros de emisión del complejo **19** en (a) films de PMMA a 298 K, (b) disoluciones de 1,2-dicloroetano a 298 K y (c) matrices congeladas de 1,2-dicloroetano a 77 K.

bis(2-piridiloxi)fenilo evita el autoquencho, debido a la baja tendencia a formar agregados del catión resultante. Este comportamiento es análogo al observado en el capítulo anterior para los compuestos neutros con este ligando pincer. El complejo **20** es

un emisor pobre en el verde ($\Phi_L < 0.03$), cuyas emisiones son independientes de la concentración de la sal en el medio, tanto en film de PMMA como en 1,2-dicloroetano (Figura AII.60). El intercambio del grupo monodentado neutro *Haz* por el ligando monodentado aniónico *Hii* no modifica las características en la emisión asociadas al pincer, pero reduce drásticamente la eficiencia del emisor. El complejo molecular **21**, al igual que **19**, es un emisor en la región verde que experimenta autoquencheo (Figura AII.69), pero que únicamente alcanza rendimientos cuánticos máximos de aproximadamente 0.09 (Tabla 2.2.4). El complejo análogo **22** con el ligando pincer 2,6-bis(2-piridiloxi)fenilo no emite. En consonancia con la disminución de la separación HOMO-LUMO, que sigue la secuencia **20** > **19** > **21**, el máximo de la emisión en la región del verde sufre un desplazamiento hacia el rojo en la dirección opuesta.

La sal bimetálica **23** es también emisora. Sin embargo, sus propiedades emisivas son significativamente diferentes a las de los complejos mononucleares **19-21**. A 298 K, los espectros de los films de PMMA dopados con 2% y 5% de la sal exhiben una única banda, en la región del rojo, centrada a alrededor de 660 nm, bajo fotoexcitación a 400 nm (Figura 2.2.10a), con un rendimiento cuántico de 0.46, independiente de la concentración. Bajo la misma fotoexcitación, los espectros de las disoluciones de la sal, en 1,2-dicloroetano, a 298 K contienen la banda no estructurada en la región del rojo y una emisión débil, altamente estructurada, en la región del verde, con un máximo a 496 nm. Al igual que en la sal monometálica **19**, la intensidad relativa de esta banda respecto a la emisión en la región del rojo aumenta a medida que aumenta la dilución (Figura 2.2.10b). Como en las sales mononucleares, la sustitución del ligando 2,6-bis(2-piridil)-3,5-dimetilfenilo por el 2,6-bis(2-piridiloxi)fenilo quenchea la emisión. Al contrario que **23**, la sal **24** no emite.

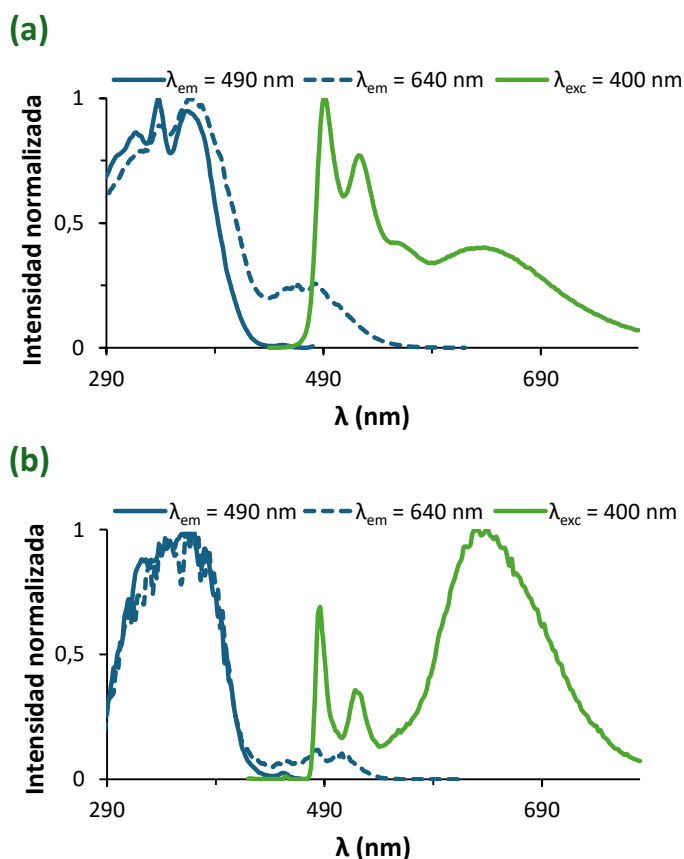


Figura 2.2.9. Espectros normalizados de excitación ($\lambda_{em} = 640$ nm, línea azul punteada; $\lambda_{em} = 490$ nm, línea azul) y emisión ($\lambda_{ex} = 400$ nm, línea verde) del complejo **19** en (a) film de PMMA al 5% en peso a 298 K, y en (b) disolución 1×10^{-5} M en 1,2-dicloroetano a 77 K.

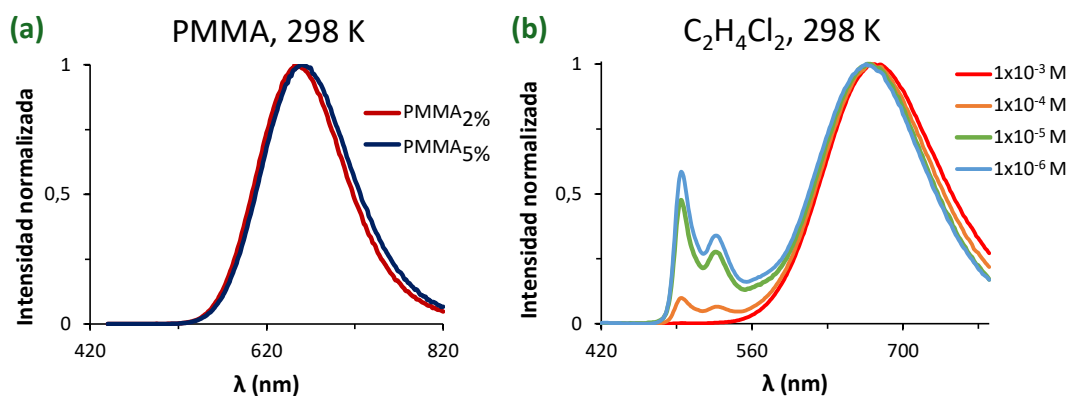


Figura 2.2.10. Espectros de emisión del complejo **23** en (a) films de PMMA a 298 K y (b) disoluciones de 1,2-dicloroetano a 298 K.

El espectro de excitación de una disolución 1×10^{-6} M de **23**, en 1,2-dicloroetano, registrado a la longitud de onda correspondiente al máximo de la emisión en la región del

rojo se asemeja al espectro de absorción de las disoluciones diluidas de la sal, incluyendo la banda MMLCT a aproximadamente 490 nm. Por el contrario, esta última banda desaparece cuando el espectro de excitación se registra a la longitud de onda correspondiente al máximo de la emisión en la región del verde (Figura 2.2.11).

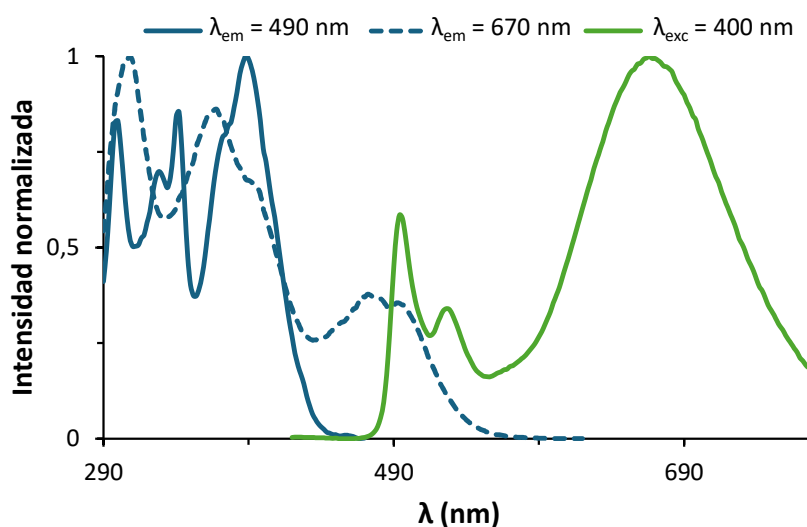


Figura 2.2.11. Espectros normalizados de excitación ($\lambda_{em} = 670$ nm, línea azul punteada; $\lambda_{em} = 490$ nm, línea azul) y emisión ($\lambda_{ex} = 400$ nm, línea verde) de una disolución 1×10^{-6} M en 1,2-dicloroetano del complejo **23**.

La emisión en la región del rojo tiene su origen en un estado excitado T_1 con características 3MMLCT , que posee una distancia Pt–Pt corta de 2.763 Å; la Figura 2.2.12a visualiza la distribución de su densidad de espín calculada mediante DFT. Este origen se sustenta en la concordancia que hay entre la longitud de onda del máximo de emisión y el valor calculado para la diferencia de energía entre los estados optimizados triplete T_1 y singlete S_0 . La emisión en la región del verde parece resultar de la deformación de la estructura bimetalica del emisor, como consecuencia de la inclusión de una molécula de disolvente entre las subunidades monoméricas. Los grupos piridilo del ligando pincer anclan dicha molécula mediante interacciones Cl– π .¹²⁷ La molécula de disolvente que entra separa los centros metálicos hasta 3.488 Å; distancia que impide cualquier transición MMLCT. De acuerdo con esto, hemos encontrado un mínimo de

características $^3\text{LC/LMCT}$. Desde un punto de vista geométrico, son confórmeros de S_0 , con separaciones entre los metales similares a las encontradas en el estado fundamental, 3.290 y 3.202 Å. El estado excitado T_{1b} da lugar a la emisión en la región del rojo y se sitúa $7.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima del estado excitado T_{1c} , que es el responsable de la banda en la región del NIR. El cambio estructural fotoinducido que transforma T_{1b} en T_{1c} debe superar una energía de activación muy baja, de $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Hasta donde sabemos, el complejo **25** es el primer emisor dual en estado sólido.

2.2.5. Conclusiones

Este capítulo recoge el procedimiento para preparar complejos de tipo $[\{\text{Pt}[\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}(\text{pincer})]\}_2(\mu\text{-}N\text{-}N)]^{n+}$ ($n = 1, 0$) con los ligandos pincer 2,6-bis(2-piridil)-3,5-dimetilfenilo y 2,6-bis(2-piridiloxi)fenilo y los grupos aniónicos puente *az* ($H_{az} = 7\text{-azaindol}$) e *ii* ($H_{ii} = \text{indolo}[2,3\text{-}b]\text{indol}$), muestra la influencia del ligando pincer y del grupo puente en la separación platino-platino y en las propiedades fotofísicas de las nuevas especies sintetizadas.

La estrategia diseñada para obtener los complejos deseados se desarrolla en dos pasos y requiere el uso de dos precursores diferentes: $\text{PtCl}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{pincer}]\}$ y $\text{Pt}(\text{OH})\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{pincer}]\}$. La estrategia parte de los precursores cloruro, que generan en el primer paso los intermedios mononucleares $[\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{pincer}]\}(\text{N-NH})]^{n+}$ ($n = 1, 0$). La reacción de estos intermedios con los precursores hidróxido conduce a los complejos planeados.

Las estructuras obtenidas del análisis mediante difracción de rayos X de estos complejos indican que la separación entre los metales depende tanto del ligando pincer

como del grupo puente. El pincer 2,6-bis(2-piridiloxi)fenilo aumenta la separación alrededor del 7% respecto a la observada con el pincer 2,6-bis(2-piridil)-3,5-dimetilfenilo, mientras que el puente *ii* la alarga aproximadamente un 10% en comparación con *az*. Los cálculos DFT revelan que el HOMO de los complejos con el ligando puente *az* es el orbital molecular antienlazante resultante del solapamiento σ de los orbitales dz^2 de los dos átomos de platino; por el contrario, el HOMO de los compuestos que coordinan el ligando puente *ii* se localiza en este último. Esto está respaldado experimentalmente por los espectros de absorción, que muestran transiciones MMLCT claras para los primeros. Los resultados tanto de los cálculos DFT como del estudio electroquímico de los compuestos indican que la separación HOMO–LUMO depende tanto del ligando pincer como del grupo puente. Sin embargo, dicho parámetro no parece tener una relación clara con la distancia entre los átomos de platino. El ligando 2,6-bis(2-piridiloxi)fenilo da lugar a separaciones mayores que el grupo 2,6-bis(2-piridil)-3,5-dimetilfenilo, mientras que el ligando *ii* genera separaciones más pequeñas que el *az*.

La sal bimetalica que coordina el ligando pincer 2,6-bis(2-piridil)-3,5-dimetilfenilo y el grupo puente *az* es un emisor moderado en film de PMMA ($\Phi_L \approx 0.50$) en la región del rojo. Por su parte, el compuesto bimetalico molecular con este ligando pincer pero con el grupo *ii* como puente es un emisor dual débil ($\Phi_L \approx 0.004$), en estado sólido, con emisiones en las regiones del rojo y del NIR. Las propiedades emisivas del intermedio mononuclear $[\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-[py-C}_6\text{HMe}_2\text{-py]}\}\{\kappa^1\text{-}N\text{-[Haz]}\}]\text{BF}_4$ son particularmente destacables, ya que es un emisor en la región del verde, con rendimientos cuánticos cercanos a la unidad, a bajas concentraciones en PMMA y 1,2-dicloroetano, a 298 K.

Podemos concluir que en efecto los ligandos pincer permiten gobernar la distancia del enlace metal-metal en complejos bimetálicos, de iones d^8 , de platino. Sin embargo, su uso implica la sustitución del doble puente, típico de los complejos bimetálicos con ligandos quelato, por un único ligando puente. Este cambio estructural aumenta significativamente la flexibilidad de las subunidades en torno al puente, que adquiere una relevancia especial de cara a controlar las propiedades fotofísicas de los emisores.

3. CONCLUSIONES GENERALES

La sustitución del ligando cloruro, por un grupo hidróxido, en los complejos plano-cuadrados de platino(II), con un ligando pincer N,C,N del tipo 2,6-bis(2-piridil)fenilo o 2,6-bis(2-piridiloxi)fenilo, $PtCl\{\kappa^3-N,C,N-[pincer]\}$ genera los derivados $Pt(OH)\{\kappa^3-N,C,N-[pincer]\}$, que permiten utilizar pro-ligandos $N-NH$ y pro-metaloligandos $[Pt\{\kappa^3-N,C,N-[pincer]\}\{\kappa^1-N-[N-NH]\}]^+$ y $Pt\{\kappa^3-N,C,N-[pincer]\}\{\kappa^1-N-[N-NH]\}$ para preparar complejos $Pt\{\kappa^3-N,C,N-[pincer]\}\{\kappa^1-N-[N-N]\}$, $Pt\{\kappa^2-N,C-[quelato-N]\}\{\kappa^2-N,N-[N-N]\}$ y $[\{Pt\{\kappa^3-N,C,N-(pincer)\}\}_2(\mu-N-N)]^{n+}$ ($n = 1, 0$); algunos de los cuales son interesantes emisores fosforescentes. Las propiedades fotofísicas de dichos emisores son función del ligando pincer.

Los complejos mononucleares $Pt\{\kappa^3-N,C,N-[pincer]\}\{\kappa^1-N-[N,N]\}$, estabilizados por un ligando pincer del tipo 2,6-bis(2-piridil)fenilo, que poseen un grupo 3-(2-piridil)pirazolato coordinado κ^1-N^1 son emisores fosforescentes verdes. En disoluciones diluidas en PMMA o diclorometano, estos emisores se encuentran entre los más eficientes de platino(II). A altas concentraciones, experimentan autoquencheo debido a la elevada tendencia de sus moléculas a asociarse. La asociación se produce como consecuencia de interacciones $\pi-\pi$ entre los anillos aromáticos de los ligandos pincer, que se ven reforzadas por interacciones débiles platino-platino.

El ligando pincer de los complejos bimetalícos $[\{Pt\{\kappa^3-N,C,N-(pincer)\}\}_2(\mu-N-N)]^{n+}$ también determina las propiedades fotofísicas de esta clase de emisores, que dependen marcadamente de la separación entre los metales; aunque no existe una correlación clara entre ambas. La comparación de las estructuras analizadas mediante difracción de rayos X indica que la separación entre los metales está subordinada al ligando pincer y al grupo puente. La sal bimetalíca que coordina el ligando pincer 2,6-bis(2-piridil)-3,5-dimetilfenilo y el grupo puente 7-azaindolato presenta una distancia corta platino-platino de 3.0515(4) Å y es un emisor moderado en film de PMMA ($\Phi_L \approx$

0.50) en la región del rojo. El pincer 2,6-bis(2-piridiloxi)fenilo aumenta la separación alrededor del 7% respecto al anterior, hasta 3.2689(9) Å, pero el complejo no emite. Por su parte, el compuesto bimetalico molecular con el ligando pincer 2,6-bis(2-piridil)-3,5-dimetilfenilo y el grupo puente indolo[2,3-*b*]indolato tiene una separación entre los metales más larga, 3.2949(2) Å, no muestra banda de absorción MMLCT, y es un emisor dual débil ($\Phi_L \approx 0.004$), en estado sólido, con emisiones en las regiones del rojo y del NIR.

Las propiedades fotofísicas de los emisores de platino(II) son más difíciles de gobernar que las de los emisores basados en iones d^6 y d^4 . Además de las dificultades propias del diseño de cualquier emisor, hay que añadir en el caso del platino(II) la disponibilidad del orbital dz^2 . Como consecuencia de interacciones dz^2-dz^2 se generan fenómenos difíciles de controlar, que no se observan en los emisores de los otros iones. Sin embargo, a la luz de los resultados presentados en esta Memoria, podemos concluir que los ligandos pincer N,C,N permiten cierto grado de afinación, de algunos parámetros estructurales, que tienen una influencia significativa sobre tales fenómenos. Por tanto, aunque queda mucho trabajo por hacer para tener un control exhaustivo sobre las propiedades fotofísicas de los emisores de platino(II), está claro que el uso de ligandos pincer N,C,N es un paso importante en la dirección correcta.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Análisis, técnicas instrumentales y equipos

Los **espectros de resonancia magnética nuclear (RMN)** se registraron en espectrómetros Bruker 300 ARX, Bruker Avance 300 MHz, Bruker Avance 400 MHz y Bruker Avance 500 MHz. Las constantes de acoplamiento J se expresan en hercios (Hz). Los desplazamientos químicos (δ), expresados en ppm, están referenciados a la señal residual del disolvente en los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, a la señal de CFCl_3 en los espectros de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ y a la señal de Na_2PtCl_6 en los espectros de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$. La elucidación de las estructuras se llevó a cabo con la ayuda de experimentos de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$, ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HSQC y ^1H - ^{13}C HMBC. Los **espectros de infrarrojo (IR)** de las muestras sólidas se registraron en un espectrómetro PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR o en un espectrómetro JASCO Fourier Transform Infrared 4100, equipados con un accesorio ATR (Attenuated Total Reflection). Los **análisis elementales** de hidrógeno, carbono y nitrógeno se llevaron a cabo en un analizador PerkinElmer 2400 CHNS/O. Los **espectros de ionización de masas (HRMS)** se adquirieron en un espectrómetro de masas híbrido Bruker MicroTOF-Q con analizador cuadrupolo-tiempo de vuelo de alta resolución (Bruker Daltonics, Bremen, Germany). Los **espectros de UV-visible** se registraron en un espectrofotómetro Evolution 600 o en un JASCO V-670. El **espectro UV-vis de reflectancia difusa (DRUV)** del complejo **25** se registró en un espectrofotómetro JASCO V-670 equipado con un accesorio Harrick Praying mantis. Los **espectros de fotoluminiscencia** en estado estacionario fueron medidos en un espectrómetro Jobin-Yvon Horiba Fluorolog FL-3-11 Tau 3 o en un espectrómetro PicoQuant Fluotime 300. Las medidas de los **tiempos de vida** se realizaron a la longitud de onda del máximo de emisión de los complejos en un espectrómetro Jobin-Yvon Horiba Fluorolog FL-3-11 Tau 3 o en un espectrómetro PicoQuant FluoTime 300. Los **espectros de fotoluminiscencia NIR** en estado estacionario fueron medidos en un

espectrómetro PicoQuant Fluotime 300 equipado con un detector NIR-PMT (Hamamatsu H10330C-75), empleando para la excitación una lámpara de Xe de 300 W. Los **tiempos de vida de la región NIR** del espectro se registraron con un Diodo Láser de Picosegundo de 450 nm. Los tiempos de vida se ajustaron a funciones monoexponenciales o biexponenciales. Las amplitudes relativas para los decaimientos biexponenciales se dan entre paréntesis. Los **rendimientos cuánticos** fueron medidos en una esfera integradora Hamamatsu Absolute PL Quantum Yield C11347-11, con una incertidumbre estimada de $\pm 5\%$. Los films de PMMA al 5% en peso se prepararon en caja seca con atmósfera de argón, disolviendo 1 mg de compuesto y 19 mg de PMMA en CH_2Cl_2 (1 mL), mientras que los films de PMMA al 2% en peso se prepararon, en caja seca, disolviendo 1 mg de compuesto y 49 mg de PMMA en 1 mL de CH_2Cl_2 . Las disoluciones se filtraron a través de un filtro de jeringa de PTFE (tamaño de poro 0.22 μm y 17 mm de diámetro), se depositaron gota a gota sobre placas de cuarzo y se secaron. Las disoluciones de los complejos en CH_2Cl_2 y 1,2-dicloroetano utilizadas para las medidas de las propiedades fotofísicas se prepararon en caja seca con atmósfera de argón. Las medidas de **voltametría cíclica** se llevaron a cabo en un potenciostato Voltalab PST050 con hilos de Pt como electrodo de trabajo y auxiliar y un electrodo saturado de calomelanos (SCE); o en un bipotenciostato/galvanostato μSTAT 400 (DropSens) controlado con el software DropView 8400. Para este último, se utilizó una la celda electroquímica DRP-PTGRID-TRANSCCELL (DropSens) de 1 mL de volumen, empleándose como electrodo de trabajo una rejilla de Pt (0.6 x 0.4 cm), un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un electrodo auxiliar de hilo de Pt. Los experimentos se llevaron a cabo bajo atmósfera de argón en disoluciones de diclorometano o 1,2-dicloroetano (10^{-3} M), usando $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ como electrolito de soporte (0.1 M). La velocidad de barrido fue de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ o de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los potenciales redox están referenciados respecto al par Fc/Fc^+ .

4.2. Materiales y métodos

Todas las **reacciones** se llevaron a cabo bajo rigurosa exclusión de aire, usando técnicas de Schlenk y caja seca bajo atmósfera de argón. Los **disolventes** fueron secados mediante los procedimientos habituales y se destilaron bajo argón antes de su uso o se obtuvieron libres de oxígeno y agua de un sistema de purificación de disolventes MBraun SPS-800. Los **reactivos** se obtuvieron de fuentes comerciales y se utilizaron sin purificación previa. Los **productos de partida** 1,3-bis(2-piridiloxi)benceno,¹²⁸ indolo[2,3-*b*]indol,¹²⁹ $\text{PtCl}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{H}_3\text{-py}]\}$ (**1**),^{88a} $\text{PtCl}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{HMe}_2\text{-py}]\}$ (**2**),^{91b} y $\text{PtCl}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-O-C}_6\text{H}_3\text{-O-py}]\}$ (**3**)⁹⁴ se sintetizaron siguiendo las metodologías descritas en la bibliografía.

4.3. Análisis de rayos X

Las medidas de difracción de rayos X se llevaron a cabo en difractómetros Bruker APEX CCD, DUO CCD y D8 Venture (radiación de molibdeno $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Los cristales se enfriaron mediante flujo de nitrógeno con un sistema Oxford Cryosystems. Los datos fueron corregidos utilizando un método de escaneo múltiple con el programa SADABS.¹³⁰ Las estructuras se resolvieron por Patterson o métodos directos y se refinaron con el programa SHELXL2019,¹³¹ usando mínimos cuadrados de la matriz completa en F^2 e incluyendo parámetros de desplazamiento isotrópico y posteriormente anisotrópico. Los átomos de hidrógeno se observaron en los mapas de Fourier o fueron calculados y se refinaron libremente o utilizando un modelo restrictivo. El análisis de las estructuras de rayos X de los complejos **23** y **24** muestra que el ligando 7-azaindol presenta un desorden del 50% debido a la coordinación de los dos átomos de nitrógeno no simétricos con cada uno de los dos metales. En algunos casos, también se observó

desorden en las moléculas de los disolventes de cristalización. Los grupos desordenados se refinaron en diferentes posiciones, factores de ocupación complementarios, geometría restringida en distancias y ángulos (utilidad DFIX) y factores atómicos de desplazamiento isotropos (ADP's). Los parámetros de refino de cada cristal se pueden consultar en la web www.acs.org (**9**, **12b**, **15c**, **17** y **18**: 10.1021/acs.inorgchem.3c00694; **19'**, **21**, **23**, **24** y **25**: 10.1021/acs.inorgchem.4c01712).

4.4. Cálculos computacionales

Los cálculos se realizaron a nivel DFT utilizando el funcional B3LYP¹³² con la corrección de dispersión D3 de Grimme¹³³ implementada en Gaussian09.¹³⁴ Los átomos de Pt se describieron mediante un potencial central efectivo SDD para los electrones internos,¹³⁵ mientras que para los más externos se ha empleado su base doble- ζ asociada, complementada con un conjunto de funciones de polarización-f.¹³⁶ Para los átomos de H, C, O, N y F se empleó el conjunto de bases 6-31G**.¹³⁷ Se verificó que todos los mínimos no tuvieran valores de frecuencias negativos. Las geometrías fueron completamente optimizadas en CHCl₃ ($\epsilon = 4.7113$), CH₂Cl₂ ($\epsilon = 8.93$) o 1,2-dicloroetano ($\epsilon = 10.125$) utilizando el modelo continuo SMD.¹³⁸ Los cálculos TD-DFT se llevaron a cabo al mismo nivel de teoría en CH₂Cl₂ y 1,2-dicloroetano calculando las 50 excitaciones singlete-singlete más bajas partiendo del estado fundamental S₀. Cabe destacar que las excitaciones singlete-triplete calculadas por el programa G09 son cero ya que no se tiene en cuenta el acoplamiento de espín-órbita. Los espectros de absorción UV/vis se obtuvieron empleando el software GaussSum 3.¹³⁹ La emisión de fosforescencia se ajusta bien con la transición 0-0 calculada teniendo en cuenta las energías del punto cero (zpe)

de las geometrías de los estados optimizados T_1 y S_0 en CH_2Cl_2 y 1,2-dicloroetano. Los cálculos AIM se llevaron a cabo con el programa AIMAll.¹⁴⁰

4.5. Determinación de las constantes de equilibrio entre los isómeros de los complejos 11 y 12

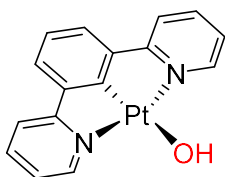
Las constantes de equilibrio a cada temperatura ($K_{11} = [\mathbf{11a}]/[\mathbf{11b}]$; $K_{12} = [\mathbf{12a}]/[\mathbf{12b}]$) se obtuvieron por integración de los espectros de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376 MHz, CD_2Cl_2) de los complejos **11** y **12** en el rango de temperaturas de 298 a 223 K. A partir de representación de $\ln K$ frente a $1/T$ (gráfico de Van't Hoff) se obtuvieron los valores de ΔH° and ΔS° . Los errores se calcularon mediante las fórmulas de propagación de errores estándar, estimando un 10% de error para las constantes de equilibrio y 1 K para la temperatura.¹⁴¹

4.6. Determinación de las constantes de velocidad de los procesos de conversión entre los isómeros de los complejos 11 y 12

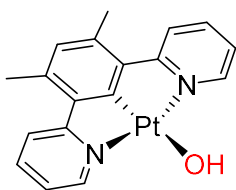
Los datos cinéticos de los complejos **11** y **12** se obtuvieron por simulación con el programa gNMR 4.1 (Cherwell Scientific Limited) de los espectros de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **11** y **12** a distintas temperaturas. Las constantes de velocidad a cada temperatura se obtuvieron por comparación de los espectros calculados con los experimentales. Los parámetros de activación ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger se calcularon mediante un ajuste por mínimos cuadrados de $\ln(k/T)$ frente a $1/T$ (ecuación de Eyring). Los errores se

calcularon mediante las fórmulas de propagación de errores estándar, estimando un 10% de error para la constante de velocidad y 1 K para la temperatura.¹⁴¹

4.7. Síntesis y caracterización de nuevos compuestos

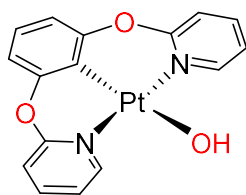


Preparación de Pt(OH){ κ^3 -N,C,N-[py-C₆H₃-py]} (4). Una suspensión de **1** (200 mg, 0.433 mmol) en tetrahidrofurano (10 mL) se trató con KOH (574 mg, 8.7 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 48 h a 65 °C, dando lugar a una suspensión de color naranja. Tras este tiempo, se enfrió a temperatura ambiente, se eliminó la disolución sobrenadante y el sólido naranja se lavó con agua (4 x 7 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 154 mg (80%). **Análisis Elemental** calculado para C₁₆H₁₂N₂OPt (%): C, 43.34; H, 2.73; N, 6.32. Encontrado: C, 43.05; H, 2.75; N, 6.28. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C₁₆H₁₃N₂Pt [M+H]⁺: 444.0672; encontrado: 444.0671. **IR** (cm⁻¹): ν (O–H) 3476 (d), ν (C=N), ν (C=C), 1606 (m), 1557 (m). La baja solubilidad del complejo impidió obtener sus espectros de RMN de ¹H, ¹³C{¹H}-APT y ¹⁹⁵Pt{¹H}.



Preparación de Pt(OH){ κ^3 -N,C,N-[py-C₆HMe₂-py]} (5). Una suspensión de **2** (200 mg, 0.41 mmol) en tetrahidrofurano (10 mL) se trató con KOH (528 mg, 8 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 48 h a 65 °C, obteniéndose una suspensión de color naranja. Transcurrido este tiempo, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, se eliminó la disolución sobrenadante y el sólido naranja se lavó con agua (4 x 7 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 154 mg (80%). **Análisis Elemental** calculado para C₁₈H₁₆N₂OPt (%): C, 45.86; H, 3.42; N, 5.94. Encontrado: C, 45.49; H, 3.25; N, 5.77. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C₁₈H₁₅N₂Pt [M-OH]⁺: 454.0879; encontrado: 454.0908. **IR** (cm⁻¹): ν (O–H) 3480 (d),

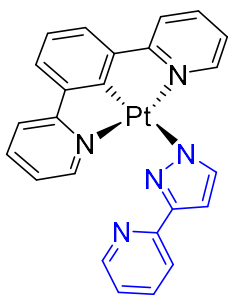
$\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1601 (m), 1545 (m). **RMN de ^1H** (400.1 MHz, $\text{THF-}d_8$, 338 K): δ 9.29 (d con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{H-H}} = 5.1$, $J_{\text{H-Pt}} = 41.9$, 2H, py), 8.01-7.85 (4H, py), 7.24 (t, $J_{\text{H-H}} = 5.8$, 2H, py), 6.71 (s, 1H, Ph), 2.63 (s, 6H, CH_3), -0.25 (singlete ancho, 1H, OH). **RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$** (85.6 MHz, $\text{THF-}d_8$, 298 K): $\delta -3383$ (s). La baja solubilidad del complejo impidió obtener su espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT.



Preparación de $\text{Pt}(\text{OH})\{\kappa^3\text{-}N,\text{C},N\text{-}[\text{py-O-C}_6\text{H}_3\text{-O-py}]\}$ (6). Una

suspensión de **3** (200 mg, 0.405 mmol) en tetrahidrofurano (7 mL) se trató con KOH (107 mg, 1.62 mmol) y la mezcla resultante se

agitó durante 24 horas a temperatura ambiente, dando lugar a una disolución de color amarillo. El disolvente se evaporó, obteniéndose un sólido amarillo pálido que se lavó con agua (4 x 5 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 153 mg (79%). **Análisis Elemental** calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{Pt}$ (%): C, 40.43; H, 2.54; N, 5.94. Encontrado: C, 40.03; H, 2.81; N, 6.17. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Pt}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 476.0570; encontrado: 476.0575. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{O-H})$ 3052 (d), $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1611 (m), 1567 (m). **RMN de ^1H** (400.1 MHz, $\text{THF-}d_8$, 298 K): δ 10.03 (dd con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{H-H}} = 6.3$, $J_{\text{H-H}} = 2.0$, $J_{\text{H-Pt}} = 43.9$, 2H, py-NCN), 7.98-7.91 (m, 2H, py-NCN), 7.26-7.16 (m, 2H py NCN), 7.10-7.05 (m, 2H py NCN), 6.98-6.92 (m, 1H Ph), 6.86-6.79 (m, 2H Ph), -0.20 (s, 1H OH). La gran inestabilidad en disolución del complejo impidió registrar sus espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt y $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ a 298 K. Por esta razón, estos experimentos se llevaron a cabo a 223 K. **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.63 MHz, $\text{THF-}d_8$, 223 K): δ 158.5 (s, C NCN), 154.4 (s, C NCN), 150.1 (s, CH py NCN), 141.4 (s, CH py NCN), 124.0 (s, CH Ph), 119.4 (s, CH py NCN), 115.4 (s, CH py NCN), 112.4 (s, CH Ph), 104.5 (s, C NCN). **RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$** (85.6 MHz, $\text{THF-}d_8$, 223 K): $\delta -2922$ (s).

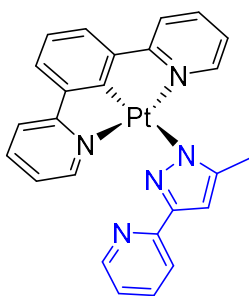


Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-N,C,N-[py-C}_6\text{H}_3\text{-py]}\}\{\kappa^1\text{-N}^1\text{-[Hpz-py]}\}$ (7).

A una suspensión de **4** (200 mg, 0.45 mmol) en acetona (7 mL) se añadió 3-(2-piridil)pirazol (66 mg, 0.45 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente, dando lugar a una suspensión de color amarillo. El sólido amarillo se decantó, y tras

eliminar la disolución sobrenadante, se lavó con acetona fría (3 x 5 mL) y se secó a vacío.

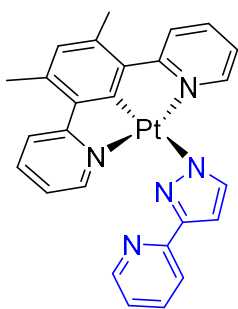
Rendimiento: 132 mg (51%). **Análisis Elemental** calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{Pt}$ (%): C, 50.53; H, 3.00; N, 12.28. Encontrado: C, 50.24; H, 2.95; N, 12.16. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{Pt} [\text{M}+\text{H}]^+$: 571.1206; encontrado: 571.1221. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1607 (d), 1592 (m). Los espectros de RMN del sólido amarillo en CD_2Cl_2 muestran la presencia de un único isómero. **RMN de ^1H** (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.62 (d con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{H-H}} = 5.5$, $J_{\text{H-Pt}} = 41.9$, 2H py-NCN), 8.56 (d, $J_{\text{H-H}} = 4.7$, 1H py), 8.18 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 1H py), 7.96 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 2H py-NCN), 7.83-7.71 (3H, 2H py-NCN + 1H pz), 7.66 (t, $J_{\text{H-H}} = 8.3$, 1H py), 7.55 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.3$, 2H Ph), 7.29-7.20 (3H, 2H py-NCN + 1H Ph), 7.10-7.06 (2H, 1H py + 1H pz). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (75.48 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 168.8 (s, C py-NCN), 167.6 (s, Pt-C NCN), 155.9 (s, C py), 153.6 (s, C pz), 152.3 (s, CH py-NCN), 149.5 (s, CH py), 142.7 (s, C NCN), 141.3 (s, CH pz), 139.6 (s, CH py-NCN), 136.3 (s, CH py), 124.3 (s con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{C-Pt}} = 30.0$, CH Ph), 123.7 (s con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{C-Pt}} = 24.0$, CH Ph), 120.9 (s, CH py), 119.9 (s con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{C-Pt}} = 48.0$, $J_{\text{C-Pt}} = 24.0$, CH py-NCN) 119.7 (s, CH py), 103.5 (s, CH pz). **RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$** (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -3597 (s).



Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-N,C,N-[py-C}_6\text{H}_3\text{-py]}\}\{\kappa^1\text{-N}^1\text{-[Mepz-py]}\}$

(8). A una suspensión de **4** (200 mg, 0.451 mmol) en acetona (8 mL) se añadió 3-(2-piridil)-5-(metil)pirazol (108 mg, 0.676 mmol) y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas, dando lugar a una suspensión de color amarillo. La suspensión

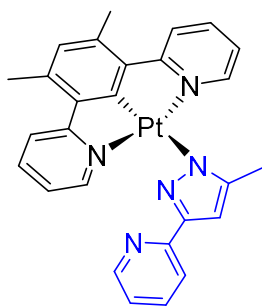
amarilla se decantó, se eliminó la disolución sobrenadante y el sólido amarillo resultante se lavó con acetona fría (3 x 2 mL), dietil éter (3 x 3 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 158 mg (60%). **Análisis Elemental** calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{Pt}$ (%): C, 51.37; H, 3.28; N, 11.98. Encontrado: C, 51.03; H, 3.31; N, 11.90. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{Pt} [\text{M}+\text{H}]^+$: 585.1361; encontrado: 585.1357. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1605 (d), 1591 (m). Los espectros de RMN del sólido amarillo en CD_2Cl_2 muestran la presencia de un único isómero. **RMN de ^1H** (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.52 (d, $J_{\text{H-H}} = 3.7$, 1H, py), 8.22 (d con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{H-H}} = 4.9$, $J_{\text{H-Pt}} = 43.0$, 2H, py-NCN), 8.10 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.7$, 1H, py), 7.95 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 2H, py-NCN), 7.77 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.8$, 2H, py-NCN), 7.62 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.8$, 1H, py), 7.56 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 2H, Ph), 7.28 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 1H, Ph), 7.17 (t, $J_{\text{H-H}} = 5.8$, 2H, py-NCN), 7.04 (t, $J_{\text{H-H}} = 5.9$, 1H, py), 6.83 (s, 1H, pz), 2.45 (s, 3H, CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 168.7 (s con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{C-Pt}} = 91.7$, Pt-C), 167.2 (s, C py-NCN), 155.9 (s, C py), 154.2 (s, C pz), 152.5 (s, CH py-NCN), 149.3 (s, CH py), 147.4 (s, C pz), 142.8 (s, C NCN), 139.7 (s, CH py-NCN), 136.2 (s, CH py), 124.4 (s, CH Ph), 124.0 (s con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{C-Pt}} = 32.4$, CH py-NCN), 123.8 (s, CH Ph), 120.6 (s, CH py), 120.0 (s con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{C-Pt}} = 47.3$, CH py-NCN), 119.5 (s, CH py), 102.9 (s, CH pz), 14.1 (s, CH_3). **RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$** (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -3579 (s).



Preparación de Pt{ κ^3 -N,C,N-[py-C₆HMe₂-py]}{ κ^1 -N¹-[Hpz-py]}

(9). A una suspensión de **5** (200 mg, 0.424 mmol) en acetona (7 mL) se añadió 3-(2-piridil)pirazol (62 mg, 0.424 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 1 h a temperatura ambiente, obteniéndose una suspensión de color amarillo. El sólido amarillo se decantó, y

tras eliminar la disolución sobrenadante, se lavó con acetona fría (3 x 5 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 130 mg (51%). Los cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos X se obtuvieron a 4 °C mediante difusión de vapores de pentano en una disolución del complejo en diclorometano. **Análisis Elemental** calculado para C₂₆H₂₁N₅Pt (%): C, 52.17; H, 3.54; N, 11.70. Encontrado: C, 51.92; H, 3.50; N, 11.58. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C₂₆H₂₂N₅Pt [M+H]⁺: 599.1520; encontrado: 599.1546. **IR** (cm⁻¹): ν (C=N), ν (C=C) 1603 (d), 1560 (m). Los espectros de RMN del sólido amarillo en CD₂Cl₂ muestran la presencia de un único isómero. **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.55 (d, $J_{\text{H-H}} = 4.1$, 1H py), 8.48 (d con satélites de ¹⁹⁵Pt, $J_{\text{H-H}} = 5.6$, $J_{\text{H-Pt}} = 43.0$, 2H py-NCN), 8.17 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.3$, 1H py), 7.97-7.83 (m, 4H py-NCN), 7.72 (s, 1H pz), 7.65 (t, $J_{\text{H-H}} = 8.1$, 1H py), 7.18-7.01 (4H, 2H py-NCN + 1H py + 1H pz), 6.84 (s, 1H Ph), 2.66 (s, 6H CH₃). **RMN de ¹³C{¹H}-APT** (100.63 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 169.5 (s con satélites de ¹⁹⁵Pt, $J_{\text{C-Pt}} = 107.0$, C py), 169.0 (s, Pt-C), 155.9 (s, C py), 153.6 (s, C pz), 152.1 (s, CH py-NCN), 149.4 (s, CH py), 139.6 (s, CH pz), 139.3 (s, CH py-NCN), 137.0 (s con satélites de ¹⁹⁵Pt, $J_{\text{C-Pt}} = 30.0$, C Ph), 136.2 (s, CH py), 131.7 (s, CH Ph), 123.1 (s con satélites de ¹⁹⁵Pt, $J_{\text{C-Pt}} = 49.0$, CH py-NCN), 122.8 (s con satélites de ¹⁹⁵Pt, $J_{\text{C-Pt}} = 36.0$, CH py-NCN), 120.8 (s, CH py), 119.7 (s, CH py), 103.5 (s con satélites de ¹⁹⁵Pt, $J_{\text{C-Pt}} = 15.0$, CH pz), 22.1 (s, CH₃). **RMN de ¹⁹⁵Pt{¹H}** (85.6 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -3567 (s).



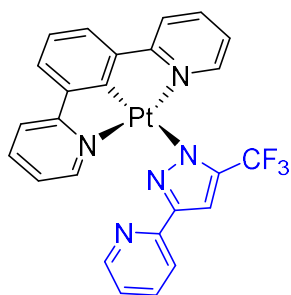
Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{HMe}_2\text{-py}]\}\{\kappa^1\text{-}N^1\text{-}[\text{Mepz-py}]\}$ (10). A una suspensión de **5** (100 mg, 0.212 mmol) en acetona (4 mL) se añadió 3-(2-piridil)-5-(metil)pirazol (40.5 mg, 0.254 mmol) y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora, dando lugar a una suspensión de color amarillo. La

suspensión amarilla se decantó, se quitó la disolución sobrenadante y el sólido amarillo resultante se lavó con acetona fría (3 x 2 mL), dietil éter (3 x 3 mL) y se secó a vacío.

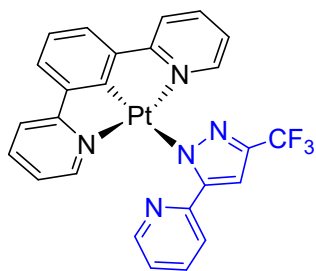
Rendimiento: 84 mg (65%). **Análisis Elemental** calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{Pt}$ (%): C, 52.94; H, 3.78; N, 11.43. Encontrado: C, 52.59; H, 3.91; N, 11.26. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{Pt}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 613.1676; encontrado: 613.1661. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1602 (m), 1590 (m). Los espectros de RMN del sólido amarillo en CDCl_3 muestran la presencia de un único isómero. **RMN de ^1H** (400.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 8.59 (d, $J_{\text{H-H}} = 4.6$, 1H py), 8.26 (d con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{H-H}} = 5.5$, $J_{\text{H-Pt}} = 42.1$, 2H py NCN), 8.19 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.9$, 1H py), 7.91-7.82 (4H py NCN), 7.61 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.4$, 1H py), 7.09-7.02 (3H, 1H py + 2H py NCN), 6.94 (s, 1H pz), 6.82 (s, 1H Ph NCN), 2.67 (s, 6H CH_3 NCN), 2.47 (s, 3H CH_3 pz). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.63 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 169.7 (s, C py), 169.3 (s con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{C-Pt}} = 94.5$, Pt-C), 155.5 (s, C py), 154.1 (s, C pz), 152.4 (s, CH py NCN), 149.1 (s, CH py), 147.3 (s, C pz), 139.0 (s, C NCN), 138.8 (s, CH py NCN), 136.5 (s con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{C-Pt}} = 31.2$, C NCN), 136.0 (s, CH py), 131.3 (s, CH Ph NCN), 122.6 (s con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{C-Pt}} = 34.6$, CH py NCN), 122.5 (s con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{C-Pt}} = 24.6$, CH py NCN), 120.5 (s, CH py), 119.9 (s, CH py), 102.7 (s, CH pz), 22.0 (s, CH_3 NCN), 14.1 (s, CH_3 pz). **RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$** (85.6 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ -3558 (s).

Reacción de 4 con 3-(2-piridil)-5-(trifluorometil)pirazol: Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{H}_3\text{-py}]\}\{\kappa^1\text{-}N^1\text{-}[\text{CF}_3\text{pz-py}]\}$ (11a) y $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}[\text{py-C}_6\text{H}_3\text{-py}]\}\{\kappa^1\text{-}N^2\text{-}$

[CF₃pz-py}] (**11b**). A una suspensión naranja de **4** (200 mg, 0.451 mmol) en acetona (8 mL) se añadió 3-(2-piridil)-5-(trifluorometil)pirazol (192 mg, 0.902 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 24 horas, dando como resultado una suspensión de color amarillo. Después de decantar la suspensión, se quitó la disolución y el sólido amarillo resultante se lavó con acetona fría (3 x 4 mL), dietil éter (3 x 5 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 173 mg (60%). **Análisis Elemental** calculado para C₂₅H₁₆F₃N₅Pt (%): C, 47.03; H, 2.53; N, 10.97. Encontrado: C, 47.35; H, 2.78; N, 10.73. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C₂₅H₁₇F₃N₅Pt [M+H]⁺: 639.1080; encontrado: 639.1077. **IR** (cm⁻¹): ν(C=N), ν(C=C) 1608 (m), 1595 (m), 1567 (d). Los espectros de RMN del sólido amarillo en CD₂Cl₂ a 223 K revelan la presencia de los isómeros **11a** y **11b** en una relación molar 1:0.89.



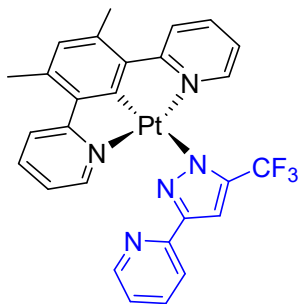
Datos espectroscópicos de **11a**: **RMN de ¹H** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 223 K): δ 8.75 (d, *J*_{H-H} = 8.0, 1H, CH py), 8.45 (d, *J*_{H-H} = 4.7, 1H, py), 8.0 (d con satélites de ¹⁹⁵Pt, *J*_{H-H} = 5.3, *J*_{H-Pt} = 40.3, 2H, py NCN), 7.97-7.87 (m, 2H, py NCN), 7.76 (t, *J*_{H-H} = 7.1, 2H, py NCN), 7.54 (d, *J*_{H-H} = 7.7, 2H, Ph), 7.45 (dt, *J*_{H-H} = 7.5, *J*_{H-H} = 1.9, 1H, py), 7.29 (s, 1H, pz), 7.27 (t, *J*_{H-H} = 7.7, 1H, Ph), 7.07 (t, *J*_{H-H} = 5.8, 2H, py NCN), 7.03-6.98 (m, 1H, py). **RMN de ¹³C{¹H}-APT** (100.63 MHz, CD₂Cl₂, 223 K): δ 167.4 (s con satélites de ¹⁹⁵Pt, *J*_{H-Pt} = 104.2, C NCN), 163.7 (s, C NCN), 151.8 (s, C py), 151.6 (s, C pz), 151.2 (s, CH py NCN), 149.2 (s, CH py), 143.6 (q, *J*_{C-F} = 36, CCF₃), 142.0 (s con satélites de ¹⁹⁵Pt, *J*_{C-Pt} = 90.0, C NCN), 139.5 (s, CH py NCN), 136.0 (s, CH py), 123.9 (s, CH Ph), 123.8 (s, CH py NCN), 123.6 (s, CH Ph), 122.6 (q, *J*_{C-F} = 268, CF₃), 121.6 (s, CH py), 120.5 (s, CH py), 119.8 (s, CH py NCN), 103.4 (s, CH pz). **RMN de ¹⁹F{¹H}** (376 MHz, CD₂Cl₂, 223 K): δ -60.1 (s, CF₃). **RMN de ¹⁹⁵Pt{¹H}** (85.6 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -3584 (s).



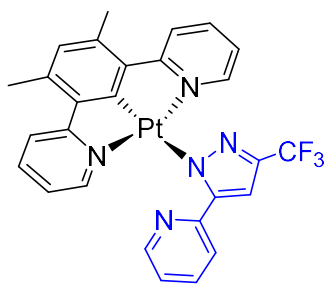
Datos espectroscópicos de **11b**: **RMN de ^1H** (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K): δ 8.56 (d, $J_{\text{H-H}} = 4.9$, 1H, py), 8.12 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.1$, 1H, py), 7.97-7.87 (m, 2H, py NCN), 7.84 (d, $J_{\text{H-H}} = 5.5$, 2H, py NCN), 7.76 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.1$, 2H, py NCN), 7.67 (dt, $J_{\text{H-H}} = 7.7$, $J_{\text{H-H}} = 1.8$, 1H, py), 7.54 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.7$, 2H, Ph), 7.41 (s, 1H, pz), 7.27 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.7$, 1H Ph), 7.17-7.09 (3H, 1H py + 2H py NCN). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K): δ 167.5 (s con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{H-Pt}} = 104.2$, C NCN), 163.1 (s, C NCN), 153.3 (s, C py), 153.0 (s, C pz), 151.4 (s, CH py NCN), 149.1 (s, CH py), 142.1 (s con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{C-Pt}} = 90.0$, C NCN), 140.9 (q, $J_{\text{C-F}} = 35$, CCF_3), 139.7 (s, CH py NCN), 136.4 (s, CH py), 124.0 (s, CH Ph), 123.8 (s, CH py NCN), 123.5 (s, CH Ph), 123.2 (q, $J_{\text{C-F}} = 266$, CF_3), 121.4 (s, CH py), 119.9 (s, CH py NCN), 119.0 (s, CH py), 103.3 (s, CH pz). **RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$** (376 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K): δ -58.2 (s, CF_3). **RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$** (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -3650 (s).

Reacción de 5 con 3-(2-piridil)-5-(trifluorometil)pirazol: Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^3-N,C,N\text{-[py-C}_6\text{HMe}_2\text{-py]}\}\{\kappa^1-N^1\text{-[CF}_3\text{pz-py]}\}$ (12a) y $\text{Pt}\{\kappa^3-N,C,N\text{-[py-C}_6\text{HMe}_2\text{-py]}\}\{\kappa^1-N^2\text{-[CF}_3\text{pz-py]}\}$ (12b). A una suspensión naranja de **5** (200 mg, 0.424 mmol) en acetona (7 mL) se añadió 3-(2-piridil)-5-(trifluorometil)pirazol (181 mg, 0.848 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 1 h, obteniéndose una suspensión de color amarillo. Después de decantar la suspensión, se quitó la disolución sobrenadante y el sólido amarillo resultante se lavó con acetona fría (2 x 5 mL), dietil éter (3 x 5 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 170 mg (60%). Los cristales aptos para su análisis por difracción de rayos X se obtuvieron a 4 °C mediante difusión de vapores de pentano en una disolución del complejo en diclorometano. **Análisis Elemental** calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{N}_5\text{Pt}$ (%): C, 46.65; H, 3.02; N, 10.51. Encontrado: C, 46.40; H, 2.95; N, 10.35. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{N}_5\text{Pt}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 667.1394; encontrado:

667.1406. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1591 (d), 1562 (d). Los espectros de RMN del sólido amarillo en CD_2Cl_2 a 223 K revelan la presencia de los isómeros **12a** y **12b** en una relación molar 1:0.89.



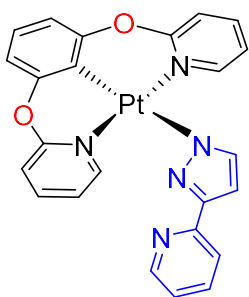
Datos espectroscópicos de **12a**: **RMN de ^1H** (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K): δ 8.93 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.1$, 1H CH py), 8.47 (d, $J_{\text{H-H}} = 5.3$, 1H CH py), 7.91-7.87 (4H, py NCN), 7.76 (d, $J_{\text{H-H}} = 5.3$, 2H py NCN), 7.44 (t, $J_{\text{H-H}} = 8.1$, 1H CH py), 7.31 (s, 1H CH pz), 7.04-7.00 (3H, 2H py NCN + 1H CH py), 6.81 (s, 1H CH NCN), 2.61 (s, 6H CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K): δ 168.1 (s con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{C-Pt}} = 106.2$, C NCN), 165.7 (s, C NCN), 151.8 (s, C py), 151.4 (s, C pz), 151.1 (s, CH py NCN), 149.2 (s, CH py), 143.5 (q, $J_{\text{C-F}} = 35$, CCF_3), 139.1 (s, CH py NCN), 138.2 (s, C NCN), 136.7 (s, C NCN), 136.4 (s, CH py), 131.4 (s, CH Ph NCN), 123.2 (q, $J_{\text{C-F}} = 268$, CF_3), 122.9, 122.7 (ambas s, CH py NCN), 121.5 (s, CH py), 120.2 (s, CH py), 103.5 (s, CH pz), 21.9 (s, CH_3). **RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$** (376 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K): δ -60.0 (s, CF_3). **RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$** (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -3562 (s).



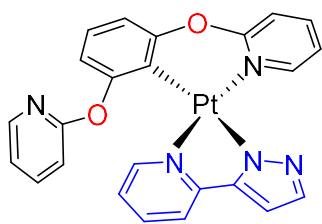
Datos espectroscópicos de **12b**: **RMN de ^1H** (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K): δ 8.56 (d, $J_{\text{H-H}} = 5.3$, 1H CH py), 8.12 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.3$, 1H CH py), 7.91-7.87 (6H py NCN), 7.68 (t, $J_{\text{H-H}} = 8.1$, 1H CH py), 7.39 (s, 1H CH pz), 7.14 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.0$, 1H CH py), 7.04-7.00 (m, 2H py NCN), 6.79 (s, 1H CH NCN), 2.60 (s, 6H CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K): δ 168.2 (s con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{C-Pt}} = 106.2$, C NCN), 165.2 (s, C NCN), 153.3 (s, C py), 153.0 (s, C pz), 150.9 (s, CH py NCN), 149.1 (s, CH py), 140.7 (q, $J_{\text{C-F}} = 35$, CCF_3), 139.3 (s, CH py NCN), 138.3 (s, C NCN), 136.6 (s, C NCN), 135.9 (s, CH py), 131.2 (s, CH Ph NCN), 122.8, 122.7 (ambos s, CH py NCN), 122.5 (q, $J_{\text{C-F}} = 266$, CF_3), 121.4 (s, CH py), 118.9 (s, CH py), 103.4 (s, CH

pz), 21.8 (s, CH₃). **RMN de ¹⁹F{¹H}** (376 MHz, CD₂Cl₂, 223 K): δ -58.2 (s, CF₃). **RMN de ¹⁹⁵Pt{¹H}** (85.6 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -3624 (s).

Reacción de 6 con 3-(2-piridil)pirazol: Preparación de Pt{κ³-N,C,N-[pyO-C₆H₃-Opy]}{κ¹-N¹-[Hpz-py]} (13a) y Pt{κ²-N,C-[pyO-C₆H₃(Opy)}}{κ²-N,N-[Hpz-py]} (13c). A una suspensión de **6** (200 mg, 0.42 mmol) en acetona (7 mL) se añadió 3-(2-piridil)pirazol (73 mg, 0.5 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente obteniéndose una disolución de color amarillo claro. Tras este tiempo, el disolvente se evaporó y la adición de dietil éter (4 mL) dio lugar a un sólido blanco amarillento que se lavó con dietil éter (3 x 4 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 127 mg (50%). **Análisis Elemental** calculado para C₂₄H₁₇N₅O₂Pt (%): C, 47.84; H, 2.84; N, 11.62. Encontrado: C, 47.45; H, 2.81; N, 11.50. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C₂₄H₁₈N₅O₂Pt [M+H]⁺: 603.1105; encontrado: 603.1119. **IR** (cm⁻¹): ν(C=N), ν(C=C) 1613 (m), 1566 (m). Los espectros de RMN del sólido en CD₂Cl₂ a 253 K revelan la presencia de los isómeros **13a** y **13c** en una relación molar 1:0.60.

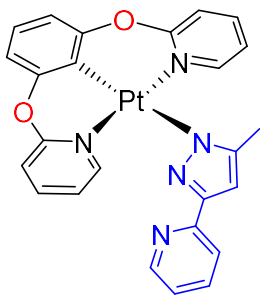


Datos espectroscópicos de **13a**: **RMN de ¹H** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 253 K): δ 8.53 (d, *J*_{H-H} = 4.9, 1H py), 8.04 (d, *J*_{H-H} = 8.1, 1H py), 7.85-7.76 (m, 2H py NCN), 7.72 (dd, *J*_{H-H} = 6.2, *J*_{H-H} = 1.6, 2H py NCN), 7.59 (dd, *J*_{H-H} = 12.7, *J*_{H-H} = 1.9, 1H py), 7.28 (d, *J*_{H-H} = 8.5, 2H py NCN), 7.19-7.01 (4H, 1H py + 3H Ph), 6.97 (d, *J*_{H-H} = 1.9, 1H pz), 6.79-6.72 (m, 2H py NCN), 6.63 (d, *J*_{H-H} = 2.0, 1H pz). **RMN de ¹³C{¹H}-APT** (100.63 MHz, CD₂Cl₂, 253 K): δ 161.6 (s, C Ph), 159.2 (s, C py NCN), 158.1 (s, C-Pt Ph), 153.9 (s, C py), 153.3 (s, C pz), 151.0 (s, CH py NCN), 149.1 (s, CH py), 141.3 (s, CH py), 139.0 (s, CH py NCN), 125.7 (s, CH Ph), 121.0 (s, CH py), 119.8 (s, CH py), 119.3 (s, CH py), 115.8 (s, CH py NCN), 112.6 (s, CH Ph), 104.2 (s, CH pz), 103.1 (s, CH pz). **RMN de ¹⁹⁵Pt{¹H}** (85.6 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -3150 (s).

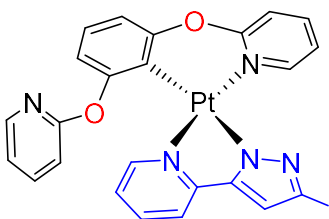


Datos espectroscópicos de **13c**: **RMN de ^1H** (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K): δ 9.23 (dd, $J_{\text{H-H}} = 6.0$, $J_{\text{H-H}} = 1.6$, 1H py), 8.71 (d, $J_{\text{H-H}} = 6.0$, 1H py), 8.02-7.99 (m, 1H py NCN), 7.95-7.89 (m, 1H py), 7.85-7.76 (m, 1H py), 7.67-7.54 (m, 1H py), 7.48-7.41 (m, 1H py NCN), 7.36-7.31 (m, 1H py), 7.19-7.01 (3H, 1H py + 2H Ph), 6.95-6.88 (3H, 1H py + 1H pz + 1H Ph), 6.87-6.81 (2H, 1H py NCN + 1H pz), 6.25 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.2$, 1H py NCN). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K): δ 164.3 (s, C py NCN), 159.8 (s, C py), 155.8 (s, C py), 154.5 (s, C-Pt Ph), 153.8 (s, CH py), 153.5 (s, CH py), 149.6 (s, C pz), 147.3 (s, CH py NCN), 141.6 (s, CH py), 139.1 (s, CH py NCN), 138.1 (s, CH py), 136.3 (s, CH Ph), 121.7 (s, C Ph), 120.7 (s, CH py), 120.4 (s, CH py), 119.1 (s, CH Ph), 118.4 (s, CH py), 117.9 (s, CH py NCN), 115.2 (s, CH py), 113.1 (s, CH Ph), 111.4 (s, CH py NCN), 105.3 (s, C Ph). **RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$** (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -3220 (s).

Reacción de 6 con 3-(2-piridil)-5-(metil)pirazol: Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-[pyO-C}_6\text{H}_3\text{-Opy]}\}\{\kappa^1\text{-}N^1\text{-[Mepz-py]}\}$ (14a) y $\text{Pt}\{\kappa^2\text{-}N,C\text{-[pyO-C}_6\text{H}_3\text{(Opy)]}\}\{\kappa^2\text{-}N,N\text{-[Mepz-py]}\}$ (14c). A una suspensión de **6** (200 mg, 0.42 mmol) en acetona (7 mL) se añadió 3-(2-piridil)-5-(metil)pirazol (80 mg, 0.5 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente obteniéndose una disolución amarillo pálido. El disolvente se evaporó y tras la adición de dietil éter (4 mL) se obtuvo un sólido blanco amarillento que se lavó con dietil éter (3 x 4 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 161 mg (55%). **Análisis Elemental** calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_2\text{Pt}$ (%): C, 48.70; H, 3.11; N, 11.36. Encontrado: C, 48.31; H, 3.08; N, 11.25. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{O}_2\text{Pt}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 617.1261; encontrado: 617.1235. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1612 (m), 1567 (m). Los espectros de RMN del sólido en CD_2Cl_2 a 298 K muestran la presencia de los isómeros **14a** y **14c** en una relación molar 1:0.50.



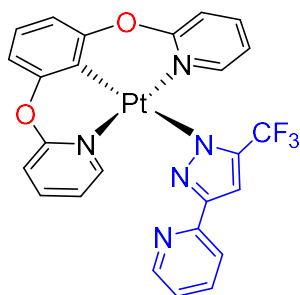
Datos espectroscópicos de **14a**: **RMN de ^1H** (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.50 (d, $J_{\text{H-H}} = 5.0$, 1H py), 7.98 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.1$, 1H py), 7.88-7.82 (m, 2H py NCN), 7.76 (dd, $J_{\text{H-H}} = 6.3$, $J_{\text{H-H}} = 1.6$, 2H py NCN), 7.59 (td, $J_{\text{H-H}} = 7.7$, $J_{\text{H-H}} = 1.5$, 1H py), 7.30 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.3$, $J_{\text{H-H}} = 1.1$, 2H py NCN), 7.16-7.11 (m, 1H Ph), 7.06-7.01 (3H, 1H py + 2H Ph), 6.83-6.78 (m, 2H py NCN), 6.73 (s, 1H pz), 2.24 (s, 3H CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 160.5 (s, C Ph), 159.6 (s, C py NCN), 158.6 (s, C-Pt Ph), 155.4 (s, C py), 154.5 (s, C pz), 151.6 (s, CH py NCN), 149.3 (s, CH py), 146.2 (s, C- CH_3), 141.4 (s, CH py NCN), 136.2 (s, CH py), 125.9 (s, CH Ph), 120.9 (s, CH py), 120.0 (s, CH py NCN), 119.6 (s, CH py), 115.9 (s, CH py NCN), 112.8 (s, CH Ph), 103.9 (s, CH pz), 13.4 (s, CH_3). **RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$** (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -3141 (s).



Datos espectroscópicos de **14c**: **RMN de ^1H** (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 9.35 (dd with ^{195}Pt satellites, $J_{\text{H-H}} = 6.0$, $J_{\text{H-H}} = 1.8$, $J_{\text{H-Pt}} = 42.6$, 1H py), 8.71 (d con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{H-H}} = 6.0$, $J_{\text{H-Pt}} = 49.3$, 1H py), 8.03-8.00 (m, 1H py NCN), 7.97-7.91 (m, 1H py), 7.78 (d, 1H py), 7.49-7.46 (m, 1H py), 7.45-7.40 (m, 1H py NCN), 7.33 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.0$, $J_{\text{H-H}} = 1.0$, 1H py), 7.21-7.17 (m, 1H py), 7.08 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.0$, $J_{\text{H-H}} = 1.3$, 2H Ph), 6.91 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.7$, $J_{\text{H-H}} = 1.4$, 1H Ph), 6.89-6.85 (m, 1H py), 6.84 (dd, $J_{\text{H-H}} = 4.9$, $J_{\text{H-H}} = 1.0$, 1H py NCN), 6.38 (s, 1H pz), 6.26 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.4$, 1H py NCN), 2.28 (s, 3H CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 164.8 (s, C py NCN), 162.2 (s, C py), 156.7 (s, C py), 154.3 (s, C-Pt Ph), 154.2 (s, CH py) 154.1 (s, CH py), 150.7 (s, C pz), 148.5 (s, C- CH_3), 147.6 (s, CH py NCN), 141.6 (s, CH py), 139.1 (s, CH py NCN), 126.0 (s, CH Ph), 122.1 (s, C Ph), 120.6 (s, CH py), 120.5 (s, CH py), 119.3 (s, CH Ph), 118.4 (s, CH py), 118.2 (s, CH py NCN), 115.3 (s, CH py), 113.2 (s, CH Ph),

111.8 (s, CH py NCN), 106.2 (s, C Ph), 102.5 (s, CH pz), 14.1 (s, CH₃). **RMN de ¹⁹⁵Pt{¹H}** (85.6 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -3211 (s).

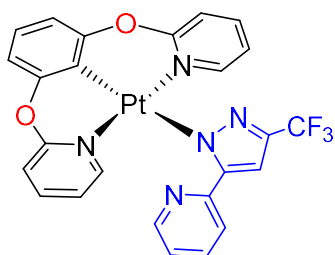
Reacción de 6 con 3-(2-piridil)-5-(trifluorometil)pirazol: Preparación de Pt{κ³-N,C,N-[pyO-C₆H₃-Opy]}{κ¹-N¹-[CF₃pz-py]} (15a), Pt{κ³-N,C,N-[pyO-C₆H₃-Opy]}{κ¹-N²-[CF₃pz-py]} (15b) y Pt{κ²-N,C-[pyO-C₆H₃(Opy)]}{κ²-N,N-[CF₃pz-py]} (15c). A una suspensión de color amarillo pálido de **6** (200 mg, 0.42 mmol) en acetona (7 mL) se añadió 3-(2-piridil)-5-(trifluorometil)pirazol (107 mg, 0.5 mmol) y la disolución amarilla resultante se agitó a temperatura ambiente durante una hora. Tras este tiempo, el disolvente se evaporó y la adición de dietil éter (4 mL) proporcionó un sólido blanco amarillento que se lavó con dietil éter (3 x 4 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 161 mg (57%). Los cristales adecuados para el análisis por difracción de rayos X se obtuvieron a 4 °C mediante difusión de vapores de pentano en una disolución del complejo en diclorometano. **Análisis Elemental** calculado para C₂₅H₁₆F₃N₅O₂Pt (%): C, 44.78; H, 2.41; N, 10.44. Encontrado: C, 44.39; H, 2.38; N, 10.33. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C₂₅H₁₇F₃N₅O₂Pt [M+H]⁺: 671.0979; encontrado: 671.0995. **IR** (cm⁻¹): ν(C=N), ν(C=C) 1615 (m), 1569 (m). Los espectros de RMN del sólido en CD₂Cl₂ a 298 K muestran la presencia de los isómeros **15a**, **15b** y **15c** en una relación molar 0.25:0.20:1.



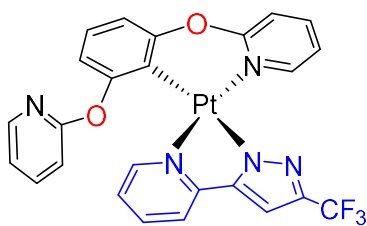
Datos espectroscópicos de **15a**: **RMN de ¹H** (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.42 (d, *J*_{H-H} = 4.4, 1H py), 8.37 (d, *J*_{H-H} = 8.1, 1H py), 7.80-7.74 (m, 2H py NCN), 7.73-7.64 (m, 2H py NCN), 7.56-7.50 (m, 1H py), 7.25-7.20 (m, 2H py NCN), 7.19-7.08 (m, 1H pz + 1H Ph), 7.07-6.99 (m, 1H py + 2H Ph), 6.77-

6.73 (m, 2H py NCN). **RMN de ¹³C{¹H}-APT** (100.63 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 159.7 (s, C py NCN), 158.4 (s, C-Pt Ph), 154.3 (s, C pz), 154.2 (s, C py), 152.5 (s, C py) 151.3 (s, CH py NCN), 151.0 (s, C Ph), 149.4 (s, CH py), 141.2 (s, CH py NCN), 140.5 (q, *J*_{C-}

$J_{\text{C-F}} = 35$, C-CF₃), 136.1 (s, CH py), 125.9 (s, CH Ph), 124.2 (q, $J_{\text{C-F}} = 268$, CF₃), 122.0 (s, CH py), 121.2 (s, CH py), 120.0 (s, CH py NCN), 115.8 (s, CH py NCN), 112.9 (s, CH Ph), 104.6 (s, CH pz). **RMN de ¹⁹F{¹H}** (376 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -60.5 (s). **RMN de ¹⁹⁵Pt{¹H}** (85.6 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -3134 (s).

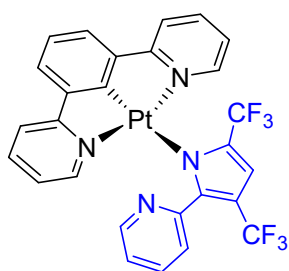


Datos espectroscópicos de **15b**: **RMN de ¹H** (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.56 (d, $J_{\text{H-H}} = 3.7$, 1H py), 8.05 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.0$, 1H py), 7.90-7.83 (m, 2H py NCN), 7.73-7.64 (m, 2H py), 7.35-7.30 (3H, 2H py NCN + 1H pz), 7.19-7.08 (3H Ph), 7.07-6.99 (m, 2H py NCN), 6.82-6.77 (m, 2H py NCN). **RMN de ¹³C{¹H}-APT** (100.63 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 164.7 (s, C py), 159.7 (s, C py NCN), 158.4 (s, C-Pt Ph), 154.0 (s, C pz), 151.0 (s, C Ph), 150.9 (s, CH py NCN), 149.6 (s, CH py), 141.5 (s, CH py NCN), 140.5 (q, $J_{\text{C-F}} = 35$, C-CF₃), 136.6 (s, CH py), 126.2 (s, CH Ph), 124.2 (q, $J_{\text{C-F}} = 268$, CF₃), 122.0 (s, CH py), 120.1 (s, CH py), 116.1 (s, CH py NCN), 113.0 (s, CH Ph), 105.4 (s, CH pz). **RMN de ¹⁹F{¹H}** (376 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -59.0 (s). **RMN de ¹⁹⁵Pt{¹H}** (85.6 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -3210 (s).



Datos espectroscópicos de **15c**: **RMN de ¹H** (500 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 9.20 (dd con satélites de ¹⁹⁵Pt, $J_{\text{H-H}} = 6.0$, $J_{\text{H-H}} = 1.5$, $J_{\text{H-Pt}} = 41.3$, 1H py), 8.80 (d con satélites de ¹⁹⁵Pt, $J_{\text{H-H}} = 5.7$, $J_{\text{H-Pt}} = 46.1$, 1H py), 8.03-7.99 (m, 1H py NCN), 7.99-7.94 (m, 1H py), 7.90-7.83 (m, 1H py), 7.61-7.56 (m, 1H py), 7.46-7.40 (m, 1H py NCN), 7.39-7.35 (m, 1H py), 7.25-7.20 (m, 1H py), 7.19-7.08 (m, 1H Ph), 7.07-6.99 (m, 1H py), 6.93 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.8$, $J_{\text{H-H}} = 1.2$, 1H Ph), 6.87 (s, 1H pz), 6.86-6.82 (m, 1H py NCN), 6.26 (dt, $J_{\text{H-H}} = 8.3$, 1H py NCN). **RMN de ¹³C{¹H}-APT** (100.63 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 164.7 (s, C py NCN), 162.1 (s, C py), 160.3 (s, C-Pt Ph), 159.7 (s, C py NCN), 158.4 (s, C Ph), 155.3 (s, C py), 154.6 (s con satélites de ¹⁹⁵Pt, $J_{\text{C-Pt}} =$

59.8, CH py), 153.7 (s, CH py), 151.0 (s, C pz), 147.7 (s, CH py NCN), 142.6 (q, $J_{C-F} = 36$, C-CF₃), 142.0 (s, CH py), 139.6 (s, CH py), 139.2 (s, CH py NCN), 126.3 (s, CH Ph), 124.5 (q, $J_{C-F} = 268$, CF₃), 122.2 (s, CH py), 120.8 (s con satélites de ¹⁹⁵Pt, $J_{C-Pt} = 35.9$, CH py), 120.4 (s, C Ph), 119.3 (s, CH Ph), 119.1 (s, CH py), 119.0 (s, CH py), 118.4 (s, CH py NCN), 115.5 (s, CH py), 113.3 (s, CH Ph), 111.9 (s, CH py NCN), 102.1 (s, CH pz). **RMN de ¹⁹F{¹H}** (376 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -60.8 (s). **RMN de ¹⁹⁵Pt{¹H}** (85.6 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -3233 (s).

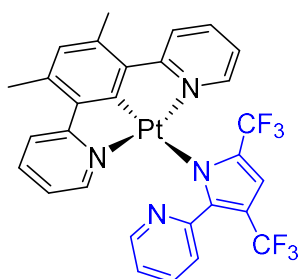


Preparación de Pt{κ³-N,C,N-[py-C₆H₃-py]}{κ¹-N¹-

[(CF₃)₂C₄(py)HN]} (16). A una suspensión de 4 (200 mg, 0.45 mmol) en acetona (7 mL) se añadió 2-(2-piridil)-3,5-bis(trifluorometil)pirrol (253 mg, 0.90 mmol) y la mezcla

resultante se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente obteniéndose una disolución amarilla, que se filtró a través de Celita y se evaporó hasta sequedad, dando lugar a un residuo amarillo. Este residuo se extrajo con éter dietílico (3 x 10 mL), se combinaron las fracciones extraídas y se evaporaron a vacío. La adición de pentano (5 mL) dio lugar a un sólido amarillo que se lavó con pentano (3 x 5 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 100 mg (31%). **Análisis Elemental** calculado para C₂₇H₁₆F₆N₄Pt (%): C, 45.96; H, 2.28; N, 7.94. Encontrado: C, 46.34; H, 2.31; N, 7.67. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C₂₇H₁₇F₆N₄Pt [M+H]⁺: 706.1002; encontrado: 706.1006. **IR** (cm⁻¹): ν(C=N) 1608 (d). Los espectros de RMN del sólido amarillo en CD₂Cl₂ revelan la presencia de un único isómero. **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.24 (m, 1H, py), 8.03 (d con satélites de ¹⁹⁵Pt, $J_{H-H} = 5.2$, $J_{H-Pt} = 41.9$, 2H, py-NCN), 7.92 (m, 2H, py-NCN), 7.74-7.64 (3H, 2H py-NCN + 1H py), 7.50-7.44 (3H, 2H Ph + 1H py), 7.22 (t, $J_{H-H} = 7.7$, 1H, Ph), 7.18 (m, 2H, py-NCN), 7.06 (s, 1H, pirrolato), 6.97 (m, 1H, py). **RMN de ¹³C{¹H}-APT** (75.48 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 168.0 (s con satélites de ¹⁹⁵Pt, $J_{C-Pt} = 98.9$, C py-NCN),

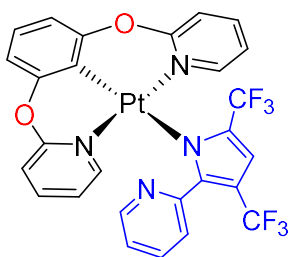
163.4 (s, Pt-C), 155.3 (s, Cpy), 152.5 (s, CH py-NCN), 148.9 (s, CH py), 142.5 (s, C pirrolato), 142.4 (s, C Ph), 139.5 (s, CH py-NCN), 135.7 (s, CH py), 128.6 (q, $J_{C-F} = 35.6$, C-CF₃), 125.6 (q, $J_{C-F} = 267.0$, CF₃), 124.4 (s, CH py), 124.3 (s con satélites de ¹⁹⁵Pt, $J_{C-Pt} = 33.1$, CH py-NCN), 123.8 (q, $J_{C-F} = 266.0$, CF₃), 123.7 (s con satélites de ¹⁹⁵Pt, $J_{C-Pt} = 31.2$, CH py-NCN), 121.9 (s, CH py), 119.7 (s con satélites de ¹⁹⁵Pt, $J_{C-Pt} = 48.5$, CH py-NCN), 112.7 (q, $J_{C-F} = 35.5$, C-CF₃), 110.8 (s, CH pirrolato). **RMN de ¹⁹F{¹H}** (282.40 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -53.0, -58.2 (ambos s, CF₃). **RMN ¹⁹⁵Pt{¹H}** (85.6 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -3554 (s).



Preparación de Pt{ κ^3 -N,C,N-[py-C₆HMe₂-py]}{ κ^1 -N¹-[(CF₃)₂C₄(py)HN]} (**17**). A una suspensión de color naranja de **5** (200 mg, 0.424 mmol) en acetona (7 mL) se añadió 2-(2-piridil)-3,5-bis(trifluorometil)pirrol (119 mg, 0.424 mmol) y la

mezcla resultante se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente, obteniéndose una disolución de color amarilla, que se evaporó hasta sequedad, dando lugar a un residuo amarillo. El residuo se extrajo con éter dietílico (3 x 10 mL), se combinaron las fracciones extraídas y se evaporaron a vacío. La adición de pentano (5 mL) proporcionó un sólido amarillo que se lavó con pentano (3 x 5 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 167 mg (54%). Los cristales del compuesto **17** aptos para su análisis por difracción de rayos X se obtuvieron a 4 °C mediante difusión de vapores de pentano en una disolución del complejo en acetona. **Análisis elemental** calculado para C₂₉H₂₀F₆N₄Pt (%): C, 47.48; H, 2.75; N, 7.64. Encontrado: C, 47.11; H, 2.85; N, 7.77. **HRMS** (electrospray, m/z) calcd. for C₂₉H₂₁F₆N₄Pt [M+H]⁺: 734.1315; encontrado: 734.1304. **IR** (cm⁻¹): ν(C=N), ν(C=C) 1597 (d), 1543 (m). Los espectros de RMN del sólido amarillo en CD₂Cl₂ muestran la presencia de un único isómero. **RMN de ¹H** (300.13 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 8.26 (m, 1H, py), 8.04 (d con satélites de ¹⁹⁵Pt, $J_{H-H} = 5.8$, $J_{H-Pt} = 42.0$, 2H, py-NCN), 7.94-7.77

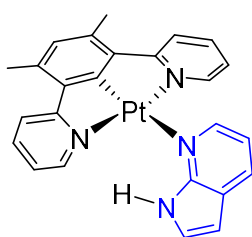
(m, 4H, py-NCN), 7.63 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.9$, 1H, py), 7.46 (td, $J_{\text{H-H}} = 7.9$, $J_{\text{H-H}} = 1.8$, 1H, py), 7.12 (m, 2H, py-NCN), 7.05 (s, 1H, pirrolato), 6.97 (ddd, $J_{\text{H-H}} = 7.6$, $J_{\text{H-H}} = 4.8$, $J_{\text{H-H}} = 1.0$, 1H, py), 6.83 (s, 1H, Ph), 2.62 (s, 6H, CH₃). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (75.48 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 168.8 (s con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{C-Pt}} = 110.7$, C py-NCN), 165.6 (s con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{C-Pt}} = 101.9$, C Ph), 155.4 (s, C py), 152.2 (s, CH py-NCN), 148.9 (s, CH py), 142.2 (s, C pirrolato), 139.2 (s, CH py-NCN), 138.7 (s, C py), 137.1 (s con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{C-Pt}} = 35.6$, C Ph), 135.6 (s, CH py), 131.5 (s, CH Ph), 128.5 (q, $J_{\text{C-F}} = 36.1$, C-CF₃), 125.7 (q, $J_{\text{C-F}} = 267.0$, CF₃), 124.6 (s, CH py), 123.8 (q, $J_{\text{C-F}} = 268.0$, CF₃), 122.8 (s con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{C-Pt}} = 48.3$, CH py-NCN), 122.7 (s con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{C-Pt}} = 31.1$, CH py-NCN), 121.9 (s, CH py), 112.8 (q, $J_{\text{C-F}} = 35.3$, C-CF₃), 110.8 (s, CH pirrolato), 22.0 (s, CH₃). **RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$** (282.40 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -53.0, -58.1 (ambos s, CF₃). **RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$** (85.6 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -3537 (s).



Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^3\text{-N,C,N-[pyO-C}_6\text{H}_3\text{-Opy]}\}\{\kappa^1\text{-N}^1\text{-}[(\text{CF}_3)_2\text{C}_4(\text{py})\text{HN}]\}$ (18). A una suspensión de **6** (200 mg, 0.42 mmol) en acetona (7 mL) se añadió 2-(2-piridil)-3,5-bis(trifluorometil)pirrol (140 mg, 0.5 mmol) y la mezcla

resultante se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente, obteniéndose una disolución amarilla, que se evaporó hasta sequedad dando lugar un residuo de color amarillo pálido. El residuo se extrajo con dietil éter (3 x 10 mL), se combinaron las fracciones extraídas y se evaporaron a vacío. La adición de pentano (5 mL) dio lugar a un sólido blanco amarillento que se lavó con pentano (3 x 5 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 156 mg (50%). **Análisis Elemental** calculado para C₂₇H₁₆F₆N₄O₂Pt (%): C, 43.97; H, 2.19; N, 7.60. Encontrado: C, 43.58; H, 2.16; N, 7.52. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para C₂₇H₁₆F₆N₄NaO₂Pt [M+Na]⁺: 760.0720; encontrado: 760.0686. **IR** (cm⁻¹): $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1614 (m), 1567 (d). Los espectros de RMN del sólido en CD₂Cl₂ muestran la

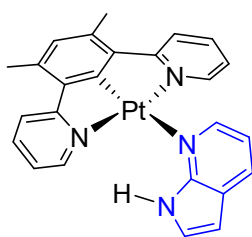
presencia de un único isómero. **RMN de ^1H** (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.45 (m, 1H, py), 8.00 (dd con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{H-H}} = 6.2$, $J_{\text{H-H}} = 1.9$, $J_{\text{H-Pt}} = 46.2$, 2H, py-NCN), 7.83 (m, 2H, py-NCN), 7.39 (m, 1H, py), 7.17 (m, 2H, py-NCN), 7.11-6.86 (m, 8H, py, pirrolato, NCN). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.62 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 159.7 (s, C py-NCN), 155.3 (s, C py), 153.8 (s, C-Pt), 151.8 (s, CH py-NCN), 149.3 (s, CH py), 141.5 (s, C pirrolato), 141.2 (s, CH py-NCN), 135.5 (s, CH py), 127.2 (q, $J_{\text{C-F}} = 36.2$, C- CF_3), 125.7 (s, CH Ph-NCN), 125.3 (q, $J_{\text{C-F}} = 266.0$, CF_3), 124.4 (s, CH py), 123.5 (q, $J_{\text{C-F}} = 266.0$, CF_3), 122.1 (s, CH py), 120.0 (s, CH py-NCN), 115.5 (s, CH py-NCN), 112.9 (s, CH Ph-NCN), 112.8 (q, $J_{\text{C-F}} = 36.0$, C- CF_3), 111.1 (m, CH pirrolato), 104.4 (s, C Ph). **RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$** (282.40 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -53.2, -58.9 (ambos s, CF_3). **RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$** (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -3163 (s).



Preparación de $[\text{Pt}\{\kappa^3\text{-N,C,N-[py-C}_6\text{HMe}_2\text{-py]}\}\{\kappa^1\text{-N-[Haz]}\}]\text{BF}_4$ (19). Una suspensión de **2** (200 mg, 0.41 mmol) en acetona (10 mL) se trató con $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ (80 mg, 0.41 mmol) y la mezcla resultante se agitó en ausencia de luz durante 2.5

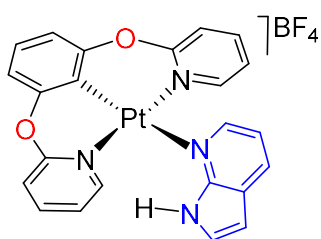
horas a temperatura ambiente. Tras este tiempo, se añadió 7-azaindol (48 mg, 0.41 mmol), la mezcla resultante se filtró a través de Celita para eliminar las sales de plata y el disolvente se evaporó hasta 0.5 mL. La adición de dietil éter dio lugar a un sólido amarillo pálido que se lavó con dietil éter (3 x 5 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 257 mg (95%). **Análisis Elemental** calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{N}_4\text{Pt}$ (%): C, 45.54; H, 3.21; N, 8.50. Encontrado: C, 45.43; H, 3.15; N, 8.42. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{Pt} [\text{M}]^+$: 572.1411; encontrado: 572.1407. IR (cm^{-1}): **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3332, $\nu(\text{C=N})$, $\nu(\text{C=C})$, 1590 (d), 1563 (m), $\nu(\text{BF}_4)$ 1050-999 (mf). **RMN de ^1H** (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 9.89 (s, 1H, NH), 8.59 (dd con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{H-H}} = 5.4$, $J_{\text{H-H}} = 1.0$, $J_{\text{H-Pt}} = 19.2$, 1H, az), 8.39 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.8$, $J_{\text{H-H}} = 0.8$, 1H, az), 8.04-7.98 (4H py NCN),

7.59-7.48 (4H, 2H py NCN + 2H az), 7.09-7.03 (m, 2H, py NCN), 6.98 (s, 1H, Ph), 6.81-6.78 (m, 1H, az), 2.71 (s, 6H, CH₃). La elevada inestabilidad del complejo en disolución impidió registrar el espectro RMN de ¹³C{¹H}-APT a 298 K. Por esta razón, el experimento se llevó a cabo a 223 K. **RMN de ¹³C{¹H}-APT** (100.63 MHz, CD₂Cl₂, 223 K): δ 167.8 (s, C py NCN), 161.5 (s, C-Pt), 150.2 (s, CH py NCN), 146.2 (s, C az), 142.7 (s, CH az), 140.4 (s, CH py NCN), 138.0 (s, C Ph), 137.5 (s, C Ph), 132.9 (s, CH Ph), 132.2 (s, CH az), 127.6 (s, CH az), 123.6 (s, CH py NCN), 123.2 (s, CH py NCN), 117.9 (s, CH az), 102.5 (s, CH az), 22.0 (s, CH₃). **RMN de ¹⁹F{¹H}** (282.40 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): -152.2 (s, BF₄). **RMN de ¹⁹⁵Pt{¹H}** (85.6 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -3755 (s).



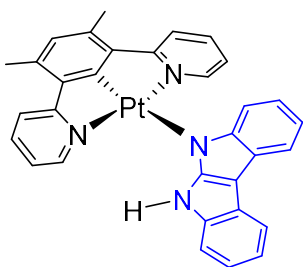
Preparación de [Pt{κ³-N,C,N-[py-C₆HMe₂-py]}{κ¹-N-[Haz]}]SbF₆ (19'). Una suspensión de **2** (100 mg, 0.204 mmol) en acetona (10 mL) se trató con Ag[SbF₆] (70 mg, 0.204 mmol) y la mezcla resultante se agitó en ausencia de luz durante 2.5 horas a temperatura ambiente. Después de este tiempo, se añadió 7-azaindol (24 mg, 0.204 mmol), la mezcla resultante se filtró a través de Celita para eliminar las sales de plata y el disolvente se evaporó hasta 0.5 mL. La adición de dietil éter proporcionó un sólido amarillo pálido que se lavó con dietil éter (3 x 5 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 157 mg (95%). Se obtuvieron cristales adecuados para el análisis por difracción de rayos X mediante difusión de vapores de éter dietílico, a 4 °C, en una disolución del complejo en acetona. **Análisis Elemental** calculado para C₂₅H₂₁F₆N₄PtSb (%): C, 37.15; H, 2.62; N, 6.93. Encontrado: C, 37.11; H, 2.59; N, 6.86. **IR** (cm⁻¹): ν(N-H) 3372 (d), ν(C=N), ν(C=C), 1592 (d), 1565 (m), ν(SbF₆) 654-641 (mf). **RMN de ¹H** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 9.51 (s, 1H, NH), 8.61 (dd con satélites de ¹⁹⁵Pt, J_{H-H} = 5.6, J_{H-H} = 1.2, J_{H-Pt} = 19.8, 1H, az), 8.42 (d, J_{H-H} = 8.0, 1H, az), 8.05-7.98 (4H py NCN), 7.59-7.45 (4H, 2H py NCN + 2H az), 7.10-7.04 (m, 2H, py NCN), 7.01 (s, 1H, Ph), 6.85-

6.80 (m, 1H, az), 2.72 (s, 6H, CH₃). **RMN de ¹⁹⁵Pt{¹H}** (85.6 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ – 3761 (s).



Preparación de [Pt{κ³-N,C,N-[py-O-C₆H₃-O-py]}{κ¹-N-[Haz]}]BF₄ (20). Una suspensión de **3** (200 mg, 0.405 mmol) en acetona (10 mL) se trató con Ag[BF₄] (79 mg, 0.405 mmol) y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante

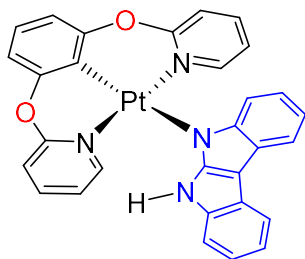
2.5 h protegida de la luz. Después, se añadió 7-azaindol (48 mg, 0.405 mmol) y la suspensión resultante se filtró a través de Celita para eliminar las sales de plata. El disolvente se evaporó hasta 0.5 mL y tras la adición de dietil éter se obtuvo un sólido blanco que se lavó con dietil éter (3 x 5 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 254 mg (95%). **Análisis Elemental** calculado para C₂₃H₁₇BF₄N₄O₂Pt (%): C, 41.65; H, 2.58; N, 8.45. Encontrado: C, 41.33; H, 2.27; N, 8.63. **HRMS** (electrospray, *m/z*) calculado para C₂₃H₁₇N₄O₂Pt [M]⁺: 576.0996; encontrado: 576.1020. **IR** (cm⁻¹): ν(N–H) 3303 (d), ν(C=N), ν(C=C) 1614, 1593 (d), ν(BF₄) 1055-986 (mf). **RMN de ¹H** (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 10.27 (s, 1H NH), 8.36 (dd, *J*_{H-H} = 5.6, *J*_{H-H} = 1.0, 1H az), 8.33 (d, *J*_{H-H} = 7.9, 1H az), 7.96-7.90 (m, 2H py NCN), 7.55 (t, *J*_{H-H} = 3.1, 1H az), 7.47 (d con satélites de ¹⁹⁵Pt, *J*_{H-H} = 8.4, *J*_{H-Pt} = 30.0, 2H py NCN), 7.39-7.29 (3H, 1H az + 2H py NCN), 7.25-7.20 (m, 1H Ph), 7.13 (d, *J*_{H-H} = 7.6, 2H Ph), 6.74-6.69 (3H, 2H py NCN + 1H az). **RMN de ¹³C{¹H}-APT** (100.63 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 160.2 (s, C py NCN), 153.5 (s, C-Pt), 149.2 (s, CH py NCN), 146.3 (s, C az), 142.7 (s, CH az), 142.6 (s, CH py NCN), 133.1 (s, CH az), 129.4 (s, CH az), 127.4 (s, CH Ph), 125.2 (s, C az), 120.9 (s, CH py NCN), 118.4 (s, CH az), 117.4 (s, CH py NCN), 113.7 (s, CH Ph), 102.8 (s, CH az), 100.8 (s, C Ph). **RMN de ¹⁹F{¹H}** (282.40 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): –151.6 (s, BF₄). **RMN de ¹⁹⁵Pt{¹H}** (85.6 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ –3344 (s).



Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^1\text{-N-[Hii]}\}\{\kappa^3\text{-N,C,N-[py-C}_6\text{HMe}_2\text{-py]}\}$

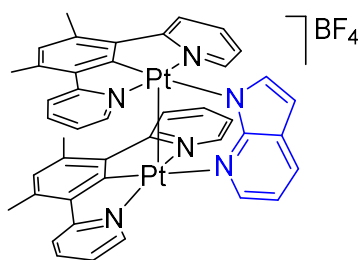
(21). A una suspensión de **5** (100 mg, 0.212 mmol) en acetona (5 mL) se añadió indolo[2,3-*b*]indol (66 mg, 0.318 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 6 horas a temperatura

ambiente obteniéndose una suspensión naranja rojiza. El sólido naranja resultante se decantó, se quitó la disolución sobrenadante, se lavó con dietil éter (5 x 3 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 70 mg (50%). Los cristales aptos para su análisis por difracción de rayos X se obtuvieron a 4 °C mediante difusión de vapores de pentano en una disolución del complejo en diclorometano. **Análisis Elemental** calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{Pt}$ (%): C, 58.27; H, 3.67; N, 8.49. Encontrado: C, 57.91; H, 3.43; N, 8.33. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{Pt} [\text{M}+\text{H}]^+$: 660.1722; encontrado: 660.1706. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3425 (d), $\nu(\text{C=N})$, $\nu(\text{C=C})$ 1603 (m), 1562 (d). **RMN de ^1H** (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 243 K): δ 8.16 (s ancho, 1H NH), 7.99 (dd con satélites de ^{195}Pt , $J_{\text{H-H}} = 5.5$, $J_{\text{H-H}} = 1.1$, $J_{\text{H-Pt}} = 39.8$, 2H py NCN), 7.93-7.82 (5H, 4H py NCN + 1H ii), 7.79 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, 1H ii), 7.62 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.6$, 1H ii), 7.23 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.8$, 1H ii), 7.12 (td, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, $J_{\text{H-H}} = 1.0$, 1H ii), 7.02 (td, $J_{\text{H-H}} = 7.1$, $J_{\text{H-H}} = 1.2$, 1H ii), 6.98-6.91 (m, 2H ii), 6.90-6.85 (3H, 2H py NCN + 1H Ph NCN), 2.68 (s, 6H CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 169.6 (s, C py NCN), 169.1 (s, C-Pt), 155.8 (s, C ii), 152.4 (s, CH py NCN), 149.0 (s, C ii), 139.5 (s, CH py NCN), 139.3 (s, C Ph NCN), 139.2 (s, C ii), 137.4 (s, C Ph NCN), 131.8 (s, CH Ph NCN), 125.2, 124.7 (ambas s, C ii), 123.2 (s, CH py NCN), 123.1 (s, CH py NCN), 119.7, 118.0, 117.5, 117.4, 117.1, 117.0, 114.7, 110.7 (todas s, CH ii), 101.3 (s, C ii), 22.1 (s, CH_3). **RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$** (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -3558 (s).



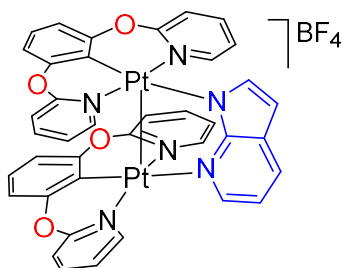
Preparación de $\text{Pt}\{\kappa^1\text{-N-[Hii]}\}\{\kappa^3\text{-N,C,N-[py-O-C}_6\text{H}_3\text{-O-py]}\}$ (22). A una suspensión de **6** (100 mg, 0.210 mmol) en acetona (5 mL) se añadió indolo[2,3-*b*]indol (66 mg, 0.316 mmol) y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente

durante 6 horas, obteniéndose una disolución de color amarillo. El disolvente se evaporó a vacío y el sólido amarillo resultante se purificó mediante columna cromatográfica en sílica desactivada con NEt_3 , usando tolueno como eluyente. La disolución eluída de la columna se evaporó hasta sequedad dando lugar a un residuo amarillo. La adición de pentano causó la precipitación de un sólido amarillo pálido, que se lavó con pentano (3 x 5 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 84 mg (60%). **Análisis Elemental** calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{Pt}$ (%): C, 54.30; H, 3.04; N, 8.44. Encontrado: C, 54.25; H, 3.01; N, 8.36. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{Pt} [\text{M}]^+$: 663.1229; encontrado: 663.1222. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3352 (d), $\nu(\text{C=N})$, $\nu(\text{C=C})$ 1609 (m), 1565 (d). **RMN de ^1H** (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.94 (s ancho, 1H NH), 7.86 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.6$, 1H ii), 7.82-7.71 (5H, 4H py NCN + 1H ii), 7.51 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.9$, 1H ii), 7.38-7.29 (m, 2H py NCN), 7.23-7.17 (2H, 1H Ph NCN + 1H ii), 7.15-7.08 (3H, 2H Ph NCN + 1H ii), 7.02 (ddd, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, $J_{\text{H-H}} = 1.1$, 1H ii), 6.96 (ddd, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, $J_{\text{H-H}} = 1.2$, 1H ii), 6.89 (ddd, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, $J_{\text{H-H}} = 1.3$, 1H ii), 6.57-6.51 (m, 2H py NCN). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 159.7 (s, C py NCN), 154.1 (s, C-Pt), 153.9 (s, C ii), 151.5 (s, CH py NCN), 146.9 (s, C ii), 141.6 (s, CH py NCN), 139.1 (s, C ii), 126.1 (s, CH Ph NCN), 125.2, 124.4 (ambas s, C ii), 120.2 (s, CH py NCN), 119.7, 118.3, 117.8, 117.6, 117.5, 117.3 (todas, CH ii), 116.0 (s, CH py NCN), 114.3 (s, CH ii), 113.1 (s, CH Ph NCN), 110.8 (s, CH ii), 107.2 (s, C Ph NCN), 101.7 (s, C ii). **RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$** (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -3175 (s).



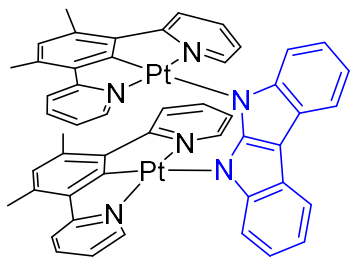
Preparación de $[\{\text{Pt}[\kappa^3\text{-}N,C,N\text{-}(\text{py-C}_6\text{HMe}_2\text{-py})\}]_2\{\mu\text{-}N,N\text{-}[\text{az}]\}] \text{BF}_4$ (23**).** El complejo **5** (86 mg, 0.18 mmol) se añadió a una suspensión de **19** (120 mg, 0.18 mmol) en acetona (5 mL) y la suspensión resultante se agitó a

temperatura ambiente durante 24 horas. Tras este tiempo, el disolvente se eliminó y el sólido rojo resultante se lavó con acetona fría (2 x 3 mL), dietil éter (3 x 5 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 139 mg (68%). Los cristales empleados para el análisis por difracción de rayos X se obtuvieron a 4 °C mediante difusión de vapores de dietil éter en una disolución del complejo en diclorometano. **Análisis Elemental** calculado para $\text{C}_{43}\text{H}_{35}\text{BF}_4\text{N}_6\text{Pt}_2$ (%): C, 46.41; H, 3.17; N, 7.55. Encontrado: C, 46.15; H, 2.99; N, 7.52. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{43}\text{H}_{35}\text{N}_6\text{Pt}_2$ $[\text{M}]^+$: 1025.2209; encontrado: 1025.2202. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1604 (d), 1548 (m), $\nu(\text{BF}_4)$ 1051-1031 (mf). **RMN de ^1H** (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.44-8.35 (m, 2H az), 7.80 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$, 1H az), 7.70-7.60 (m, 4H py NCN), 7.41 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.3$, 4H py NCN), 7.28 (d con satélites de ^{195}Pt , $^3J_{\text{H-H}} = 5.6$, $^3J_{\text{H-Pt}} = 42.4$, 4H py NCN), 7.20 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.70$, $^3J_{\text{H-H}} = 5.3$, 1H az), 6.91 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$, 1H az), 6.60 (s, 2H Ph) 6.59-6.51 (m, 4H py NCN), 2.41 (s, 6H, CH_3), 2.41 (s, 6H, CH_3). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.63MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 168.5, 168.1 (ambos s, C py NCN), 167.6, 165.2 (ambas s, C-Pt), 155.6 (s, C az), 150.7, 150.2 (ambas s, CH py NCN), 141.3, 140.6 (ambas s, CH az), 139.3, 139.0 (ambas s, CH py NCN), 137.8, 137.5, 136.8, 136.7 (todas s, C Ph), 132.2, 131.9 (s, CH Ph), 130.5 (s, CH az), 127.3 (s, C az), 123.2 (s, CH py NCN), 122.9 (s, CH py NCN), 122.5 (s, CH py NCN), 122.3 (s, CH py NCN), 114.6, 101.9 (ambas s, CH az), 22.2, 22.1 (ambas s, CH_3). **RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$** (376.5MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): -153.3 (s, BF_4). **RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$** (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -3462, -3563.



Preparación de $[\{\text{Pt}[\kappa^3\text{-N,C,N-(py-O-C}_6\text{H}_3\text{-O-py)}]\}_2\{\mu\text{-N,N-[az]}\}]\text{BF}_4$ (24**).** El complejo **6** (86 mg, 0.18 mmol) se añadió a una suspensión de **20** (120 mg, 0.18 mmol) en acetona (5 mL) y la suspensión resultante se agitó a

temperatura ambiente durante 24 horas. Después de este tiempo, la disolución sobrenadante se eliminó y el sólido blanco amarillento se lavó con acetona fría (2 x 2 mL), dietil éter (3 x 5 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 131 mg (65%). Los cristales usados para el análisis por difracción de rayos X se obtuvieron a 4 °C mediante difusión de vapores de dietil éter en una disolución del complejo en diclorometano. **Análisis Elemental** calculado para $\text{C}_{39}\text{H}_{27}\text{BF}_4\text{N}_6\text{O}_4\text{Pt}_2$ (%): C, 41.80; H, 2.43; N, 7.50. Encontrado: C, 41.46; H, 2.67; N, 7.77. **HRMS** (electrospray, m/z) calculado para $\text{C}_{39}\text{H}_{27}\text{N}_6\text{O}_4\text{Pt}_2$ $[\text{M}]^+$: 1033.1384; encontrado: 1033.1413. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1614 (m), 1568 (d), $\nu(\text{BF}_4)$ 1053 (mf). **RMN de ^1H** (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.47 (dd, $J_{\text{H-H}} = 5.4$, $J_{\text{H-H}} = 1.6$, 1H az), 8.31 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.9$, $J_{\text{H-H}} = 1.3$, 1H az), 7.75 (d, $J_{\text{H-H}} = 3.1$, 1H az), 7.60-7.50 (4H py NCN), 7.32-7.00 (5H, 1H az + 4H py NCN), 6.96-6.92 (3H, 1H az + 2H Ph), 6.85 (t, $J_{\text{H-H}} = 8.8$, 4H py NCN), 6.66 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.0$, 4H Ph), 6.42-6.32 (4H py NCN). **RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT** (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 159.1, 158.9 (ambos s, C py NCN), 153.0 (s, C-Pt), 152.9 (s, C az), 152.7 (s, C-Pt), 149.4, 148.5 (ambos s, CH py NCN), 142.3 (s, CH az), 141.9, 141.6 (ambas s, CH py NCN), 139.9 (s, CH az), 131.6 (s, CH az), 128.1 (s, C az), 126.5, 126.1 (ambas s, CH Ph), 120.0, 119.6 (ambas s, CH py NCN), 116.4, (s, CH py NCN), 116.1 (s, CH az), 112.9, 112.6 (ambas s, CH Ph), 104.5 (s, CH az), 101.8, 99.4 (ambas s, C Ph). **RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$** (282.40 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -153.4 (s, BF_4). **RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$** (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -3061, -3152.



Preparación de $\{Pt[\kappa^3-N,C,N-(py-C_6HMe_2-py)]\}_2\{\mu-N,N-[ii]\}$ (25**).** El complejo **5** (80 mg, 0.17 mmol) se añadió a una suspensión del complejo **21** (112 mg, 0.17 mmol) en acetona (5 mL) y la suspensión resultante se agitó durante

24 horas a temperatura ambiente. Tras este tiempo, el disolvente se eliminó y el sólido rojo oscuro resultante se lavó con acetona (3 x 5 mL), diclorometano (3 x 5 mL), pentano (3 x 5 mL) y se secó a vacío. **Rendimiento:** 164 mg (87%). Los cristales para el análisis por difracción de rayos X se obtuvieron de la siguiente manera: En un schlenk, sobre una disolución de **5** (50 mg, 0.106 mmol) en acetona (50 mL) se depositó cuidadosamente una capa de acetona (10 mL) y, a continuación, se añadió lentamente sobre la capa de acetona una disolución de indolo[2,3-*b*]indol (11 mg, 0,053 mmol) en acetona (10 ml). Después de 24 horas en reposo a temperatura ambiente, se obtuvieron cristales de color rojo muy oscuro. **Análisis Elemental** calculado para $C_{50}H_{38}N_6Pt_2$ (%): C, 53.95; H, 3.44; N, 7.55. Encontrado: C, 53.81; H, 3.39; N, 7.47. **IR** (cm^{-1}): $\nu(C=N)$, $\nu(C=C)$ 1595 (m), 1546 (d). La alta insolubilidad del complejo impidió obtener sus espectros de masas y de RMN.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Chou, P.-T.; Chi, Y. Phosphorescent Dyes for Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 380-395.
2. Kalinowski, J.; Fattori, V.; Cocchi, M.; Williams, J. A. G. Light-emitting devices based on organometallic platinum complexes as emitters. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2401-2425.
3. Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; López, A. M. Recent advances in synthesis of molecular heteroleptic osmium and iridium phosphorescent emitters. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 4731-4761.
4. Alabau, R. G.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. Preparation of Phosphorescent Osmium(IV) Complexes with N,N',C- and C,N,C'-Pincer Ligands. *Organometallics* **2017**, *36*, 1848-1859.
5. (a) Chou, P.-T.; Chi, Y. Osmium- and Ruthenium-Based Phosphorescent Materials: Design, Photophysics, and Utilization in OLED Fabrication. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3319-3332. (b) Li, T.-Y.; Wu, J.; Wu, Z.-G.; Zheng, Y.-X.; Zuo, J.-L.; Pan, Y. Rational design of phosphorescent iridium(III) complexes for emission color tunability and their applications in OLEDs. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *374*, 55-92.
6. Corral-Zorzano, A.; Gómez de Segura, D.; Lalinde, E.; Moreno, M. T. Phosphorescent 2-phenylbenzothiazole Pt^{IV} bis-cyclometalated complexes with phenanthroline based ligands. *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 6543-6550.
7. (a) Chi, Y.; Chou, P.-T. Contemporary progresses on neutral, highly emissive Os(II) and Ru(II) complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1421-1431. (b) Kumaresan, D.; Shankar, K.; Vaidya, S.; Schmehl, R. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Osmium. En *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II. Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 101-142. (c) Lee, T.-C.; Hung, J.-Y.; Chi, Y.; Cheng, Y.-M.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T.; Chen, C.-C.; Chang, C.-H.; Wu, C.-C. Rational Design of Charge-Neutral, Near-Infrared-Emitting Osmium(II) Complexes and OLED Fabrication. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2639-2647. (d) Hsu, C.-C.; Lin, C.-C.; Chou, P.-T.; Lai, C.-H.; Hsu, C.-W.; Lin, C.-H.; Chi, Y. Harvesting Highly Electronically Excited Energy to Triplet Manifolds: State-Dependent Intersystem Crossing Rate in Os(II) and Ag(I) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7715-7724. (e) Fan, C.; Yang, C.

Yellow/orange emissive heavy-metal complexes as phosphors in monochromatic and white organic light-emitting devices. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6439-6469. (f) Zhou, F.; Gu, M.; Chi, Y. Azolate-Based Osmium(II) Complexes with Luminescence Spanning Visible and Near Infrared Region. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2022**, e202200222.

8. Alabau, R. G.; Eguillor, B.; Esler, J.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. CCC–Pincer–NHC Osmium Complexes: New Types of Blue-Green Emissive Neutral Compounds for Organic Light-Emitting Devices (OLEDs). *Organometallics* **2014**, *33*, 5582-5596.

9. Cheng, Y. M.; Lee, G. H.; Chou, P. T.; Chen, L. S.; Chi, Y.; Yang, C. H.; Song, Y. H.; Chang, S. Y.; Shih, P. I.; Shu, C. F. Rational Design of Chelating Phosphine Functionalized Os(II) Emitters and Fabrication of Orange Polymer Light-Emitting Diodes Using Solution Process. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 183-194.

10. Du, B.-S.; Liao, J.-L.; Huang, M.-H.; Lin, C.-H.; Lin, H.-W.; Chi, Y.; Pan, H.-A.; Fan, G.-L.; Wong, K.-T.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T. Os(II) Based Green to Red Phosphors: A Great Prospect for Solution-Processed, Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3491-3499.

11. (a) Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tamayo, A. B.; Oxgaard, J.; Goddard III, W. A.; Thompson, M. E. Temperature Dependence of Blue Phosphorescent Cyclometalated Ir(III) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9813-9822. (b) Hofbeck, T.; Yersin, H. The Triplet State of *fac*-Ir(ppy)₃. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9290-9299. (c) Yersin, H.; Rausch, A. F.; Czerwieniec, R.; Hofbeck, T.; Fischer, T. The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2622-2652. (d) Powell, B. J. Theories of phosphorescence in organo-transition metal complexes – From relativistic effects to simple models and design principles for organic light-emitting diodes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *295*, 46-79.

12. Véase por ejemplo: (a) Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Kwong, R.; Tsyba, I.; Bortz, M.; Mui, B.; Bau, R.; Thompson, M. E. Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complexes. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1704-1711. (b) Baranoff, E.; Curchod, B. F. E.; Frey, J.; Scopelliti, R.; Kessler, F.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. Acid-Induced

Degradation of Phosphorescent Dopants for OLEDs and Its Application to the Synthesis of Tris-heteroleptic Iridium(III) Bis-cyclometalated Complexes. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 215-224. (c) Liu, C.; Lv, X.; Xing, Y.; Qiu, J. Trifluoromethyl-Substituted Cyclometalated Iridium(III) Emitters with High Photostability for Continuous Oxygen Sensing. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 8010-8017. (d) Kim, J.; Kum, K. H.; Lee, S. J.; Lee, Lee, H. W.; Kim, Y. K.; Kim, Y. S.; Yoon, S. S. Red Phosphorescent Bis-Cyclometalated Iridium Complexes with Fluorine-, Phenyl-, and Fluorophenyl-Substituted 2-Arylquinoline Ligands. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4036-4045. (e) Pal, A. K.; Henwood, A. F.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Samuel, I. D. W.; Zysman-Colman, E. Blue-to-Green Emitting Neutral Ir(III) Complexes Bearing Pentafluorosulfanyl Groups: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 7533-7544. (f) Adamovich, V.; Bajo, S.; Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Martín, J.; Oliván, M.; Oñate, E.; Palacios, A. U.; San-Torcuato, A.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. Preparation of Tris-Heteroleptic Iridium(III) Complexes Containing a Cyclometalated Aryl-N-Heterocyclic Carbene Ligand. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 10744-10760. (g) Kim, J.-H.; Kim, S.-Y.; Jang, S.; Yi, S.; Cho, D. W.; Son, H.-J.; Kang, S. O. Blue Phosphorescence with High Quantum Efficiency Engaging the Trifluoromethylsulfonyl Group to Iridium Phenylpyridine Complexes. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 16112-16125. (h) Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; Mora, E.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Bromination and C-C Cross-Coupling Reactions for the C-H Functionalization of Iridium(III) Emitters. *Organometallics* **2021**, *40*, 3211-3222.

13. Véase por ejemplo: (a) Esteruelas, M. A.; Gómez-Bautista, D.; López, A. M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. η^1 -Arene Complexes as Intermediates in the Preparation of Molecular Phosphorescent Iridium(III) Complexes. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 15729-15737. (b) Adamovich, V.; Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; Gómez-Bautista, D.; López, A. M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Preparation via a NHC Dimer Complex, Photophysical Properties, and Device Performance of Heteroleptic Bis(tridentate) Iridium(III) Emitters. *Organometallics* **2019**, *38*, 2738-2747. (c) Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; Gómez-Bautista, D.; Izquierdo, S.; López, A. M.; Oñate, E.; Raga, E.; Tsai, J.-Y. Preparation and Photophysical Properties of Bis(tridentate) Iridium(III) Emitters: Pincer Coordination of 2,6-Di(2-pyridyl)phenyl. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 3838-3849.

14. Véase por ejemplo: (a) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; San-Torcuato, A.; Tsai, J.-Y.; Xia, C. Preparation of Phosphorescent Iridium(III) Complexes with a Dianionic C,C,C,C-Tetradentate Ligand. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3720-3730. (b) Adamovich, V.; Benavent, L.; Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Pseudo-Tris(heteroleptic) Red Phosphorescent Iridium(III) Complexes Bearing a Dianionic C,N,C',N'-Tetradentate Ligand. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 11347-11363.
15. (a) Adamovich, V.; Benavent, L.; Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Ligand Design and Preparation, Photophysical Properties, and Device Performance of an Encapsulated-Type *Pseudo*-Tris(heteroleptic) Iridium(III) Emitter. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 3847-3859. (b) Benavent, L.; Boudreault, P.-L. T.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Encapsulated-Type Iridium(III) Phosphorescent Emitters with a Hexadentate Ligand of Three Different Bidentate Units. *Organometallics* **2023**, *42*, 871-875.
16. Chassot, L.; Von Zelewsky, A.; Sandrini, D.; Maestri, M.; Balzani, V. Photochemical Preparation of Luminescent Platinum(IV) Complexes via Oxidative Addition on Luminescent Platinum (II) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6084-6085.
17. Juliá, F.; Bautista, D.; Fernández-Hernández, J. M.; González-Herrero, P. Homoleptic tris-cyclometalated platinum(IV) complexes: a new class of long-lived, highly efficient ³LC emitters. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1875-1880.
18. (a) Vivancos, A.; Poveda, D.; Muñoz, Muñoz, A.; Moreno, J.; Bautista, D.; González-Herrero, P. Selective synthesis, reactivity and luminescence of unsymmetrical bis-cyclometalated Pt(IV) complexes. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 14367-14382. (b) López-López, J. C.; Bautista, D.; González-Herrero, P. Stereoselective Formation of Facial Tris-Cyclometalated Pt^{IV} Complexes: Dual Phosphorescence from Heteroleptic Derivatives. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 11307-11315. (c) Vivancos, A.; Bautista, D.; González-Herrero, P. Phosphorescent Tris-cyclometalated Pt(IV) Complexes with Mesoionic *N*-Heterocyclic Carbene and 2-Arylpyridine Ligands. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 12033-12042.
19. López-López, J. C.; Bautista, D.; González-Herrero, P. Phosphorescent biaryl platinum(IV) complexes obtained through double metalation of dibenziodolium ions. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 4532-4535.

20. (a) Juliá, F.; Bautista, D.; González-Herrero, P. Developing strongly luminescent platinum(IV) complexes: facile synthesis of bis-cyclometalated neutral emitters. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1657-1660. (b) Juliá, F.; García-Legaz, M.-D.; Bautista, D.; González-Herrero, P. Influence of Ancillary Ligands and Isomerism on the Luminescence of Bis-cyclometalated Platinum(IV) Complexes. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7647-7660. (c) Giménez, N.; Lara, R.; Moreno, M. T.; Lalinde, E. Facile Approaches to Phosphorescent Bis(cyclometalated) Pentafluorophenyl Pt^{IV} Complexes: Photophysics and Computational Studies. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5758-5771. (d) Giménez, N.; Lalinde, E.; Lara, R.; Moreno, M. T. Design of Luminescent, Heteroleptic, Cyclometalated Pt^{II} and Pt^{IV} Complexes: Photophysics and Effects of the Cyclometalated Ligands. *Chem. Eur. J.* **2019**, *55*, 5514-5526. (e) López-López, J. C.; Bautista, D.; González-Herrero, P. Luminescent halido(aryl) Pt(IV) complexes obtained via oxidative addition of iodobenzene or diaryliodonium salts to bis-cyclometalated Pt(II) precursors. *Dalton. Trans.* **2021**, *50*, 13294-13305. (f) Vivancos, A.; Jiménez-García, A.; Bautista, D.; González-Herrero, P. Strongly Luminescent Pt(IV) Complexes with a Mesoionic N-Heterocyclic Carbene Ligand: Tuning Their Photophysical Properties. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 7900-7913.
21. Vivancos, A.; Bautista, D.; González-Herrero, P. Luminescent Platinum(IV) Complexes Bearing Cyclometalated 1,2,3-Triazolylidene and Bi- or Terdentate 2,6-Diarylpyridine Ligands. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6014-6025.
22. Williams, J. A. G. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Platinum. En *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II. Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 205-268.
23. Poveda, D.; Vivancos, A.; Bautista, D.; González-Herrero, P. Luminescent Platinum(II) Complexes with Terdentate N[^]C[^]C Ligands. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 20987-21002.
24. (a) Hissler, M.; Connick, W. B.; Geiger, D. K.; McGarrah, J. E.; Lipa, D.; Lachicotte, R. J.; Eisenberg, R. Platinum diimine bis (acetylide) complexes: synthesis, characterization, and luminescence properties. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 447-457. (b) Fleeman, W. L.; Connick, W. B. Self-quenching and Cross-quenching Reactions of Excited Platinum(II) Diimine Complexes. *Comments Inorg. Chem.* **2002**, *23*, 205-230.

