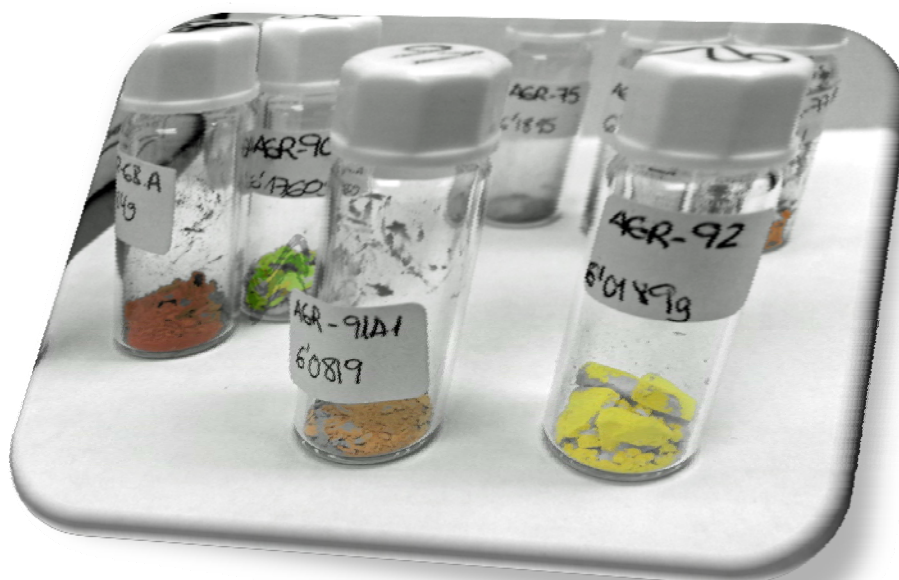


UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

# NUEVOS COMPLEJOS DE Au (III) CON LIGANDOS NITROGENO DADORES.



Memoria presentada en la Facultad de  
Ciencias de la Universidad de Zaragoza

AIDA GONZÁLEZ DEL ROSAL



**MARIANO LAGUNA CASTRILLO** Profesor de Investigación del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, del Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea y

**ASUNCIÓN LUQUIN MARTINEZ** Investigadora contratada en el Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (C. S. I. C.), Universidad de Zaragoza.

#### **CERTIFICAN**

Que la presente Memoria titulada: **“Nuevos complejos de Au(III) con ligandos N dados.”** ha sido realizada en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, bajo nuestra dirección, autorizando su presentación.

Zaragoza, 25 de Junio de 2012

Fdo.: Dr. Mariano Laguna Castrillo

Fdo.: Dra. M<sup>a</sup> Asunción Luquin Martínez



## ABREVIATURAS

2-Bzpy	2-Bencil piridina
BuLi	Butil litio
°C	grados centígrados.
CDCl <sub>3</sub>	cloroformo
cm	centímetro
d	doblete
dd	doblete de dobletes
ddd	doblete de dobletes de dobletes
dt	triplete de dobletes
dte	disolvente
δ	desplazamiento químico
DMSO	dimetilsulfóxido
g	gramo
Hz	Hertzios
IR	Espectroscopia Infrarroja
J	constante de acoplamiento
M	Pico Molecular(Masas)
m/z	relación masa/carga (en espectrometría de masas)
mL	mililitro
mmol	milimol
v	frecuencia
m	multiplete
Ph	Fenilo
PPh <sub>3</sub>	Trifenil fosfina
PM	Peso Molecular
ppm	partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
Rto	Rendimiento
THF	Tetrahidrofurano.
ρ	densidad
%	tanto por ciento
t	triplete



## RESUMEN





## RESUMEN

En esta memoria se presenta la síntesis de nuevos derivados de oro(III) con ligandos nitrógeno dadores, la obtención de los correspondientes derivados orto y ciclo metalados, y se mostraran las reacciones de transmetalación con complejos de oro(I).

En primer lugar se va a discutir la obtención, la estabilidad y el rendimiento en las reacciones de obtención de los derivados nitrógeno dadores de oro(III), de tipo  $[\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}_3]$ , empleando agua como disolvente. En este caso se ha optimizado tanto el tiempo de reacción, como el rendimiento obtenido y se han descrito dos estructuras cristalinas de los complejos **1** y **11**.

Debido a la gran controversia que existe entorno a las reacciones de ortometalación, ya que existen en la literatura distintas publicaciones que hablan de grandes rendimientos (alrededor del 90%) mientras que otros artículos comentan la dificultad en la obtención de los derivados, con rendimientos no superiores al 40%, se plantea el estudio de este tipo de reacciones en diferentes condiciones, sin emplear sales de mercurio ni BuLi. Se ha puesto de manifiesto la importancia del disolvente en la reacción, con distintos estudios en diversos medios, después de los cuales se ha llegado a la conclusión de que, la mezcla acetonitrilo agua, es la que mejor funciona, aunque las proporciones de cada uno de ellos dependen del ligando que se quiera ciclometalar. Se pensó también que, dado que en la reacción se ha de generar HCl, la presencia de una base suave ayudaría al desarrollo de la misma, sin embargo se ha comprobado que no mejoran el rendimiento.

En último lugar, se plantean las reacciones de transmetalación, en condiciones de reacción suaves. Estas síntesis han dado buenos resultados, obteniéndose los derivados en los que sólo se ha sustituido uno de los átomos de cloro.



## ÍNDICE



## ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVOS	7
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	11
CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	25
ANEXOS:	27
COMPLEJOS OBTENIDOS	29
PARTE EXPERIMENTAL	33
ESPECTROS	47



# INTRODUCCIÓN





## INTRODUCCIÓN

Los derivados de oro(III) se han empleado como catalizadores en distintas reacciones para las que se han postulado intermedios de reacción en los que el acetileno, o a veces la olefina, se encuentra p-coordinado (figura 1). De muchos de estos intermedios no se conocen ejemplos en la literatura científica,<sup>1,2</sup> sin embargo, son ya tan abundantes que apuntan a que la química organometálica del oro(III) debe ser mucho más rica de la que actualmente se conoce, similar y equiparable a la que presentan otros elementos de los últimos grupos de la segunda y tercera serie de transición. Un ejemplo lo encontramos en los mecanismos que se proponen para la adición de agua a acetilenos catalizada tanto por compuestos de oro(I) como de oro(III), en los que existe gran cantidad de especies intermedias propuestas pero casi ninguna de ellas ha sido aislada en compuestos de oro, aunque especies similares se han aislado en derivados de Rh, Pd, Pt, Ir. Nuestro grupo de trabajo describió, hace algún tiempo, el primer acetiluro complejo de oro(III)<sup>3</sup>.

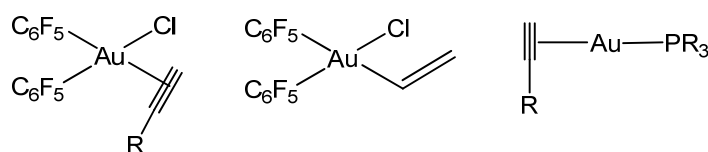


Figura 1. Intermedios de reacción propuestos.

Los derivados con más de un enlace oro-carbono, tienden, casi siempre, a reducirse, probablemente no tanto por la inestabilidad del nuevo derivado sino por la manera de introducir el ligando, que muchas veces se lleva a cabo empleando derivados alcalinos en medios básicos o fuertemente básicos. Como consecuencia de todo esto, el problema fundamental al que se puede achacar el escaso desarrollo de la química organometálica de oro(III) es la tendencia de los distintos complejos a reducirse a oro(I)<sup>4</sup>. Sólo aquellos compuestos protegidos, con grupos aceptores de

<sup>1</sup> R. Casado, M. Contel, M. Laguna, P. Romero, S. Sanz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11925.

<sup>2</sup> S. Sanz, L. A. Jones, F. Mohr, M. Laguna, *Organometallics*, **2007**, 26, 952-957

<sup>3</sup> A. Mendez, J. Jimenez, E. Cerrada, F. Mohr, M. Laguna, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 852-853

<sup>4</sup> W. Henderson. *Advances in organometallic chemistry*. Elsevier **2006**, 207.

densidad electrónica, como  $C_6F_5$ <sup>5</sup>, o demandantes de espacio, como Mes (2,4,6-trimetilfenil) o Trip (2,4,6-trisisopropilfenil)<sup>6,7</sup> han conseguido evitar esta tendencia.

Parece claro que el desarrollo de la química organometálica de oro(III) tendría que hacerse mediante una cuidadosa selección de los productos de partida, de manera que puedan reaccionar en condiciones suaves para dar lugar a los correspondientes complejos de oro(III). Se sabe que los derivados de oro(I) con ligandos nitrógeno dadores son poco estables, sin embargo también es conocido que los complejos son más estables cuando el centro metálico es oro(III), por lo que el primer objetivo que se planteó en este trabajo, fue la síntesis de derivados de oro(III) con ligandos nitrógeno dadores con buenos rendimientos.

Los ligandos nitrógeno dadores elegidos tendrían sustituyentes susceptibles de reaccionar de nuevo con el centro metálico, sobre todo átomos de carbono que pudieran dar lugar a los correspondientes derivados ortometalados. Es conocido que los derivados ortometalados de oro(III) son más estables que los derivados que llevan ligandos nitrógeno dadores<sup>4</sup>, sobre todo compuestos de oro(III) con esqueleto N,C; N,C,N ó C,N,C, (figura 2) que son más resistentes a la reducción que los complejos con ligandos nitrógeno dadores, bien sean N; N,N ó N,N,N como lo demuestran estudios de voltametría cíclica. Esta mayor estabilidad es la que nos ha hecho seleccionarlos para desarrollar, en el resto de posiciones de coordinación, una nueva química organometálica. Esta simple idea ya ha sido utilizada por algunos investigadores quienes, a partir de este tipo de compuestos, han introducido acetiluros o bien simples grupos metilo<sup>8,9</sup>.

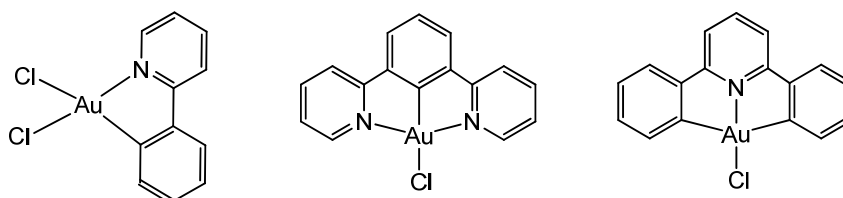


Figura 2. Algunos compuestos de oro(III) con esqueleto N,C; N,C,N ó C,N,C.

La ortometalación de los derivados de oro(III) es un tema controvertido ya que, aunque existen numerosas publicaciones sobre el mismo y en casi todos los casos los autores publican rendimientos del 80 y 90%, publicaciones más actuales, en las que se

<sup>5</sup> A. Luquin, E. Cerrada, M. Laguna. Gold Chemistry: Applications and Future Directions in the Life Sciences. Editor F. Mohr. Cap. 3 p. 93-181 WILEY-VCH **2009**

<sup>6</sup> M. Contel, J. Garrido, M. C. Gimeno, J. Jiménez, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, *Organometallics*, **1996**, 15, 4939.

<sup>7</sup> E. Cerrada, M. Contel, A. D. Valencia, M. Laguna, T. Gelbrich, M. E. Hursthouse, *Angew. Chem. Int.*, **2000**, 39, 2353.

<sup>8</sup> A. Venogupal, A. P. Shaw, K. W. Törnroos, R. J. Heyn, M. Tilser. *Organometallics*, **2011**, 30, 325

<sup>9</sup> J. A. Garg, O. Blacque, K. Venkatesan, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 5430

emplean estos derivados ortometalados como productos de partida, ponen de manifiesto que los rendimientos de dichas reacciones no son tan elevados, sino que, en general, no superan el 30%<sup>10</sup>. Por tanto aunque se conocen varios derivados ortometalados de oro(III), su síntesis no está del todo clara, o por lo menos, las mejores condiciones en las que poder obtener los complejos con buenos rendimientos, parece que no se han encontrado. Por esta razón otro de los objetivos planteados al comienzo de este trabajo fue la búsqueda de las mejores condiciones de reacción para la obtención de los derivados ortometalados de oro(III) con buenos rendimientos.

Además, los métodos de obtención de los auraciclos<sup>11,12,13</sup>, en muchas ocasiones suponían el uso de derivados de mercurio, o sales de plata. La primera vez que se describe una reacción directa de ciclometalación en derivados de oro es en 1989<sup>14</sup> cuando se describe la obtención del derivado del figura 3 por reacción directa, con un 80% de rendimiento, y se compara con el obtenido a partir del correspondiente derivado de mercurio, que se obtiene con un rendimiento del 90%. Este es un ejemplo paradigmático de lo que comentamos. Seguramente para resaltar la bondad del nuevo método, en el que no se utilizaba mercurio, se exageró el rendimiento. Como veremos en nuestras manos, empleando los métodos de síntesis descritos en la bibliografía, no se han conseguido rendimientos superiores al 30% confirmando lo publicado en algunos trabajos recientes<sup>10</sup>.

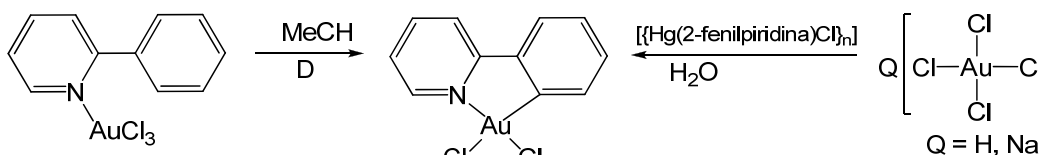


Figura 3. Obtención del derivado ortometalado de oro(III) por ciclometalación directa y empleando un derivado de mercurio.

Los derivados ortometalados  $[\text{Au}(\text{CN})\text{Cl}_2]$  tienen dos átomos de cloro que pueden ser eliminados dejando posiciones de coordinación susceptibles de ser sustituidas por otros ligandos que puedan añadir distintas funcionalidades a la molécula.

El interés en el estudio de este tipo de derivados radica en la química orgánica a la que pueden dar lugar al sustituir los dos átomos de cloro por otro tipo de grupos funcionales. Son de destacar algunas propiedades que muestran este tipo de

<sup>10</sup> W. Henderson, B. K. Nicholson, S. J. Faville, D. Fan, J. D. Ranford, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 631, 41

<sup>11</sup> M. A. Cinellu, F. Cocco, G. Minghetti, S. Stoccoro, A. Zucca and M. Manassero. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2949

<sup>12</sup> Y. Fuchita, K. Yoshinaga, T. Hanaki, H. Kawano, J. Kinoshita-Nagaoka, *Dalton Trans* **1999**, 4431

<sup>13</sup> J. Vicente, M. T. Chicote, M. I. Lozano, S. Huertas, *Organometallics* **1999**, 755

<sup>14</sup> E. C. Constable, T. A. Leese. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 363, 419

derivados, como por ejemplo sus propiedades antitumorales<sup>15,16,17,18</sup>. En la figura 4 se recogen algunos ejemplos de derivados ensayados, con distintos resultados, como inhibidores del crecimiento celular de distintas células cancerosas.

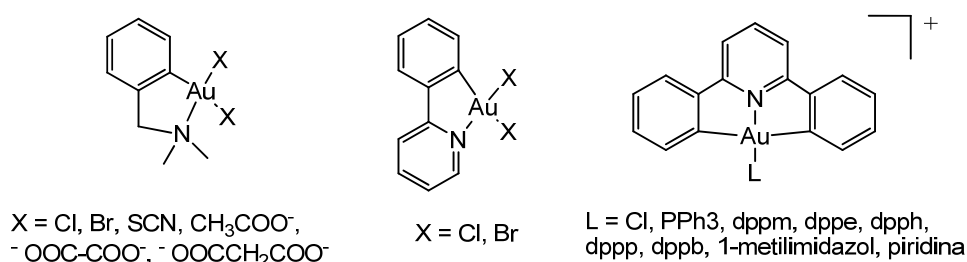


Figura 4. Derivado ortometalado de oro(III) con distintas propiedades.

Por otro lado se ha demostrado que la electroquímica de estos compuestos puede dar lugar a procesos de transciclometalación<sup>19</sup>, aunque con rendimientos pequeños, por reducción química de los correspondientes productos de partida (figura 5). Gracias a sus propiedades fotofísicas, derivados de este tipo, como por ejemplo los complejo del tipo 2,6-difenilpiridina de la figura 5, donde L es CPh<sub>2</sub> ó *p*-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> se han incorporado en dispositivos emisores de luz orgánicos de multicapa en donde actúan como emisores electrofosforescentes<sup>20,21</sup>. Estos compuestos están patentados en una patente americana y otra mundial en la que no sólo se patentan los derivados ya sintetizados sino que se trata de extender la patente a todos los posibles derivados de este tipo que puedan sintetizarse.

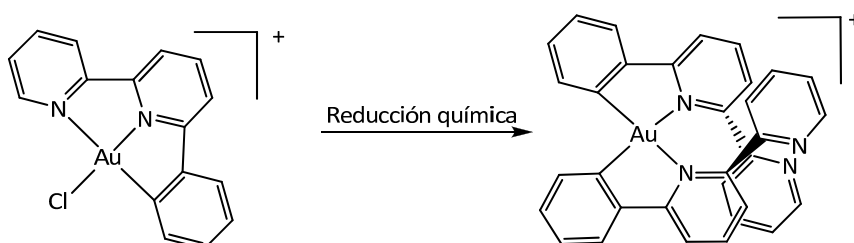


Figura 5. Transciclometalación electroquímica de un derivado ortometalado de oro(III).

