

Mastergradsoppgave i kjemi

**Anders Lia Sundsdal**

**Syntese og  
karakterisering av  
organogull(III)-  
komplekser fra  
organolitiumreagenser**

**Omfang: 60 studiepoeng**

**KJEMISK INSTITUTT**

Det matematisk-naturvitenskapelige  
akultet

**UNIVERSITETET I OSLO 06/2014**





## Forord

Arbeidet på denne masteroppgaven ble utført ved kjemisk institutt, Universitetet i Oslo. Veileder var professor Mats Tilset.

Tusen takk Mats, for at jeg fikk mulighet til å være med på ditt team! Og takk til resten av gruppa som har bidrat med både faglig og sosial input de siste to årene. Takk til David Wragg og Sigurd Øien for opptak og behandling av røntgenstruktur, til Kristian Weibye og Sharmala Aravinthan for TGA, til Ainara Nova for DFT-beregninger, og til Osamu Sekiguchi for MS og HR-MS av forbindelsene mine.

Takk til Frode Rise og Dirk Petersen som står på for at studenter skal få ta opp egne NMR-spektre fra en imponerende og velholdt instrumentpark – Det er ikke mange masterstudenter omkring i verden som får mulighet til dette.

Marte – du fortjener en ekstra hederlig omtale. Du er alltid blid og fornøyd, og er mer enn villig til å hjelpe til med å forklare forsøk og instrumentering. Takk for opplæring du gav meg på gruppas instrumenter. Det er veldig flott å kunne jobbe sammen med initiativtakere!

Takk til familie og venner som har gjort sitt for å motivere meg gjennom to år med oppturer og nedturer på lab. Når jeg har vært nede har dere løftet meg opp, og det setter jeg utrolig stor pris på.

Til slutt ønsker jeg å sende en stor takk til kjemiforeningen Proton som var med å hjelpe meg med å bli kjent med nye venner da jeg flyttet til Oslo i 2009. Uten det sosiale dere gav meg hadde jeg aldri kommet så langt i studiet.

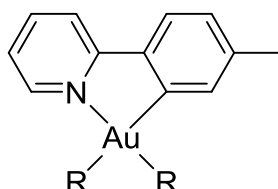
Blindern, juni 2014

Anders Lia Sundsdal



## Sammendrag

Gull(III)-kjemi er et relativt nytt og uberørt felt innenfor metallorganisk kjemi. Tilset-gruppen har tidligere publisert artikler om gull som bærer en bidentat tolylpyridin-ligand og varierende alkyl- og fenylsystemer (se figur).



### $\text{AuR}_2(\text{tpy})$ , oppgavens kjernetema

Arbeidet i denne oppgaven har fokusert seg på å innføre nye R-grupper. Nye komplekser er blitt undersøkt og karakterisert. Spesielt ett system,  $\text{R}=\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  har blitt utforsket mye, med både lav-temperaturstudier og krystallografiske metoder. I tillegg inneholder oppgaven forsøk på å lage en rekke nye forbindelser som kunne oppdages ved analyser, men som ikke kunne isoleres som et rent produkt.

## Liste over brukte forkortelser

Bu	butyl
COD	1,5-sykllooktadien
$\delta$	kjemisk skift
d	dublett
DCM	diklormetan
DMSO	dimetylsulfoksid
EI	electron impact (MS)
ESI	electron spray ionisation (MS)
Et	etyl
HMBC	heteronuclear multiple-bond correlation (NMR)
HMQC	heteronuclear multiple-quantum correlation
HRMS	high resolution mass spectrometry (MS)
HSQC	heteronuclear single-quantum correlation (NMR)
Hz	hertz
J	koblingskonstant (NMR)
L	ligand
M	metall
m	multipllett (NMR)
Me	metyl
MeCN	acetonitril
MS	massespektrometri
m/z	mass-to-charge (MS)
NHC	N-heterosyklisk karben
NMR	kjernemagnetisk resonans
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
ORTEP	Oak Ridge thermal ellipsoid plot
<i>p</i>	para
ppy	Fenylpyridin (phenylpyridine)
Ph	fenyl
s	singlett (NMR), sekund
T	temperatur
t	triplett (NMR)
Tf	(triflat, $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )
THF	tetrahydrofuran
tol	tolyl, (metylfenyl)
tpy	2- <i>p</i> -tolylpyridin
Å	ångstrøm

# Innholdsfortegnelse

Forord.....	ii
Sammendrag .....	iv
Liste over brukte forkortelser.....	v
Notasjon og tilordninger av NMR-signaler.....	viii
Prosjektbeskrivelse.....	1
<b>Kapittel 1: Introduksjon til metallorganisk kjemi og katalyse .....</b>	<b>3</b>
1.1 Generell introduksjon til metallorganisk kjemi og katalyse .....	3
1.2 Trans-influens og trans-effekt .....	6
1.3 Introduksjon til syklometallering, transmetallering og organolitiumkjemi .....	8
1.3.1 Syklometallering.....	8
1.3.2 Transmetallering.....	9
1.4 Gull og organogullkjemi.....	12
1.4.1 Introduksjon .....	12
1.4.2 Gull(III)alkener .....	12
1.4.3 Motivasjonen for denne oppgaven .....	14
<b>Kapittel 2: Syntese av syklometallerte organogullkomplekser.....</b>	<b>15</b>
2.1 Syntese av AuCl <sub>2</sub> (tpy) (Kompleks 1) .....	15
2.2 Karakterisering av kompleks 1 .....	15
2.2. Syntese og karakterisering av AuMe <sub>2</sub> (tpy) og AuPh <sub>2</sub> (tpy) (Kompleks 2 og 3) .....	18
2.3 Syntese og karakterisering av Au(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (tpy) (Kompleks 4).....	22
2.3.1 Syntese av 4.....	22
2.3.2 Karakterisering av 4 med NMR, MS og IR.....	23
2.3.3 Karakterisering av 4 ved krystallografi .....	26
2.3.4 Studier med lav-temperatur NMR for kompleks 4.....	31
2.3.5 DFT-beregninger for geometrien til 4 .....	34
2.4 Syntese og karakterisering av Au(C≡C-Ph) <sub>2</sub> (tpy)(Kompleks 5) .....	37
2.4.1 Syntese av kompleks 5 .....	37
2.5 Forsøk på syntese av av Au(p-tol) <sub>2</sub> (tpy)(Kompleks 6) .....	41
2.6 Sammenlikning av analyser for disubstituerte systemer .....	43
2.7 Syntese og karakterisering av et mulig kompleks AuCl(OCH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> )(tpy) (Kompleks 7) .....	44
<b>Kapittel 3: Protonering av tpy-komplekser og dimerisering til (AuR<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>-systemer .....</b>	<b>48</b>
3.1 Introduksjon .....	48
3.2 Syntese og karakterisering av (AuMe <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> (Kompleks 8) .....	48

3.3 Syntese og karakterisering av $(\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2)$ (Kompleks <b>9</b> ) .....	49
3.3.1 Syntese av $(\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2)$ .....	49
3.3.2 Karakterisering av dimer <b>9</b> med NMR og MS .....	49
3.3.2 Termogravimeterisk analyse av dimer <b>9</b> .....	51
<b>Kapittel 4: Syntese av gull(III)syklooktadienkomplekser</b> .....	54
4.1 Introduksjon .....	54
4.2 Syntese og karakterisering av $[\text{AuMe}_2(\text{COD})^+][\text{NTf}_2^-]$ (kompleks <b>10</b> ) .....	54
4.3 Syntese av $[\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{COD})^+][\text{NTf}_2^-]$ (Kompleks <b>11</b> ) .....	58
4.4 Forsøk på syntese av $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2(\text{COD})^+][\text{NTf}_2^-]$ .....	62
<b>Konklusjon</b> .....	68
<b>Eksperimentelt</b> .....	70
Generell eksperimentelt .....	70
Syntese av $\text{AuCl}_2(\text{tpy})$ (Kompleks <b>1</b> ) .....	71
Syntese av kompleks $\text{AuMe}_2(\text{tpy})$ (Kompleks <b>2</b> ) .....	72
Syntese av $\text{AuPh}_2(\text{tpy})$ (Kompleks <b>3</b> ) .....	73
Syntese av $\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{tpy})$ (Kompleks <b>4</b> ) .....	73
Syntese av $\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2(\text{tpy})$ (Kompleks <b>5</b> ) .....	74
Syntese av $\text{Au}(p\text{-tol})_2(\text{tpy})$ (Kompleks <b>6</b> ) .....	75
Syntese av $\text{AuCl}(\text{OCH}_2\text{SiMe}_3)$ (Kompleks <b>7</b> ) .....	76
Syntese av $(\text{AuMe}_2\text{Cl})_2$ (Kompleks <b>8</b> ) .....	77
Syntese av $(\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2$ (Kompleks <b>9</b> ) .....	77
Syntese av $[\text{AuMe}_2(\text{COD})^+][\text{NTf}_2^-]$ (Kompleks <b>10</b> ) .....	78
Syntese av $[\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{COD})^+][\text{NTf}_2^-]$ (Kompleks <b>11</b> ) .....	79
<b>Appendiks</b> .....	80
$\text{AuCl}_2(\text{tpy})$ ( <b>1</b> ) .....	80
$\text{AuMe}_2(\text{tpy})$ ( <b>2</b> ) .....	84
$\text{AuPh}_2(\text{tpy})$ ( <b>3</b> ) .....	88
$\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{tpy})$ ( <b>4</b> ) .....	95
$\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2(\text{tpy})$ ( <b>5</b> ) .....	103
$\text{Au}(p\text{-tol})_2(\text{tpy})$ ( <b>6</b> ) .....	109
$\text{AuCl}(\text{OCH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{tpy})$ ( <b>7</b> ) .....	112
$(\text{AuMe}_2\text{Cl})_2$ ( <b>8</b> ) .....	118
$(\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2$ ( <b>9</b> ) .....	120
$[\text{AuMe}_2(\text{COD})^+][\text{NTf}_2^-]$ ( <b>10</b> ) .....	122

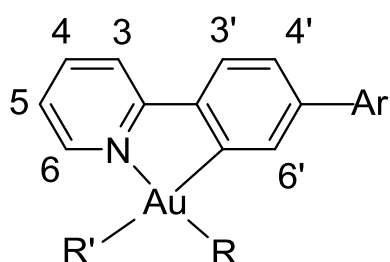


[Au(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (COD) <sup>+</sup> ][NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] (11).....	123
<b>Referanser</b> .....	125

## Notasjon og tilordninger av NMR-signaler

I denne oppgaven er det valgt å konsekvent bruke punktum som desimalskilletegn for å øke lesbarheten. Dette er gjort for NMR-data og tabeller for bindingslengder og –vinkler, for eksempel ved å skrive δ 5.32 ppm og ikke δ 5,32 ppm.

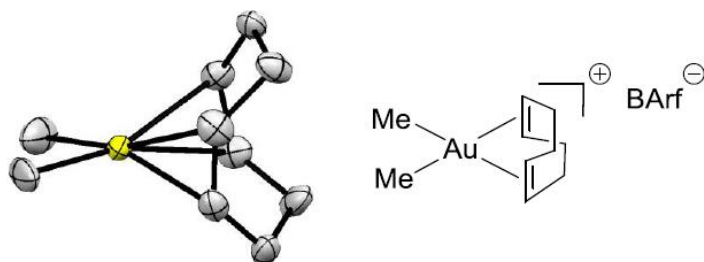
NMR-signaler er tilordnet utfra en notasjon som er etablert i forskningsgruppen<sup>1</sup>.



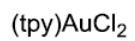
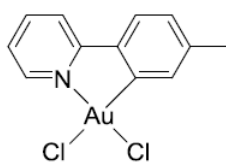
Generelt skjema for tilordning av NMR-signaler i denne oppgaven

## Prosjektbeskrivelse

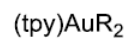
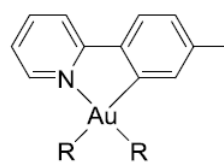
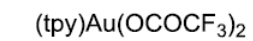
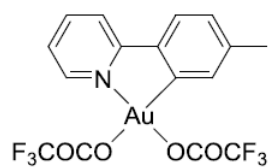
Bruken av gullforbindelser som katalysatorer har undergått en rivende utvikling i de siste årene. Tilset-gruppen har de senere år studert metallorganiske gullkomplekser. Gruppen har utviklet nye syntesemetoder, og reaktiviteten til mange forbindelser, blant annet med henblikk på katalyse, er et hovedsatsingsområde for Tilset-gruppen. Gruppen har særskilt fokus på gull(III) forbindelser, som har blitt mindre grundig studert enn gull(I) i forbindelse med katalyse. Flere av gruppens igangværende M.Sc.-oppgaver og Ph.D.-avhandlinger dreier seg om gullkjemi. Gull katalyserer blant annet reaksjoner der umettede organiske molekyler, som for eksempel alkener og alkyner, knyttes sammen ved katalyserte koblingsreaksjoner. Gruppen rapporterte nylig forbindelsen  $[(cod)AuMe_2^+][BARf^-]$ , som er det første og hittil eneste strukturoppklarte komplekset til gull(III) som er bundet til et alken. Forløperen til dette komplekset er  $(tpy)AuMe_2$ .



Formålet med denne M.Sc.-oppgaven er å syntetisere, karakterisere og studere de kjemiske egenskaper og reaktivitet til nye gull(III)-komplekser. Det tas utgangspunkt vår nylig publiserte fremstilling av forbindelsene  $(tpy)AuCl_2$  og  $(tpy)Au(OCOCF_3)_2$ . Disse er tilgjengelig i høye utbytter fra reaksjonene mellom  $tpyH$  og tilgjengelige gull(III)-salter i mikrobølgeovn. I denne oppgaven søker vi å fremstille nye analoger av typen  $(tpy)AuR_2$ , der  $R = Me, CH_2tBu, CH_2TMS, 4-MeC_6H_4, 2,4,6-Me_3C_6H_2$ , etc. Dette søkes gjort ved å reagere  $tpyAuCl_2$  og  $tpyAu(OCOCF_3)_2$  med organoliumforbindelser  $RLi$  ved lave temperaturer. De steriske og elektroniske egenskapene som disse nye gruppene har forventes å påvirke gullkompleksets egenskaper i både støkiometriske og katalytiske reaksjoner. Slike reaksjoner, særlig protoneringsreaksjoner, vil studeres i neste omgang dersom tiden tillater det.



kjent fra før



Tidligere fremstilt:

R = Me, Et, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH=CH<sub>2</sub>

Målmolekyler i oppgaven:

R = CH<sub>2</sub>tBu, CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, etc.

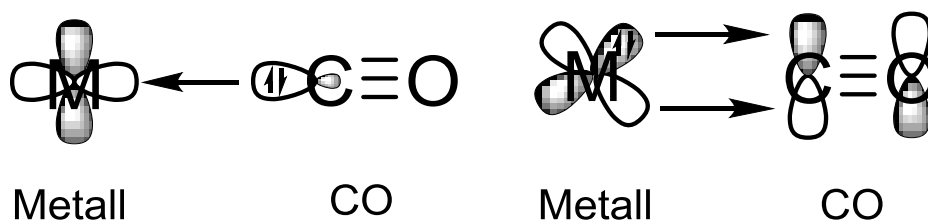
# Kapittel 1: Introduksjon til metallorganisk kjemi og katalyse

## 1.1 Generell introduksjon til metallorganisk kjemi og katalyse

Metallorganisk kjemi er studiet av kjemiske komplekser som bærer minst én karbon-metallbinding. Særlig er det snakk om bindinger mellom karbon og et overgangsmetall. Et overgangsmetall defineres av IUPAC som

"An element whose atom has an incomplete d sub-shell, or which can give rise to cations with an incomplete d sub-shell." <sup>2</sup>

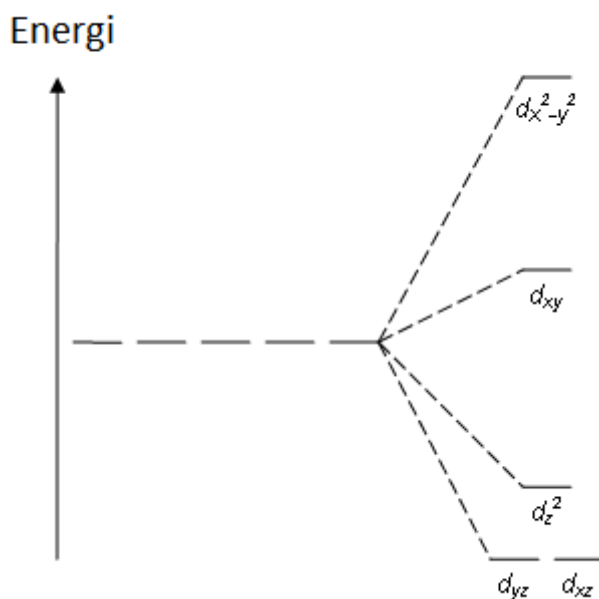
En viktig forskjell ved å ha valenselektroner i d-orbitalene er at de kan bidra til å stabilisere kjemiske bindinger gjennom  $\pi$ -interaksjoner. Dette er fenomenet er på engelsk kjent som backbonding. Et typisk eksempel er metallkarbonyl-komplekser  $M(\text{CO})_n$ , vist i figur 2. CO donerer sitt tilgjengelige elektronpar til en ledig d-orbital på metallet. Metallet donerer i respons elektroner fra en full d-orbital til karbonylets  $\pi^*$ -orbital. Denne  $\pi^*$ -orbitalen er antibindende med tanke på karbon-oksygenbindingen og bindende med tanke på metall-karbonbindingen. Sterkere tilbakedonering fra metallet fører til en svakere karbon-oksygenbinding. IR-studier på CO-strekket vil gi informasjon om hvordan andre grupper enten donerer eller aksepterer elektrontetthet fra metallet.



Figur 1 Binding og tilbakebinding mellom et metall og CO.