- (c) Ma, B.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E. Excimer and electron transfer quenching studies of a cyclometalated platinum complex. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1501-1510.
- (d) Pander, P.; Sil, A.; Salthouse, R. J.; Harris, C. W.; Walden, M. T.; Yufit, D. S.; Williams, J. A. G.; Dias, F. B. Excimer or aggregate? Near infrared electro- and photoluminescence from multimolecular excited states of N[^]C[^]N-coordinated platinum(II) complexes. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 15084-15095.
25. (a) Yam, V. W.-W.; Tang, R. P.-L.; Wong, K. M.-C.; Lu, X.-X.; Cheung, K.-K.; Zhu, N. Syntheses, Electronic Absorption, Emission, and Ion-Binding Studies of Platinum(II) C[^]N[^]C and Terpyridyl Complexes Containing Crown Ether Pendants. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4066-4076. (b) Kim, D.; Brédas, J.-L. Triplet Excimer Formation in Platinum-Based Phosphors: A Theoretical Study of the Roles of Pt-Pt Bimetallic Interactions and Interligand π - π Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11371-11380. (c) Ku, H.-Y.; Tong, B.; Chi, Y.; Kao, H.-C.; Yeh, C.-C.; Chang, C.-H.; Lee, G.-H. Luminescent Pt(II) complexes bearing dual isoquinolinyl pyrazolates: fundamentals and applications. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8552-8563. (d) Martínez-Junquera, M.; Lara, R.; Lalinde, E.; Moreno, M. T. Isomerism, aggregation-induced emission and mechanochromism of isocyanide cycloplatinated(II) complexes. *J. Mater. Chem. C.* **2020**, *8*, 7221-7233. (e) Chen, W.-C.; Sukpattanachoen, C.; Chan, W.-C.; Huang, C.-C.; Hsu, H.-F.; Shen, D.; Hung, W.-Y.; Kungwan, N.; Escudero, D.; Lee, C.-S.; Chi, Y. Modulation of Solid State Aggregation of Square-Planar Pt(II) Based Emitters: Enabling Highly Efficient Deep-Red/Near Infrared Electroluminescence. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2002494. (f) Lázaro, A.; Bosque, R.; Ward, J. S.; Rissanen, K.; Crespo, M.; Rodríguez, L. Toward Near-Infrared Emission in Pt(II)-Cyclometalated Compounds: From Excimers' Formation to Aggregation-Induced Emission. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 2000-2012.
26. Che, C.-M.; Wan, K.-W.; He, L.-Y.; Poon, C.-K.; Yam, V. W.-W. Novel Luminescent Platinum(II) Complexes. Photophysics and Photochemistry of Pt(5,5'-Me₂bpy)(CN)₂ (5,5'-Me₂bpy = 5,5'-Dimethyl-2,2'-bipyridine). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 943-945.
27. Véase por ejemplo: (a) Kalinowski, J.; Cocchi, M.; Virgili, D.; Fattori, V.; Williams, J. A. G. Mixing of Excimer and Exciplex Emission: A New Way to Improve White Light Emitting Organic Electrophosphorescent Diodes. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4000-4005. (b) Cocchi, M.; Kalinowski, J.; Virgili, D.; Fattori, V.; Develay, S.; Williams, J. A. G. Single-

dopant organic white electrophosphorescent diodes with very high efficiency and its reduced current density roll-off. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 163508. (c) Mróz, W.; Botta, C.; Giovanella, U.; Rossi, E.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Roberto, D.; Ugo, R.; Valore, A.; Williams, J. A. G. Cyclometallated platinum(II) complexes of 1,3-di(2-pyridyl)benzenes for solution-processable WOLEDs exploiting monomer and excimer phosphorescence. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8653-8661. (d) Fleetham, T.; Huang, L.; Li, J. Tetradentate Platinum Complexes for Efficient and Stable Excimer-Based White OLEDs. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 6066-6073. (e) Huo, S.; Carroll, J.; Vezzu, D. A. K. Design, Synthesis, and Applications of Highly Phosphorescent Cyclometalated Platinum Complexes. *Asian J. Org. Chem.* **2015**, *4*, 1210-1245. (f) Bachmann, M.; Suter, D.; Blacque, O.; Venkatesan, K. Tunable and Efficient White Light Phosphorescent Emission Based on Single Component N-Heterocyclic Carbene Platinum(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4733-4745. (g) Lee, C.; Zaen, R.; Park, K.-M.; Lee, K. H.; Lee, J. Y.; Kang, Y. Blue Phosphorescent Platinum Complexes Based on Tetradentate Bipyridine Ligands and Their Application to Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs). *Organometallics* **2018**, *37*, 4639-4647. (h) Xin, Y.; Mao, M.; Xu, S.; Tan, K.; Cheng, G.; Zhang, H.; Dai, H.; Huang, T.; Zhang, D.; Duan, L.; Che, C.-M. High-Efficiency, Long-Lifetime and Color-Tunable Hybrid WOLEDs Using a Platinum Complex with Voltage-Dependent Monomer and Aggregate Emission. *Adv. Sci.* **2025**, 2411364.

28. Véase por ejemplo: (a) Kunkely, H.; Vogler, A. Photoluminescence of [Pt^{II}(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)(CN)₂] in Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5625-5627. (b) Chan, C.-W.; Che, C.-M. Spectroscopy, Photophysical Properties, and X-ray Crystal Structure of Platinum(H) Complexes of Quaterpyridine. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4874-4878. (c) Chan, C.-W.; Lai, T.-F.; Che, C.-M.; Peng, S.-M. Covalently Linked Donor-Acceptor Cyclometalated Platinum(II) Complexes. Structure and Luminescent Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11245-11253. (d) Connick, W. B.; Gray, H. B. Photooxidation of Platinum(II) Diimine Dithiolates. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11620-11627. (e) Connick, W. B.; Geiger, D.; Eisenberg, R. Excited-state self-quenching reactions of square planar platinum (II) diimine complexes in room-temperature fluid solution. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3264-3265. (f) Hissler, M.; McGarrah, J. E.; Connick, W. B.; Geiger, D. K.; Cummings, S. D.; Eisenberg, R. Platinum diimine complexes: towards a molecular photochemical device. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 115-137. (g) Stengel, I.; Strassert, C. A.; De Cola, L.; Bäuerle, P. Tracking Intramolecular Interactions

in Flexibly Linked Binuclear Platinum(II) Complexes. *Organometallics* **2014**, *33*, 1345-1355.

29. Véase por ejemplo: (a) Williams, J. A. G.; Beeby, A.; Davies, E. S.; Weinstein, J. A.; Wilson, C. An Alternative Route to Highly Luminescent Platinum(II) Complexes: Cyclometalation with N[^]C[^]N-Coordinating Dipyridylbenzene Ligands. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8609-8611. (b) Farley, S. J.; Rochester, D. L.; Thompson, A. L.; Howard, J. A. K.; Williams, J. A. G. Controlling Emission Energy, Self-Quenching, and Excimer Formation in Highly Luminescent N[^]C[^]N-Coordinated Platinum(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9690-9703. (c) Develay, S.; Blackburn, O.; Thompson, A. L.; Williams, J. A. G. Cyclometalated Platinum(II) Complexes of Pyrazole-Based, N[^]C[^]N-Coordinating, Terdentate Ligands: the Contrasting Influence of Pyrazolyl and Pyridyl Rings on Luminescence. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11129-11142. (d) Vezzu, D. A. K.; Deaton, J. C.; Jones, J. S.; Bartolotti, L.; Harris, C. F.; Marchetti, A. P.; Kondakova, M.; Pike, R. D.; Huo, S. Highly Luminescent Tetridentate Bis-Cyclometalated Platinum Complexes: Design, Synthesis, Structure, Photophysics, and Electroluminescence Application. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5107-5119. (e) Rossi, E.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Roberto, D.; Ugo, R.; Valore, A.; Falciola, L.; Brulatti, P.; Cocchi, M.; Williams, J. A. G. Novel N[^]C[^]N-cyclometallated platinum complexes with acetylide co-ligands as efficient phosphors for OLEDs. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10650-10655. (f) Shigehiro, T.; Yagi, S.; Maeda, T.; Nakazumi, H.; Fujiwara, H.; Sakurai, Y. Photo- and Electroluminescence from 2-(Dibenzo[*b,d*]furan-4-yl)pyridine-Based Heteroleptic Cyclometalated Platinum(II) Complexes: Excimer Formation Drastically Facilitated by an Aromatic Diketonate Ancillary Ligand. *J. Phys. Chem. C.* **2013**, *117*, 532-542. (g) Wang, X.; Chang, Y. L.; Lu, J. S.; Zhang, T.; Lu, Z. H.; Wang, S. N. Bright Blue and White Electrophosphorescent Triarylboron-Functionalized C[^]N-Chelate Pt(II) Compounds: Impact of Intramolecular Hydrogen Bonds and Ancillary Ligands. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1911-1927. (h) Ko, S. B.; Park, H. J.; Gong, S. L.; Wang, X.; Lu, Z. H.; Wang, S. N. Blue phosphorescent N-heterocyclic carbene chelated Pt(II) complexes with an α -duryl- β -diketonato ancillary ligand. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8433-8443. (i) Salthouse, R. J.; Pander, P.; Yufit, D. S.; Dias, F. B.; Williams, J. A. G. Near-infrared electroluminescence beyond 940 nm in Pt(N[^]C[^]N)X complexes: influencing aggregation with the ancillary ligand X. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 13600-13610. (j) Pander, P.; Zaytsev, A. V.; Franca, L. G.; Dias, F. B.; Kozhevnikov, V. N. Unusual Excimer/Dimer Behavior of a

Highly Soluble C,N Platinum(II) Complex with a Spiro-Fluorene Motif. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 18465-18473. (k) Theiss, T.; Buss, S.; Maisuls, I.; López-Arteaga, R.; Brünink, D.; Kösters, J.; Hepp, A.; Doltsinis, N. L.; Weiss, E. A.; Strassert, C. A. Room-Temperature Phosphorescence from Pd(II) and Pt(II) Complexes as Supramolecular Luminophores: The Role of Self-Assembly, Metal–Metal Interactions, Spin–Orbit Coupling, and Ligand-Field Splitting. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 3937-3951.

30. (a) Zhang, Y.; Garg, J. A.; Michelin, C.; Fox, T.; Blacque, O.; Venkatesan, K. Synthesis and Luminescent Properties of cis Bis-*N*-Heterocyclic Carbene Platinum(II) Bis-Arylacetylide Complexes. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1220-1228. (b) Zhang, Y.; Blacque, O.; Venkatesan, K. Highly Efficient Deep-Blue Emitters Based on cis and trans *N*-Heterocyclic Carbene Pt^{II} Acetylide Complexes: Synthesis, Photophysical Properties, and Mechanistic Studies. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15689-15701. (c) Winkel, R. W.; Dubinina, G. G.; Abboud, K. A.; Schanze, K. S. Photophysical properties of *trans*-platinum acetylide complexes featuring *N*-heterocyclic carbene ligands. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 17712-17720. (d) Bullock, J. D.; Salehi, A.; Zeman, C. J., IV; Abboud, K. A.; So, F.; Schanze, K. S. In Search of Deeper Blues: *Trans-N*-Heterocyclic Carbene Platinum Phenylacetylide as a Dopant for Phosphorescent OLEDs. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 41111-41114. (e) Bullock, J. D.; Valandro, S. R.; Sulicz, A. N.; Zeman, C. J., IV; Abboud, K. A.; Schanze, K. S. Blue Phosphorescent *trans-N*-Heterocyclic Carbene Platinum Acetylides: Dependence on Energy Gap and Conformation. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 9069-9078. (f) Bullock, J. D.; Xu, Z.; Valandro, S.; Younus, M.; Xue, J.; Schanze, K. S. *trans-N*-(Heterocyclic Carbene) Platinum(II) Acetylide Chromophores as Phosphors for OLED Applications. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2020**, *2*, 1026-1034. (g) He, R.; Xu, Z.; Valandro, S.; Arman, H. D.; Xue, J.; Schanze, K. S. High-Purity and Saturated Deep-Blue Luminescence from *trans*-NHC Platinum(II) Butadiyne Complexes: Properties and Organic Light Emitting Diode Application. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 5327-5337.

31. (a) Nguyen, Y. H.; Soares, J. V.; Nguyen, S. H.; Wu, Y.; Wu, J. I.; Teets, T. S. Platinum(II)-Substituted Phenylacetylide Complexes Supported by Acyclic Diaminocarbene Ligands. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 8498-8508. (b) López-López, J. C.; Nguyen, Y. H.; Jiang, C.; Teets, T. S. Luminescent Platinum Complexes with π -Extended Aryl Acetylide Ligands Supported by Isocyanides or Acyclic Diaminocarbenes. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 17843-17850.

32. Véase por ejemplo: (a) Díez, A.; Forniés, J.; Larraz, C.; Lalinde, E.; López, J. A.; Martín, A.; Moreno, M. T.; Sicilia, V. Structural and Luminescence Studies on $\pi \cdots \pi$ and Pt \cdots Pt Interactions in Mixed Chloro-Isocyanide Cyclometalated Platinum(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3239-3251. (b) Hu, J.; Nikravesh, M.; Shahsavari, H. R.; Aghakhanpour, R. B.; Rheingold, A. L.; Alshami, M.; Sakamaki, Y.; Beyzavi, H. A C^N Cycloplatinated(II) Fluoride Complex: Photophysical Studies and Csp³-F Bond Formation. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 16319-16327. (c) Nguyen, Y. H.; Wu, Y.; Dang, V. Q.; Jiang, C.; Teets, T. S. Combined Nucleophilic and Electrophilic Functionalization to Optimize Blue Phosphorescence in Cyclometalated Platinum Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 9224-9229.
33. Véase por ejemplo: (a) Brooks, J.; Babayan, Y.; Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I.; Bau, R.; Thompson, M. E. Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Platinum Complexes. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055-3066. (b) Sun, Y.; Yang, X.; Liu, B.; Guo, H.; Zhou, G.; Ma, W.; Wu, Z. Aggregation-induced emission triggered by the radiative-transition-switch of a cyclometallated Pt(II) complex. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 12552-12559. (c) Lanoë, P.-H.; Moreno-Betancourt, A.; Wilson, L.; Philouze, C.; Monnereau, C.; Jamet, H.; Jouvenot, D.; Loiseau, F. Neutral heteroleptic cyclometallated Platinum(II) complexes featuring 2-phenylbenzimidazole ligand as bright emitters in solid state and in solution. *Dyes Pigments* **2019**, *182*, 967-977. (d) Ni, J.; Zheng, W.; Qi, W.-J.; Guo, Z.-C.; Liu, S.-Q.; Zhang, J.-J. Synthesis, structure and luminescent switching properties of cycloplatinated(II) complexes bearing phenyl β -diketone ligands. *J. Organomet. Chem.* **2021**, *952*, 122048.
34. Véase por ejemplo: (a) Díez, A.; Forniés, J.; Fuertes, S.; Lalinde, E.; Larraz, C.; López, J. A.; Martín, A.; Moreno, M. T.; Sicilia, V. Synthesis and Luminescence of Cyclometalated Compounds with Nitrile and Isocyanide Ligands. *Organometallics* **2009**, *28*, 1705-1718. (b) Barzegar-Kiadehi, S. R.; Haghighi, M. G.; Jamshidi, M.; Notash, B. Influence of the Diphosphine Coordination Mode on the Structural and Optical Properties of Cyclometalated Platinum(II) Complexes: An Experimental and Theoretical Study on Intramolecular Pt \cdots Pt and $\pi \cdots \pi$ Interactions. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 5060-5073.
35. Véase por ejemplo: (a) Unger, Y.; Meyer, D.; Molt, O.; Schildknecht, C.; Münster, I.; Wagenblast, G.; Strassner, T. Green-Blue Emitters: NHC-Based Cyclometalated [Pt(C[^]C*)(acac)] Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10214-10216. (b)

Strassner, T. Phosphorescent Platinum(II) Complexes with C[∧]C* Cyclometalated NHC Ligands. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2680-2689. (c) Stipurin, S.; Strassner, T. C[∧]C* Platinum(II) Complexes with Electron-Withdrawing Groups and Beneficial Auxiliary Ligands: Efficient Blue Phosphorescent Emission. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 11200-11205. (d) Riesebeck, T.; Bertrams, M.-S.; Stipurin, S.; Konowski, K.; Kerzig, C.; Strassner, T. Cyclometalated Spirobifluorene Imidazolylidene Platinum(II) Complexes with Predominant ³LC Emissive Character and High Photoluminescence Quantum Yields. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 15499-15509. (e) Riesebeck, T.; Strassner, T. Phosphorescent Platinum(II) Complexes with a Spiro-fused Xanthene Unit: Synthesis and Photophysical Properties. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202304263.

36. Tronnier, A.; Poethig, A.; Herdtweck, E.; Strassner, T. C[∧]C* Cyclometalated Platinum(II) NHC Complexes with β-Ketoimine Ligands. *Organometallics* **2014**, *33*, 898-908.

37. Jaime, S.; Arnal, L.; Sicilia, V.; Fuertes, S. Cyclometalated NHCs Pt(II) Compounds with Chelating P[∧]P and S[∧]S Ligands: From Blue to White Luminescence. *Organometallics* **2020**, *39*, 3695-3704.

38. Wurl, F.; Stipurin, S.; Kollar, J. I.; Strassner, T. Synthesis and Photophysical Properties of Monometallic C[∧]C* Platinum(II) Formamidinate Complexes using Sterically Demanding Ligands. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202301225.

39. Soellner, J.; Pinter, P.; Stipurin, S.; Strassner, T. Platinum(II) Complexes with Bis(pyrazolyl)borate Ligands: Increased Molecular Rigidity for Bidentate Ligand Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 3556-3560. (b) Riesebeck, T.; Strassner, T. Blue Light-Emitting Cyclometalated Spirofluorenexanthene Imidazolylidene Platinum(II) Complexes. *Organometallics* **2023**, *42*, 3275-3282.

40. Stipurin, S.; Strassner, T. C[∧]C* Platinum(II) Complexes with Bis(pyridyl)borate Ligands: Synthesis, Crystal Structures, and Properties. *Organometallics* **2024**, *43*, 1726-1735.

41. (a) Sicilia, V.; Fuertes, S.; Chueca, A. J.; Arnal, L.; Martín, A.; Perálvarez, M.; Botta, C.; Giovanella, U. Highly efficient platinum-based emitters for warm white light emitting diodes. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 4509-4516. (b) Sicilia, V.; Arnal, L.; Chueca, A. J.;

- Fuertes, S.; Babaei, A.; Igual Muñoz, A. M.; Sessolo, M.; Henk J. Bolink. Highly Photoluminescent Blue Ionic Platinum-Based Emitters. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 1145-1152.
42. Kishi, S.; Kato, M. Thermal and Photo Control of the Linkage Isomerism of Bis(thiocyanato)(2,2'-bipyridine)platinum(II). *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8728-8734.
43. Connick, W. B.; Miskowski, V. M.; Houlding, V. H.; Gray, H. B. Lowest Electronic Excited States of Platinum(II) Diimine Complexes. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2585-2592.
44. Véase por ejemplo: (a) Whittle, C. E.; Weinstein, J. A.; George, M. W.; Schanze, K. S. Photophysics of Diimine Platinum(II) Bis-Acetylde Complexes. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4053-4062. (b) Hua, F.; Kinayyigit, S.; Cable, J. R.; Castellano, F. N. Platinum(II) Diimine Diacetylides: Metallacyclization Enhances Photophysical Properties. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4304-4306. (c) Castellano, F. N.; Pomestchenko, I. E.; Shikhova, E.; Hua, F.; Muro, M. L.; Rajapakse, N. Photophysics in bipyridyl and terpyridyl platinum(II) acetylides. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1819-1828. (d) Muro, M. L.; Diring, S.; Wang, X.; Ziesel, R.; Castellano, F. N. Photophysics in Platinum(II) Bipyridylacetylides. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11533-11542.
45. Véase por ejemplo: (a) Suzuki, S.; Sugimura, R.; Kozaki, M.; Keyaki, K.; Nozaki, K.; Ikeda, N.; Akiyama, K.; Okada, K. Highly Efficient Photoproduction of Charge-Separated States in Donor-Acceptor-Linked Bis(acetylde) Platinum Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10374-10375. (b) Zhong, F.; Karatay, A.; Zhao, L.; Zhao, J.; He, C.; Zhang, C.; Yaglioglu, G.; Elmali, A.; Küçüköz, B.; Hayvali, M. Broad-Band N^N Pt(II) Bisacetylde Visible Light Harvesting Complex with Heteroleptic Bodipy Acetylde Ligands. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7803-7817. (c) Zhong, F.; Zhao, J. An N^N Platinum(II) Bis(acetylde) Complex with Naphthalimide and Pyrene Ligands: Synthesis, Photophysical Properties, and Application in Triplet-Triplet Annihilation Upconversion. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 5196-5204.
46. Véase por ejemplo: (a) Cummings, S. D.; Eisenberg, R. Tuning the Excited-State Properties of Platinum(II) Diimine Dithiolate Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1949-1960. (b) Paw, W.; Cummings, S. D.; Mansour, M. A.; Connick, W. B.; Geiger, D. K.; Eisenberg, R. Luminescent platinum complexes: tuning and using the excited state. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 125-150.

47. (a) Lu, W.; Chan, M. C. W.; Cheung, K.-K.; Che, C.-M. π - π Interactions in Organometallic Systems. Crystal Structures and Spectroscopic Properties of Luminescent Mono-, Bi-, and Trinuclear Trans-cyclometalated Platinum(II) Complexes Derived from 2,6-Diphenylpyridine. *Organometallics* **2001**, *20*, 2477-2486. (b) Kui, S. C. F.; Chui, S. S.-Y.; Che, C.-M.; Zhu, N. Structures, Photoluminescence, and Reversible Vapoluminescence Properties of Neutral Platinum(II) Complexes Containing Extended π -Conjugated Cyclometalated Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8297-8309. (c) Prokhorov, A. M.; Hofbeck, T.; Czerwieńiec, R.; Suleymanova, A. F.; Kozhevnikov, D. N.; Yersin, H. Brightly Luminescent Pt(II) Pincer Complexes with a Sterically Demanding Carboranyl-Phenylpyridine Ligand: A New Material Class for Diverse Optoelectronic Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9637-9642. (d) Fang, B.; Zhu, Y.; Hu, L.; Shen, Y.; Jiang, G.; Zhang, Q.; Tian, X.; Li, S.; Zhou, H.; Wu, J.; Tian, Y. Series of C^NC Cyclometalated Pt(II) Complexes: Synthesis, Crystal Structures, and Nonlinear Optical Properties in the Near-Infrared Region. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 14134-14143. (e) Garbe, S.; Krause, M.; Klimpel, A.; Neundorf, I.; Lippmann, P.; Ott, I.; Brünink, D.; Strassert, C. A.; Doltsinis, N. L.; Klein, A. Cyclometalated Pt Complexes of CNC Pincer Ligands: Luminescence and Cytotoxic Evaluation. *Organometallics* **2020**, *39*, 746-756. (f) Kergreis, A.; Lord, R. M.; Pike, S. J. Influence of Ligand and Nuclearity on the Cytotoxicity of Cyclometalated C^NC Platinum(II) Complexes. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 14938-14946. (g) Jordan, R.; Maisuls, I.; Nair, S. S.; Dietzek-Ivanšić, B.; Strassert, C. A.; Klein, A. Enhanced luminescence properties through heavy ancillary ligands in [Pt(C^NC)(L)] complexes, L = AsPh₃ and SbPh₃. *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 18220-18232.
48. Kui, S. C. F.; Hung, F.-F.; Lai, S.-L.; Yuen, M.-Y.; Kwok, C.-C.; Low, K.-H.; Chui, S. S.-Y.; Che, C.-M. Luminescent Organoplatinum(II) Complexes with Functionalized Cyclometalated C^NC Ligands: Structures, Photophysical Properties, and Material Applications. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 96-109.
49. Berenguer, J. R.; Lalinde, E.; Torroba, J. Synthesis, Characterization and Photophysics of a New Series of Anionic C,N,C Cyclometalated Platinum Complexes. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9919-9930.

50. Lu, C.-W.; Wang, Y.; Chi, Y. Metal Complexes with Azolate-Functionalized Multidentate Ligands: Tactical Designs and Optoelectronic Applications. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17892-17908.
51. Galstyan, A.; Naziruddin, A. R.; Cebrián, C.; Iordache, A.; Daniliuc, C. G.; De Cola, L.; Strassert, C. A. Correlating the Structural and Photophysical Features of Pincer Luminophores and Monodentate Ancillary Ligands in Pt^{II} Phosphors. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 5822-5831.
52. (a) Mydlak, M.; Mauro, M.; Polo, F.; Felicetti, M.; Leonhardt, J.; Diener, G.; De Cola, L.; Strassert, C. A. Controlling Aggregation in Highly Emissive Pt(II) Complexes Bearing Tridentate Dianionic N^NN Ligands. Synthesis, Photophysics, and Electroluminescence. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3659-3667. (b) Septiadi, D.; Aliprandi, A.; Mauro, M.; De Cola, L. Bio-imaging with neutral luminescent Pt(II) complexes showing metal-metal interactions. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 25709-25718. (c) Mauro, M.; Aliprandi, A.; Cebrián, C.; Wang, D.; Kübel, C.; De Cola, L. Self-assembly of a neutral platinum(II) complex into highly emitting microcrystalline fibers through metallophilic interactions. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7269-7272. (d) Aliprandi, A.; Mauro, M.; De Cola, L. Controlling and imaging biomimetic self-assembly. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 10-15.
53. (a) Strassert, C. A.; Chien, C.-H.; Galvez Lopez, M. D.; Kourkoulos, D.; Hertel, D.; Meerholz, K.; De Cola, L. Switching on Luminescence by the Self-Assembly of a Platinum(II) Complex into Gelating Nanofibers and Electroluminescent Films. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *50*, 946-950. (b) Romo-Islas, G.; Burguera, S.; Frontera, A.; Rodríguez, L. Investigating the Impact of Packing and Environmental Factors on the Luminescence of Pt(N^NN) Chromophores. *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 2821-2832.
54. Cebrián, C.; Mauro, M.; Kourkoulos, D.; Mercandelli, P.; Hertel, D.; Meerholz, K.; Strassert, C. A.; De Cola, L. Luminescent Neutral Platinum Complexes Bearing an Asymmetric N^NN Ligand for High-Performance Solution-Processed OLEDs. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 437-442.
55. (a) Yuen, M.-Y.; Kui, S. C. F.; Low, K.-H.; Kwok, C.-C.; Chui, S. S.-Y.; Ma, C.-W.; Zhu, N.; Che, C.-M. Synthesis, Photophysical and Electrophosphorescent Properties of Fluorene-Based Platinum(II) Complexes. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14131-14141. (b) Li, Z.; Badaeva, E.; Ugrinov, A.; Kilina, S.; Sun, W. Platinum Chloride Complexes

Containing 6-[9,9-Di(2-ethylhexyl)-7-R-9H-fluoren-2-yl]-2,2-bipyridine Ligand (R = NO₂, CHO, Benzothiazol-2-yl, *n*-Bu, Carbazol-9-yl, NPh₂): Tunable Photophysics and Reverse Saturable Absorption. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7578-7592. (c) Chow, P.-K.; Cheng, G.; Tong, G. S. M.; To, W.-P.; Kwong, W.-L.; Low, K.-H.; Kwok, C.-C.; Ma, C.; Che, C.-M. Luminescent Pincer Platinum(II) Complexes with Emission Quantum Yields up to Almost Unity: Photophysics, Photoreductive C–C Bond Formation, and Materials Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2084-2089.

56. Véase por ejemplo: (a) Fossey, J. S.; Richards, C. J. A Direct Route to Platinum NCN-Pincer Complexes Derived from 1,3-Bis(imino)benzenes and an Investigation into Their Activity as Catalysts for Carbon–Carbon Bond Formation. *Organometallics* **2002**, *21*, 5259-5264. (b) Chiu, B. K.-W.; Lam, M. H.-W.; Lee, D. Y.-K.; Wong, W.-Y. Synthesis, characterization and spectroscopic studies of cyclometalated platinum(II) complexes containing meta-bis(2-pyridoxy)benzene. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2888-2899. (c) Sotoyama, W.; Satoh, T.; Sato, H.; Matsuura, A.; Sawatari, N. Excited States of Phosphorescent Platinum(II) Complexes Containing N[^]C[^]N Coordinating Tridentate Ligands: Spectroscopic Investigations and Time-Dependent Density Functional Theory Calculations. *J. Phys. Chem. A.* **2005**, *109*, 9760-9766. (d) Cocchi, M.; Virgili, D.; Fattori, V.; Rochester, D. L.; Williams, J. A. G. N[^]C[^]N-Coordinated Platinum(II) Complexes as Phosphorescent Emitters in High-Performance Organic Light-Emitting Devices. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 285-289. (e) Yang, X.; Wang, Z.; Madakuni, S.; Li, J.; Jabbour, G. E. Efficient Blue- and White-Emitting Electrophosphorescent Devices Based on Platinum(II) [1,3-Difluoro-4,6-di(2-pyridinyl)benzene] Chloride. *Adv. Mater.* **2008**, 2405-2409. (f) Cocchi, M.; Kalinowski, J.; Fattori, V.; Williams, J. A. G.; Murphy, L. Color-variable highly efficient organic electrophosphorescent diodes manipulating molecular exciton and excimer emissions. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 073309. (g) Tong, W.-L.; Chan, M. C. W.; Yiu, S.-M. Congested Cyclometalated Platinum(II) Ditopic Frameworks and Their Phosphorescent Responses to S-Containing Amino Acids. *Organometallics* **2010**, *29*, 6377-6383. (h) Vezzu, D. A. K.; Ravindranathan, D.; Garner, A. W.; Bartolotti, L.; Smith, M. E.; Boyle, P. D.; Huo, S. Highly Luminescent Tridentate N[^]C[^]N Platinum(II) Complexes Featured in Fused Five–Six-Membered Metallacycle and Diminishing Concentration Quenching. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8261-8273. (i) Rossi, E.; Murphy, L.; Brothwood, P. L.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Roberto, D.; Ugo, R.; Cocchi, M.; Williams, J. A. G. Cyclometallated platinum(II) complexes of 1,3-di(2-

pyridyl)benzenes: tuning excimer emission from red to near-infrared for NIR-OLEDs. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15501-15510. (j) Nishiuchi, Y.; Takayama, A.; Suzuki, T.; Shinozaki, K. A Polymorphic Platinum(II) Complex: Yellow, Red, and Green Polymorphs and X-ray Crystallography of [Pt(fdpb)Cl] [Hfdpb = 1,3-Bis(5-trifluoromethyl-2-pyridyl)benzene]. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1815-1823. (k) Rao, Y.-L.; Schoenmakers, D.; Chanf, Y.-L.; Lu, J.-S.; Lu, Z.-H.; Kang, Y.; Wang, S. Bluish-Green BMes₂-Functionalized Pt^{II} Complexes for High Efficiency PhOLEDs: Impact of the BMes₂ Location on Emission Color. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11306-11316. (l) Rausch, A. F.; Murphy, L.; Williams, J. A. G.; Yersin, H. Improving the Performance of Pt(II) Complexes for Blue Light Emission by Enhancing the Molecular Rigidity. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 312-319. (m) Kayano, T.; Takayasu, S.; Sato, K.; Shinozaki, K. Luminescence Color Tuning of Pt^{II} Complexes and a Kinetic Study of Trimer Formation in the Photoexcited State. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16583-16589. (n) Nisic, F.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Roberto, D.; Valore, A.; Malicka, J. M.; Cocchi, M.; Freeman, G. R.; Williams, J. A. G. Platinum(II) complexes with cyclometallated 5- π -delocalized-donor-1,3-di(2-pyridyl)benzene ligands as efficient phosphors for NIR-OLEDs. *J. Mater. Chem. C.* **2014**, *2*, 1791-1800. (o) Li, K.; Tong, G. S. M.; Wan, Q.; Cheng, G.; Tong, W.-Y.; Ang, W.-H.; Kwong, W.-L.; Che, C.-M. Highly phosphorescent platinum(II) emitters: photophysics, materials and biological applications. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1653-1673. (p) Wood, E. A.; Gildea, L. F.; Yufit, D. S.; Williams, J. A. G. Synthesis, structures and luminescence properties of N[^]C[^]N-coordinated platinum(II) complexes based on an anthracene core: A red shift and a twist. *Polyhedron* **2021**, *207*, 115401. (q) Soricellis, G. D.; Fagnani, F.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Roberto, D. Exploring the potential of N[^]C[^]N cyclometalated Pt(II) complexes bearing 1,3-di(2-pyridyl)benzene derivatives for imaging and photodynamic therapy. *Inorg. Chim. Acta* **2022**, *541*, 121082. (r) Colombo, A.; Soricellis, G. D.; Fagnani, F.; Dragonetti, C.; Cocchi, M.; Carboni, B.; Guerchais, V.; Marinotto, D. Introduction of a triphenylamine substituent on pyridyl rings as a springboard for a new appealing brightly luminescent 1,3-di-(2-pyridyl)benzene platinum(II) complex family. *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 12161-12169. (s) Salthouse, R.; Sil, A.; Gildea, L. F.; Yufit, D. S.; Williams, J. A. G. Platinum(II) Complexes of Nonsymmetrical NCN-Coordinating Ligands: Unimolecular and Excimeric Luminescence Properties and Comparison with Symmetrical Analogues. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 12356-12371. (t) Niazi, M.; Maisuls, I.; Strassert, C. A.; Klein, A. Molecular

Rigidification of Cyclometalated N⁴C⁴N Pt(II)- and Pd(II)-Based Triplet Emitters. *Organometallics* **2024**, *43*, 1547-1556.

57. (a) Lu, W.; Mi, B.-X.; Chan, M. C. W.; Hui, Z.; Che, C.-M.; Zhu, N.; Lee, S.-T. Light-Emitting Tridentate Cyclometalated Platinum(II) Complexes Containing σ -Alkynyl Auxiliaries: Tuning of Photo- and Electrophosphorescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4958-4971. (b) Ravindranathan, D.; Vezzu, D. A. K.; Bartolotti, L.; Boyle, P. D.; Huo, S. Improvement in Phosphorescence Efficiency through Tuning of Coordination Geometry of Tridentate Cyclometalated Platinum(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8922-8928.

58. (a) Baik, C.; Han, W.-S.; Kang, Y.; Kang, S. O.; Ko, J. Synthesis and photophysical properties of luminescent platinum(II) complexes with terdentate polypyridine ligands: [Pt(bpqb)X] and [Pt(tbbpppy)X](PF₆) (bpqb-H = 1,3-bis(4'-phenyl-2'-quinolinyl) benzene; tbbpppy = 4-tert-butyl-1,3-bis(4'-phenyl-2'-quinolinyl) pyridine; X = Cl, C \equiv CC₆H₅, C \equiv CC₆H₄NMe₂, C \equiv CC₆H₄NO₂). *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5900-5910. (b) Ai, Y.; Li, Y.; Ma, H.; Su, C.-Y.; Yam, V. W.-W. Cyclometalated Platinum(II) Complexes of 1,3-Bis(1-n-butylpyrazol-3-yl)benzenes: Synthesis, Characterization, Electrochemical, Photophysical, and Gelation Behavior Studies. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11920-11925. (c) Li, B.; Li, Y.; Chan, M. H.-Y.; Yam, V. W.-W. Phosphorescent Cyclometalated Platinum(II) Enantiomers with Circularly Polarized Luminescence Properties and Their Assembly Behaviors. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 21676-21684.

59. (a) Rossi, E.; Colombo, A.; Dragonetti, C.; Roberto, D.; Demartin, F.; Cocchi, M.; Brulatti, P.; Fattori, V.; Williams, J. A. G. From red to near infra-red OLEDs: the remarkable effect of changing from X = -Cl to -NCS in a cyclometallated [Pt(N₄C₄N)X] complex {N₄C₄N = 5-mesityl-1,3-di-(2-pyridyl)benzene}. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 3182-3184. (b) Colombo, A.; Fiorini, F.; Septiadi, D.; Dragonetti, C.; Nisic, f.; Valore, A.; Roberto, D.; Mauro, M.; De Cola, L. Neutral N⁴C⁴N terdentate luminescent Pt(II) complexes: their synthesis, photophysical properties, and bio-imaging applications. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8478-8487.

60. Tarran, W. A.; Freeman, G. R.; Murphy, L.; Benham, A. M.; Katakay, R.; Williams, J. A. G. Platinum(II) Complexes of N⁴C⁴N-Coordinating 1,3-Bis(2-pyridyl)benzene

Ligands: Thiolate Coligands Lead to Strong Red Luminescence from Charge-Transfer States. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5738-5749.

61. Yip, J. H. K.; Suwarno; Vittal, J. J. Syntheses and Electronic Spectroscopy of [PtL(L')][ClO₄] Complexes (HL = 6-Phenyl-2,2'-bipyridine; L' = Pyridine, 4-Aminopyridine, 2-Aminopyridine, and 2,6-Diaminopyridine). *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3537-3543.

62. (a) Lu, W.; Chen, Y.; Roy, V. A. L.; Chui, S. S.-Y.; Che, C.-M. Supramolecular Polymers and Chromonic Mesophases Self-Organized from Phosphorescent Cationic Organoplatinum(II) Complexes in Water. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7621-7625.

(b) Xiao, X.-S.; Lu, W.; Che, C.-M. Phosphorescent nematic hydrogels and chromonic mesophases driven by intra- and intermolecular interactions of bridged dinuclear cyclometalated platinum(II) complexes. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2482-2488. (c) Chen, Y.; Che, C.-M.; Lu, W. Phosphorescent organoplatinum(II) complexes with a lipophilic anion: supramolecular soft nanomaterials through ionic self-assembly and metallophilicity. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5371-5374.

63. (a) Cheung, T.-C.; Cheung, K.-K.; Peng, S.-M.; Che, C.-M. Photoluminescent cyclometalated diplatinum(II,II) complexes: photophysical properties and crystal structures of [PtL(PPh₃)]ClO₄ and [Pt₂L₂(μ-dppm)][ClO₄] (HL = 6-phenyl-2,2'-bipyridine, dppm = Ph₂PCH₂PPh₂). *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1996**, 1645-1651. (b)

Lu, W.; Chan, M. C. W.; Zhu, N.; Che, C.-M.; Li, C.; Hui, Zheng. Structural and Spectroscopic Studies on Pt···Pt and π-π Interactions in Luminescent Multinuclear Cyclometalated Platinum(II) Homologues Tethered by Oligophosphine Auxiliaries. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7639-7651. (c) Kui, S. C. F.; Sham, I. H. T.; Cheung, C. C. C.; Ma, C.-W.; Yan, B.; Zhu, N.; Che, C.-M.; Fu, W.-F. Platinum(II) Complexes with π-Conjugated, Naphthyl-Substituted, Cyclometalated Ligands (RC^N^N): Structures and Photo- and Electroluminescence. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 417-435.

64. Lai, S.-W.; Chan, M. C.-W.; Cheung, T.-C.; Peng, S.-M.; Che, C.-M. Probing d⁸-d⁸ Interactions in Luminescent Mono- and Binuclear Cyclometalated Platinum(II) Complexes of 6-Phenyl-2,2'-bipyridines. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4046-4055.

65. Véase por ejemplo: (a) Wong, K. M.-C.; Tang, W.-S. T.; Lu, X.-X.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. Functionalized Platinum(II) Terpyridyl Alkynyl Complexes as Colorimetric and

Luminescence pH Sensors. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1492-1498. (b) Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W. Luminescence platinum(II) terpyridyl complexes-From fundamental studies to sensory functions. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2477-2488. (c) Wong, K. M.-C.; Yam, V. W.-W. Self-Assembly of Luminescent Alkynylplatinum(II) Terpyridyl Complexes: Modulation of Photophysical Properties through Aggregation Behavior. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 424-434. (d) Zhang, Z.-H.; Liu, J.; Wan, L.-Q.; Jiang, F.-R.; Lam, C.-K.; Ye, B.-H.; Qiao, Z.; Chao, H.-Y. Synthesis, characterization, photophysics, and anion binding properties of platinum(II) acetylide complexes with urea group. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7785-7796.

66. (a) Yam, V. W. W.; Wong, K. M. C.; Zhu, N. Solvent-induced aggregation through metal···metal/ π ··· π interactions: Large solvatochromism of luminescent organoplatinum(II) terpyridyl complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6506-6507. (b) Yam, V. W. W.; Chan, K. H. Y.; Wong, K. M. C.; Zhu, N. Luminescent platinum(II) terpyridyl complexes: Effect of counter ions on solvent-induced aggregation and color changes. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4535-4543.

67. Véase por ejemplo: (a) Ikai, M.; Ishikawa, F.; Aratani, N.; Osuka, A.; Kawabata, S.; Kajioka, T.; Takeuchi, H.; Fujikawa, H.; Taga, Y. Enhancement of External Quantum Efficiency of Red Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices with Facially Encumbered and Bulky Pt^{II} Porphyrin Complexes. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 515-519. (b) Borek, C.; Hanson, K.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Aznavour, K.; Bau, R.; Sun, Y.; Forrest, S. R.; Brooks, J.; Michalski, L.; Brown, J. Highly Efficient, Near-Infrared Electrophosphorescence from a Pt-Metalloporphyrin Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1109-1112. (c) Sommer, J. R.; Shelton, A. H.; Parthasarathy, A.; Ghiviriga, I.; Reynolds, J. R.; Schanze, K. S. Photophysical Properties of Near-Infrared Phosphorescent π -Extended Platinum Porphyrins. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5296-5304. (d) Graham, K. R.; Yang, Y.; Sommer, J. R.; Shelton, A. H.; Schanze, K. S.; Xue, J.; Reynolds, J. R. Extended Conjugation Platinum(II) Porphyrins for use in Near-Infrared Emitting Organic Light Emitting Diodes. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5305-5312.

68. Véase por ejemplo: (a) Zhang, X.-Q.; Xie, Y.-M.; Zheng, Y.; Liang, F.; Wang, B.; Fan, J.; Liao, L.-S. Highly phosphorescent platinum(II) complexes based on rigid unsymmetric tetradentate ligands. *Org. Electron.* **2016**, *32*, 120-125. (b) Liu, L.; Wang, X.; Wang, N.; Peng, T.; Wang, S. Bright, Multi-responsive, Sky-Blue Platinum(II) Phosphors Based on

a Tetradentate Chelating Framework. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9160-9164 (c) Gao, X.; Chem, Y.; Jiao, X.; Li, X.; Chen, Y.; Lu, Z.; Zhang, C.; Hang, X.-C.; Hui, X.; Huang, W. Planar Pt(II) Complexes for Low-Doped Excimer Based Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.* **2023**, *35*, 5412-5419.

69. Véase por ejemplo: (a) Cheng, G.; Chow, P.-K.; Kui, S. C. F.; Kwok, C.-C.; Che, C.-M. High-Efficiency Polymer Light-Emitting Devices with Robust Phosphorescent Platinum(II) Emitters Containing Tetradentate Dianionic O^NC^N Ligands. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6765-6770. (b) Li, H.; Yi, Y.; Tan, X.; Dai, L.; Hung, F.-F.; Cheng, G.; Tan, K.; Chen, Z.; Yang, J.; Zhou, P.; Shu, X.; Che, C.-M. Tetradentate Pt[O^NC^N] complexes with peripheral diarylamino substituents for high-performance and stable green organic light-emitting diodes with LT₉₅ of 17140 h at 1000 cd m⁻². *J. Mater. Chem. C* **2024**, *12*, 6035-6045. (c) Lam, T.-L.; Li, H.; Tan, K.; Chen, Z.; Tang, Y.-K.; Yang, J.; Cheng, G.; Dai, L.; Che, C.-M. Sterically hindered tetradentate [Pt(O^NC^N)] emitters with radiative decay rates up to 5.3 x 10⁵ s⁻¹ for phosphorescent organic light-emitting diodes with LT₉₅ lifetime over 9200 h at 1000 cd m⁻². *Small* **2024**, *20*, 2307393.

70. Véase por ejemplo: (a) Lin, Y.-Y.; Chan, S.-C.; Chan, M. C. W.; Hou, Y.-J.; Zhu, N.; Che, C.-M.; Liu, Y.; Wang, Y. Structural, Photophysical, and Electrophosphorescent Properties of Platinum(II) Complexes Supported by Tetradentate N₂O₂ Chelates. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1263-1272. (b) Li, G.; Zhan, F.; Zheng, J.; Yang, Y.-F.; Wang, Q.; Chen, Q.; Shen, G.; She, Y. Highly Efficient Phosphorescent Tetradentate Platinum(II) Complexes Containing Fused 6/5/6 Metallochromes. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 3718-3729. (c) Zhang, C.; Dou, L.; Wang, X.; Xu, K.; Chen, J.; Zhan, F.; Li, G.; Yang, Y.-F.; She, Y. Carbazolyipyridine (cp)-based tetradentate platinum(II) complexes containing fused 6/5/6 metallochromes. *Dalton Trans.* **2025**, *54*, 3256-3265.

71. Véase por ejemplo: (a) Hang, X.-C.; Fleetham, T.; Turner, E.; Brooks, J.; Li, J. Highly Efficient Blue-Emitting Cyclometalated Platinum(II) Complexes by Judicious Molecular Design. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6753-6756. (b) Yu, F.; Sheng, Y.; Wu, D.; Qin, K.; Li, H.; Xie, G.; Xue, Q.; Sun, Z.; Lu, Z.; Ma, H.; Hang, X.-C. Blue-Phosphorescent Pt(II) Complexes of Tetradentate Pyridyl-Carbolinyl Ligands: Synthesis, Structure, Photophysics, and Electroluminescence. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 14493-14500. (c) Li, G.; Zhao, X.; Fleetham, T.; Chen, Q.; Zhan, F.; Zheng, J.; Yang, Y.-F.; Lou, W.; Yang, Y.;

Fang, K.; Shao, Z.; Zhang, Q.; She, Y. Tetradentate platinum(II) complexes for highly efficient phosphorescent emitters and sky blue OLEDs. *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 537-548.

72. Véase por ejemplo: (a) Hang, X.-C.; Fleetham, T.; Turner, E.; Brooks, J.; Li, J. Highly Efficient Blue-Emitting Cyclometalated Platinum(II) Complexes by Judicious Molecular Design. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6753-6756. (b) Fleetham, T.; Li, G.; Wen, L.; Li, J. Efficient "Pure" Blue OLEDs Employing Tetradentate Pt Complexes with a Narrow Spectral Bandwidth. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7116-7121. (c) Huh, J.-S.; Sung, M. J.; Kwon, S.-K.; Kim, Y.-H.; Kim, J.-J. Highly Efficient Deep Blue Phosphorescent OLEDs Based on Tetradentate Pt(II) Complexes Containing Adamantyl Spacer Groups. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2100967. (d) Sun, J.; Ahn, H.; Kang, S.; Ko, S.-B.; Song, D.; Um, H. A.; Kim, S.; Lee, Y.; Jeon, P.; Hwang, S.-H.; You, Y.; Chu, C.; Kim, S. Exceptionally stable blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Nat. Photonics* **2022**, *16*, 212-218. (e) Park, H. J.; Jang, J.-H.; Lee, J.-H.; Hwang, D.-H. Highly Efficient Deep-Blue Phosphorescent OLEDs Based on a Trimethylsilyl-Substituted Tetradentate Pt(II) Complex. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 34901-34908. (f) Cheong, K.; Jo, U.; Hong, W. P.; Lee, J. Y. Fused Cycloalkyl Unit-Functionalized Tetradentate Pt(II) Complexes for Efficient and Narrow-Emitting Deep Blue Organic Light-Emitting Diodes. *Small Methods* **2024**, *8*, No. 2300862. (g) Cheong, K.; Han, S.; Lee, J. Y. High Efficiency and Narrow Emissions in Deep-Blue Pt(II) Emitters in Organic Light-Emitting Diodes via Anchor-Shaped Substituent Design. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2025**, *17*, 3725-3732.

73. (a) Fleetham, T. B.; Huang, L.; Klimes, K.; Brooks, J.; Li, J. Tetradentate Pt(II) Complexes with 6-Membered Chelate Rings: A New Route for Stable and Efficient Blue Organic Light Emitting Diodes. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 3276-3282. (b) Sun, Y.; Zhan, F.; Huang, D.; Wang, X.; Dou, L.; Xu, K.; Yang, Y.-F.; Li, G.; She, Y. 8-phenylquinoline-based tetradentate 6/6/6 platinum(II) complexes for near-infrared emitters. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 13156-13164.

74. Lu, Y.; Zhan, F.; Li, G.; She, Y. Tetradentate Platinum(II) Complex with a 6/5/7 Metallocycle. *Organometallics* **2025**, *44*, 403-409.

75. (a) Singleton, J. T. The uses of pincer complexes in organic synthesis. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837-1857. (b) Murugesan, S.; Kirchner, K. Non-precious metal complexes

with an anionic PCP pincer architecture. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 416-439. (c) *Pincer Compounds: Chemistry and Applications*, 1st ed.; Morales-Morales, D., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2018. (d) Valdés, H.; Rufino-Felipe, E.; Morales-Morales, D. Pincer complexes, leading characters in C-H bond activation processes. Synthesis and catalytic applications. *J. Organomet. Chem.* **2019**, *898*, 120864. (e) Martín, M.; Sola, E. Recent advances in the chemistry of group 9-Pincer organometallics. *Adv. Organomet. Chem.* **2020**, *73*, 79-193.

76. (a) Kumar, A.; Bhatti, T. M.; Goldman, A. S. Dehydrogenation of Alkanes and Aliphatic Groups by Pincer-Ligated Metal Complexes. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 12357-12384. (b) Gorgas, N.; Kirchner, K. Isoelectronic Manganese and Iron Hydrogenation/Dehydrogenation Catalysts: Similarities and Divergences. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1558-1569. (c) Shi, R.; Zhang, Z.; Hu, X. Nickamine and Analogous Nickel Pincer Catalysts for Cross-Coupling of Alkyl Halides and Hydrosilylation of Alkenes. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1471-1483. (d) Alig, L.; Fritz, M.; Schneider, S. First-Row Transition Metal (De)Hydrogenation Catalysis Based On Functional Pincer Ligands. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 2681-2751. (e) González-Sebastián, L.; Morales-Morales, D. Cross-coupling reactions catalysed by palladium pincer complexes. A review of recent advances. *J. Organomet. Chem.* **2019**, *893*, 39-51. (f) Arora, V.; Narjinari, H.; Nandia, P. G.; Kumar, A. Recent advances in pincer–nickel catalyzed reactions. *Dalton Trans.* **2021**, *58*, 3394-3428. (g) Kar, S.; Milstein, D. Sustainable catalysis with fluxional acridine-based PNP pincer complexes. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 3731-3746.

77. (a) Freeman, G. R.; Williams, J. A. G. Metal Complexes of Pincer Ligands: Excited States, Photochemistry, and Luminescence. *Top Organomet. Chem.* **2013**, *40*, 89-130. (b) Williams, J. A. G.; Wilkinson, A. J.; Whittle, V. L. Light-emitting iridium complexes with tridentate ligands. *Dalton Trans.* **2008**, 2081-2099. (c) Chi, Y.; Chang, T.-K.; Ganesan, P.; Rajakannu, P. Emissive bis-tridentate Ir(III) metal complexes: Tactics, photophysics and applications. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *346*, 91-100. (d) Haque, A.; Xu, L.; Al-Balushi, R. A.; Al-Suti, M. K.; Ilmi, R.; Guo, Z.; Khan, M. S.; Wong, W.-Y.; Raithby, P. R. Cyclometallated tridentate platinum(II) arylacetylide complexes: old wine in new bottles. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 5547-5563.

78. (a) Eryazici, I.; Moorefield, C. N.; Newkome, G. R. Square-Planar Pd(II), Pt(II), and Au(III) Terpyridine Complexes: Their Syntheses, Physical Properties, Supramolecular

Constructs, and Biomedical Activities. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1834-1895. (b) Hawk, J. L.; Craig, S. L. Physical and Materials Applications of Pincer Complexes. *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *40*, 319-352 (c) Bertrand, B.; Bochmann, M.; Fernandez-Cestau, J.; Rocchigiani, L. Pincer Complexes of Gold: An Overview of Synthesis, Reactivity, Photoluminescence, and Biological Applications. En *Pincer Compounds: Chemistry and Applications*, 1st ed.; Morales-Morales, D., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2018. (d) Dorazco-González, A. Use of Pincer Compounds as Metal-Based Receptors for Chemosensing of Relevant Analytes. En *Pincer Compounds: Chemistry and Applications*, 1st ed.; Morales-Morales, D., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2018.

79. Esteruelas, M. A.; Fernández, I.; Martínez, A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Vélez, A. Iridium-Promoted B-B Bond Activation: Preparation and X-ray Diffraction Analysis of a *mer*-Tris(boryl) Complex. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 4712-4717.

80. Zhu, C.; Xia, H. Carbolong Chemistry: A Story of Carbon Chain Ligands and Transition Metals. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1691-1700.

81. Peris, E.; Crabtree, R. H. Key factors in pincer ligand design. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1959-1968.

82. Adamovich, V.; Benítez, M.; Boudreault, P.-L.; Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Tsai, J.-Y. Alkynyl Ligands as Building Blocks for the Preparation of Phosphorescent Iridium(III) Emitters: Alternative Synthetic Precursors and Procedures. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 9019-9033.

83. (a) Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Martín, J.; Oñate, E. *mer*, *fac*, and Bidentate Coordination of an Alkyl-POP Ligand in the Chemistry of Nonclassical Osmium Hydrides. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 676-683. (b) Curto, S. G.; de las Heras, L. A.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Vélez, A. Reactions of POP-pincer rhodium(I)-aryl complexes with small molecules: coordination flexibility of the ether diphosphine. *Can. J. Chem.* **2021**, *99*, 127-136. (c) Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Paz, S.; Vélez, A. Repercussion of a 1,3-Hydrogen Shift in a Hydride-Osmium-Allenylidene Complex. *Organometallics* **2021**, *40*, 1523-1537.

84. (a) Adams, G. M.; Weller, A. S. POP-type ligands: Variable coordination and hemilabile behavior. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *355*, 150-172. (b) Adams, G. M.;

- Colebatch, A. L.; Skornia, J. T.; McKay, A. I.; Johnson, H. C.; Lloyd-Jones, G. C.; Macgregor, S. A.; Beattie, N. A.; Weller, A. S. Dehydropolymerization of $H_3B \cdot NMeH_2$ To Form Polyaminoboranes Using $[Rh(Xantphos-alkyl)]$ Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1481-1495. (c) Adams, G. M.; Ryan, D. E.; Beattie, N. A.; McKay, A. I.; Lloyd-Jones, G. C.; Weller, A. S. Dehydropolymerization of $H_3B \cdot NMeH_2$ Using a $[Rh(DPEphos)]^+$ Catalyst: The Promoting Effect of $NMeH_2$. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3657-3666.
85. (a) Yoon, M. S.; Ryu, D.; Kim, J.; Ahn, K. H. Palladium Pincer Complexes with Reduced Bond Angle Strain: Efficient Catalysts for the Heck Reaction. *Organometallics* **2006**, *25*, 2409-2411. (b) González-Sebastián, L.; Canseco-González, D.; Morales-Morales, D. Benzene-Derived Organometallic Pincer Compounds Bearing Six-Membered Metallacycles and Up. En *Pincer Compounds: Chemistry and Applications*, 1st ed.; Morales-Morales, D., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2018.
86. (a) Eguillor, B.; Esteruelas, M. A.; Lezáun, V.; Oliván, M.; Oñate, E. Elongated Dihydrogen versus Compressed Dihydride in Osmium Complexes. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1526-1530. (b) Castro-Rodrigo, R.; Esteruelas, M. A.; Gómez-Bautista, D.; Lezáun, V.; López, A. M.; Oliván, M.; Oñate, E. Influence of the Bite Angle of Dianionic C,N,C-Pincer Ligands on the Chemical and Photophysical Properties of Iridium(III) and Osmium(IV) Hydride Complexes. *Organometallics* **2019**, *38*, 3707-3718.
87. (a) Williams, J. A. G. The coordination chemistry of dipyritylbenzene: N-deficient terpyridine or panacea for brightly luminescent metal complexes? *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1783-1801. (b) Valdés, H.; González-Sebastián, L.; Morales-Morales, D. Aromatic para-functionalized NCN pincer compounds. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *845*, 229-257.
88. (a) Cárdenas, D. J.; Echavarren, A. M.; Ramírez de Arellano, M. C. Divergent Behavior of Palladium(II) and Platinum(II) in the Metalation of 1,3-Di(2-pyridyl)benzene. *Organometallics* **1999**, *18*, 3337-3341. (b) Soro, B.; Stoccoro, S.; Minghetti, G.; Zucca, A.; Cinellu, M. A.; Gladiali, S.; Manassero, M.; Sansoni, M. Synthesis of the First C-2 Cyclopalladated Derivatives of 1,3-Bis(2-pyridyl)benzene. Crystal Structures of $[Hg(N-C-N)Cl]$, $[Pd(N-C-N)Cl]$, and $[Pd_2(N-C-N)_2(\mu-OAc)_2][Hg_2Cl_6]$. Catalytic Activity in the Heck Reaction. *Organometallics* **2005**, *24*, 53-61.

89. (a) Wilkinson, A. J.; Goeta, A. E.; Foster, C. E.; Williams, J. A. G. Synthesis and Luminescence of a Charge-Neutral, Cyclometalated Iridium(III) Complex Containing N[^]C[^]N⁻ and C[^]N[^]C-Coordinating Terdentate Ligands. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6513-6515. (b) Wilkinson, A. J.; Puschmann, H.; Howard, J. A. K.; Foster, C. E.; Williams, J. A. G. Luminescent Complexes of Iridium(III) Containing N[^]C[^]N-Coordinating Terdentate Ligands. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8685-8699.
90. (a) Chen, Y.; Li, K.; Lu, W.; Chui, S. S.-Y.; Ma, C.-W.; Che, C.-M. Photoresponsive Supramolecular Organometallic Nanosheets Induced by Pt^{II}...Pt^{II} and C-H... π Interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9909-9913. (b) Chen, Y.; Lu, W.; Che, C.-M. Luminescent Pincer-Type Cyclometalated Platinum(II) Complexes with Auxiliary Isocyanide Ligands: Phase-Transfer Preparation, Solvatomorphism, and Self-Aggregation. *Organometallics* **2013**, *32*, 350-353.
91. (a) Brulatti, P.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Fattori, V.; Cocchi, M.; Williams, J. A. G. Luminescent Iridium(III) Complexes with N[^]C[^]N-Coordinated Terdentate Ligands: Dual Tuning of the Emission Energy and Application to Organic Light-Emitting Devices. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3813-3826. (b) Schulze, B.; Friebe, C.; Jäger, M.; Görls, H.; Birckner, E.; Winter, A.; Schubert, U. S. Pt^{II} Phosphors with Click-Derived 1,2,3-Triazole-Containing Tridentate Chelates. *Organometallics* **2018**, *37*, 145-155. (c) Puttock, E. V.; Sil, A.; Yufit, D. S.; Williams, J. A. G. Mono and dinuclear iridium(III) complexes featuring bis-tridentate coordination and Schiff-base bridging ligands: the beneficial effect of a second metal ion on luminescence. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 10463-10476. (d) Lu, J.; Pan, Q.; Zhu, S.; Liu, R.; Zhu, H. Ligand-Mediated Photophysics Adjustability in Bis-tridentate Ir(III) Complexes and Their Application in Efficient Optical Limiting Materials. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 12835-12846. (e) Walden, M. T.; Yufit, D. S.; Williams, J. A. G. Luminescent bis-tridentate iridium(III) complexes: Overcoming the undesirable reactivity of trans-disposed metallated rings using -N[^]N[^]N-coordinating bis(1,2,4-triazolyl)pyridine ligands. *Inorg. Chim. Acta* **2022**, *532*, 120737.
92. (a) Xu, H.; Chen, R.; Sun, Q.; Lai, W.; Su, Q.; Huang, W.; Liu, X. Recent progress in metal-organic complexes for optoelectronic applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3259-3302. (b) Colombo, A.; Dragonetti, C.; Guerchais, V.; Roberto, D. An excursion in the second-order nonlinear optical properties of platinum complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *446*, 214113.

93. (a) Wu, L.-Y.; Hao, X.-Q.; Xu, Y.-X.; Jia, M.-Q.; Wang, Y.-N.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. Chiral NCN Pincer Pt(II) and Pd(II) Complexes with 1,3-Bis(2'-imidazolynyl)benzene: Synthesis via Direct Metalation, Characterization, and Catalytic Activity in the Friedel-Crafts Alkylation Reaction. *Organometallics* **2009**, *28*, 3369-3380. (b) Dorazco-Gonzalez, A. Chemosensing of Chloride Based on a Luminescent Platinum(II) NCN Pincer Complex in Aqueous Media. *Organometallics* **2014**, *33*, 868-875. (c) Wang, Z.; Sun, Z.; Hao, X.-Q.; Niu, J.-L.; Wei, D.; Tu, T.; Gong, J.-F.; Song, M.-P. Neutral and Cationic NCN Pincer Platinum(II) Complexes with 1,3-Bis(benzimidazol-2'-yl)benzene Ligands: Synthesis, Structures, and Their Photophysical Properties. *Organometallics* **2014**, *33*, 1563-1573. (d) Wong, Y.-S.; Tang, M.-C.; Ng, M.; Yam, V. W.-W. Toward the Design of Phosphorescent Emitters of Cyclometalated Earth-Abundant Nickel(II) and Their Supramolecular Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7638-7646. (e) Kletsch, L.; Hörner, G.; Klein, A. Cyclometalated Ni(II) Complexes [Ni(N[^]C[^]N)X] of the Tridentate 2,6-di(2-pyridyl)phen-ide Ligand. *Organometallics* **2020**, *39*, 2820-2829.
94. Kim, Y. T.; Yoon, M. S. Synthesis of a Platinum-Pincer Complex and Application to Catalytic Silylcyanation. *Appl. Chem. Eng.* **2016**, *27*, 366-370.
95. (a) Alós, J.; Bolaño, T., Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M. POP-Pincer Osmium-Polyhydrides: Head-to-Head (Z)-Dimerization of Terminal Alkynes. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6199-6213. (b) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Vélez, A. POP-Pincer Silyl Complexes of Group 9: Rhodium versus Iridium. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12108-12119. (c) Alós, J.; Bolaño, T., Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Valencia, M. POP-Pincer Ruthenium Complexes: d⁶ Counterparts of Osmium d⁴ Species. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1195-1209. (d) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Vélez, A. Conclusive Evidence on the Mechanism of the Rhodium-Mediated Decyanative Borylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12321-12329. (e) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Vélez, A. POP-Rhodium-Promoted C-H and B-H Bond Activation and C-B Bond Formation. *Organometallics* **2015**, *34*, 1911-1924. (f) Esteruelas, M. A.; Nolis, P.; Oliván, M.; Oñate, E.; Vallribera, A.; Vélez, A. Ammonia Borane Dehydrogenation Promoted by a Pincer-Square-Planar Rhodium(I) Monohydride: A Stepwise Hydrogen Transfer from the Substrate to the Catalyst. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7176-7181. (g) Esteruelas, M. A.; García-Yebra, C.; Martín, J.; Oñate, E. Dehydrogenation of Formic Acid Promoted by a Trihydride-Hydroxo-Osmium(IV) Complex: Kinetics and Mechanism. *ACS Catal.* **2018**,

8, 11314-11323. (h) Curto, S. G.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Vélez, A. β -Borylalkenyl *Z-E* Isomerization in Rhodium-Mediated Diboration of Nonfunctionalized Internal Alkynes. *Organometallics* **2018**, *37*, 1970-1978. (i) Curto, S. G.; de las Heras, L. A.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. C(sp³)-Cl Bond Activation Promoted by a POP-Pincer Rhodium(I) Complex. *Organometallics* **2019**, *38*, 3074-3083. (j) Curto, S. G.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. Rhodium-Mediated Dehydrogenative Borylation-Hydroborylation of Bis(alkyl)alkynes: Intermediates and Mechanism. *Organometallics* **2019**, *38*, 2062-2074. (k) Curto, S. G.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. Insertion of Diphenylacetylene into Rh-Hydride and Rh-Boryl Bonds: Influence of the Boryl on the Behavior of the β -Borylalkenyl Ligand. *Organometallics* **2019**, *38*, 4183-4192. (l) Moreno-Cabrerizo, C.; Ortega-Martínez, A.; Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Nájera, C.; Sansano, J. M. Deacylative Alkylation vs. Photoredox Catalysis in the Synthesis of 3,3'-Bioxindoles. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 3101-3109. (m) Esteruelas, M. A.; Martínez, A.; Oliván, M.; Vélez, A. A General Rhodium Catalyst for the Deuteration of Boranes and Hydrides of the Group 14 Elements. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 15693-15698. (n) Esteruelas, M. A.; Martínez, A.; Oliván, M.; Oñate, E.; Direct C-H Borylation of Arenes Catalyzed by Saturated Hydride-Boryl-Iridium-POP Complexes: Kinetic Analysis of the Elemental Steps. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 12632-12644. (o) Esteruelas, M. A.; Martínez, A.; Oliván, M.; Oñate, E. Kinetic Analysis and Sequencing of Si-H and C-H Bond Activation Reactions: Direct Silylation of Arenes Catalyzed by an Iridium-Polyhydride. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19119-19131. (p) de las Heras, L. A.; Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Oñate, E. C-Cl Oxidative Addition and C-C Reductive Elimination Reactions in the Context of the Rhodium-Promoted Direct Arylation. *Organometallics* **2022**, *41*, 716-732.

96. (a) Sadimenko, A. P. Organometallic Complexes of Pyridines Together with Diverse Heterocycles as Ligands. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2013**, *109*, 91-239. (b) Sethi, S.; Jena, S.; Das, P. K.; Behera, N. Synthetic approach and structural diversities of pyridylpyrazole derived late transition metal complexes. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1193*, 495-521.

97. Abbenseth, J.; Diefenbach, M.; Hinz, A.; Alig, L.; Wgrtele, C.; Goicoechea, J. M.; Holthausen, M. C.; Schneider, S. Oxidative Coupling of Terminal Rhenium Pnictide Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10966-10970.

98. (a) Albano, V. G.; Natile, G.; Panunzi, A. Five-coordinate alkene complexes of palladium(II) and platinum(II). *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 67-114. (b) Annunziata, A.; Cucciolito, M. E.; Esposito, R.; Ferraro, G.; Monti, D. M.; Merlino, A.; Ruffo, F. Five-Coordinate Platinum(II) Compounds as Potential Anticancer Agents. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 918-929.
99. (a) Albert, A.; Goldacre, R.; Phillips, J. The Strength of Heterocyclic Bases. *J. Chem. Soc.* **1948**, 2240-2249. (b) Noell, C. W.; Cheng, C. C. Pyrazoles. III. Antileukemic Activity of 3-(3,3-Dimethyl-1-triazeno)pyrazole-4-carboxamide. *J. Med. Chem.* **1969**, *12*, 545-546.
100. Sadimenko, A. P. Organometallic Complexes of Pyrazoles. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2001**, *80*, 157-240.
101. (a) Lippert, B.; Sanz Miguel, P. J. More of a misunderstanding than a real mismatch? Platinum and its affinity for aqua, hydroxido, and oxido ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 327-328, 333-348. (b) Nelson, D. J.; Nolan, S. P. Hydroxide complexes of the late transition metals: Organometallic chemistry and catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *353*, 278-294.
102. (a) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. The Nature of $\pi - \pi$ Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534. (b) Janiak, C. A critical account on $\pi - \pi$ stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896. (c) Martinez, C. R.; Iverson, B. L. Rethinking the term "pi-stacking". *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191-2201. (d) Trujillo, C.; Sánchez-Sanz, G. A Study of π - π Stacking Interactions and Aromaticity in Polycyclic Aromatic Hydrocarbon/Nucleobase Complexes. *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 395-405.
103. Hsu, C.W.; Lin, C.-C.; Chung, M.-W.; Chi, Y.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T.; Chang, C.-H.; Chen, P.-Y. Systematic Investigation of the Metal-Structure-Photophysics Relationship of Emissive d^{10} -Complexes of Group 11 Elements: The Prospect of Application in Organic Light Emitting Devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12085-12099.
104. (a) Pettijohn, C. N.; Jochnowitz, E. B.; Chuong, B.; Nagle, J. K.; Vogler, A. Luminescent excimers and exciplexes of Pt^{II} compounds. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*,

- 85-92. (b) Tears, D. K. C.; McMillin, D. R. Exciplex quenching of photoexcited platinum(II) terpyridines: influence of the orbital parentage. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 195-205. (c) Stengel, I.; Strassert, C. A.; Plummer, E. A.; Chien, C.-H.; De Cola, L.; Bäuerle, P. Postfunctionalization of Luminescent Bipyridine Pt^{II} Bisacetylides by Click Chemistry. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1795-1809. (d) Li, K.; Zou, T.; Chen, Y.; Guan, X.; Che, C.-M. Pincer-Type Platinum(II) Complexes Containing N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligand: Structures, Photophysical and Anion-Binding Properties, and Anticancer Activities. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7441-7453. (e) Stegemann, L.; Sanning, J.; Daniliuc, C. G.; Strassert, C. A. Influence of the monodentate ancillary ligand on the photophysical properties of Pt(II) complexes bearing a symmetric dianionic tridentate luminophore. *Z. Naturforsch.* **2016**, *71*, 1087-1093. (f) Hebenbrock, M.; Stegemann, L.; Kösters, J.; Doltsinis, N. L.; Müller, J.; Strassert, C. A. Phosphorescent Pt(II) complexes bearing a monoanionic C^NN luminophore and tunable ancillary ligands. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3160-3169. (g) Hruzd, M.; le Poul, N.; Cordier, M.; Kahlal, S.; Saillard, J.-Y.; Achelle, S.; Gauthier, S.; Robin-le Guen, F. Luminescent cyclometalated alkynylplatinum(II) complexes with 1,3-di(pyrimidin-2-yl)benzene ligands: synthesis, electrochemistry, photophysics and computational studies. *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 5546-5560.
105. Harris, C. F.; Vezzu, D. A. K.; Bartolotti, L.; Boyle, P. D.; Huo, S. Synthesis, Structure, Photophysics, and a DFT Study of Phosphorescent C^NN- and C^NN-Coordinated Platinum Complexes. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11711-11722.
106. Esteruelas, M. A.; Oñate, E.; Palacios, A. U. Selective Synthesis and Photophysical Properties of Phosphorescent Heteroleptic Iridium(III) Complexes with Two Different Bidentate Groups and Two Different Monodentate Ligands. *Organometallics* **2017**, *36*, 1743-1755.
107. En los siguientes artículos se pueden encontrar ejemplos de otros emisores fosforescentes verdes altamente eficientes: (a) Soellner, J.; Strassner, T. Diaryl-1,2,3-Triazolylidene Platinum(II) Complexes. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5584-5590. (b) Soellner, J.; Strassner, T. Phosphorescent Cyclometalated Platinum(II) aNHC Complexes. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 15603-15612. (c) Lien, C.-Y.; Hsu, Y.-F.; Liu, Y.-H.; Peng, S.-M.; Shinmyozu, T.; Yang, J.-S. Steric Engineering of Cyclometalated Pt(II) Complexes toward High-Contrast Monomer-Excimer-Based Mechanochromic and Vapochromic Luminescence. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 11584-11594.

108. (a) Yoshida, M.; Kato, M. Regulation of metal–metal interactions and chromic phenomena of multi-decker platinum complexes having π -systems. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *355*, 101-115. (b) Puttock, E. V.; Walden, M. T.; Williams, J. A. G. The luminescence properties of multinuclear platinum complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *367*, 127-162. (c) Chaaban, M.; Zhou, C.; Lin, H.; Chyi, B.; Ma, B. Platinum(II) binuclear complexes: molecular structures, photophysical properties, and applications. *J. Mat. Chem. C* **2019**, *7*, 5910-5924. (d) Horiuchi, S.; Umakoshi, K. Recent advances in pyrazolato-bridged homo- and heterometallic polynuclear platinum and palladium complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *476*, 214924.
109. Chaaban, M.; Chi, Y.-C.; Worku, M.; Zhou, C.; Lin, H.; Lee, S.; Ben-Akacha, A.; Lin, X.; Huang, C.; Ma, B. Thiazol-2-thiolate-Bridged Binuclear Platinum(II) Complexes with High Photoluminescence Quantum Efficiencies of up to Near Unity. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 13109-13116.
110. Roy, S.; Lopez, A. A.; Yarnell, J. E.; Castellano, F. N. Metal–Metal-to-Ligand Charge Transfer in Pt(II) Dimers Bridged by Pyridyl and Quinoline Thiols. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 121-130.
111. (a) Mills, A. W.; Valentine, A. J. S.; Hoang, K.; Roy, S.; Castellano, F. N.; Chen, L. X.; Li, X. General Design Rules for Bimetallic Platinum(II) Complexes. *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 9438-9449. (b) Kromer, S.; Roy, S.; Yarnell, J. E.; Taliaferro, C. M.; Castellano, F. N. Excited state processes of dinuclear Pt(II) complexes bridged by 8-hydroxyquinoline. *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 4008-4016.
112. (a) Chakraborty, A.; Yarnell, J. E.; Sommer, R. D.; Roy, S.; Castellano, F. N. Excited-State Processes of Cyclometalated Platinum(II) Charge-Transfer Dimers Bridged by Hydroxypyridines. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 1298-1310. (b) Leshchev, D.; Valentine, A. J. S.; Kim, P.; Mills, A. W.; Roy, S.; Chakraborty, A.; Biasin, E.; Haldrup, K.; Hsu, D. J.; Kirschner, M. S.; Rimmerman, D.; Chollet, M.; Glowonia, J. M.; van Driel, T. B.; Castellano, F. N.; Li, X.; Chen, L. X. Revealing Excited-State Trajectories on Potential Energy Surfaces with Atomic Resolution in Real Time. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202304615.
113. (a) Chakraborty, A.; Deaton, J. C.; Haefele, A.; Castellano, F. N. Charge-Transfer and Ligand-Localized Photophysics in Luminescent Cyclometalated Pyrazolate-Bridged

- Dinuclear Platinum(II) Complexes. *Organometallics* **2013**, *32*, 3819-3829. (b) McCusker, C. E.; Chakraborty, A.; Castellano, F. N. Excited State Equilibrium Induced Lifetime Extension in a Dinuclear Platinum(II) complex. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 10391-10399. (c) Zhou, C.; Tian, Y.; Yuan, Z.; Han, M.; Wang, J.; Zhu, L.; Tameh, M. S.; Huang, C.; Ma, B. Precise Design of Phosphorescent Molecular Butterflies with Tunable Photoinduced Structural Change and dual Emission. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 9591-9595. (d) Brown-Xu, S. E.; Kelley, M. S. J.; Fransted, K. A.; Chakraborty, A.; Schatz, G. C.; Castellano, F. N.; Chen, L. X. Tunable Excited-State Properties and Dynamics as a Function of Pt-Pt Distance in Pyrazolate-Bridged Pt(II) Dimers. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 543-550. (e) Kim, P.; Kelley, M. S.; Chakraborty, A.; Wong, N. L.; Van Duyne, R. P.; Schatz, G. C.; Castellano, F. N.; Chen, L. X. Coherent Vibrational Wavepacket Dynamics in Platinum(II) Dimers and Their Implications. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 14195-14204. (f) Weingartz, N. P.; Mara, M. W.; Roy, S.; Hong, J.; Chakraborty, A.; Brown-Xu, S. E.; Phelan, B. T.; Castellano, F. N.; Chen, L. X. Excited-State Bond Contraction and Charge Migration in a Platinum Dimer Complex Characterized by X-ray and Optical Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 8891-8898. (g) Kim, T. W.; Kim, P.; Mills, A. W.; Chakraborty, A.; Kromer, S.; Valentine, A. J. S.; Castellano, F. N.; Li, X.; Chen, L. X. Ligand-Structure-Dependent Coherent Vibrational Wavepacket Dynamics in Pyrazolate-Bridged Pt(II) Dimers. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 11487-11497. (h) Gómez de Segura, D.; Corral-Zorzano, A.; Alcolea, E.; Moreno, M. T.; Lalinde, E. Phenylbenzothiazole-Based Platinum(II) and Diplatinum(II) and (III) Complexes with Pyrazolate Groups: Optical Properties and Photocatalysis. *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 1589-1606.
114. Zhang, H.; Liu, C.; Zhang, J.; Du, C.-X.; Zhang, B. Highly Emissive Platinum(II) Complexes Bearing Bulky Phenyltriazolate Ligands: Synthesis, Structure, and Photophysics. *Organometallics* **2022**, *41*, 1381-1390.
115. Lalinde, E.; Moreno, M. T.; Ruiz, S.; Sánchez, S. Synthesis, Structural, and Photophysical Studies of Phenylquinoline and Phenylquinolinyl Alkynyl Based Pt(II) Complexes. *Organometallics* **2014**, *33*, 3078-3090.
116. (a) Pinter, P.; Soellner, J.; Strassner, T. Photophysical Properties of Phosphorescent Mono- and Bimetallic Platinum(II) Complexes with C[∧]C* Cyclometalating NHC Ligands. *Organometallics* **2021**, *40*, 557-563. (b) Sicilia, V.; Arnal, L.; Escudero, D.;

- Fuertes, S.; Martin, A. Chameleonic Photo- and Mechanoluminescence in Pyrazolate-Bridged NHC Cyclometalated Platinum Complexes. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 12274-12284. (c) Arnal, L.; Escudero, D.; Fuertes, S.; Martin, A.; Sicilia, S. High-Valent Pyrazolate-Bridged Platinum Complexes: A Joint Experimental and Theoretical Study. *Inorg. Chem.* **2022**, *16*, 12559-12569.
117. (a) Pinter, P.; Soellner, J.; Strassner, T. Metallophilic Interactions in Bimetallic Cyclometalated Platinum(II) N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 3104-3107. (b) Xue, M.; Lam, T.-L.; Cheng, G.; Liu, W.; Low, K.-H.; Du, L.; Xu, S.; Hung, F.-F.; Phillips, D. L.; Che, C.-M. Exceedingly Stable Luminescent Dinuclear Pt(II) Complexes with Ditopic Formamidinate Bridging Ligands for High-Performance Red and Deep-Red OLEDs with LT₉₇ up to 2446 h at 1000 cd m⁻². *Adv. Opt. Mater.* **2022**, *10*, 2200741. (c) Stipurin, S.; Strassner, T. Phosphorescent Bimetallic C[^]C* Platinum(II) Complexes with Bridging Substituted Diphenylformamidinates. *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202202227.
118. Park, H. J.; Boelke, C. L.; Cheong, P. H.-Y.; Hwang, D.-H. Dinuclear Pt(II) Complexes with Red and NIR Emission Governed by Ligand Control of the Intramolecular Pt-Pt Distance. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 5178-5183.
119. (a) Bailey, J. A.; Gray, H. B. A μ-Pyrazolyl Terpyridineplatinum(II) Dimer. *Acta Cryst.* **1992**, *C48*, 1420-1422. (b) Tzeng, B.-C.; Fu, W.-F.; Che, C.-M.; Chao, H.-Y.; Cheung, K.-K.; Peng, S.-M. Structures and photoluminescence of dinuclear platinum(II) and palladium(II) complexes with bridging thiolates and 2,2'-bipyridine or 2,2':6',2''-terpyridine ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1017-1023. (c) Lowe, G.; Ross, S. A.; Probert, M.; Cowley, A. The X-ray crystal structure of N,S-bis[(4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine) platinum(II)]-2-mercaptoimidazole tris-hexafluorophosphate and tris[(2,2':6',2''-terpyridine)platinum(II)]sulfonium tetra-perchlorate. *Chem. Commun.* **2001**, 1288-1289. (d) Wang, K.-W.; Chen, J.-L.; Cheng, Y.-M.; Chung, M.-W.; Hsieh, C.-C.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T.; Chen, K.; Chi, Y. Mono- versus Dinuclear Pt(II) 6-(5-Trifluoromethyl-Pyrazol-3-yl)-2,2'-Bipyridine Complexes: Synthesis, Characterization, and Remarkable Difference in Luminescent Properties. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1372-1383. (e) Zhang, H.-X.; Kato, M.; Sasaki, Y.; Ohba, T.; Ito, H.; Kobayashi, A.; Chang, H.-C.; Uosaki, K. Terpyridine platinum(II) complexes containing triazine di- or tri-thiolate bridges: structures, luminescence, electrochemistry, and aggregation. *Dalton*

Trans. **2012**, *41*, 11497-11506. (f) Leung, S. Y.-L.; Tam, A. Y.-Y.; Tao, C.-H.; Chow, H. S.; Yam, V. W.-W. Single-Turn Helix-Coil Strands Stabilized by Metal···Metal and π - π Interactions of the Alkynylplatinum(II) Terpyridyl Moieties in *meta*-Phenylene Ethynylene Foldamers. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1047-1056. (g) Zhang, R.; Zhang, Z.; Liang, Z.; Han, Y.; Ai, X.; Cao, R. Syntheses and Structural Characterizations of Mononuclear and Dinuclear Platinum(II) Terpyridyl Acetylide Complexes. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 5436-5443.

120. (a) Sun, R. W.-Y.; Chow, A. L.-F.; Li, X.-H.; Yan, J. J.; Chui, S. S.-Y.; Che, C.-M. Luminescent cyclometalated platinum(II) complexes containing *N*-heterocyclic carbene ligands with potent *in vitro* and *in vivo* anti-cancer properties accumulate in cytoplasmic structures of cancer cells. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 728-736. (b) Zhang, X.-P.; Wang, L.-L.; Qi, X.-W.; Zhang, D.-S.; Yang, Q.-Y.; Shi, Z.-F.; Lin, Q.; Wu, T. Pt···Pt interaction triggered tuning of circularly polarized luminescence activity in chiral dinuclear platinum(II) complexes. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 10179-10186. (c) Ho, Y.-M.; Au, N.-P. B.; Wong, K.-L.; Chan, C. T.-L.; Kwok, W.-M.; Law, G.-L.; Tang, K.-K.; Wong, W.-Y.; Ma, C.-H. E.; Lam, M. H.-W. A lysosome-specific two-photon phosphorescent binuclear cyclometalated platinum(II) probe for *in vivo* imaging of live neurons. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4161-4163. (d) Wang, G.-X.; Feng, K.; Crossley, M. J.; Xing, L.-B.; Xiao, H.-Y.; Li, W.; Tung, C.-H.; Wu, L.-Z. Conformation-Controlled Diplatinum(II)-Ferrocene Dyads to Achieve Long-Lived Charge-Separated States. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 11962-11966.

121. (a) Lai, S.-W.; Lam, H.-W.; Lu, W.; Cheung, K.-K.; Che, C.-M. Observation of Low-Energy Metal-Metal-to-Ligand Charge Transfer Absorption and Emission: Electronic Spectroscopy of Cyclometalated Platinum(II) Complexes with Isocyanide Ligands. *Organometallics* **2002**, *21*, 226-234. (b) Wong, K. M.-C.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. Unprecedented formation of an acetamidate-bridged dinuclear platinum(II) terpyridyl complex-correlation of luminescence properties with the crystal forms and dimerization studies in solution. *Chem. Commun.* **2006**, 3441-3443.

122. (a) Bailey, J. A.; Miskowski, V. M.; Gray, H. B. Spectroscopic and Structural Properties of Binuclear Platinum-Terpyridine Complexes. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 369-370. (b) Bailey, J. A.; Miskowski, V. M.; Gray, H. B. A Diphenylformamidinate-Bridged Terpyridineplatinum(II) Dimer. *Acta Cryst.* **1993**, *C49*, 793-796. (c) Casas, J. M.;

Diosdado, B. E.; Forniés, J.; Martín, A.; Rueda, A. J.; Orpen, A. G. Synthesis of Binuclear Platinum Complexes Containing the Ligands 8-Naphthyridine, 2-Aminopyridine, and 7-Azaindolate. An Experimental Study of the Steric Hindrance of the Bulky Pentafluorophenyl Ligands in the Synthesis of Binuclear Complexes. *Inorg. Chem.* **2008**, *19*, 8767-8775. (d) Ruiz, J.; Rodríguez, V.; de Haro, C.; Espinosa, A.; Pérez, J.; Janiak, C. New 7-azaindole palladium and platinum complexes: crystal structures and theoretical calculations. *In vitro* anticancer activity of the platinum compounds. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3290-3301.

123. La sustitución de $[\text{BF}_4]^-$ por $[\text{SbF}_6]^-$ fue necesaria para obtener cristales adecuados para el análisis por difracción de rayos X. La sal con $[\text{SbF}_6]^-$ como contranión se preparó de manera similar a la sal con $[\text{BF}_4]^-$, usando $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ en lugar de $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ como agente de deshalogenación.

124. Lorenzo-Aparicio, C.; García-Álvarez, P.; Cabeza, J. A.; Gómez-Gallego, M.; Sierra, M. A. Nucleobase Stacking Sustained by Pt-Pt Interactions. *ChemistryEurope* **2024**, *2*, 202300065 y las referencias incluidas en el mismo.

125. Lorenzo-Aparicio, C.; Moreno-Blázquez, S.; Oliván, M.; Esteruelas, M. A.; Gómez Gallego, M.; García-Álvarez, P.; Cabeza, J. A.; Sierra, M. A. Synthesis, Structure, and Photophysical Properties of Platinum(II) (*N,C,N'*) Pincer Complexes Derived from Purine Nucleobases. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 8232-8248.

126. Yang, X.; Guo, H.; Xu, X.; Sun, Y.; Zhou, G.; Ma, W.; Wu, Z. Enhancing Molecular Aggregations by Intermolecular Hydrogen Bonds to Develop Phosphorescent Emitters for High-Performance Near-Infrared OLEDs. *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1801930.

127. Imai, Y. N.; Inoue, Y.; Nakanishi, I.; Kitaura, K. $\text{Cl}-\pi$ interactions in protein-ligand complexes. *Protein Sci.* **2008**, *17*, 1129-1137.

128. Hartshorn, C. M.; Steel, P. J. Synthesis and crystal structures of silver(I) and palladium(II) complexes of new bis(2-pyridyloxy)benzenes and methylene extended analogues. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3927-3933.

129. (a) Indolo[2,3-b]indol se preparó por ciclación reductiva de 3-(2-nitrofenil)-1*H*-indol con PPh_3 : Ai, Q.; Chai, J.; Lou, W.; Liu, T.; Wang, D.; Deng, C.; Wang, C.; Li, G.; Liu, X.; Liu, Z.; Zhang, Q. Efficient and Stable Organic Light-Emitting Diodes

Employing Indolo[2,3-*b*]indole-Based Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. *Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 6127-6136. (b) 3-(2-nitrofenil)-1*H*-indol se preparó de acuerdo con el método previamente descrito. Agarwal, P. K.; Sawant, D.; Sharma, S.; Kundu, B. New Route to the Synthesis of the Isocryptolepine Alkaloid and Its Related Skeletons Using a Modified Pictet-Spengler Reaction. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 292-303.

130. Blessing, R. H. *Acta Crystallogr.* **1995**, *A51*, 33. SADABS: Area-detector absorption correction; Bruker- AXS, Madison, WI, 1996.

131. SHELXL-2016/6. Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112-122.

132. (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789. (b) Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. (c) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.

133. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

134. Gaussian 09, Revision D.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, Jr., J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; S43 Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg,

J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.

135. Andrea, D.; Häußermann, U. M.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. Energy adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123-141.

136. Ehlers, A. W.; Bohme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Hollwarth, A.; Jonas, V.; Kohler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. A set of f-polarization functions for pseudo-potential basis sets of the transition metals SC-Cu, Y-Ag and La-Au. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111-114.

137. (a) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257-2261. (b) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654-3665.

138. Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378-6396.

139. O'Boyle, N. M.; Tenderholt, A. L.; Langner, K. M. cclib: A Library for Package-Independent Computational Chemistry Algorithms. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 839-845.

140. AIMAll (Version 19.10.12), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, **2019**.

141. Morse, P. M.; Spencer, M. D.; Wilson, S. R.; Girolami, G. S. A Static Agostic α -CH \cdots M Interaction Observable by NMR Spectroscopy: Synthesis of the Chromium(II) Alkyl $[\text{Cr}_2(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_6]^{2-}$ and Its Conversion to the Unusual "Windowpane" Bis(metallacycle) Complex $[\text{Cr}\{\kappa^2\text{C},\text{C}'\text{-CH}_2\text{SiMe}_2\text{CH}_2\}_2]^{2-}$. *Organometallics* **1994**, *13*, 1646-1665.

ANEXO I

• Espectros de RMN

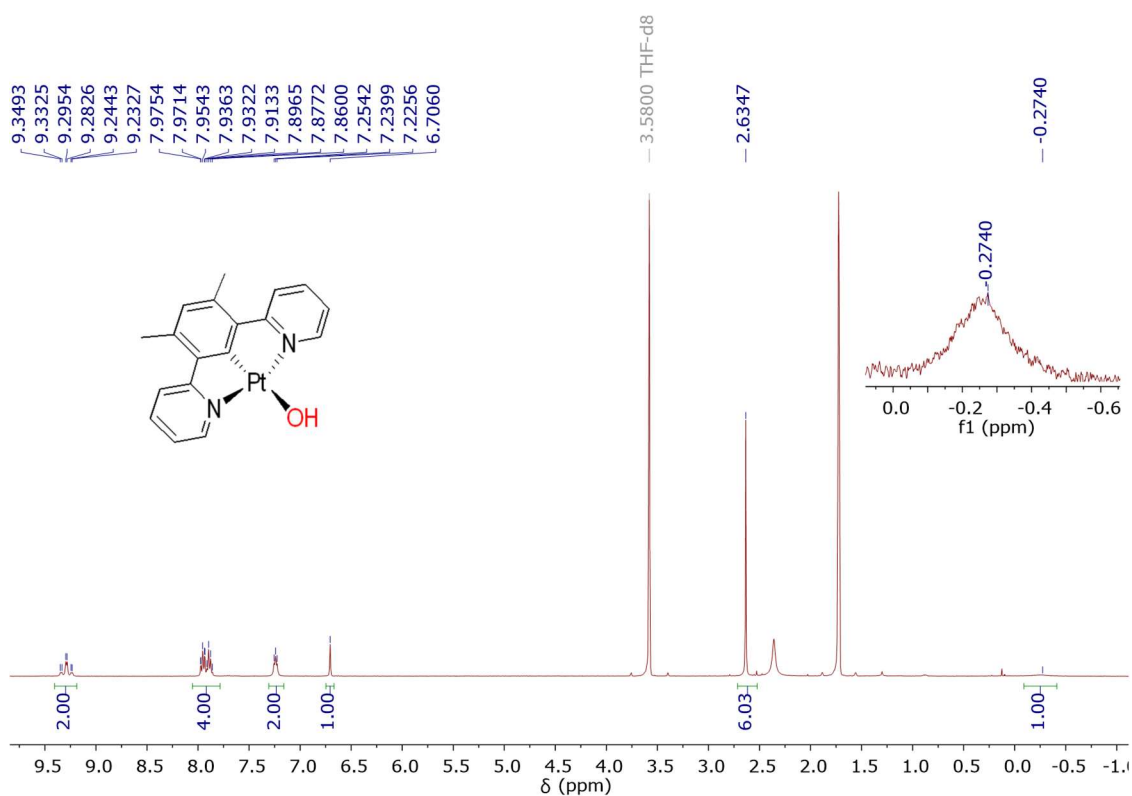


Figura AI.1. Espectro de RMN de ^1H (400.1 MHz, THF- d_8 , 338 K) del complejo 5.

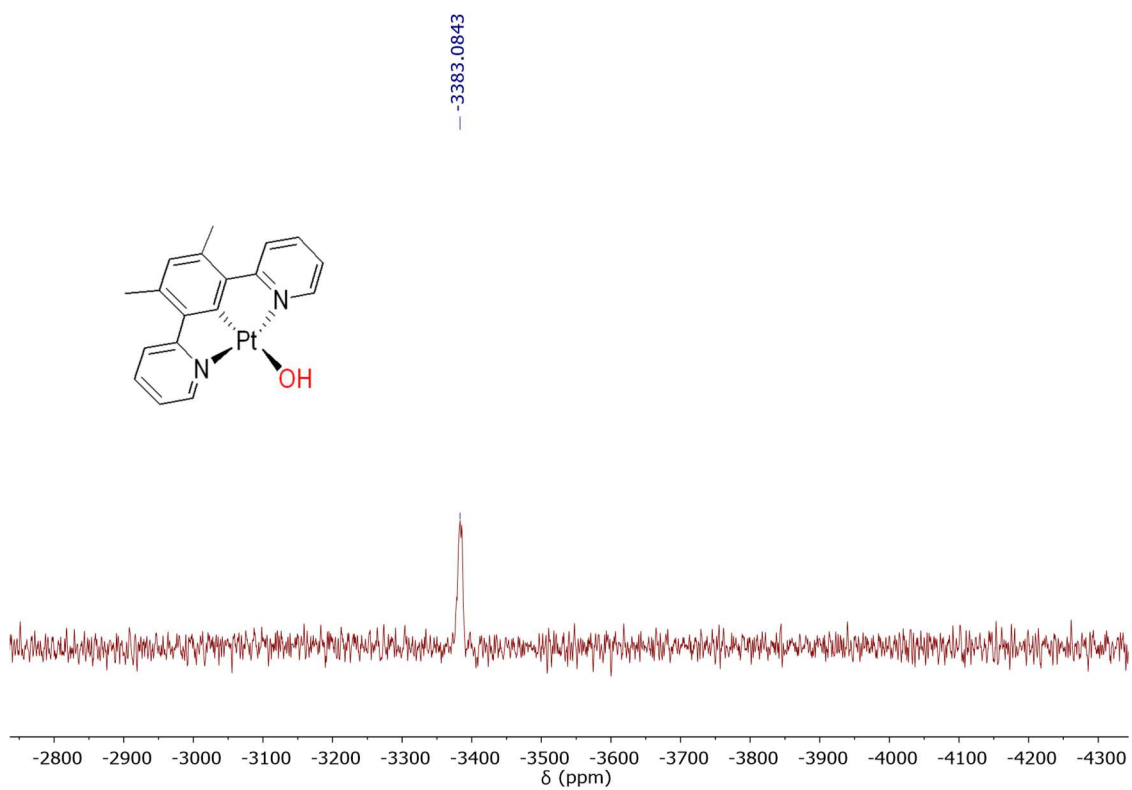


Figura AI.2. Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85.6 MHz, THF- d_8 , 298 K) del complejo 5.

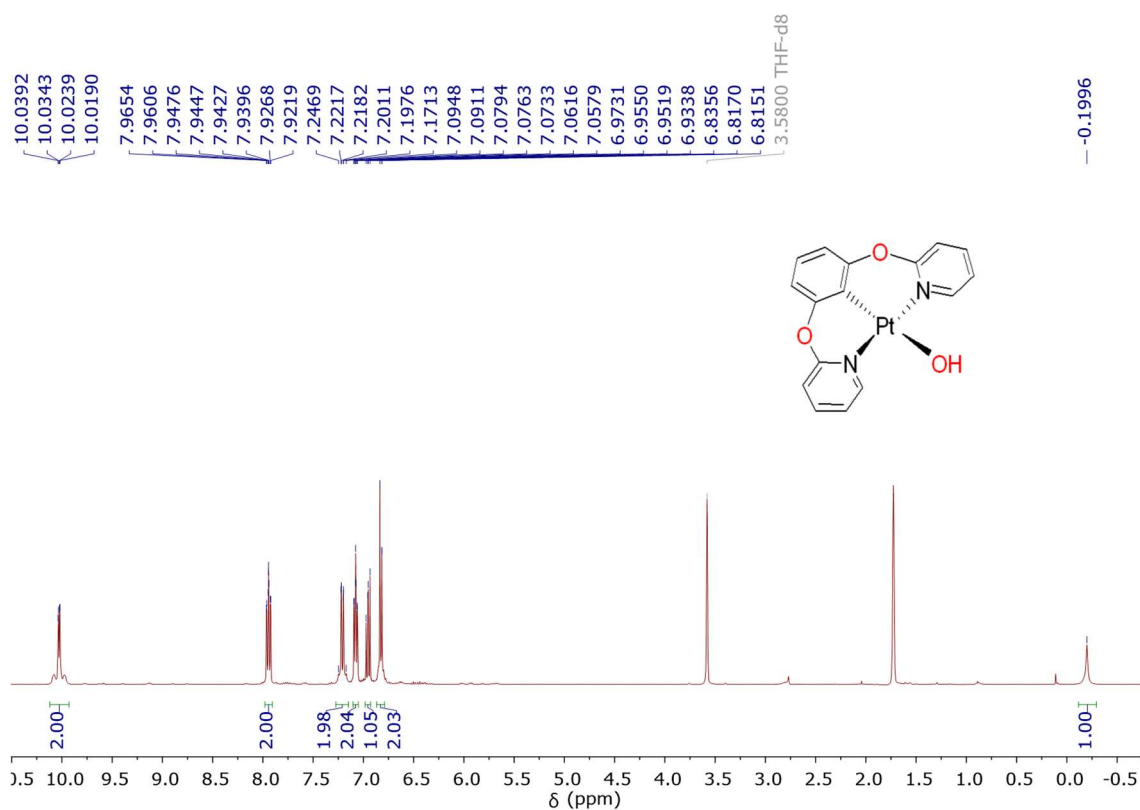


Figura AI.3. Espectro de RMN de ^1H (400.1 MHz, THF- d_8 , 298 K) del complejo 6.

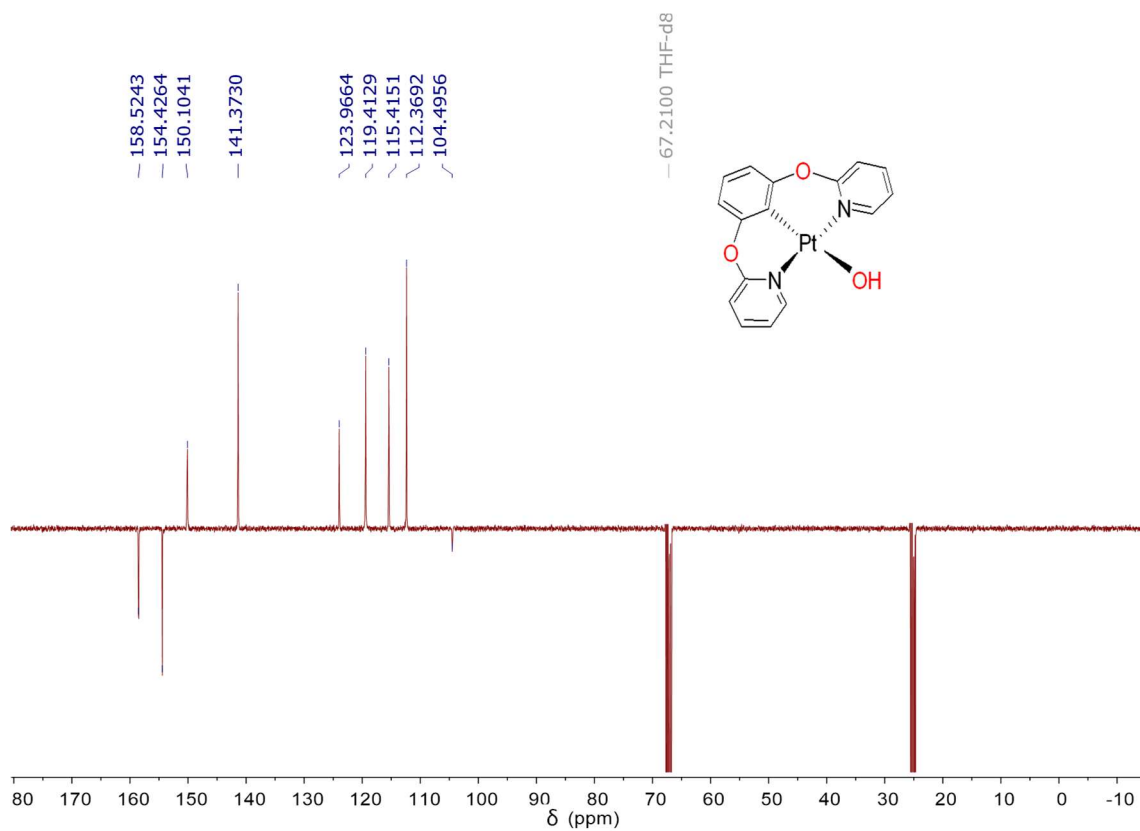


Figura AI.4. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (100.63 MHz, THF- d_8 , 223 K) del complejo 6.

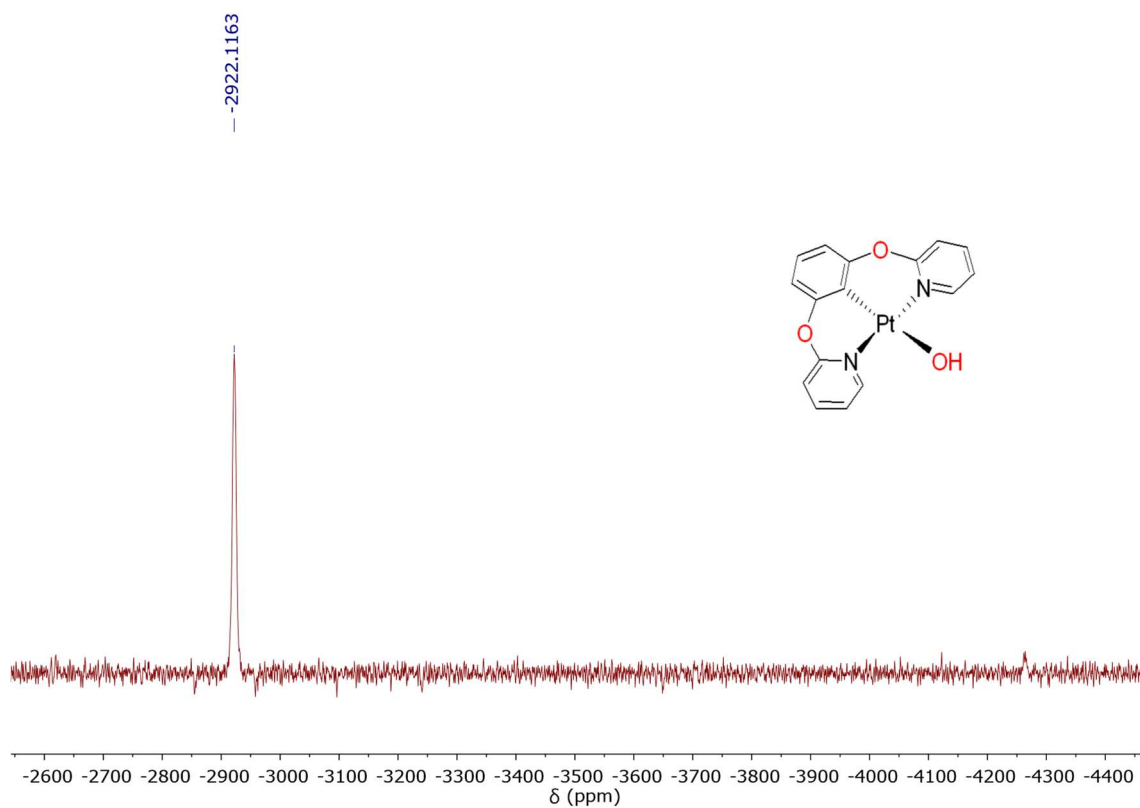


Figura AI.5. Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85.6 MHz, THF- d_8 , 223 K) del complejo 6.

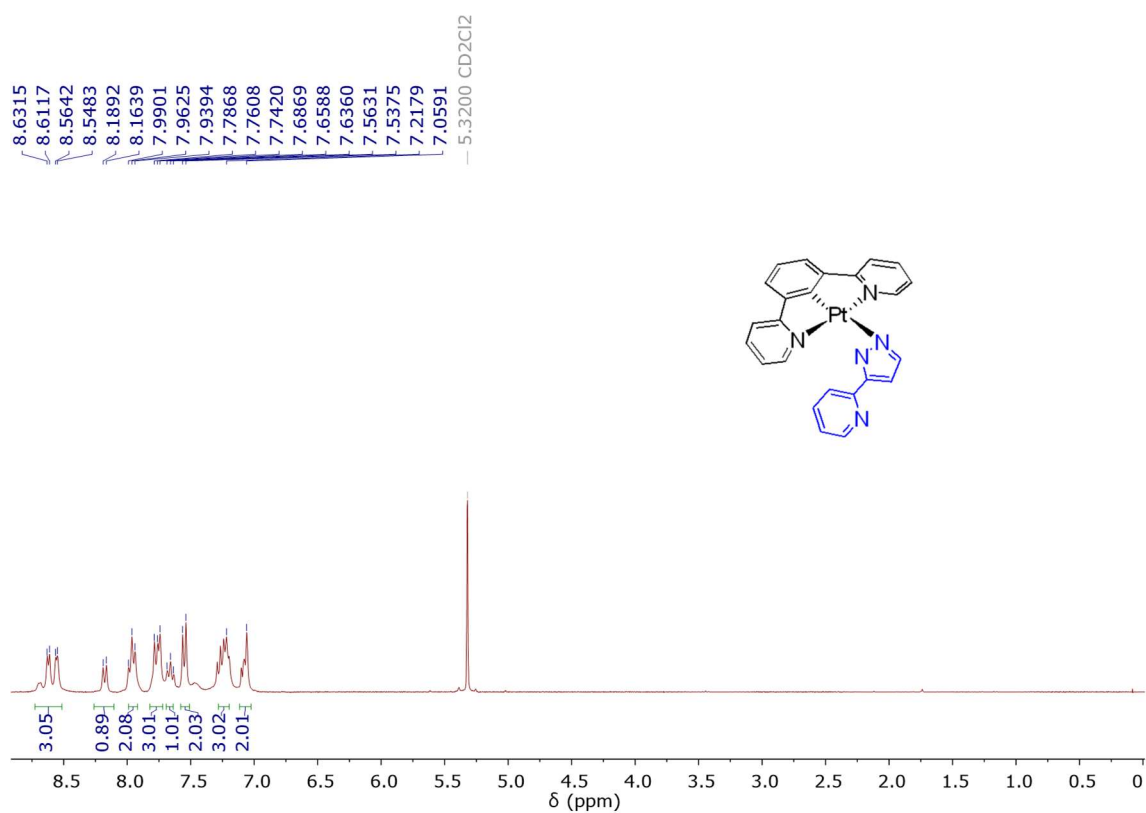


Figura AI.6. Espectro de RMN de ^1H (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 7.

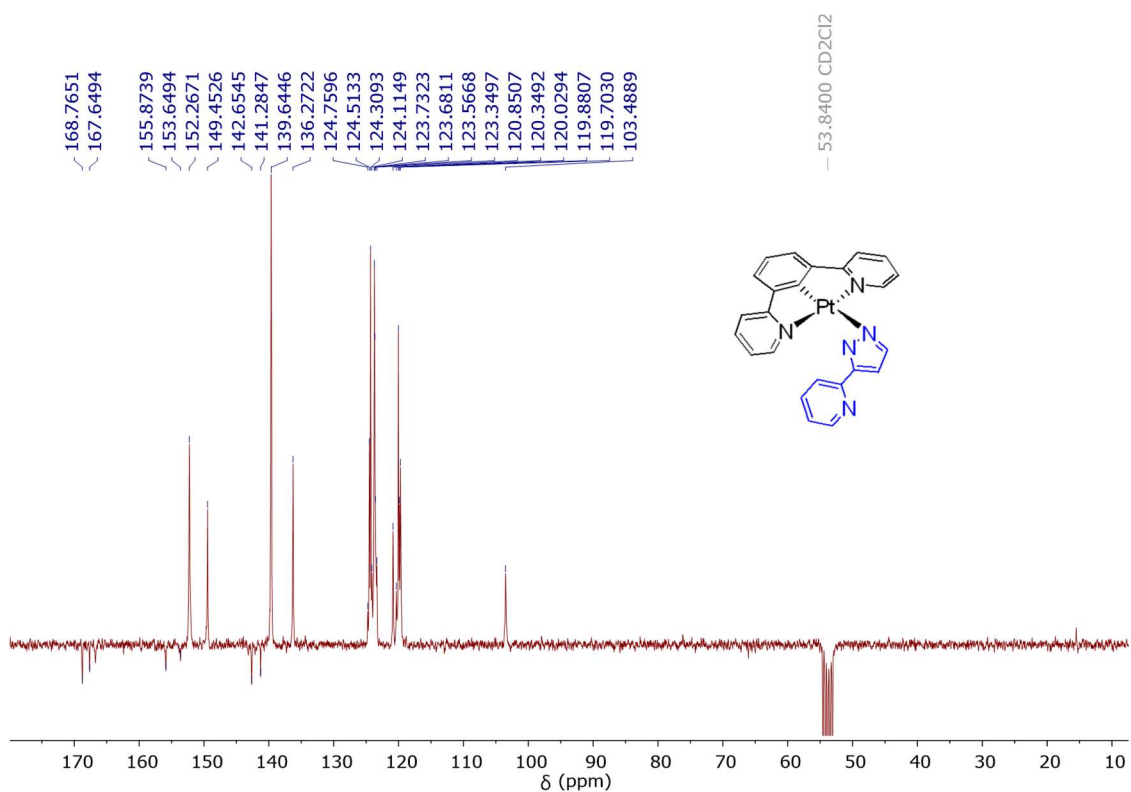


Figura AI.7. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 7.

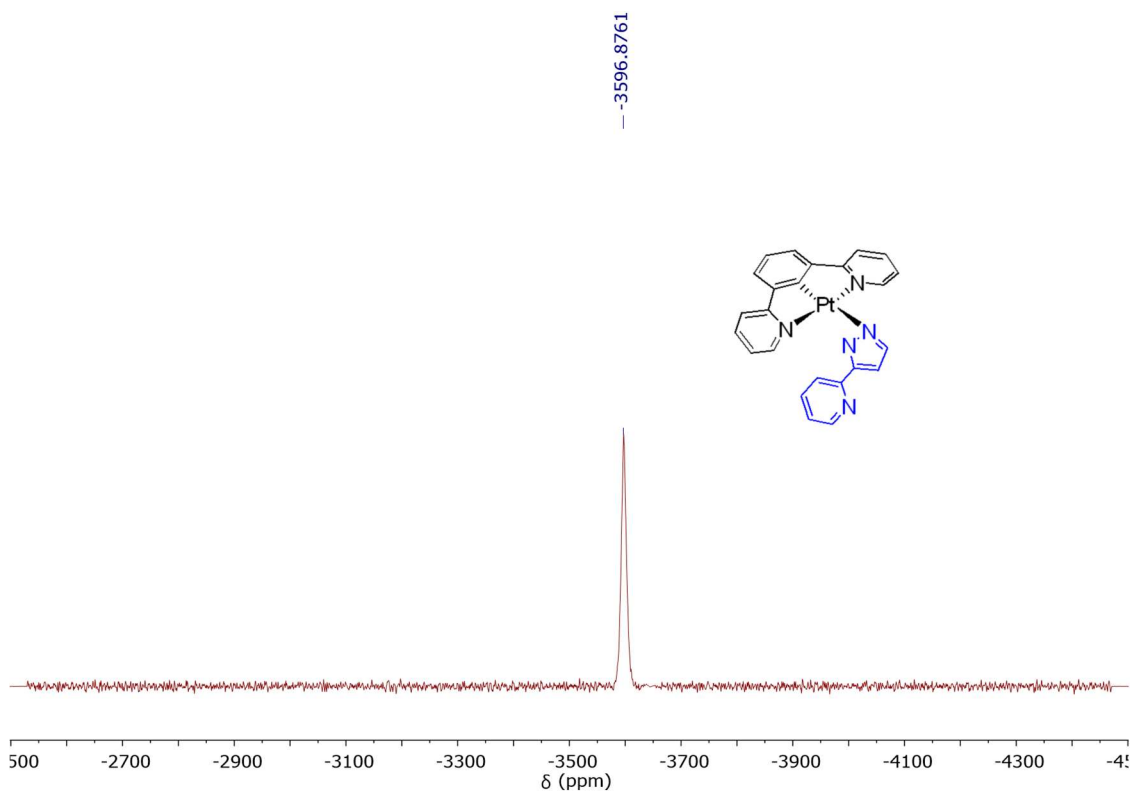


Figura AI.8. Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 7.

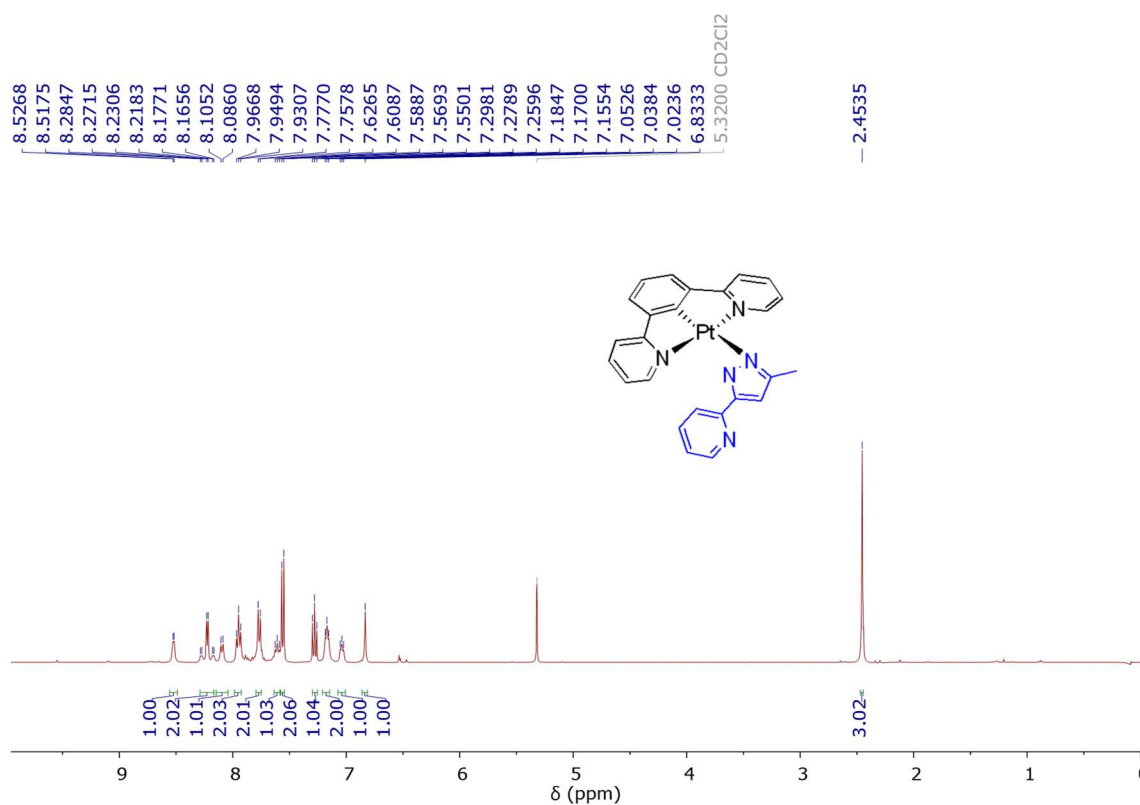


Figura AI.9. Espectro de RMN de ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 8.

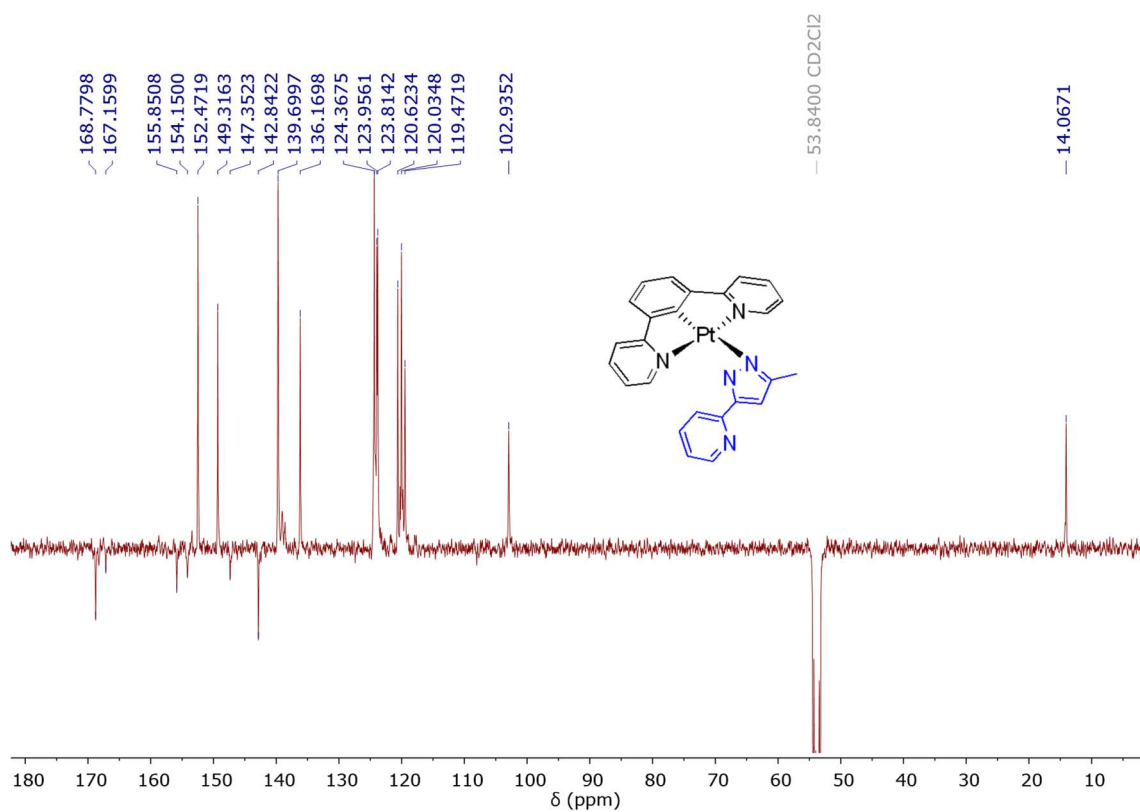


Figura AI.10. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 8.

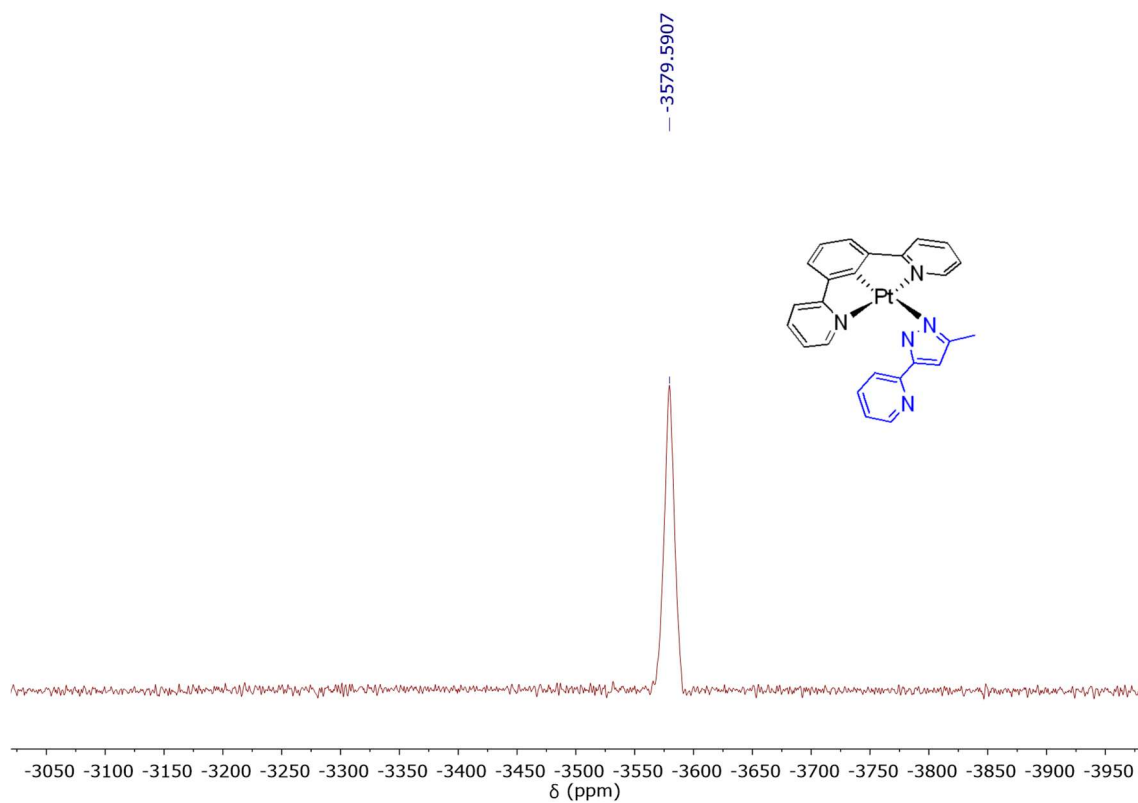


Figura AI.11. Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **8**.

