



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

**Diseño de compuestos poliaromáticos para realizar
interacciones supramoleculares**

Autor: Mario Prieto Aguado

Tutor: Dr. Celedonio Álvarez González

Nerea Álvarez Llorente

ÍNDICE

Abreviaturas y acrónimos.....	3
Introducción	5
Objetivos	12
Discusión de resultados.....	13
Síntesis de 1-(buta-1,3-din-1-il)pireno (1)	14
Síntesis de complejos neutros de Au (I)	21
Síntesis de complejos neutros de Pt (II)	30
Síntesis de complejos aniónicos de Au (I)	43
Síntesis de complejos aniónicos de Pt (II)	50
Conclusiones	57
Parte experimental.....	58
Anexo I: Datos cristalográficos.....	100
Referencias	102

Abreviaturas y acrónimos

AcO	Acetato
AcOEt	Acetato de etilo
DCM	Diclorometano
Dppe	1,2-bis (difenilfosfino) etano
(ⁱPr)₂NH	Diisopropilamina
MeOH	Metanol
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
MW	<i>Microwave</i>
NBS	N-Bromosuccinimida
PPh₃	Trifenilfosfina
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RX	Rayos X
TBAB	Bromuro de tetrabutilamonio
THF	Tetrahidrofurano
TLC	<i>Thin Layer Chromatography</i>
TMEDA	Tetrametiletilendiamina
TMS	Trimetilsilano

En los espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

^1H	Espectro de protón
$^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$	Espectro de Carbono 13 desacoplado de Protón
$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$	Espectro de Fósforo 31 desacoplado de Protón
bsgHMBC	<i>Band-Selective Gradient Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
CRISIS	<i>Compensation of Refocusing Inefficiency with Synchronized Inversion Sweep</i>
d	Doblete
gc2HSQC	<i>Gradient CRISIS 2/Heteronuclear Single Quantum Correlation</i>
gc2HMBC	<i>Gradient CRISIS 2/Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
gDQFCOSY	<i>Gradient Double Quantum Filtered Correlation Spectroscopy</i>
J	Constante de acoplamiento
m	Multiplete
ppm	Partes por millón
q	Cuartete
s	Singlete
t	Triplete

Introducción

Se denomina Química Supramolecular¹ a la ciencia que estudia las interacciones débiles, de carácter no covalente entre especies químicas. Este ámbito de la ciencia ha sido desarrollado en las últimas décadas y fue definida en 1978 por el doctor francés Jean-Marie Lehn², aunque eso fue gracias a avances anteriores que se llevaron a cabo en la década de los 60, como, por ejemplo, la síntesis de los éteres corona³ por el químico Charles John Pedersen⁴. Estos son oligómeros de éteres con un número de unidades específicas, los cuales crean una estructura muy afín a cationes, por lo que fue un gran avance en lo que respecta a la Química Supramolecular dado que el avance en la Química de Coordinación es uno de los pilares fundamentales para el desarrollo de los denominados “ensamblajes de moléculas”.

La Química Supramolecular se basa en las interacciones no covalentes entre distintos compuestos; estas fuerzas intermoleculares las constituyen enlaces de Hidrógeno, Fuerzas de Van der Waals e interacciones π - π ⁵. Se produce lo que se conoce como un sistema de anfitrión-huésped que proporciona una acción de autoensamblaje entre dichas moléculas.

A partir de los primeros estudios en la Química de Coordinación, y el descubrimiento de cierta afinidad por cationes metálicos en algunas estructuras poliaromáticas, se comprobó que el tamaño de la estructura de ensamblaje molecular dependía obviamente de los tamaños de las moléculas que desempeñaban el papel de huésped o anfitrión tanto como del metal catiónico, y que la eficacia del ensamblaje dependía mucho del control cinético y termodinámico que ofrecían las interacciones intermoleculares entre ambas especies⁶.

Algunos de los ejemplos de autoensamblaje publicados por Lehn fueron los sistemas que emplean enlaces metal-ligando N-dador, donde había dos ligandos: uno de ellos

¹ Lehn, J.-M. *Science* **1993**, 260, 1762.

² Graff, E., Lehn, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 6403-6405.

³ Pedersen, Charles J. *The Discovery of Crown Ethers, Science*. **1998**, 241(4865), 536-540.

⁴ Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2495-2496.

⁵ (a) Gamez, P.; Reedijk, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1, 29. (b) Pérez, E. M.; Martín, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 6425–6433.

⁶ Lehn, J.-M. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, 99, 4763.

formado por de tres grupos bipyridinas y el segundo hexafenilhexaazatrifenileno, seguido del catión metálico Cu(I); esta combinación otorgaba una disposición de los átomos en forma de prisma trigonal donde los átomos metálicos quedaban unidos por los ligandos nitrogenados. Las bipyridinas ofrecían sistemas π de gran tamaño y la afinidad con los cationes Cu(I) era óptima para el ensamblaje⁷.

Existen distintos tipos de compuestos poliaromáticos que pueden formar parte de un ensamblaje molecular; se han comentado previamente ciertos estudios donde la cadena poliaromática contenía átomos de N, pero no es estrictamente necesario que así sea. Los sistemas π también pueden encontrarse en compuestos poliaromáticos formados por átomos de C y H, o exclusivamente de C. Estos compuestos pueden o no presentar planaridad, otorgando a la molécula un aspecto tridimensional con formas cóncavas o convexas. Estas especies se denominan poliarenos geodésicos y existen varios ejemplos relevantes que han sido objeto de estudio en la Química Supramolecular durante décadas. Una de las más conocidas y estudiadas es el fullereno (C₆₀), debido a sus llamativas propiedades químicas y físicas, donde cabe destacar el gran sistema π que durante años ha sido objeto de investigación por las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas que otorgaba a la molécula⁸. Esta forma alotrópica del carbono fue descubierta en 1985 por los científicos Harold Kroto, Robert Curl y Richard Smalley mientras llevaban a cabo sus estudios sobre la química en las atmósferas de las estrellas rojas, estudios que consistían en evaporación mediante láser de plasma de grafito⁹. Está formada por 60 átomos de carbono distribuidos en 12 pentágonos y 20 hexágonos siguiendo la simetría de un icosaedro truncado, y compuesto por 60 orbitales atómicos 2p_z y 180 orbitales híbridos sp².

⁷ Baxter, P. N. W.; Lehn, J.-M.; Kneisel, B. O.; Baum, G.; Fenske, D. *Chem. – A Eur. J.* **1999**, *5*, 113.

⁸ (a) *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 1959-1963. (b) M. Prato, Fullerene Materials, in *Fullerenes and Related Structures*, **1999**, ed. A. Hirsch, Springer, Heidelberg.

⁹ Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. R., & Smalley, R. E. **1985**, *Nature*, *318*, 162.

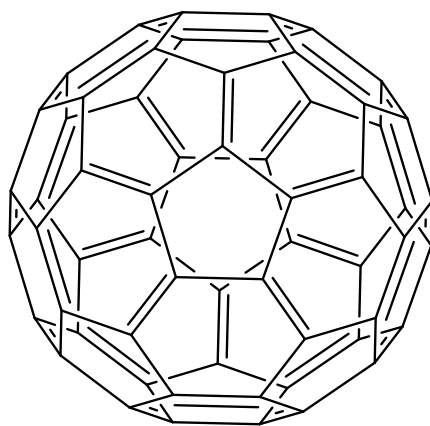


Figura 1: Estructura del fullereno C_{60} .

Existen otras formas alotrópicas del carbono como el C_{70} que es una variante del fullereno (C_{60}), y existen más fullerenos con más átomos de carbono que mantienen la estructura icosaédrica (C_{160} , C_{240} , C_{540} , etc). Otro ejemplo de poliareno geodésico es el coranuleno o [5]-circuleno, compuesto constituido por un anillo de cinco átomos de carbono fusionado con 5 anillos de benceno, también considerado como un fragmento del fullereno, un tercio del fullereno para ser exactos. Este poliareno geodésico con forma de cuenco fue sintetizado por primera vez en 1966 por Richard Lawton mediante técnicas de pirólisis instantánea al vacío y síntesis química en disolución¹⁰. A través de los años también ha sido objeto de estudio en la formación de estructuras de ensamblaje molecular para recepción de fullerenos debido a sus propiedades específicas que ofrece su sistema π - π ¹¹, y se ha observado que la adición del coranuleno en distintas posiciones de la estructura, así como su orientación, son factores críticos para tener en cuenta en la recepción de fullerenos.



Figura 2: Estructura del coranuleno.

¹⁰ Barth, W. E.; Lawton, R. G. *Journal of the American Chemical Society*. **1996**, 88, 380-381.

¹¹ L. T. Scott, M. M. Hashemi and M. S. Bratcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 1920-1921.

En el grupo de investigación donde se ha realizado este trabajo, anteriormente se han llevado estudios relacionados con la interacción de fullerenos en distintas estructuras de ensamblajes molecular compuestas de diferentes ligandos y centros metálicos. Las opciones son variadas y se han estudiado las distintas constantes de asociación de estos compuestos con los fullerenos y C₇₀ mediante valoraciones usando resonancia magnética nuclear de ¹H (RMN)¹². Entre otros, se trabajó con complejos metálicos de Pt(II)¹³, con derivados de azobencenos¹⁴ y con tetraarilporfirinas¹⁵ y octaarilporfirinas^{16,17} con átomos metálicos de Zn(II) coordinados a los cuatro átomos de N centrales en lugar de los dos H en su versión protonada, al igual que sin átomos de Zn(II). Todos ellos se encuentran funcionalizados con restos como antraceno, pireno o coranuleno; se estudiaron los efectos de los ligandos con distintas geometrías¹⁸ sobre el plano y posibles giros de los mismos para la interacción con fullerenos.

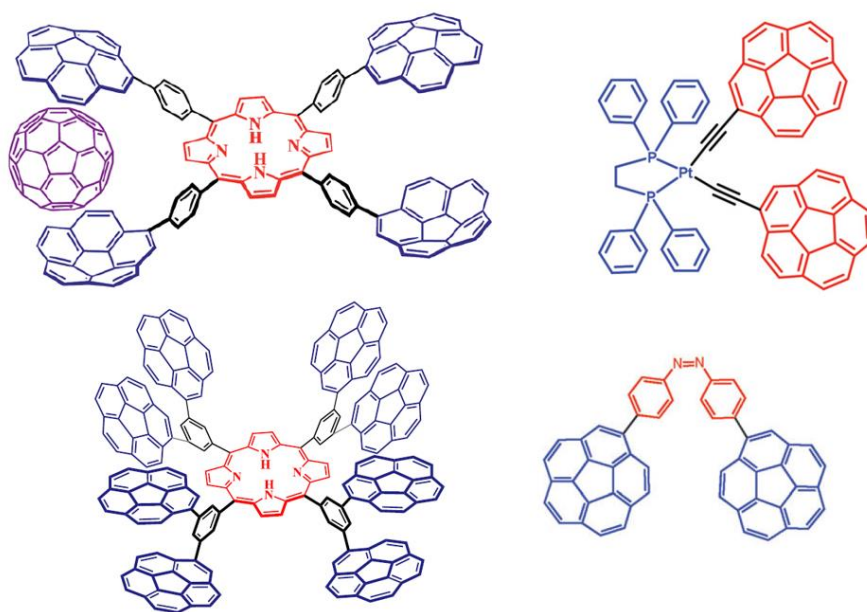


Figura 3: Estructuras moleculares sintetizadas en GIR MIOMeT.

¹² P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 1305-1323.

¹³ M. Álvarez. C, García-Escudero. L.A, García-Rodríguez. R, M. Martín-Álvarez. J, Miguel. D and M. Rayón, V. *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 15693.

¹⁴ Barbero. H, Ferrero. S, Álvarez-Miguel, L. et al. *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 12964-12967.

¹⁵ Ferrero. S, Barbero. H, Miguel. D, García-Rodríguez. R, M. Álvarez. C., *RSC Adv.*, **2020**, 10, 36164.

¹⁶ Ferrero. S, Barbero. H, Miguel. D, García-Rodríguez. R, M. Álvarez. C., *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 6183-6190.

¹⁷ Ferrero. S, Barbero. H, Miguel. D, García-Rodríguez. R, M. Álvarez. C., *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 4918-4926.

¹⁸ M. Álvarez. C, Barbero. H, Ferrero. S, Miguel. D., *Journal of Organic Chemistry*, **2016**, 81, 6081-6086.

El valor de las constantes de asociación entre el e anfitrión y fullerenos y C₇₀ oscila entre 10² y 10⁵ en algunos casos de octaarilporfirinas con C₇₀. Se observa que a mayor rigidez de la estructura y mayor número de sustituyentes aromáticos involucrados la interacción es más favorable y por ende la constante es mayor. Se observa que la interacción es mayor cuantos más grupos aromáticos haya involucrados siempre y cuando la disposición de estos y el hueco para el fullereno sea adecuado para las posibles interacciones supramoleculares. También se observa que no todos los ligandos ofrecen tan buenos resultados en la constante de asociación como el coranuleno en las arilporfirinas, y que en éstas, el átomo de Zn(II) aunque ofrezca rigidez a la estructura muestra valores más bajos de esta constante de asociación.

En este trabajo se sintetizan compuestos potencialmente adecuados para la recepción de fullerenos optimizando su estructura para ser anfitriona de éstos. Se trabaja con complejos metálicos de Au(I) y Pt(II) planos y con ligandos poliaromáticos planos a su vez, es decir, la caja de ensamblaje final será plana también. Debido a la dificultad de obtención del coranuleno, los ligandos a introducir en los distintos complejos metálicos serán **1-etinilpireno** y **1-(buta-1,3-din-1-il)pireno**, y formarán complejos plano-cuadrados y lineales con Pt(II) y Au(I) respectivamente ya que no poseen esa cavidad característica del coranuleno.

Debido a esta planaridad de los compuestos finales, en los complejos plano-cuadrados con cuatro sustituyentes poliaromáticos se espera que la recepción de fullerenos se realice solo sobre un plano, de tal forma que la relación (anfitrión:huésped) sea (1:2) interaccionando un fullereno por cada dos ligandos aromáticos en posición *cis*; por lo que estos compuestos finales están diseñados para a posteriori estar entre sí por puentes de Ag solvatados por un disolvente orgánico¹⁹, creando de esa forma un "sandwich" entre dos complejos finales donde dos fullerenos quedarían asociados en la estructura final. Este modelo podría usarse consecutivamente entre las estructuras de ensamblaje y en los compuestos lineales de Au(I) es estrictamente necesario.

¹⁹ Vivian Wing-Wah, Yam.; Chi-Kuen, Hui.; Shu-Yan, Yu.; Nianyong, Zhu. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 812-821.

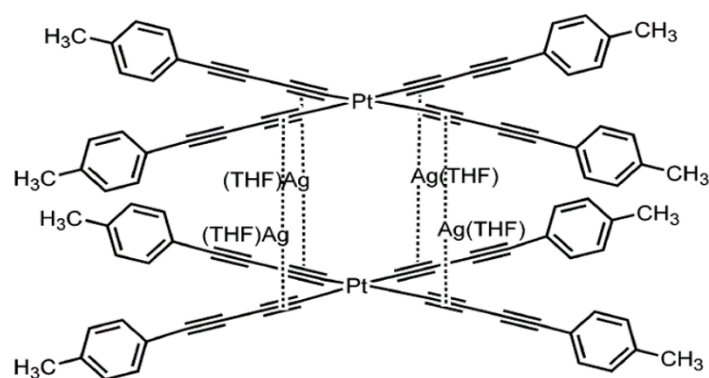
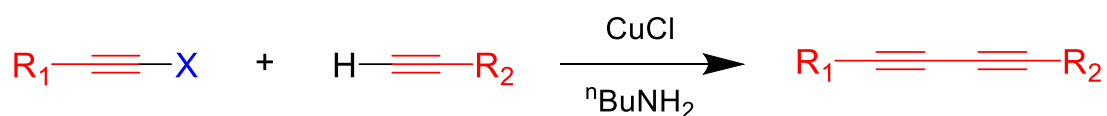


Figura 4: Ejemplo de dos complejos de Pt que forman un aducto supramolecular gracias a su unión entre puentes de Ag.

Tanto el Au(I) como el Pt(II) pueden formar complejos metálicos neutros e iónicos en función de los ligandos que sean introducidos en su estructura.

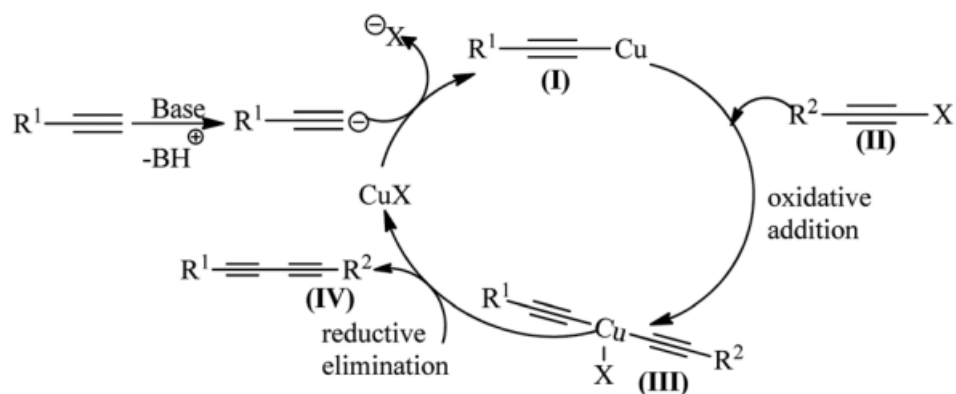
Uno de los principales fundamentos en los que se basa este trabajo es el acoplamiento cruzado de C-C en alquinos terminales para su posterior coordinación en los complejos metálicos correspondientes. La reacción de Cadiot-Chodkiewicz²⁰, catalizada por CuCl y usando ⁿBuNH₂ como base ofrece un acoplamiento C-C entre un alquino terminal y un haloalquino, dando como resultado un dialquino con los correspondientes restos R.



Esquema 1: Reacción de Cadiot – Chodkiewicz.

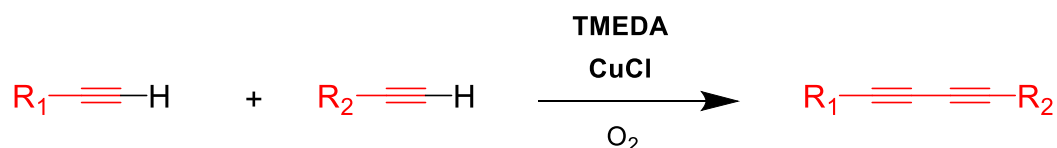
En esta reacción se produce una adición oxidativa de los acetilenos R correspondientes a un intermedio de Cu que se forma, acto seguido se produce una eliminación reductora dando lugar al producto que contiene las dos cadenas R unidas por los dos triples enlaces correspondientes; se puede observar en el **esquema 2**:

²⁰ S. Wang, L. Yu, P. Li, L. Meng, L. Wang, *Synthesis*, **2011**, 1541-1546.



Esquema 2: Mecanismo de reacción de Cadiot – Chodkiewicz.

También se conocen alternativas a la reacción de Cadiot-Chodkiewicz, como la reacción de **Glaser-Hay**²¹, en la cual se forma un enlace C-C entre dos alquinos terminales en lugar de un alquino y un haloalquino, como se ha visto previamente. A su vez, el mecanismo de la reacción es similar a la reacción de Eglinton, la diferencia es que se usa Cu(OAc)₂ como catalizador y piridina o piperidina como base²².



Esquema 3: Reacción de Glaser – Hay.

El uso de TMEDA²³ como catalizador, formando un complejo con CuCl, ofrece una gran versatilidad en diferentes disolventes dada su solubilidad. Este método ofrece también un amplio rango de temperaturas de reacción, y la formación del complejo TMEDA-CuCl ofrece buenos rendimientos, incluso con poca cantidad de Cu(I). Al igual que la reacción de **Cadiot-Chodkiewicz** antes mencionada, también se usa CuCl como catalizador y O₂ para regenerarlo, y poder continuar el ciclo catalítico, aunque los mecanismos son dispares entre las dos reacciones. A su vez existen varias modificaciones²⁴ de la reacción Glaser-Hay.

²¹ L. Su, J. Dong, L. Liu, M. Sun, R. Qiu, Y. Zhou, S.-F. Yin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 12348-12351.

²² K. Balaraman, V. Kesavan, *Synthesis*, **2010**, 3461-3466.

²³ A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3320-3321.

²⁴ T. Giltner, F. Hampel, J.-P. Gisselbrecht, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *68*, 408-432.

Objetivos

Según lo propuesto en la introducción, el objetivo de este trabajo es preparar distintas estructuras potencialmente capaces de formar aductos supramoleculares con fullerenos, debido a su geometría y características electrónicas.

Se van a llevar a cabo los siguientes objetivos:

- Síntesis y caracterización de dialquinos conjugados con sustituyentes policíclicos aromáticos planos.
- Síntesis y caracterización de complejos neutros e iónicos, tanto de Au como de Pt, con alquinos y dialquinos con sustituyentes aromáticos. Las estructuras de los complejos a sintetizar se muestran en la **figura 5**.

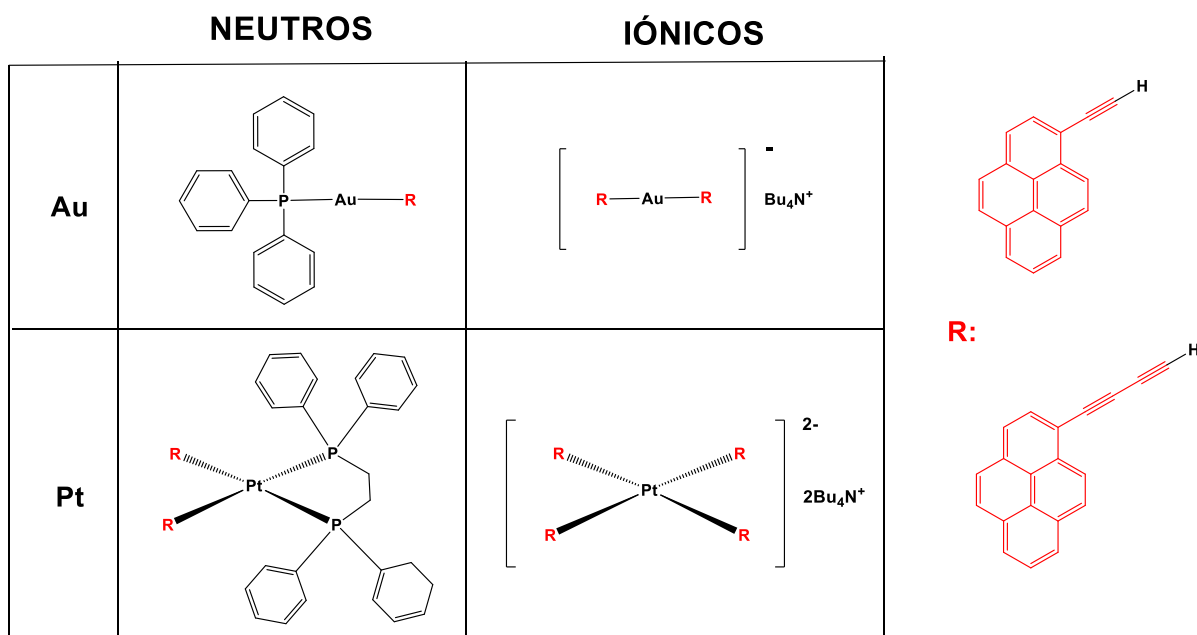


Figura 5: Resumen de los compuestos que se intentaron sintetizar.

Discusión de resultados

Fueron sintetizados complejos metálicos de Au(I) lineales tanto neutros como iónicos. Mencionando al complejo neutro, se trató de introducir la cadena policíclica en el hueco correspondiente pues en el otro se encontraría el ligando fosfina (PPh_3), y el iónico contendría por ambos lados del complejo lineal las cadenas policíclicas correspondientes. También fueron sintetizados complejos metálicos de Pt(II) con el ligando quelato (**dppe**), dejando solo dos posiciones libres en disposición *cis* para la introducción de los ligandos policíclicos; en el caso del complejo iónico plano-cuadrado de Pt(II) serían cuatro ligandos policíclicos.

La metodología seguida en este trabajo se basa en la sustitución de ligandos lábiles en el complejo metálico de partida por las cadenas poliaromáticas antes nombradas. Se trató de desprotonar el **1-etinilpireno** y **1-(buta-1,3-din-1-il)pireno** de tal forma que pudieron ser introducidos en el complejo. Los alquinos son especies muy reactivas y dependiendo de la naturaleza del compuesto final a sintetizar, iónico o neutro, han tenido que ser desprotonados de forma distinta y con variedad de disolventes.

Se han realizado litiaciones a bajas temperaturas gracias a la selectividad que aportan los LiR cuando se trataba de conseguir el complejo final de naturaleza aniónica, acompañado de su contraión correspondiente.

Para los compuestos neutros se han utilizado sales como NaOMe o TBAB y disolventes como $(^i\text{Pr})_2\text{NH}$ para arrancar el protón terminal de los alquinos, y se ha utilizado TBAF para desproteger grupos protectores TMS siendo necesaria la presencia de catalizadores metálicos para la inserción de las cadenas poliaromáticas en los complejos. Se usó $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para sintetizar el correspondiente alquino terminal a partir del TMS.

Como ya se comentó en la introducción, para la preparación de ciertas especies durante el trabajo se han llevado a cabo reacciones como la de Cadiot-Chodkiewicz y Glaser-Hay.

Síntesis de 1-(buta-1,3-din-1-il)pireno (1)

La síntesis de esta especie se realiza a partir del 1-etinilpireno comercial. Al igual que el 1-etinilpireno, esta especie será introducida en los distintos complejos de Au(I) y Pt(II) tanto neutros como iónicos. Denominaremos a esta especie como especie **1**.

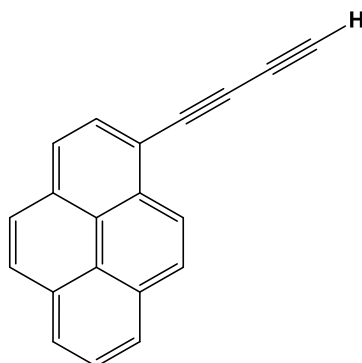
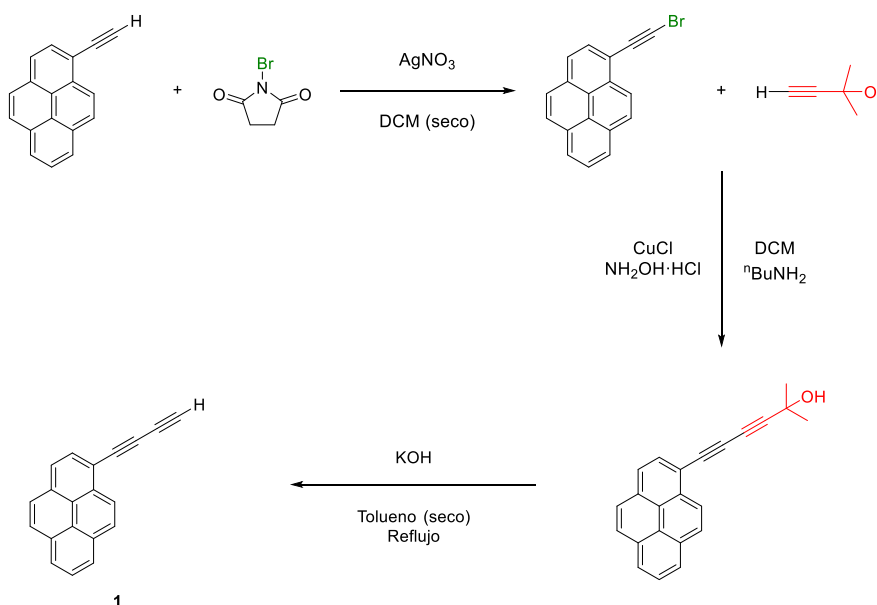


Figura 6: Estructura de la especie **1**.

Se llevaron a cabo distintas rutas sintéticas:

MÉTODO A: CADIOT-CHODKIEWICZ

Como ya se mencionó en la introducción, una de las reacciones para la formación de triples enlaces conjugados es el acoplamiento Cadiot-Chodkiewicz²⁵ (**esquema 4**).



Esquema 4: Ruta sintética para la obtención de la especie **1**. Método **A**.

²⁵ S. Radhika, N.A. Harry, M. Neetha, G. Anilkumar; *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, *17*, 9081.

El primer paso del **Método A** consiste en la bromación del 1-etinilpireno comercial; para ello se usa **NBS** y **AgNO₃** en DCM seco a temperatura ambiente, obteniéndose buenos rendimientos (89%).

El segundo paso de la síntesis es la reacción de **Cadiot-Chodkiewicz**, para realizar el acoplamiento cruzado C-C entre el bromoalquino y el alquino presente en el alcohol 2-metil-3-butin-2-ol. Para ello se emplea ⁿBuNH₂ como base y un catalizador de Cu que se genera *in situ* a partir de CuCl e hidroxilamina.

En los espectros de RMN de ¹H se observa que el 1-etinilpireno ha reaccionado, ya que se aprecia un desplazamiento en el doblete característico del pireno que aparece a menor desplazamiento químico. Además, se observan dos señales nuevas. Estas señales y el análisis por TLC revelan que se han formado dos compuestos diferentes, y por tanto es necesaria su purificación por columna cromatográfica (**Figura 7**).

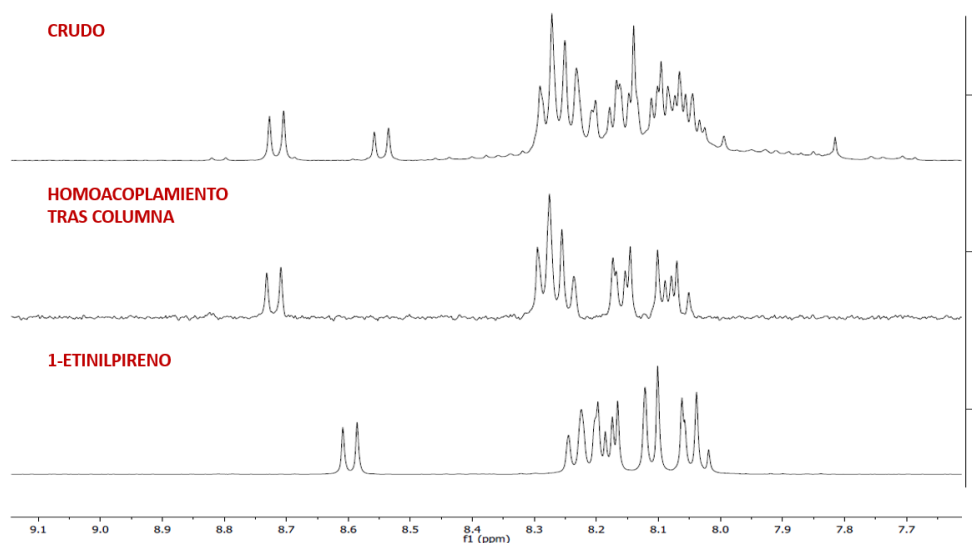


Figura 7: Comparación de espectros ¹H de RMN entre el crudo de reacción, el homoacoplamiento separado por columna y el 1-etinilpireno comercial (400 MHz, CDCl₃).

Realizando una separación por columna cromatográfica se pudo aislar el compuesto de interés del subproducto de homoacoplamiento formado en la reacción, que fue más del esperado ya que la cantidad de sólido de interés obtenida por columna fue menor de la esperada, los rendimientos no son altos (21%). El acoplamiento del alcohol no es óptimo.

El paso final en esta ruta no se llevó a cabo correctamente debido al poco producto que se obtuvo en el paso anterior; es por eso por lo que se intentó de nuevo la reacción siguiendo un método muy similar. En vez de bromar el 1-etinilpireno se trató de bromar el alcohol comercial. La ruta sintética es similar ya que se trata de la reacción de **Cadiot-Chodkiewicz**, en la que se ha cambiado la posición del bromo.

Se han obtenido peores resultados aún; se ha probado varias veces usando distintos disolventes como DCM por DMF, y mayoritariamente lo que se obtiene es el mismo subproducto.

Se aisló este subproducto de reacción y se llegó a la conclusión de que la nueva especie se trataba de un homoacoplamiento del 1-etinilpireno, es decir, la molécula de reactivo comercial había reaccionado consigo misma. Es necesario comentar este problema, ya que ocurrió mayoritariamente durante todas las síntesis que han involucrado al 1-etinilpireno, a la especie **1** y la propia síntesis de esta.

La formación de homoacoplamiento es algo general en las reacciones de acoplamiento cruzado C-C. Si el reactivo no es lo suficientemente selectivo éste se acopla consigo mismo. Los productos de homoacoplamiento han aparecido frecuentemente y mayoritariamente en los complejos de Pt(II)²⁶ y han sido aislados mediante precipitaciones con hexano.

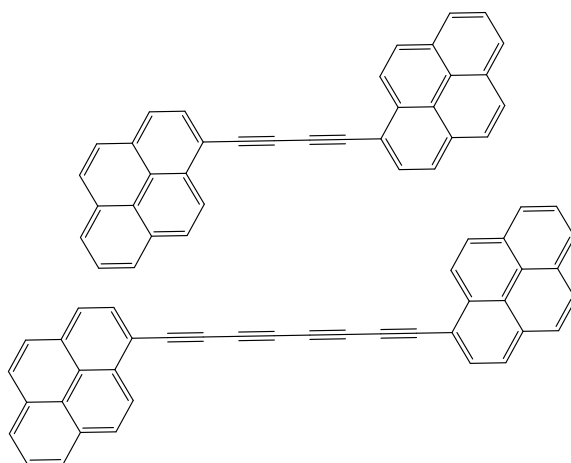


Figura 8: Estructuras de homoacoplamiento del 1-etinilpireno y la especie **1** respectivamente.

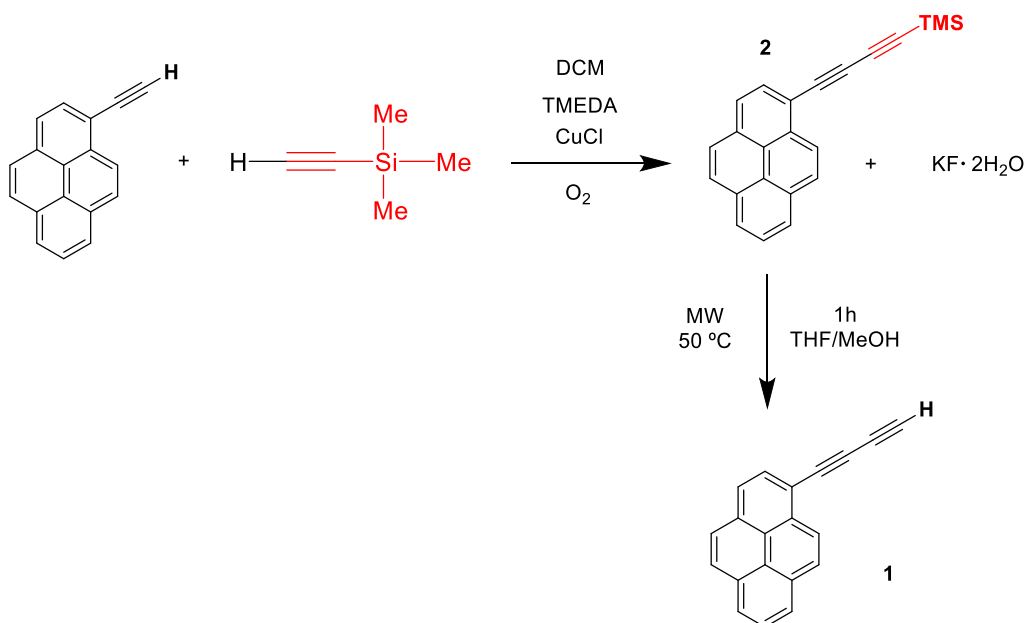
²⁶ Belluco, U.; Bertani, R.; Michelin, P. A.; Mozzon, M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 37.

Ambas especies fueron identificadas en RMN cuando se llevaron a cabo las distintas síntesis de la especie **1** y las posteriores de los complejos metálicos.

Finalmente se optó por una tercera ruta sintética:

MÉTODO B: GLASER-HAY²⁷

A partir del 1-etinilpireno comercial y el TMSA como reactivos, se prepara el compuesto trimetil(piren-1-buta-1,3-din-1-il)silano, al que a partir de ahora se denominará especie **2**, y que es precursor de la especie **1**.



Esquema 5: Ruta sintética de la especie 1. Método B.

El primer paso de la síntesis se realiza mediante la reacción de **Glaser-Hay**²¹, en la cual se forma un enlace C-C entre dos alquinos terminales. La segunda parte de la síntesis consiste en una desprotección del grupo TMS mediante KF en un reactor de microondas.

Como ya se comentó en la introducción y en la bibliografía, el uso de TMEDA como catalizador junto al CuCl ofrece buenos resultados en distintos disolventes y temperaturas; llegando a rendimientos de hasta el 95% en algunos casos.

²⁷ Morgan Auffray. *Cyclophanes, a bridge between photophysics and supramolecular chemistry*. Material chemistry. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, **2017**, 71.

²¹ L. Su, J. Dong, L. Liu, M. Sun, R. Qiu, Y. Zhou, S.-F. Yin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 12348-12351.

El 1-etinilpireno reacciona con el TMSA en DCM como medio de reacción. El catalizador se genera a partir de TMEDA y CuCl y se regenera continuamente por la presencia de O₂ en la reacción, por eso se realiza en un matraz abierto al aire.

Se ha visto que el TMSA reacciona consigo mismo dado que se añade en exceso. Por lo que es necesario purificar el producto de la primera etapa de síntesis, es decir, la especie **2** por columna cromatográfica para emplearlo en reacciones posteriores, ya que este subproducto también reaccionaría, dando lugar a mezclas de compuestos difíciles de separar.

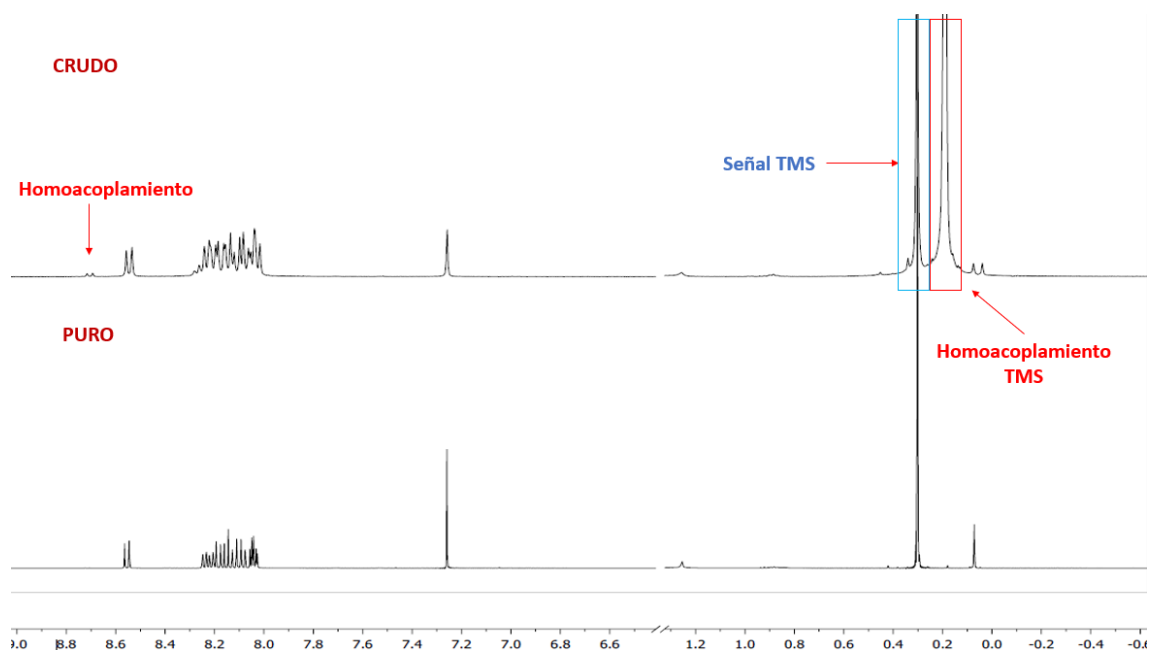


Figura 9: Comparación de espectros ¹H de RMN entre el crudo de reacción con señales de homoacoplamiento y la especie **2** purificada (400 MHz, CDCl₃).

La síntesis de la especie **2** ofreció un rendimiento del 48%, dado que fue necesaria la purificación por columna para aislar el producto del homoacoplamiento del TMSA.

El paso final de la síntesis es la desprotección del grupo protector TMS mediante adición de KF·2H₂O en una mezcla de MeOH/THF (escogidos por la solubilidad de los reactivos en ellos) que se irradia por MW durante 1 hora, dando lugar al alquino terminal con un grupo alquino más que en el reactivo de partida, es decir, dos triples enlaces en total. En este paso se obtuvo un rendimiento del 57%.

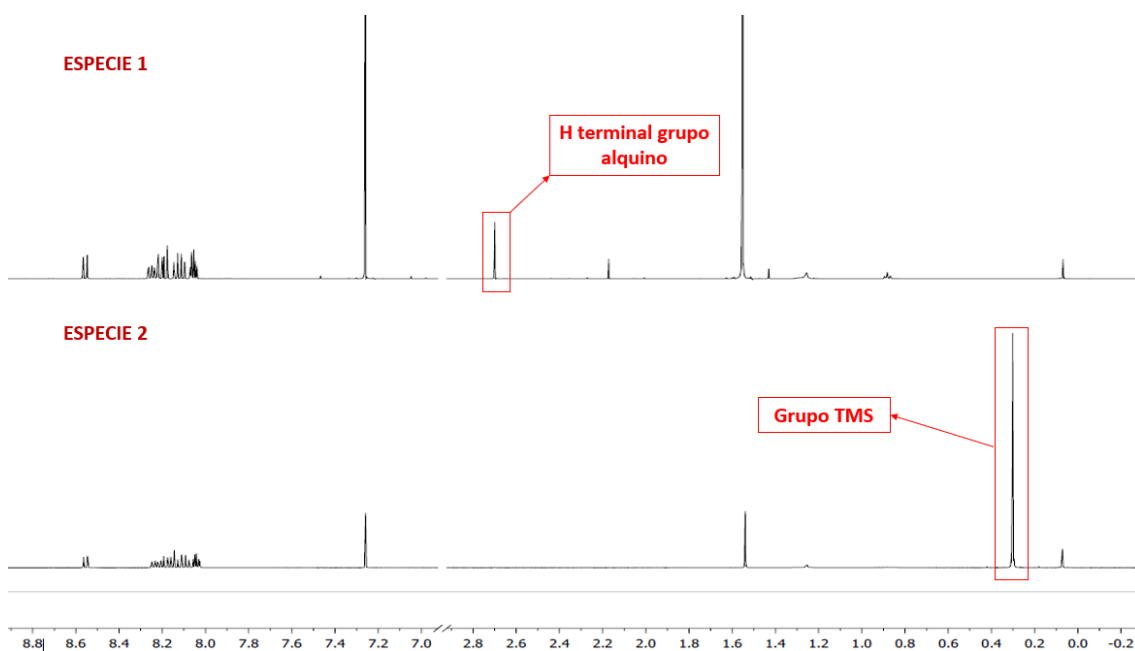


Figura 10: Comparación de espectros ^1H de RMN entre la especie **1** y **2** purificada por columna (400 MHz, CDCl_3).

La **figura 10** muestra que el último paso de desprotección se llevó a cabo con éxito; el singlete a 0,3 ppm correspondiente al TMS desaparece, y aparece un singlete a 2,72 ppm que corresponde al H terminal del nuevo alquino formado.

Para la caracterización de la especie **1**, tratándose de la asignación de los carbonos, han sido necesarios dos experimentos distintos de gc2HSQC para la asignación del carbono unido al protón terminal, puesto que no se aprecia la señal correctamente de la misma forma que para otros carbonos. Esto se debe a que la constante de acoplamiento (J) de este protón terminal es muy distinta a las demás constantes de protón del compuesto, debido a efectos anisotrópicos de la molécula.

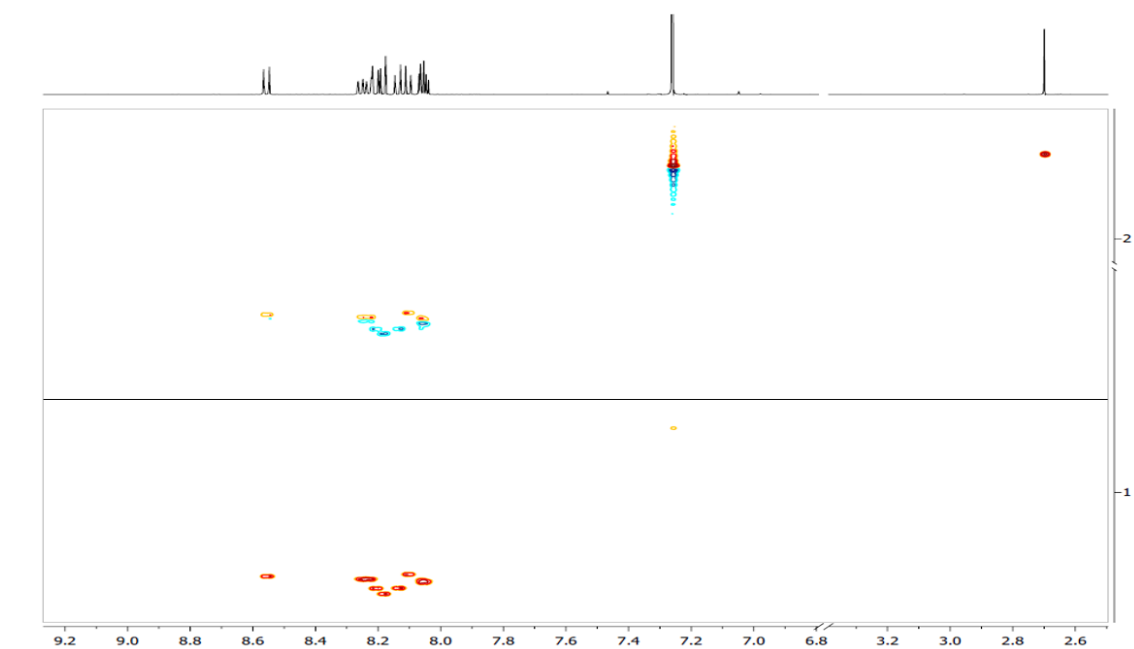


Figura 11: Comparación de espectros gc2HSQC de la especie 1. Se aprecia la señal del carbono de alquino solo en un espectro.

