

MASTER EN QUÍMICA SINTÉTICA E INDUSTRIAL
Universidad de Valladolid
Facultad de Ciencias
Departamento de Química Inorgánica



SINTESIS DE CARBENOS DE ORO (I)
Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES
MESÓGENAS

GRACIA MARÍA ROMERO SARAVIA
MÁSTER EN QUÍMICA SINTÉTICA E INDUSTRIAL

Tutor: Pablo Espinet Rubio

Valladolid, Julio 2015

3.1. Técnicas e instrumentación utilizadas. 4

3. PARTE EXPERIMENTAL. 3

3.1. Técnicas e instrumentación utilizadas. 3

1. INTRODUCCIÓN.

2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1. Técnicas e instrumentación empleados en la caracterización de los compuestos y el estudio de sus propiedades.

Los distintos compuestos obtenidos han sido caracterizados mediante análisis cuantitativo de C,H,N, espectroscopía de infrarrojo y espectroscopía de resonancia magnética nuclear. Sus propiedades mesógenas han sido estudiadas por microscopía óptica y calorimetría diferencial de barrido.

Los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno se obtuvieron.....

Los espectros de infrarrojo han sido registrados en un espectrofotómetro Spectrum BX (4000 y 400 cm^{-1}). Los espectros en disolución se han llevado a cabo utilizando una celda de CaF_2 .

Se han realizado espectros de RMN de ^1H (400.13 MHz y 499.73 MHz) empleando como disolvente cloroformo deuterado. Los espectros han sido registrados en aparatos Bruker AV-400 Ultrashield y Varian 500NMR. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm) relativos a la señal del tetrametilsilano (TMS) utilizado como referencia interna. Las constantes de acoplamiento (J) se dan en todos los casos en hertzios (Hz).

Los espectros de ultravioleta-visible se han realizado en un espectrofotómetro Shimadzu UV-2550.

Los espectros de luminiscencia se han realizado en un espectrofotómetro Perkin Elmer LS-55. Las muestras en disolución han sido introducidas en cubetas de cuarzo de 10 mm y han sido medidas a temperatura ambiente.

El estudio de las propiedades mesógenas se ha realizado en un microscopio óptico, con polarizadores cruzados, Leica DMRB provisto de una platina calefactora Mettler FP 82 HT equipada con un controlador Mettler FP 90. El barrido de las muestras se ha realizado a 10 °C/min.

La calorimetría diferencial de barrido, DSC, se ha utilizado para medir las temperaturas y parámetros termodinámicos de las transiciones.

El calorímetro utilizado es un aparato Perkin Elmer DSC-7 (pesada de precisión en microbalanza Perkin Elmer), calibrado con indio como patrón (p.f. = 156.6°C, $\Delta H = 28.4$ J/g) y H₂O, la velocidad de barrido ha sido de 10 °C/min. Como temperatura de la transición se da la temperatura de *onset* por ser la que menos fluctúa dependiendo de las condiciones. Las muestras se han sellado en cápsulas de aluminio.

Los productos comerciales han sido usados sin necesidad de purificación o tratamiento previo.

2.2 PREPARACIÓN DE LIGANDOS Y PRODUCTOS DE PARTIDA.

Los siguientes productos de partida se han preparado de acuerdo con los procedimientos descritos en la bibliografía: [AuCl(tht)],¹ CNPh(OC₁₂H₂₅),

Procedimiento general para la preparación de ClAuCNPhR,

En un matraz se disuelven X mmoles de isocianuro en 30 mL de diclorometano, se añade a continuación X mmoles de [AuCl(tht)], se mantiene en agitación por 20 minutos. Se realizan lavados con hexano (3x5mL) sobre una placa donde se recoge el producto precipitado. Por último se elimina el disolvente restante en el rotavapor.

¹ Usón, R.; Laguna, A.; Laguna, M. *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 85.

Preparación de $[\text{AuClCNR}^1]$ (1)

Se hace reaccionar 0.280g (0.9824 mmol) de CNPhR^1 con 0.300 g de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$. Se aísla el compuesto como un sólido cristalino de color blanco. Rendimiento: 0.505 g, 98%. IR/ CH_2Cl_2 : $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$: 2221 cm^{-1}

Preparación de $[\text{AuClCNR}^2]$ (2)

Se hace reaccionar 0.154 g (0.327 mmol) de CNR^2 con 0.100 g (0.3119 mmoles) de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$. Se aísla el compuesto como un sólido cristalino de color blanco. Rendimiento: 0.221 g, 92%. IR/ CH_2Cl_2 : $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$: 2221 cm^{-1}

Preparación de $[\text{AuClCNR}^3]$ (3)

Se hace reaccionar 0.440 g (0.655 mmol) de CNR^2 con 0.100 g (0.624 mmoles) de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$, el producto se hace precipitar con acetona. Se aísla el compuesto como un sólido de color blanco amarillento. Rendimiento: 0.574 g, 96%. IR/ CH_2Cl_2 : $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$: 2221 cm^{-1}

HAY QUE DESCRIBIR LOS TRES ISOCIANODERIVADOS O PONER LAS CITAS.