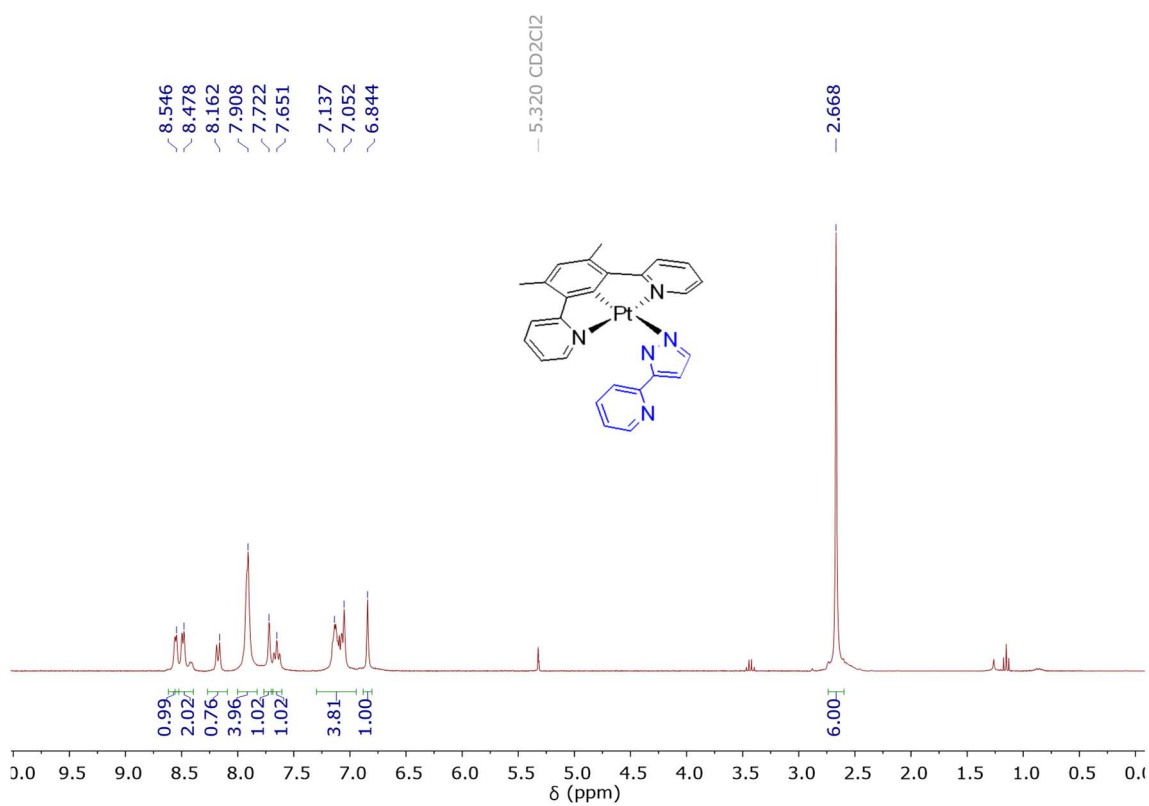


Figura AI.12. Espectro de RMN de ^1H (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **9**.

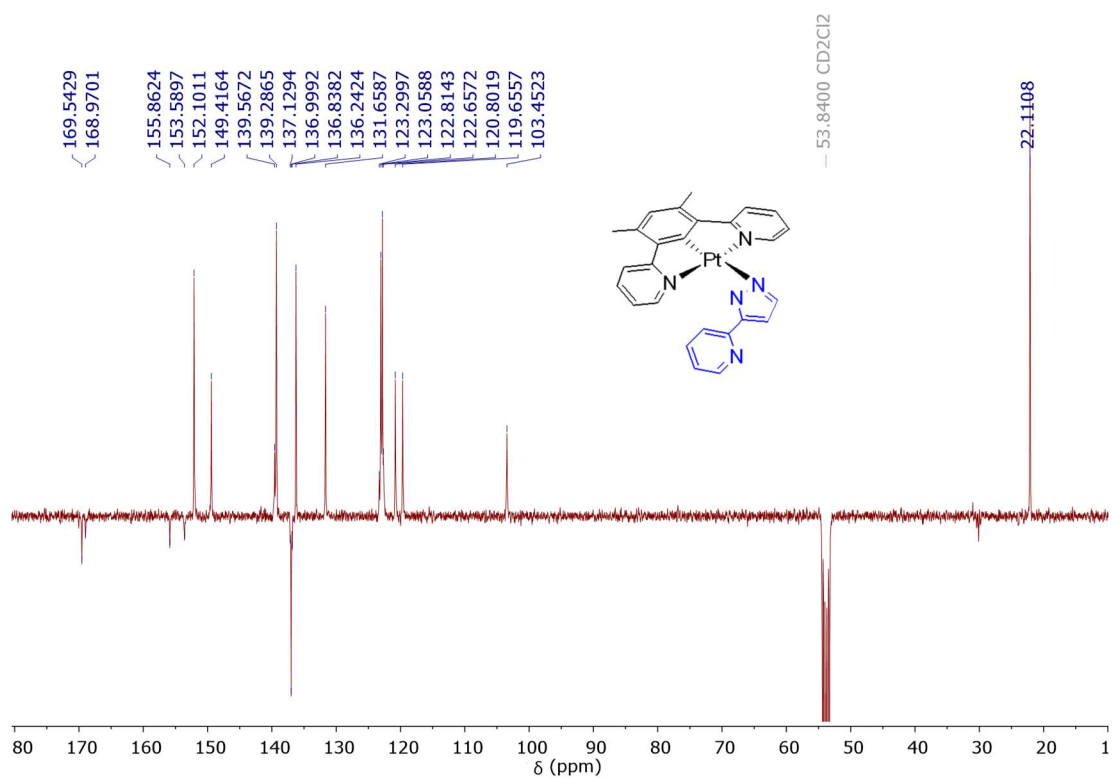


Figura AI.13. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (100.63 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) del complejo **9**.

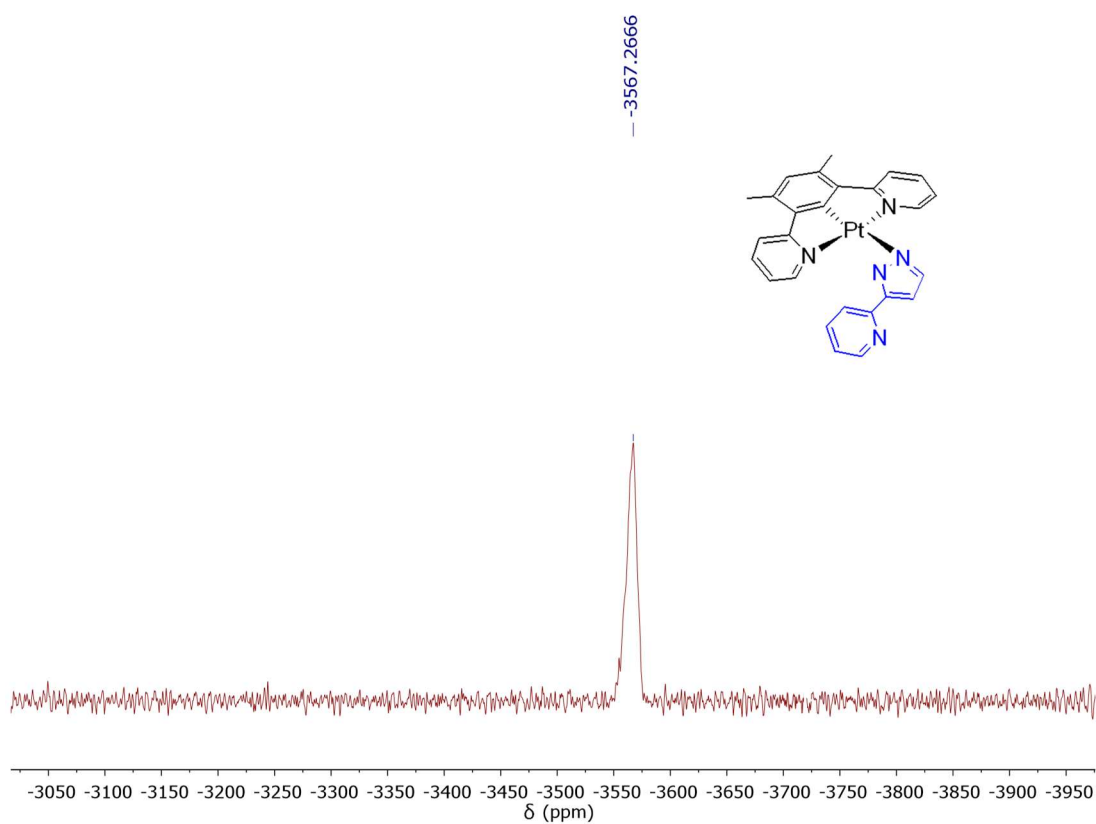


Figura AI.14. Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85.6 MHz, CD₂Cl₂, 298 K) del complejo **9**.

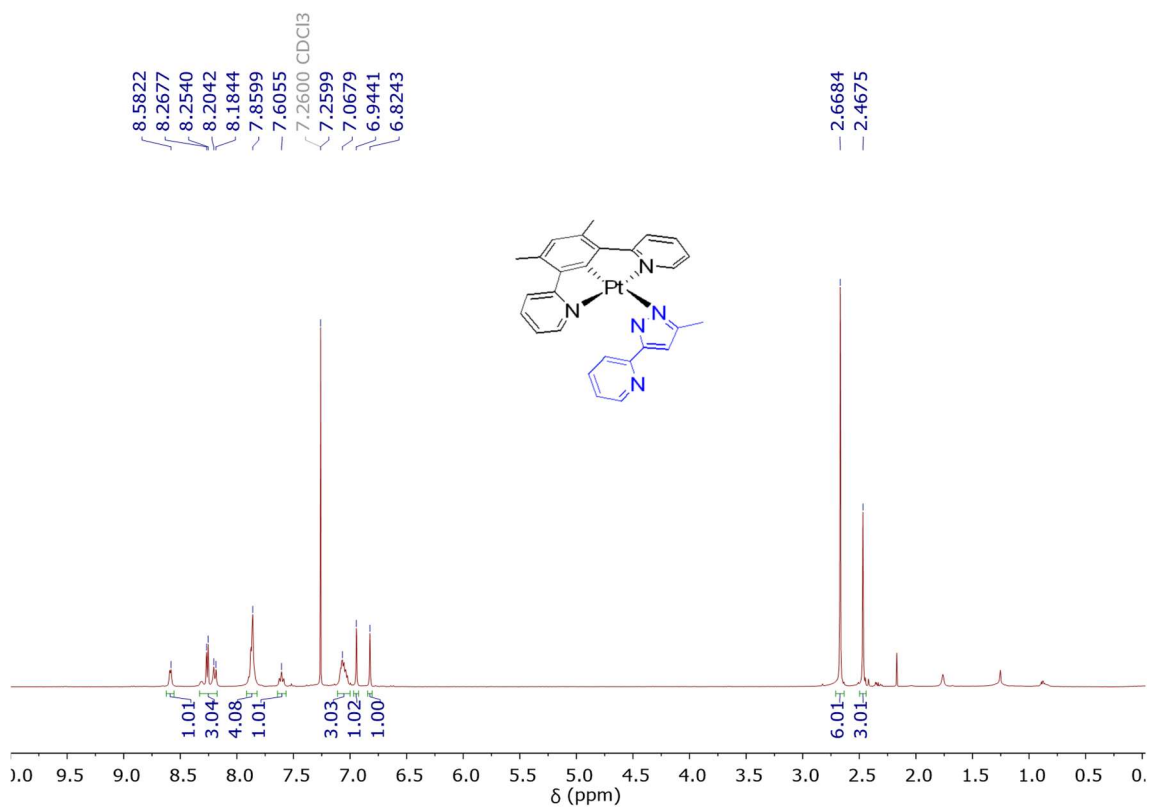


Figura AI.15. Espectro de RMN de ^1H (400.1 MHz, CDCl_3 , 298 K) del complejo 10.

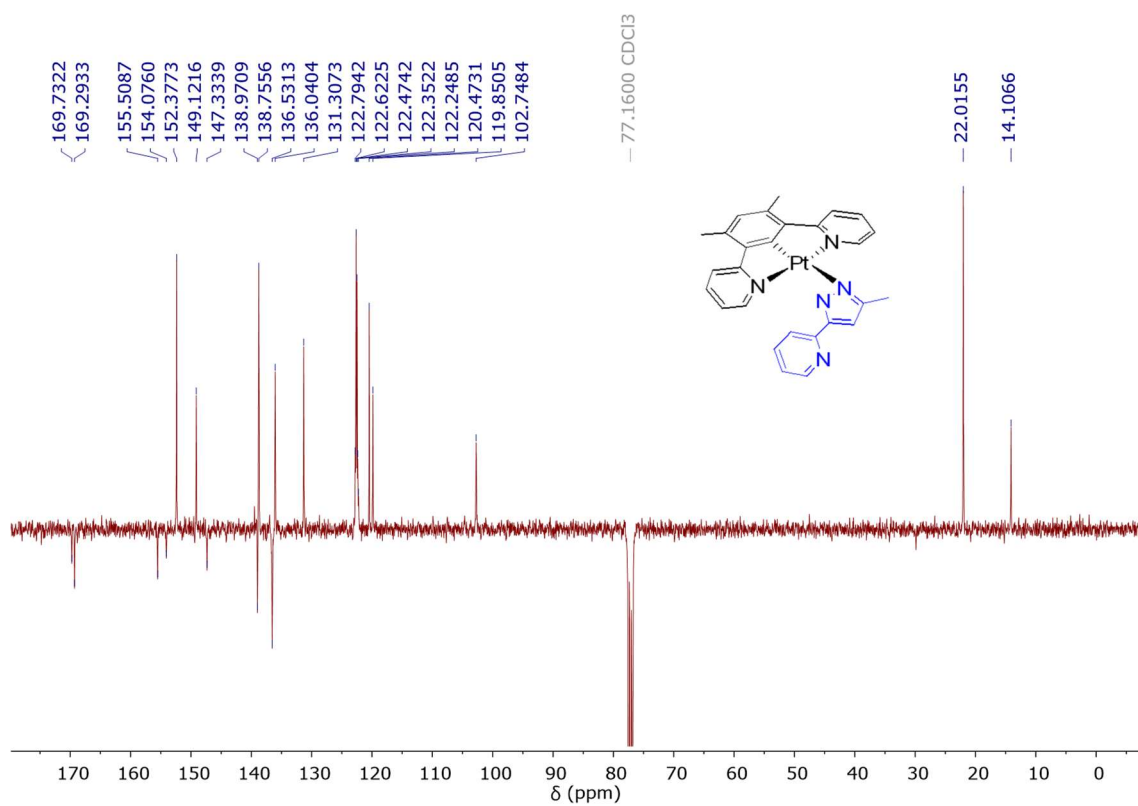


Figura AI.16. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (100.63 MHz, CDCl_3 , 298 K) del complejo 10.

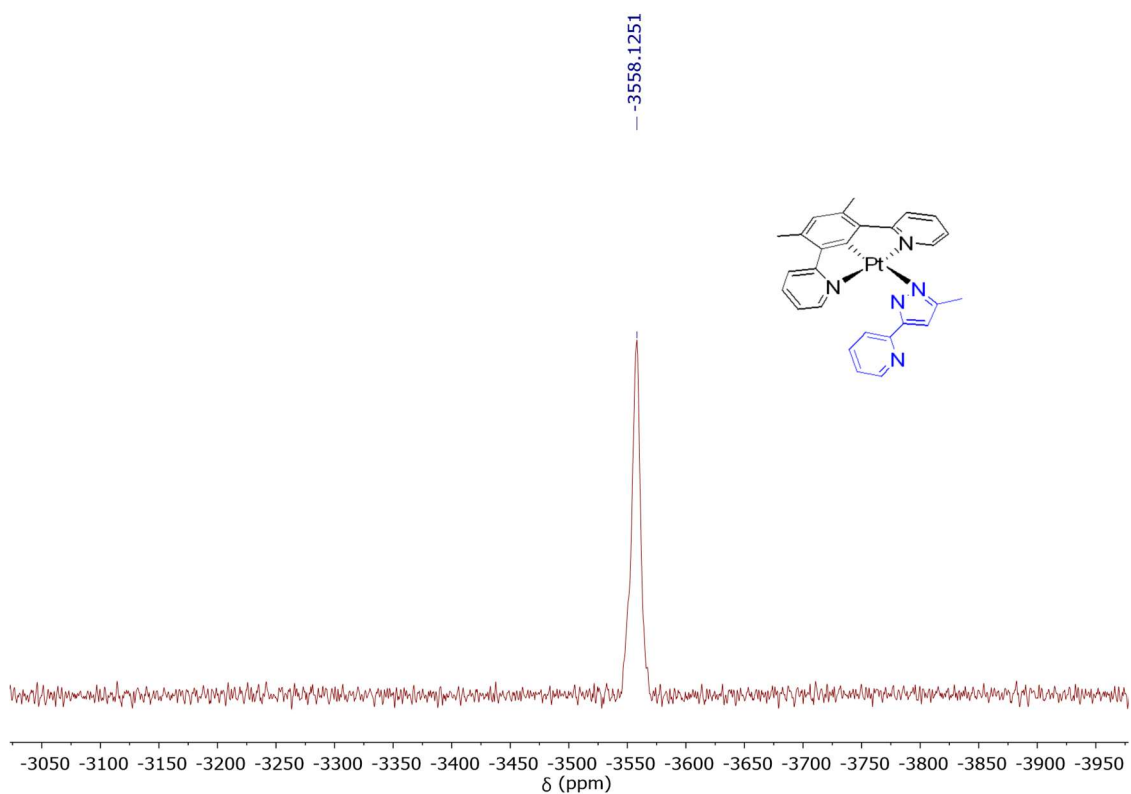


Figura AI.17. Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85.6 MHz, CDCl_3 , 298 K) del complejo **10**.

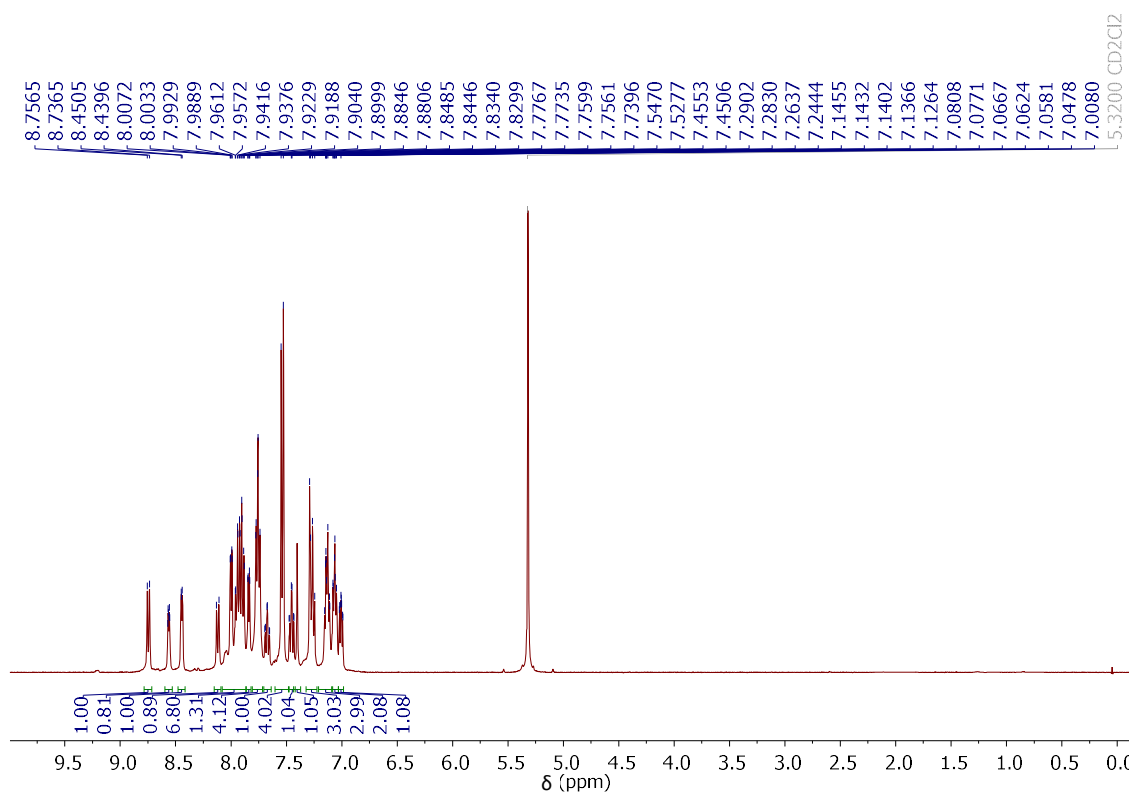


Figura AI.18. Espectro de RMN de ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K) de la mezcla isomérica de los complejos **11a** y **11b**.

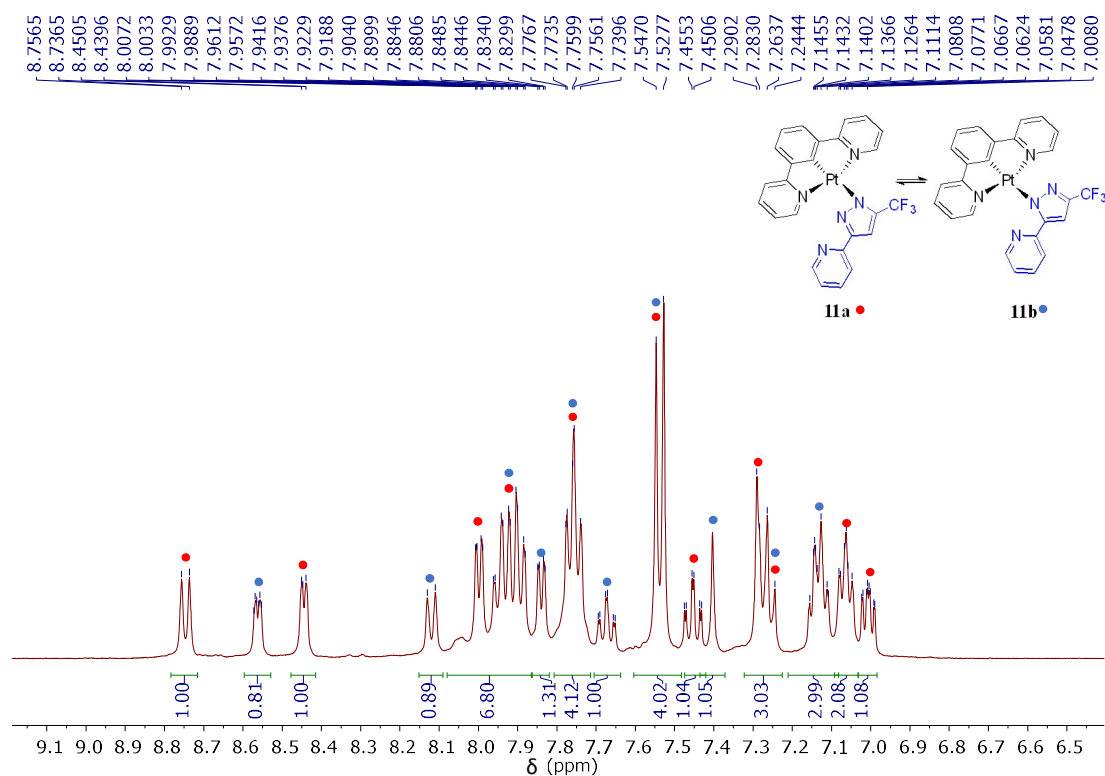


Figura AI.19. Región aromática del espectro de RMN de ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K) de la mezcla isomérica de los complejos **11a** y **11b**.

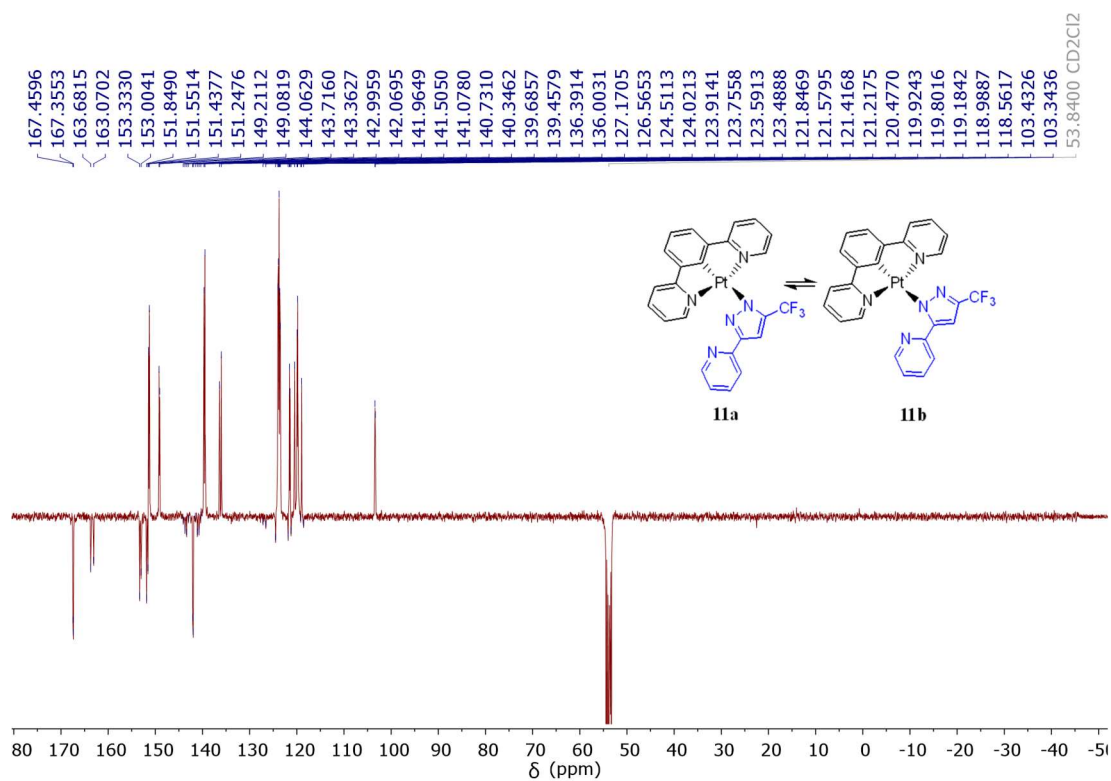


Figura AI.20. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K) de la mezcla isomérica de los complejos **11a** y **11b**.

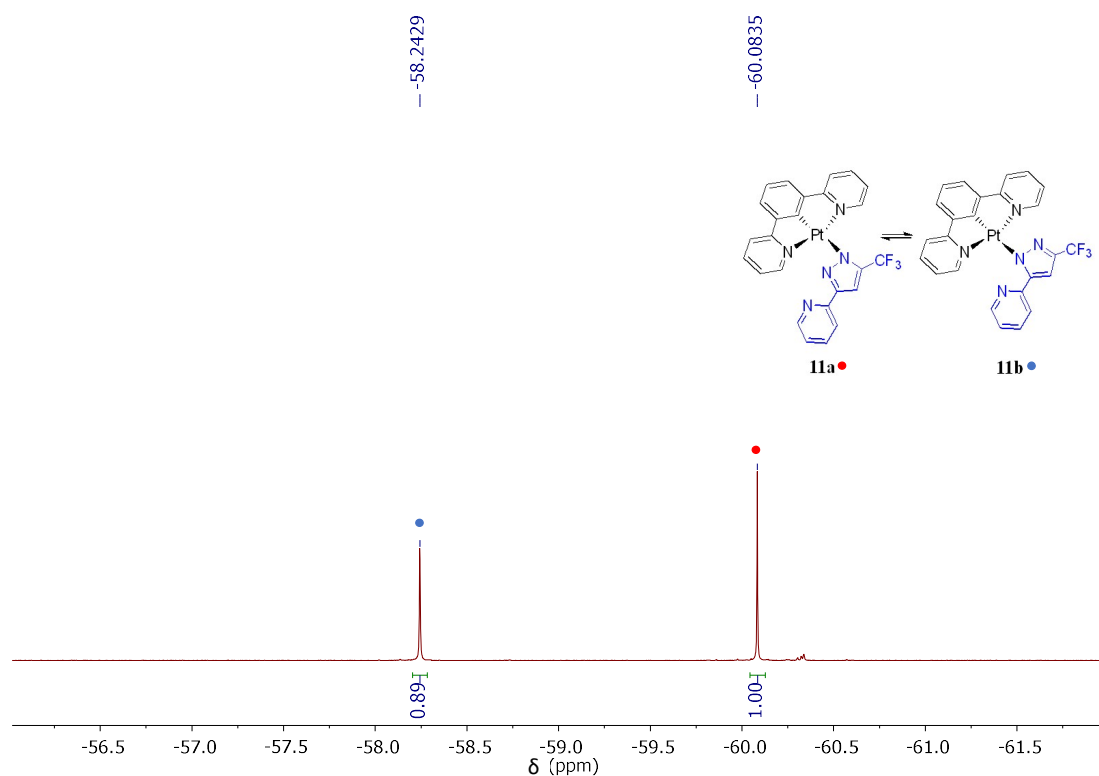


Figura AI.21. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282.40 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K) de la mezcla isomérica de los complejos **11a** y **11b**

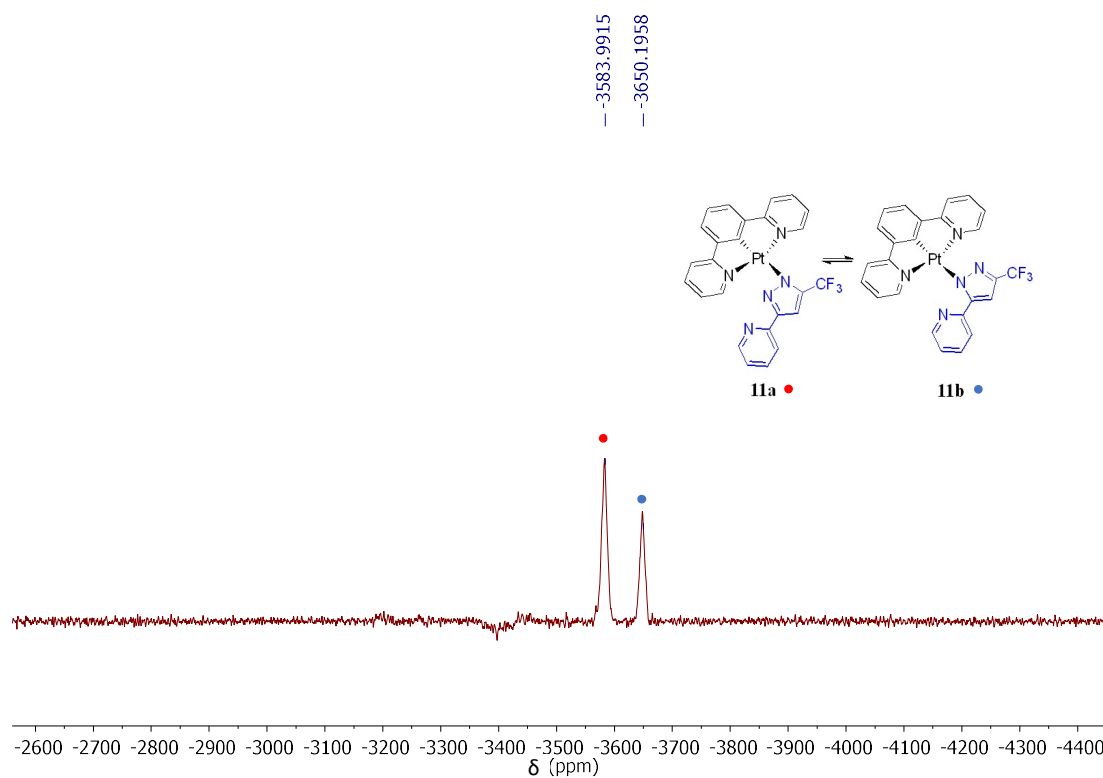


Figura AI.22. Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de la mezcla isomérica de los complejos **11a** y **11b**

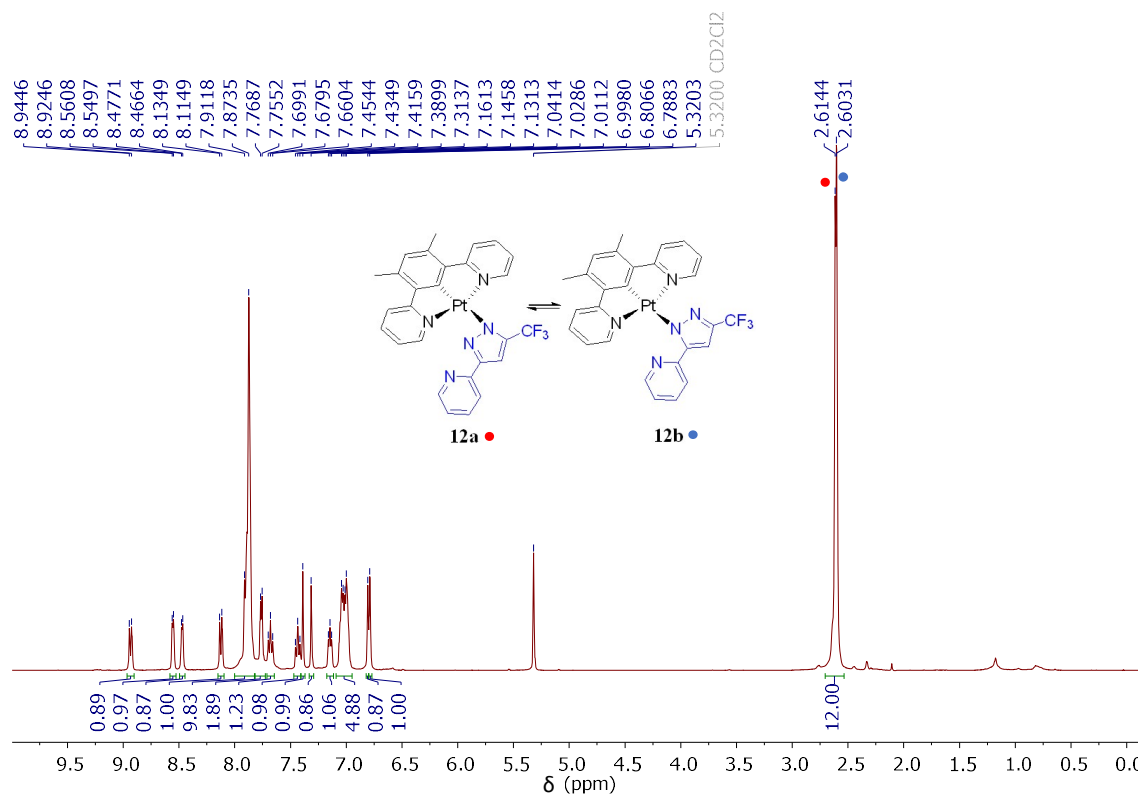


Figura AI.23. Espectro de RMN de ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de la mezcla isomérica de los complejos **12a** y **12b**.

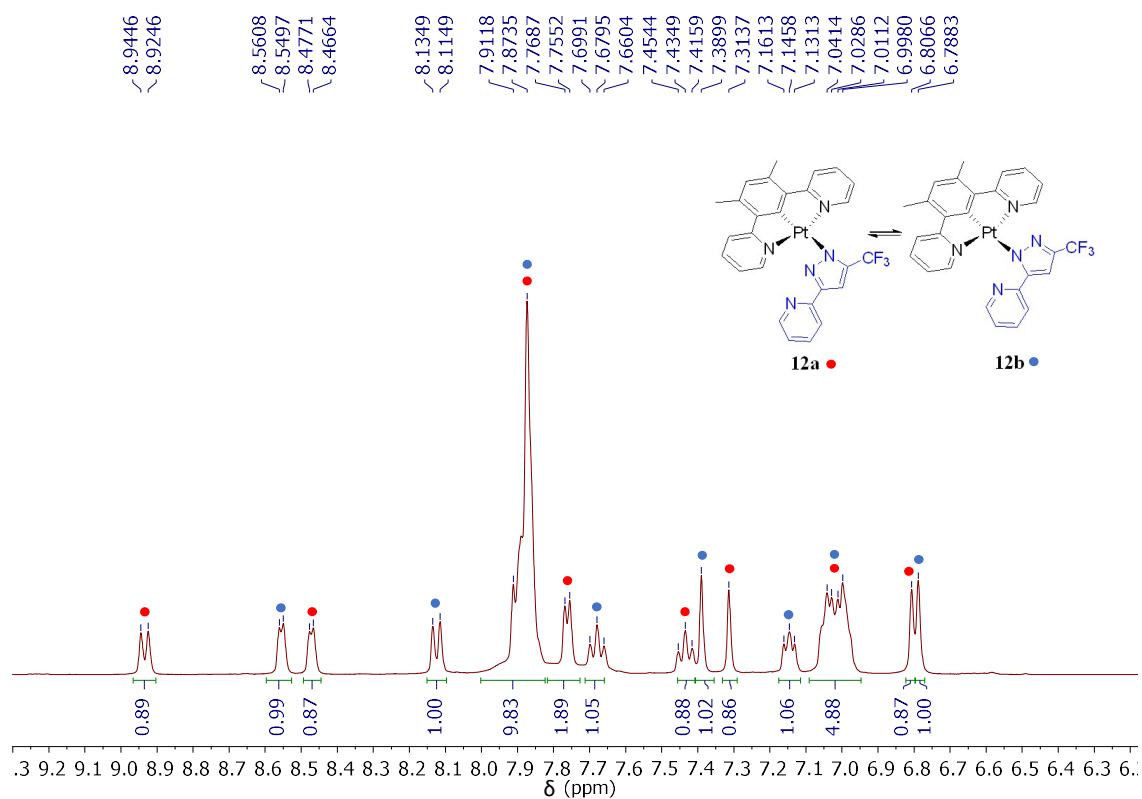


Figura AI.24. Región aromática del espectro de RMN de ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K) de la mezcla isomérica de los complejos **12a** y **12b**.

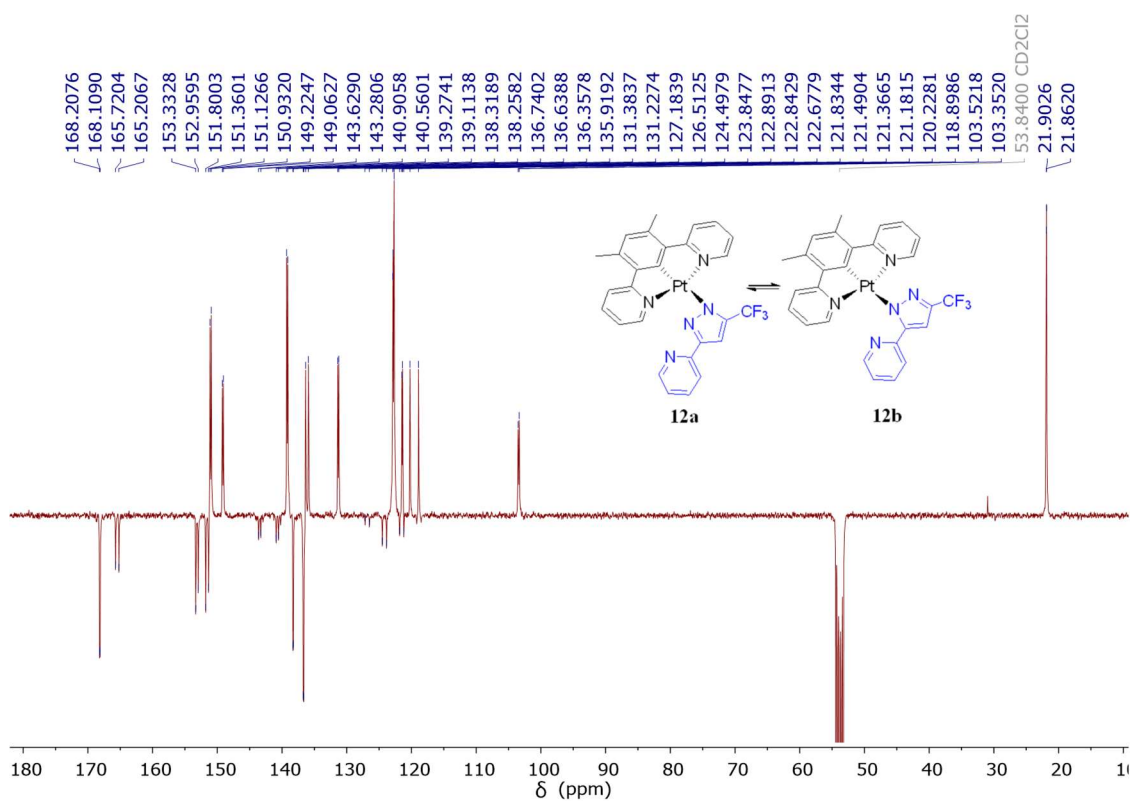


Figura AI.25. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K) de la mezcla isomérica de los complejos **12a** y **12b**.

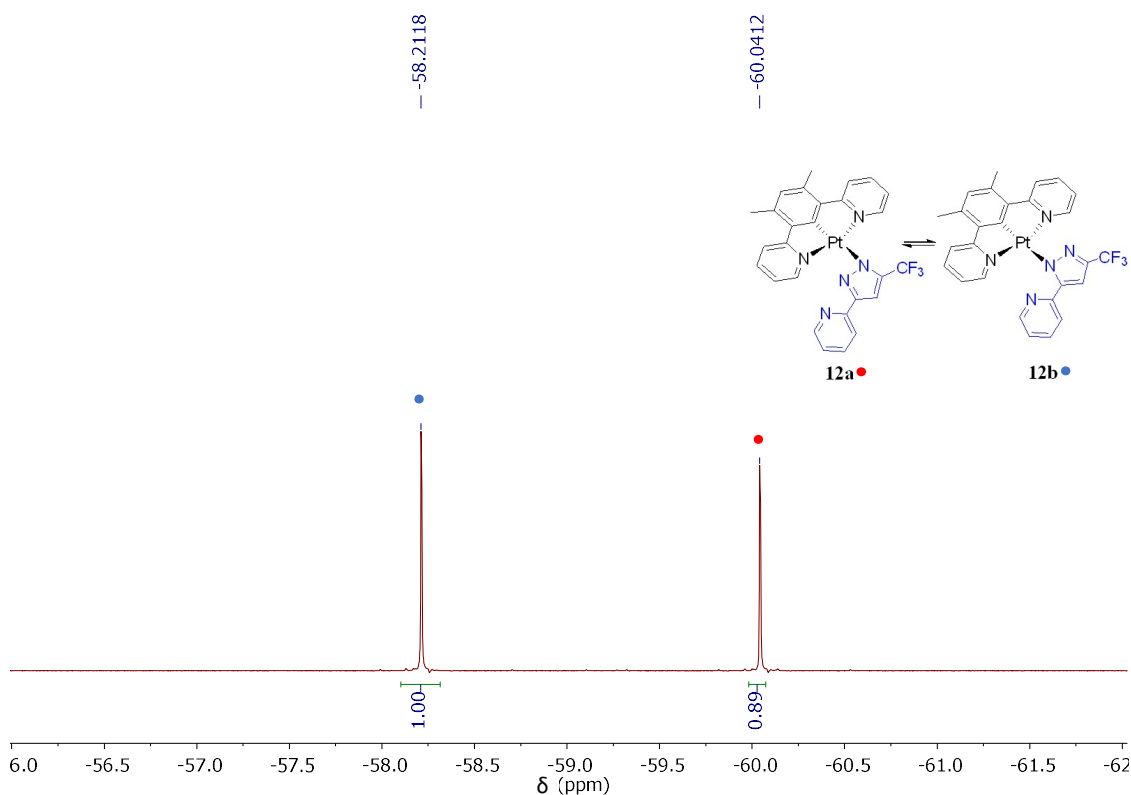


Figura AI.26. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282.40 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K) de la mezcla isomérica de los complejos **12a** y **12b**.

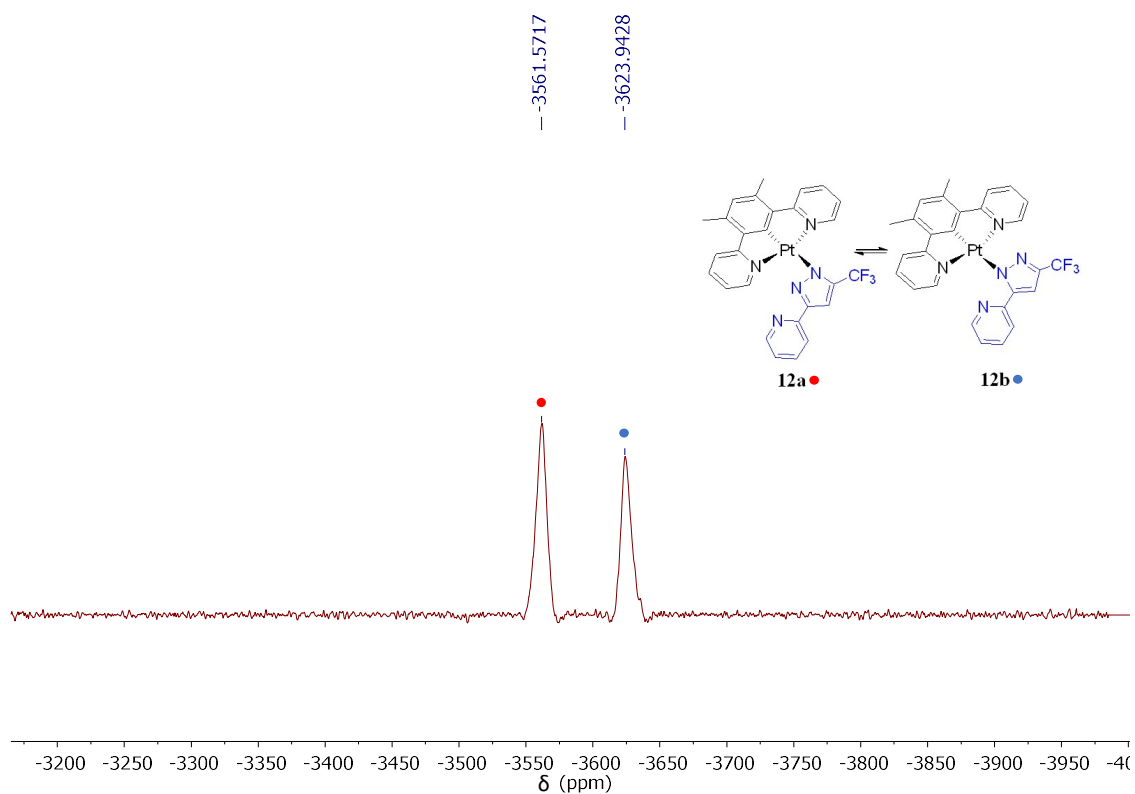


Figura AI.27. Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de la mezcla isomérica de los complejos **12a** y **12b**

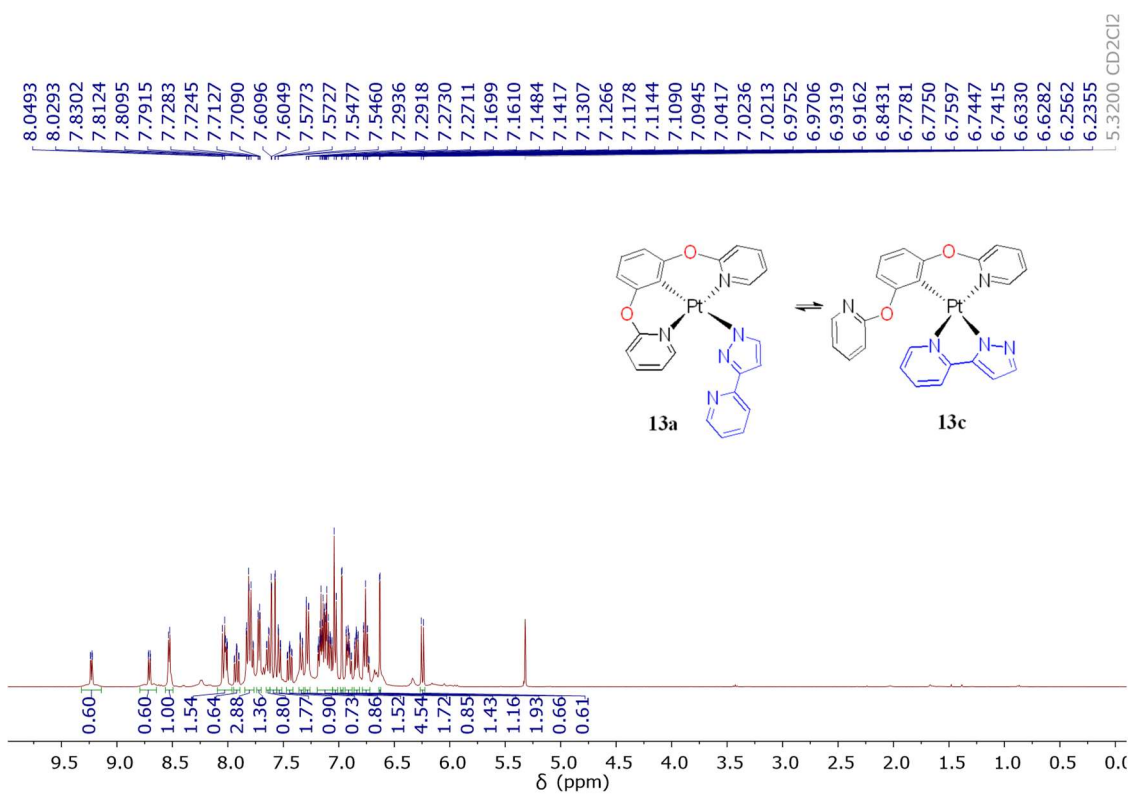


Figura AI.28. Espectro de RMN de ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K) de la mezcla isomérica de los complejos **13a** y **13c**.

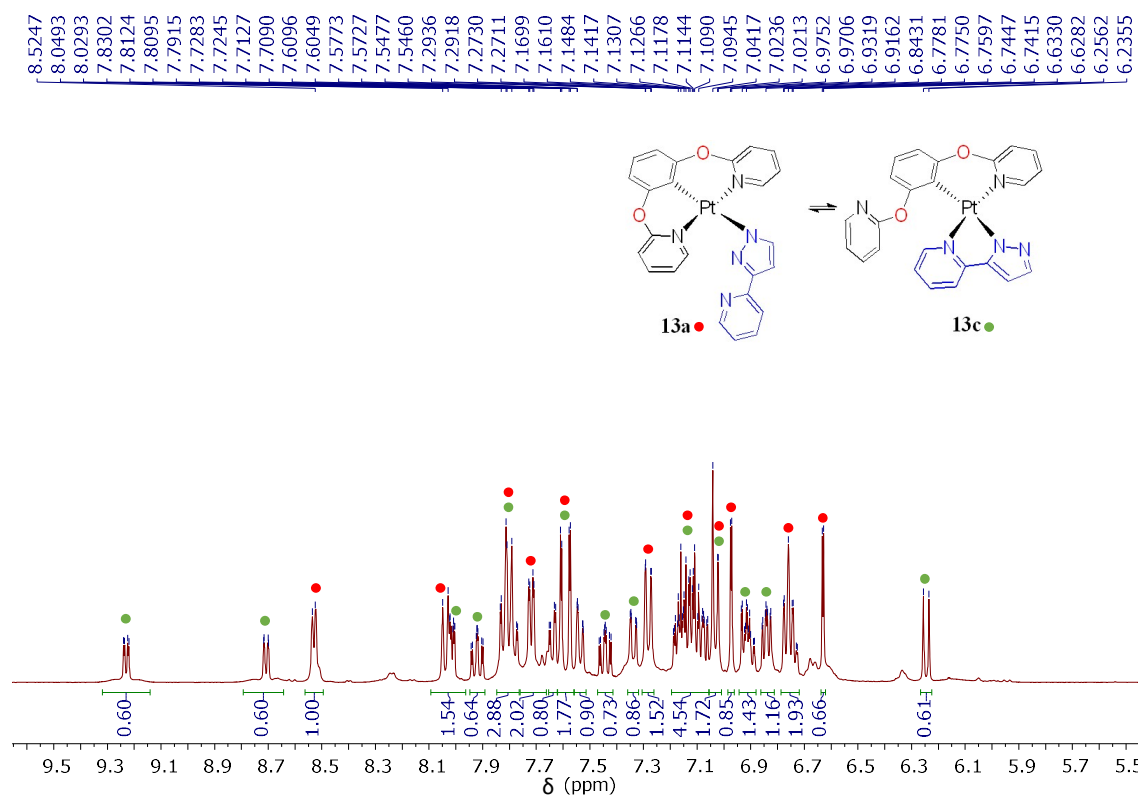


Figura AI.29. Región aromática del espectro de RMN de ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K) de la mezcla isomérica de los complejos **13a** y **13c**.

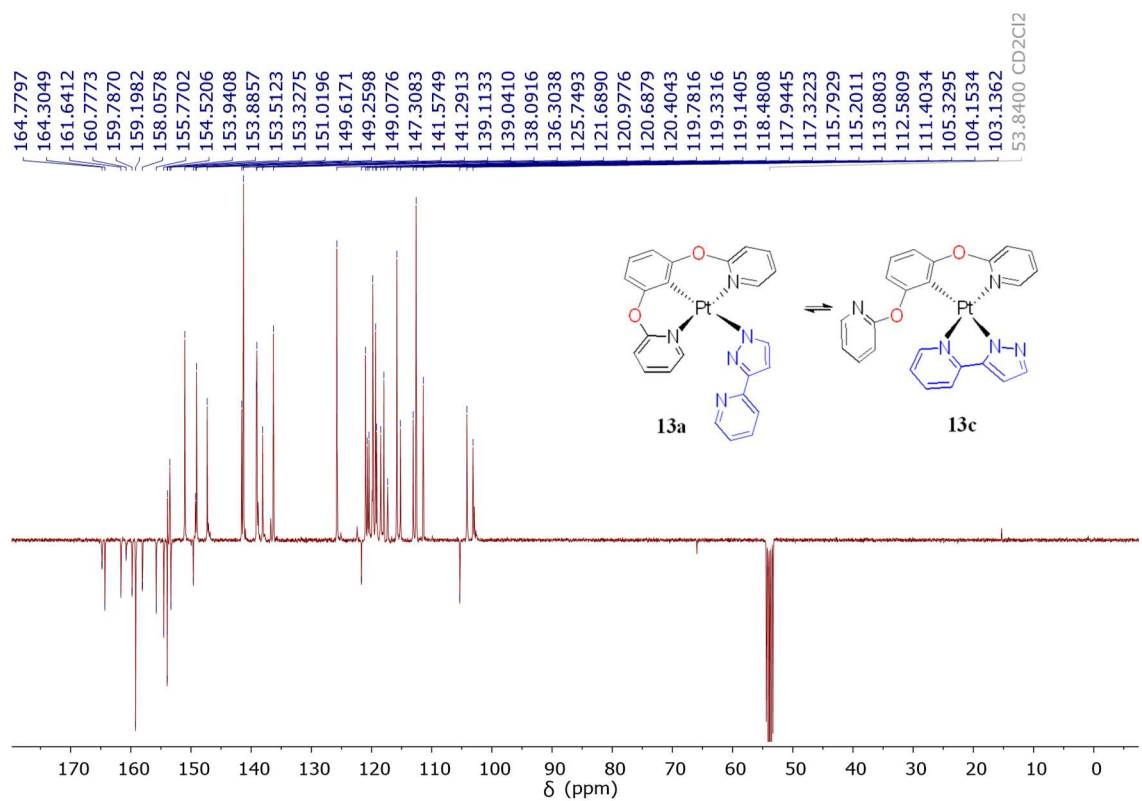


Figura AI.30. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K) de la mezcla isomérica de los complejos **13a** y **13c**.

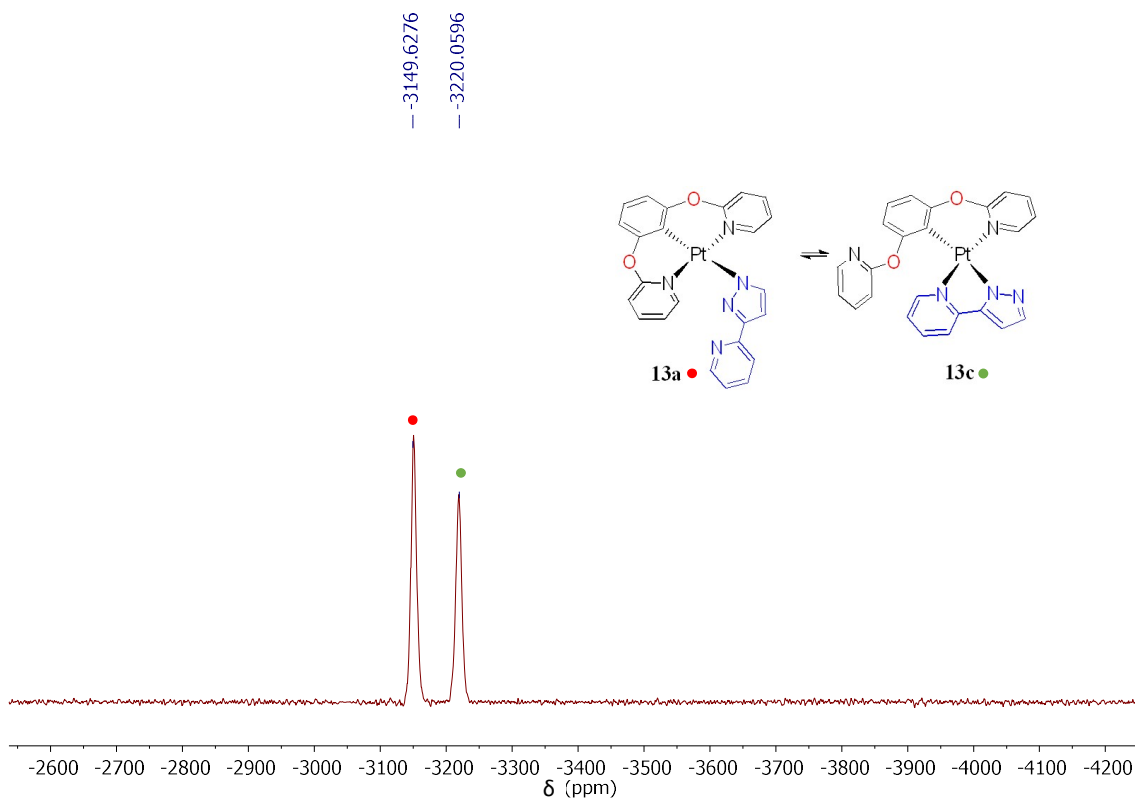


Figura AI.31. Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de la mezcla isomérica de los complejos **13a** y **13c**.

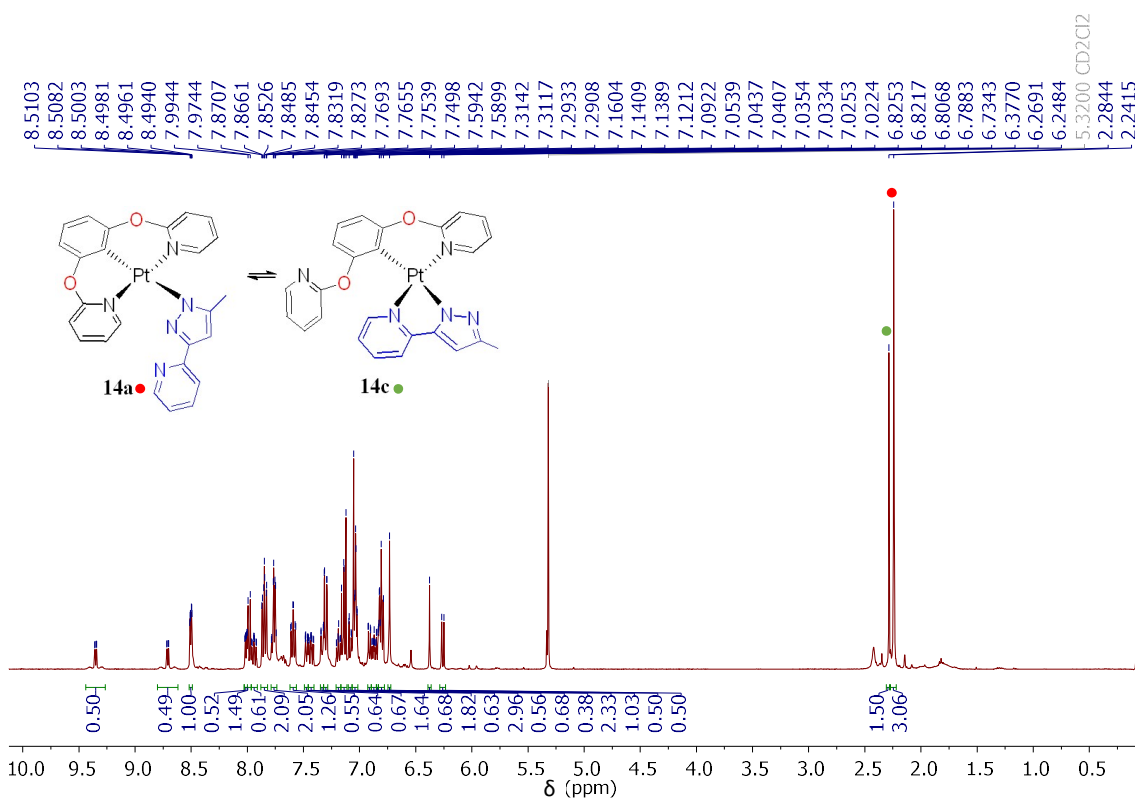


Figura AI.32. Espectro de RMN de ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de la mezcla isomérica de los complejos **14a** y **14c**.

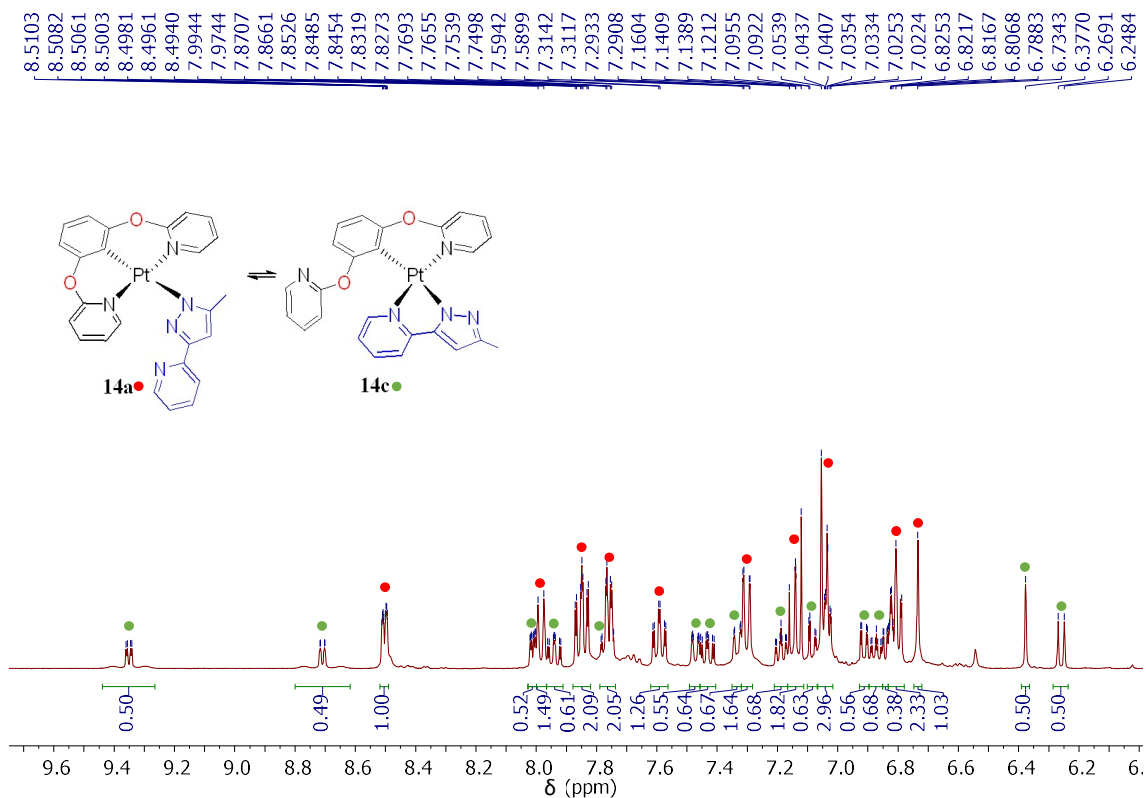


Figura AI.33. Región aromática del espectro de RMN de ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de la mezcla isomérica de los complejos **14a** y **14c**.

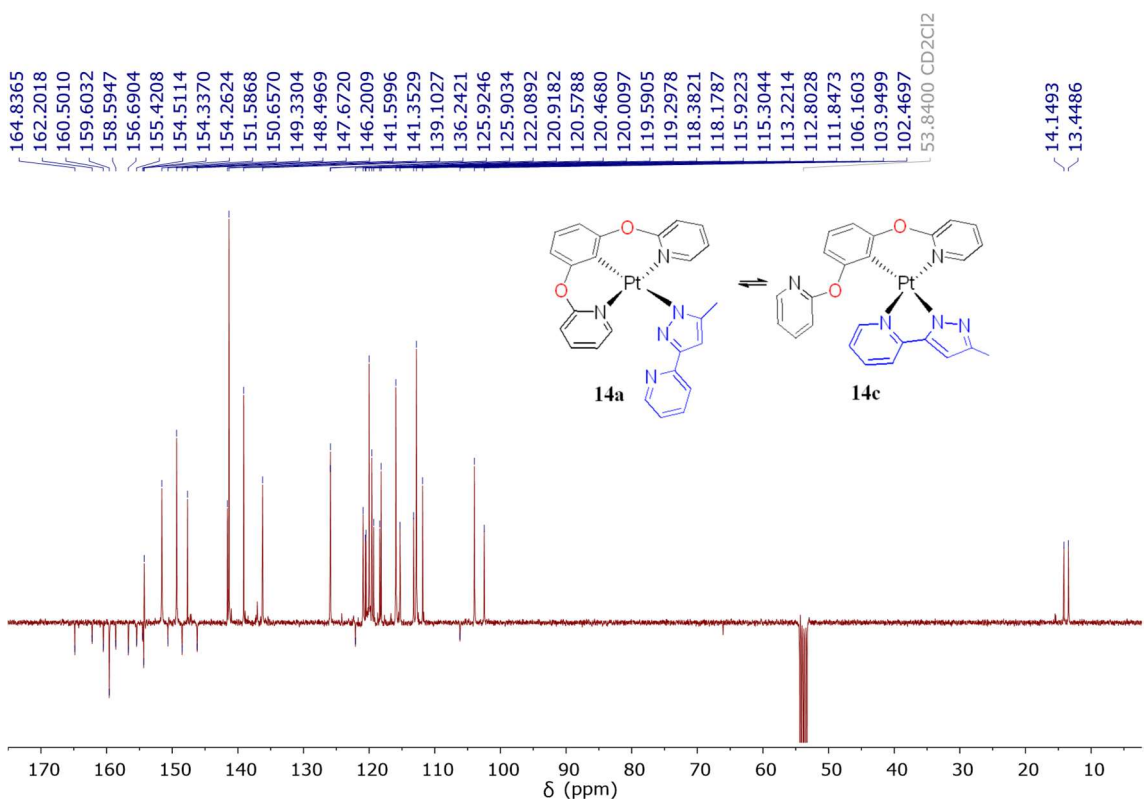


Figura AI.34. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de la mezcla isomérica de los complejos **14a** y **14c**.

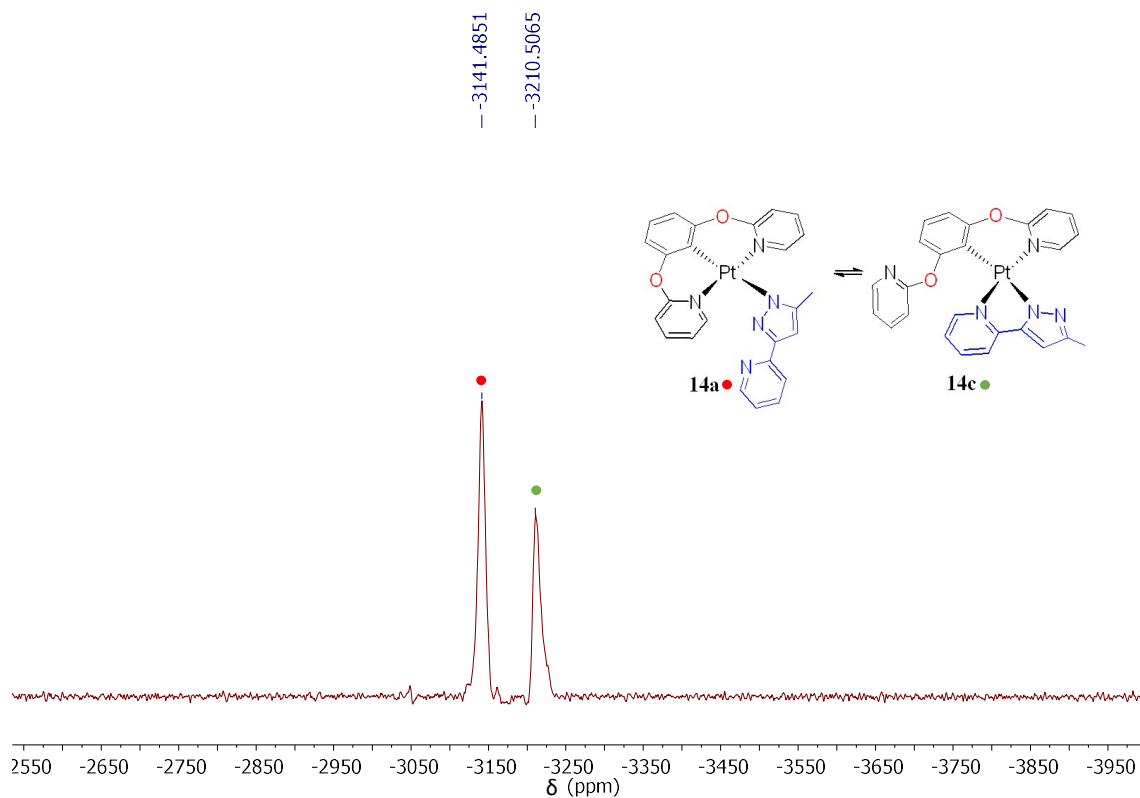


Figura AI.35. Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de la mezcla isomérica de los complejos **14a** y **14c**.

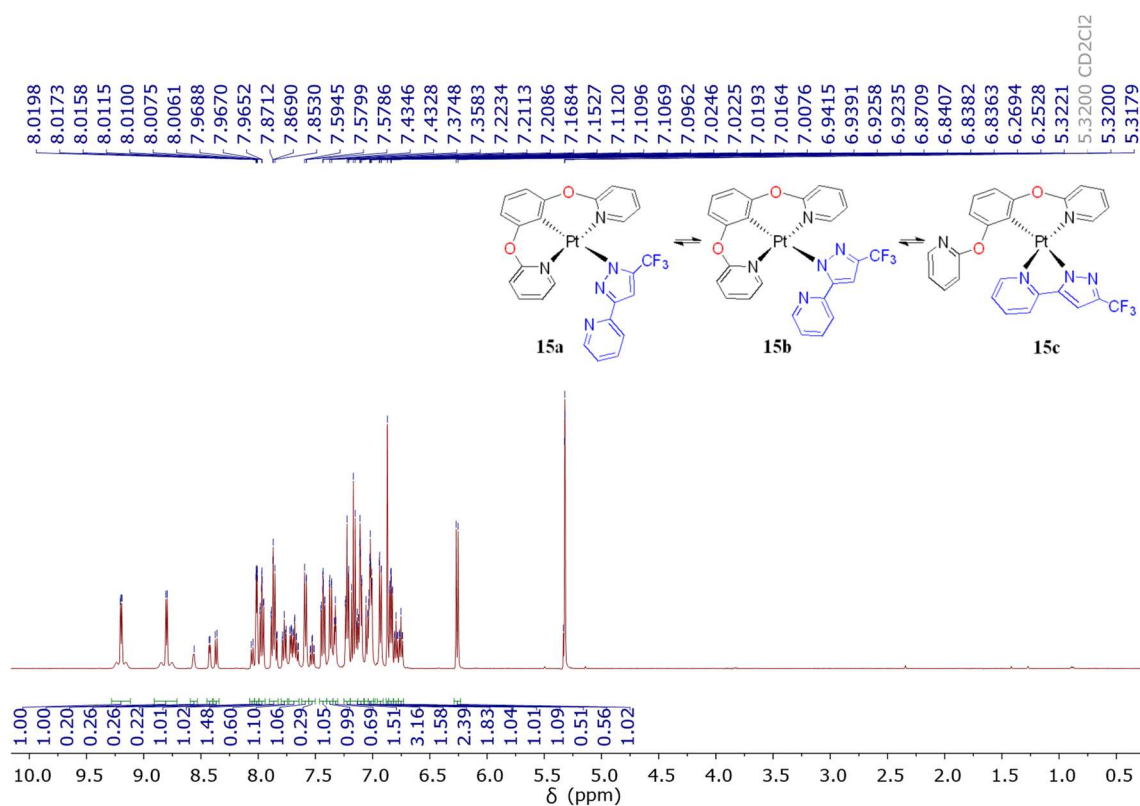


Figura AI.36. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de la mezcla isomérica de los complejos **15a**, **15b** y **15c**.

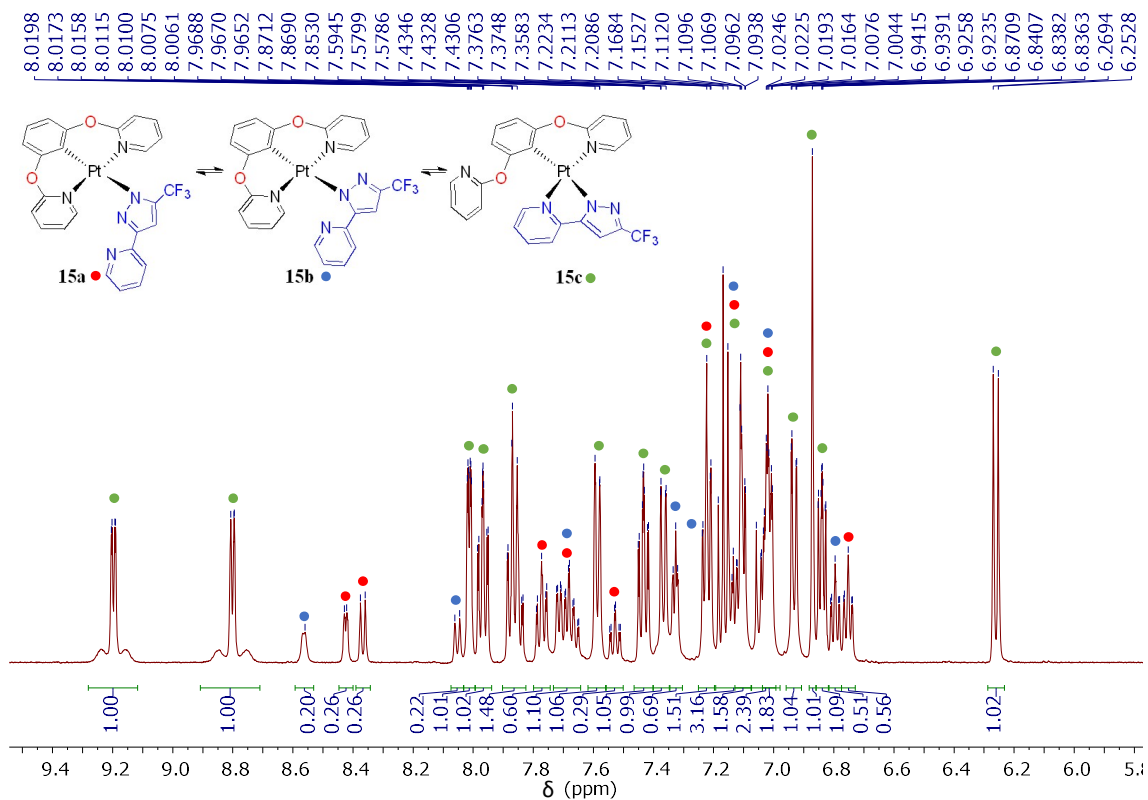


Figura AI.37. Región aromática del espectro de RMN de ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de la mezcla isomérica de los complejos **15a**, **15b** y **15c**.

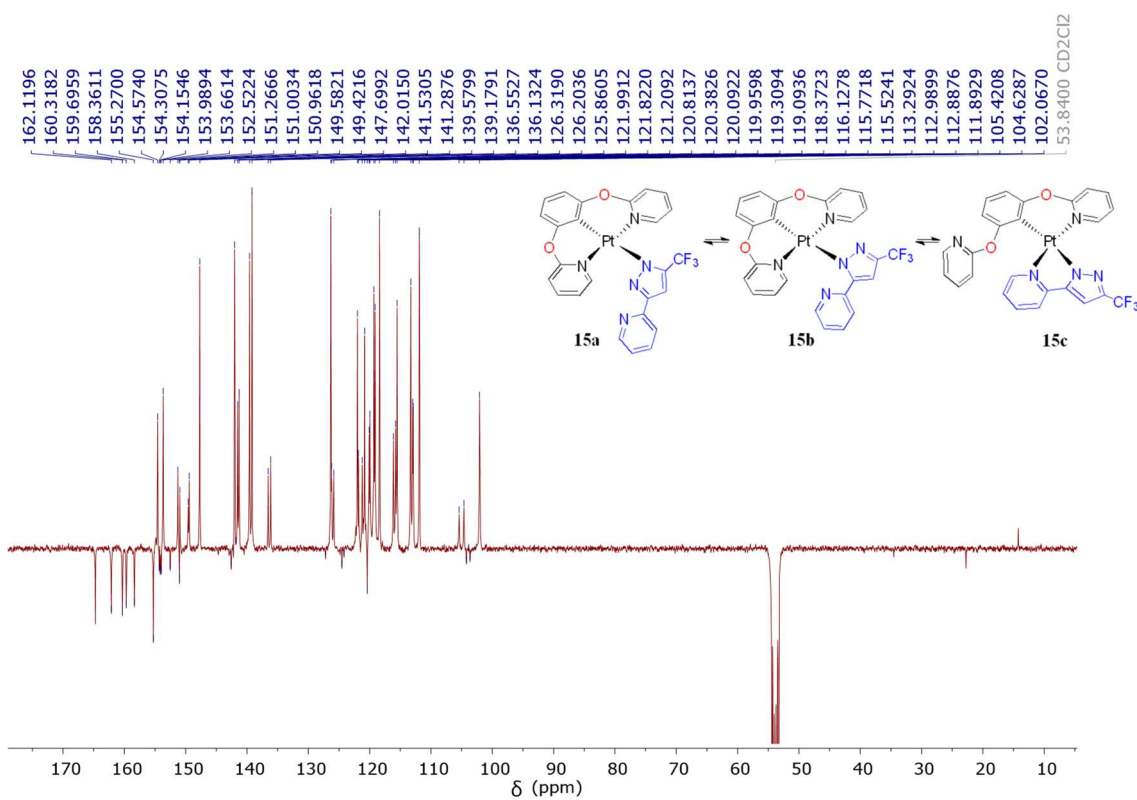


Figura AI.38. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de la mezcla isomérica de los complejos **15a**, **15b** y **15c**.

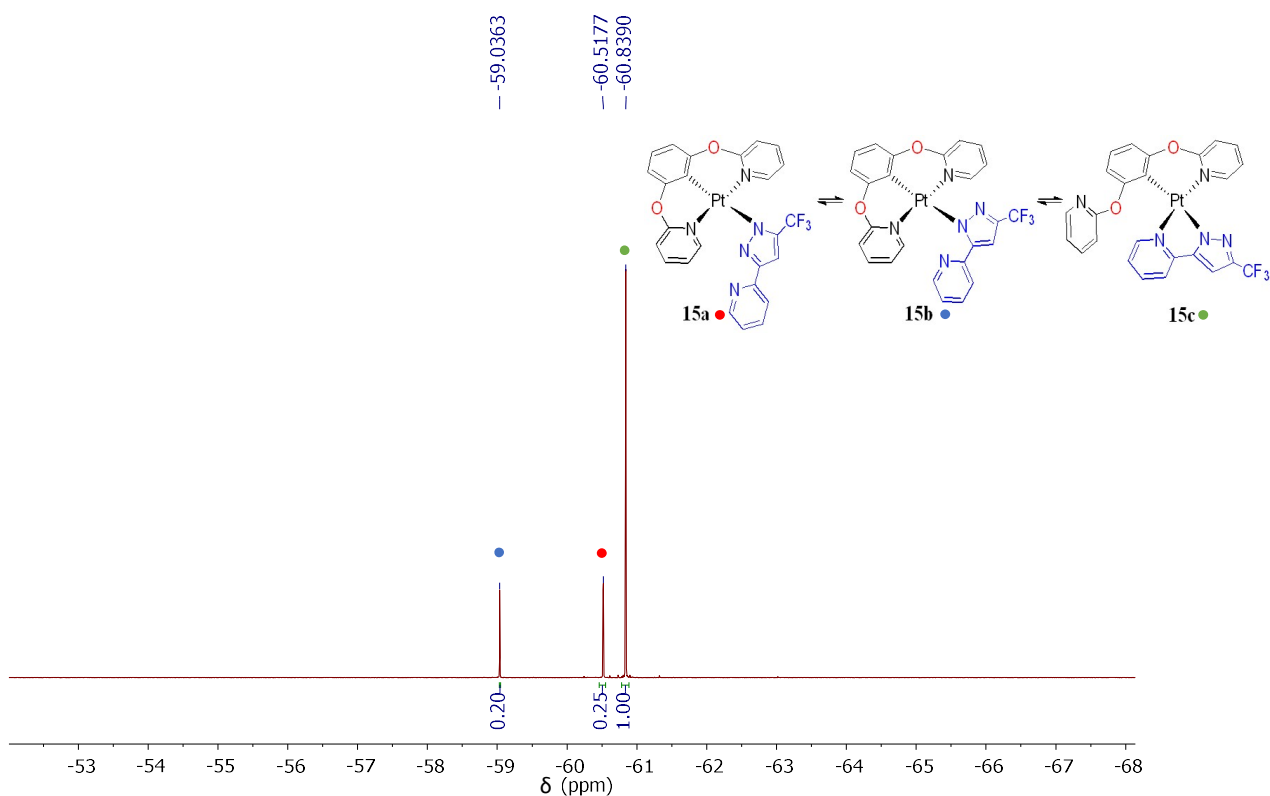


Figura AI.39. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282.40 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de la mezcla isomérica de los complejos **15a**, **15b** y **15c**.

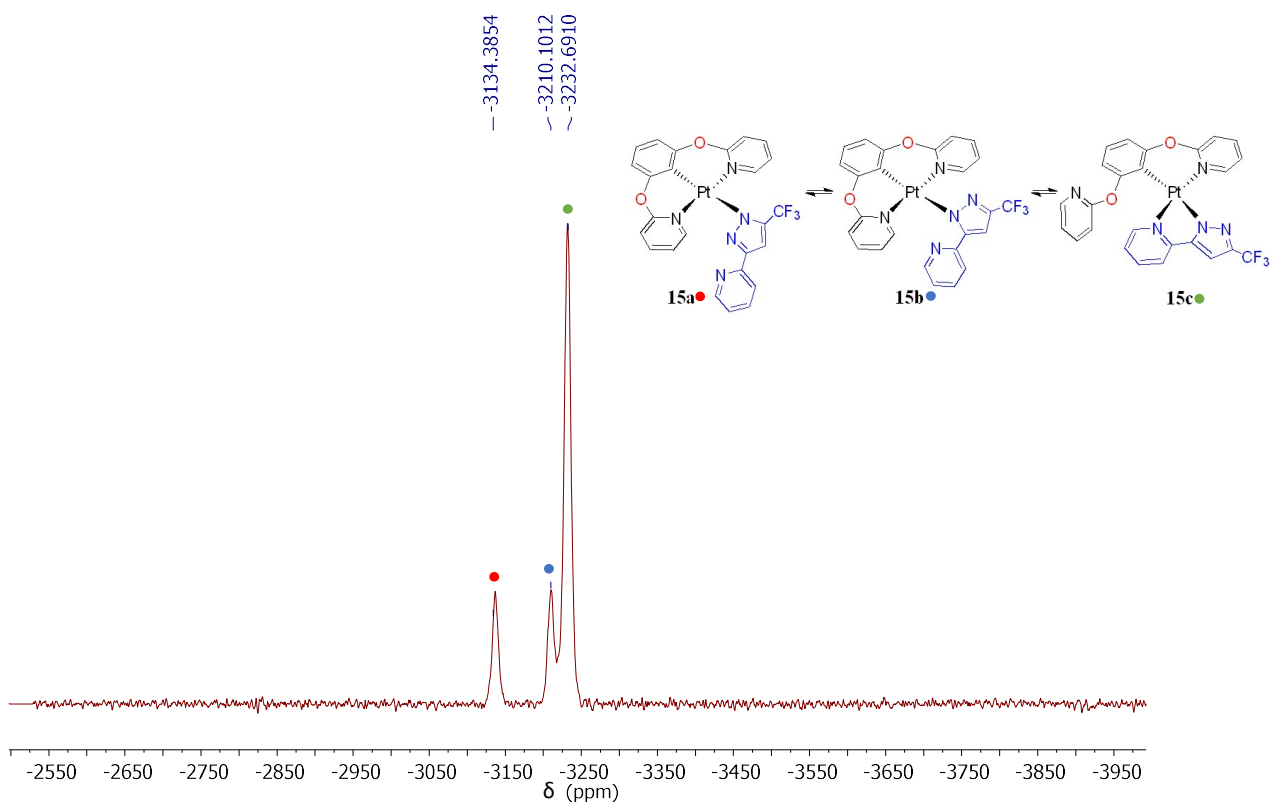


Figura AI.40. Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) de la mezcla isomérica de los complejos **15a**, **15b** y **15c**.

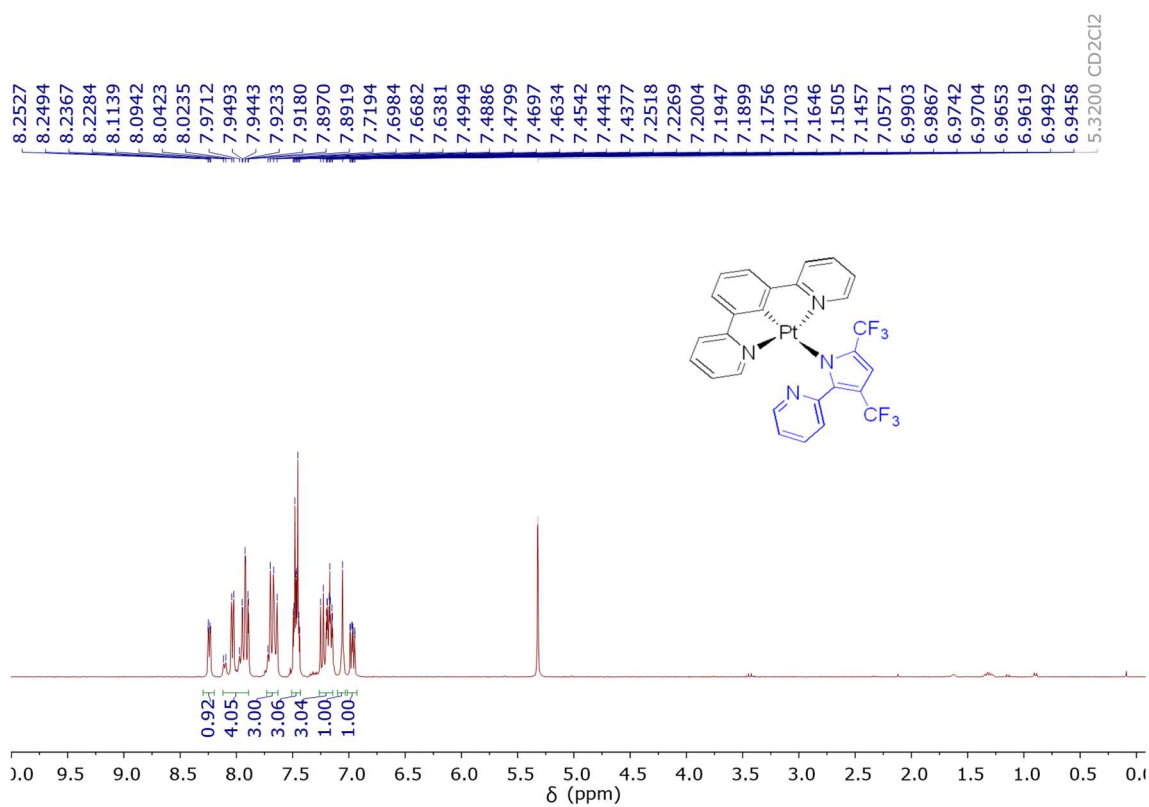


Figura AI.41. Espectro de RMN de ^1H (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 16.

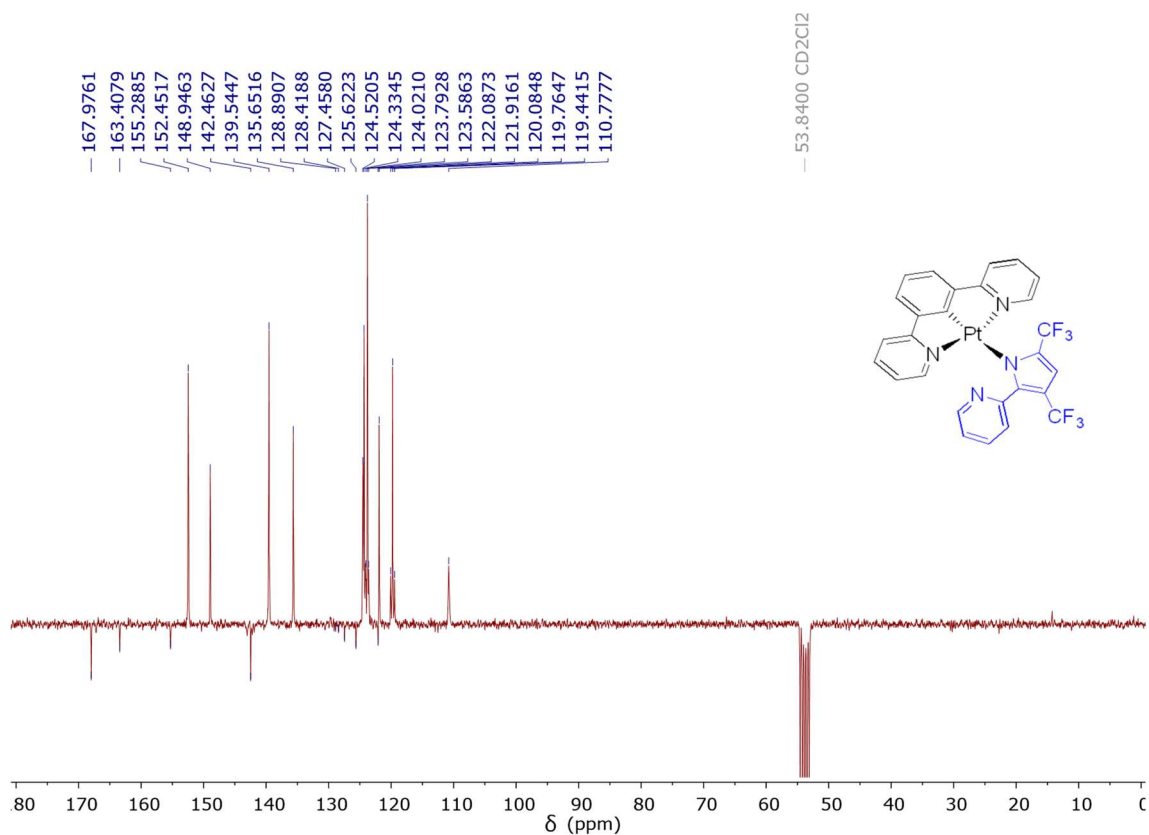


Figura AI.42. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 16.

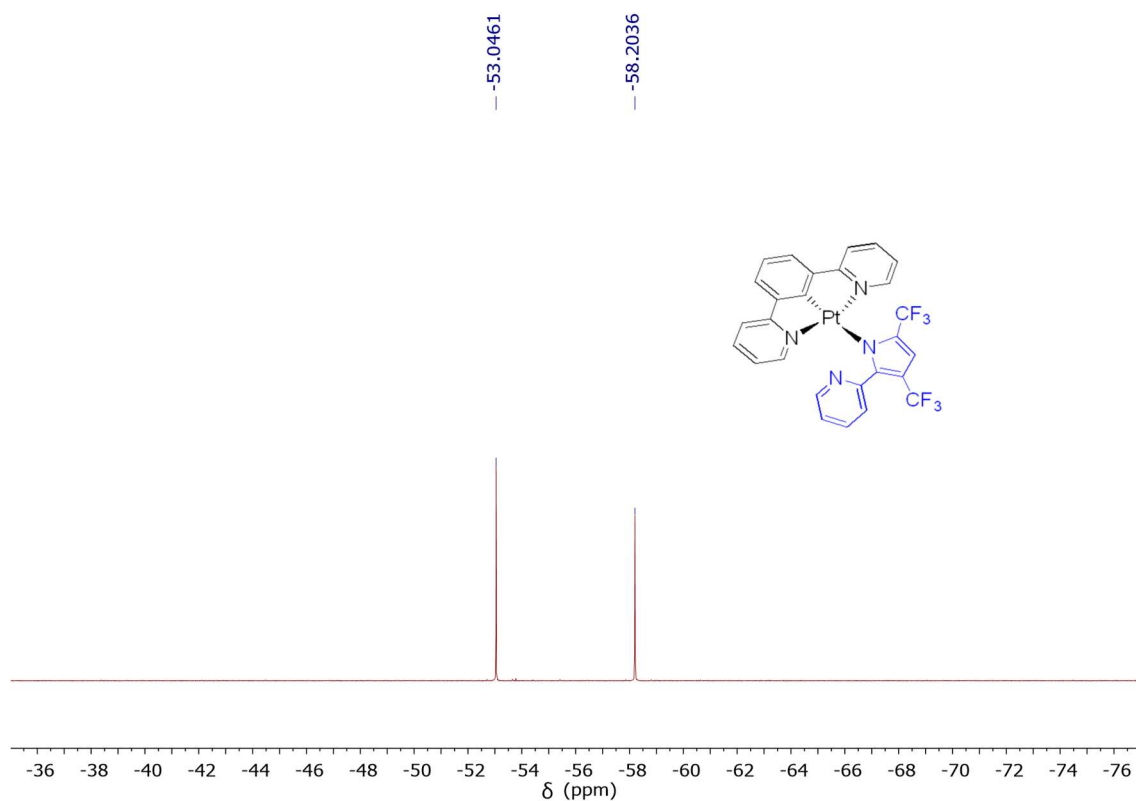


Figura AI.43. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282.40 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 16.

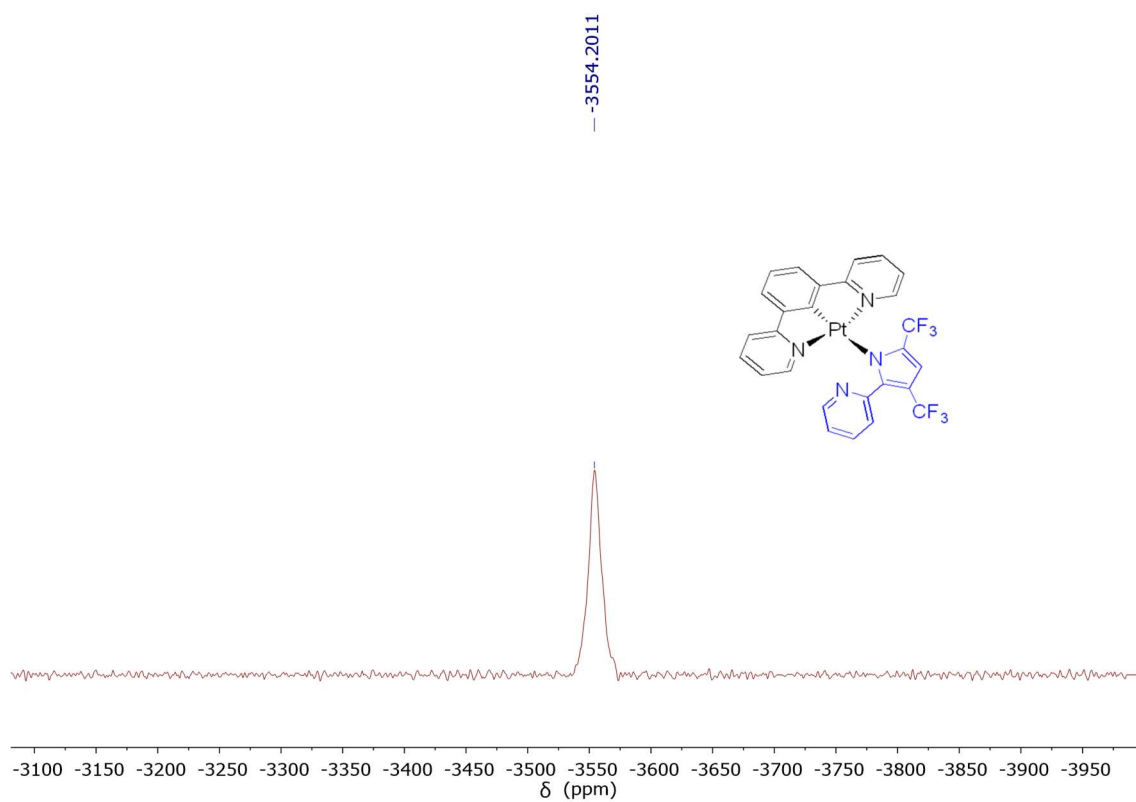


Figura AI.44. Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 16.

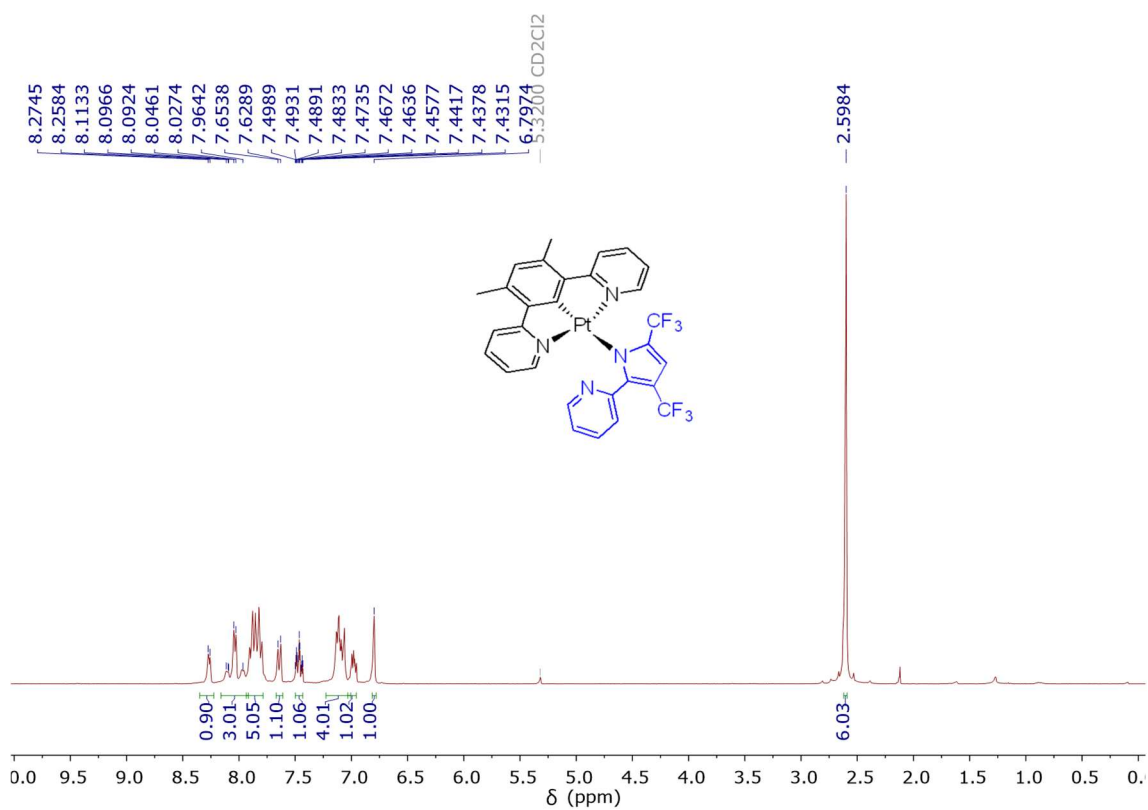


Figura AI.45. Espectro de RMN de ^1H (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 17.

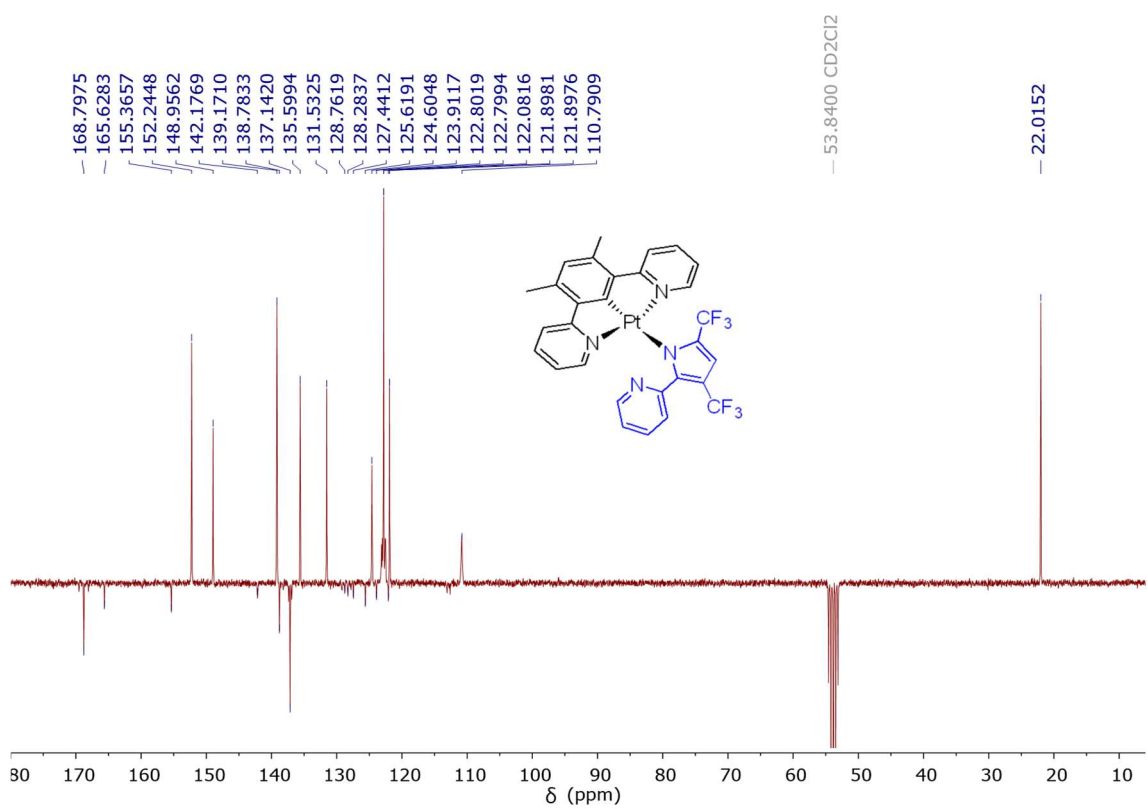


Figura AI.46. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.48 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 17.

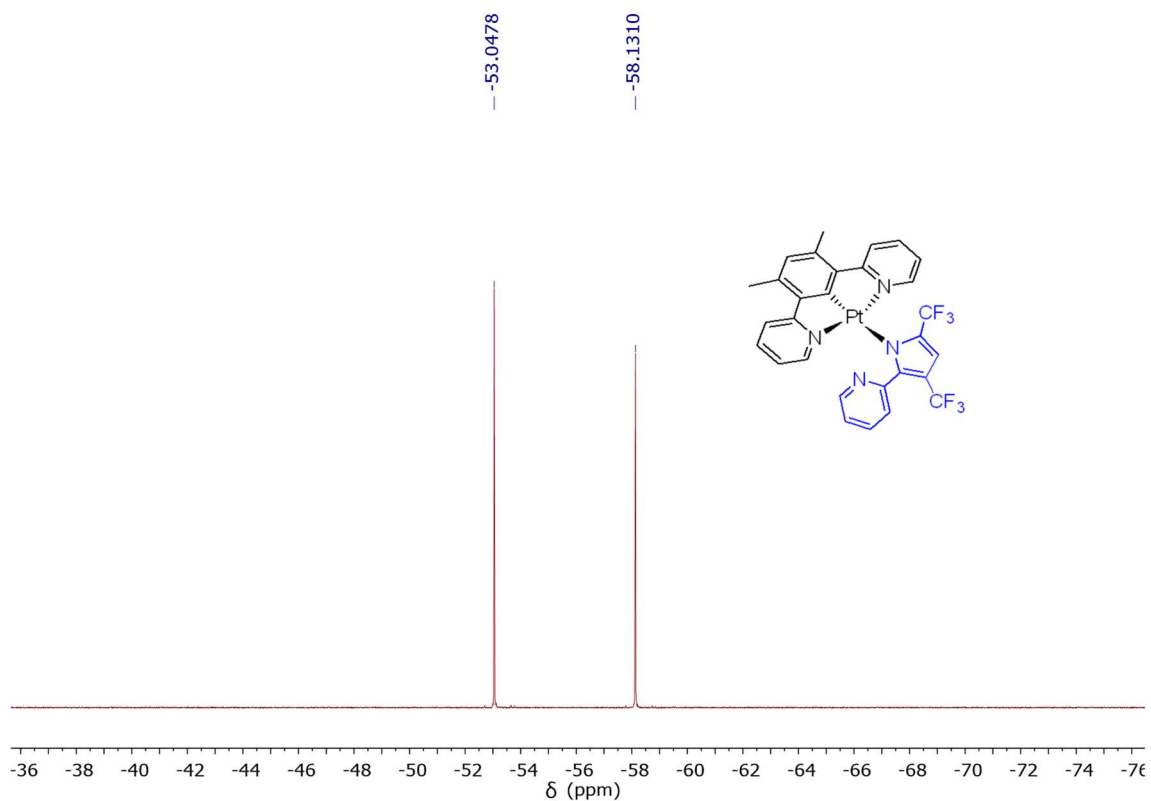


Figura AI.47. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282.40 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **17**.

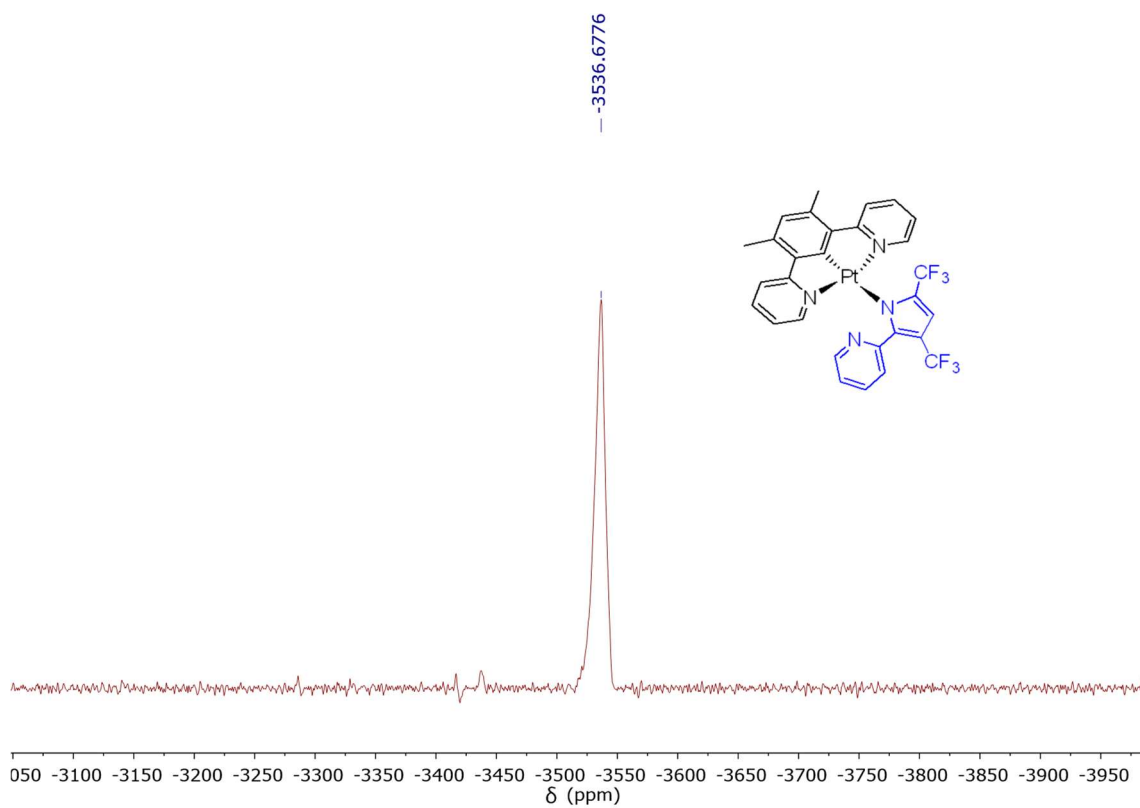


Figura AI.48. Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **17**.

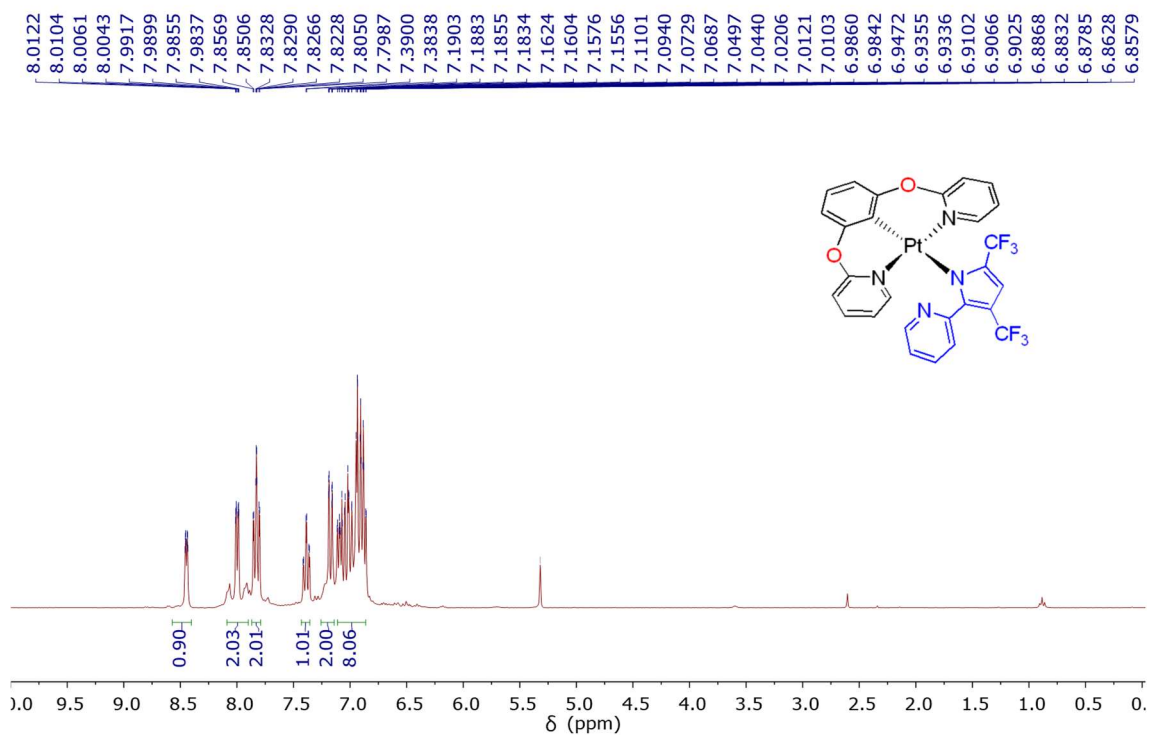


Figura AI.49. Espectro de RMN de ^1H (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 18.

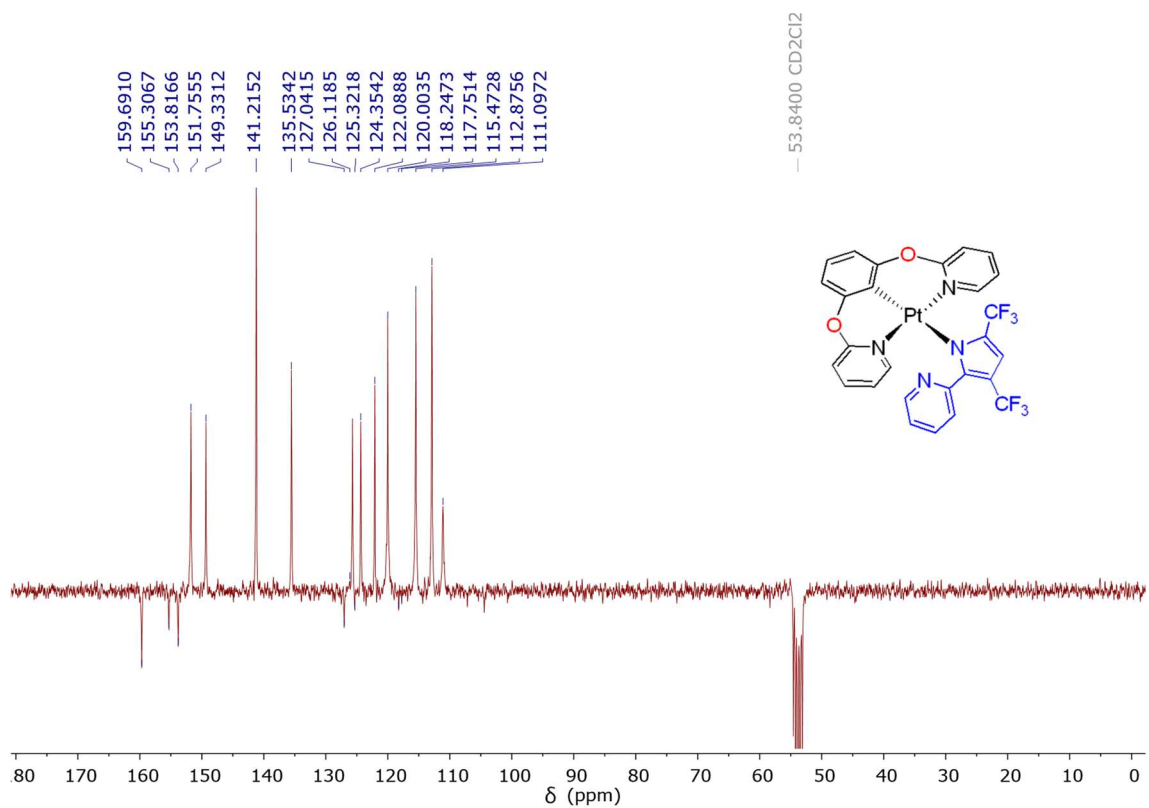


Figura AI.50. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (100.62 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 18.

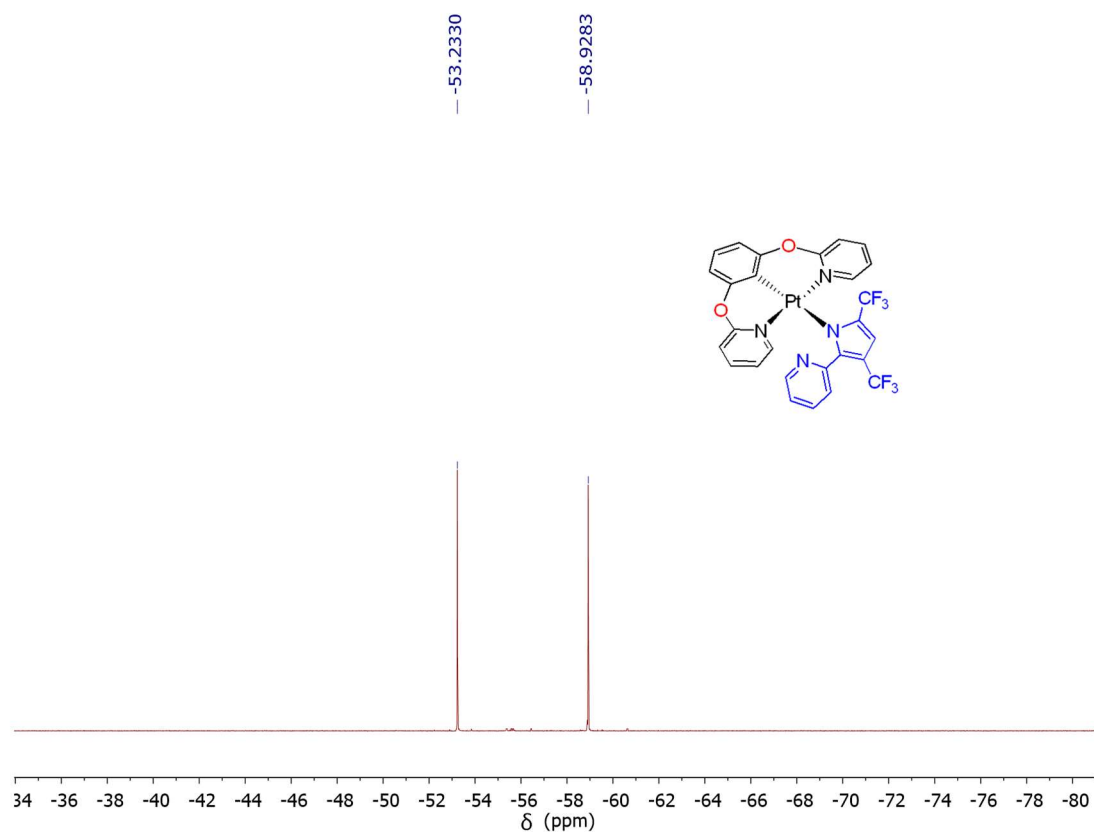


Figura AI.51. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (282.40 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 18.