El **Método B** es una alternativa viable ya que se obtienen rendimientos aceptables de la especie **1** (57%), siendo una síntesis más corta que el **Método A** y obteniendo el compuesto intermedio estable **2** que puede tener utilidad en otras síntesis posteriores del trabajo.

Síntesis de complejos neutros de Au (I)

Los complejos plano-lineales de Au(I) se sintetizan a partir de un complejo de Au(I) con ligandos lábiles, AuCl(PPh₃) en este caso, y se utiliza tanto el 1-etinilpireno como la especie **1** para formar los complejos de Au(I) **3** y **4**, que se muestran en la Figura **12**:

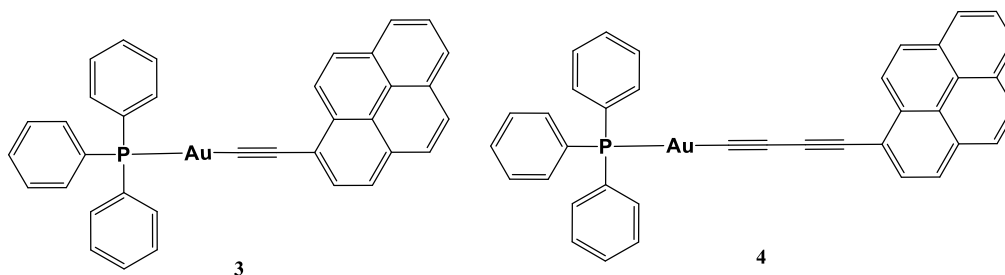


Figura 12: Estructuras de las especies 3 y 4 respectivamente.

Síntesis del compuesto (3)

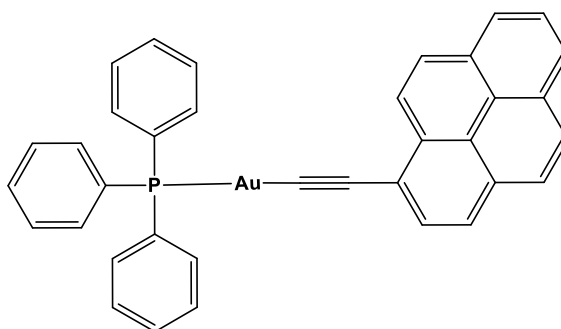


Figura 13: Estructura de la especie 3.

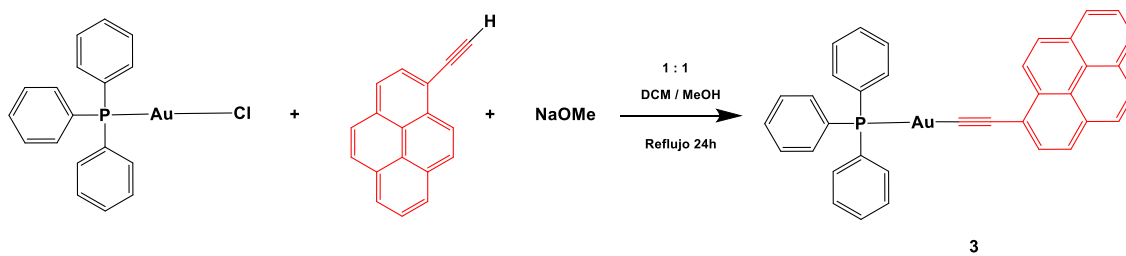
Se trata de un complejo neutro lineal de Au(I) que se obtuvo mediante la adición del 1-etinilpireno al complejo metálico AuCl(PPh₃)²⁸, ya sintetizado previamente en el laboratorio.

El ligando lábil cloruro es sustituido por el 1-etinilpireno, ya que la trifenilfosfina es un ligando muy voluminoso y no lábil.

Se siguió la siguiente ruta sintética para la obtención del compuesto **3**:

²⁸ M.I. Bruce, B.K. Nicholson and O.B. Shawkataly. *Inorg. Synth.*, **1986**, 26, 324.

MÉTODO A



Esquema 6: Ruta sintética de la especie 3. Método A.

Se trata de desprotonar el 1-etinilpireno con una base, NaOMe en este caso, e introducirlo en el complejo de Au(I) por sustitución del ligando más lábil, el cloro.

La mezcla de disolventes se usó para garantizar que todas las especies estuvieran disueltas. Tanto el complejo como el 1-etinilpireno son solubles en DCM, pero el NaOMe es más soluble en MeOH.

Para llevar a cabo la reacción, la mezcla se calentó a reflujo durante 24 horas.

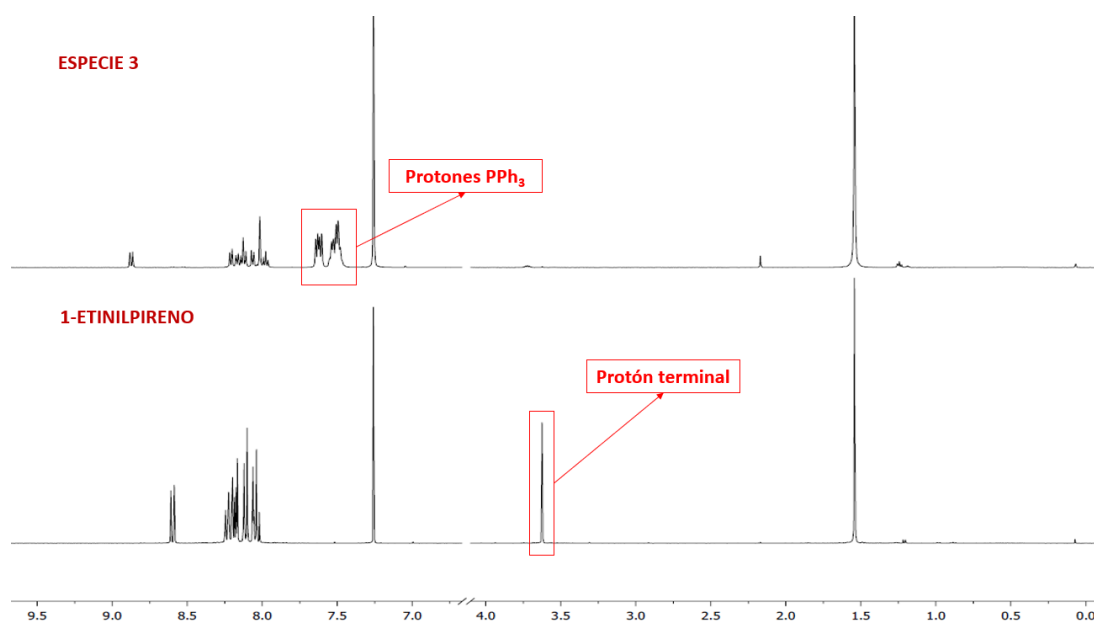


Figura 14: Comparación de espectros ^1H de RMN entre 1-etinilpireno y la especie 3 tras la primera precipitación en hexano (400 MHz, CDCl_3).

Se revisaron los espectros y se confirmó que la reacción se había llevado a cabo correctamente; por ello se realizaron varias extracciones DCM/ H_2O , seguido del secado de la fase orgánica con MgSO_4 . Finalmente, a partir de una disolución muy concentrada

del compuesto en DCM, el compuesto se precipitó mediante la adición de hexano, obteniéndose un sólido amarillo que se separó de la disolución por centrifugación. Se obtuvo un buen rendimiento del 84%.

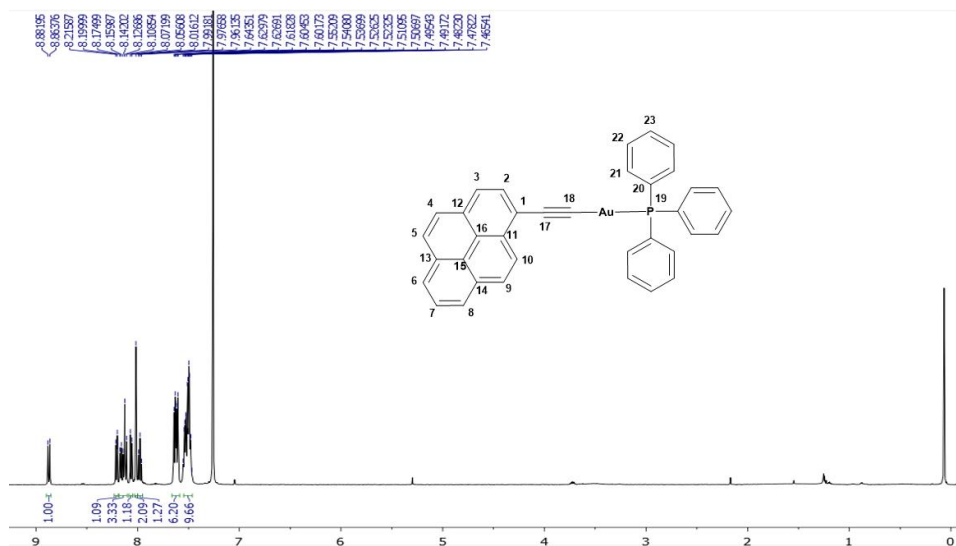


Figura 15: Espectro completo de RMN de ^1H del compuesto **3**. (400 MHz, CDCl_3).

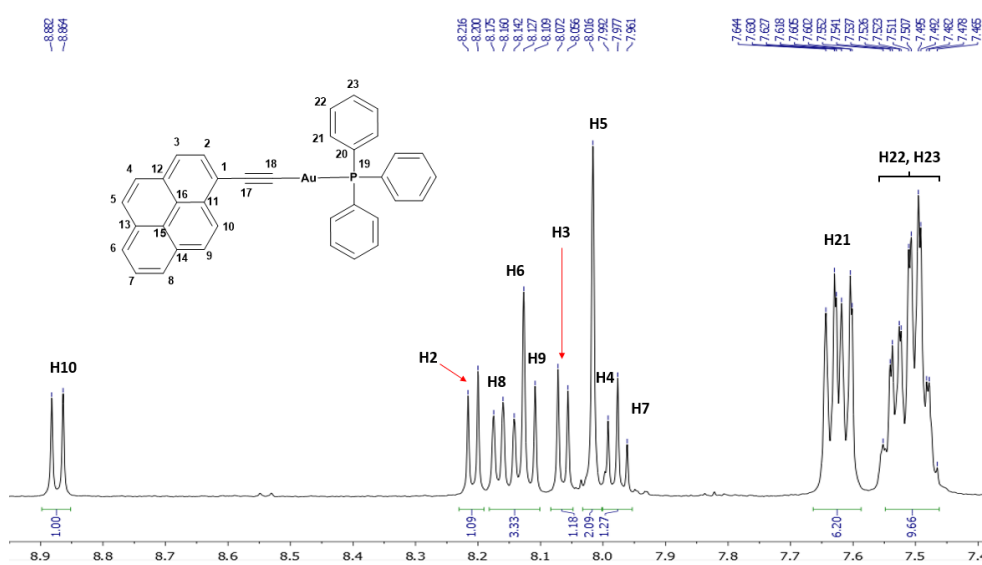
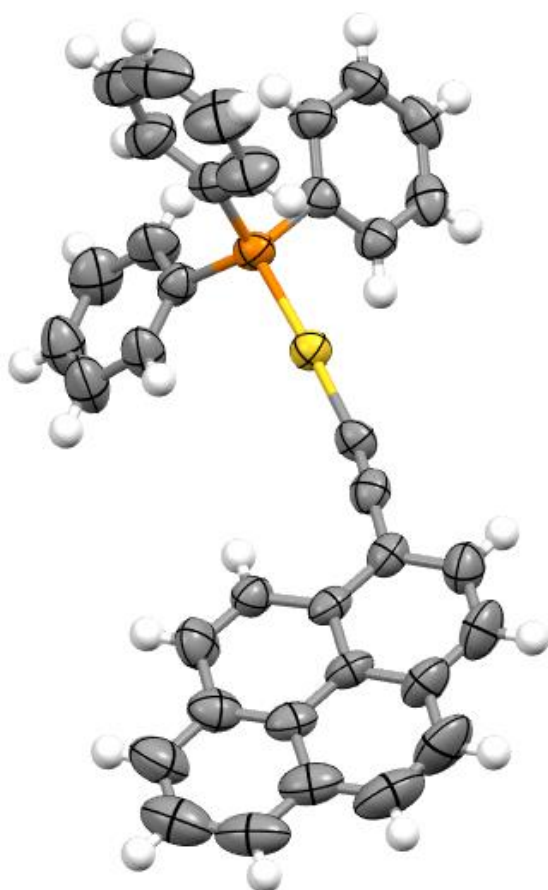


Figura 16: Ampliación de la región aromática del espectro de RMN de ^1H del compuesto **3**. (400 MHz, CDCl_3).



El compuesto **3** cristalizó por evaporación lenta de una disolución del compuesto en DCM, lo que permitió su caracterización por difracción de rayos X, su estructura se muestra en la **figura 17**.




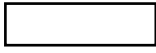
Au	
P	
C	
H	
ENLACE	DISTANCIA MEDIDA (Å)
Au – P	2,272
Au - C	2,035
C ≡ C	1,164

Figura 17: Estructura obtenida de la especie **3** por difracción de Rayos X.

De esta manera se confirma la estructura de la especie **3**; la geometría de Au(I) es lineal como lo esperado en sus complejos y la distancia entre los C del triple enlace concuerda con lo estipulado $1.164 \text{ \AA} \approx 1.2 \text{ \AA}$. La distancia entre los átomos de C y P al átomo de Au se espera que sea mayor a un enlace sencillo C-C debido a los orbitales del metal; las distancias predichas Au – C son en torno a $2,039 - 2,045 \text{ \AA}$, y en enlaces Au – P de la PPh_3 es $2,303 \text{ \AA}$. La estructura obtenida por los Rayos X concuerda con lo predicho y las distancias de enlace obtenidas concuerdan con los valores tabulados de la bibliografía²⁹.

²⁹ A. Guy Orpen, Lee Brammer, Frank H. Allen, Olga Kennard, David G. Watson, Robin Taylor. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, S1-S83.

Síntesis del compuesto (4)

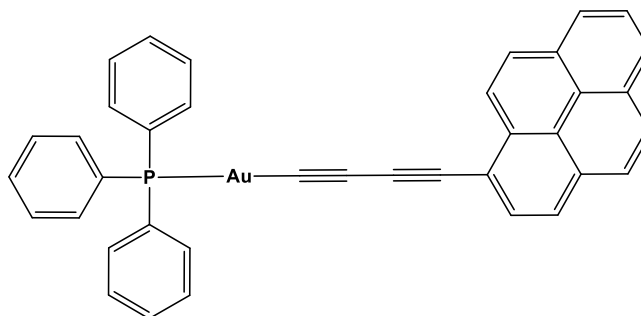


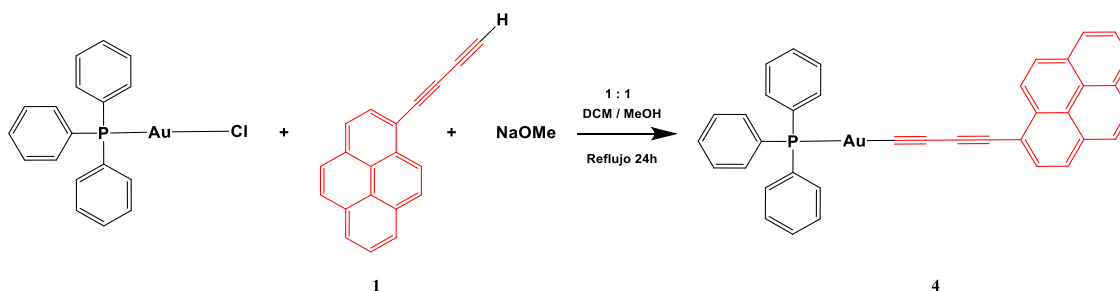
Figura 18: Estructura de la especie 4.

La síntesis del compuesto **4** es análoga a la síntesis del compuesto **3**, aunque con más dificultades, ya que se parte del compuesto **1** y no del 1-etinilpireno.

Como se partió del compuesto **1** que es más reactivo e inestable en disolución que el 1-etinilpireno, y del cual teníamos menos cantidad ya que su síntesis y purificación descrita en apartados anteriores fue más complicada, se tuvo que partir de menos cantidad de reactivo y a veces fue difícil la confirmación de que la síntesis del compuesto **4** fue exitosa.

Por ello se realizó varias veces esta síntesis:

MÉTODO A



Esquema 7: Ruta sintética de la especie 4. Método A.

Este **Método A** es análogo al **Método A** utilizado para sintetizar la especie **3**; se realizó a partir de la especie **1** en lugar del 1-etinilpireno comercial, pero se usó la misma base NaOMe y la misma mezcla de disolventes al igual que un reflujo durante 24 horas.

La purificación a su vez fue análoga a la de la especie **3**.

Se realizó un total de tres veces esta síntesis, sin cambiar parámetros. Solo se aumentaron los equivalentes usados de la especie **1** y en dos de ellas se comprobó que de nuevo se volvieron a formar más productos de los deseados, ya que la especie **1** utilizada anteriormente no había sido purificado por columna y que ya contenía una pequeña cantidad del homoacoplamiento del grupo TMS, como se comentó en la síntesis de la especie **1**.

De la última de las tres síntesis, en la que se utilizó una porción de **1** más pura sí dio buenos resultados y se pudieron obtener buenos espectros en RMN; el compuesto cristalizó permitiendo su caracterización por difracción de rayos X.

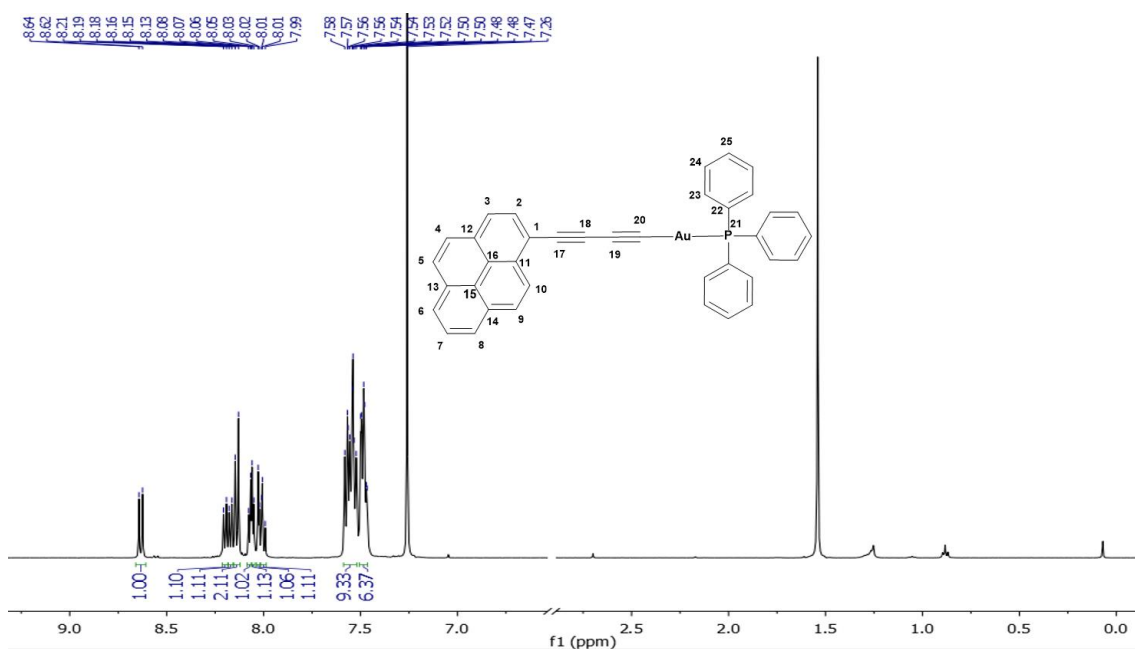


Figura 19: Espectro completo de RMN de ^1H del compuesto **4** (400 MHz, CDCl_3).

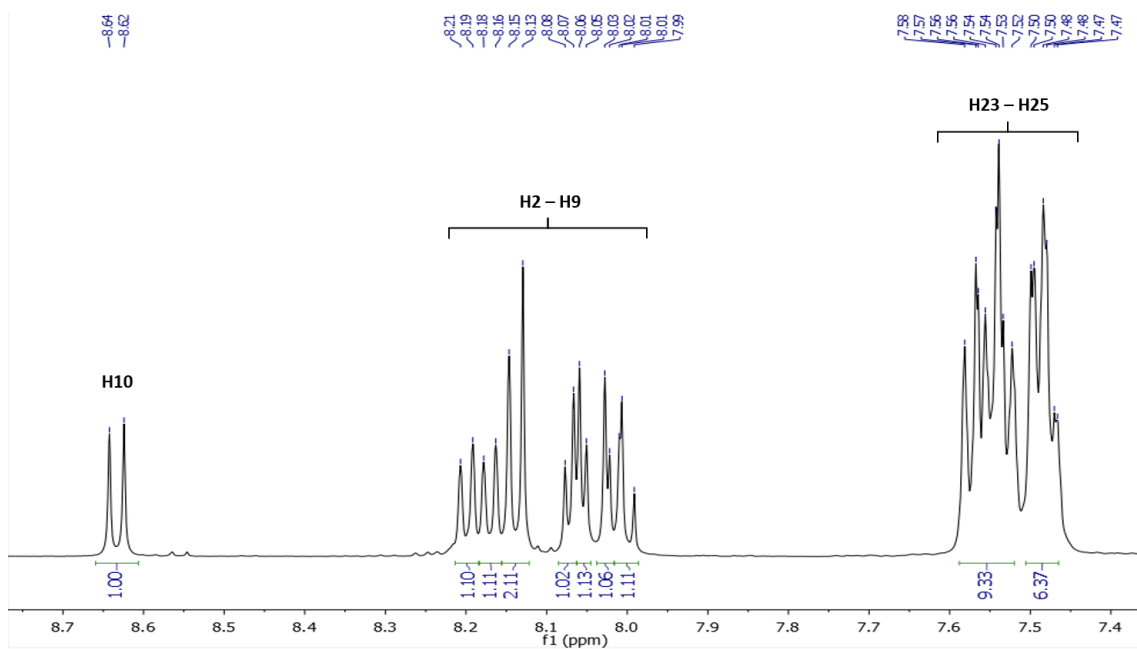


Figura 20: Ampliación de la región aromática del espectro de RMN de ^1H del compuesto **4** (400 MHz, CDCl_3).

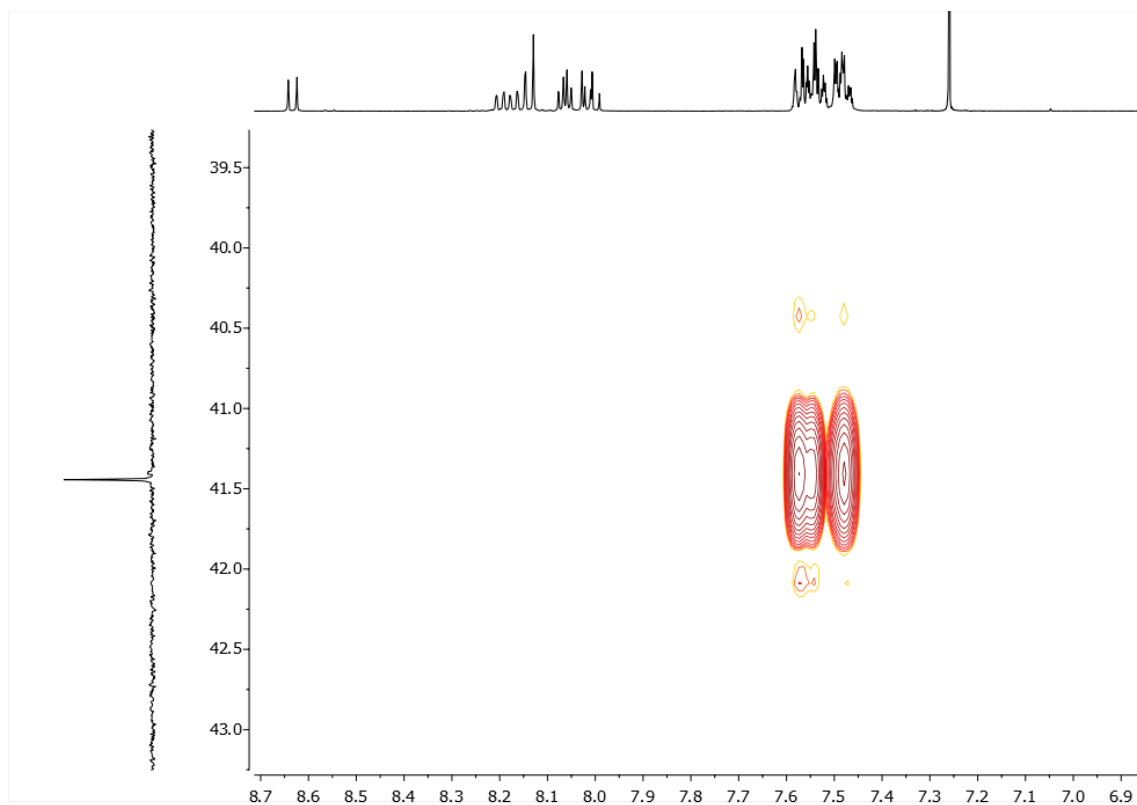
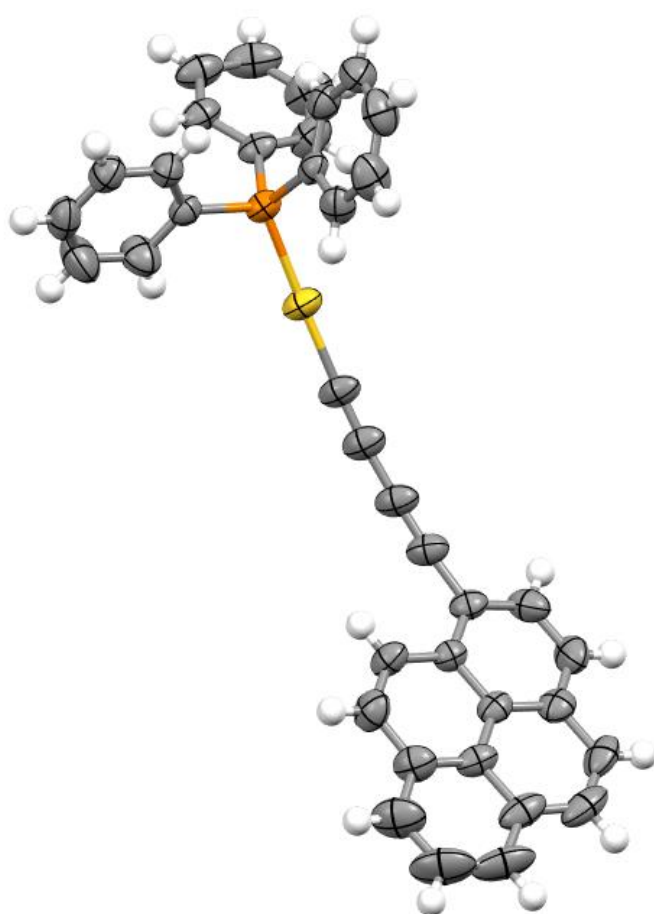
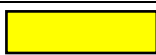


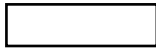


Figura 21: Experimento bidimensional ^1H - ^{31}P gHMBCAD del compuesto **4**.

Se puede apreciar en los espectros (figuras **20 y 21**) la diferencia de los protones pertenecientes al pireno, y los pertenecientes a los fenilos de la fosfina; también las integrales coinciden con lo esperado al igual que para el compuesto **3**.

La estructura del compuesto obtenida por difracción de Rayos X confirma que se ha logrado sintetizar con éxito el compuesto **4**.



Au	
P	
C	
H	

ENLACE	DISTANCIA MEDIDA (Å)
Au – P	2,270
Au - C	2,010
Au - C ≡ C -	1,193
C ≡ C – C	1,377
C - C ≡ C -	1,198

Figura 22: Estructura obtenida de la especie **4** mediante Rayos X.

Se puede observar que la estructura obtenida coincide con la estructura predicha de la especie **4**: complejo lineal de Au(I). La distancia entre los C de los triples enlaces concuerda con lo estipulado 1.198 \AA y $1.193 \text{ \AA} \approx 1.2 \text{ \AA}$; la distancia entre los C-C del enlace sencillo es más corta de lo esperado, probablemente por estar entre dos triples enlaces. La distancia entre los átomos de C y P al átomo de Au se espera que sea mayor a un enlace sencillo C-C debido a los orbitales del metal y son muy similares a las distancias entre dichos átomos que se obtuvieron en los Rayos X de la especie **3**. La

estructura obtenida por los Rayos X concuerda con lo predicho y las distancias de enlace obtenidas concuerdan con los valores tabulados de la bibliografía²⁹.

²⁹ A. Guy Orpen, Lee Brammer, Frank H. Allen, Olga Kennard, David G. Watson, Robin Taylor. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, S1-S83.

Síntesis de complejos neutros de Pt (II)

Los distintos complejos plano-cuadrados de Pt(II) disustituídos (Figura x) se sintetizan a partir de precursores del complejo, a los cuales se les incorporan los distintos sustituyentes alquino (1-etinilpireno y la especie **1**). Denominaremos a los complejos finales de Pt (II) especies **5** y **6**.

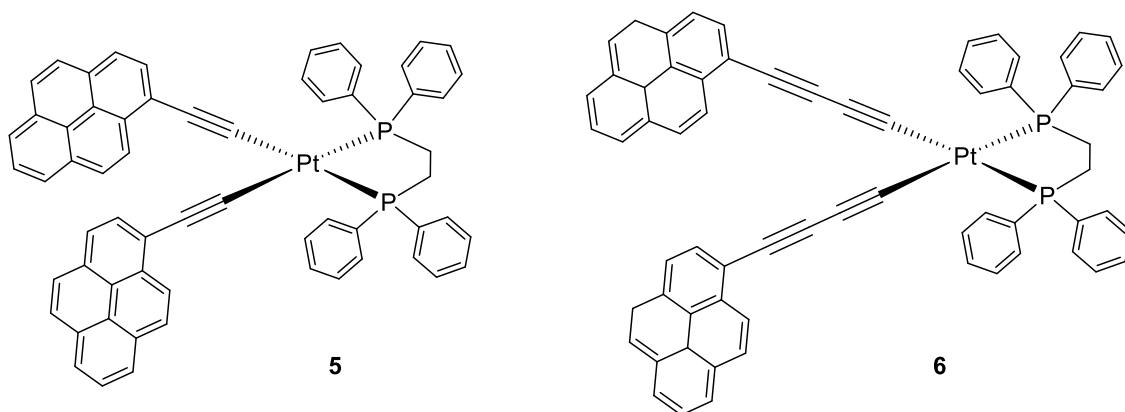
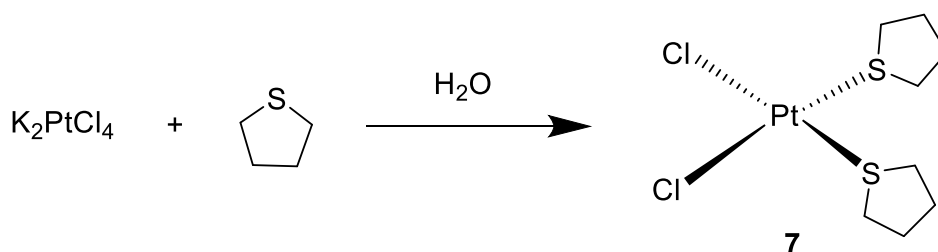


Figura 23: Estructuras de los compuestos **5** y **6** respectivamente.

Los precursores correspondientes se han sintetizado siguiendo los métodos que se explican a continuación.

Síntesis del compuesto diclorobis(tetrahidrotiofeno)platino(II) (**7**).

Se trata de una reacción de sustitución de ligando a partir de la sal de platino K_2PtCl_4 , en la cual dos de los cloruros de la especie $[PtCl_4]^{2-}$ son sustituidos por tht formando un complejo de Pt(II) neutro. La reacción se produce a temperatura ambiente, es instantánea y se obtienen buenos rendimientos, tal y como está descrito en la bibliografía^{30,31}. Denominaremos a este precursor especie **7**.



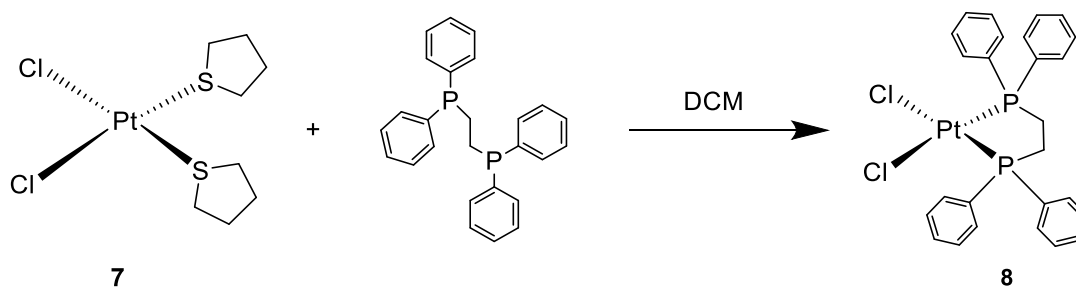
Esquema 8: Síntesis de la especie **7**.

³⁰ Usón, R.; Forniés J.; Martínez, F; Tomás, M. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 888-894.

³¹ Norén, B., Oskarsson, A., & Svensson, C. *Acta chemica scandinavica*, **1997**, 51, 289-294.

Síntesis del compuesto diclorobis(dppe)platino(II) (8).

Para obtener este compuesto partimos de la especie **7** como precursor. Es una reacción que se produce a temperatura ambiente y se han obtenido buenos resultados. Se lleva a cabo la introducción de la **dppe** como quelato en el complejo sustituyendo los dos ligandos lábiles tht. El compuesto **8** se aísla por precipitación con hexano^{32,33}.



Esquema 9: Síntesis de la especie 8.

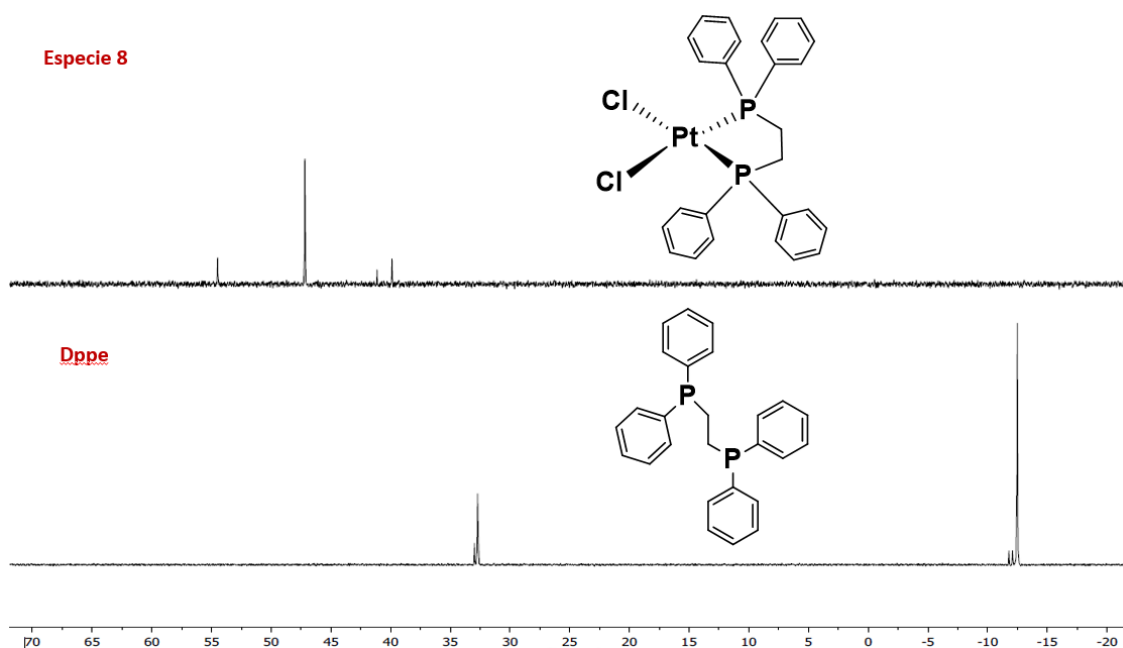


Figura 24: Comparación de espectros de RMN de ³¹P de la especie 8 y del dppe (400 MHz, CDCl₃).

Se aprecia que el dppe empleado contenía más de una especie de P, probablemente óxido de dppe. Aun así, los resultados coinciden con la bibliografía y son óptimos.

³² A. D. Westland, *J. Chem. Soc. (A)* **1965**, 3060.

³³ N. J. Long, A. J. P. White, D. J. Williams and M. Younus, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 649, 94.

De esta forma se han sintetizado dos complejos de Pt (II) distintos: las especies **7** y **8**. El compuesto **5** no requiere precursor alguno de la cadena aromática que se introduce, ya que el 1-etinilpireno que usamos es de una fuente comercial. Sin embargo, sí que se han realizado distintas condiciones de reacción para conseguir la especie final. Para el compuesto **6** se usan distintas rutas para la obtención de precursores como se ha comentado previamente, y condiciones similares a las que utilizamos para preparar el compuesto **5**.

Síntesis del compuesto 5.

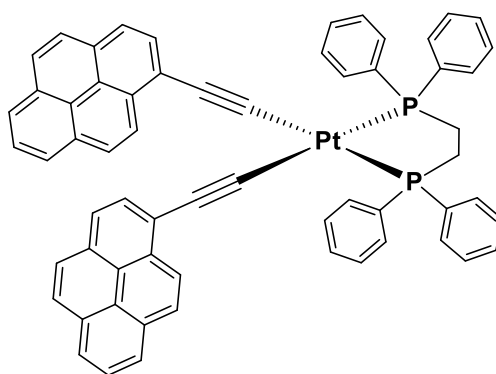
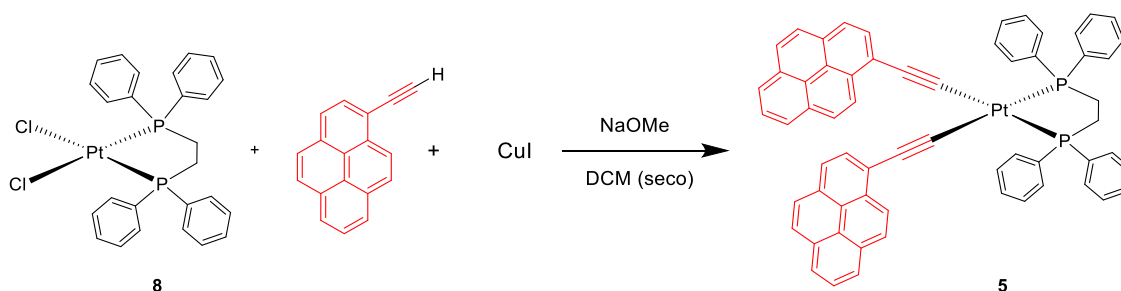


Figura 25: Estructura de la especie **5**.

Este compuesto se obtiene mediante una reacción de sustitución de ligando, donde se intercambian los ligandos cloruro presentes en el complejo de Pt(II) de partida por ligandos acetiluro con el sustituyente policíclico aromático. Se han probado diferentes condiciones:

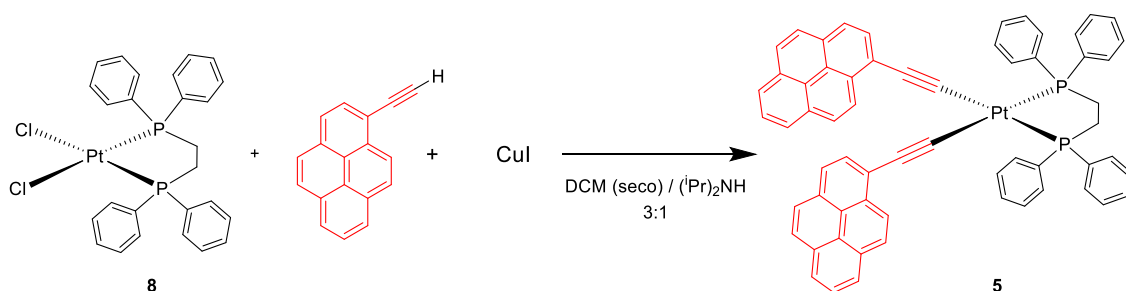
MÉTODO A



Esquema 10: Síntesis de la especie **5**. Método A¹³.

¹³ M. Álvarez. C, García-Escudero. L.A, García-Rodríguez. R, M. Martín-Álvarez. J, Miguel. D and M. Rayón, V. *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 15693.

MÉTODO B



Esquema 11: Síntesis de la especie 5. Método B³⁴.

El **Método A** consiste en usar NaOMe disuelto en MeOH como base para desprotonar el acetileno terminal en DCM seco, utilizando como catalizador CuI; sin embargo, los mejores resultados se consiguieron por el **Método B** usando una mezcla de disolventes con la diisopropilamina como base en este caso y el catalizador CuI a su vez.

Se han realizado varias pruebas cambiando distintos parámetros, como la temperatura y el tiempo de reacción. Se ha observado que tiempos de reacción muy largos no mejoran los resultados, ya que en el complejo final puede darse eliminación reductora sobre el Pt(II), obteniéndose así el subproducto de homoacoplamiento entre dos moléculas de 1-etinilpireno ya mencionado anteriormente.

Es remarcable la diferencia de los rendimientos de los distintos métodos dependiendo de la base que se utiliza para desprotonar el acetileno; el MeONa no da buenos resultados en comparación con la (iPr)₂NH, probablemente porque esta última participe en el ciclo catalítico, estabilizando algún intermedio de este.

El disolvente con el que mejores resultados se obtuvieron ha sido el DCM seco, y se ha comprobado que la presencia del catalizador CuI también es necesaria para el funcionamiento de la reacción.

Siguiendo el **Método B** se obtuvo el compuesto final en un periodo de 4 horas agitando a temperatura ambiente.

³⁴ Saha, R., Qaium, M. A., Debnath, D., Younus, M., Chawdhury, N., Sultana, N., Kociok-Köhn, G., Ooi, L. L., Raithby, P. R., & Kijima, M. *Dalton Transactions*, **2005**, 16, 2760–2765.

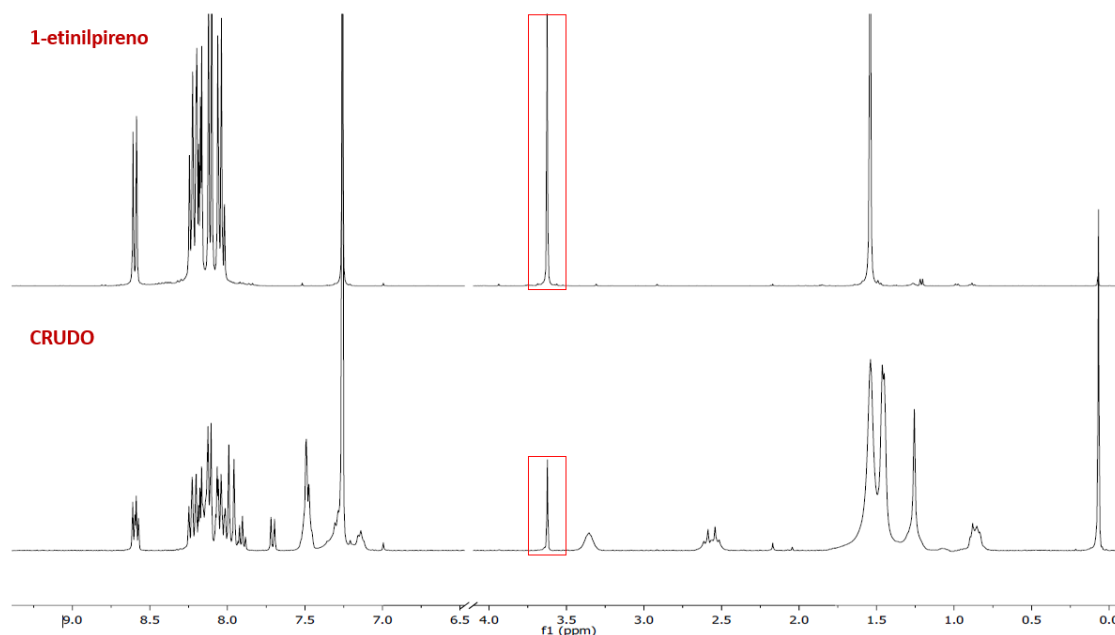


Figura 26: Comparación de espectros de RMN de ^1H del crudo de reacción y del 1-etilpireno siguiendo el **Método B** (400 MHz, CDCl_3).

Se aprecian nuevas señales en la región de aromáticos, indicativo de que la reacción se ha llevado a cabo; también se aprecia la señal del protón terminal del 1-etilpireno que no ha reaccionado a unos 3,6 ppm en el crudo, ya que se añade en exceso.