2.3 PREPARACIÓN DE CARBENOS DE ORO(I)

Síntesis de carbeno $[\text{AuCl}\{\text{C}(\text{NMe}_2)(\text{NHR}^1)\}]$ (1a)

Se hace reaccionar 0.150 g (0.2132 mmol) de $[\text{AuClCNR}^1]$ (1) con 0.107 mL (0.2132mmol, 2M en THF) de HNMe_2 . El compuesto se hace precipitar con hexano seco. Se obtiene un sólido blanco. Rendimiento: $^1\text{H RMN}$ (CDCl_3): δ 7.35 (a, 1H, NH), 7.30 (2H, ArH_A), 6.85 (d, 2H, ArH_X), sistema de spín AA'XX' ($N_{A,X} = J_{A,X} + J_{A,X'} = 8.9 \text{ Hz}$,

$J_{AA'} \approx J_{XX'}$, 3.93 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 3.64 (s, 3H, NCH_3), 3.10 (s, 3H, NCH_3), 1.81-1.73 (m, 2H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 1.49-1.41 (m, 2H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 1.39-1.21 (m, 16H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 0.88 (t, 3H, $J = 7.1$ Hz, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$). Análisis Elemental calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{AuClN}_2\text{O}$: C: 44.64; H: 6.42; N: 4.96. Encontrado: C: 44.95; H: 6.50; N: 4.97.

Síntesis de carbeno $[\text{AuCl}\{\text{C}(\text{NMe}_2)(\text{NHR}^2)\}]$ (2a)

Se hace reaccionar 0.150 g (0.2132 mmol) de $[\text{AuClCNR}^2]$ (2) con 0.110 mL (0.220 mmol, 2M en THF) de HNMe_2 . El compuesto se hace precipitar con hexano seco. Se obtiene un sólido blanco. Rendimiento: 0.148 g, 95%. ^1H RMN (CDCl_3): δ 7.30 (a, 1H, NH), 7.09 (s, 1H, ArH^2), 6.89 (d, 1H, $J = 8.5$ Hz, $J = 2.6$ Hz, ArH), 6.81 (d, 1H, $J = 8.5$ Hz, ArH^3), 4.02 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 3.97 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 3.66 (s, 3H, NCH_3), 3.10 (s, 3H, NCH_3), 1.87-1.76 (m, 4H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 1.51-1.42 (m, 4H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 1.41-1.20 (m, 32H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 0.88 (t, 6H, $J = 7.0$ Hz, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$). Análisis Elemental calculado para $\text{C}_{33}\text{H}_{60}\text{AuClN}_2\text{O}_2$: C: 52.90; H: 8.07; N: 3.74. Encontrado: C: 52.96; H: 8.24; N: 3.75.

Síntesis de carbeno $[\text{AuCl}\{\text{C}(\text{NMe}_2)(\text{NHR}^3)\}]$ (3a)

Se hace reaccionar 0.150 g (0.1690 mmol) de $[\text{AuClCNR}^3]$ (3) con 0.084 mL (0.1690 mmol, 2M en THF) de HNMe_2 . El compuesto se hace precipitar con hexano seco. Se obtiene un sólido blanco. Rendimiento: 0.112 g, 71%. ^1H RMN (CDCl_3): δ 7.38 (s, 1H, NH), 6.74 (s, 2H, ArH), 3.97 (t, 4H, $J = 6.4$ Hz, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 3.92 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 3.55 (s, 3H, NCH_3), 3.07 (s, 3H, NCH_3), 1.84-1.68 (m, 6H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 1.52-1.39 (m, 6H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 1.39-1.18 (m, 48H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 0.87 (t, 9H, $J = 6.8$ Hz, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$). Análisis Elemental calculado:

Síntesis de carbeno $[\text{AuCl}\{\text{C}(\text{NEt}_2)(\text{NHR}^1)\}]$ (1b)

Se hace reaccionar 0.150 g (0.2885 mmol) de $[\text{AuClCNR}^1]$ (**1**) con 0.031 mL (0.3029 mmol, $d = 0.706 \text{ g/mL}$) de HNEt_2 . No se observa precipitado con hexano por lo que se lleva a sequedad. Se aísla el producto como un aceite de color rosa. Rendimiento: 0.102 g, 60%. ^1H RMN (CDCl_3): δ 7.55 (s, 1H, NH), 7.30 (d, 2H, ArH_A), 6.82 (d, 2H, ArH_X), sistema se espín AA'XX' ($N_{A,X} = J_{A,X} + J_{A,X'} = 8.6 \text{ Hz}$, $J_{A,A'} \approx J_{X,X'}$), 3.96 (q, 2H, $J = 7.1 \text{ Hz}$, NCH_2CH_3), 3.91 (t, 2H, $J = 6.5 \text{ Hz}$, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 3.44 (s, 2H, $J = 7.3 \text{ Hz}$, NCH_2CH_3), 1.81-1.72 (m, 2H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 1.49-1.17 (m, 24H, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$, NCH_2CH_3), 0.87 (t, 3H, $J = 6.9 \text{ Hz}$, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$). **Análisis Elemental calculado**