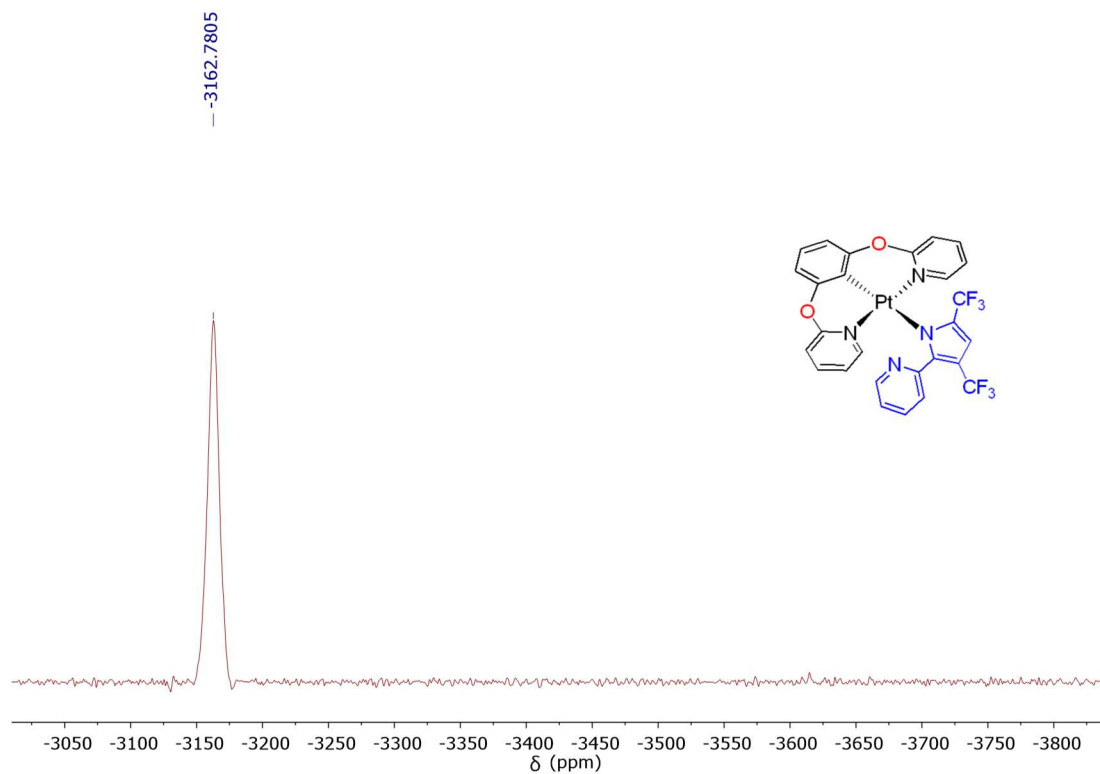


Figura AI.52. Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 18.

- **Análisis del equilibrio y análisis cinético del complejo 12**

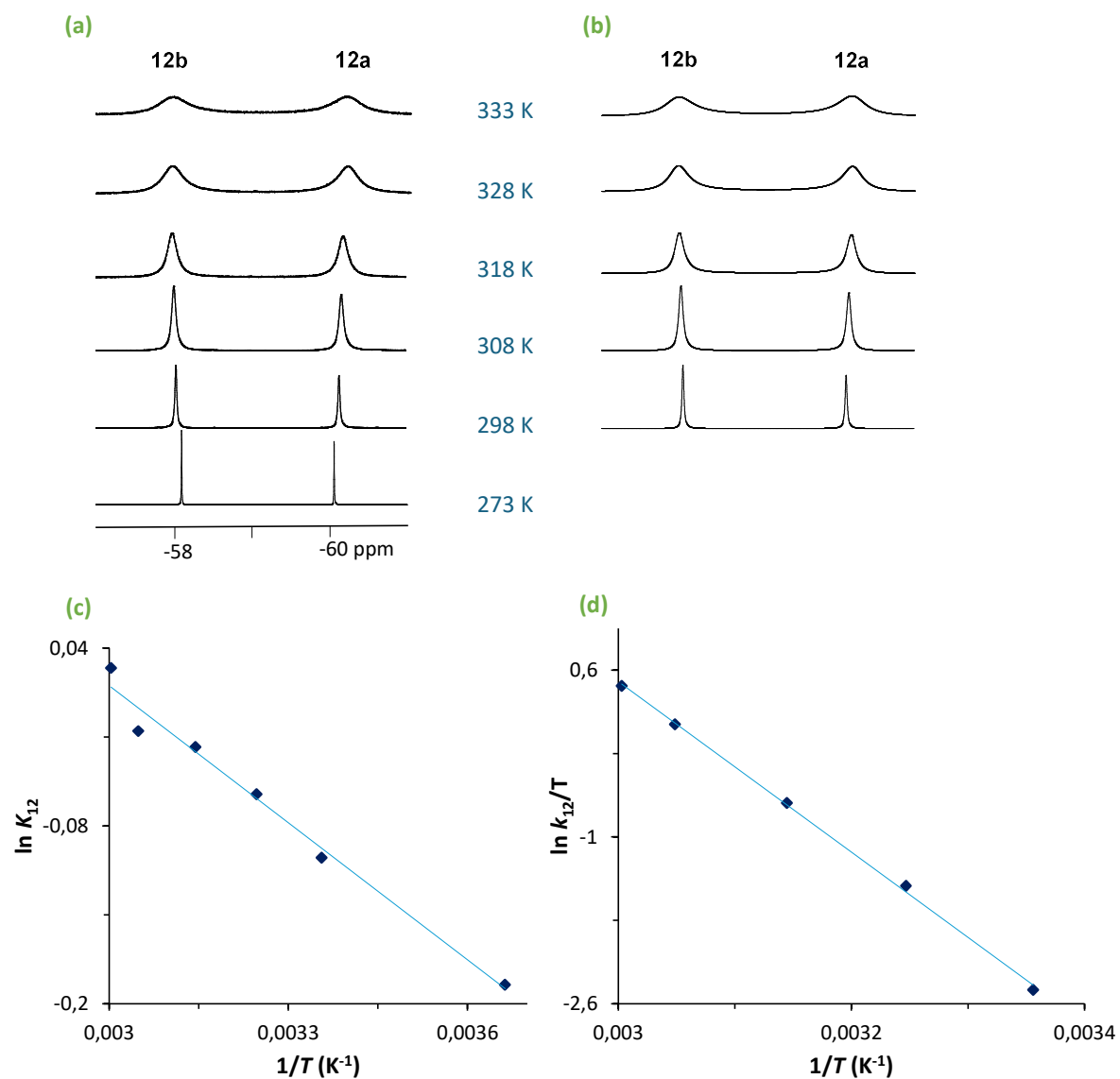


Figura AI.53. (a) Espectros de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (376 MHz) a temperatura variable de una muestra de 10 mg del complejo **12** en 0.4 mL de CDCl_3 . (b) Espectros simulados. (c) Gráfico de Van't Hoff del equilibrio entre **12a** y **12b**. (d) Gráfico de Eyring para el complejo **12**.

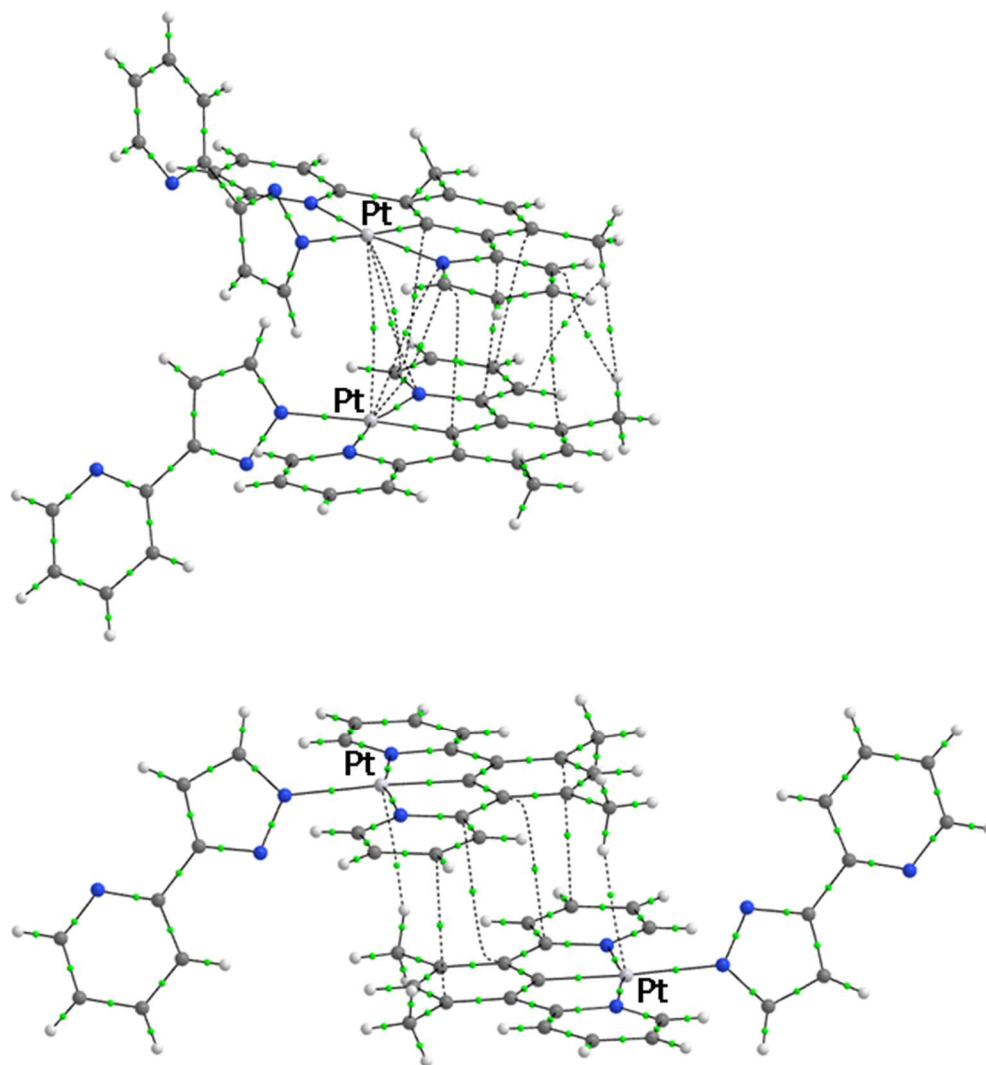


Figura AI.54. Gráfico que muestra los caminos de enlace (líneas discontinuas) y los puntos críticos de enlace (círculos verdes) para los apilamientos π - π obtenidos a partir de los datos cristalográficos del complejo **9**.

- Espectros de absorción de UV-vis de los complejos 7-10 y 16-18 (observados y calculados).

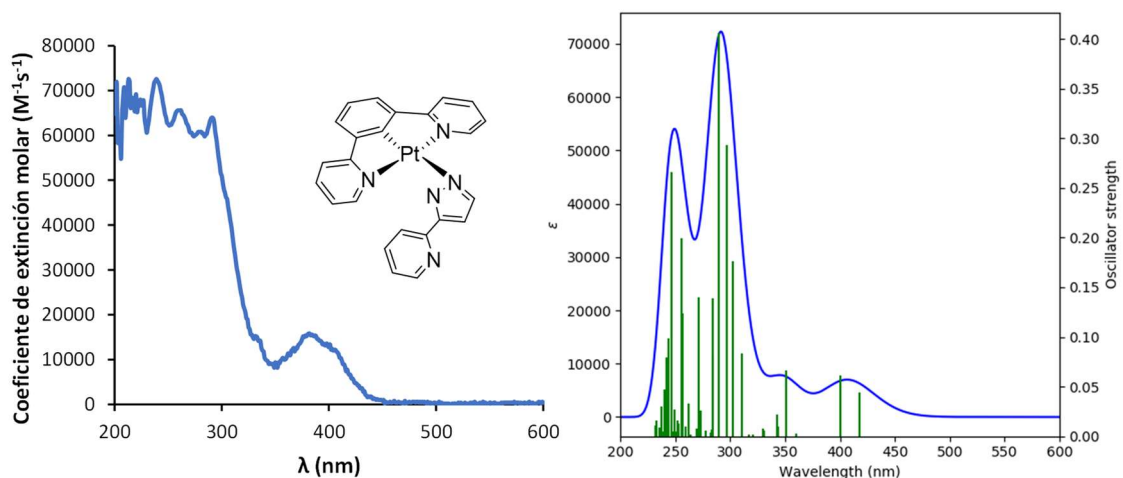


Figura AI.55. Espectro de UV-vis del complejo 7 observado en diclorometano (1.0×10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en diclorometano.

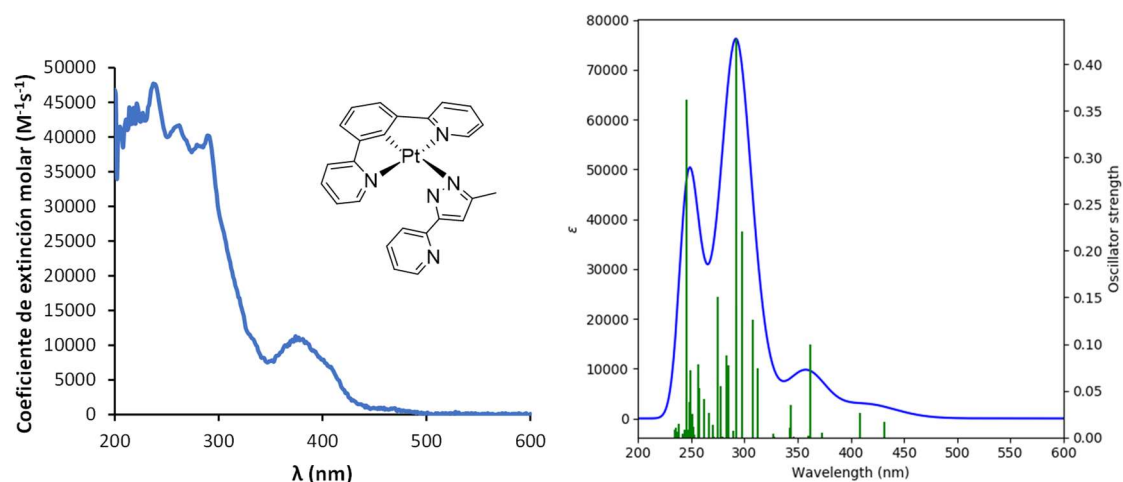


Figura AI.56. Espectro de UV-vis del complejo 8 observado en diclorometano (1.0×10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en diclorometano.

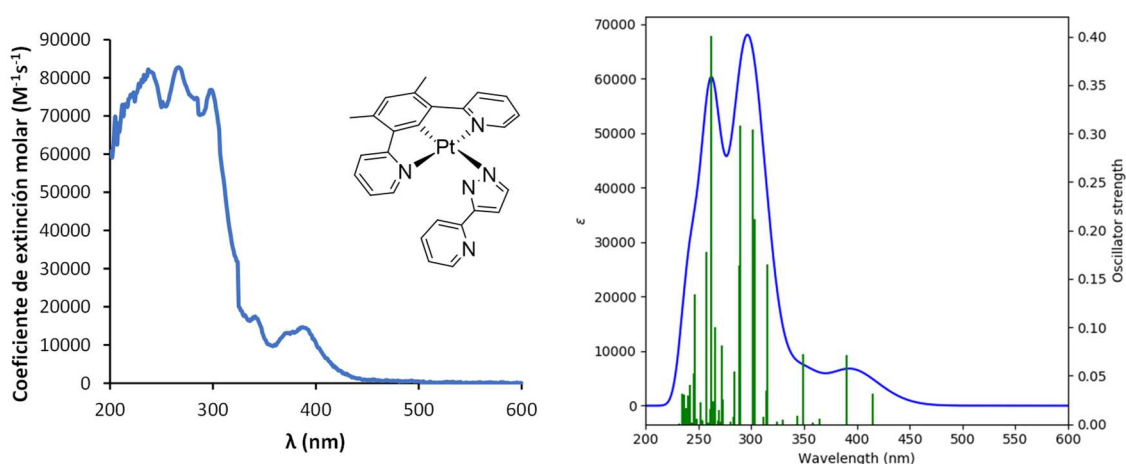


Figura AI.57. Espectro de UV-vis del complejo 9 observado en diclorometano (1.0×10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en diclorometano.

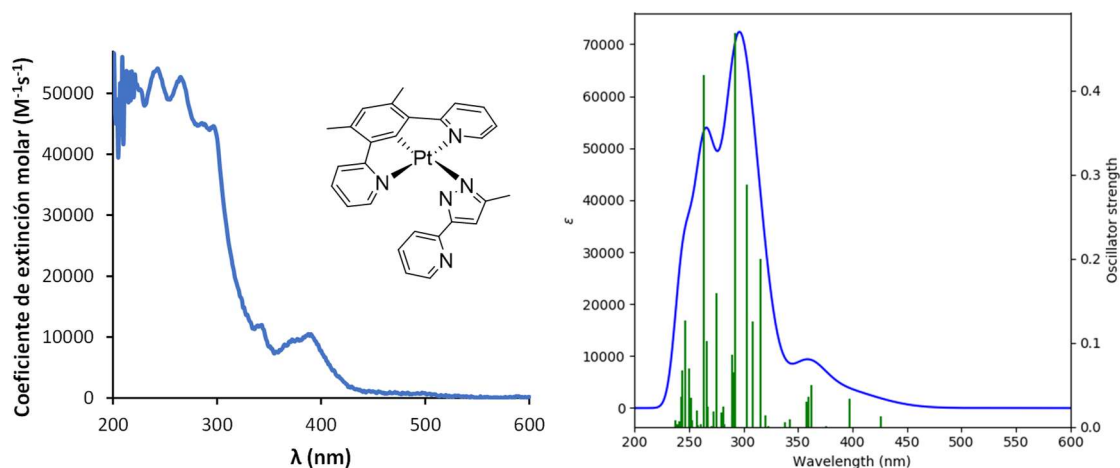


Figura AI.58. Espectro de UV-vis del complejo **10** observado en diclorometano (1.0×10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en diclorometano.

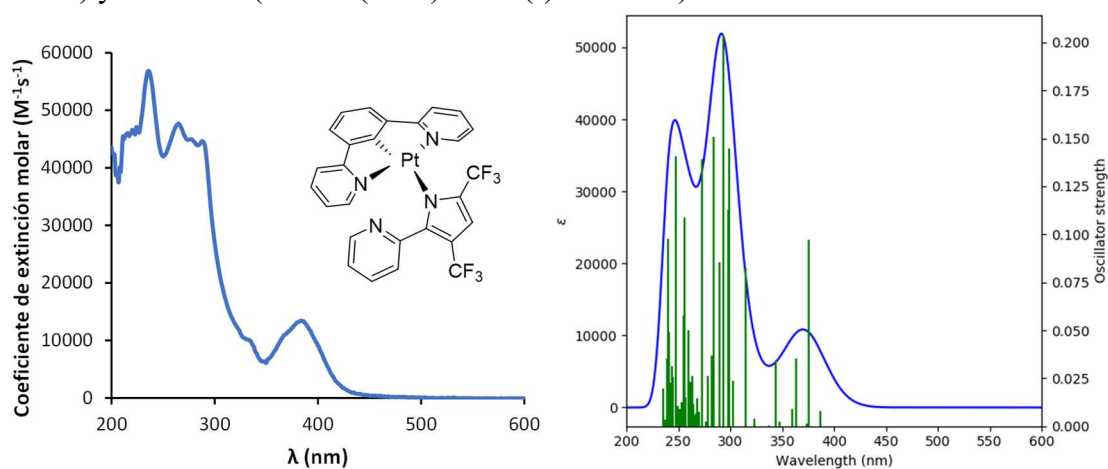


Figura AI.59. Espectro de UV-vis del complejo **16** observado en diclorometano (1.0×10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en diclorometano.

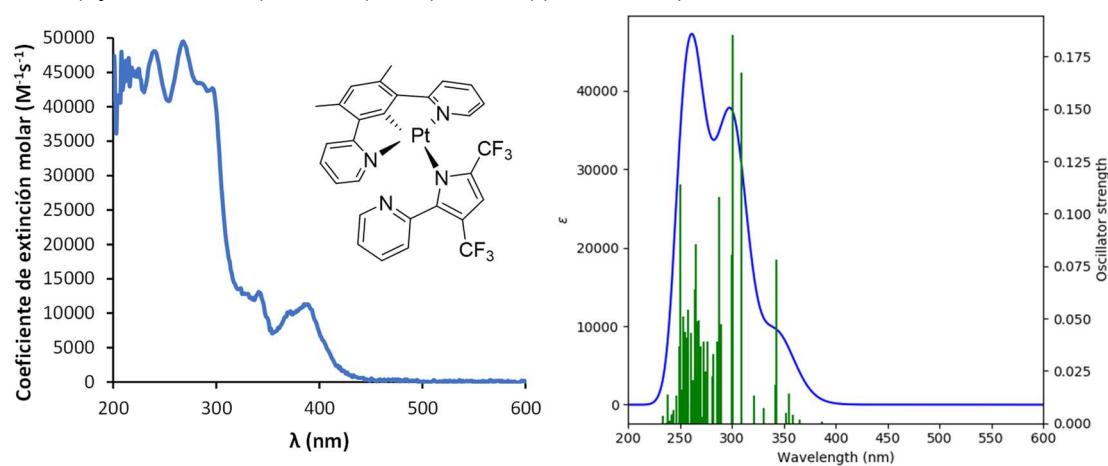


Figura AI.60. Espectro de UV-vis del complejo **17** observado en diclorometano (1.0×10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en diclorometano.

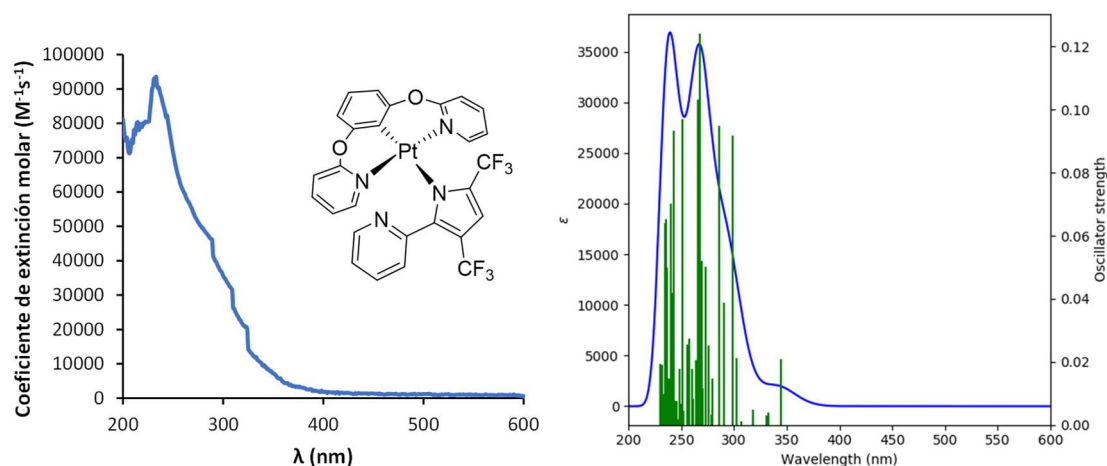


Figura AI.61. Espectro de UV-vis del complejo **18** observado en diclorometano (1.0×10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en diclorometano.

- **Composición de las principales transiciones de los espectros de UV-vis calculados para los complejos 7-10 y 16-18.**

Tabla AI.1. Transiciones electrónicas seleccionadas del espectro UV-vis calculado para el complejo **7** en diclorometano.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
471	0	Triplete	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (25%) HOMO-1 \rightarrow LUMO (22%) HOMO \rightarrow LUMO (34%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO+1 (3%) HOMO-2 \rightarrow LUMO (4%)
400	0.0613	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO+1 (93%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (3%)
351	0.0662	Singlete	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (78%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO (3%) HOMO-3 \rightarrow LUMO (9%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (4%) HOMO \rightarrow LUMO+1 (4%)
302	0.1762	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO+3 (91%)	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (4%)
289	0.4064	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO+4 (89%)	HOMO \rightarrow LUMO+5 (4%)
256	0.1992	Singlete	HOMO-3 \rightarrow LUMO+3 (63%)	HOMO-10 \rightarrow LUMO+1 (4%) HOMO-5 \rightarrow LUMO (2%) HOMO-5 \rightarrow LUMO+3 (4%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+4 (3%)
247	0.2664	Singlete	HOMO-9 \rightarrow LUMO+1 (49%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+3 (15%) HOMO \rightarrow LUMO+8 (10%)	HOMO-10 \rightarrow LUMO+1 (7%) HOMO-8 \rightarrow LUMO+1 (4%) HOMO \rightarrow LUMO+6 (7%)

Tabla AI.2. Transiciones electrónicas seleccionadas del espectro UV-vis calculado para el complejo **8** en diclorometano.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
470	0	Triplete	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (26%) HOMO-2 \rightarrow LUMO (25%) HOMO \rightarrow LUMO (25%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO+1 (3%)
409	0.0266	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO+1 (96%)	-
313		Singlete	HOMO-5 \rightarrow LUMO+1 (15%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (65%) HOMO \rightarrow LUMO+3 (11%)	-
298	0.2209	Singlete	HOMO-5 \rightarrow LUMO (65%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 (13%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (11%)	HOMO-3 \rightarrow LUMO+3 (2%)
293	0.4262	Singlete	HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (20%) HOMO \rightarrow LUMO+4 (61%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO (8%) HOMO \rightarrow LUMO+5 (4%)
262	0.0407	Singlete	HOMO-3 \rightarrow LUMO+2 (61%)	HOMO-4 \rightarrow LUMO+6 (4%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+3 (7%)
246	0.3616	Singlete	HOMO-10 \rightarrow LUMO+1 (14%) HOMO-9 \rightarrow LUMO+1 (45%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+3 (13%) HOMO \rightarrow LUMO+8 (14%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO+6 (2%)

Tabla AI.3. Transiciones electrónicas seleccionadas del espectro UV-vis calculado para el complejo **9** en diclorometano.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
475	0	Triplete	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (30%) HOMO-1 \rightarrow LUMO (26%) HOMO \rightarrow LUMO (28%)	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (3%)
391	0.0716	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO+1 (92%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (5%)
349	0.0725	Singlete	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (87%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO (3%) HOMO \rightarrow LUMO+1 (5%)
303	0.2118	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO+3 (87%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO (6%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (4%)
289	0.3078	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO+4 (86%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO+1 (3%) HOMO \rightarrow LUMO+5 (4%)
258	0.1783	Singlete	HOMO-1 \rightarrow LUMO+4 (66%)	HOMO-4 \rightarrow LUMO+3 (2%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+3 (5%) HOMO \rightarrow LUMO+5 (5%)
246	0.1337	Singlete	HOMO-9 \rightarrow LUMO+1 (57%)	HOMO-10 \rightarrow LUMO+1 (5%) HOMO-8 \rightarrow LUMO+1 (4%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+3 (7%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+4 (9%)

Tabla AI.4. Transiciones electrónicas seleccionadas del espectro UV-vis calculado para el complejo **10** en diclorometano.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
474	0	Triplete	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (34%) HOMO-1 \rightarrow LUMO (25%) HOMO \rightarrow LUMO (17%)	-
397	0.0329	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO+1 (95%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (2%)
308	0.1253	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO+3 (93%)	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (4%)
303	0.2879	Singlete	HOMO-5 \rightarrow LUMO (79%)	HOMO-3 \rightarrow LUMO+3 (4%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 (3%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (5%)
293	0.4687	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO+4 (84%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (3%) HOMO \rightarrow LUMO+5 (6%)
264	0.4185	Singlete	HOMO-3 \rightarrow LUMO+3 (78%)	HOMO-9 \rightarrow LUMO+1 (3%) HOMO-8 \rightarrow LUMO+1 (2%)
247	0.1264	Singlete	HOMO-9 \rightarrow LUMO+1 (61%) HOMO \rightarrow LUMO+8 (10%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO (4%) HOMO-5 \rightarrow LUMO+3 (3%)

Tabla AI.5. Transiciones electrónicas seleccionadas del espectro UV-vis calculado para el complejo **16** en diclorometano.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
464	0	Triplete	HOMO \rightarrow LUMO+1 (34%) HOMO-4 \rightarrow LUMO+1 (19%) HOMO-1 \rightarrow LUMO (41%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO+1 (5%) HOMO-4 \rightarrow LUMO (3%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (3%) HOMO \rightarrow LUMO (2%)
375	0.0973	Singlete	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (52%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO (7%)
343	0.0343	Singlete	HOMO-4 \rightarrow LUMO (32%) HOMO-3 \rightarrow LUMO (50%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (10%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (2%)
315	0.0824	Singlete	HOMO-5 \rightarrow LUMO+1 (16%) HOMO-4 \rightarrow LUMO+1 (54%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (17%)	-
299	0.1448	Singlete	HOMO-5 \rightarrow LUMO (11%) HOMO \rightarrow LUMO+3 (59%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO+3 (2%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (8%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+3 (7%) HOMO \rightarrow LUMO+2 (6%)
272	0.1391	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO+5 (73%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO+3 (8%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+4 (3%) HOMO \rightarrow LUMO+3 (3%)
256	0.1088	Singlete	HOMO-3 \rightarrow LUMO+4 (73%)	HOMO-8 \rightarrow LUMO+1 (6%) HOMO-6 \rightarrow LUMO (3%) HOMO-4 \rightarrow LUMO+3 (3%)

Tabla AI.6. Transiciones electrónicas seleccionadas del espectro UV-vis calculado para el complejo **17** en diclorometano.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
452	0	Triplete	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (41%) HOMO-2 \rightarrow LUMO (20%)	HOMO-3 \rightarrow LUMO (5%) HOMO-1 \rightarrow LUMO (5%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (5%) HOMO \rightarrow LUMO (6%)
355	0.0142	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO+1 (70%)	HOMO-4 \rightarrow LUMO (7%) HOMO-3 \rightarrow LUMO (3%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (2%) HOMO-1 \rightarrow LUMO (3%)
343	0.0782	Singlete	HOMO-4 \rightarrow LUMO (15%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (42%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (20%)	HOMO-3 \rightarrow LUMO (2%) HOMO-2 \rightarrow LUMO (8%) HOMO-1 \rightarrow LUMO (5%) HOMO \rightarrow LUMO (2%)
309	0.1674	Singlete	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (80%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO (3%) HOMO-5 \rightarrow LUMO+1 (8%)
301	0.1855	Singlete	HOMO-5 \rightarrow LUMO (57%) HOMO \rightarrow LUMO+2 (28%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 (3%)
288	0.1081	Singlete	HOMO-5 \rightarrow LUMO+1 (37%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+2 (11%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (32%)	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (4%) HOMO \rightarrow LUMO+2 (4%) HOMO \rightarrow LUMO+3 (5%)
255	0.0434	Singlete	HOMO-1 \rightarrow LUMO+5 (63%)	HOMO-4 \rightarrow LUMO+6 (4%) HOMO-4 \rightarrow LUMO+7 (5%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+4 (6%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+5 (4%)

Tabla AI.7. Transiciones electrónicas seleccionadas del espectro UV-vis calculado para el complejo **18** en diclorometano.

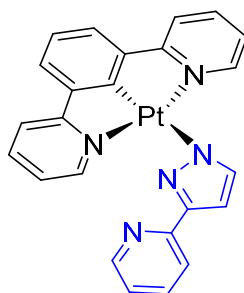
λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
371	0	Triplete	HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (11%) HOMO \rightarrow LUMO+2 (56%)	HOMO-11 \rightarrow LUMO+2 (4%) HOMO-8 \rightarrow LUMO+5 (3%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+5 (2%) HOMO \rightarrow LUMO+5 (7%)
345	0.0209	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO (85%)	-
302	0.0212	Singlete	HOMO-3 \rightarrow LUMO (88%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO (2%) HOMO-2 \rightarrow LUMO (3%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (2%)
299	0.0916	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO+2 (87%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 (4%)
290	0.0386	Singlete	HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (81%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (5%)
286	0.0949	Singlete	HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (85%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 (4%) HOMO \rightarrow LUMO+2 (2%) HOMO \rightarrow LUMO+4 (3%)
242	0.0933	Singlete	HOMO-7 \rightarrow LUMO (20%) HOMO-6 \rightarrow LUMO+1 (12%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+3 (10%) HOMO \rightarrow LUMO+7 (25%)	HOMO-8 \rightarrow LUMO (2%) HOMO-7 \rightarrow LUMO+2 (2%) HOMO-6 \rightarrow LUMO (7%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+7 (2%)

• Análisis teórico de orbitales moleculares de los complejos 7-10 y 16-18.

Las energías y composición (%) de los orbitales moleculares se muestran en las Tablas AI.8-AI.14, mientras que las Figuras AI.62-AI.68 recogen los orbitales moleculares.

Tabla AI.8. Composición de los orbitales moleculares de 7

OM	eV	% (Pt)	% (NCN)	% (NN)
L+9	0.86	74	24	2
L+8	0.42	70	27	3
L+7	0.29	21	78	1
L+6	-0.04	83	16	1
L+5	-0.22	1	1	98
L+4	-0.57	1	11	88
L+3	-0.70	3	86	11
L+2	-0.93	3	97	0
L+1	-1.73	2	98	0
LUMO	-1.81	10	89	1
HOMO	-5.38	14	12	74
H-1	-5.91	20	45	35
H-2	-6.08	9	16	75
H-3	-6.23	23	76	1
H-4	-6.42	88	4	8
H-5	-6.70	47	51	2
H-6	-6.77	1	0	99
H-7	-6.91	5	16	80
H-8	-7.05	43	14	43
H-9	-7.37	32	43	25

**7**

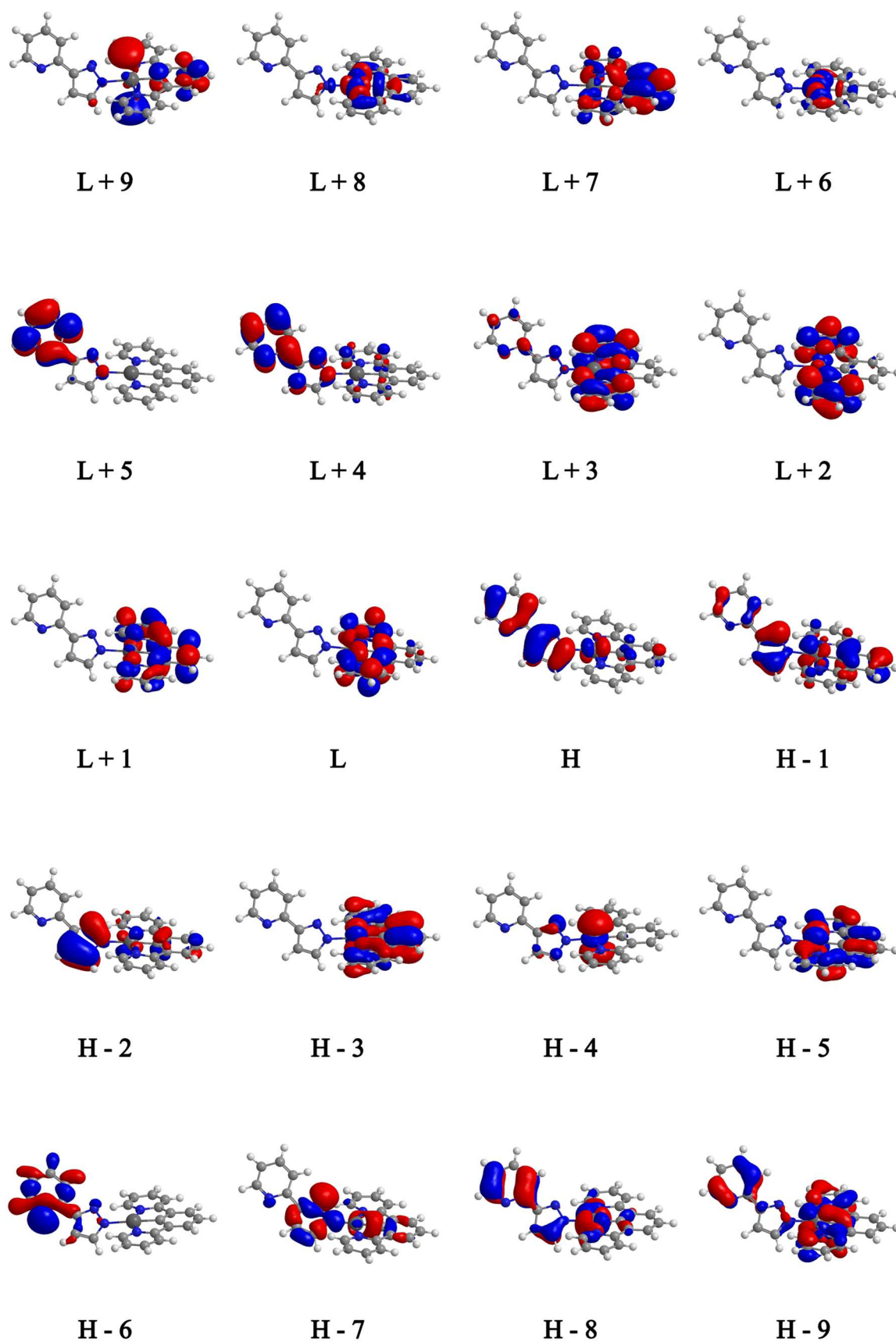
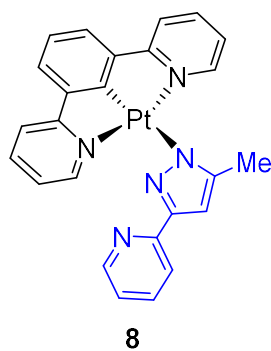


Figura AI.62. Orbitales moleculares calculados para la geometría optimizada del estado fundamental del complejo 7 (isovalor 0.03 a.u.).

Tabla AI.9. Composición de los orbitales moleculares de **8**

OM	eV	% (Pt)	% (NCN)	% (NN)
L+9	0.94	66	32	2
L+8	0.59	62	35	4
L+7	0.38	30	69	1
L+6	0.01	89	10	1
L+5	-0.22	1	1	99
L+4	-0.56	1	12	88
L+3	-0.69	3	86	11
L+2	-0.84	2	97	1
L+1	-1.64	2	98	0
LUMO	-1.77	11	89	1
HOMO	-5.37	14	13	72
H-1	-5.83	20	54	26
H-2	-6.02	15	77	8
H-3	-6.05	9	15	76
H-4	-6.38	87	4	9
H-5	-6.61	54	46	1
H-6	-6.76	0	0	99
H-7	-6.87	4	17	79
H-8	-7.03	43	13	44
H-9	-7.34	38	46	15



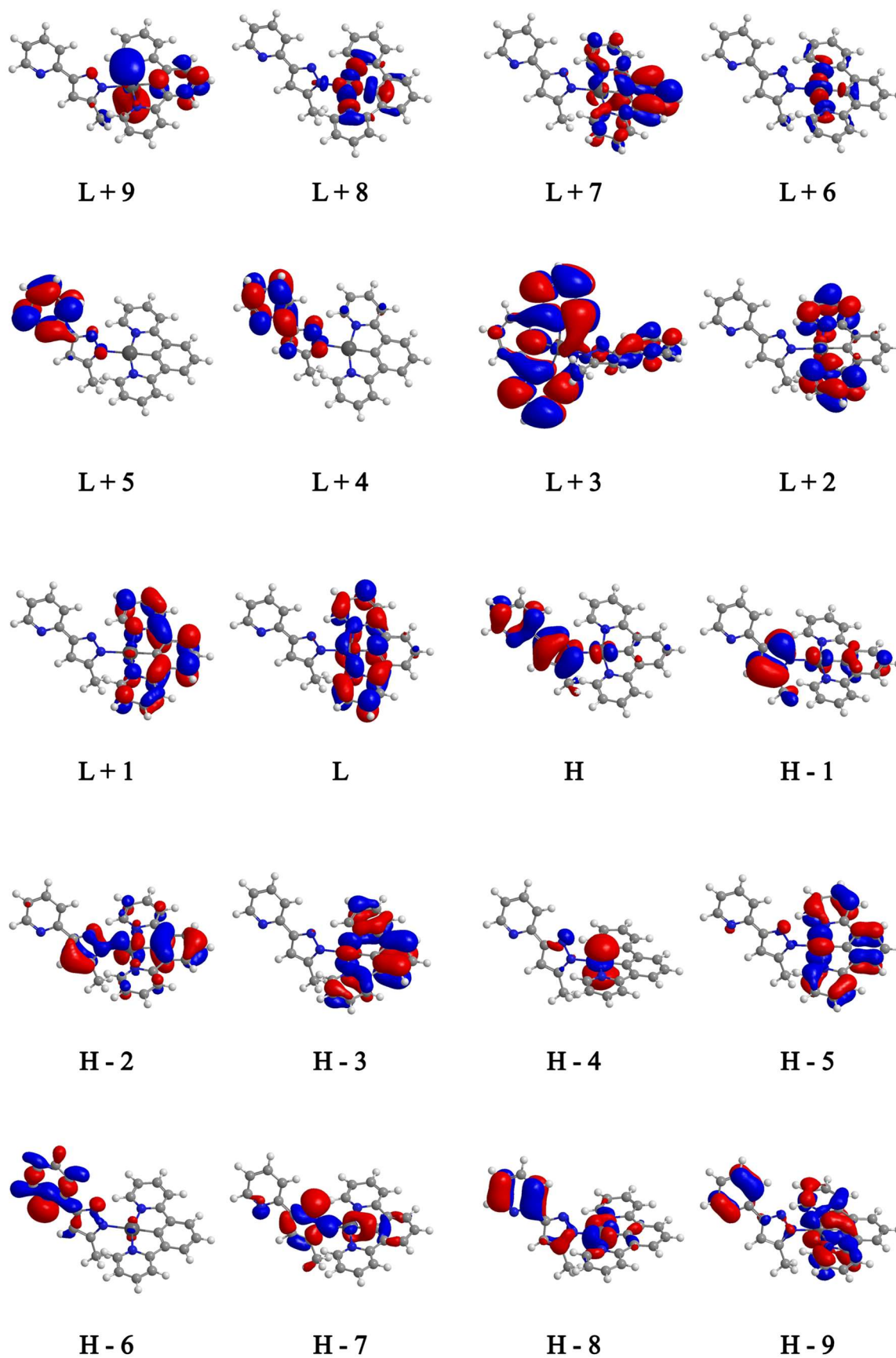
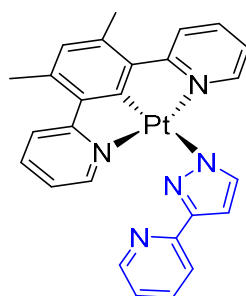


Figura A1.63. Orbitales moleculares calculados para la geometría optimizada del estado fundamental del complejo **8** (isovalor 0.03 a.u.).

Tabla AI.10. Composición de los orbitales moleculares de **9**

OM	eV	% (Pt)	% (NCN)	% (NN)
L+9	0.87	72	25	3
L+8	0.46	67	30	3
L+7	0.29	20	78	2
L+6	-0.04	85	14	1
L+5	-0.19	1	1	99
L+4	-0.53	1	5	95
L+3	-0.70	4	92	5
L+2	-0.93	2	96	1
L+1	-1.73	2	98	0
LUMO	-1.81	10	89	1
HOMO	-5.29	10	5	85
H-1	-5.77	9	15	76
H-2	-5.90	22	51	28
H-3	-6.23	26	74	1
H-4	-6.35	90	4	6
H-5	-6.69	44	52	4
H-6	-6.72	2	1	97
H-7	-6.81	7	15	78
H-8	-6.97	37	11	52
H-9	-7.39	29	39	32

**9**

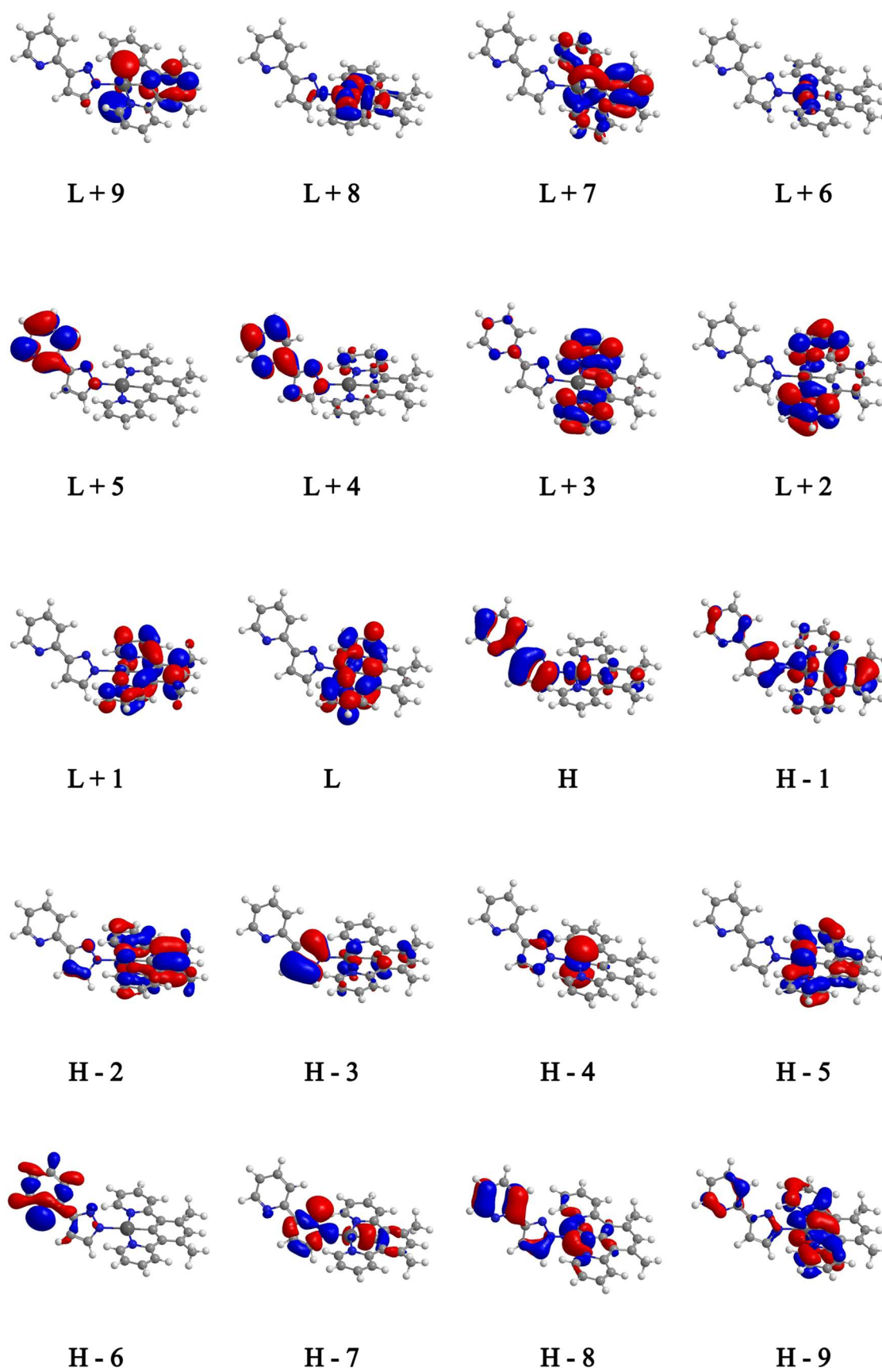
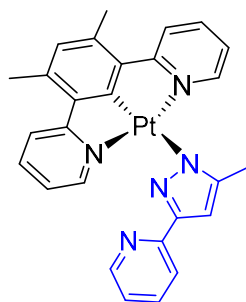


Figura AI.64. Orbitales moleculares calculados para la geometría optimizada del estado fundamental del complejo **9** (isovalor 0.03 a.u.).

Tabla AI.11. Composición de los orbitales moleculares de **10**

OM	eV	% (Pt)	% (NCN)	% (NN)
L+9	0.96	64	33	2
L+8	0.63	61	36	3
L+7	0.38	28	70	2
L+6	-0.01	90	9	1
L+5	-0.18	1	0	99
L+4	-0.52	1	5	94
L+3	-0.69	4	92	5
L+2	-0.84	2	96	2
L+1	-1.63	2	98	0
LUMO	-1.77	10	89	1
HOMO	-5.29	10	6	85
H-1	-5.73	17	40	43
H-2	-5.84	11	28	61
H-3	-6.02	17	83	0
H-4	-6.31	91	4	5
H-5	-6.59	52	47	1
H-6	-6.72	1	0	99
H-7	-6.77	5	16	78
H-8	-6.96	38	11	51
H-9	-7.35	38	48	14

**10**

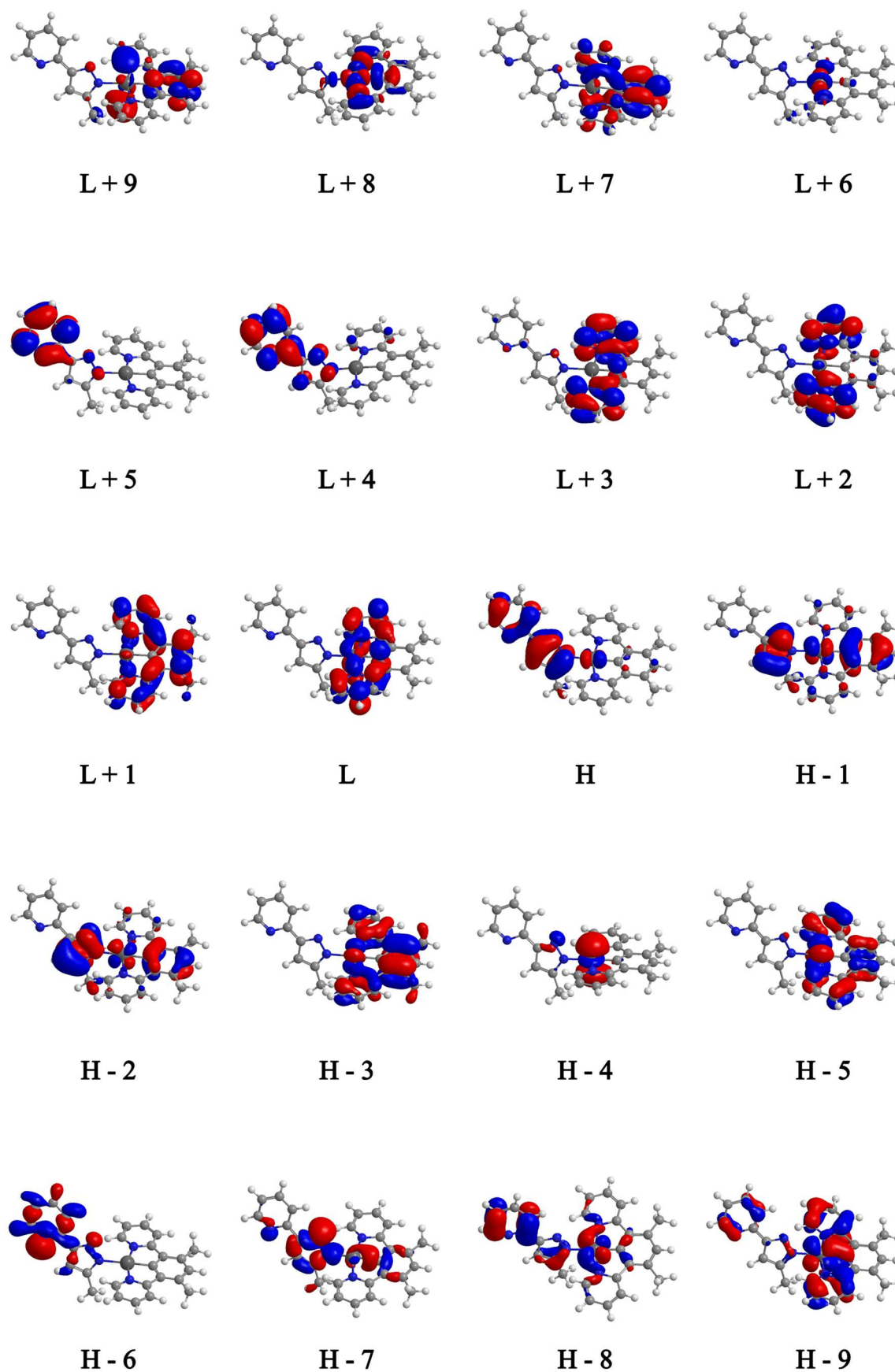
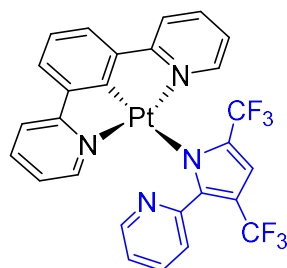


Figura AI.65. Orbitales moleculares calculados para la geometría optimizada del estado fundamental del complejo **10** (isovalor 0.03 a.u.).

Tabla AI.12. Composición de los orbitales moleculares de **16**

OM	eV	% (Pt)	% (NCN)	% (NN)
L+9	0.93	17	7	76
L+8	0.44	66	30	4
L+7	0.37	10	89	1
L+6	0.01	83	13	4
L+5	-0.41	5	1	94
L+4	-0.66	3	93	5
L+3	-0.82	2	13	85
L+2	-0.90	2	90	8
L+1	-1.71	2	98	0
LUMO	-1.76	8	90	2
HOMO	-5.61	5	3	92
H-1	-5.76	32	57	11
H-2	-6.07	69	11	20
H-3	-6.18	32	32	36
H-4	-6.21	27	45	28
H-5	-6.65	42	57	1
H-6	-7.09	18	11	72
H-7	-7.29	1	3	96
H-8	-7.40	34	54	12
H-9	-7.52	37	27	35

**16**

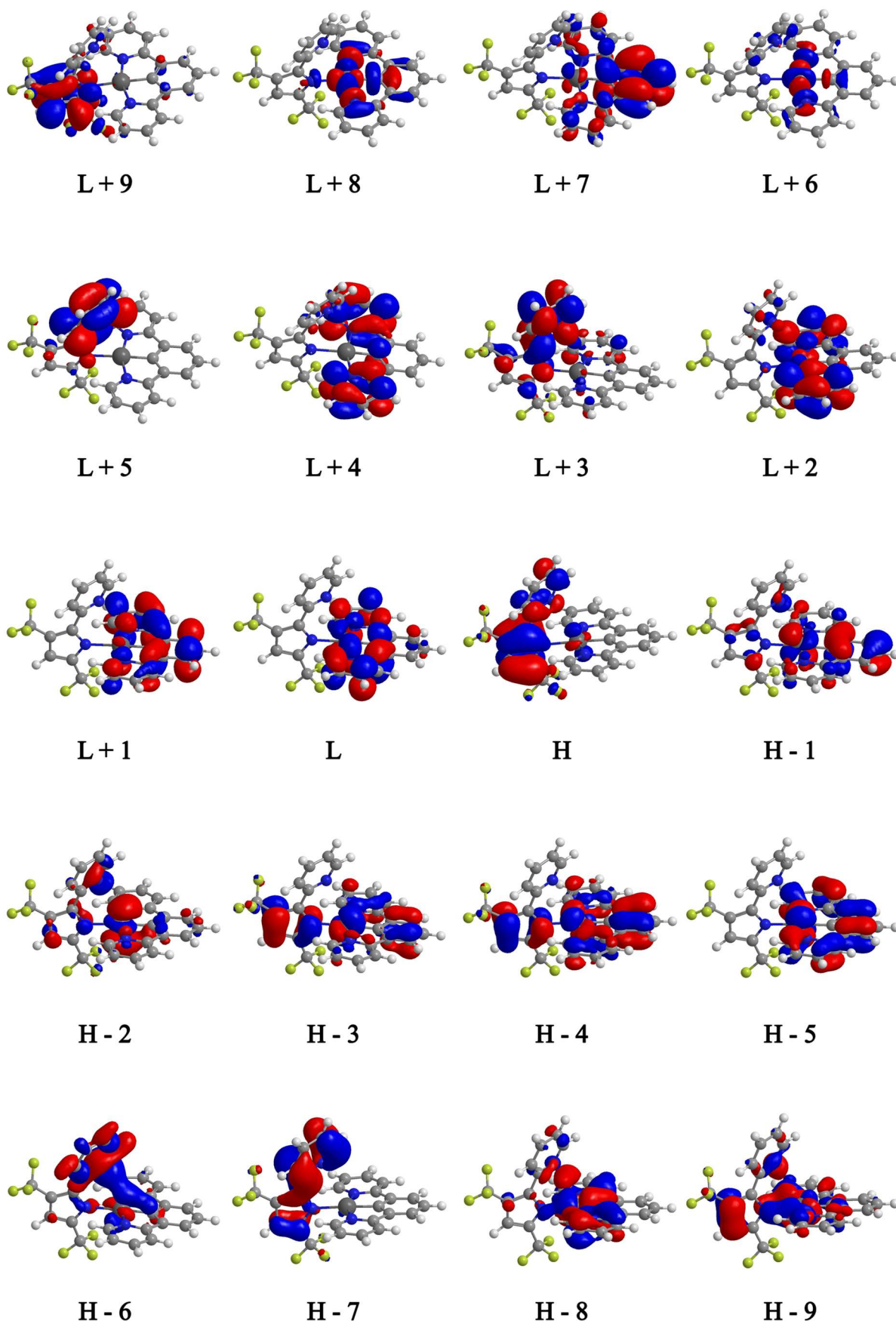
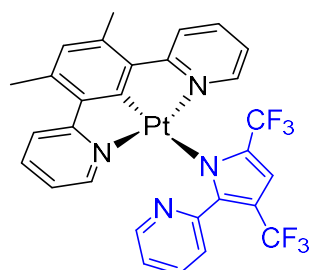


Figura AI.66. Orbitales moleculares calculados para la geometría optimizada del estado fundamental del complejo **16** (isovalor 0.03 a.u.).

Tabla AI.13. Composición de los orbitales moleculares de **17**

OM	eV	% (Pt)	% (NCN)	% (NN)
L+9	0.98	26	4	71
L+8	0.56	23	76	1
L+7	0.46	55	32	13
L+6	0.04	85	12	3
L+5	-0.27	6	1	93
L+4	-0.53	3	80	17
L+3	-0.63	2	27	71
L+2	-0.81	2	86	11
L+1	-1.48	2	97	0
LUMO	-1.66	9	90	1
HOMO	-5.64	22	12	66
H-1	-5.80	26	18	56
H-2	-5.84	24	59	17
H-3	-5.95	17	71	12
H-4	-6.13	86	5	10
H-5	-6.50	50	48	2
H-6	-6.96	6	8	86
H-7	-7.11	43	38	19
H-8	-7.18	12	12	76
H-9	-7.24	16	51	32

**17**

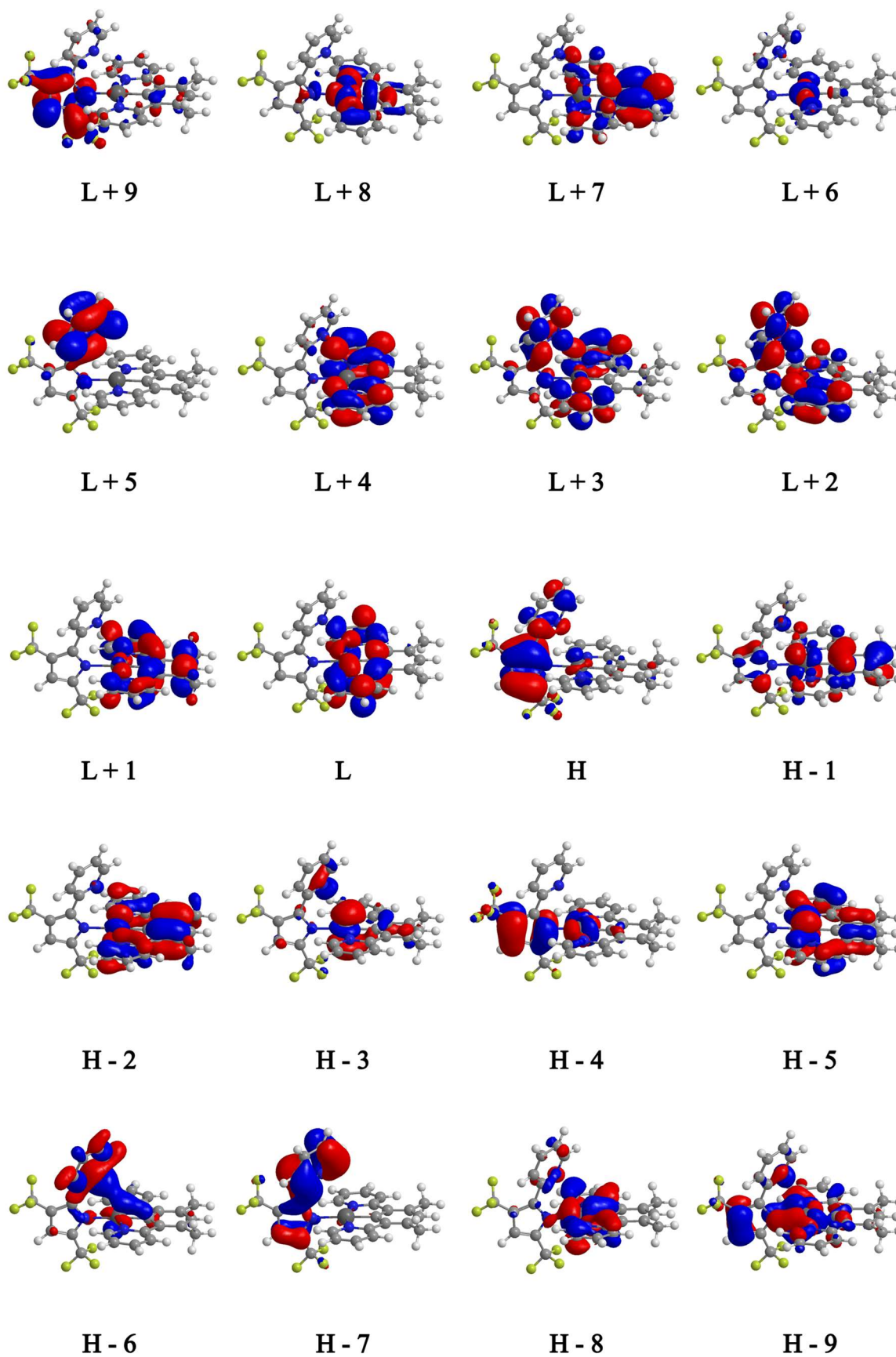
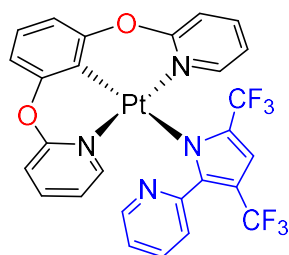


Figura A1.67. Orbitales moleculares calculados para la geometría optimizada del estado fundamental del complejo **17** (isovalor 0.03 a.u.).

Tabla AI.14. Composición de los orbitales moleculares de **18**

OM	eV	% (Pt)	% (NCN)	% (NN)
L+9	0.33	69	26	5
L+8	0.24	18	78	4
L+7	0.01	21	76	3
L+6	-0.07	59	37	4
L+5	-0.43	4	30	66
L+4	-0.50	2	69	29
L+3	-0.53	2	96	2
L+2	-0.86	2	4	95
L+1	-1.25	4	95	1
LUMO	-1.41	4	95	1
HOMO	-5.69	16	15	69
H-1	-5.82	24	37	40
H-2	-6.12	72	10	18
H-3	-6.16	13	84	3
H-4	-6.54	21	14	66
H-5	-6.73	65	34	1
H-6	-7.05	10	67	23
H-7	-7.22	9	28	63
H-8	-7.28	1	27	72
H-9	-7.44	58	30	12

**18**

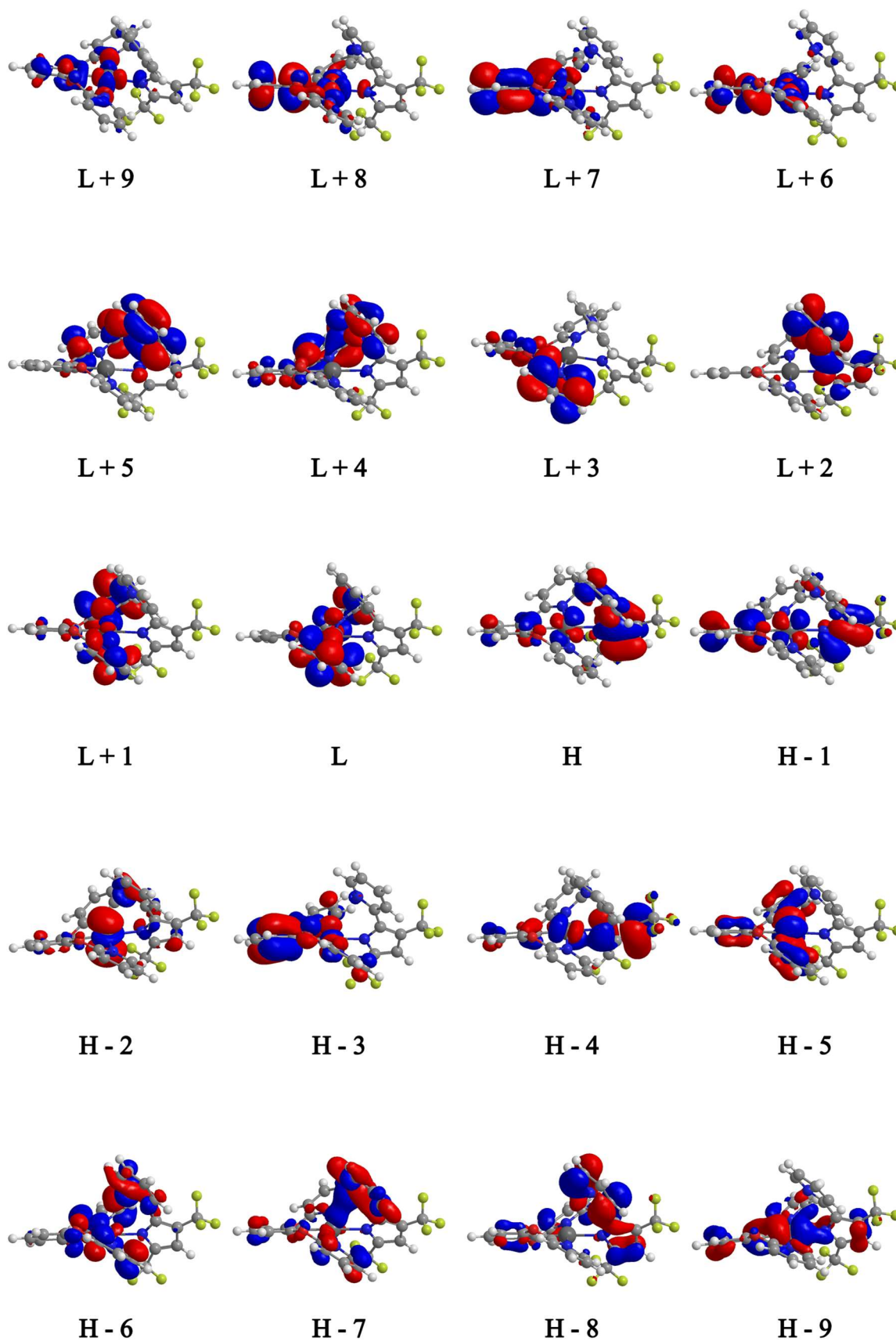


Figura AI.68. Orbitales moleculares calculados para la geometría optimizada del estado fundamental del complejo **18** (isovalor 0.03 a.u.).

- Voltamogramas cíclicos

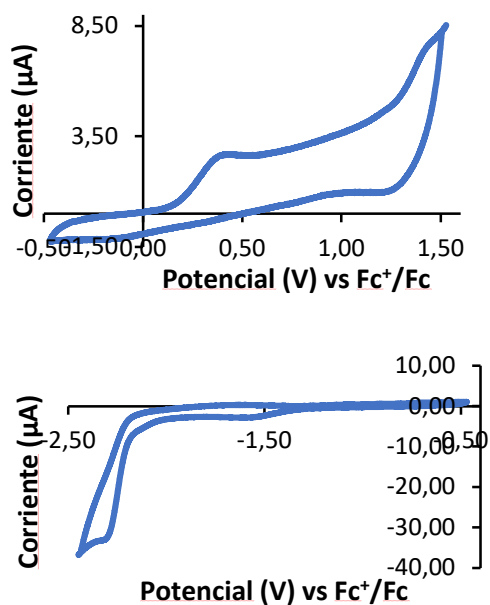


Figura AI.69. Voltamograma cíclico del complejo **7** en disolución de diclorometano 10^{-3} M con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ como electrolito de soporte (0.1 M) a una velocidad de escaneo de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los potenciales están referenciados al par Fc/Fc^+ .

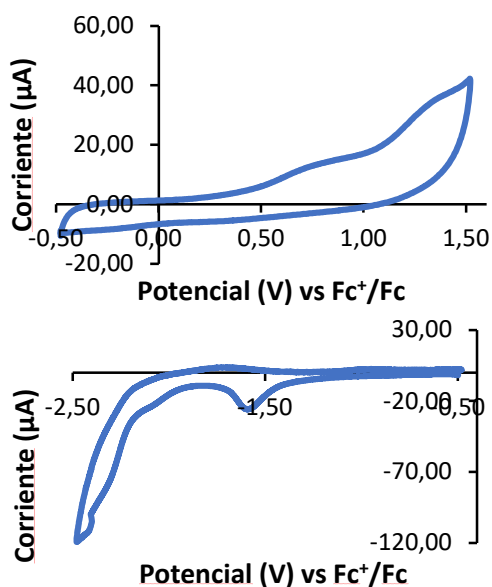


Figura AI.70. Voltamograma cíclico del complejo **8** en disolución de diclorometano 10^{-3} M con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ como electrolito de soporte (0.1 M) a una velocidad de escaneo de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los potenciales están referenciados al par Fc/Fc^+ .

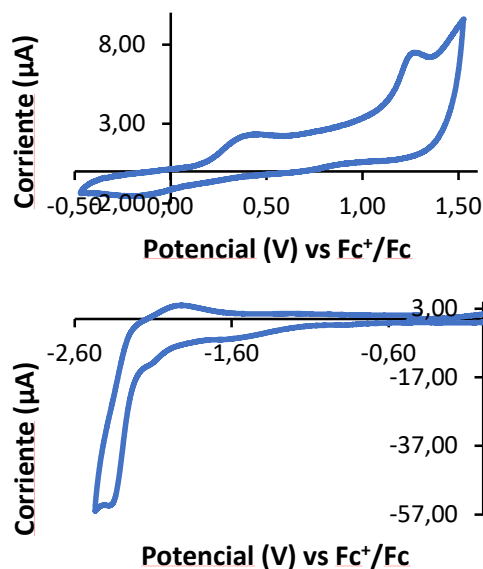


Figura AI.71. Voltamograma cíclico del complejo **9** en disolución de diclorometano 10^{-3} M con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ como electrolito de soporte (0.1 M) a una velocidad de escaneo de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los potenciales están referenciados al par Fc/Fc^+ .

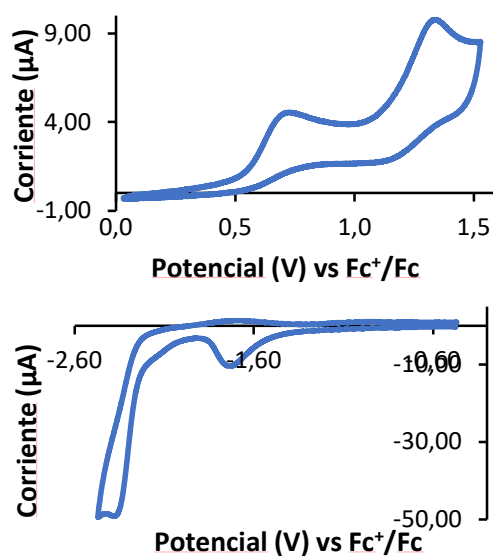


Figura AI.72. Voltamograma cíclico del complejo **10** en disolución de diclorometano 10^{-3} M con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ como electrolito de soporte (0.1 M) a una velocidad de escaneo de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los potenciales están referenciados al par Fc/Fc^+ .

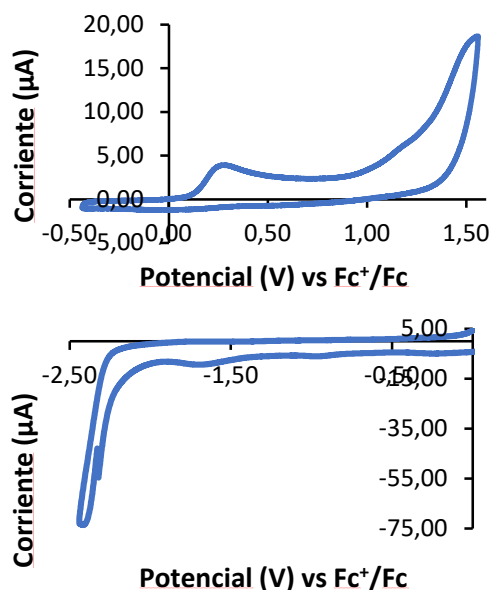


Figura AI.73. Voltamograma cíclico del complejo **16** en disolución de diclorometano 10^{-3} M con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ como electrolito de soporte (0.1 M) a una velocidad de escaneo de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Los potenciales están referenciados al par Fc/Fc^+ .

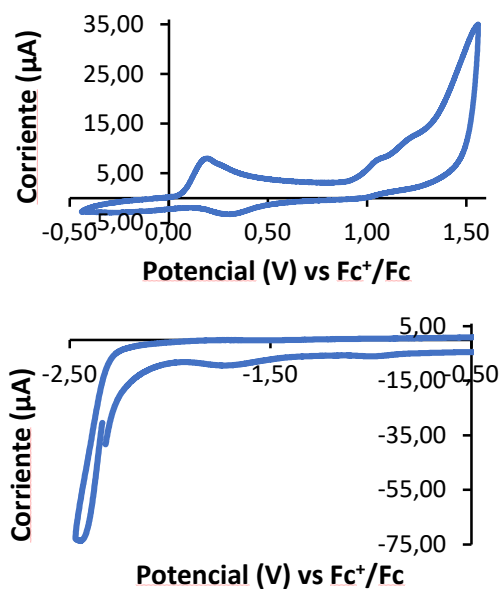


Figura AI.74. Voltamograma cíclico del complejo **17** en disolución de diclorometano 10^{-3} M con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ como electrolito de soporte (0.1 M) a una velocidad de escaneo de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Los potenciales están referenciados al par Fc/Fc^+ .

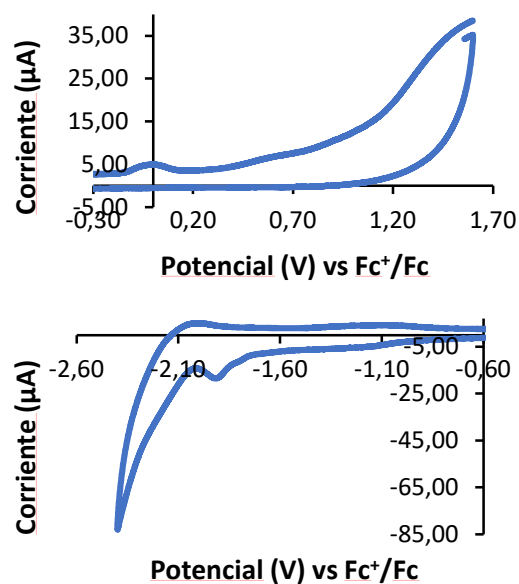


Figura AI.75. Voltamograma cíclico del complejo **18** en disolución de diclorometano 10^{-3} M con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ como electrolito de soporte (0.1 M) a una velocidad de escaneo de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los potenciales están referenciados al par Fc/Fc^+ .

- Estudios fotofísicos

Tabla AI.15. Datos fotofísicos de los complejos 1, 2, 7-10, y 16-18

Complejo	Medio/ concentración/T (K)	λ_{em} (nm) ^a	τ (μ s) banda desplazada hacia el verde ^b	τ (μ s) banda desplazada hacia el rojo ^b	Φ_L^c
1	PMMA/2% peso/298	492, 526, 568, 674	5.4 (86.7%), 2.9 (13.3%)	4.9 (16.2%), 1.5 (83.8%)	0.67
	PMMA/5% peso/298	494, 528, 572, 674	5.1 (79.6%), 2.5 (20.4%)	4.3 (16.4%), 1.6 (83.6%)	0.55
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻³ M/298	490, 524, 560, 690	0.2	0.8	0.25
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁴ M/298	490, 526, 566, 684	1.6	-	0.40
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁵ M/298	490, 524, 562	4.1	-	0.60
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁶ M/298	490, 526, 564	4.8	-	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻³ M/77	490, 500, 526, 566, 668	5.5 (96.6%), 2.2 (3.4%)	8.4 (1.8%), 3.0 (98.2%)	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁴ M/77	488, 526, 568, 662	5.7 (83.7%), 2.8 (16.3%)	9.3 (2.3%), 3.1 (97.7%)	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁵ M/77	490, 524, 568, 656	8.3 (26.9%), 4.8 (73.1%)	7.5 (5.1%), 3.2 (94.9%)	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁶ M/77	490, 520, 562, 652	8.6 (40.1%), 4.9 (59.9%)	-	-
2	PMMA/2% peso/298	500, 532, 574, 678	5.5 (75.8%), 2.7 (24.2%)	4.9 (22.5%), 1.9 (77.5%)	0.63
	PMMA/5% peso/298	504, 534, 576, 670	5.6 (64.3%), 2.6 (35.7%)	5.1 (13.5%), 2.0 (86.5%)	0.43
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻³ M/298	496, 528, 692	0.2	0.9	0.25
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁴ M/298	494, 530, 570, 684	1.4	-	0.40
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁵ M/298	494, 528, 570, 674	4.2	-	0.60
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁶ M/298	494, 530, 568	5.6	-	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻³ M/77	506, 544, 588, 656	8.6 (66.5%), 4.1 (33.5%)	10.0 (11.0%), 4.5 (89.0%)	-
	CH ₂ Cl ₂ / 1 x 10 ⁻⁴ M / 77	506, 544, 582, 660	9.7 (63.7%), 4.5 (36.3%)	10.5 (16.8%), 4.5 (83.2%)	-
	CH ₂ Cl ₂ / 1 x 10 ⁻⁵ M / 77	504, 540, 580, 654	9.1 (66.4%), 3.9 (33.6%)	8.8 (29.6%), 4.1 (70.4%)	-
7	CH ₂ Cl ₂ / 1 x 10 ⁻⁶ M / 77	496, 528, 568, 654	9.4 (54.0%), 4.4 (46.0%)	-	-
	PMMA/2% peso/298	490, 524, 564, 638	5.1 (76.9%), 2.8 (23.1%)	4.9 (45.0%), 2.0 (55.0%)	0.60
	PMMA/5% peso/298	492, 528, 570, 674	4.5 (69.9%), 1.9 (30.1%)	4.1 (38.7%), 1.7 (61.3%)	0.30
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻³ M/298	490, 524, 558, 664	0.3 (77.8%), 0.2 (22.2%)	0.8 (12.0%), 0.3 (88.0%)	0.05
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁴ M/298	490, 522, 562	1.5	-	0.26
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁵ M/298	490, 524, 564	4.2	-	0.60
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁶ M/298	490, 526, 562	5.4	-	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻³ M/77	486, 522, 646	6.6 (62.9%), 4.3 (37.1%)	4.4 (32.0%), 1.8 (68.0%)	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁴ M/77	486, 524, 638	5.9	3.3 (65.0%), 1.4 (35.0%)	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁵ M/77	484, 522, 636	7.2 (42.3%), 4.8 (57.7%)	3.8 (54.7%), 2.3 (45.3%)	-
8	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁶ M/77	490, 526, 564, 646	9.9 (21.5%), 5.3 (78.5%)	14.6 (3.3%), 3.5 (96.7%)	-
	PMMA/2% peso/298	488, 526, 560	5.1 (78.1%), 3.0 (21.9%)	-	0.72
	PMMA/5% peso/298	494, 524, 558, 640	4.0 (58.0%), 1.8 (42.0%)	14.6 (20.3%), 2.9 (79.7%)	0.50
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻³ M/298	490, 522, 556	0.9	-	0.10
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁴ M/298	488, 522, 564	2.8	-	0.28
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁵ M/298	488, 522, 562	4.2	-	0.56
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁶ M/298	490, 526, 564	5.1	-	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁴ M/77	490, 524, 558, 652	6.2 (76.2%), 3.6 (23.8%)	23.0 (7.9%), 3.4 (92.1%)	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁵ M/77	490, 526, 556, 652	7.3 (51.1%), 4.2 (48.9%)	35.0 (34.2%), 5.3 (65.8%)	-

	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁶ M/77	490 , 526, 570, 654	8.3 (52.0%), 4.2 (48.0%)	-	-
9	PMMA/2% peso/298	496 , 532, 574, 640	5.4 (71.0%), 2.4 (29.0%)	4.9 (30.6%), 2.2 (69.4%)	0.57
	PMMA/5% peso/298	498 , 530, 572, 640	4.3 (60.2%), 1.5 (39.8%)	3.6 (27.8%), 1.8 (72.2%)	0.33
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻³ M/298	494 , 528, 567, 663	0.4	0.3	0.05
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁴ M/298	494 , 528, 566	2.5	-	0.25
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁵ M/298	494 , 530, 570	4.7	-	0.62
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁶ M/298	495 , 530, 569	6.7	-	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻³ M/77	489, 496, 530, 627	6.0 (77.4%), 3.3 (22.6%)	4.2 (44.2%), 2.0 (55.8%)	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁴ M/77	487, 499, 527, 641	6.1 (65.4%), 3.4 (34.6%)	3.8 (54.3%), 1.4 (45.7%)	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁵ M/77	486, 496 , 526, 625	6.5 (70.3%), 3.0 (29.7%)	4.4 (42.4%), 2.3 (57.6%)	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁶ M/77	498 , 532, 579, 662	13.8 (15.4%), 6.4 (84.6%)	4.0 (77.0%), 2.3 (23.0%)	-
10	PMMA/2% peso/298	494 , 528, 566, 646	5.6 (78.4%), 2.7 (21.6%)	4.9 (45.0%), 2.0 (55.0%)	-
	PMMA/5% peso/298	498 , 530, 576, 640	4.5 (65.9%), 1.4 (34.1%)	3.6 (30.2%), 2.0 (69.8%)	0.75
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻³ M/298	494 , 528, 564	2.3	-	0.50
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁴ M/298	492 , 526, 566	4.7	-	0.22
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁵ M/298	494 , 526, 560	5.6	-	0.47
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁶ M/298	494 , 528, 568	12.0 (4.0%), 6.1 (96.0%)	-	0.60
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻³ M/77	484, 500, 540, 640	5.2 (45.0%), 1.8 (55.0%)	32 (0.7%), 4.4 (99.3%)	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁴ M/77	484, 498, 520, 634	7.4 (22.0%), 4.9 (78.0%)	4.1	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁵ M/77	498 , 530, 648	8.0 (64.0%), 3.7 (36.0%)	3.8 (73.1%), 1.4 (26.9%)	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁶ M/77	493 , 526, 571, 638	8.8 (61.5%), 4.1 (38.5%)	-	-
16	PMMA/5% peso/298	490 , 523, 561	1.5 (36.9%), 4.2 (63.1%)	-	0.01
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻³ M/298	490 , 525, 570, 681	0.5	-	0.03
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁴ M/298	490 , 526, 567, 647	1.1	-	0.08
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁵ M/298	491 , 525, 563	3.6	-	0.03
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁶ M/298	491 , 526, 563	5.0	-	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻³ M/77	485, 497 , 524, 571, 654	11.2 (54.6%), 4.7 (45.4%)	-	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁴ M/77	485 , 525, 569, 647	9.7 (52.1%), 4.3 (47.9%)	-	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁵ M/77	482 , 519, 556, 650	10.4 (48.3%), 6.5 (51.7%)	-	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁶ M/77	481 , 519, 553, 652	9.3 (56.2%), 5.3 (43.8%)	-	-
17	PMMA/5% peso /298	495 , 527, 571	0.5 (5.4%), 3.6 (94.6%)	-	0.03
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁴ M/298	494 , 528, 569	1.1	-	0.008
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁵ M/298	494 , 527, 569	3.6	-	0.03
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁶ M/298	494 , 527, 572	5.0	-	0.06
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁴ M/77	498 , 534, 573	9.8 (62.1%), 4.5 (37.9%)	-	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁵ M/77	496 , 530, 572	8.8 (62.8%), 3.4 (37.2%)	-	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁶ M/77	484 , 521, 557	9.5 (53.0%), 5.5 (47.0%)	-	-
18	PMMA/5% peso/298	483, 511	0.4 (2.5%), 5.6 (97.5%)	-	0.12
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻³ M/298	493, 520	9.9 (91.7%), 3.7 (8.3%)	-	0.03
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁴ M/298	494, 518	36.7 (0.7%), 13.4 (99.3%)	-	0.03
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁵ M/298	495 , 525, 570	23.4 (12.6%), 12.2 (87.4%)	-	0.10
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁶ M/298	489 , 519, 563	-	-	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻³ M/77	475, 509 , 531	53.6 (52.3%), 27.1 (47.7%)	-	-
	CH ₂ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁴ M/77	475, 508 , 532	54.9 (50.6%), 28.7 (49.4%)	-	-

$\text{CH}_2\text{Cl}_2/1 \times 10^{-5} \text{ M}/77$	492 , 525, 562	51.0 (44.9%), 10.1 (55.1%)	-	-
$\text{CH}_2\text{Cl}_2/1 \times 10^{-6} \text{ M}/77$	475, 490 , 511	-	-	-

(a) El pico más intenso está en negrita. (b) Las amplitudes relativas (%) se dan en paréntesis para las desintegraciones biexponenciales. (c) Rendimiento cuántico absoluto.

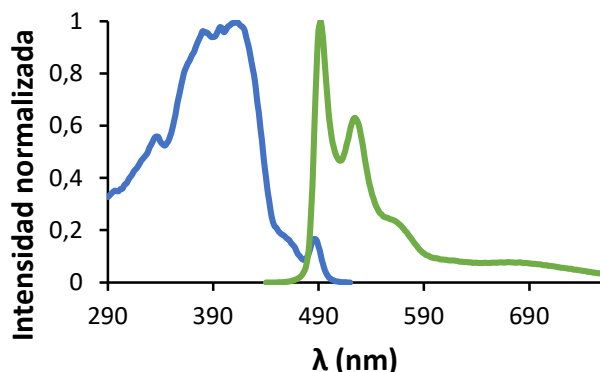


Figura AI.76. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560 \text{ nm}$) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420 \text{ nm}$) del complejo **1** en film de PMMA dopado al 2% en peso a 298 K.

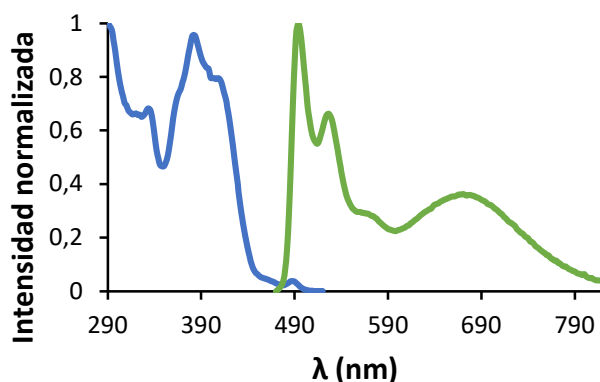


Figura AI.77. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560 \text{ nm}$) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420 \text{ nm}$) del complejo **1** en film de PMMA dopado al 5% en peso a 298 K.

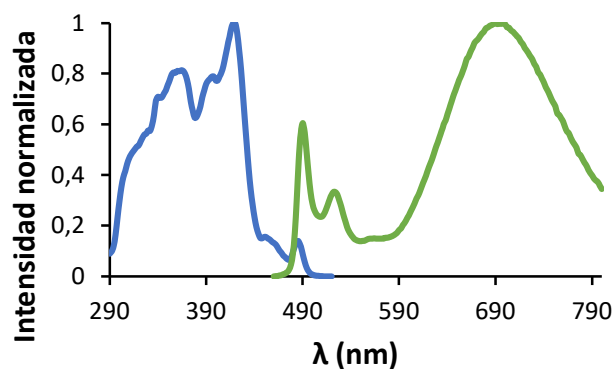


Figura AI.78. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560 \text{ nm}$) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420 \text{ nm}$) del complejo **1** en disolución de diclorometano $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ a 298 K.

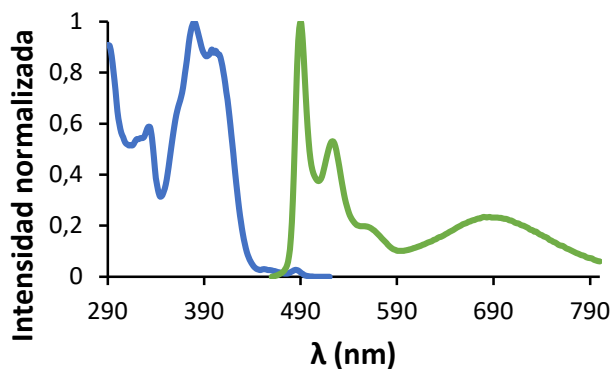


Figura AI.79. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **1** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-4} M a 298 K.

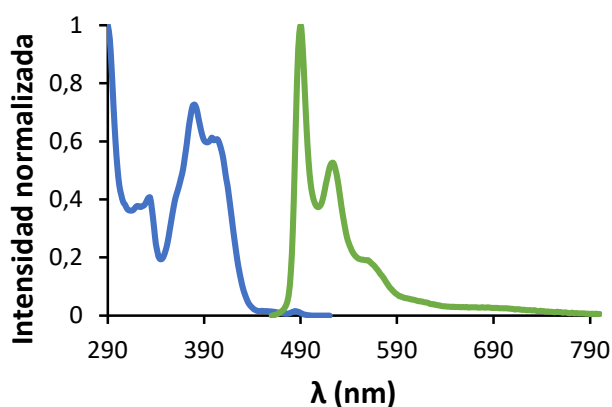


Figura AI.80. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **1** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-5} M a 298 K.

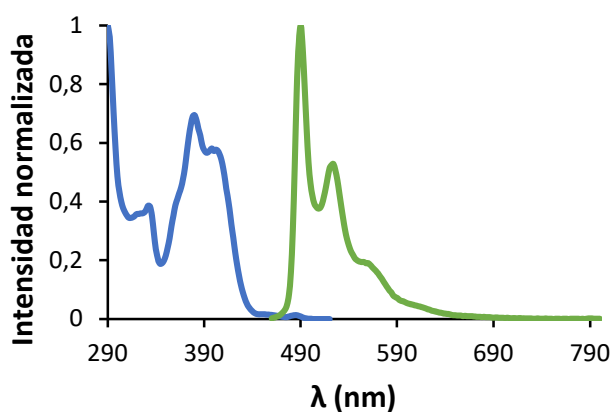


Figura AI.81. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **1** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-6} M a 298 K.

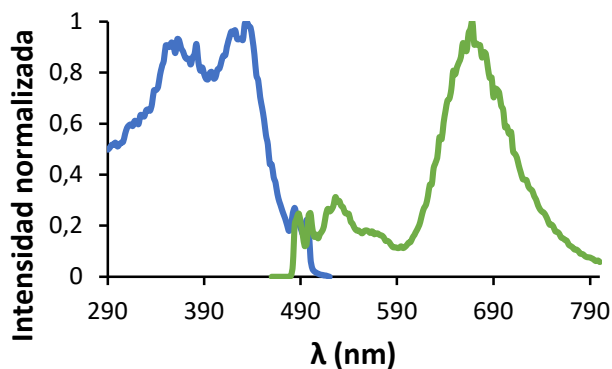


Figura AI.82. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **1** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-3} M a 77 K.

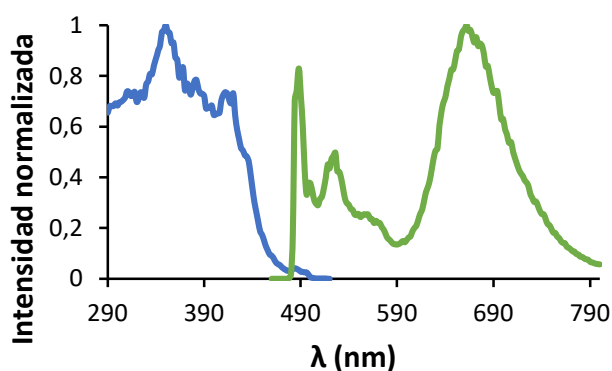


Figura AI.83. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **1** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-4} M a 77 K.

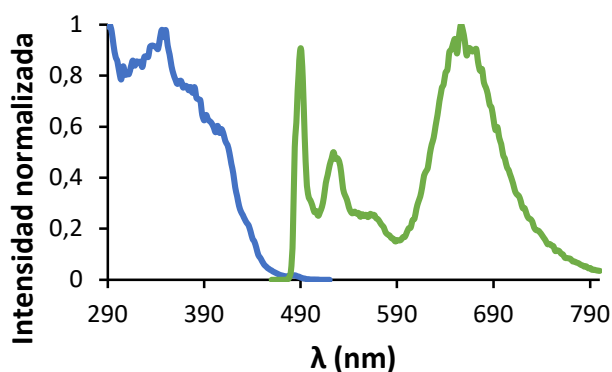


Figura AI.84. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **1** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-5} M a 77 K.

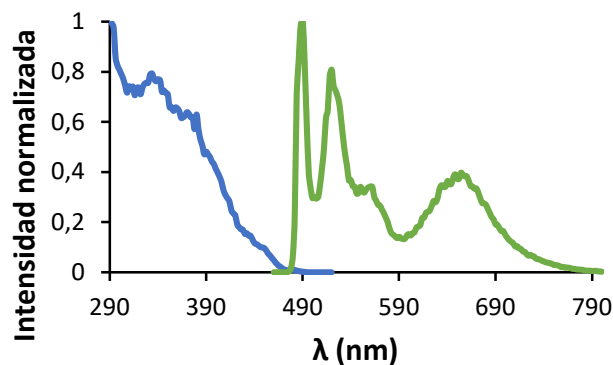


Figura AI.85. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **1** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-6} M a 77 K.

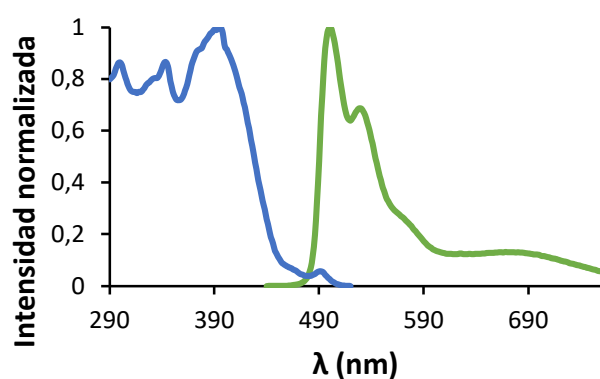


Figura AI.86. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **2** en film de PMMA dopado al 2% en peso a 298 K.

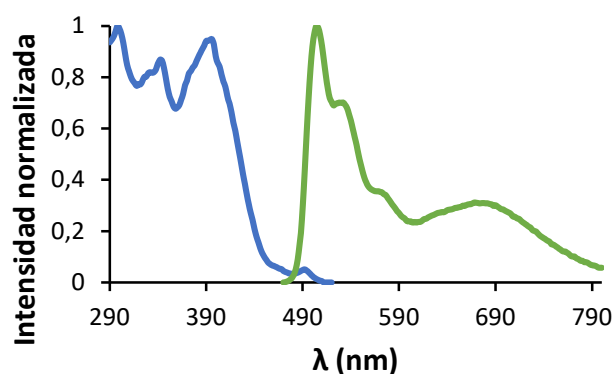


Figura AI.87. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **2** en film de PMMA dopado al 5% en peso a 298 K.

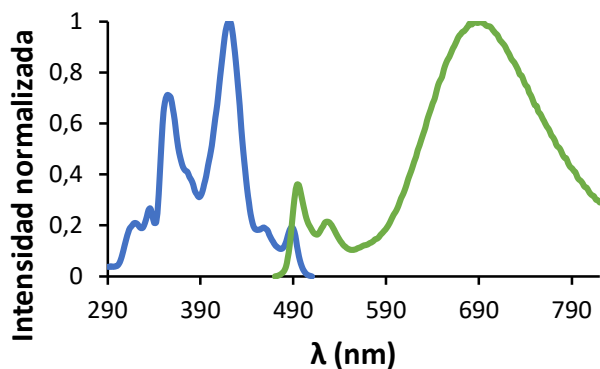


Figura AI.88. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **2** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-3} M a 298 K.

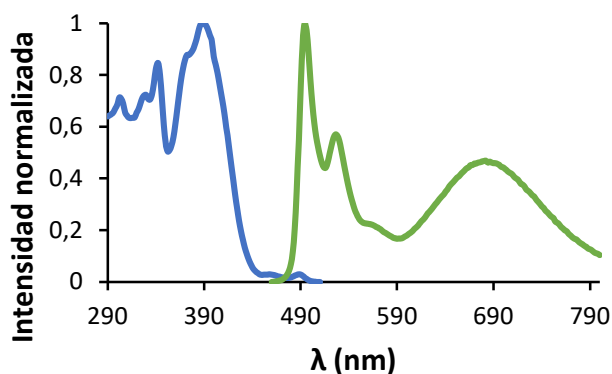


Figura AI.89. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **2** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-4} M a 298 K.

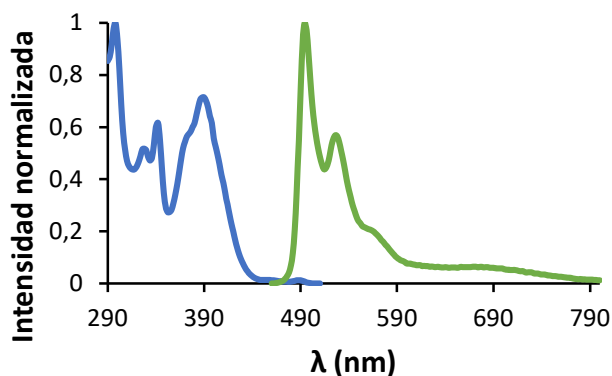


Figura AI.90. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **2** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-5} M a 298 K.

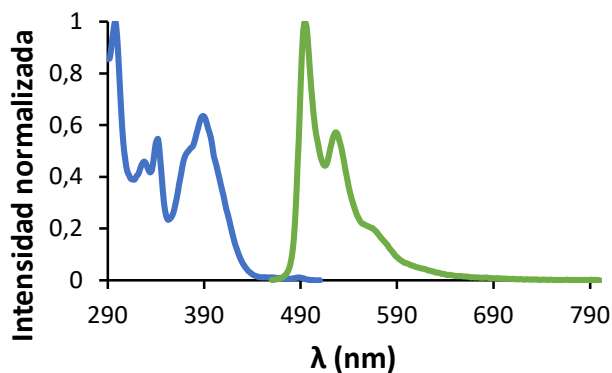


Figura AI.91. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **2** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-6} M a 298 K.

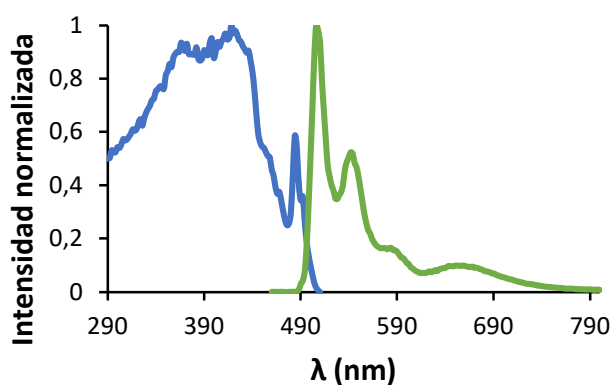


Figura AI.92. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **2** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-3} M a 77 K.

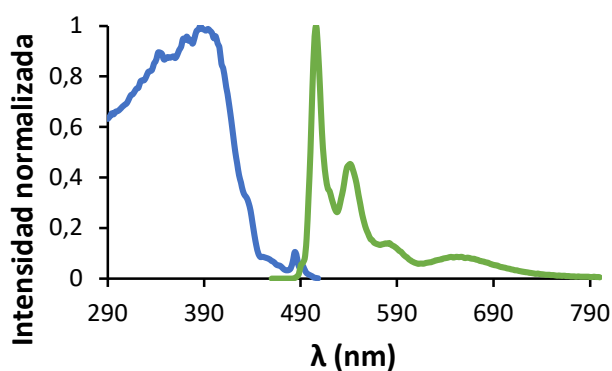


Figura AI.93. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **2** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-4} M a 77 K.

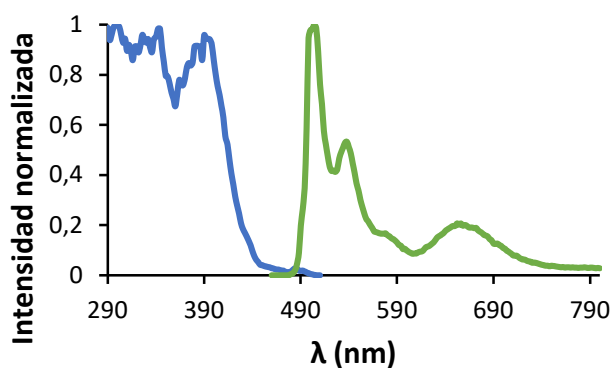


Figura AI.94. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **2** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-5} M a 77 K.

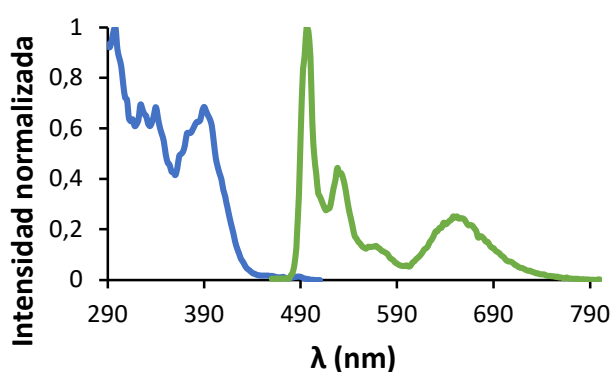


Figura AI.95. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **2** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-6} M a 77 K.

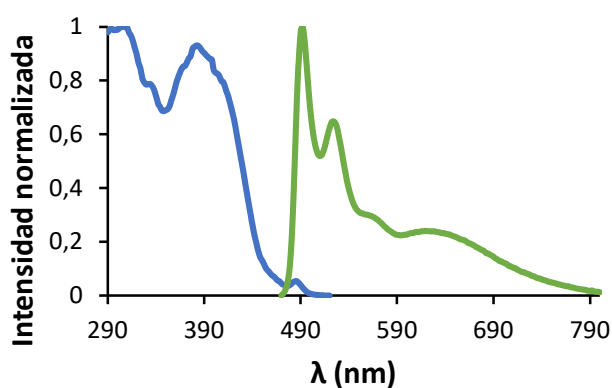


Figura AI.96. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **7** en film de PMMA dopado al 2% en peso a 298 K.

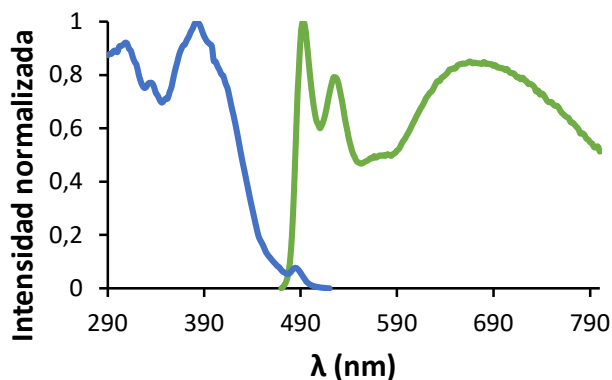


Figura AI.97. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo 7 en film de PMMA dopado al 5% en peso a 298 K.

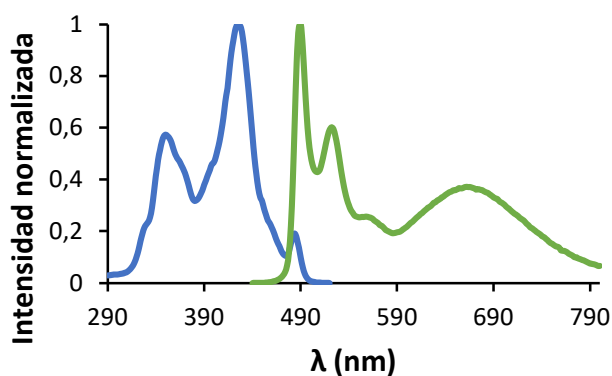


Figura AI.98. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo 7 en disolución de diclorometano 1.0×10^{-3} M a 298 K.

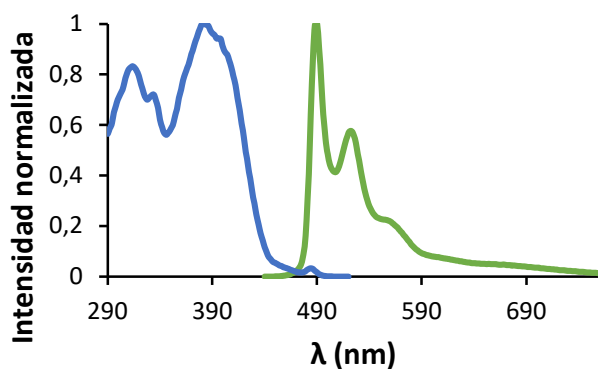


Figura AI.99. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo 7 en disolución de diclorometano 1.0×10^{-4} M a 298 K.

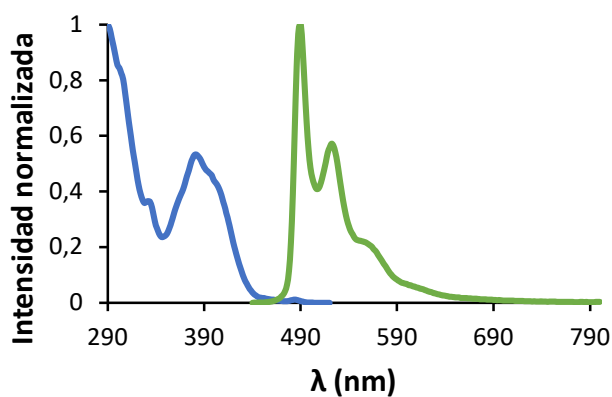


Figura AI.100. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo 7 en disolución de diclorometano 1.0×10^{-5} M a 298 K.

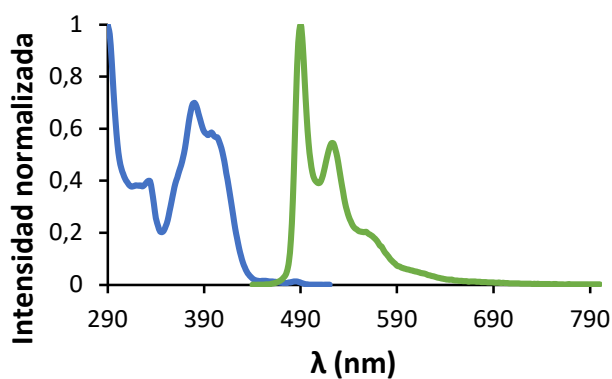


Figura AI.101. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo 7 en disolución de diclorometano 1.0×10^{-6} M a 298 K.

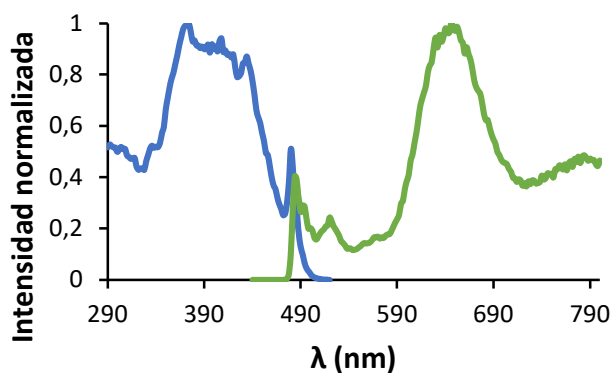


Figura AI.102. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo 7 en disolución de diclorometano 1.0×10^{-3} M a 77 K.

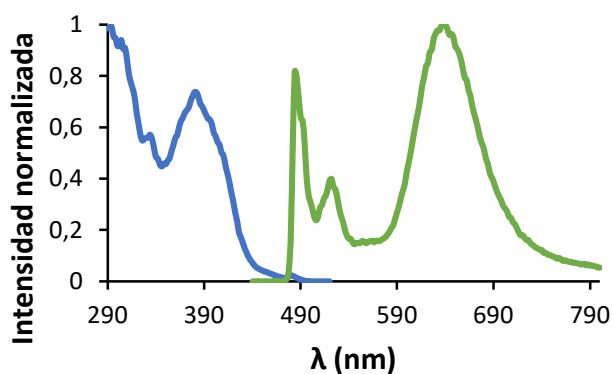


Figura AI.103. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo 7 en disolución de diclorometano 1.0×10^{-4} M a 77 K.

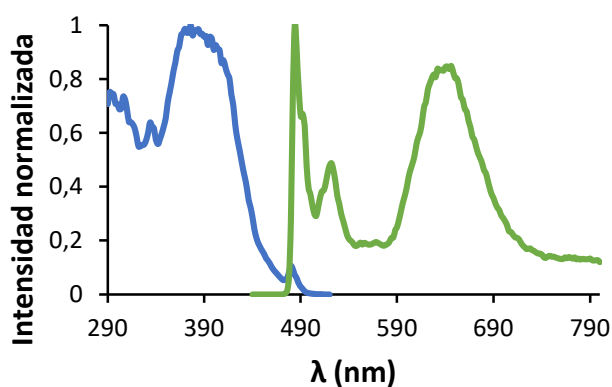


Figura AI.104. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo 7 en disolución de diclorometano 1.0×10^{-5} M a 77 K.

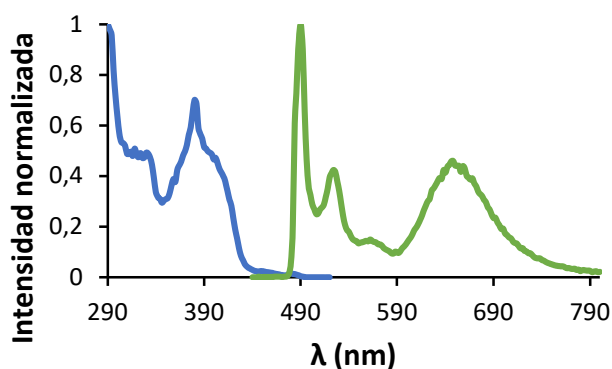


Figura AI.105. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo 7 en disolución de diclorometano 1.0×10^{-6} M a 77 K.

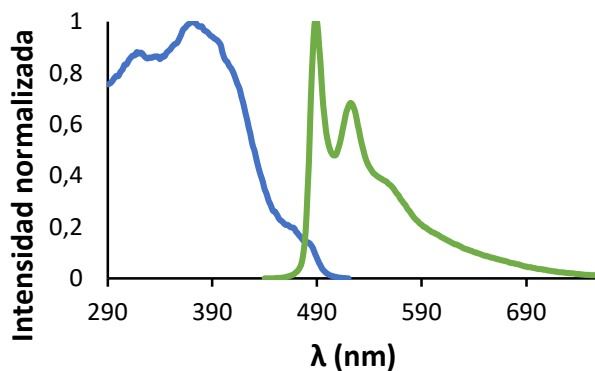


Figura AI.106. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **8** en film de PMMA dopado al 2% en peso a 298 K.

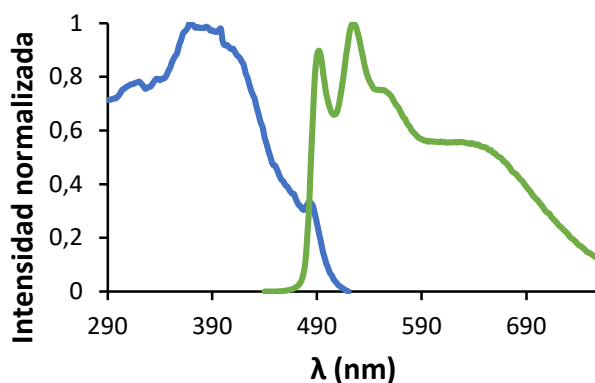


Figura AI.107. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **8** en film de PMMA dopado al 5% en peso a 298 K.

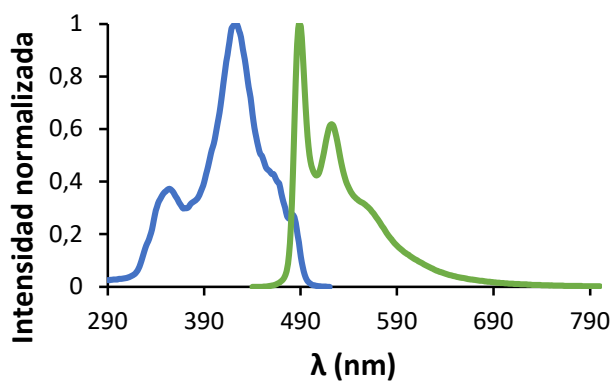


Figura AI.108. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **8** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-3} M a 298 K.

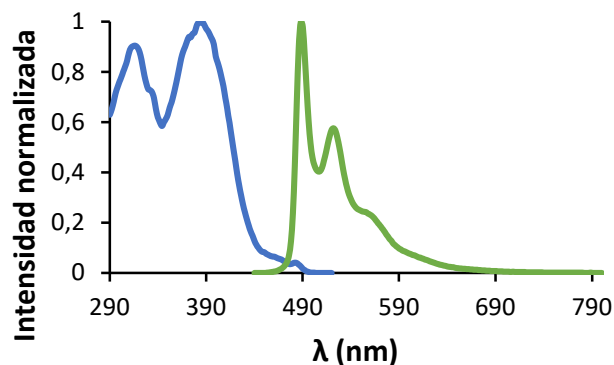


Figura AI.109. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **8** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-4} M a 298 K.

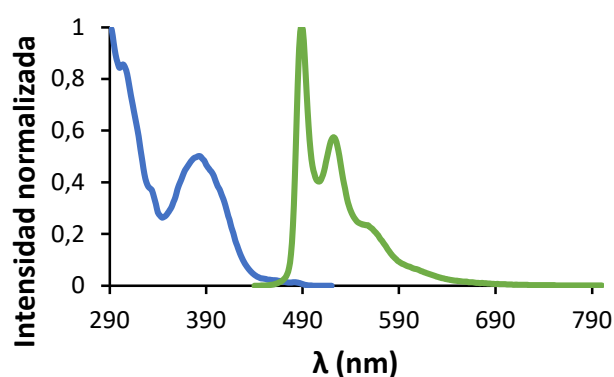


Figura AI.110. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **8** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-5} M a 298 K.

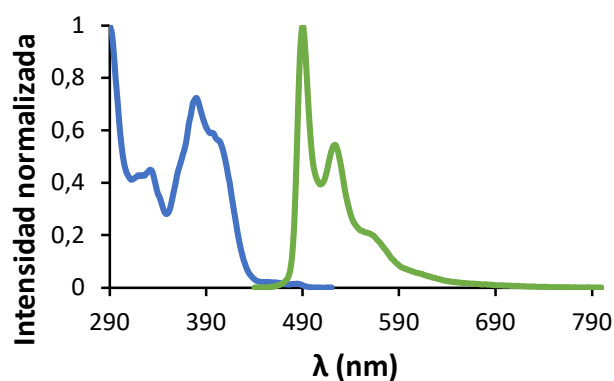


Figura AI.111. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **8** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-6} M a 298 K.

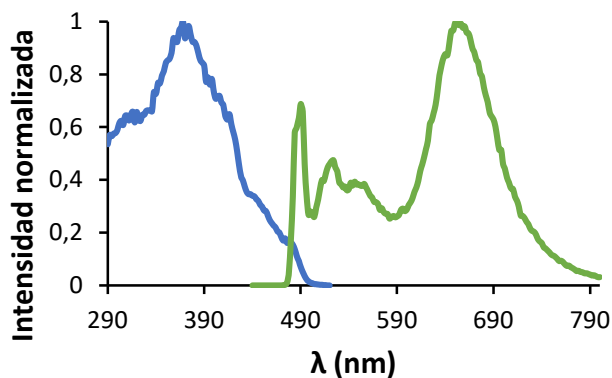


Figura AI.112. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560 \text{ nm}$) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420 \text{ nm}$) del complejo **8** en disolución de diclorometano $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ a 77 K.

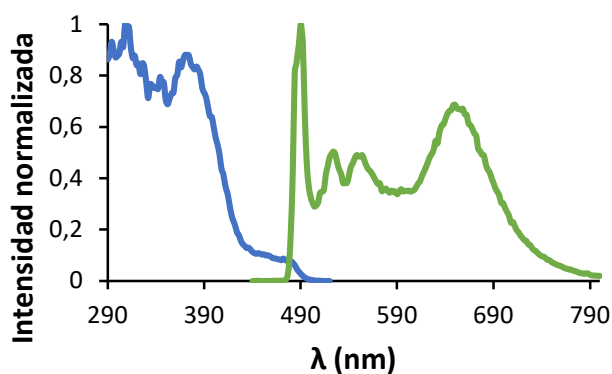


Figura AI.113. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560 \text{ nm}$) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420 \text{ nm}$) del complejo **8** en disolución de diclorometano $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ a 77 K.

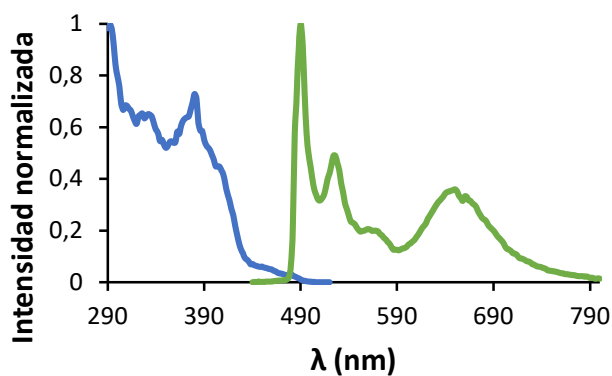


Figura AI.114. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560 \text{ nm}$) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420 \text{ nm}$) del complejo **8** en disolución de diclorometano $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ a 77 K.