<sup>15</sup> R. V. Parish, *Metal Based Drugs* **1999**, 6, 271

<sup>16</sup> S. P. Fricker, *Metal Based Drugs* **1999**, 6, 291

<sup>17</sup> C. K-L. Li, R. W-Y Sun, S. C-F. Kui, N. Zhu, C-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5253

<sup>18</sup> J-J. Zhang, W.L. Raymond, W-Y. Sun, C-M. Che, *Angew. Chem, Int. Ed* **2012**, 51, 4882

<sup>19</sup> G. Sanna, M. I. Pilo, N. Spano, G. Minghetti, M. A. Cinellu, A. Zucca, R. Seeber, *J. Organomet. Chem* **2001**, 622, 47

<sup>20</sup> K. M-C. Wong, X. Zhu, L. L. Hung, N. Zhu, V. W. W. Yam, A. S. Kwok, *Chem. Commun* **2005**, 2906

<sup>21</sup> V. W. W. Yam, A-U. K. Vonika, M. Chan, M. K. Wong, Luminescent Au(III) compounds containing bidentate ligand for organic light-emitting devices and their application. WO2011006353

Por todo lo que se ha comentado anteriormente, **los objetivos** que se plantearon al comienzo **de este trabajo** de fin de máster fueron los siguientes:

- 1.- Sintetizar de derivados de oro(III) con ligandos nitrógeno dadores con buenos rendimientos.
- 2.- Sintetizar los derivados ortometalados de oro(III), incluso los ya descritos en la bibliografía, sin utilizar sales de mercurio.
- 3.- Estudiar un posible método general de preparación de este tipo de derivados, con buenos rendimientos, encontrando las mejores condiciones de reacción.
- 4.- Estudiar la sustitución, en condiciones de reacción suaves, por otros grupos funcionales, comenzando por acetilenos y empleando para ello derivados de oro(I).



**DISCUSIÓN DE RESULTADOS**





## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Como ya se ha comentado en la introducción, en este trabajo fin de máster se va a discutir la obtención de los derivados nitrógeno dadores de oro(III), comentando los resultados y las mejoras alcanzadas en la obtención de los correspondientes derivados ortometalados y, se hablará de las reacciones de sustitución de uno o de los dos cloros presentes en la molécula, por otros grupos funcionales que puedan aportar nuevas propiedades o mejorar las propiedades que la molécula ya posee. Para ello, la discusión se va a dividir en 3 partes:

- A) Síntesis de complejos  $[\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}_3]$ .
- B) Síntesis de complejos ortometalados y metalociclos  $[\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}_2]$ .
- C) Síntesis de complejos  $[\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{C}\equiv\text{CR})\text{Cl}]$ . Reacciones de transmetalación.

### A) Síntesis de complejos $[\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}_3]$ .

En la literatura científica se pueden encontrar varios ejemplos de derivados de oro(III) con ligandos nitrógeno dadores. En este trabajo se van a emplear este tipo de derivados como productos de partida para la obtención, en primer lugar, de los correspondientes complejos ciclometalados de oro(III) y, posteriormente, se utilizarán los compuestos obtenidos para llevar a cabo reacciones de sustitución de uno o los dos átomos de cloro unidos al metal. Por tanto, la obtención de los derivados  $[\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}_3]$  con buenos rendimientos, es esencial para poder desarrollar esta química.

Teniendo en cuenta todo lo que se acaba de comentar, el primer objetivo que nos marcamos al comienzo de esta investigación fue la preparación de los derivados descritos en la bibliografía y de algunos nuevos, pero con rendimientos suficientemente buenos como para que pudieran ser empleados como productos de partida. Los ligandos que se eligieron fueron los que se recogen en la figura 6.

Se realizaron numerosos ensayos, por ejemplo se ensayaron dos productos de partida  $\text{Na}[\text{AuCl}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{PPN}[\text{AuCl}_4]$  en las mismas condiciones de reacción y se vio que, mientras que empleando tetracloroaurato de sodio, la reacción tenía lugar, si se utilizaba  $\text{PPN}[\text{AuCl}_4]$ , la reacción no se producía, por tanto se decidió continuar el trabajo con  $\text{Na}[\text{AuCl}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como producto de partida. La reacción general de obtención de los productos se recoge en la ecuación 1.

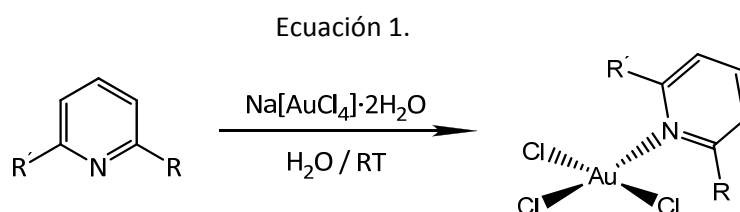
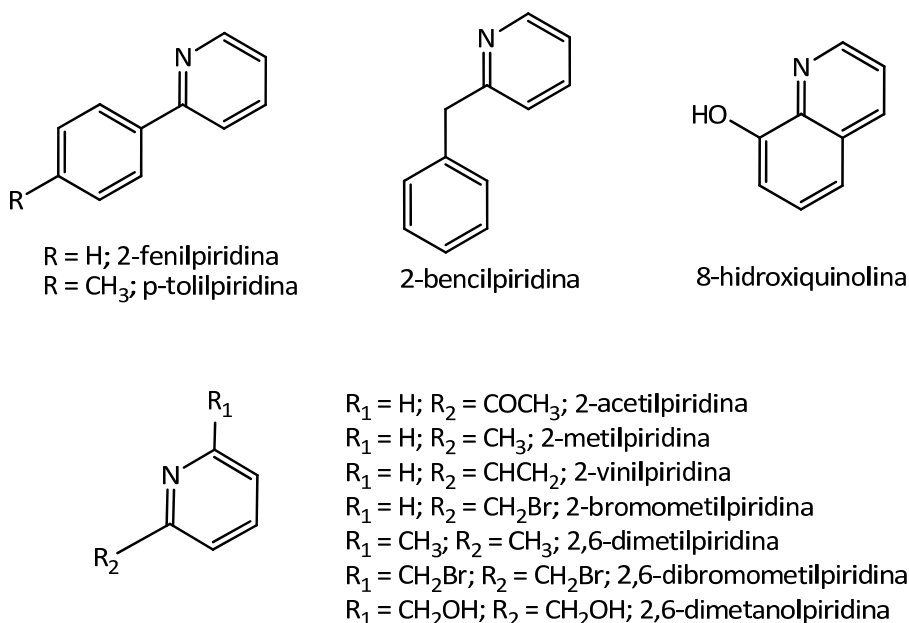


Figura 6. Distintos ligandos nitrogenadores ensayados

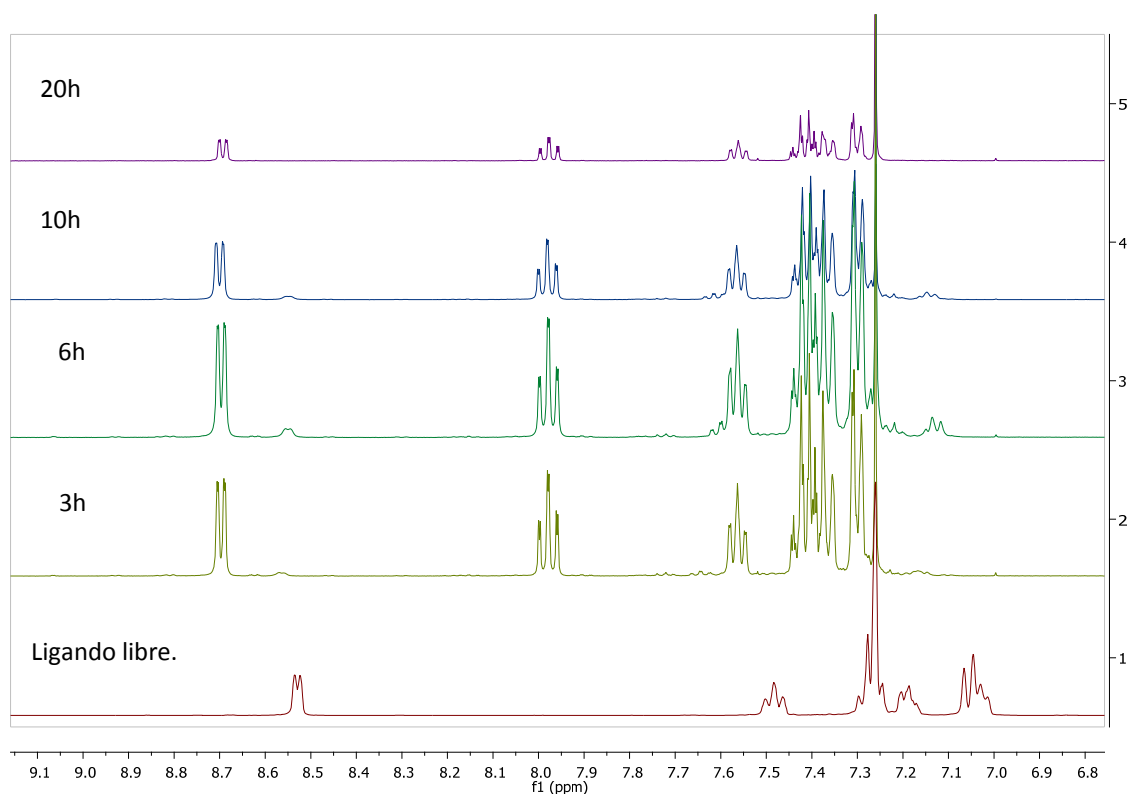


También se ensayaron distintos disolventes, entre ellos, agua, acetona y acetonitrilo, este último es el disolvente que se emplea en las publicaciones sobre este tipo de derivados.<sup>10,14</sup> Se demostró que se obtenían mejores rendimientos al emplear agua o acetona (según el ligando nitrógeno dador empleado) por lo que se optimizaron las condiciones de reacción para estos disolventes.

Además, en estas condiciones, se consigue llevar a cabo la reacción en tiempos mucho más cortos que los descritos para los compuestos ya sintetizados. En general la reacción se completa en tiempos no superiores a 1 hora, salvo en el caso de los derivados **4**, **5** y **9** que necesitan un tiempo algo superior.

El derivado **3**, dado que en la literatura se puede encontrar que necesita tiempos muy largos (hasta de 3 días) se dejó reaccionar durante 20 horas, después de las cuales se obtuvo el complejo puro. Sin embargo, como durante el transcurso de la reacción se observó la aparición de un precipitado amarillo al cabo de 3 horas, se decidió llevar a cabo un estudio de la reacción a distintos tiempos, para ello se disolvió la correspondiente cantidad de tetracloroaurato de sodio en agua y se añadió 2-bencilpiridina en relación molar 1:1. Se fueron cogiendo alícuotas a distintos tiempos y se analizaron por <sup>1</sup>H RMN (figura 7).

Figura 7. Estudio de la reacción en función del tiempo mediante  $^1\text{H}$ -RMN



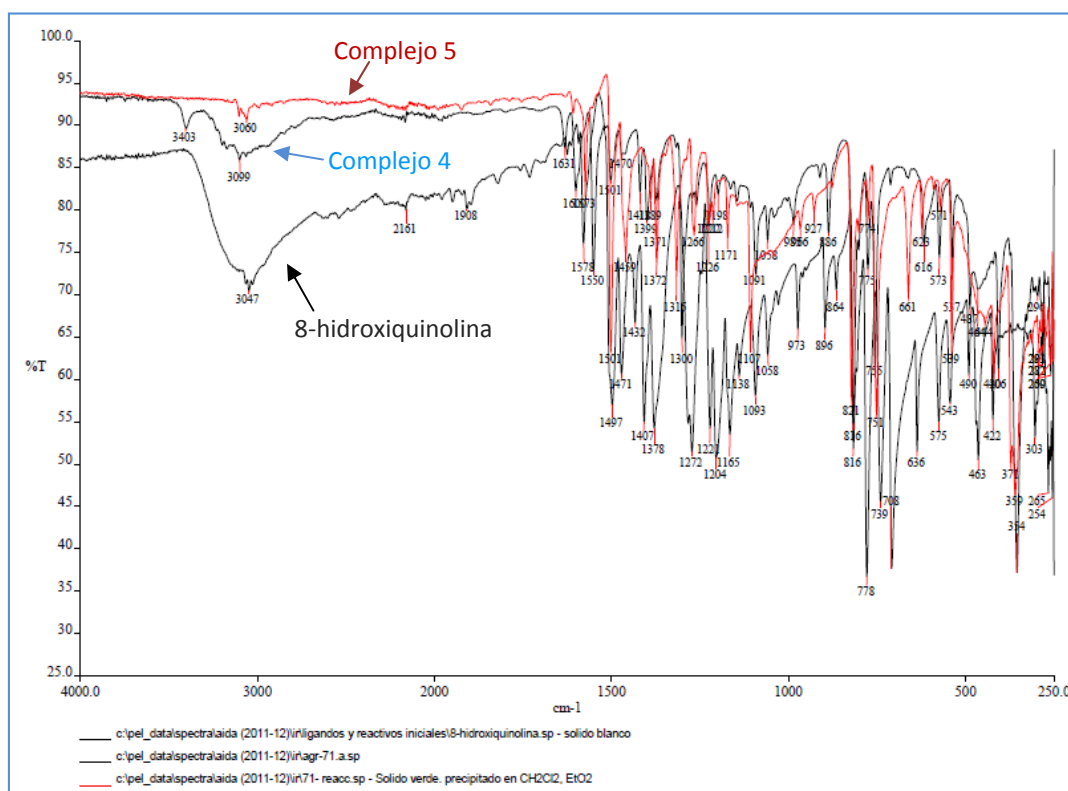
Se observa que a las 3 horas de reacción ya se ha formado el complejo, aunque todavía tiene algunas impurezas, conforme va pasando el tiempo, estas impurezas van desapareciendo hasta que a las 20 horas se obtiene el complejo completamente puro. Se puede observar que entre las 10 y las 20 horas no se tomó ninguna alícuota. Es posible que si se hiciera el estudio más exhaustivo entre estos tiempos, se viera que la reacción se completa en tiempos menores de 20 horas.

Los rendimientos con que se obtienen los productos están en torno al 80% para la mayoría de los derivados, sin embargo, en el caso de los productos **4**, **5** y **11** habrá que seguir optimizando las reacciones porque sus rendimientos no son suficientemente aceptables como para utilizarlos como productos de partida.

Una reacción a destacar es la que se produce con el tetracloroaurato de sodio y la 8-hidroxiquinolina. En este caso, se obtienen dos productos distintos en la misma reacción, uno, el derivado **4**, es el complejo en el que el oro se ha unido al átomo de nitrógeno de la 8-hidroxiquinolina mientras que, en el derivado **5**, es el oxígeno el átomo al que se une el oro. Ambos complejos se obtienen después de dos horas de reacción, el crudo de la misma se concentra a vacío y ambos derivados se separan por diferencia de solubilidad, el más insoluble resulta ser el derivado **4**. De cualquier manera, ambos compuestos podrán dar lugar a la correspondiente ciclometalación, ya que, en este caso, el oro quedaría enlazado tanto al átomo de oxígeno como al de

nitrógeno. Los complejos **4** y **5** se han caracterizado por las técnicas habituales, como el resto de derivados descritos en esta memoria, sin embargo en este caso, una técnica determinante ha sido la espectrometría infrarroja (figura 8), que ha permitido deducir si el oro se unía por el átomo de oxígeno o por el de nitrógeno a la molécula de 8-hidroxiquinolina.

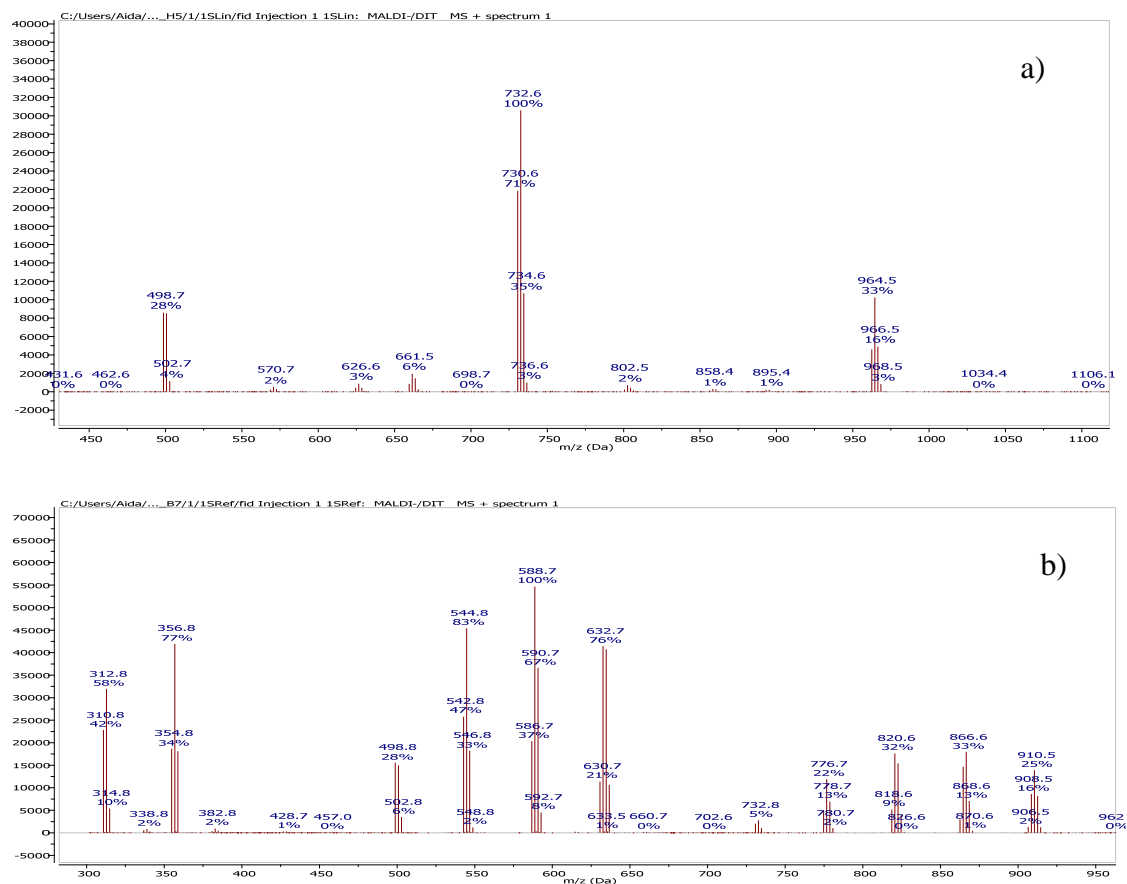
Figura 8. Espectros de IR de los complejos **4** y **5** y del ligando 8-hidroxiquinolina



Como se observa en la figura 8, en el complejo **4**, se puede ver una banda a  $\nu_{\text{OH}}$   $3099\text{cm}^{-1}$ , que indica que la molécula tiene un grupo OH, es decir, en este caso la unión del oro se ha producido por el nitrógeno, mientras que en el caso del complejo **5** esta señal, debida al grupo OH, no aparece, lo que indica que en esta molécula ya no hay un grupo OH por tanto el oro se ha unido al oxígeno.