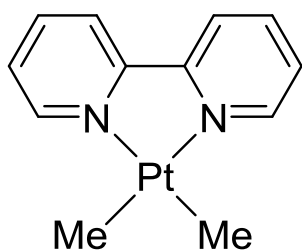
Metallorganiske komplekser består av et eller flere metallsenter (M) som er omgitt av ligander (L). I motsetning til hva man gjør i tradisjonell organisk kjemi snakker man innen metallorganisk kjemi om 18-elektroners-stabilitet, hvor 18 er maksimalt antall valenselektroner et overgangsmetall kan holde på, fordelt på 5 d-orbitaler, 3 p-orbitaler og 1 s-orbital. Det er imidlertid vanlig å finne komplekser med bare 16 valenselektroner, og dette gjelder særlig for  $d^8$ -metaller (8 valenselektroner) med  $\text{ML}_4$  plankvadratisk geometri. Disse metallene befinner seg som regel på høyre side av overgangsmetallene i periodesystemet og er derfor elektronrike.

Geometrien til  $d^8$   $ML_4$  plankvadratiske komplekser kan forklares med krystallfeltteori. De 8 valenselektronene kan fylle opp 5 d-orbitaler, men den femte ligger mye høyere i energi enn de andre, og dermed blir de fire andre orbitalene med lavest energi fylt opp (fig. 2). På grunn av geometrien til orbitalene som er fylt opp vil ligander orientere seg rundt ett plan, omtrent  $90^\circ$  fra hverandre, ettersom elektrontettheten fra d-orbitalene er lavest her.



Figur 2 Skjema for krystallfeltsplitting for plankvadratiske komplekser; tre orbitaler lavt i energi, en i middels høy, en i høy energi.

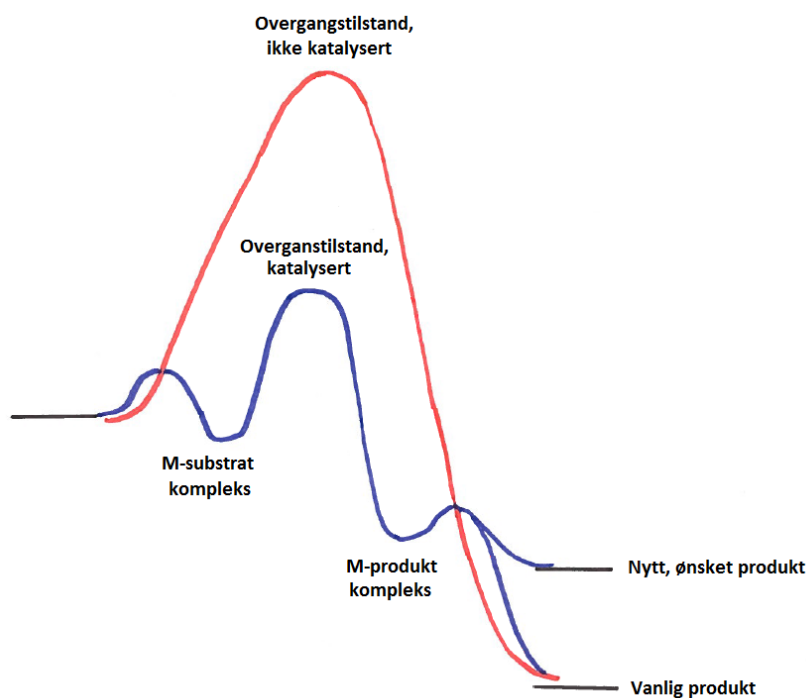
Et eksempel på et kompleks med 16-elektroners  $ML_4$  plankvadratisk geometri er vist under i figur 3. Her har metallisk platina har 10 valenselektroner, N bidrar med hvert sitt elektronpar gjennom dative bindinger, og de to andre ligandene bidrar med ett elektron hver gjennom en kovalent binding. Dette gir totalt 16 elektroner. Oksidasjonstallet bestemmes ved at de kovalente bindingene betraktes som ioniske, slik at de mest elektronegative grunnstoffene sitter igjen med hele elektronparet. Metylgruppene vil da bli  $Me^-$ -grupper mens platina vil bli  $Pt^{2+}$ , mens N-gruppene tar tilbake elektronparene de først donerte, og dermed er oksidasjonstallet på metallet +2. Fordi to av elektronene til platina er bundet til ligander er det 8 valenselektroner igjen; komplekset er da i  $d^8$ -konfigurasjon



Figur 3 PtMe<sub>2</sub>(bpy); 11 elektroner fra Pt, to elektroner fra hvert N og ett elektron fra hver C; totalt 16 elektroner.

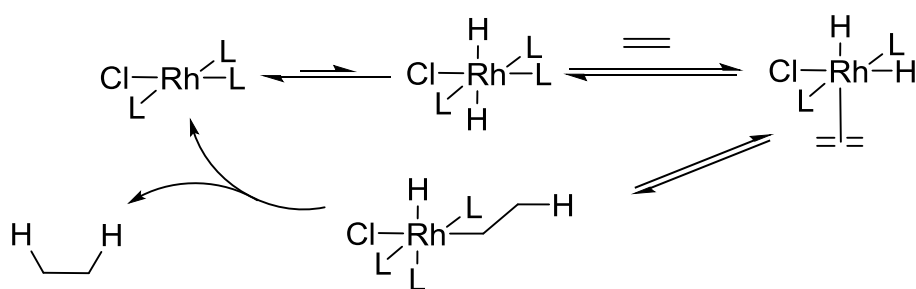
Au(III), som er hovedfokuset i denne oppgaven, er isoelektronisk med Pt(II); de danner begge to plankvadratiske d<sup>8</sup> ML<sub>4</sub>-komplekser. Gull har gjennom det meste av kjemifagets levealder vært ansett som et inert metall uten anvendelser utover det estetiske. De siste 15 årene har imidlertid antall publikasjoner for organogullkomplekser gått kraftig opp; mye fordi det er oppdaget at slike komplekser har interessante *katalytiske* egenskaper på noen områder.

IUPAC definerer en katalysator som "En substans som øker reaksjonsraten til en reaksjon uten å endre generell standard Gibbs energi i reaksjonen; prosessen kalles katalyse. Katalysatoren er både en reaktant og et produkt av reaksjonen" <sup>3</sup>(fritt oversatt fra engelsk). Figur 4 viser skjematisk hvordan en ukatalysert reaksjon kan skje (øverste linje), samt en reaksjon med en katalysator til stede (nederste linje). Figuren viser at en ukatalysert reaksjon må overstige en høyere energibarriere for å kunne danne ønskede produkter. Ved å bruke en passende katalysator senkes denne energibarrieren ved at reaksjonen skjer ved andre betingelser og intermediater, og avhengig av katalysatorens struktur dette kan være med på å favorisere ett eller flere stereospesifikke produkter, for eksempel cis-selektiv syklopropanering.<sup>4</sup>



Figur 4 Skjematisk skisse av en reaksjon med og uten metallkatalyse.

Videre er det også vanlig i metallorganisk kjemi å diskutere katalytiske sykler som viser substrater som går inn, produkter som går ut og hvordan katalysatoren forholder seg til disse. Den etablerte katalytiske syklen for hydrogeneringsreaksjonen til Wilkinsons katalysator,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  er et godt eksempel på en enkel sykel (figur 5) <sup>5</sup>.

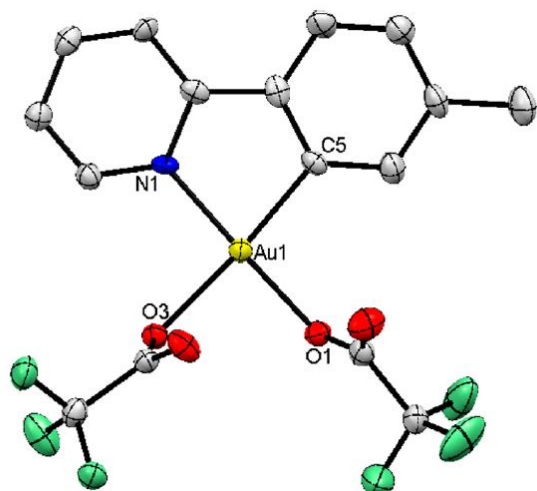


Figur 5 Katalytisk sykel for Wilkinsons-hydrogeneringskatalysator,  $\text{L} = \text{PPh}_3$  <sup>5</sup>.

## 1.2 Trans-influens og trans-effekt

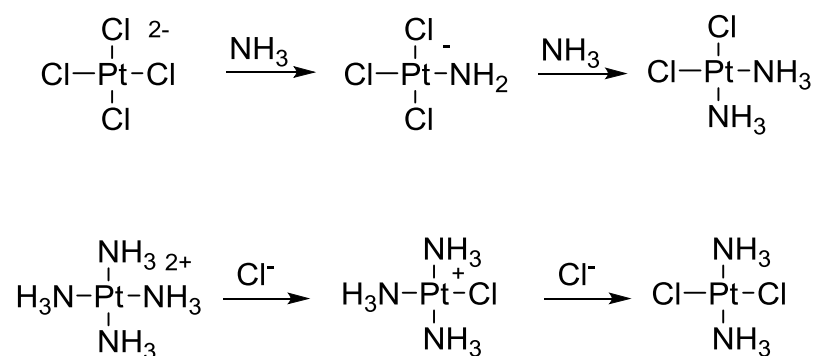
I plankvadratiske og oktahederiske metallkomplekser vil noen ligander labilisere andre ligander som står trans til seg selv, i tillegg til å øke energien til kompleksets grunntilstand. Denne termodynamiske effekten kalles trans-influens, og ble oppdaget av Chernayev på 1920-tallet <sup>6</sup>. Sterke sigma-bindinger fra ligander svekker bindingen til en annen ligand trans til seg selv. Et eksempel er  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})$  ( $\text{tpy} = \text{tolylpyridin}$ ) vist nedenfor <sup>1</sup>. Her er Au-O3-

bindingen 2.111Å, mens Au-O1-bindingen er 1.993Å. To identiske grupper blir dermed ikke identiske fordi C- fra tolylgruppa gir en større trans-influens enn N på pyridinringen.



Figur 6  $\text{Au}(\text{O}(\text{C}(\text{O})\text{C}_2)_2(\text{tpy}))^1$ .

Fordi noen ligander svekker andre ligander i posisjon trans til seg selv kan de dirigere en substitusjon. Dette kalles trans-effekt og er et kinetisk fenomen ettersom effekten er avhengig av grunntilstanden til komplekset, men også til overgangstilstanden for substitusjonen. Et eksempel av trans-effekt er vist i figur 7. Cl-liganden utøver en større trans effekt enn  $\text{NH}_3$ -ligandene. I øverste reaksjon vil derfor den andre  $\text{NH}_3$ -gruppen dirigeres trans til Cl, mens den andre Cl-gruppen i den nederste reaksjonen vil dirigeres trans til Cl som allerede er der. Resultatet blir to ulike isomerer



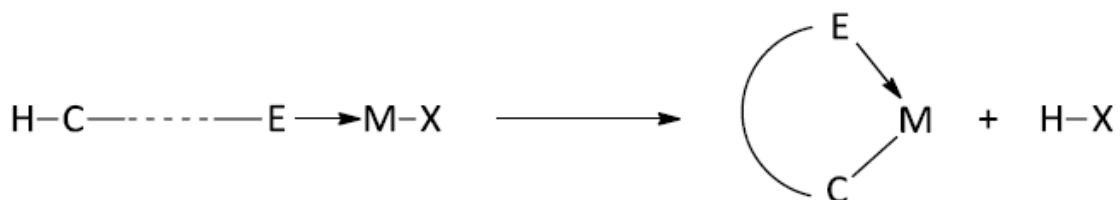
Figur 7 Utnyttelse av trans-effekt for å lage to isomerer av  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ .



## 1.3 Introduksjon til syklometallering, transmetallering og organolitiumkjemi

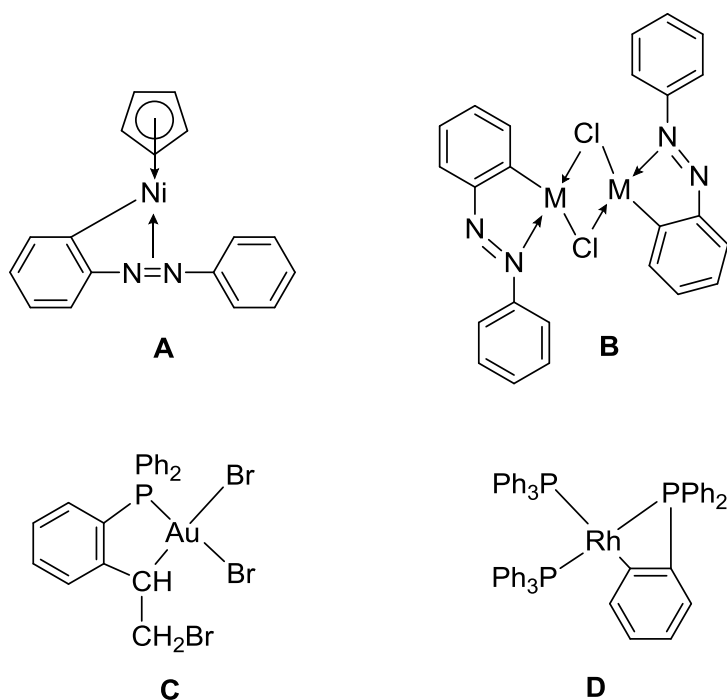
### 1.3.1 Syklometallering

Syklometallering vil si å danne en bidentat ligand fra ett organisk fragment på et metallsenter, hvor ett av atomene fra liganden er et karbon og det andre atomet er en donorgruppe. Donorgruppen bindes gjennom en dativ binding og kan for eksempel være nitrogen eller svovel. Metallet er avhengig av å ha en god utgående, og gir gjerne eliminasjonsprodukter som HCl, CH<sub>4</sub>, og CO, eventuelt en inkorporering av en dobbeltbinding.



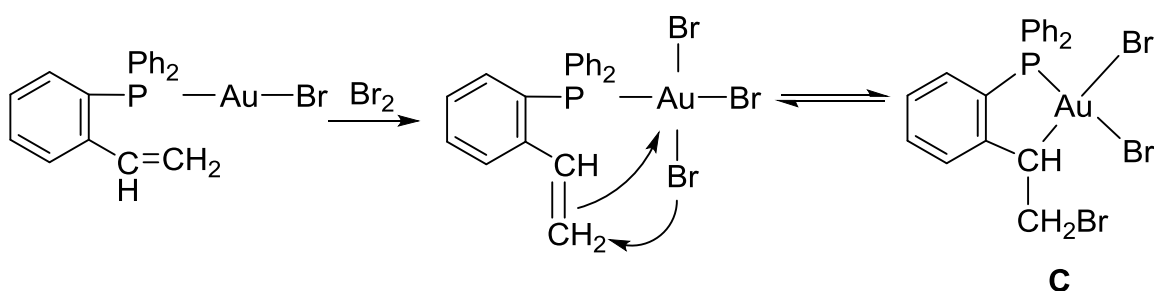
Figur 8 Syklometallering, E= elektrondonoratom, M = overgangsmetall, X= forlatende gruppe.

Begrepet syklometallering ble først innført som syklopalladierung (cyclopalladiation) av Trofimenko et al.<sup>7</sup> i 1973. Selve teknikken med syklometallering ble imidlertid utført allerede på 60-tallet, av flere uavhengige forskningsgrupper<sup>8-11</sup>.



Figur 9 Noen tidlige syklometallerte komplekser, A<sup>8</sup>, B<sup>9</sup>, C<sup>10</sup>, D<sup>11</sup>.

For kompleks C i figur 9 er reaksjonen utført ved oksidativ addisjon av Br<sub>2</sub> til *o*-CH<sub>2</sub>=CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>-Au-Br for å gi *o*-CH<sub>2</sub>=CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>-Au-Br<sub>3</sub>, som er i likevekt med C (fig 10) gjennom en addisjon til vinylgruppen. Mekanismen ble postulert utifra at tribromidintermediatet ble observert underveis.



Figur 10 Reaksjonsmekanisme for Au(III)-kompleks C i ovenstående figur<sup>10</sup>.

### 1.3.2 Transmetallering

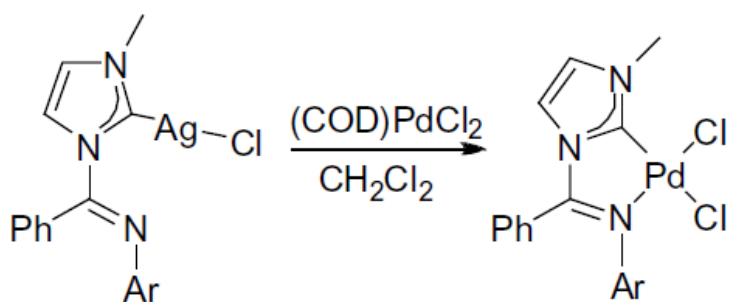
Andre måter å syntetisere syklometallerte komplekser er via *transmetallering*. Med transmetallering menes at et metallhalid fra innskuddsmetallene og et metallorganisk kompleks fra hovedgruppemetallene vil utveksle ligander. Det kan skrives som



hvor I markerer innskuddsmetall, H hovedgruppemetall, R det organiske fragmentet og X et halogen. Vanlige hovedgruppemetaller som brukes til formålet er for eksempel Li, Mg, Zn, Sn og B.

Blant de første til å undersøke metallorganiske komplekser var George Bowdler Buckton på 1850-tallet, og han observerte blant annet hvordan etylsink,  $\text{Et}_2\text{Zn}$ , kunne transmetallere over på kvikksølv(I)klorid for å lage  $\text{Et}_2\text{Hg}$ . Han publiserte også samtidig at transmetallering mot  $\text{PbCl}_2$  kunne gi  $\text{PbEt}_2$ .<sup>12</sup> Det første organogullkomplekset som er rapportert ble syntetisert via en transmetallering av Pope og Gibson tidlig på 1900-tallet<sup>13</sup>.  $\text{MgEtBr}$  ble reagert med  $\text{AuBr}_3$  for å lage  $\text{AuEt}_2\text{Br}$  i relativt lave utbytter.