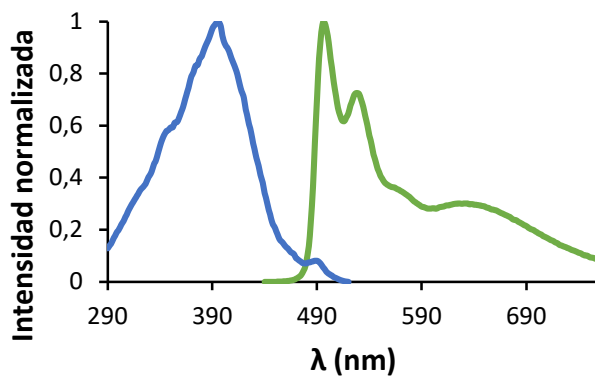


Figura AI.115. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **9** en film de PMMA dopado al 2% en peso a 298 K.

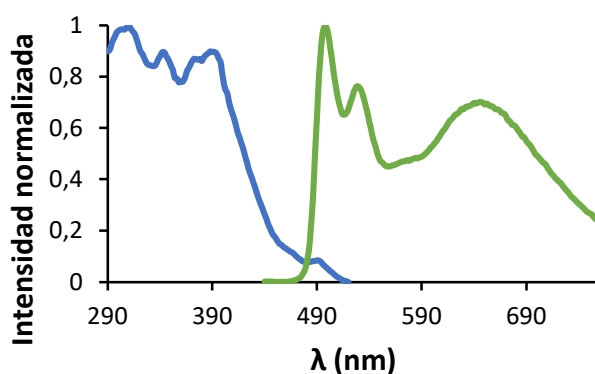


Figura AI.116. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **9** en film de PMMA dopado al 5% en peso a 298 K.

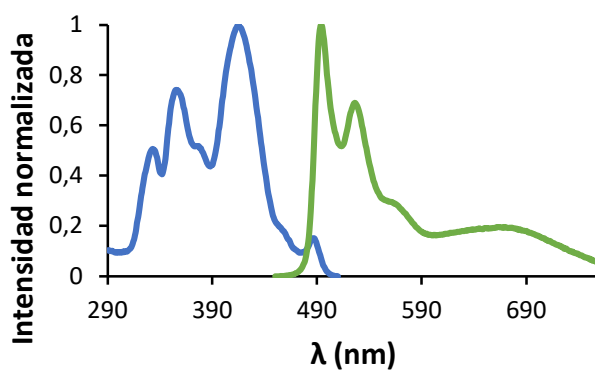


Figura AI.117. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **9** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-3} M a 298 K.

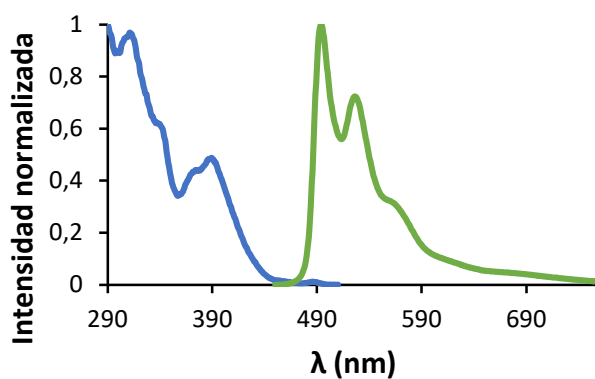


Figura AI.118. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **9** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-4} M a 298 K.

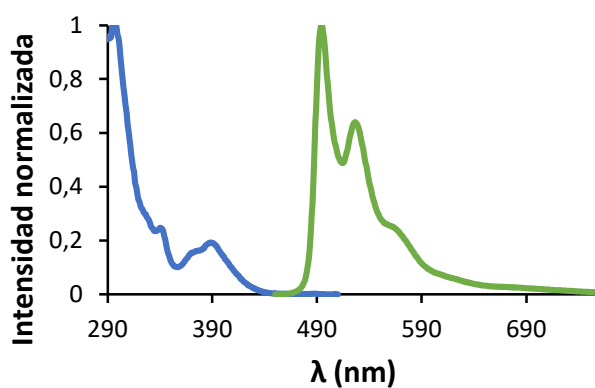


Figura AI.119. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **9** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-5} M a 298 K.

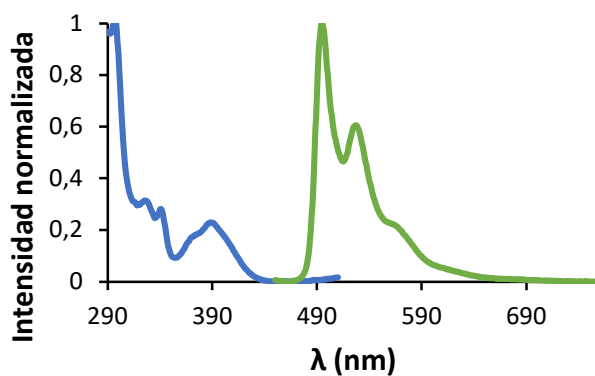


Figura AI.120. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **9** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-6} M a 298 K.

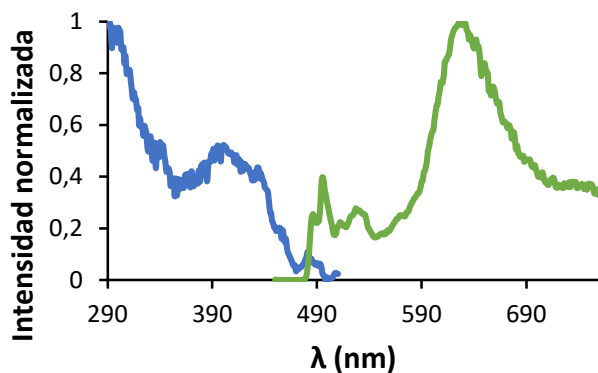


Figura AI.121. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **9** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-3} M a 77 K.

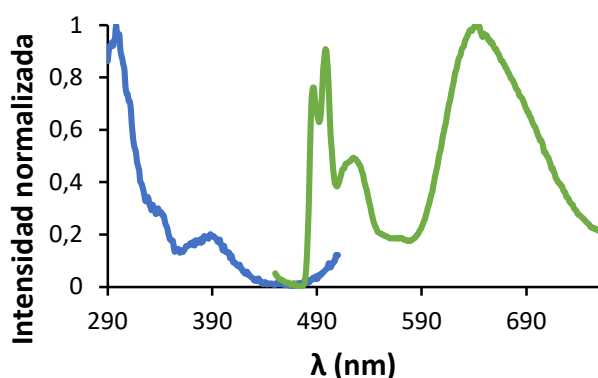


Figura AI.122. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **9** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-4} M a 77 K.

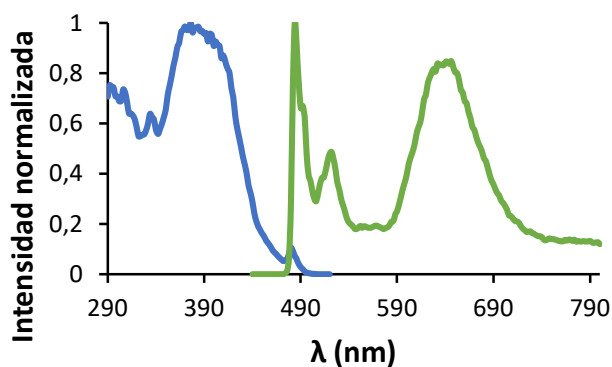


Figura AI.123. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **9** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-5} M a 77 K.

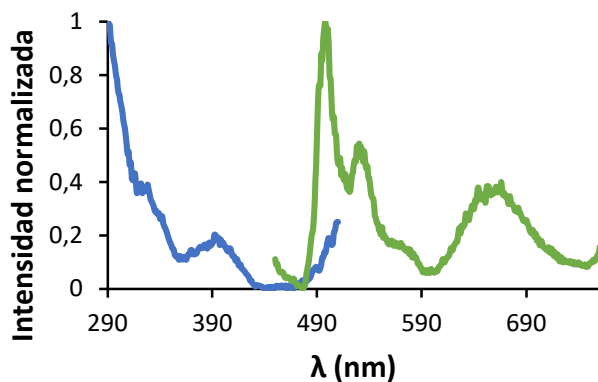


Figura AI.124. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **9** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-6} M a 77 K.

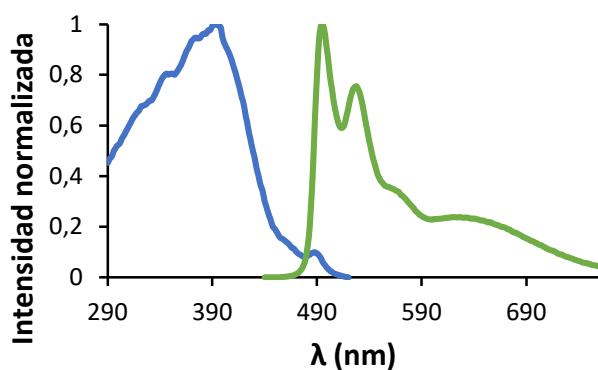


Figura AI.125. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **10** en film de PMMA dopado al 2% en peso a 298 K.

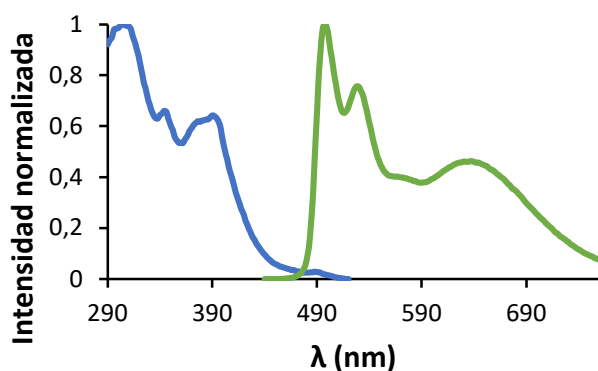


Figura AI.126. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **10** en film de PMMA dopado al 5% en peso a 298 K.

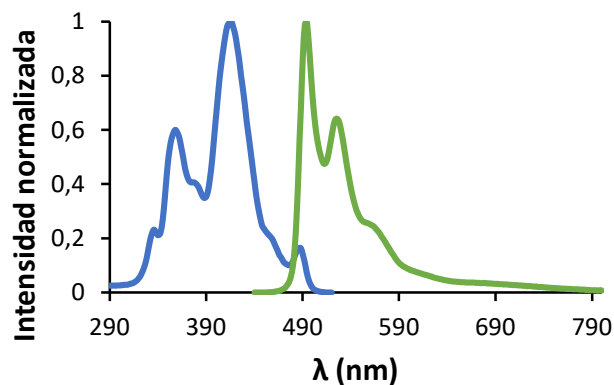


Figura AI.127. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **10** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-3} M a 298 K.

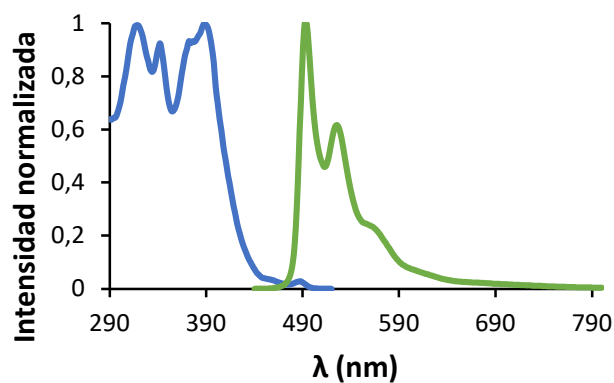


Figura AI.128. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **10** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-4} M a 298 K.

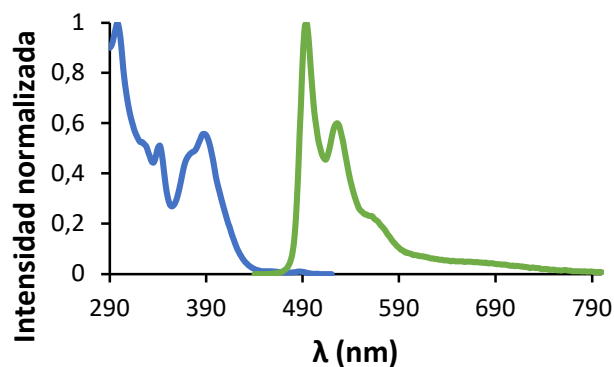


Figura AI.129. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **10** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-5} M a 298 K.

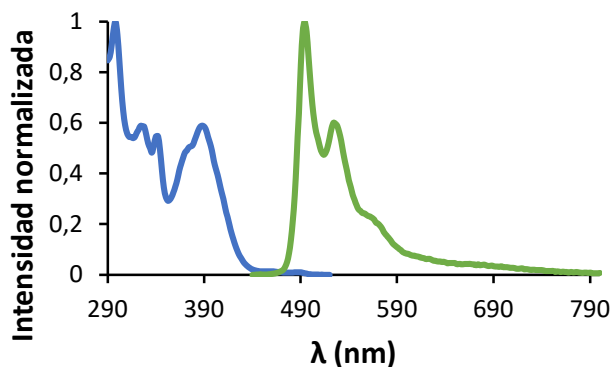


Figura AI.130. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **10** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-6} M a 298 K.

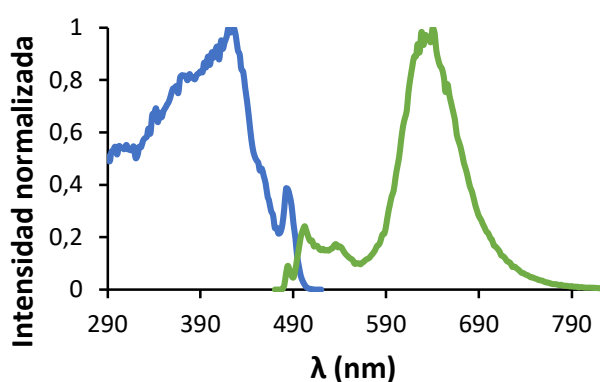


Figura AI.131. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **10** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-3} M a 77 K.

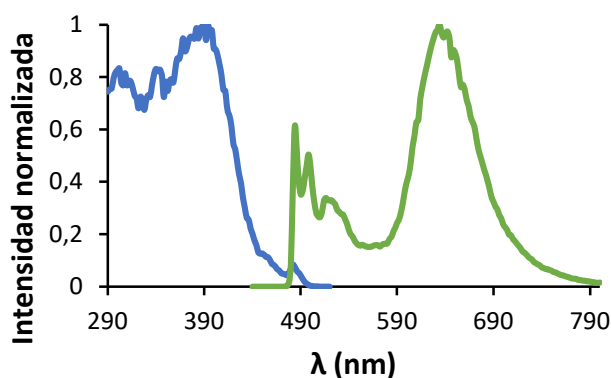


Figura AI.132. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **10** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-4} M a 77 K.

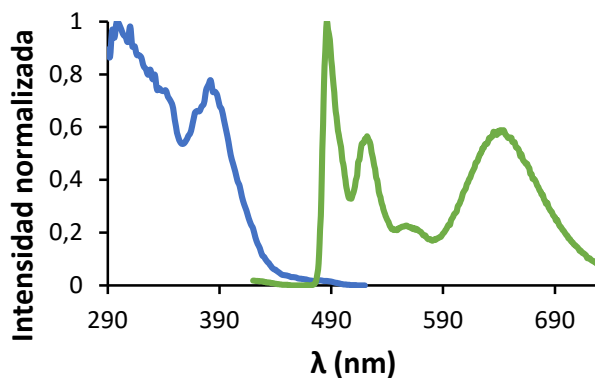


Figura AI.133. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **10** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-5} M a 77 K.

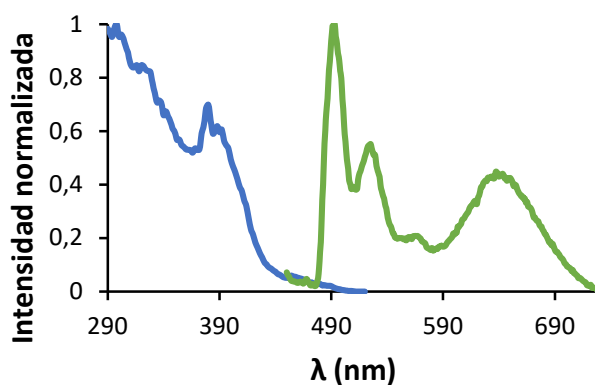


Figura AI.134. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **10** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-6} M a 77 K.

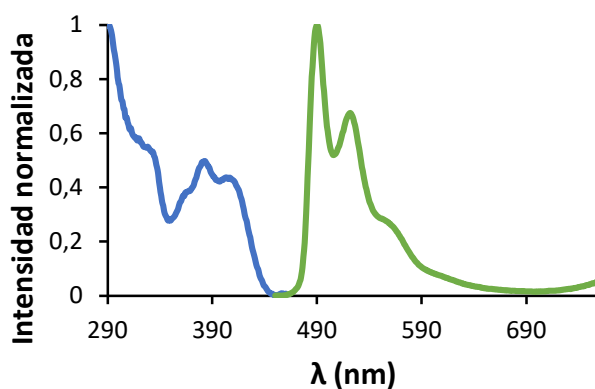


Figura AI.135. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 500$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **16** en film de PMMA dopado al 5% en peso a 298 K.

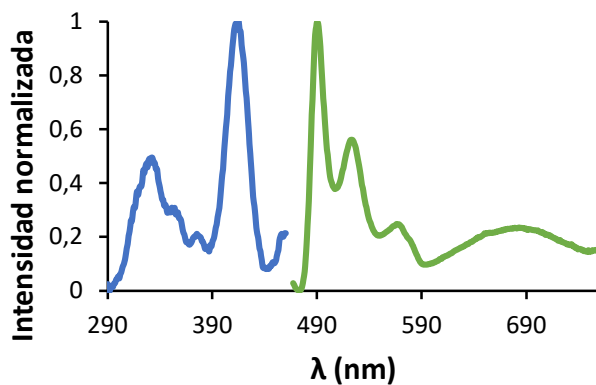


Figura AI.136. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 500$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **16** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-3} M a 298 K.

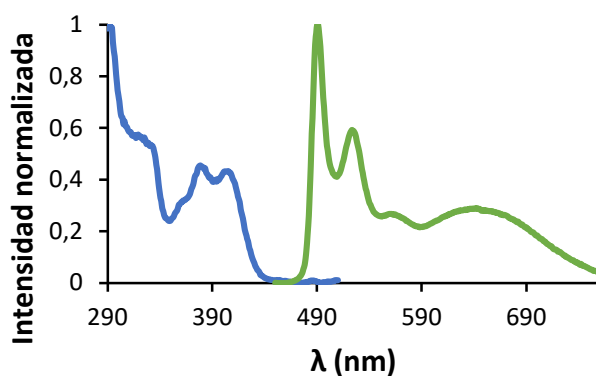


Figura AI.137. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 550$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **16** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-4} M a 298 K.

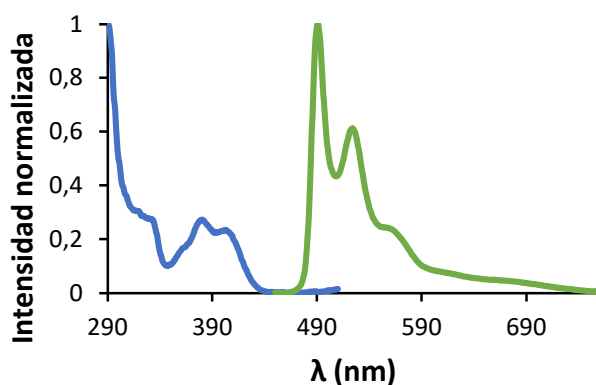


Figura AI.138. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 550$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **16** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-5} M a 298 K.

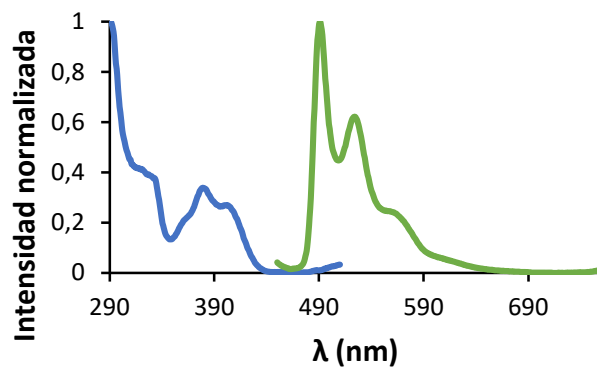


Figura AI.139. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 550$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **16** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-6} M a 298 K.

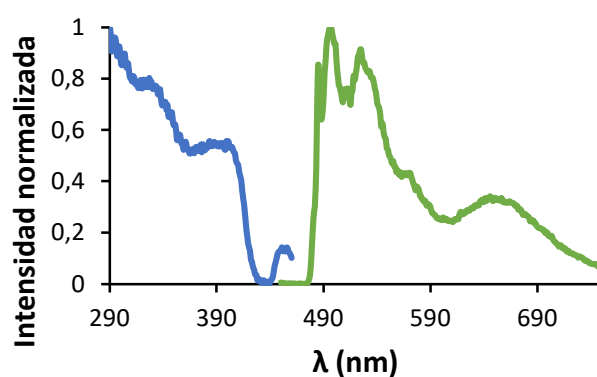


Figura AI.140. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 500$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **16** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-3} M a 77 K.

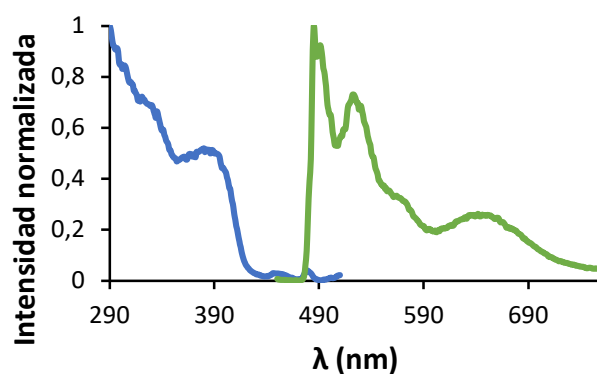


Figura AI.141. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 550$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **16** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-4} M a 77 K.

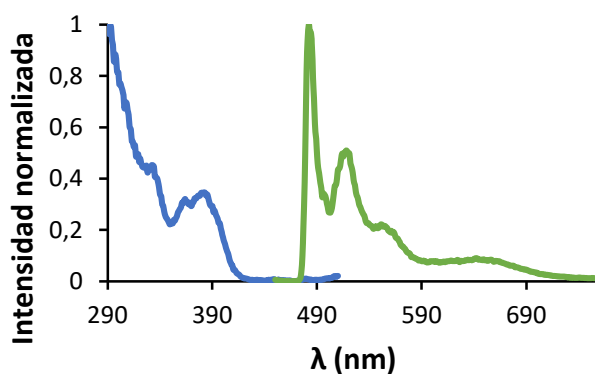


Figura AI.142. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 550$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **16** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-5} M a 77 K.

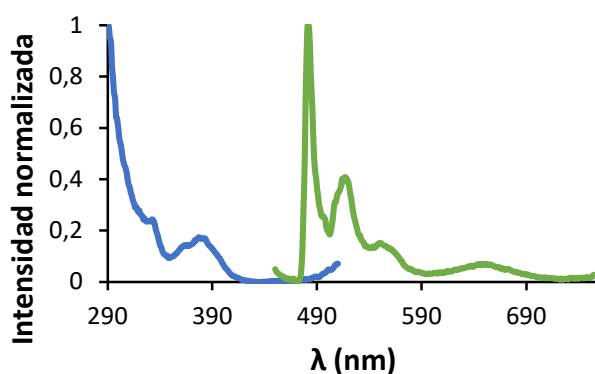


Figura AI.143. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 550$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **16** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-6} M a 77 K.

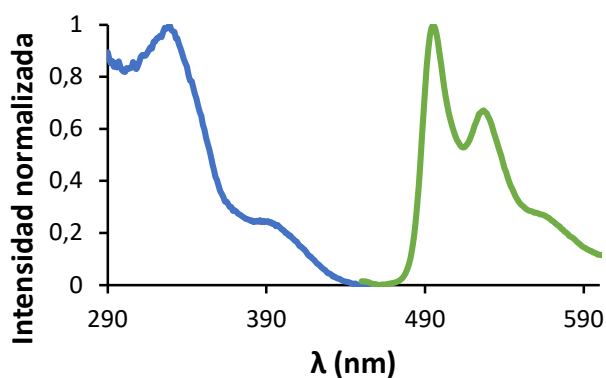


Figura AI.144. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 550$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **17** en film de PMMA dopado al 5% en peso a 298 K.

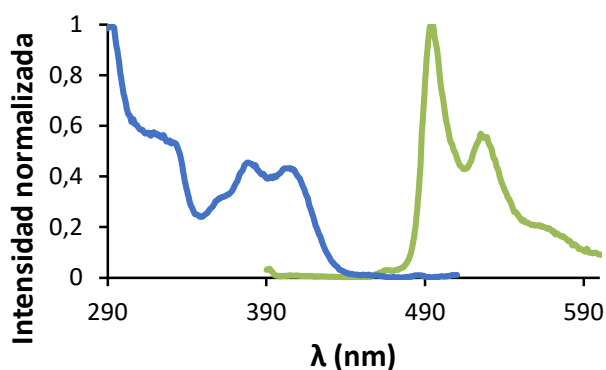


Figura AI.145. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 550$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **17** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-4} M a 298 K.

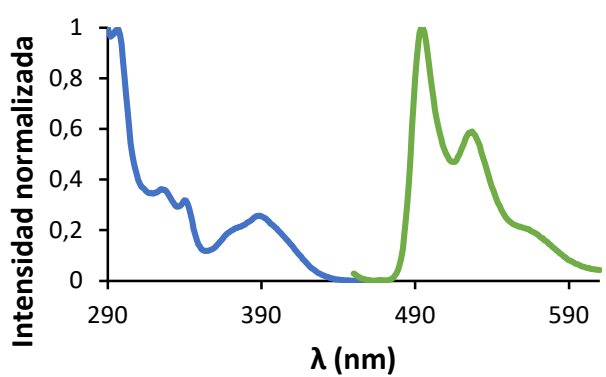


Figura AI.146. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 550$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **17** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-5} M a 298 K.

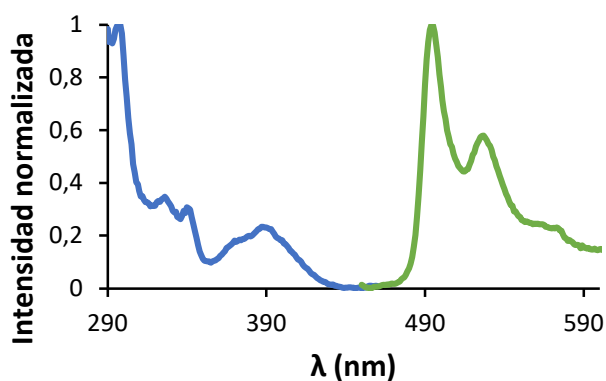


Figura AI.147. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 550$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **17** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-6} M a 298 K.

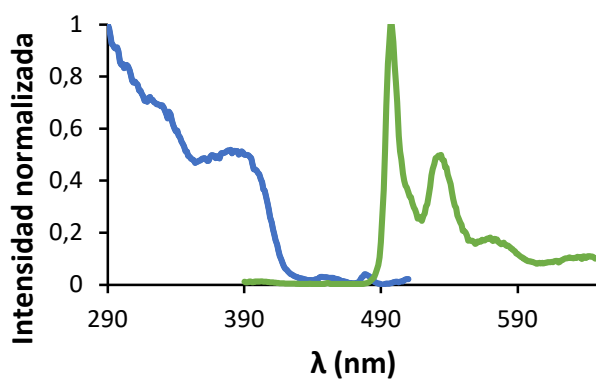


Figura AI.148. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 550$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **17** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-4} M a 77 K.

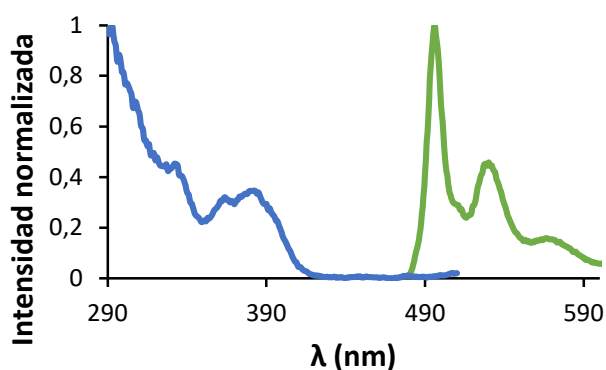


Figura AI.149. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 550$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **17** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-5} M a 77 K.

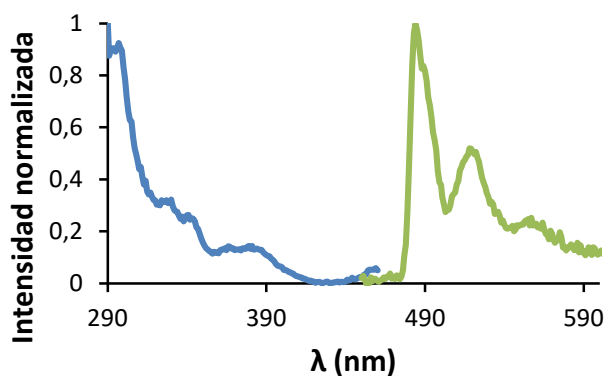


Figura AI.150. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 550$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **17** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-6} M a 77 K.

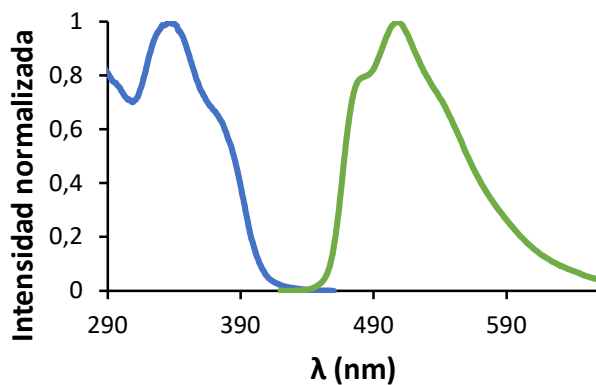


Figura AI.151. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 500$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **18** en film de PMMA dopado al 5% en peso a 298 K.

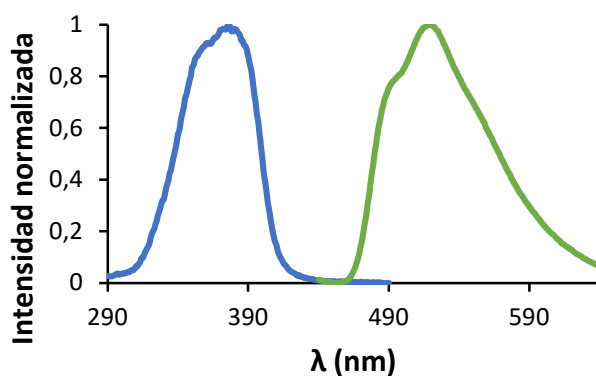


Figura AI.152. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 500$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **18** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-3} M a 298 K.

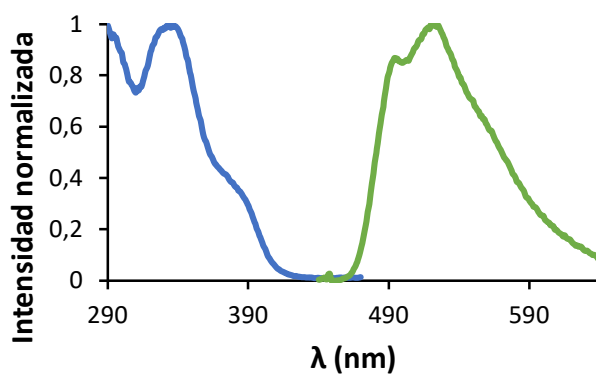


Figura AI.153. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 500$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **18** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-4} M a 298 K.

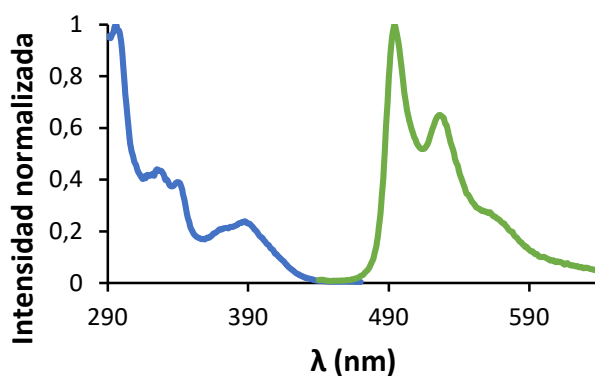


Figura AI.154. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 500$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **18** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-5} M a 298 K.

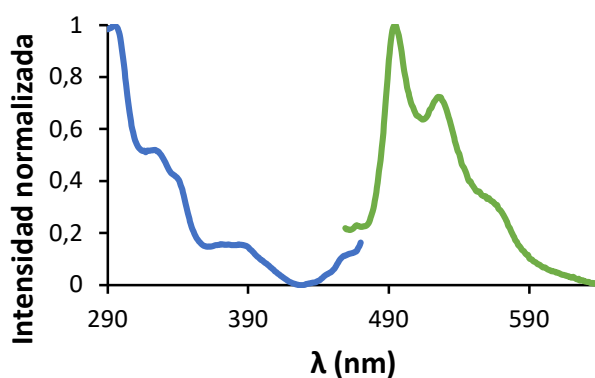


Figura AI.155. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 500$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **18** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-6} M a 298 K.

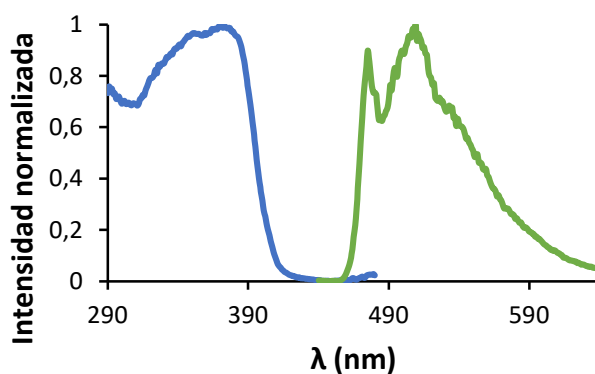


Figura AI.156. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 500$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **18** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-3} M a 77 K.

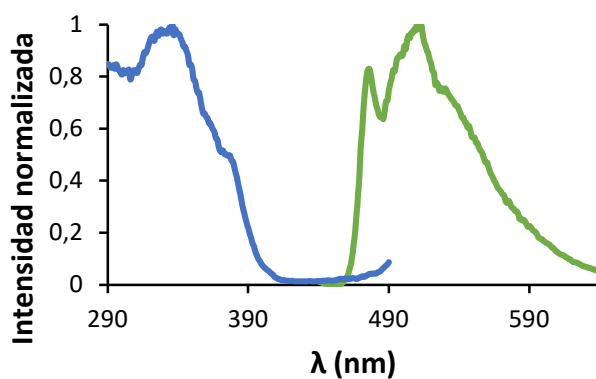


Figura AI.157. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 500$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **18** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-4} M a 77 K.

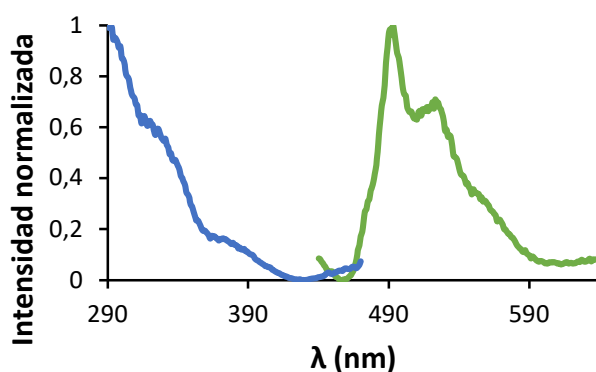


Figura AI.158. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 500$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **18** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-5} M a 77 K.

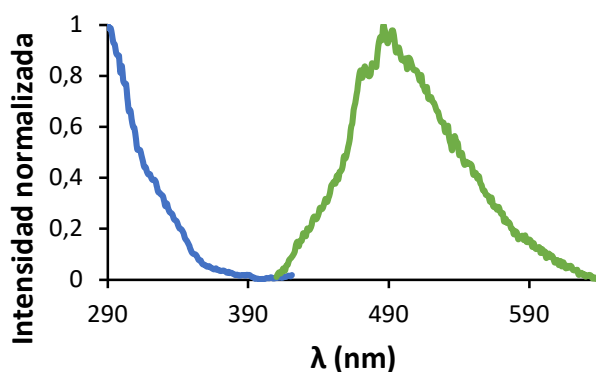


Figura AI.159. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 500$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **18** en disolución de diclorometano 1.0×10^{-6} M a 77 K.

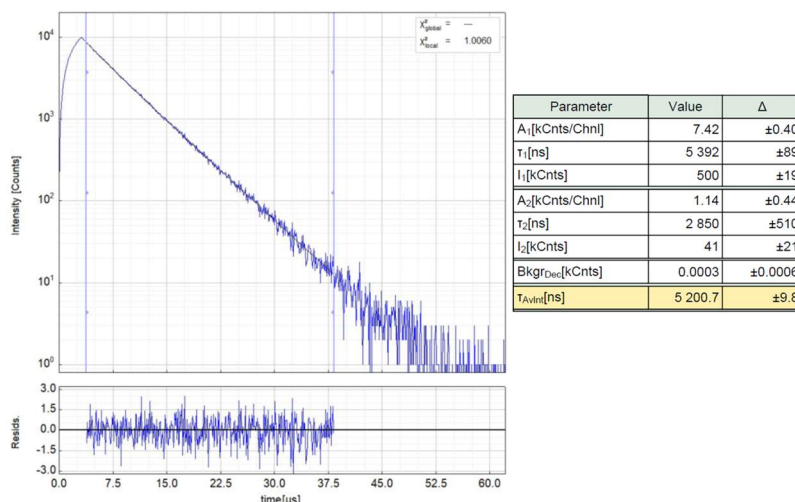


Figura AI.160. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **1** en film de PMMA (2% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 492$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

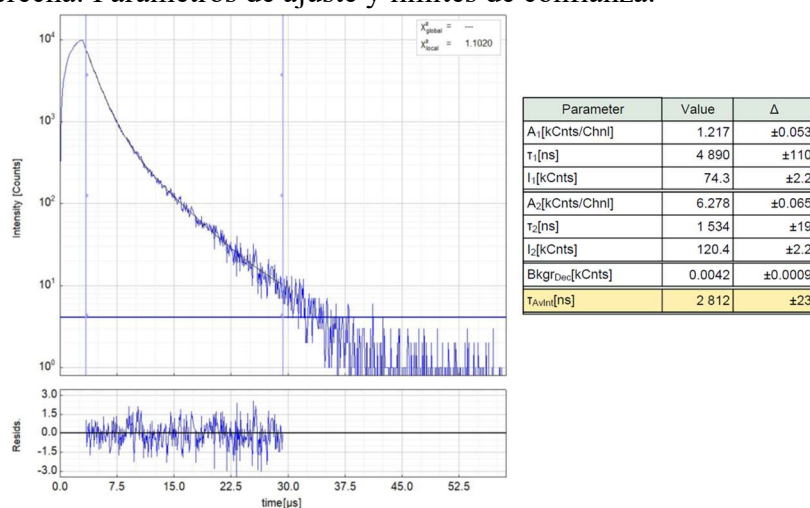


Figura AI.161. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **1** en film de PMMA (2% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 674$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

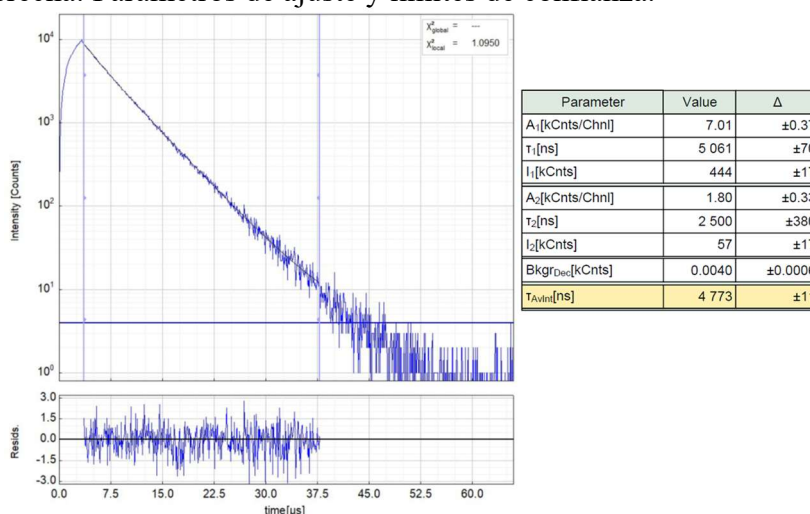


Figura AI.162. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **1** en film de PMMA (5% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 494$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

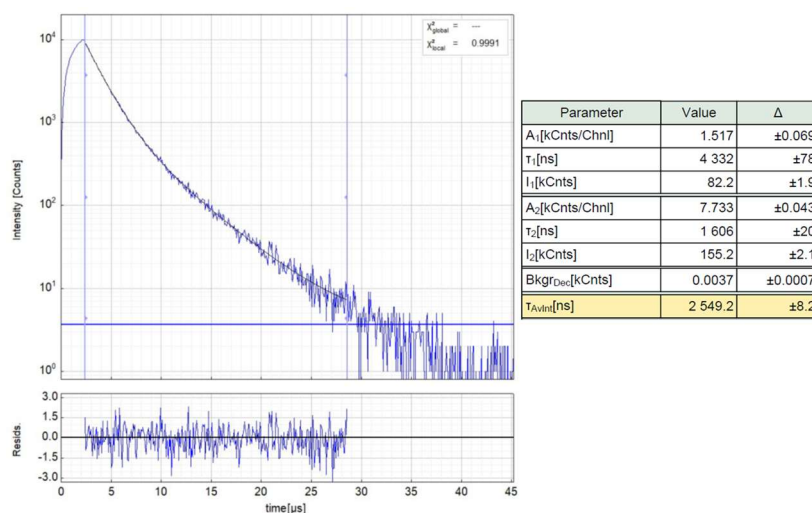


Figura AI.163. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **1** en film de PMMA (5% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 674$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

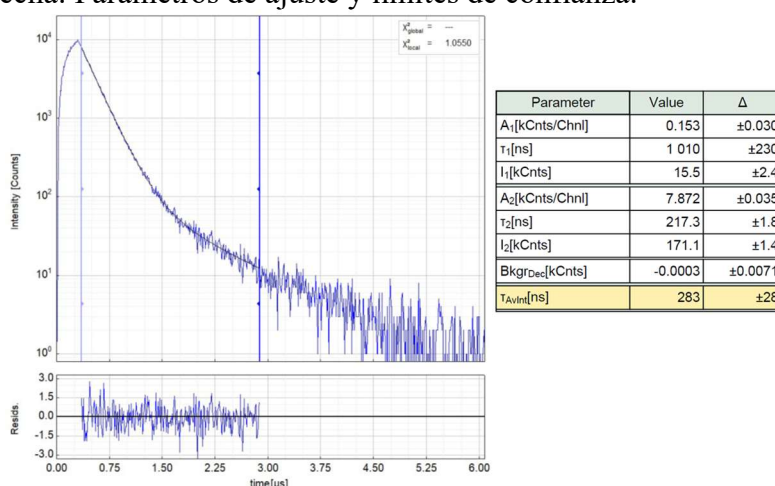


Figura AI.164. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **1** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

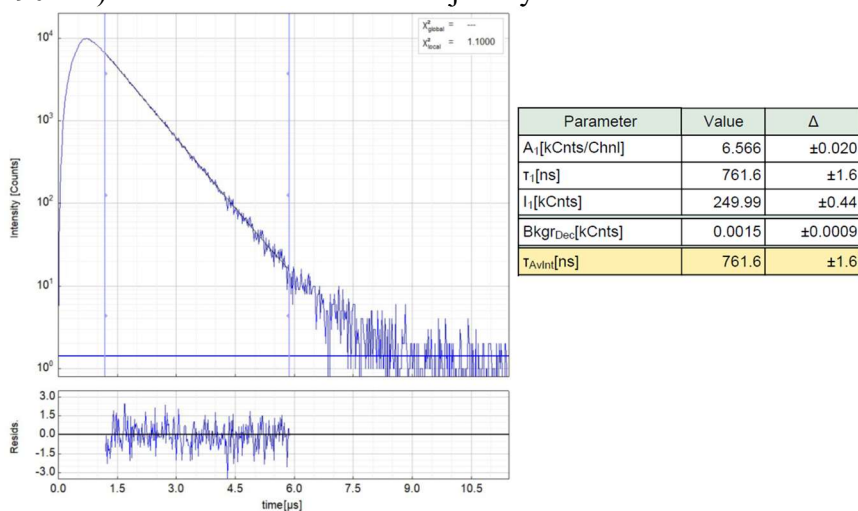


Figura AI.165. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **1** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 690$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

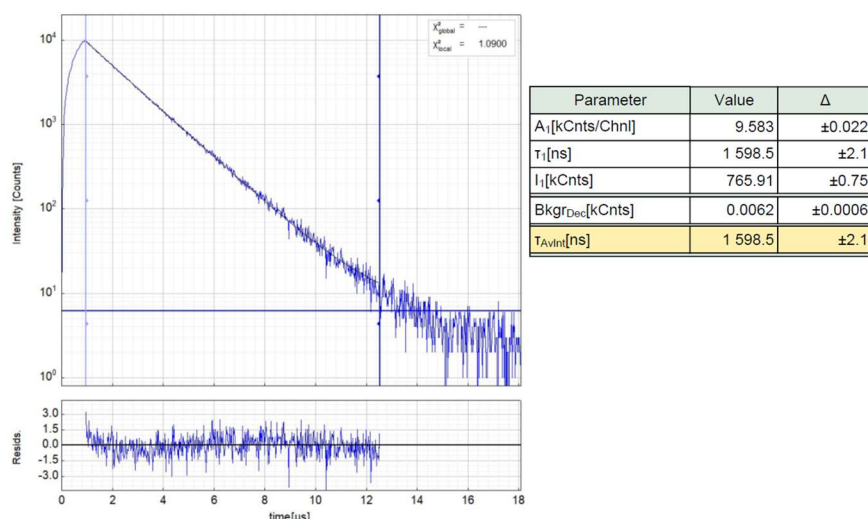


Figura AI.166. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **1** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

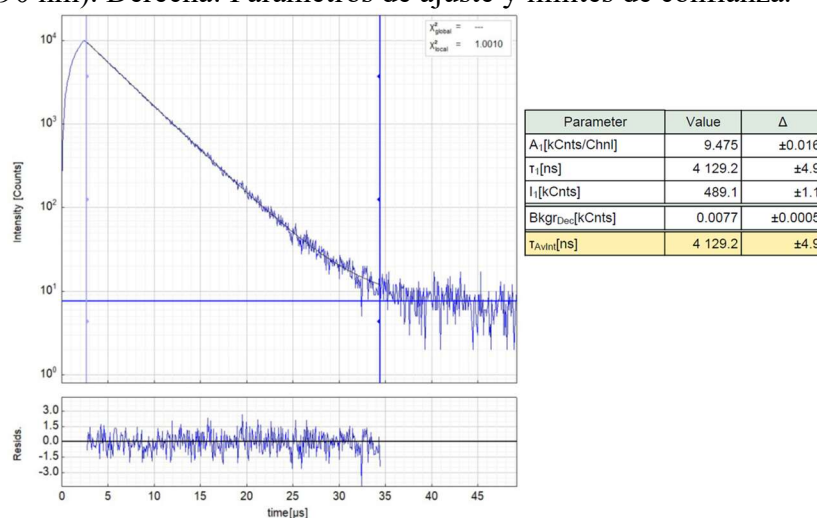


Figura AI.167. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **1** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

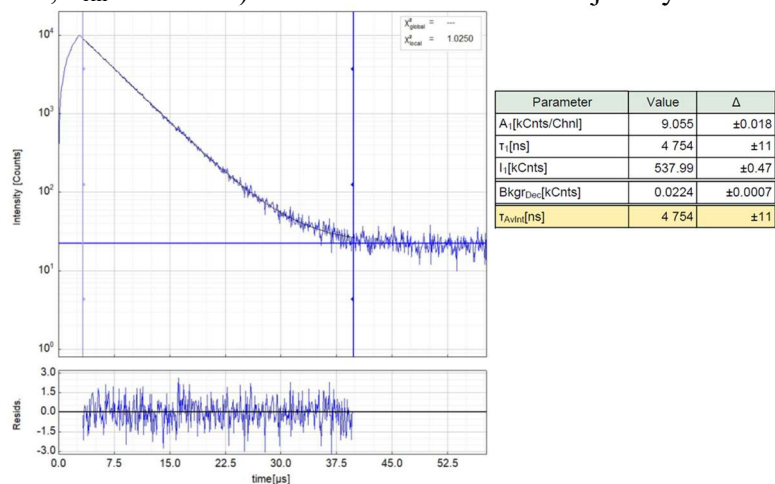


Figura AI.168. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **1** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-6}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

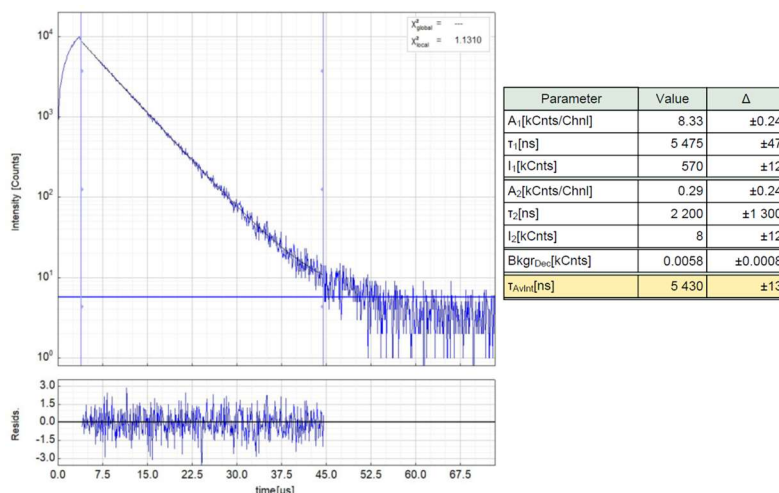


Figura AI.169. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **1** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

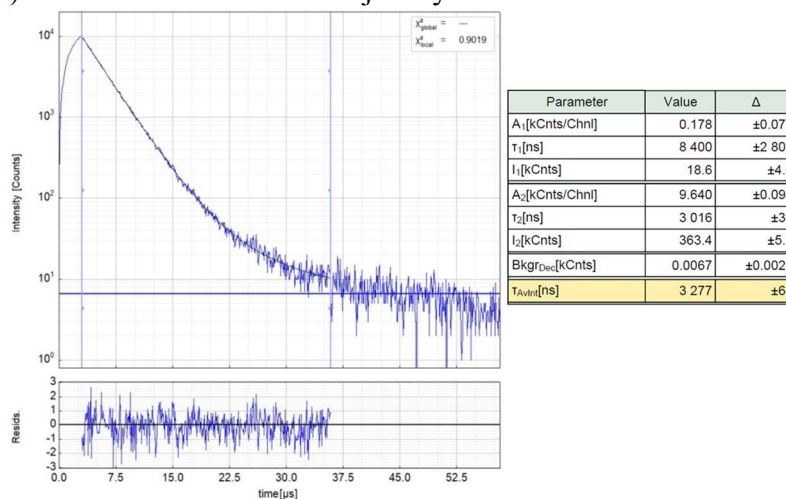


Figura AI.170. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **1** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 668$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

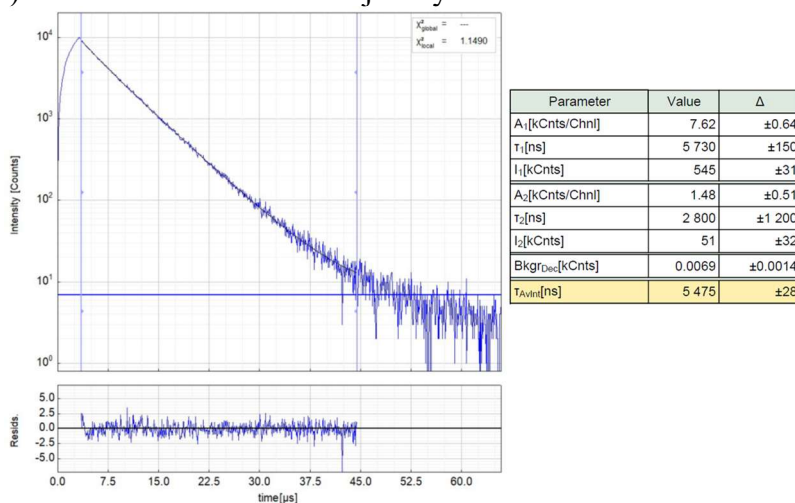


Figura AI.171. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **1** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 488$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

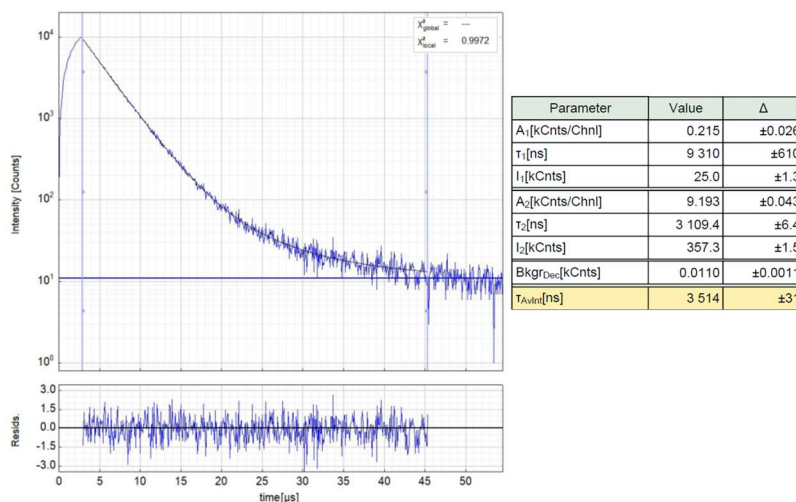


Figura AI.172. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **1** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 662$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

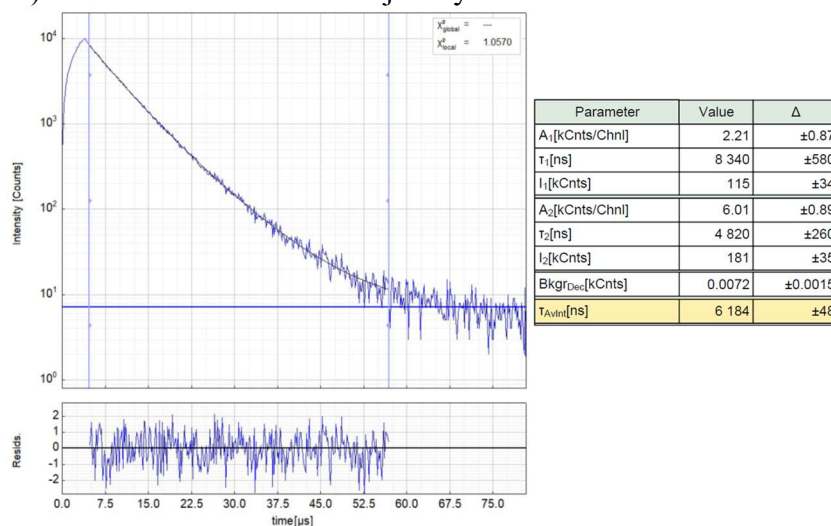


Figura AI.173. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **1** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

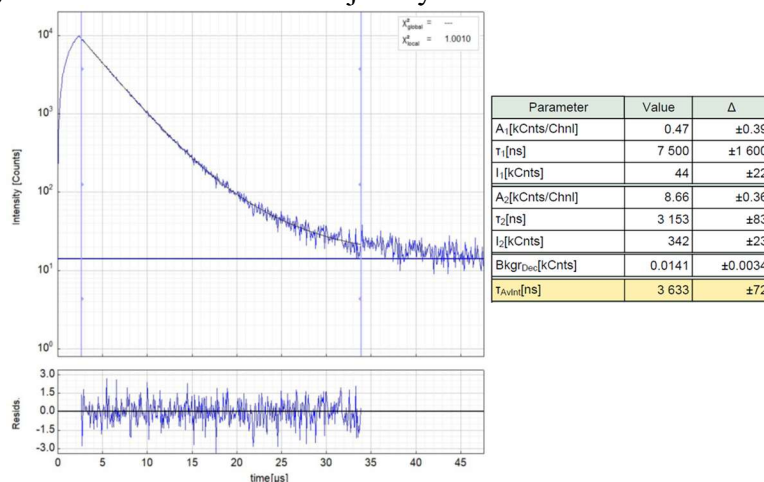


Figura AI.174. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **1** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 656$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

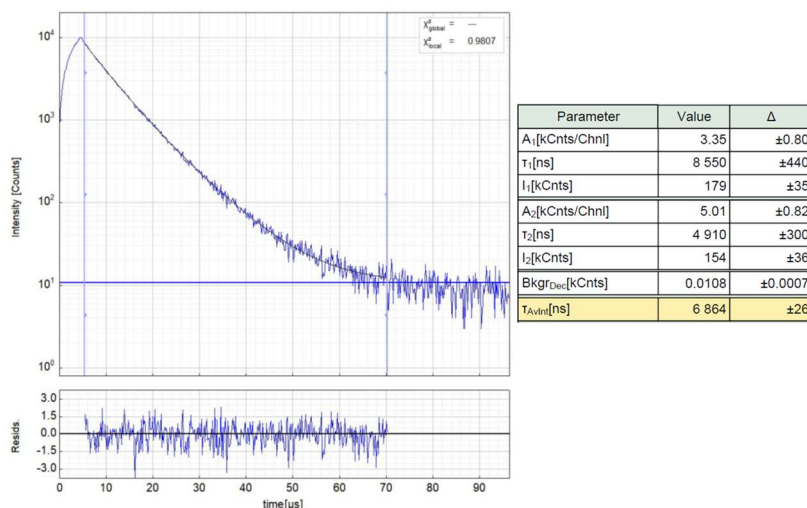


Figura AI.175. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **1** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-6}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

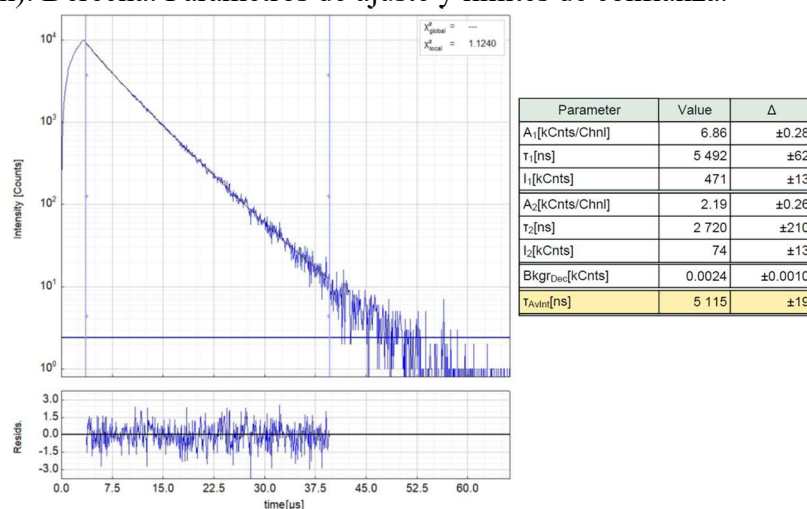


Figura AI.176. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **2** en film de PMMA (2% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 500$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

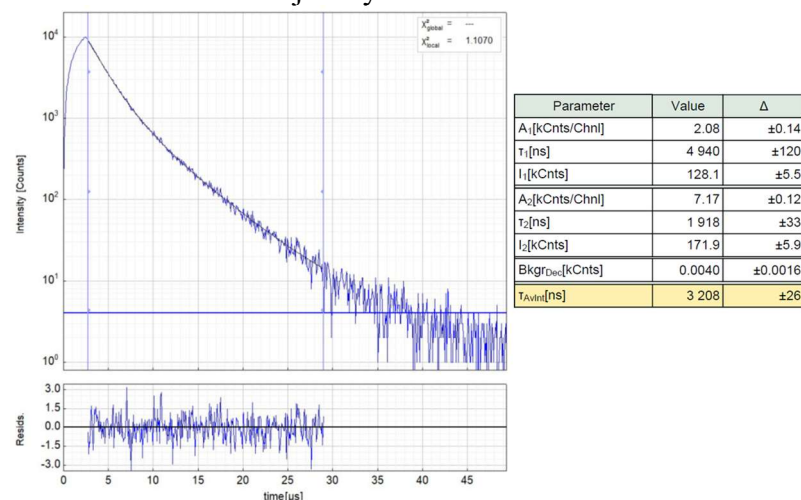


Figura AI.177. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **2** en film de PMMA (2% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 678$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

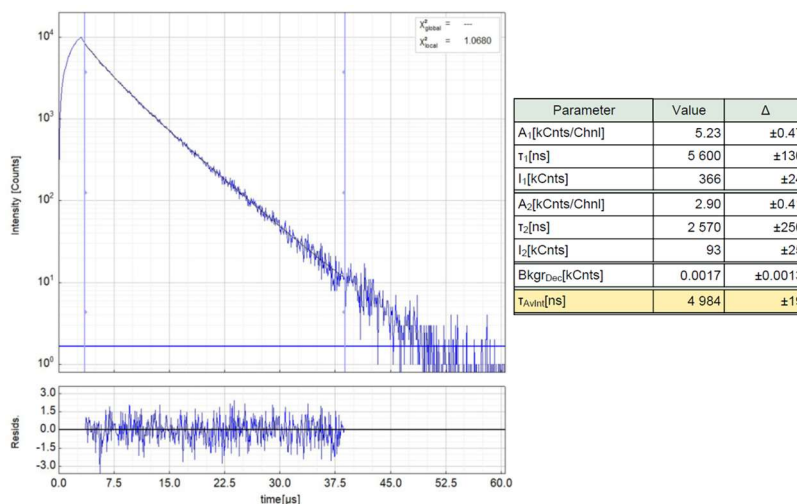


Figura AI.178. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **2** en film de PMMA (5% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 504$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

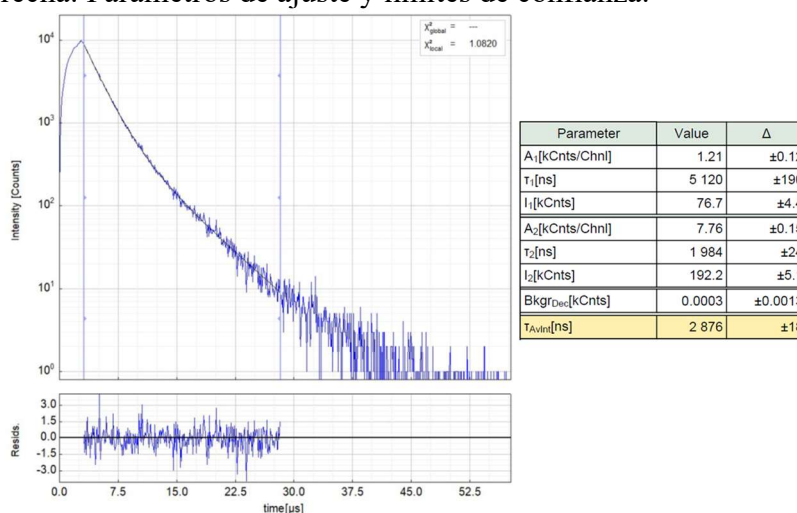


Figura AI.179. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **2** en film de PMMA (5% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 670$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

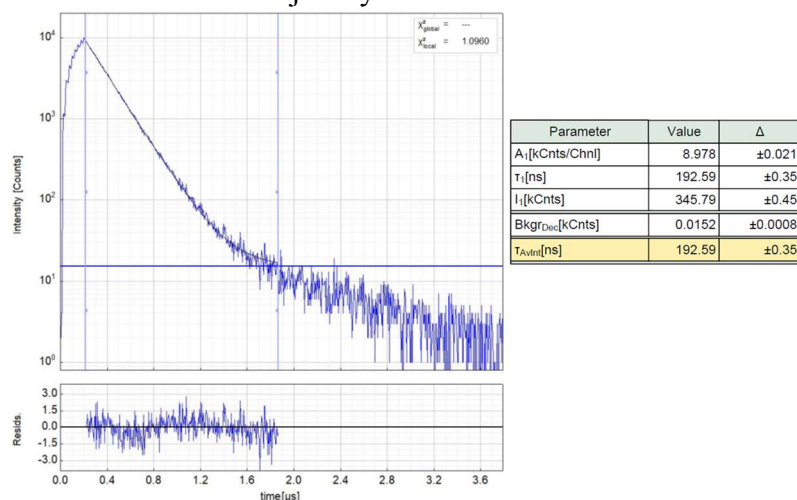


Figura AI.180. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **2** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 496$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

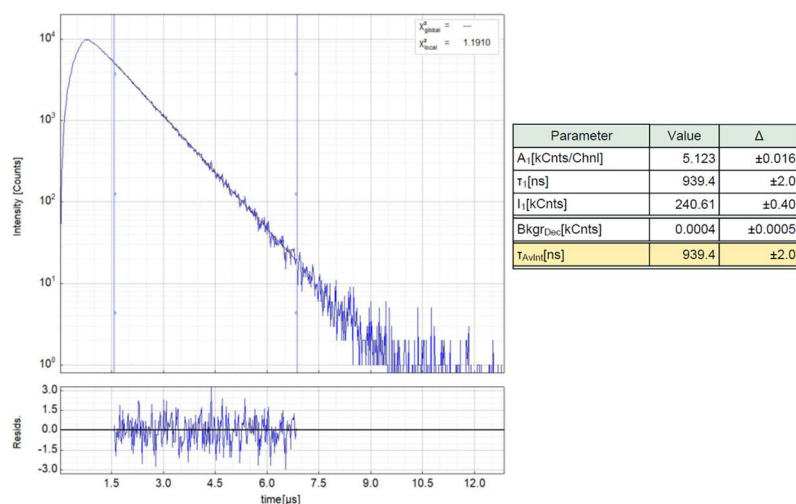


Figura AI.181. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **2** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 692$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

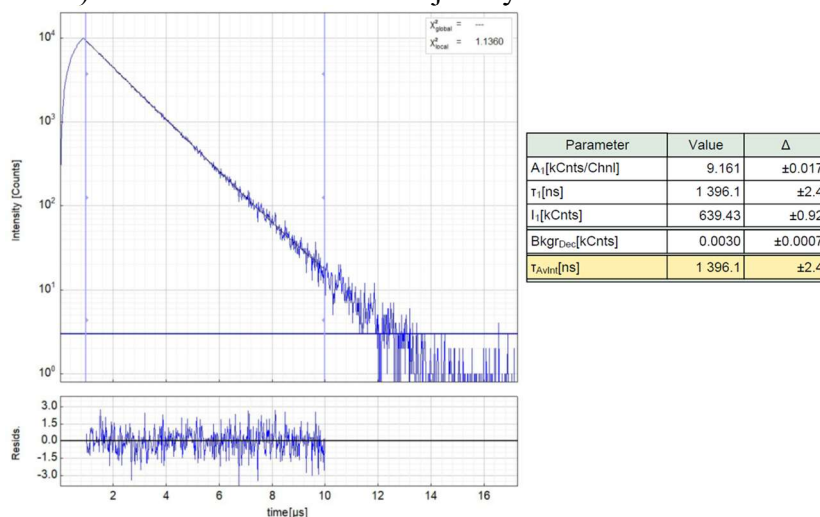


Figura AI.182. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **2** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 494$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

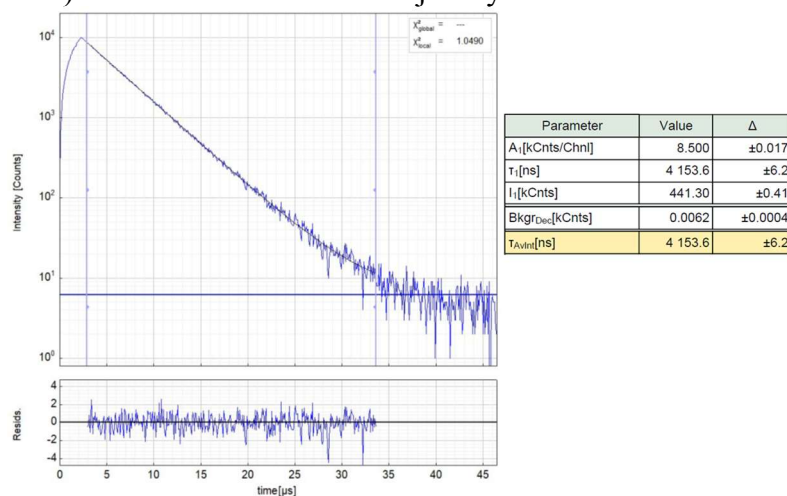


Figura AI.183. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **2** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 494$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

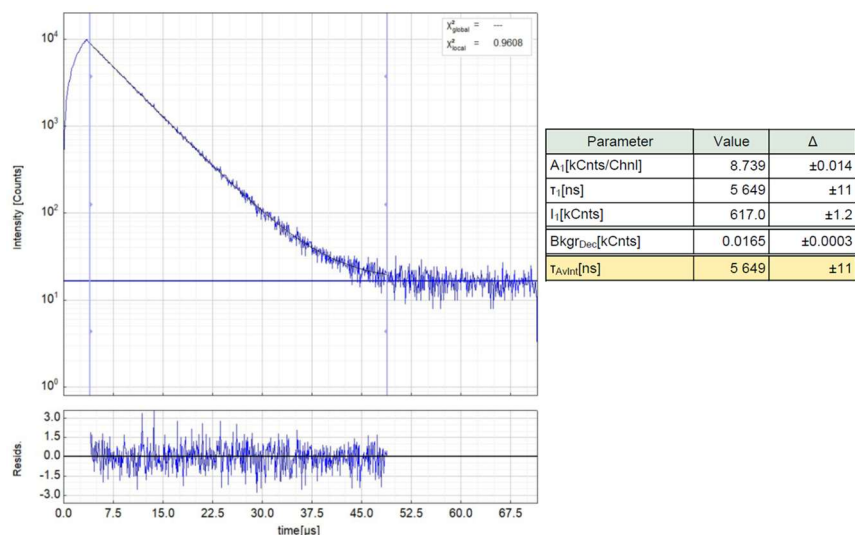


Figura AI.184. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **2** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-6}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 494$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

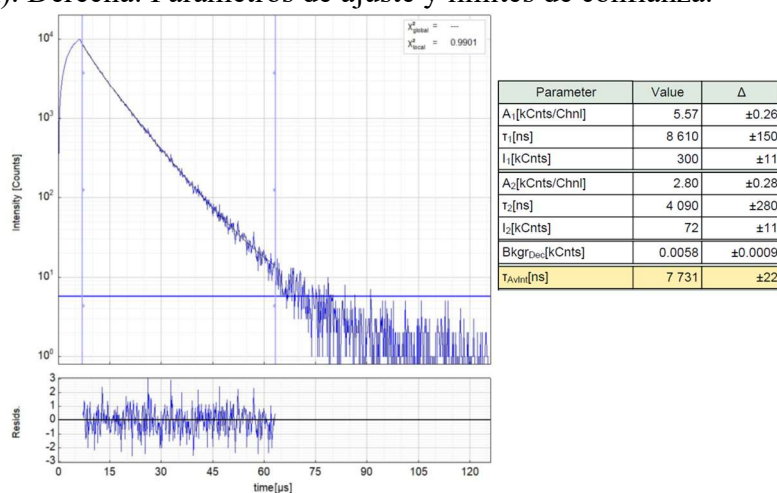


Figura AI.185. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **2** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 506$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

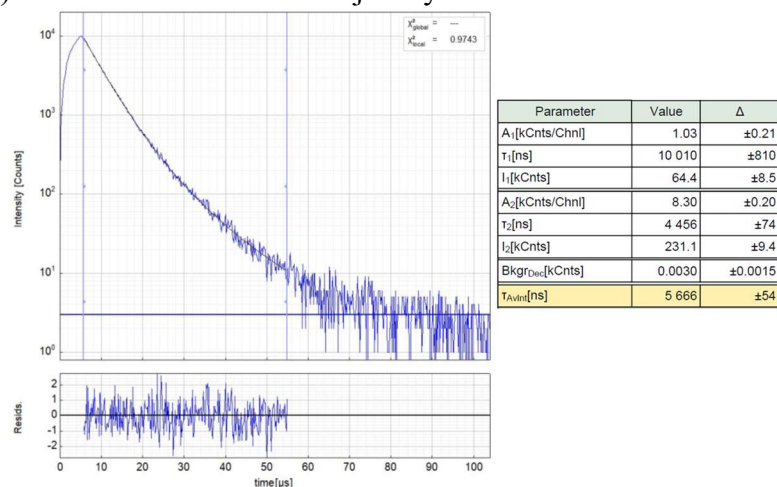


Figura AI.186. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **2** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 656$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

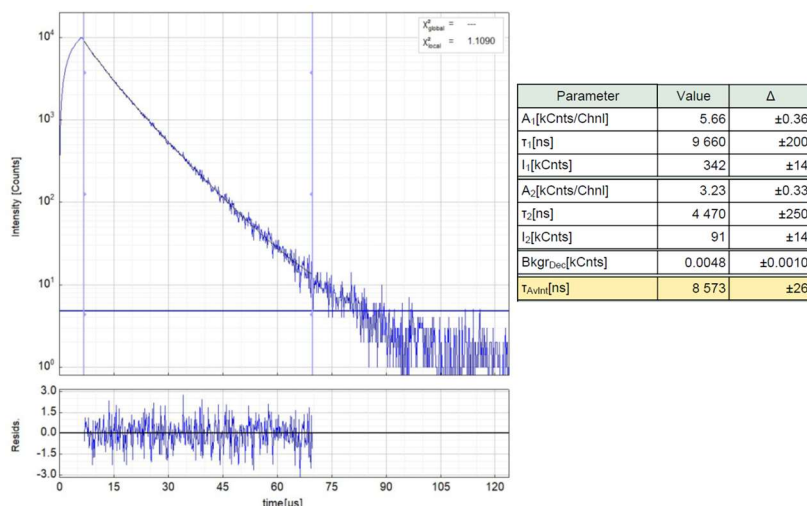


Figura AI.187. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **2** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 506$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

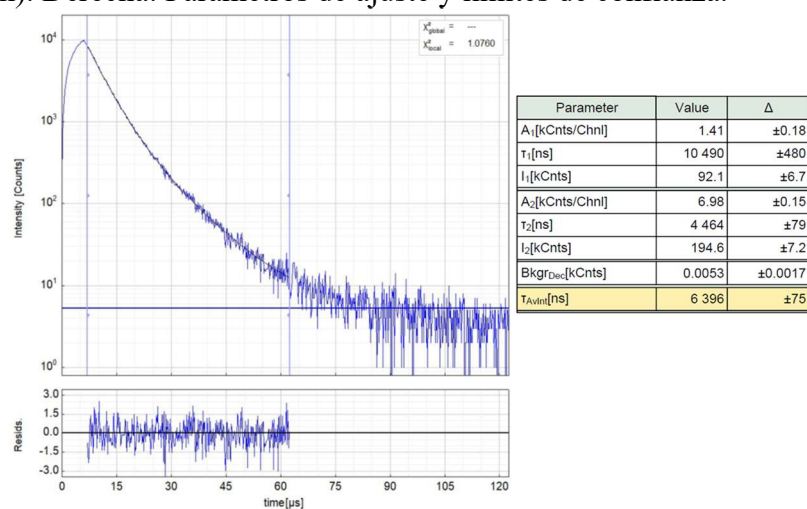


Figura AI.188. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **2** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 660$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

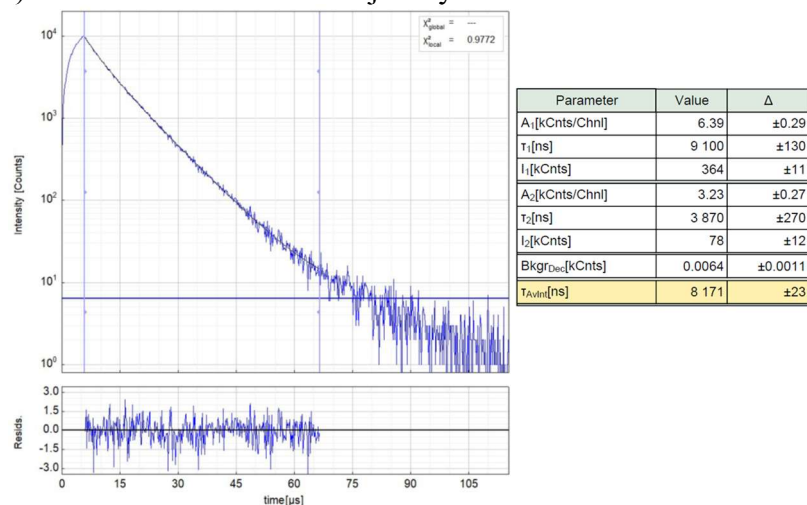


Figura AI.189. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **2** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 504$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

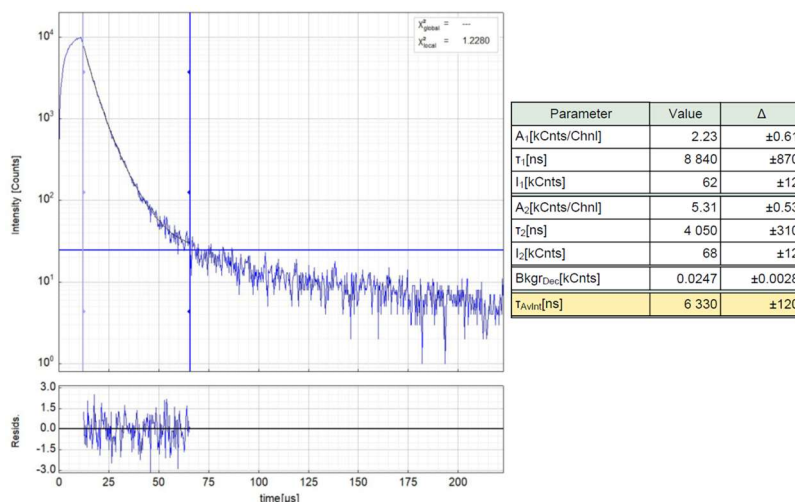


Figura AI.190. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **2** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 654$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

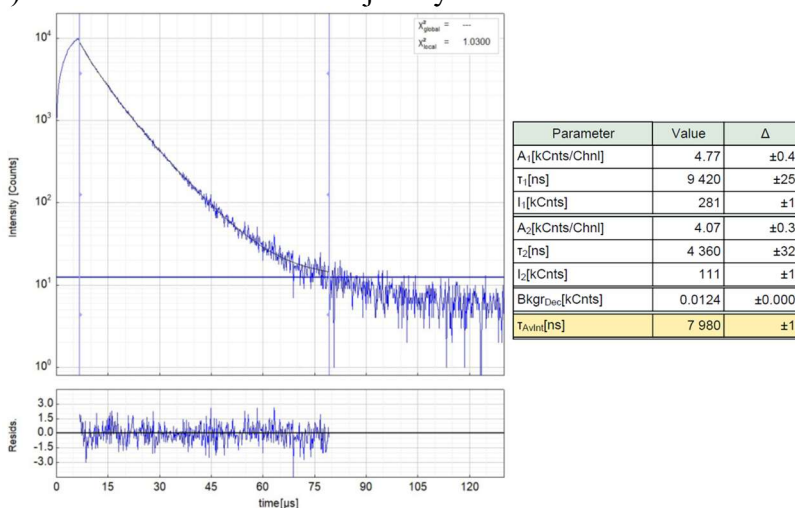


Figura AI.191. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **2** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-6}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 496$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

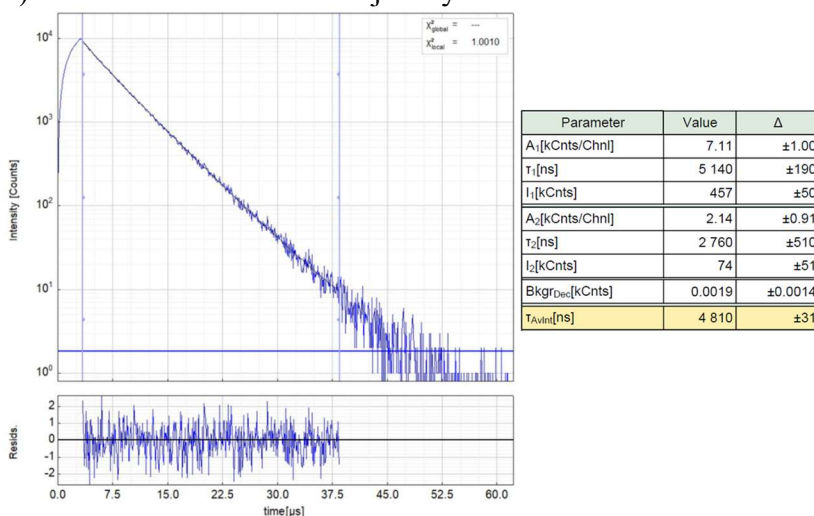


Figura AI.192. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **7** en film de PMMA (2% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

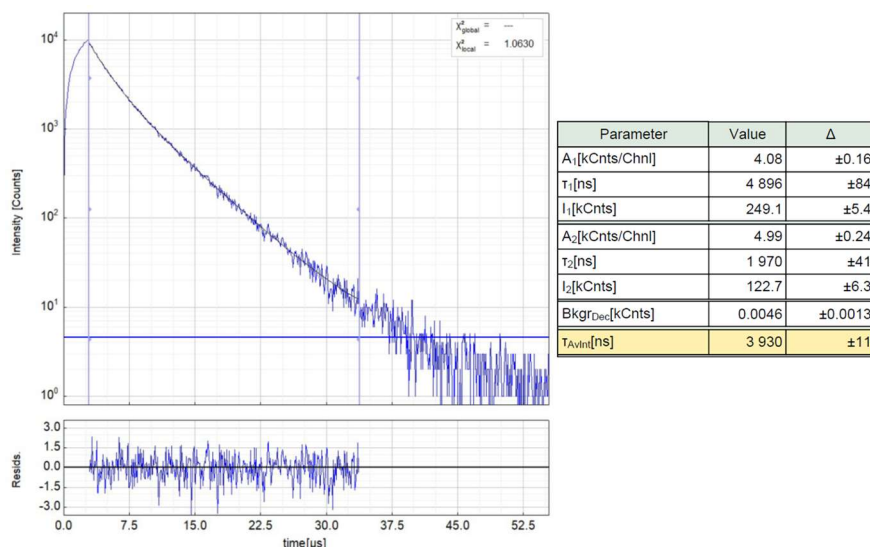


Figura AI.193. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de 7 en film de PMMA (2% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 638$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

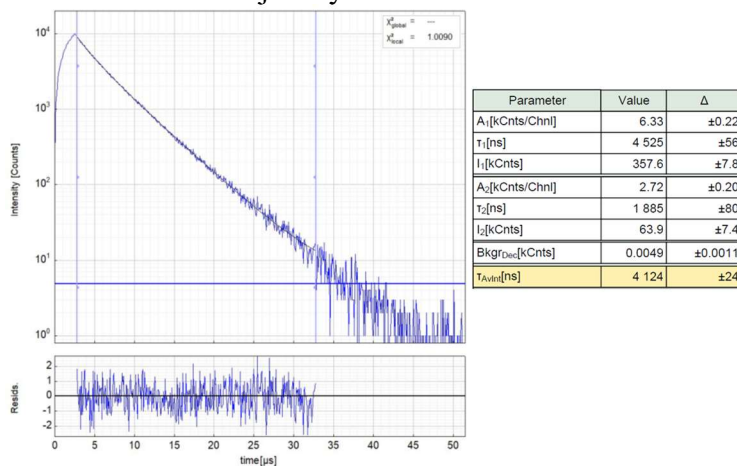


Figura AI.194. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de 7 en film de PMMA (5% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 492$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

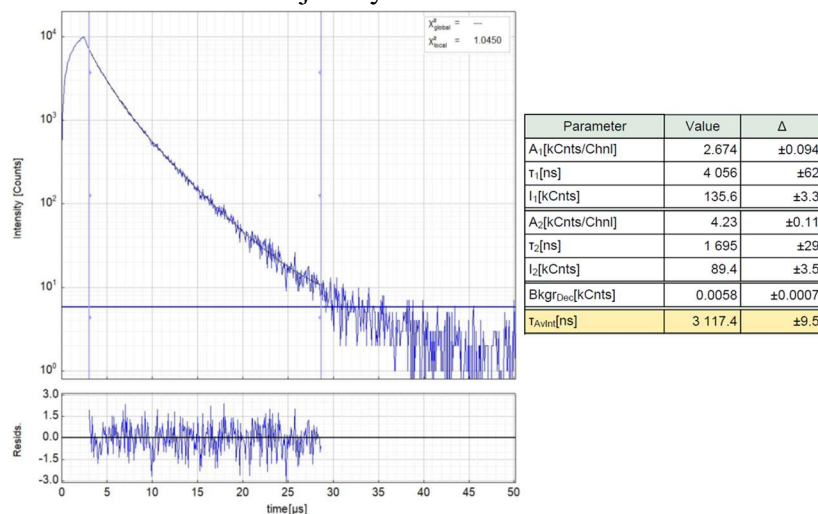


Figura AI.195. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de 7 en film de PMMA (5% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 674$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

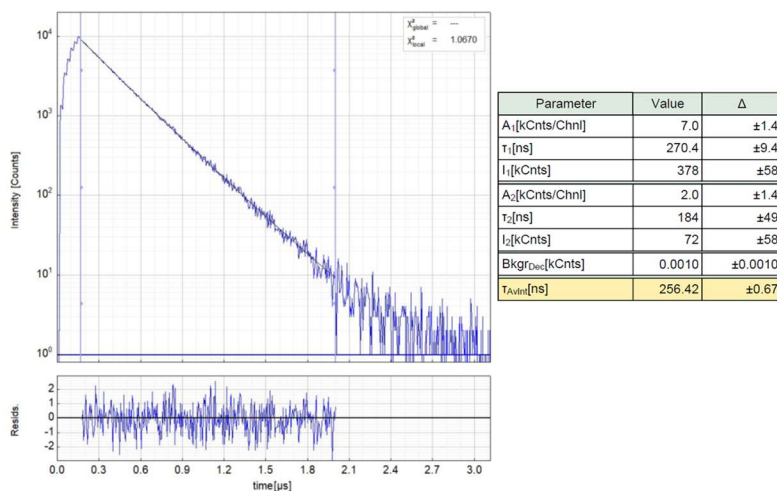


Figura AI.196. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **7** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

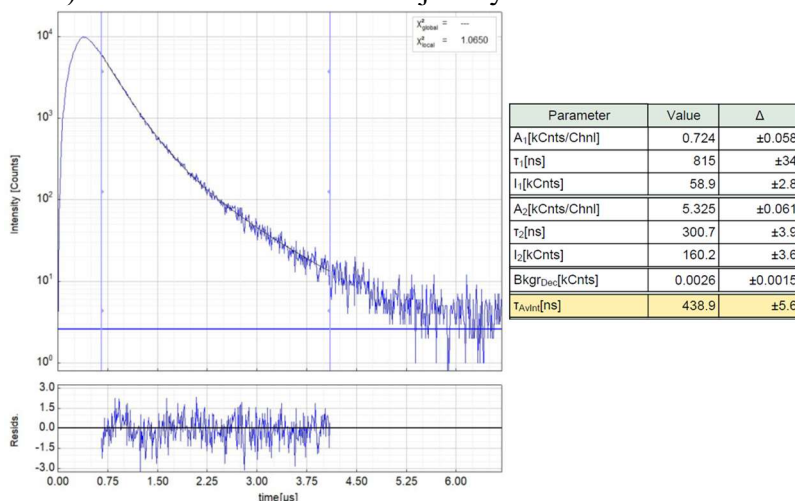


Figura AI.197. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **7** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 664$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

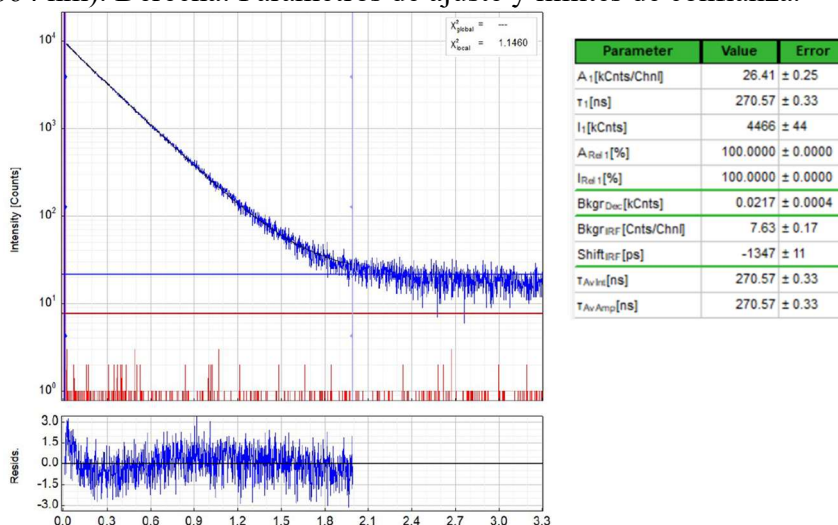


Figura AI.198. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **7** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

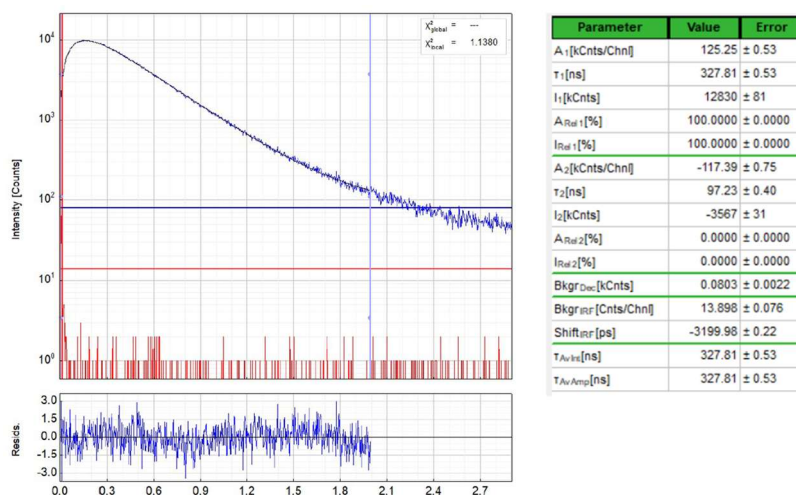


Figura AI.199. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **7** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 660$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza. Ajustado como función biexponencial con un tiempo de subida.

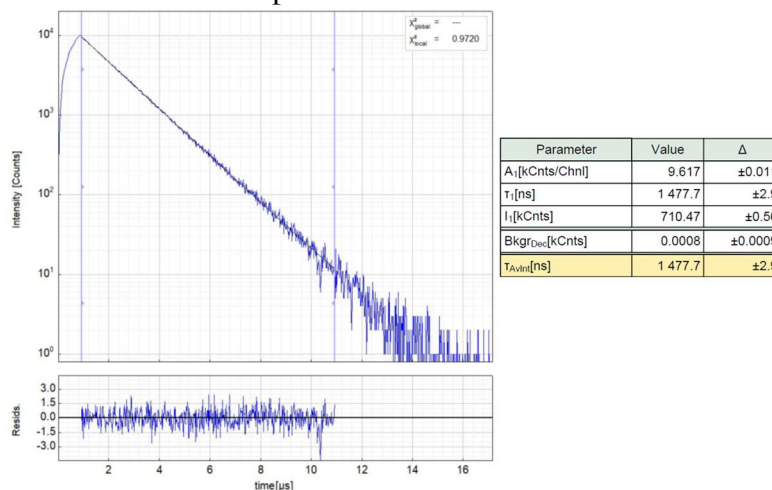


Figura AI.200. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **7** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

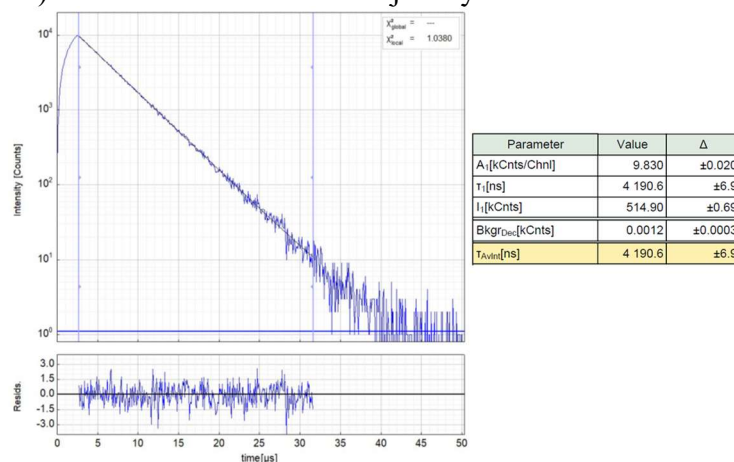


Figura AI.201. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **7** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

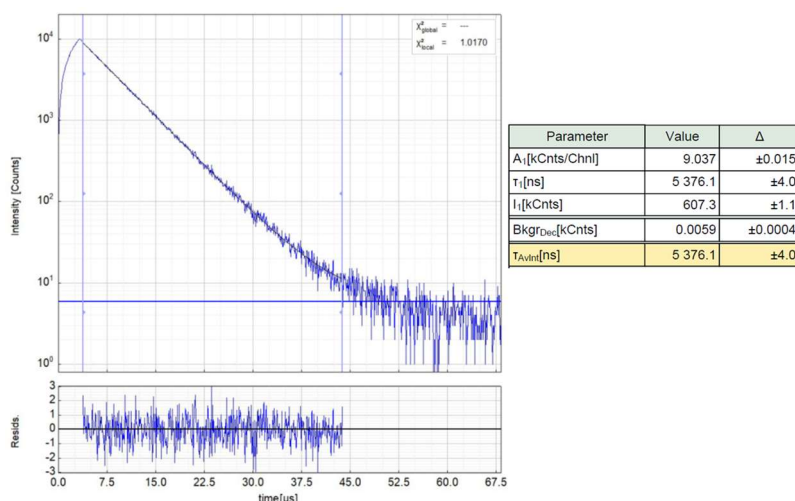


Figura AI.202. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **7** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-6}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

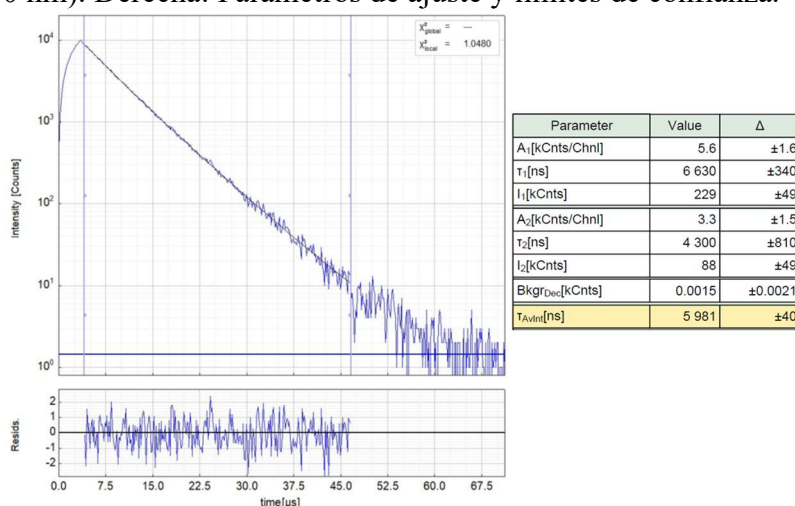


Figura AI.203. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **7** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 486$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

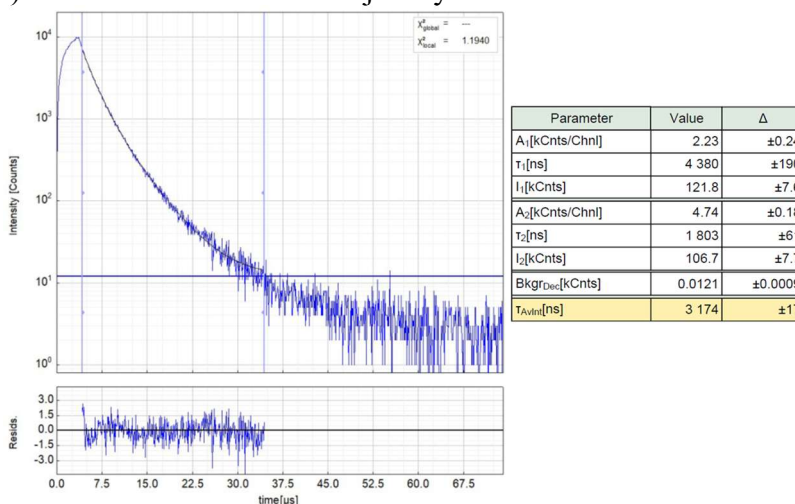


Figura AI.204. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **7** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 646$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

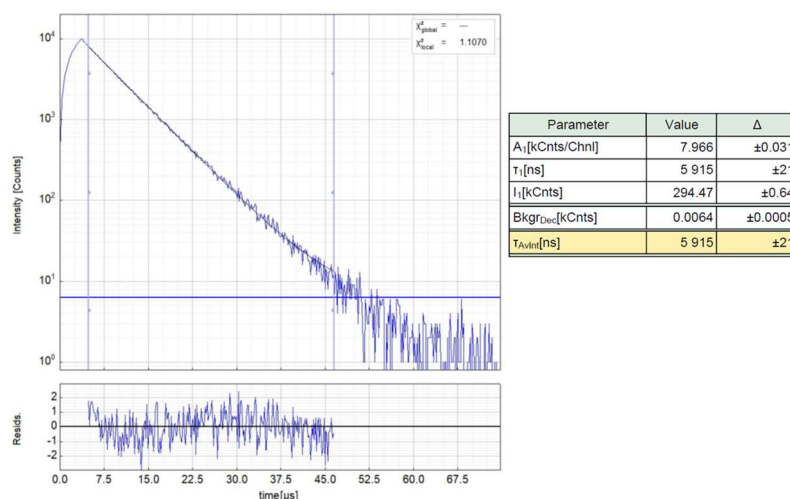


Figura AI.205. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **7** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 486$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

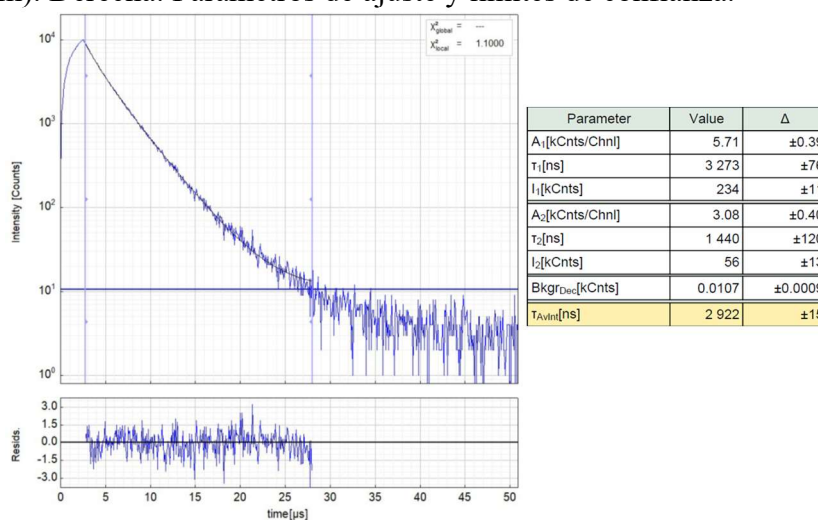


Figura AI.206. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **7** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 638$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

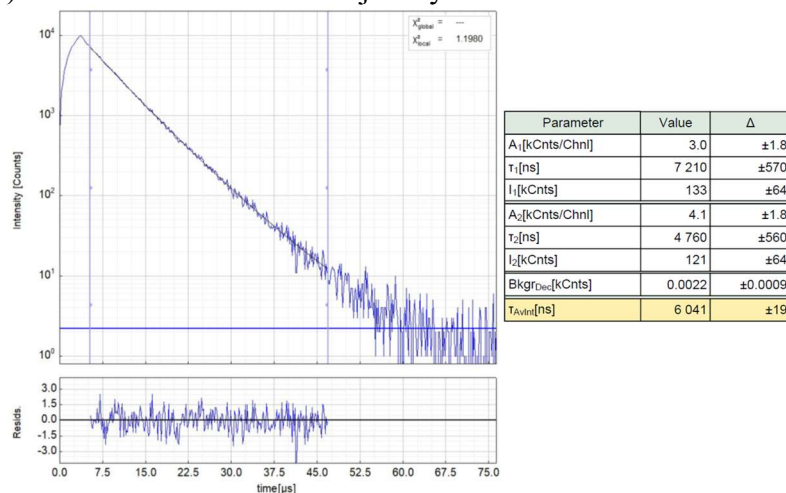


Figura AI.207. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **7** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 484$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

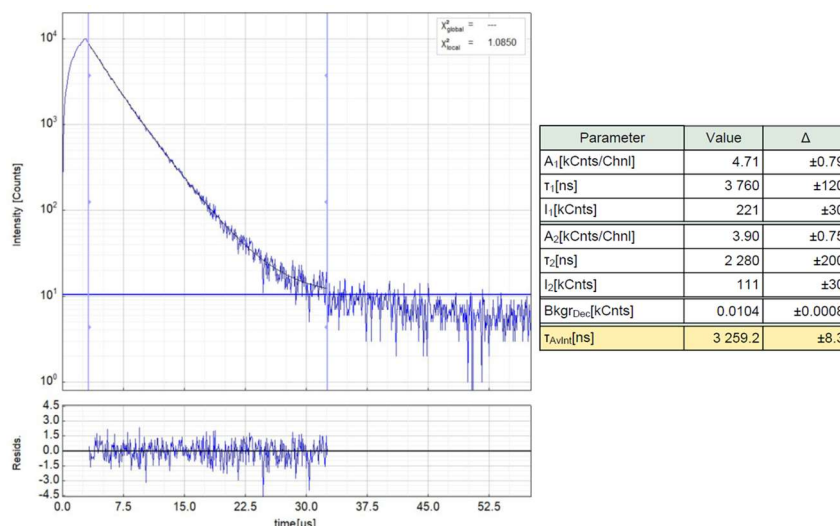


Figura AI.208. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **7** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 636$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

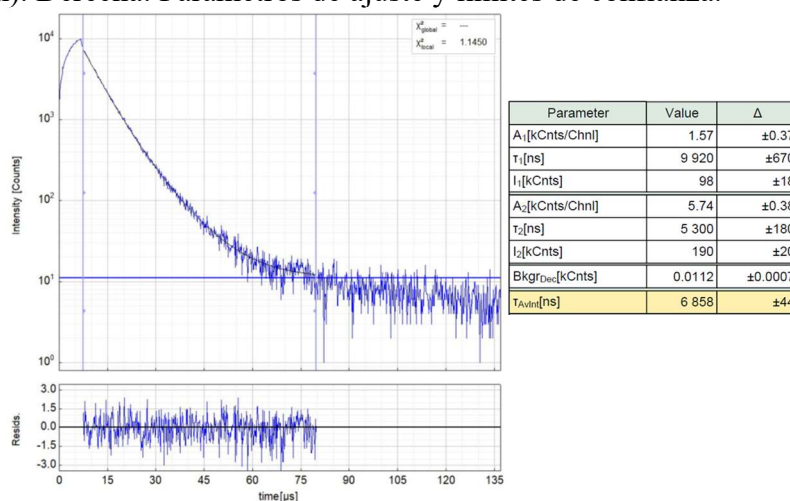


Figura AI.209. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **7** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-6}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

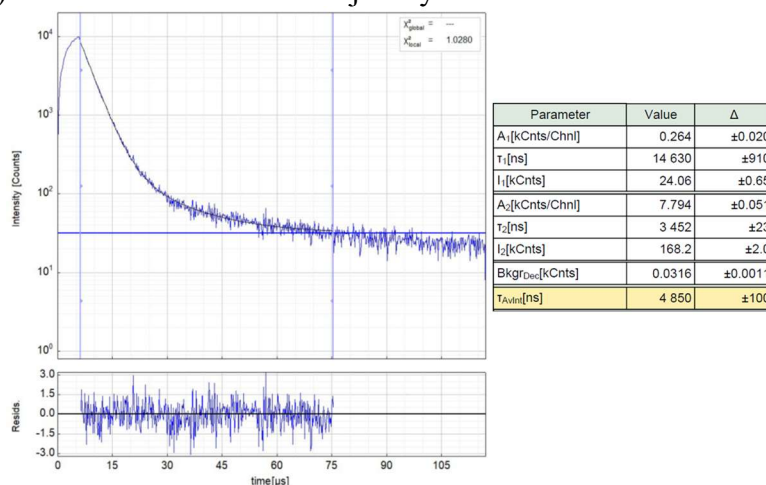


Figura AI.210. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **7** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-6}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 646$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

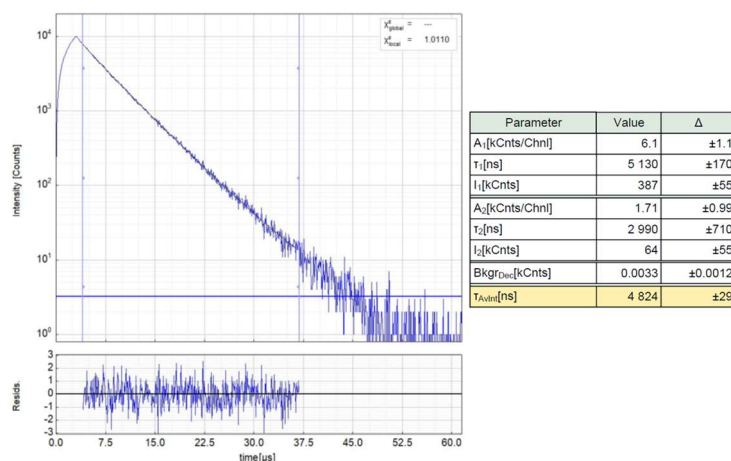


Figura AI.211. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **8** en film de PMMA (2% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 488$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

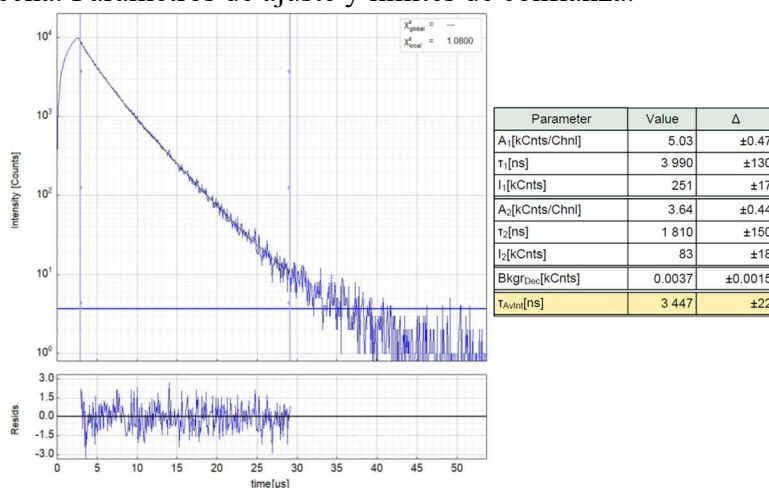


Figura AI.212. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **8** en film de PMMA (5% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 494$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

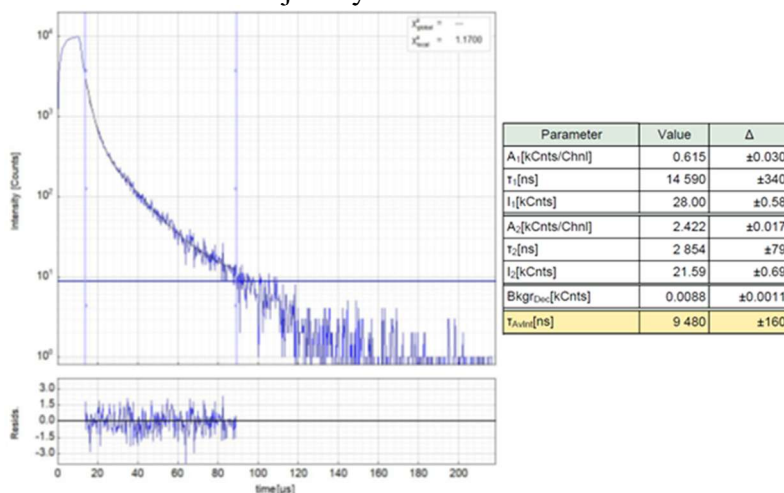


Figura AI.213. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **8** en film de PMMA (5% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 640$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

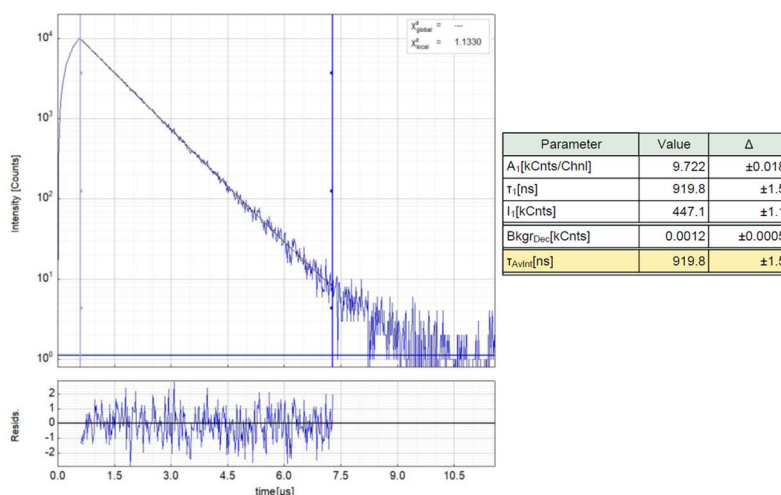


Figura AI.214. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **8** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

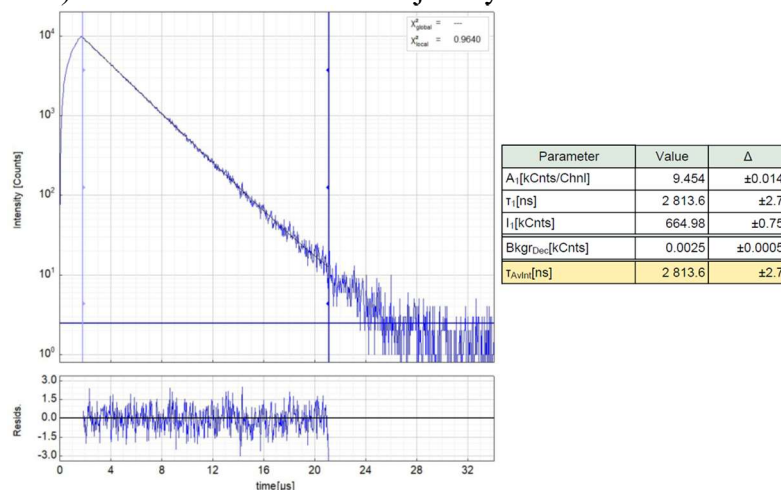


Figura AI.215. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **8** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 488$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

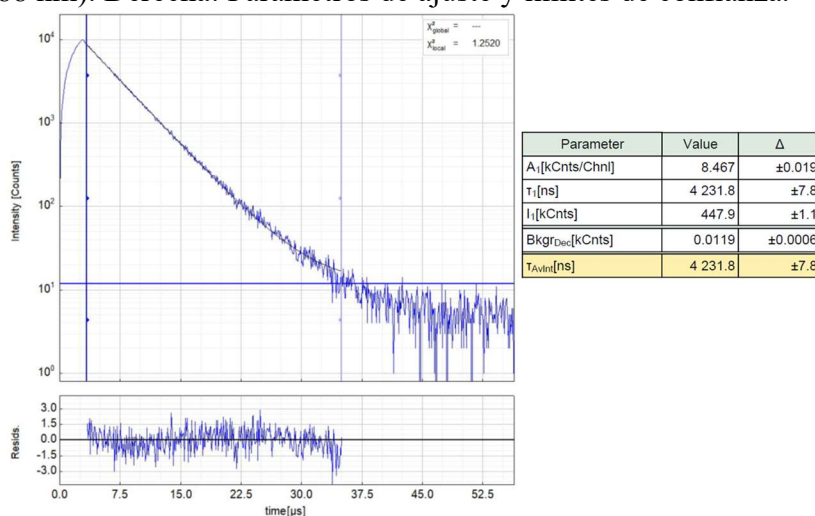


Figura AI.216. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **8** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 488$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

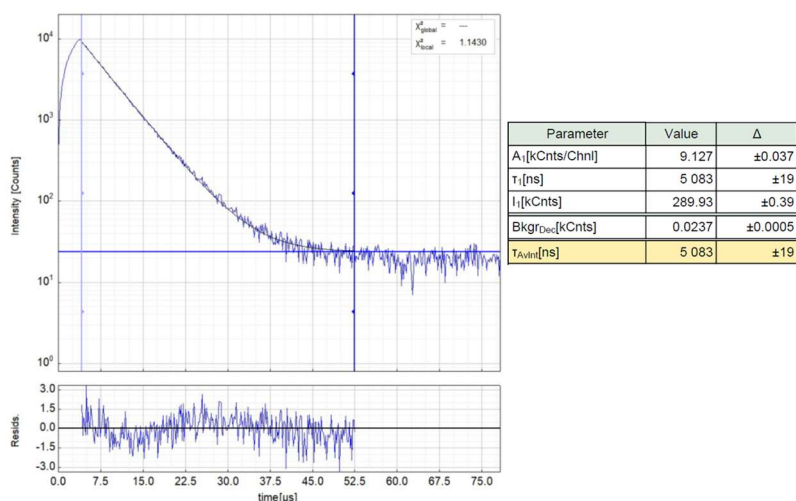


Figura AI.217. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **8** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-6}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

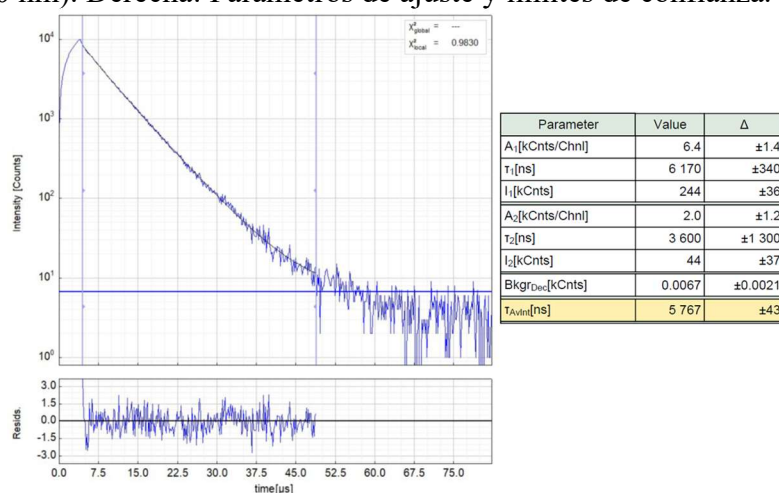


Figura AI.218. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **8** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

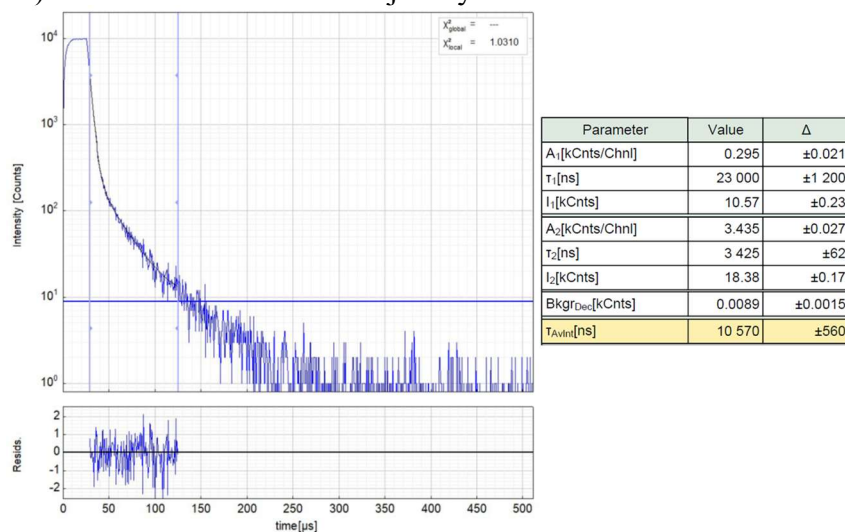


Figura AI.219. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **8** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 652$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

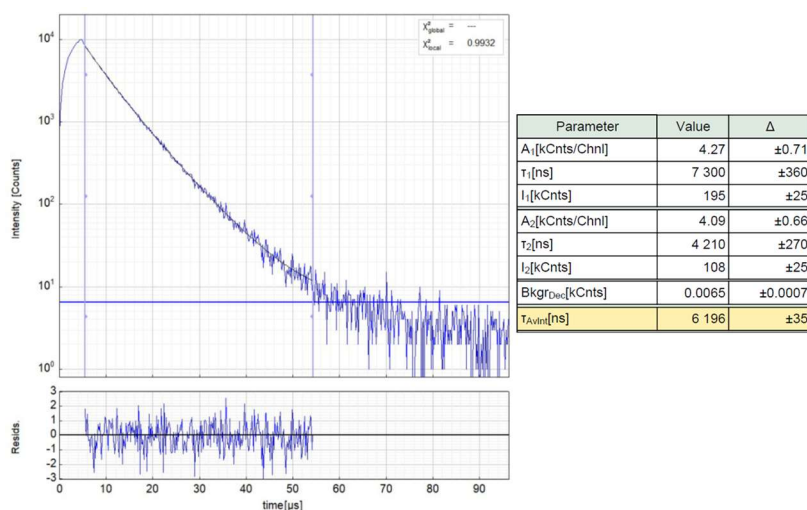


Figura AI.220. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **8** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

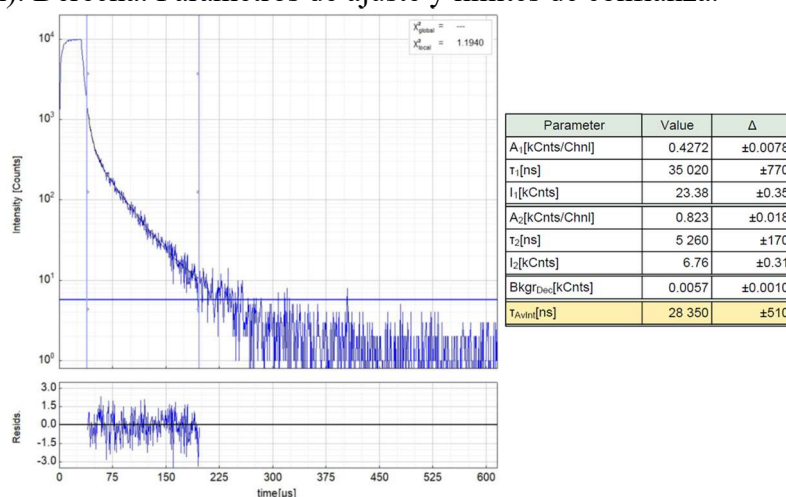


Figura AI.221. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **8** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 652$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

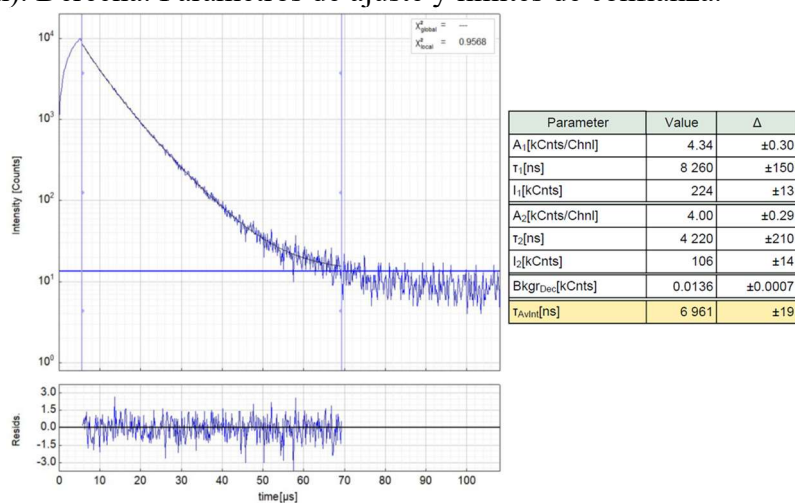


Figura AI.222. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **8** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-6}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

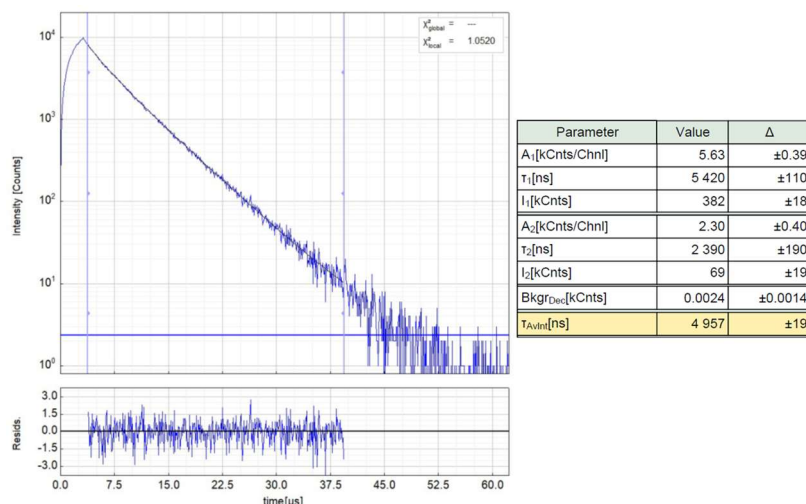


Figura AI.223. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **9** en film de PMMA (2% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 496$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

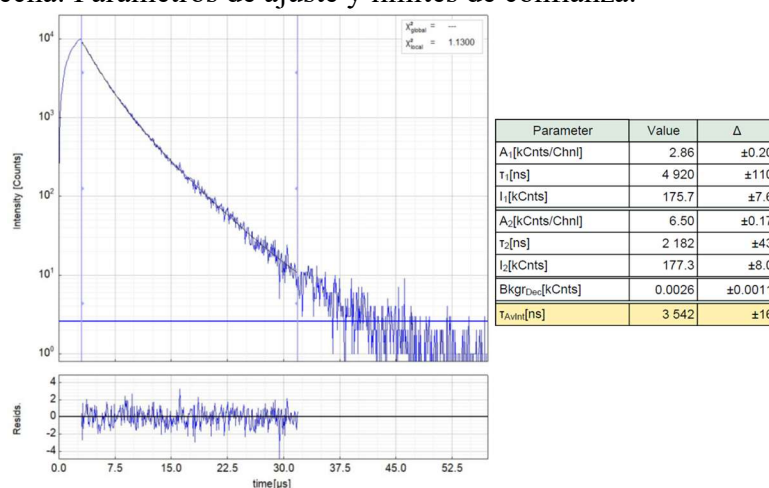


Figura AI.224. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **9** en film de PMMA (2% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 640$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

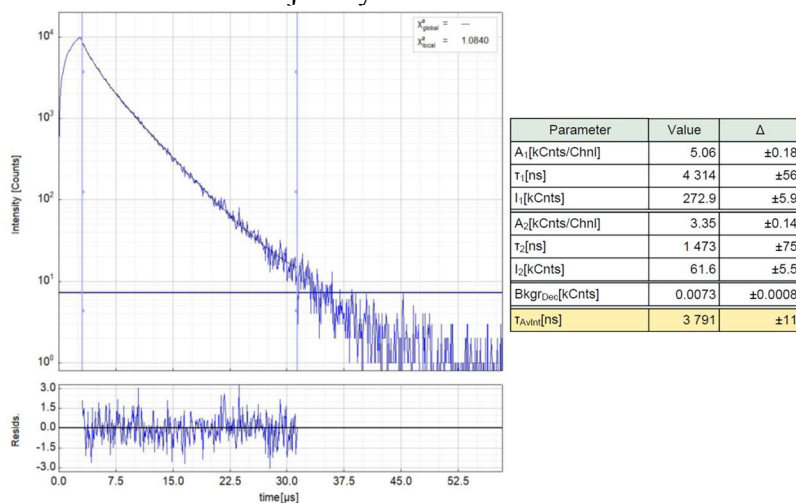


Figura AI.225. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **9** en film de PMMA (5% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 498$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

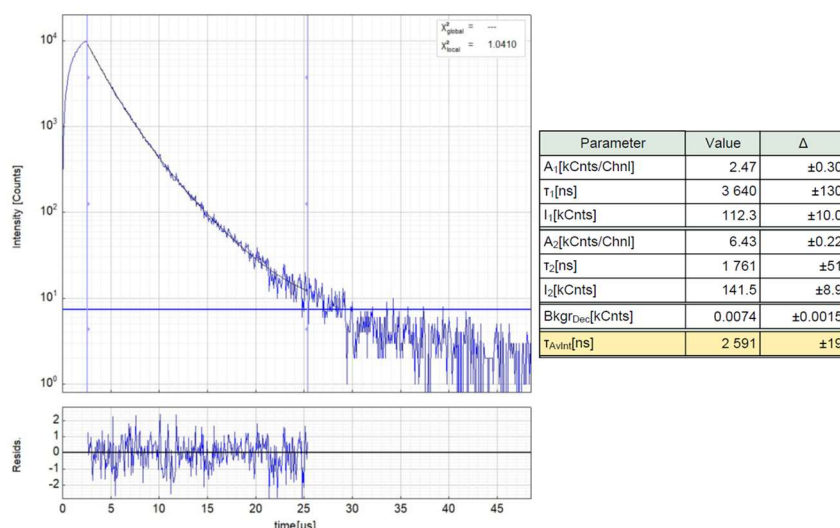


Figura AI.226. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **9** en film de PMMA (5% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 640$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

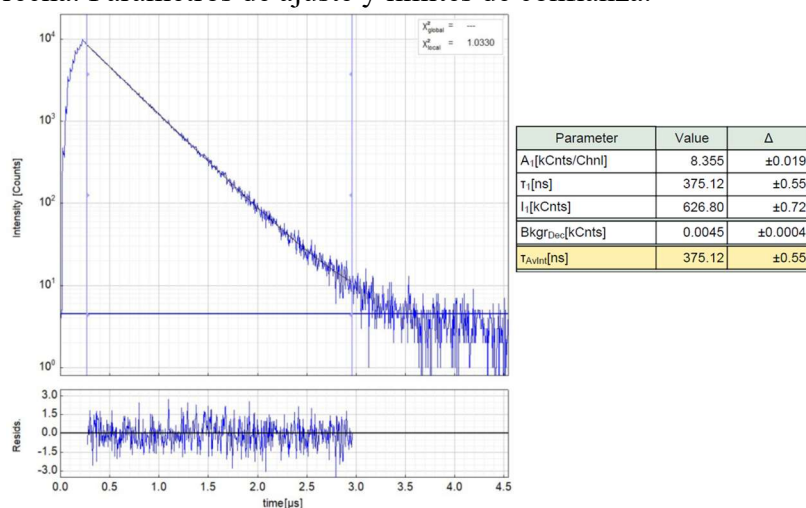


Figura AI.227. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **9** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 494$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

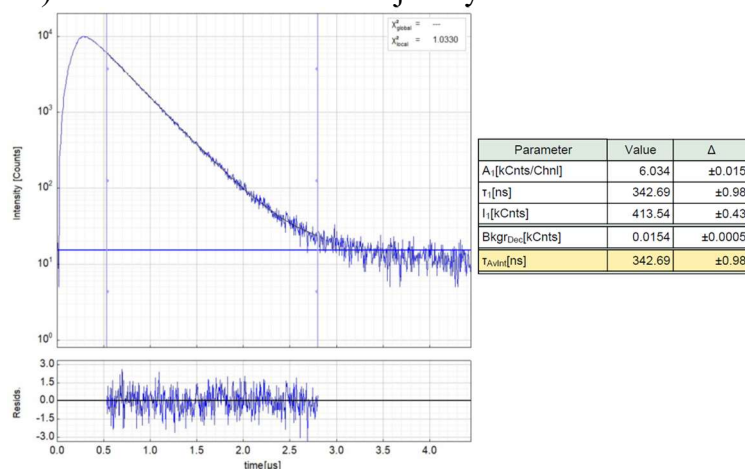


Figura AI.228. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **9** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 663$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

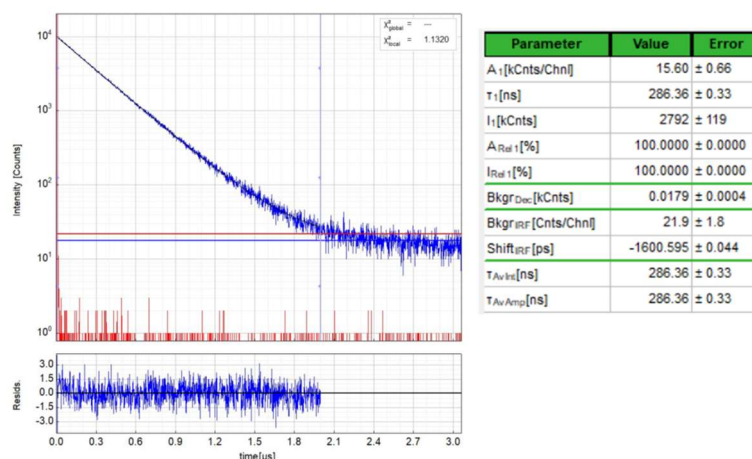


Figura AI.229. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **9** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 494$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

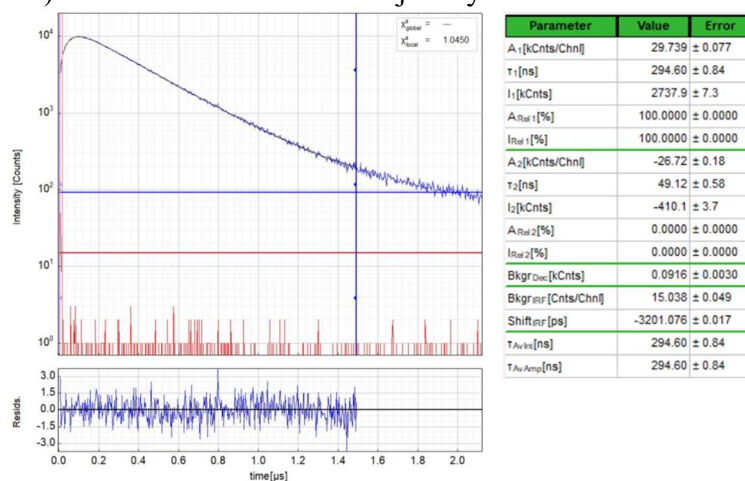


Figura AI.230. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **9** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 663$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza. Ajustado como función biexponencial con un tiempo de subida.