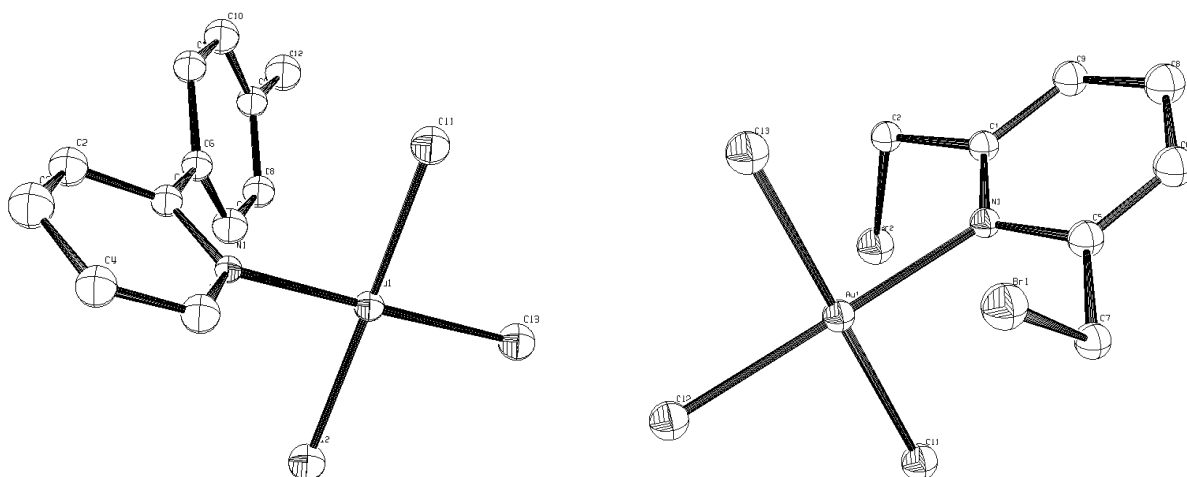
Todos los complejos se han caracterizado por espectrometría de masas, empleando las técnicas de MALDI<sup>-</sup> y MALDI<sup>+</sup>. Se utilizan ambas técnicas porque del MALDI<sup>-</sup> se obtiene información sobre los fragmentos negativos, que en el caso de estos derivados, corresponden, en casi todos ellos a los fragmentos  $[\text{AuCl}_3]^-$  ( $m/z = 499.0$ ),  $[\text{Au}_3\text{Cl}_4]^-$  ( $m/z = 732.0$ ) y  $[\text{Au}_4\text{Cl}_5]^-$  ( $m/z = 964.0$ ), mientras que en el MALDI<sup>+</sup> se encuentran los fragmentos correspondientes al ligando unido al metal. A modo de ejemplo se presentan, en la figura 9, los MALDI<sup>-</sup> de los derivados  $[\text{AuCl}_3(2\text{-acetilpiridina})]$  (**6**) y  $[\text{AuCl}_3(2\text{-bromometilpiridina})]$  (**10**).

Figura 9: MALDI a) complejo  $[\text{AuCl}_3(2\text{-acetilpiridina})]$  (**6**), b) derivado  $[\text{AuCl}_3(2\text{-bromometilpiridina})]$  (**10**).



Los derivados **1** y **11** se pudieron caracterizar también mediante el análisis de un monocristal apto para su estudio por difracción de rayos X (figura 10). En ambas estructuras el átomo de oro se encuentra en un entorno planocadrado ligeramente distorsionado N-Au-Cl(3) 178.48, Cl(1)-Au-Cl(2) 176.37° (complejo **1**) N-Au-Cl(2) 177.65 y Cl(1)-Au-Cl(3) 178.80° (complejo **11**). Las distancias Au-Cl 2.274, 2.287 y 2.267 Å (complejo **1**) y 2.280, 2.280 y 2.267 Å (complejo **11**) se encuentran en el rango de las encontradas para derivados similares. Las distancias Au-N 2.017 y 2.059 Å respectivamente, también se encuentran en el rango de las descritas para este tipo de compuestos.

Figura 10: Estructura cristalina de los derivados **1** (izquierda) y **11** (derecha)



En algunas de estas reacciones, concretamente en las de obtención de los derivados **1** y **2**, se observa, por  $^1\text{H}$  RMN, la presencia de otros productos aunque en pequeña proporción. Estos derivados se pueden separar por recristalización del producto en etanol-éter dietílico, de manera que, una vez filtrado el crudo de la reacción, se recoge un sólido que se disuelve en etanol. Añadiendo éter dietílico precipita el derivado **1** o el **2** respectivamente. Al concentrar a vacío las aguas madres y precipitar de nuevo, se obtiene el otro derivado, que es más soluble y del cual se ha podido obtener el espectro de  $^1\text{H}$  RMN.

Del complejo que aparece junto con el derivado **1**, se obtuvo un cristal apto para su estudio por difracción de rayos X de monocristal y, aunque no se ha conseguido completar la resolución de la estructura, se ha podido ver que el compuesto se corresponde con una estequiometría  $[\text{C}^{\wedge}\text{NH}][\text{AuCl}_4]$ , ya descrita en otras publicaciones<sup>22</sup> en las que se utilizan derivados del tipo  $[\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{Cl}_3)]$ . En el caso del derivado que se obtiene junto con el complejo **2**, a pesar de que se tienen los datos de la resonancia magnética nuclear, no ha sido posible caracterizarlo completamente. De cualquier manera, todo apunta a que se trata de un derivado de las mismas características que el que se ha comentado en el caso de la síntesis de **1**.

Una vez que se conocen las mejores condiciones para la obtención de los derivados **1** y **2**, que son dos de los derivados que se van a emplear como productos de partida en este trabajo, se están llevando a cabo estudios de estas dos reacciones, modificando los tiempos de reacción, los disolventes y la temperatura, para obtener los derivados que aparece con un menor rendimiento en dichas síntesis y poder caracterizarlos completamente.

<sup>22</sup> A. S. K. Hashmi, C. Lothschütz, M. Ackermann, R. Doepp, S. anantharaman, B. Marchetti, H. Bertagnolli, F. Rominger, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16 8012

## B) Síntesis de complejos ortometalados y metalociclos $[\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}_2]$ .

Los objetivos que se plantearon al inicio del trabajo, una vez que se hubieran obtenido los derivados  $[\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}_3]$  con buenos rendimientos fueron, emplear los derivados descritos en el apartado anterior para llevar a cabo las reacciones de ortometalación sin emplear sales de mercurio y, una vez conseguido, tratar de encontrar un método general para la preparación de estos derivados ciclometalados.

En primer lugar, para comprobar si era necesario el paso intermedio de la síntesis de los complejos  $[\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}_3]$ , se trataron de obtener los derivados ciclometalados directamente, es decir, sin aislar los complejos del apartado anterior. Para ello se llevaron a cabo las reacciones, a temperatura ambiente, con el producto de partida  $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  disuelto en etanol y añadiendo los correspondientes ligandos nitrogenados. En todos los casos, se aislaron los complejos  $[\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}_3]$  aunque con rendimientos muy pequeños.

Idéntico resultado se obtuvo cuando se añadía una cantidad estequiométrica (1:1) de base (KOH). Se pensó en emplear una base dado que, durante la reacción de ciclometalación, se produciría HCl, de forma que, tal vez, si se emplease una base podría neutralizarse el ácido generado y de esta forma desplazar la reacción hacia la formación del producto ciclometalado. Sin embargo, como se ha comentado, sólo se obtuvieron los derivados  $[\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}_3]$ . Se trató de forzar la reacción haciéndola a reflujo, pero en este caso, como era de esperar, sólo se consiguió descomponer el derivado de oro(III) de partida.

Una vez constatado el hecho de que no se conseguía realizar directamente la ortometalación (sin emplear derivados de mercurio<sup>14</sup> ni bases fuertes como BuLi) se intentaron realizar las ciclometalaciones partiendo de los complejos sintetizados en el apartado anterior  $[\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N})\text{Cl}_3]$ . Para ello, en primer lugar, se llevaron a cabo las reacciones a temperatura ambiente en dos disolventes distintos, etanol y acetona. Se modificaron los tiempos de reacción y se ensayaron distintas bases, pero en ningún caso se obtuvo el producto ciclometalado, sino que se recuperó el complejo inicial.

Las reacciones en ausencia de base y las que se ensayaron añadiendo distintas sales de plata dieron idéntico resultado, se recuperaba el complejo inicial sin ortometalar. En la tabla 1 se recogen algunos de los ensayos realizados con el complejo **1** en presencia de base.

Tabla1. Ensayos realizados para ortometalar el derivado 1		
Disolvente	Base o sal adicional	tiempo
EtOH	KOH	4días
Acetona	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1 día
Acetona	AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	3h
Acetona	CH <sub>3</sub> COOAg	2h

Dado que en ninguno de los ensayos se obtuvo el producto ciclometalado, se decidió, en primer lugar, hacer las reacciones en acetona, diclorometano y agua a la temperatura de reflujo del disolvente. En ninguno de los casos se obtuvo el derivado ortometalado, lo que se recuperó fue el producto de partida y, en el caso de la reacción en agua, mediante resonancia magnética nuclear de protón, se observó que se formaban de nuevo las especies que se habían identificado, como impurezas, en la síntesis de los derivados **1** y **2**, que se ha comentado que corresponderían con un complejo de fórmula [C<sup>NH</sup>][AuCl<sub>4</sub>].

Se decidió entonces cambiar de disolvente y emplear el que describía en algunas de las publicaciones donde se recoge la síntesis de derivados ortometalados,<sup>14</sup> una mezcla de acetonitrilo:agua. En alguno de estos artículos se indica ya que parece que el disolvente juega un papel crítico en la reacción<sup>23</sup>.

Los nuevos ensayos se realizaron en mezclas acetonitrilo:agua (1:1) y a la temperatura de reflujo de la mezcla, empleando los tiempos de reacción descritos. Sin embargo se comprobó que los rendimientos que se obtenían eran, sensiblemente inferiores a los descritos en la bibliografía, por eso se decidió llevar a cabo las reacciones en ausencia y en presencia de bases y a distintos tiempos. También se ensayaron diferentes relaciones acetonitrilo:agua, aunque no se llegó a ninguna conclusión generalizable ya que, mientras en algunas reacciones se tienen mejores rendimientos cuando se aumenta la cantidad de agua en la mezcla (caso del complejo **3**, entrada 14 tabla 2), en otras ocasiones, con la misma relación acetonitrilo:agua (1:4) se obtienen mezclas de productos entre los que se encuentran el producto de partida, el derivado que se quiere obtener y otros productos que, todavía, no han podido separarse de la mezcla. En la tabla 2 se recogen algunos de los resultados obtenidos.

<sup>23</sup> P. V. Parish. *Gold Bulletin* **1997**, 30, 3



Tabla.2-.Síntesis de complejos ortometalados y metallocenos. Ensayos a reflujo.					
	Reactivo inicial	Dte	Base	tiempo	%Rto
1	Complejo 1	Acetona	---	3h	0
2	Complejo 1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	---	48h	0
3	Complejo 1	H <sub>2</sub> O	HNaCO <sub>3</sub>	24h	0
	Reactivo inicial	Dte: MeCN/H <sub>2</sub> O	Base	tiempo	%Rto
4	Complejo 1	(1:1)	---	3h	28
5	Complejo 1	(1:1)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3h	18
6	Complejo 1	(1:1)	HNaCO <sub>3</sub>	3h	20
7	Complejo 1	(1:1)	---	6h	----
8	Complejo 1	(1:1)	HNaCO <sub>3</sub>	6h	12
9	Complejo 1	(1:4)	---	18h	----
10	Complejo 1	(1:4)	HNaCO <sub>3</sub>	6h	----
11	Complejo 2	(1:1)	----	3h	11
12	Complejo 2	(1:1)	HNaCO <sub>3</sub>	3h	----
13	Complejo 3	(1:1)	----	6h	38
14	Complejo 3	(1:4)	----	6h	83
15	Complejo 6	(1:1)	----	3h	19
16	Complejo 6	(3:5)	----	2h45'	26
17	Complejo 9	(1:1)	----	3h	8
18	Complejo 5	(1:1)	---	3h	89

De los datos recogidos en la tabla 2, se puede concluir que para llevar a cabo las ciclometalaciones, es necesario emplear una mezcla de acetonitrilo y agua, aunque las proporciones varían en función del derivado que se quiera ortometalar. Por otro lado, la reacción de ciclometalación del complejo 5 (entrada 18 tabla 2) parece mucho más sencilla que el resto de reacciones de la tabla, lo que puede ser debido a que, mientras las entradas 1 a 17 de la tabla 2 se refieren a reacciones en las que se va a formar un enlace Au-C, la entrada 18, en la que se consigue un rendimiento del 89% en 3h es una reacción en la que el oro, que se encuentra unido al nitrógeno, se va a enlazar a un átomo de oxígeno y no a un carbono.

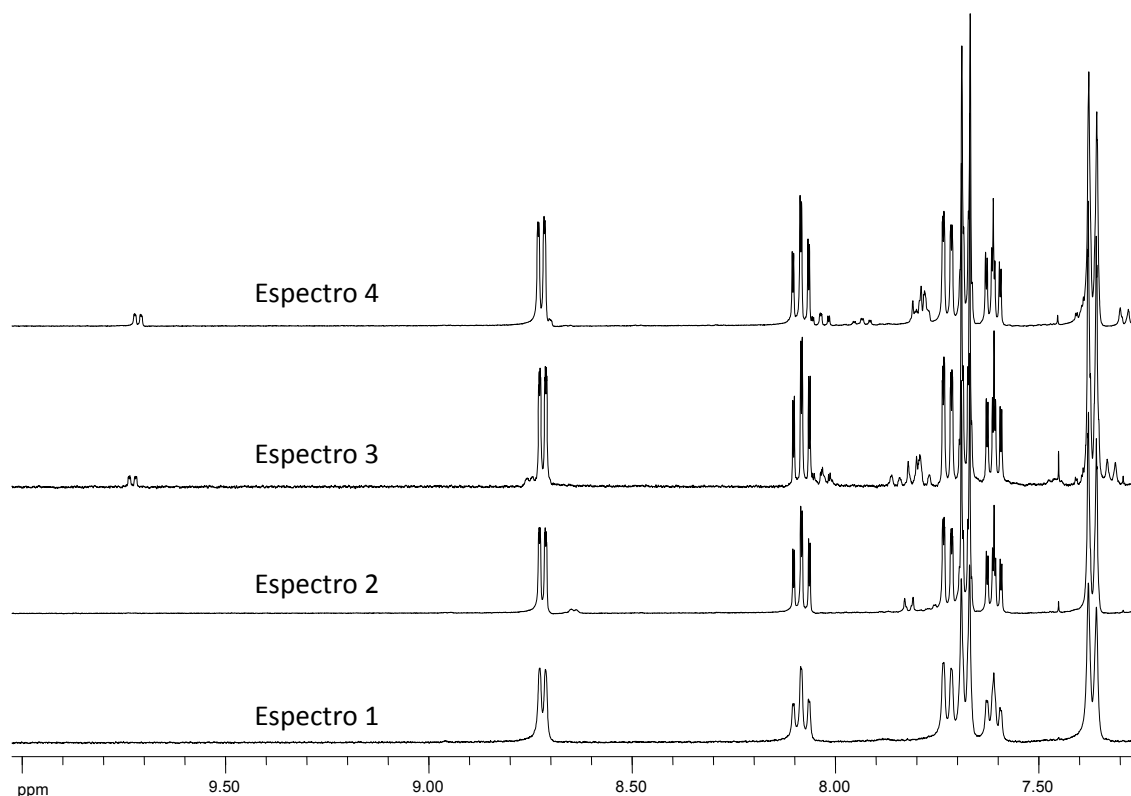
En el caso de la ortometalación del derivado 3, se puede ver en la tabla 2 (entradas 13 y 14) que, empleando menor volumen de acetonitrilo, se obtiene mejor rendimiento que cuando se emplea una mezcla del mismo volumen de agua y acetonitrilo, como ya se había descrito en la literatura para esta reacción<sup>24</sup>.

Dado que la presencia de acetonitrilo, según todos los datos, parecía imprescindible para que la reacción tuviera lugar, se llevó a cabo un experimento consistente en disolver el derivado 1 en agua y poniéndolo a reflujo. Se toma una alícuota a las 4 horas y como puede observarse en la figura 11, espectro 2, no se ha

<sup>24</sup> M.A. Cinellu, A. Zucca, S. Stoccoro, g. Minghetti, M.Manassero, M.Sansoni, *Dalton trans*, **1995**, 2865.

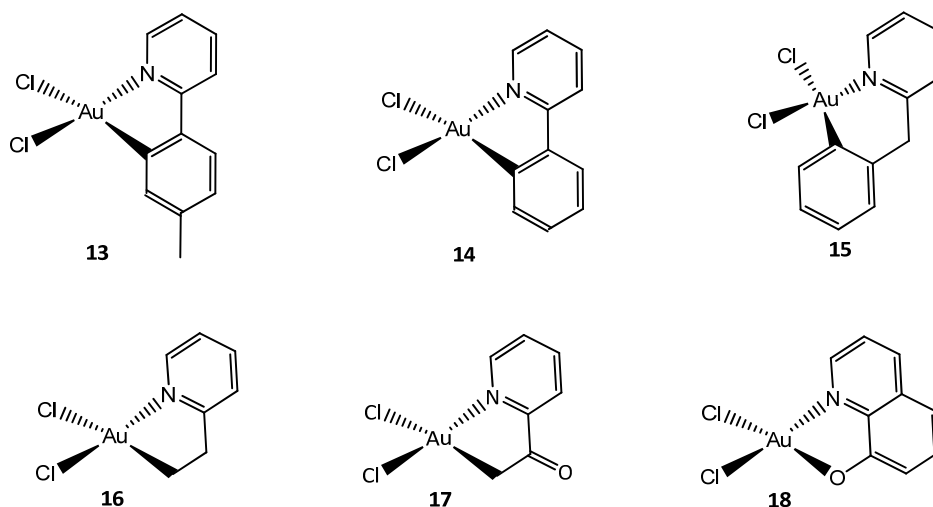
producido ninguna reacción. Se ha incluido en la figura 11 el espectro del complejo **1** puro para poder comparar (espectro 1). La siguiente alícuota se toma a las 6 horas de reacción. Como se puede ver, comienza a aparecer algo de producto ortometalado, aunque en muy pequeña proporción. Si la reacción se lleva a cabo en una mezcla acetonitrilo:agua (1:4), al cabo de 5 horas de reacción, a reflujo, se obtiene el mismo rendimiento (de complejo ortometalado). Hay que tener en cuenta que esta reacción de ortometalación del derivado **1** funciona mucho mejor cuando la proporción acetonitrilo:agua es 1:1.