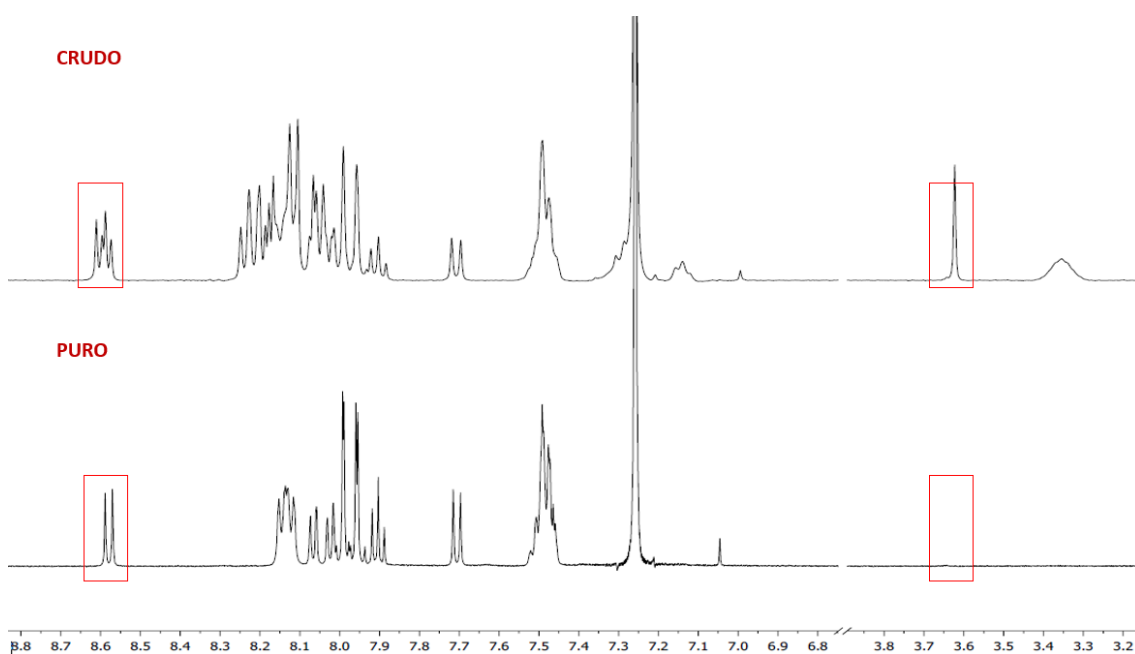


Figura 27: Comparación de espectros de RMN de ^1H del crudo y del sólido purificado de la especie **5** siguiendo el **Método B** (400 MHz, CDCl_3).

Son necesarias extracciones DCM/H₂O para eliminar las sales presentes en el medio de reacción. Acto seguido es necesaria la purificación por precipitación en hexano del compuesto final, de esta forma se elimina el exceso de 1-etinilpireno sin reaccionar.

Se puede apreciar que la señal en torno a 3,6 ppm desaparece después de la precipitación con hexano; esta señal pertenece al protón terminal del acetileno del 1-etinilpireno, como ya se indicó previamente. Además, se observa que la señal en aromáticos estaba solapándose con la de nuestra especie final. La separación no es costosa y se obtiene un sólido de color amarillo pálido con un rendimiento del 82%.

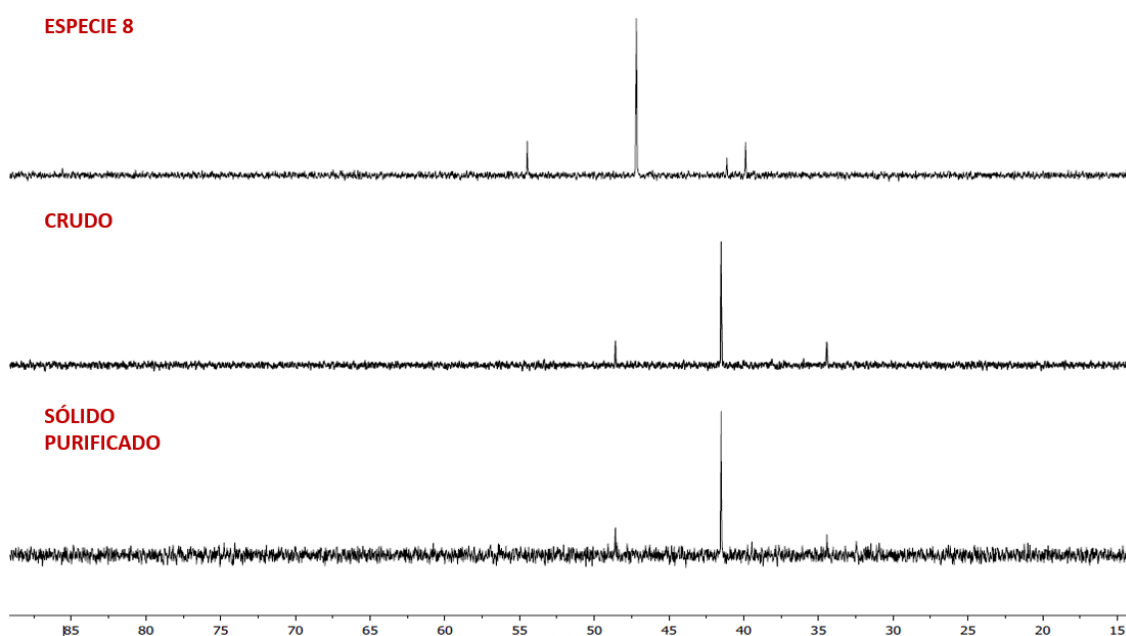


Figura 28: Comparación de espectros de RMN de ³¹P de la *especie 8*, del crudo y del sólido purificado de la *especie 5* siguiendo el Método **B** (400 MHz, CDCl₃).

Se observa un claro desplazamiento de la señal de ³¹P correspondiente a la dppe, indicativo de que el crudo ha reaccionado. Las señales pequeñas que aparecen a los lados de la más intensa en cada uno de los espectros son satélites ¹⁹⁵Pt que son activos en RMN; se pueden apreciar fácilmente y tienen una J de valor 1144 Hz.

Se han podido identificar las señales de los protones aromáticos y los CH₂ – CH₂ del dppe por gHMBCAD ¹H-³¹P (**figura 29**):

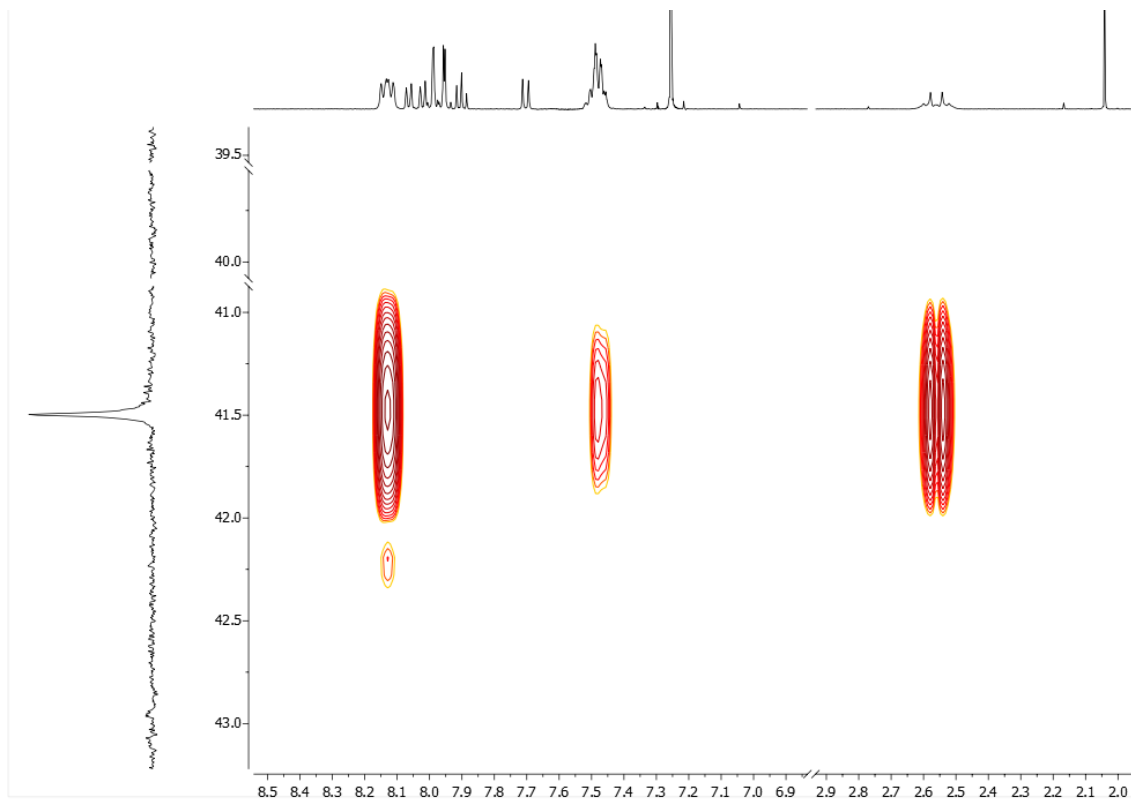


Figura 29: Experimento bidimensional ^1H - ^{31}P gHMBCAD de la especie 5. Espectro tras caracterización.

El multiplete menos apantallado situado a 7,45 ppm, al lado de la señal del cloroformo (7,26 ppm) pertenece a los fenilos de la dppe, al igual que el multiplete situado a 8,13 ppm; las demás señales en la zona de aromáticos pertenecen al pireno. Las señales a 2,55 ppm pertenecen a los protones del etilo de la dppe.

Síntesis del compuesto (6).

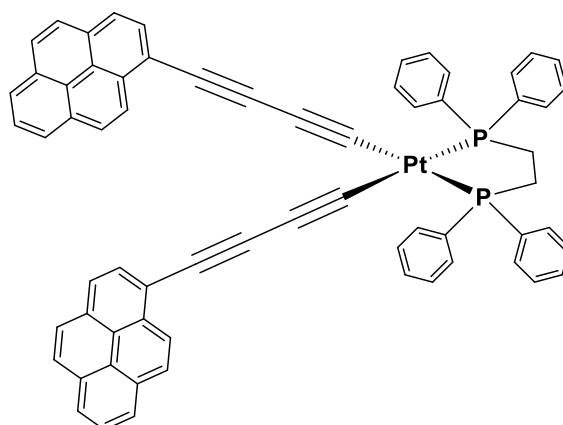


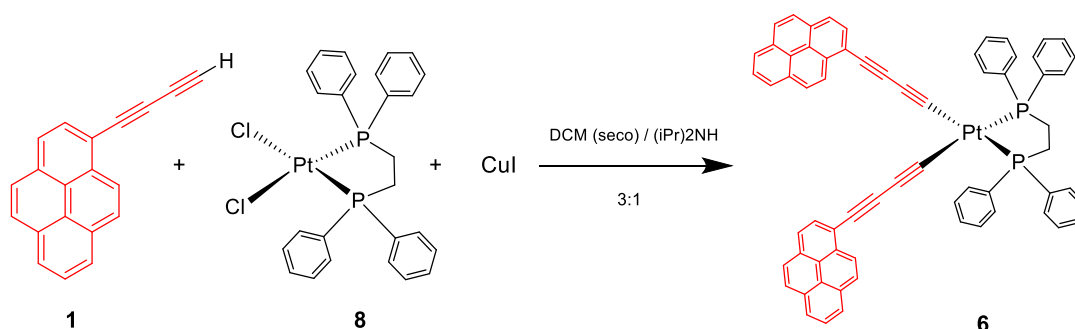
Figura 30: Estructura de la especie **6**.

Se trata de la misma reacción de sustitución de ligando realizada para la síntesis de la especie **5**, pero con un alquino diferente. En vez de 1-etinilpireno se utiliza la especie **1** cuya síntesis se ha discutido previamente en esta memoria.

La especie **1** tiene dos acetilenos sucesivos en lugar de uno, lo que hace que la molécula sea más reactiva, siendo más proclive a procesos de homoacoplamiento y otras reacciones laterales que no se han podido controlar durante la síntesis de la especie **6**.

Una vez obtenida la especie **1** por los métodos previamente explicados, se procedió a la síntesis del compuesto **6**; se realizaron algunas rutas sintéticas similares a las usadas para el compuesto **5** y otras cambiando algunos parámetros de la reacción como el tiempo, temperatura y uso de distintas bases y disolventes.

MÉTODO A



Esquema 12: Ruta sintética de la especie **6**. **Método A**.

Se realizó de forma análoga al **Método B** de la especie **5**. No se obtienen resultados óptimos. Se aprecian cambios en las señales, pero en los espectros no se identifican

señales que puedan corresponderse al producto final. Se prueba una alternativa con los mismos reactivos, catalizador y base, pero en THF seco y los resultados son similares.

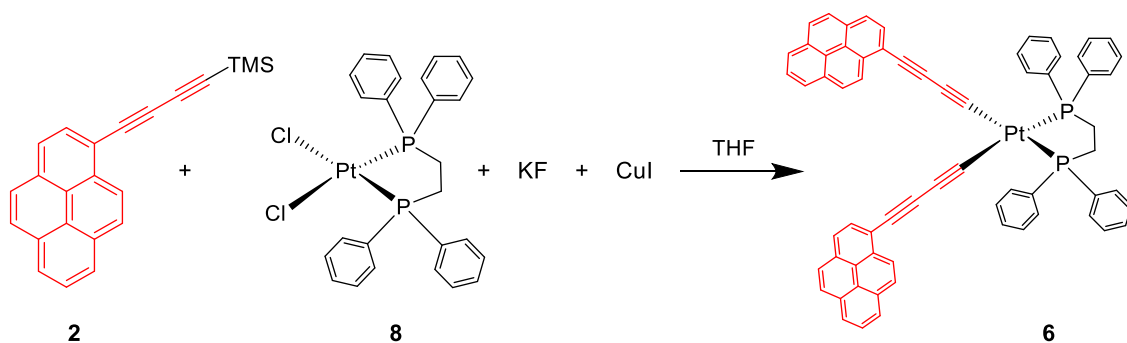
En ambas rutas el problema inicial era que el compuesto **1** no se desprotonaba exitosamente, o que, si lo hacía era parcialmente, por lo que el producto de partida reaccionaba consigo mismo mayoritariamente.

Se variaron ciertos parámetros como el tiempo de reacción y temperatura y en ambos casos se obtuvieron resultados similares.

Debido a la dificultad de desprotonar el acetileno terminal del compuesto **1**, se llevó a cabo la reacción a partir del compuesto **2**.

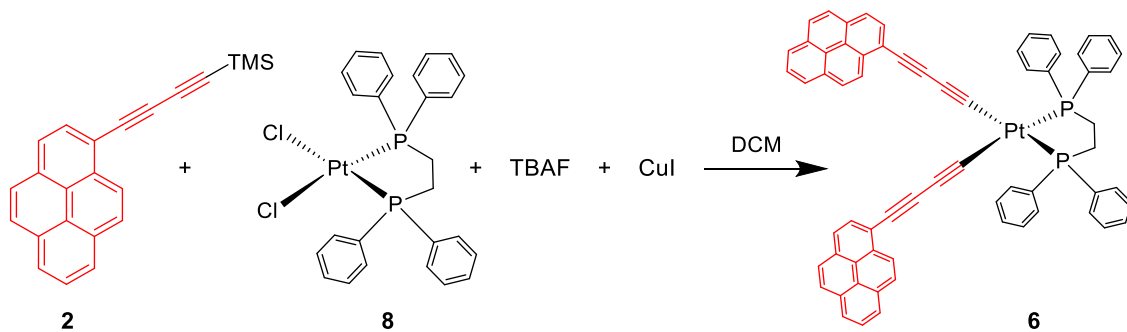
Las rutas sintéticas utilizadas a partir del compuesto **2** son similares a las anteriores, pero cambiando la base por KF y TBAF, y sin la necesidad de usar disolventes secos como medio de reacción.

MÉTODO B



Esquema 13: Ruta sintética de la especie 6. Método B.

MÉTODO C



Esquema 14: Ruta sintética de la especie 6. Método C.

El **Método B** se realizó añadiendo el KF en MeOH y el CuI en acetonitrilo y THF como medio de reacción. Era esperable de tener resultados exitosos ya que el KF había desprotegido el grupo protector TMS con éxito en síntesis anteriores, pero no fue el caso.

Viendo los espectros de RMN de ^1H , se observa que se ha producido la desprotección de la especie **2**, dando lugar a la ya conocida especie **1**, pero no se produce la sustitución de ligando en el complejo de platino.

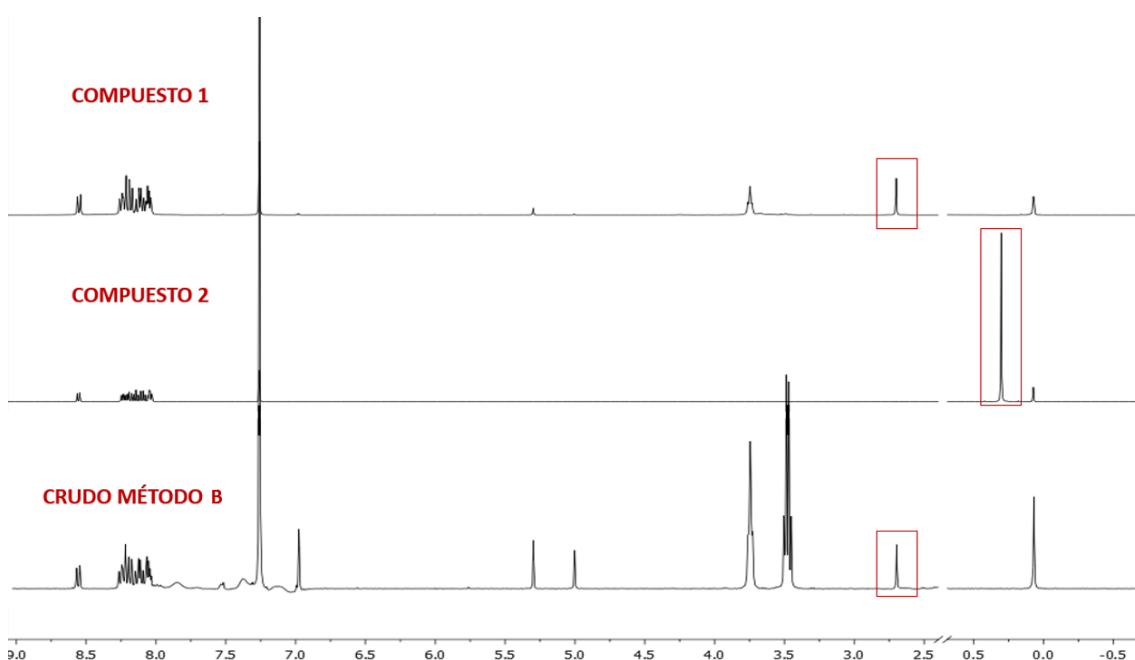
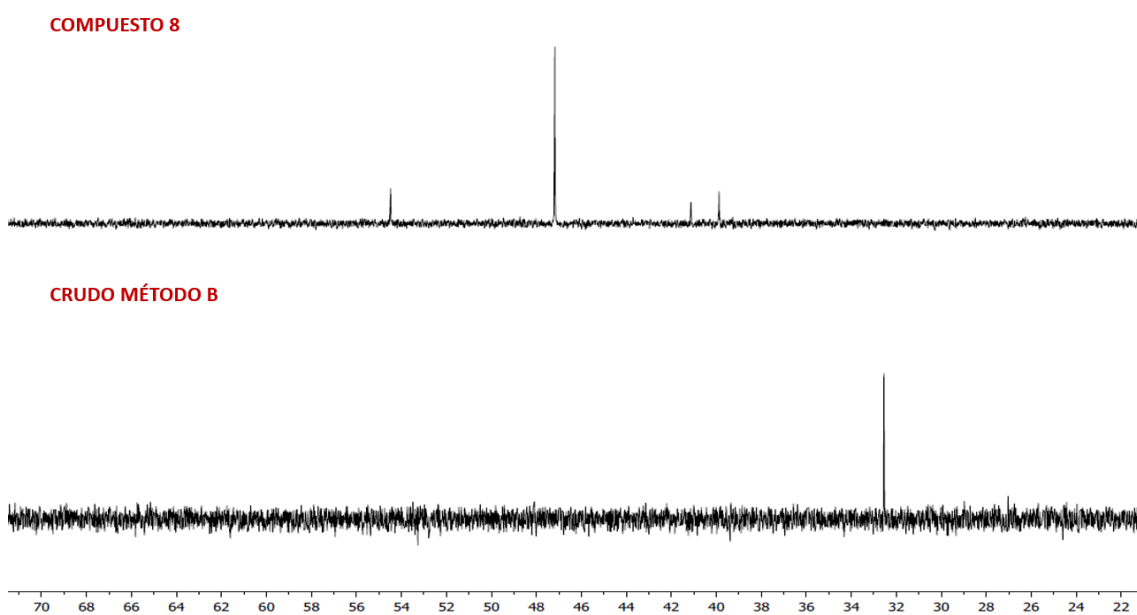


Figura 31: Comparación de espectros de RMN de ^1H del compuesto **1**, compuesto **2** y del crudo de reacción siguiendo el **Método B** para el compuesto **6** (400 MHz, CDCl_3).

El singlete a unos 2,7 ppm que muestra el espectro del compuesto **1** corresponde al protón terminal del acetileno, y el singlete a 0,30 ppm que muestra el espectro del compuesto **2** corresponde al grupo TMS. Se puede apreciar que en el espectro del crudo de reacción desaparece el singlete correspondiente al TMS del producto de partida **2** y vuelve a aparecer a 2,7 ppm el singlete del protón terminal del compuesto **1**. Durante la reacción la desprotección ha sido óptima, pero volvemos a tener en el medio el compuesto **1** sin reaccionar con el complejo de platino.

Como último recurso se añade diisopropilamina para intentar desprotonar el acetileno terminal. El medio de reacción cambia de amarillo a naranja y aparece un precipitado. Cuando se realizaron los experimentos de ^1H en el RMN se comprobó que las señales

aromáticas del pireno no habían sido desplazadas y que el espectro seguía siendo similar a la previa adición de la diisopropilamina. El complejo de platino había reaccionado, pero no con el compuesto **2**. Se puede comprobar comparando los espectros de RMN de ^{31}P de la especie **8** y el crudo de reacción, donde se aprecia un desplazamiento de las señales en P (**figura 32**).



*Figura 32: Comparación de espectros de RMN de ^{31}P de la especie **8** y del crudo de reacción siguiendo el **Método B** (400 MHz, CDCl_3).*

El **Método C** fue el último utilizado realizando toda la síntesis en el mismo disolvente, DCM, sin añadir el catalizador en acetonitrilo ni el TBAF en MeOH.

Al realizar la disolución, a los pocos minutos el color de ésta cambió y apareció un precipitado en el medio.

Se realizó un experimento de ^1H en el RMN del crudo y se observó que la señal del TMS seguía apareciendo, y las correspondientes a los protones de la dppe estaban inalteradas.

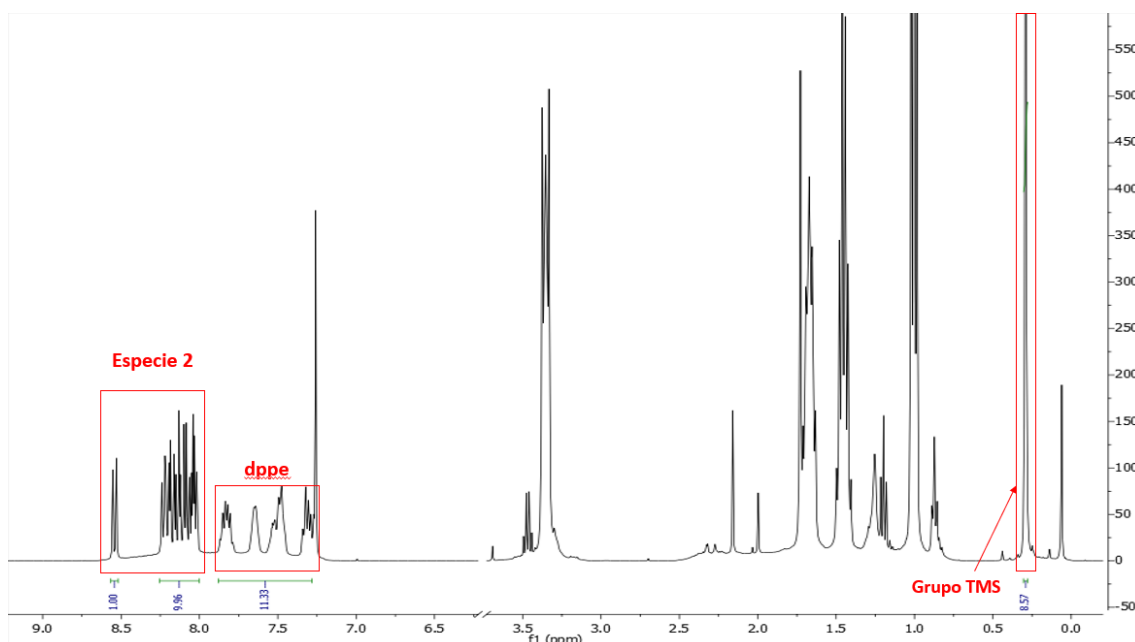


Figura 33: Crudo de reacción. Espectro de RMN de ^1H . Método C. (400 MHz, CDCl_3).

Se evaluaron también los resultados del espectro de ^{31}P en RMN, en los que aparecían muchas más señales de las esperadas; por lo que el complejo había reaccionado, pero dando lugar a una gran cantidad de subproductos.

Se trató de purificar el crudo mediante precipitación con hexano para poder identificar los productos que se habían obtenido. Tanto el sólido como el residuo obtenido tras evaporar las aguas se revisaron por RMN de ^1H .

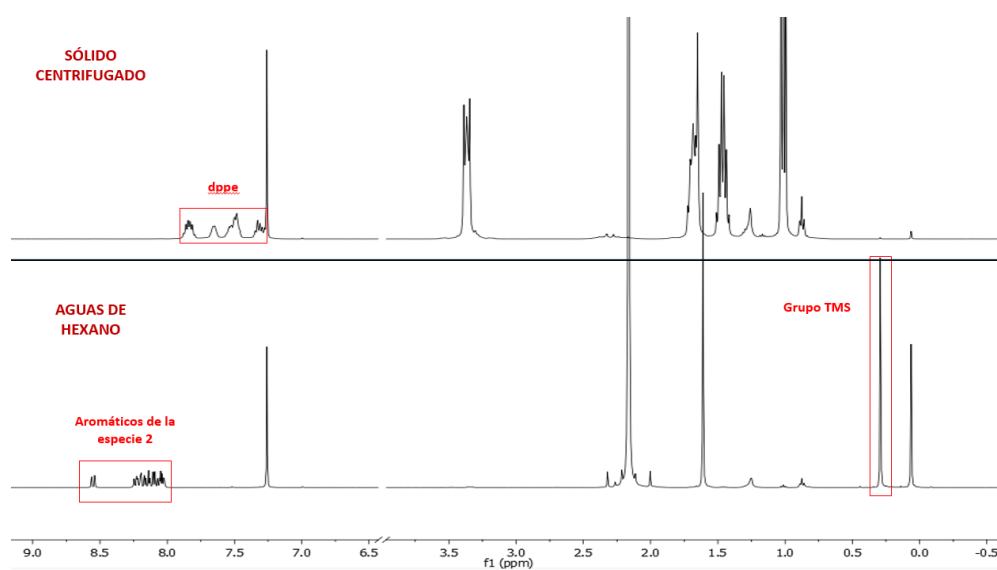


Figura 34: Comparación de espectros de RMN de ^1H del sólido centrifugado y de las aguas de hexano. Método C (400 MHz, CDCl_3).

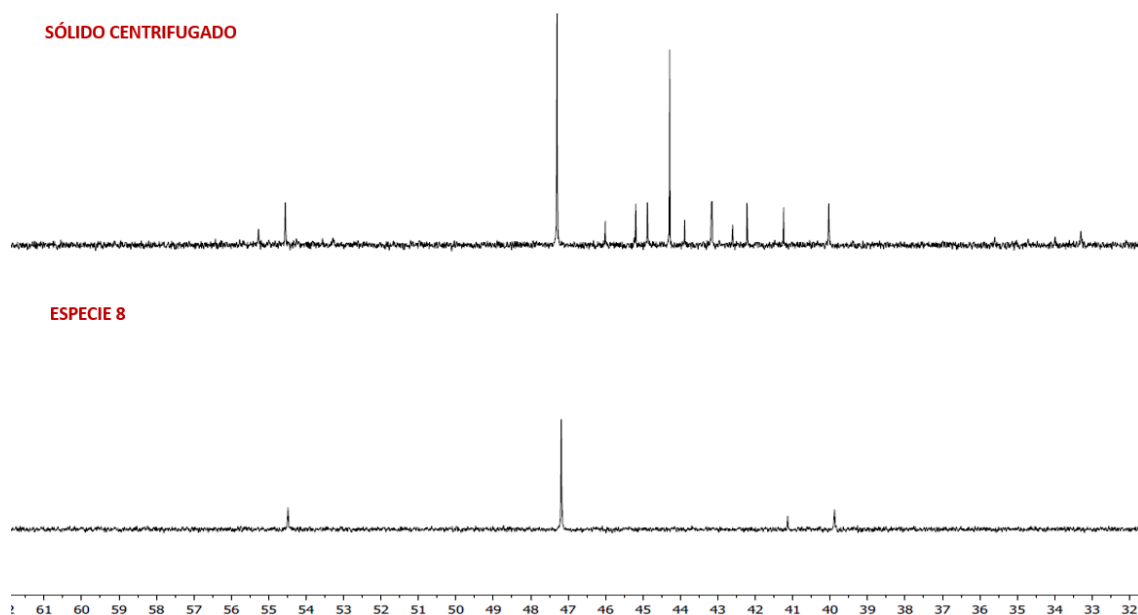


Figura 35: Comparación de espectros de RMN de ^{31}P de la especie **8** y del sólido centrifugado siguiendo el **Método C** (400 MHz, CDCl_3).

La **figura 34** muestra lo comentado previamente; todo el complejo de platino se encuentra en el sólido centrifugado, pero no hay evidencia de que haya reaccionado con la especie **2**.

La **figura 35** muestra que la señal de la especie **8** está inalterada y aparecen muchas más indicando subproductos. Podemos concluir que no ha habido desprotección del grupo protector y por ende no haya ocurrido la reacción; pero sí una aparición notable de subproductos de la especie **8**.

Síntesis de complejos aniónicos de Au (I)

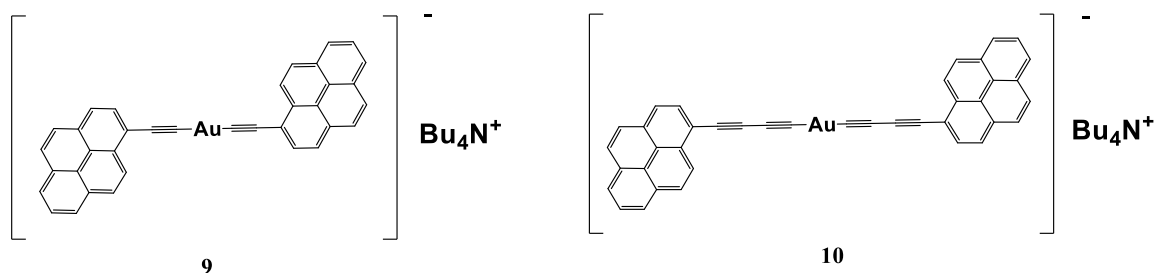


Figura 36: Estructuras de las especies **9** y **10** respectivamente.

Una vez concluida la síntesis de los complejos neutros de Au(I) y Pt(II) se prosiguió a la síntesis de los complejos iónicos. En este caso se trata de dos complejos lineales de Au(I) iónicos con dos ligandos lábiles, y se utilizaron tanto el 1-etinilpireno como la especie **1** para formar los complejos de Au(I) **9** y **10**.

Al ser complejos aniónicos van acompañados por un contraión; los complejos iónicos son mucho más reactivos y sensibles a factores externos como la humedad, oxidación del aire e incluso a la luz, por lo que la síntesis ha sido diferente y más meticulosa que para los compuestos neutros.

Aunque los hidrocarburos introducidos en el complejo son los mismos que para los compuestos neutros, 1-etinilpireno y la especie **1** para obtener las especies **3** y **4**, las rutas de síntesis utilizadas para las especies **9** y **10** no son similares.

Las diferencias más importantes que destacar previo a explicar las rutas sintéticas de las especies **9** y **10** son: la síntesis se realiza por litiación con BuLi para arrancar el protón terminal del 1-etinilpireno y la especie **1** en lugar de una base como el NaOMe o TBAF ya que nuestro compuesto de interés es aniónico. No se parte del complejo AuCl(PPh₃), se parte del complejo AuCl(tht)³⁵ previamente obtenido en el laboratorio; y por último la adición del contraión correspondiente para mantener la carga neutra del complejo, el ión tetrabutilamonio en este caso.

³⁵ Uson, R., Laguna, A., Laguna, M., Briggs, D.A., Murray, H.H. and Fackler, J.P., Jr. (1989). (Tetrahydrothiophene)Gold(I) or Gold(III) Complexes. In *Inorganic Syntheses*, H.D. Kaesz (Ed.)

Todo ello extremando la precaución en los distintos pasos de la síntesis, pues el anión en disolución es muy reactivo e inestable y la obtención en estado sólido de las especies **9** y **10**.

Síntesis del compuesto (**9**)

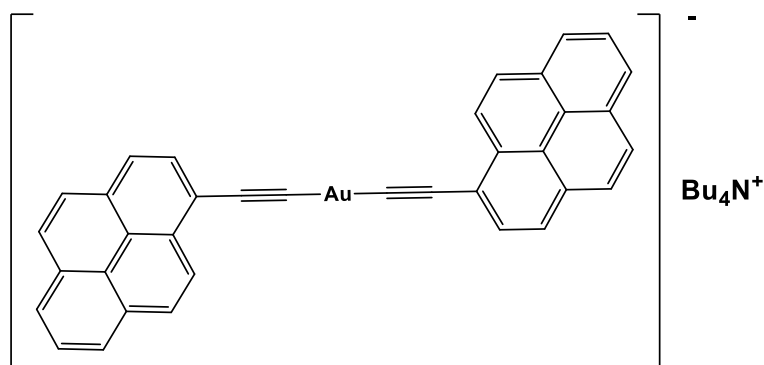


Figura 37: Estructura de la especie 9.

Se trata de un complejo neutro bilineal plano de Au(I) que se obtuvo mediante la adición del 1-etinilpireno al complejo metálico AuCl(tht), ya sintetizado previamente en el laboratorio.

La especie **9** se sintetiza mediante una reacción de sustitución de ligando, donde se intercambian los ligandos cloruro y tht presentes en el complejo de Au(I) de partida por ligandos acetiluro con el sustituyente policíclico aromático, como se hizo con las especies anteriores: formando un enlace C-M.

Se trata de una reacción en la que el objetivo es introducir el 1-etinilpireno en el complejo, sin embargo, se realiza una litiación para ello formando un litiado en disolución, el cuál reaccionaría con el complejo intercambiándose por los ligandos lábiles correspondientes, en este caso los dos que tiene el complejo lineal de Au(I).

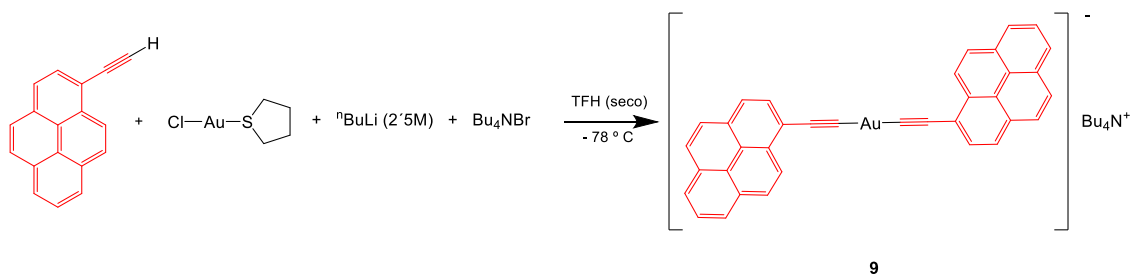
El hecho de utilizar ${}^n\text{BuLi}$ para formar el litiado, requiere extremar las precauciones a la hora de realizar la síntesis, es decir, es necesario la utilización de disolventes exentos de humedad, trabajar en atmósfera inerte y realizar la adición del ${}^n\text{BuLi}$ a temperaturas cercanas a los -100°C , concretamente a -78°C gracias a la utilización de un baño de acetona enfriado con hielo seco.

El carácter fuertemente electropositivo del metal induce un enlace con elevada polaridad y le confiere al carbono unido al metal características típicas de un carbanión;

es decir, la parte de hidrocarburos unida al litio, un grupo butilo en este caso, adquiere polaridad negativa y actúa como nucleófilo fuerte ante el protón terminal del 1-etinilpireno.

Es necesaria también la presencia del contraión Bu_4N^+ para mantener la carga neutra total del complejo final.

MÉTODO A



Esquema 15: Síntesis de la especie 9. Método A.

Se procedió a disolver el complejo $\text{AuCl}(\text{tht})$ y el 1-etinilpireno en atmósfera inerte y luego se adiciona el THF seco; se usó THF por la polaridad media del disolvente, que es adecuada para el uso de los monómeros de litio, y además la solubilidad de los reactivos también es suficiente en THF.

Para la adición del ${}^n\text{BuLi}$ es necesario que la disolución esté a bajas temperaturas, de ese modo la litiación es más selectiva, por lo que se prepara un baño de acetona con hielo seco.

La adición del contraión Bu_4N^+ se realizó añadiendo TBAB en disolución de isopropanol, el cual es miscible con el THF y la mayoría de los disolventes orgánicos. Esta disolución se añadió ya a temperatura ambiente, pues la litiación es instantánea y ya se habría llevado a cabo. La disolución sobre la que se añade el TBAB ya contiene la especie aniónica que formaría la especie 9 resultante.

Tras unas horas agitando apareció un precipitado amarillo; se evaporó y se redisolvió en DCM para poder realizar extracciones DCM/ H_2O para eliminar las sales de Li. Una vez realizadas las extracciones se llevó a cabo un experimento de RMN de ${}^1\text{H}$ del sólido en DMSO como disolvente para comprobar que no quedan sales de Li después de los

lavados; el Li es activo en RMN, y tras realizar el experimento se observó que no había ninguna señal en el espectro: las sales habían sido removidas con éxito.

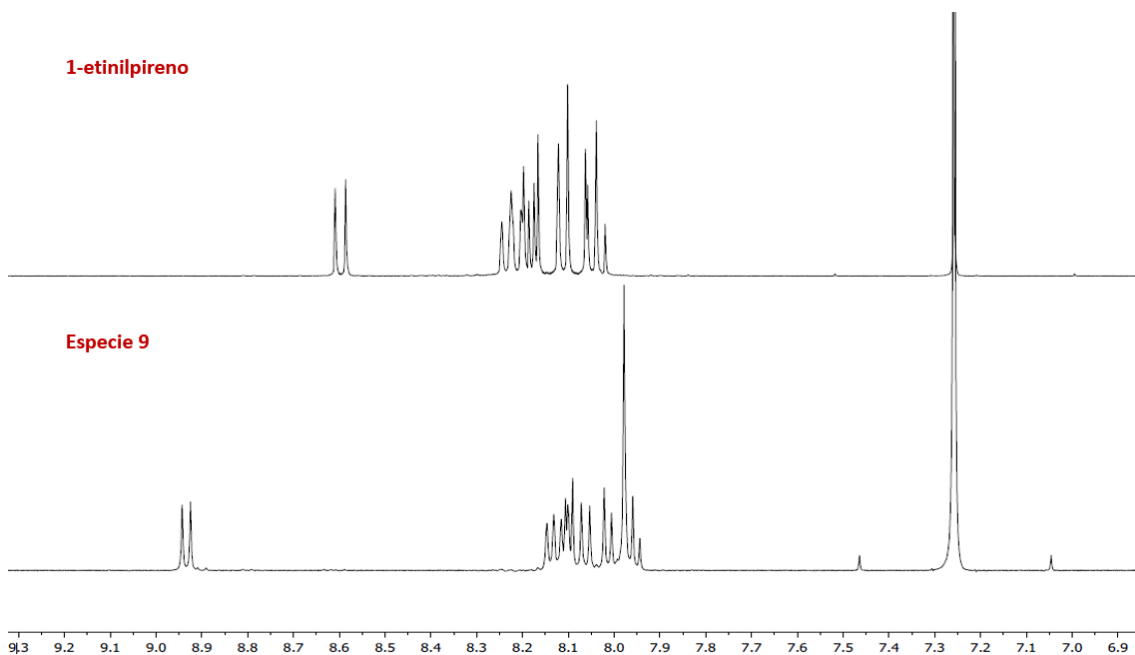


Figura 38: Comparación de espectros de ¹H de RMN del 1-etinilpireno y el crudo de la especie **9** en la zona de aromáticos (400MHz, CDCl₃).

Comparando los espectros de ¹H de RMN del crudo y del 1-etinilpireno en aromáticos se puede concluir que la reacción se ha llevado a cabo.

Se prosiguió con las usuales precipitaciones en hexano para eliminar restos de 1-etinilpireno sin reaccionar hasta ver que aparece un fino precipitado de color amarillo pálido. Se realizaron varias centrifugaciones.

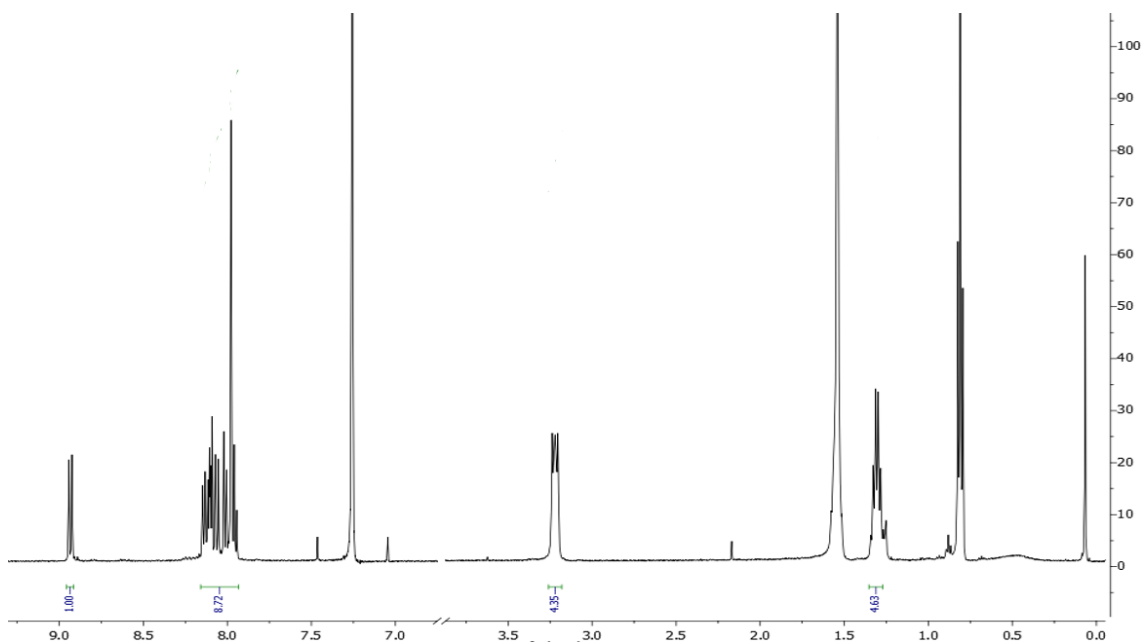


Figura 39: Espectro completo de RMN ^1H de la especie **9** (400MHz, CDCl_3).

Se pueden observar las señales de ^1H pertenecientes al Bu_4N^+ , unas más apantalladas que otras debidas a la presencia del átomo de N; se esperan dos tripletes asociados a los H del CH_2 directamente unido al N y a los del final de la cadena del hidrocarburo, las señales de los H de los dos carbonos restantes representan multiplicidades más complejas y una de ellas se solapa con la señal a 1,56 ppm del agua.