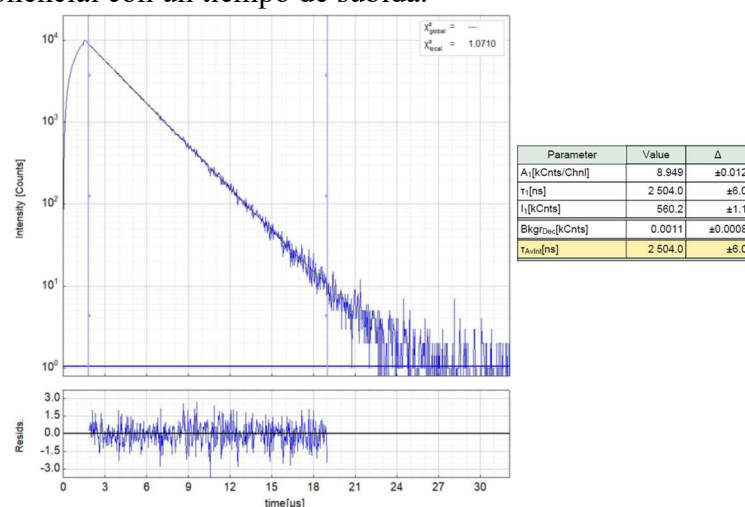


Figura AI.231. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **9** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 494$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

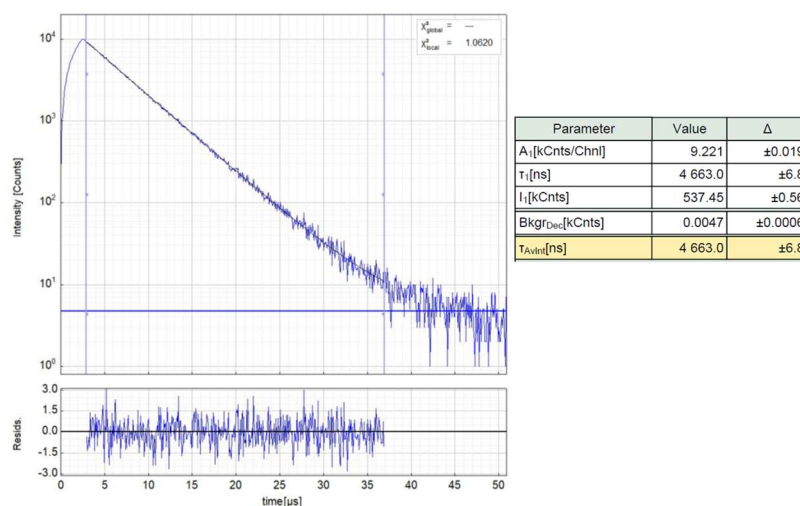


Figura AI.232. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **9** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 494$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

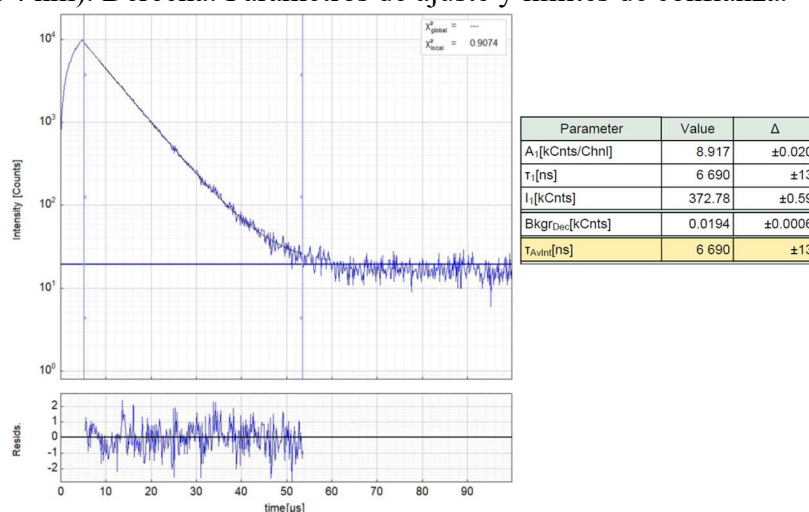


Figura AI.233. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **9** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-6}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 495$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

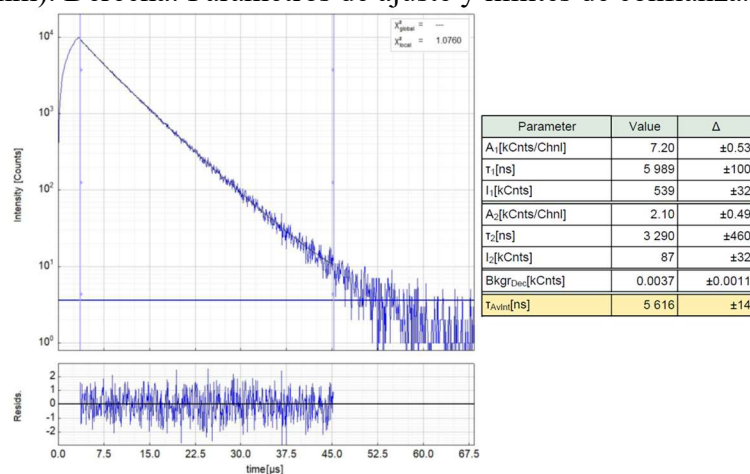


Figura AI.234. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **9** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 489$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

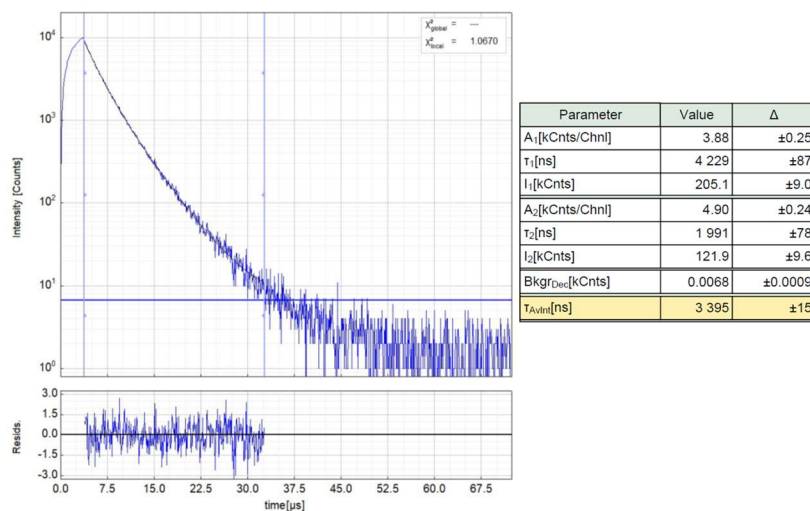


Figura AI.235. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **9** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 627$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

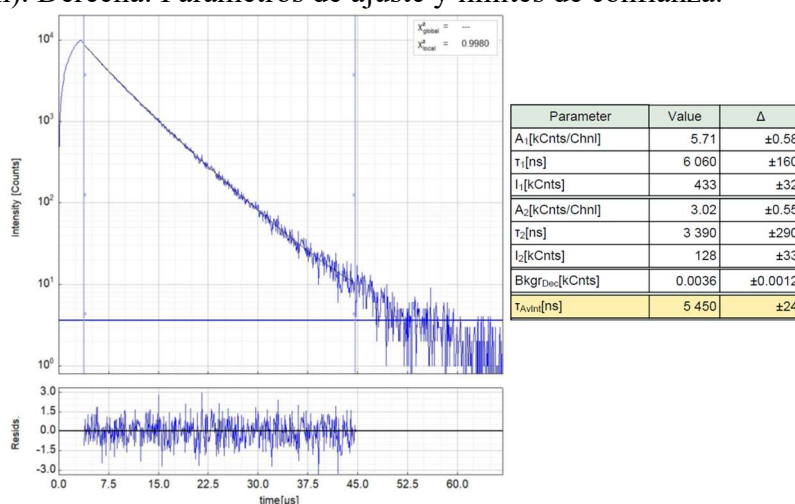


Figura AI.236. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **9** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 487$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

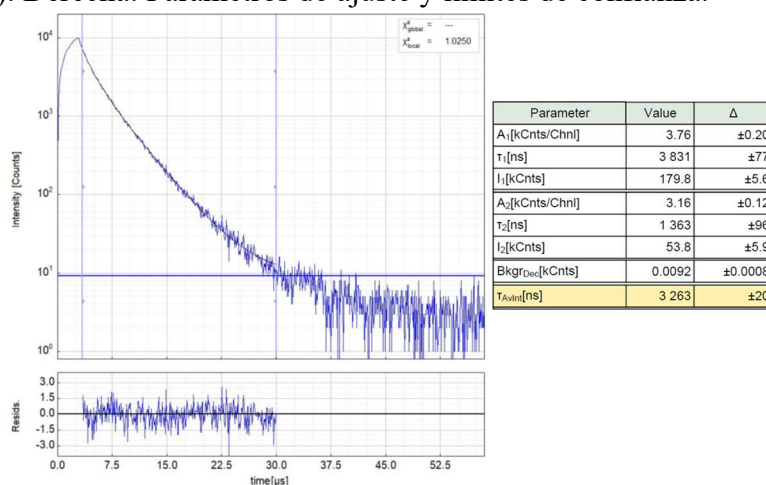


Figura AI.237. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **9** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 641$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

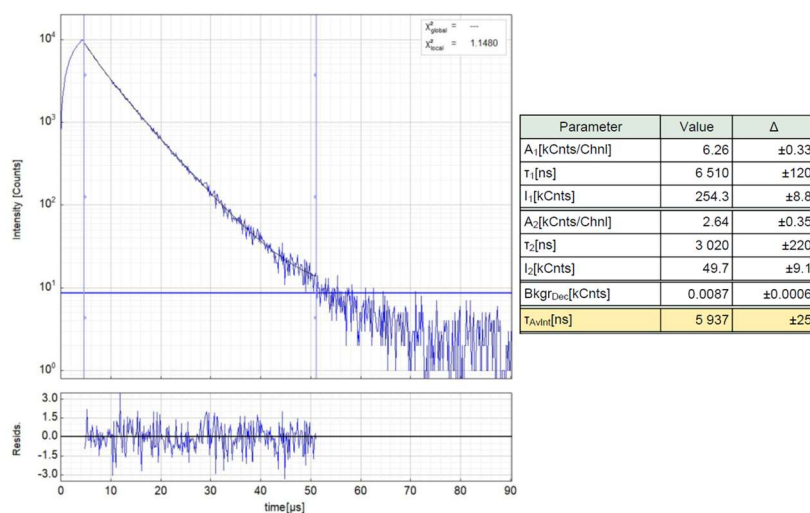


Figura AI.238. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **9** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 486$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

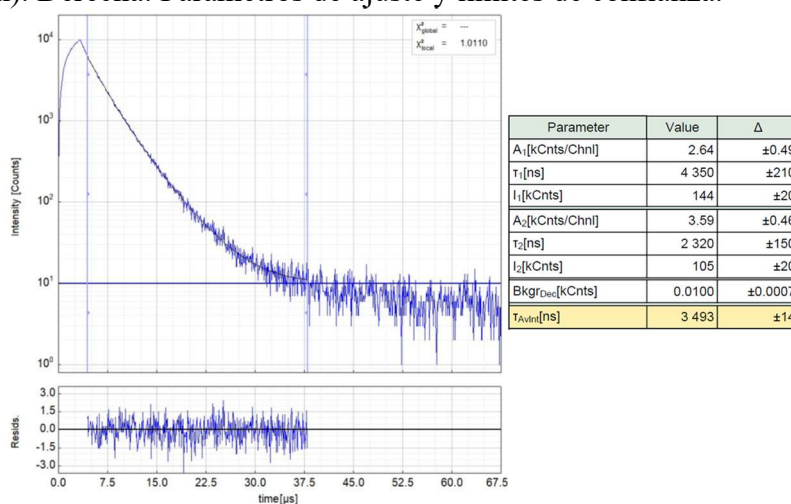


Figura AI.239. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **9** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 625$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

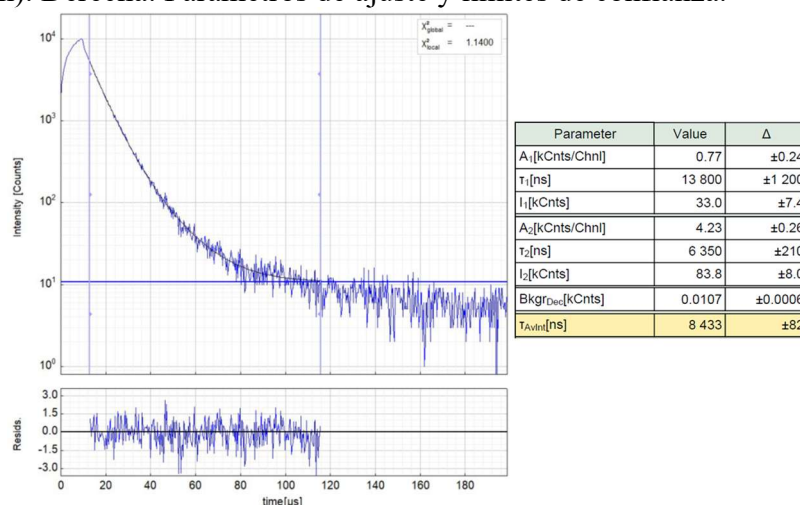


Figura AI.240. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **9** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-6}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 498$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

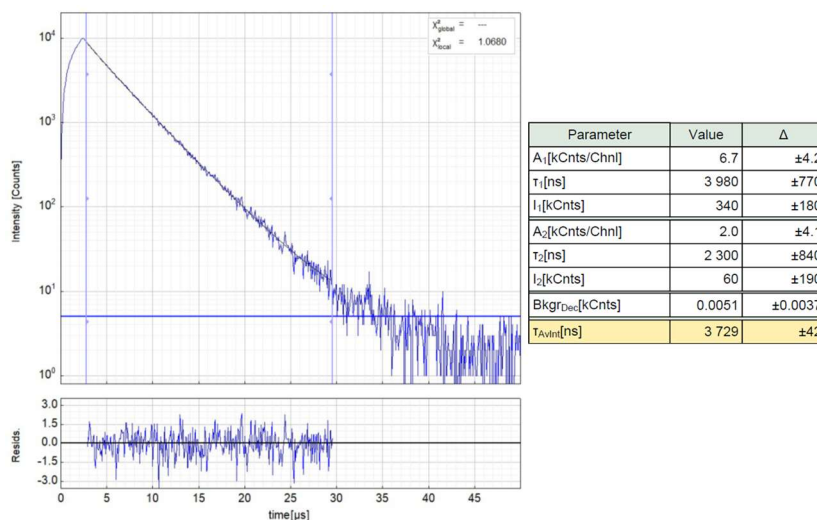


Figura AI.241. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **9** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-6}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 662$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

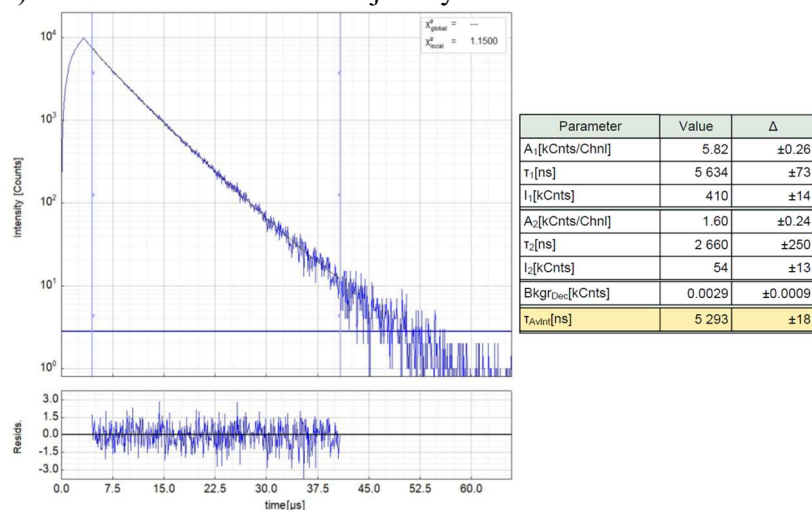


Figura AI.242. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **10** en film de PMMA (2% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 494$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

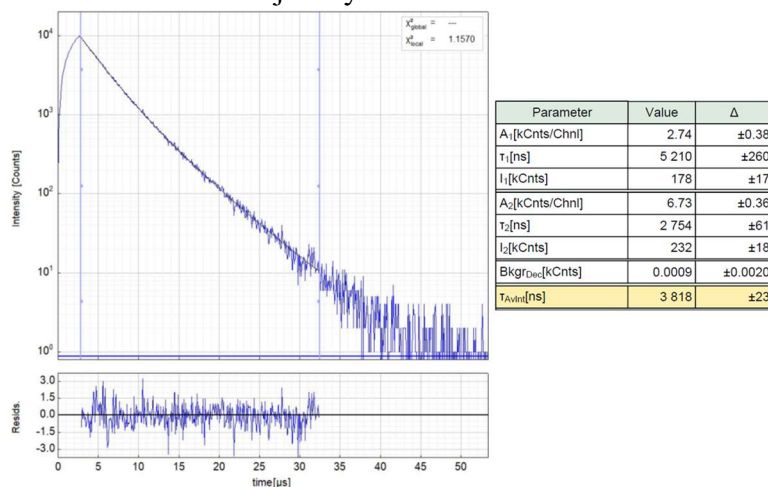


Figura AI.243. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **10** en film de PMMA (2% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 646$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

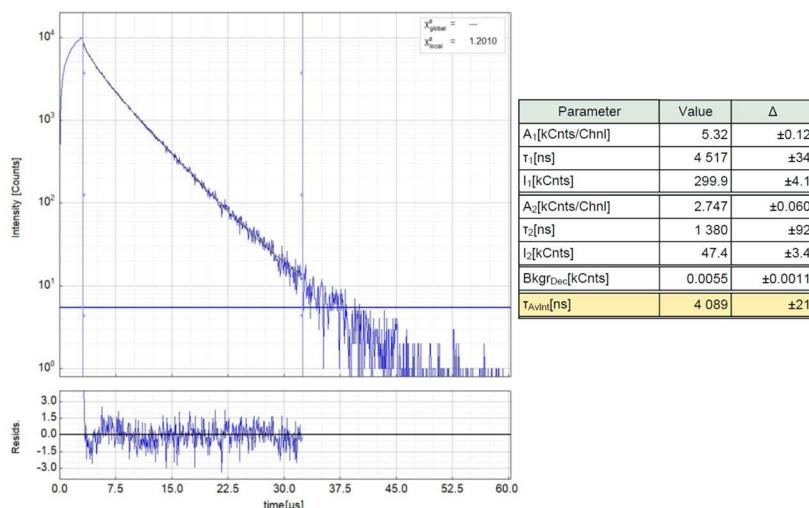


Figura AI.244. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **10** en film de PMMA (5% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 498$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

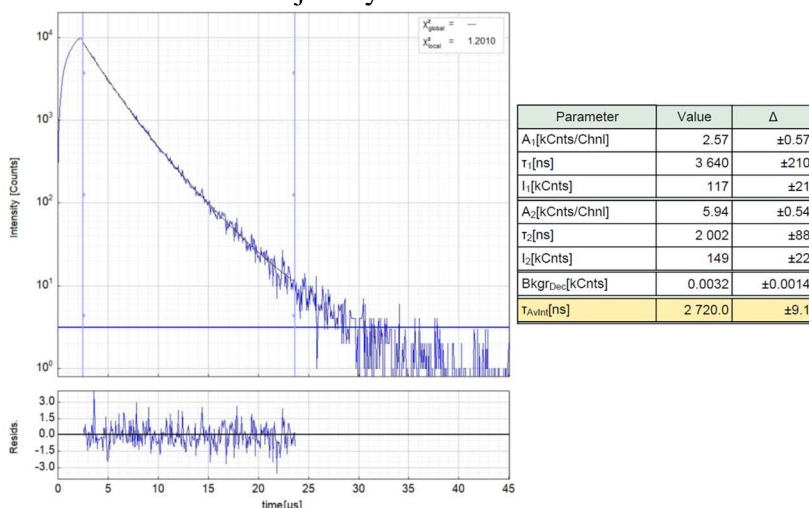


Figura AI.245. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **10** en film de PMMA (5% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 640$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

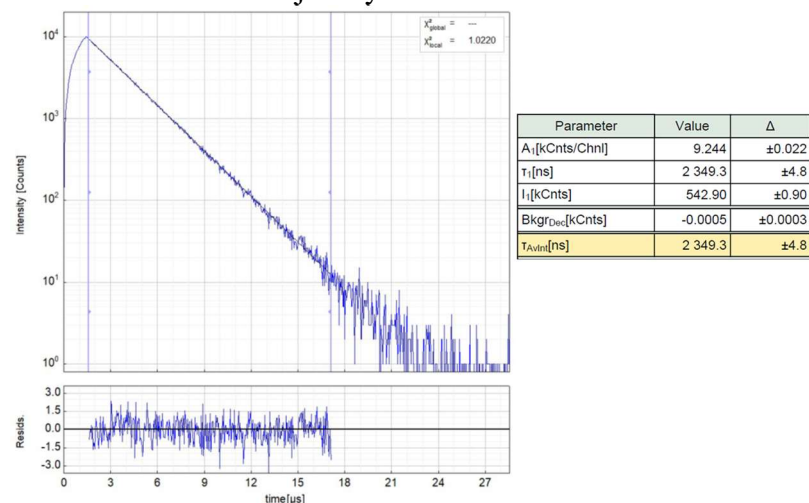


Figura AI.246. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **10** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 494$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

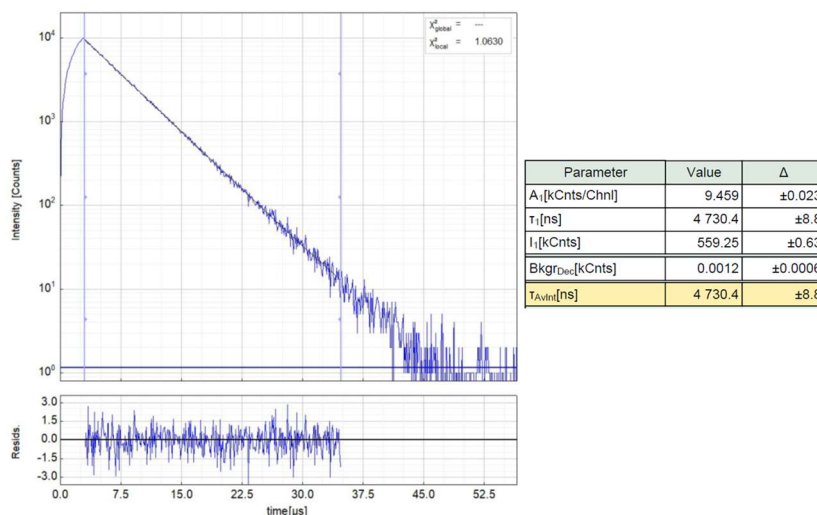


Figura AI.247. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **10** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 492$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

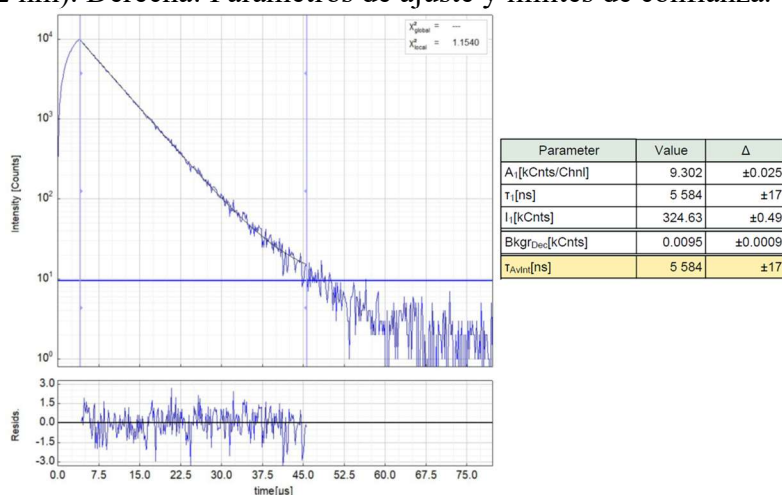


Figura AI.248. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **10** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 494$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

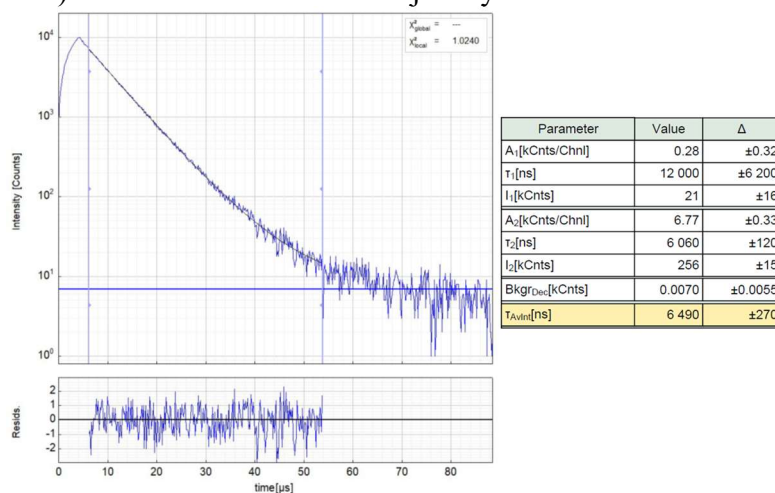


Figura AI.249. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **10** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-6}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 494$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

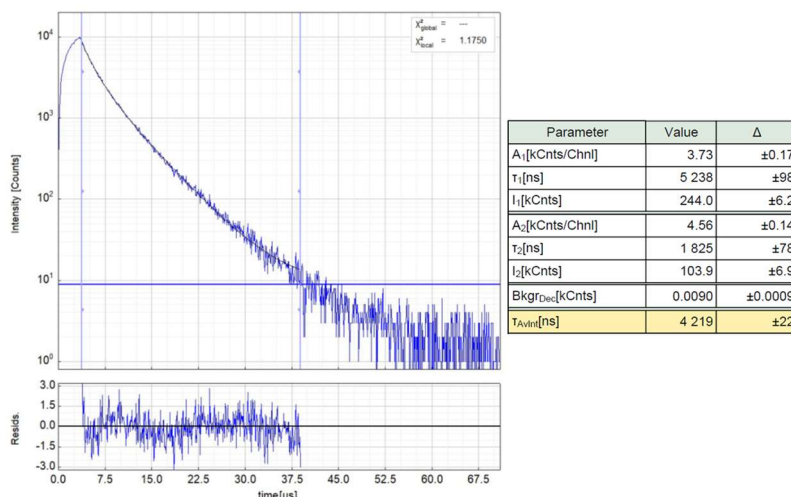


Figura AI.250. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **10** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 484$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

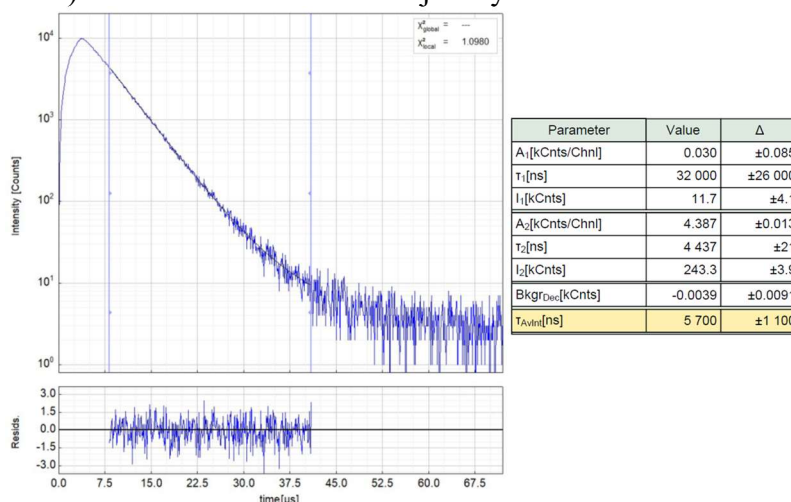


Figura AI.251. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **10** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 640$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

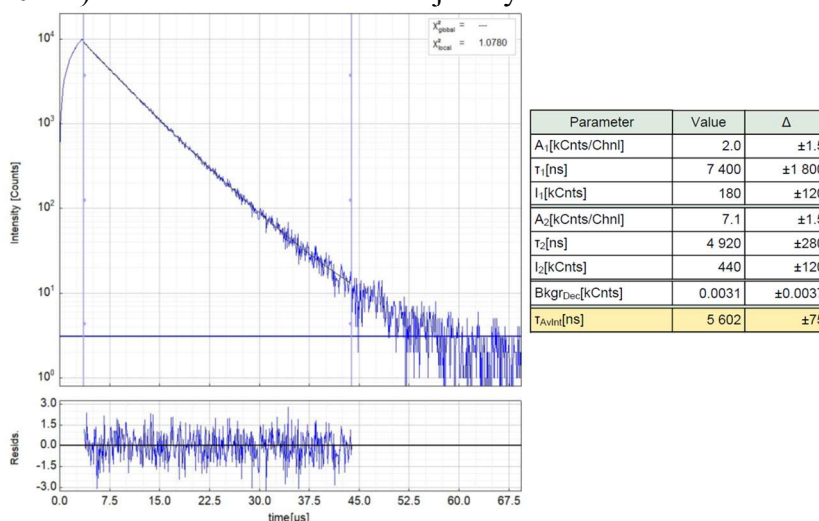


Figura AI.252. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **10** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 484$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

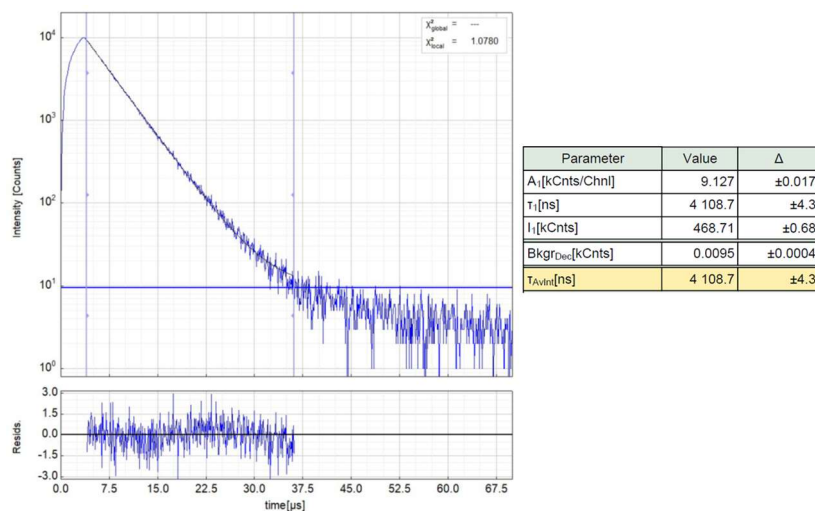


Figura AI.253. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **10** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 634$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

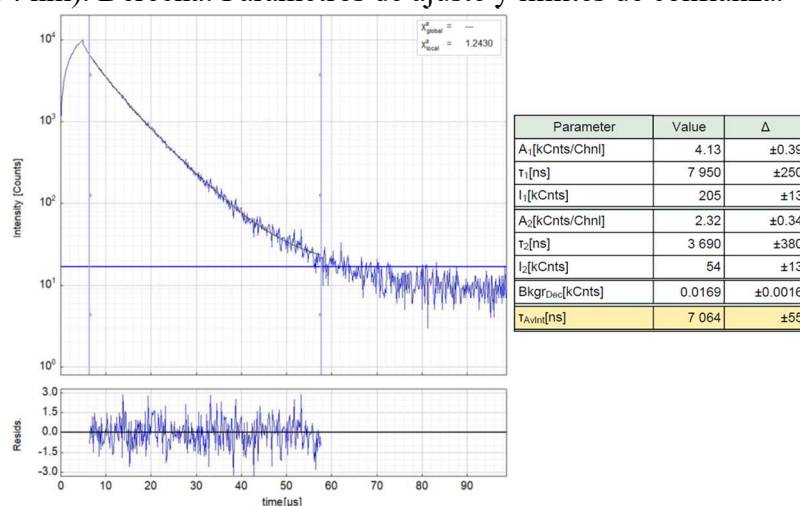


Figura AI.254. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **10** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 498$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

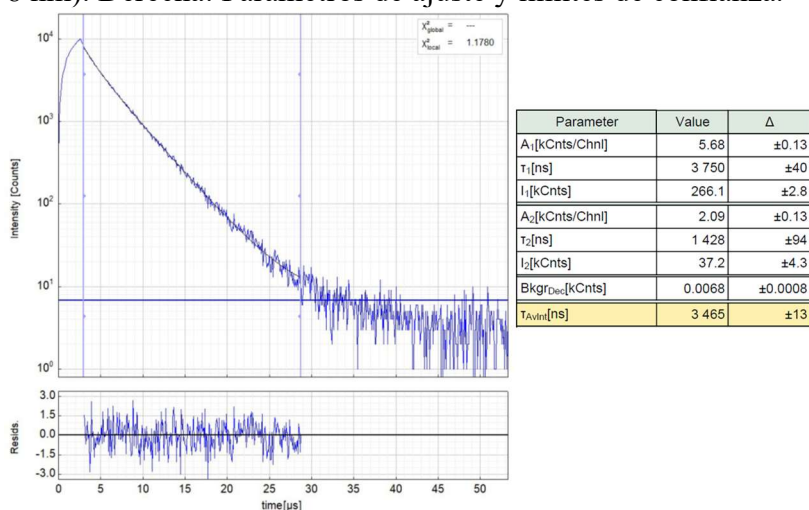


Figura AI.255. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **10** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 648$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

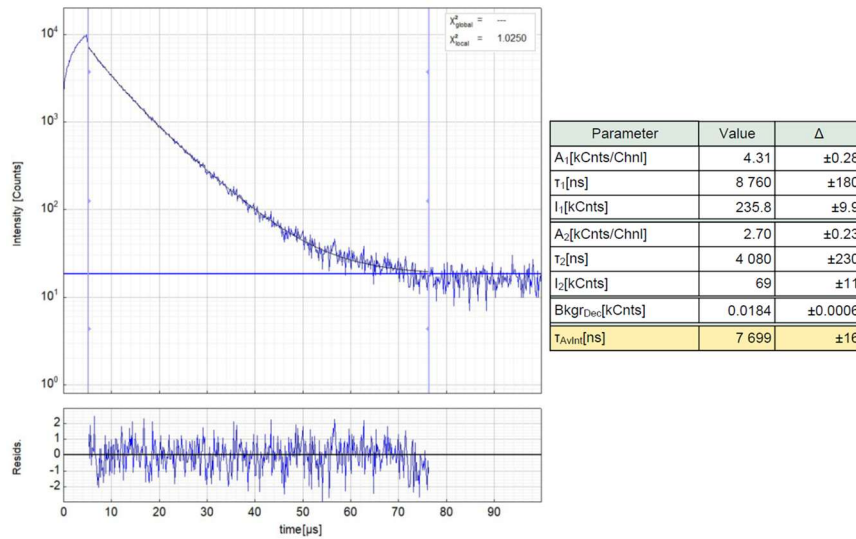


Figura A1.256. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **10** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-6}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 493$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

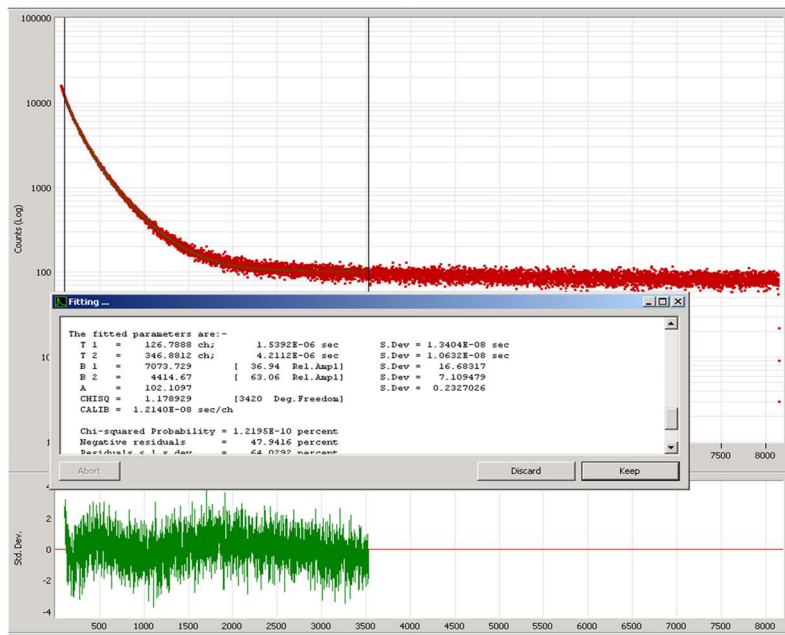


Figura A1.257. Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **16** en film de PMMA (5% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 390$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Inserto: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

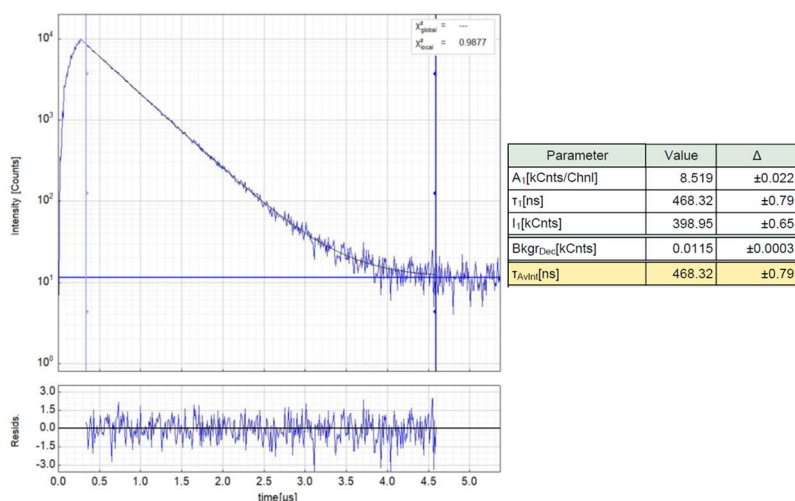


Figura AI. 258. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **16** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

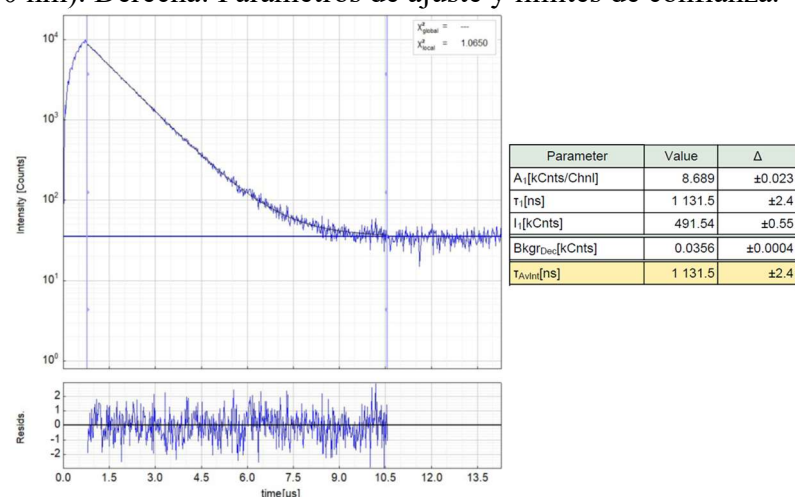


Figura AI.259. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **16** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

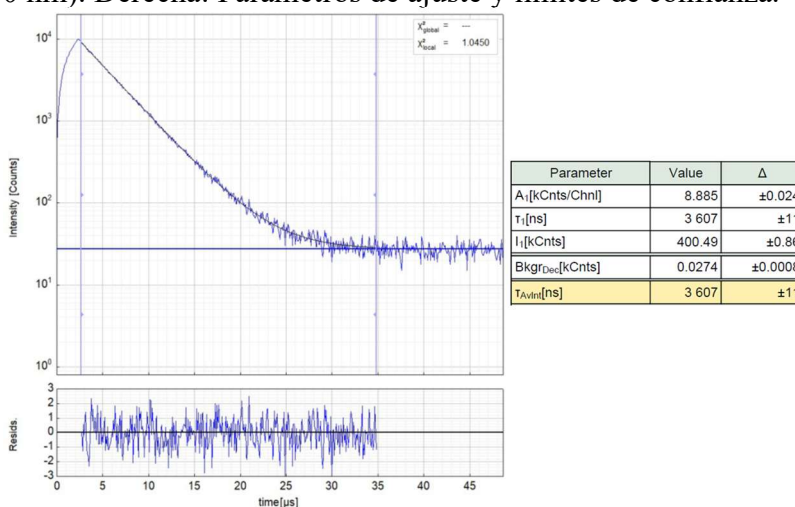


Figura AI.260. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **16** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 491$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

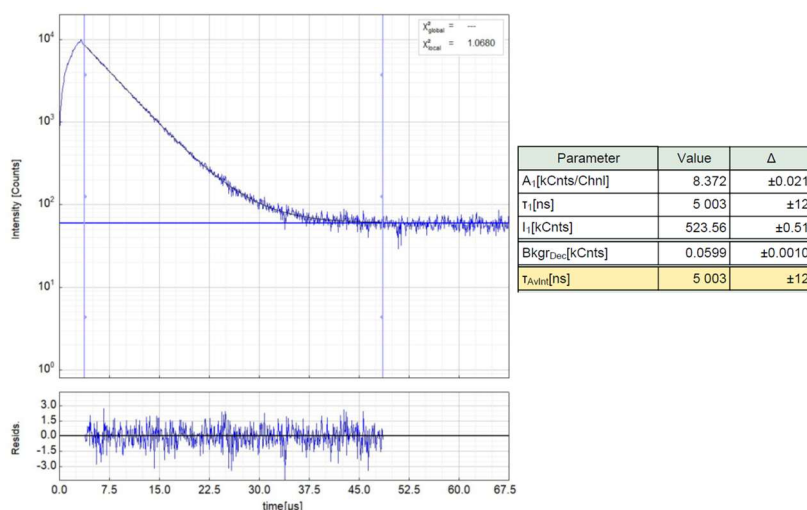


Figura AI.261. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **16** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-6}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 491$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

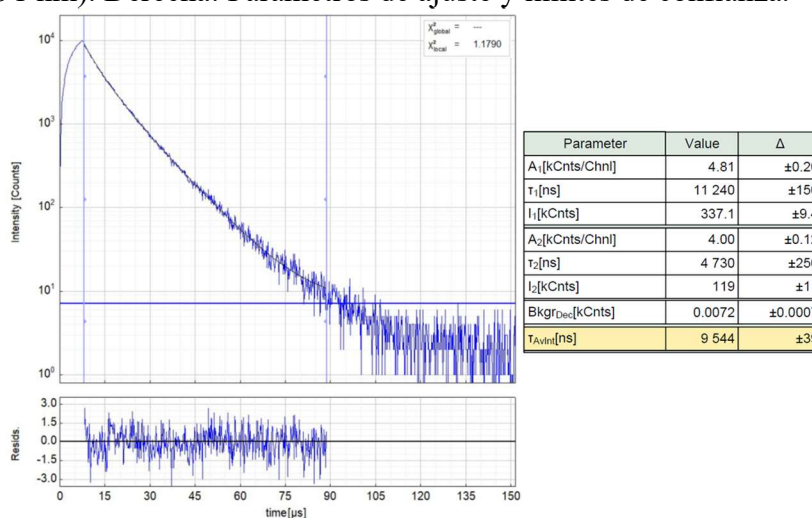


Figura AI.262. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **16** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 497$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza

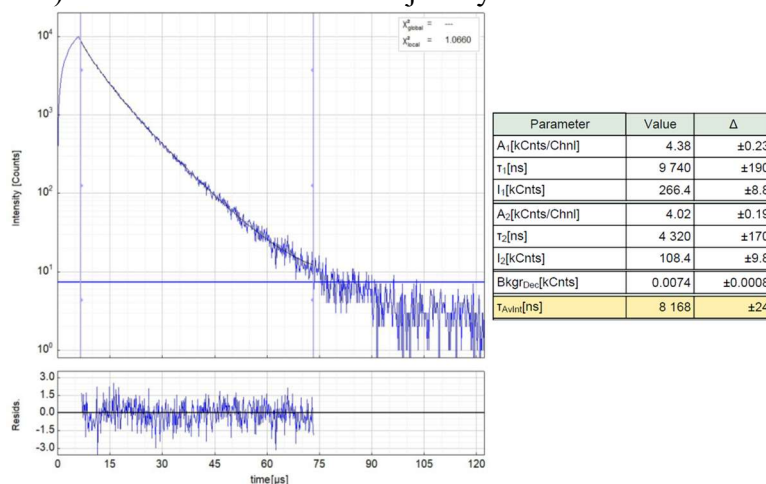


Figura AI.263. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **16** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 485$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

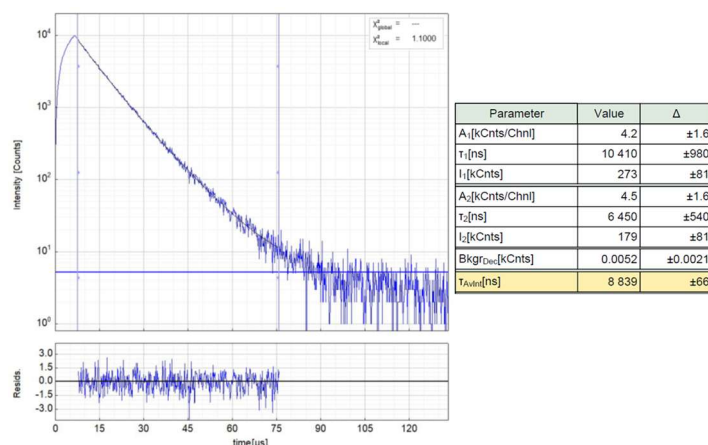


Figura AI.264. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **16** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 482$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

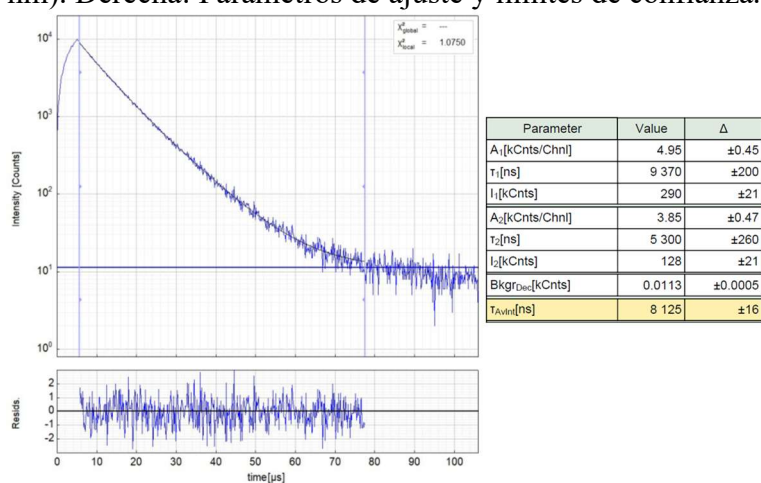


Figura AI.265. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **16** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-6}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 481$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

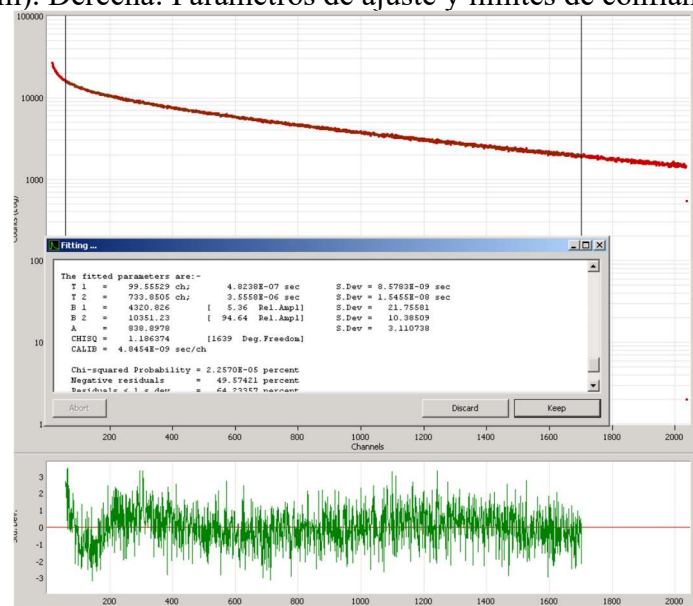


Figura AI.266. Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **17** en film de PMMA (5% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 390$ nm, $\lambda_{em} = 495$ nm). Inserto: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

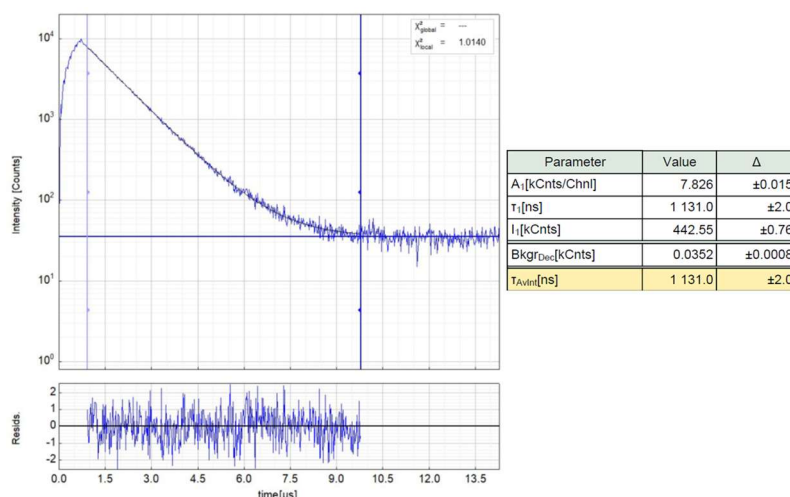


Figura AI.267. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **17** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 494$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

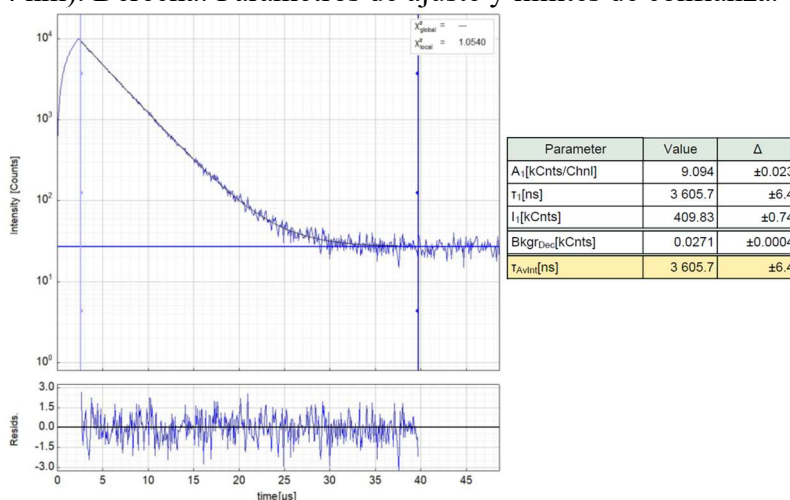


Figura AI.268. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **17** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 494$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

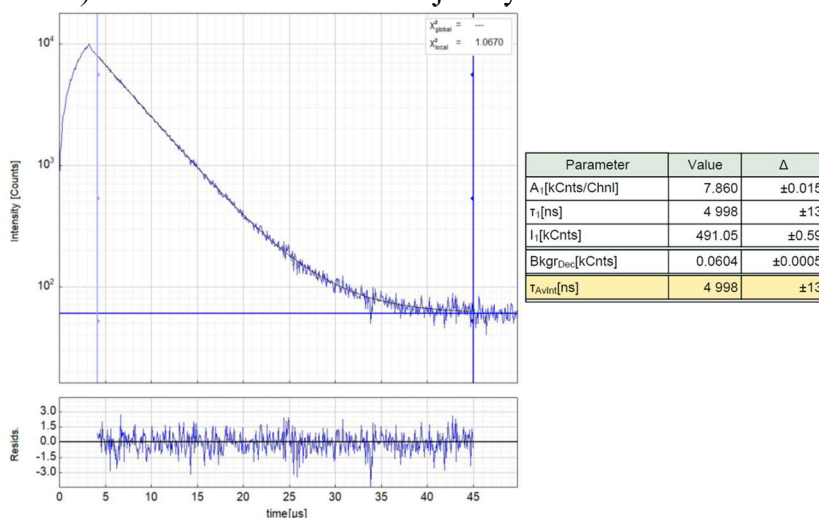


Figura AI.269. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **17** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-6}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 494$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

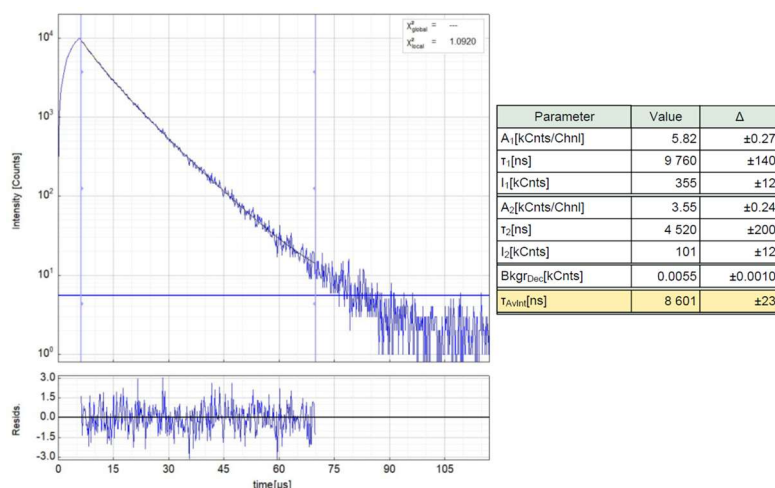


Figura AI.270. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **17** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 498$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

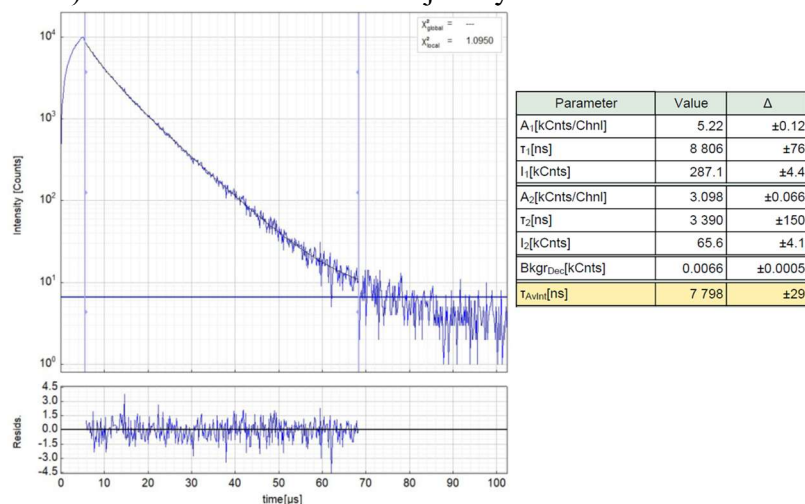


Figura AI.271. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **17** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 496$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

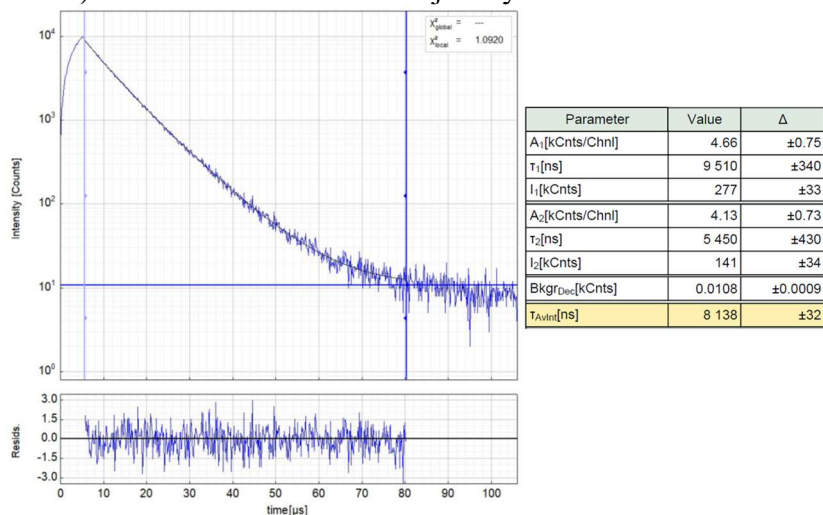


Figura AI.272. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **17** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-6}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 484$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

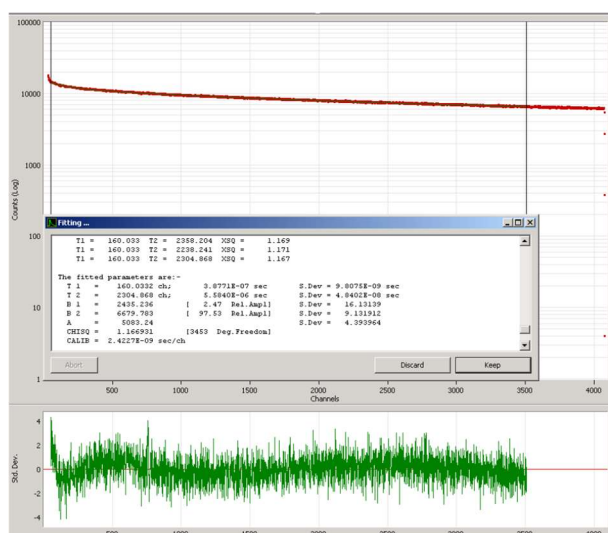


Figura AI.273. Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **18** en film de PMMA (5% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 390$ nm, $\lambda_{em} = 511$ nm). Inserto: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

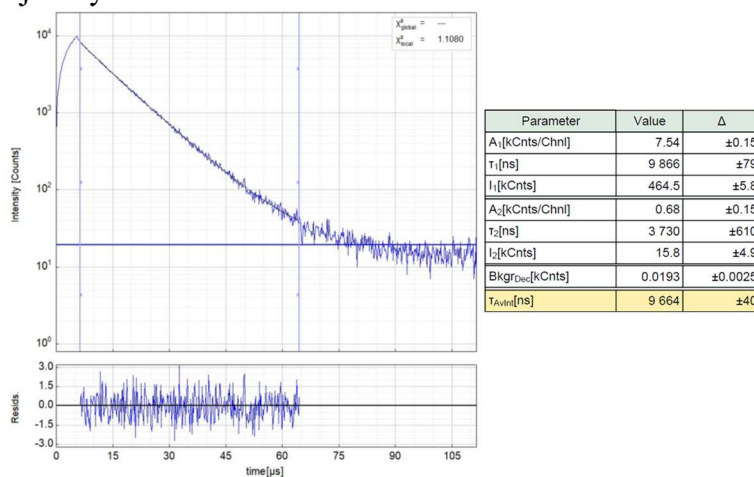


Figura AI.274. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **18** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 520$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

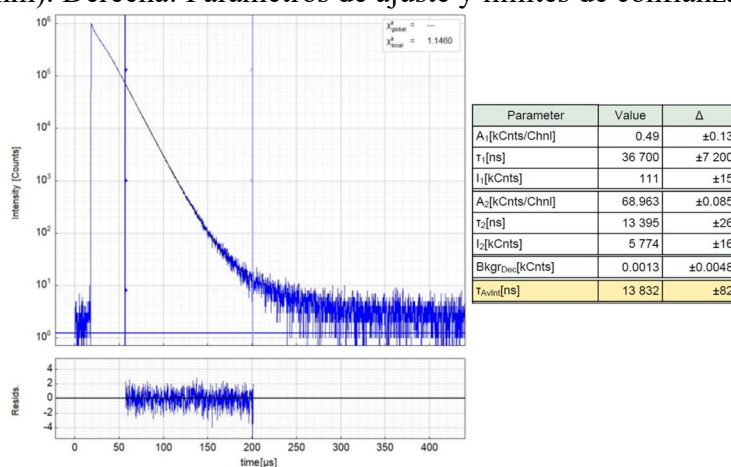


Figura AI.275. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **18** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 518$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

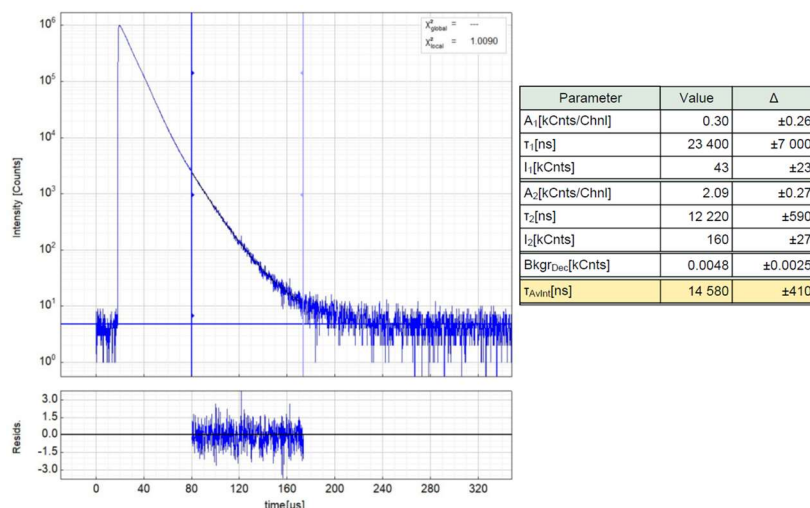


Figura AI.276. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **18** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 495$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

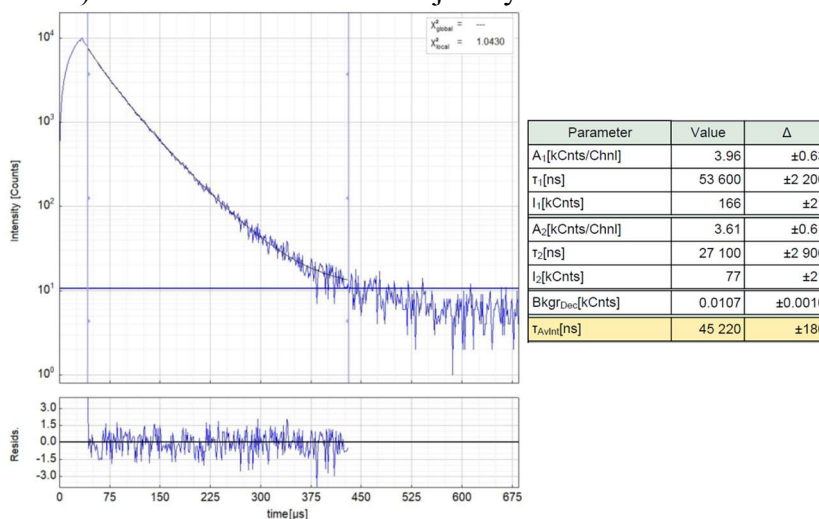


Figura AI.277. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **18** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 509$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

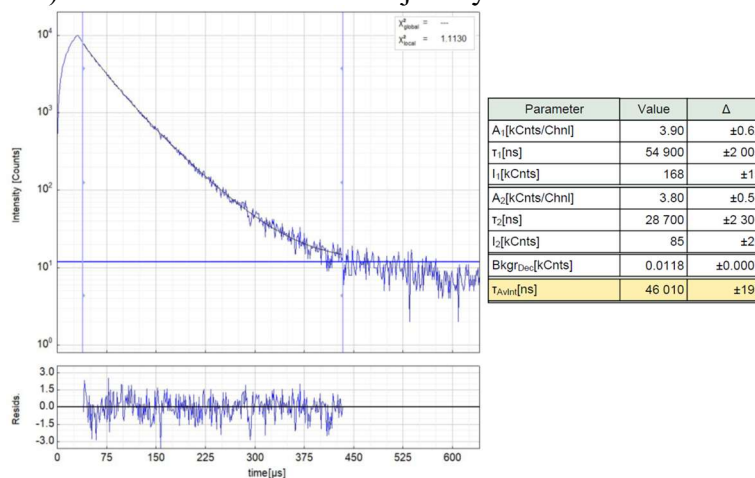


Figura AI.278. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **18** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 508$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

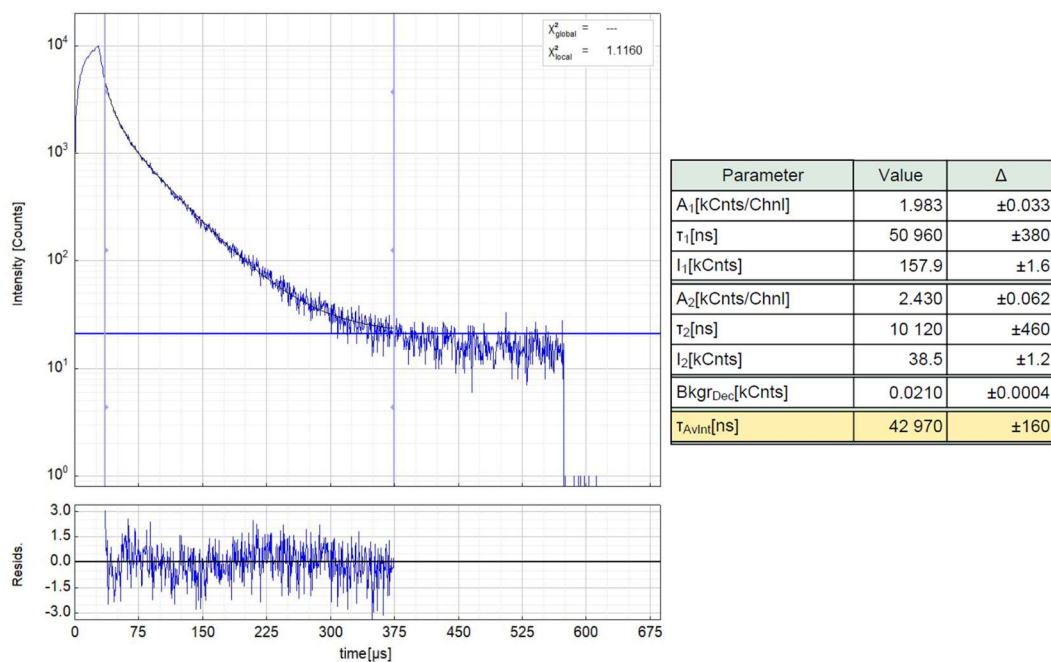


Figura AI.279. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **18** en disolución de diclorometano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

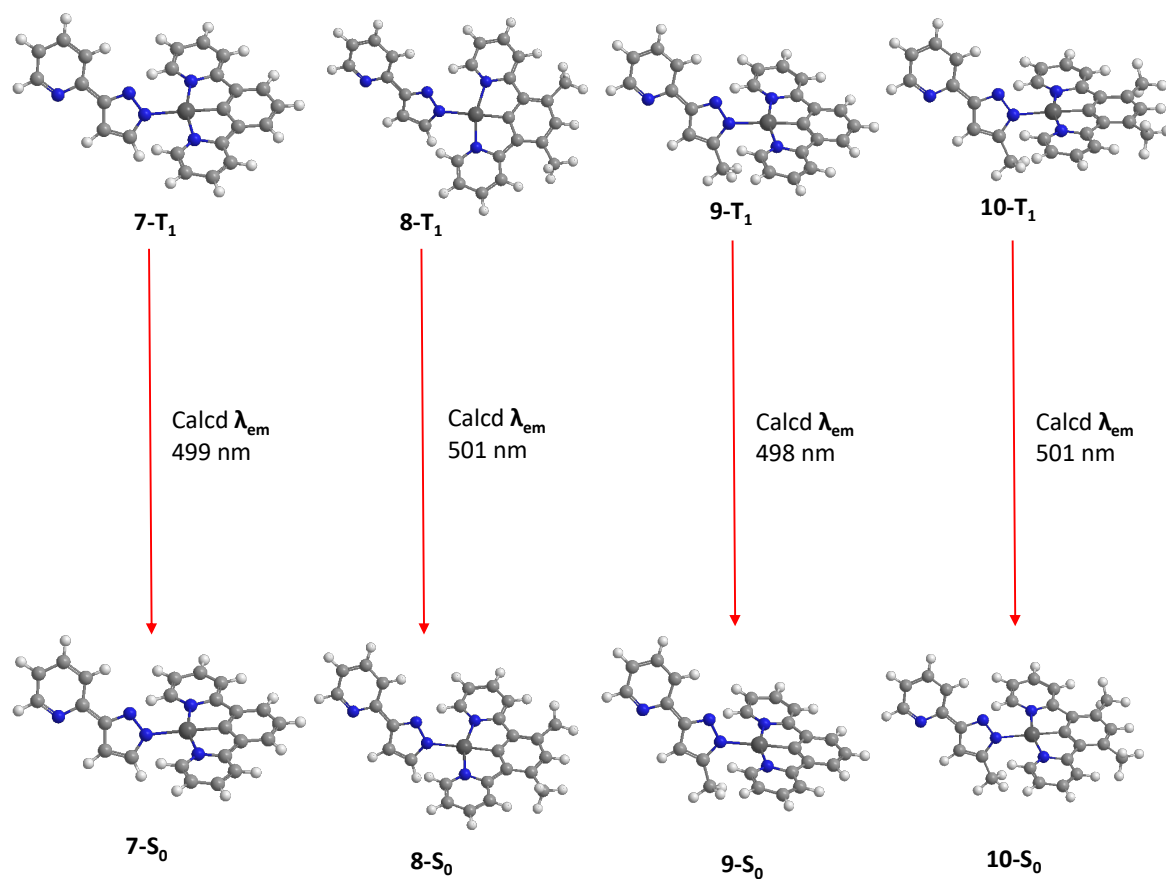


Figura A1.280. Geometrías optimizadas de los estados S_0 y T_1 de los complejos 7-10.

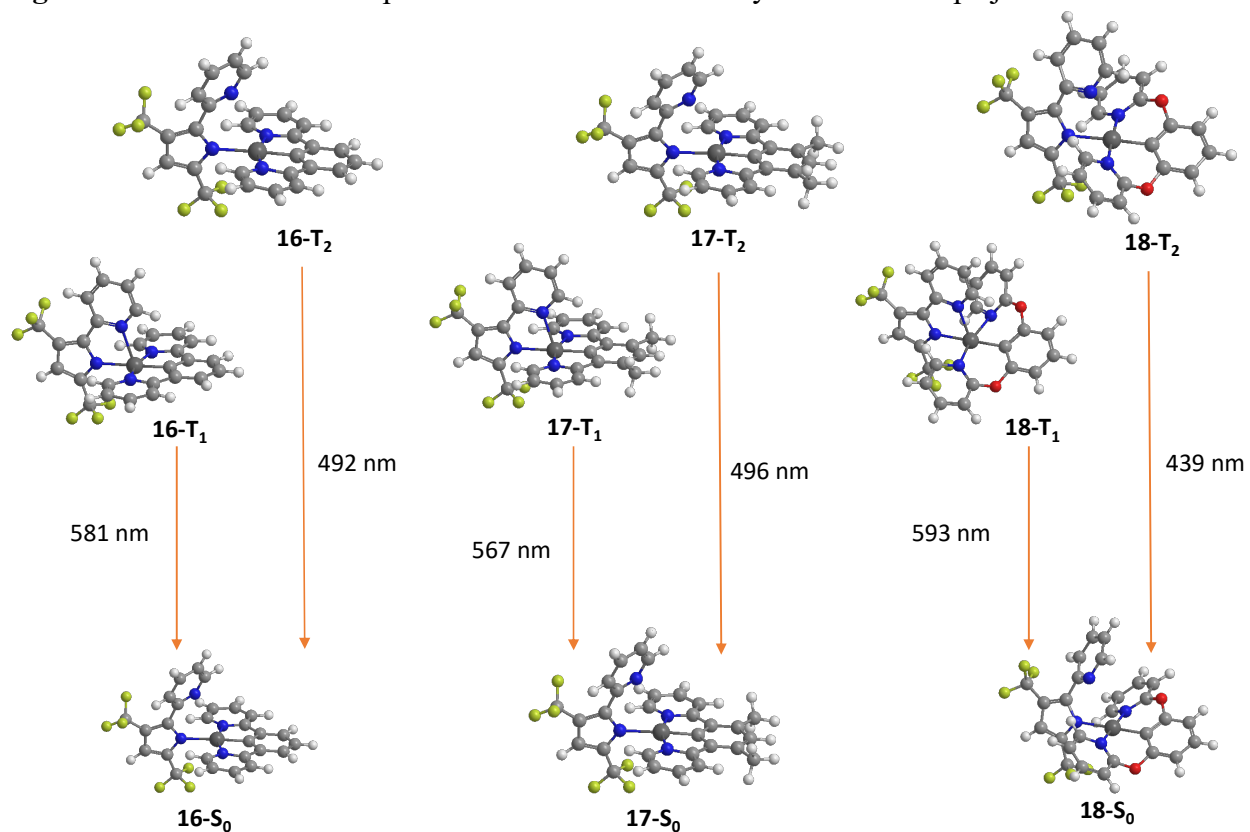


Figura A1.281. Geometrías optimizadas de los estados S_0 , T_1 , y T_2 de los complejos 16-18.

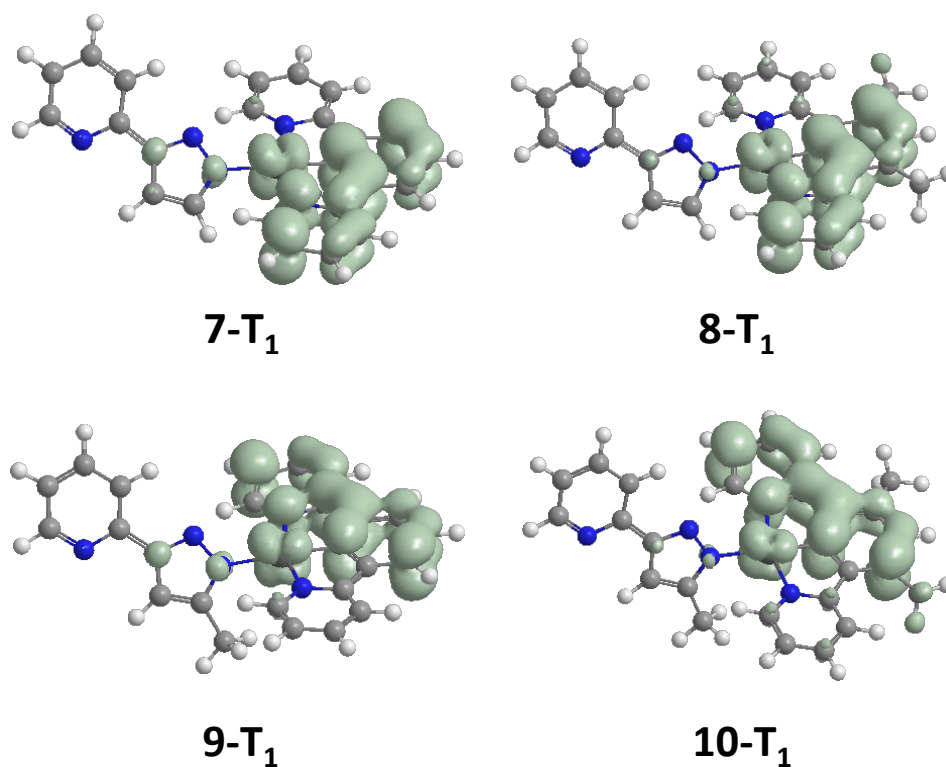


Figura AI.282. Distribución de la densidad de espín para los estados triplete optimizados de los complejos 7-10 (isovalor 0.004).

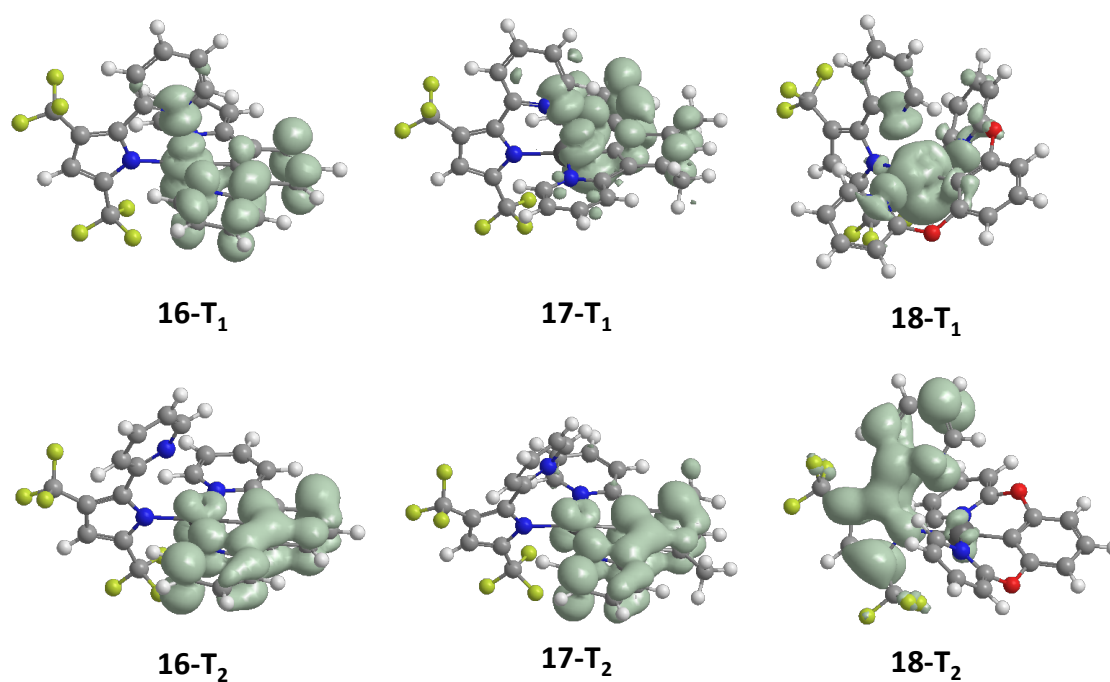


Figura AI.283. Distribución de la densidad de espín para los estados triplete optimizados de los complejos 16, 17 y 18 (isovalor 0.004).

ANEXO II

• Espectros de RMN

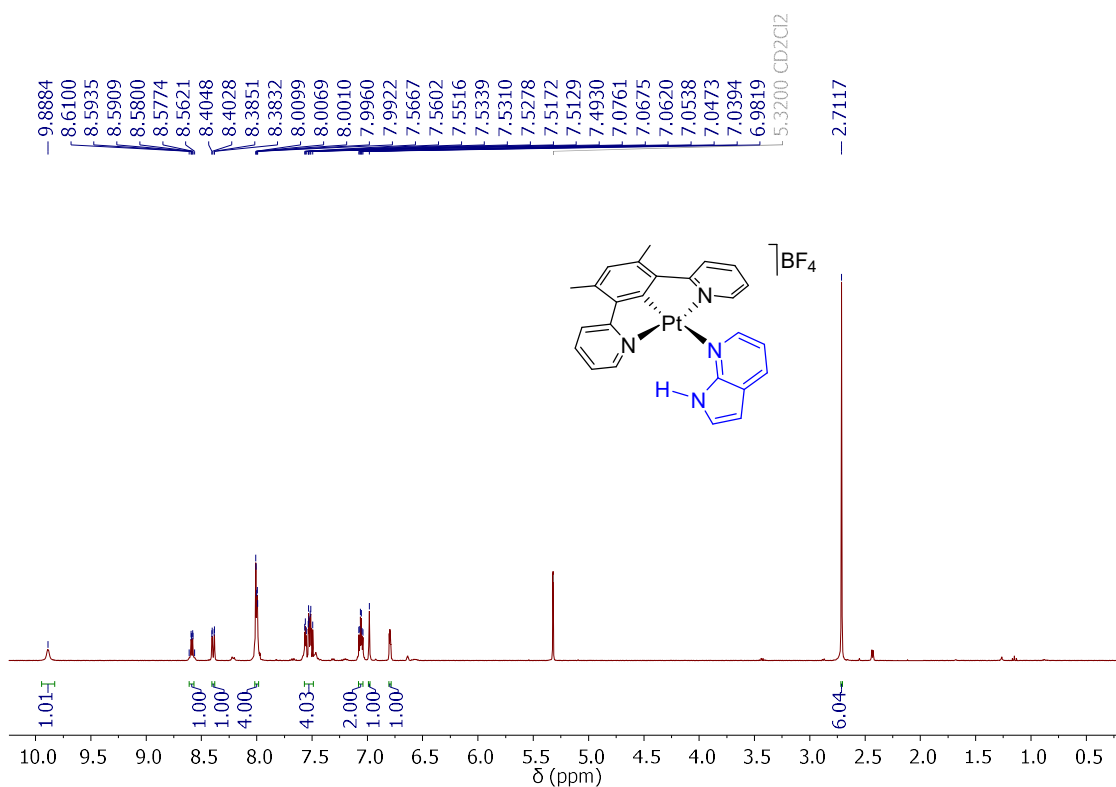


Figura AII.1. Espectro de RMN de ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 19.

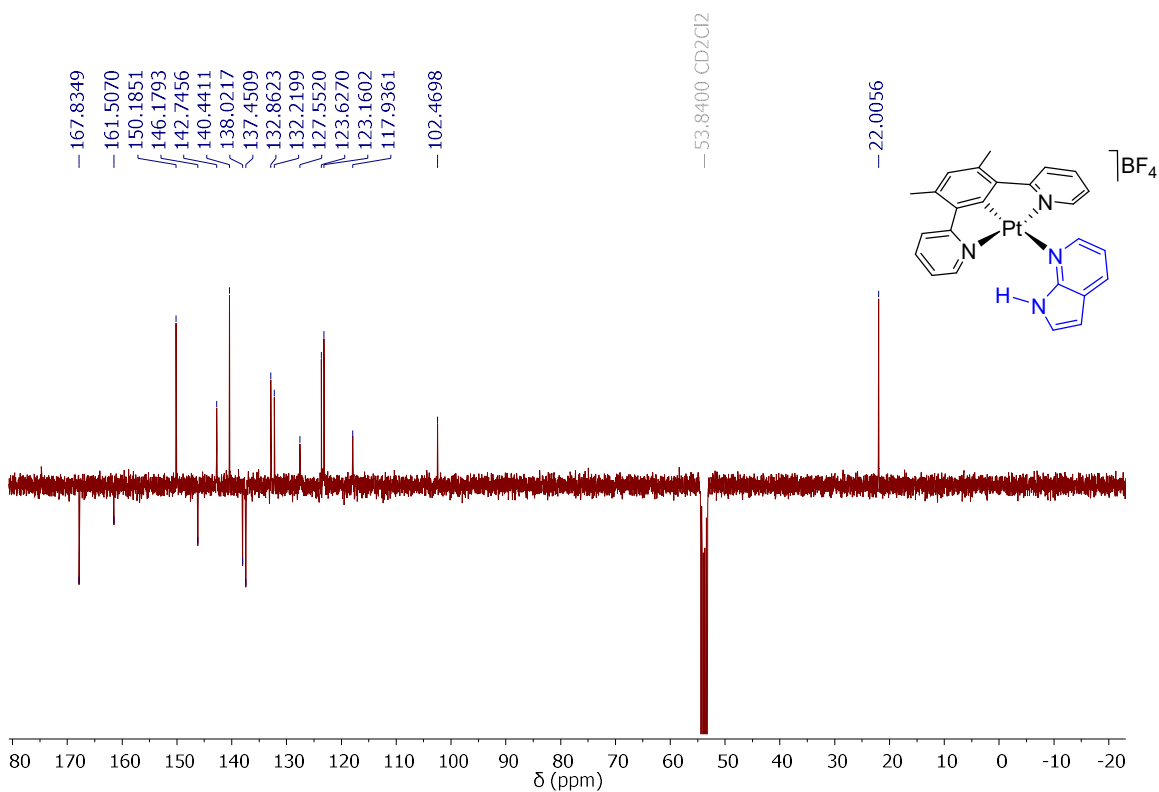


Figura AII.2. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K) del complejo 19.

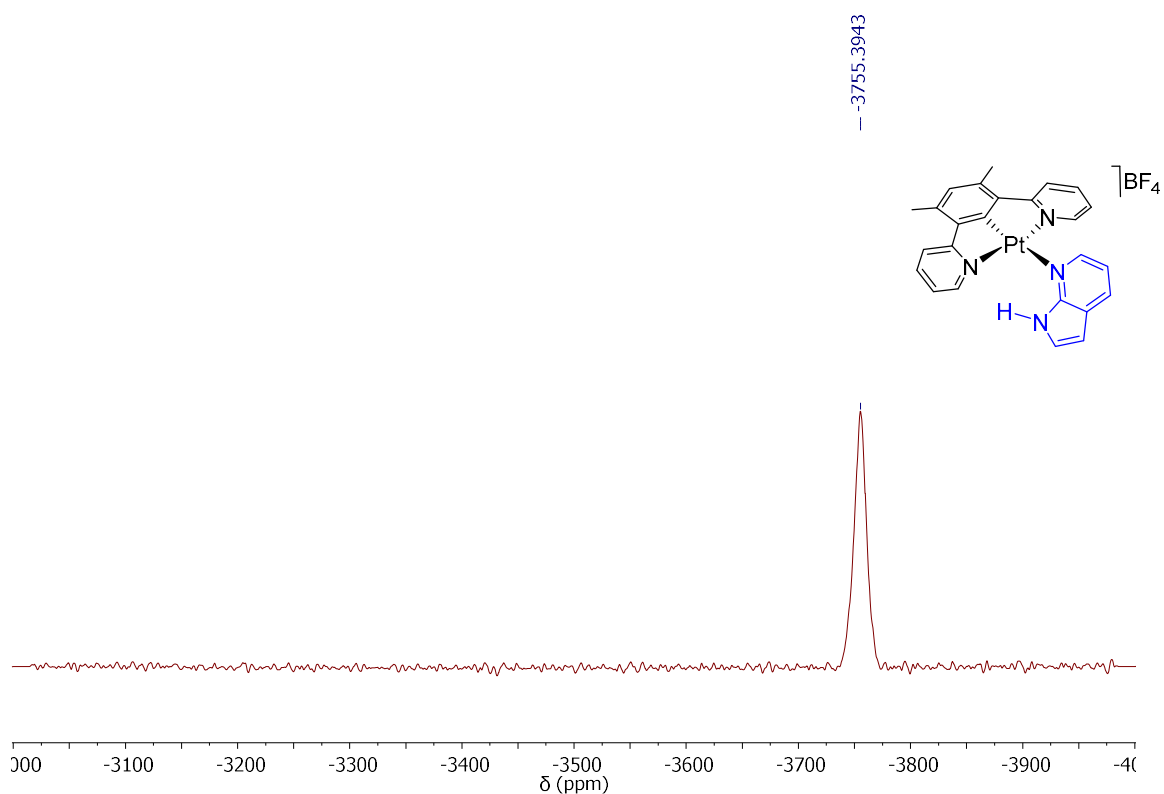


Figura AII.3. Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **19**.

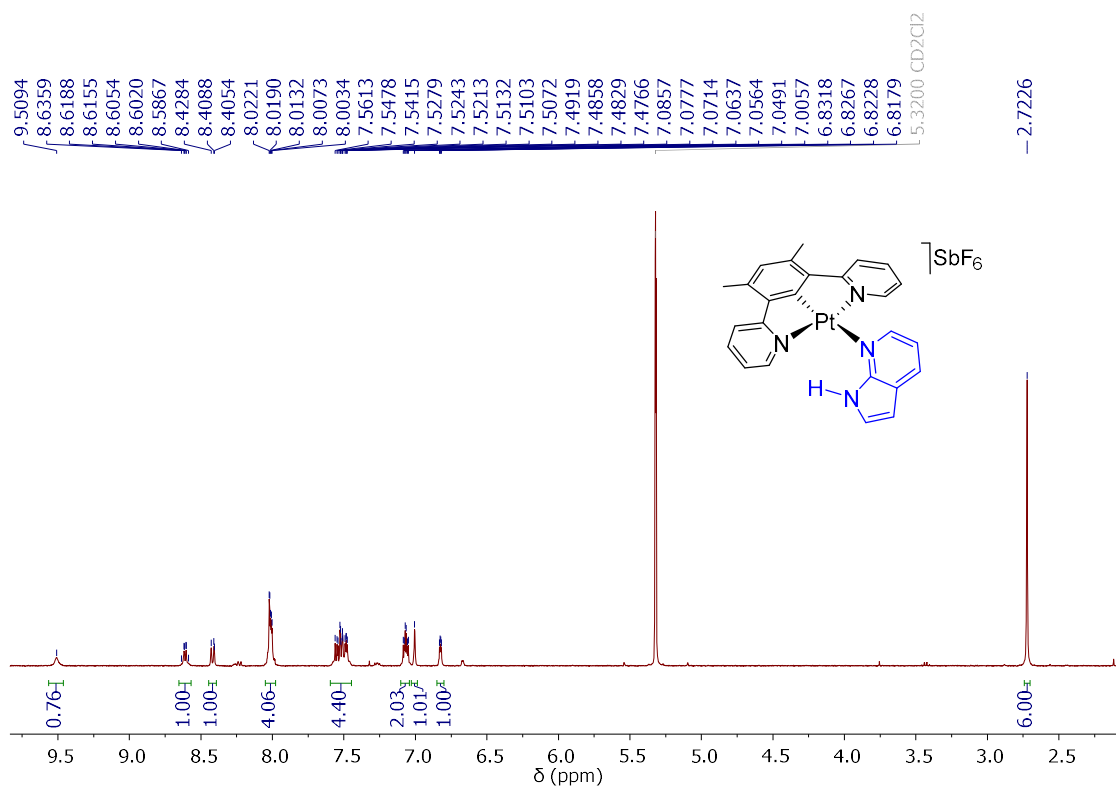


Figura AII.4. Espectro de RMN de ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **19'**.

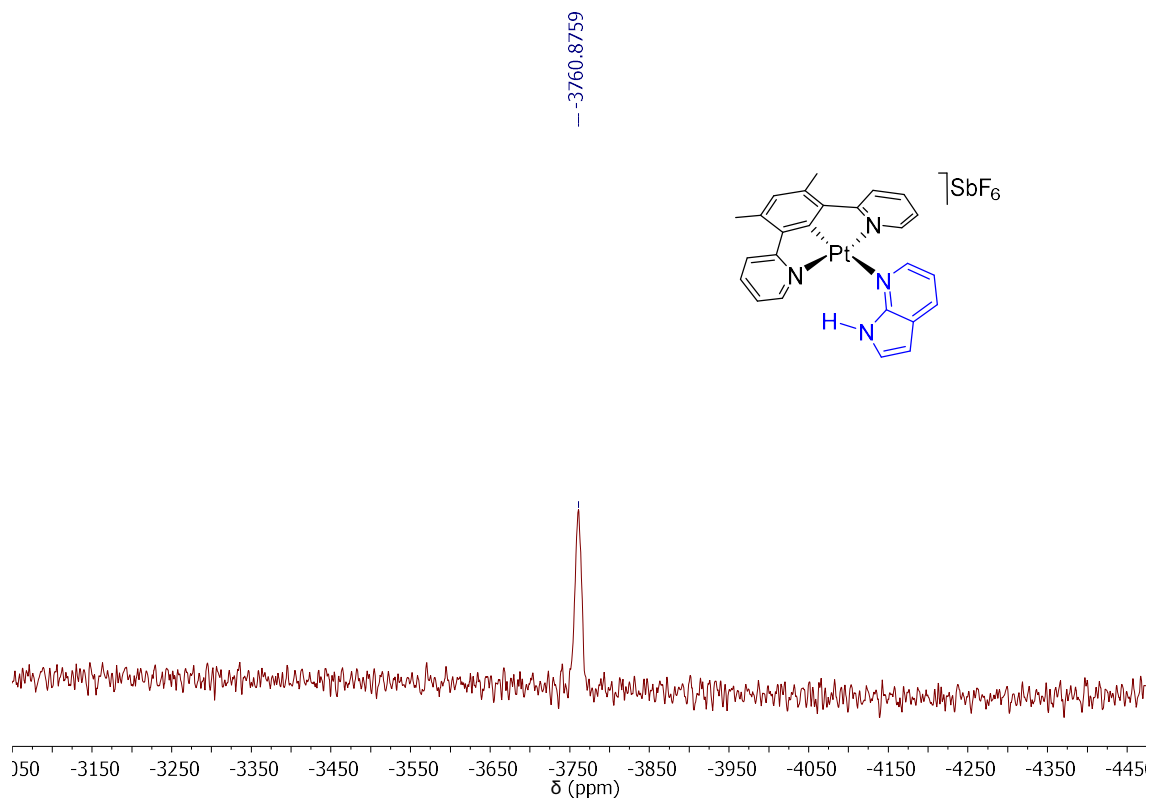


Figura AII.5. Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **19'**.

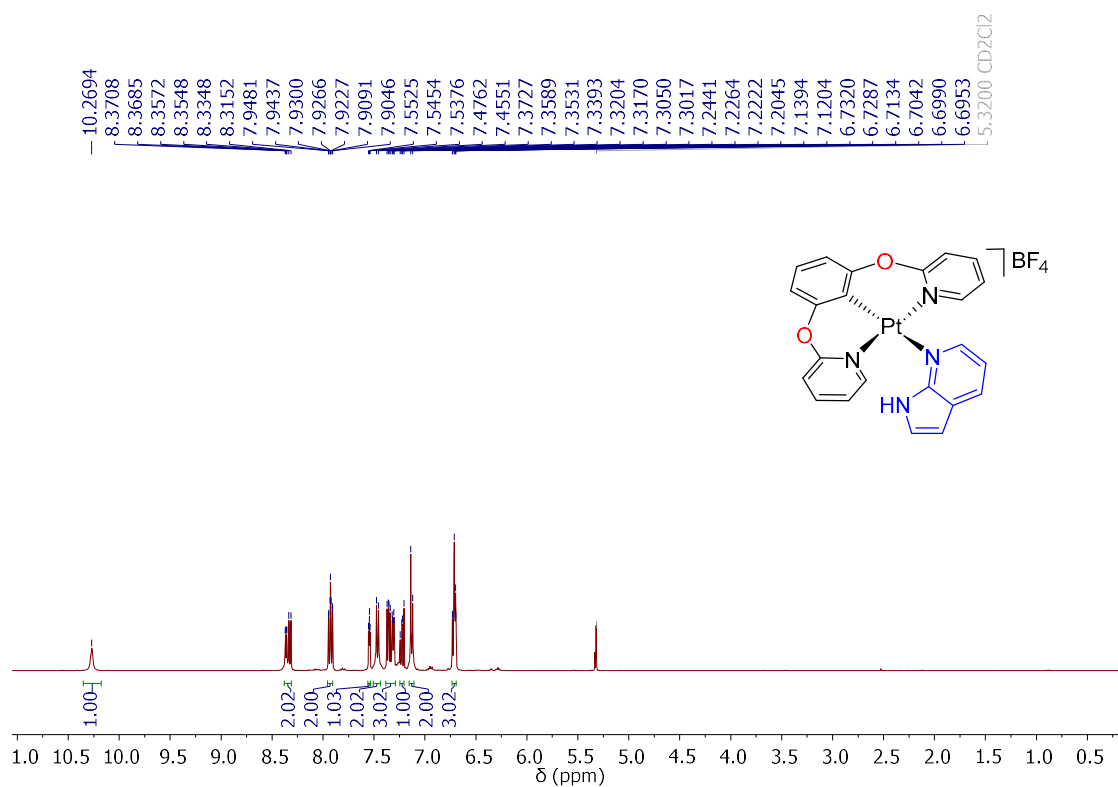


Figura AII.6. Espectro de RMN de ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **20**.

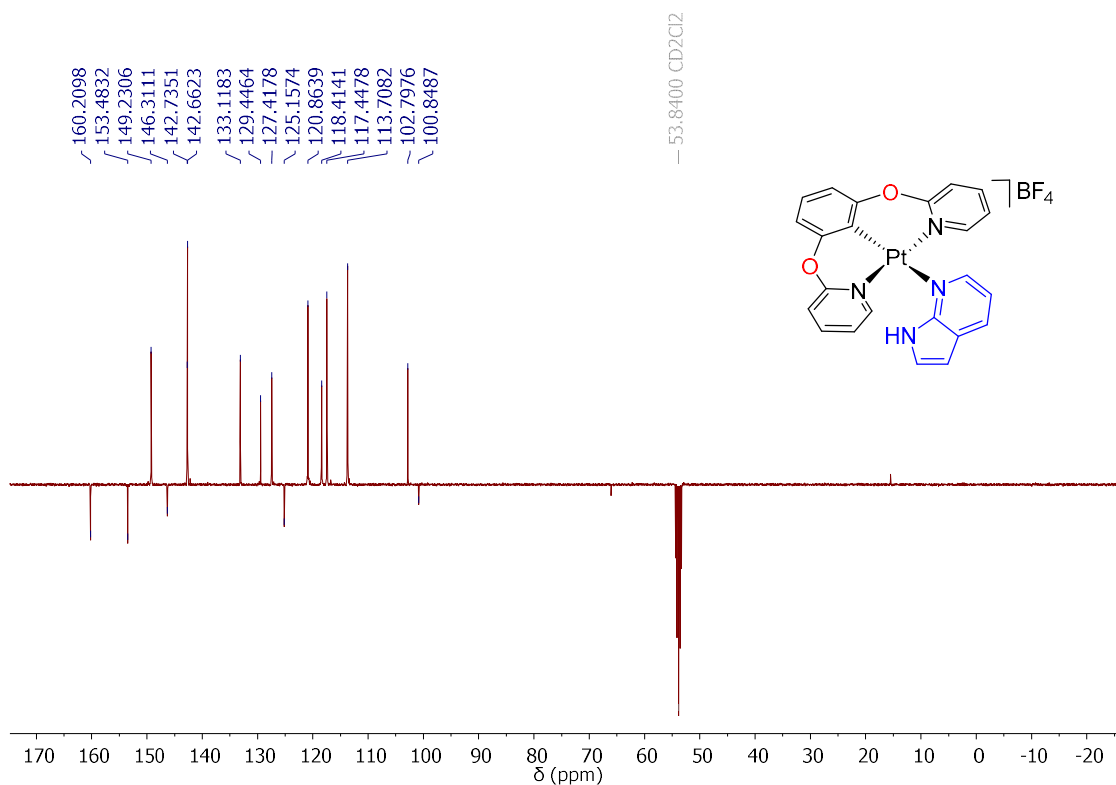


Figura AII.7. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **20**.

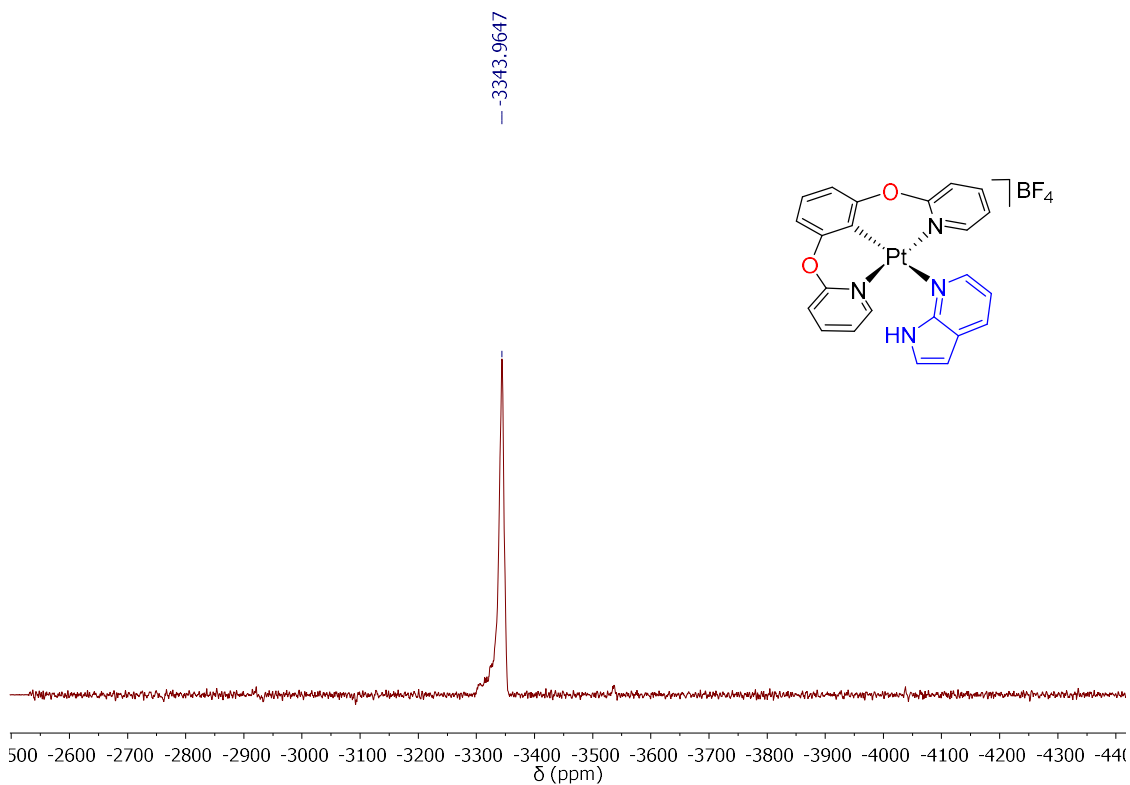


Figura AII.8. Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **20**.

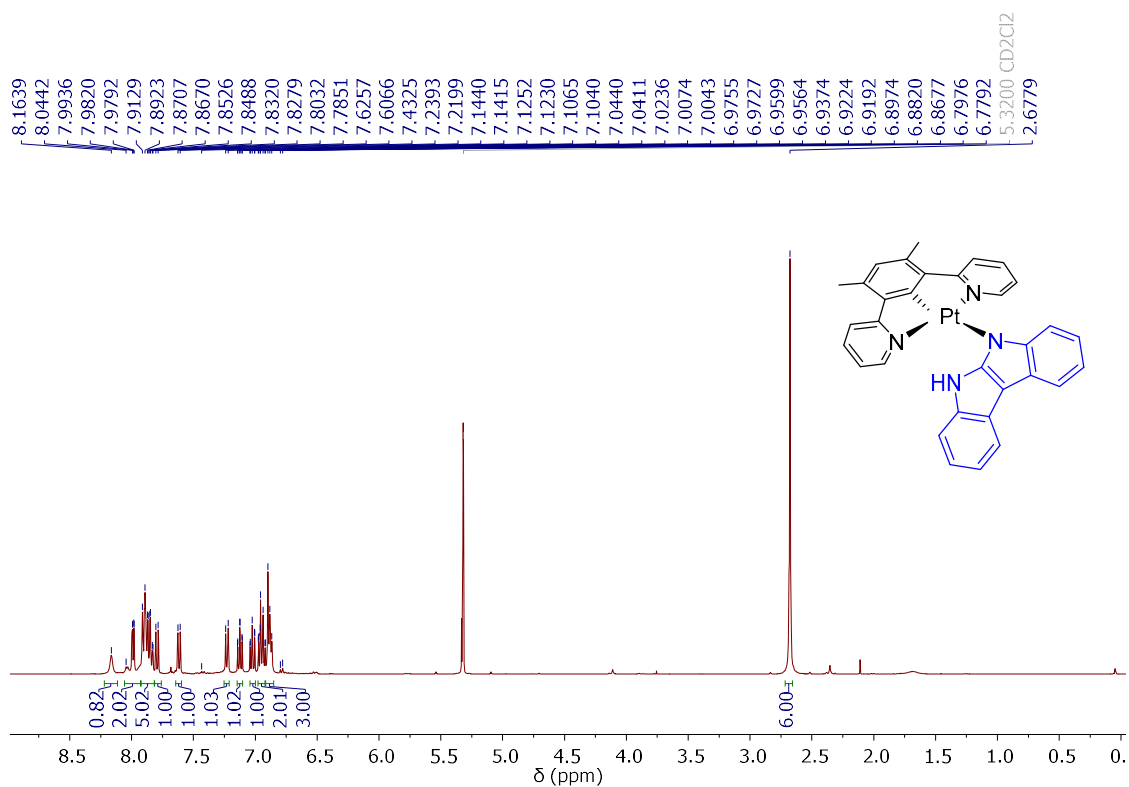


Figura AII.9. Espectro de RMN de ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 243 K) del complejo 21.

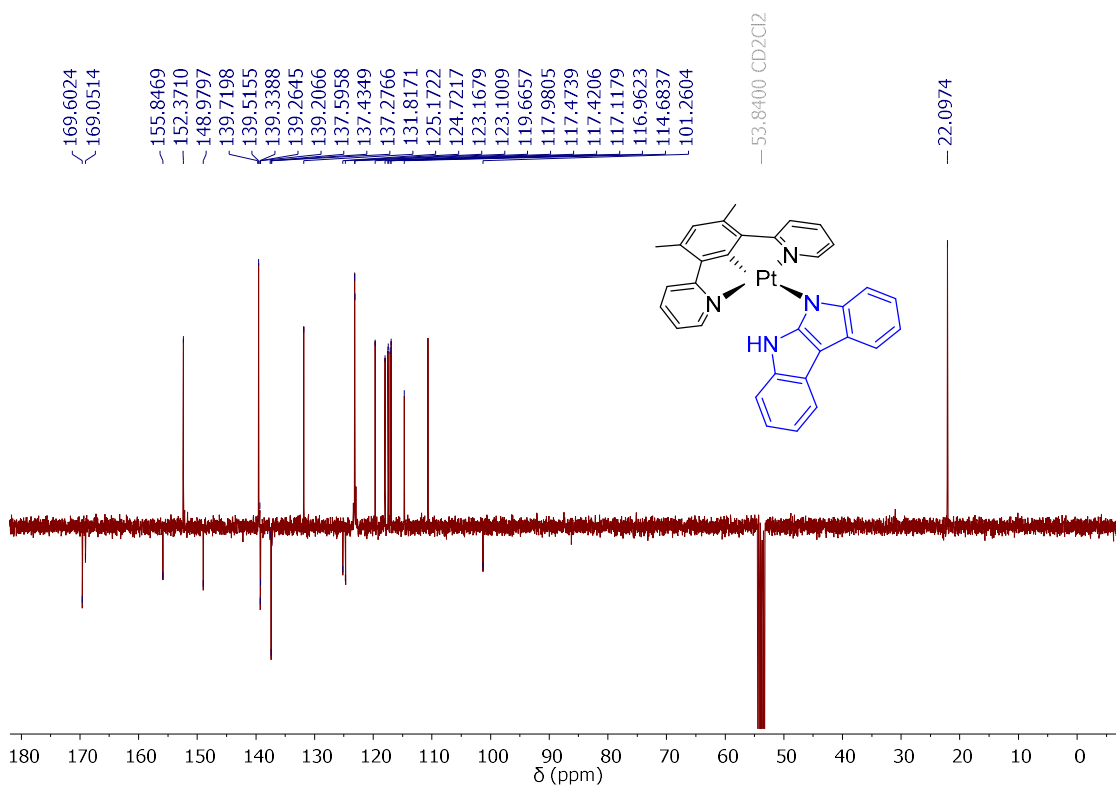


Figura AII.10. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 21.