Síntesis de carbeno $[\text{AuCl}\{\text{C}(\text{NEt}_2)(\text{NHPPhR}^2)\}]$ (**2b**)

Se hace reaccionar 0.100 g (0.142 mmol) de ClAuCNPhR^2 con 0.014 mL (0.142 mmol) de HNEt_2 . Se aísla el producto como un sólido blanco. Rendimiento: 0.088 g, 80%. ^1H RMN (CDCl_3): δ 7.30 (s, 1H, NH), 7.10 (d, 1H, $J = 2.5 \text{ Hz}$, ArH^1), 6.87 (dd, 1H, $J = 8.5 \text{ Hz}$, $J = 2.5 \text{ Hz}$, ArH^2), 6.81 (d, 1H, $J = 8.5 \text{ Hz}$, ArH^3), 4.08-4.01 (m, 4H, NCH_2 , OCH_2), 3.98 (t, 2H, $J = 6.6 \text{ Hz}$, OCH_2), 3.45 (q, 2H, $J = 7.3 \text{ Hz}$, NCH_2), 1.87-1.76 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.52-1.20 (m, 42H, CH_2 NCH_2CH_3), 0.88 (t, 6H, $J = 6.8 \text{ Hz}$, CH_3). **Análisis Elemental calculado**

(6) Síntesis de carbeno $[\text{AuCl}\{\text{C}(\text{HNR})(\text{NHPPhR}^1)\}]$.

Se hace reaccionar 0.200 g (0.385 mmol) de ClAuCNPhR^1 con 0.057 mL (0.385 mmol) de H_2NR (heptilamina). Se coloca en un baño a 35°C por 2 horas. Se aísla el producto como un sólido de color blanco. Rendimiento: 0.194 g, 80%. ^1H RMN (CDCl_3): δ 7.63 (s, 1H, NH), 7.10 (d, 2H, ArH_A), 6.96 (d, 2H, ArH_X), sistema se espín AA'XX' ($N_{A,X} = J_{A,X} + J_{A,X'} = 8.7 \text{ Hz}$, $J_{A,A'} \approx J_{X,X'}$), 6.27 (t, 1H, NH) 3.96 (t, 2H, $J = 6.6 \text{ Hz}$, OCH_2), 3.64 (q, 2H, NCH_2), 1.83-1.71 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.50-1.19 (m, 28H, CH_2), 0.93-0.83 (m, 6H, CH_3). Análisis Elemental calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{AuClN}_2\text{O}$: C: 49.33; H: 7.01; N: 4.43. Encontrado: C: 48.41; H: 7.39; N: 4.37.

(7) Síntesis de carbeno [AuCl{C(HNR)(NHPPhR²)}].

Se hace reaccionar 0.050 g (0.0710 mmol) de ClAuCNPhR² con 0.010 mL (0.710 mmol) de H₂NR (heptilamina). Se coloca en un baño a 35°C por 2 horas. El producto se aísla evaporando el disolvente en frío y utilizando nitrógeno líquido en la línea, esto debido a que el precipitado solo se observa a baja temperatura. Rendimiento: 0.034 g, 60%. ¹H RMN (CDCl₃): δ 7.89 (s, 1H, NH), 6.89 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz, ArH¹), 6.71 (dd, 1H, *J* = 8.4 Hz, *J* = 2.5 Hz, ArH²), 6.68 (d, 1H, *J* = 2.5 Hz, ArH³), 6.38 (t, 1H, NH), 4.00 (t, 2H, *J* = 6.4 Hz, OCH₂), 3.95 (t, 2H, *J* = 6.4 Hz, OCH₂), 3.64 (q, 2H, NCH₂), 1.88-1.77 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.64-1.180 (m, 46H, CH₂), 0.95-0.83 (m, 9H, CH₃). Análisis Elemental calculado para C₃₈H₆₈AuClN₂O₂: C: 55.84; H: 8.39; N: 3.43. Encontrado: C: 54.74; H: 8.6; N: 3.45.

(8) Síntesis de carbeno [AuCl{C(HNR)(NHPPhR³)}].

Se hace reaccionar 0.150 g (0.169 mmol) de ClAuCNPhR³ con 0.025 mL (0.169 mmol) de H₂NR (heptilamina). Se coloca en un baño a 35°C por 2 horas. El producto se aísla evaporando el disolvente en frío y utilizando nitrógeno líquido en la línea, esto debido a que el precipitado solo se observa a baja temperatura. Se aísla el compuesto como un aceite amarillento. Rendimiento: ¹H RMN (CDCl₃): δ 7.68 (s, 1H, NH), 6.49 (t, 1H, NH), 6.35 (s, 2H, ArH), 4.01-3.87 (m, 6H, OCH₂), 3.65 (q, 2H, NCH₂), 1.85-1.69 (m, 8H, CH₂), 1.52-1.17 (m, 62H, CH₂), 0.91-0.85 (m, 12H, CH₃). Análisis Elemental calculado

(9) Síntesis de carbeno [AuCl{C(HNR)(NHPPhR¹)}].