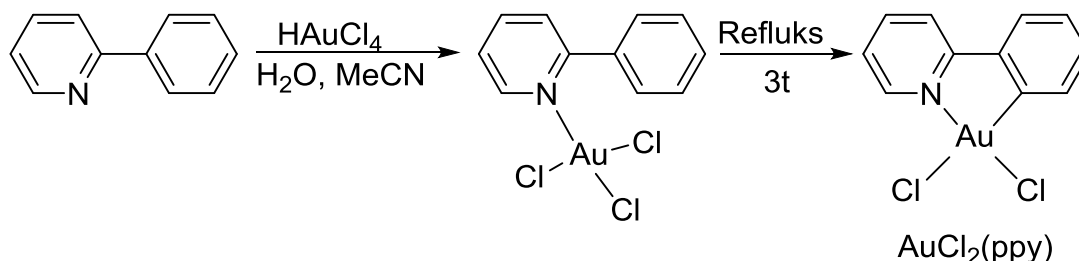
Transmetalleringsreaksjoner drives av at det metallorganiske komplekset søker en så lite polar M-R-binding som mulig, samtidig som at hovedgruppemetallet stabiliseres av å danne et salt med et halogen. Et eksempel er metyllitium. Li har da en elektronegativitetsverdi på 0.98 på Pauling-skalaen mot karbons 2.55. Med en differanse i verdi på 1.57 blir bindingen regnet som polar. Polare molekyler er som oftest relativt reaktive, noe som også gjenspeiles i organolitium-reagenser. Fordi Au har en verdi på 2.54 på Pauling-skalaen vil en transmetallering av organiske grupper over på Au derfor være fordelaktig; polariteten for metallbindingen går mot null for det organiske fragmentet, mens  $\text{LiCl}$  dannes som et termodynamisk favorabelt sideprodukt. Dette øker den totale stabiliteten for systemet.



Figur 11 Transmetallering gjort i Tilset-gruppen tidligere<sup>14</sup>.

Et praktisk eksempel som er gjort i Tilset-gruppen er å transmetallere fra sølvkarbenkomplekser er til ønskede metallkarbenkomplekser, for eksempel med  $(\text{COD})\text{PdCl}_2$ <sup>14</sup>. Et annet passende substrat her kunne vært  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ .<sup>4</sup>

Constable et al. oppdaget på slutten av 80-tallet at 2-fenylpyridin reagerte med både  $\text{HAuCl}_4$  og  $\text{NaAuCl}_4$  i romtemperatur ved at gull bandt seg til pyridin-nitrogenet. Videre oppdaget gruppen at oppvarming av komplekset fra  $\text{HAuCl}_4$  gav et plankvadratisk gullkompleks,  $\text{AuCl}_2(\text{ppy})$ . (fig. 12)<sup>15</sup>



Figur 12 Synteseruten for Constables gullkompleks  $\text{AuCl}_2(\text{tpy})$ <sup>15</sup>.

I 2001 ble  $\text{AuCl}_2(\text{tpy})$  syntetisert av Henderson et al.<sup>16</sup> basert på den samme metoden, men med 6 timer reflux for å nå det syklometallerte produktet. Bruken av tolylpyridin var en forbedring ettersom oppklaring av røntgenstrukturer til komplekser var lettere med en tolylgruppe enn en fenylgruppe.

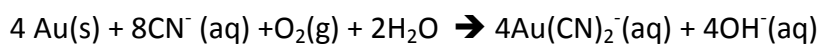
Idag er syntesen ytterligere forbedret av Tilset et al. ved hjelp av mikrobølgeassistert syntese. Fordelen med mikrobølgeassistert syntese har vist seg å være høyere utbytter i løpet av kortere tid. Henderson-gruppen rapporterte et utbytte over to trinn på 28 %. Til sammenlikning tar syntesen i Tilset-gruppen 30 minutter, 1/12 av tiden, og gir et utbytte opp mot 87 %.<sup>17</sup>

## 1.4 Gull og organogullkjemi

### 1.4.1 Introduksjon

Gull er et av de minst forekommende metallene på planeten, med en forekomst på rundt 5 ppb i jordskorpen og rundt 6 ppt i sjøvann<sup>18</sup>. Gull sees sjeldent som et salt eller mineral i naturen, med unntak av gulltellurid, AuTe<sub>2</sub>. Metallisk gull forekommer som legeringer sammen med andre edelmetaller som sølv, rhodium og iridium i svovelkis-(FeS<sub>2</sub>) og kvartsrik (SiO<sub>2</sub>) malm<sup>18</sup>.

Proessen for å ekstrahere gull og andre edelmetaller fra malm er kjent som MacArthur-Forrest-proessen eller cyanidproessen<sup>19</sup>. Fin, oppmalt malm senkes i en vandig cyanidløsning hvor gull oksideres til Au(I). Gull reduseres videre med sink for å gi metallisk gull. Fordi forurensinger av andre metaller undergår de samme reaksjonene brukes elektrolyse for å separere gull.



Gull har gjennom historien vist seg som et tegn på velstand og en handelsenhet pga sin kjemiske stabilitet og resistens mot kjemiske oksidanter; EU sitt mattrygghetsorgan EFSA har til og med gitt gull et eget E-nummer, E175. Innenfor medisin er gull blitt tatt i bruk mot revmatiske lidelser og leddgikt, og bruk av gullsalter har vist positive resultater sammenliknet med referansegrupper<sup>20</sup>. I tillegg organogullmolekyler anti-tumor-egenskaper.<sup>21,22</sup>

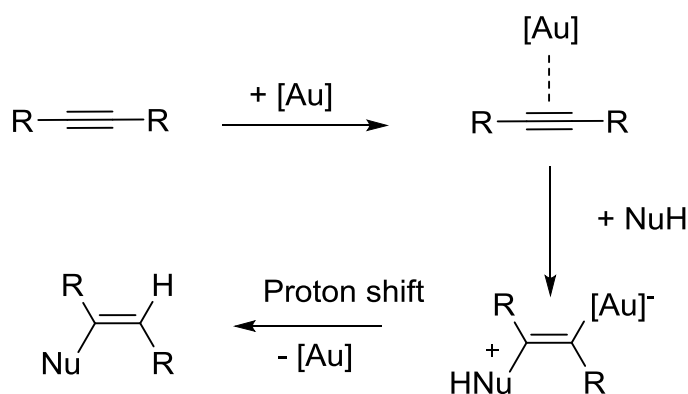
Nolan et. al. har jobbet mye med utforsking av Au-NHC(N-heterosyklisk karben)-komplekser<sup>23,24</sup>. NHC-ligander har blitt brukt for å forbedre eksisterende katalytiske prosesser for andre metaller, blant annet Grubbs katalysator<sup>25,26</sup>, og det er derfor interesse for å se om det kan lages Au-katalysatorer som bærer NHC-ligander.

### 1.4.2 Gull(III)alkener

Innenfor katalyse har gull lenge hatt sine begrensninger. Det første arbeidet innen gullkatalyse var klorering av naftalen i 1935<sup>27</sup>, men etter dette tok det lang tid før interessant gullkatalyse ble oppdaget. Fordi Au(III) er isoelektronisk med Pd(II) er det ventet at systemet kan inngå i katalytisk effektive C-C-koblingsreaksjoner hvor palladium for tiden

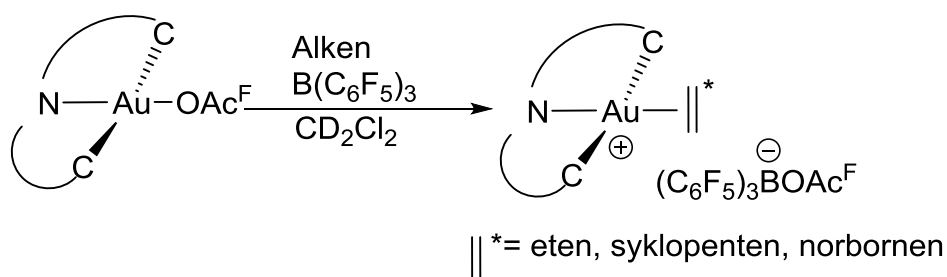
er det mest favorable metallet å bruke. Nanopartikler av gull har vist å være effektive i koblingen av lite substituerte arener gjennom Suzuki-Miyaura-reaksjonen.<sup>28</sup>

Mye av forskingen som har vist positive resultater de siste 10 årene er aktivering av alkyner og allener med gull(III)katalysatorer<sup>29-32</sup>. Et viktig tema har imidlertid handlet om å forklare reaksjonsmekanismene og påvise at postulerte reaksjonssyklar stemmer. Man antar at alkyner, alkener og allener kan undergå nukleofil addisjon ved å koordineres til gull gjennom  $\pi$ -interaksjoner<sup>31</sup>. Katalytiske sykler har blitt forelsått, hvor Au binder seg til C=C eller C $\equiv$ C gjennom ved å lage et  $\pi$ -bundet kompleks. Slike komplekser er vist for Au(I), men for Au(III) har dette vært vanskelig å bevise. Før 2012 var det ikke vist noen karakteriserte komplekser for gull(III) bundet til alkener, alkyner eller -allener.



Figur 13 Mulige interaksjoner mellom Au og  $\pi$ -system i nukleofil addisjon<sup>31</sup>.

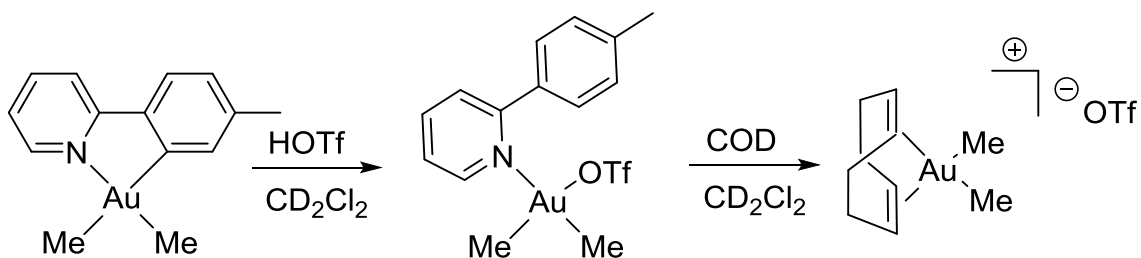
Bochmann-gruppen syntetiserte og karakteriserte det første isolerte gull(III)alkenet ved å pakke inn gull med en tridentat pincer-ligand som ikke lett reduseres og en god utgående gruppe ( $^-\text{OAc}^{\text{F}}$ , fluorert acetat)<sup>33</sup>. (Fig 14)



Figur 14 Bochmann-gruppens syntese mot gull(III)alkener<sup>33</sup>.

Kort tid etter denne publikasjonen kom en ny artikkel om gull(III)alkener, denne gang fra Langseth et al. som publiserte et  $\text{AuMe}_2$ -kompleks bundet til begge  $\pi$ -systemene i COD (syklooktadien)<sup>34</sup>. Forskningsgruppen var den første som var ute med å publisere krystallografiske data om Au(III)alkener.

Protonering av  $\text{AuMe}_2(\text{tpy})$  med TfOH ((Tf=triflat,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) etterfulgt av tilsetning av COD førte til dannelsen av det nye alkenkomplekset.



Figur 15 Syntese av et gull(III)alken fra  $\text{AuMe}_2(\text{tpy})$ .

### 1.4.3 Motivasjonen for denne oppgaven

Motivasjonen for denne oppgaven er å lage nye tpy-komplekser, se på protolysen til disse, samt prøve å koordinere COD til gull. Kapittel 2 i denne oppgaven dekker syntesen av tolylpyridin-komplekser; både noen tidligere syntetiserte i forskningsgruppen og noen helt nye som ble isolert. I tillegg ble flere tpy-komplekser forsøkt syntetisert, og selv om de ikke ble isolert viste de tydelige tegn på å være produkter i syntesene.

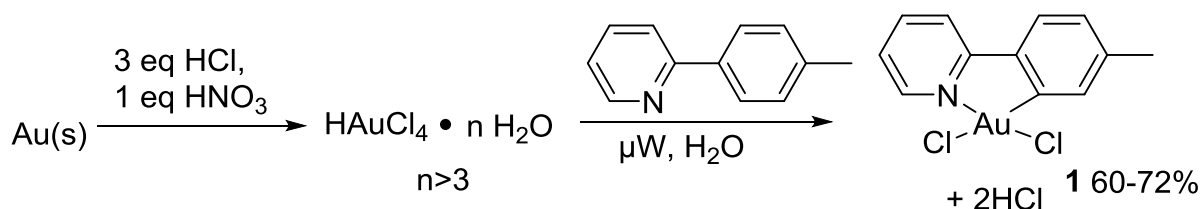
Kapittel 3 dekker protoneringskjemien for tpy-kompleksene og dannelsen av  $(\text{AuR}_2\text{Cl})_2$ -dimerer. Her er ett tidligere kompleks syntetisert, i tillegg til at et helt nytt ble isolert.

Kapittel 4 omhandler syntesen av Au-komplekser bundet til alkener.

## Kapittel 2: Syntese av syklometallerte organogullkomplekser

### 2.1 Syntese av AuCl<sub>2</sub>(tpy) (Kompleks 1)

Syntesen av et relativt stabilt gullkompleks er et nøkkelsteg for å lage nye gull(III) alkyl- og arylforbindelser. Protokollen som allerede eksisterer i Tilset-gruppen<sup>17</sup> ble modifisert for å spare penger ved å starte fra elementært gull, i stedet for HAuCl<sub>4</sub> \* 3H<sub>2</sub>O. AuCl<sub>2</sub>(tpy) ble syntetisert i henhold til figur 16



Figur 16 Syntese av gullkompleks 1, AuCl<sub>2</sub>(tpy), med ny opparbeidingsmetode.

Kompleks **1** ble syntetisert i en to-trinns reaksjon. Gull ble løst opp i kongevann, og syrene ble fjernet ved vakuumdestillering etter at gull var fullstendig løst opp. En vandig løsning av HAuCl<sub>4</sub> ble deretter tilsatt tolylpyridin-liganden, og reaksjonen ble fullført i mikrobølgeovn i henhold til en tidligere utviklet prosedyre i forskningsgruppen.<sup>17</sup> Et problem som oppstod, og som ikke var nevnt i artikkelen, var dannelsen av en urenhet på opp mot ti prosent av totalt utbytte. Urenheten ble identifisert som hydrokloridsaltet av tolylpyridin, tpyH<sub>2</sub><sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, og ble fjernet ved å vaske råproduktet med MeCN i opparbeidingssteget.

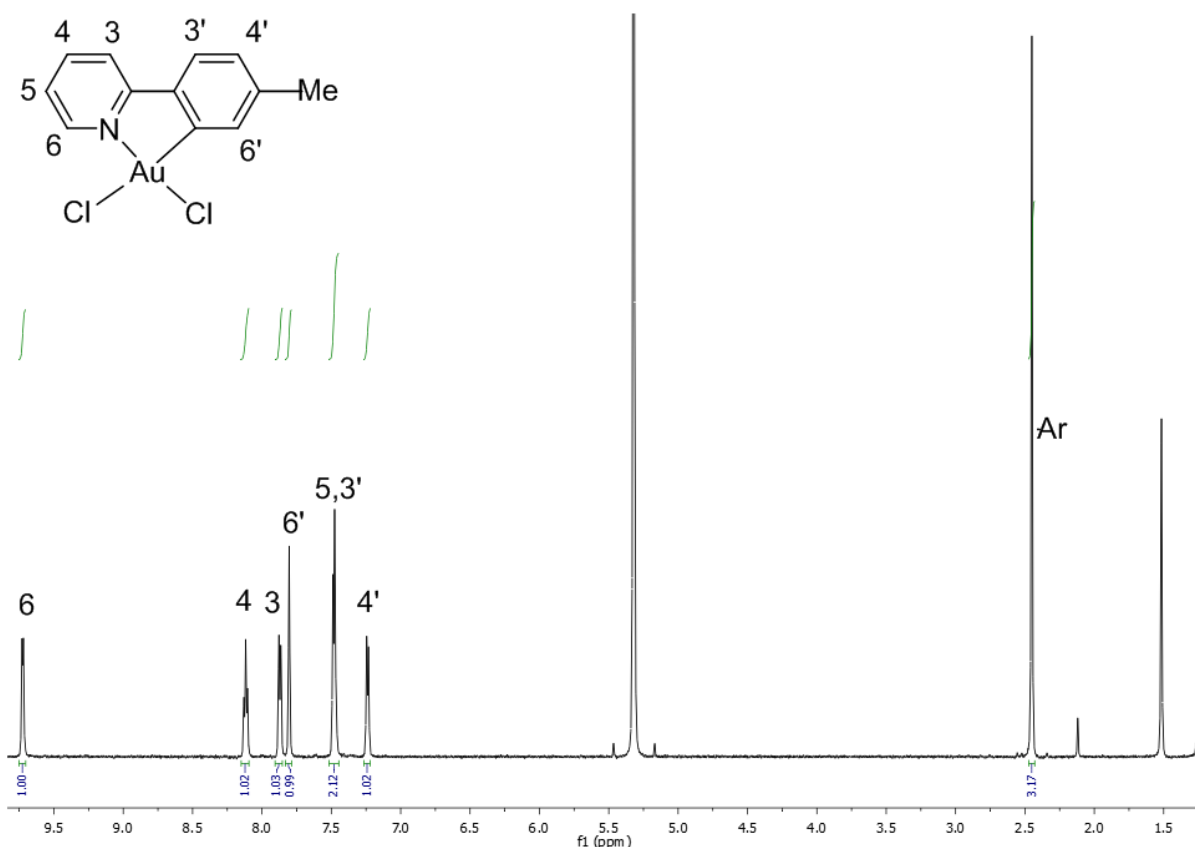
De første reaksjonene ble utført ved å starte fra kommersielt tilgjengelig HAuCl<sub>4</sub>\*3H<sub>2</sub>O. Ulempene ved å starte fra dette kjemikaliet er mangel på stokiometrisk kontroll pga hygroskopiske egenskaper ved saltet, samt at prisen er mye høyere enn ved å starte med elementært gull. Utbyttene for den nye prosedyren har variert fra 60 til 72 %, men produktene har alltid blitt rene.

### 2.2 Karakterisering av kompleks 1

Kompleks **1** ble karakterisert ved NMR og MS. <sup>1</sup>H-NMR viser de 7 aromatiske protonene, hvorav flere er svært karakteristiske. 6-CH er protonet nærmest pyridin-nitrogenet og viser den høyeste skiftverdien på δ 9.73. 6'-CH er protonet uten naboer på tolylringen og vises



derfor som en singlett, i dette tilfellet ved  $\delta$  7.81. Resten av strukturen løses ved hjelp av et COSY-spektrum. Da vises korrelasjoner mellom de 4 protonene på pyridinringen, metylgruppen viser en svak kobling til 4'-CH og 6'-CH. (Appendiks fig. 67) Tidligere karakterisering er blitt utført i DMSO, og dette løsemidlet gir ulike skiftverdier i forhold til hva som er diskutert her. Vedlagt i appendiks ligger et  $^1\text{H-NMR}$ -spektrum tatt opp i DMSO (Appendiks fig. 70). Skiftverdiene her er i overenstemmelse med tidligere publisert arbeid<sup>17</sup>.