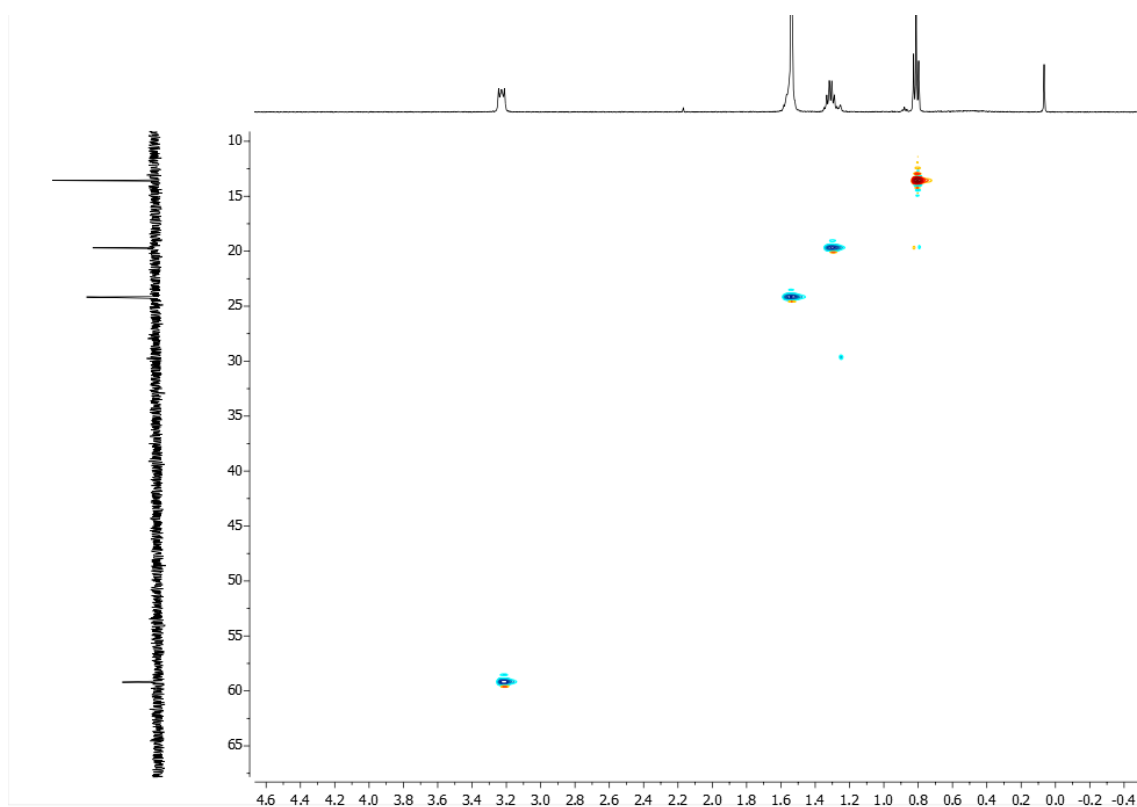


Figura 40: Espectro bidimensional *gc2HSQC* reducido a la zona del ión Bu_4N^+ .

El experimento bidimensional *gc2HSQC* muestra las 4 señales de los carbonos del grupo butilo.

Estudiando los espectros podemos afirmar que el **Método A** ha ofrecido buenos resultados; aunque no se ha podido cristalizar el compuesto de interés como en especies de Au(I) comentadas previamente en este trabajo, se ha podido aislar el compuesto final con un rendimiento del 66%.

Síntesis del compuesto (10)

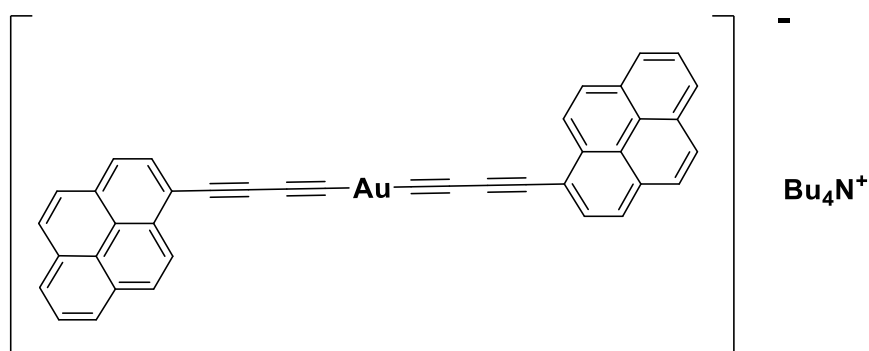


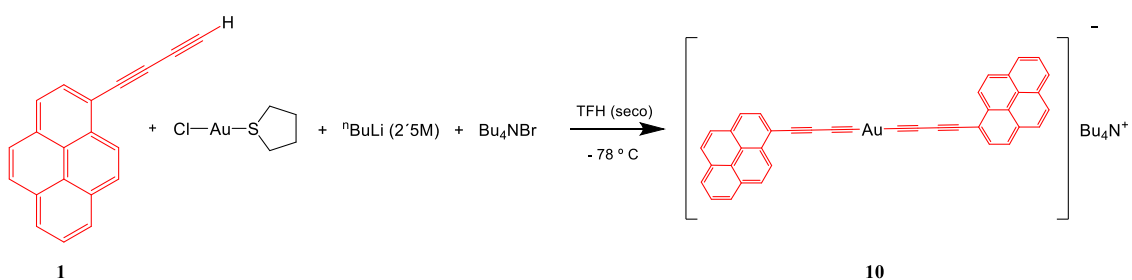
Figura 41: Estructura de la especie 10.

Se trata de una especie muy similar a la **9** y por tanto su síntesis se ha llevado a cabo siguiendo un procedimiento muy similar.

Es un complejo aniónico lineal plano de Au(I) cuyas cadenas policíclicas añadidas son la especie **1**; su contraión es el Bu_4N^+ de nuevo y se parte del complejo metálico $\text{AuCl}(\text{tth})$ previamente sintetizado en el laboratorio.

A priori se establece una ruta sintética análoga a la utilizada para la síntesis del compuesto **9**:

MÉTODO A



Esquema 16: Síntesis de la especie 10. Método A.

Debido a las dificultades para la obtención de los complejos metálicos donde la especie **1** era la cadena policíclica introducida en el complejo, y debido a la poca cantidad de especie **1** que se tenía sintetizada, se decidió no continuar con esta síntesis cuando se comprobó que el crudo no reaccionaba la primera vez que se llevó a cabo.

Síntesis de complejos aniónicos de Pt (II)

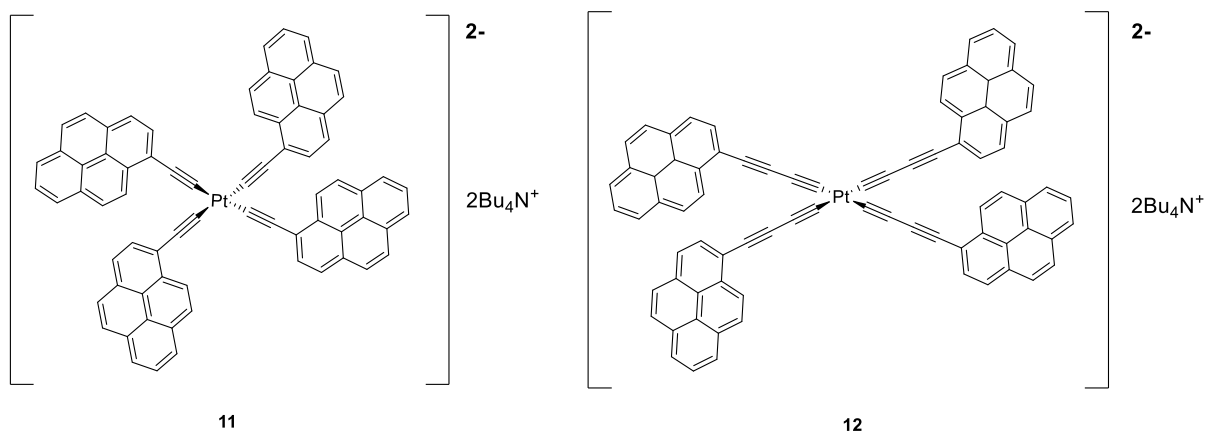


Figura 42: Estructuras de las especies aniónicas **9** y **10** respectivamente.

Una vez finalizada la síntesis de los complejos aniónicos de Au(I) se prosiguió con los complejos aniónicos de Pt(II). Se trata de dos complejos aniónicos plano-cuadrados tetrasustituidos, por lo que van acompañados por un contraión al igual que los complejos de Au(I) aniónicos previamente sintetizados.

Los hidrocarburos introducidos en el complejo son los mismos que para los compuestos neutros de Pt(II), 1-etinilpireno y la especie **1**; las rutas de síntesis utilizadas para las especies **11** y **12** no son similares, y tampoco se parte del mismo complejo de platino.

Las síntesis se realizan por litiación con BuLi ya que nuestro compuesto de interés es aniónico. El complejo de partida de platino es la especie **7** y no la **8** ya que esta vez necesitamos cuatro ligandos lábiles que puedan ser fácilmente sustituidos. Por último, también es necesaria la adición del contraión correspondiente para mantener la carga neutra del complejo, el ion tetrabutilamonio.

Síntesis del compuesto (11)

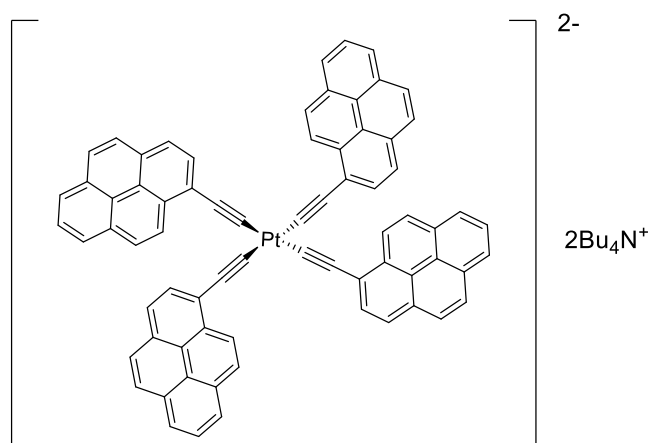


Figura 43: Estructura de la especie 11.

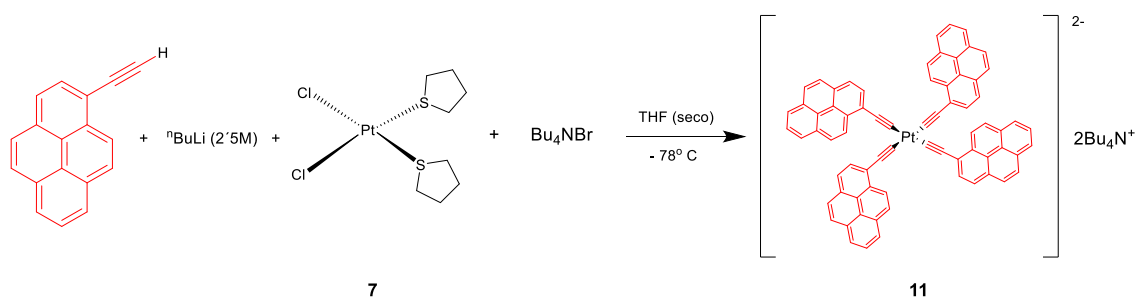
La especie **11** se sintetiza mediante una reacción de sustitución de ligando, donde se intercambian los ligandos cloruro y tht presentes en el complejo de Pt(II) de partida por ligandos acetiluro con el sustituyente policíclico aromático formando un enlace C-M.

Se trata de una reacción en la que el objetivo es introducir el 1-etinilpireno en el complejo, como en reacciones anteriores. Sin embargo, se realiza una litiación para ello, formando un litiado en disolución, el cuál reaccionaría con el complejo, intercambiándose por los ligandos lábiles correspondientes, en este caso los cuatro que tiene el complejo plano-cuadrado de platino.

Este método se realiza de forma totalmente similar al **Método A** de la síntesis de la especie **9**; se disuelven los reactivos de partida en THF seco y se añade el $^n\text{BuLi}$ a -78°C .

Al igual que en los complejos aniónicos de Au(I), el carácter fuertemente electropositivo del metal induce un enlace con elevada polaridad y le confiere al carbono unido al metal características típicas de un carbanión.

MÉTODO A



Esquema 17: Ruta sintética de la especie 11. Método A¹⁹.

Esta ruta sintética propone el mismo mecanismo y fundamento teórico que la utilizada para la síntesis de los complejos aniónicos de Au(I).

Se procedió a disolver la especie **7** y el 1-etinilpireno en atmósfera inerte y luego se añadió el THF seco. Para la adición del ⁿBuLi es necesario que la disolución esté a bajas temperaturas, por lo que se preparó un baño de acetona con hielo seco.

El bromuro de tetrabutilamonio se añadió en isopropanol y tras unos 15 minutos agitando apareció un precipitado; se evaporó y se redisolvió en DCM para poder realizar extracciones DCM/H₂O para eliminar las sales de Li y 1-etinilpireno sin reaccionar. Al evaporar apareció un sólido amarillo anaranjado.

¹⁹ Vivian Wing-Wah, Yam.; Chi-Kuen, Hui.; Shu-Yan, Yu.; Nianyong, Zhu. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 812-821.

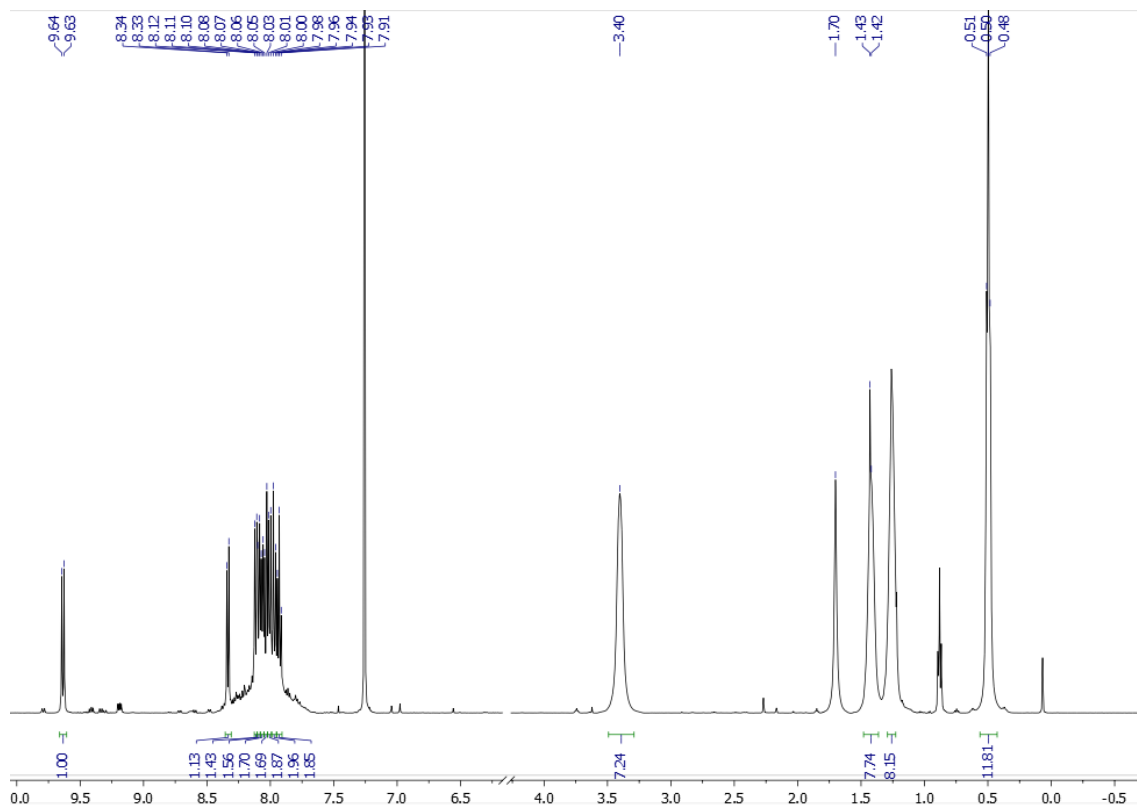


Figura 44: Espectro completo de RMN de ^1H del compuesto **II** tras precipitación con hexano. Método A (400 MHz, CDCl_3).

Según los espectros podemos observar que se ha llevado a cabo la reacción ya que las señales han cambiado respecto a las de partida, pero que se han formado subproductos donde las señales de los pirenos se solapan entre ellas en la zona de aromáticos. A pesar de las consiguientes precipitaciones con hexano, fue muy difícil separar los subproductos de reacción y realizar una purificación efectiva como se puede observar en la **Figura 44**.

No se ha podido adquirir el espectro de RMN de ^{13}C ($\{^1\text{H}\}$) debido a la baja solubilidad del compuesto final. Por lo que la asignación de los carbonos de la molécula se ha realizado cuando ha sido posible a través de los experimentos bidimensionales *gc2HSQC* y *gc2HMBC*.

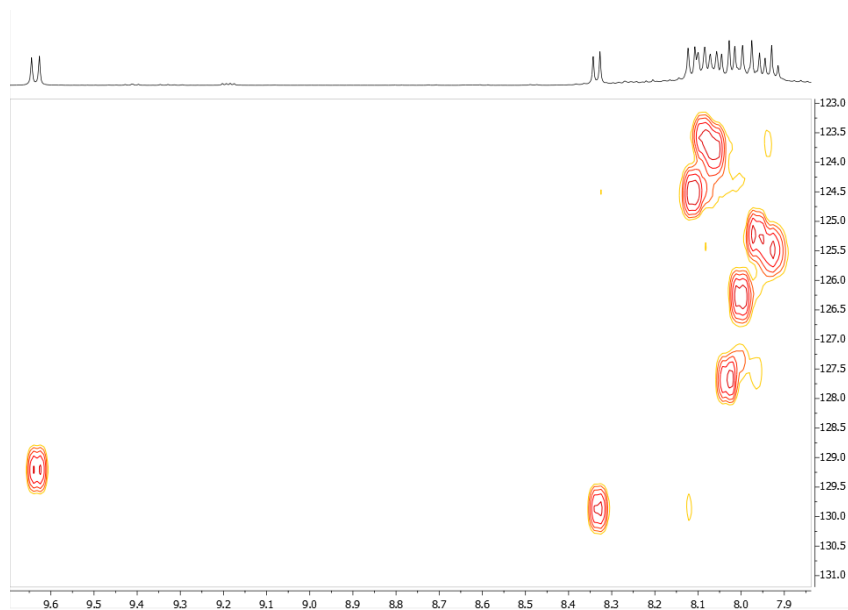


Figura 45: Experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gc2HSQC del compuesto **II** reducido a la zona de aromáticos.

En el experimento gc2HSQC se pueden apreciar las señales correspondientes a los carbonos con enlace a H, tanto del pireno en la región aromática como del tetrabutylamonio en la región alifática.

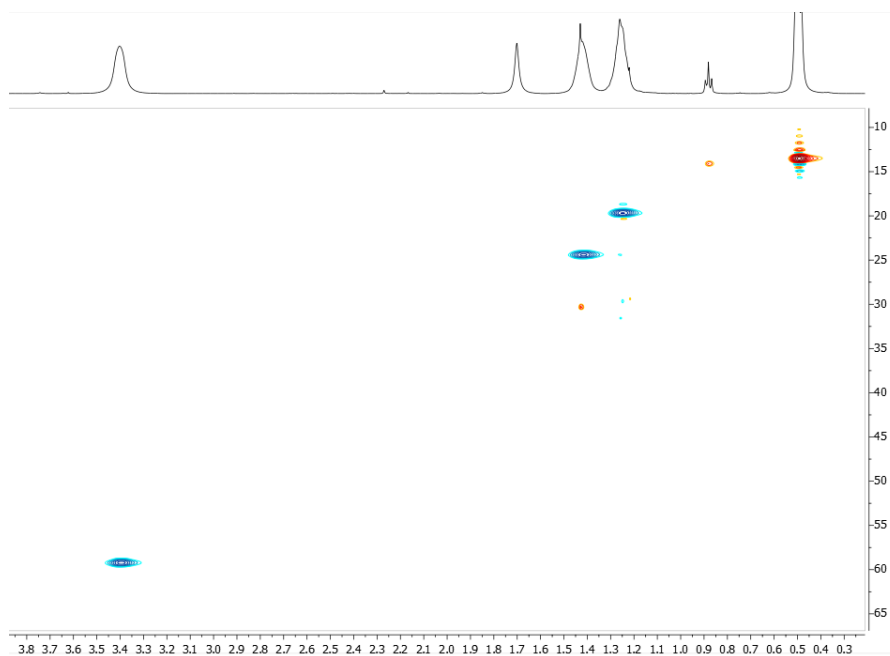


Figura 46: Experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gc2HSQC del compuesto **II** reducido a la zona de alifáticos.

Se obtuvo como producto final un sólido de color naranja, con un 71% de rendimiento.

Síntesis del compuesto (12)

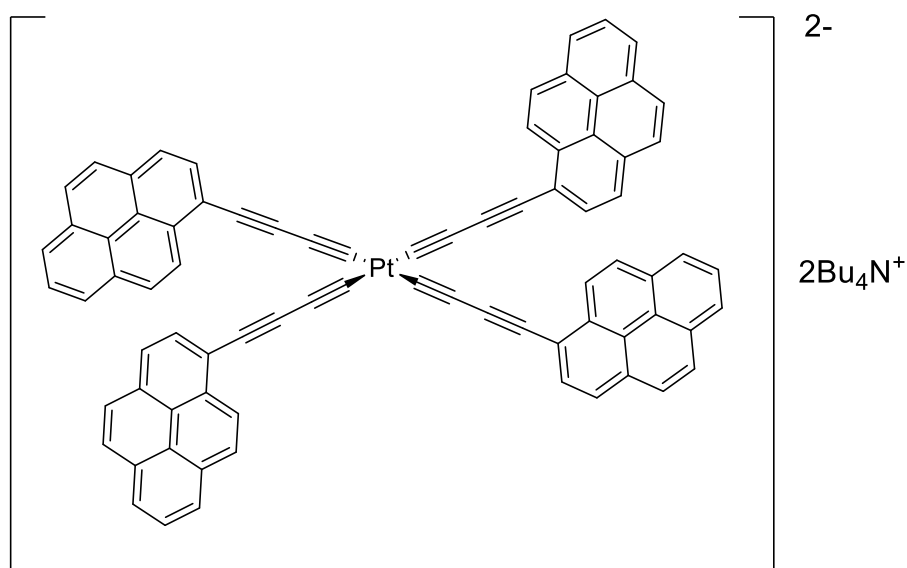


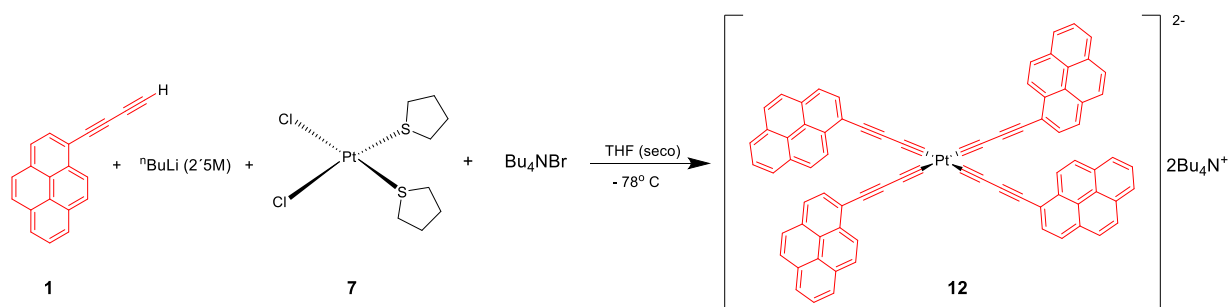
Figura 47: Estructura de la especie 12.

Se trata de una especie muy similar a la **11**; se sintetiza por una ruta sintética análoga a la que se usó para la especie **11** y se puede definir de la misma forma que se intercambian los ligandos cloruro y tht presentes en el complejo de Pt(II) de partida por ligandos acetiluro con el sustituyente policíclico aromático.

Se parte de la especie **7** de nuevo, donde los ligandos lábiles son los cloruros y los tht; los sustituyentes policíclicos que se introducen en la especie **7** son la especie **1**.

Se planteó la siguiente ruta sintética:

MÉTODO A



Esquema 18: Ruta sintética de la especie 12. Método A.

Se llevó a cabo la reacción para formar el compuesto **12** a partir de la especie **1**, siguiendo las mismas condiciones que se emplearon para el compuesto **11**.

Los espectros de RMN indicaban que el crudo no reaccionaba, se seguía teniendo la especie **1** en el medio sin reaccionar. La litiación no era efectiva y seguían apareciendo los mismos problemas que se habían tenido en síntesis anteriores donde la especie **1** era la cadena policíclica aromática que se introducía en el complejo metálico correspondiente.

La síntesis de los complejos iónicos de Pt(II) era más laboriosa y complicada que para los neutros, y trabajar con la especie **1** dificultaba el proceso; es por eso que no se sintetizó más compuesto **1** y la síntesis de la especie **12** no se llevó a cabo.

Conclusiones

- Se consiguió sintetizar con éxito el **1-(buta-1,3-din-1-il)pireno (1)** para su posterior adición en los complejos de Pt(II) y Au(I).
- Ha sido más fácil poder sintetizar los complejos neutros que los aniónicos, y los resultados han sido mejores para los complejos de Au(I) que para los de Pt(II). El **1-etinilpireno** ha podido coordinarse tanto en los complejos neutros como en los aniónicos; sin embargo, el **1-(buta-1,3-din-1-il)pireno** solo ha podido coordinarse exitosamente en el complejo neutro de Au(I). La especie **1** con dos alquinos consecutivos no ha dado buenos resultados en estas síntesis.
- Se ha podido obtener datos cristalográficos de los compuestos neutros de Au(I) y se ha podido obtener la estructura de estos compuestos mediante Rayos X.

Parte experimental

Métodos generales

Los reactivos utilizados durante todo el proyecto han sido adquiridos por fuentes comerciales y no han sido sometidos a ningún tipo de purificación previa a los experimentos. Los reactivos AuCl(tht) y AuCl(PPh₃) fueron previamente sintetizados en el laboratorio a partir de reactivos obtenidos de fuentes comerciales y purificados posteriormente. Los disolventes fueron adquiridos por fuentes comerciales de calidad; algunos como el DCM y hexano fueron destilados previamente de acuerdo con los procedimientos convencionales.

Los disolventes secos THF, DCM y tolueno fueron secados mediante el uso de zeolitas cuando fue necesaria la ausencia de humedad en el medio de reacción y fueron almacenados en atmósfera inerte.

Se utilizaron disolventes deuterados como cloroformo y DMSO (CDCl₃, DMSO-d₆) obtenidos de fuentes comerciales, para la realización de experimentos en RMN.

Principalmente se han llevado a cabo las reacciones bajo atmósfera inerte empleando las técnicas de Schlenk habituales; y las reacciones en MW se han llevado a cabo en un reactor de microondas Anton Paar Monowave 300.

Las separaciones por columna cromatográfica se realizaron usando Gel de Sílice 60 (tamaño de partícula 0,040-0,063 mm; 230-400 poro; Merck, Alemania) como fase estacionaria.

La cromatografía en capa fina (TLC) se llevó a cabo con placas de aluminio recubiertas de gel de sílice (0,25 mm espesor, 60 F254, Merck, Alemania) y observadas bajo luz UV a longitudes de onda distintas (254 y 365 nm).

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN fueron realizados en equipos Agilent MR 400 y Agilent DDR2 500 (equipado con sonda fría). Los desplazamientos químicos de los núcleos de ¹H, ¹³C, ⁷Li y ³¹P se muestran en partes por millón (ppm) y referenciados a CDCl₃ para ¹H y ¹³C. Las constantes de acoplamiento (*J*) se muestran en Hercios (Hz). Las abreviaturas estándar empleadas para indicar la multiplicidad son: s = singlete, d = doblete, t = triplete, q = cuartete, m = multiplete). Las asignaciones de ¹H y ¹³C fueron llevadas a cabo mediante

experimentos 1D y 2D RMN (gc2HSQC, gc2HMBC, gDQFCOSY), y también se realizaron experimentos 2D RMN de gHMBCAD de ^{31}P . Los experimentos heteronucleares 2D fueron realizados usando gradiente de campo magnético y gradiente de campo pulsado (PFG) en su versión CRISIS empleando pulsos adiabáticos en el canal de ^1H y ^{13}C .

Espectroscopía de masas

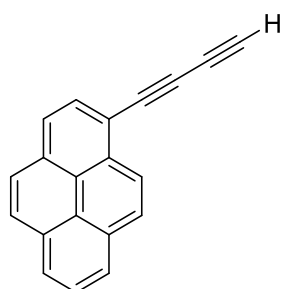
Los análisis por espectrometría de masas de alta y baja resolución (HRMS y LRMS respectivamente) fueron realizados por el servicio de Espectrometría de masas del Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid. Se usó un equipo Agilent Technologies GC-MS System, un UPLC-MS System, Ionización por Electrospray (ESI positivo y negativo) y un MALDI-TOF.

Difracción de Rayos X

Las estructuras de difracción de rayos X se han resuelto en un difractómetro Agilent SuperNova equipado con un detector de área Atlas CCD y un goniómetro con geometría kappa de cuatro círculos. Para la obtención de los datos se usaron fuentes micro-foco de Mo y Cu con monocromador de óptica multicapa. Los cristales se han obtenido, salvo que se indique lo contrario, por difusión lenta de un disolvente precipitante, generalmente hexano, sobre una disolución concentrada del compuesto.

Proceso de síntesis y caracterización

Especie 1



1

Se añaden en un vial de microondas de 10 ml la **especie 2** (120 mg, 0.37 mmol) y $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (53 mg, 0.56 mmol); y se disuelven en 3 ml de una mezcla THF/MeOH (1:1).

La reacción se lleva a cabo bajo irradiación de MW a 50°C durante 1h. El crudo se evapora y se disuelve en DCM (5 ml) y se lava con porciones de agua destilada (3x10 ml). Se separa la fase orgánica, se seca con MgSO_4 anhidro, se filtra y se evapora obteniéndose un sólido negro que se purifica mediante columna cromatográfica (eluyente hexano).

Se consigue un sólido negro muy fino (53 mg, 57% rendimiento).

^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.56 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H, H^{10}), 8.26 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, H^8), 8.23 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H^6), 8.21 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H, H^9), 8.18 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H^2), 8.14 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, H^5), 8.10 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H^3), 8.07 – 8.04 (m, 2H, $\text{H}^4 + \text{H}^7$), 2.70 (s, 1H, H^{21}).

^{13}C RMN (126 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 133.68 (C^{11}), 132.10 (C^{12}), 131.14 (C^{13}), 130.95 (C^{14}), 130.80 (C^2), 129.03 (C^9), 128.94 (C^5), 127.15 (C^4), 126.44 (C^7), 126.06 (C^8), 125.99 (C^6), 125.13 (C^{10}), 124.46 (C^3), 124.32 (C^{16}), 124.08 (C^{15}), 115.15 (C^1), 78.76 (C^{18}), 74.82 (C^{17}), 72.75 (C^{20}), 68.49 (C^{19}).

MALDI: (m/z) calculada = 250.0777, err [ppm] = -3.2; (m/z) = 250.0745.

Ion formula: $\text{C}_{20}\text{H}_{10}$

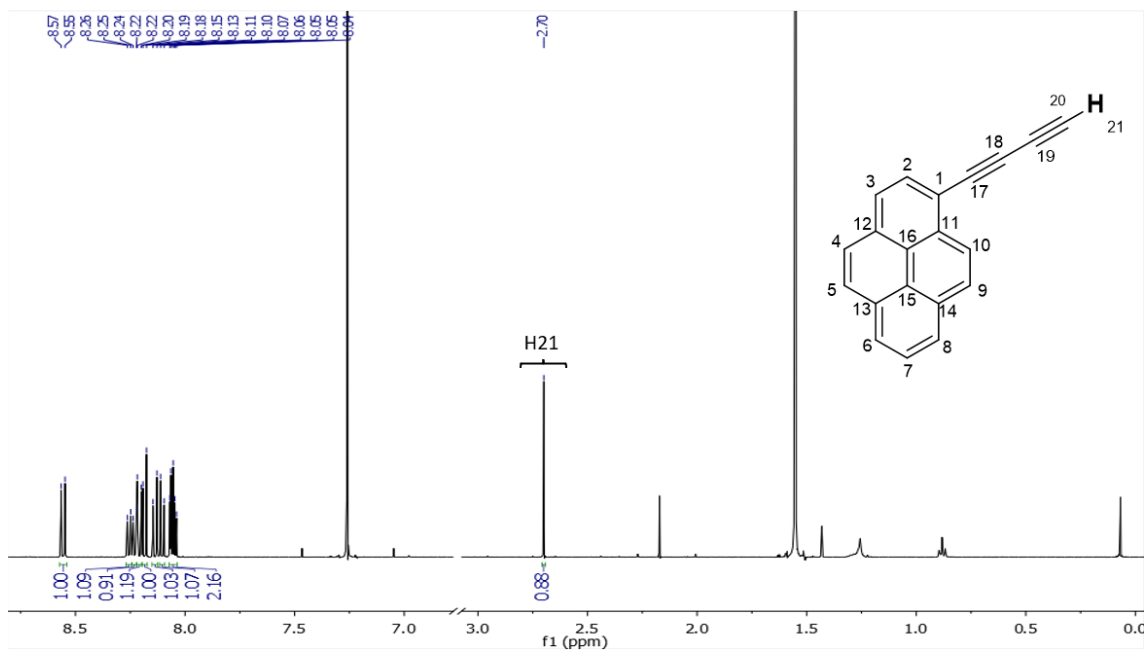


Figura 48: Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1** (500 MHz, CDCl_3).

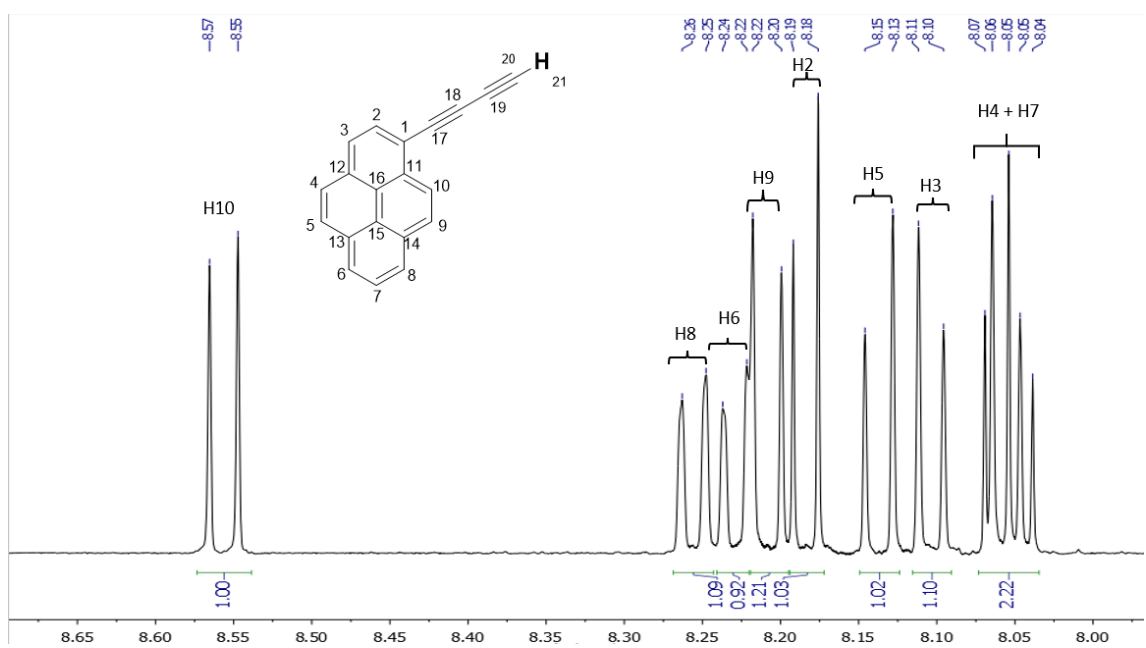


Figura 49: Ampliación de la región aromática del espectro de RMN de ^1H del compuesto **1** (500 MHz, CDCl_3).

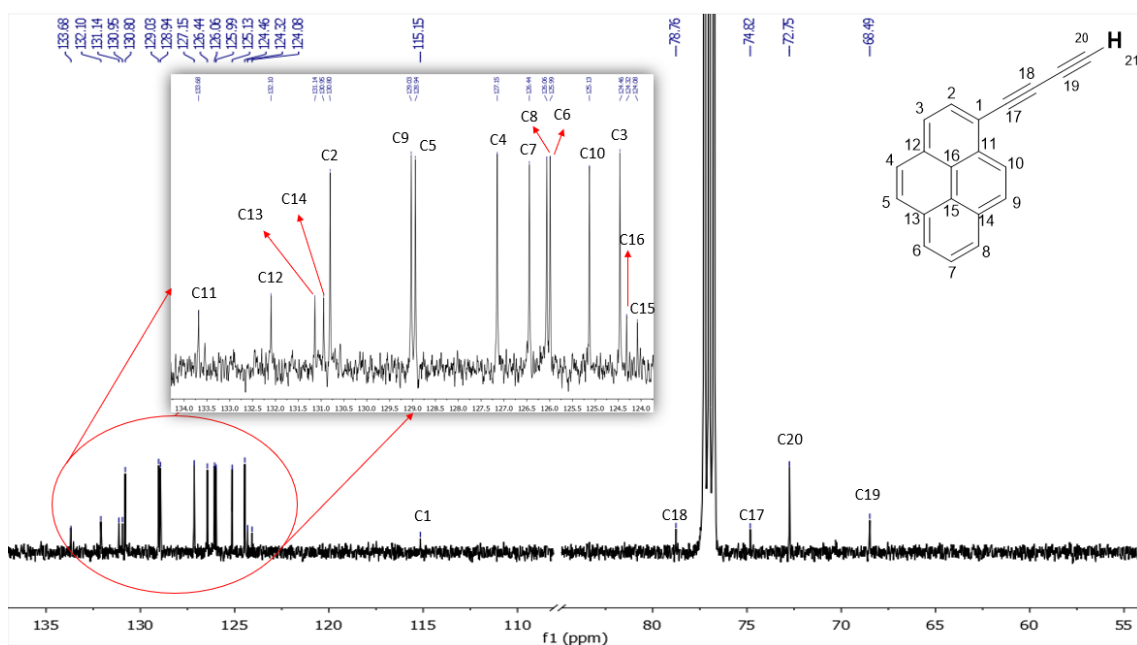


Figura 50: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ del compuesto **1** (126 MHz, CDCl_3).

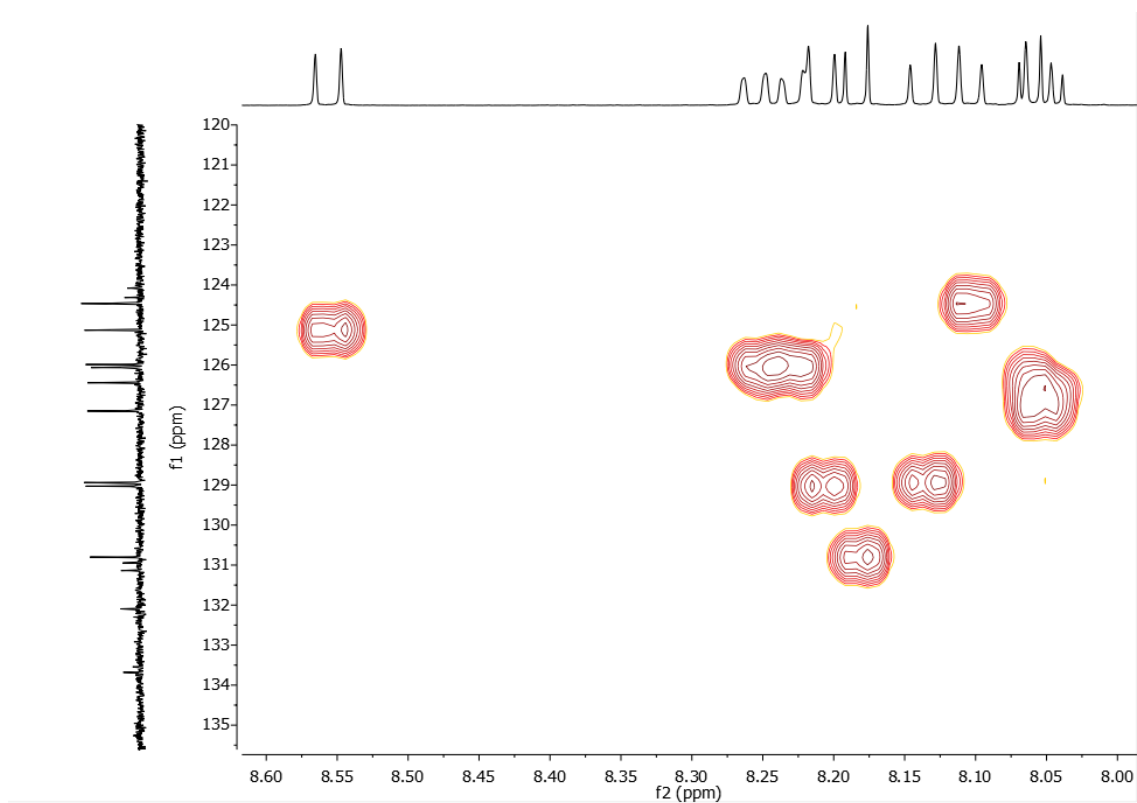
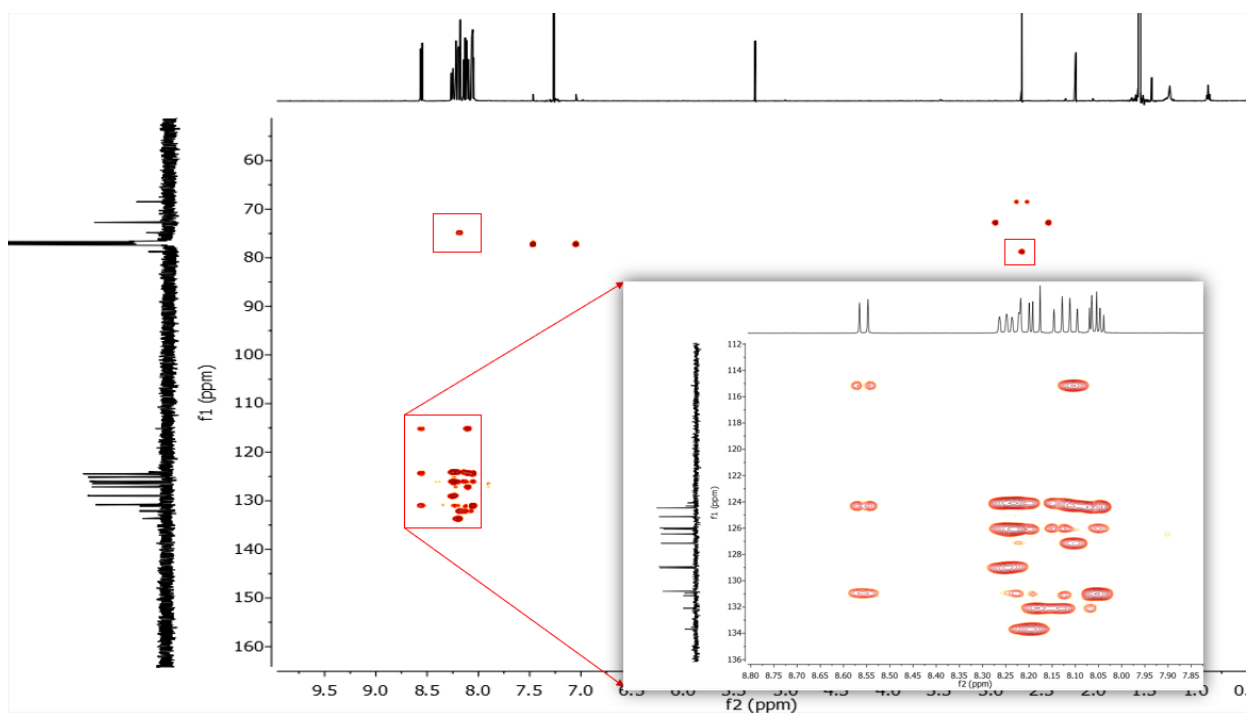
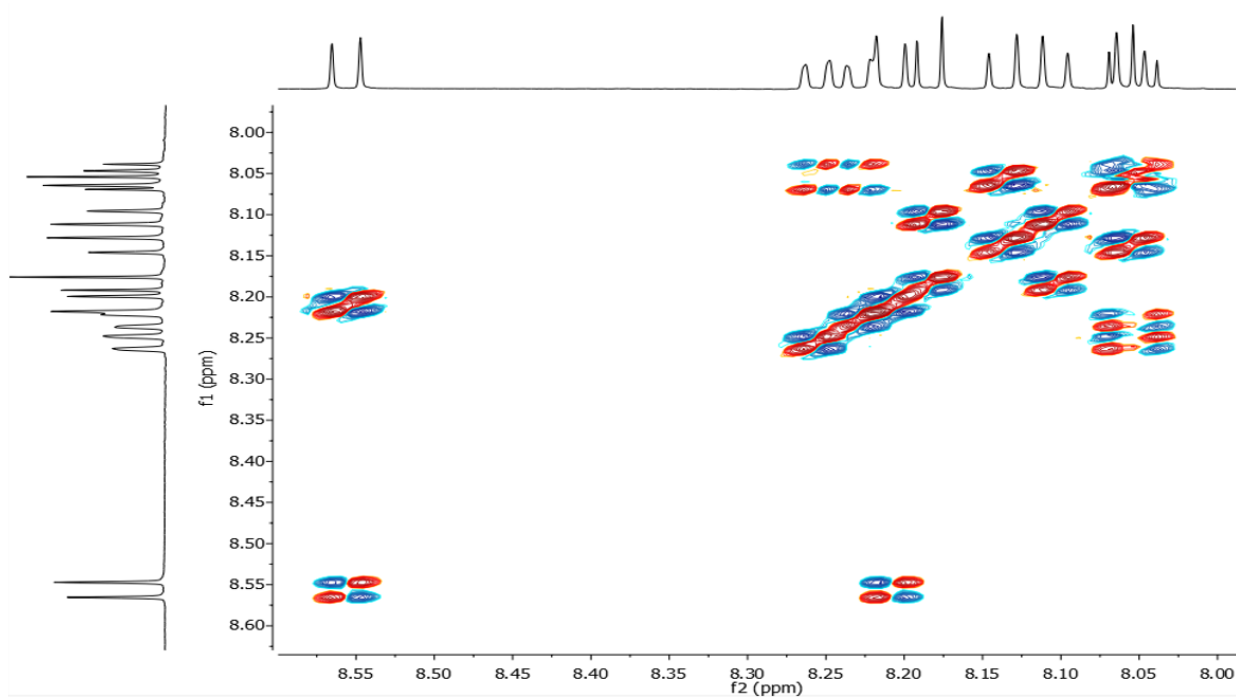


Figura 51: Experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gc2HSQC del compuesto **1**.