Figura 11: Espectros de  $^1\text{H}$  RMN del derivado **1**. Estudio de la influencia del disolvente.



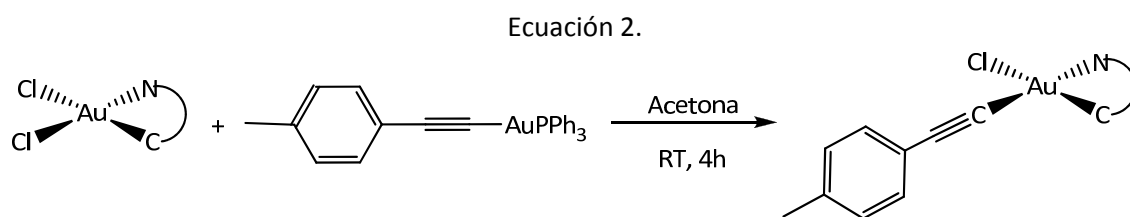
En la figura 12 se recogen todos los derivados ciclometalados sintetizados en este trabajo fin de máster empleando las condiciones de reacción que se detallan en la parte experimental (ver anexos).

Figura 12: Derivados ciclometalados sintetizados.



### C) Síntesis de complejos $[\text{Au}(\text{C}^{\wedge}\text{N})(\text{C}\equiv\text{CR})\text{Cl}]$ . Reacciones de transmetalación.

La sustitución, en condiciones suaves, de los átomos de cloro de los derivados ciclometalados, por otros grupos funcionales, era otro de los objetivos planteados al comienzo de este trabajo. Se decidió comenzar empleando el derivados de oro(I)  $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CR})\text{Cl}]$  para estudiar la reacción de transmetalación. A continuación se presentan los resultados obtenidos al hacer reaccionar los derivados **13** y **15** con el complejo  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(p\text{-tolil-acetileno})]$ , en las condiciones que se recogen en la parte experimental (ver anexos). La reacción general de obtención se recoge en la ecuación 2. El derivado de oro(I) se sintetiza por reacción del complejo de oro  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ <sup>25</sup>, en medio básico con *p*-tolilacetileno.



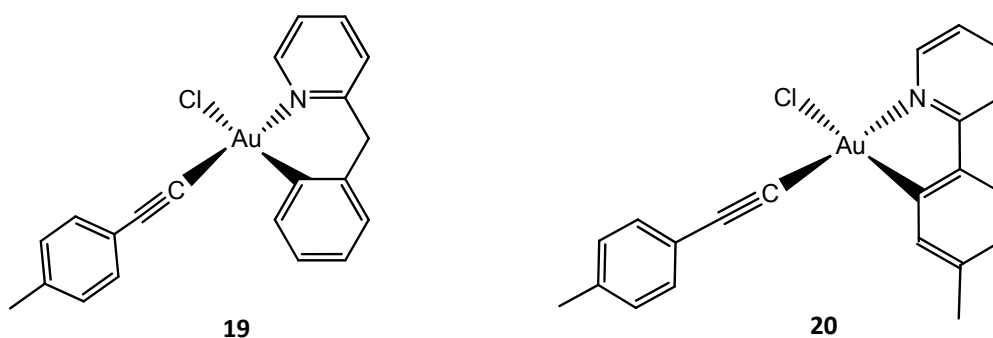
La inserción de grupos acetileno en derivados ortometalados ha sido estudiada recientemente, por otros autores<sup>9,26</sup>, aunque, en estos ensayos, emplean bien ioduro de cobre con una base fuerte, bien  $\text{BuLi}$  en THF a  $-78^\circ\text{C}$ . De esta forma consiguen el desplazamiento de los dos átomos de cloro y la inserción de los grupos acetileno. El reto propuesto al comienzo de este trabajo fue, llevar a cabo este tipo de reacciones, pero en condiciones más suaves.

<sup>25</sup> R. Usón, A. Laguna, *Organomet. Synt.* **1985**, 3, 325

<sup>26</sup> V. K-M. Au, K. M-C. Wong, N. Zhu, V. W-W. Yam, *Chem. Eur. J.* **2011**, 130

Para ello se empleó como disolvente acetona y, a temperatura ambiente, se consiguió sustituir uno de los átomos de cloro de la molécula por p-tolilacetileno. Aunque la estequiometría de la reacción es 1:2 (derivado ortometalado:complejo de oro(I)), en todos los casos ensayados se obtiene el complejo en el que sólo uno de los átomos de cloro ha sido sustituido por el alquino. Hasta donde nosotros sabemos, es la primera vez que se consigue sustituir uno de los átomos de cloro y no los dos que tiene la molécula, empleando estequiometría 1:2 y en condiciones suaves de reacción. Por comparación con los datos encontrados en la bibliografía, donde la introducción selectiva se hace empleando cantidades estequiométricas de sales de plata, se propone que la estructura de los derivados es la que se recoge en la figura 13 donde el grupo acetileno se encuentra trans al átomo de nitrógeno.

Figura 13: Derivados ciclometalados en los que se ha sustituido un átomo de cloro por un grupo acetileno.



En la obtención de los complejos **19** [Au(2-bencilpiridina)(p-tolilacetileno)Cl] y **20** [Au(2-p-tolilpiridina)(p-tolilacetileno)Cl] se obtiene una mezcla de productos (ya que también precipita el complejo [AuCl(PPh<sub>3</sub>)] que todavía no se han separado. Como era de esperar, ambos derivados **19** y **20**, cuando se exponen a la luz ultravioleta ( $\lambda=365$  nm) brillan en color amarillo.

Será necesario seguir estudiando estas reacciones para separar los dos complejos, [AuCl(PPh<sub>3</sub>)] y [Au(C<sup>^</sup>N)(p-tolilacetileno)Cl], que se obtienen en ellas y, además, dado que estos derivados son luminiscentes, sería interesante estudiar esta propiedad.

**CONCLUSIONES Y**

**TRABAJO FUTURO**



### CONCLUSIONES:

1.- Se ha sintetizado derivados de oro(III) con ligandos nitrógeno dadores con buenos rendimientos, empleando agua como disolvente y acortando el tiempo de reacción. Estos compuestos son estables temperatura ambiente y en disolución.

2.- Se han estudiado las mejores condiciones de reacción para las ortometalaciones de complejos  $[\text{Au}(\text{CN})\text{Cl}_3]$ , sin emplear sales de mercurio, observándose que es necesaria la presencia de acetonitrilo, que la reacción se ha de llevar a cabo a la temperatura de reflujo del disolvente y que el uso de bases adicionales no mejoran el rendimiento.

3.- Las reacciones de transmetalación, en condiciones de reacción suaves, han dado buenos resultados, obteniéndose los derivados en los que sólo se ha sustituido uno de los átomos de cloro.

### TRABAJO FUTURO

Se estudiará de nuevo la posibilidad de llevar a cabo las reacciones de ortometalación en un solo paso empleando, como compuesto de oro de partida acetato de oro (por similitud con las reacciones de ortometalación en complejos de paladio)

Concluir el estudio de las reacciones de transmetalación, sustituyendo el segundo átomo de cloro de la molécula por el mismo o por otro grupo acetileno. También se trabajará para encontrar las condiciones de reacción en las que se pueden sustituir los dos átomos de cloro a la vez.

Algunos de los compuestos sintetizados son luminiscentes, por tanto, se realizará un estudio completo de esta propiedad tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura, en estado sólido y en disolución. Se estudiarán igualmente los tiempos de vida y los rendimientos cuánticos.





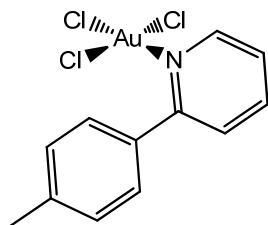
**ANEXOS**



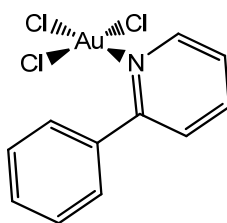
## COMPLEJOS OBTENIDOS:

Figuras de los complejos obtenidos:

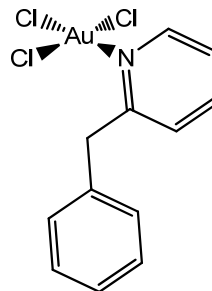
1)  $\text{AuCl}_3(\text{p-tolil-py})$



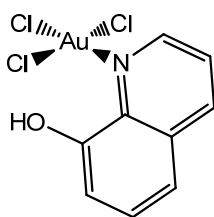
2)  $\text{AuCl}_3(2\text{-ph-py})$



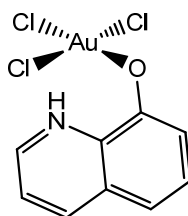
3)  $\text{AuCl}_3(2\text{-Bz-py})$



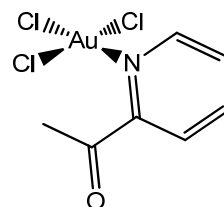
4)  $\text{AuCl}_3(\text{N'-hidroxiquinolina})$



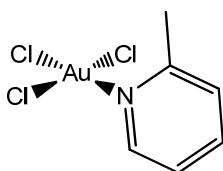
5)  $\text{AuCl}_3(\text{O'-hidroxiquinolina})$



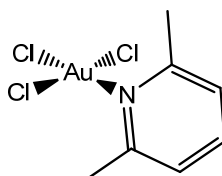
6)  $\text{AuCl}_3(2\text{-acetyl-py})$



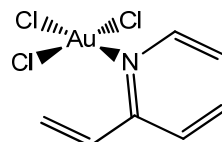
7)  $\text{AuCl}_3(2\text{-Methyl-py})$



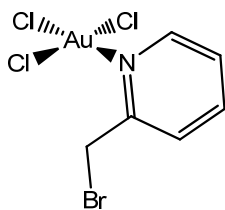
8)  $\text{AuCl}_3(\text{lutidine})$



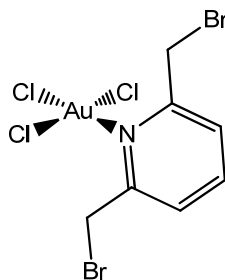
9)  $\text{AuCl}_3(2\text{-vinyl-py})$



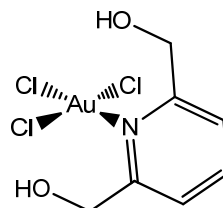
10)  $\text{AuCl}_3(2\text{-Bromomethyl-py})$



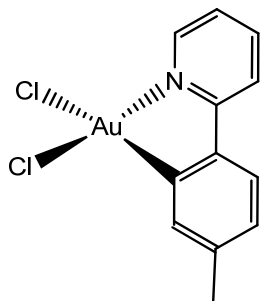
11)  $\text{AuCl}_3(2,6\text{-dibromomethyl-py})$



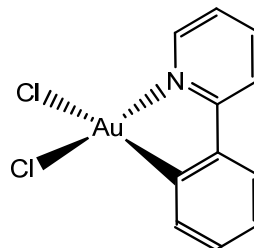
12)  $\text{AuCl}_3(2,6\text{-dimethanol-py})$



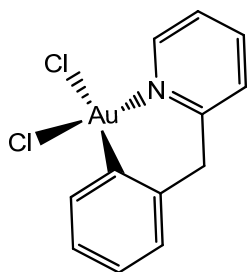
13) [AuCl<sub>2</sub>( p-tolil-piridine)]



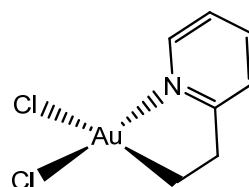
14) [AuCl<sub>2</sub>( 2-phenyl-piridine)]



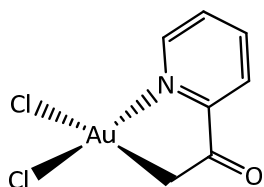
15) [AuCl<sub>2</sub>( 2-phenyl-piridine)]



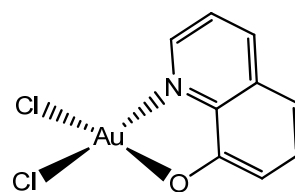
16) [AuCl<sub>2</sub>( 2-etilpiridina)]



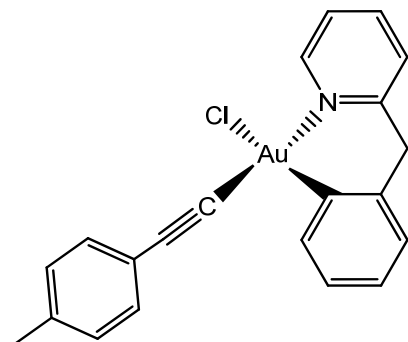
17) [AuCl<sub>2</sub>( acetil-py)]



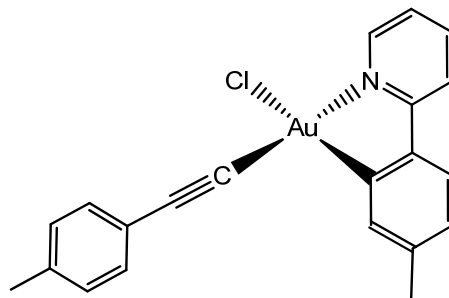
18) [AuCl<sub>2</sub>( hidroxiquinolina)]



19) [AuCl(2-bencilpiridina)(p-tolilacetileno)]



20) [AuCl(2-acetilpiridina)(p-tolilacetileno)]



## **PARTE EXPERIMENTAL**



## PARTE EXPERIMENTAL

### 1.- Análisis cuantitativo

El análisis elemental cuantitativo de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los compuestos se ha llevado a cabo en un microanalizador Perkin Elmer 2400-Serie II.

### 2.- Técnicas Estructurales

#### **2.1.- Espectroscopía infrarroja**

Los espectros de infrarrojos se han realizado en un espectrómetro Perkin-Elmer FT-IR Spectrum One que cubre el rango de 4000 a 350  $\text{cm}^{-1}$ , mediante la técnica de ojo mágico, que consiste en el acoplamiento de un accesorio de reflexión interna Universal Atenuada (ATR).

Esta técnica permite realizar con facilidad el análisis de sólidos, polvos, pastas, geles y líquidos. La muestra se coloca sobre el cristal (con índice de refracción alto), el rayo IR pasa al accesorio y llega al cristal, donde refleja internamente, y vuelve al detector que se encuentra alojado en el espectrómetro (Perkin-Elmer FT-IR Spectrum One). Cuando el rayo de IR es reflejado dentro del cristal, éste penetra unas micras en la muestra.

#### **2.2.- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (R.M.N.)**

Se han estudiado los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en espectrofotómetro Bruker AV 400 Ultrashield, al que se le ha acoplado un robot, a 400.16 MHz para  $^1\text{H}$ , a 161.98 MHz para  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y 100.62 MHz para  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

El disolvente deuterado utilizado varía en función de la solubilidad del producto, se han empleado deuterocloroformo ( $\text{CDCl}_3$ ) y dimetilsulfóxido deuterado ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ). Los valores de desplazamientos químicos se expresan en  $\delta$  (ppm) usando como referencia externa el tetrametilsilano ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85% ( $^{31}\text{P}$ ). Las constantes de acoplamiento se expresan en Hertzios (Hz).

#### **2.3.- Espectrometría de masas**

Los espectros de masas se han realizado usando un MALDI-Tof Microflex, que utiliza un láser de  $\text{N}_2$  (337 nm, 3.68 eV) como fuente de ionización, y como matriz se han empleado DIT (ditranol), utilizando las técnicas de  $\text{MALDI}^+$  y  $\text{MALDI}^-$ .

### 3.- Síntesis de compuestos $[\text{AuCl}_3\text{L}]$ :

La forma de obtener los compuestos  $[\text{AuCl}_3\text{L}]$  es muy similar en todos los casos, únicamente varía, en algún caso, el disolvente empleado por eso se va a describir aquí la forma general de preparación de los compuestos y, en el caso de que haya alguna variante, se indicará en el correspondiente complejo.

En un matraz de 100 mL de 1 boca, se disuelve en unos 15 mL de agua o acetona, según el caso,  $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , y el correspondiente ligando derivado de la piridina. La reacción es estequiométrica (1:1) y se lleva a cabo a temperatura ambiente. El tiempo de reacción es variable para cada una de ellas, desde 15 minutos hasta 20h. El producto se recoge por filtración y, si es necesaria la recristalización, se lleva a cabo en frío con EtOH/Et<sub>2</sub>O (3:1).

### 3.1.-Síntesis de $[\text{AuCl}_3(\text{p-tolilpiridina})]$ (1):

**$\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :** 1mmol; PM = 361.0; 0.3610g

**p-tolilpiridina:** 1mmol, PM = 169.22;  $\rho = 0.99 \text{ g/mL}$ ; 170  $\mu\text{L}$ ,

Estado: sólido

Color: Amarillo intenso

PM=470.96

78% Rto

**Análisis elemental:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{AuCl}_3\text{N}$ ; PM=470.96

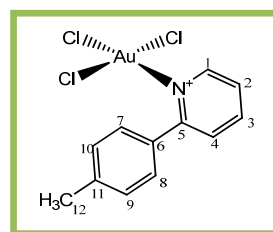
Teórico: % C: 30.50; H: 2.35; N: 2.96

Experimental: % C: 30.64, H: 2.44; N 3.21

**IR:**  $\nu_{(\text{CH})}$  3047 y 768,  $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$  1477,  $\nu_{(\text{AuCl})}$  359  $\text{cm}^{-1}$

**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 8.77$  (d, 1H,  $J=5.5\text{Hz}$ ,  $H_1$ ), 8.14 (td, 1H,  $J=1.1\text{Hz}$ ,  $J=7.8\text{Hz}$ ,  $H_3$ ), 7.78 (dd, 1H,  $J=0.8\text{Hz}$ ,  $J=8.0\text{Hz}$ ,  $H_4$ ), 7.73 (d, 2H,  $J=8.1\text{Hz}$ ,  $H_{7,8}$ ), 7.66 (m, 1H,  $H_2$ ), 7.42 (d, 2H,  $J=7.9\text{Hz}$ ,  $H_{9,10}$ ), 2.46 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:**  $\delta = 149.81, 142.08, 141.77, 134.35, 130.40, 129.43, 128.83, 125.79, 21.66$ , ppm.