Se hace reaccionar 0.150 g (0.288 mmol) de ClAuCNPhR¹ con 0.091 mL (0.3029 mmol) de HNR₂ (dioctilamina). El producto se aísla evaporando el disolvente en frío y utilizando nitrógeno líquido en la línea, esto debido a que el precipitado solo se observa a baja temperatura. Se aísla el compuesto como un aceite amarillento. Rendimiento: 0.192 g, 77%. ¹H RMN (CDCl₃): δ 7.35-7.28 (m, 3H, ArH_A, NH), 6.85 (d, 2H, ArH_X), sistema de espín AA'XX' (N_{A,X} = *J*_{A,X} + *J*_{A,X'} = 8.3 Hz, *J*_{A,A'} ≈ *J*_{X,X'}), 3.99-3.83 (m, 4H, NCH₂, OCH₂), 3.34

(t, 2H, $J = 8.0 \text{ Hz}$, NCH_2), 1.82-1.62 (m, 6H, NCH_2CH_2 , OCH_2CH_2), 1.49-1.18 (m, 38H, CH_2), 0.88 (m, 9H, CH_3). **Análisis Elemental calculado**

Procedimiento general para la preparación de imidoilos.

En un matraz de dos bocas se añade X g del carbeno precursor y se disuelve con 30 mL de THF seco y bajo atmósfera de nitrógeno. Con una jeringuilla se agrega X mL de una disolución de KOH (0.1 M en metanol) previamente preparada. La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 30 minutos. Transcurrido el tiempo se evapora el disolvente en el rotavapor hasta casi sequedad (5 mL). Se añaden 20 mL de CH_2Cl_2 y se traspasa la disolución a un embudo de separación, se realizan extracciones con agua (3x5mL). Se le agrega a la fase orgánica NaHCO_3 para eliminar el agua restante, se filtra con papel y se concentra evaporando el disolvente hasta aprox. 5 mL. Por último se añade hexano para hacer precipitar el compuesto, se extrae el precipitado, se coloca en un vial tarado se evapora el disolvente y se lleva a sequedad a vacío.

Síntesis de imidoilo $[\text{AuCl}\{\text{C}(\text{NMe}_2)(\text{NHPH}^1)\}]$ (carbeno precursor).

Se hace reaccionar 0.060 g (0.1062 mmol) de carbeno con 1.06 mL (0.1062 mmol) de la disolución de KOH (0.1 M en metanol). Se obtiene el producto como un sólido de color blanco. Rendimiento: 0.041 g, 73%. ^1H RMN (CDCl_3): δ 6.62 (d, 2H, ArH_A), 6.53 (d, 2H, ArH_X), sistema se espín AA'XX' ($N_{A,X} = J_{A,X} + J_{A,X'} = 7.9 \text{ Hz}$, $J_{A,A'} \approx J_{X,X'}$), 3.85 (a, 2H, OCH_2), 2.93 (s, 6H, NCH_3), 1.81-1.68 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.49-1.19 (m, 18H, CH_2), 0.88 (t, 3H, $J = 6.6 \text{ Hz}$, CH_3).

Síntesis de imidoilo $[\text{AuCl}\{\text{C}(\text{NMe}_2)(\text{NHPH}^2)\}]$ (carbeno precursor).

Se hace reaccionar 0.050 g (0.066 mmol) de carbeno con 0.66 mL (0.066 mmol) de la disolución de KOH (0.1 M en metanol). Se obtiene el producto como un sólido de color blanco. Rendimiento: 0.033 g, 65%. ^1H RMN (CDCl_3): δ 6.53 (d, 1H, $J = 6.3 \text{ Hz}$, ArH^1), 6.40 (s, 1H, ArH^2), 6.25 (d, 1H, $J = 8.3 \text{ Hz}$, ArH^3), 3.87 (a, 4H, OCH_2), 2.87 (s, 6H,

NCH₃), 1.79-1.67 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.48-1.20 (m, 36H, CH₂), 0.88 (t, 6H, *J* = 7.0 Hz, CH₃).

Síntesis de imidoilo [AuCl{C(NMe₂)(NHPPhR³)}] (carbeno precursor).

Se hace reaccionar 0.050 g (0.053 mmol) de carbeno con 0.53 mL (0.053 mmol) de la disolución de KOH (0.1 M en metanol). El compuesto se hace precipitar con acetona. Se obtiene el producto como un sólido de color blanco. **Rendimiento:** ¹H RMN (CDCl₃): δ 6.09, (s, 2H, ArH), 3.79 (a, 6H, OCH₂), 2.86 (s, 6H, NCH₃), 3.07 (s, 6H, NCH₃), 1.89-1.64 (m, 6H, OCH₂CH₂), 1.51-1.10 (m, 54H, CH₂), 0.89 (a, 9H, CH₃).