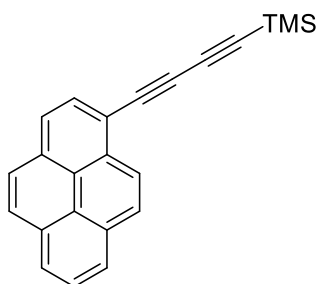


*Figura 52: Experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gc2HMBC del compuesto **1**.*



*Figura 53: Experimento bidimensional ^1H - ^1H gDQFCOSY del compuesto **1**. Se muestra la zona de aromáticos.*

Especie 2



2

En un matraz de 100 ml expuesto al aire se añade CuCl (273 mg, 5.53 mmol) y tetrametiletildiamina (TMEDA) (0.85 ml, 11.06 mmol) con 3.25 ml de DCM y se deja agitando a temperatura ambiente durante 45 minutos. La disolución toma un color azulado muy oscuro.

Una vez pasado los 45 minutos, se añade al matraz una disolución de 1-etinilpireno (250 mg, 1.11 mmol) y trimetilsilano (TMSA) (0.77 ml, 11.06 mmol) en 5.20 ml de DCM. La mezcla se deja agitar 3 horas, tiempo tras el cual el crudo se lleva a sequedad y se purifica por columna cromatográfica (eluyente hexano). Se obtiene un sólido naranja pálido (170 mg, 48% rendimiento).

^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.55 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H, H^{10}), 8.24 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, H^8), 8.21 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, H^6), 8.18 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H, H^9), 8.15 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H^2), 8.12 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H, H^5), 8.08 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H^3), 8.06 – 8.02 (m, 2H, $\text{H}^4 + \text{H}^7$), 0.30 (s, 9H, H^{21}).

^{13}C RMN (126 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 133.58 (C^{11}), 131.95 (C^{12}), 131.15 (C^{13}), 130.97 (C^{14}), 130.73 (C^2), 128.89 (C^9), 128.82 (C^5), 127.15 (C^4), 126.40 (C^7), 125.98 (C^8), 125.90 (C^6), 125.29 (C^{10}), 124.47 (C^3), 124.32 (C^{16}), 124.10 (C^{15}), 115.61 (C^1), 92.22 (C^{20}), 88.17 (C^{19}), 79.52 (C^{18}), 76.19 (C^{17}), 0.31 (C^{21}).

ESI-TOF: $[\text{M} + \text{Na}^+]$ (m/z) = 345.1070; err [ppm] = -0.1. Ion Formula: $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{NaSi}$

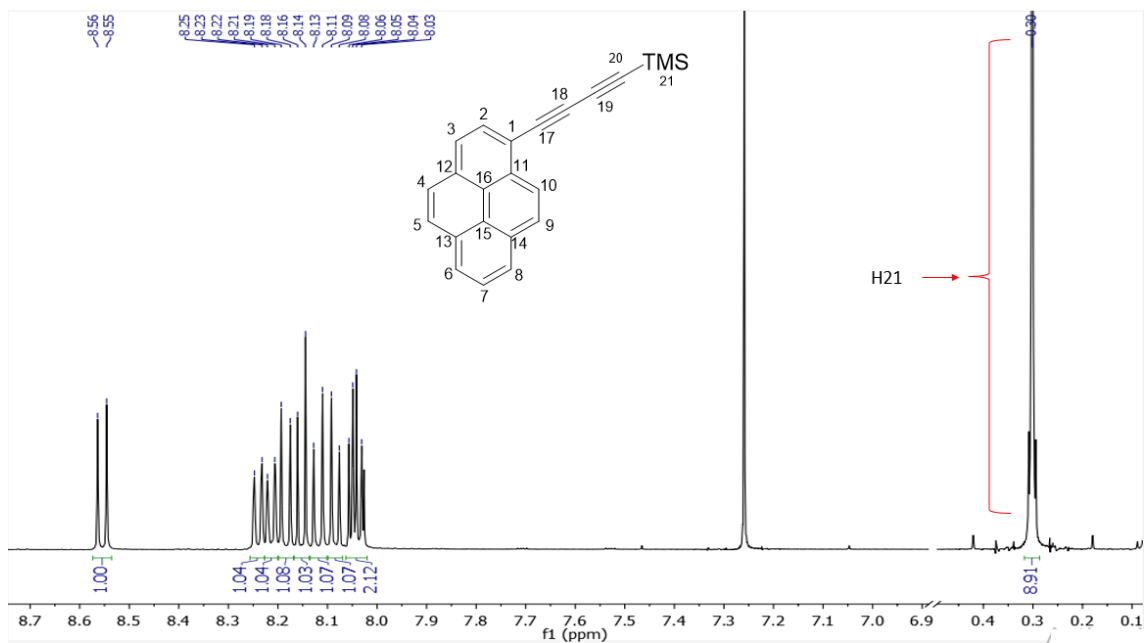


Figura 54: Espectro completo de RMN de ^1H del compuesto **2**. (500 MHz, CDCl_3).

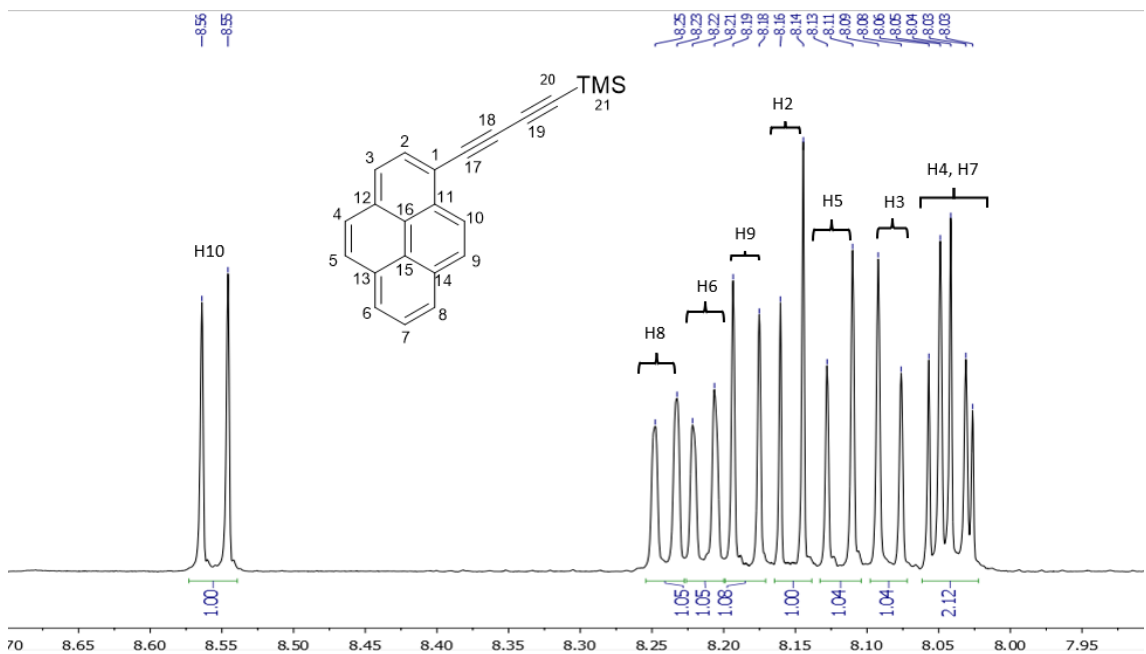


Figura 55: Ancho espectral reducido de RMN de ^1H a la zona de aromáticos del compuesto **2** (500 MHz, CDCl_3).

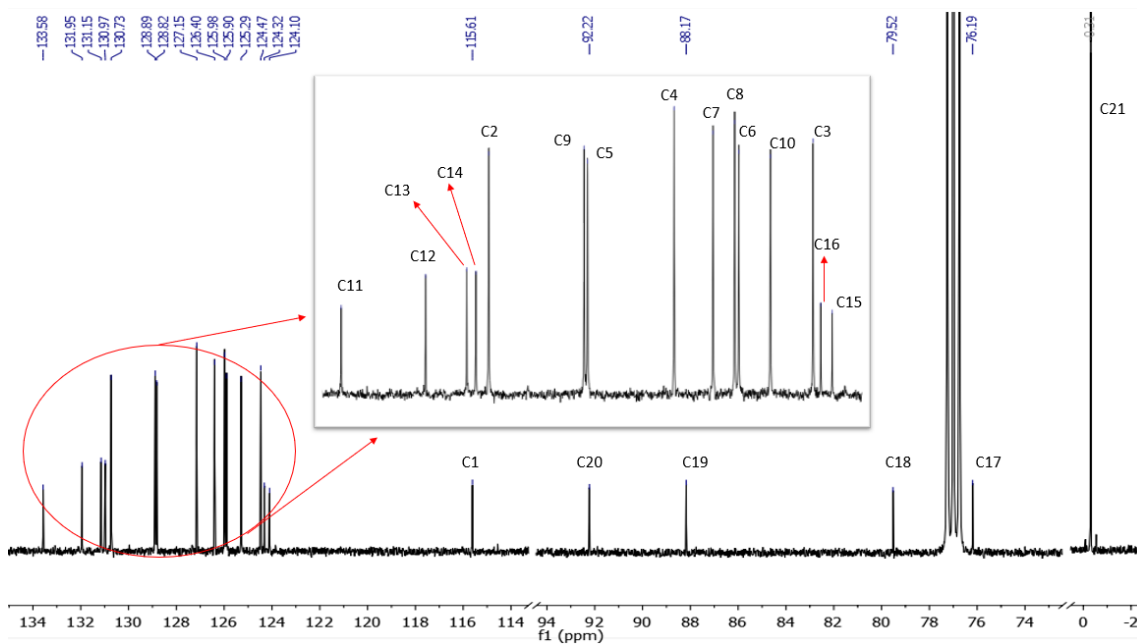


Figura 56: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ del compuesto 2 (126 MHz, CDCl_3).

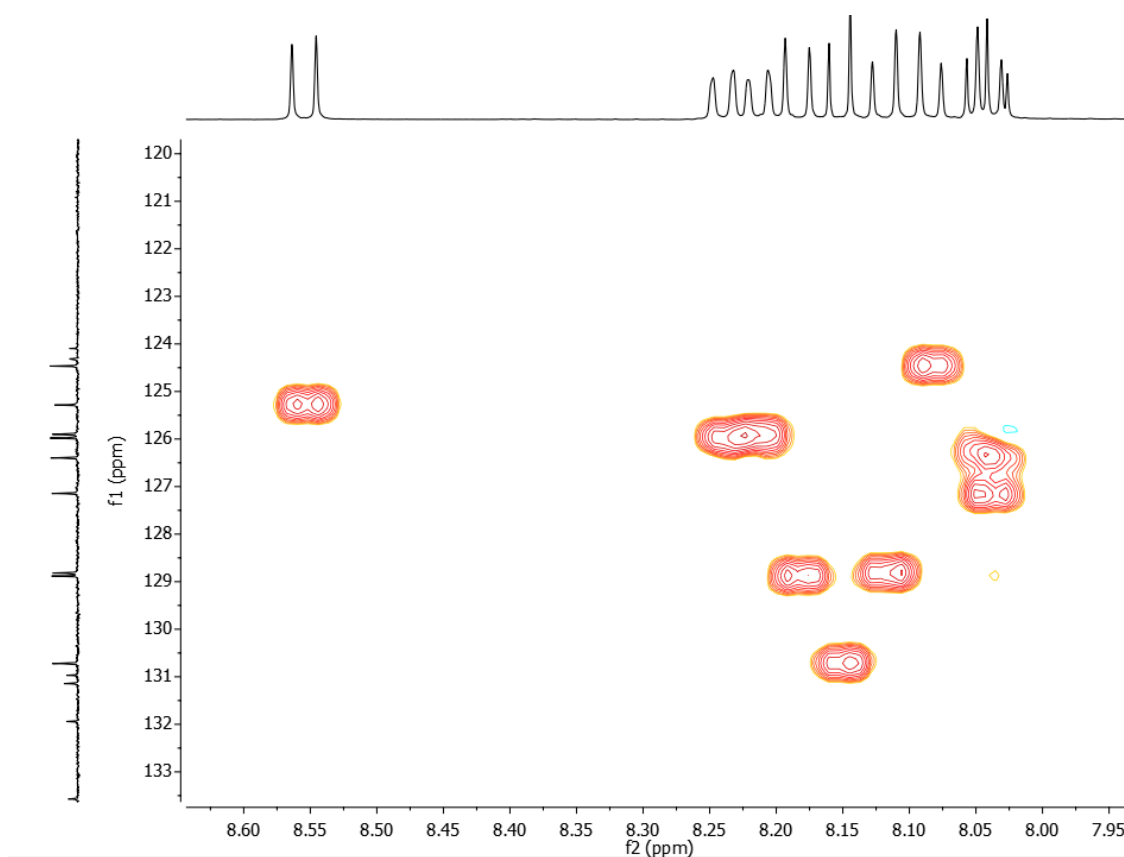


Figura 57: Experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gc2HSQC del compuesto 2.

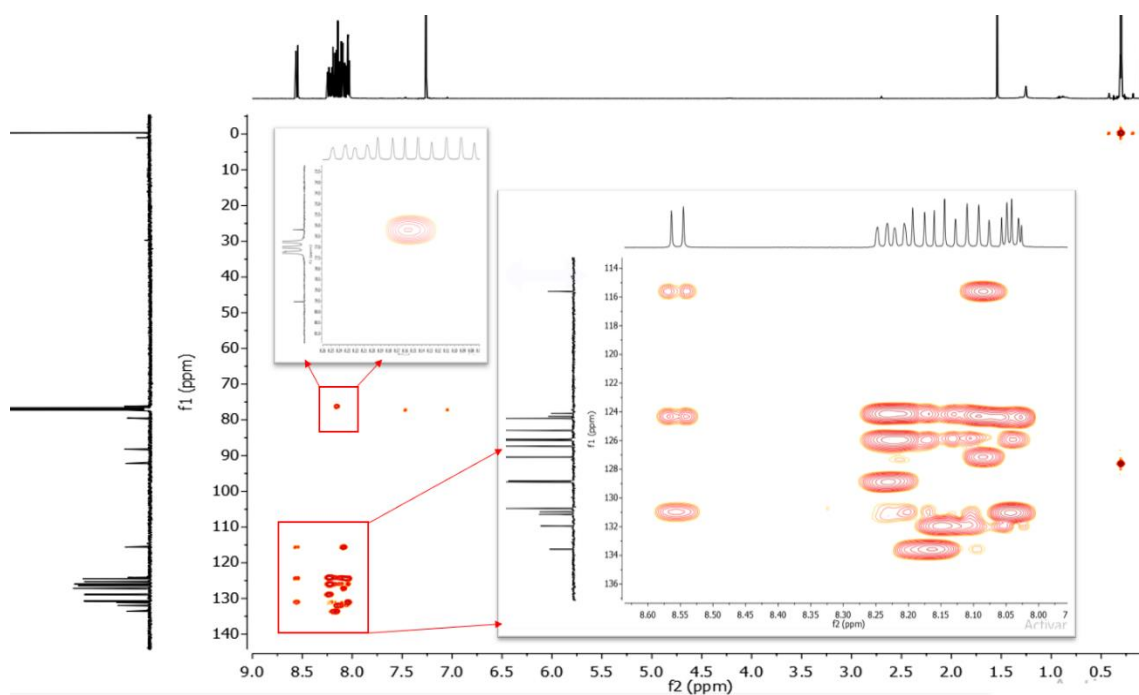


Figura 58: Experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gc2HMBC del compuesto **2**.

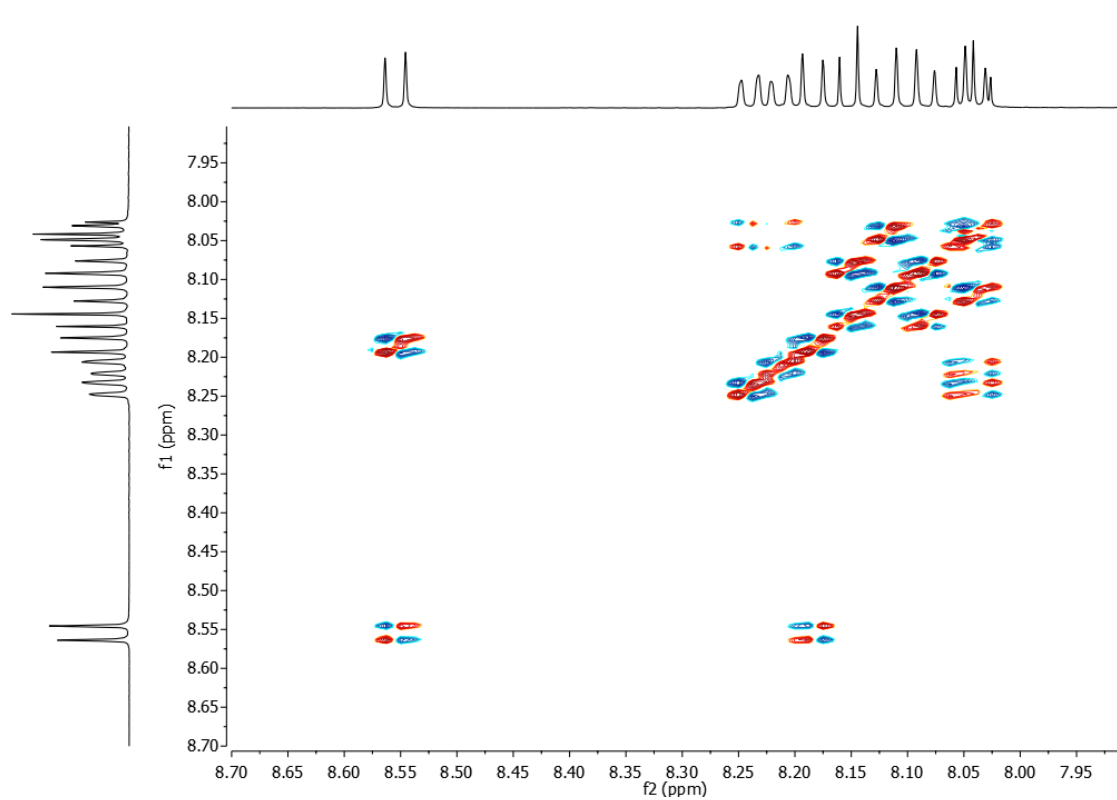
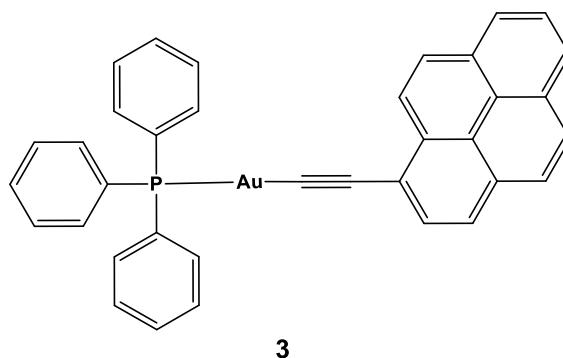


Figura 59: Experimento bidimensional ^1H - ^1H gDQFCOSY del compuesto **2**. Se muestra la zona de aromáticos.

Especie 3



Se añade en un Schlenk 1-etinilpireno (15 mg, 0.07 mmol), se realizan los ciclos de vacío/N₂ y se disuelve en 6 ml de mezcla 1:1 de DCM/MeOH de 6 ml.

Se añade el complejo cloro(trifenilfosfina)oro(I) [AuCl(PPh₃)]²⁸ (30 mg, 0.06 mmol) y a continuación, se añade NaOMe (11 mg, 0.20 mmol) y con agitación se calienta a reflujo durante 24h.

Se evapora la reacción y se redisuelve 15 ml de DCM; se prosigue a realizar 2 extracciones con H₂O destilada (20 ml) y secado de la fase orgánica con MgSO₄. Por último, se realizan precipitaciones con etanol y hexano hasta aparición de un precipitado amarillo pálido fino.

Centrifugamos y nos quedamos con el sólido final de color amarillo (35 mg, 84% rendimiento).

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.87 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H, H¹⁰), 8.21 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, H²), 8.18 – 8.10 (m, 3H, H⁸, H⁶, H⁹), 8.06 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, H³), 8.02 (s, 2H, H⁵, H⁴), 7.98 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, H⁷), 7.66 – 7.59 (m, 6H, H²¹), 7.55 – 7.47 (m, 9H, H²², H²³).

³¹P RMN (162 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 42.31 (P¹⁹).

¹³C RMN (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 134.38 (d, *J* = 13.8 Hz, C²¹), 132.32 (C¹¹), 131.58 (d, *J* = 2.4 Hz, C²³), 131.35 (C¹⁴), 131.32 (C¹³), 130.58 (C²), 130.16 (C¹²), 130.09 -129.55 (d, *J* = 55.3 Hz C²⁰), 129.18 (d, *J* = 11.3 Hz, C²²), 127.48 (C⁹), 127.32 (C⁵), 127.26 (C⁴), 126.80

²⁸ M.I. Bruce, B.K. Nicholson and O.B. Shawkataly. *Inorg. Synth.*, **1986**, 26, 324.

(C¹⁰), 125.84 (C⁷), 125.01 (C⁸), 124.87 (C⁶), 124.51 (C¹⁶ y C¹⁵), 124.41 (C³), 120.13 (C¹, in), 102.60 (C_q), 102.60 (C¹⁷).

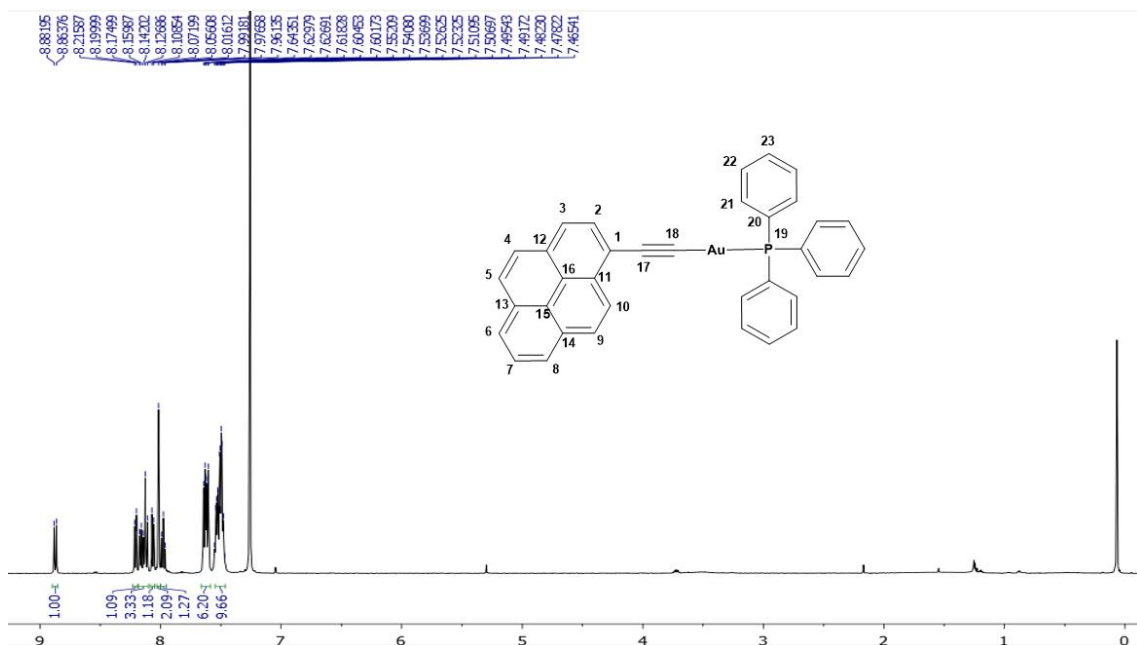


Figura 60: Espectro completo de RMN de ¹H del compuesto 3. (500 MHz, CDCl₃).

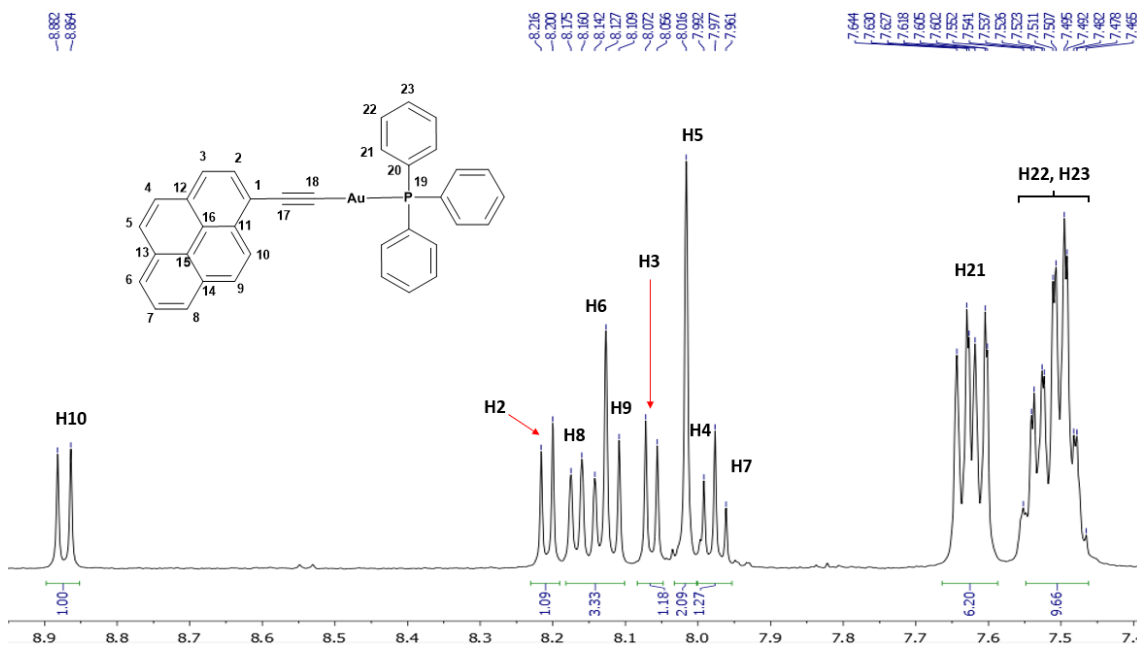


Figura 61: Ancho espectral reducido de RMN de ¹H a la zona de aromáticos del compuesto 3 (500 MHz, CDCl₃).

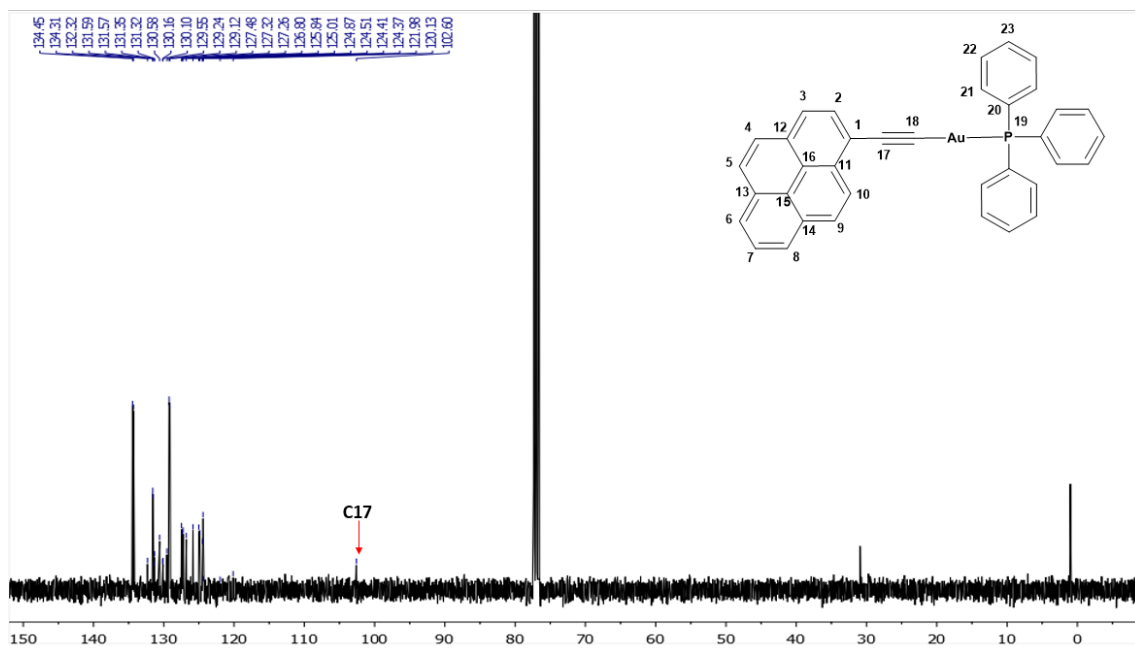


Figura 62: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ del compuesto 3 (126 MHz, CDCl_3).

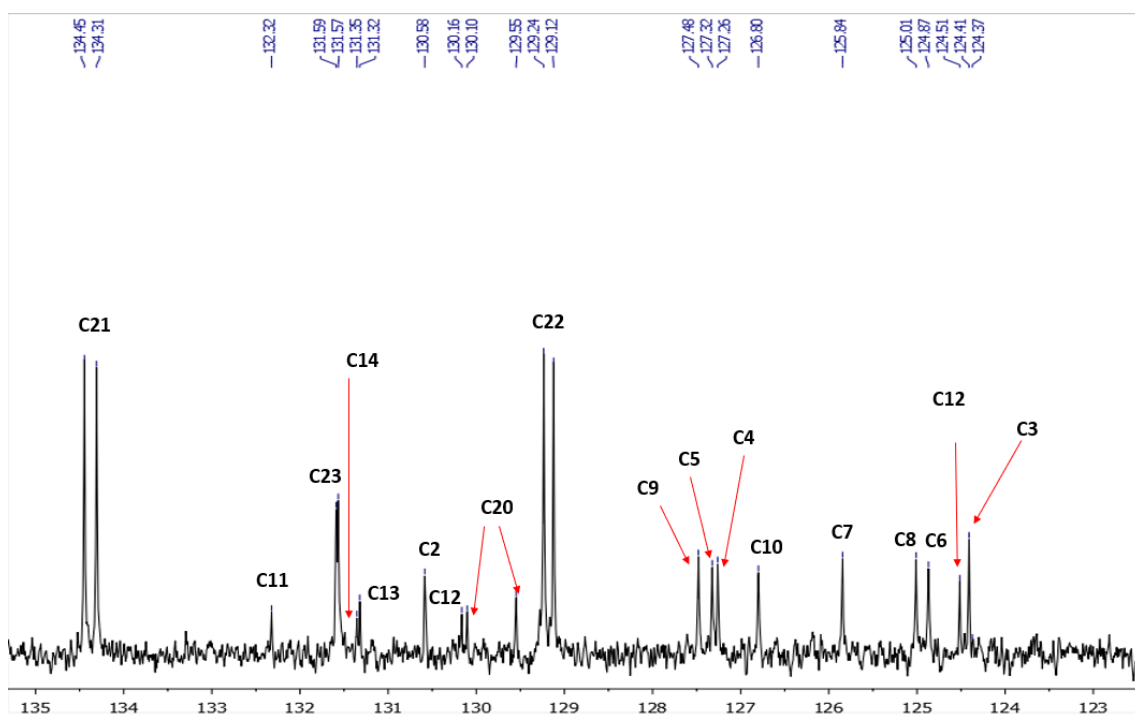


Figura 63: Ampliación del espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ del compuesto 3 (126 MHz, CDCl_3).

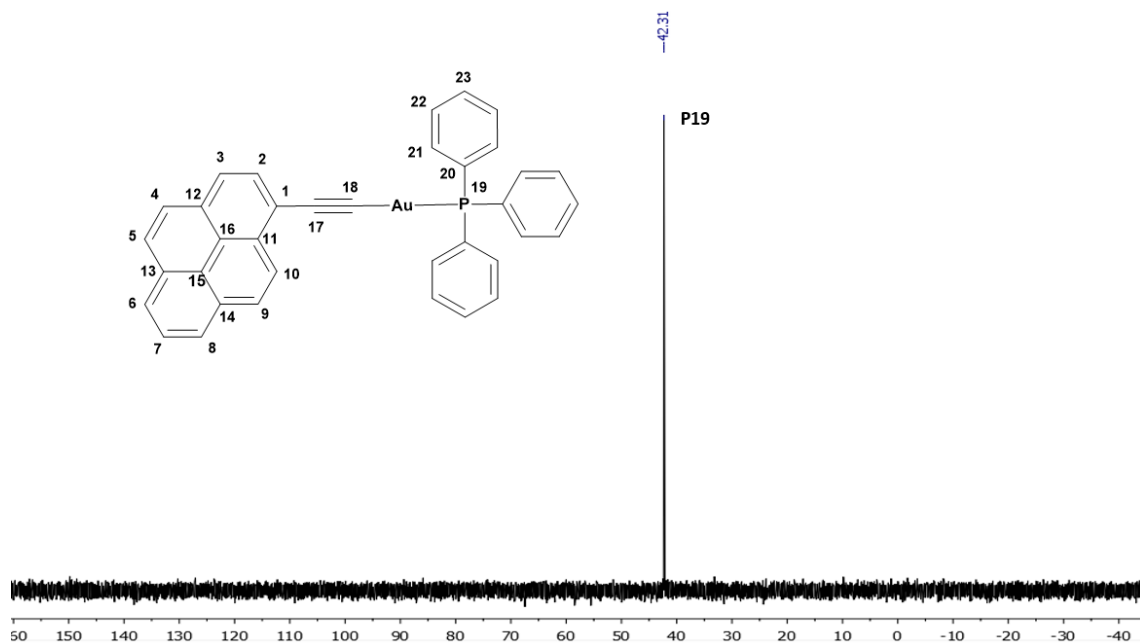


Figura 64: Espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ de la especie 3 (500 MHz, CDCl_3).

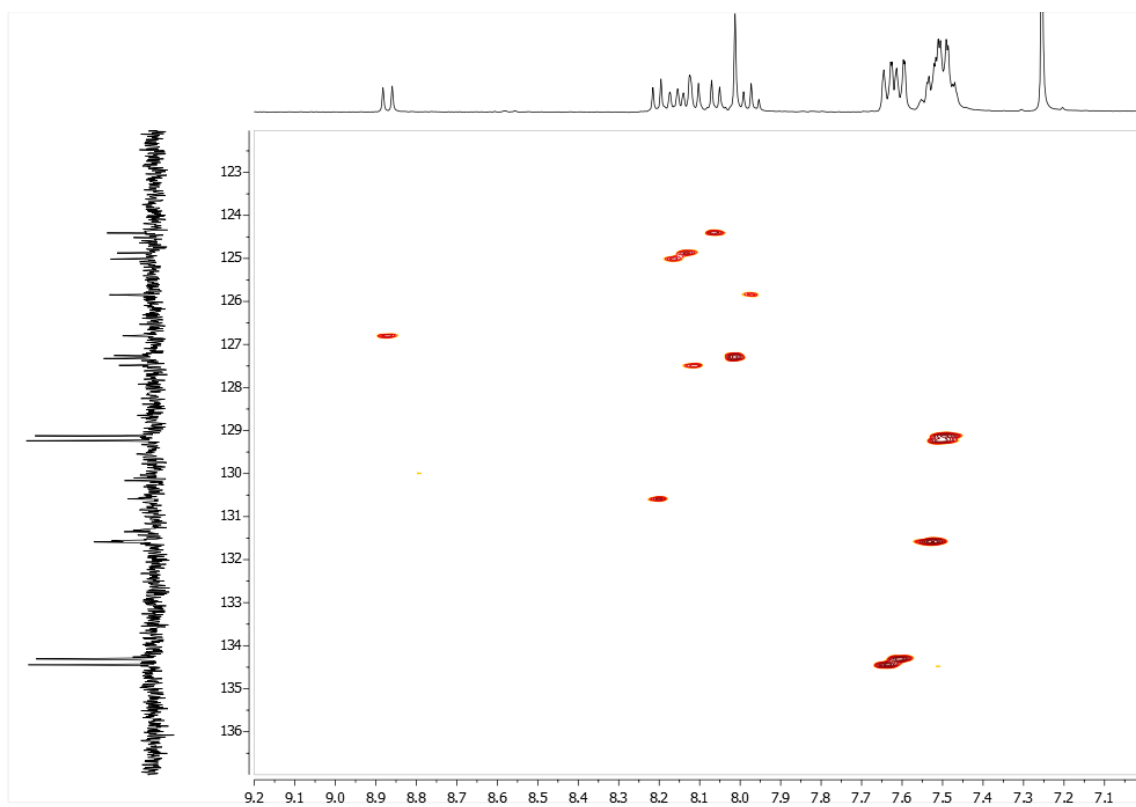


Figura 65: Experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gc2HSQC del compuesto 3.

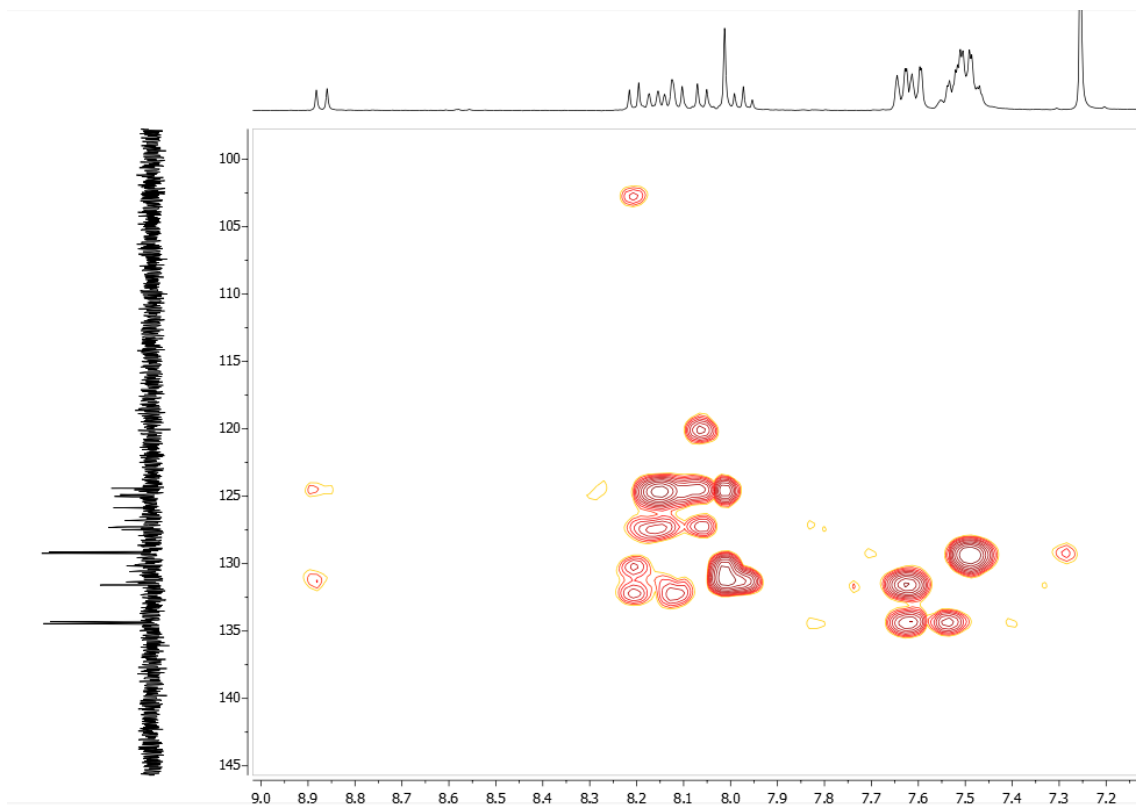


Figura 66: Experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gc2HMBC del compuesto 3.

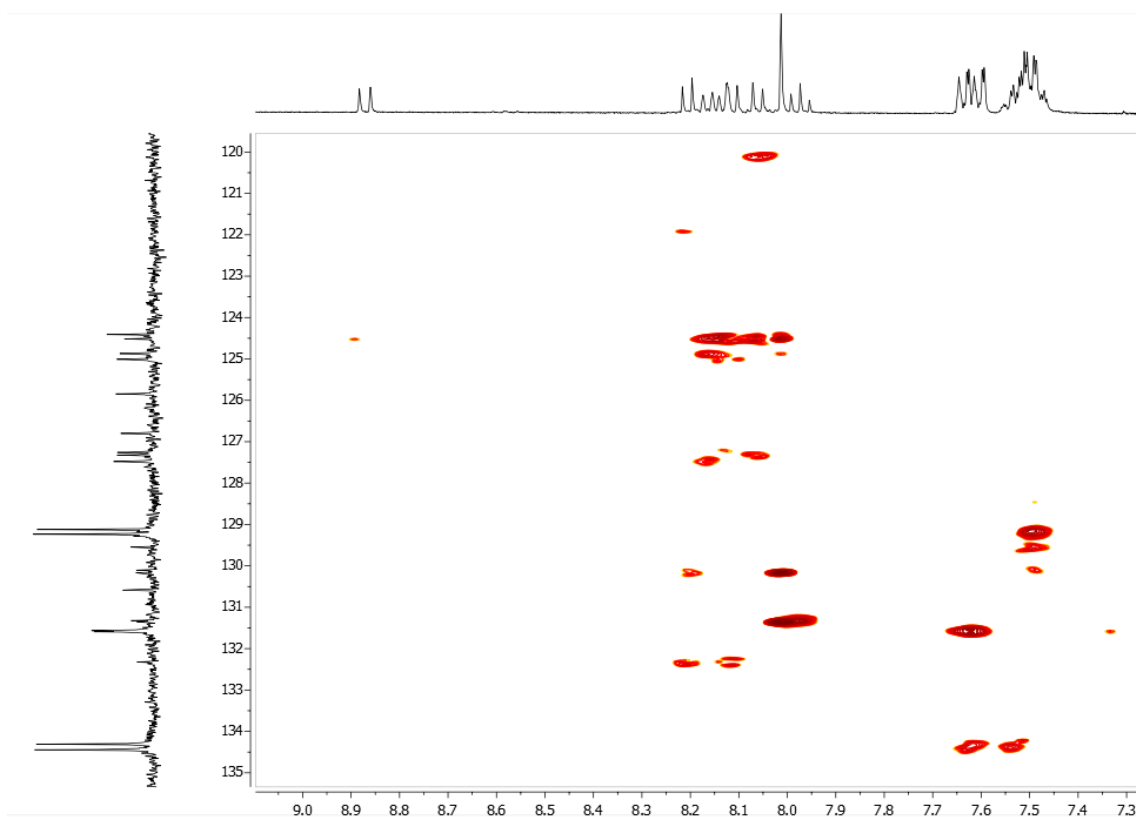


Figura 67: Experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gc2HMBC del compuesto 3.

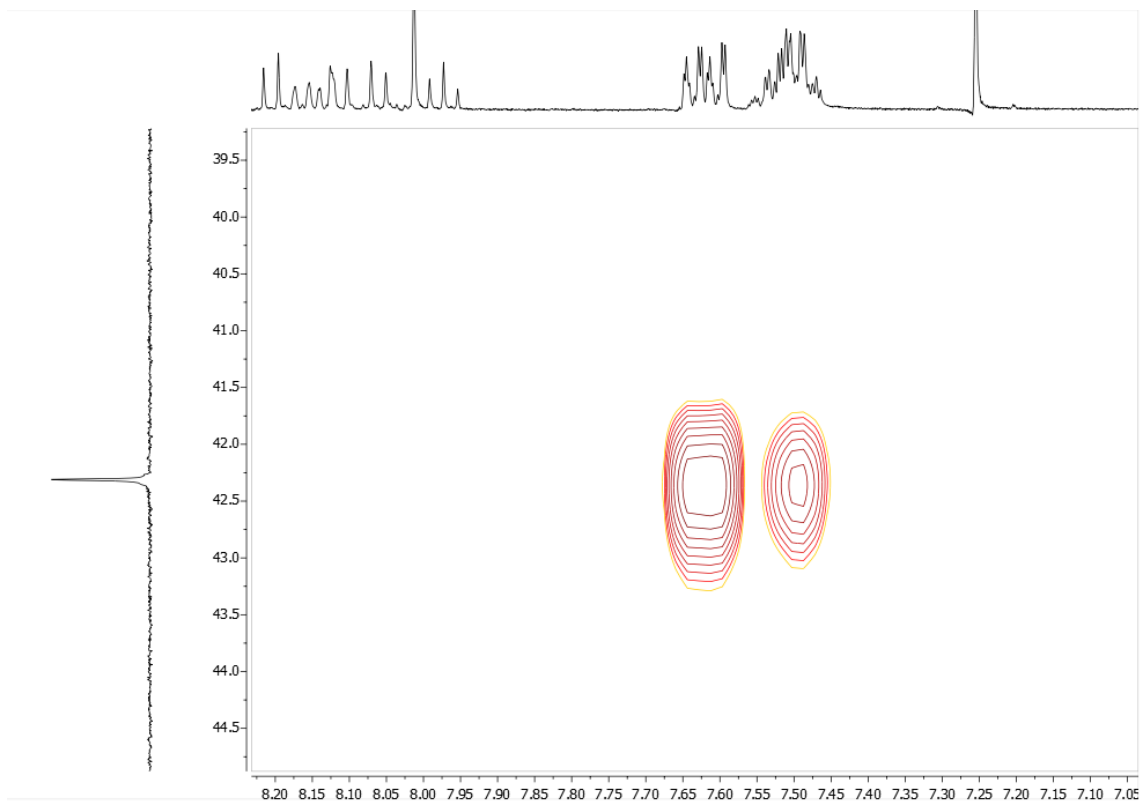


Figura 68: Experimento bidimensional ^1H - ^{31}P gHMBCAD del compuesto **3**.