**MALDI<sup>-</sup>:** 338.8 (8.5%)  $[\text{Au}_2\text{Cl}_3]^-$ , 498.8 (100%)  $[\text{Au}_2\text{Cl}_3]^-$ , 732.8 (30%)  $[\text{Au}_3\text{Cl}_4]^-$ , 964.9 (5.5%)  $[\text{Au}_4\text{Cl}_5]^-$ . **MALDI<sup>+</sup>:** 535.4 (49%)  $[\text{AuL}_2]^+$ , 569.4 (20%)  $[\text{Au}_2\text{L}_2\text{Cl}]^+$ , 605.4 (11%)  $[\text{Au}_2\text{L}_2\text{Cl}_2]^+$ , 767.5 (2%)  $[\text{Au}_3\text{Cl}_5]^+$ , 801.5 (2%)  $[\text{Au}_3\text{Cl}_6]^+$ .



### Síntesis de $[\text{AuCl}_3(2\text{-fenilpiridina})]$ (2):

**$\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :** 1 mmol; PM = 361.0; 0.3610g

**2-fenilpiridina:** 1mmol, PM = 155.2;  $\rho = 1.09 \text{ g/mL}$ ; 143  $\mu\text{L}$

Estado solido

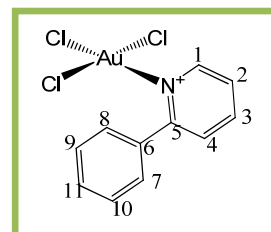
Color amarillo

PM= 458.52

79% Rto

**Análisis elemental:**  $[\text{AuCl}_3\text{NC}_{11}\text{H}_9]$ ; PM = 458.52

Teórico: % C: 18.18; H: 1.78; N: 3.53.





Experimental: % C: 28.21, H: 1.86; N: 3.08;

IR:  $\nu_{\text{(CH)}}$  3082 y 761,  $\nu_{\text{(C=N)}}$  1475,  $\nu_{\text{(AuCl)}}$  362  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.82 (dd,  $J$  = 6.0, 0.9 Hz, 1H,  $H_1$ ), 8.19 (td,  $J$  = 7.8, 1.5 Hz, 1H,  $H_3$ ), 7.86-7.81 (m, 3H,  $H_{4,7,8}$ ), 7.75 – 7.69 (m, 1H,  $H_2$ ), 7.68 – 7.62 (m, 3H,  $H_{9,10,11}$ ).

MALDI $^-$ : 498.5 (100%)  $[\text{Au}_2\text{Cl}_3]^-$ , 732.4 (31%)  $[\text{Au}_3\text{Cl}_4]^-$ , 964.1 (1.9%)  $[\text{Au}_4\text{Cl}_5]^-$ . MALDI $^+$ : 351.8% (57.7%)  $[\text{AuL}]^+$ , 507.7 (16%)  $[\text{AuL}_2]^+$ .

### Síntesis de $[\text{AuCl}_3(\text{2-bencilpiridina})]$ (3):

$\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0.5 mmol; PM = 361.0; 0.1805g

2-bencil-piridina: 0.5mmol; PM = 169.22;  $\rho$ =1.05 g/mL ; 80  $\mu\text{L}$

Estado: sólido

Color: Amarillo intenso

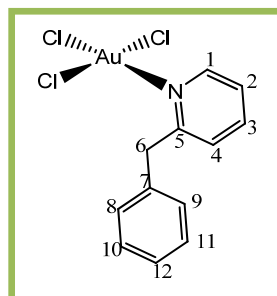
PM=472.54

78% Rto

Análisis elemental:  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{AuCl}_3\text{N}$ ; PM = 472.54

Teórico: % C: 30.50; H: 2.35; N: 2.96;

Experimental: %C: 30.94, H: 2.2; N: 3.05;



IR:  $\nu_{\text{(C-H)}}$  2987, 2901 y 765,  $\nu_{\text{(AuCl)}}$  359  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.70 (d, 1H,  $J$ =4.4Hz,  $H_1$ ), 7.98 (t, 1H,  $J$ =7.4Hz,  $H_2$ ), 7.57 (m, 1H,  $H_9$ ), 7.40 (m, 4H,  $J$ =7.8Hz,  $J$ =16.0Hz,  $H_{8,10,11,12}$ ), 7.30 (d, 2H,  $J$ =6.8Hz,  $H_{3,4}$ ), 4.74 (s, 2H,  $H_6$ ) ppm.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta$ =149.65, 141.90, 134.27, 130.29, 129.69, 129.45, 128.47, 125.72, 45.11 ppm.

MALDI $^-$ : 732.7 (100%)  $[\text{Au}_3\text{Cl}_4]^-$ , 964.6 (43%)  $[\text{Au}_4\text{Cl}_5]^-$ , 500.8 (34%)  $[\text{Au}_2\text{Cl}_3]^-$ . MALDI $^+$ : 598 (100%)  $[\text{Au}_2\text{ClL}]^+$ , 535.6 (99%)  $[\text{AuL}_2]^+$ .

### $[\text{AuCl}_3(\text{8-hidroxiquinolina})]$ (4 y 5):

$\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0.5 mmol; PM = 361.0; 0.1805g

8-hidroxiquinolina: 0.5 mmol PM = 145.16; 0.0726g

Después de 2h agitando, se concentra a vacío, se añade diclorometano, aparece un sólido verde que se filtra (complejo 4). Las aguas madres se concentran de nuevo y se precipita con éter dietílico un sólido verde oscuro (complejo 5).

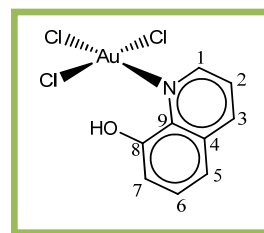
**Caracterización complejo 4:**

Estado sólido

Color verde

PM=448.48

36% Rto



**Análisis elemental:** AuCl<sub>3</sub>NO C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>; PM = 448.48.

Teórico: %C: 24.10; H: 1.57; N: 3.12;

Experimental: %C: 23.98; H: 1.63; N: 3.02;

**IR:**  $\nu_{\text{(CH aromático)}}$  3403,  $\nu_{\text{(OH)}}$  3099,  $\nu_{\text{(C=N)}}$  1550,  $\nu_{\text{(AuCl)}}$  354 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO):**  $\delta$  = 9.00 (d,  $J$  = 3.9 Hz, 1H,  $H_1$ ), 8.84 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H,  $H_3$ ), 7.91 – 7.83 (m, 1H,  $H_2$ ), 7.69 – 7.60 (m, 2H,  $H_{5,6}$ ), 7.38 (dd,  $J$  = 6.7, 1.9 Hz, 1H,  $H_7$ ) ppm. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:**  $\delta$  = 152.34( $C_8$ ), 150.97 ( $C_9$ ), 146.45( $C_1$ ), 129.45( $C_4$ ), 129.15( $C_3$ ), 122.28( $C_6$ ), 118.34( $C_{2,5}$ ), 113.77( $C_7$ ) ppm.

**MALDI<sup>-</sup>:** 732.6 (100%) [Au<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, 498.7 (39%) [Au<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, 964.5 (36%) [Au<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub>]<sup>-</sup>. **MALDI<sup>+</sup>:** 592.7 (49%) [AuCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 655.6 (48%) [AuL<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 718.8 (18%) [Au<sub>2</sub>ClL<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

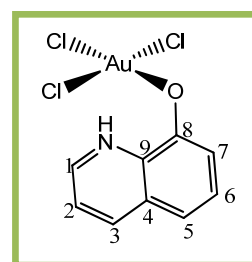
**Caracterización del complejo 5:**

Estado sólido.

Color verde oscuro.

PM= 447.48

43% Rto.



**Análisis elemental:** AuCl<sub>3</sub>NO C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>; PM = 447.48

Teórico: %C: 24.16; H: 1.35; N: 3.13.

Experimental: %C: 25.94; H: 1.20; N: 3.51.

**IR:**  $\nu_{\text{(CH aromático)}}$  3060,  $\nu_{\text{(C=N)}}$  1573 y 1501,  $\nu_{\text{(AuCl)}}$  359 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 9.18 (dd,  $J$  = 5.5, 1.2 Hz, 1H,  $H_1$ ), 8.59 (dd,  $J$  = 8.3, 1.2 Hz, 1H), 7.73 (dd,  $J$  = 8.3, 5.5 Hz, 1H), 7.65 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 1H), 7.39 – 7.34 (m, 2H), ppm.

**MALDI<sup>-</sup>:** 732.7 (100%) [Au<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, 964.6 (55%) [Au<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub>]<sup>-</sup>, 500.8 (21%) [Au<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. **MALDI<sup>+</sup>:** 485.3 (100%) [AuL<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 592.5 (38%) [AuCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 655.4 (29%) [AuL<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 717.4 (21%) [Au<sub>2</sub>ClL<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

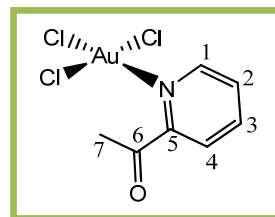
**[AuCl<sub>3</sub>(2-acetilpiridina)] (6):**

**Na[AuCl<sub>4</sub>]•2H<sub>2</sub>O:** 0.5 mmol; PM = 361.0; 0.1805g

**2-acetilpiridina:** 0.5 mmol; PM = 121.14;  $\rho$ =1.08 g/mL; 56 $\mu$ L

Estado sólido.  
Color amarillo.  
PM=424.46  
78% Rto

**Análisis elemental:**  $\text{AuCl}_3\text{NOC}_7\text{H}_7$ ; PM = 424.46  
Teórico: %C: 19.81; H: 1.66; N: 3.30.  
Experimental: %C: 19.54; H: 1.24; N: 2.96.



**IR:**  $\nu_{\text{(CH)}}$  3099, 3027 y 773,  $\nu_{\text{(C=O)}}$  1694,  $\nu_{\text{(C=N)}}$  1596,  $\nu_{\text{(AuCl)}}$  356  $\text{cm}^{-1}$ .

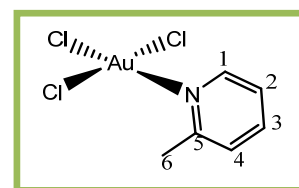
**$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 9.10 (dd,  $J$ =5.7, 0.9 Hz, 1H,  $H_1$ ), 8.37 (td,  $J$ =7.8, 1.4 Hz, 1H,  $H_3$ ), 8.26 (dd, 1H,  $H_4$ ), 7.93 (m,  $J$ =7.5, 5.7, 1.6 Hz, 1H,  $H_2$ ), 2.86 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**MALDI $^-$ :** 732.6 (100%)  $[\text{Au}_3\text{Cl}_4]^-$ , 964.5 (33%)  $[\text{Au}_4\text{Cl}_5]^-$ , 498.7 (28%)  $[\text{Au}_2\text{Cl}_3]^-$ .

### [AuCl<sub>3</sub>(2-metilpiridina)] (7):

**Na[AuCl<sub>4</sub>]•2H<sub>2</sub>O:** 0.5 mmol; PM = 361.0; 0.1805g  
**2-metilpiridina:** 0.5 mmol, PM = 93.13 ;  $\rho$ = 0.9313g/mL; 50 $\mu$ L

Estado solido  
Color amarillo limón.  
PM= 396,45  
82% Rto



**Análisis elemental:**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{AuCl}_3\text{N}$ .  
Teórico %: C: 18.18; H: 1.78; N: 3.53  
Experimental %: C: 17.71; H: 1.73; N: 3.47

**IR:**  $\nu_{\text{(CH)}}$  3116, 3076, 3042 y 763,  $\nu_{\text{(C=N)}}$  1493,  $\nu_{\text{(AuCl)}}$  360  $\text{cm}^{-1}$

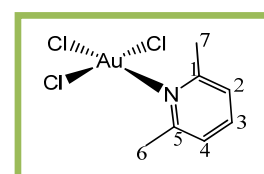
**$^1\text{H}$  -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.63 (dd,  $J$ =6.0, 1.0 Hz, 1H,  $H_1$ ), 8.03 (td,  $J$ =7.7, 1.5 Hz, 1H,  $H_3$ ), 7.63 (d,  $J$ =7.8 Hz, 1H,  $H_4$ ), 7.57 (t,  $J$ =6.8 Hz, 1H,  $H_2$ ), 3.05 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:**  $\delta$  = 149.46 ( $\text{C}_1$ ), 141.93 ( $\text{C}_3$ ), 129.64 ( $\text{C}_4$ ), 125.48 ( $\text{C}_2$ ), 26.28 ( $\text{C}_6$ ) ppm.

**MALDI $^-$ :** 266.9(87%) $[\text{AuCl}_2]^-$ , 498.7 (75%)  $[\text{Au}_2\text{Cl}_3]^-$  732.6 (27%)  $[\text{Au}_3\text{Cl}_4]^-$ . **MALDI $^+$ :** 569.3 (7%)  $[\text{AuL}_4]^+$ .

### [AuCl<sub>3</sub>(2,6-dimetilpiridina)] (8):

**Na [AuCl<sub>4</sub>]•2H<sub>2</sub>O:** 1 mmol; PM = 361.0; 0.361g  
**2,6-dimetilpiridina:** 1mmol, PM = 107.15;  $\rho$ =0.92 g/mL; 116  $\mu$ L.

Estado solido  
Color amarillo intenso



PM= 410.48

66% Rto

**Análisis elemental:**  $\text{AuCl}_3\text{NC}_7\text{H}_9$ ; PM= 410.48

Teórico %: C: 20.48; H: 2.21; N: 3.41

Experimental %: C: 20.97; H: 2.40; N: 3.96

**IR:**  $\nu_{(\text{CH})}$  3622 y 788,  $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$  1473,  $\nu_{(\text{AuCl})}$  356  $\text{cm}^{-1}$

**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 7.90 (t,  $J$ =7.7 Hz, 1H,  $H_3$ ), 7.44 (d,  $J$ =7.7 Hz, 2H,  $H_{2,4}$ ), 3.11 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:**  $\delta$  = 142.03 ( $\text{C}_3$ ), 126.33 ( $\text{C}_{2,4}$ ), 26.57 ( $\text{C}_{7,6}$ ) ppm

**MALDI $^-$ :** 498.8 (100%)  $[\text{Au}_2\text{Cl}_3]^-$ , 732.7 (52%)  $[\text{Au}_3\text{Cl}_4]^-$ , 964.6 (11%)  $[\text{Au}_4\text{Cl}_5]^-$ . **MALDI $^+$ :** 411.1 (18%)  $[\text{AuL}_2]^+$ , 481.1 (6%)  $[\text{AuCl}_2\text{L}_2]^+$ .

### **$\text{AuCl}_3$ (2-vinilpiridina)] (9):**

**$\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :** 0.5 mmol; PM = 361.0; 0.1805g

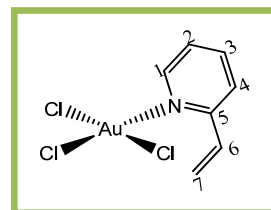
**2-vinil piridina:** 1mmol, PM = 105.14;  $\rho$ =0.98 g/mL; 54 $\mu\text{L}$

Estado solido

Color amarillo claro

PM= 408.46

72% Rto



**Análisis elemental:**  $\text{AuCl}_3\text{NC}_7\text{H}_7$ ; PM= 408.46

Teórico %: C: 20.58; H: 1.73; N: 3.43

Experimental %: C: 20.03; H: 1.90; N: 3.75

**IR:**  $\nu_{(\text{CH})}$  3103, 3072, 3045, y 780,  $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$  1601,  $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$  1483,  $\nu_{(\text{AuCl})}$  356  $\text{cm}^{-1}$

**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.67 (dd,  $J$ =6.0, 0.9 Hz, 1H,  $H_1$ ), 8.14 – 8.07 (m, 1H,  $H_3$ ), 7.92 (dd,  $J$ =8.1, 1.3 Hz, 1H,  $H_4$ ), 7.61 (ddd,  $J$ =7.6, 6.1, 1.6 Hz, 1H,  $H_2$ ), 7.54 (dd,  $J$ =17.1, 11.1 Hz, 1H,  $H_6$ ), 6.22 (d,  $J$ =17.1 Hz, 1H,  $H_{7a}$ ), 6.06 (d,  $J$ =11.1 Hz, 1H,  $H_{7b}$ ). ppm.  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:**  $\delta$ =149.39, 141.87, 133.25, 126.89, 126.41, 125.95 ppm

**MALDI $^-$ :** 266.9 (100%)  $[\text{AuCl}_2]^-$ , 498.8 (100%)  $[\text{Au}_2\text{Cl}_3]^-$ , 732.7 (49%)  $[\text{Au}_3\text{Cl}_4]^-$ , 964.6 (13%)  $[\text{Au}_4\text{Cl}_5]^-$ . **MALDI $^+$ :** 106.0 (48%)  $[\text{L}]^+$ , 569.3 (9%)  $[\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{L}]^+$ .

### **$\text{AuCl}_3$ (2-Bromometilpiridina)] (10):**

**$\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :** 0.5 mmol; PM = 361.0; 0.1805g

**2- Bromometil piridina HBr:** 0.5mmol, PM = 172.02; 0.086g

Estado solido

Color naranja

PM= 475.35

50% Rto

**Análisis elemental:** AuBrCl<sub>3</sub>N C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; PM = 475.35

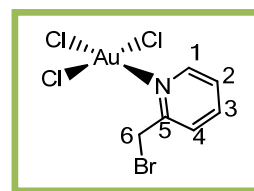
Teórico %: C: 15.16; H: 1.27; N: 2.95

Experimental %: C: 15.34; H: 1.69; N: 2.44

**IR:**  $\nu_{\text{(CH)}}$  3105, 3071, 3034, y 767,  $\nu_{\text{(C=C)}}$  1601,  $\nu_{\text{(C=N)}}$  1488,  $\nu_{\text{(AuCl)}}$  356,  $\nu_{\text{(AuBr)}}$  334,  $\nu_{\text{(AuBr)}}$  615 y 583 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.82 (d,  $J$  = 5.9 Hz, 1H), 8.20 – 8.09 (m, 1H), 7.99 – 7.86 (m, 1H), 7.68 (s, 1H), 5.15 – 4.91 (m, 2H) ppm.