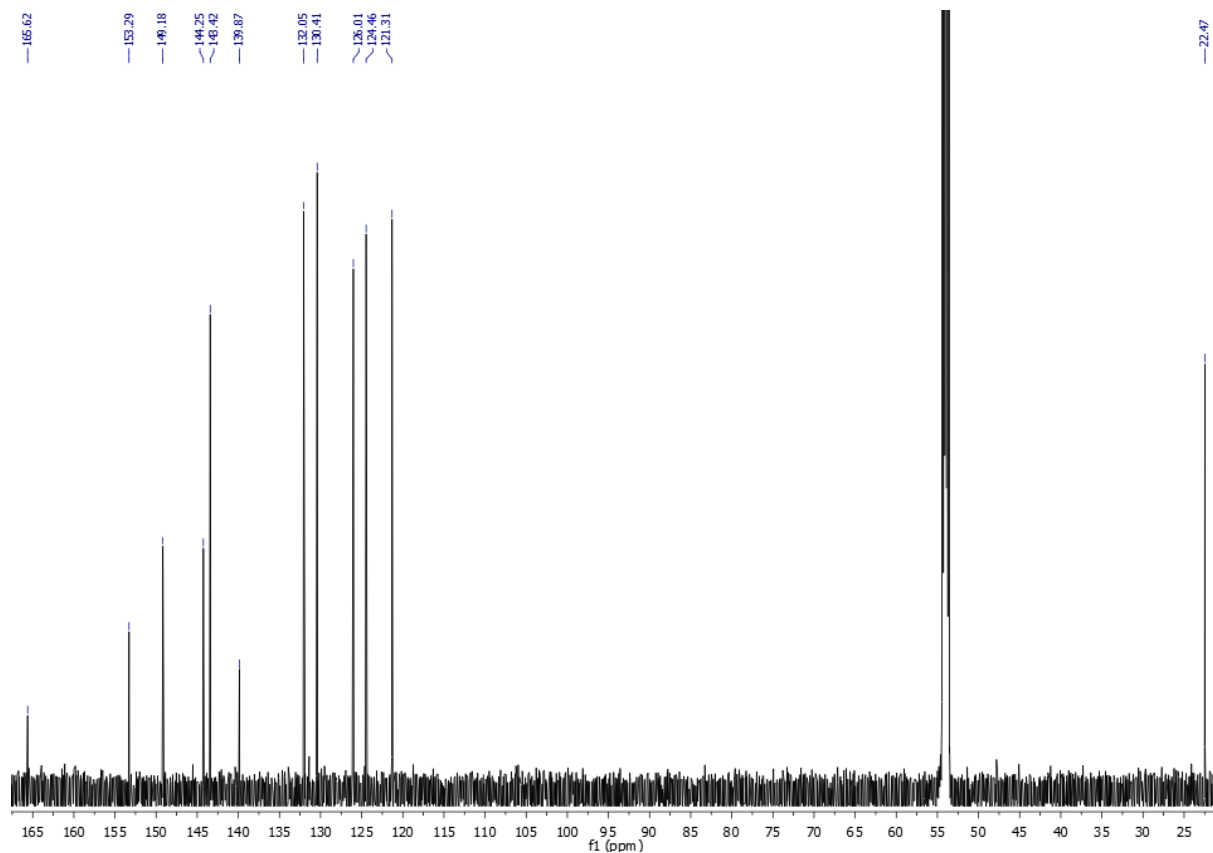


Figur 17  $^1\text{H-NMR}$ -spektrum av  $\text{AuCl}_2(\text{tpy})$ , tatt opp i DCM.

I tillegg ble et  $^{13}\text{C-NMR}$ -spektrum tatt opp i DCM for å telle opp antall ulike karboner i prøven. I følge SciFinder er det ikke rapportert et  $^{13}\text{C-NMR}$ -spektrum for komplekset, mest sannsynlig på grunn av dårlig løslighet i de fleste vanlige NMR-løsemidler. Det var imidlertid mulig å ta opp et spektrum på et av instrumentene med høyest sensitivitet ved å ha så konsentrert prøve som mulig og ved å kjøre over 3000 scans. Spektret (fig. 18) viser totalt 12 signaler utenom løsemiddel, noe som passer med hva som forventes av komplekset.

ESI-MS (appendiks fig. 71) viste fire ved  $m/z=$  895.1, 835.1, 458.0 og 400.1. De to siste passer til en monomer av komplekset med henholdsvis et ekstra Na-atom og tap av et Cl-radikal. De

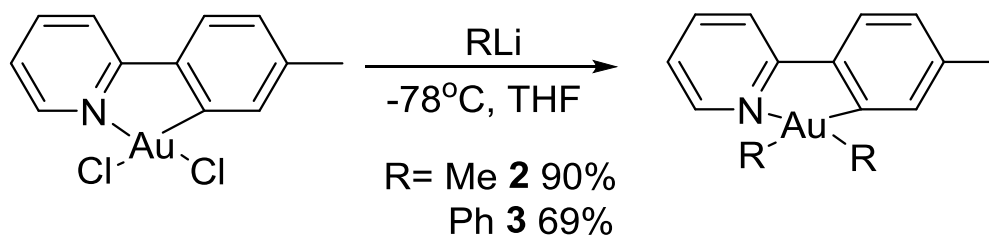
to første passer til en dimer av komplekset med henholdsvis et ekstra Na-atom og tap av et Cl-radikal.



Figur 18  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektrum av  $\text{AuCl}_2(\text{tpy})$ , tatt opp i DCM.

Alle data fra NMR- og MS-undersøkelser er i tråd med at  $\text{AuCl}_2(\text{tpy})$  er komplekset som er blitt dannet.

## 2.2. Syntese og karakterisering av AuMe<sub>2</sub>(tpy) og AuPh<sub>2</sub>(tpy) (Kompleks 2 og 3)



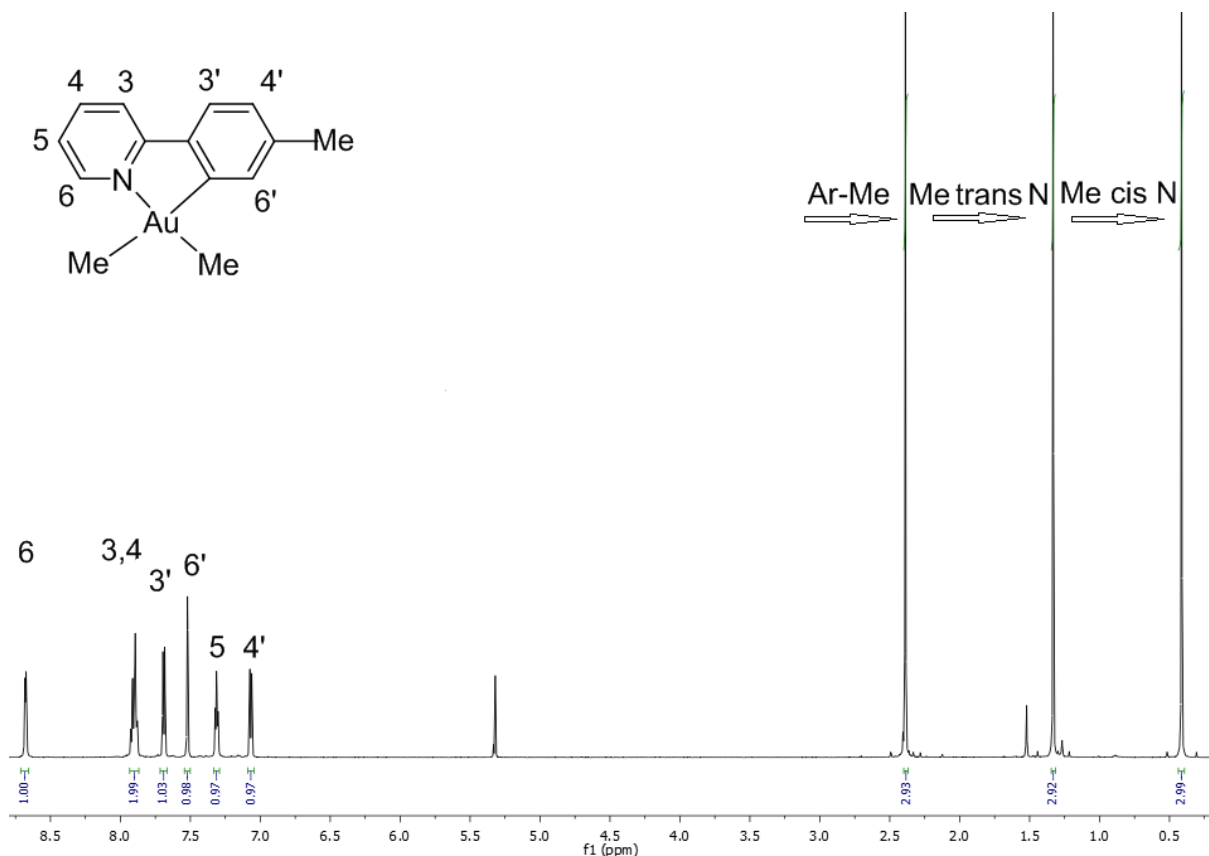
Figur 19 Synteserute for AuMe<sub>2</sub>(tpy) og AuPh<sub>2</sub>(tpy).

Syntesen av AuMe<sub>2</sub>(tpy) (**2**) og AuPh<sub>2</sub>(tpy) (**3**) er tidligere blitt utført i Tilset-gruppen.<sup>1</sup> Disse syntesene ble brukt som øvelse i bruk av intern-atmosfæreteknikker. Syntesen av **2** er en relativt ren reaksjon, der råprodukt lett kan gjøres rent ved en enkel filtrering. Syntesen av **3** er noe vanskeligere ettersom produktet fra en homokobling vil kunne være bifenyl som deler løslighetsegenskaper med produktet. Tidligere forsøk på flash-kromatografi førte til dekomponering av produkter, så nøyaktig oppmåling av reagenser var nødvendig for å oppnå rene reaksjoner. I tillegg var reaksjonstiden viktig; for lang tid førte til lavere utbytter og dannelse av biprodukter. Opparbeidingen for **2** og **3** var svært like; for begge syntesene ble det ikke tilsatt noe reagens for å stanse reaksjonen. I stedet ble reaksjonsblandingen varmet opp til romtemperatur. Dette førte som regel til en fargeforandring hvor løsningen ble farget mørk lilla for **2**, brunoransj for **3**. Avdamping av løsemiddel, etterfulgt av å løse opp råproduktet i DCM og filtrere gjennom celitt (Celite) førte til fargeløse løsninger. Avdamping av DCM førte til et hvitt pulver for **2**, og et mørkebrunt pulver for **3**. Dersom det fremdeles var lilla farge igjen i løsningen for **2** ble det utført en ekstra filtrering. Utbyttet til kompleks **2** på 90 % ble basert på et gjennomsnitt av de tre siste syntesene som ble utført. Kompleks **3** trengte som regel flere etterfølgende filtreringer, og ble aldri observert 100 % ren i analyser. Kompleks **2** og **3** ble ikke forsøkt rekrystallisert.

Kompleks **2** og **3** ble karakterisert med NMR og MS. <sup>1</sup>H-NMR-spektrum av **2** viser de 7 CH-protonene fra tolylpyridinen i tillegg til 3 CH<sub>3</sub>-grupper. Det høyeste signalet for tolylpyridin er 6-CH-signalet på δ 8.68, og 6'-CH havner ved δ 7.52. Den ene metylgruppen på δ 2.39 observeres som metylgruppen fra tolylpyridinen ved hjelp av et COSY-spektrum (appendiks fig. 74), de to siste metylligandene må stamme fra gull. Disse tilordnes med et NOESY-

spektrum(appendiks fig. 75), som viser korrelasjon mellom aromatisk CH<sub>3</sub>-gruppe og gruppen ved  $\delta$  1.33 ppm, som da må være metylgruppen trans til pyridin-nitrogenet.

Et <sup>13</sup>C-spektrum (appendiks fig. 73) viser 14 signaler.



Figur 20 <sup>1</sup>H-NMR-spektrum for kompleks 2, tatt opp i DCM.

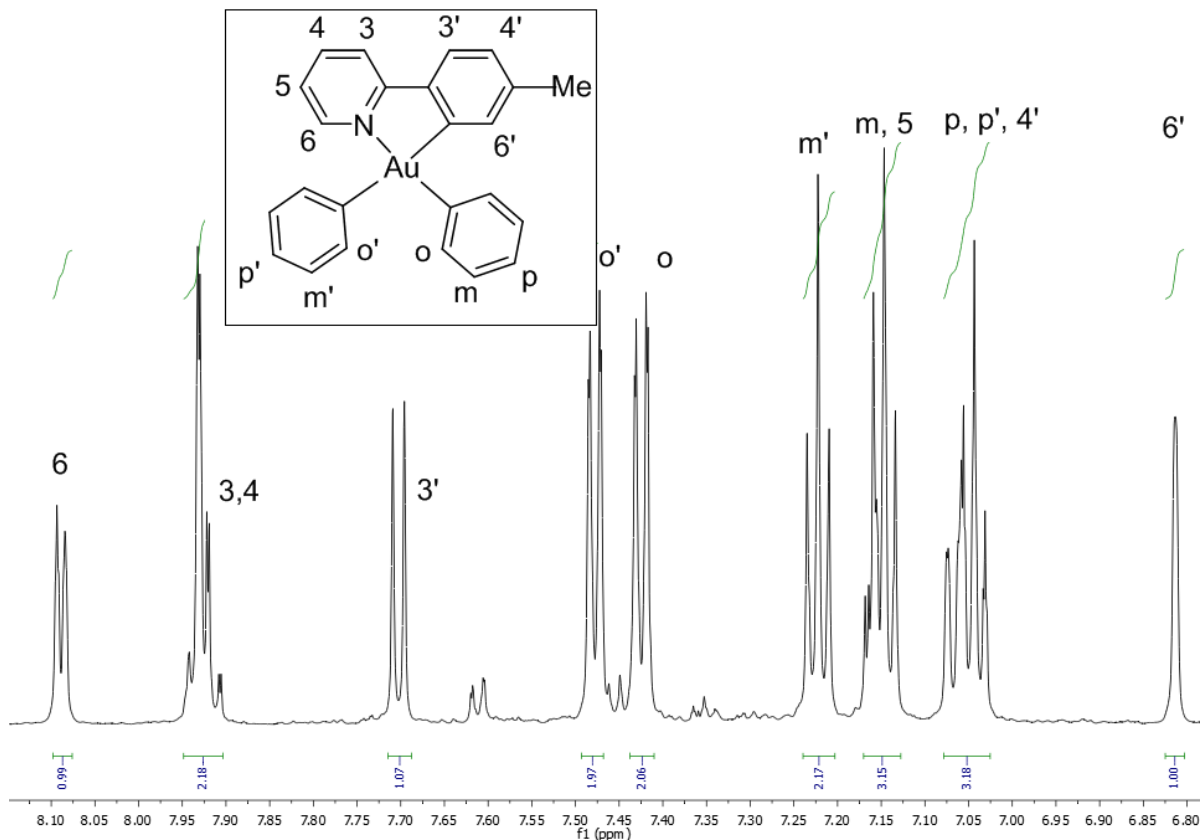
Et ESI-MS-spektrum ble tatt opp for kompleks 2 og viser svært mange signaler. De to sterkeste signalene på henholdsvis  $m/z = 380$  og  $m/z 227$  viser tap av en metylgruppe og tap av tolylpyridin fra kompleksionet.

Et <sup>1</sup>H-NMR-spektrum av 3 (fig. 21) viser adskillig flere signaler i aromatisk område enn startmaterialet. Med unntak av de to karakteristiske tpy-signalene (6-CH ved  $\delta$  8.09 og 6'-CH-singlett ved  $\delta$  6.81), samt en singlett tilhørende CH<sub>3</sub>-gruppen ved  $\delta$  2.21 ppm (utenfor dette spektret, se appendiks fig. 78) er det nødvendig å ta opp et COSY-spektrum for å få ut informasjon om konnektiviteten. Det aromatiske området av COSY-spekteret er vist i figur 22, og ved hjelp av dette, samt integralene til toppene i det vanlige <sup>1</sup>H-spekteret, kan signalene tilordnes for samtlige protoner i komplekset. Fordi det er vanskelig å bli kvitt alle urenheter fra prøven er det synlige urenheter i NMR-spekteret.

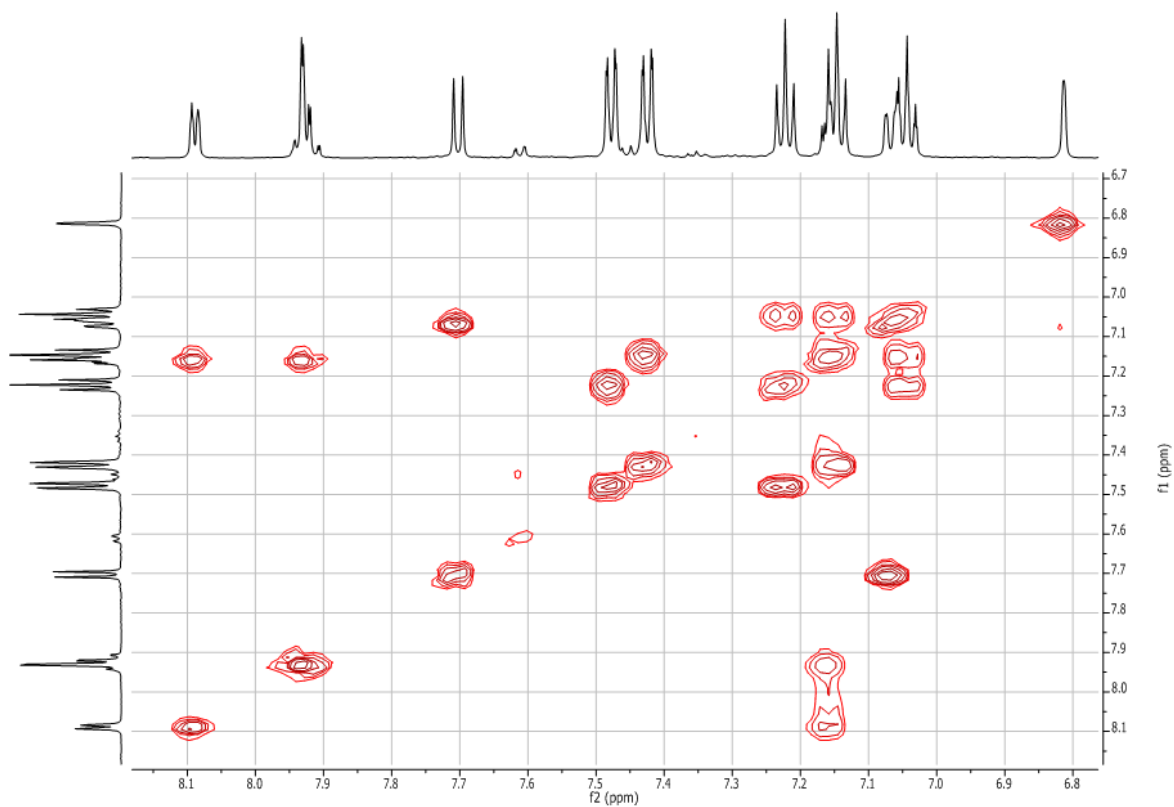
Stabiliteten til kompleks 3 i løøsning er imidlertid et problem. Etter omkring to timer med eksperimenter viser komplekset visuelle tegn på dekomponering. I NMR-røret feller det over tid ut et svart, luftig pulver fra løøsning.