Síntesis de imidoilo [AuCl{C(NEt₂)(NHPPhR²)}] (carbeno precursor).

Se hace reaccionar 0.050 g (0.064 mmol) de carbeno con 0.77 mL (0.077 mmol) de la disolución de KOH (0.1 M en metanol). Durante el tiempo de reacción la disolución se vuelve de color rosa. Se aísla el producto como un aceite de color morado. **Rendimiento:** 0.022 g, %.

Síntesis de imidoilo [AuCl{C(HNR)(NHPPhR¹)}] (carbeno precursor)

HNR= heptilamina.

Se hace reaccionar 0.050 g (0.078 mmol) de carbeno con 0.78 mL (0.078 mmol) de la disolución de KOH (0.1 M en metanol). Se aísla el producto como un sólido de color blanco. **Rendimiento:** , 54%. ¹H RMN (CDCl₃): δ 6.97 (a, 2H, ArH_A), 6.63 (a, 2H, ArH_X), 6.00 (a, 1H, NH) 3.82 (a, 2H, OCH₂), 3.12 (a, 2H, NCH₂), 1.83-1.65 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.48-0.96 (m, 28H, CH₂), 0.87, (a, 6H, CH₃).

Síntesis de imidoilo [AuCl{C(HNR)(NHPPhR²)}] (carbeno precursor)

HNR= heptilamina.

Se hace reaccionar 0.070 g (0.085 mmol) de carbeno con 0.85 mL (0.085 mmol) de la disolución de KOH (0.1 M en metanol). Se aísla el producto como un sólido de color blanco. Rendimiento: 0.032 g, 46%. ¹H RMN (CDCl₃): δ 6.60 (a, 3H, ArH), 6.71 (dd, 1H, J = 8.4 Hz, J = 2.5 Hz, ArH²), 6.02 (a, 1H, NH), 4.08-3.68 (m, 4H, OCH₂), 3.16 (a, 2H, NCH₂), 1.89-1.64 (m, 4H, OCH₂CH₂), 1.51-1.00 (m, 46H, CH₂), 0.87 (t, J = 7.2 Hz, 9H).

Síntesis de imidoilo [AuCl{C(HNR)(NHPPhR³)}] (carbeno precursor)

HNR= heptilamina.

Se hace reaccionar 0.050 g (0.049 mmol) de carbeno con 0.49 mL (0.049 mmol) de la disolución de KOH (0.1 M en metanol). Se aísla el producto como un sólido de color blanco. Rendimiento: 0.035 g, 66%. ¹H RMN (CDCl₃): δ 6.31 (s, 2H, ArH), 6.03 (a, 1H, NH), 3.93-3.67 (m, 6H, OCH₂), 3.20 (a, 2H, NCH₂), 1.81-1.60 (m, 8H, CH₂), 1.49-0.95 (m, 62H, CH₂), 0.91-0.82 (m, 12H, CH₃).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

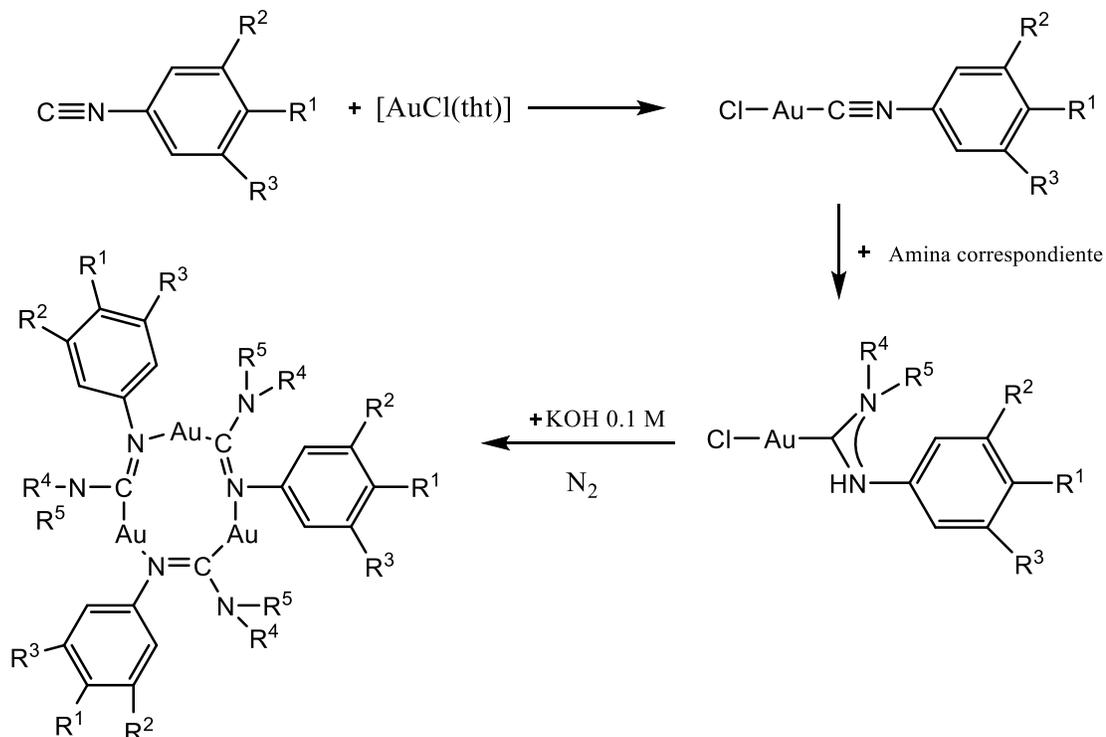
La síntesis de complejos de Au(I) con isocianuros es desde hace tiempo uno de los temas de estudio en nuestro grupo de investigación.² En la mayoría de los casos los complejos de oro sintetizados han mostrado ser excelentes sustratos para estudiar propiedades mesógenas.³