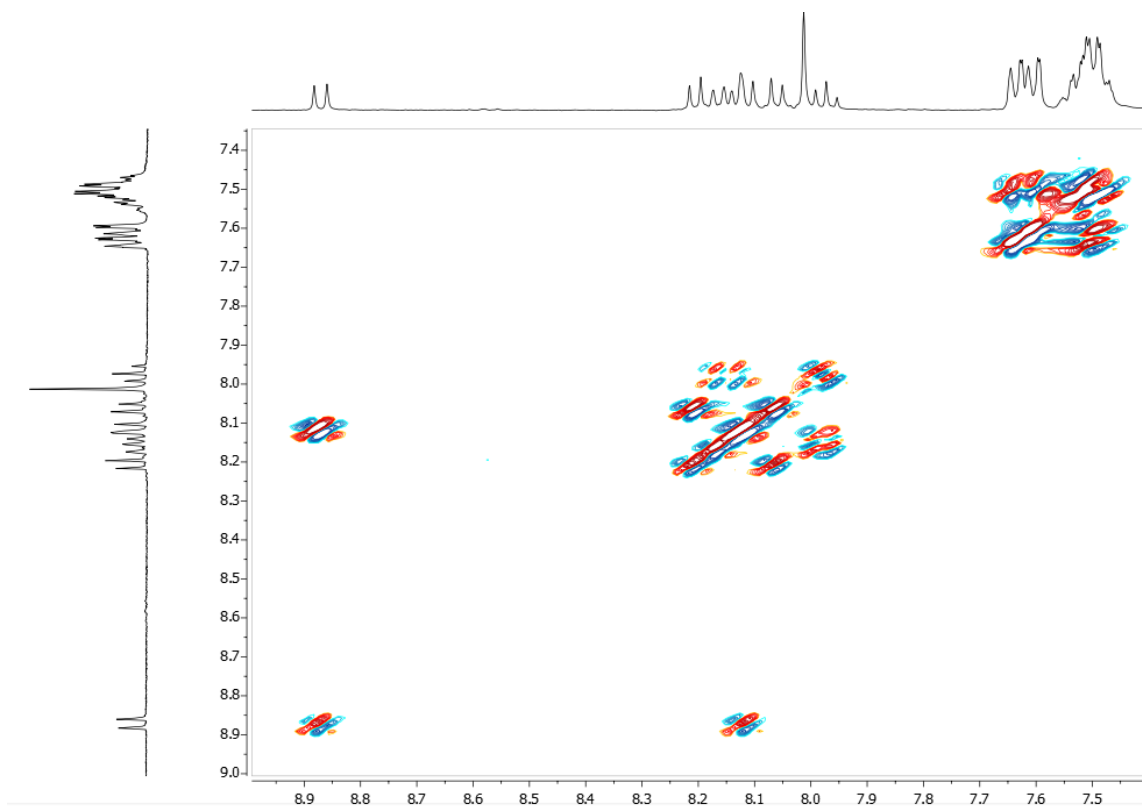
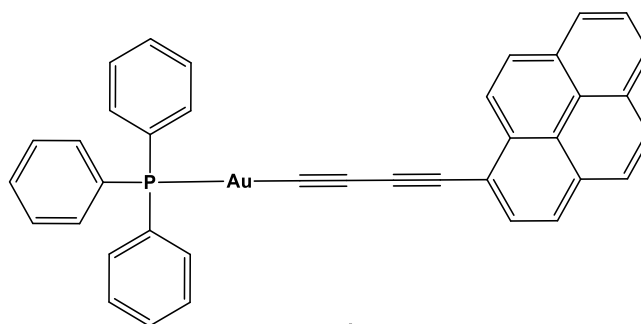


Figura 69: Experimento bidimensional ^1H - ^1H gDQFCOSY del compuesto **3**. Se muestra la zona de aromáticos.

Especie 4



4

Se añade en un Schlenk la **especie 1** (16 mg, 0.06 mmol), se realizan los ciclos de vacío/N₂ y se disuelve en 6 ml de una mezcla 1:1 DCM/MeOH.

Se añade el complejo cloro(trifenilfosfina)oro(I) [AuCl(PPh₃)]²⁸ (30 mg, 0.06 mmol) y se deja removiendo; a continuación, se añade NaOMe (10 mg, 0.19 mmol) y se prepara un reflujo a 50°C durante 24h.

Se evapora el crudo de reacción y se redisuelve en la mínima cantidad de DCM; se realizan tres lavados de hexano y de etanol.

Se centrifuga y se separa el sólido precipitado de las aguas; se obtiene un sólido amarillo pálido (31 mg, 73 % rendimiento).

¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.63 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H, H¹⁰), 8.20 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, H⁸), 8.17 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, H⁶), 8.14 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, H⁹ + H²), 8.07 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H, H⁵), 8.05 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H, H³), 8.02 – 7.99 (m, 2H, H⁴ + H⁷), 7.59 – 7.52 (m, 10H, H²³ o H²⁴), 7.50 – 7.46 (m, 5H, H²³ o H²⁴ + H²⁵).

³¹P NMR (162 MHz, Chloroform-*d*) δ (ppm): 41.44 (P²¹).

¹³C RMN (126 MHz, CDCl₃) δ (ppm): (d, 134.37 - 134.26, C²³), 133.50 (C¹⁵), 131.97 (Cq), (d, 131.70 – 131.68, C²⁵), 131.23 (C¹⁶), 131.14 (Cq), 131.12 (Cq), 130.69 (C²), 129.70 (C²²), (d, 129.28 – 129.19, C²⁴), 128.31 (C⁹), 128.12 (C³), 127.22 (C⁴), 126.15 (C⁷), 125.85 (C¹⁰), 125.53 (C⁸), 125.41 (C⁶), 124.38 (C⁵), 124.26 (C¹³), 117.7 (C¹), 86.97 (C²⁰), 86.73 (C¹⁹), 81.23 (C¹⁸), 70.26 (C¹⁷).

²⁸ M.I. Bruce, B.K. Nicholson and O.B. Shawkataly. *Inorg. Synth.*, **1986**, 26, 324.

ESI-TOF: $[M+Na^+]$ (m/z) = 731.1162, Ion Formula: $C_{38}H_{24}AuNaP$; $[M+K^+]$ (m/z) = 747.0900, Ion Formula: $C_{38}H_{24}AuKP$.

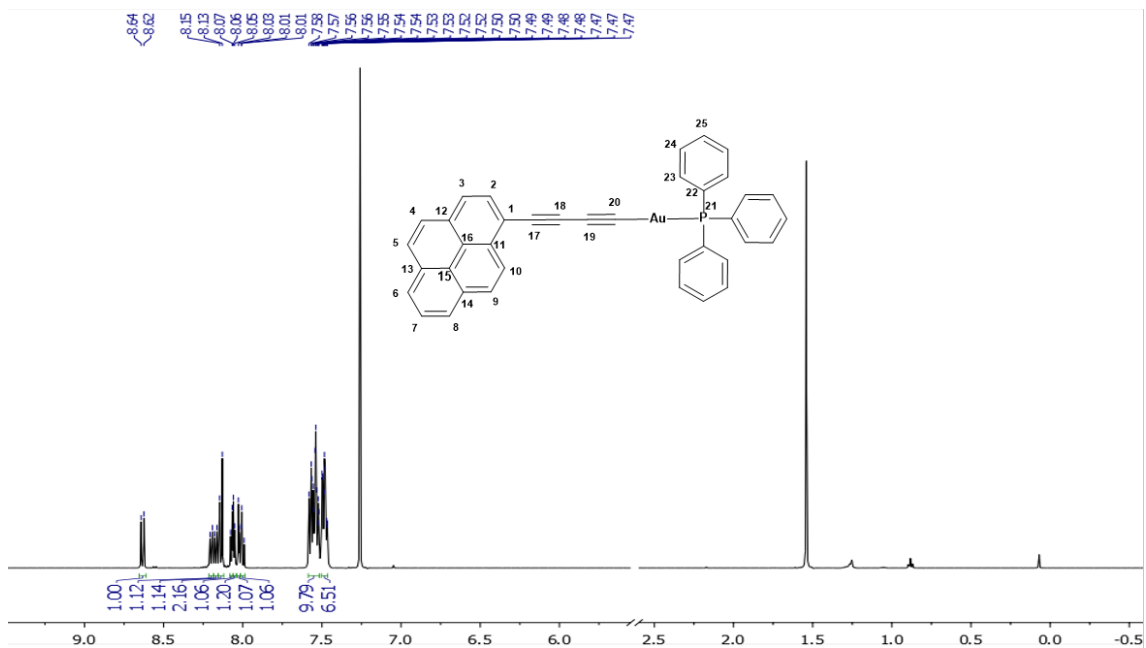


Figura 70: Espectro completo de RMN de 1H del compuesto **4** (500 MHz, $CDCl_3$).

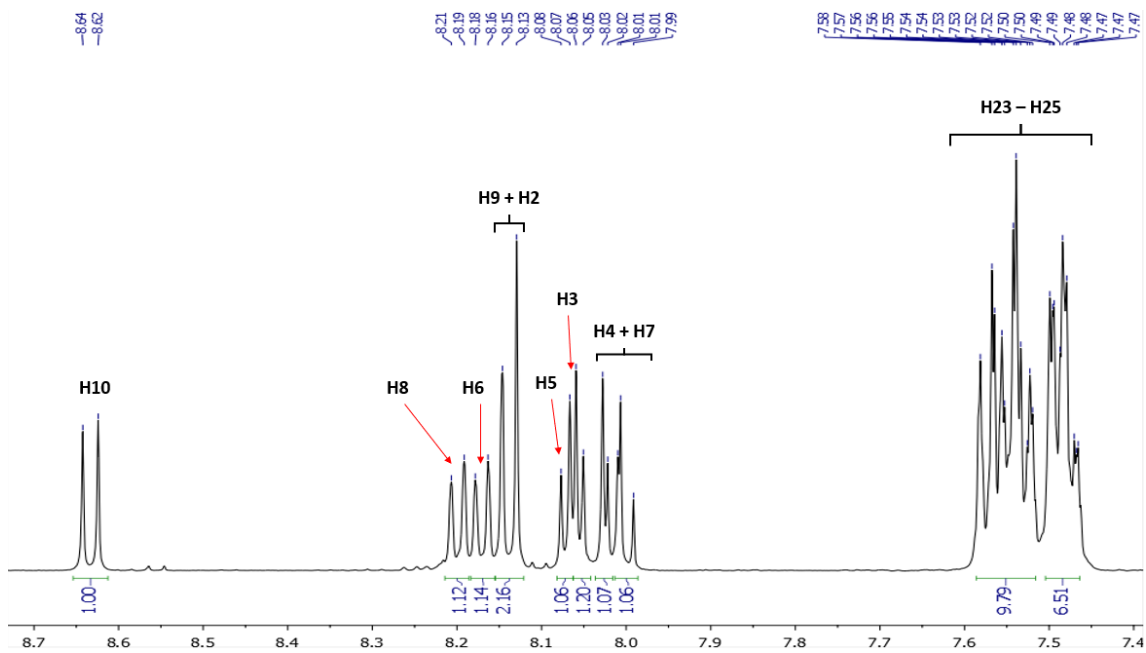


Figura 71: Ancho espectral reducido de RMN de 1H a la zona de aromáticos del compuesto **4** (500 MHz, $CDCl_3$).

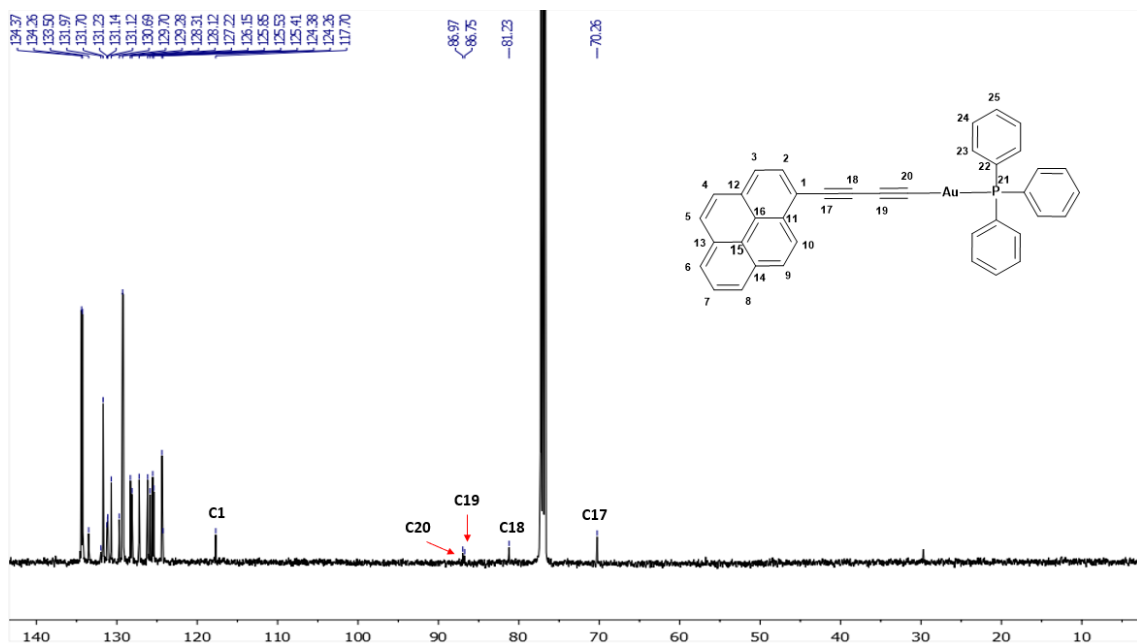


Figura 72: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ del compuesto **4** (126 MHz, CDCl_3).

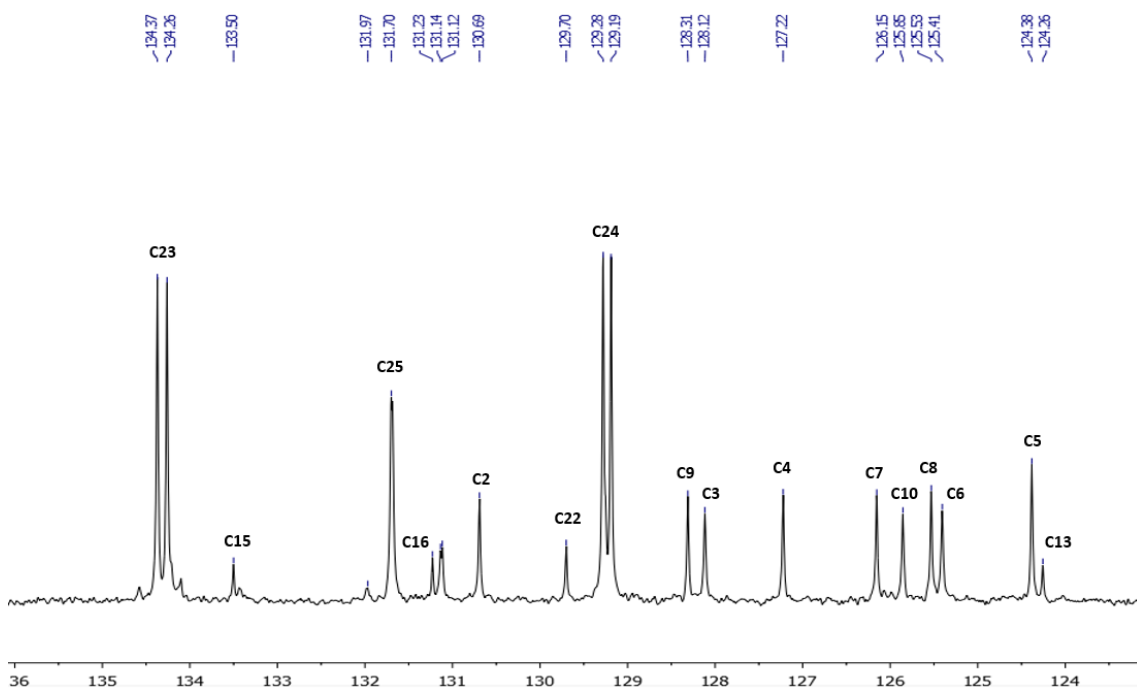


Figura 73: Espectro reducido de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ del compuesto **4** (126 MHz, CDCl_3).

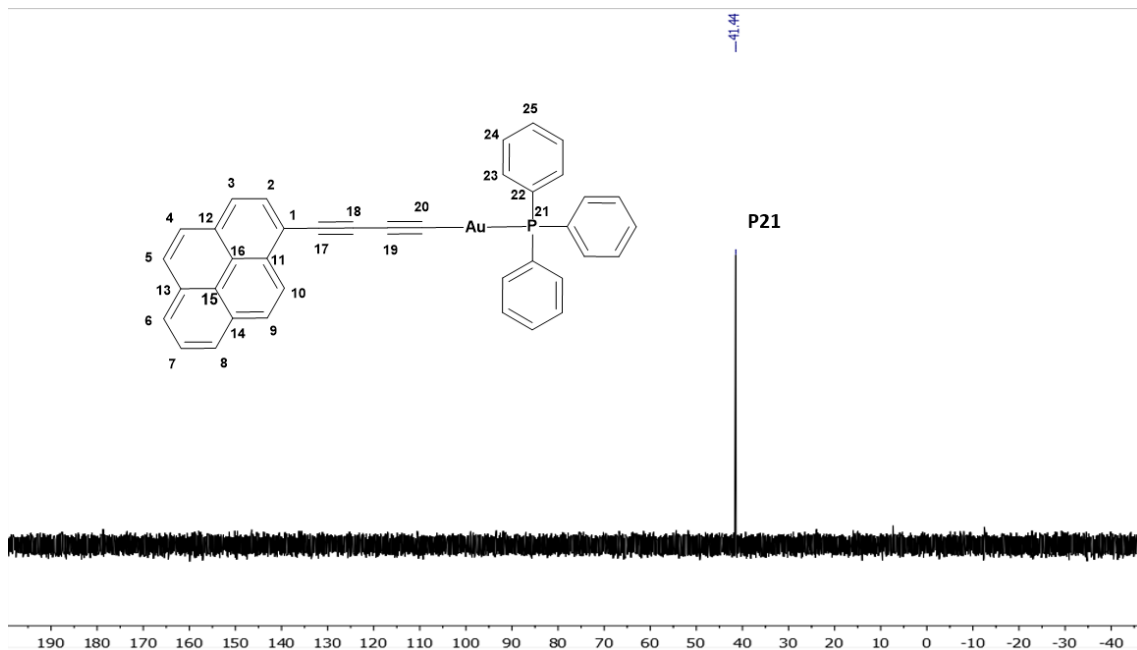


Figura 74: Espectros de RMN de $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ de la especie **4** (500 MHz, CDCl_3).

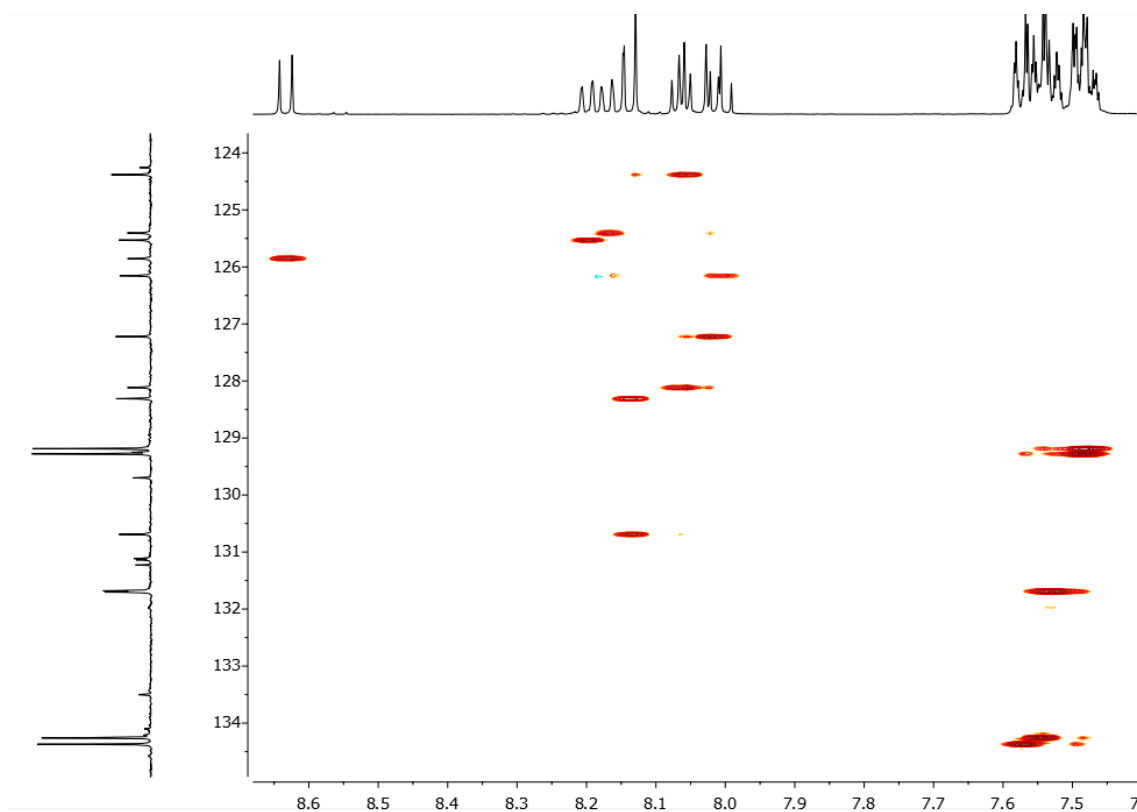


Figura 75: Experimento bidimensional $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ gc2HSQC del compuesto **4**.

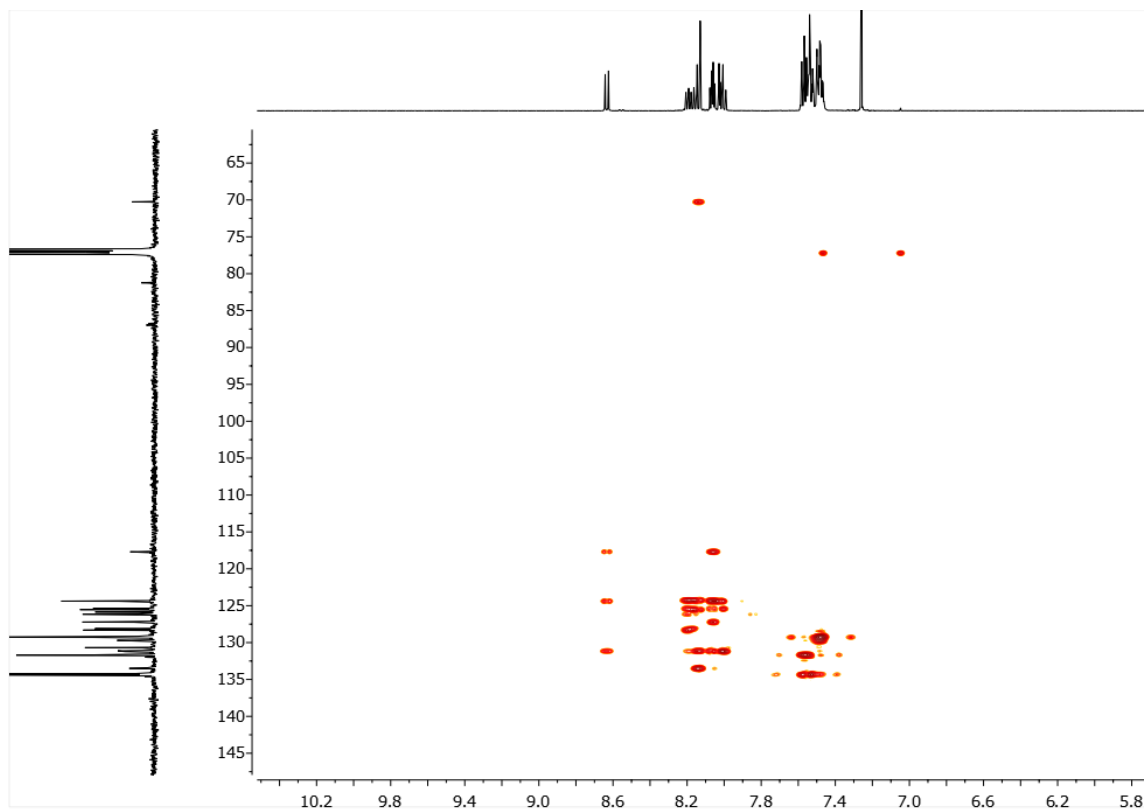


Figura 76: Experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gc2HMBC del compuesto **4**.

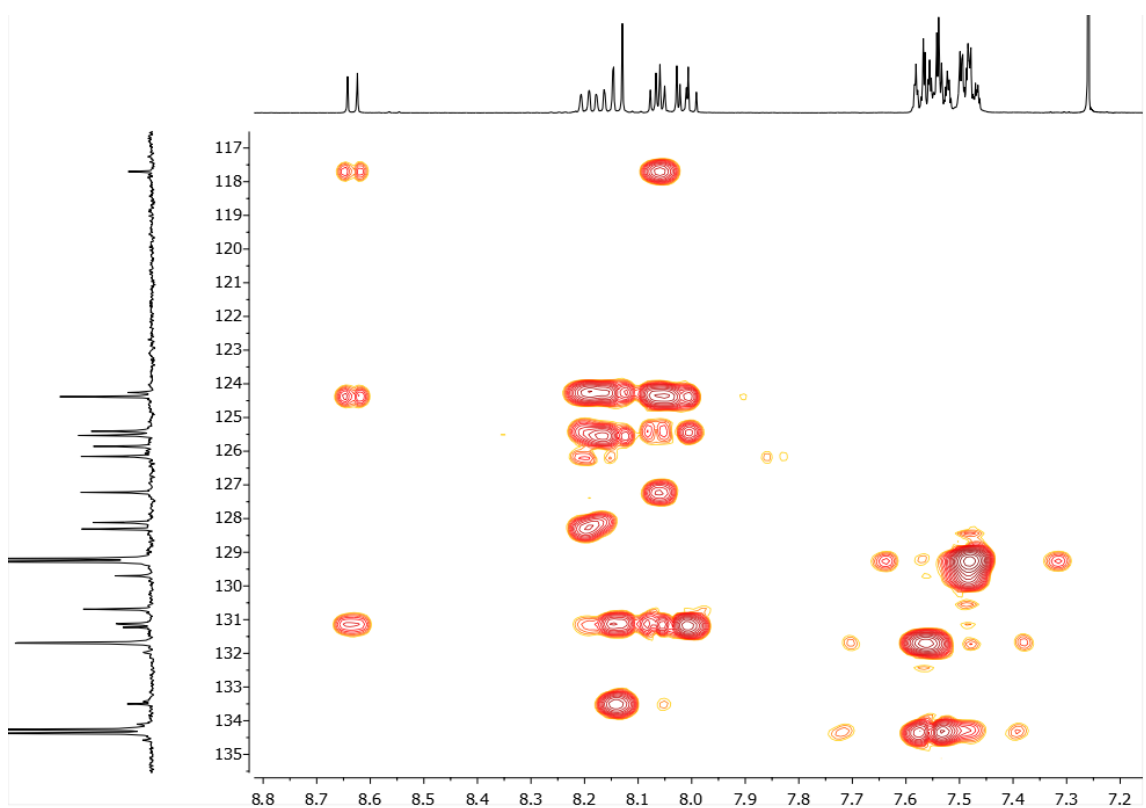


Figura 77: Zoom en experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gc2HMBC del compuesto **4**.

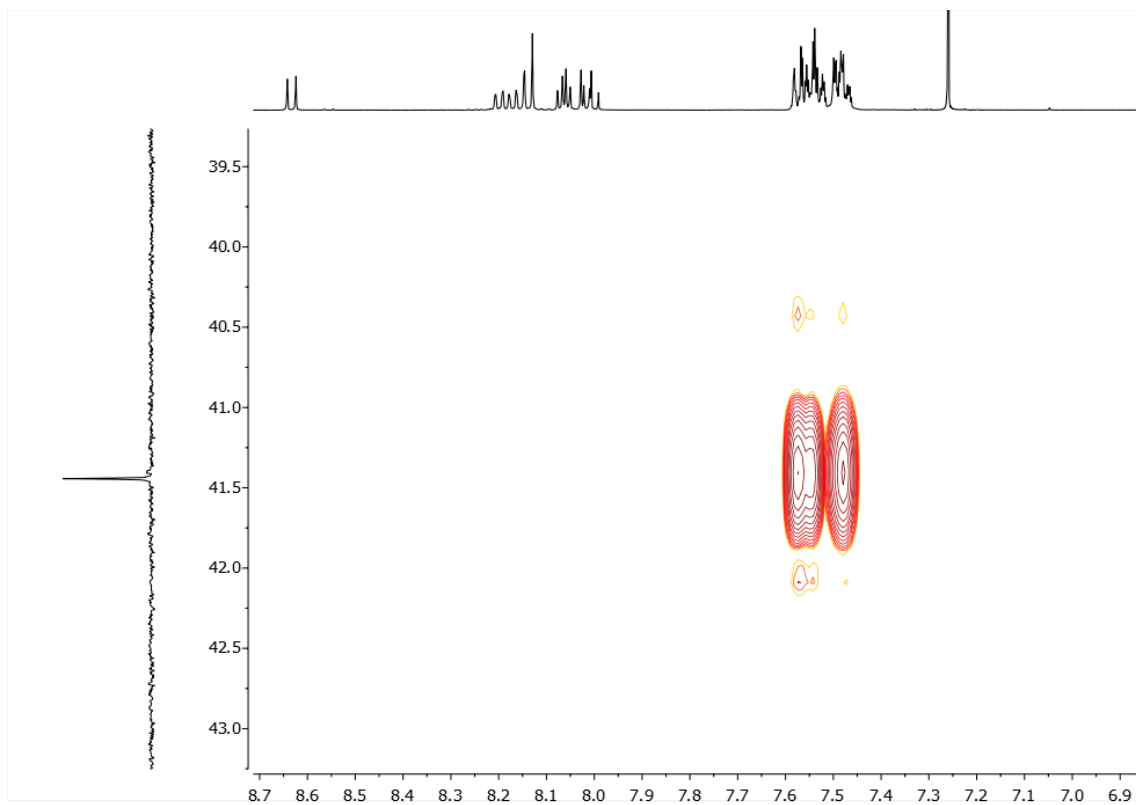


Figura 78: Experimento bidimensional ^1H - ^{31}P gHMBCAD del compuesto 4.

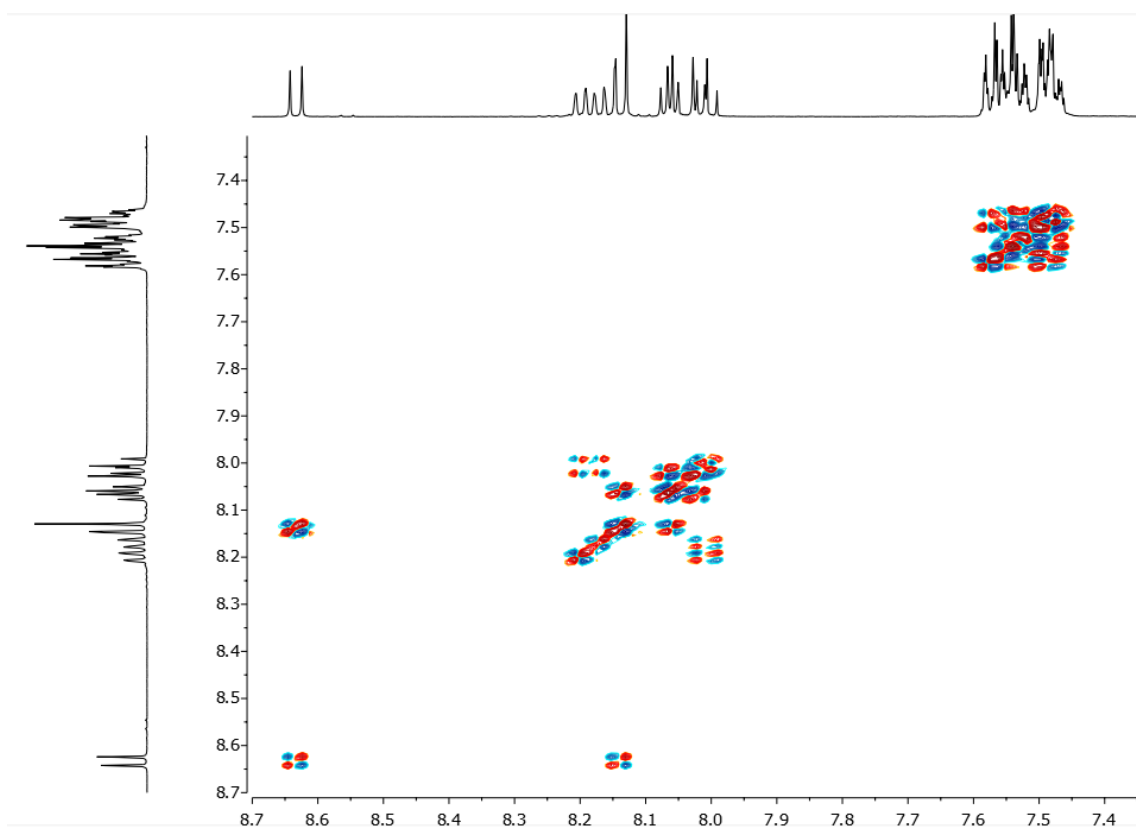
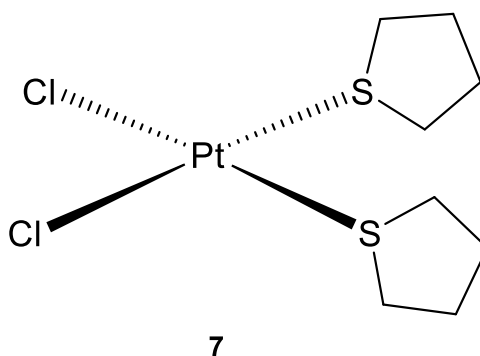


Figura 79: Experimento bidimensional ^1H - ^1H gDQFCOSY del compuesto 4. Se muestra la zona de aromáticos.

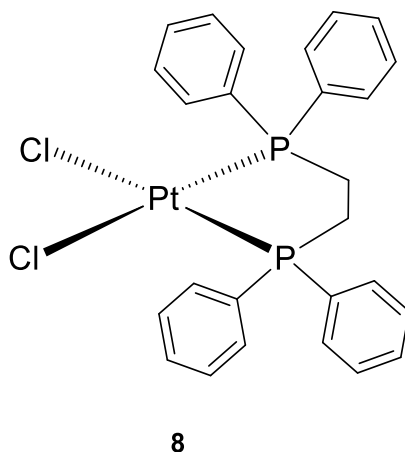
Especie 7



Se añade en un Schlenk la sal tetracloroplatinato(II) de potasio (250 mg, 0.60 mmol) y se realizan ciclos de vacío/N₂ durante agitación. A continuación, se disuelve la sal con 20 ml de agua desionizada y se procede a añadir tetrahidrotiofeno (tth) hasta ver la aparición de un precipitado blanco amarillento.

El crudo se extrae con DCM (10 ml), y la fase orgánica se lava con agua (3 x 20 ml). La fase orgánica se evapora, obteniéndose un sólido amarillo (220 mg, 83% rendimiento).³⁰

Especie 8



En un Schlenk se añade la **especie 7** (43 mg, 0.100 mmol), y se disuelve bajo atmósfera inerte en 3 ml de DCM. Se añade difenilfosfinetano (dppe) (49 mg, 0.116 mmol). Aparece un precipitado fino blanco³² tras precipitar con hexano.

³⁰ Usón, R.; Forniés J.; Martínez, F; Tomás, M. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 888-894.

³² A. D. Westland, *J. Chem. Soc. (A)* **1965**, 3060.

Se separa del precipitado toda la disolución posible a otro Schlenk, y se vuelve a precipitar con hexano.

Se separa todo el precipitado posible por centrifugación, y se obtiene un sólido blanco (59 mg, 91 % rendimiento).

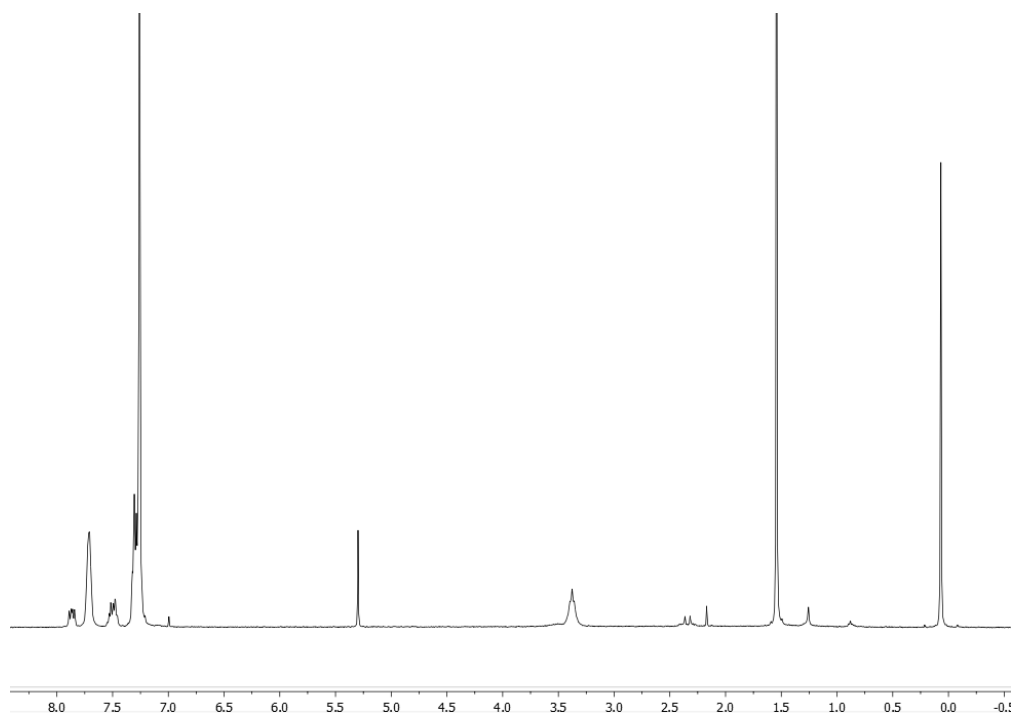


Figura 80: Espectro de RMN de ^1H de la especie **8** (400 MHz, CDCl_3).

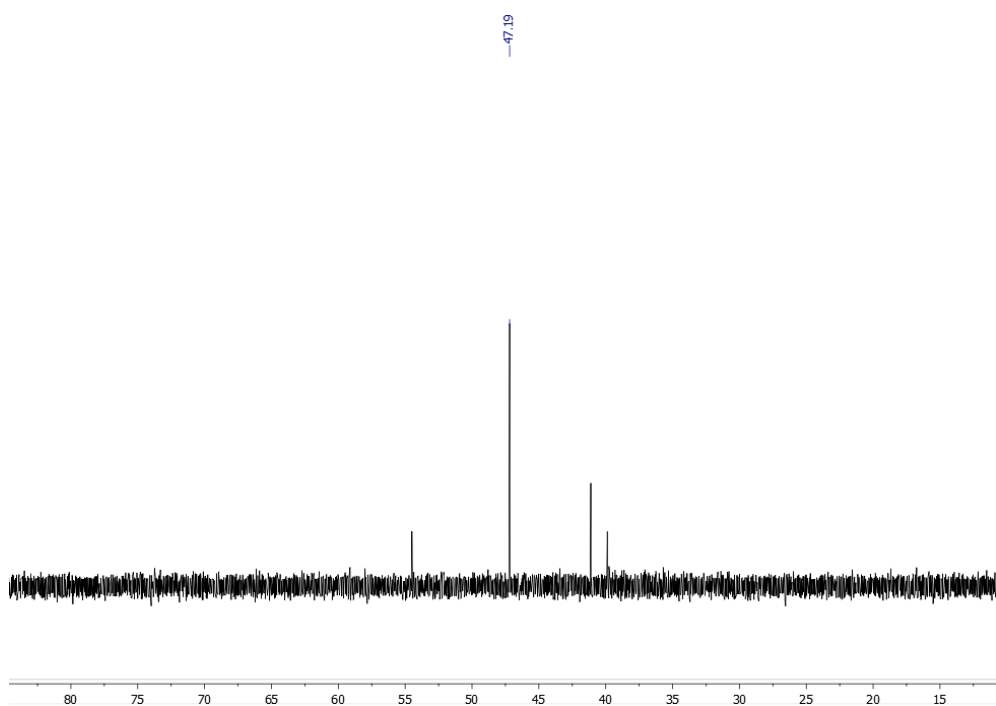
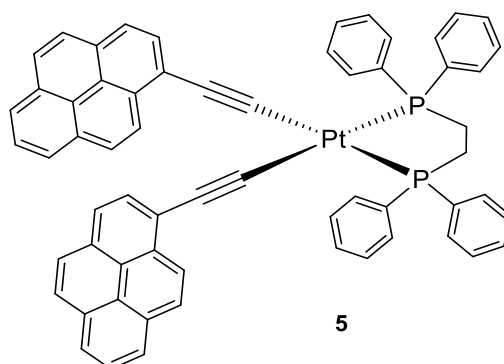


Figura 81: Espectro de RMN de ^{31}P de la especie **8** (400 MHz, CDCl_3).

Especie 5



Se lleva el 1-etinilpireno (20 mg, 0.09 mmol) a atmósfera inerte en un Schlenk y se disuelve en una mezcla 3:1 de DCM/ $(^{15}\text{O})\text{Pr}_2\text{NH}$ (4 ml). Se añade la **especie 8** (20 mg, 0.03 mmol) mientras fluye N_2 en el Schlenk y a continuación CuI (1 mg, 0.01 mmol). Se deja agitando a temperatura ambiente durante 24 horas.

Se evapora en línea y se redisuelve en 15 ml de DCM, se realizan 3 extracciones con H_2O destilada (20 ml), se separa la fase orgánica y se seca con MgSO_4 . Se filtra la fase orgánica y se evapora; posteriormente se precipita 3 veces con hexano hasta aparición de un precipitado amarillo que separa por centrifugación (25 mg, 82 % de rendimiento).

^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.58 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H, H^{10}), 8.17 – 8.10 (m, 8H, H^{20}), 8.06 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, H^8), 8.02 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H, H^6), 7.97 (dd, $J = 16.8, 2.0$ Hz, 4H, H^2+H^5), 7.94 – 7.88 (m, 6H, $\text{H}^3+\text{H}^4+\text{H}^7$), 7.70 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H, H^9), 7.51 – 7.45 (m, 12H, $\text{H}^{21}+\text{H}^{22}$), 2.56 (q, $J = 10.7$ Hz, 4H, H^{23}).

^{31}P RMN (162 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 41.50 (P^{24}).

^{13}C RMN (126 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 133.78 - 133.69 (m, C^{20}), 131.85 (C^{11} o C^{15}), 131.43 - 131.37 (m, $\text{C}^{22} + \text{C}^{14}$), 130.15 (C^2), 129.44 (C^{19}), 129.26 (C^{12}), 129.1 – 128.89 (m, C^{21}), 127.66 (C^{10}), 127.39 (C^3), 126.58 (C^9), 126.47 (C^4), 125.55 (C^7), 124.65 (C^{16}), 124.55 (C^{15} o C^{11}), 124.40 ($\text{C}^8 + \text{C}^6$), 124.26 (C^{13}), 124.22 (C^5), 123.66 (C^1), 28.70 (C^{23}).

ESI-TOF: $[\text{M}+\text{Na}^+]$ (m/z) = 1066.2264, err [ppm] = 1.5, Ion Formula: $\text{C}_{62}\text{H}_{42}\text{NaP}_2\text{Pt}$;
 $[\text{M}+\text{K}^+]$ (m/z) = 1081.2001, err [ppm] = 1.7, Ion Formula: $\text{C}_{62}\text{H}_{42}\text{KP}_2\text{Pt}$

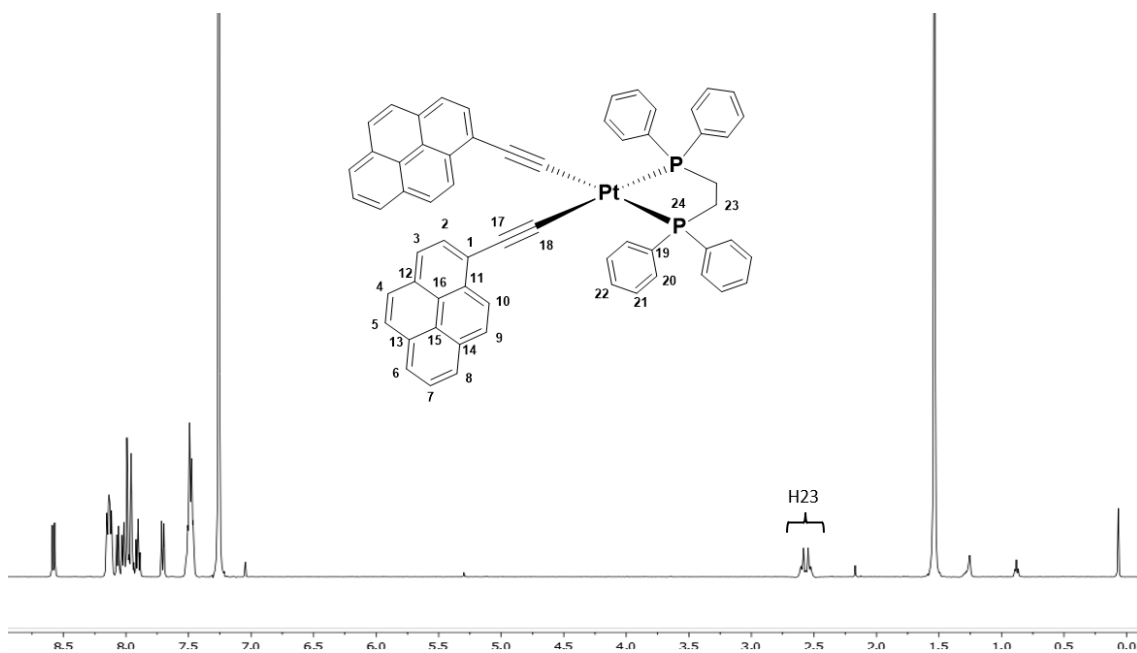


Figura 82: Espectro completo de RMN de ^1H del compuesto **5** (500 MHz, CDCl_3).