Et NOESY-spektrum (appendiks fig. 81-82) viser korrelasjon mellom 6-CH og  $\delta$  7.48 ppm som er en dublett som integrerer for to protoner. Dette må da være o'-CH, på fenylingen som står cis til pyridin-nitrogenet.

Et  $^{13}\text{C}$ -spektrum (appendiks fig. 83) og viser 19 aromatiske signaler (11 fra tolylpyridin, 4 fra hver fenylligand) og ett ikke-aromatisk signal.



Figur 21  $^1\text{H}$ -NMR-spektrum av kompleks 3, forstørret aromatisk område.

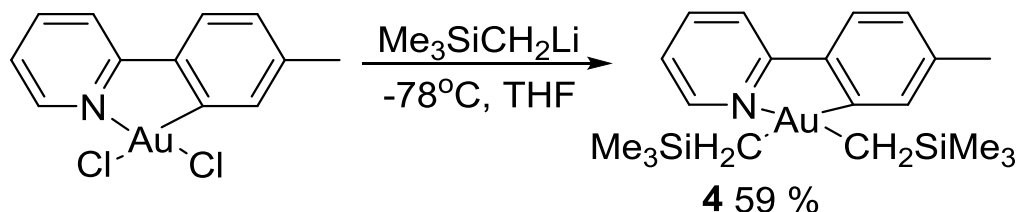


**Figur 22** COSY-spektrum for kompleks **3**, tatt opp i DCM, forstørret aromatisk område (appendiks fig. **79**)

ESI-MS for kompleks **3** (appendiks fig 88) viste to tydelige signaler ble observert og tolket.  $m/z = 1061$  tilsvarer en dimer av komplekset + Na,  $m/z = 542$  tilsvarer komplekset + Na. Utfra NMR-spektra og ESI-MS er det liten tvil om at strukturen til **2** og **3** er riktig. Observert informasjon er også i overensstemmelse med arbeid tidligere rapportert i gruppen<sup>1</sup>.

## 2.3 Syntese og karakterisering av $\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3(\text{tpy})$ (Kompleks 4)

### 2.3.1 Syntese av 4



Figur 23 Synteserute for kompleks 4.

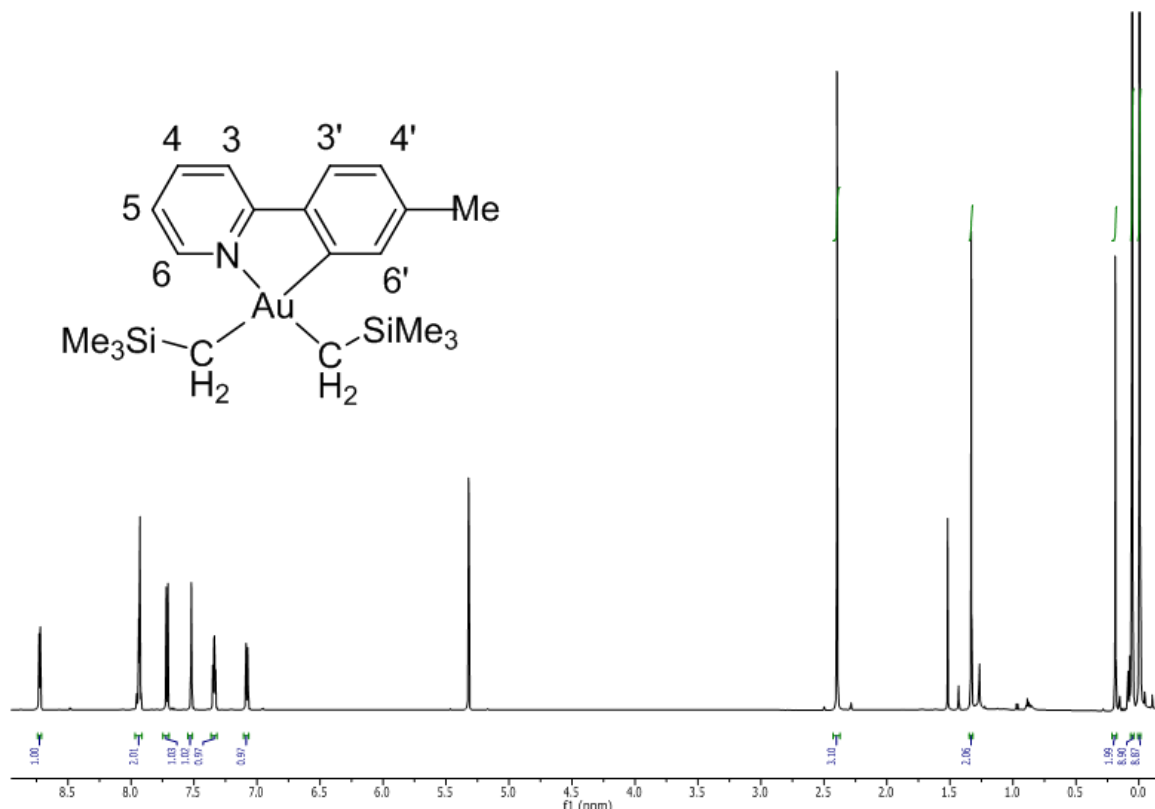
Å syntetisere  $\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{tpy})$  (kompleks 4) var et av målene i denne oppgaven. Tanken bak komplekset var å innføre større alkylkjerder for å kartlegge og se om det lot seg syntetisere, samt i neste trinn å undersøke om protonering av komplekset gikk på tolylpyridinen, eller om det førte til andre reaksjoner.

Reaksjonen ble testet ved å variere antall ekvivalenter med Li-reagens og reaksjonstid. Reaksjonen trengte flere ekvivalenter enn for 2 og 3 (4.3 ekv. for 4 mot hhv. 3.5 og 4.0 ekv. for 2 og 3). DCM som løsemiddel og filtrering gjennom celitt ble fremdeles brukt som opparbeiding. Det var imidlertid lenge et problem med denne reaksjonen, ettersom den filtrerte løsningen med 4 ble gråsvart etter få minutter, noe som etter avdamping gav et brunt pulver.  $^1\text{H-NMR}$  viste ett sett av signaler, mest sannsynlig ønsket produkt basert på antall, men det kunne oppstå ekstra signaler av variabel styrke. Kompleks 4 var også løslig i  $\text{Et}_2\text{O}$  og heksan, men filtrering med disse løsemidlene viste ingen forbedring.

Det ble, etter flere titalls forsøk på å forbedre reaksjonen, antatt at DCM fungerte som et stoppmiddel for reaksjonen slik det hadde gjort for kompleks 2 og 3. Etter tilsetting av DCM i avdampet produktkolbe og 15 minutter røring for å få en gråsvart farge ble DCM dampet av, heksan ble tilsatt, og løsningen ble filtrert gjennom celitt. Etter avdamping ble produktet isolert som et gulhvitt pulver. Det ble også observert at teknisk DCM fungerte bedre enn ren, tørr DCM. Dette kan tyde på at det ikke er diklormetanen i seg selv som stanser reaksjonen, men for eksempel spor av vann. Å stoppe reaksjonen med bare vann kunne imidlertid føre til dannelsen et nytt produkt (se seksjon 2.7).

### 2.3.2 Karakterisering av 4 med NMR, MS og IR

$^1\text{H}$ -NMR-spektrum av kompleks 4 viser de 7 aromatiske protonene til tolylpyridin, to singletter som integrerer for 2 protoner hver ved  $\delta$  1,33 og 0.19 ppm, en singlett som integrerer for 3 protoner ved  $\delta$  2.29 ppm og to store singletter som integrerer for 9 protoner hver ved  $\delta$  0.19 og 0.05 ppm. Spektret er vist i figur 24.

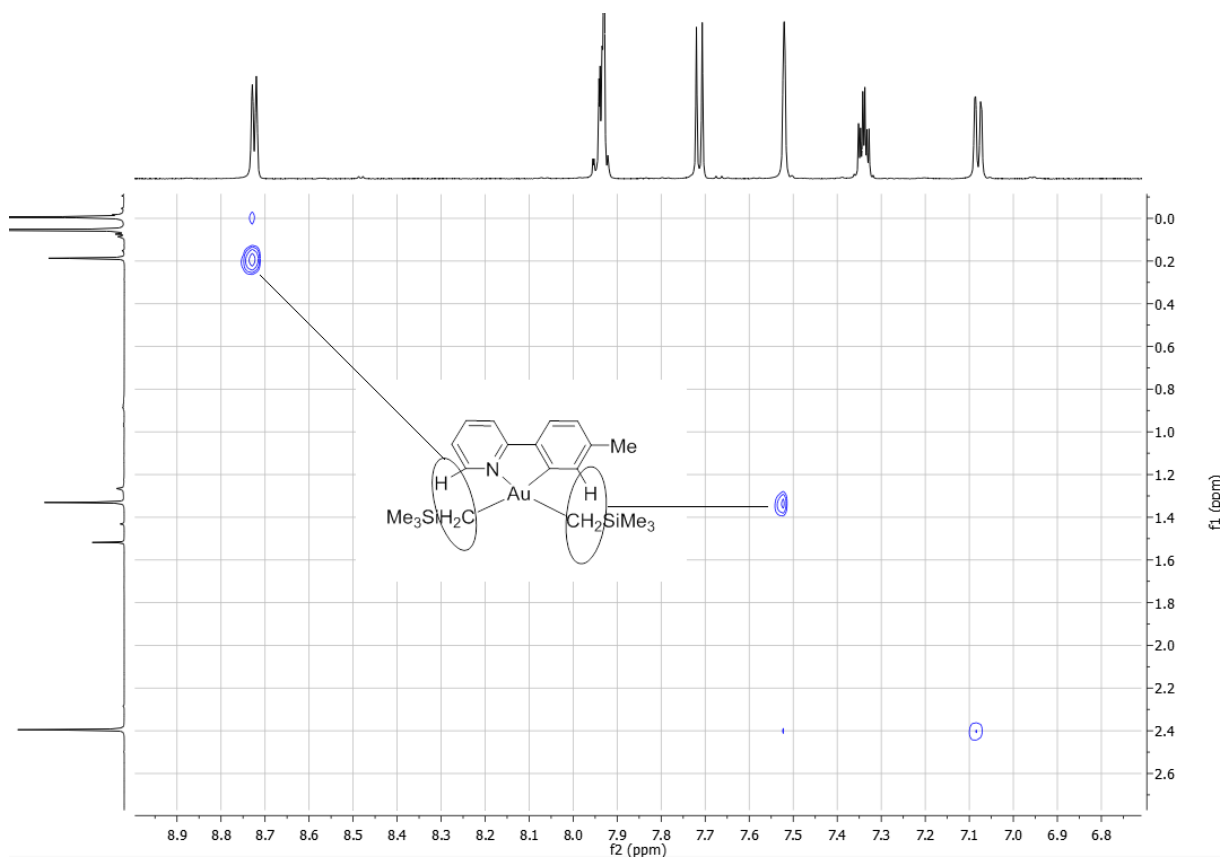


Figur 24  $^1\text{H}$ -NMR-spektrum av kompleks 4, tatt opp i DCM.

Tolylpyridin-gruppen ble tilordnet ved hjelp av et COSY-spektrum (appendiks, fig. 93 og 94). 6-CH og 6'-CH vises denne gangen ved hhv.  $\delta$  8.73 og 7.52 ppm. De to singlettene til CH<sub>2</sub>-gruppene forteller at protonene på hver gruppe er ekvivalente til hverandre, og ikke diastereotop. De store trimetylsilyl-gruppene observeres ved  $\delta$  0.05 og 0.01 ppm, noe som er forventet siden tetrametylsilan, TMS, definerer skiftverdiskalaen for protoner ved  $\delta$  0 ppm

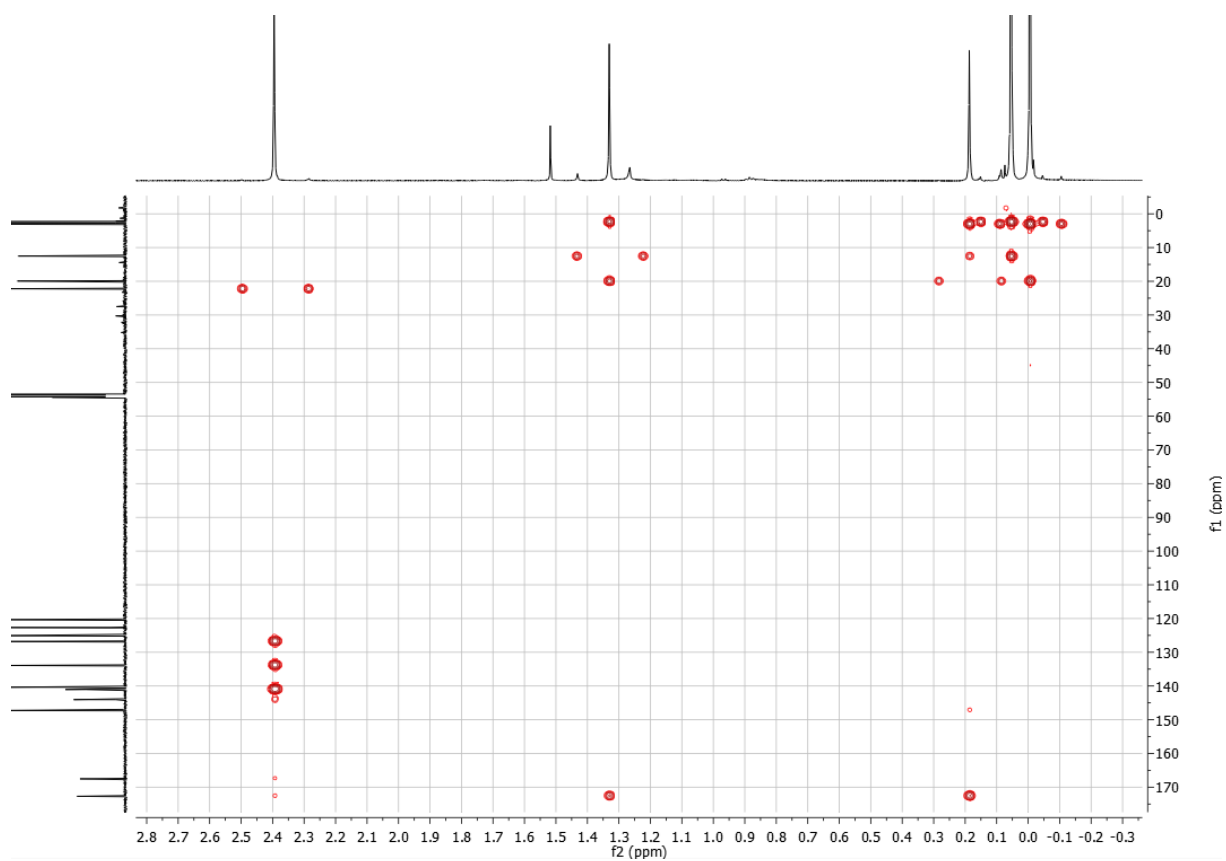
Et NOESY-spektrum ble tatt med en NOESY-miksetid på 1.0s. Spektret viser to viktige korrelasjoner;  $\delta$  8.73-0.19 og  $\delta$  7.95-0.05. Dette betyr at signalet ved  $\delta$  0.19 må skyldes CH<sub>2</sub>-gruppen cis til N, og at  $\delta$  0.05 må være SiMe<sub>3</sub>-gruppen trans til N. De siste tilordningene følger dermed logisk slik at alt er tilordnet.