**MALDI<sup>+</sup>:** 588.7 (100%) [Au<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>, 544.8 (83%) [Au<sub>2</sub>BrCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 356.8 (77%) [Au<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 632.7 (76%) [Au<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 312.8 (58%) [AuBr]<sup>+</sup>, 820.6 (32%) [Au<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 866.6 (33%) [Au<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 498.8 (28%) [Au<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 910.5 (25%) [Au<sub>3</sub>Br<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.



#### AuCl<sub>3</sub> (2,6-Bromometil piridina) (11):

**Na[AuCl<sub>4</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O:** 0.5 mmol; PM = 361.0; 0.1805g

**2,6- dibromometil piridina:** 0.5mmol; PM = 264.95; 0.1325g

Estado solido

Color amarillo

PM= 568.27

52% Rto

**Análisis elemental:** AuBr<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>N C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>; PM= 568.27

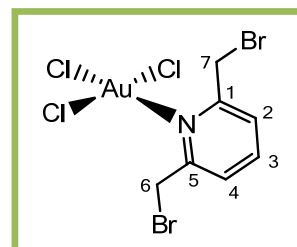
Teórico %: C: 14.79; H: 1.24; N: 2.46

Experimental %: C: 14.56; H: 1.14; N: 2.51

**IR:**  $\nu_{\text{(CH)}}$  3038, 3021 y 747,  $\nu_{\text{(C=N)}}$  1465,  $\nu_{\text{(AuCl)}}$  356 cm<sup>-1</sup>

**<sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.17 (t, 1H,  $H_3$ ), 7.93 (d,  $J$ =7.8 Hz, 2H,  $H_{2,4}$ ), 5.15 (s, 4H,  $H_{6,7}$ ) ppm.

**MALDI<sup>+</sup>:** 732.7 (100%) [Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 964.6 (30%) [Au<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 544.7 (58%) [Au<sub>2</sub>BrCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 588.7 (34%) [Au<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>, 500.8 (42%) [Au<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.



**AuCl<sub>3</sub>(2,6-dimetanolpiridina)] (12):**

**Na[AuCl<sub>4</sub>]•2H<sub>2</sub>O:** 1 mmol; PM = 361.0; 0.361g

**2,6-dimetanolpiridina:** 1mmol, PM = 139.15; 0.140g

Estado solido

Color amarillo.

PM=442.48

66% Rto

**Análisis elemental:** AuCl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>; PM=442,48

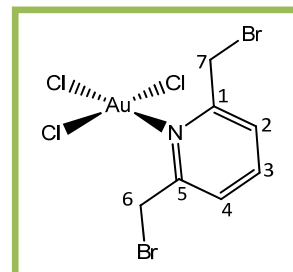
Teórico %: C: 19.00; H: 2.05; N: 3.17

Experimental %: C: 18.94; H: 2.12; N: (3.23

**IR:**  $\nu_{\text{(OH)}}$  3210,  $\nu_{\text{(CH)}}$  2910 y 747,  $\nu_{\text{(C=N)}}$  1470,  $\nu_{\text{(AuCl)}}$  356 cm<sup>-1</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  =8.18 (t,  $J$ =7.8 Hz, 2H,  $H_3$ ), 7.92 (d,  $J$ =7.8 Hz, 2H,  $H_{2,4}$ ), 5.40 (d,  $J$ =5.8 Hz, 3H,  $CH_{6a, 6b \text{ y } 7a,}$ ), 2.60 (t,  $J$ =5.8 Hz,  $H_{7b}$ ) ppm. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:**  $\delta$  =144.14 ( $C_{1,5}$ ), 142.84 ( $C_3$ ), 125.25 ( $C_{2,4}$ ), 64.67 ( $C_{7,6}$ ) ppm

**MALDI<sup>-</sup>:** 498.8 (100%) [Au<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, 732.7 (48%) [Au<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, 964.6 (11%) [Au<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub>]<sup>-</sup>. **MALDI<sup>+</sup>:** 506.1 (4%) [M+K]



**4.- Síntesis de compuestos [AuCl<sub>2</sub>L]:**

La síntesis de los siguientes metalociclos se lleva a cabo empleando como producto de partida, alguno de los complejos anteriores [AuCl<sub>3</sub>L]. Las reacciones se llevan a cabo en un matraz de 100 mL de 1 boca, donde se añaden 5mL de agua y el correspondiente producto de partida. Posteriormente se añade la cantidad correspondiente de MeCN y se pone a reflujo entre 3 y 9h. En algunos casos, que se indicarán en el correspondiente apartado, también ha sido necesaria la adición de una base (HNaCO<sub>3</sub> o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 10-20% de exceso). El sólido obtenido se filtra en caliente y se lava con H<sub>2</sub>O (3x3 mL). La recristalización, en caso de que sea necesaria, se lleva a cabo en frío en EtOH/éter.

**4.1.-Síntesis de [AuCl<sub>2</sub>(p-tolilpiridina)] (13):**

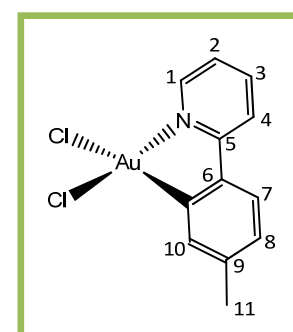
**[AuCl<sub>3</sub>(p-tolilpiridina)]:** 1mmol; PM=472.55, 0.472g.

**MeCN/H<sub>2</sub>O:** 1:1

**HNaCO<sub>3</sub>:** 1.1mmol; 0.0924g

Tiempo de reacción: 6h.

Estado: sólido



Color: amarillo pálido

PM=436.09

28% Rto

**Análisis elemental:**  $C_{12}H_{10}AuCl_2N$ . PM = 436,09

Teórico: % C: 33.05; H: 2.31; N: 3.21

Experimental: % C: 32.81, H: 2.16; N 2.92

**IR:**  $\nu_{(CH)}$  3075, 3039, 2982 y 771,  $\nu_{(C=C)}$  1605 y 1593,  $\nu_{(C=N)}$  1434,  $\nu_{(AuCl)}$  355  $cm^{-1}$ .

**$^1H$  -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  =9.79 (dq,  $J$ =6.1, 1.5, 0.5 Hz, 1H,  $H_1$ ), 8.10 (td,  $J$ =8.1, 7.5, 1.5 Hz, 1H,  $H_4$ ), 7.87 (dd,  $J$ =17.8, 7.2 Hz, 2H,  $H_{7,8}$ ), 7.48 – 7.41 (m, 2H,  $H_{2,3}$ ), 7.20 (dq,  $J$ =7.9, 1.5, 0.7 Hz, 1H,  $H_{10}$ ), 2.45 (s, 3H,  $CH_3$ ) ppm

**MALDI $^-$ :** 498.9 (100%)  $[Au_2Cl_3]^-$ , 732.9 (38%)  $[Au_3Cl_4]^-$ , 964.9 (6%)  $[Au_4Cl_5]^-$ . **MALDI $^+$ :** 533.2 (100%)  $[AuL_2]^+$ .

#### 4.2.-Síntesis de $[AuCl_2]$ (2-fenilpiridina) (14):

**$[AuCl_3]$  (2-pphy):** 1mmol; PM=470.96, 0.471g.

**MeCN/ $H_2O$ :** 1:1

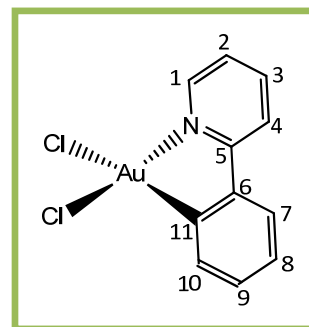
Tiempo de reacción: 3h.

Estado: sólido

Color: blanco

PM=422.06.

11% Rto



**Análisis elemental:**  $C_{11}H_8AuCl_2N$ ; PM = 422,06

Teórico: % C: 31.30; H: 1.91; N: 3.32

Experimental: % C: 30.94, H: 1.63; N: 3.45

**IR:**  $\nu_{(CH)}$  3106, 3032 y 756,  $\nu_{(C=C)}$  1605,  $\nu_{(C=N)}$  1490,  $\nu_{(AuCl)}$  361 y 304  $cm^{-1}$ .

**$^1H$  -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  =9.85 (dd,  $J$ =6.1, 1.3 Hz, 1H,  $H_1$ ), 8.18 – 8.12 (m, 1H,  $H_7$ ), 8.07 (dd,  $J$ =7.9, 1.2 Hz, 1H,  $H_1$ ), 7.92 (dd,  $J$ =7.5, 0.8 Hz, 1H,  $H_1$ ), 7.54 (dd,  $J$ =12.0, 8.2 Hz, 2H,  $H_1$ ), 7.43 – 7.34 (m, 2H,  $H_1$ ) ppm

**MALDI $^-$ :** 267.6 (100%)  $[AuCl_2]^-$ , 498.9 (26%)  $[Au_2Cl_3]^-$ , 732.9 (3%) 732.9 (12%)  $[Au_3Cl_4]^-$ . **MALDI $^+$ :** 505.3 (100%)  $[AuL_2]^+$ , 739.0 (10%)  $[Au_2ClL_2]^+$ .

#### 4.3.-Síntesis de $[\text{AuCl}_2(\text{2-Bencilpiridina})]$ (15):

$[\text{AuCl}_3(\text{2-bzpy})]$ : 0.6mmol; PM=472.50; 0.283g.

MeCN/H<sub>2</sub>O: 5:20

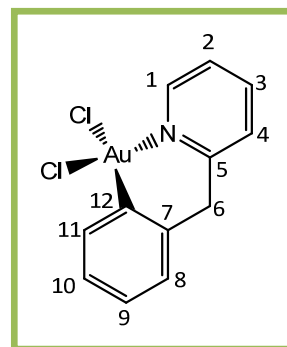
Tiempo de reacción: 6h

Estado: sólido

Color: blanco

PM=436.09

83% Rto



**Análisis elemental:** C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>AuCl<sub>2</sub>N; PM = 422.06.

Teórico: % C: 31.30; H: 1.91; N: 3.32.

Experimental: % C: 31.02, H: 1.53; N 3.45

IR :  $\nu_{(\text{CH})}$  3113, 3047 y 748,  $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$  1608 y 1561,  $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$  1436,  $\nu_{(\text{AuCl})}$  357 y 348 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 9.35 (dd,  $J$ =6.0, 1.0 Hz, 1H,  $H_1$ ), 8.03 (td,  $J$ =7.7, 1.5 Hz, 1H,  $H_3$ ), 7.70 (d,  $J$ =6.9 Hz, 1H,  $H_4$ ), 7.62 (dd,  $J$ =7.9, 1.0 Hz, 1H,  $H_{11}$ ), 7.55 – 7.50 (m, 1H,  $H_2$ ), 7.20 – 7.07 (m, 3H, 1H,  $H_{8,9,10}$ ), 4.57 (d,  $J$ =14.8 Hz, 1H,  $H_{6a}$ ), 4.04 (d,  $J$ =14.8 Hz, 1H,  $H_{6b}$ ), ppm. **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} – NMR:**  $\delta$  = 152.36, 142.37, 133.48, 130.47, 128.59, 128.08, 126.15, 124.65, 48.01 ppm

**MALDI<sup>-</sup>:** 266.5 (100%) [AuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, 498.9 (47%) [Au<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, 732.9 (12%) [Au<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, 964.9 (2%) [Au<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub>]<sup>-</sup>. **MALDI<sup>+</sup>:** 533.2 (100%) [AuL<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 835.1 (4%) [AuCl<sub>3</sub>L<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

#### 4.4.-Síntesis de $[\text{AuCl}_2(\text{2-etilpiridina})]$ (16):

$[\text{AuCl}_3(\text{2-vinilpy})]$ : 0.25 mmol; PM=406.14; 0.101g.

MeCN/H<sub>2</sub>O: 1:1

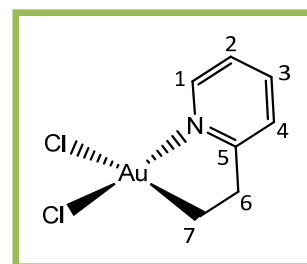
Tiempo de reacción: 3h

Estado: sólido

Color: ocre

PM=374.02

8% Rto



**Análisis elemental:** C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>AuCl<sub>2</sub>N; PM = 374.02

Teórico: % C: 22.48; H: 2.16; N: 3.74;

Experimental: % C: 22.13; H: 1.89; N: 3.54.

IR:  $\nu_{(\text{CH})}$  2921 y 784,  $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$  1608,  $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$  1478 y 1423,  $\nu_{(\text{AuCl})}$  360 y 340 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 9.68 – 9.63 (m, 1H,  $H_1$ ), 8.24 (td,  $J$  = 7.8, 1.3 Hz, 1H,  $H_3$ ), 7.91 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 1H,  $H_4$ ), 7.73 – 7.67 (m, 1H,  $H_2$ ), 5.46 (dd,  $J$  = 9.9, 6.9 Hz, 1H,  $H_{7a}$ ), 3.53 (dd,  $J$  = 9.4, 6.4 Hz, 1H,  $H_{7b}$ ), 3.18 (t,  $J$  = 9.5 Hz, 2H,  $H_{6a,b}$ ) ppm.



**MALDI<sup>-</sup>**: 266.9 (38%) [AuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, 498.8 (11%) [Au<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. **MALDI<sup>+</sup>**: 340.2 (3%) [AuL+K]<sup>+</sup>.

#### 4.5.-Síntesis de [AuCl<sub>2</sub>(2-acetilpiridina)] (17):

[AuCl<sub>3</sub>(2-acetilpy)]: 0.25 mmol; PM=424.46; 0.1667g.

MeCN/H<sub>2</sub>O: 3:5

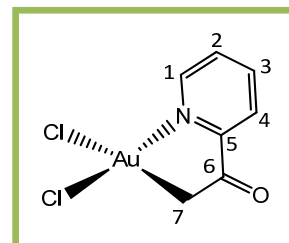
Tiempo de reacción: 3h

Estado: sólido

Color: rosa-marrón

PM=388.00

25% Rto



**Análisis elemental:** C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>AuCl<sub>2</sub>N; PM = 388.00

Teórico: % C: 21.67; H: 1.56; N: 3.61;

Experimental: % C: 21.32, H: 1.20; N: 3.47.

**IR:**  $\nu_{\text{(CH)}}$  3099,3027, 779 y 767,  $\nu_{\text{(C=O)}}$  1740,  $\nu_{\text{(C=N)}}$  1604,  $\nu_{\text{(AuCl)}}$  356 y 312 cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H -NMR (400 MHz, DMSO):**  $\delta$  =9.63 (ddd,  $J$ =5.8, 1.4, 0.6 Hz, 1H,  $H_1$ ), 8.55 (td,  $J$ =7.7, 1.4 Hz, 1H,  $H_3$ ), 8.17 (ddd,  $J$ =7.6, 5.8, 1.7 Hz, 1H,  $H_4$ ), 8.09 (ddd,  $J$ =7.7, 1.6, 0.6 Hz, 1H,  $H_2$ ), 3.72 (s, 2H,  $H_7$ ) ppm.

**MALDI<sup>-</sup>**: 266.7 (70%) [AuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, 498.9 (100%) [Au<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, 732.8 (45%) [Au<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, 964.4 (7%) [Au<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub>]<sup>-</sup>. **MALDI<sup>+</sup>**: 426.9 (100%) [AuL<sub>2</sub>-C]<sup>+</sup>.

#### 4.5.-Síntesis de [AuCl<sub>2</sub>(8-hidroxiquinolina)] (18):

[AuCl<sub>3</sub> (8- hidroxiquinolina)]: 0.10 mmol; PM=447.14; 0.0447g.

MeCN/H<sub>2</sub>O: 1:1

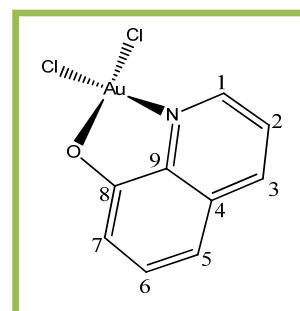
Tiempo de reacción: 3h

Estado: sólido

Color: verde

PM=412.02

89 % Rto



**Análisis elemental:** C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>AuCl<sub>2</sub>NO; PM = 412.02

Teórico: C: 26.24; H: 1.47; N: 3.40

Experimental: % C: 25.93, H: 1.05; N: 3.06.

**IR:**  $\nu_{\text{(CH aromático)}}$  3104, 3060 y 750,  $\nu_{\text{(C=N)}}$  1500,  $\nu_{\text{(C-O)}}$  1300 y 1107,  $\nu_{\text{(AuCl)}}$  363 cm<sup>-1</sup>.

**$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO):**  $\delta$  =9.07 (dd,  $J$ =5.5, 1.1 Hz, 1H), 8.89 (dd,  $J$ =8.4, 1.1 Hz, 1H), 7.92 (dd,  $J$ =8.4, 5.5 Hz, 1H), 7.65 (t,  $J$ =8.0 Hz, 1H), 7.51 (dd,  $J$ =8.0, 0.7 Hz, 1H), 7.25 (dd,  $J$ =7.9, 0.8 Hz, 1H) ppm.  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  -NMR (400MHz, DMSO):**  $\delta$  =164.73 ( $\text{C}_8$ ), 145.36( $\text{C}_9$ ), 143.32( $\text{C}_1$ ), 132.01( $\text{C}_4$ ), 131.50 ( $\text{C}_3$ ), 123.15 ( $\text{C}_6$ ), 117.58 ( $\text{C}_{2,5}$ ), 114.98 ( $\text{C}_7$ ).