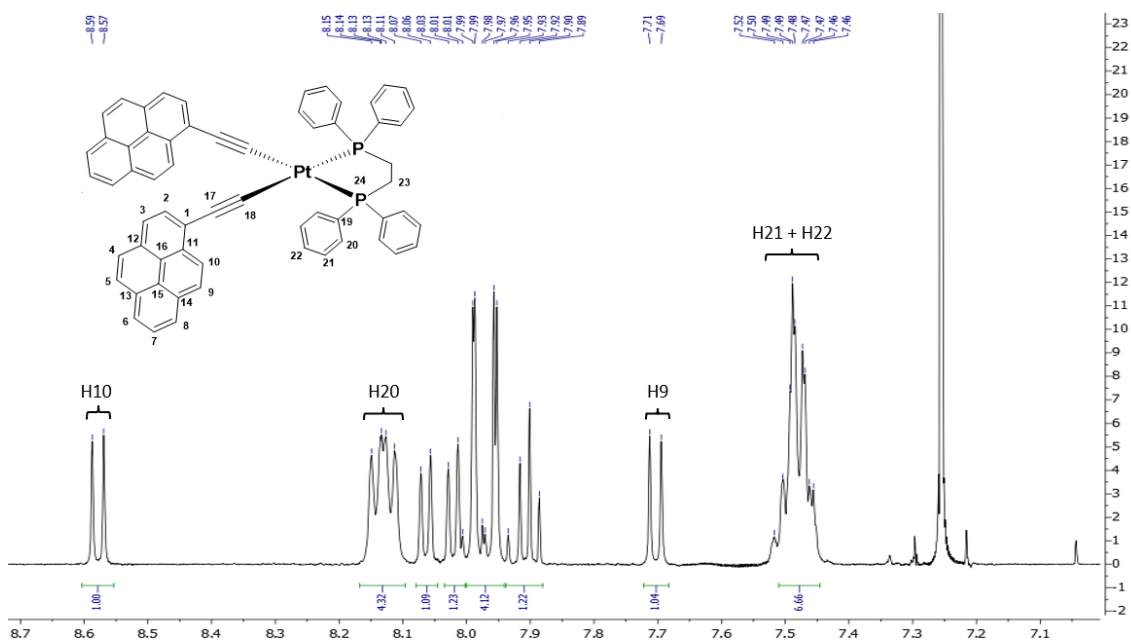


Figura 83: Ancho espectral reducido de RMN de ^1H a la zona de aromáticos del compuesto **5** (500 MHz, CDCl_3).

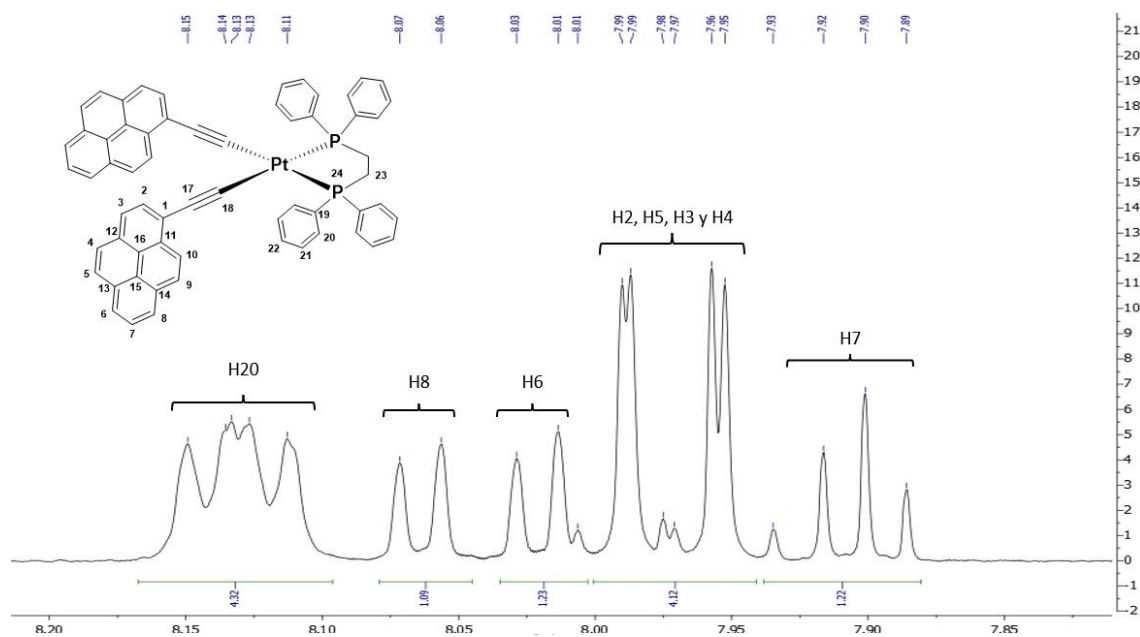


Figura 84: Ancho espectral reducido de RMN de ^1H a la zona de aromáticos del compuesto **5** (500 MHz, CDCl_3).

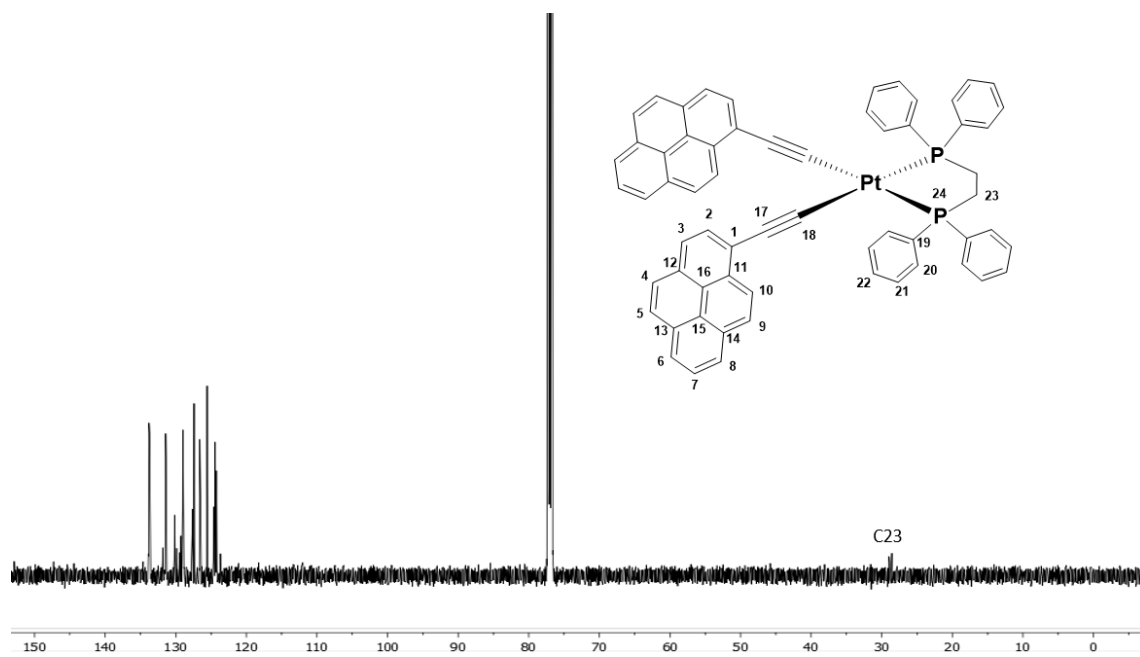


Figura 85: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ del compuesto **5** (126 MHz, CDCl_3).

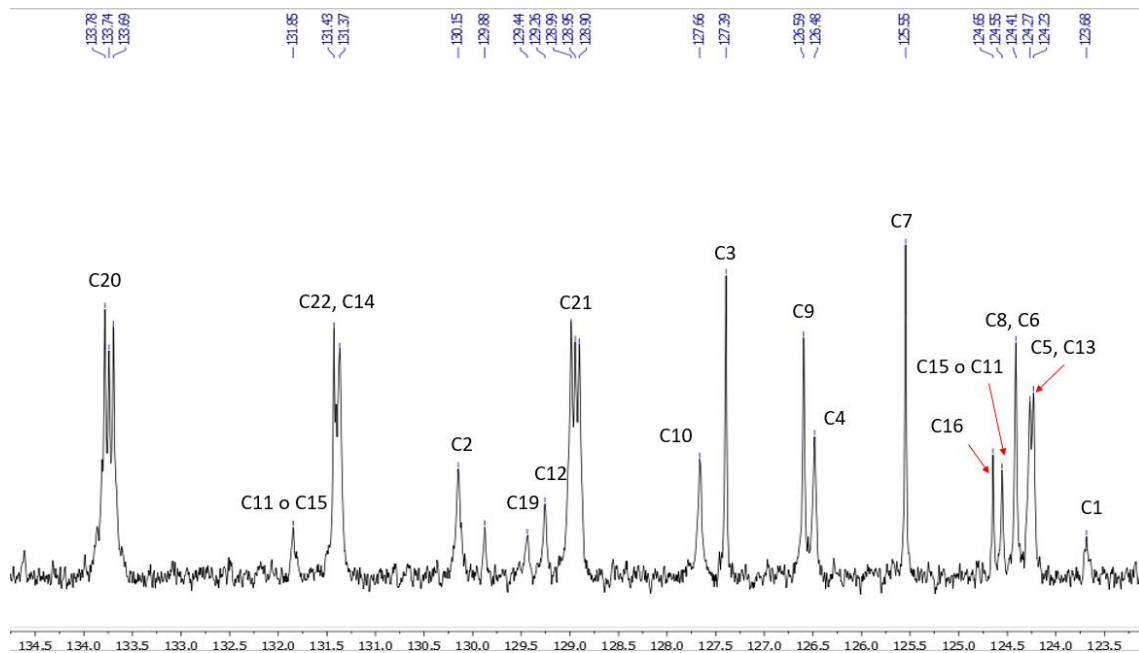


Figura 86: Zoom espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ del compuesto **5** (126 MHz, CDCl_3).

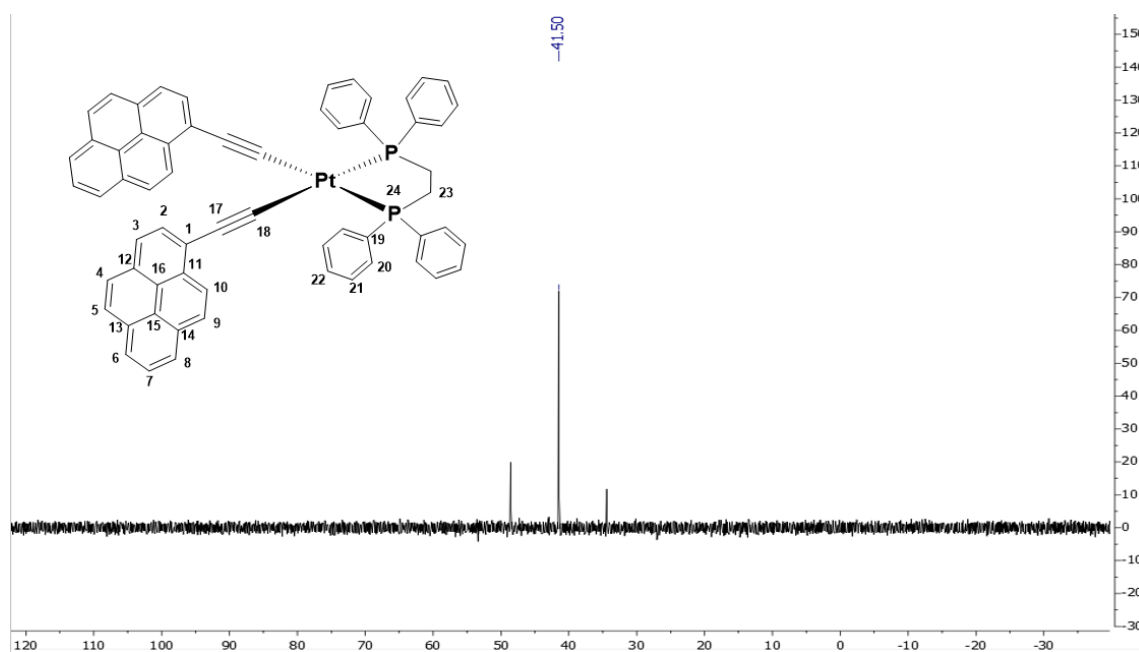


Figura 87: Espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ de la especie **5** (500 MHz, CDCl_3).

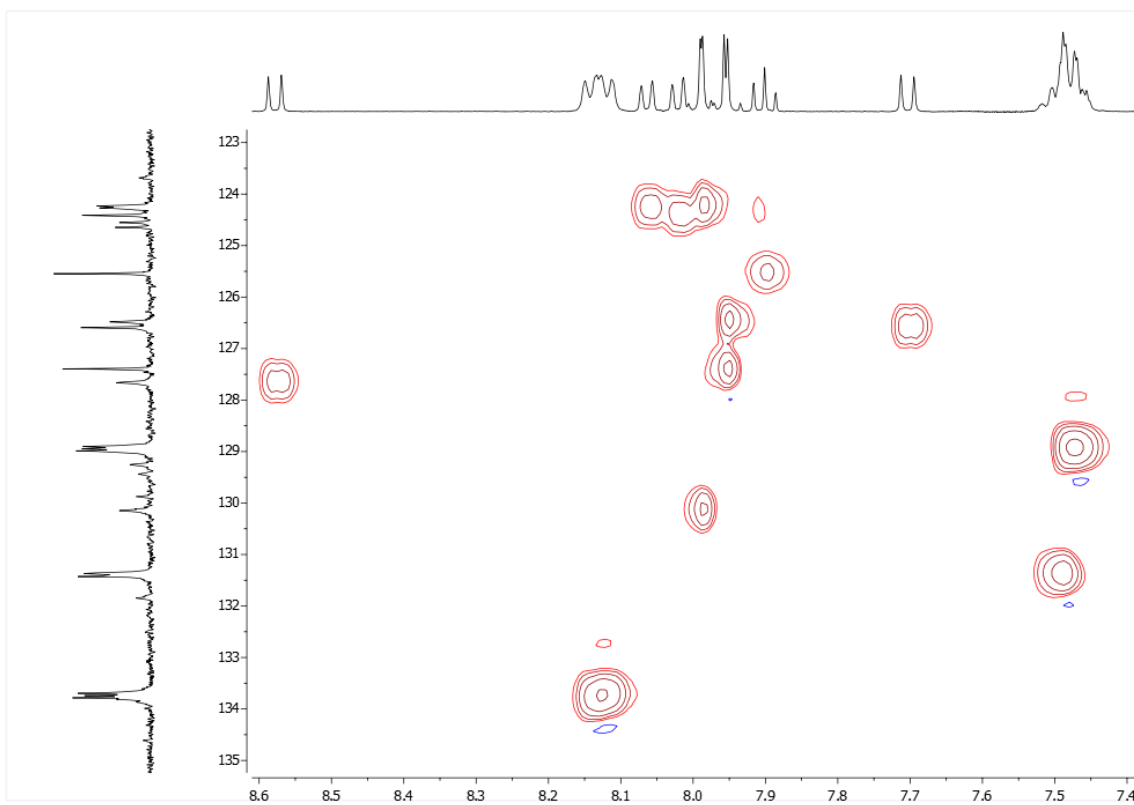


Figura 88: Experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gc2HSQC del compuesto 5.

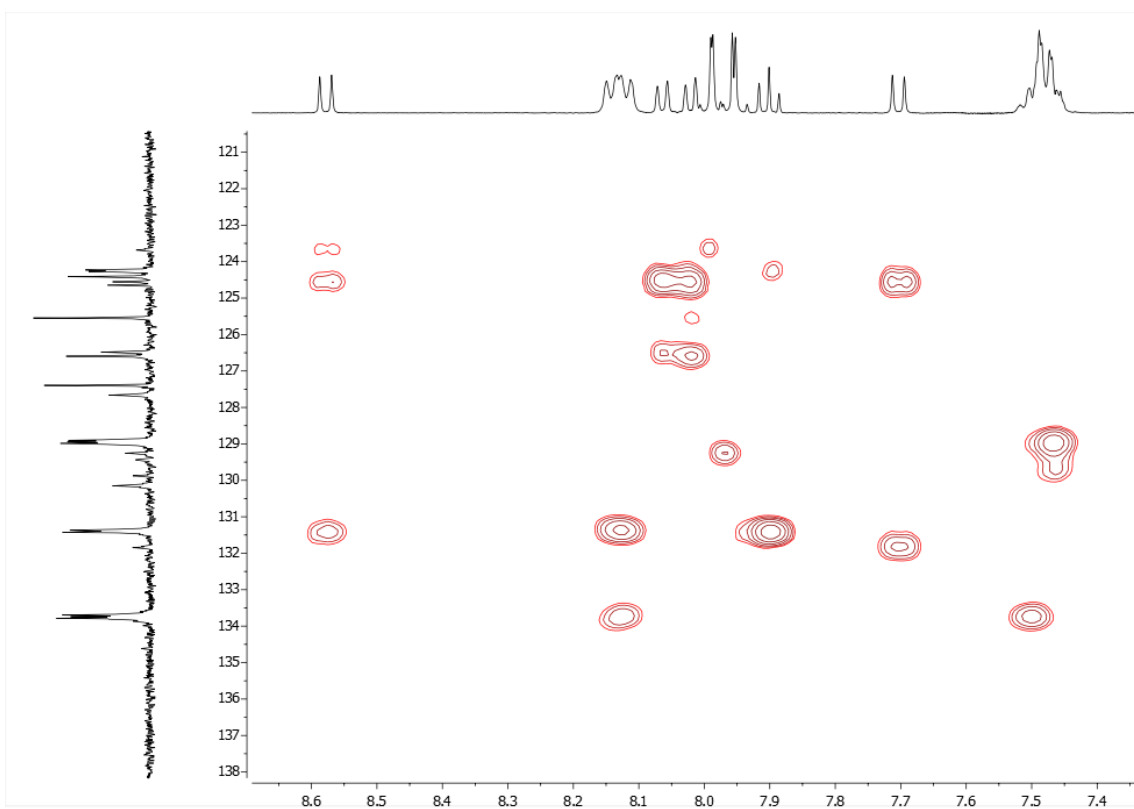


Figura 89: Experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gc2HMBC del compuesto 5.

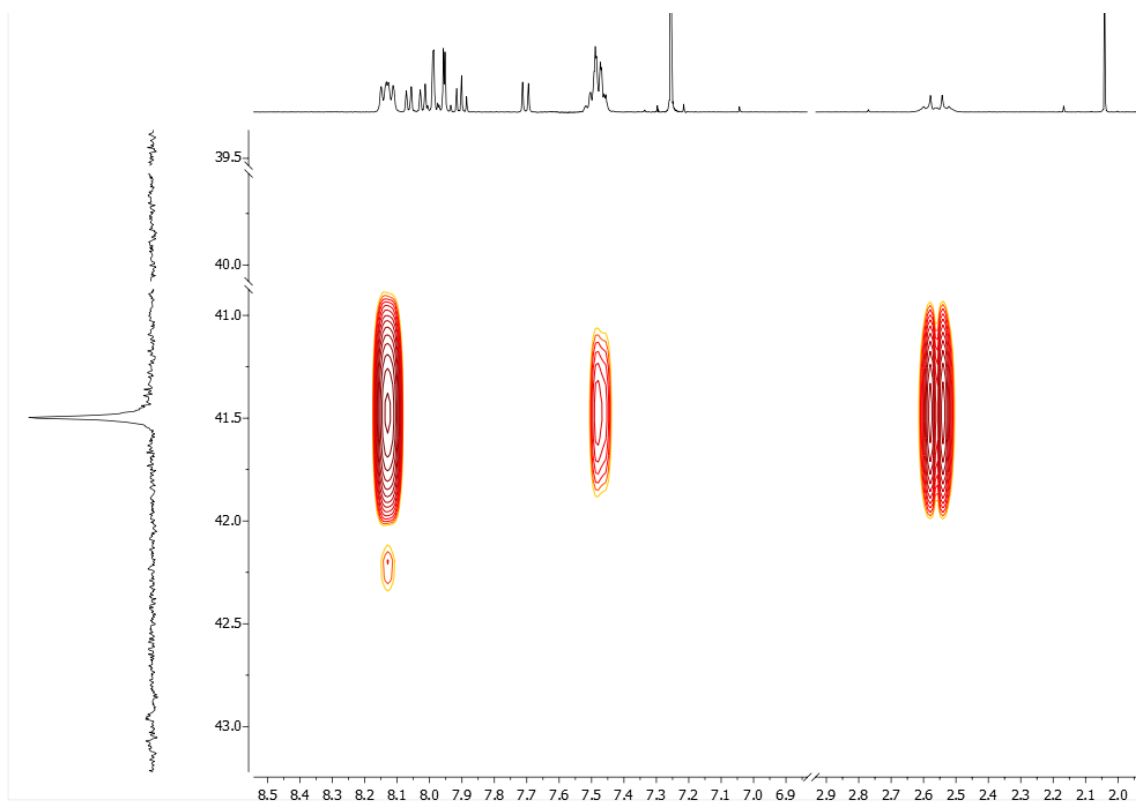


Figura 90: Experimento bidimensional ^1H - ^{31}P gHMBCAD del compuesto 5.

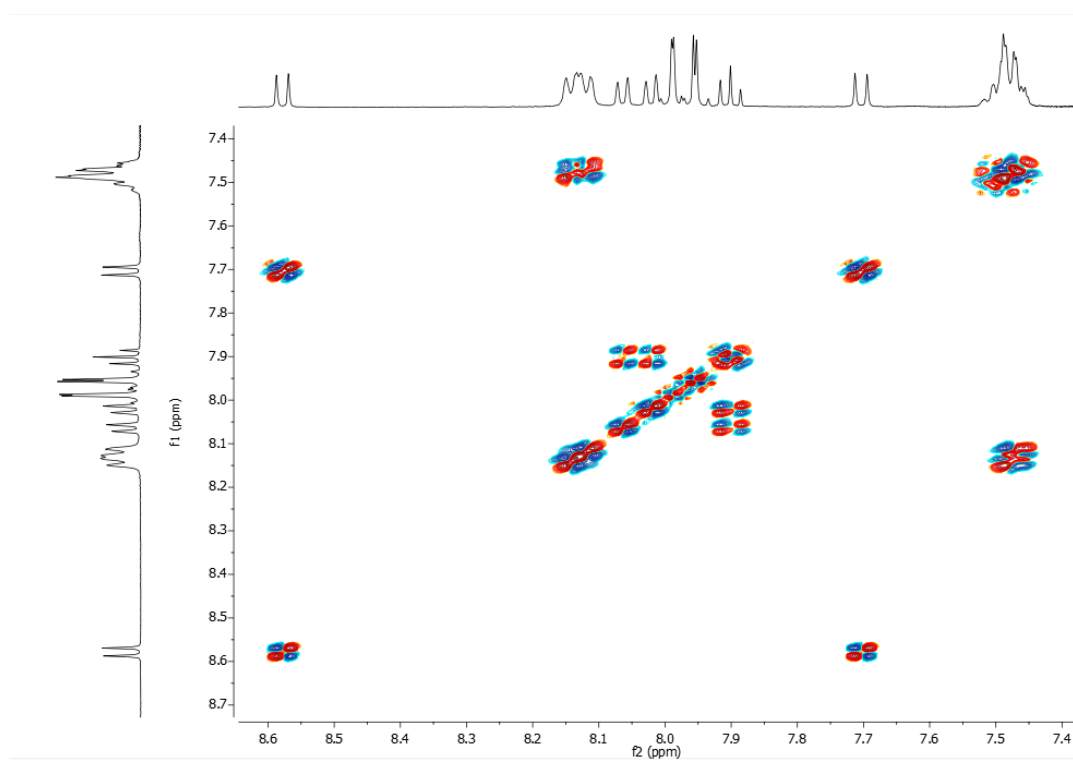
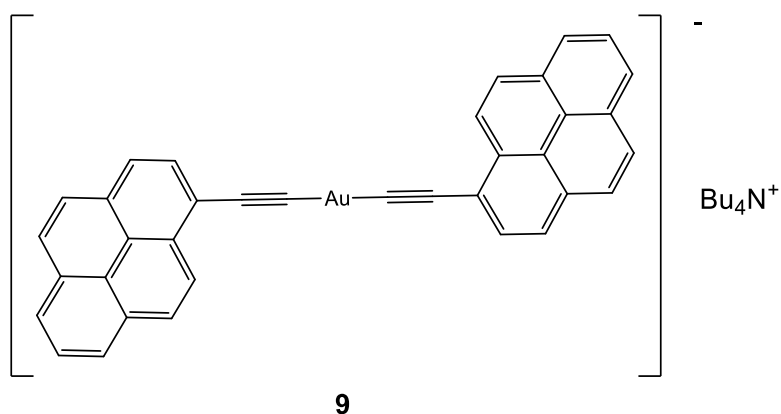


Figura 91: Experimento bidimensional ^1H - ^1H gDQFCOSY del compuesto 5. Se muestra la zona de aromáticos.

Especie 9



En un Schlenk se añade bajo atmósfera inerte 1-etinilpireno (85 mg, 0.38 mmol), y se disuelve en 7 ml de THF seco.

La mezcla se enfría a -78°C , se añade $n\text{BuLi}$ 2.5M (187 μl , 0.47 mmol); la disolución cambia bruscamente de color naranja a marrón muy oscuro. Después de 20 minutos agitando, se deja que la disolución alcance temperatura ambiente. Entonces se añade una disolución del complejo metálico cloro(tetrahidrotiofeno)oro(I) $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (50 mg, 0.16 mmol) en 5 ml de THF seco.

Se prepara una disolución de bromuro de tetrabutilamonio (75 mg, 0.24 mmol) en 0.55 ml de isopropanol. Se añade la disolución de isopropanol sobre la mezcla y se deja agitando durante 30 minutos.

Después se realizan dos extracciones DCM/ H_2O , se evapora la fase orgánica resultante y se redissuelve en la mínima cantidad de DCM. Sobre dicha disolución se añade hexano, se observa la aparición de un precipitado amarillo, que se separa de la disolución por centrifugación (91 mg, 66% rendimiento).

^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.93 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H, H^{10}), 8.14 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H, H^8), 8.11 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, H^2), 8.10 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H, H^6), 8.06 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H, H^9), 8.01 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, H^3), 7.98 (s, 4H, $\text{H}^4 + \text{H}^5$), 7.95 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, H^7), 3.26 – 3.18 (m, 4H, H^{19}), 1.58 – 1.52 (m, 4H, H^{20}), 1.30 (m, 4H, H^{21}), 0.81 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H, H^{23}).

^{13}C RMN (126 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 132.07 (C^{11}), 131.50 (C^{13}), 131.46 (C^{14}), 130.00 (C^2), 129.11 (C^{12}), 127.41 (C^{10}), 127.38 (C^4), 126.81 (C^9), 126.53 (C^5), 125.77 (C^7), 124.71 (C^{16}),

124.66 (C¹⁵), 124.57 (C⁸), 124.50 (C⁶), 124.40 (C³), 122.97 (C¹), 102.1 (C¹⁷), 59.20 (C¹⁹), 24.16 (C²⁰), 19.69 (C²¹), 13.56 (C²²).

ESI-TOF: (m/z) = 647.1060, err [ppm] = 3.1, Ion formula: C₃₆H₁₈Au

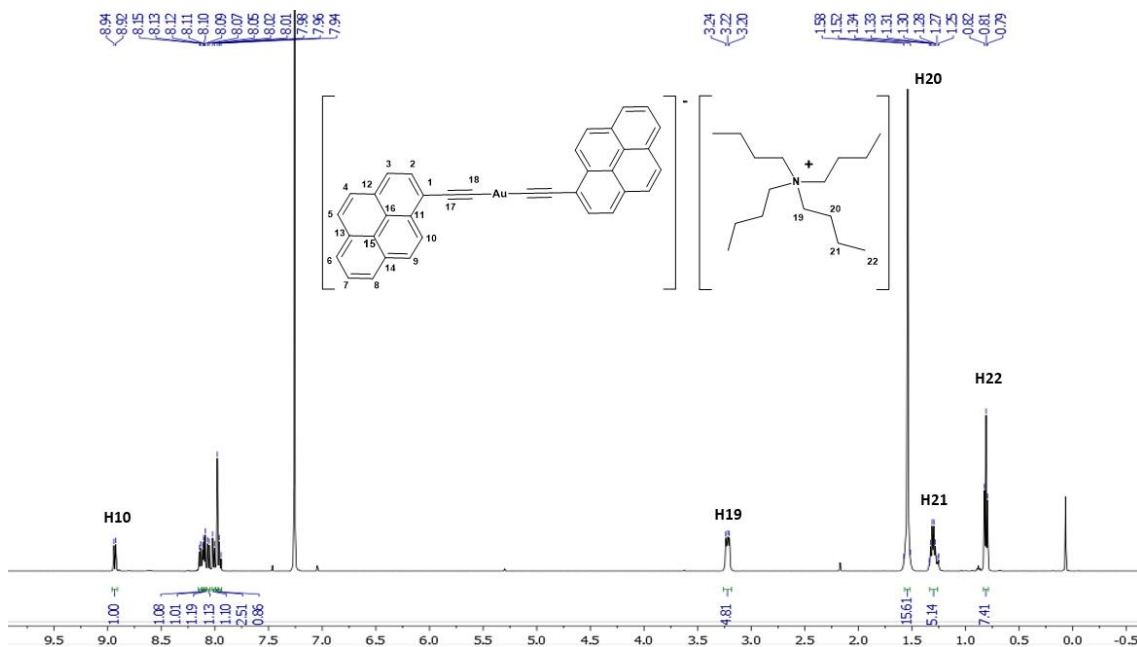


Figura 92: Espectro completo de RMN de ¹H del compuesto 9 (500 MHz, CDCl₃).

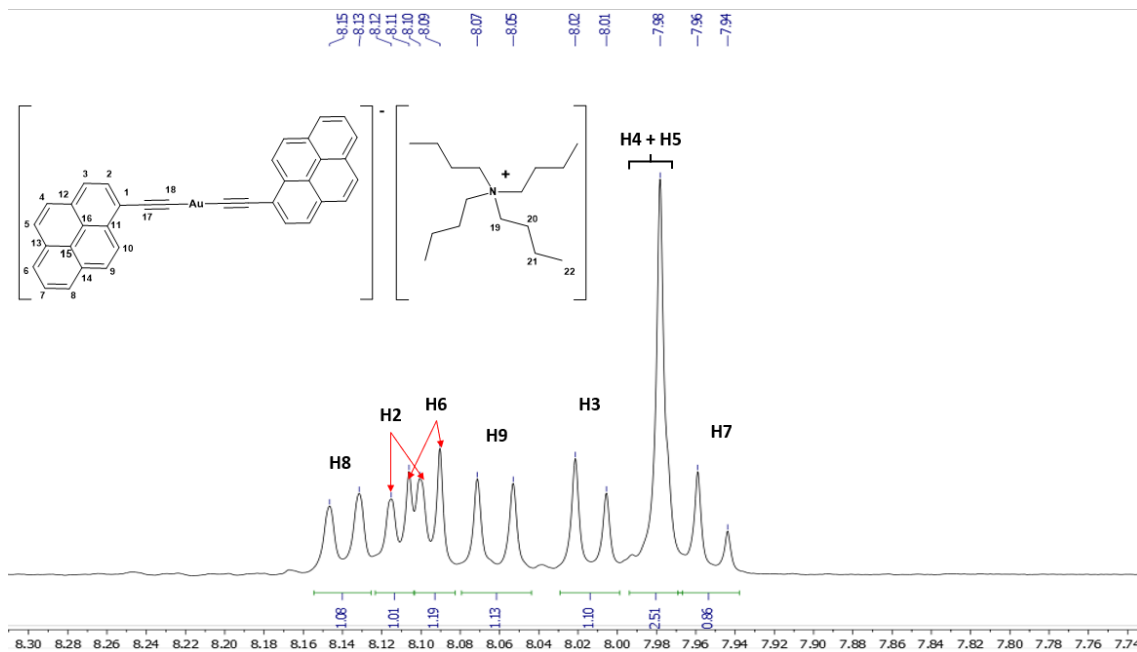


Figura 93: Ancho espectral reducido de RMN de ¹H a la zona de aromáticos del compuesto 9 (500 MHz, CDCl₃).

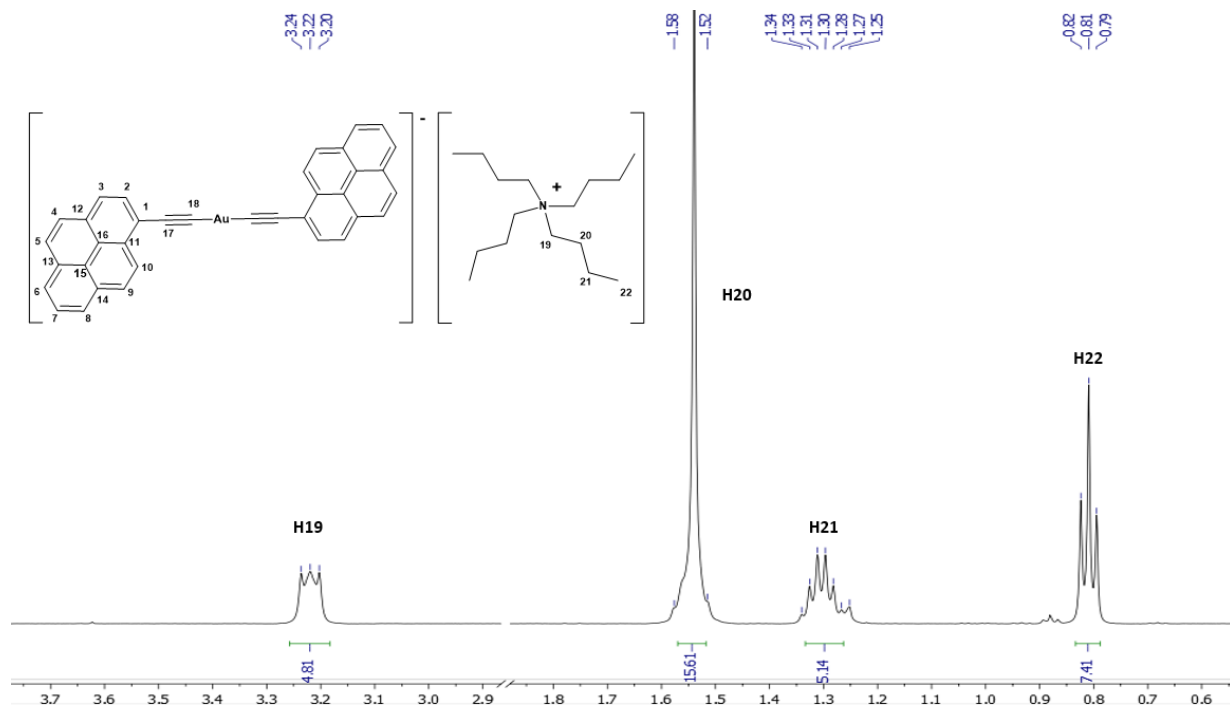


Figura 94: Espectro de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ del compuesto **9** (126 MHz, CDCl_3).

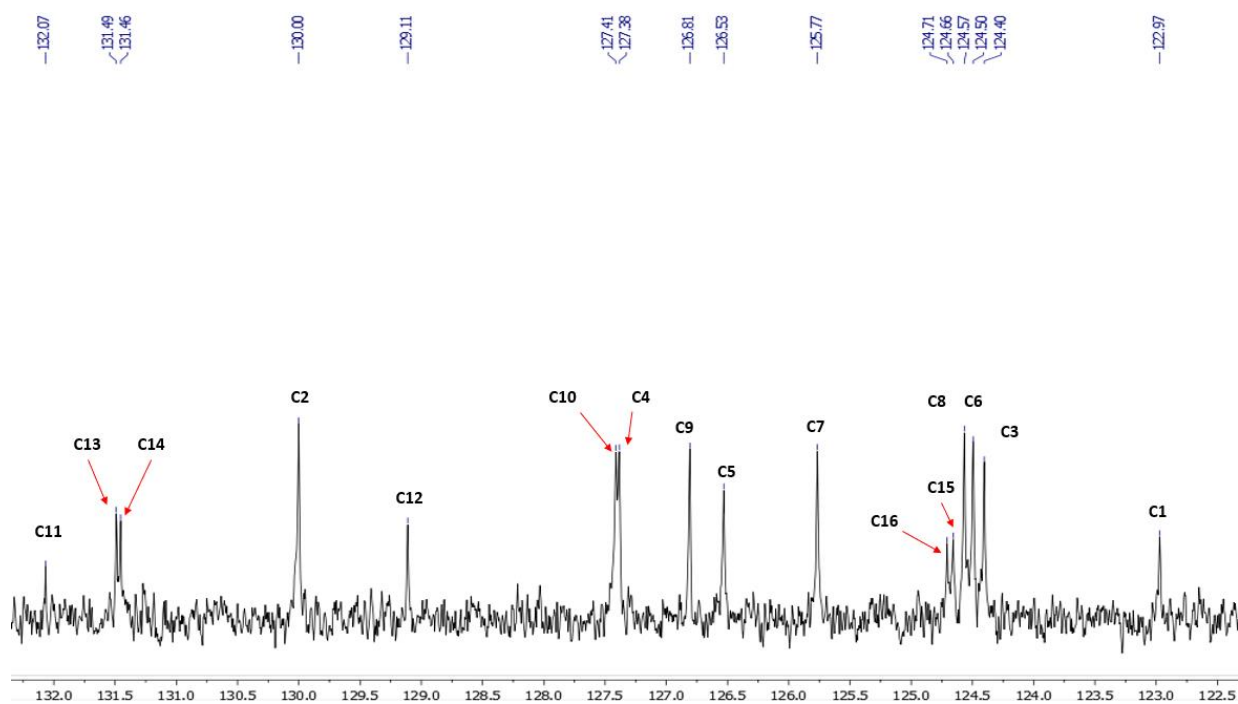


Figura 95: Espectro reducido de RMN de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ del compuesto **9** (126 MHz, CDCl_3).

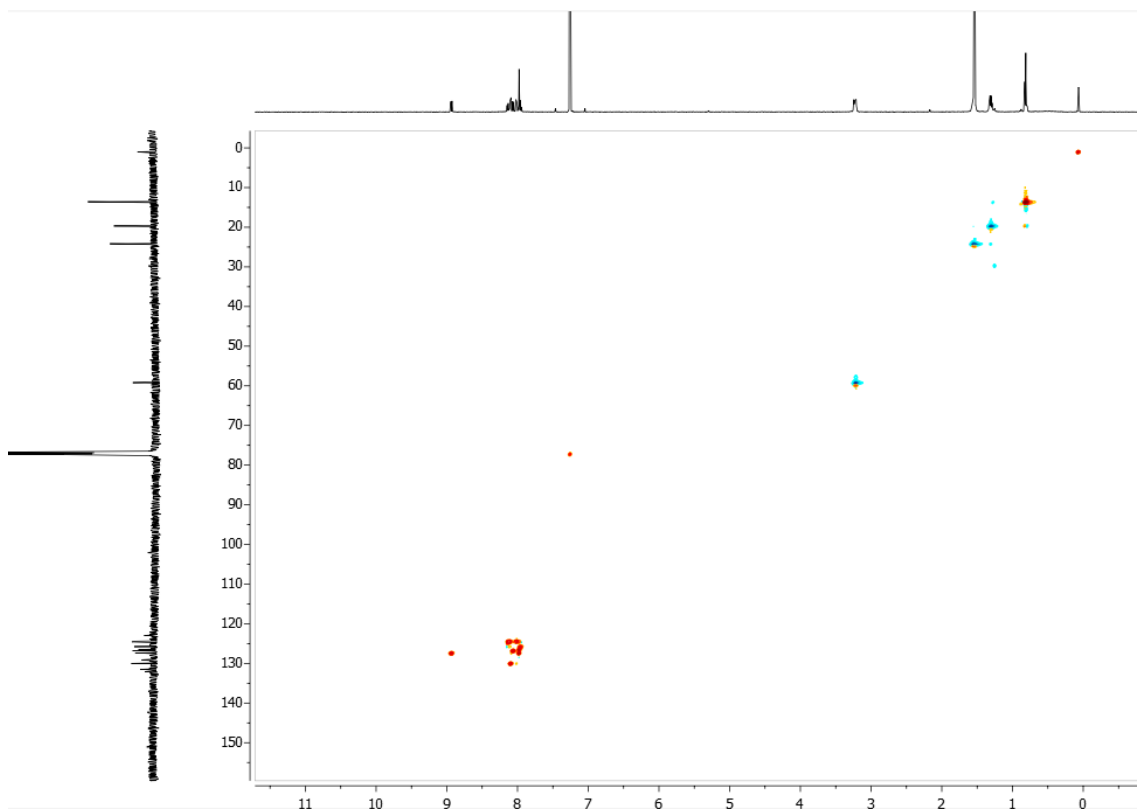


Figura 96: Experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gc2HSQC del compuesto 9.

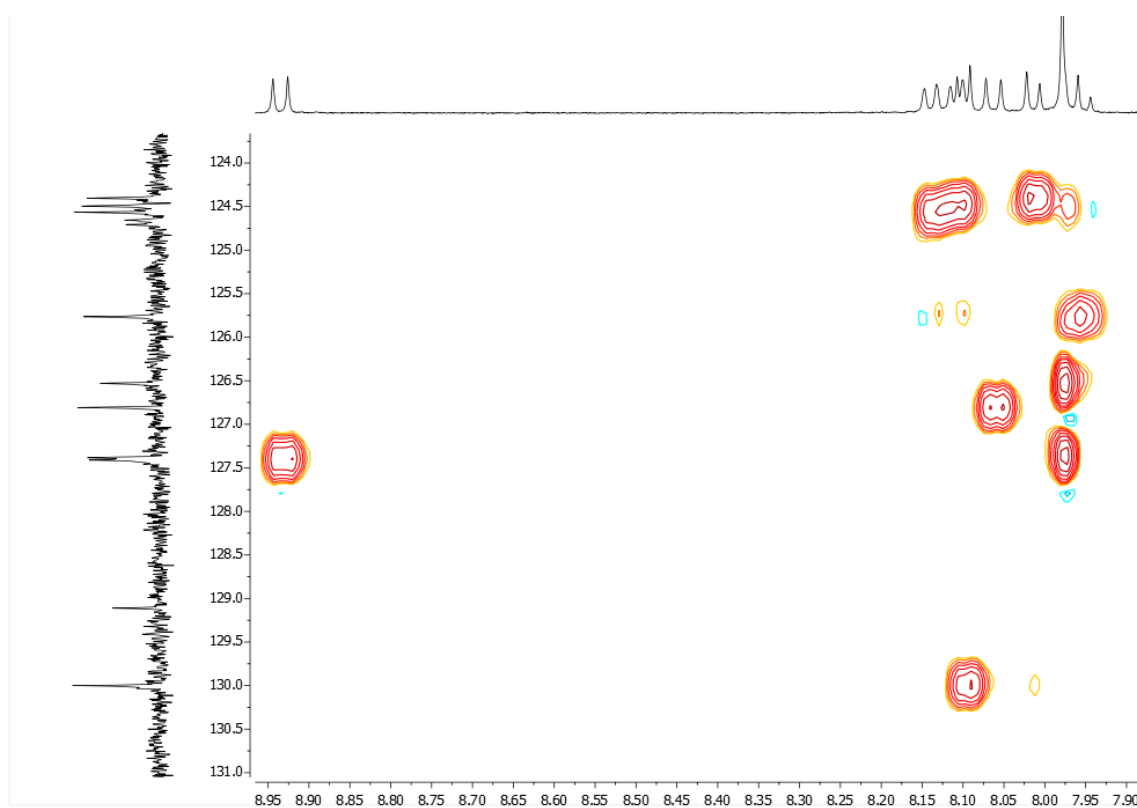


Figura 97: Experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gc2HSQC del compuesto 9 reducido a la zona de aromáticos.