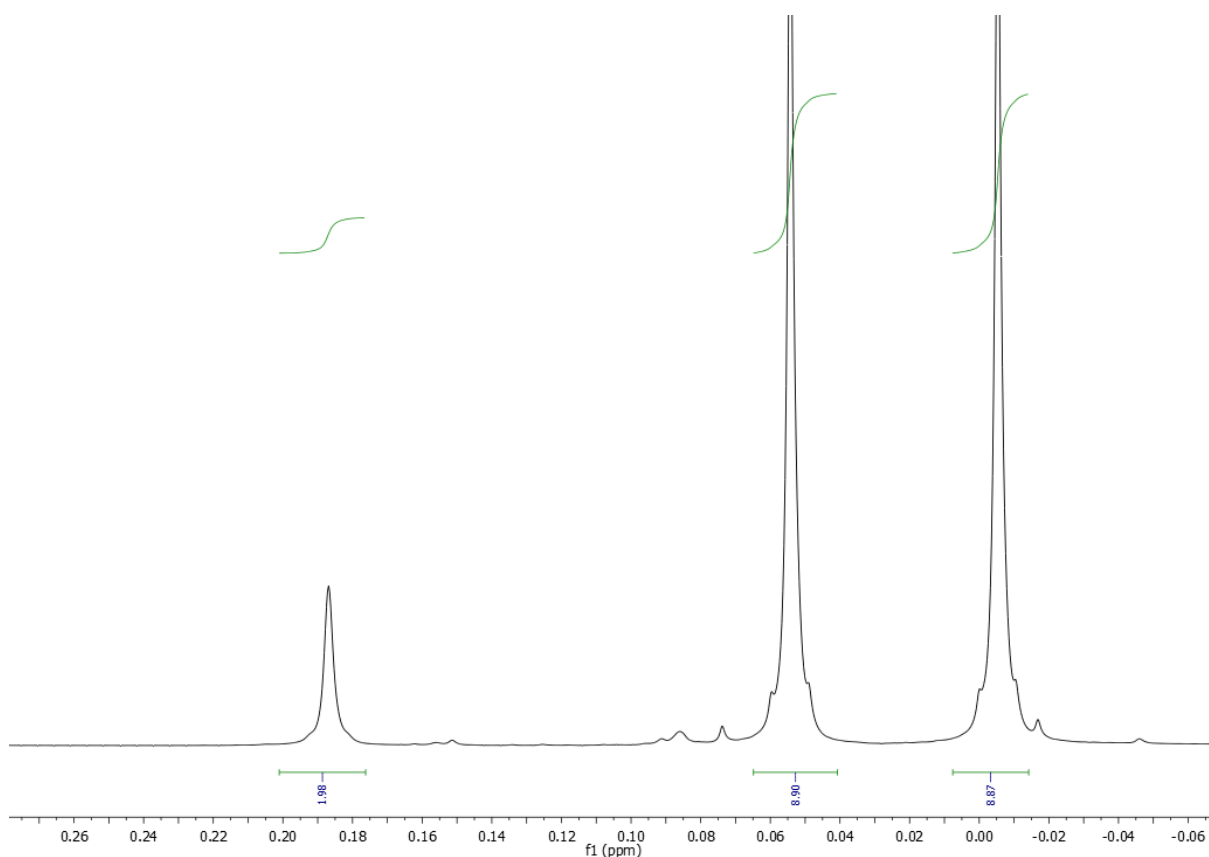
Figur 25 NOESY-spektrum for kompleks 4 med markerte korrelasjoner for de tydeligste signalene.

Tilordninger ble bekreftet fra et HMBC-spektrum (appendiks fig. 98), og det ble observert at  $\text{CH}_2$ -gruppene koblet gjennom Au og over på tolylpyridin-liganden ved  $\delta$  173.4 ppm, (fig. 26) noe som mest sannsynlig er karbon 6-C. I tillegg ble det observert et avansert splittingsmønster for  $\text{SiMe}_3$ -gruppene. Vanligvis viser HMBC to veldig svake signaler for korrelasjoner der et proton er direkte festet på dette karbon, for eksempel ved ca  $\delta$  2.29 ppm  $^1\text{H}/\delta$ 21 ppm  $^{13}\text{C}$  i figuren under. Karboner lenger unna vises som ett enkelt signal.  $\text{SiMe}_3$ -gruppene viser imidlertid begge deler fordi hver C-H kobler direkte innad i  $\text{CH}_3$ -gruppene, i tillegg til at H kobler til C i hver av de to andre  $\text{CH}_3$ -gruppene. Fordi de tre  $\text{CH}_3$ -gruppene er ekvivalente vil alle interaksjoner som skjer med disse gi kraftige signaler, og derfor vil for eksempel NOESY-signaler kunne forsterkes, sammenliknet med å bare ha én gruppe.



Figur 26 HMBC-spektrum av kompleks 4, forstørret alifatisk område.

$^{13}\text{C}$ -NMR viser interessante satellitter for karbonene på  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ -ligandene, ettersom de alle koblet til Si.  $^{29}\text{Si}$  er en NMR-aktiv kjerne med spinn  $\frac{1}{2}$  og med en naturlig forekomst på 4.7 %. Den gir opphav til koblinger som observeres som satellitter i  $^{13}\text{C}$ -spekteret og som brede skuldre på  $\text{SiMe}_3$ -signalet i  $^1\text{H}$ -spekteret.



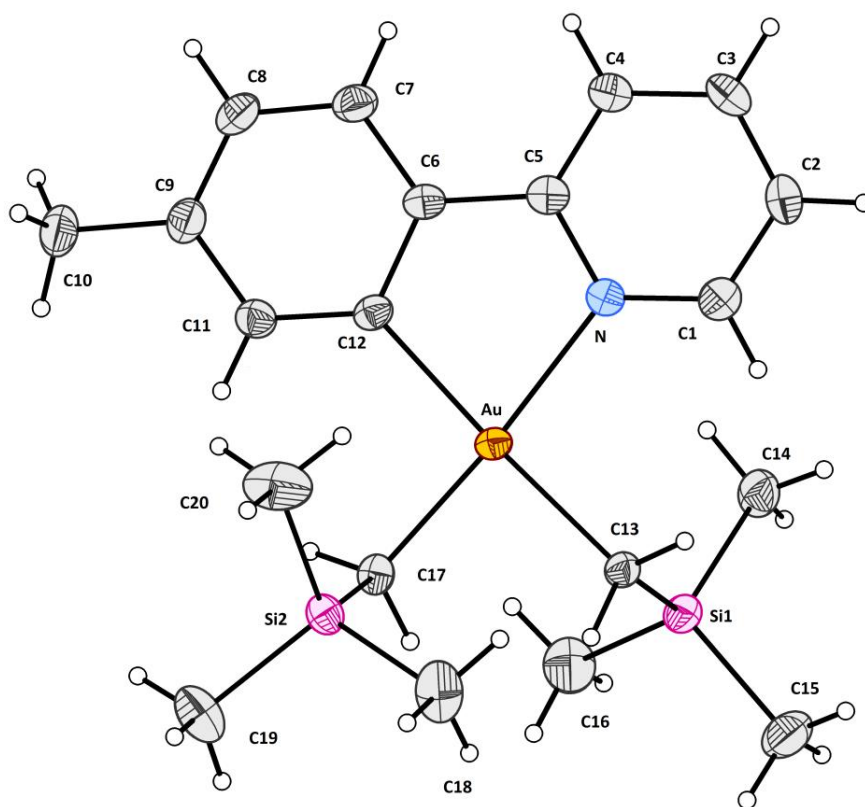
**Figur 27**  $^1\text{H}$ -NMR spektrum av kompleks **4**, fokus på  $\text{SiMe}_3$ -grupper med skuldre fra  $^{29}\text{Si}$ -kobling

Det observeres en omvendt rekkefølge i skiftverdier for karbonene; karbonsignalene på substituenten trans til N hadde lavere skiftverdier enn de cis til N, noe som var motsatt fra observasjonen på protonene.

ESI-MS (sepekdiks fig. 100) viste et signal ved  $m/z=540.1$ , hvilket korresponderer til komplekset pluss ett proton. Dette er også bekreftet av HR-MS.

### 2.3.3 Karakterisering av **4** ved krystallografi.

Kompleks **4** ble undersøkt ved enkrystall røntgendiffraksjon i samarbeid med David Wragg og Sigurd Øien. Strukturen som ble løst er vist i figur 28. Utvalgte bindingslengder og  $\nu$ -vinkler er listet i tabell 1 og 2. Samtlige bindingslengder og  $\nu$ -vinkler er å finne i appendiks.



Figur 28 ORTEP-tegning av kompleks 4. Elipsoider ved 50 % sannsynlighet.

Tabell 1 Utvalgte bindingslengder for kompleks 4.

Atomer	Avstand (Å)
Au-C17	2.048 (4)
Au-C12	2.076 (4)
Au-C13	2.099 (4)
Au-N	2.145 (4)
Si1-C13	1.849 (5)
Si1-C15	1.875 (5)
Si2-C18	1.863 (6)
Si2-C20	1.861 (5)

**Tabell 2 Utvalgte bindingsvinkler for kompleks 4.**

Atomer	Vinkel (°)
C17-Au-C12	95.35 (18)
C17-Au-C13	87.65 (17)
C12-Au-C13	176.73 (17)
C17-Au-N	174.87 (16)
C12-Au-N	80.17 (16)
C13-Au-N	96.88 (16)
C13-Si1-C15	109.2 (2)
C19-Si2-C17	109.0 (2)
C4-C5-C6-C7	4.2 (7)
N-C5-C6-C12	2.8 (6)

Krystallstrukturen viser en geometri som er nært perfekt plankvadratisk rundt gull. Rundt gull er strukturen nesten identisk med hva som tidligere er observert for  $\text{AuMe}_2(\text{tpy})^1$ . En sammenlikning er gjort mellom systemene i tabell 3 og 4, som viser utvalgte bindingslengder og  $\tau$ -vinkler. Med R og R' menes henholdsvis liganden trans og cis til prydin-nitrogenet, C<sub>Ar</sub> til aryl-karbonet, og CH<sub>2</sub> til det første karbonet i CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>-kjeden.

**Tabell 3 Sammenlikning av bindinger rundt Au for kompleksene  $\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{tpy})$  og  $\text{AuMe}_2(\text{tpy})^1$ .**

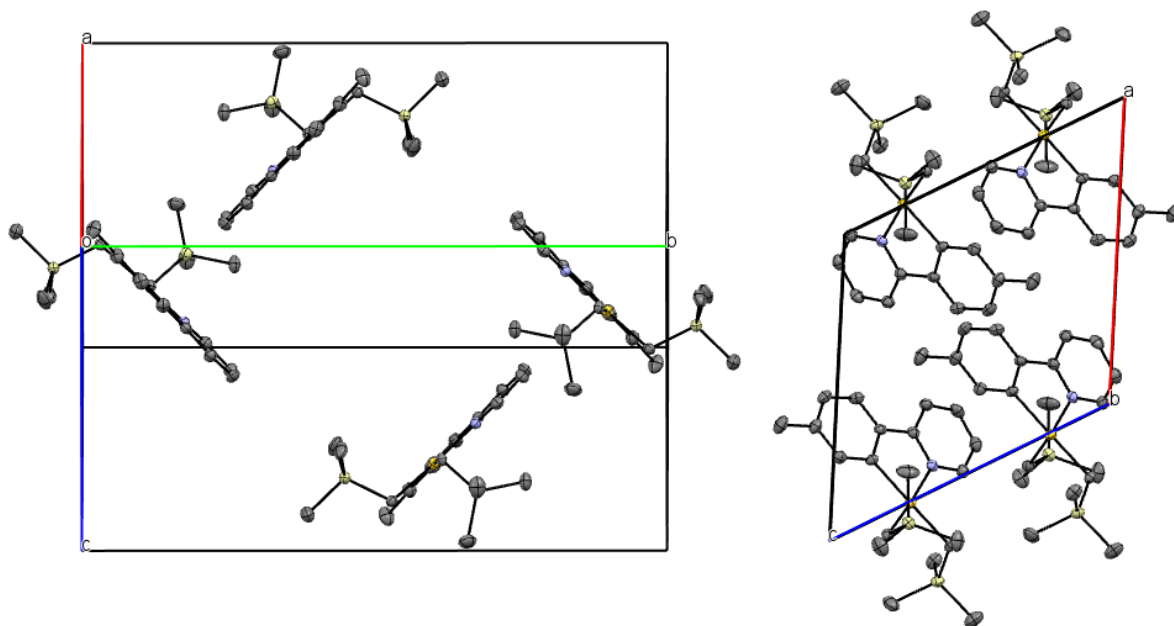
Atomer	Bindingslengde, Å	
	R=R' = CH <sub>2</sub>	R=R'=Me
Au-N	2.145	2.130
Au-C <sub>Ar</sub>	2.076	2.062
Au-R	2.048	2.039
Au-R'	2.099	2.134

Tabell 4 Sammenlikning av vinkler rundt Au for kompleksene  $\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{tpy})$  og  $\text{AuMe}_2(\text{tpy})^1$ .

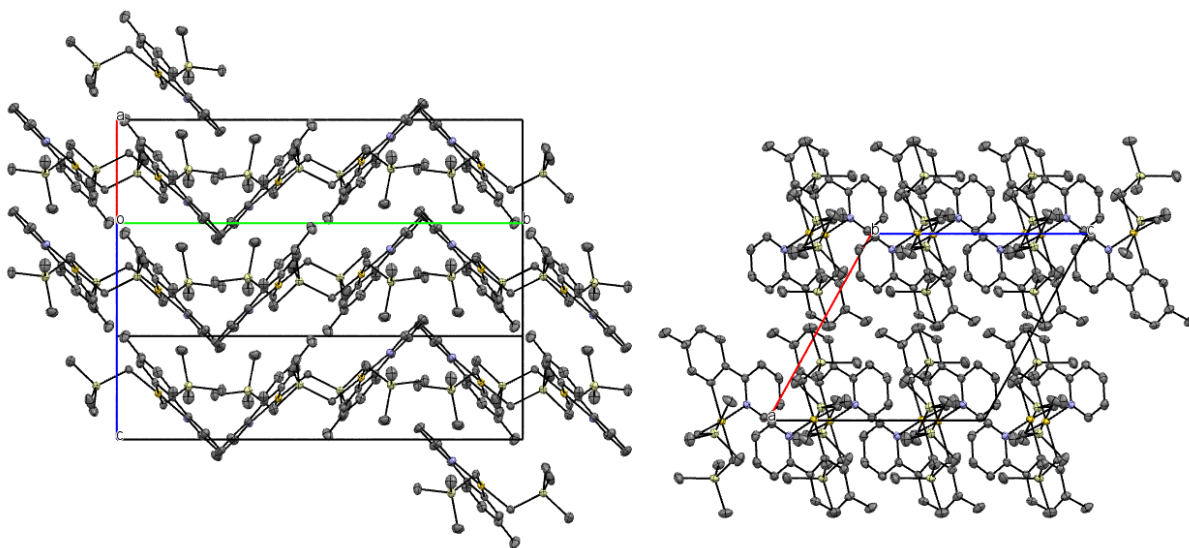
Atomer	Bindingsvinkel, grader	
	R=R' = CH <sub>2</sub>	R=R'=Me
N-Au-R	174.87	173.78
N-Au-CAr	80.17	80.00
CAr-Au-R'	176.73	176.02
R-Au-R'	87.65	89.13

Ut ifra tabellene er det tydelig at omgivelsene rundt gull er ganske like. Bindingslengdene er stort sett litt lenger for  $\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{tpy})$ , men det er en tydeligere trans-influens i dimetyl-systemet. Differansen mellom bindingslengdene fra Au til R og R' sier noe om trans-influens og viser en forskjell på 0.051 Å for  $\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{tpy})$  mot 0.095 Å for  $\text{AuMe}_2(\text{tpy})$ . Bindingsvinklene er også omtrent identiske, med unntak av R-Au-R'-vinklen som er 1.5° større for dimetyl-systemet.

Det er ikke en åpenbar  $\pi$ -stacking i strukturen, som er rapportert både for  $\text{AuMe}_2(\text{tpy})$  og  $\text{Au}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{tpy})^1$ . Krystallstrukturer av disse har vist at aromat-planene er separert med henholdsvis 3.6 og 3.4Å for disse to forbindelsene. For  $\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{tpy})$  står  $\text{SiMe}_3$ -ligandene ut av den plankvadratiske strukturen; i figur 25 peker  $\text{SiMe}_3$  trans til nitrogen ut av papiret, mens  $\text{SiMe}_3$  cis til nitrogen peker innover. Dette gjør at komplekset tar opp mer plass, noe som også gjengis i avstanden mellom  $\pi$ -systemene. For strukturen av  $\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{tpy})$  er avstanden mellom disse planene på omkring 7 Å, og tolylpyridin-planene overlapper ikke. Figur 29 viser hvordan enhetscellen til krystallen ser ut fra to ulike vinkler. Det er synlig at det er mye tomrom midt i cellen, samtidig som en stor del av komplekset ikke befinner seg innenfor cellen. Ved å inkludere et større område enn bare enhetscellen (2.6x1.4x1.6 i stedet for 1.0x1.0x1.0), for deretter å manuelt ta bort alle molekyler som ikke har atomer innenfor enhetscellen blir antallet molekyler innenfor cellen 18. (figur 30) Dette viser at pakkingen i krystallen er kompleks og at enhetscellen i seg selv ikke gir mye informasjon om hvordan det hele ser ut.

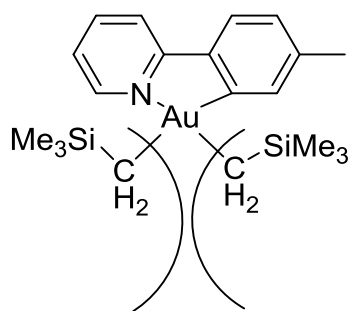


Figur 29 Enhetscellen til  $\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{tpy})$  sett fra to ulike krystallografiske akser;  $a^*$  (venstre),  $b$  (høyre).



Figur 30 Enhetscellen til  $\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{tpy})$ , overlappende molekyler fra andre celler er tatt med.