² Espinet, P. *Gold Bull.* **1999**, 32, 127.

³ (a) Benouazzane, M.; Coco, S.; Espinet, P.; Martín-Álvarez, J. M. *J. Mat. Chem.* **1999**, 9, 2327. (b) Benouazzane, M. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid **1998**. (c) Martín-Álvarez, J. M. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid **1996**.

3.1. Síntesis y caracterización.

A continuación se presenta el esquema general de la síntesis de imidoilos:



Esquema 1. Mecanismo propuesto para la síntesis de imidoilos.

Síntesis de complejos de Au (I).

El tratamiento de [AuCl(tht)] con CNPhOR (donde R es una cadena alquílica C₁₂H₂₅) en proporción 1:1 da como resultado la obtención de los complejos [AuCl(CNPhR)] (Esquema 2).

En todos los casos se ha producido una reacción de sustitución del grupo tht, coordinándose el ligando CNPhOR a través del C del grupo isocianuro. La reacción se ha seguido por espectroscopía de IR en disolución en diclorometano observándose la aparición de la banda $\nu(\text{C}\equiv\text{N}):2221\text{cm}^{-1}$ correspondiente al isocianuro coordinado. Los productos obtenidos se aíslan como sólidos de color blanco.

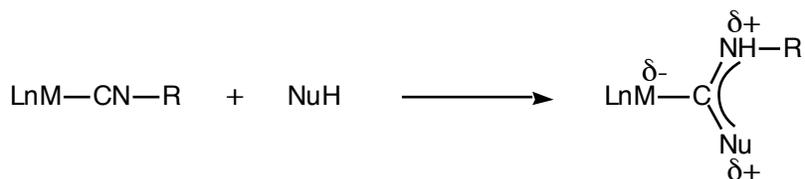
Formación de Carbenos de Au(I)

Los carbenos son especies en los que el átomo de carbono posee seis electrones en la banda de valencia, de los cuales dos son no enlazantes y se sitúan en un orbital híbrido sp^2 perteneciente al átomo de C carbénico. Estos grupos son poco estables y suelen unirse a metales, aumentando así su estabilidad.



Figura 1. Representación de la formación de carbenos metálicos.

Una vía para obtener los citados carbenos es tratar complejos metálicos con grupos isocianuro coordinados con reactivos nucleófilos, como por ejemplo aminas y alcoholes, de forma que el carbono del grupo isocianuro sufre un ataque nucleofílico, tal como se representa en el Esquema 3. Se ha propuesto que la velocidad del ataque nucleofílico depende no sólo del carácter básico del nucleófilo y de lo reactivo que sea el isocianuro, sino también de la electronegatividad de los otros ligandos del complejo, los cuales modifican el carácter electrofílico del átomo de carbono del grupo funcional $\text{C}\equiv\text{N}$.⁴



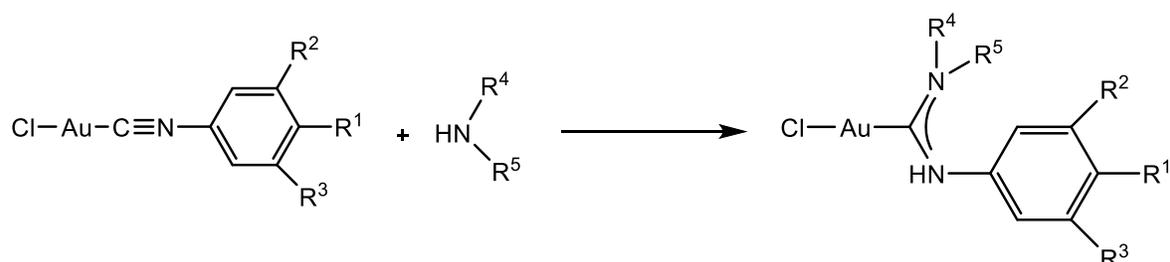
Esquema 3. Formación de carbenos metálicos a partir de isocianuros.