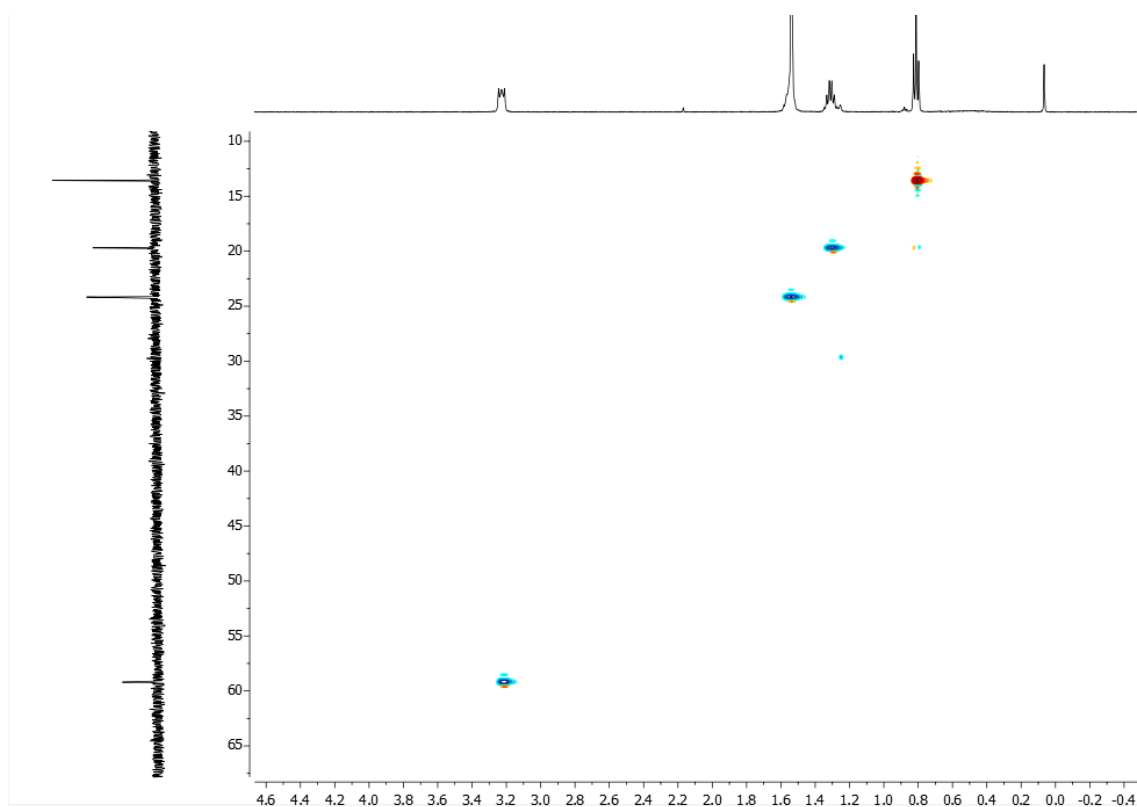


Figura 98: Experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gcHSQC del compuesto **9** reducido a la zona de alifáticos.

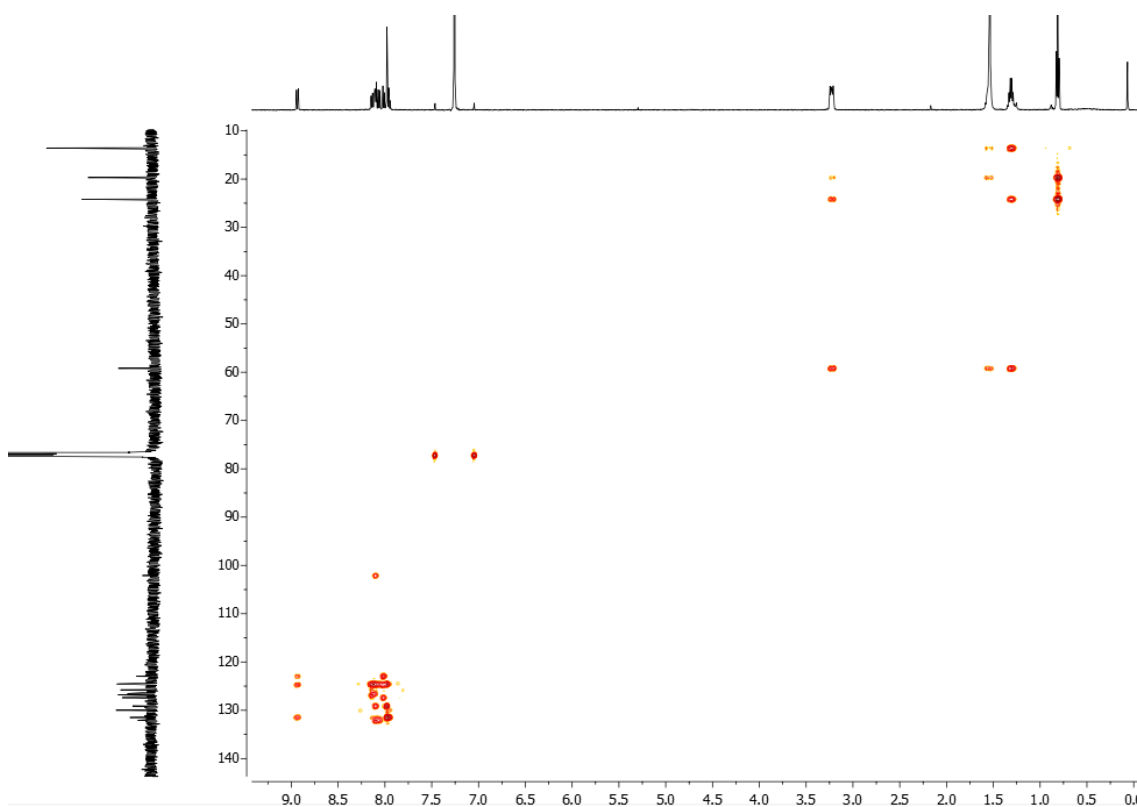


Figura 99: Experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gcHMBC del compuesto **9**.

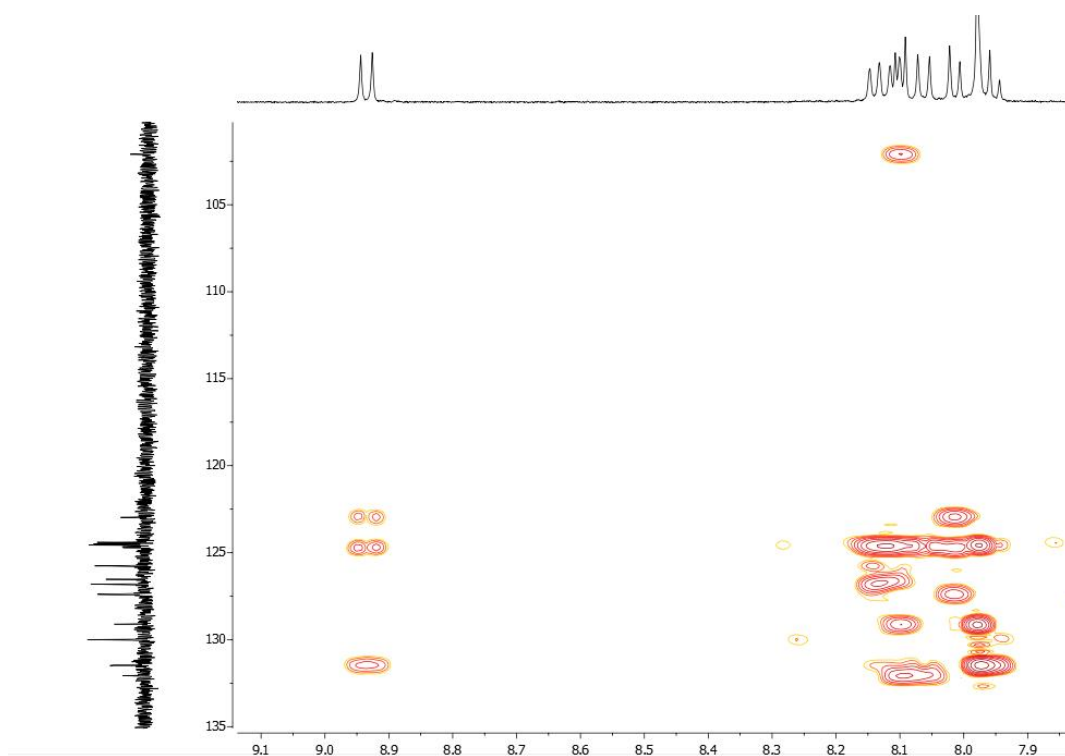


Figura 100: Zoom en experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gc2HMBC del compuesto **9** en la zona de aromáticos.

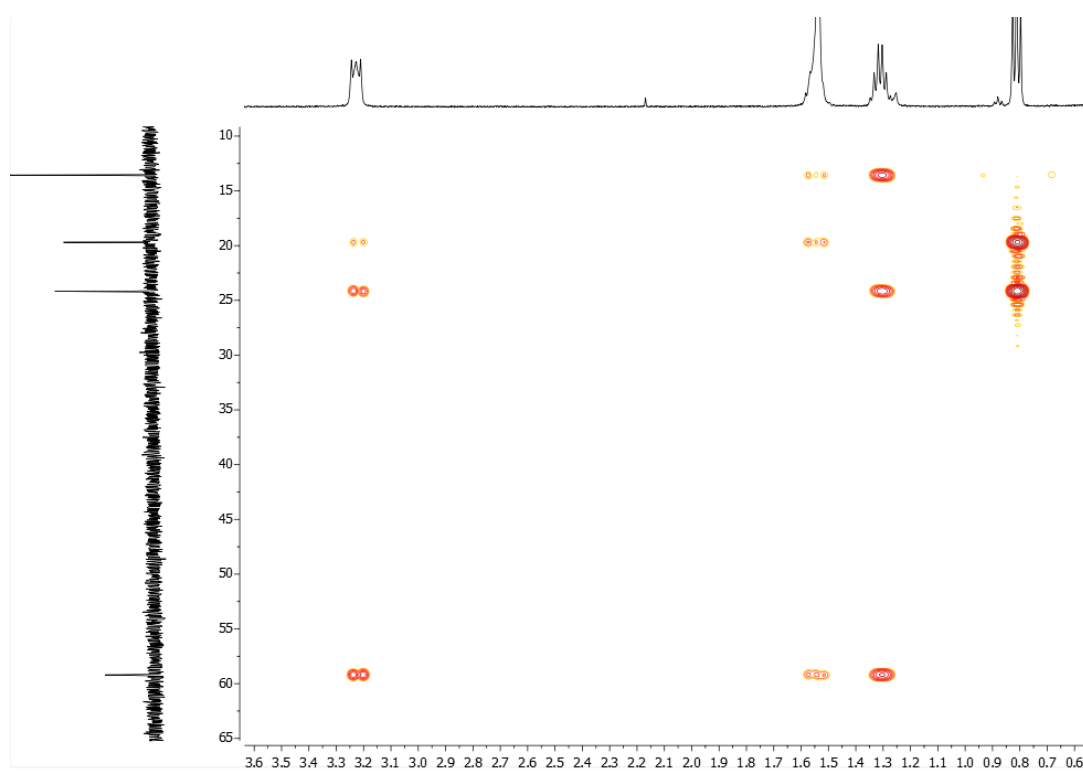


Figura 101: Zoom en experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gc2HMBC del compuesto **9** en la zona de alifáticos.

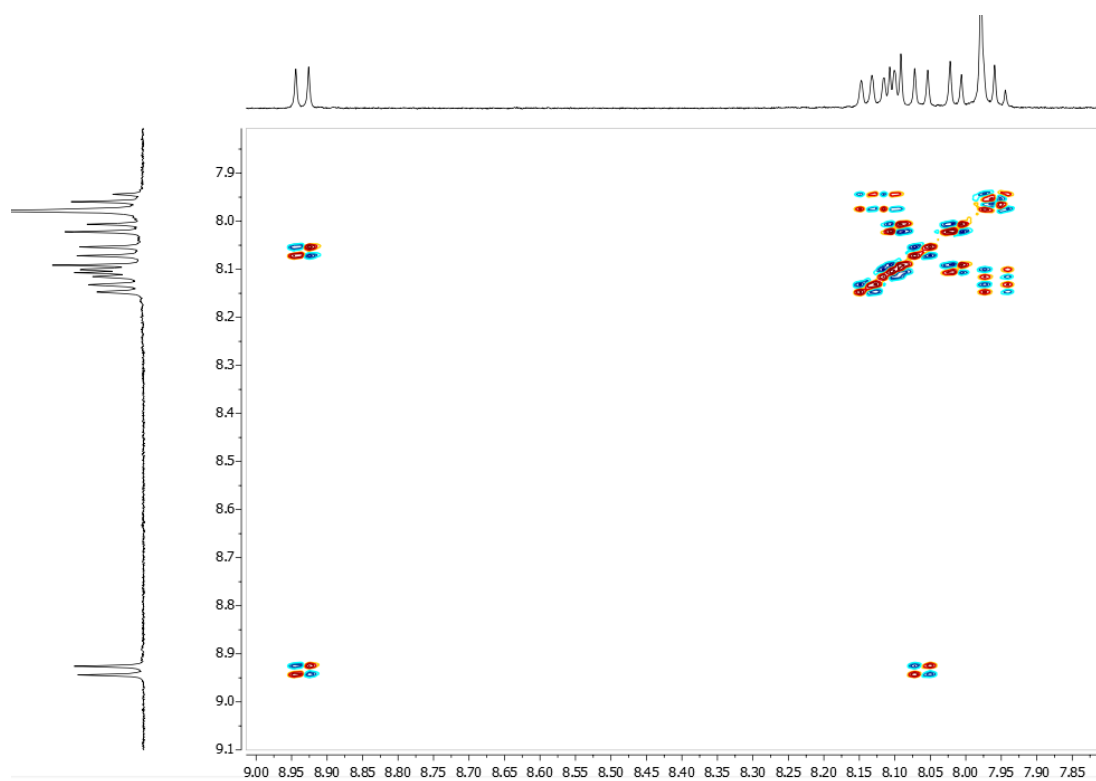


Figura 102: Experimento bidimensional ^1H - ^1H gDQFCOSY del compuesto **9**. Se muestra la zona de aromáticos.

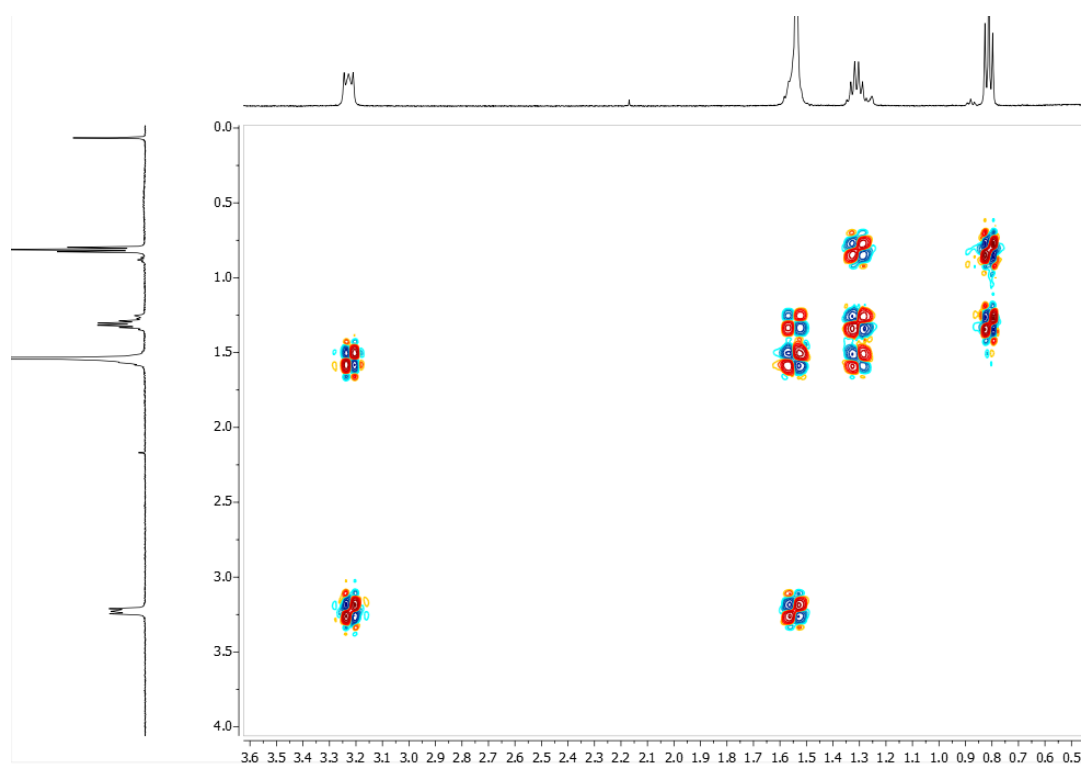
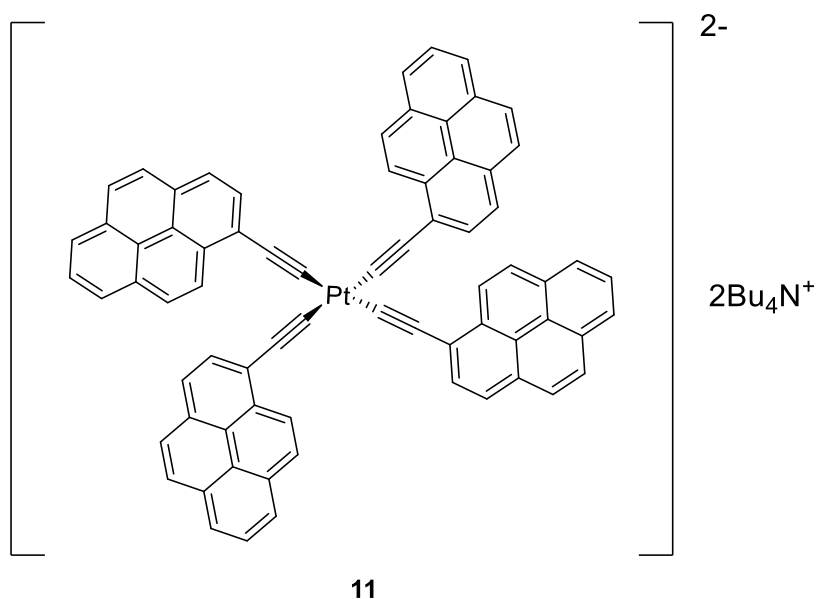


Figura 103: Experimento bidimensional ^1H - ^1H gDQFCOSY del compuesto **9**. Se muestra la zona de alifáticos.

Especie 11



En un Schlenk se añade 1-etinilpireno (156 mg, 0.70 mmol), que se disuelve en 12.55 ml de THF seco bajo atmósfera inerte.

La mezcla se enfría a -78°C y se añade $n\text{BuLi}$ 2.5M (294 μl , 0.73 mmol). Instantáneamente la disolución cobra un color verde muy oscuro; entonces se deja que la disolución alcance temperatura ambiente y se deja agitando durante 20 minutos.

Por otro lado, se prepara una disolución del complejo diclorobis(tetrahidrothiofeno)platino(II) (50 mg, 0.11 mmol), bajo atmósfera de N_2 en la mínima cantidad de THF seco. Dicha disolución se añade a la mezcla anterior manteniendo la atmósfera de N_2 . Se deja agitar durante 2 horas.

Se prepara una disolución de bromuro de tetrabutilamonio (73 mg, 0.23 mmol) en 0.5 ml de isopropanol; se concentra la disolución del Schlenk en línea, se añade la disolución de isopropanol y se deja agitando durante 30 minutos. La disolución tiene un color marrón anaranjado.

El crudo se lleva a sequedad, y se extrae con $\text{DCM}/\text{H}_2\text{O}$ tres veces. La fase orgánica se lleva a sequedad, obteniéndose un sólido amarillo que se purifica mediante lavados de hexano. Se obtiene como producto un sólido naranja (51 mg, 71% rendimiento).

^1H RMN (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9.64 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, H^{10}), 8.34 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H, H^2), 8.12 (d, $J = 7.9$ Hz, 4H, H^3), 8.09 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H, H^8), 8.06 (d, $J = 7.4$ Hz, 4H, H^6), 8.04 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H, H^5), 8.01 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, H^9), 7.97 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H, H^4), 7.93 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H, H^7), 3.40 (s ancho, H^{19} , 16H), 1.43 (s ancho, H^{20} , 16H), 1.26 (s ancho, H^{21} , 16H), 0.50 (t, $J = 6.8$ Hz, H^{22} , 16H).

^{13}C (in) δ (ppm): 132.4 (in, C^{11}), 132.1 (C^{14}), 129.9 (C^2), 129.2 (C^{10}), 127.8 (C^{16}), 127.7 (C^5), 127.6 (C^{12}), 126.3 (C^9), 125.5 (C^7), 125.3 (C^4), 125.2 (C^1), 125.1 (C^{15}), 124.6 (C^3), 123.8 (C^6), 123.6 (C^{13}), 123.55 (C^8), 104.0 (C^{17}), 59.3 (C^{19}), 24.3 (C^{20}), 19.6 (C^{21}), 13.9 (C^{22}).

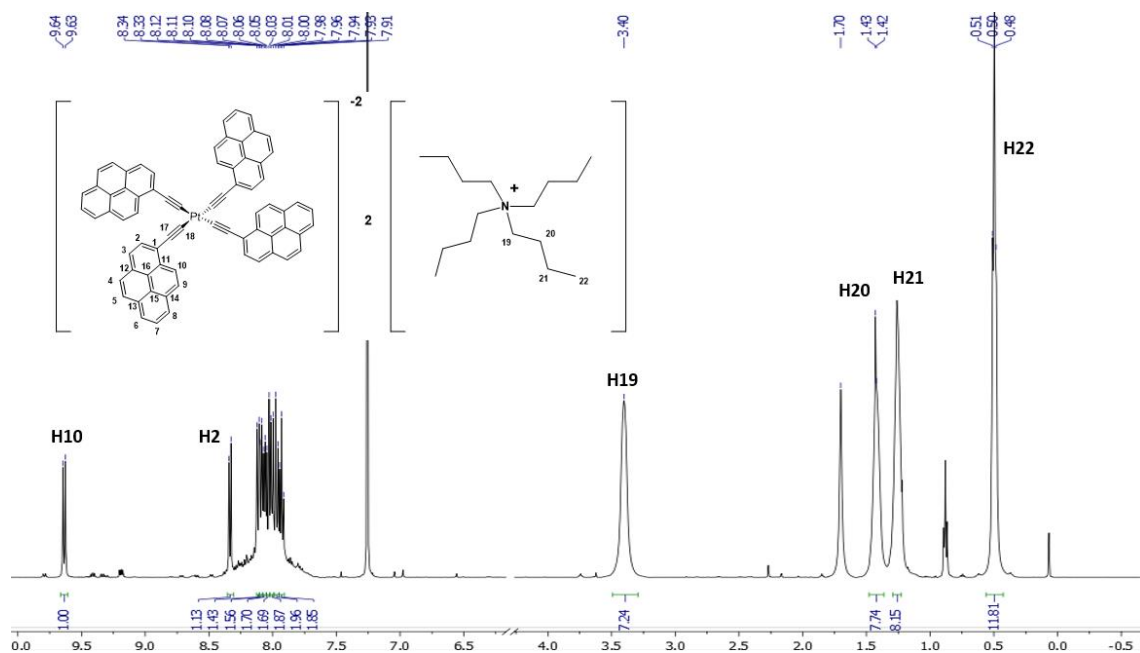


Figura 104: Espectro completo de RMN de ^1H del compuesto **11** (500 MHz, CDCl_3).

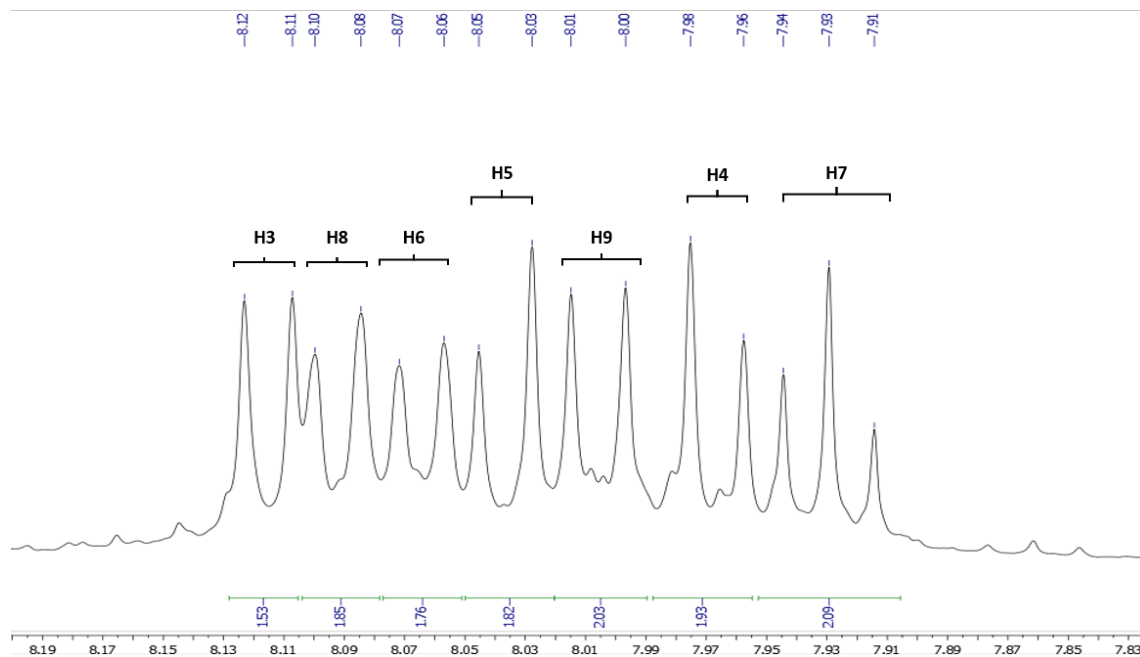


Figura 105: Ancho espectral reducido de RMN de ^1H a la zona de aromáticos del compuesto **11** (500 MHz, CDCl_3).

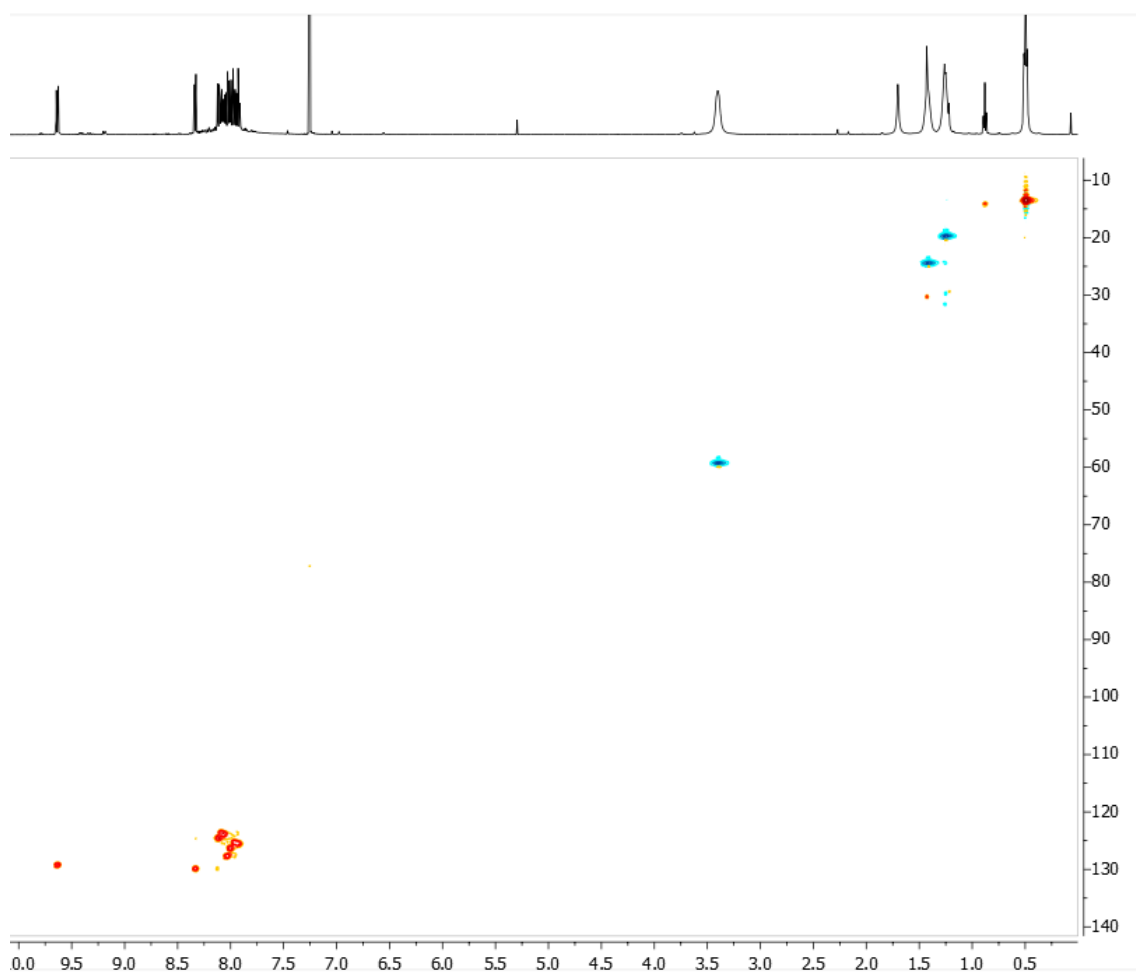


Figura 106: Experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gc2HSQC del compuesto **11**.

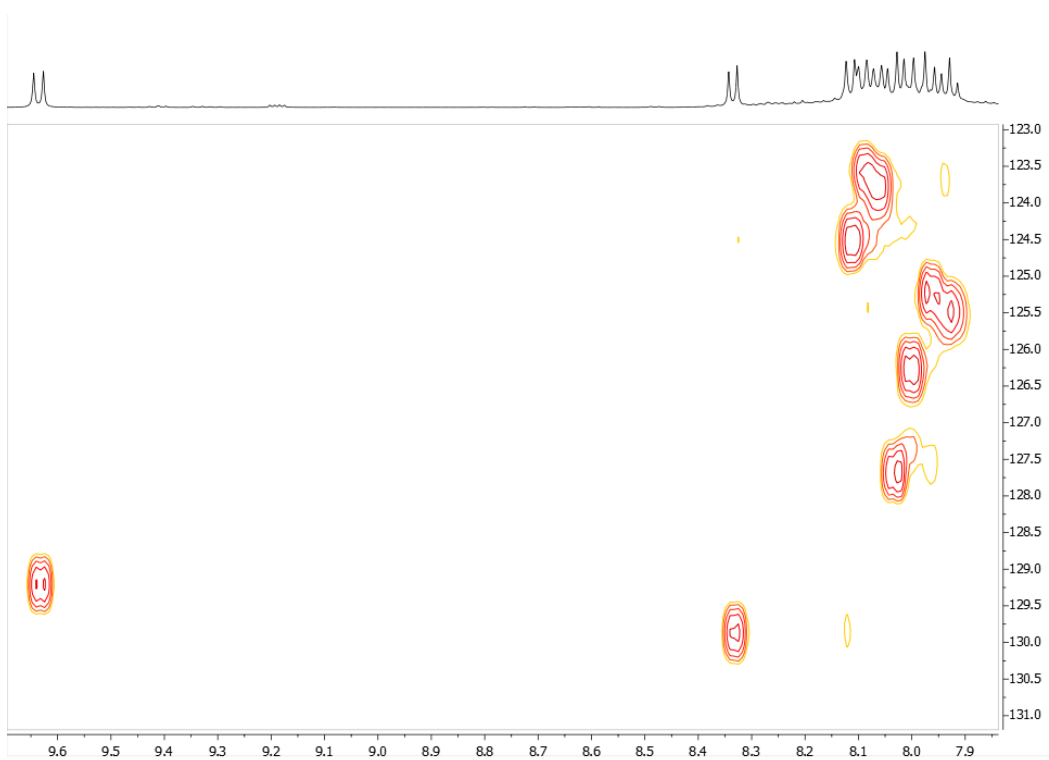


Figura 107: Experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gc2HSQC del compuesto **11**. Zona de aromáticos.

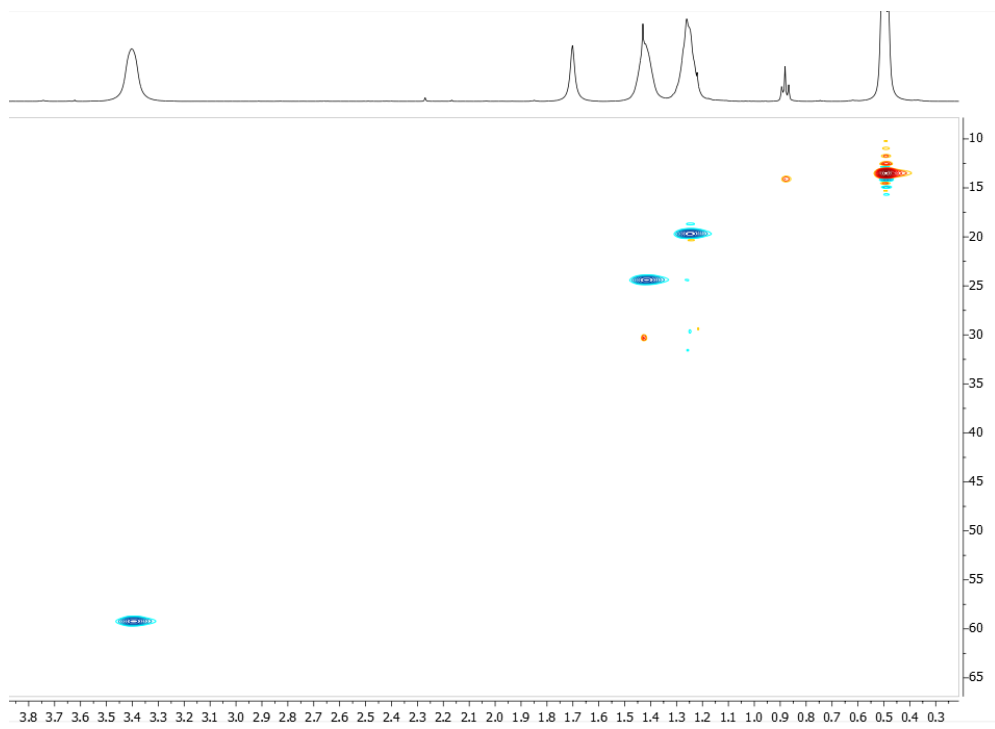


Figura 108: Experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gc2HSQC del compuesto **11**. Zona de alifáticos.

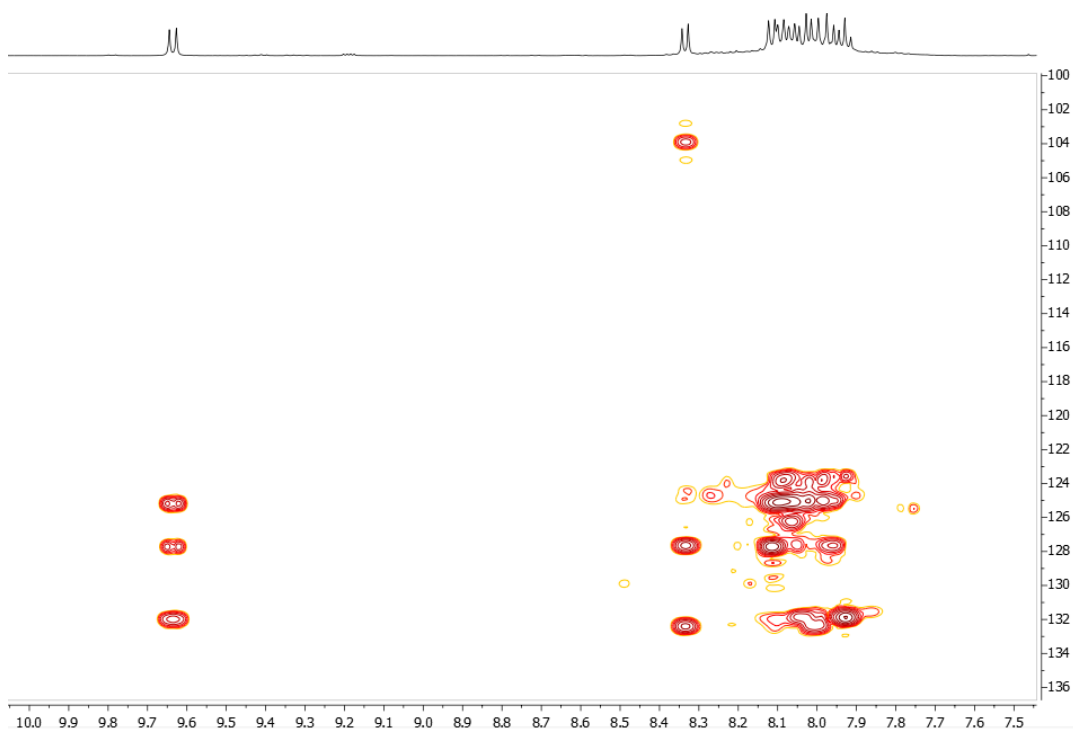


Figura 109: Experimento bidimensional ^1H - ^{13}C gc2HMBC del compuesto **11**. Zona de aromáticos.

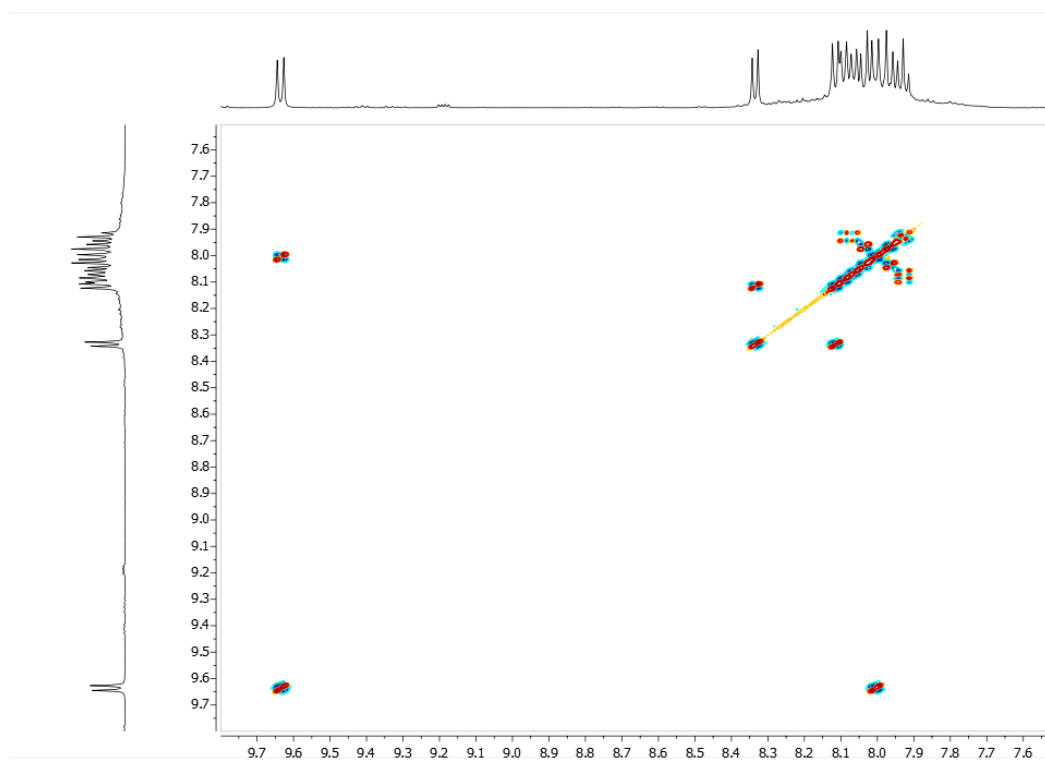


Figura 110: Experimento bidimensional ^1H - ^1H gDQFCOSY del compuesto **11**. Se muestra la zona de aromáticos.

Anexo I: Datos cristalográficos

Datos cristalográficos de la especie 3.

Empirical formula	C ₃₆ H ₂₄ AuP
Formula weight	684.49
Temperature/K	298
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a/Å	20.7264(5)
b/Å	11.9922(2)
c/Å	23.9939(5)
α /°	90
β /°	111.908(3)
γ /°	90
Volume/Å ³	5533.1(2)
Z	8
ρ_{calc} /cm ³	1.643
μ /mm ⁻¹	5.399
F(000)	2672.0
Crystal size/mm ³	0.435 × 0.38 × 0.292
Radiation	MoK α (λ = 0.71073)
2 Θ range for data collection/°	6.828 to 59.096
Index ranges	-28 ≤ h ≤ 28, -14 ≤ k ≤ 16, -30 ≤ l ≤ 28
Reflections collected	24050
Independent reflections	6826 [R _{int} = 0.0319, R _{sigma} = 0.0315]
Data/restraints/parameters	6826/0/343
Goodness-of-fit on F ²	0.857
Final R indexes [I ≥ 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0335, wR ₂ = 0.1071
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0502, wR ₂ = 0.1249
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.69/-0.63

Datos cristalográficos de la especie 4.

Empirical formula	C ₃₈ H ₂₄ AuP
Formula weight	708.554
Temperature/K	298
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	10.3807(4)
b/Å	11.0932(5)
c/Å	14.3702(8)
α/°	111.169(5)
β/°	99.642(4)
γ/°	105.314(4)
Volume/Å ³	1423.34(14)
Z	2
ρ _{calc} /cm ³	1.653
μ/mm ⁻¹	5.250
F(000)	689.6
Crystal size/mm ³	0.274 × 0.159 × 0.152
Radiation	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.26 to 50.7
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -13 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	9368
Independent reflections	5224 [R _{int} = 0.0241, R _{sigma} = 0.0478]
Data/restraints/parameters	5224/0/361
Goodness-of-fit on F ²	1.054
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0328, wR ₂ = 0.0500
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0482, wR ₂ = 0.0561
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.90/-0.78

Referencias

- ¹ Lehn, J.-M. *Science* **1993**, *260*, 1762.
- ² Graff, E., Lehn, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 6403-6405.
- ³ Pedersen, Charles J. *The Discovery of Crown Ethers, Science*. **1998**, *241*(4865), 536-540.
- ⁴ Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495-2496.
- ⁵ (a) Gamez, P.; Reedijk, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *1*, 29. (b) Pérez, E. M.; Martín, Chem. Soc. Rev. **2015**, *44*, 6425–6433.
- ⁶ Lehn, J.-M. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99*, 4763.
- ⁷ Baxter, P. N. W.; Lehn, J.-M.; Kneisel, B. O.; Baum, G.; Fenske, D. *Chem. – A Eur. J.* **1999**, *5*, 113.
- ⁸ (a) *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 1959-1963. (b) M. Prato, Fullerene Materials, in *Fullerenes and Related Structures*, **1999**, ed. A. Hirsch, Springer, Heidelberg.
- ⁹ Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. R., & Smalley, R. E. **1985**, *Nature*, *318*, 162.
- ¹⁰ Barth, W. E.; Lawton, R. G. *Journal of the American Chemical Society*. **1996**, *88*, 380-381.
- ¹¹ L. T. Scott, M. M. Hashemi and M. S. Bratcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 1920–1921.
- ¹² P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 1305-1323.
- ¹³ M. Álvarez. C, García-Escudero. L.A, García-Rodríguez. R, M. Martín-Álvarez. J, Miguel. D and M. Rayón, V. *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 15693.
- ¹⁴ Barbero. H, Ferrero. S, Álvarez-Miguel, L. et al. *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 12964-12967.
- ¹⁵ Ferrero. S, Barbero. H, Miguel. D, García-Rodríguez. R, M. Álvarez. C., *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 36164.
- ¹⁶ Ferrero. S, Barbero. H, Miguel. D, García-Rodríguez. R, M. Álvarez. C., *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 6183–6190.
- ¹⁷ Ferrero. S, Barbero. H, Miguel. D, García-Rodríguez. R, M. Álvarez. C., *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 4918–4926.

- ¹⁸ M. Álvarez, C. Barbero, H. Ferrero, S. Miguel, D., *Journal of Organic Chemistry*, **2016**, *81*, 6081-6086.
- ¹⁹ Vivian Wing-Wah, Yam.; Chi-Kuen, Hui.; Shu-Yan, Yu.; Nianyong, Zhu. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 812-821.
- ²⁰ S. Wang, L. Yu, P. Li, L. Meng, L. Wang, *Synthesis*, **2011**, 1541-1546
- ²¹ L. Su, J. Dong, L. Liu, M. Sun, R. Qiu, Y. Zhou, S.-F. Yin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 12348-12351.
- ²² K. Balaraman, V. Kesavan, *Synthesis*, **2010**, 3461-3466.
- ²³ A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3320-3321.
- ²⁴ T. Giebner, F. Hampel, J.-P. Gisselbrecht, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *68*, 408-432.
- ²⁵ S. Radhika, N.A. Harry, M. Neetha, G. Anilkumar; *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, *17*, 9081
- ²⁶ Belluco, U.; Bertani, R.; Michelin, P. A.; Mozzon, M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 37.
- ²⁷ Morgan Auffray. *Cyclophanes, a bridge between photophysics and supramolecular chemistry. Material chemistry*. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, **2017**, *71*.
- ²⁸ M.I. Bruce, B.K. Nicholson and O.B. Shawkataly. *Inorg. Synth.*, **1986**, *26*, 324.
- ²⁹ A. Guy Orpen, Lee Brammer, Frank H. Allen, Olga Kennard, David G. Watson, Robin Taylor. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, *S1-S83*.
- ³⁰ Usón, R.; Forniés J.; Martínez, F; Tomás, M. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 888-894.
- ³¹ Norén, B., Oskarsson, A., & Svensson, C. *Acta chemica scandinavica*, **1997**, *51*, 289-294.
- ³² A. D. Westland, *J. Chem. Soc. (A)* **1965**, 3060.
- ³³ N. J. Long, A. J. P. White, D. J. Williams and M. Younus, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *649*, 94.
- ³⁴ Saha, R., Qaium, M. A., Debnath, D., Younus, M., Chawdhury, N., Sultana, N., Kociok-Köhn, G., Ooi, L. L., Raithby, P. R., & Kijima, M. *Dalton Transactions*, **2005**, *16*, 2760-2765.
- ³⁵ Uson, R., Laguna, A., Laguna, M., Briggs, D.A., Murray, H.H. and Fackler, J.P., Jr. (1989). *(Tetrahydrothiophene)Gold(I) or Gold(III) Complexes*. In *Inorganic Syntheses*, H.D. Kaesz (Ed.)