### 2.3.4 Studier med lav-temperatur NMR for kompleks 4

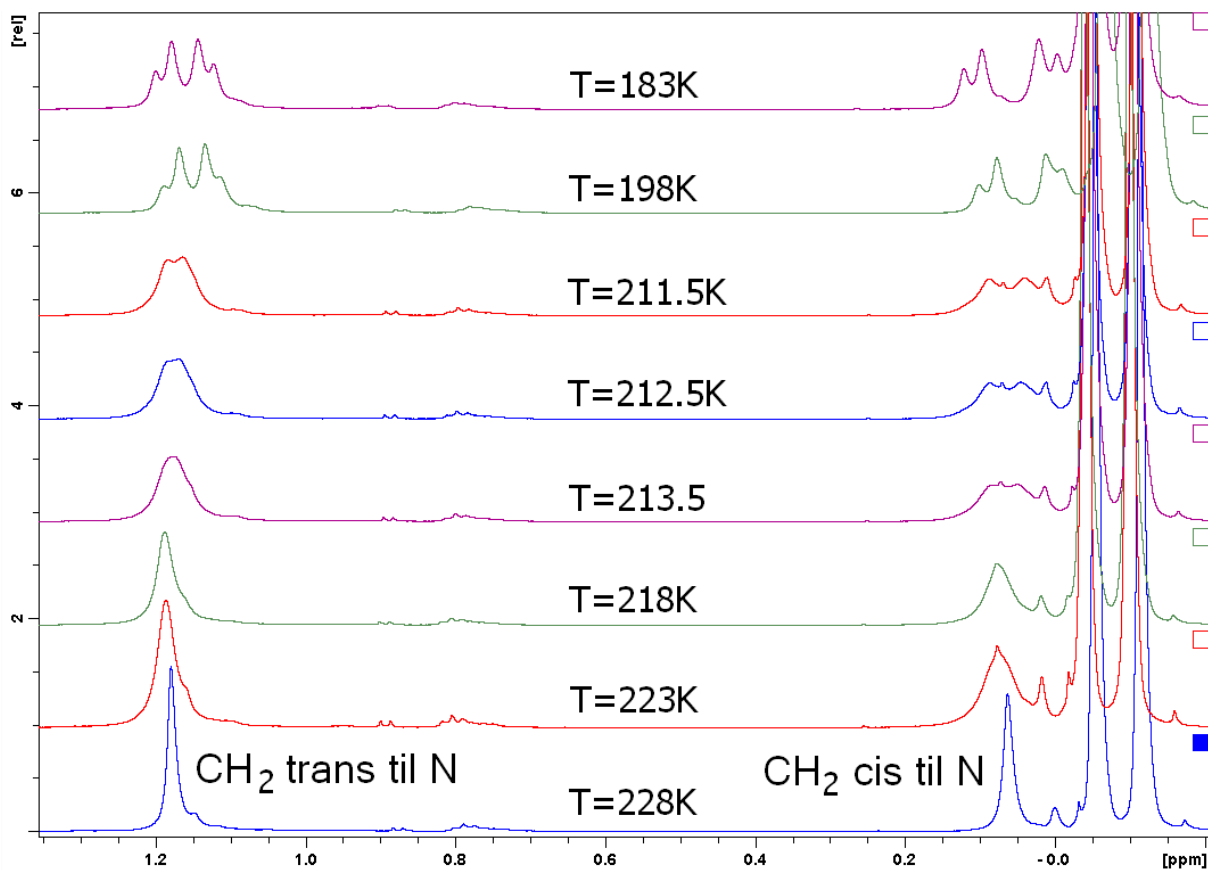


Figur 31 Potensielt hindret rotasjon av Au-C-bindingen på  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ -ligandene.

Observasjoner fra krystallstrukturen viser at de to  $\text{SiMe}_3$ -gruppene er orientert opp/ned i forhold til hverandre. Denne statiske strukturen vil indikere at protonene på hver av  $\text{CH}_2$ -gruppene er diastereotopiske, og at de burde vise koblinger innbyrdes i  $^1\text{H}$ -NMR tilsvarende doble dubletter. Dette er ikke tilfellet, mest sannsynlig på grunn av en hurtig rotasjon om Au- $\text{CH}_2$ -bindingen.

På bakgrunn av disse observasjonene ble det utført et NMR-forsøk hvor  $\text{Au}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2(\text{tpy})$  ble løst i  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  og gradvis kjølt ned for å se etter endringer i koblingsmønsteret til  $\text{CH}_2$ -toppene. Dette ville senke rotasjonshastigheten og kanskje også gi endringer i splittingsmønsteret. DCM viste seg som et bra løsemiddel fordi løsligheten var god både ved romtemperatur og ved senkede temperaturer. Resultatene er vist i figur 32.





Figur 32 Resultater fra lav-temperatur  $^1\text{H-NMR}$ -undersøkelse av kompleks 4, med synkende temperatur oppover.

Figur 32 viser hvordan  $^1\text{H-NMR}$ -spekteret endres når temperaturen senkes. Ved 228K ( $-45^\circ\text{C}$ ) ser spektret omtrent identisk ut med det ved romtemperatur. Deretter blir  $\text{CH}_2$ -toppene bredere ettersom temperaturen senkes. Koalesenstemperaturen  $T_c$  for  $\text{CH}_2$ -gruppen cis til N ser ut til å ligge ved 218K. Videre fra 218K begynner signalet fra denne toppen å endre splittingsmønster ved ca 213.5K. Senkes temperaturen ytterligere observeres først en dublett, og deretter en dobbel dublett når temperaturen senkes videre. Ved 183K ble splittingsen mellom dublettene  $\Delta\nu_0$  målt til å være 28.4 Hz

$\text{CH}_2$ -gruppen trans til N trengte en lavere temperatur for å bli til en bred singlett, og koalesenstemperaturen  $T_c$  så ut til å ligge mellom 212.5 og 213.5K. Ved temperaturer under 212.5K begynte signalet å likne på en dublett, men dette endret seg ved 198K hvor signalet hadde fått tydelige skuldre. Ved videre senking av temperaturen ble en dobbel dublett observert for også denne  $\text{CH}_2$ -gruppen. Ved 183K ble splittingsen mellom dublettene  $\Delta\nu_0$  målt til å være 50.0Hz. Det var ikke mulig å komme lenger ned i temperatur på grunn av begrensninger med løsemidlet.

Sammenhengen mellom rotasjonsraten  $k$  og splittingen mellom dublettene  $\Delta\nu_0$  (gitt i Hz, ikke ppm) kan uttrykkes med formelen

$$k = \frac{\pi\Delta\nu_0}{\sqrt{2}}$$

Ved å fylle inn verdier for splitting av dublettene i formelen oven for ble ratekonstantene bestemt til  $k_{\text{cis N}} = 111\text{s}^{-1}$  og  $k_{\text{trans N}} = 63\text{s}^{-1}$ .

Eyringlikningen kan videre brukes til å finne gibbs aktiveringsenergi  $\Delta G$  for utvekslingsprosessen (exchange process) til protonene i  $\text{CH}_2$ -gruppen. Likningen er gitt på formen

$k = \frac{k_B T_C}{h} e^{-\frac{\Delta G}{RT_C}}$ , hvor  $k_B$  er Boltzmannkonstanten,  $h$  er Plancks konstant,  $R$  er den ideelle gasskonstanten og  $T_C$  er koalesenstemperaturen

Likningen kan skrives om for å få ut  $\Delta G$

$$\Delta G = RT \ln \frac{k h}{k_B T_C}$$

Dermed kan  $\Delta G$  for de to prosessene beregnes

$$\Delta G_{\text{trans N}} = 36.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{\text{cis N}} = 35.9 \text{ kJ/mol}$$

De to prosessene viser omtrent de samme energiene, og på grunn av usikkerheter med temperaturmålinger kan resultatene antas å være like. Dette vil også være tilfellet; energiforskjellene kommer av at  $\text{CH}_2$ -gruppene, som peker i hver sin retning, roterer  $180^\circ$  om **Au-CH<sub>2</sub>**-bindingen. Denne prosessen skjer i par, og dermed bør energien som trengs for prosessen være lik for begge to. 36 kJ/mol tilsvarer 8.6 kcal/mol. Til sammenlikning er rotasjonsbarrieren for etan om C-C-bindingen ca 3 kcal/mol.

Temperaturer som ble notert i dette eksperimentet er imidlertid svært usikre. Instrumentets indre termometer ble brukt som mål, men tidligere erfaringer fra arbeid gjort på samme instrument viser at disse tallene ikke er helt nøyaktige. På vei opp i temperatur etter å ha

nådd  $-90^{\circ}\text{C}$  ble det også observert at NMR-spekterene ikke var helt identiske til de samme målt på vei ned. Dette kan imidlertid også skyldes noe dårligere homogenitet i magnetfeltet.

### 2.3.5 DFT-beregninger for geometrien til 4

Uavhengig av krystallstrukturen ble DFT-beregninger utført for å forstå  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ -ligandenes påvirkning på systemet bedre. Beregningene ble utført av Dr. Ainara Nova. Strukturen ble optimert i to trinn; først ble geometrien optimert for  $\text{AuMe}_2(\text{tpy})$ , deretter ble metylgruppene erstattet med  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ . Detaljer for beregningene er å finne i appendikset på side 102

Tabell 5 Sammenlikning av utvalgte bindingslengder, krystallstruktur og DFT-beregninger.

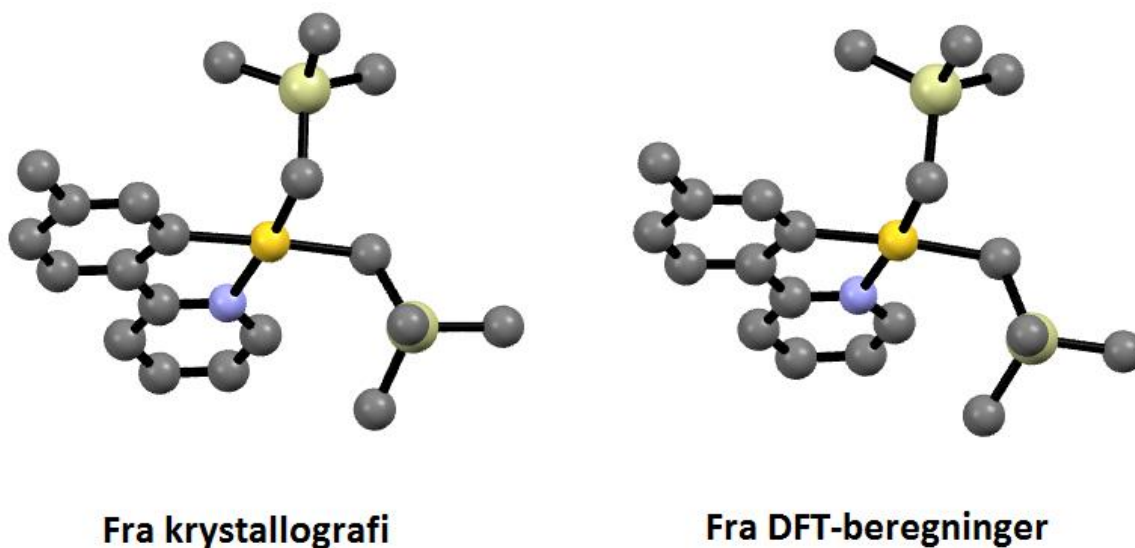
Atomnummer	Avstand, Å	
	Krystall	DFT
Au-C17	2.048 (4)	2.043
Au-C12	2.076 (4)	2.082
Au-C13	2.099 (4)	2.104
Au-N	2.145 (4)	2.158
Si1-C13	1.849 (5)	1.886
Si1-C15	1.875 (5)	1.900
Si2-C18	1.863 (6)	1.893
Si2-C20	1.861 (5)	1.892

Tabell 6 Sammenlikning av utvalgte bindingsvinkler, krystallstruktur og DFT-beregninger.

Atomnummer	Vinkel, grader	
	Krystall	DFT
C17-Au-C12	95.35 (18)	96.09
C17-Au-C13	87.65 (17)	87.64
C12-Au-C13	176.73 (17)	175.06
C17-Au-N	174.87 (16)	174.25
C12-Au-N	80.17 (16)	79.24
C13-Au-N	96.88 (16)	97.21
C13-Si1-C15	109.2 (2)	110.05

C19-Si2-C17	109.0 (2)	107.22
C4-C5-C6-C7	4.2 (7)	2.8
N-C5-C6-C12	2.8 (6)	2.1

Tabell 5 og 6 viser tydelige likheter mellom beregnet og observert geometri. Det samme gjør også figur 33, som viser en sammenlikning av strukturen til data fra krystallen og data fra beregninger.



**Figur 33** Sammenlikning av struktur fra krystallografi og DFT.

Figuren viser tydelig at det er god overensstemmelse mellom teoretiske beregninger og observasjoner fra figuren

Verdiene fra tabell 5 og tabell 6 viser at DFT-modellen er bedre på Au-L-avstander enn de avstander hvor gull ikke inngår. Beregninger av vinkler så ut til å gi stort avvik for vinklene trans over Au.

For å se hvor feil DFT-beregningene er brukes formel for å regne ut feilen i kvadratisk middelvei (root mean square error). Den kan beregnes ved

$$\sqrt{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2\right)},$$

hvor

x = n parametere fra røntgenstrukturen

y, = n parametere fra DFT-beregninger

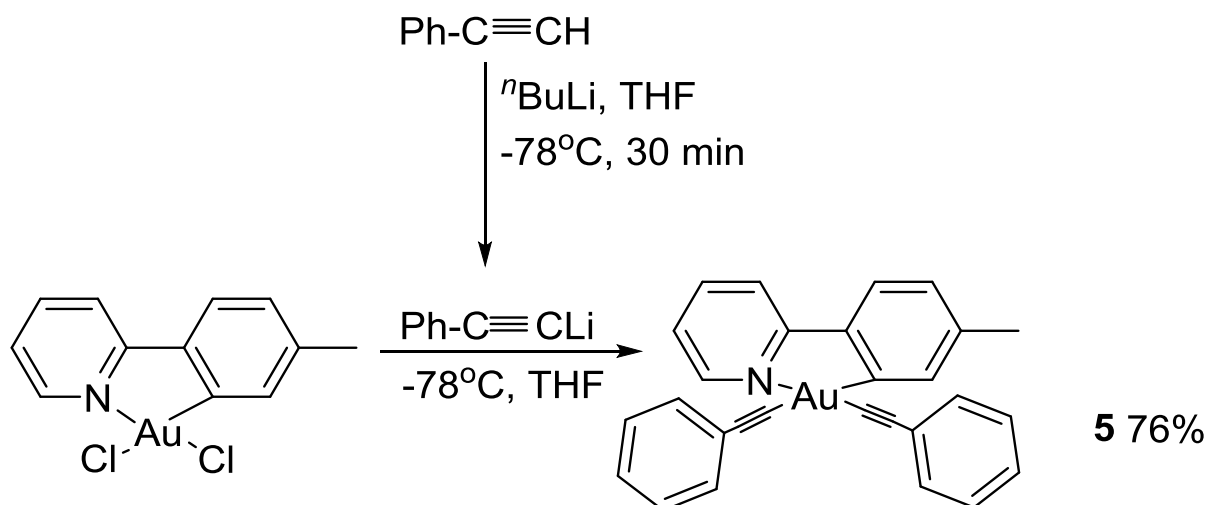
Resultatene fra feilberegningene finnes i tabell 7.

**Tabell 7** Feil i kvadratisk middelværdi for DFT-beregninger i forhold til den eksperimentelle strukturen, basert på verdier fra tabell 5 og 6 (med unntak av torsjonsvinklene)

Avstander M-L [Å]	Andre avstander [Å]	Vinkler [°]
0.011	0.055	1.17

## 2.4 Syntese og karakterisering av $\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2(\text{tpy})$ (Kompleks 5)

### 2.4.1 Syntese av kompleks 5



Figur 34 Synteserute for  $\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2(\text{tpy})$ .

Etter at kompleks **4** var syntetisert og karakterisert var det interesse for å lage et kompleks med økt stabilitet mot luft, fuktighet og temperatur. Observasjoner så langt har vist at komplekser basert på Li-reagenser med høye pKa-verdier lett dekomponerer når de ble alaysert for NMR med  $\text{CDCl}_3$  som løsemiddel. Fenylalkynyl-ligander ble, på bakgrunn av fenylacetylenes lave pKa, tenkt til å kanskje kunne øke stabiliteten til Au-komplekset.

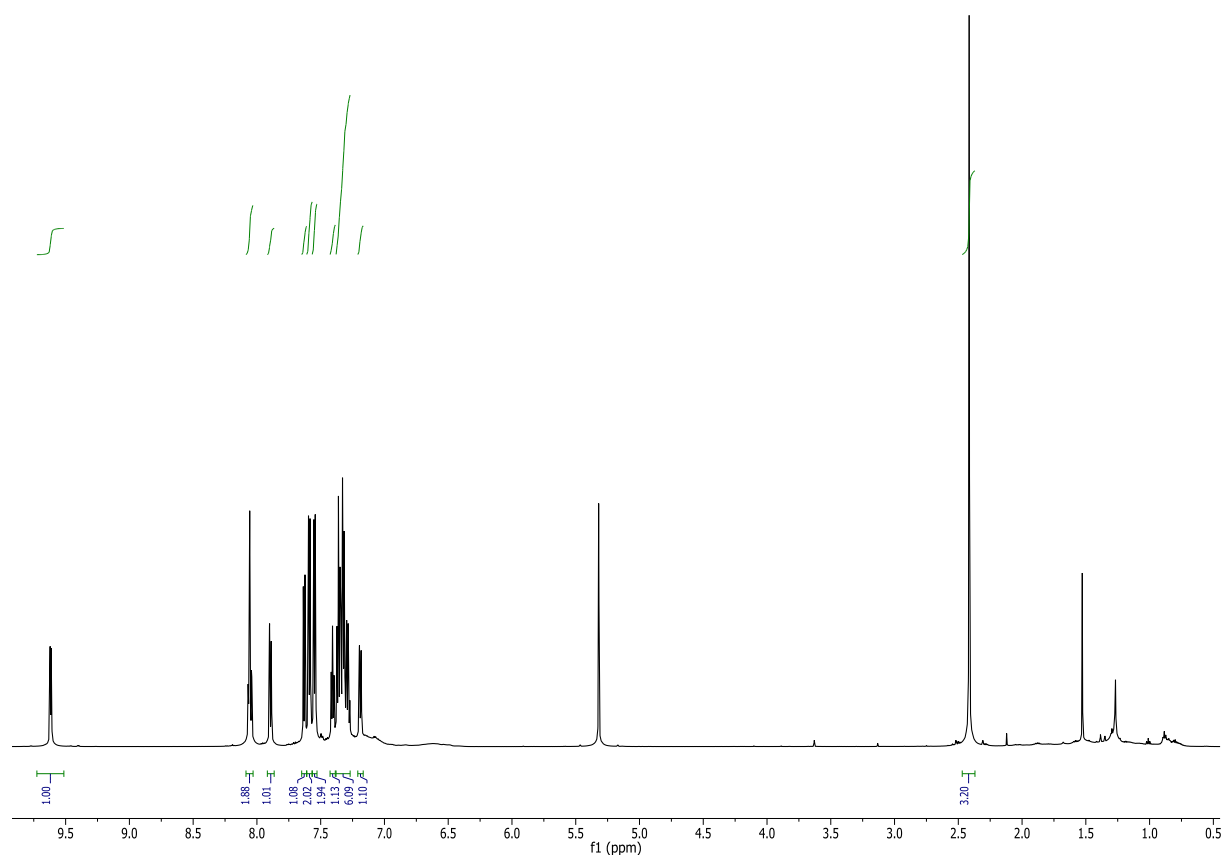
Ideen med synteseruten var å deprotonere fenylacetylen for å lage fenyletynyllitium *in situ* og deretter tilsette dette til en rørt løsning med **1**. Dette viste seg å fungere. Deprotonering ble gjort med n-BuLi. Med en så stor forskjell i pKa-verdier for base og substrat (pKa 50 for n-BuLi, 29 for fenylacetylen) er det forventet at reaksjonen bør gå effektivt. Liknende komplekser har blitt syntetisert før<sup>35</sup>, men ved hjelp av deprotonering og transmetallering med trietylamin og kobber(I)jodid.