⁴ Crociani, B.; Boschi, T.; Nicoliti, M.; Belluco, U. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1292.

Se han descrito muchos ejemplos de formación de carbenos de Au(I) por adición de nucleófilos a isocianuros.⁵ En nuestro caso, los sustratos de partida son los complejos de oro(I) con isocianuros anteriormente discutidos.

Síntesis y caracterización de carbenos

El tratamiento de los sustratos [AuCl(CNPhOR)] con dimetilamina, dietilamina, heptilamina y dioctilamina, conduce a los carbenos mencionados anteriormente en la parte experimental. Esquema 4.



Esquema 4. Síntesis general de carbenos, donde R^4 y R^5 son los sustituyentes de la amina, y R^1 , R^2 , y R^3 , son los grupos $OC_1_2H_{2_5}$ sustituyentes en el grupo fenilo.

El tratamiento con aminas se lleva a cabo en THF a la temperatura ambiente y en proporción estequiométrica. Sin embargo, si la amina utilizada es la heptilamina la reacción únicamente tiene lugar utilizando exceso de amina y colocando un baño a 35°C. Las reacciones se siguen en todos los casos por espectroscopía de IR en disolución. Así, la desaparición de la señal correspondiente a $\nu(C\equiv N)$ indica que la reacción ha finalizado. Los análisis elementales de C, H y N confirman la estequiometría propuesta para los diferentes compuestos.

⁵ (a) Usón, R. Laguna, A.; Vicente, J.; García, J.; Bergareche, B. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 349. (b) Usón, R. Laguna, A.; Brun, P.; Laguna, M.; Abad, M. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218*, 265. (c) Parks, J. E.; Balch, A. L. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *71*, 453. (d) McCleverty, J. A.; da Mota, M.M. *J. Chem. Soc. Dalton* **1973**, 2571. (e) Minghetti, G.; Bonati, F.; Banditelli, G. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1718. (f) Bonati, F.; Minghetti, G. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 403. (g) Usón, R. Laguna, A.; Vicente, J.; García, J.; Bergareche, B.; Brun, P. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *28*, 237.

A continuación se detallan los sustituyentes asignados a la estructura de los carbenos sintetizados. .

Compuesto	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
(1)	OC ₁₂ H ₂₅	H	H	CH ₃	CH ₃
(2)	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅	H	CH ₃	CH ₃
(3)	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅	CH ₃	CH ₃
(4)	OC ₁₂ H ₂₅	H	H	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
(5)	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅	H	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃
(6)	OC ₁₂ H ₂₅	H	H	C ₇ H ₁₅	H
(7)	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅	H	C ₇ H ₁₅	H
(8)	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅	OC ₁₂ H ₂₅	C ₇ H ₁₅	H
(9)	OC ₁₂ H ₂₅	H	H	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇

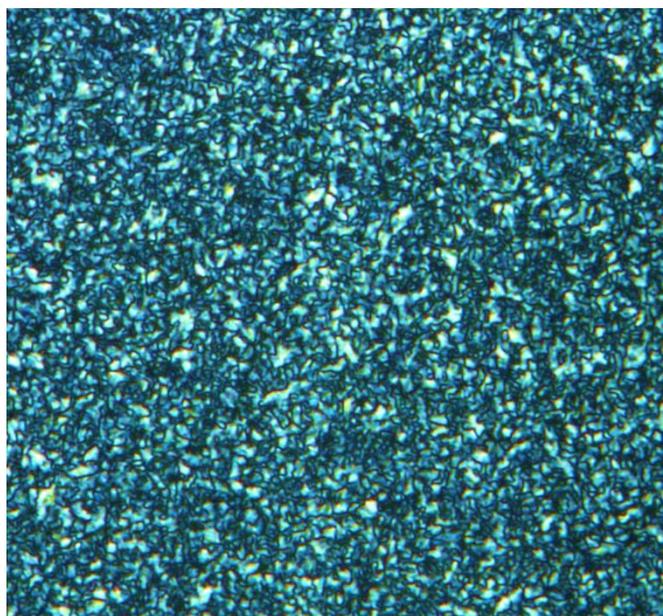
Tabla 1. Sustituyentes en la estructura de los carbenos, según la amina y el isocianuro coordinado utilizado en la síntesis.

3.2. Comportamiento mesógeno.

Tabla2. Datos ópticos, térmicos y termodinámicos de los complejos.

Compuesto	Transición ^a	Temperatura ^b (°C)	ΔH (kJ/mol)
(1)	C→I	55 ^c	-
(2)	C→Col	34	1.49
	Col→I	56	1.47
(3)			
(4)			

^aC cristal; Col, columnar; I, líquido isotrópico. ^bDatos referidos al segundo ciclo de calentamiento de DSC. Las temperaturas de transición corresponden a los *onsets*. ^cDato obtenido por el microscopio óptico en el segundo ciclo de calentamiento.