**MALDI $^-$ :** 266.7 (100%) [ $\text{AuCl}_2$ ] $^-$ , 498.9 (49%) [ $\text{Au}_2\text{Cl}_3$ ] $^-$ , 732.8 (8%) [ $\text{Au}_3\text{Cl}_4$ ] $^-$ . **MALDI $^+$ :** 287.1.(100%) [ $\text{L}_2\text{-2H}$ ] $^+$ .

## 5.- Síntesis de compuestos $[\text{Au}(\text{CN})(\text{C}\equiv\text{CR})\text{Cl}]$ :

La obtención de los complejos  $[\text{Au}(\text{CN})(\text{C}\equiv\text{CR})\text{Cl}]$  se lleva a cabo por transmetalación. Para ello se emplea p-tolil-acetiluro trifenil fosfina oro(I), que se introduce en un matraz 100 mL de 1 boca, se le añaden 10 mL de acetona y se adiciona el correspondiente complejo ortometalado (**12** ó **14**) descrito en el apartado anterior, en relación molar 2:1. Se deja reaccionar durante 4h a T $^a$  ambiente con agitación constante. El sólido obtenido se filtra y se deja secar al aire. En uno de los casos ha sido necesaria la precipitación con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Éter.

### 5.2.-Síntesis de $[\text{AuCl}(2\text{-bencilpiridina})(p\text{-tolilacetileno})]$ (**19**):

**$[\text{AuCl}_2(2\text{-bencilpiridina})]$ :** 0.07 mmol; PM = 436.09; 0.0305g.

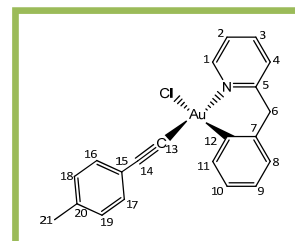
**p-tolil-acetileno-AuPPh $_3$ :** 0.14 mmol; PM = 575.40; 0.0805g

La disolución se concentra a vacío, el residuo se disuelve en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se precipita con éter, se obtiene un sólido amarillo.

Estado: sólido

Color: Amarillo palo.

PM=515.79 g/ mol.



**IR:**  $\nu_{(\text{CH})}$  3057, 2972 y 747,  $\nu_{(\text{C}\equiv\text{C})}$  2160 y 1971,  $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$  1610 y 1566,  $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$  1433,  $\nu_{(\text{AuCl})}$  329  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$  -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  =9.28 (dd,  $J$ =5.9, 1.5 Hz, 1H,  $H_1$ ), 7.96 (td,  $J$ =7.7, 1.7 Hz, 1H,  $H_3$ ), 7.87 (d,  $J$ =7.5 Hz, 1H,  $H_4$ ), 7.64 (d,  $J$ =7.7 Hz, 1H,  $H_{11}$ ), 7.57 – 7.43 (m, 17H,  $H_{2,10}$  y  $\text{PPh}_3$ ), 7.38 (d,  $J$ =8.1 Hz, 2H,  $H_{16,17}$ ), 7.19 (d,  $J$ =5.1 Hz, 2H,  $H_{8,9}$ ), 7.07 (d,  $J$ =7.8 Hz, 2H,  $H_{18,19}$ ), 4.59 (d,  $J$ =14.8 Hz, 1H,  $H_{6a}$ ), 4.15 (d,  $J$ =14.8 Hz, 1H,  $H_{6b}$ ), 2.33 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), ppm.

**MALDI $^-$ :** 347.0 (100%) [ $\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CR})\text{Cl}$ ] $^-$ , 579.0 (87%) [ $\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CR})\text{Cl}_2$ ] $^-$ , 400.1 (18%) [ $\text{Au}(\text{CN})\text{Cl}$ ] $^-$ , 498.9 (11%) [ $\text{Au}_2\text{Cl}_3$ ] $^-$ , 659.1 (7%) [ $\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2\text{Cl}$ ] $^-$ , 811.0 (4%) [ $\text{Au}_3(\text{C}\equiv\text{CR})_1\text{Cl}_3$ ] $^-$ , 891 (9%) [ $\text{Au}_4(\text{C}\equiv\text{CR})\text{Cl}_2$ ] $^-$ . **MALDI $^+$ :** 284.2 (17%) [ $(\text{CN})(\text{C}\equiv\text{CR})$ ] $^+$ , 480.2 (27%) [ $\text{M-Cl}$ ] $^+$ , 712.1 (7%) [ $\text{M+Au}$ ] $^+$ , 1033.3 (4%) [ $\text{M}_2$ ] $^+$ .

### 5.3.-Síntesis de $[\text{AuCl}(\text{2-acetilpiridina})(\text{p-tolilacetileno})]$ (20) :

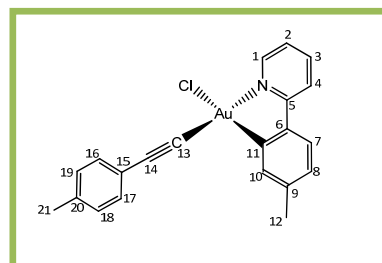
$[\text{AuCl}_2(\text{2-acetilpiridina})]$ : 0.06mmol; PM = 488.0; 0.0300g.

$\text{p-tolil-acetileno-AuPPh}_3$ : 0.12 mmol; PM = 575.40; 0.069g

Estado: sólido

Color: Ocre

PM=515.79 g/mol



**IR:**  $\nu_{\text{(CH)}}$  2961, 2914, 798 y 772,  $\nu_{\text{(C=N)}}$  1434,  $\nu_{\text{(AuCl)}}$  355 $\text{cm}^{-1}$

**$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  =9.28 (dd,  $J$ =5.9, 1.5 Hz, 2H), 7.96 (td,  $J$ =7.7, 1.7 Hz, 2H), 7.87 (d,  $J$ =7.5 Hz, 2H), 7.64 (d,  $J$ =7.7 Hz, 2H), 7.57 – 7.43 (m, 22H), 7.38 (d,  $J$ =8.1 Hz, 4H), 7.19 (d,  $J$ =5.1 Hz, 4H), 7.12 (d,  $J$ =7.9 Hz, 3H), 7.07 (d,  $J$ =7.8 Hz, 5H), 2.33 (s, 6H) ppm.  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$ =136.34, 134.38, 134.25, 132.15, 132.13, 129.45, 129.33, 128.78 ppm

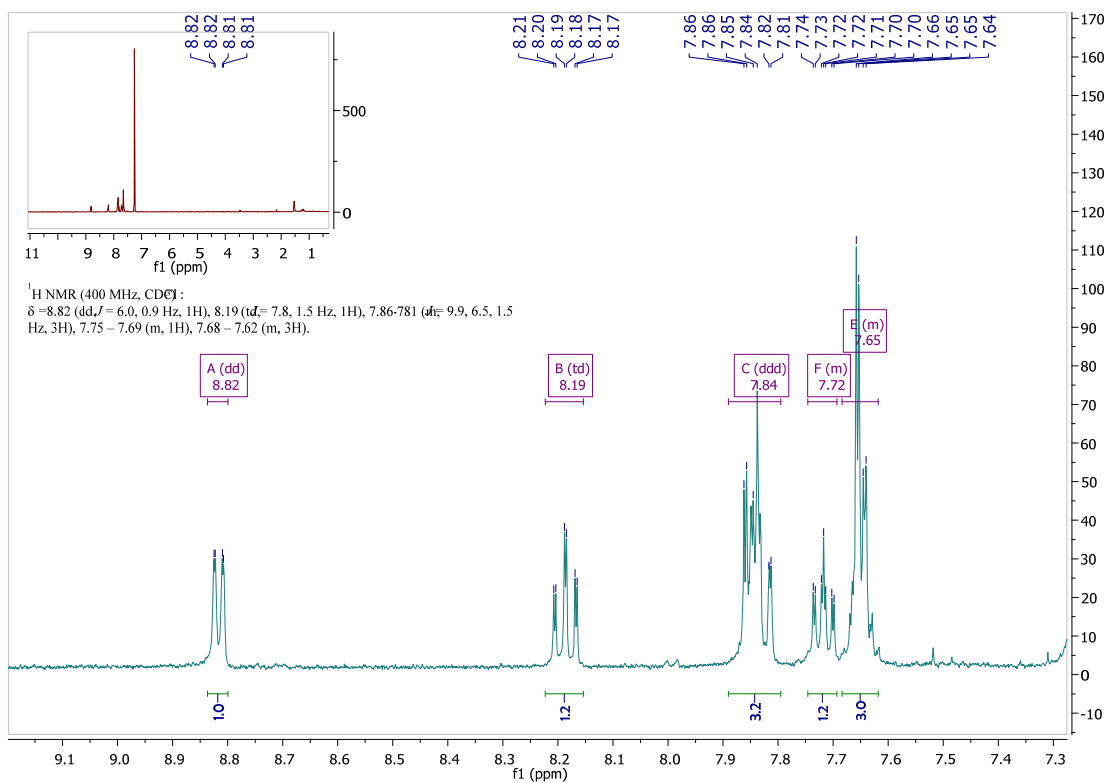
**MALDI $^-$ :** 346.6 (41%)  $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CR})\text{Cl}]^-$ , 427.0 (35%)  $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]^-$ , 498.9 (100%)  $[\text{Au}_2\text{Cl}_3]^-$ , 579.2 (48%)  $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{CN})\text{Cl}_2]^-$ , 659.4 (7%)  $[\text{Au}_2(\text{C}\equiv\text{CR})_2\text{Cl}]^-$ , 733.3 (20%)  $[\text{Au}_3\text{Cl}_4]^-$ . **MALDI $^+$ :** 284.2 (1%)  $[(\text{CN})(\text{C}\equiv\text{CR})]^+$ , 533.2 (100%)  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^+$ .



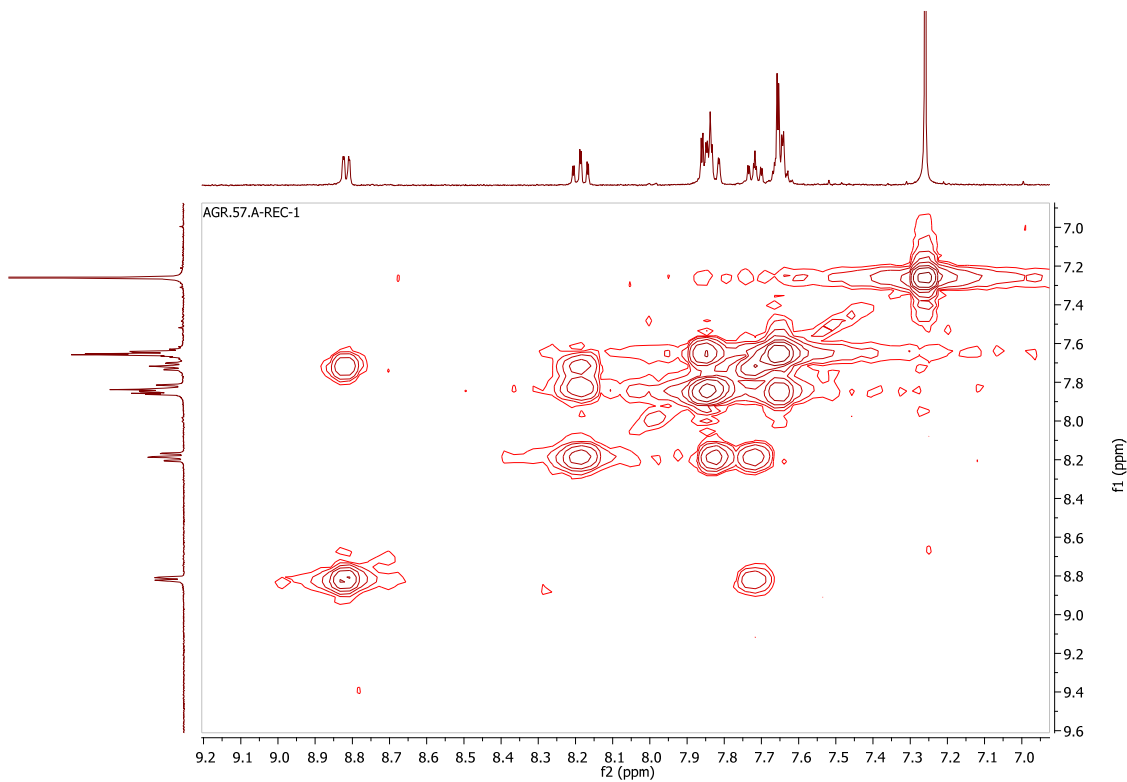
**ESPECTROS**



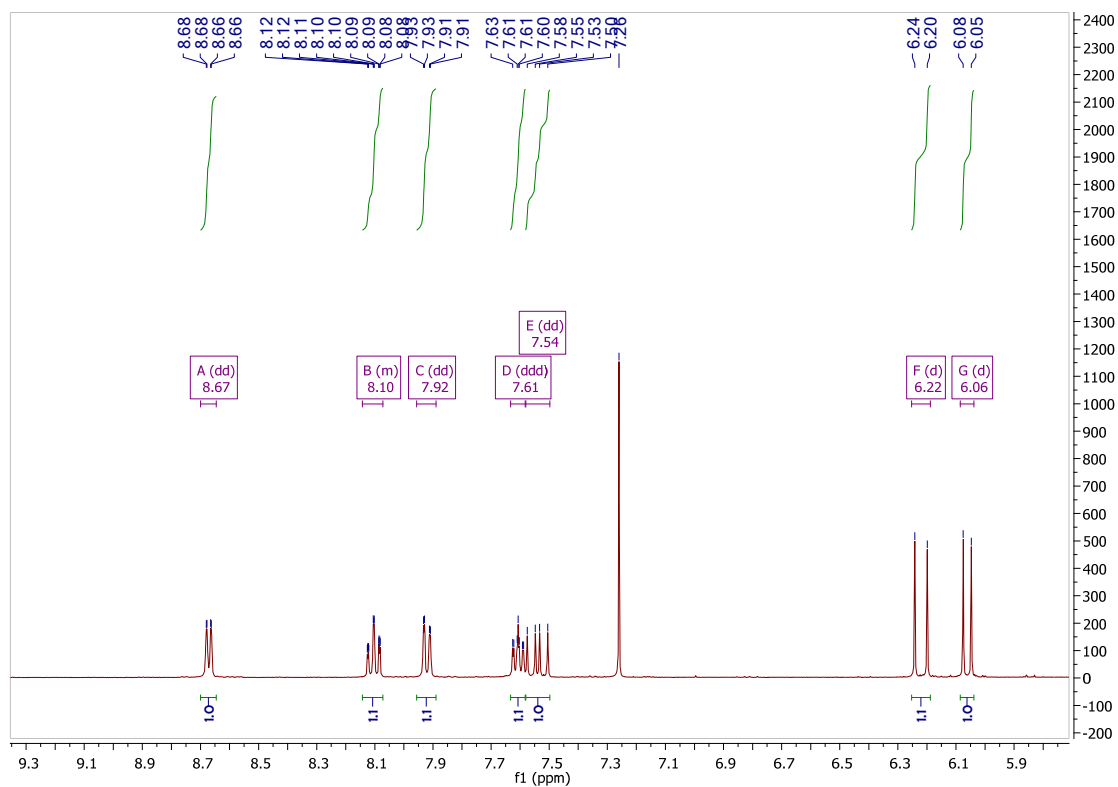
### $^1\text{H}$ –RMN Complejo 2



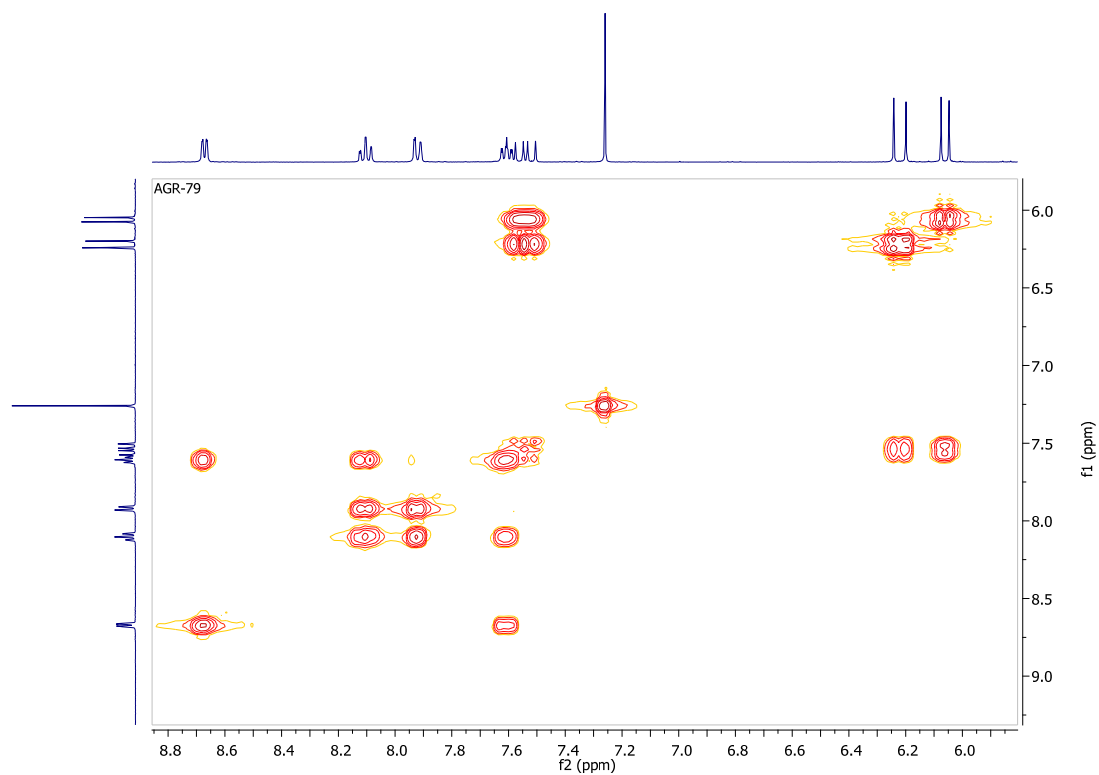
### Cosy $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ –RMN. Complejo 2