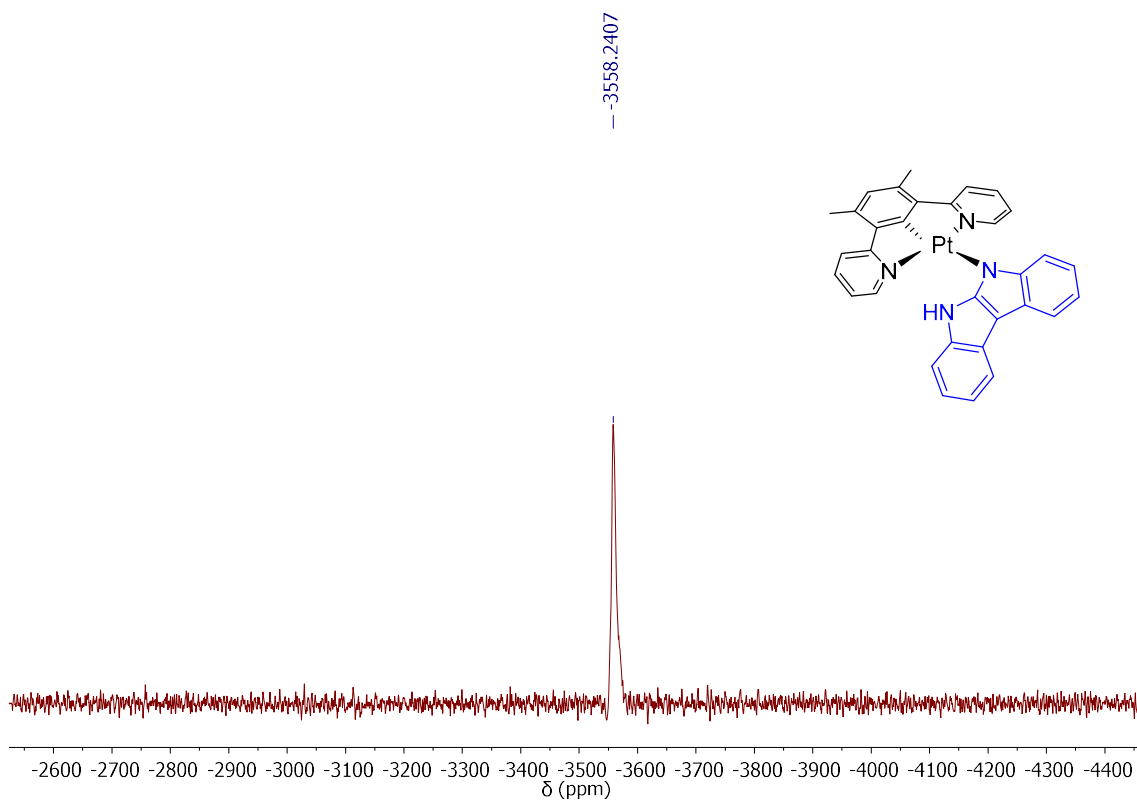


Figura AII.11. Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **21**.

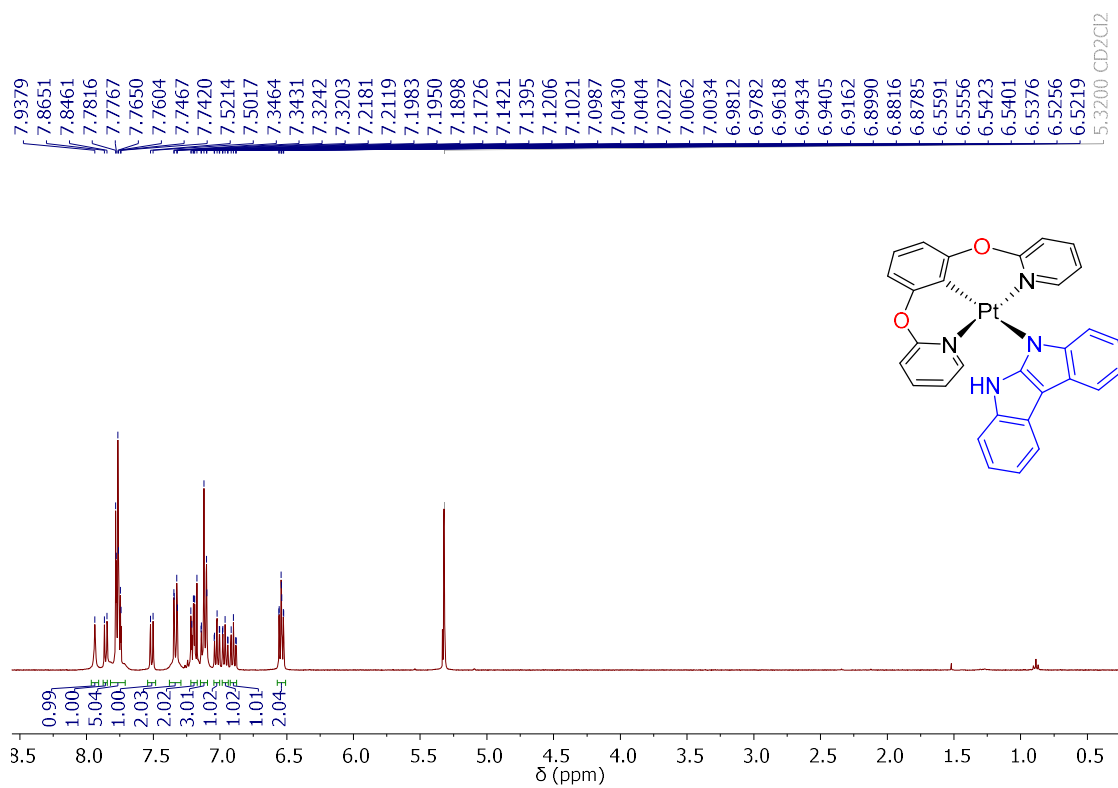


Figura AII.12. Espectro de RMN de ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **22**.

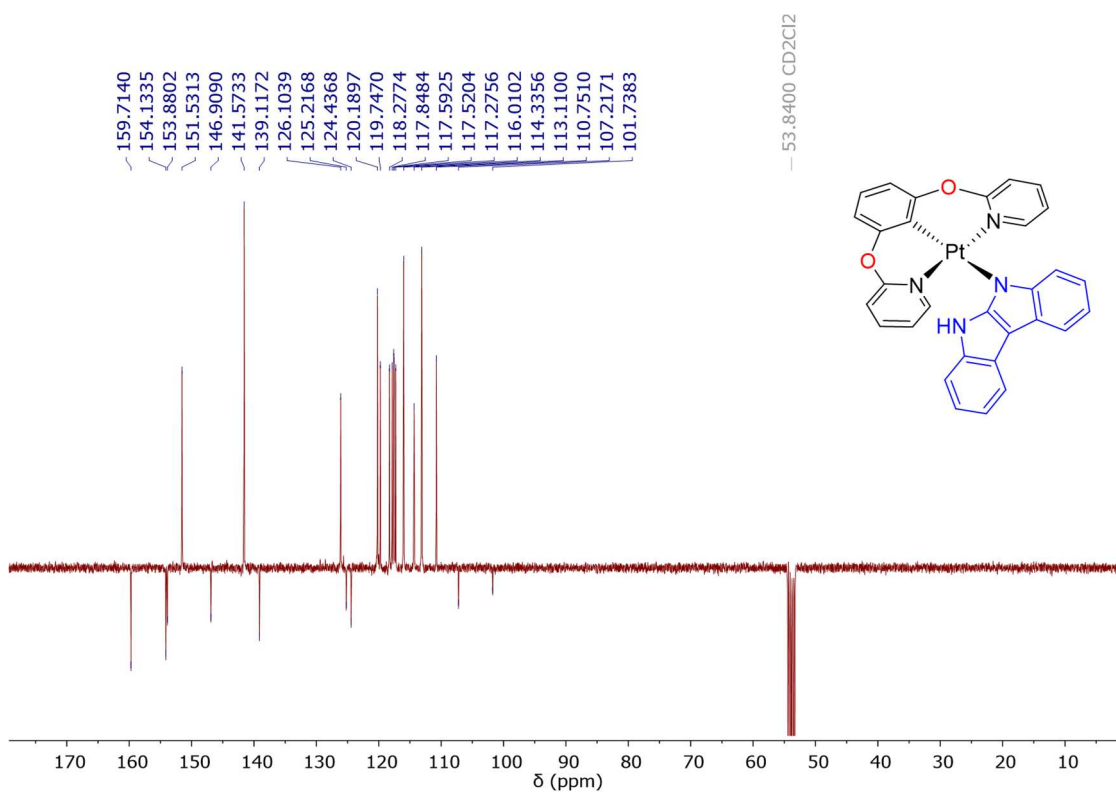


Figura AII.13. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **22**.

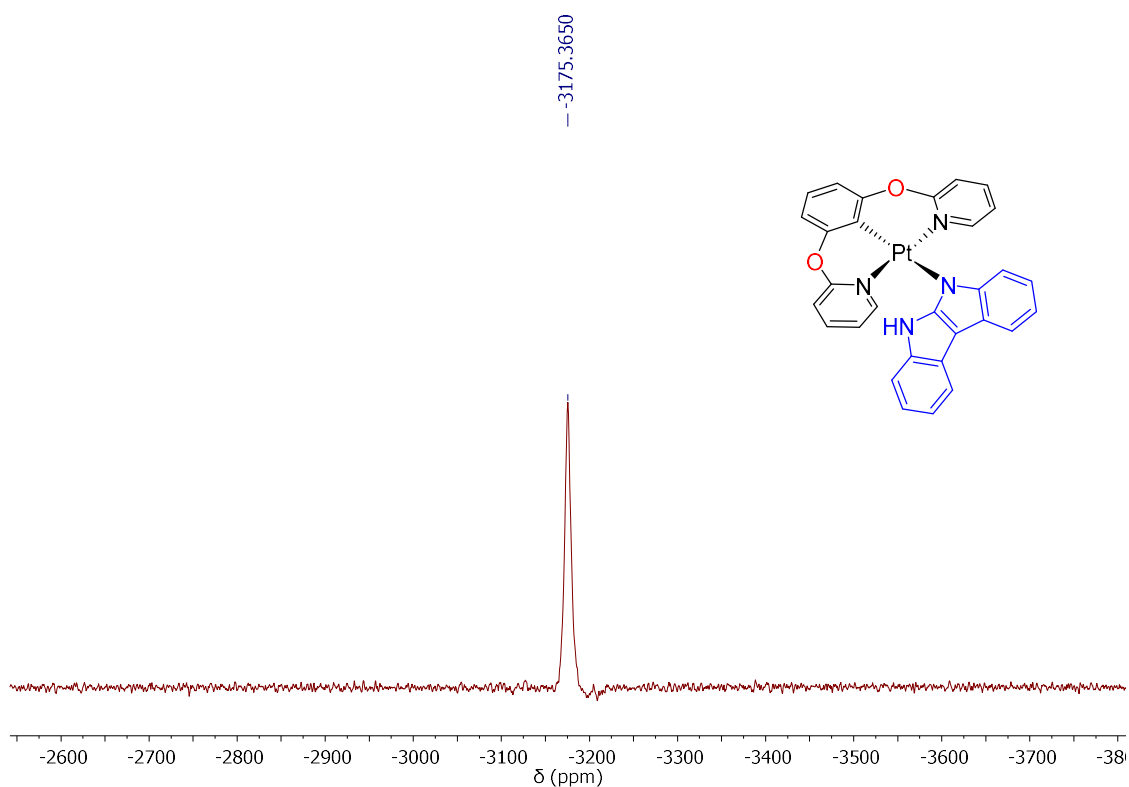


Figura AII.14. Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **22**.

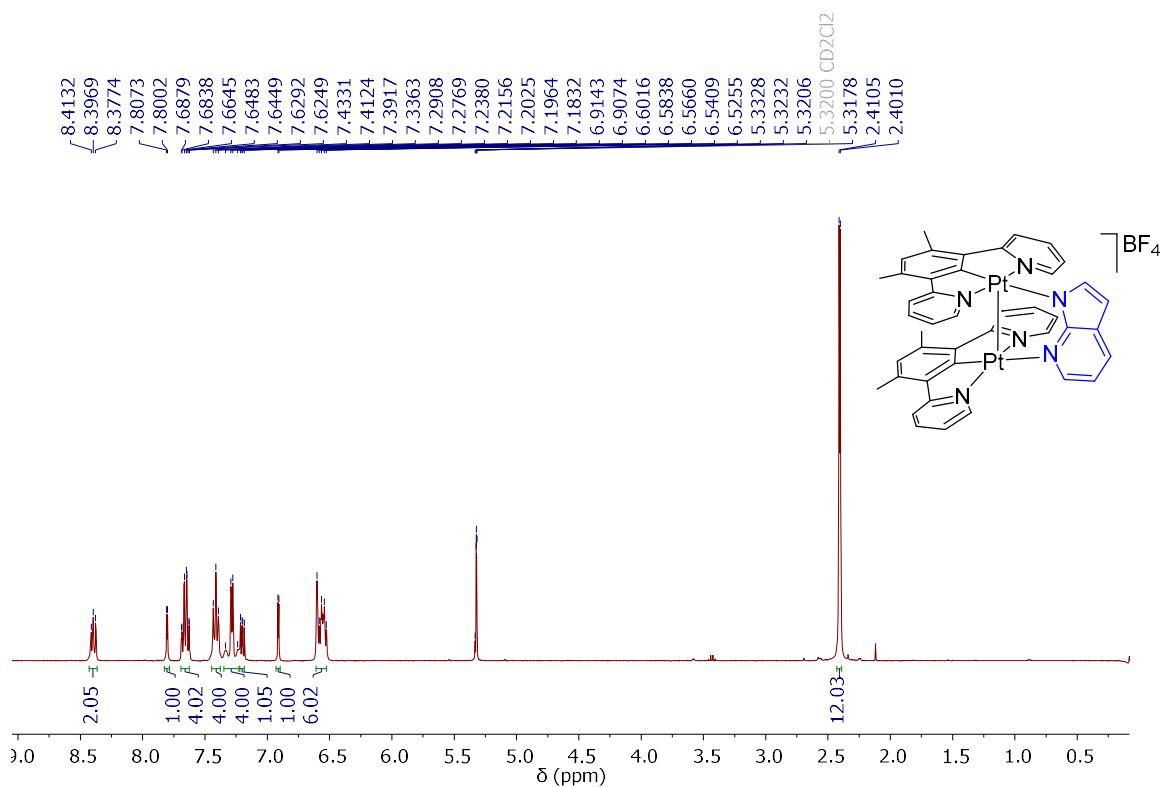


Figura AII.15. Espectro de RMN de ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **23**.

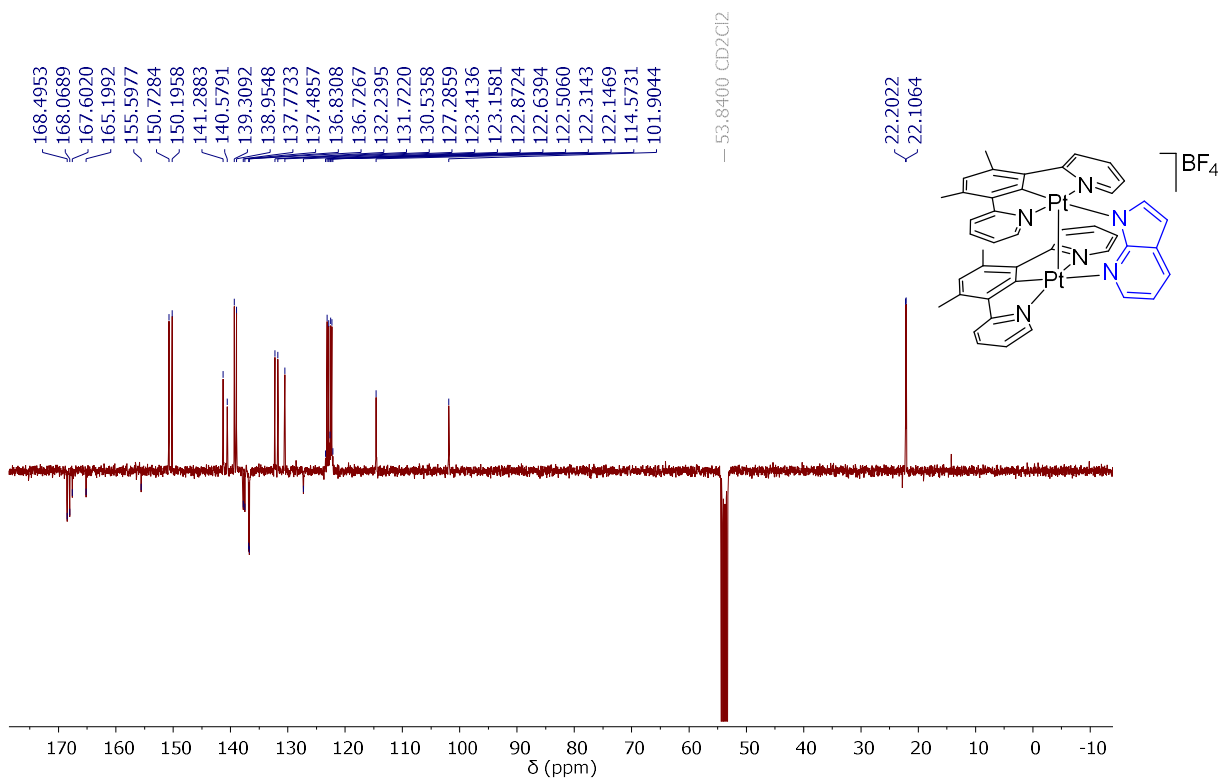


Figura AII.16. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 223 K) del complejo **23**.

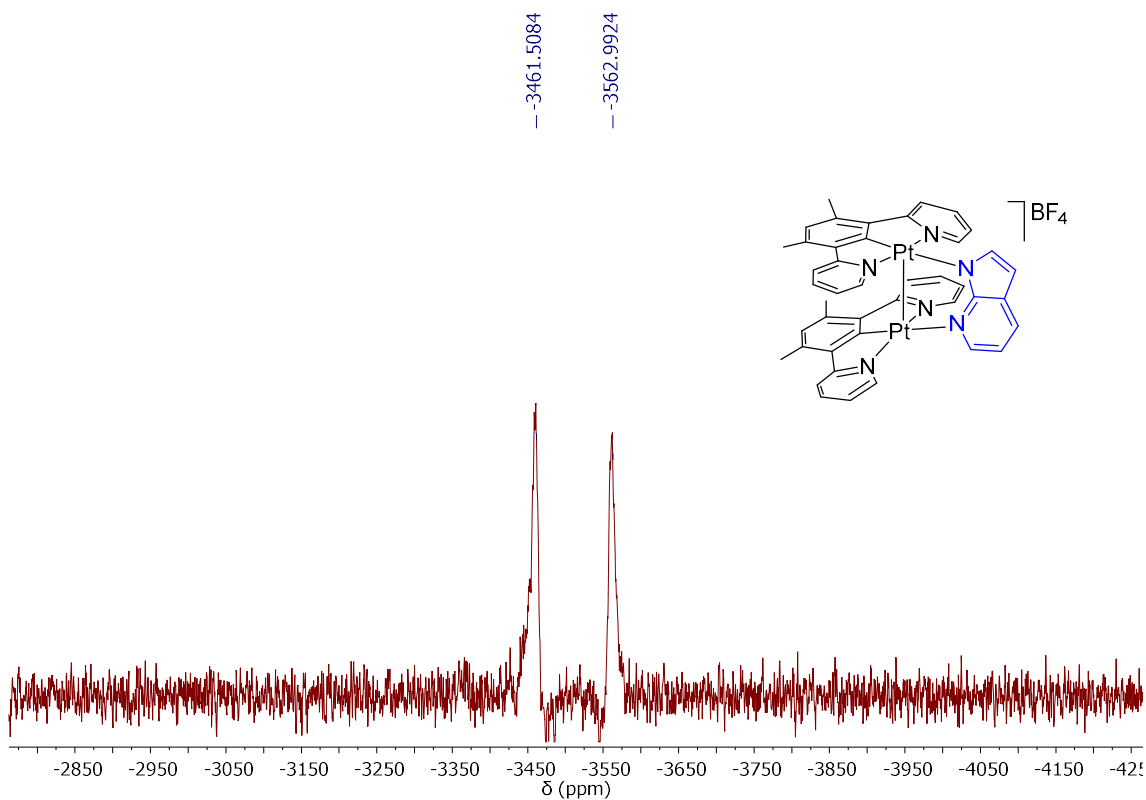


Figura AII.17. Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **23**.

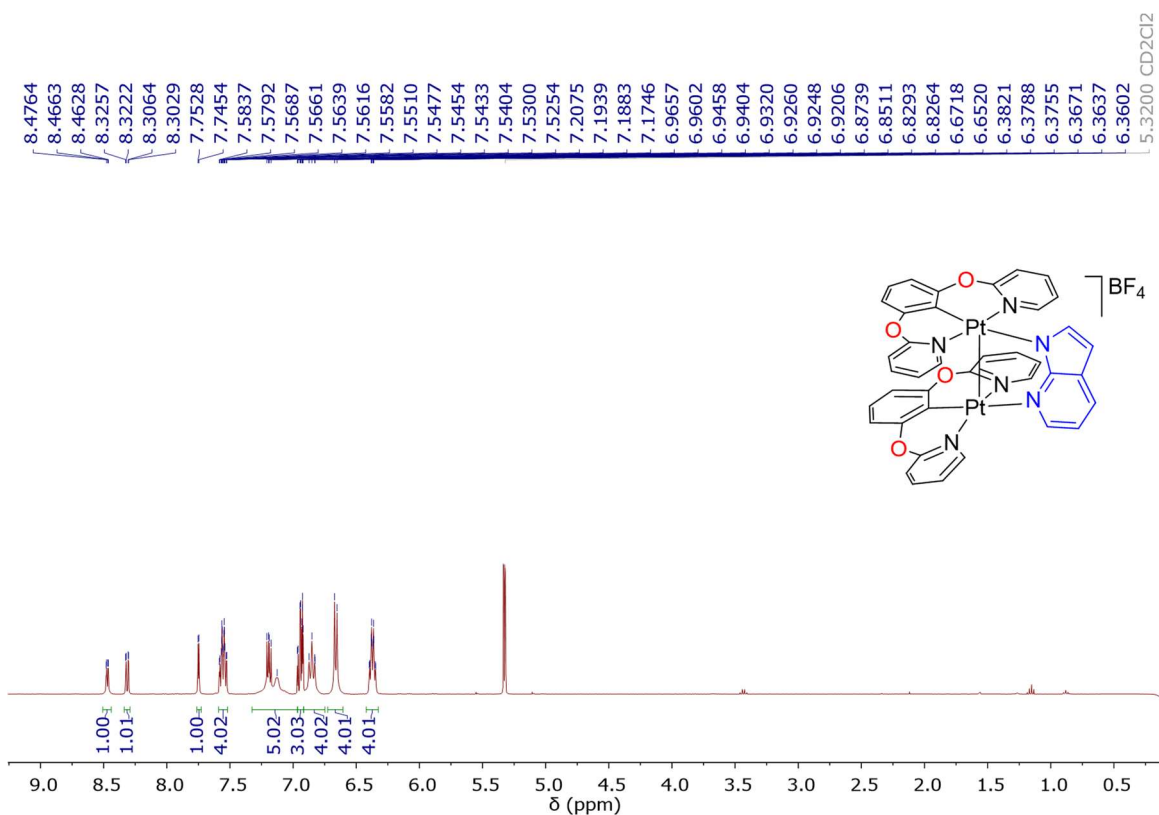


Figura AII.18. Espectro de RMN de ^1H (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo **24**.

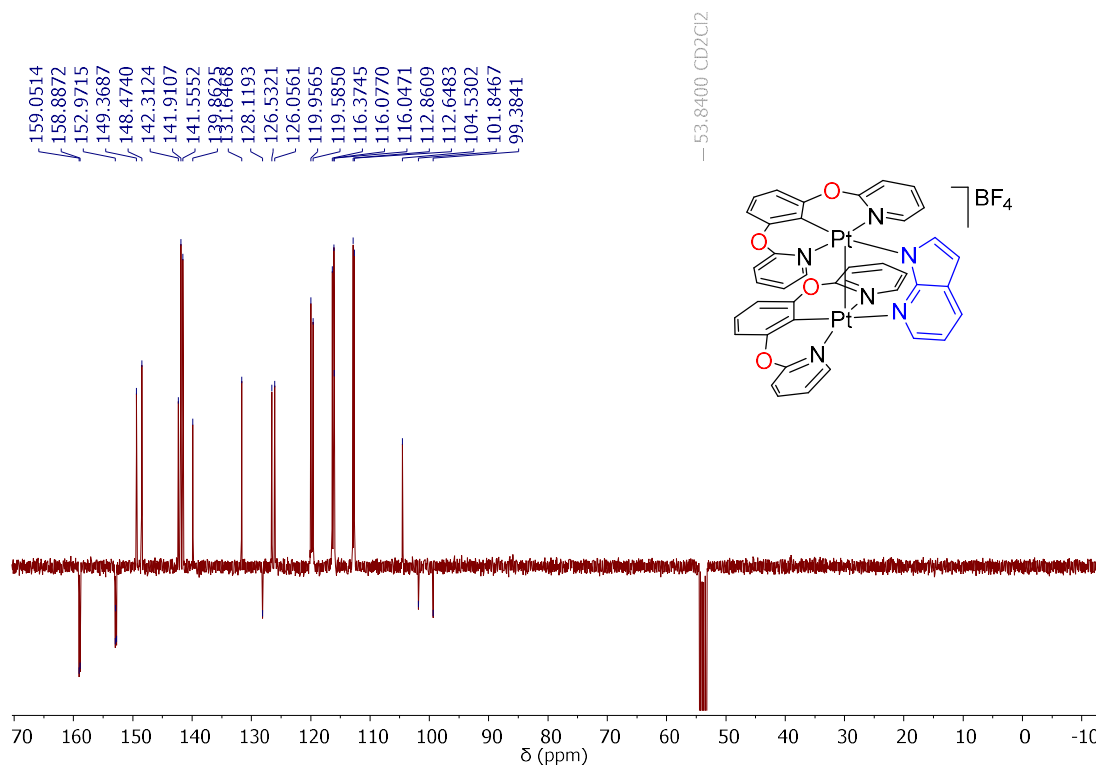


Figura AII.19. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (100.63 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 24.

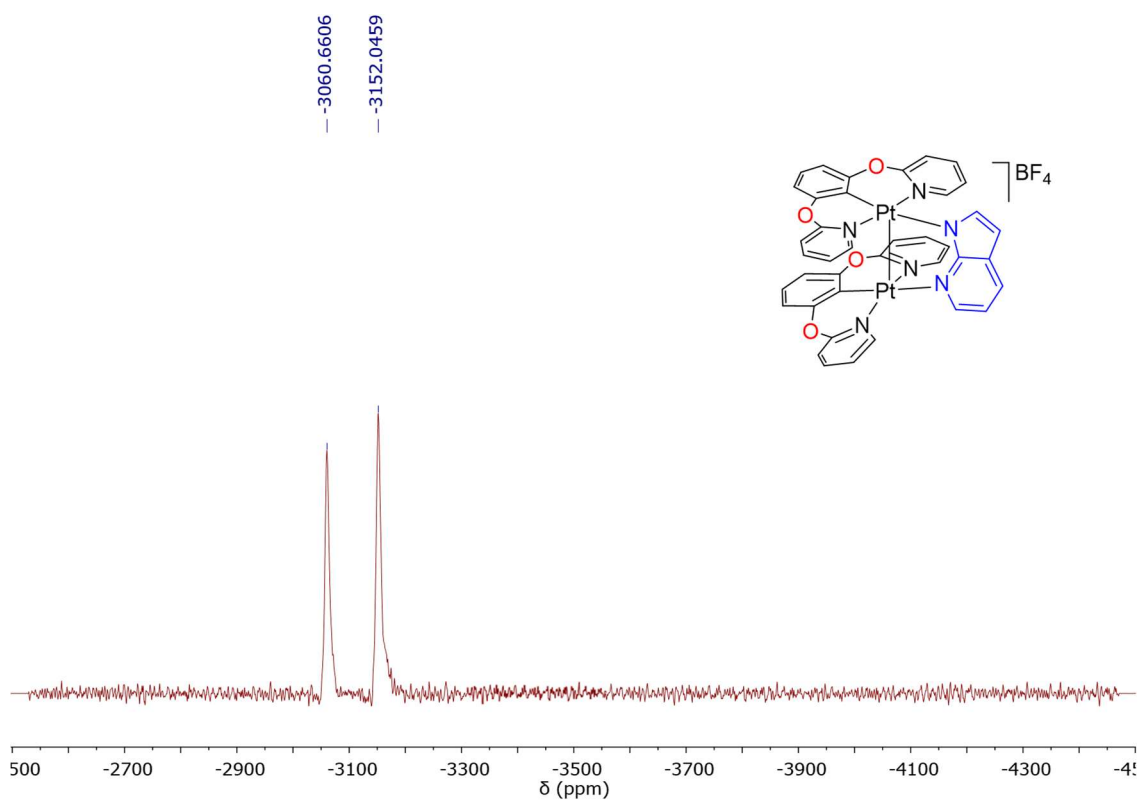


Figura AII.20. Espectro de RMN de $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ (85.6 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) del complejo 24.

• Espectros de FT-IR

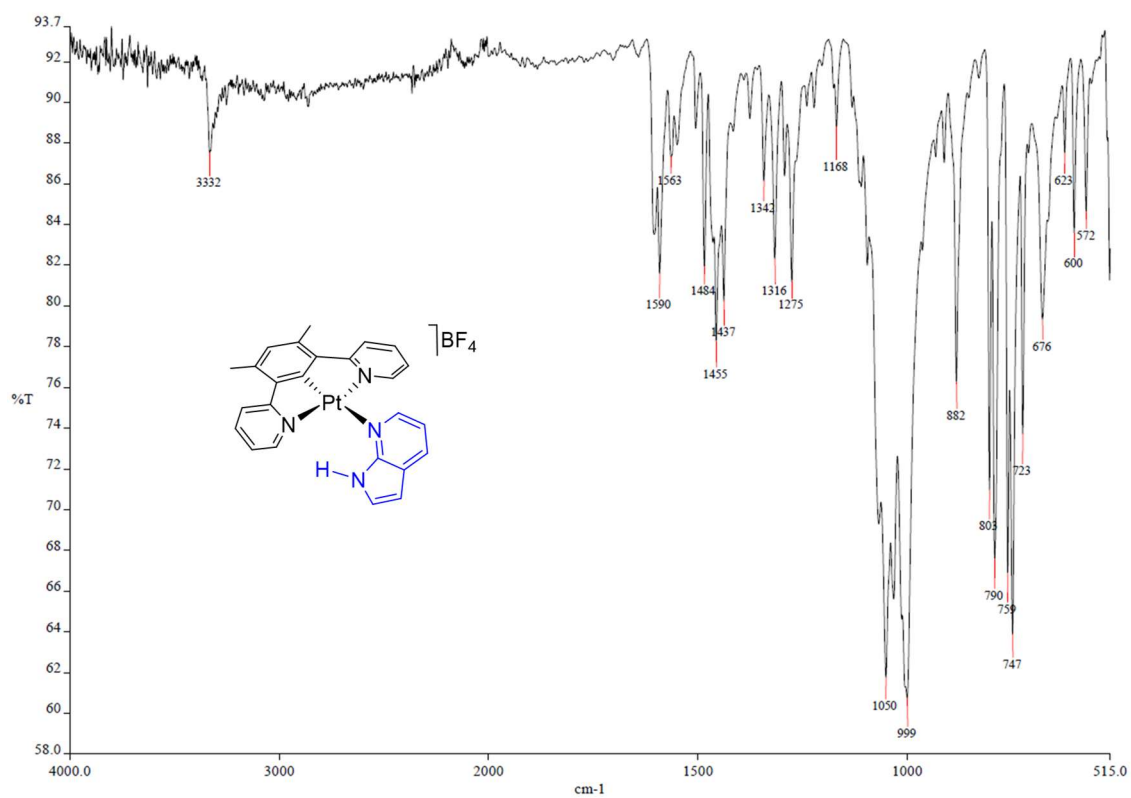


Figura AII.21. Espectro FT-IR a 298 K del complejo 19.

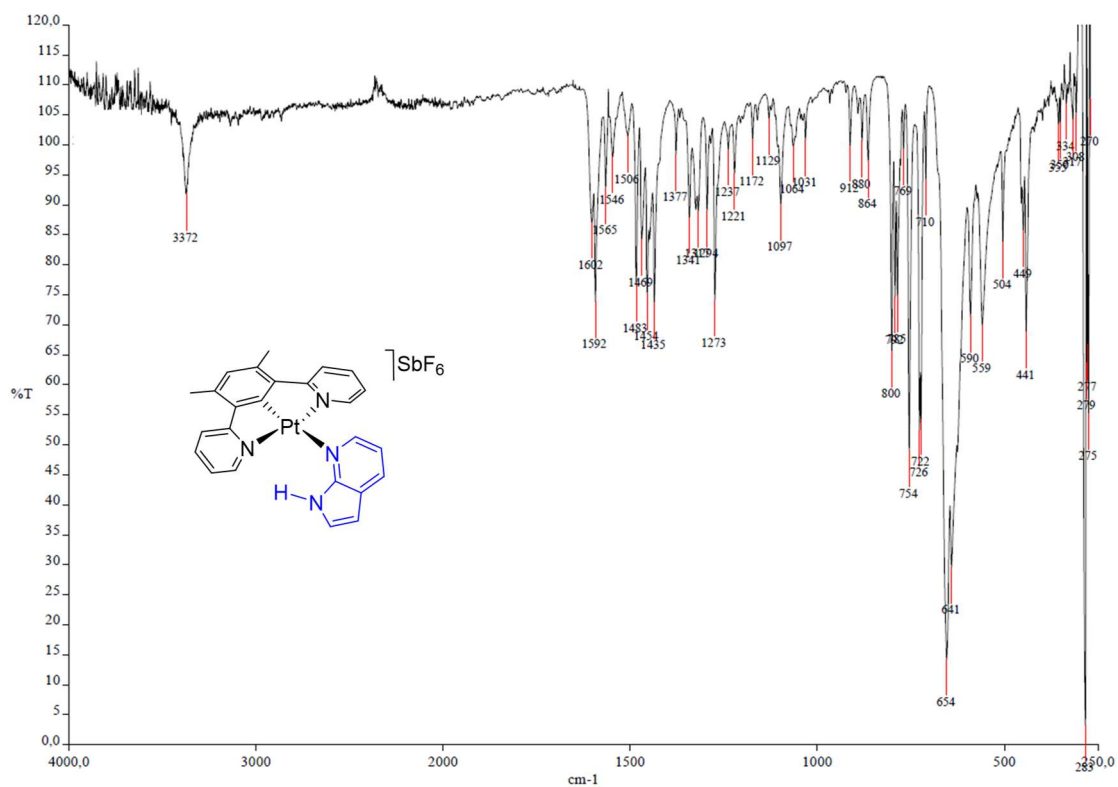


Figura AII.22. Espectro FT-IR a 298 K del complejo 19'.

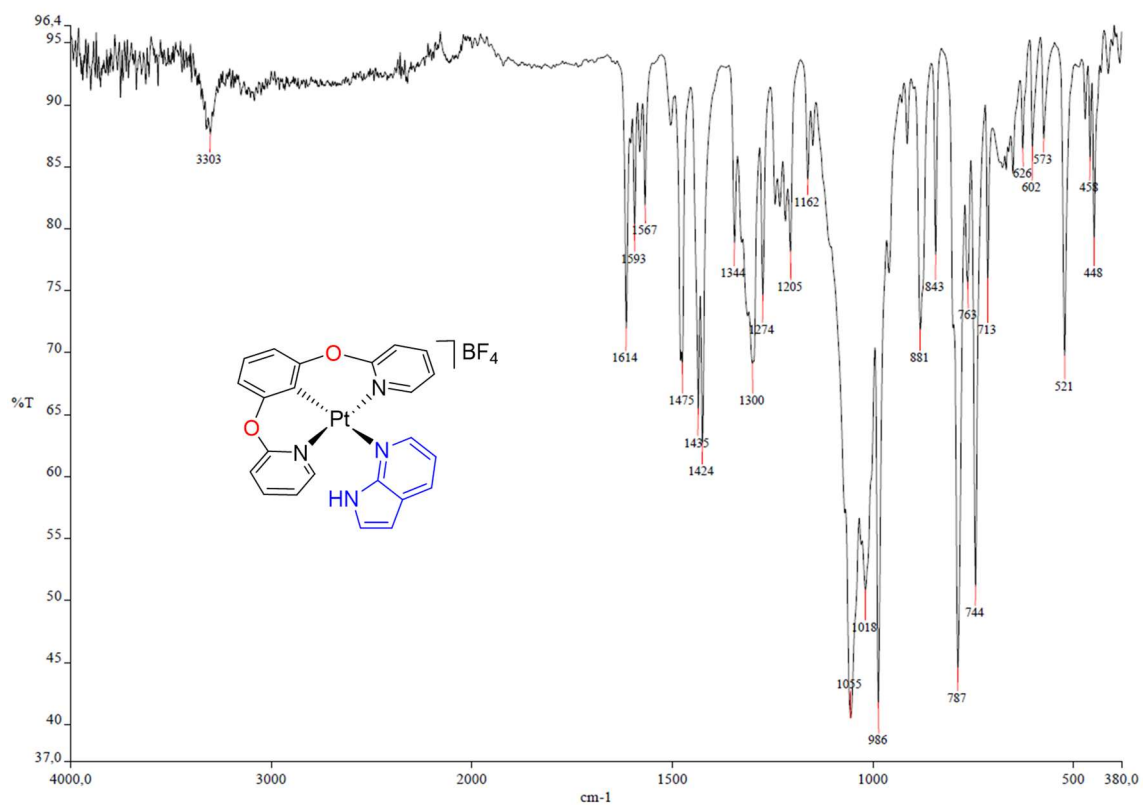


Figura AII.23. Espectro FT-IR a 298 K del complejo 20.

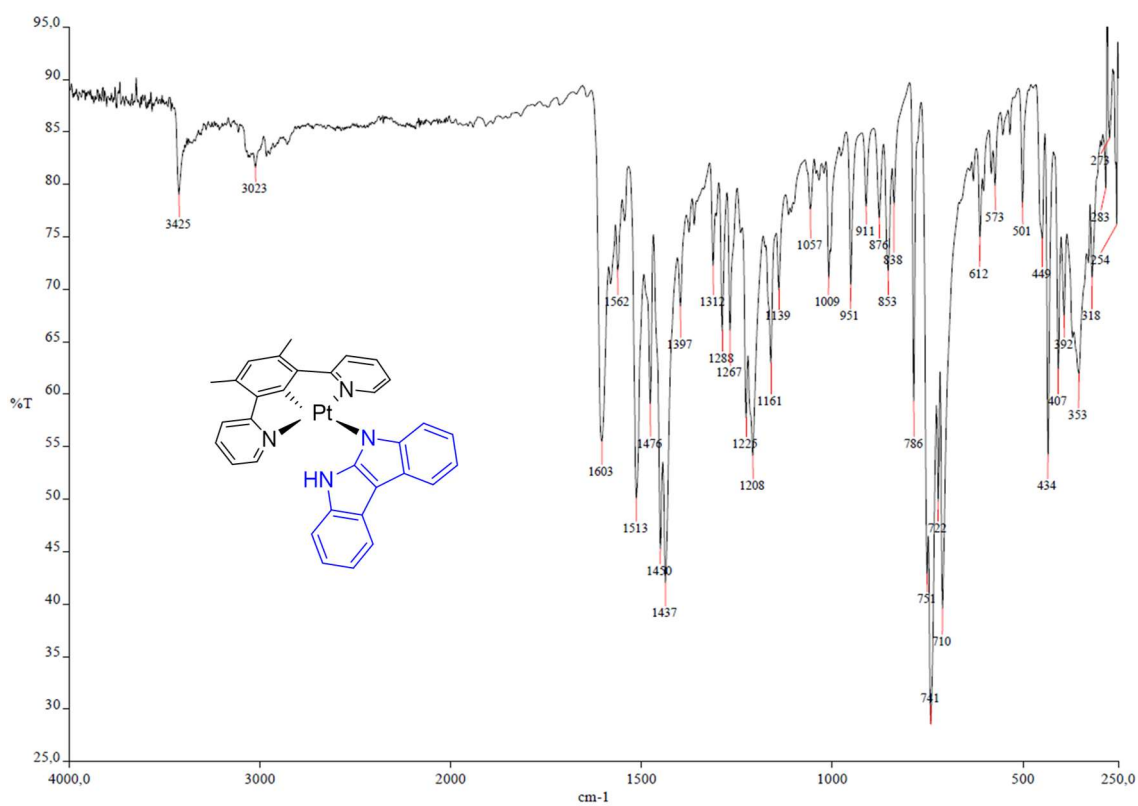


Figura AII.24. Espectro FT-IR a 298 K del complejo 21.

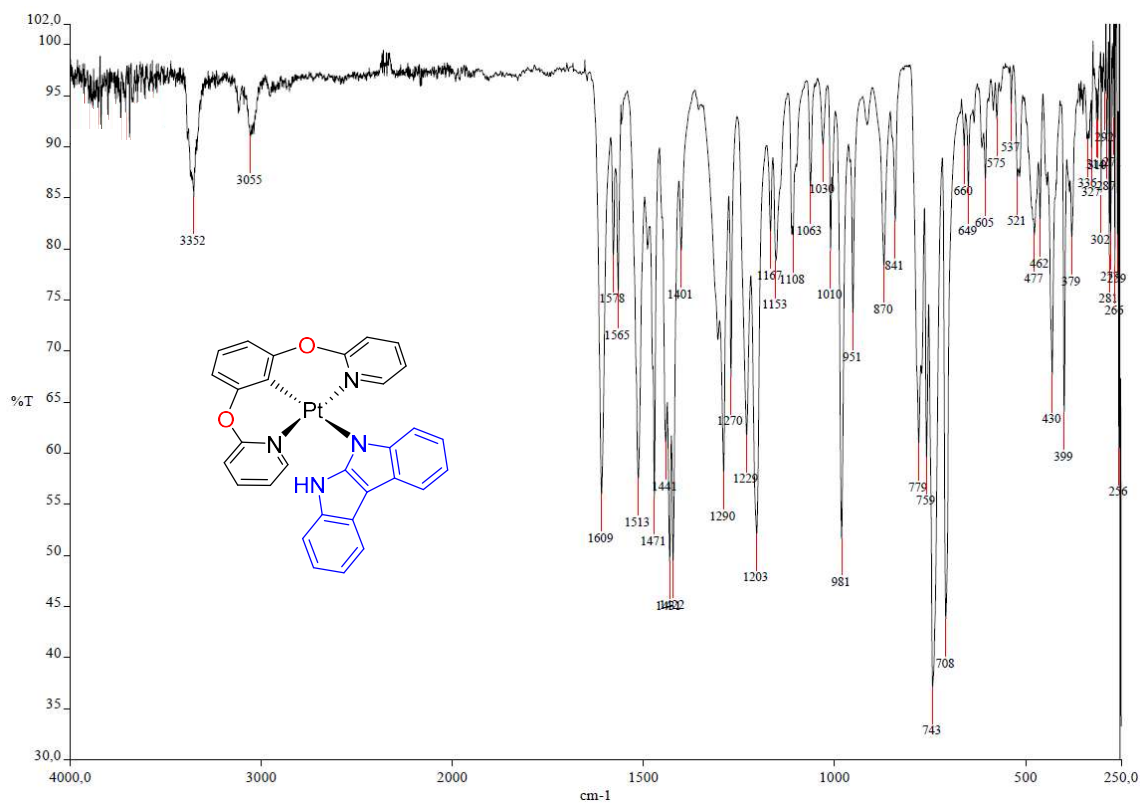


Figura AII.25. Espectro FT-IR a 298 K del complejo 22.

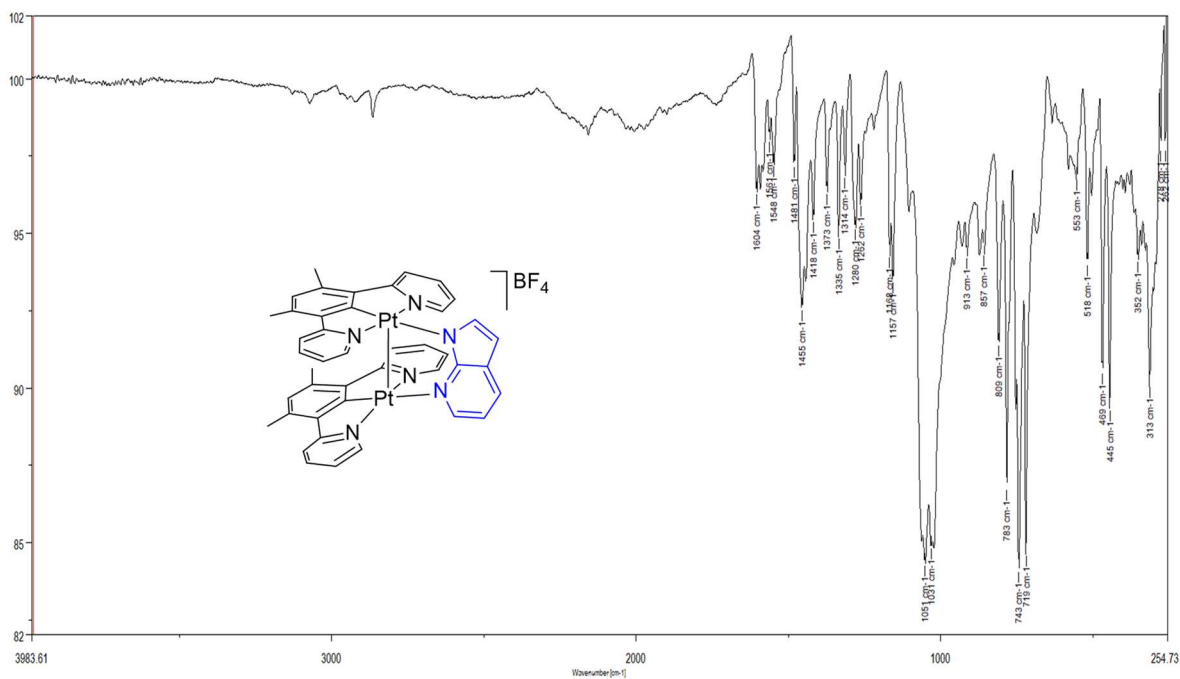


Figura AII.26. Espectro FT-IR a 298 K del complejo 23.

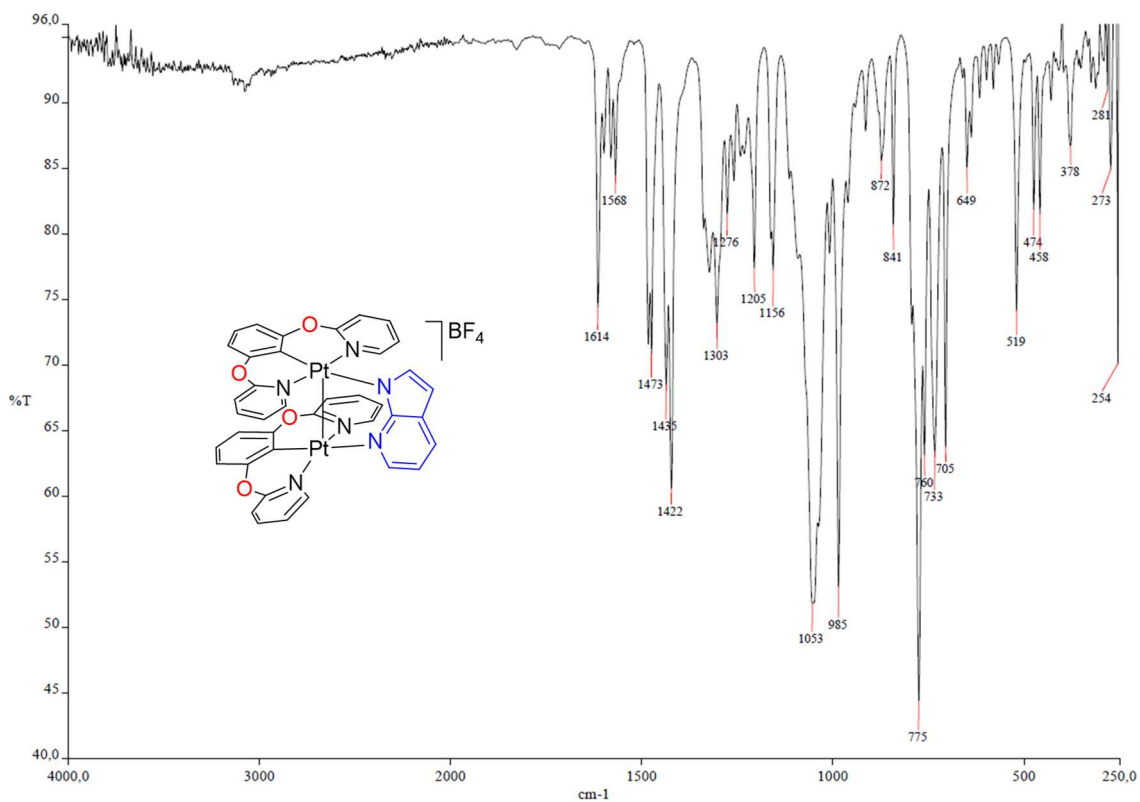


Figura AII.27. Espectro FT-IR a 298 K del complejo 24.

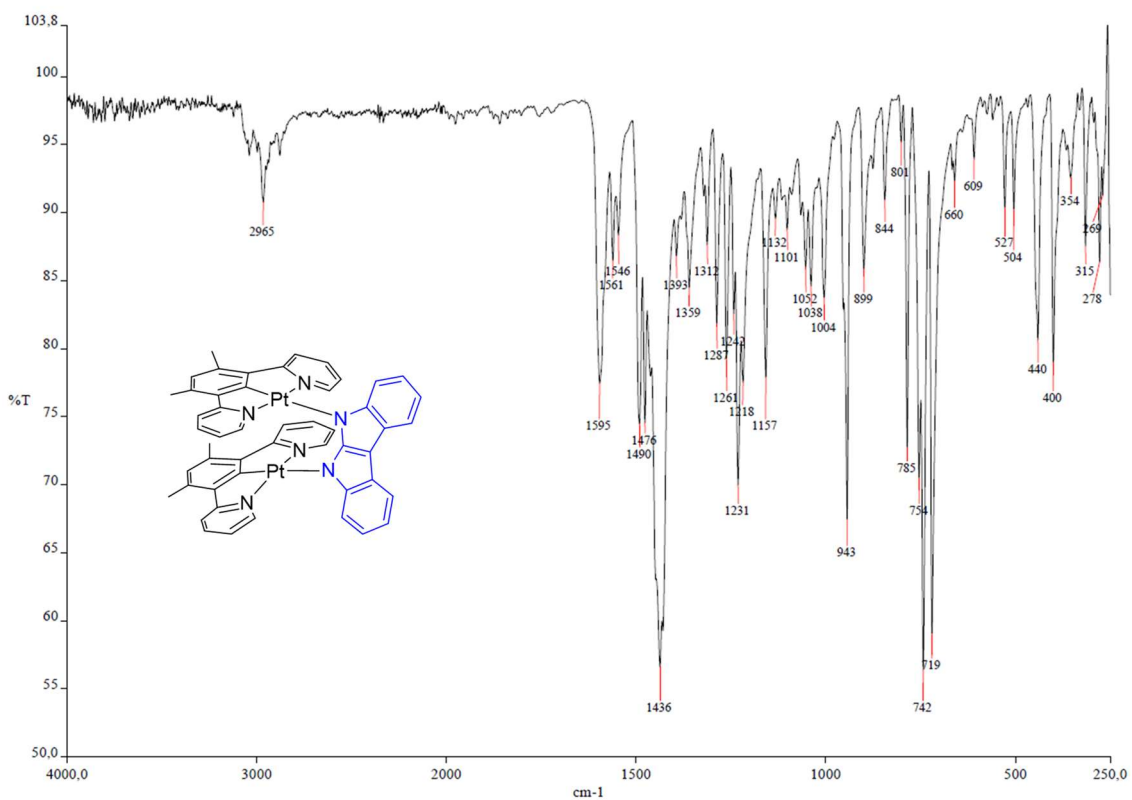


Figura AII.28. Espectro FT-IR a 298 K del complejo 25.

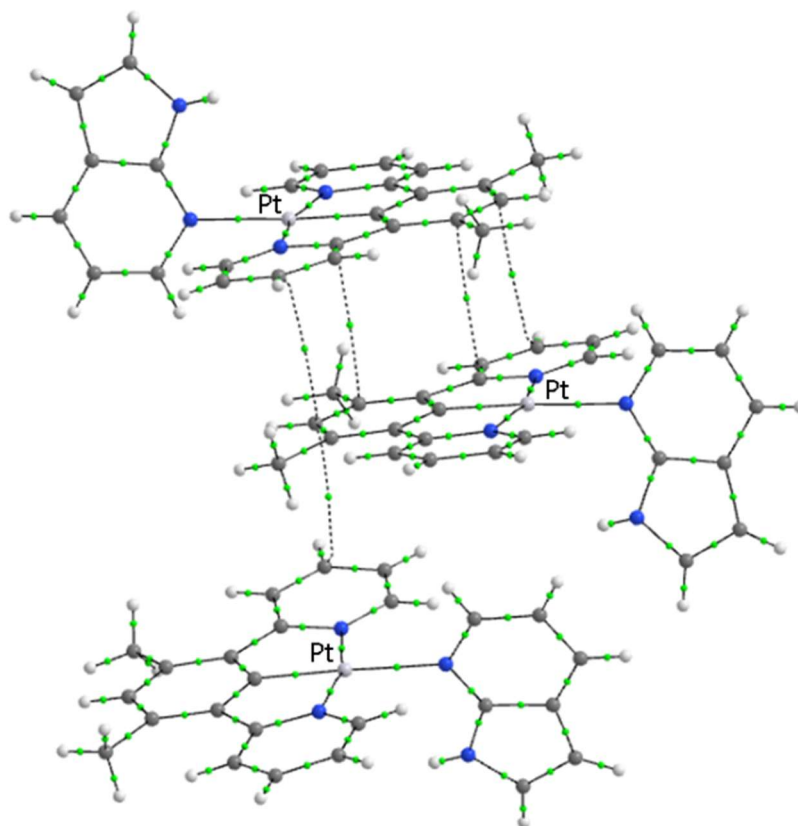


Figura AII.29. Gráfico que muestra los caminos de enlace (líneas discontinuas) y los puntos críticos de enlace (círculos verdes) para los apilamientos π - π obtenidos a partir de los datos cristalográficos del complejo **19**.

- Espectros de absorción de UV-vis de los complejos 19-25 (observados y calculados).

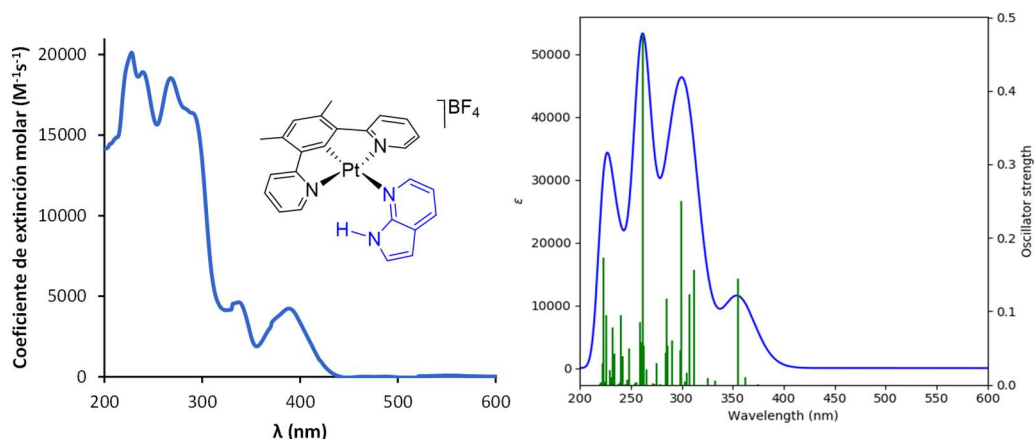


Figura AII.30. Espectro de UV-vis del complejo **19** observado en 1,2-dicloroetano (1.0×10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en 1,2-dicloroetano.

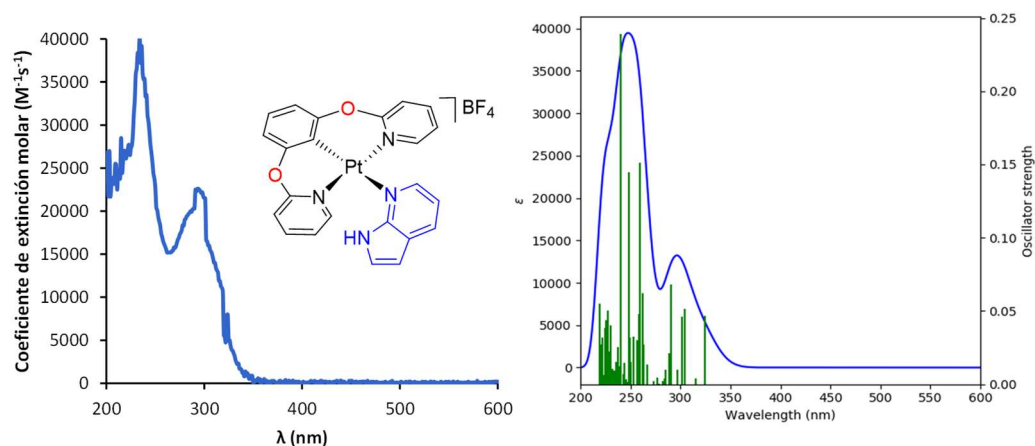


Figura AII.31. Espectro de UV-vis del complejo **20** observado en 1,2-dicloroetano (1.0×10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en 1,2-dicloroetano.

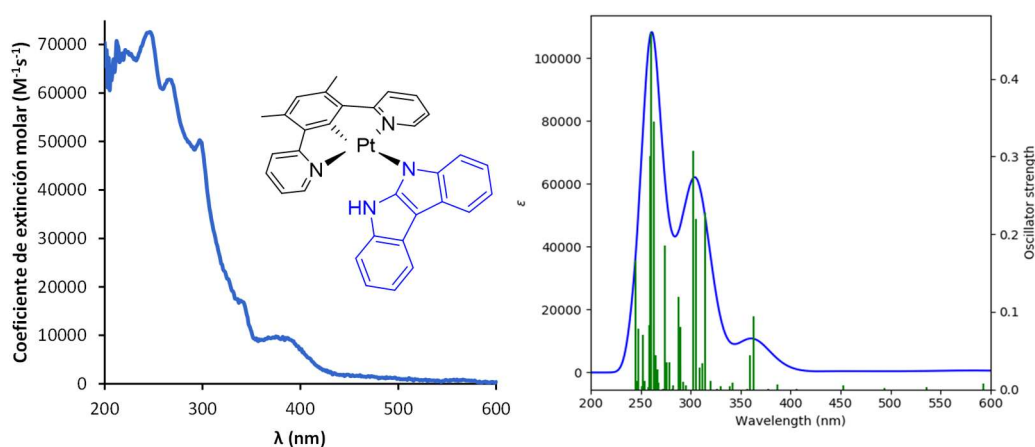


Figura AII.32. Espectro de UV-vis del complejo **21** observado en 1,2-dicloroetano (1.0×10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en 1,2-dicloroetano.

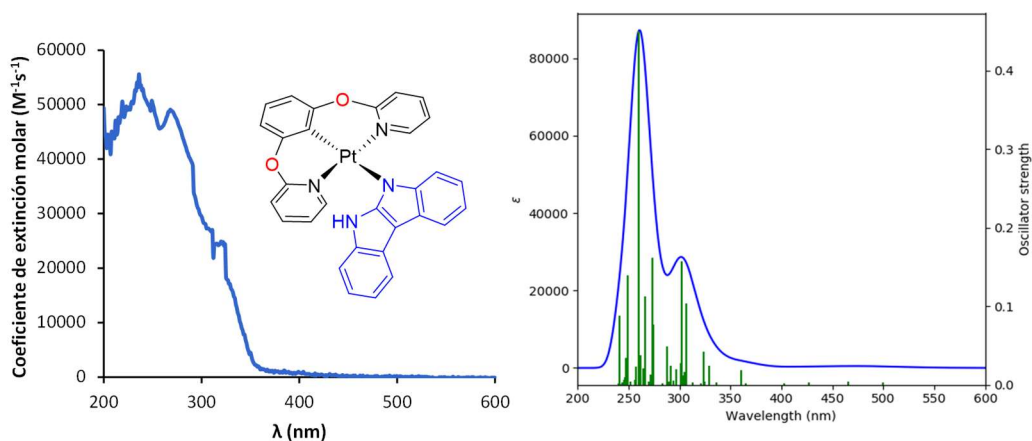


Figura AII.33. Espectro de UV-vis del complejo **22** observado en 1,2-dicloroetano (1.0×10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en 1,2-dicloroetano.

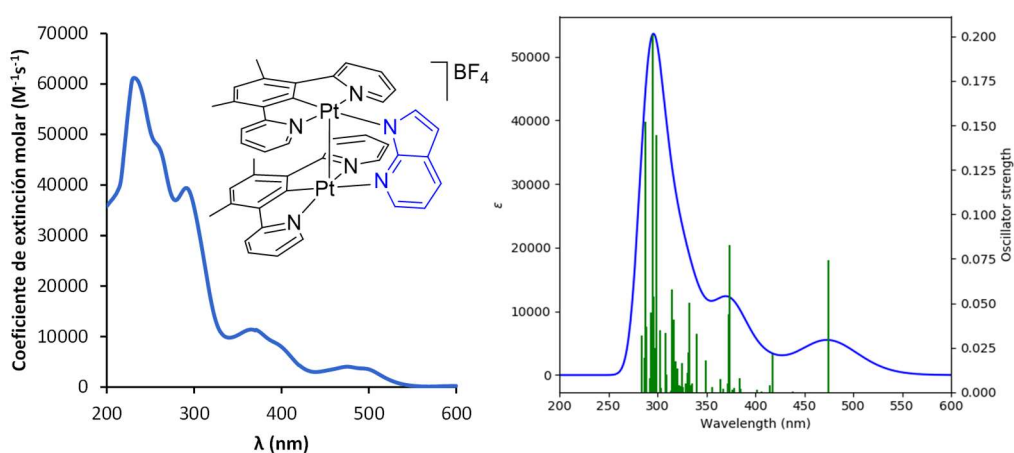


Figura AII.34. Espectro de UV-vis del complejo **23** observado en 1,2-dicloroetano (1.0×10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en 1,2-dicloroetano.

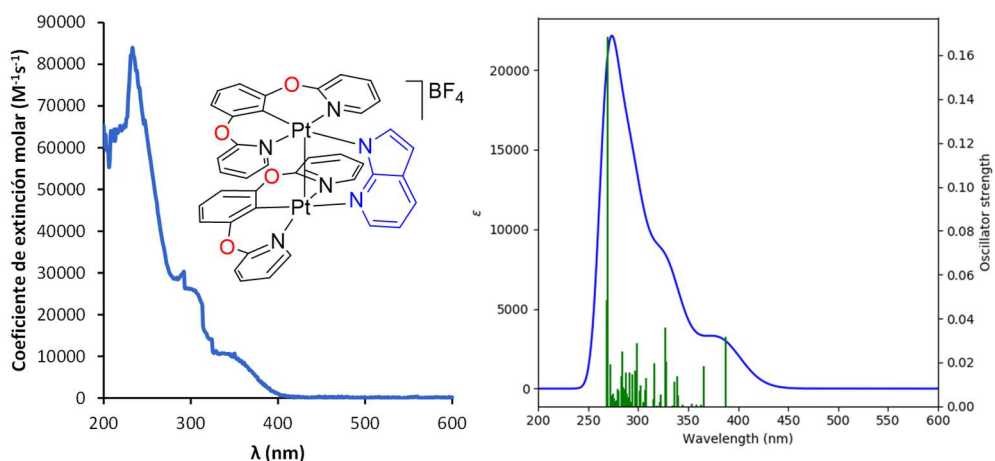


Figura AII.35. Espectro de UV-vis del complejo **24** observado en 1,2-dicloroetano (1.0×10^{-5} M) y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**) en 1,2-dicloroetano.

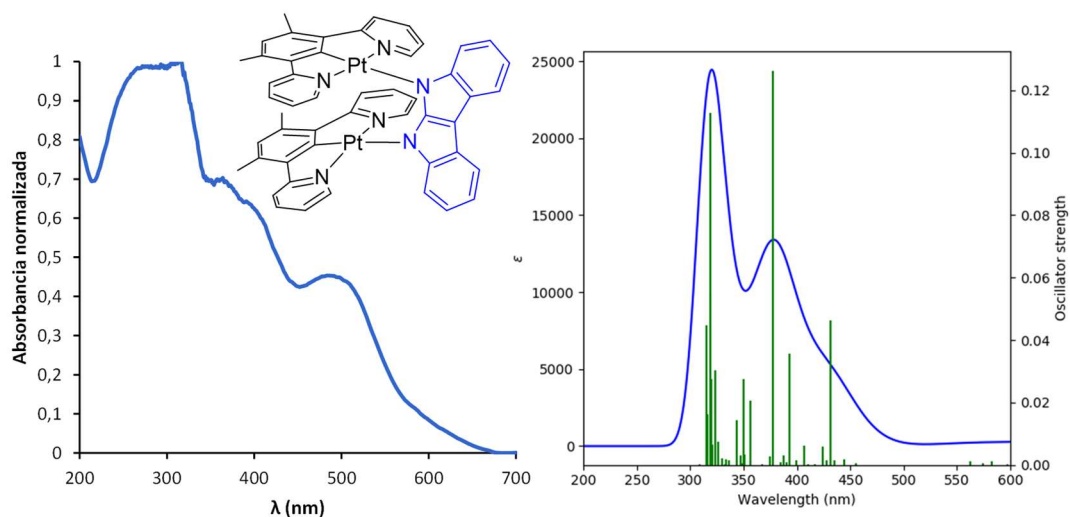


Figura AII.36. Espectro normalizado de reflectancia difusa observado en una muestra sólida (4% en peso en BaSO₄) del complejo **25** y calculado (B3LYP(GD3)//SDD(f)/6-31G**).

- **Composición de las principales transiciones de los espectros de UV-vis calculados para los complejos 19-25.**

Tabla AII.1. Transiciones electrónicas seleccionadas del espectro UV-vis calculado para el complejo **19** en 1,2-dicloroetano.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
470	0	Triplete	HOMO \rightarrow LUMO (46%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (38%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (4%) HOMO \rightarrow LUMO+4 (3%)
355	0.1450	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO+1 (95%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO (2%)
312	0.1567	Singlete	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (77%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (15%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO+1 (2%)
300	0.2499	Singlete	HOMO-5 \rightarrow LUMO (61%) HOMO-4 \rightarrow LUMO (19%)	HOMO \rightarrow LUMO+3 (7%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+4 (3%)
262	0.4771	Singlete	HOMO-1 \rightarrow LUMO+4 (79%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO (5%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+3 (2%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+4 (2%)
223	0.1729	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO+7 (75%) HOMO \rightarrow LUMO+6 (13%)	HOMO \rightarrow LUMO+9 (2%)

Tabla AII.2. Transiciones electrónicas seleccionadas del espectro UV-vis calculado para el complejo **20** en 1,2-dicloroetano.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
412	0	Triplete	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (24%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 (24%) HOMO \rightarrow LUMO+1 (13%) HOMO \rightarrow LUMO+2 (14%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (5%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (5%) HOMO-2 \rightarrow LUMO (3%) HOMO \rightarrow LUMO (2%)
324	0.0465	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO (95%)	-
290	0.0678	Singlete	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 (49%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (35%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (10%)	-
260	0.1511	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO+3 (37%) HOMO-5 \rightarrow LUMO (25%) HOMO \rightarrow LUMO+4 (13%)	HOMO \rightarrow LUMO+3 (7%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+4 (3%)
248	0.1449	Singlete	HOMO-1 \rightarrow LUMO+4 (46%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+6 (10%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO+2 (9%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+4 (6%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+3 (5%) HOMO \rightarrow LUMO+7 (5%) HOMO-5 \rightarrow LUMO (2%)
240	0.2392	Singlete	HOMO-2 \rightarrow LUMO+3 (25%) HOMO \rightarrow LUMO+6 (21%) HOMO-6 \rightarrow LUMO (14%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+3 (10%)	HOMO \rightarrow LUMO+5 (8%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+3 (3%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+4 (3%)

Tabla AII.3. Transiciones electrónicas seleccionadas del espectro UV-vis calculado para el complejo **21** en 1,2-dicloroetano.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
598	0	Triplete	HOMO \rightarrow LUMO (98%)	-
363	0.0944	Singlete	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (61%) HOMO-4 \rightarrow LUMO (25%)	HOMO-3 \rightarrow LUMO (5%) HOMO-7 \rightarrow LUMO (4%)
314	0.2272	Singlete	HOMO-4 \rightarrow LUMO+1 (54%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (18%) HOMO-5 \rightarrow LUMO+1 (12%)	HOMO-7 \rightarrow LUMO+1 (6%) HOMO-6 \rightarrow LUMO+1 (2%)
306	0.2195	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO+5 (76%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+6 (8%) HOMO \rightarrow LUMO+6 (6%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+7 (3%) HOMO \rightarrow LUMO+7 (2%)
303	0.3069	Singlete	HOMO-7 \rightarrow LUMO (77%)	HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 (9%) HOMO-4 \rightarrow LUMO+3 (3%)
263	0.3453	Singlete	HOMO-4 \rightarrow LUMO+3 (63%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+3 (16%)	HOMO-9 \rightarrow LUMO+1 (4%) HOMO-7 \rightarrow LUMO (4%) HOMO-7 \rightarrow LUMO+3 (3%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+7 (3%)

Tabla AII.4. Transiciones electrónicas seleccionadas del espectro UV-vis calculado para el complejo **22** en 1,2-dicloroetano.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
501	0	Triplete	HOMO \rightarrow LUMO (99%)	-
323	0.0421	Singlete	HOMO-2 \rightarrow LUMO (68%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (15%)	HOMO-3 \rightarrow LUMO (9%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+3 (4%)
306	0.1031	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO+8 (43%) HOMO \rightarrow LUMO+7 (28%) HOMO \rightarrow LUMO+6 (14%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+6 (4%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+4 (2%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+11 (2%)
302	0.1578	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO+6 (52%) HOMO \rightarrow LUMO+8 (20%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+8 (6%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+5 (5%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+7 (5%)
273	0.1618	Singlete	HOMO-1 \rightarrow LUMO+8 (41%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+6 (22%) HOMO \rightarrow LUMO+11 (16%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO (4%) HOMO \rightarrow LUMO+6 (3%)
249	0.1389	Singlete	HOMO-4 \rightarrow LUMO+2 (26%) HOMO-4 \rightarrow LUMO+3 (20%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+2 (20%)	HOMO-4 \rightarrow LUMO+4 (6%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+3 (3%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 (3%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+7 (2%) HOMO-8 \rightarrow LUMO (2%)

Tabla AII.5. Transiciones electrónicas seleccionadas del espectro UV-vis calculado para el complejo **23** en 1,2-dicloroetano.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
516	0	Triplete	HOMO \rightarrow LUMO (95%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO (2%)
475	0.0740	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO (97%)	-
374	0.0828	Singlete	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (54%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+2 (30%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+3 (8%)
299	0.1444	Singlete	HOMO-8 \rightarrow LUMO (43%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+7 (19%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+4 (13%)	HOMO-9 \rightarrow LUMO (9%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+5 (2%)
295	0.2011	Singlete	HOMO-7 \rightarrow LUMO+1 (67%)	HOMO-6 \rightarrow LUMO+1 (7%) HOMO-5 \rightarrow LUMO+2 (5%) HOMO-5 \rightarrow LUMO+5 (3%) HOMO-4 \rightarrow LUMO+5 (2%)
287	0.1522	Singlete	HOMO-2 \rightarrow LUMO+7 (41%) HOMO-7 \rightarrow LUMO+3 (26%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+5 (13%)	HOMO-7 \rightarrow LUMO+2 (7%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+6 (2%)

Tabla AII.6. Transiciones electrónicas seleccionadas del espectro UV-vis calculado para el complejo **24** en 1,2-dicloroetano.

λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
434	0	Triplete	HOMO-1 \rightarrow LUMO+4 (50%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+3 (17%)	HOMO-4 \rightarrow LUMO+4 (7%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+4 (5%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+4 (3%) HOMO-4 \rightarrow LUMO+3 (2%)
387	0.0316	Singlete	HOMO \rightarrow LUMO (97%)	-
365	0.0184	Singlete	HOMO-1 \rightarrow LUMO (92%)	HOMO \rightarrow LUMO+1 (4%)
316	0.0194	Singlete	HOMO-2 \rightarrow LUMO+3 (72%)	HOMO-4 \rightarrow LUMO (8%) HOMO-4 \rightarrow LUMO+2 (3%) HOMO-3 \rightarrow LUMO (3%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+2 (3%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+3 (2%)
284	0.0248	Singlete	HOMO-3 \rightarrow LUMO+4 (44%) HOMO-4 \rightarrow LUMO+4 (22%)	HOMO-7 \rightarrow LUMO (4%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+4 (4%) HOMO-1 \rightarrow LUMO+5 (4%) HOMO-6 \rightarrow LUMO+3 (3%) HOMO \rightarrow LUMO+7 (2%)
270	0.1685	Singlete	HOMO-6 \rightarrow LUMO+4 (44%) HOMO \rightarrow LUMO+9 (13%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+7 (9%) HOMO \rightarrow LUMO+10 (7%) HOMO-4 \rightarrow LUMO+4 (4%) HOMO \rightarrow LUMO+11 (3%)

Tabla AII.7. Transiciones electrónicas seleccionadas del espectro UV-vis calculado para el complejo **25** en 1,2-dicloroetano.

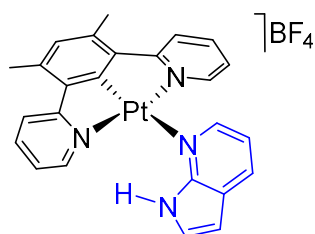
λ (nm)	Fuerza del oscilador	Simetría	Contribuciones mayoritarias	Contribuciones minoritarias
721	0	Triplete	HOMO \rightarrow LUMO (99%)	-
431	0.0462	Singlete	HOMO-2 \rightarrow LUMO (67%) HOMO-3 \rightarrow LUMO (24%)	HOMO-1 \rightarrow LUMO+4 (4%)
393	0.0356	Singlete	HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (64%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (26%)	HOMO-4 \rightarrow LUMO (3%) HOMO-2 \rightarrow LUMO (3%)
378	0.1263	Singlete	HOMO-4 \rightarrow LUMO+1 (43%) HOMO-3 \rightarrow LUMO+1 (30%) HOMO-2 \rightarrow LUMO+1 (19%)	HOMO-5 \rightarrow LUMO+2 (3%)
350	0.0275	Singlete	HOMO-5 \rightarrow LUMO+2 (71%) HOMO-5 \rightarrow LUMO+3 (16%)	HOMO-4 \rightarrow LUMO+1 (8%)

• **Análisis teórico de orbitales moleculares de los complejos 19-25.**

Las energías y composición (%) de los orbitales moleculares se muestran en las Tablas AII.8-AII.14, mientras que las Figuras AII.41-AII.47 recogen los orbitales moleculares.

Tabla AII.8. Composición de los orbitales moleculares de **19**

OM	eV	% (Pt)	% (NN)	% (Ph NCN)	% (Py NCN)
L+9	0,52	51	3	43	3
L+8	0,1	63	6	17	14
L+7	0,01	36	12	28	23
L+6	-0,11	11	84	3	3
L+5	-0,38	80	1	5	13
L+4	-1,03	5	0	9	85
L+3	-1,16	2	1	5	91
L+2	-1,53	2	97	0	2
L+1	-1,95	2	0	41	58
LUMO	-2,14	11	1	14	74
HOMO	-6,15	24	2	58	16
H-1	-6,35	10	10	50	29
H-2	-6,43	3	85	8	4
H-3	-6,87	87	7	4	2
H-4	-6,92	12	86	1	1
H-5	-7,04	57	1	7	36
H-6	-7,58	60	20	6	14
H-7	-7,8	26	0	6	68
H-8	-8,13	25	15	47	12
H-9	-8,17	20	30	44	6



19

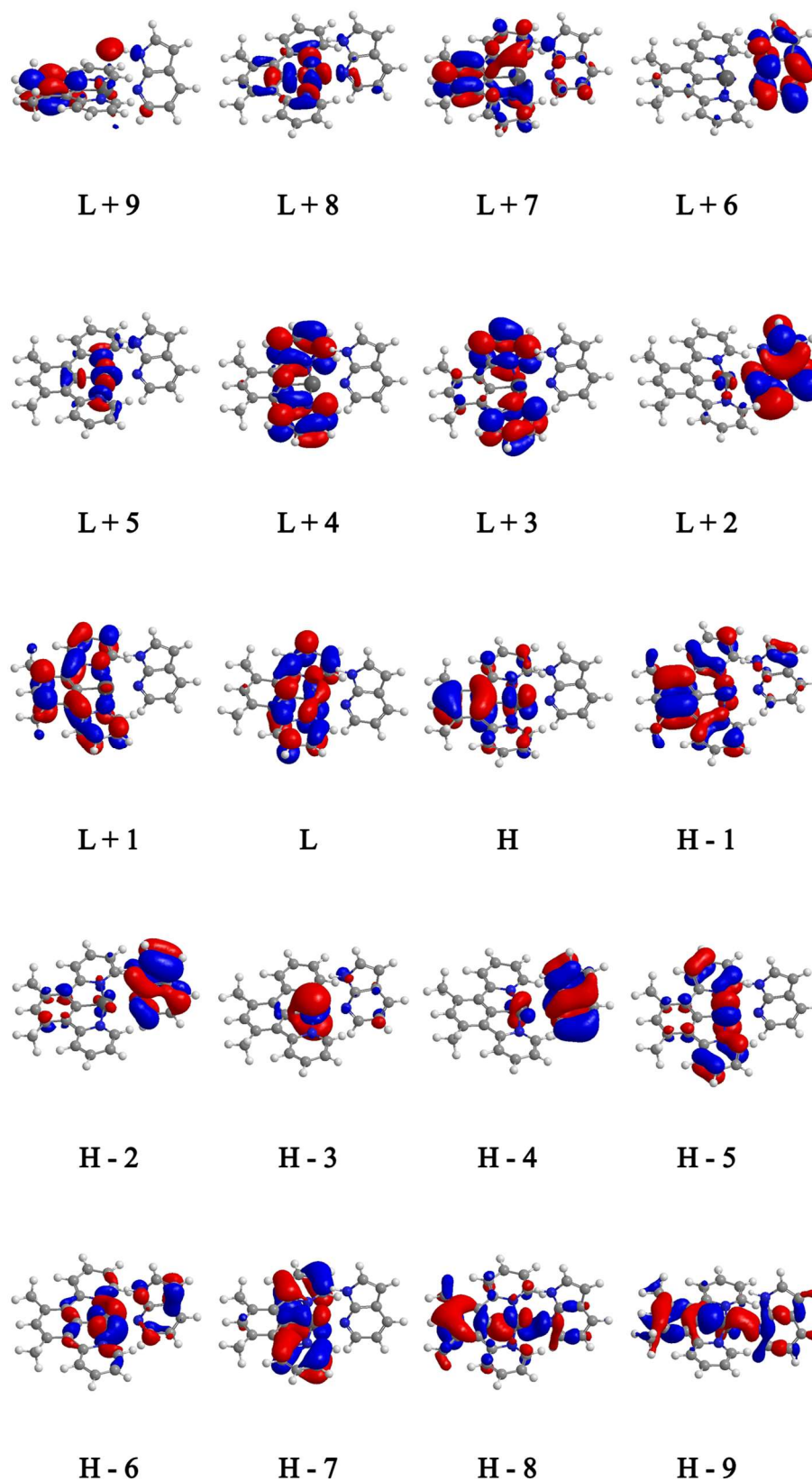
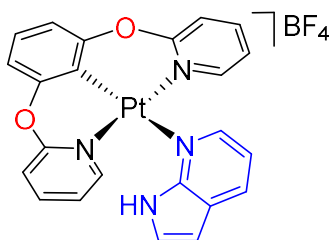


Figura AII.37. Orbitales moleculares calculados para la geometría optimizada del estado fundamental del complejo **19** (isovalor 0.03 a.u.)

Tabla AII.9. Composición de los orbitales moleculares de **20**

OM	eV	% (Pt)	% (NN)	% (Ph NCN)	% (o-Py NCN)
L+9	-0,05	45	9	37	9
L+8	-0,16	18	73	5	4
L+7	-0,2	33	11	50	6
L+6	-0,53	42	5	41	12
L+5	-0,62	55	5	22	18
L+4	-0,87	1	1	7	90
L+3	-0,89	2	3	6	88
L+2	-1,63	3	48	2	47
L+1	-1,67	3	43	2	51
LUMO	-1,81	5	5	1	89
HOMO	-6,32	25	22	42	11
H-1	-6,52	5	13	51	31
H-2	-6,57	5	67	20	8
H-3	-6,99	86	8	2	3
H-4	-7,05	8	88	2	1
H-5	-7,29	67	0	6	27
H-6	-7,49	6	0	10	84
H-7	-7,79	1	1	25	72
H-8	-7,9	70	7	6	16
H-9	-8,26	48	7	34	11

**20**

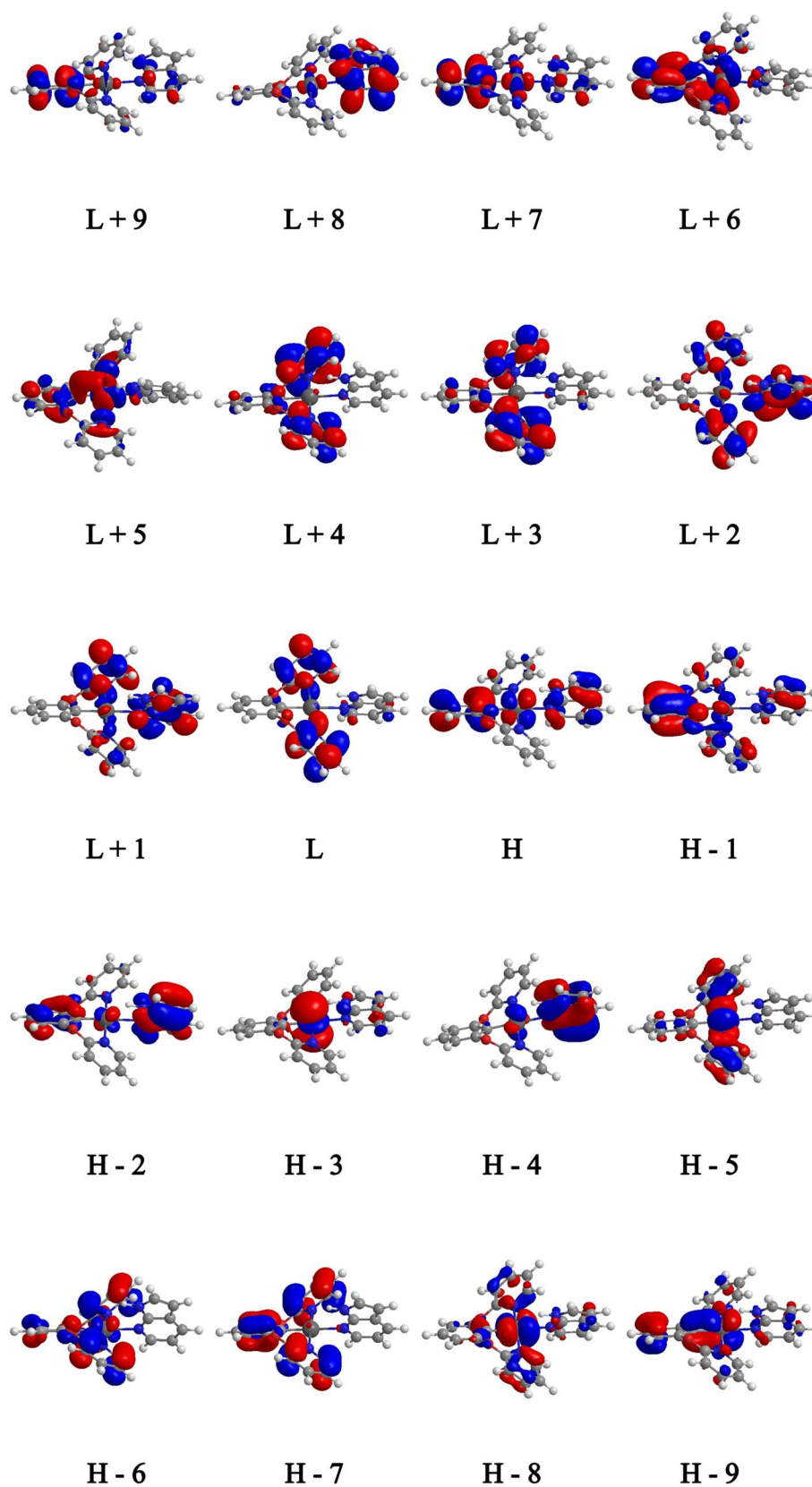
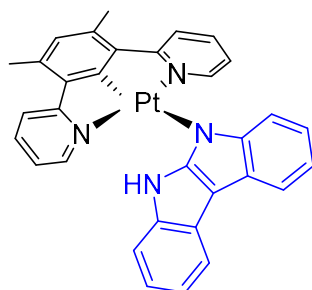


Figura AII.38. Orbitales moleculares calculados para la geometría optimizada del estado fundamental del complejo **20** (isovalor 0.03 a.u.)

Tabla AII.10. Composición de los orbitales moleculares de **21**

OM	eV	% (Pt)	% (NN)	% (Ph NCN)	% (Py NCN)
L+9	0,86	57	4	37	2
L+8	0,57	63	3	14	20
L+7	0,35	16	44	25	15
L+6	0,24	19	58	13	10
L+5	0,19	2	95	1	1
L+4	-0,06	88	1	3	8
L+3	-0,72	4	1	9	86
L+2	-0,87	2	0	5	92
L+1	-1,67	2	0	41	57
LUMO	-1,82	11	1	13	75
HOMO	-4,42	2	97	0	1
H-1	-4,88	3	95	1	1
H-2	-5,8	26	6	54	15
H-3	-6	5	83	8	5
H-4	-6,07	14	12	47	27
H-5	-6,43	73	22	3	2
H-6	-6,47	19	79	1	1
H-7	-6,65	54	0	11	35
H-8	-6,97	51	34	5	10
H-9	-7,39	36	11	10	43

**21**

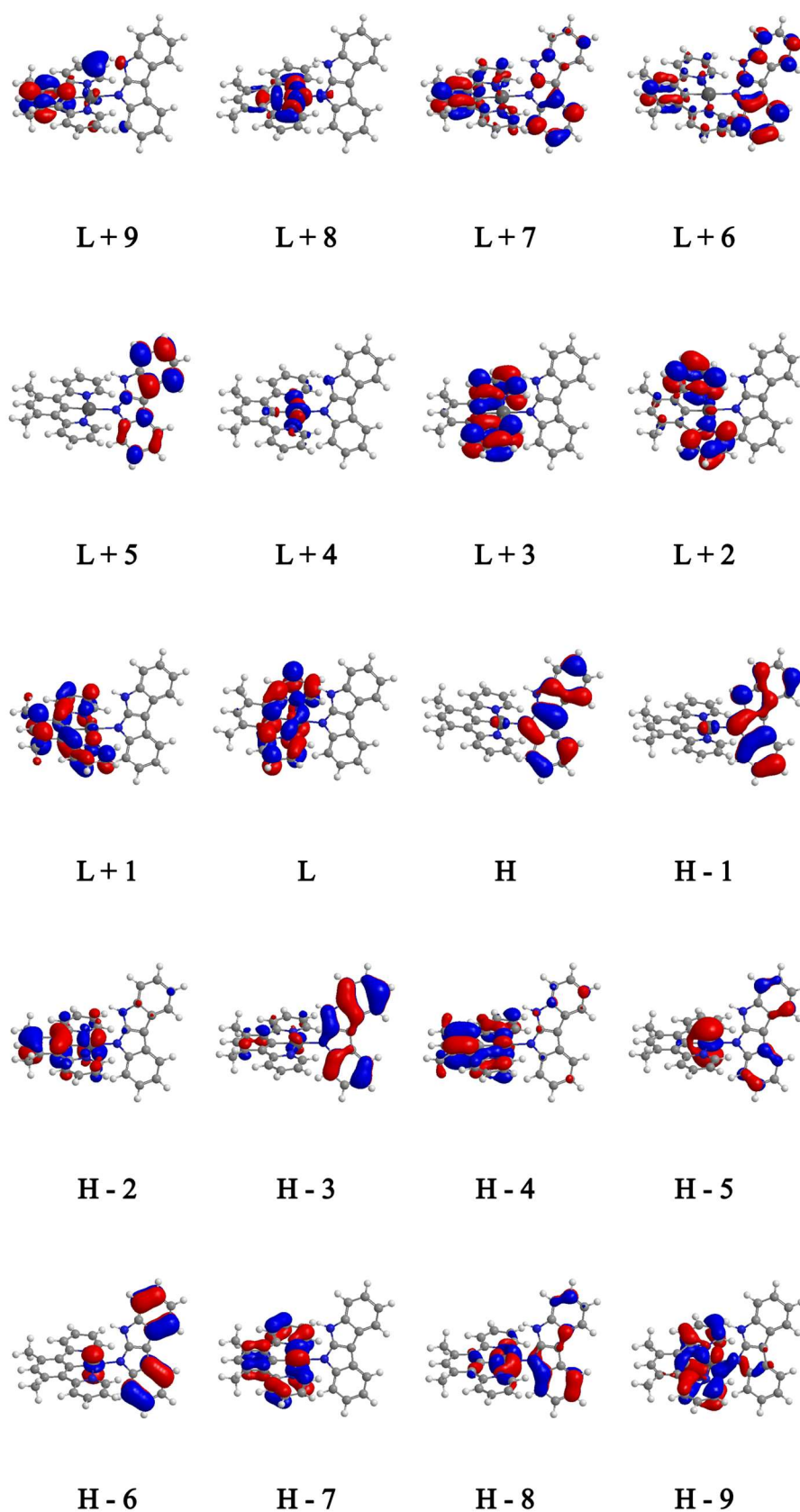
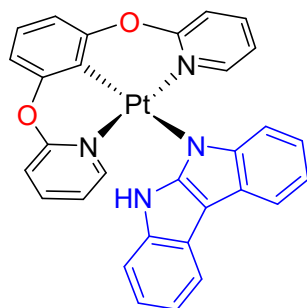


Figura AII.39. Orbitales moleculares calculados para la geometría optimizada del estado fundamental del complejo **21** (isovalor 0.03 a.u.)

Tabla AII.11. Composición de los orbitales moleculares de **22**

OM	eV	% (Pt)	% (NN)	% (Ph NCN)	% (o-Py NCN)
L+9	0,31	74	5	11	10
L+8	0,22	5	83	10	1
L+7	0,2	8	40	40	12
L+6	0,15	4	67	25	4
L+5	-0,16	63	2	19	16
L+4	-0,23	42	3	48	7
L+3	-0,55	2	1	9	89
L+2	-0,57	2	1	7	90
L+1	-1,3	4	0	4	92
LUMO	-1,48	4	0	1	94
HOMO	-4,49	2	97	1	1
H-1	-4,95	4	94	2	1
H-2	-5,96	21	40	31	8
H-3	-6,11	10	62	20	8
H-4	-6,21	9	4	53	34
H-5	-6,5	14	85	0	0
H-6	-6,53	79	16	2	3
H-7	-6,85	66	1	8	26
H-8	-7,14	17	4	8	72
H-9	-7,32	43	31	4	22

**22**

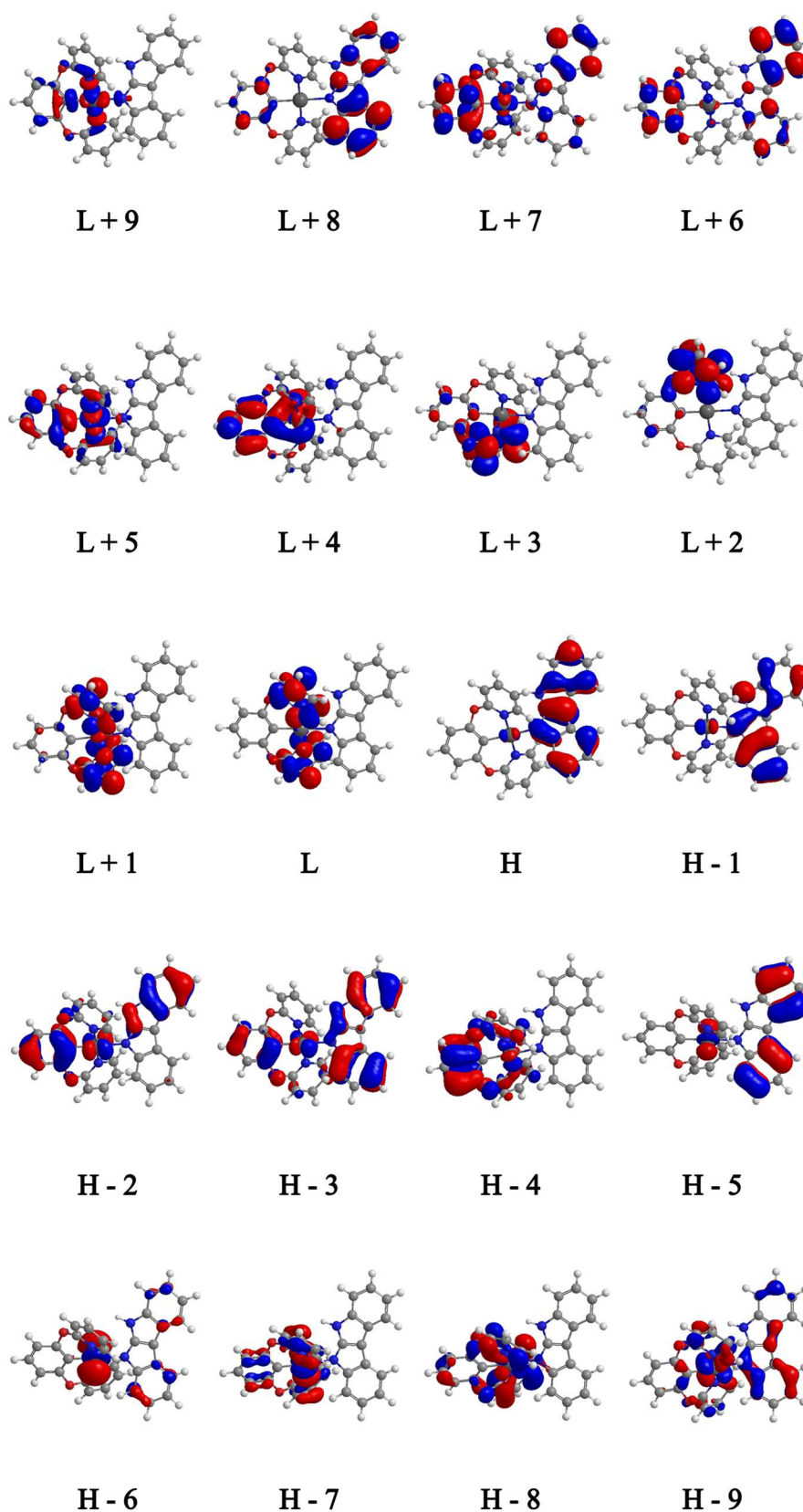
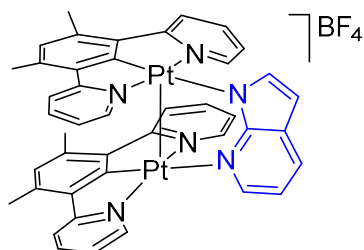


Figura AII.40. Orbitales moleculares calculados para la geometría optimizada del estado fundamental del complejo **22** (isovalor 0.03 a.u.)

Tabla AII.12. Composición de los orbitales moleculares de 23

OM	eV	% (Pt ₁)	% (Pt ₂)	% (NN)	% (Ph ₁ NCN)	% (Py ₁ NCN)	% (Ph ₂ NCN)	% (Py ₂ NCN)
L+9	-0,21	67	14	0	3	9	1	5
L+8	-0,86	2	3	1	5	33	6	49
L+7	-0,91	2	2	9	2	32	4	48
L+6	-1,03	2	1	19	4	45	2	26
L+5	-1,13	2	1	5	2	42	2	46
L+4	-1,16	3	2	62	2	23	1	8
L+3	-1,72	3	3	0	5	38	7	44
L+2	-1,79	1	1	0	13	20	26	39
L+1	-1,89	1	1	0	27	38	14	19
LUMO	-2,2	7	7	0	8	39	7	32
HOMO	-5,56	39	42	3	4	3	5	4
H-1	-5,62	3	8	84	1	1	1	2
H-2	-5,86	13	24	4	15	4	32	8
H-3	-6,08	17	8	7	36	10	16	6
H-4	-6,15	3	7	60	9	4	11	7
H-5	-6,19	1	10	19	8	6	37	19
H-6	-6,26	14	8	5	37	21	8	6
H-7	-6,66	18	27	0	9	14	11	20
H-8	-7,02	34	25	0	4	20	3	14
H-9	-7,24	50	14	17	4	10	1	3



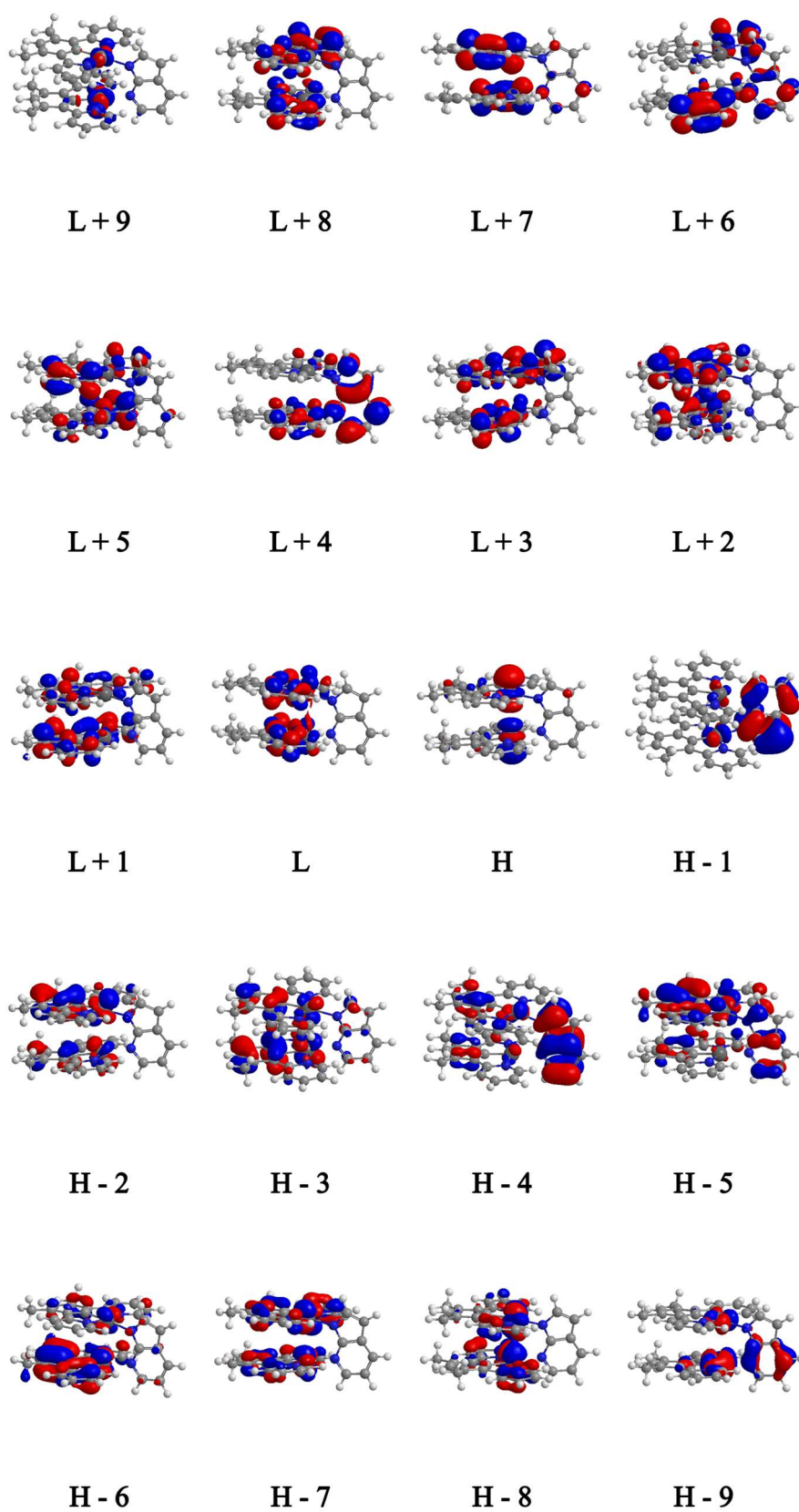
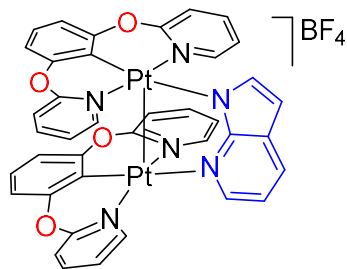


Figura AII.41. Orbitales moleculares calculados para la geometría optimizada del estado fundamental del complejo **23** (isovalor 0.03 a.u.)

Tabla AII.13. Composición de los orbitales moleculares de **24**

OM	eV	% (Pt ₁)	% (Pt ₂)	% (NN)	% (Ph ₁ NCN)	% (o-Py ₁ NCN)	% (Ph ₂ NCN)	% (o-Py ₂ NCN)
L+9	-0,51	21	17	3	22	8	20	9
L+8	-0,7	1	2	1	2	6	13	75
L+7	-0,76	4	0	2	9	62	2	23
L+6	-0,79	2	2	1	2	21	2	69
L+5	-0,81	1	2	2	4	84	1	6
L+4	-1,31	2	1	74	1	7	1	14
L+3	-1,5	2	4	17	1	13	3	61
L+2	-1,56	3	1	0	2	70	0	23
L+1	-1,58	1	1	0	1	45	1	51
LUMO	-1,82	4	3	1	1	54	1	37
HOMO	-5,72	35	40	2	6	3	10	4
H-1	-5,81	4	10	76	2	2	4	3
H-2	-6,08	18	26	9	14	3	24	6
H-3	-6,22	10	3	17	22	8	25	15
H-4	-6,26	7	5	22	23	8	23	12
H-5	-6,34	8	7	3	35	24	13	11
H-6	-6,46	4	9	59	9	4	11	4
H-7	-6,86	23	38	0	7	9	8	15
H-8	-7,21	42	26	0	2	17	1	11
H-9	-7,3	3	5	1	2	24	5	59



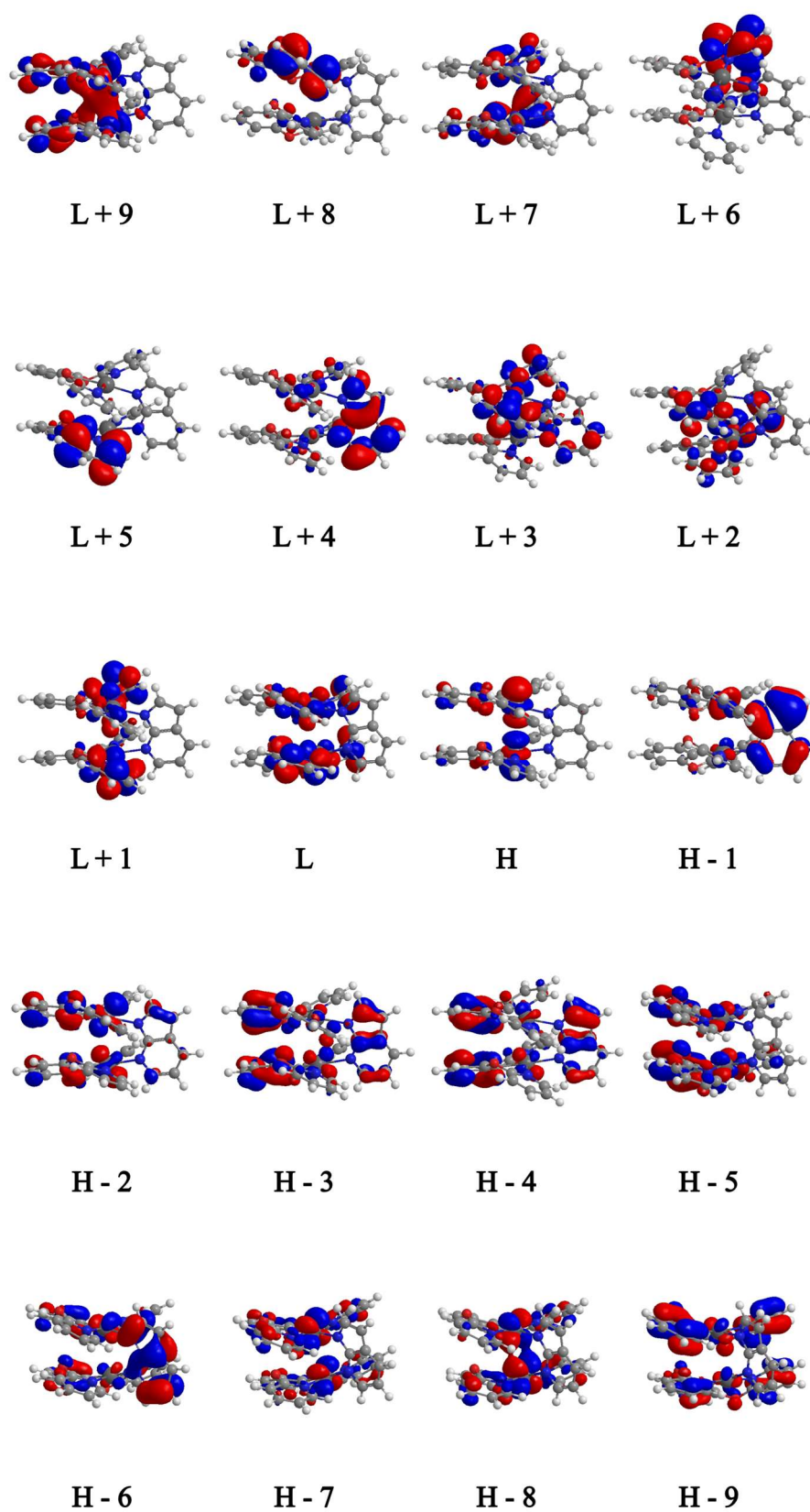
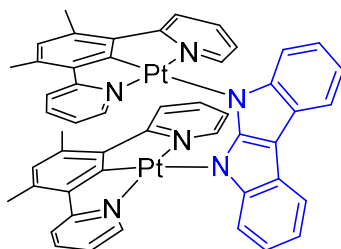


Figura AII.42. Orbitales moleculares calculados para la geometría optimizada del estado fundamental del complejo **24** (isovalor 0.03 a.u.)

Tabla AII.14. Composición de los orbitales moleculares de 25

OM	eV	% (Pt ₁)	% (Pt ₂)	% (NN)	% (Ph ₁ NCN)	% (Py ₁ NCN)	% (Ph ₂ NCN)	% (Py ₂ NCN)
L+9	0,18	39	39	2	4	6	4	6
L+8	0,05	42	42	0	2	6	2	6
L+7	-0,61	2	2	0	6	42	6	42
L+6	-0,69	3	3	0	3	44	3	44
L+5	-0,79	2	2	0	3	45	3	45
L+4	-0,85	2	2	0	2	46	2	46
L+3	-1,53	3	3	0	7	40	7	40
L+2	-1,56	1	1	0	19	30	19	30
L+1	-1,64	1	1	0	21	28	21	28
LUMO	-1,84	7	7	1	7	36	7	36
HOMO	-4,06	1	1	98	0	0	0	0
H-1	-4,24	3	3	92	0	1	0	1
H-2	-5,47	23	23	20	12	4	12	4
H-3	-5,54	23	23	46	2	2	2	2
H-4	-5,63	18	18	26	15	4	15	4
H-5	-5,75	14	14	1	27	8	27	8
H-6	-5,89	9	9	3	25	14	25	14
H-7	-6,04	12	12	1	22	15	22	15
H-8	-6,22	0	0	99	0	0	0	0
H-9	-6,43	25	25	1	9	16	9	16



25

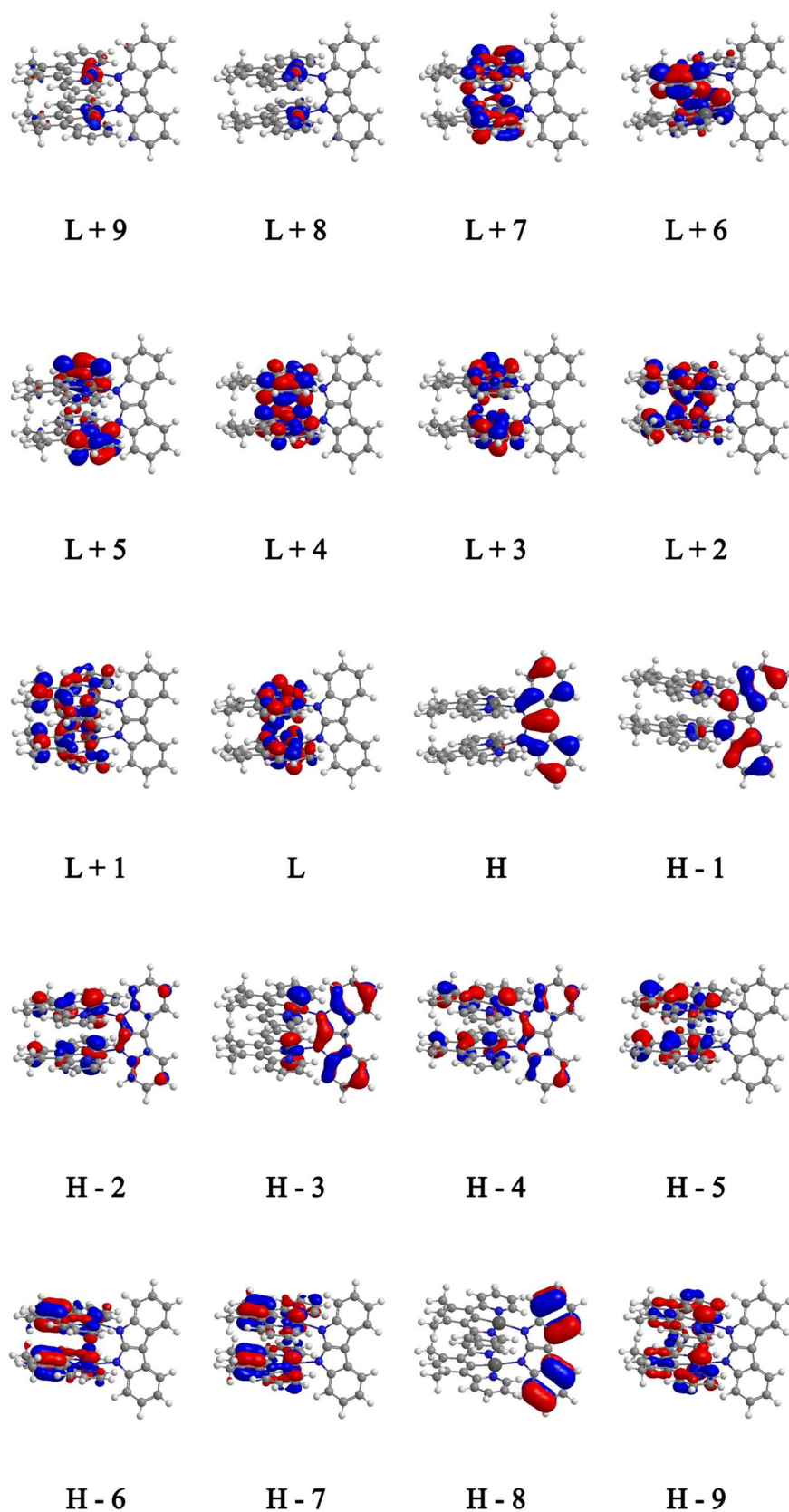


Figura AII.43. Orbitales moleculares calculados para la geometría optimizada del estado fundamental del complejo **25** (isovalor 0.03 a.u.)

- Voltamogramas cíclicos

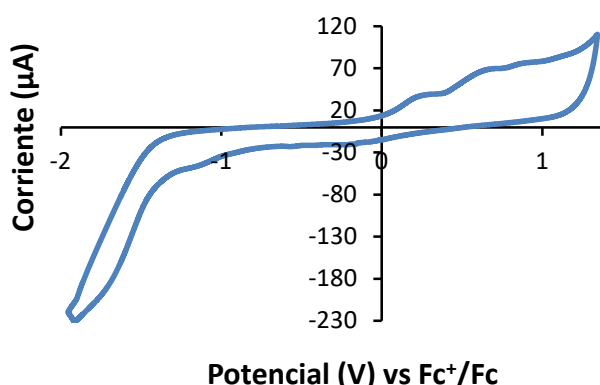


Figura AII.44. Voltamograma cíclico del complejo **19** en disolución de 1,2-dicloroetano 10^{-3} M con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ como electrolito de soporte (0.1 M) a una velocidad de escaneo de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los potenciales están referenciados al par Fc/Fc^+ .

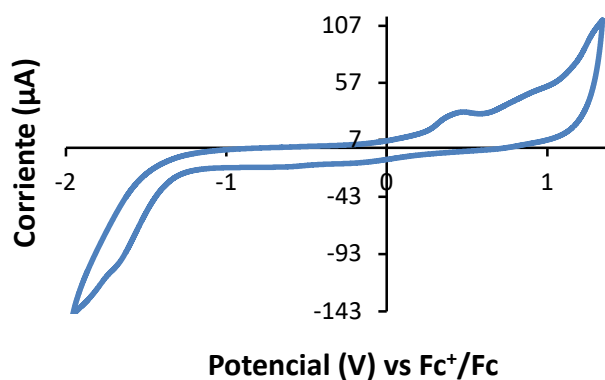


Figura AII.45. Voltamograma cíclico del complejo **20** en disolución de 1,2-dicloroetano 10^{-3} M con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ como electrolito de soporte (0.1 M) a una velocidad de escaneo de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los potenciales están referenciados al par Fc/Fc^+ .

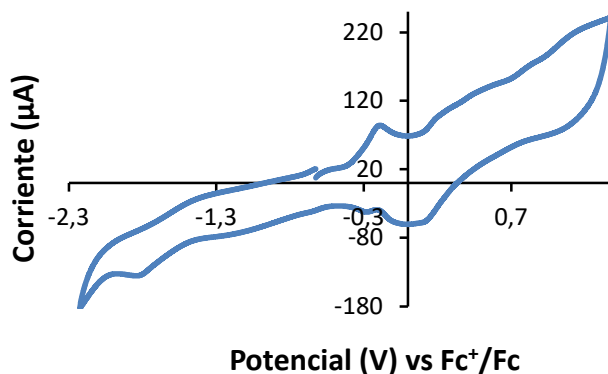


Figura AII.46. Voltamograma cíclico del complejo **21** en disolución de 1,2-dicloroetano 10^{-3} M con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ como electrolito de soporte (0.1 M) a una velocidad de escaneo de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los potenciales están referenciados al par Fc/Fc^+ .

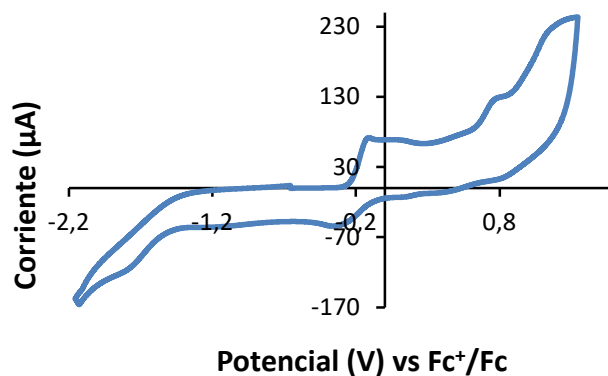


Figura AII.47. Voltamograma cíclico del complejo **22** en disolución de 1,2-dicloroetano 10^{-3} M con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ como electrolito de soporte (0.1 M) a una velocidad de escaneo de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los potenciales están referenciados al par Fc/Fc^+ .

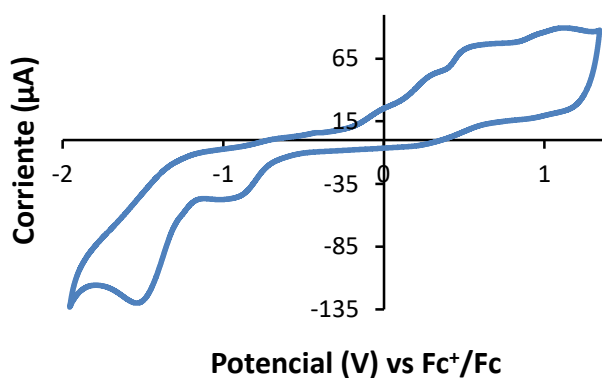


Figura AII.48. Voltamograma cíclico del complejo **23** en disolución de 1,2-dicloroetano 10^{-3} M con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ como electrolito de soporte (0.1 M) a una velocidad de escaneo de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los potenciales están referenciados al par Fc/Fc^+ .