3.3. Propiedades fotofísicas.

La luminiscencia es un proceso de emisión de energía radiante como consecuencia de un tránsito electrónico entre un nivel excitado y otro fundamental. Es necesario por lo tanto una previa excitación del sistema, el cual rápidamente devuelve la energía (desactivación) volviendo así al estado fundamental. La desactivación puede realizarse de varias formas, entre las que se incluyen la fluorescencia y fosforescencia. Sin embargo el proceso más probable es la disipación de energía previa a la emisión de fotones, lo que justifica que la longitud de onda de emisión sea mayor que la de excitación.

La diferencia básica entre los dos procesos luminiscentes mencionados es el tiempo de vida media para el estado excitado, siendo menor en el caso de la fluorescencia (10^{-6} s) que para la fosforescencia (10^{-4} -1 s). Esto se debe a que la emisión en el primer caso se debe a transiciones electrónicas permitidas, mientras que en el segundo están prohibidas por las reglas de selección.

De los dos fenómenos comentados, la fluorescencia ya ha sido observada en algunos compuestos de Au(I), en especial en aquellos que muestran interacciones intermetálicas Au...Au. Algunos de estos estudios han demostrado que el origen de la luminiscencia puede provenir de la naturaleza de los ligandos, de la geometría alrededor del átomo metálico, e incluso de las interacciones metal-metal.^{28a,c,6} Dada la similitud de algunos de los compuestos descritos en la bibliografía con los sintetizados en este trabajo y teniendo en cuenta que en algunos de los complejos descritos en esta memoria se ha observado la presencia de interacciones Au-Au, se decidió abordar el estudio de algunos de los carbenos obtenidos con el fin de ver si algunos de ellos eran luminiscentes.

⁶ (a) Gade, L. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1171. (b) Mansour, M. A.; Connick, W. B.; Lachicotte, R. J.; Gysling, H. J.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1329. (c) Burini, A.; Bravi, R.; Fackler, J. P. Jr.; Galassi, R.; Grant, T. A.; Omary, M. A.; Pietroni, B. R.; Staples, R. J. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3158. (d) Usón, R.; Laguna, A.; Laguna, M.; Jiménez, J.; Gómez, M. P.; Sainz, A.; Jones, P. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3457. (e) Usón, Laguna, A.; Laguna, M.; Abad, M. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, 437.

Se han llevado a cabo las medidas de luminiscencia en estado sólido a la temperatura ambiente y en disolución en diclorometano de concentración 10^{-5} M a temperatura ambiente. Los valores máximos de excitación y emisión se recogen en la Tabla 4.

Tabla 4. Datos de los máximos de excitación y de emisión obtenidos para carbenos en diclorometano (10^{-5} M) y en estado sólido utilizando KBr

Compuesto	$\lambda_{\text{max ex/nm}}$	$\lambda_{\text{max em/nm}}$	$\lambda_{\text{max ex/nm}}$	$\lambda_{\text{max em/nm}}$
	Disolución	Disolución	Sólido	Sólido
(2)	280	350	288	363
(3)	288	344	285	405
(6)	285	326	283	395
(7)	280	377	290	383
(8)	285	325	287	345

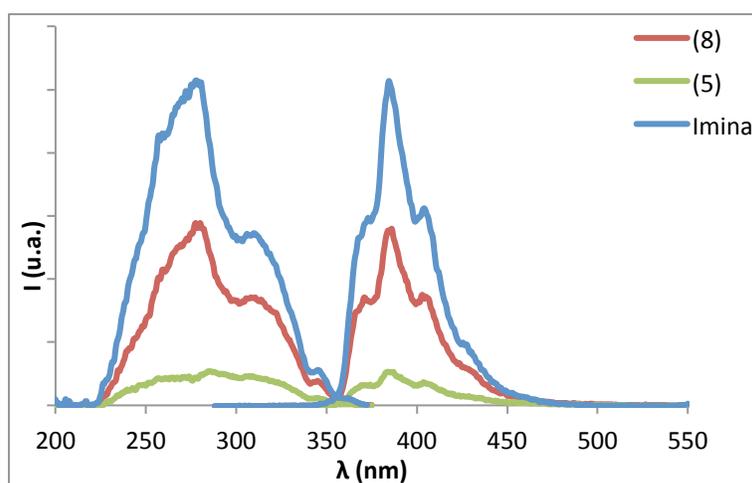


Figura 17. Espectros de excitación y de emisión de la imina libre y los complejos $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-SC}_6\text{H}_{13})\text{Ln}_2]$ (5) y $[\text{Pd}(\text{CNC}_6\text{H}_4\text{OC}_{12}\text{H}_{25})\text{Ln}]$ (8) en CH_2Cl_2 (10^{-5} M).