### $^1\text{H}$ –RMN Complejo 9

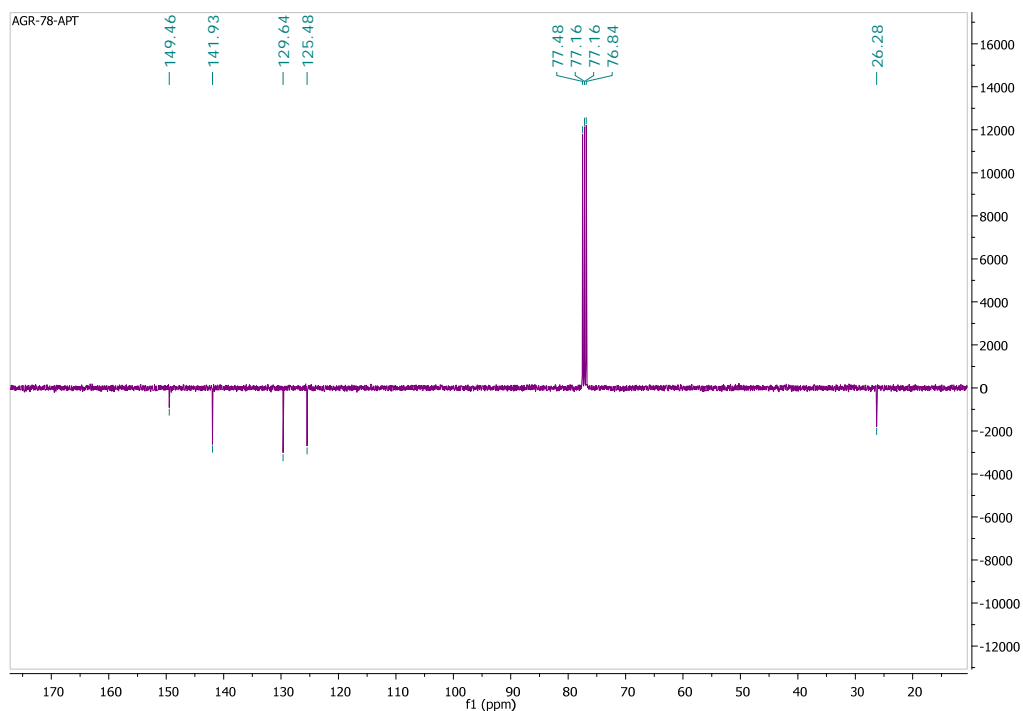


### Cosy $^1\text{H}$ – $^1\text{H}$ –RMN. Complejo 9

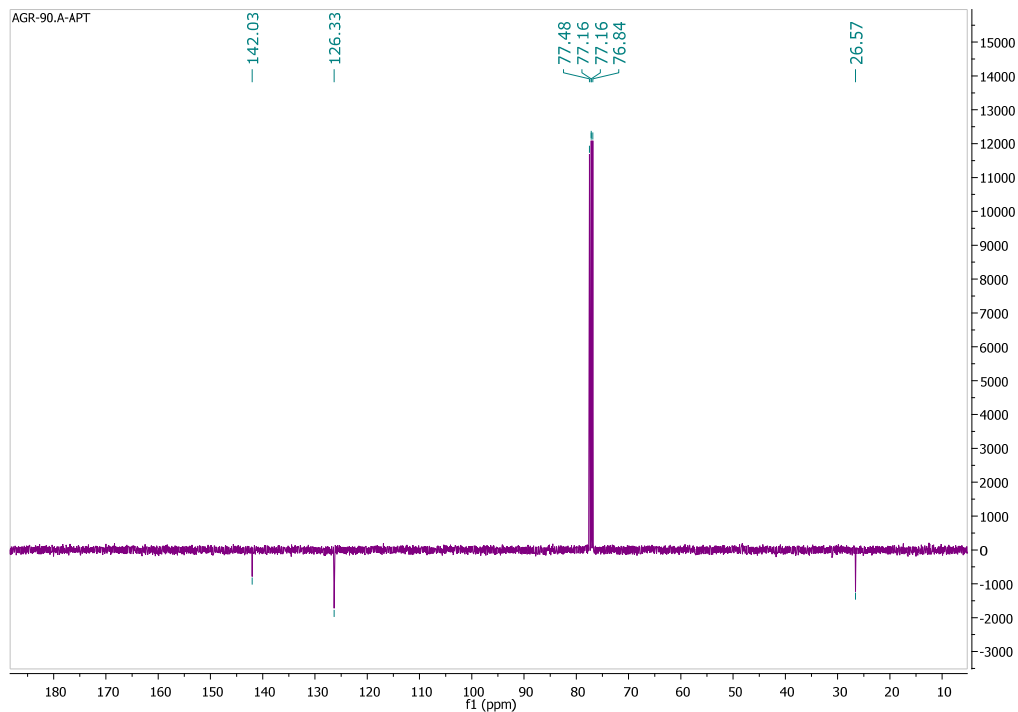




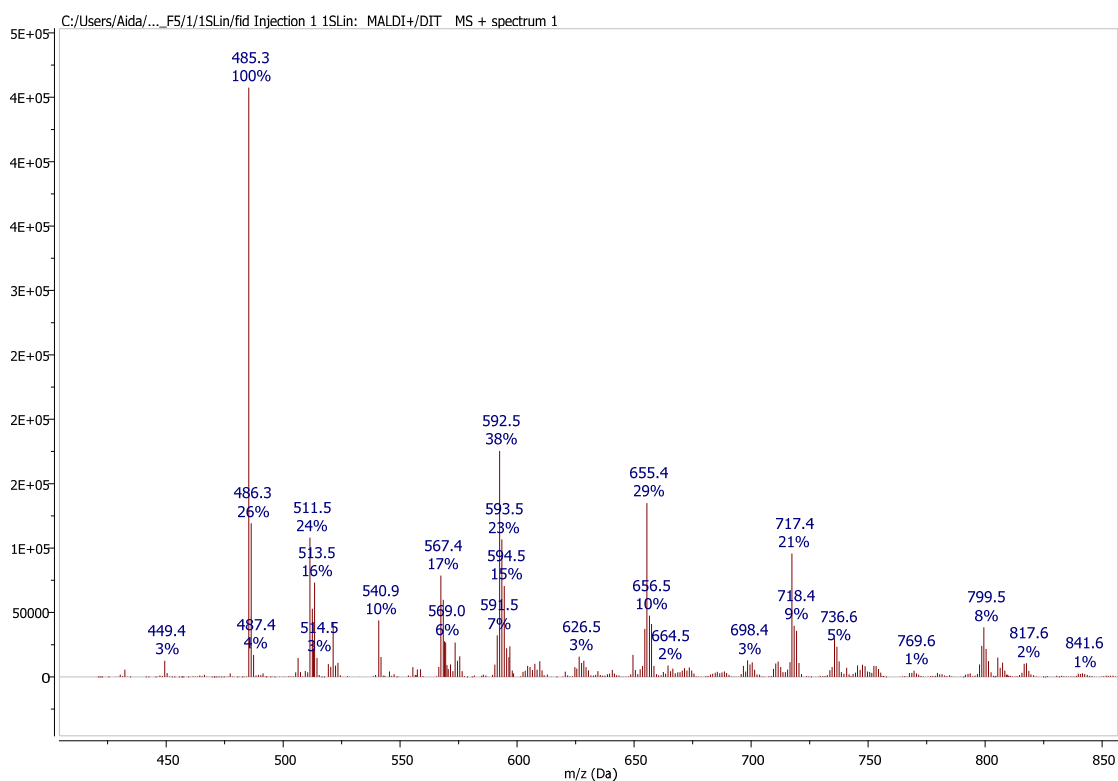
### APT-RMN Complejo 7



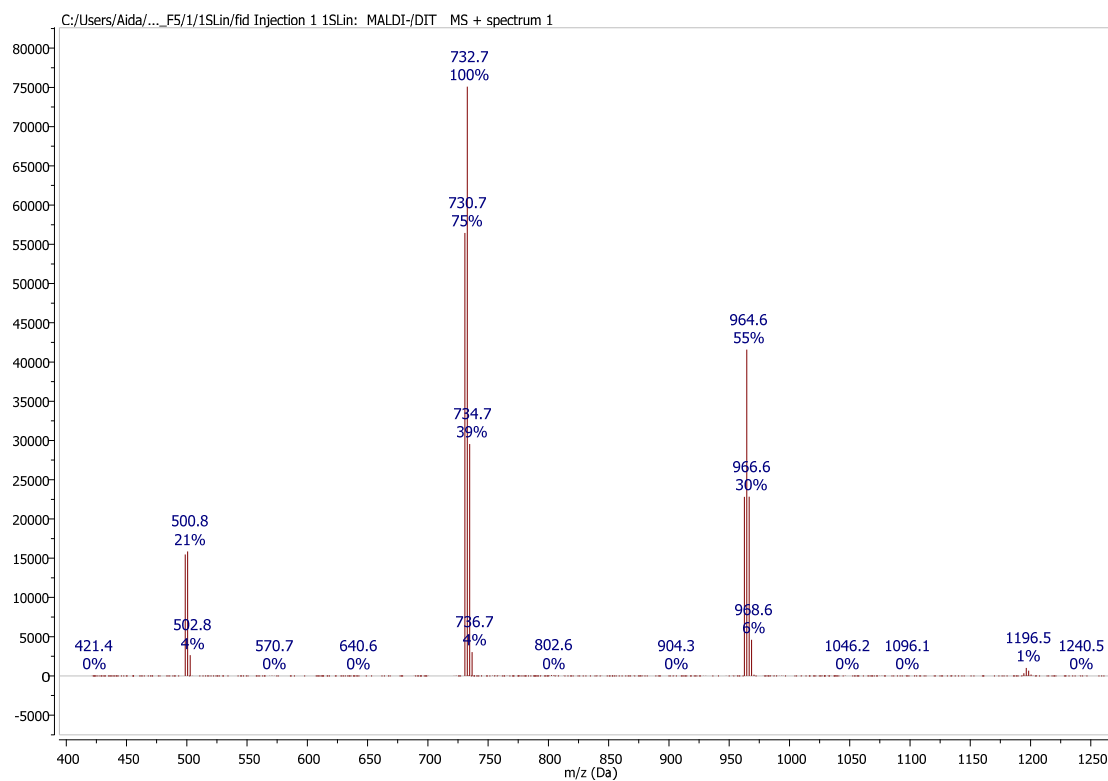
### APT-RMN Complejo 8



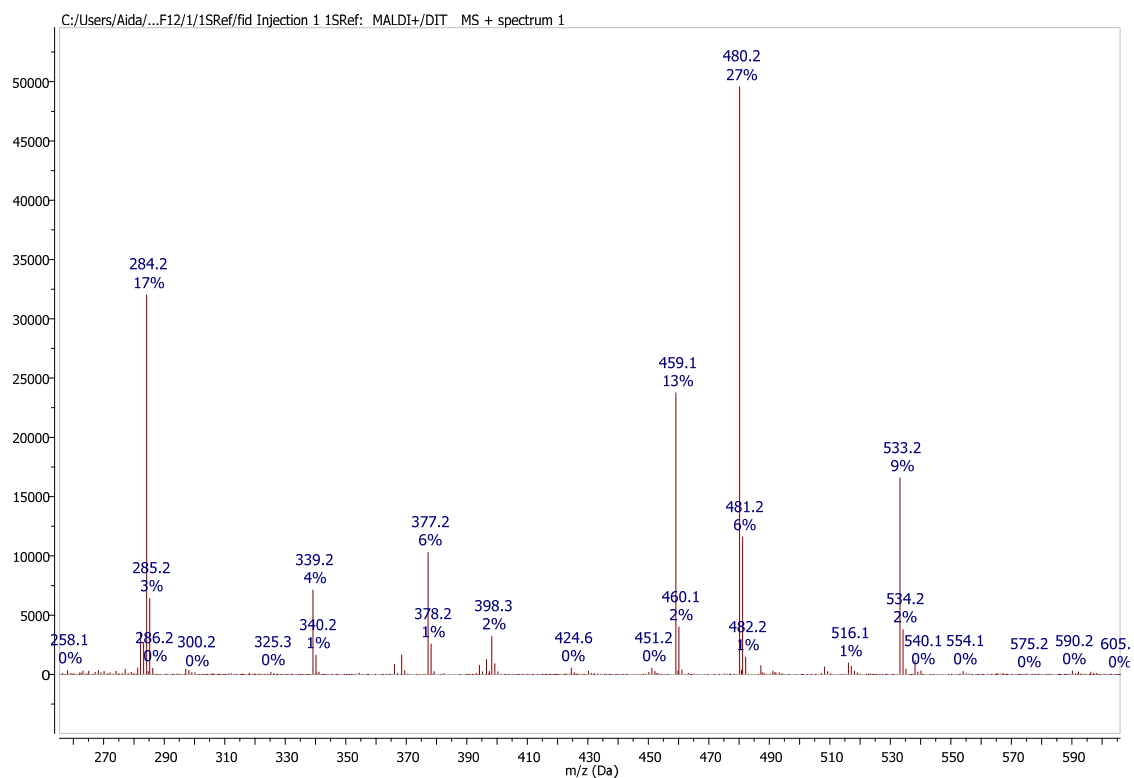
### MALDI<sup>+</sup>. Complejo 5



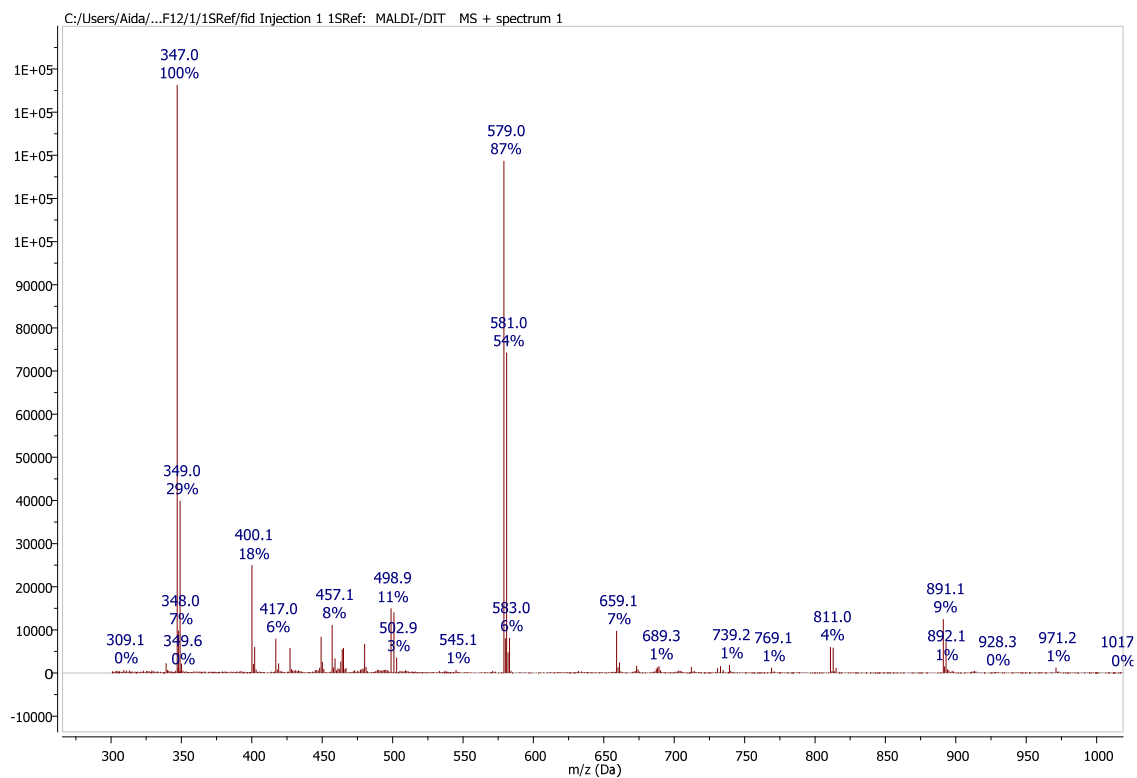
### MALDI<sup>-</sup>. Complejo 5



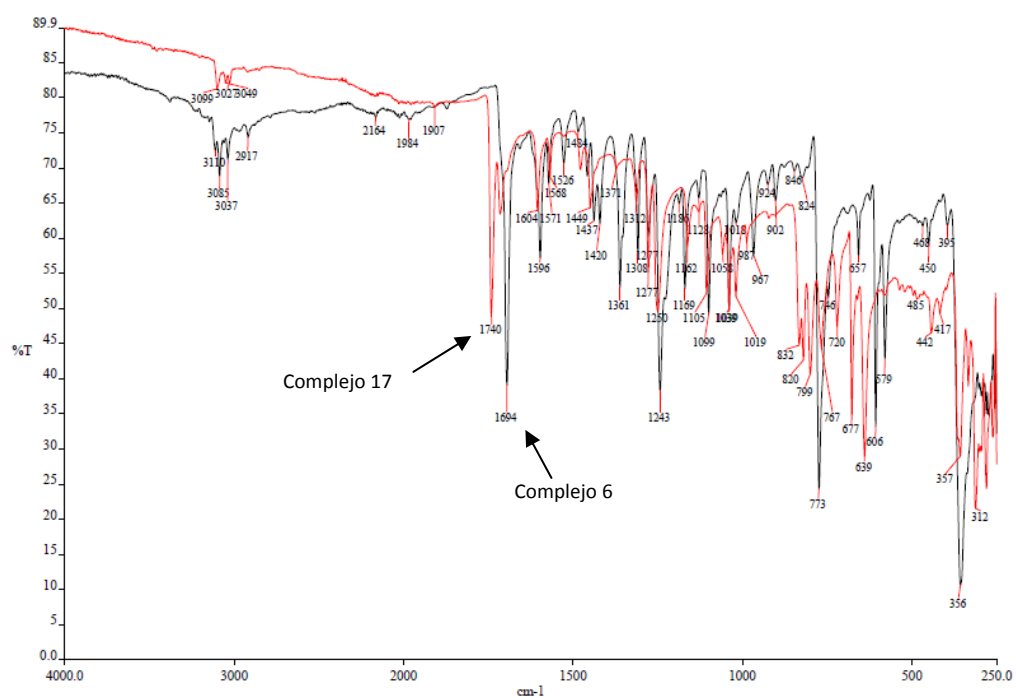
### MALDI<sup>+</sup>. Complejo 19



### MALDI<sup>-</sup>. Complejo 19



### ATR-IR. Complejo 6 y complejo 17



### ATR-IR. Complejo 15