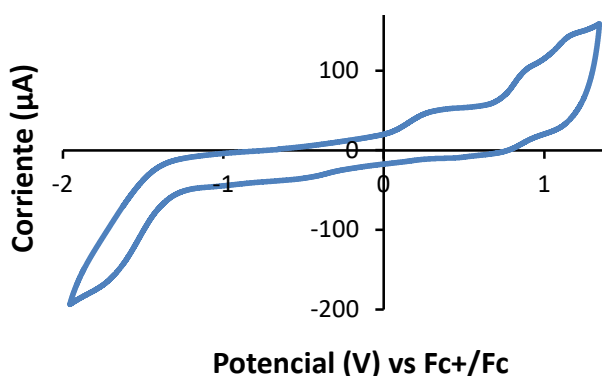


Figura AII.49. Voltamograma cíclico del complejo **24** en disolución de 1,2-dicloroetano 10^{-3} M con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ como electrolito de soporte (0.1 M) a una velocidad de escaneo de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los potenciales están referenciados al par Fc/Fc^+ .

• Estudios fotofísicos

Tabla AII.15. Datos fotofísicos de los complejos **19**, **21**, **23** y **25**.

Complejo	Medio/ Concentración/T (K)	λ_{em} (nm) ^a	τ_{av} (μ s) banda desplazada al verde ^b	τ_{av} (μ s) banda desplazada al rojo ^b	τ_{av} (μ s) banda desplazada al NIR ^b	Φ_L ^c
19	PMMA/2% peso /298	490 , 524, 560, 640	11.63 (83.5%), 5.35 (16.5%)	10.81 (12.3%), 2.67 (87.7%)	-	0.96
	PMMA/5% peso/298	490 , 524, 560, 640	11.30 (74.2%), 5.42 (25.8%)	8.61 (9.7%), 2.42 (90.3%)	-	0.58
	C ₂ H ₄ Cl ₂ /1 x 10 ⁻³ M/298	490 , 524, 560, 640	11.46	-	-	0.48
	C ₂ H ₄ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁴ M/298	490 , 524, 560, 640	14.68	-	-	0.85
	C ₂ H ₄ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁵ M/298	490 , 524, 560, 640	13.67 (89.3%), 5.89 (10.7%)	-	-	0.97
	C ₂ H ₄ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁶ M/298	490 , 524, 560, 640	-	-	-	-
	C ₂ H ₄ Cl ₂ /1 x 10 ⁻³ M/77	490, 524, 640	17.80 (45.0%), 7.00 (55.0%)	15.28 (4.7%), 4.03 (95.3%)	-	-
	C ₂ H ₄ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁴ M/77	490, 524, 640	11.76 (51.9%), 4.64 (48.1%)	15.67 (9.4%), 4.70 (90.6%)	-	-
	C ₂ H ₄ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁵ M/77	490, 524, 640	11.53 (62.1%), 4.59 (37.9%)	7.37 (15.5%), 3.59 (84.5%)	-	-
	C ₂ H ₄ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁶ M/77	490 , 524, 560, 640	-	-	-	-
21	PMMA/2% peso/298	494, 528, 620	3.31 (55.9%), 1.07 (44.1%)	0.76 (28.4%), 0.27 (71.6%)	-	0.08
	PMMA/5% peso/298	494, 620	1.59 (39.2%), 0.52 (60.8%)	0.43 (36.4%), 0.16 (63.6%)	-	0.04
	C ₂ H ₄ Cl ₂ /1 x 10 ⁻³ M/298	494 , 528, 570, 680	0.23	0.61	-	0.001
	C ₂ H ₄ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁴ M/298	494 , 528, 570, 680	1.36	2.17	-	0.01
	C ₂ H ₄ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁵ M/298	494 , 528, 570	4.57	-	-	0.09
	C ₂ H ₄ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁶ M/298	494 , 528, 570	6.44	-	-	-
	C ₂ H ₄ Cl ₂ /1 x 10 ⁻³ M/77	650	-	1.57 (29.1%), 0.62 (70.9%)	-	-
	C ₂ H ₄ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁴ M/77	494, 528, 650	-	2.09 (29.7%), 0.71 (70.3%)	-	-
	C ₂ H ₄ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁵ M/77	494 , 528, 570, 650	8.78	2.97 (46.8%), 0.94 (53.2%)	-	-
23	PMMA/2% peso/298	660	-	2.15	-	0.46
	PMMA/5% peso/298	660	-	2.27 (67.8%), 1.34 (32.2%)	-	0.46
	C ₂ H ₄ Cl ₂ /1 x 10 ⁻³ M/298	670	-	1.25	-	0.50
	C ₂ H ₄ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁴ M/298	494, 528, 670	1.46	1.80	-	0.50
	C ₂ H ₄ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁵ M/298	494, 528, 670	5.08	1.96	-	0.50
	C ₂ H ₄ Cl ₂ /1 x 10 ⁻⁶ M/298	494, 528, 670	25.50 (3.2%), 6.46 (96.8%)	3.46 (9.6%), 1.86 (90.4%)	-	-
25	sólido/2% peso/298	712, 917	-	-	0.08	0.004
	sólido/5% peso/298	712, 917	-	-	0.08	0.004
	sólido/298	712, 917	-	-	0.07	0.004
	sólido/2% peso/77	734, 917	-	-	0.31 (78.4%), 0.001 (21.6%)	-
	sólido/5% peso/77	730, 917	-	-	0.38 (84.6%), 0.001 (15.4%)	-
	sólido/ 77	754, 917	-	-	0.26 (74.0%), 0.001 (26.0%)	-

^a El pico más intenso en negrita. ^b Las amplitudes relativas (%) se dan entre paréntesis para los decaimientos biexponenciales. ^c Rendimiento cuántico absoluto.

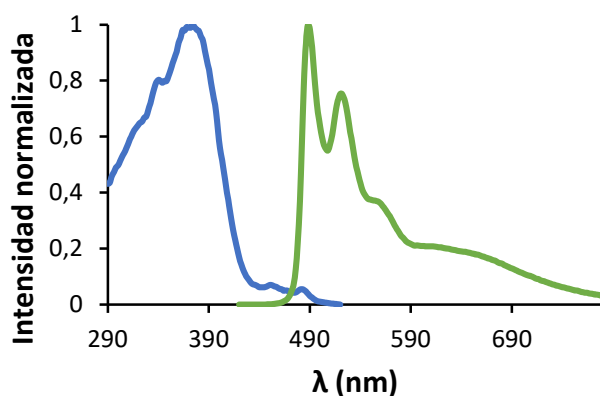


Figura AII.50. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **19** en film de PMMA dopado al 2% en peso a 298 K.

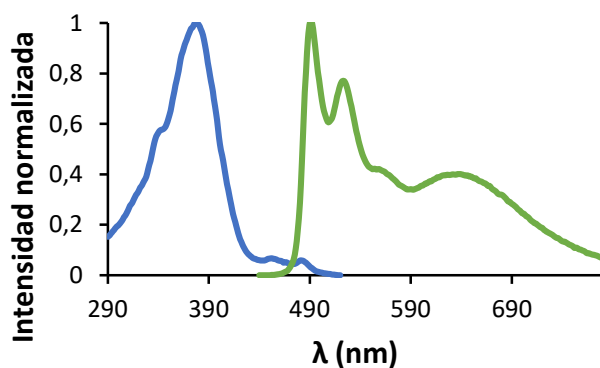


Figura AII.51. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **19** en film de PMMA dopado al 5% en peso a 298 K.

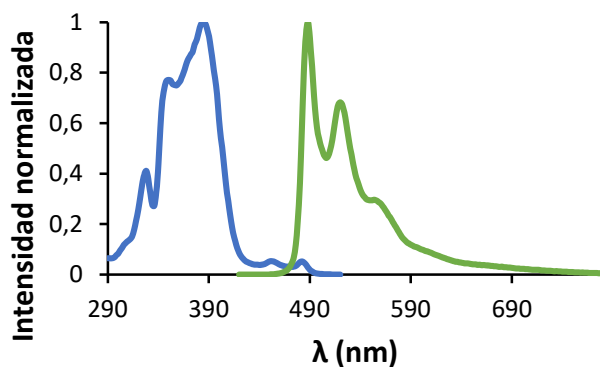


Figura AII.52. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **19** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-3} M a 298 K.

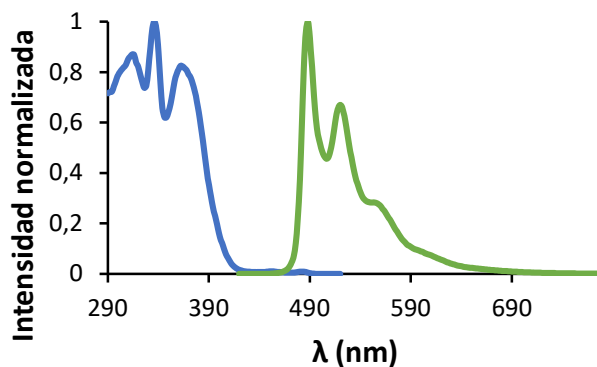


Figura AII.53. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **19** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-4} M a 298 K.

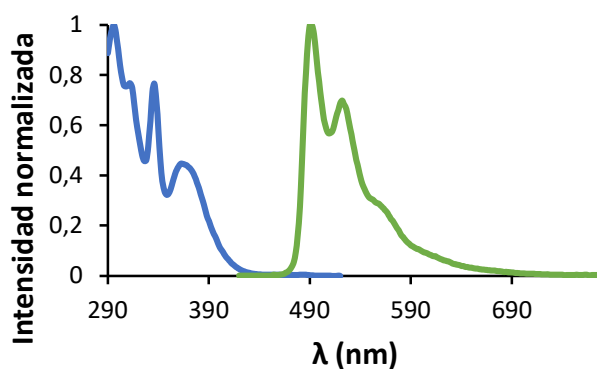


Figura AII.54. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **19** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-4} M a 298 K.

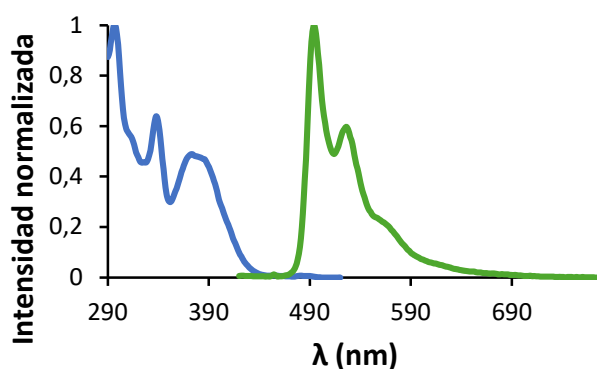


Figura AII.55. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **19** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-6} M a 298 K.

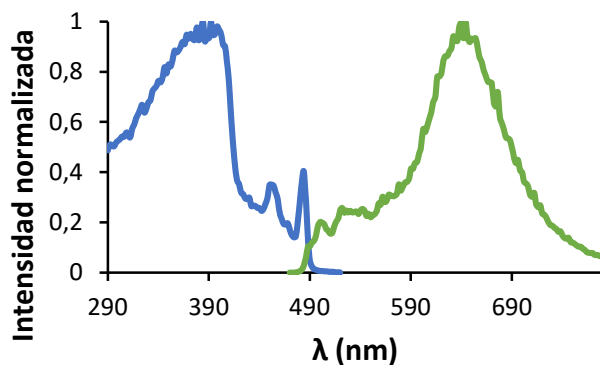


Figura AII.56. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **19** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-3} M a 77 K.

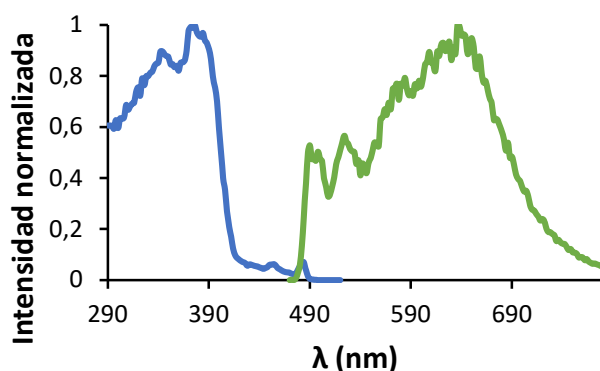


Figura AII.57. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **19** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-4} M a 77 K.

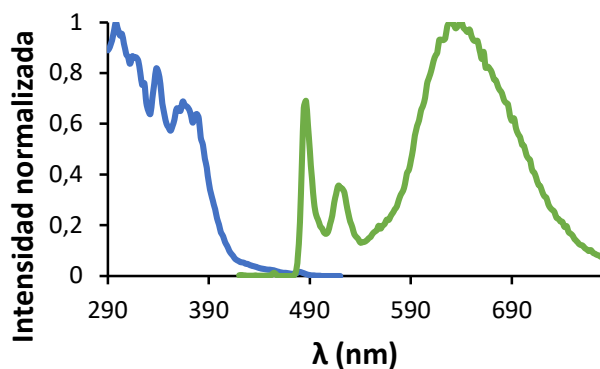


Figura AII.58. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **19** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-5} M a 77 K.

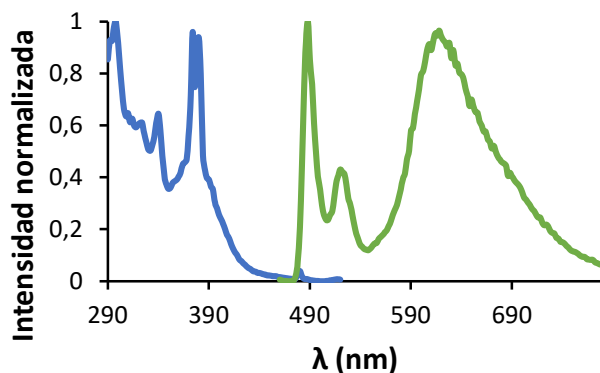


Figura AII.59. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **19** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-6} M a 77 K.

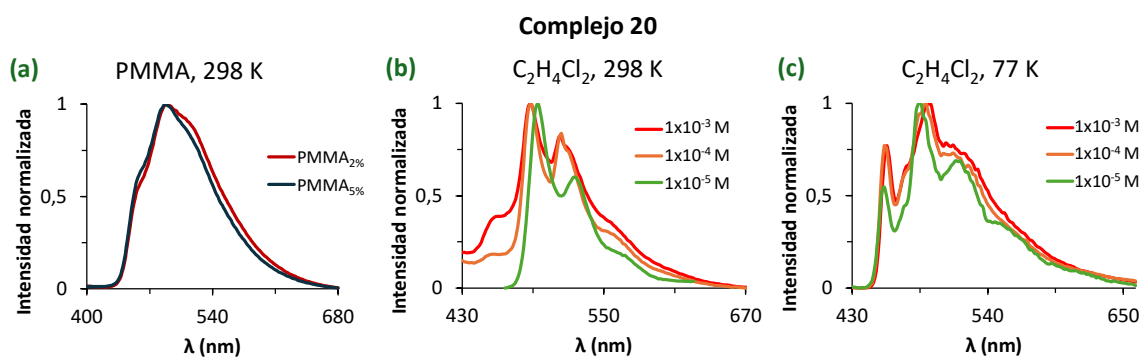


Figura AII.60. Espectros de emisión del complejo **20** en (a) films de PMMA a 298 K, (b) disoluciones de 1,2-dicloroetano a 298 K y (c) matrices congeladas de 1,2-dicloroetano a 77 K.

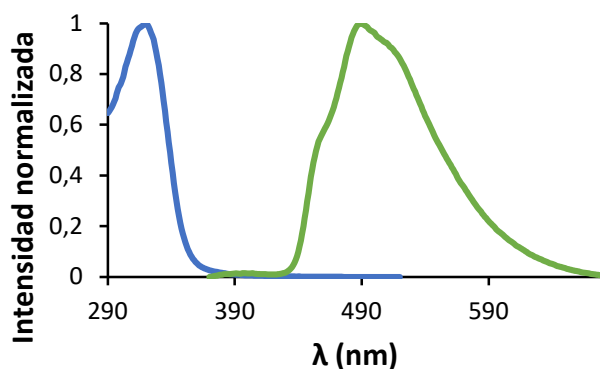


Figura AII.61. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **20** en film de PMMA dopado al 2% en peso a 298 K.

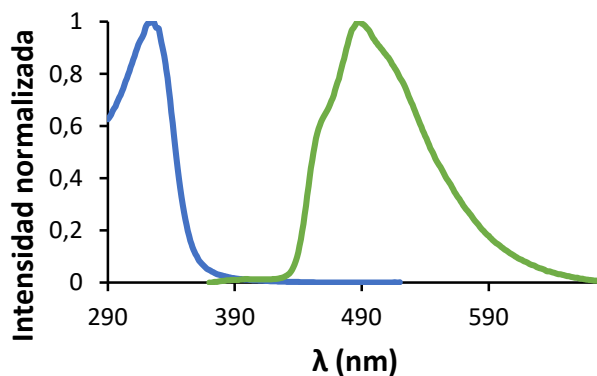


Figura AII.62. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **20** en film de PMMA dopado al 5% en peso a 298 K.

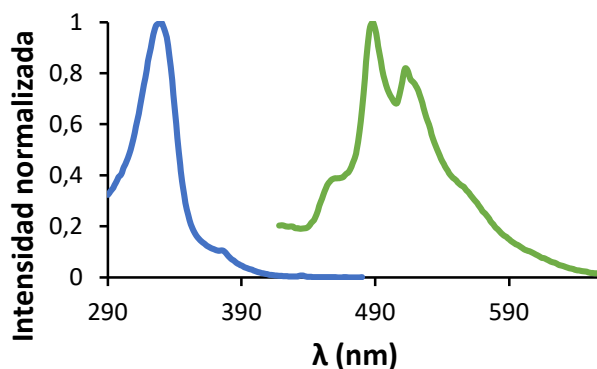


Figura AII.63. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 520$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **20** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-3} M a 298 K.

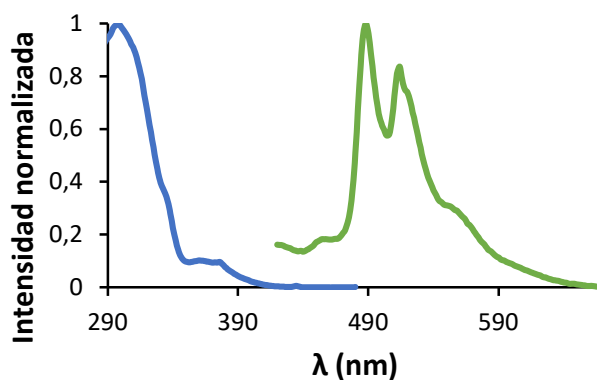


Figura AII.64. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 520$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **20** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-4} M a 298 K.

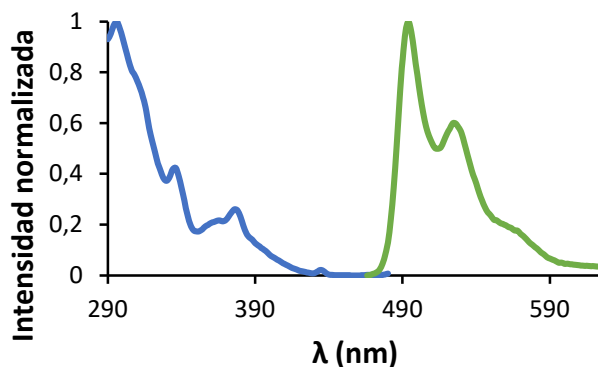


Figura AII.65. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 520$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **20** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-5} M a 298 K.

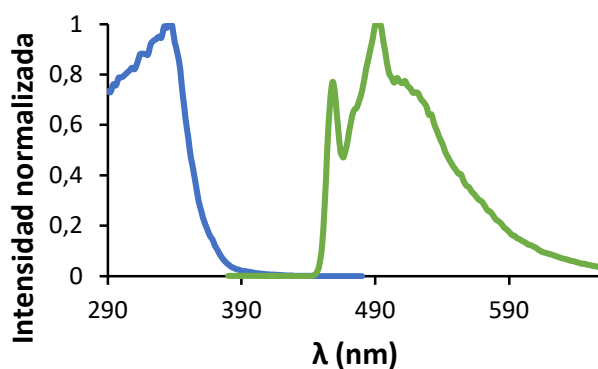


Figura AII.66. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 520$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **20** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-3} M a 77 K.

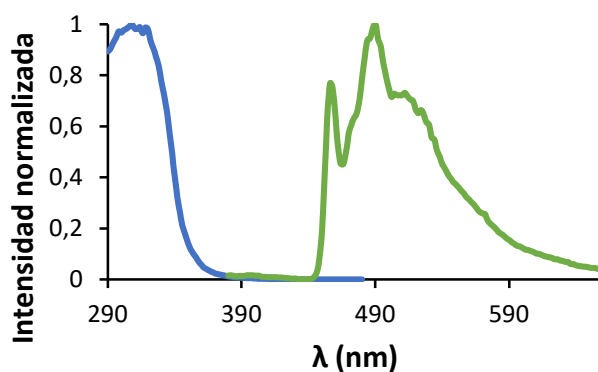


Figura AII.67. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 520$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **20** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-4} M a 77 K.

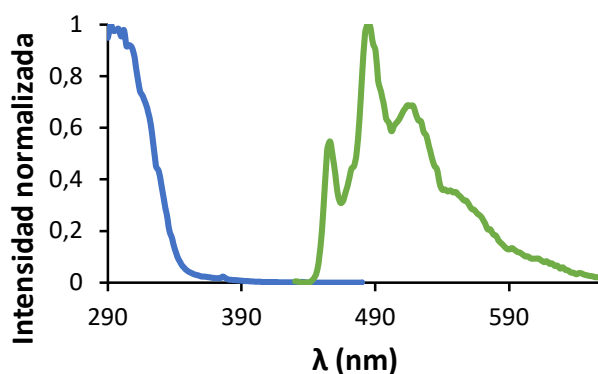


Figura AII.68. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 520$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 350$ nm) del complejo **20** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-5} M a 77 K.

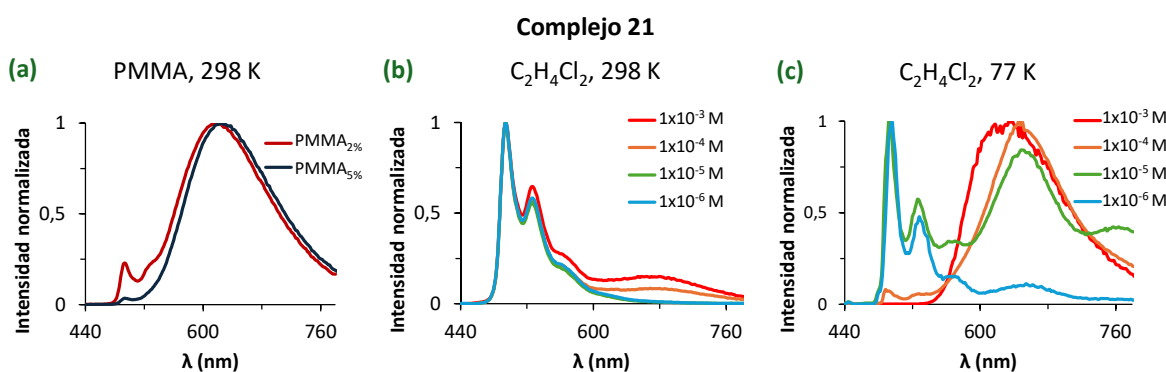


Figura AII.69. Espectros de emisión del complejo **21** en (a) films de PMMA a 298 K, (b) disoluciones de 1,2-dicloroetano a 298 K y (c) matrices congeladas de 1,2-dicloroetano a 77 K.

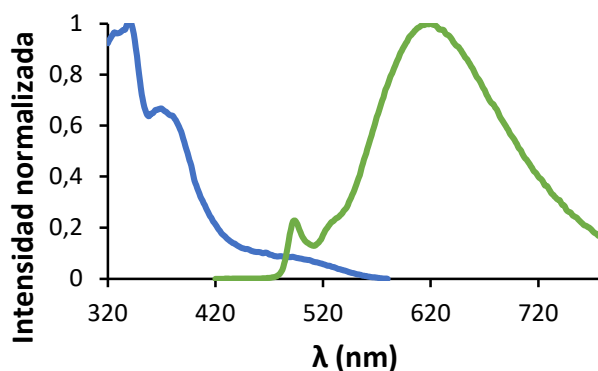


Figura AII.70. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 600$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **21** en film de PMMA dopado al 2% en peso a 298 K.

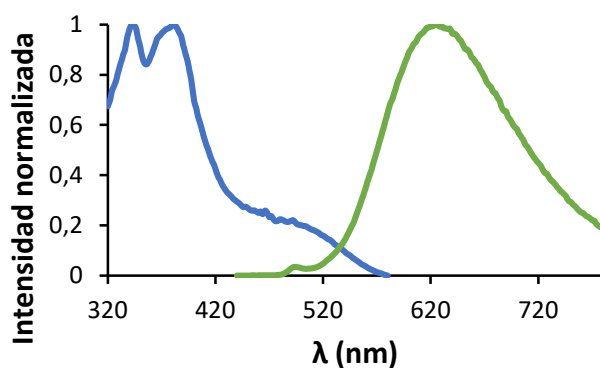


Figura AII.71. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 600$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **21** en film de PMMA dopado al 5% en peso a 298 K.

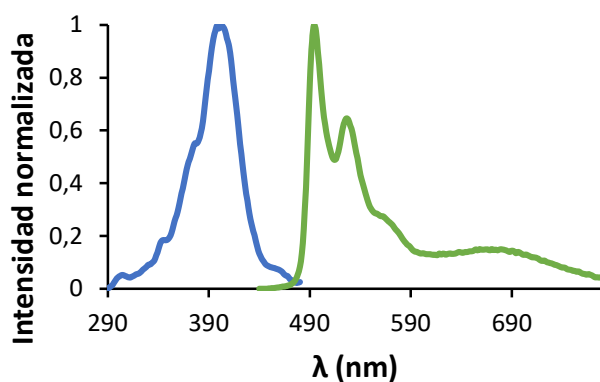


Figura AII.72. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **21** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-3} M a 298 K.

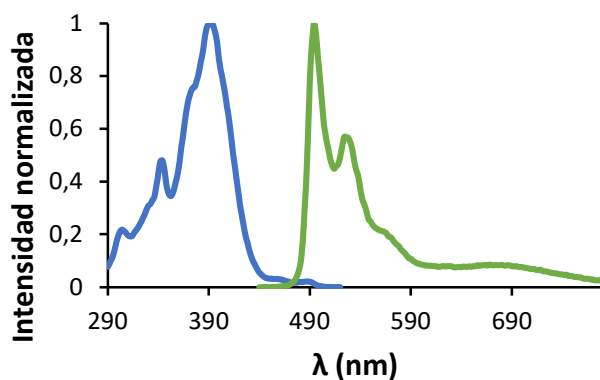


Figura AII.73. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **21** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-4} M a 298 K.

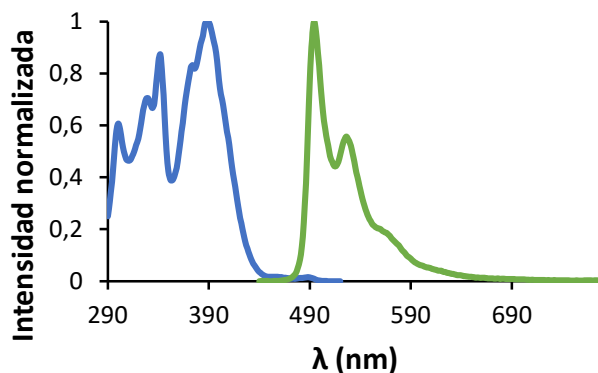


Figura AII.74. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **21** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-5} M a 298 K.

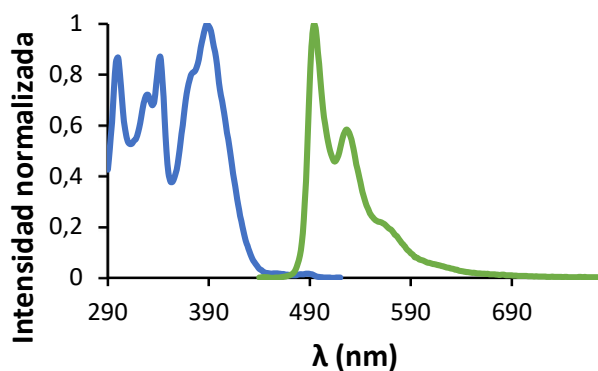


Figura AII.75. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **21** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-6} M a 298 K.

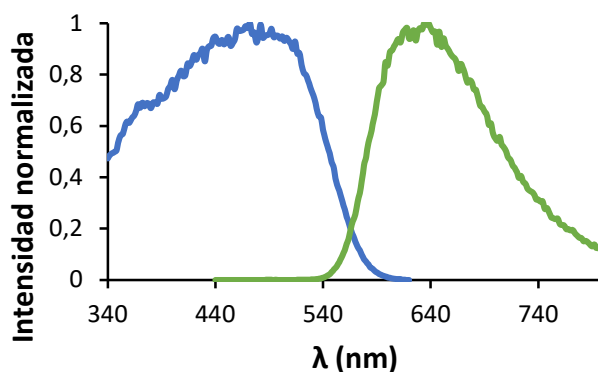


Figura AII.76. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 640$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **21** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-3} M a 77 K.

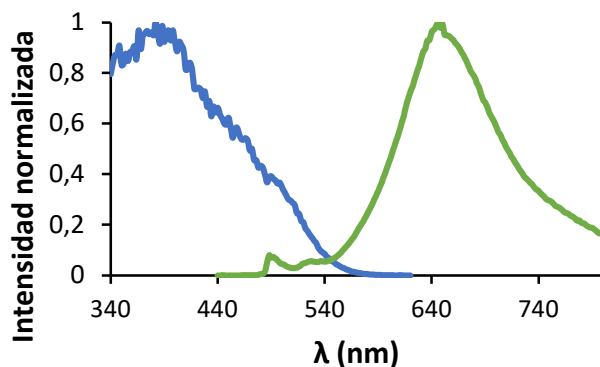


Figura AII.77. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 640$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **21** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-3} M a 77 K.

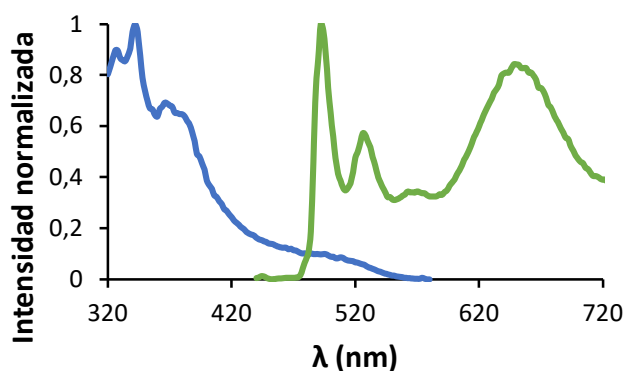


Figura AII.78. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 600$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **21** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-5} M a 77 K.

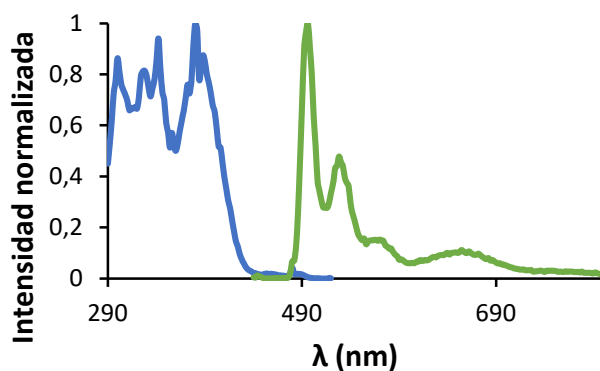


Figura AII.79. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 420$ nm) del complejo **21** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-6} M a 77 K.

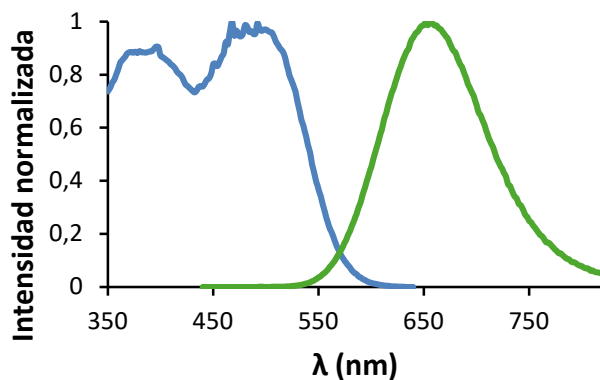


Figura AII.80. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 660$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **23** en film de PMMA dopado al 2% en peso a 298 K.

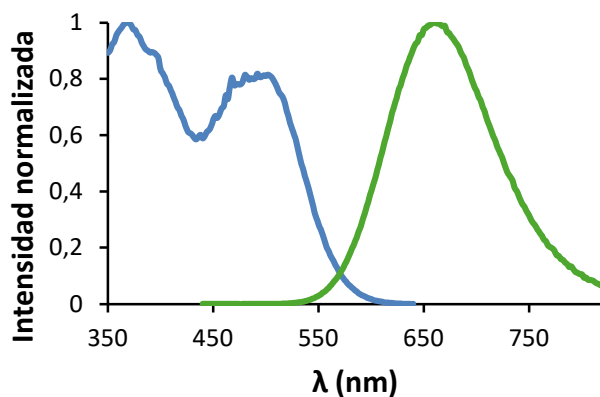


Figura AII.81. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 660$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **23** en film de PMMA dopado al 5% en peso a 298 K.

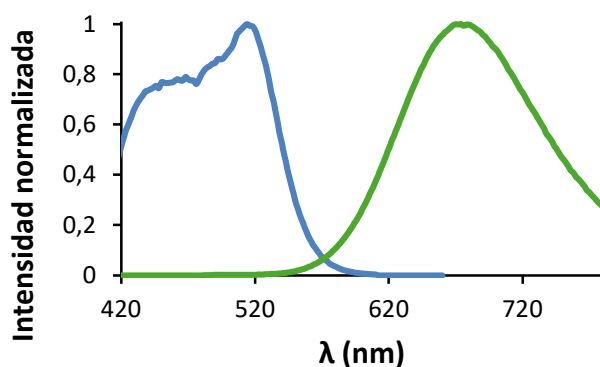


Figura AII.82. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 680$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **23** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-3} M a 298 K.

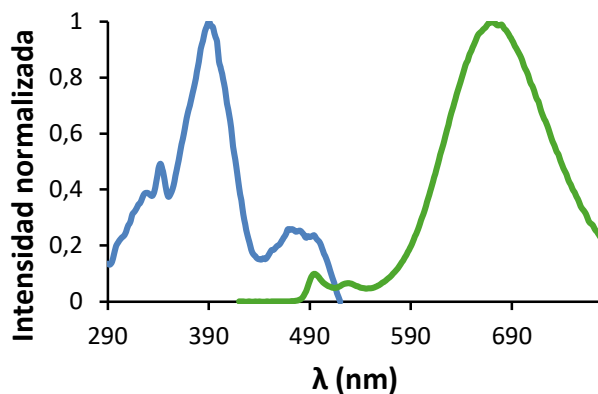


Figura AII.83. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **23** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-4} M a 298 K.

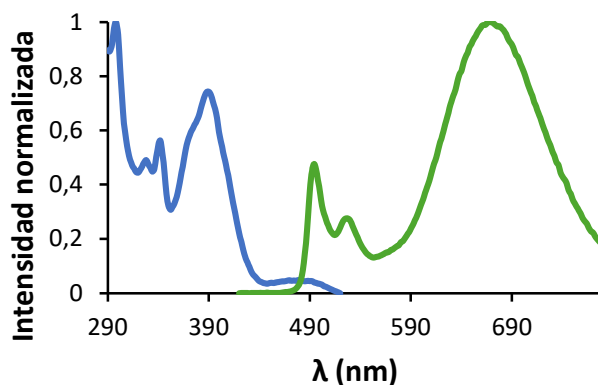


Figura AII.84. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **23** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-5} M a 298 K.

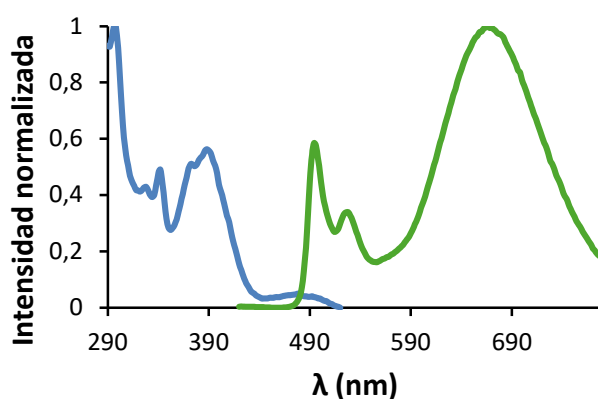


Figura AII.85. Espectros normalizados de excitación (línea azul; $\lambda_{em} = 560$ nm) y emisión (línea verde; $\lambda_{exc} = 400$ nm) del complejo **23** en disolución de 1,2-dicloroetano 1.0×10^{-6} M a 298 K.

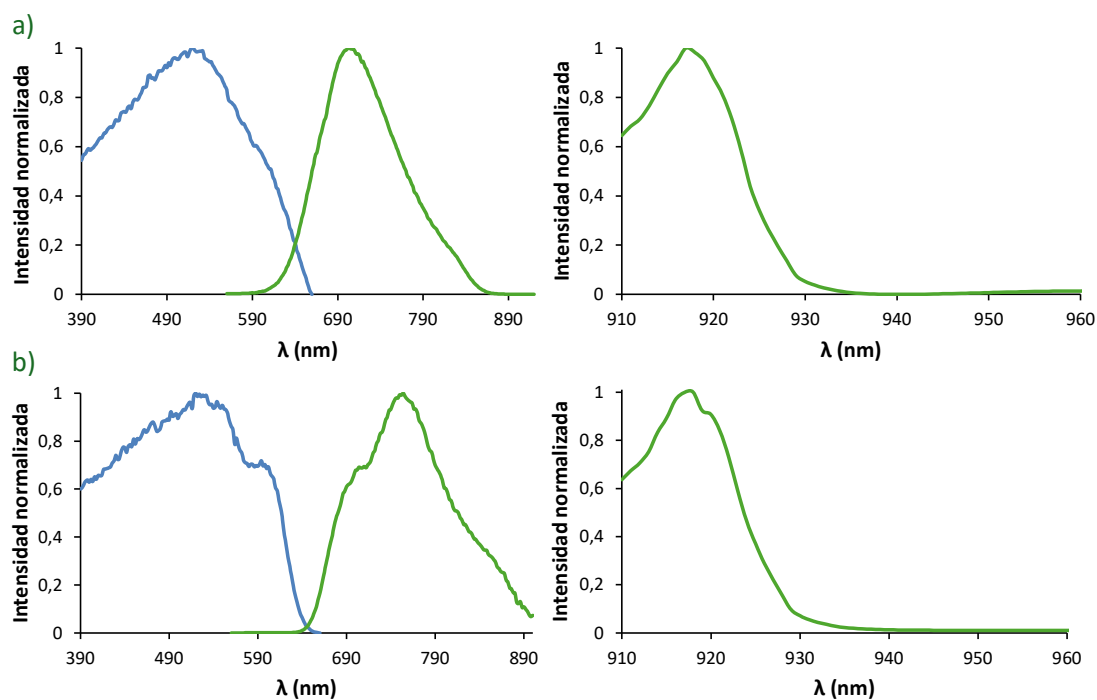


Figura AII.86. Espectros normalizados de excitación (líneas azules; $\lambda_{em} = 700$ nm) y emisión (líneas verdes; $\lambda_{exc} = 530$ nm) del sólido puro de **25** a (a) 298 K y (b) 77 K.

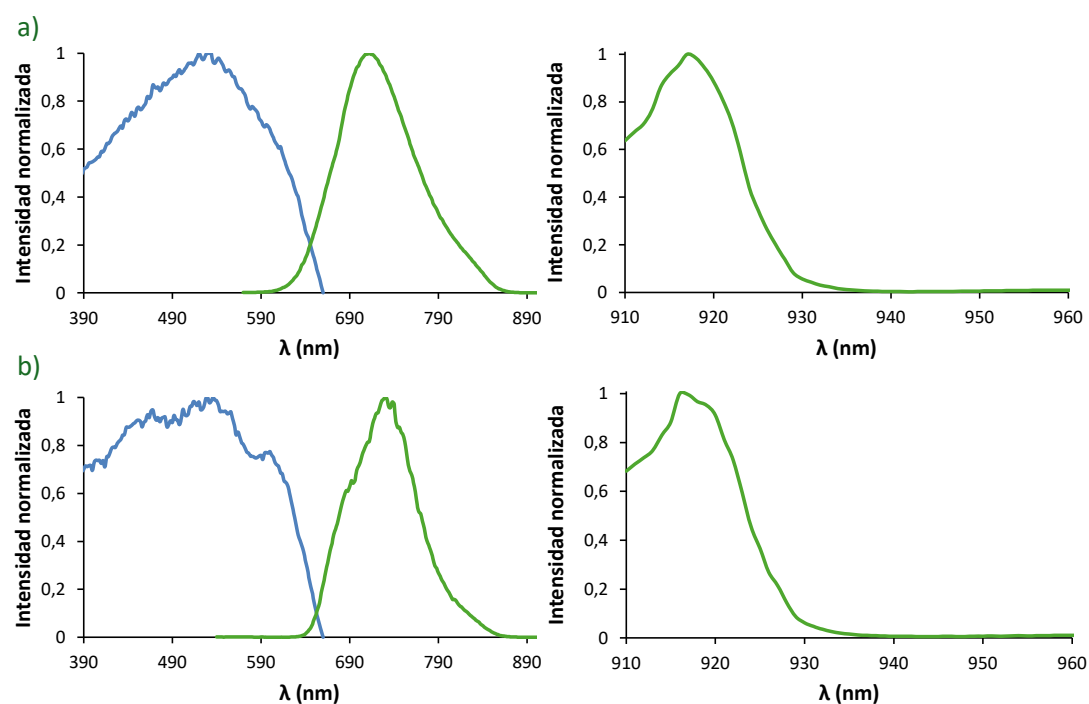


Figura AII.87. Espectros normalizados de excitación (líneas azules; $\lambda_{em} = 700$ nm) y emisión (líneas verdes; $\lambda_{exc} = 530$ nm) de una dispersión al 5% en peso en SiO_2 del sólido de **25** a (a) 298 K y (b) 77 K.

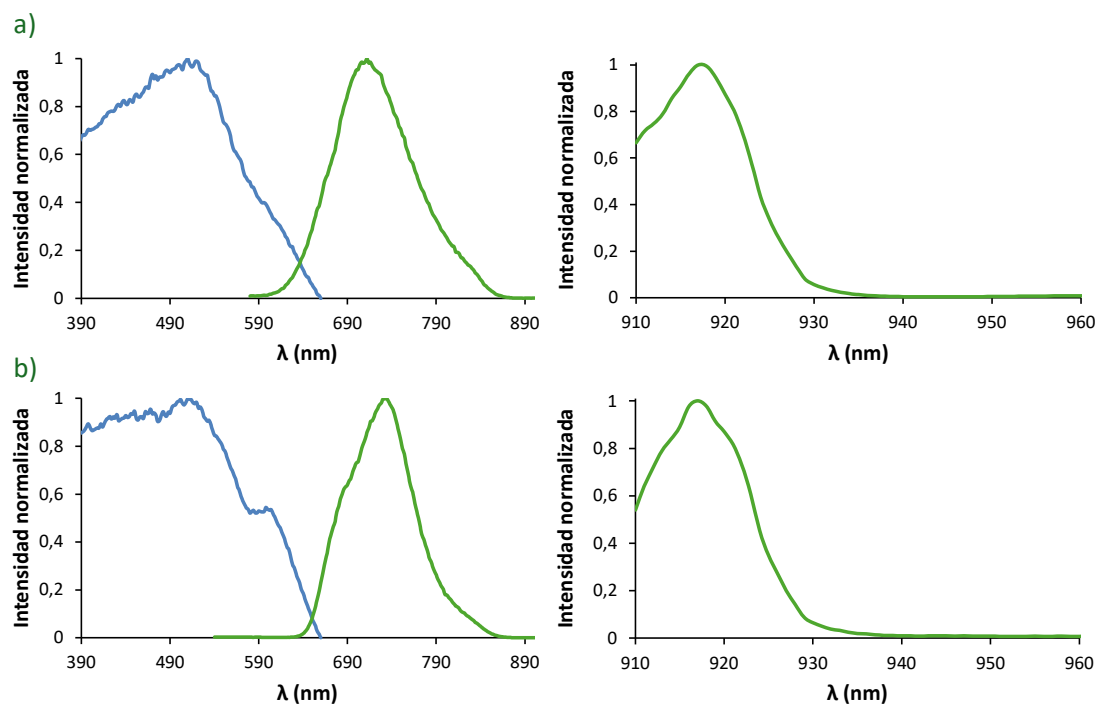


Figura AII.88. Espectros normalizados de excitación (líneas azules; $\lambda_{em} = 700$ nm) y emisión (líneas verdes; $\lambda_{exc} = 530$ nm) de una dispersión al 2% en peso en SiO_2 del sólido de **25** a (a) 298 K y (b) 77 K.

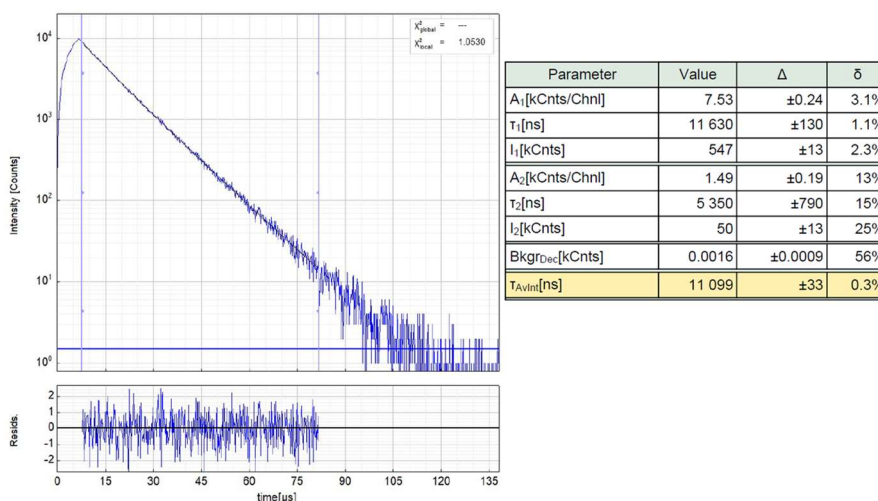


Figura AII.89. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **19** en film de PMMA (2% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 452$ nm, $\lambda_{em} = 486$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

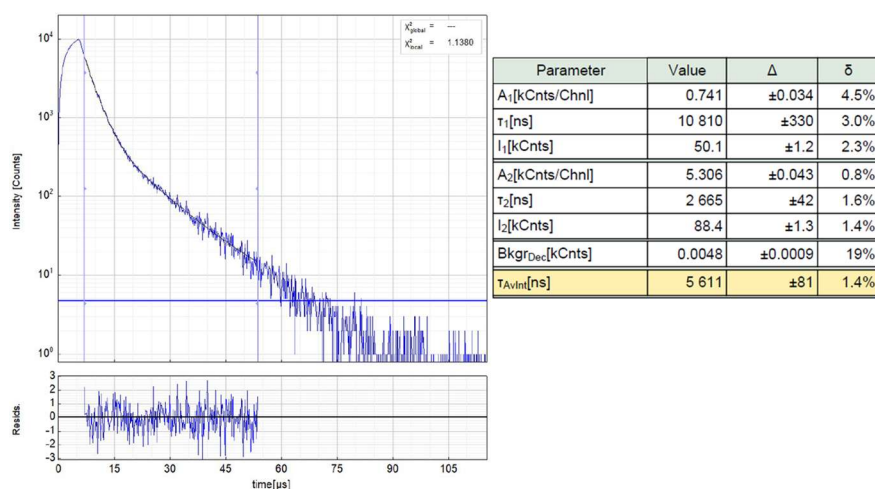


Figura AII.90. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **19** en film de PMMA (2% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 452$ nm, $\lambda_{em} = 622$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

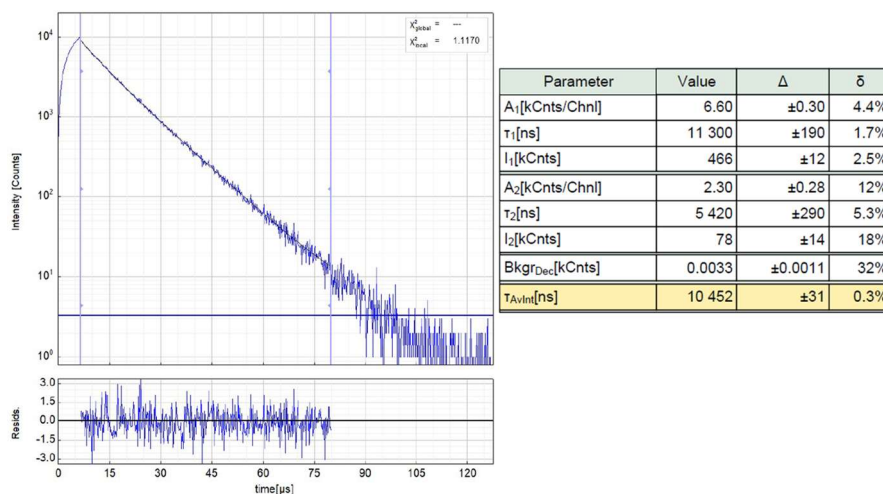


Figura AII.91. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **19** en film de PMMA (5% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 452$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

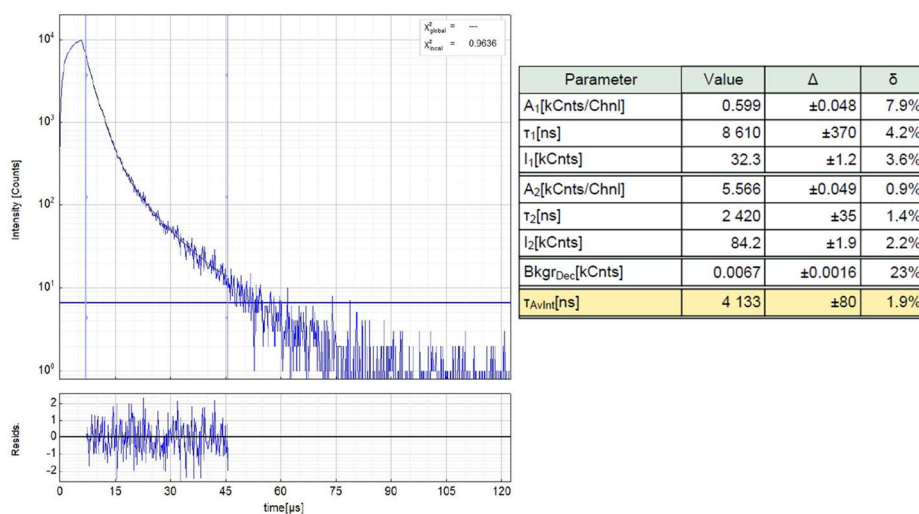


Figura AII.92. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **19** en film de PMMA (5% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 452$ nm, $\lambda_{em} = 626$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

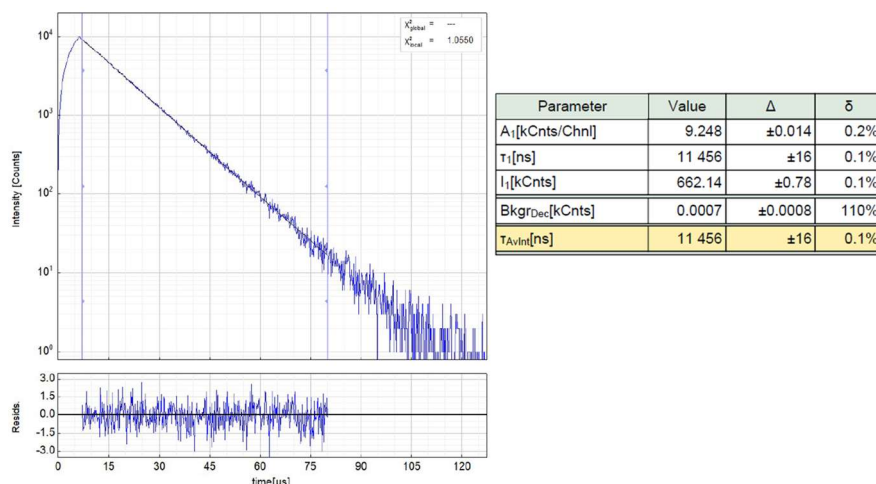


Figura AII.93. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **19** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 489$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

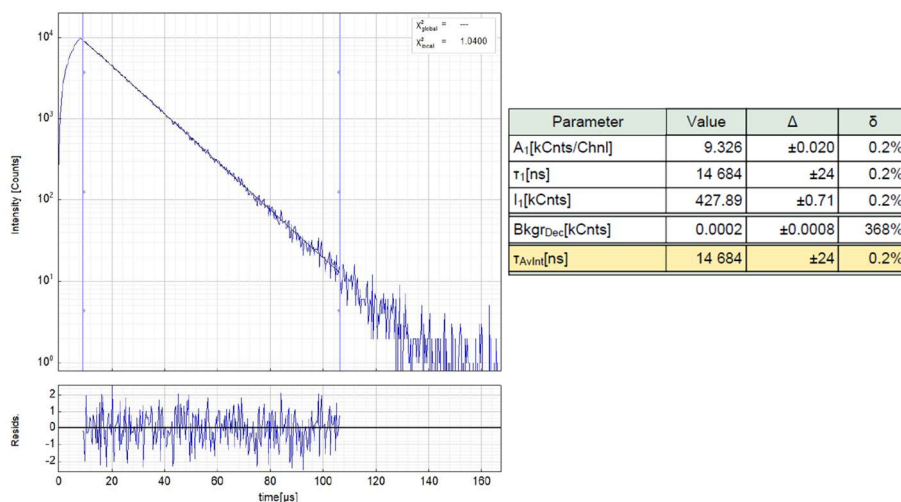


Figura AII.94. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **19** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 489$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

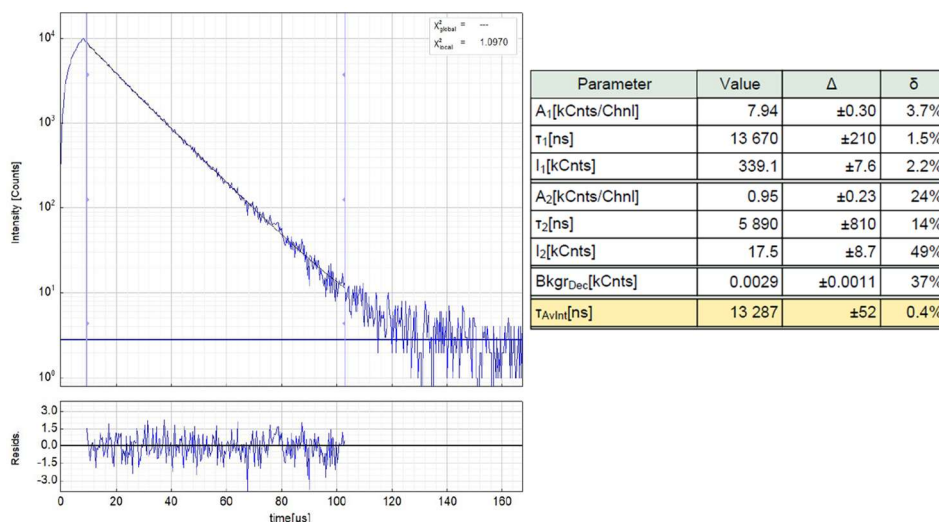


Figura AII.95. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **19** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 489$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

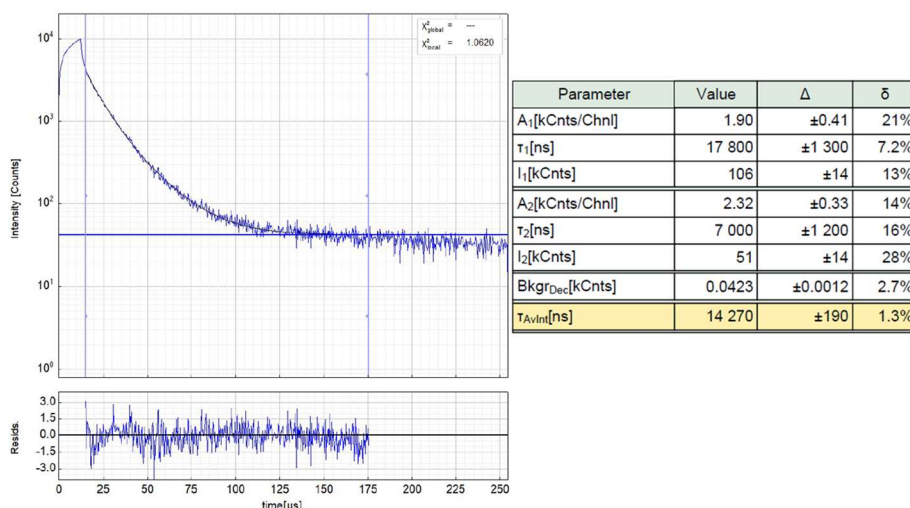


Figura AII.96. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **19** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 518$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

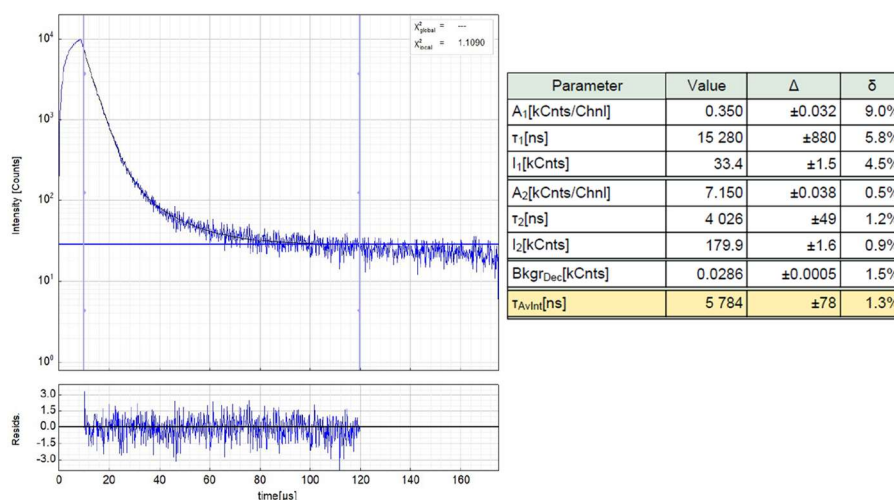


Figura AII.97. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **19** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 634$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

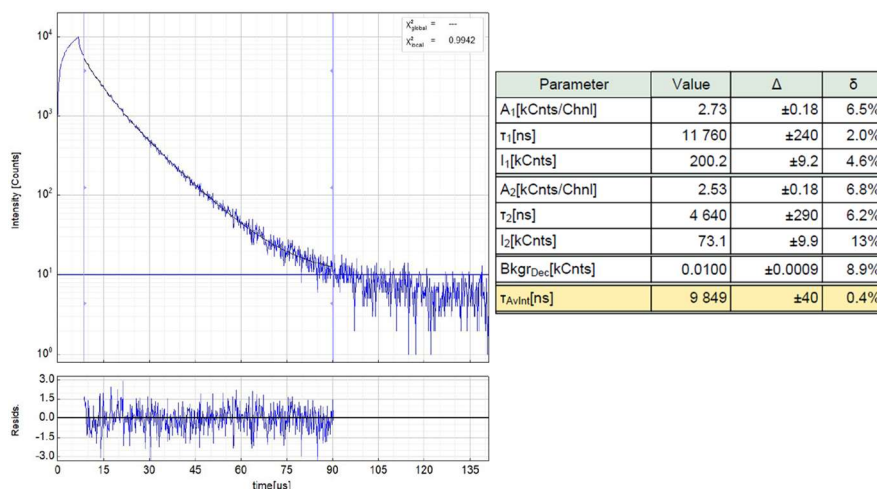


Figura AII.98. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **19** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 489$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

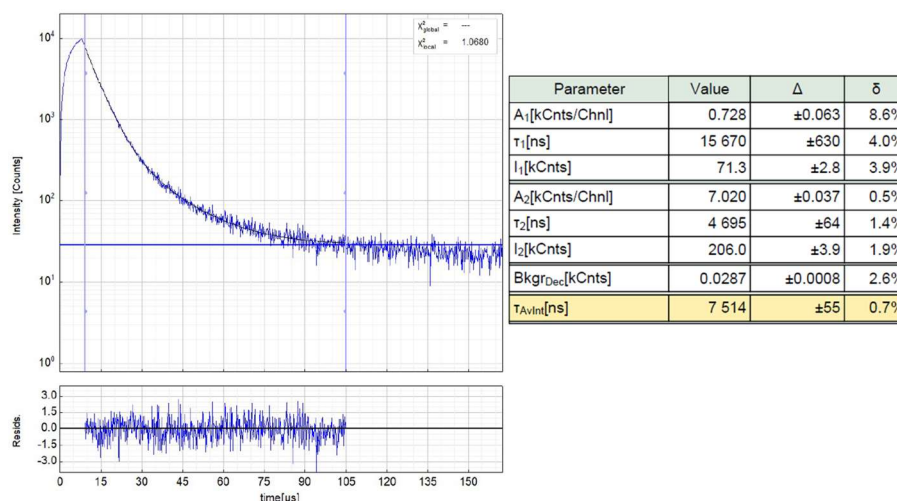


Figura AII.99. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **19** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 620$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

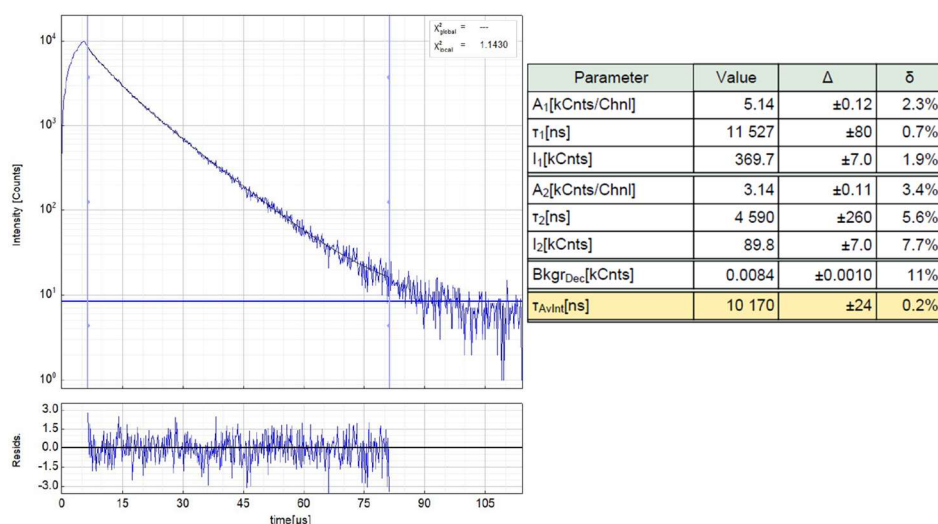


Figura AII.100. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **19** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 484$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

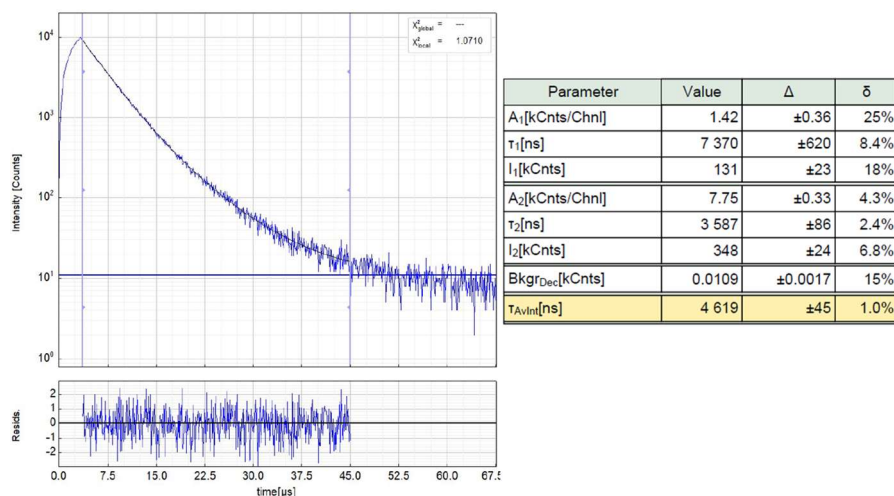


Figura AII.101. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **19** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 378$ nm, $\lambda_{em} = 633$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

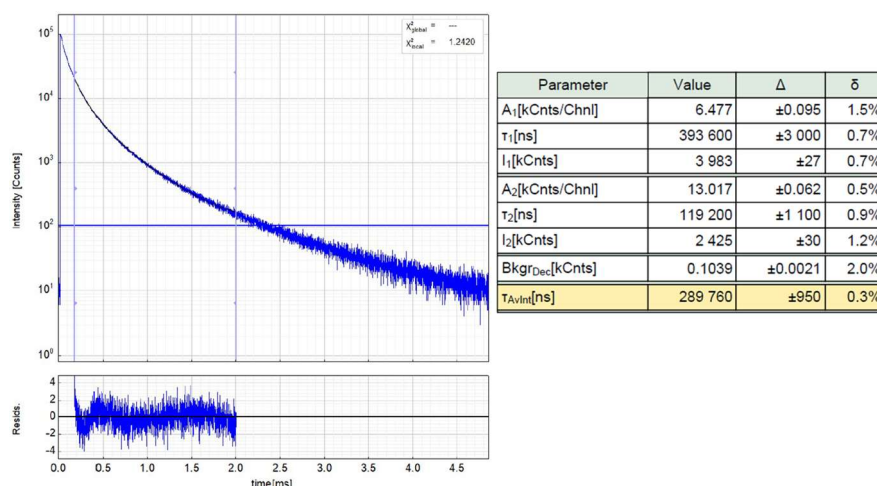


Figura AII.102. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **20** en film de PMMA (5% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 340$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

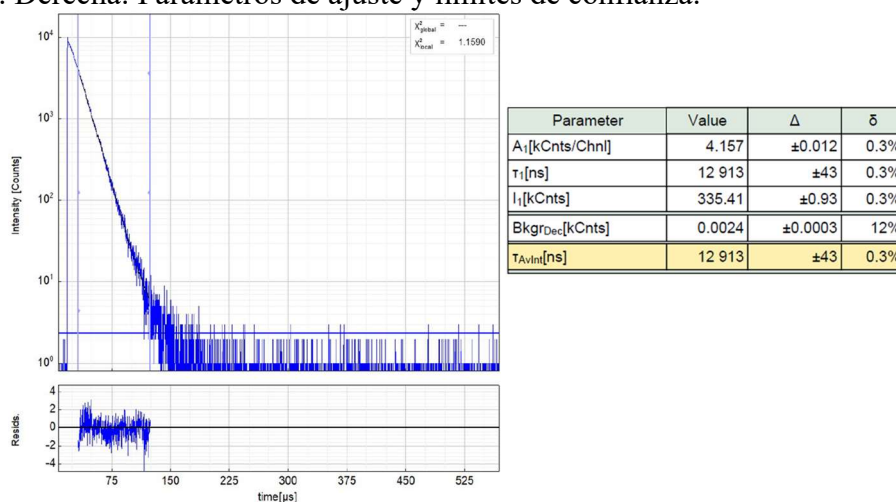


Figura AII.103. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **20** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 340$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

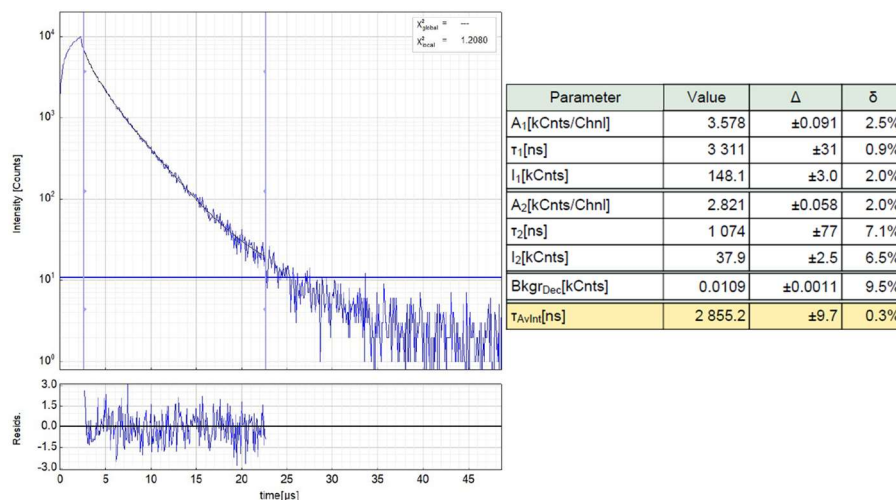


Figura AII.104. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **21** en film de PMMA (2% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 452$ nm, $\lambda_{em} = 494$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

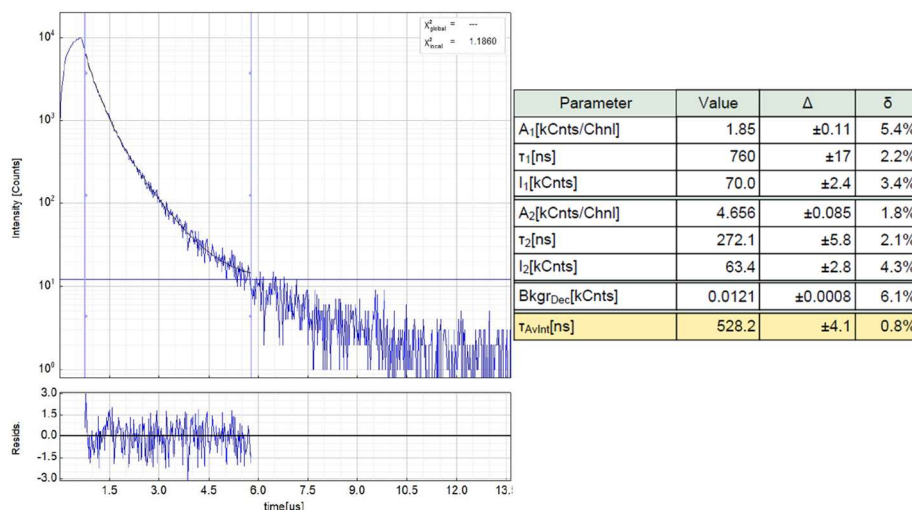


Figura AII.105. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **21** en film de PMMA (2% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 452$ nm, $\lambda_{em} = 601$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

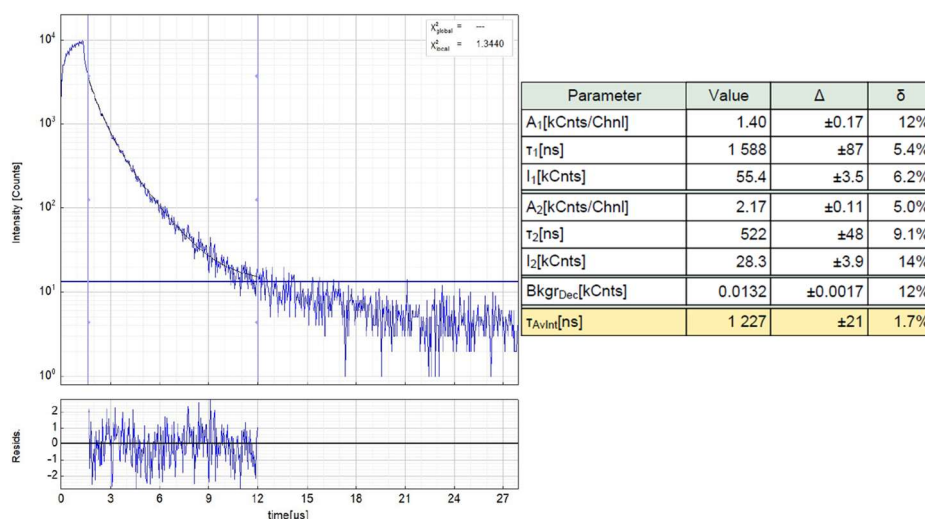


Figura AII.106. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **21** en film de PMMA (5% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 452$ nm, $\lambda_{em} = 494$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

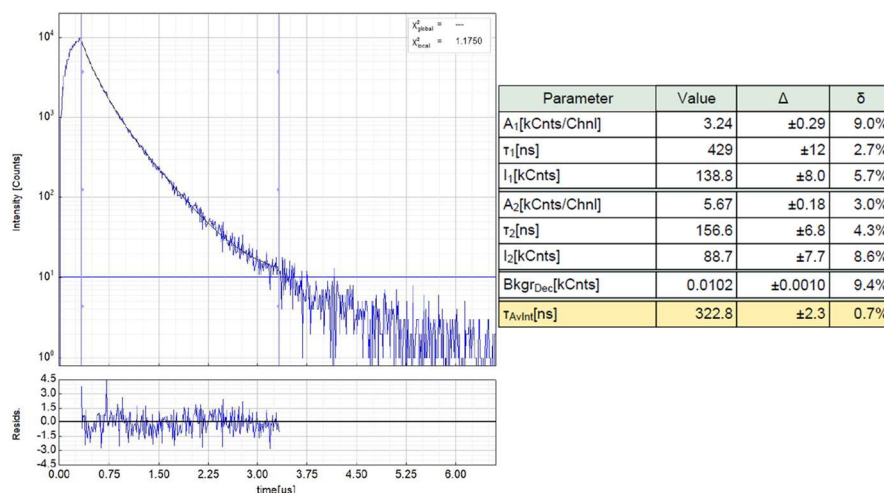


Figura AII.107. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **21** en film de PMMA (5% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 452$ nm, $\lambda_{em} = 607$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

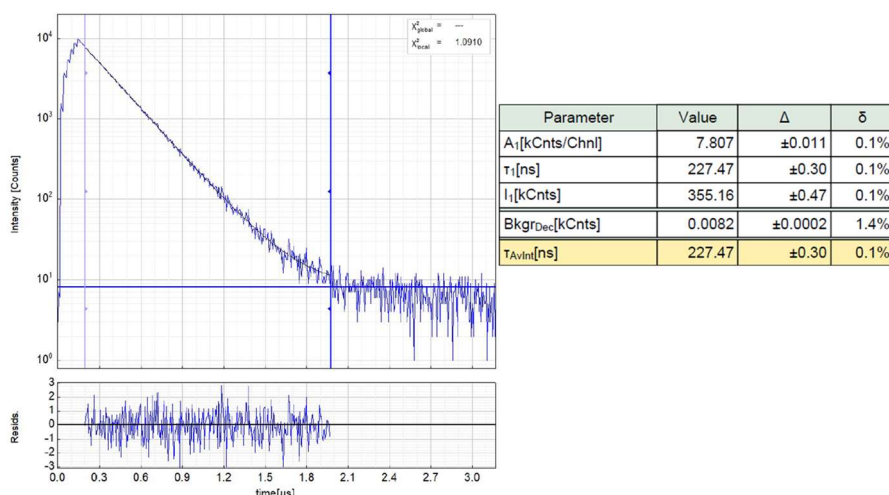


Figura AII.108. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **21** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 495$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

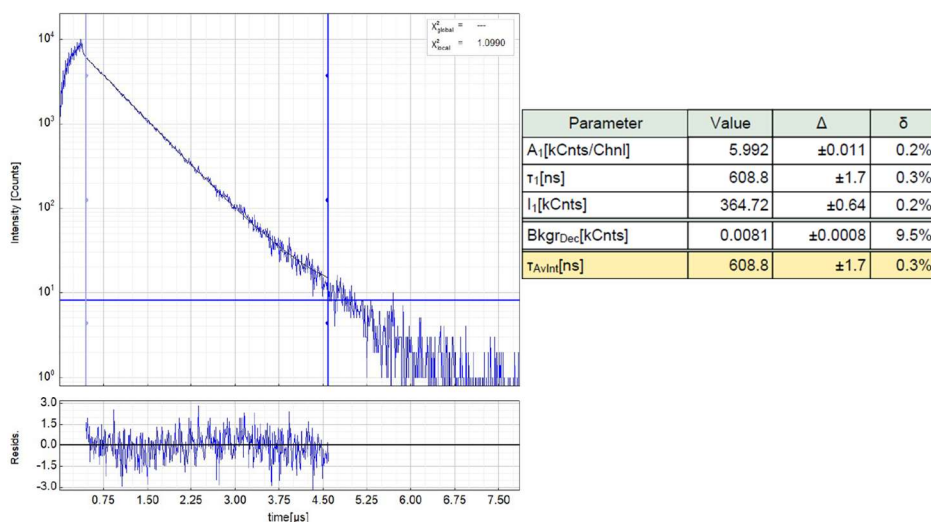


Figura AII.109. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **21** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 452$ nm, $\lambda_{em} = 641$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

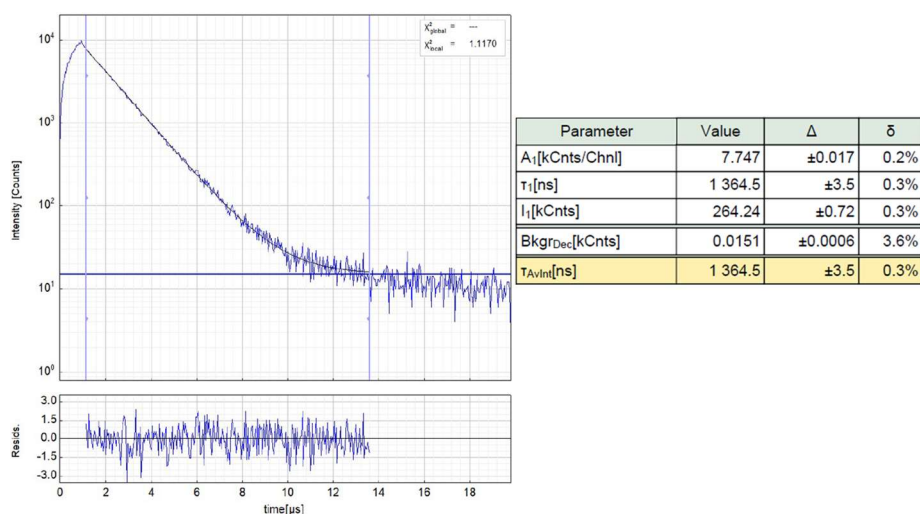


Figura AII.110. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **21** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 495$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

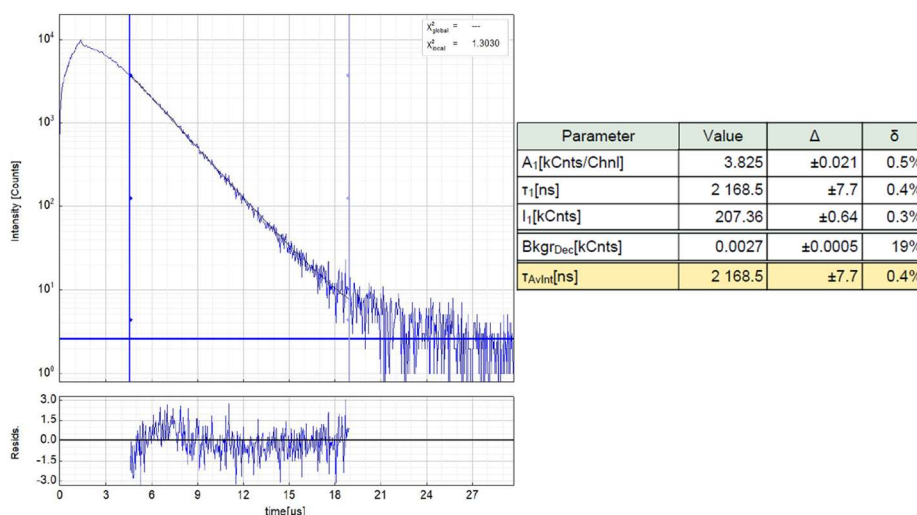


Figura AII.111. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **21** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 452$ nm, $\lambda_{em} = 660$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

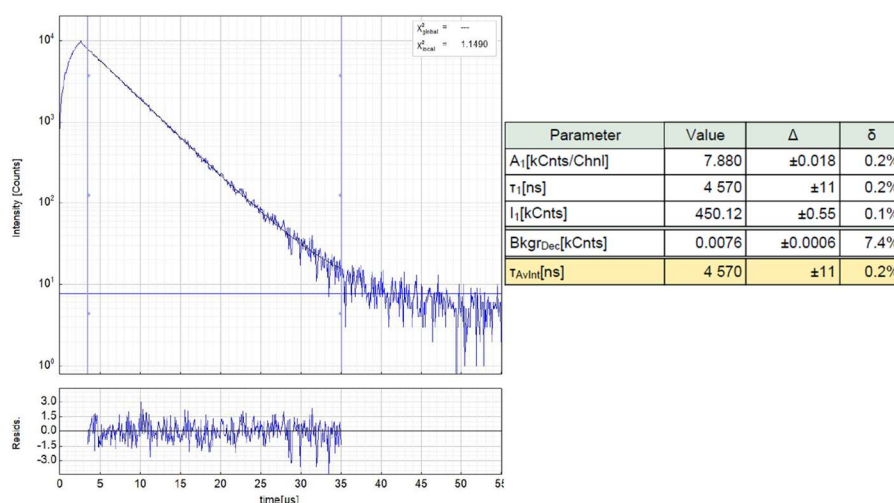


Figura AII.112. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **21** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 495$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

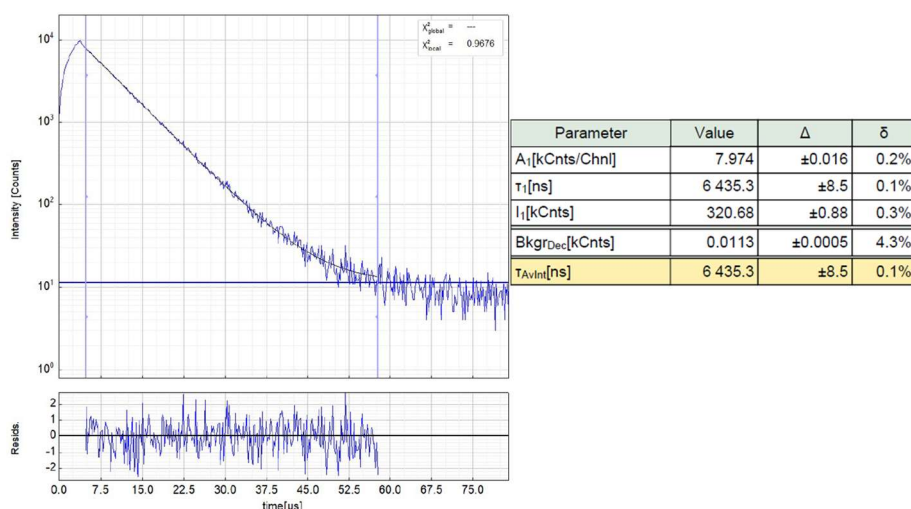


Figura AII.113. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **21** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-6}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 495$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

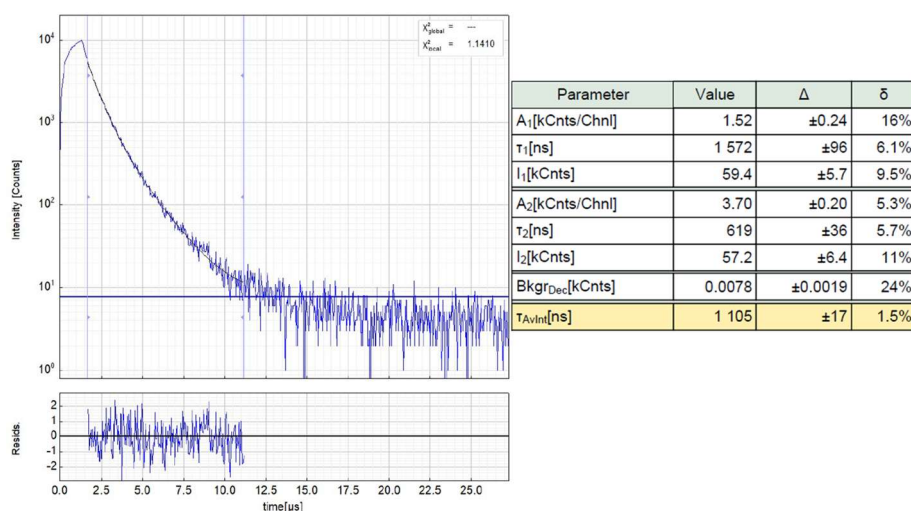


Figura AII.114. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **21** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 452$ nm, $\lambda_{em} = 620$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

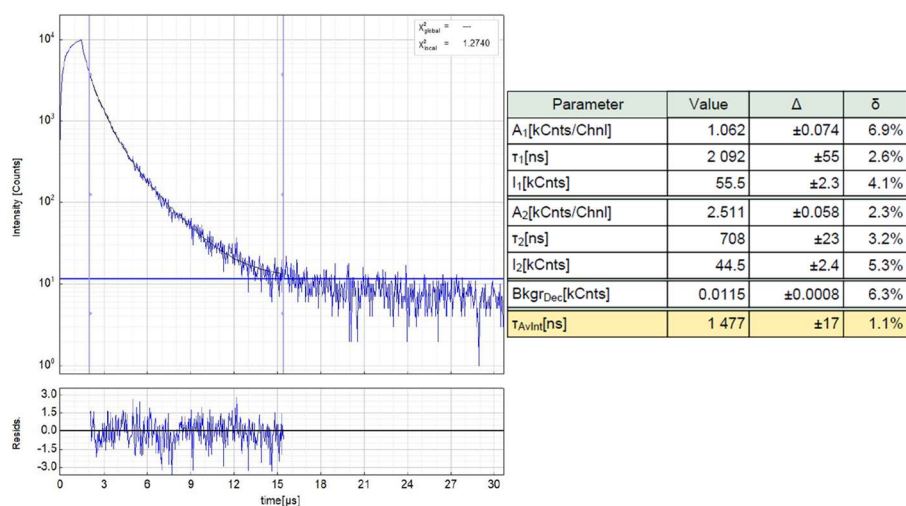


Figura AII.115. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **21** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 452$ nm, $\lambda_{em} = 620$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

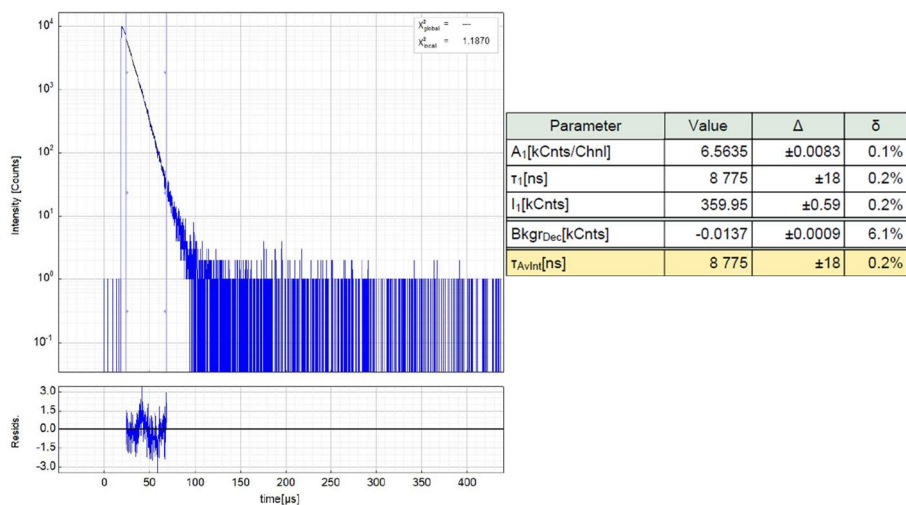


Figura AII.116. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **21** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 490$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

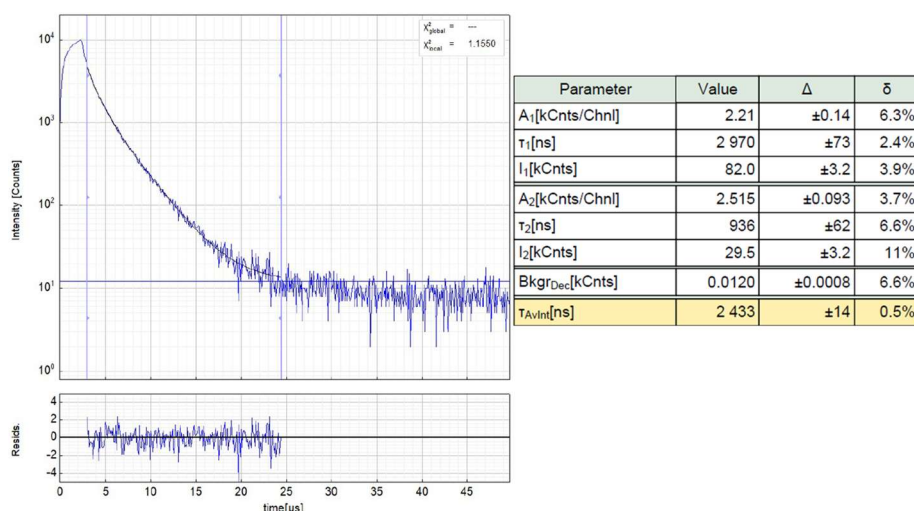


Figura AII.117. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **21** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 452$ nm, $\lambda_{em} = 620$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

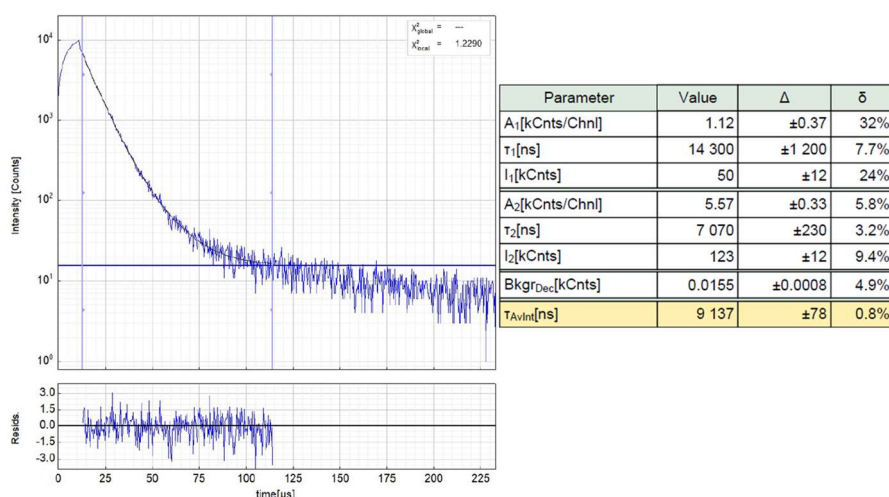


Figura AII.118. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **21** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-6}$ M a 77 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 495$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

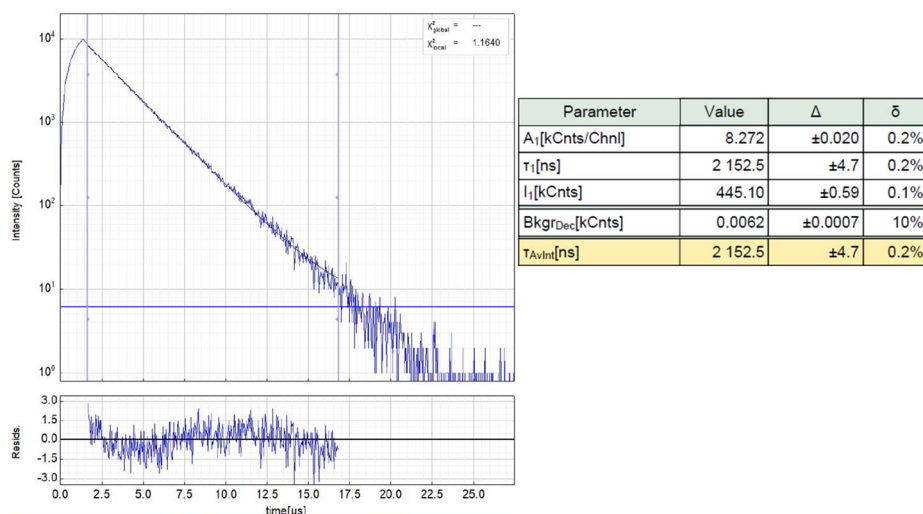


Figura AII.119. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **23** en film de PMMA (2% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 452$ nm, $\lambda_{em} = 642$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

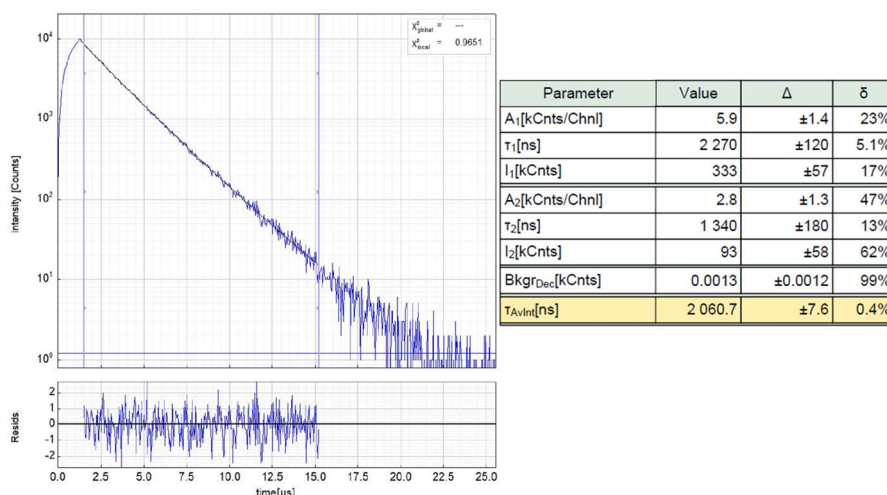


Figura AII.120. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **23** en film de PMMA (5% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 452$ nm, $\lambda_{em} = 637$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

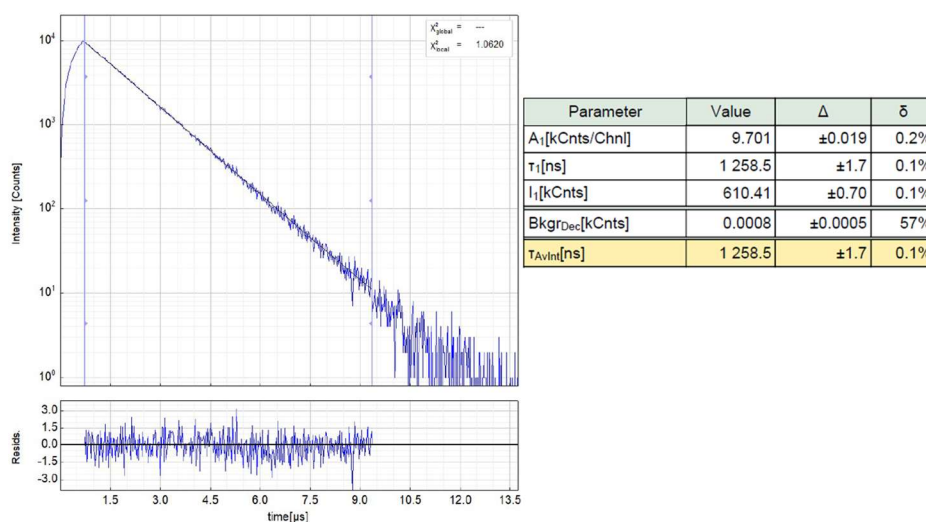


Figura AII.121. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **23** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-3}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 452$ nm, $\lambda_{em} = 652$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

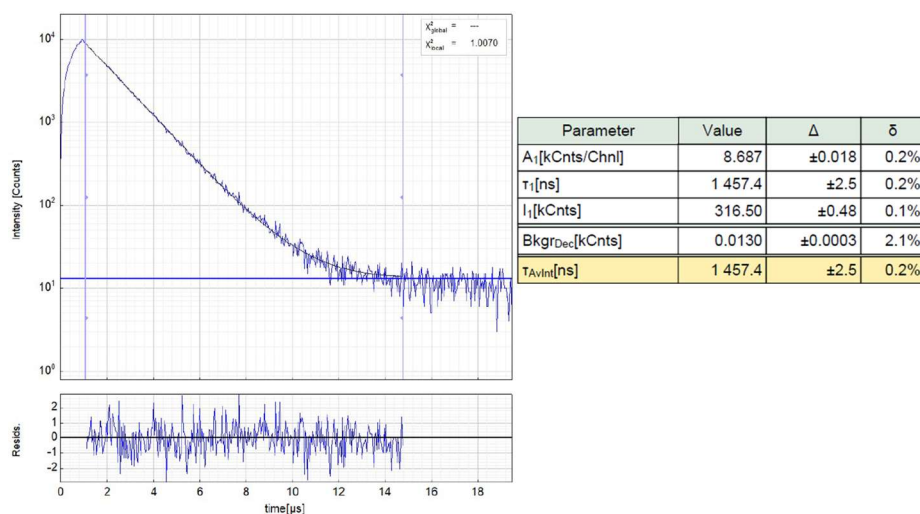


Figura AII.122. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **23** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 496$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

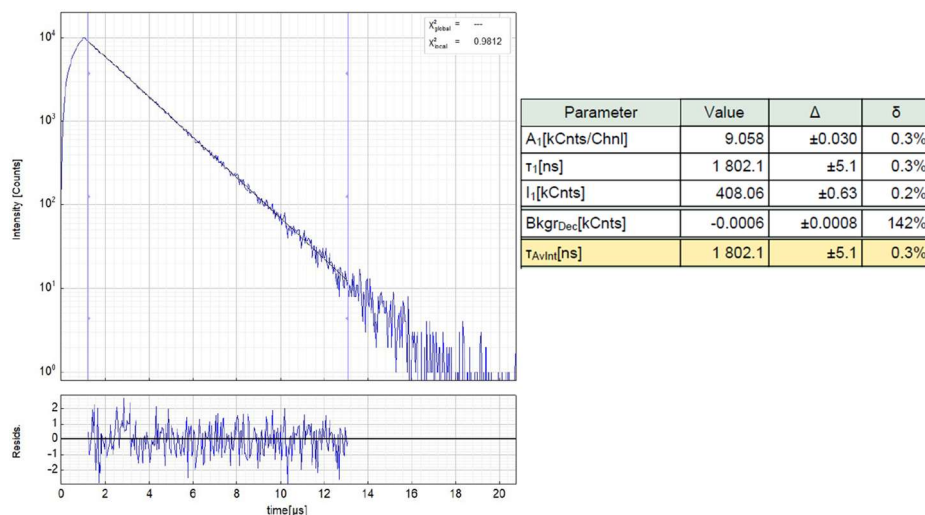


Figura AII.123. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **23** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-4}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 452$ nm, $\lambda_{em} = 652$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

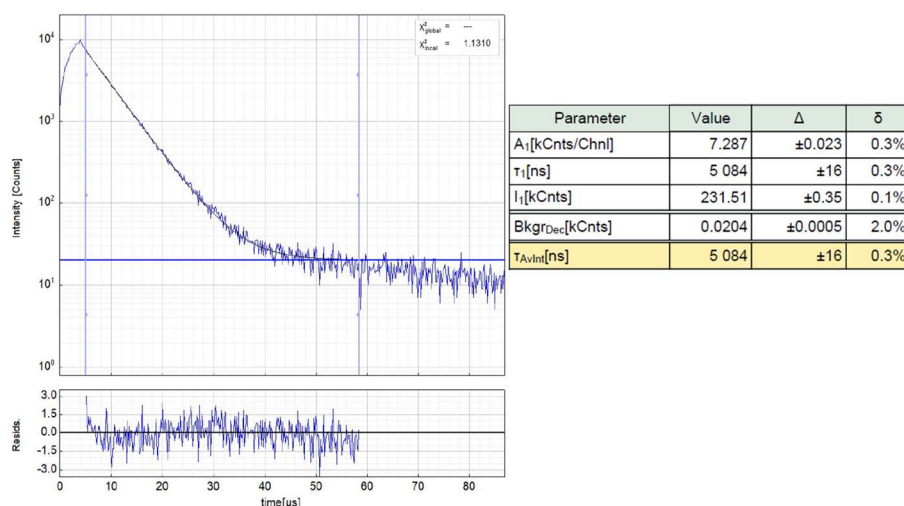


Figura AII.124. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **23** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 495$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

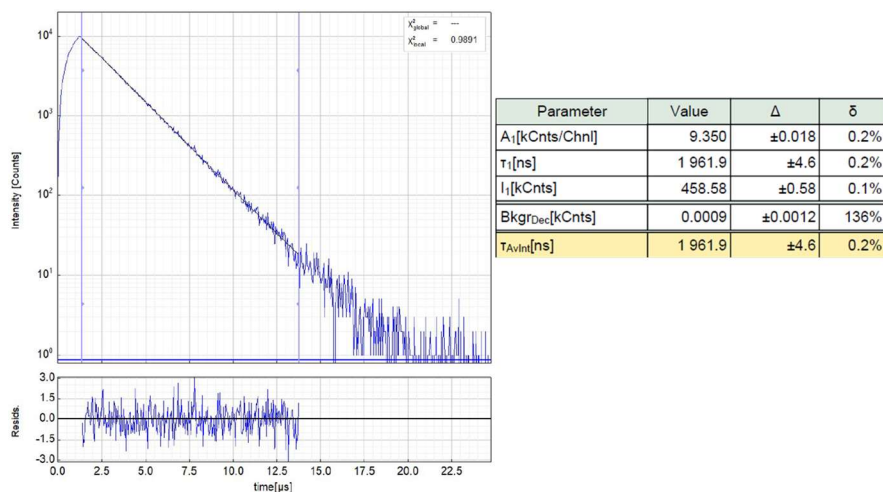


Figura AII.125. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **23** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-5}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 452$ nm, $\lambda_{em} = 657$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

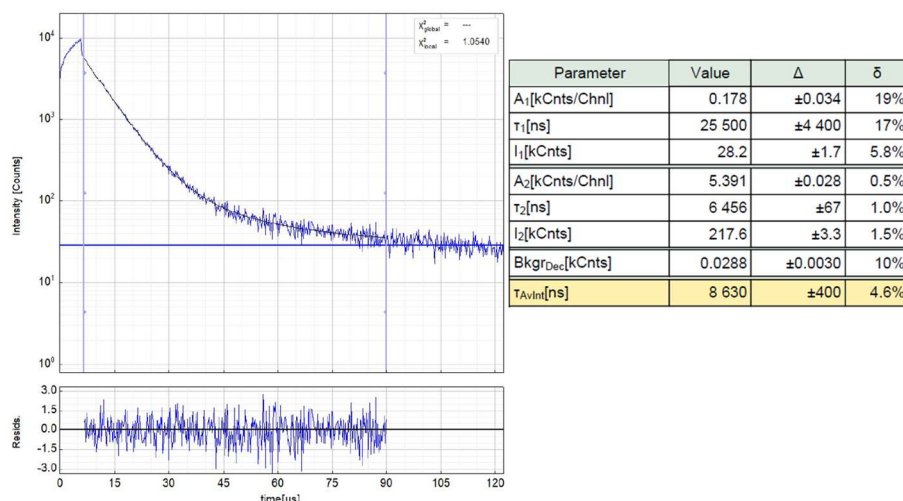


Figura AII.126. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **23** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-6}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 405$ nm, $\lambda_{em} = 495$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

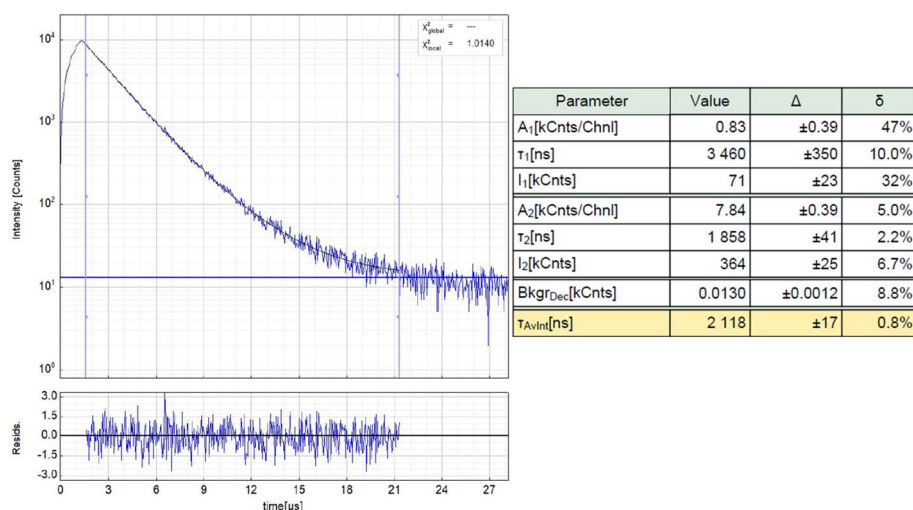


Figura AII.127. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **23** en disolución de 1,2-dicloroetano $1.0 \cdot 10^{-6}$ M a 298 K ($\lambda_{exc} = 452$ nm, $\lambda_{em} = 658$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

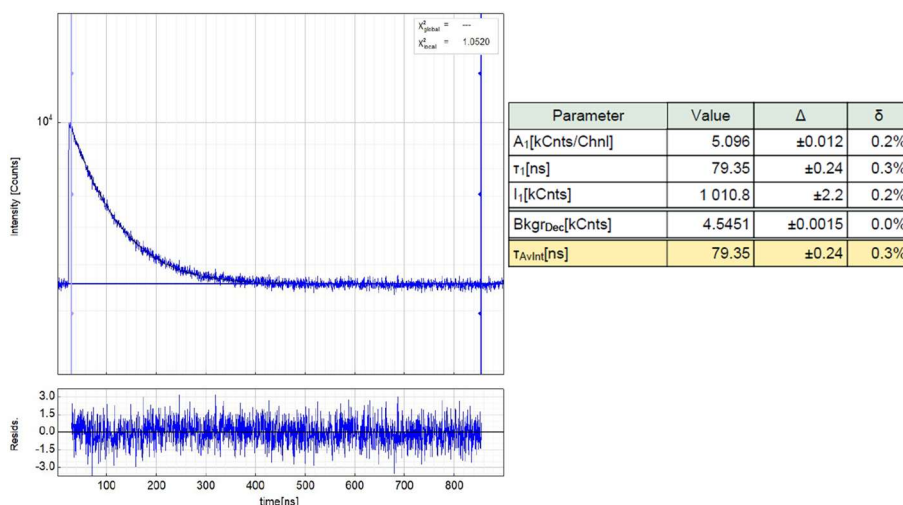


Figura AII.128. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **25** en gel de sílica (2% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 520$ nm, $\lambda_{em} = 918$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

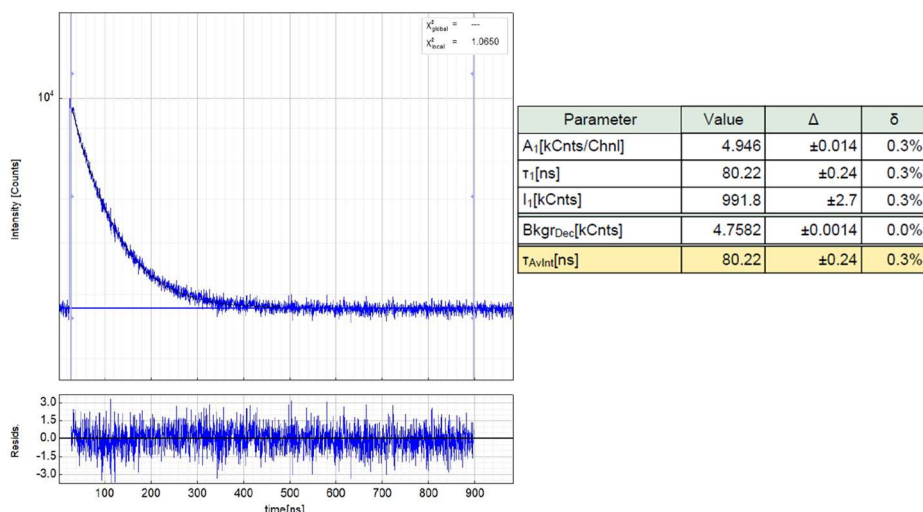


Figura AII.129. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **25** en gel de sílica (5% en peso) a 298 K ($\lambda_{exc} = 520$ nm, $\lambda_{em} = 918$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

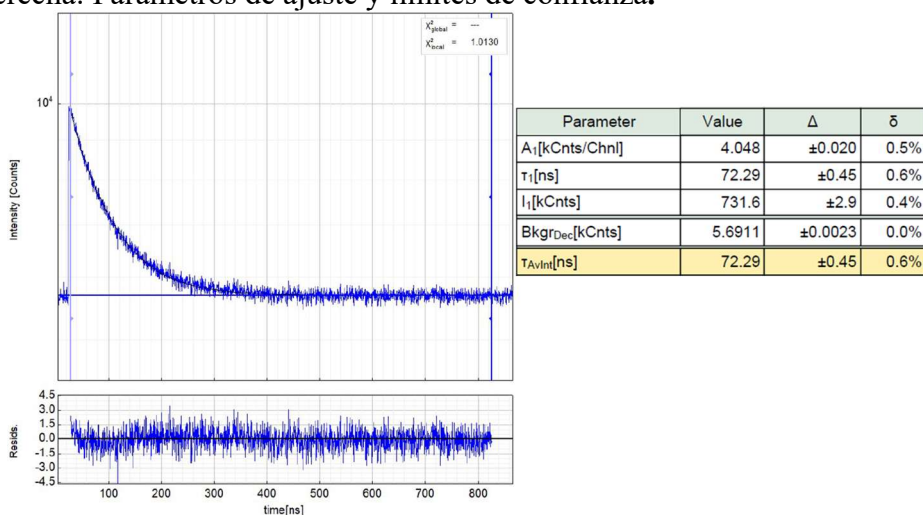


Figura AII.130. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia del sólido puro de **25** a 298 K ($\lambda_{exc} = 520$ nm, $\lambda_{em} = 918$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

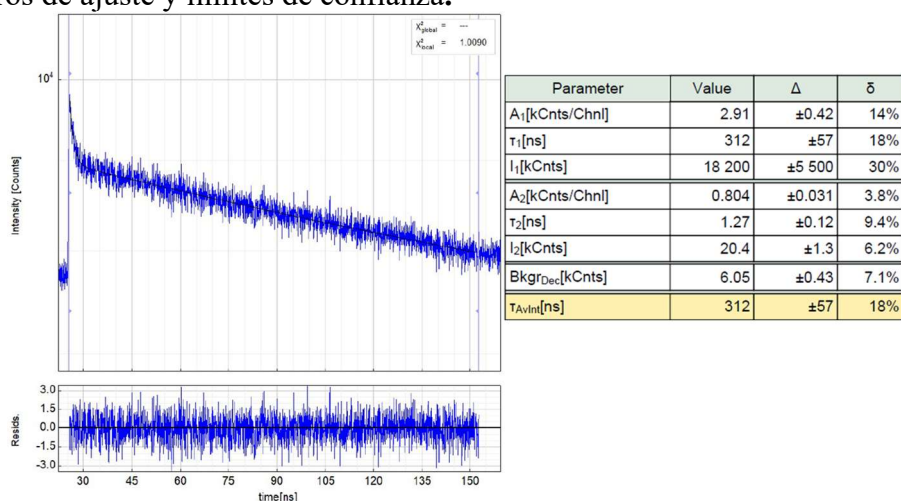


Figura AII.131. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **25** en gel de sílica (2% en peso) a 77 K ($\lambda_{exc} = 520$ nm, $\lambda_{em} = 918$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

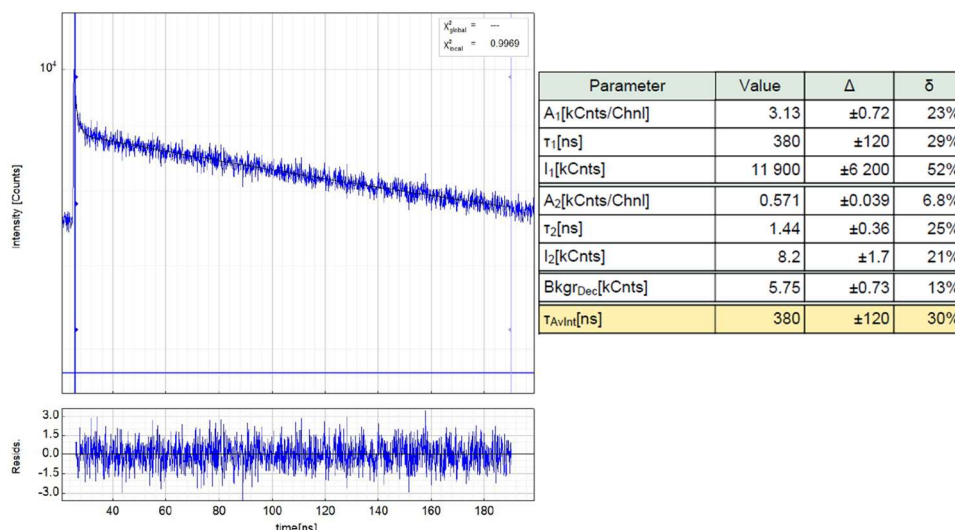


Figura AII.132. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia de **25** en gel de sílica (5% en peso) a 77 K ($\lambda_{exc} = 520$ nm, $\lambda_{em} = 918$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

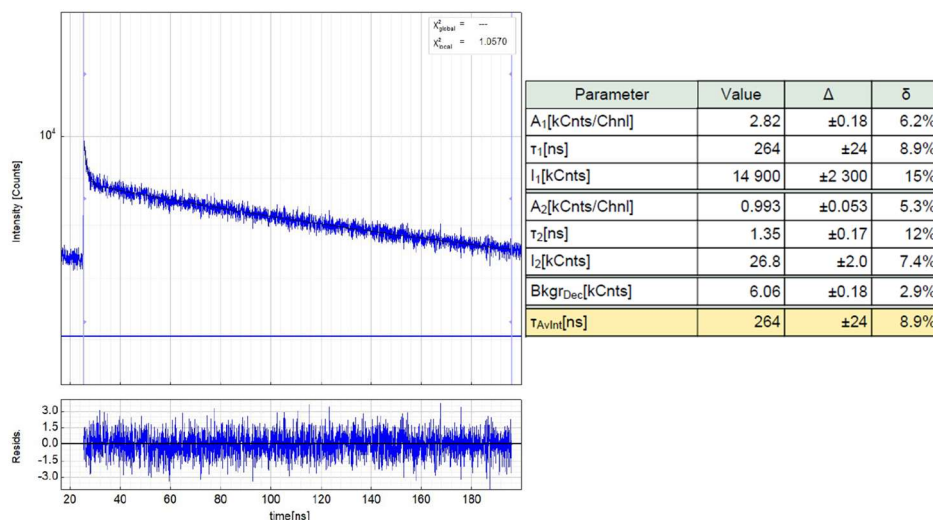


Figura AII.133. Izquierda: Decaimiento experimental resuelto en el tiempo de la fotoluminiscencia del sólido puro de **25** a 77 K ($\lambda_{exc} = 520$ nm, $\lambda_{em} = 918$ nm). Derecha: Parámetros de ajuste y límites de confianza.

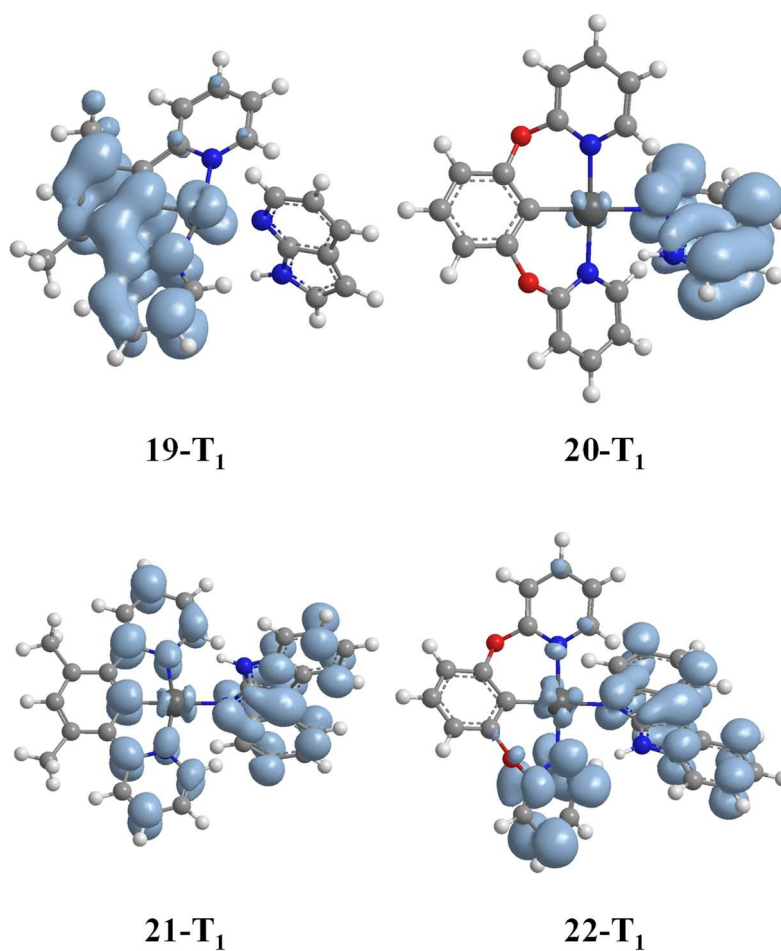


Figura AII.134. Distribución de la densidad de espín para los estados triplete optimizados de los complejos **19-22** (isovalor 0.002).

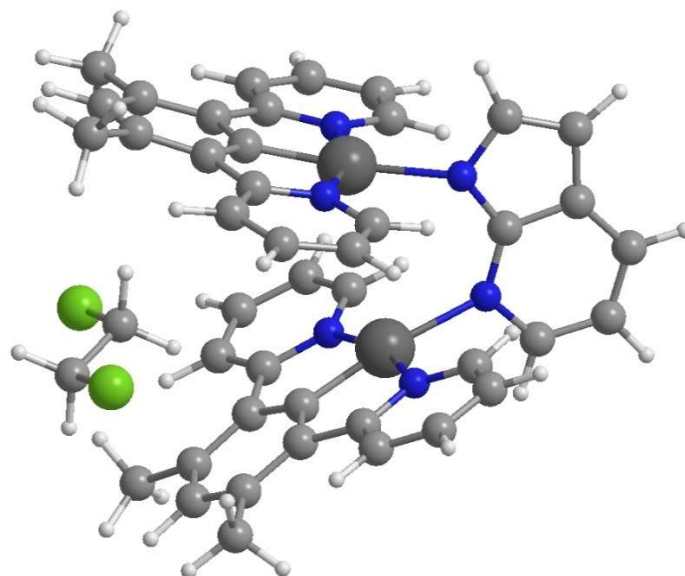


Figura AII.135. Estructura optimizada del estado singlete S₀' del complejo **23** (nivel B3LYP(G)//SDD(f)6-31Gg**).