Opparbeidingen liknet mye på den til tidligere komplekser; løsningen ble varmet opp til romtemperatur, løsemidlet ble dampet av, og råproduktet ble filtrert med DCM. Celitt ble testet som et filtreringsmedium, men det var ikke effektivt nok til å hindre et gult, oljeaktig stoff fra å eluere ut sammen med produktet. Filtrering med silika ble deretter testet; ved tilsetning på silikaen ble den gule fargen sterkere, og under filtreringen oppstod et gult bånd i silikaen. En klar fraksjon ble vasket ut, og inneholdt produktet som et hvitt pulver. En ekstra

fraksjon kunne imidlertid også vaskes ut. Produktet fra denne fraksjonen hadde en svakt gul farge.  $^1\text{H-NMR}$  identifiserte begge fraksjonene som produktet uten en signifikant forskjell i spektret. Urenheten som førte til gulfargen ble aldri identifisert. Komplekset viste seg såpass stabilt at det burde kunne separeres ut urenheter med kolonnekromatografi. Dette ble imidlertid ikke utført. Basert på faktum at liknende systemer har blitt sett på for sine fotokjemiske egenskaper<sup>35</sup> kan det tenkes at det kanskje er rester fra et monoalkenylert biprodukt.

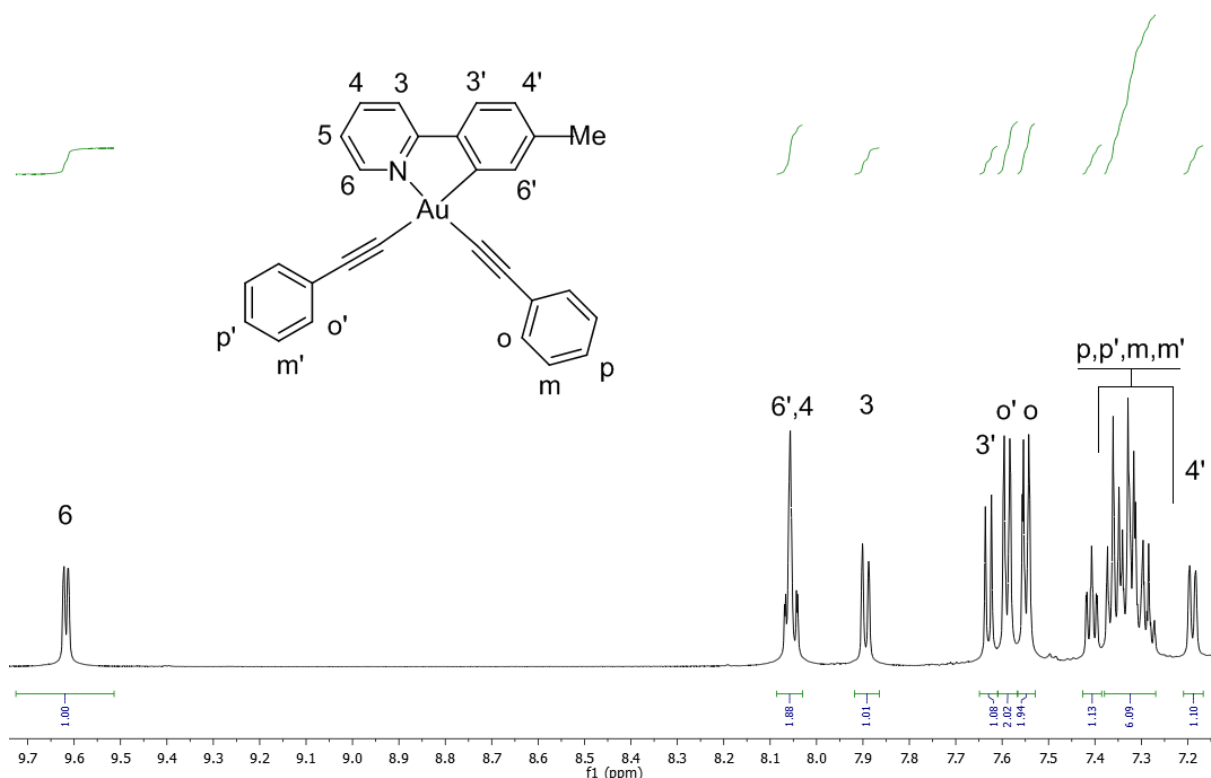
### 2.4.2 Karakterisering av kompleks 5

Kompleks **5** ble karakterisert med NMR og MS.  $^1\text{H-NMR}$  viser et aromatområde hvor det foreligger et par brede signaler; generelt mellom 7.7 og 7.0 ppm, samt en bred topp ved 6.6 ppm. Signalene fra noen av protonene i fenylingene overlapper som følge av splittingsmønstre, men signalene kan likevel differensieres ved å løse resten av spekteret først.



Figur 35  $^1\text{H-NMR}$ -spektrum av kompleks 5, tatt opp i DCM.

6-CH viser en skiftverdi på  $\delta$  9.62 ppm, noe som er det høyeste som er observert fra dette signalet fra noen komplekser etter substitusjon av **1**. I tillegg har singletten fra 6'-CH nå blant de høyeste av samtlige skiftverdier i spekteret, på  $\delta$  8.06 ppm. Dette kan komme av flere årsaker, for eksempel at det er mindre tilbakedonering av elektrontetthet fra gull til N, dermed trekker N på mer av elektronene i pyridinringen og området rundt nitrogen blir ekstra elektronfattig. Det kan også komme av anisotropieffekter av  $\pi$ -systemene til fenylacetylen når disse utsettes for sterke, ytre magnetfelt.

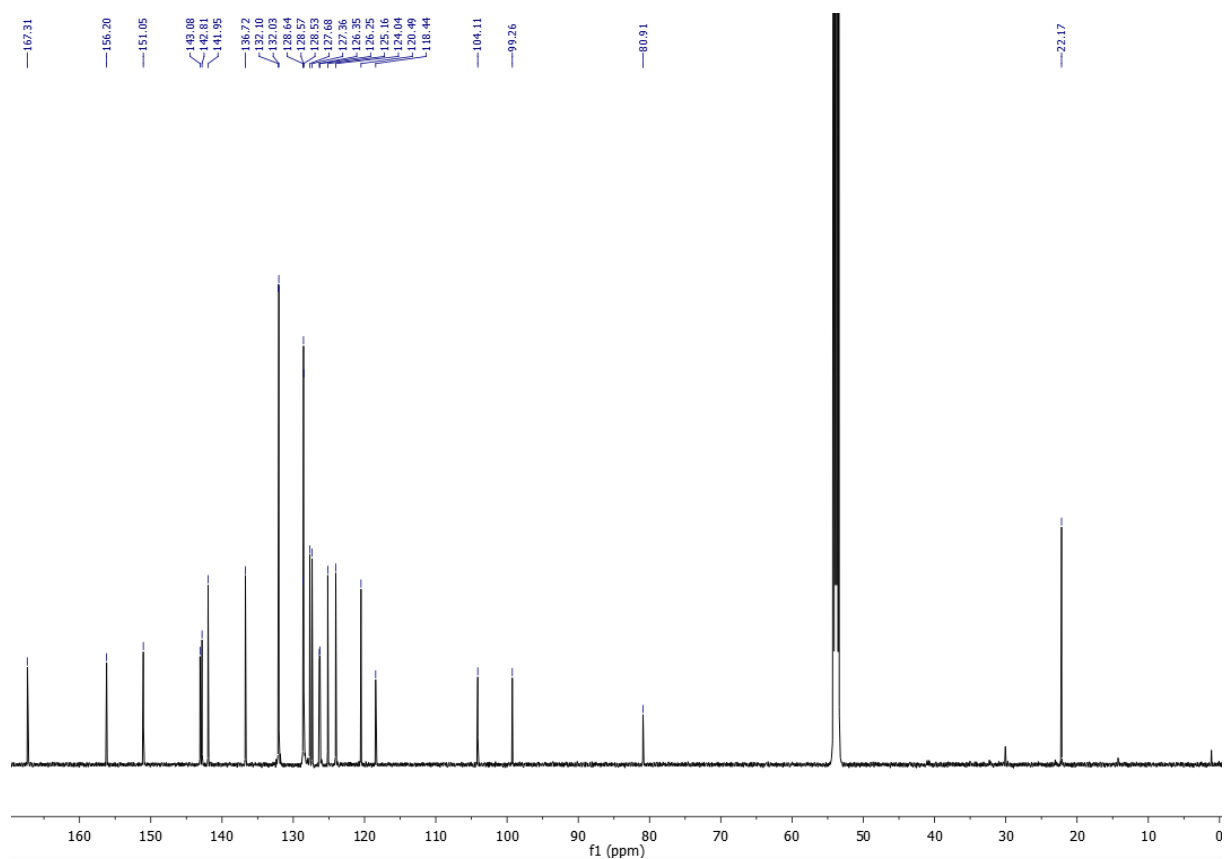


Figur 36  $^1\text{H-NMR}$ -spektrum av kompleks **5**, forstørret aromatisk område med tilordninger.

Alifatisk område viser små urenheter i tillegg til den eneste forventede metyl-toppen i området. Den ene urenheten ligger på 3.13 ppm, og passer til signalet for  $\text{C}\equiv\text{CH}$ -signalet fra startmateriale. En annen urenhet på 2.12 ppm er en urenhet fra flasken med fenylacetylen. Det ser imidlertid ut til at mengden ureagert startmateriale er mindre enn urenheten som var med fra starten av.

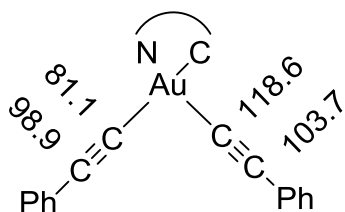
Et standard  $^{13}\text{C-NMR}$ -spektrum viste 24 unike karboner; 12 fra tolylpyridin og 6 fra hver av fenylacetylen-ligandene. Dette er i tråd med hva som var forventet.





Figur 37  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektrum av kompleks 5, tatt opp i DCM.

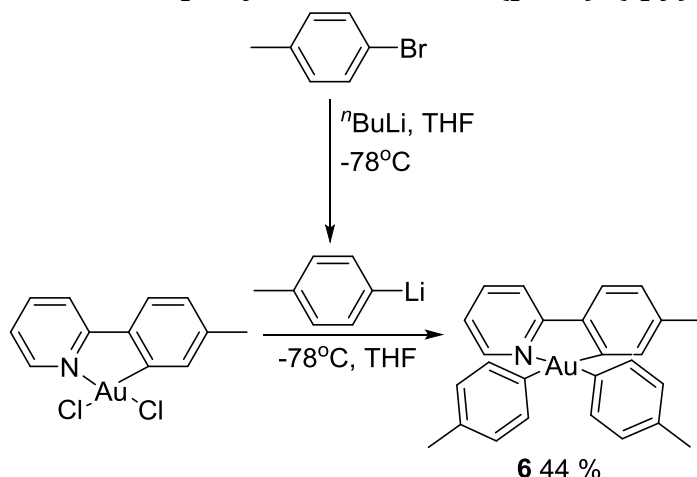
Blant de interessante observasjonene er de fire signalene til alkynyl-karbonene i området  $\delta 119\text{-}81$  ppm. Kun ett av karbonene,  $\delta 81.1$  ppm ligger i det vanlige området til alkyl-karboner, nemlig  $\delta 70\text{-}90$  ppm. Et HMBC-spektrum viser at o-protonene kobler sterkt til  $\delta 103.7$  ppm og svakere til  $\delta 118.6$  ppm, mens o'-protonene kobler sterkt til  $\delta 98.9$  ppm og svakere til  $\delta 81.1$  ppm. Karbonene som er direkte koblet til Au oppfører seg likt som metylgruppene i  $\text{AuMe}_2(\text{tpy})$ ; skiftverdiene er høyere for karbonet trans til N enn for karbonet cis til N.



Figur 38 Utdrag av strukturen til kompleks 5, med skiftverdier for alkynyl-karbonene.

MS ble kjørt og viste signaler for  $m/z$  590 og 1157, noe som passer med henholdsvis én monomer av **5** + natrium og én dimer av **5** + natrium. Dette, i tillegg til all diskusjon fra NMR-data indikerer at det er nettopp  $\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2(\text{tpy})$  som er syntetisert.

## 2.5 Forsøk på syntese av $\text{Au}(\text{p-tol})_2(\text{tpy})$ (Kompleks 6)



Figur 39 Synteserute for  $\text{Au}(\text{p-tol})_2(\text{tpy})$ .

Tanken bak syntesen var å utføre en *in situ* halogen-litium-utveksling mellom *n*-BuLi og 4-bromtoluen, for deretter å tilsette denne løsningen til en kolbe med kompleks **1**. Problemet med denne synteseruten var dannelsen av mange biprodukter i tillegg til det ønskede produktet, samt problemer med å fjerne disse biproduktene på grunn av ustabiliteten til det ønskede produktet.

Reaksjonen for halogen-litium-utvekslingen ble utført med mange forskjellige reaksjonstider. Den ble optimert til 2 timer; 90 minutter førte til ureagert startmateriale, noe ønsket produkt og mye biprodukter. Dersom utvekslingsreaksjonen ble satt til 150 minutter ble det ønskede produktet etter reaksjon med **1** ikke identifiserbart med NMR, mest sannsynlig pga dekomponering under utveksling. Med begrepet ønsket produkt menes de signalene som ut i fra analysene virket til å stamme fra ett nytt kompleks.

Det beste forsøket ble utført ved 2 timer reaksjonstid og et lite overskudd (1.1 ekv.) med 4-bromtoluen. Det lille overskuddet var ment å redusere mengden *n*-BuLi som fulgte med i steg 2. Det ble også utført flere forsøk hvor startmaterialet var 4-bromtoluen og metallisk litium, men denne veien viste ikke fram. Mest sannsynlig var dette fordi bruk av hanskeboks ikke var blitt rutine på dette stadiet av oppgaven.

Tilsetningen av Li-reagenset laget *in situ* til en rørt kolbe med kompleks **1** ble også gjort ved å variere flere parametere. De to vanskelige parameterene var å finne den rette reaksjonstiden, samt det rette antall ekvivalenter med Li-reagens. De beste parameterene

var 4.5 ekv. Li-reagens og 3.5t reaksjonstid ved  $-78^{\circ}\text{C}$ , samt 15 minutter røring i romtemperatur. Det var ingen spesifikk farge på løsningen når reaksjonen var ferdig. Fargen ble imidlertid lilla etter at løsemidlet var dampet av, som for metyl- og fenylsystemene.

Filtrering gjennom celitt gav produktet med en mengde av hva som antas å være 1-1'-metyl-4,4'-bifenyl og *n*-Bu-gullkompleks tilstede. Gullkompleks-biprodukt ble for det meste fjernet gjennom å avsette råproduktet på celitt og så vaske med heksan. Ønsket produkt ble liggende igjen sammen med bifenylylproduktet, og kunne vaskes gjennom med DCM og samles opp. Bifenylylen ble ikke fjernet, og NMR-data av **6** viser denne forbindelsen som en urenhet. Det var imidlertid sjeldent å oppnå en slik renhet, og reaksjonen lot seg ikke repetere.

Kompleks **6** ble kun karakterisert med  $^1\text{H-NMR}$ , og benzen- $d_6$  ble brukt som løsemiddel. Det ble utført et forsøk på å omkrystallisere den beste batchen av materiale til enkrystall røntgenkristallografi, men dette førte kun til dekomponert materiale.  $^1\text{H-NMR}$ -spekteret er imidlertid karakterisert så mye som mulig utifra en tynn prøve og et middels bra COSY-spektrum.  $^1\text{H-NMR}$ -spekteret er lagt ved i appendiks som figur 111-113, og viser 4 dubletter som alle integrerer for 2 protoner hver, tilsvarende de 8 protonene i tolylringenes orto- og metaposisjoner. Én dublett ble antatt å gjemme seg bak løsemiddeltoppen, men ble påvist i COSY-spekteret (Appendiks fig 114). Fordi det ikke ble kjørt HMBC eller NOESY kunne ikke  $\text{CH}_3$ -gruppene karakteriseres, og tolyl-ringene kunne egentlig ikke differensieres. Basert på hvordan spekteret for **2** så ut ble det antatt at dublettene fra tolylringen cis til N gav de laveste signalene.

På grunn av endring av fokus i oppgaven ble det ikke viet mer tid til å optimere denne reaksjonen. Resultatene viser imidlertid at den er syntesen er mulig. Den kunne også gått enda bedre dersom inert-teknikker som Schlenk og hanskeboks hadde vært tatt i bruk i større grad.

## 2.6 Sammenlikning av analyser for disubstituerte systemer

Fire transmetalleringer fra dikloridet **1** ble utført. Fokusering i analysene i delkapitlene over har blant annet vært på hvordan 6-CH og 6'-CH har oppført seg når de har ulike grupper trans over Au til seg selv. Et lite utvalg av observasjoner er å finne i tabell 8. Halogener og sp-karboner ser ut til å gi høyere skiftverdier, mens fenylsystemet førte til en endring på over 1.5 ppm for 6-CH og 1.0 ppm for 6'-CH sammenliknet med dikloridet.

Tabell 8 Utbytter og utvalgte skiftverdier for suksessfulle synteser.

R og R'	<sup>1</sup> H-NMR-skift 6-CH, ppm	<sup>1</sup> H-NMR-skift 6'-CH, ppm	Utbytte for alkylering, fenylering, alkenylering, %
Cl	9.73	7.81	
fenylacetylen	9.62	8.05	76
Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub>	8.73	7.52	59
Me	8.68	7.52	90
Ph	8.09	6.81	63

Metyl- og fenylacetylen-ligander viste seg underveis som de letteste systemene å jobbe med. Dette vises også på utbyttene, hvor fenylacetylen på tross av to reaksjonssteg viser et samlet utbytte på 76 %. Fenylligander viser seg som det vanskeligste systemet å reproducere, og har også et noe lavt utbytte.

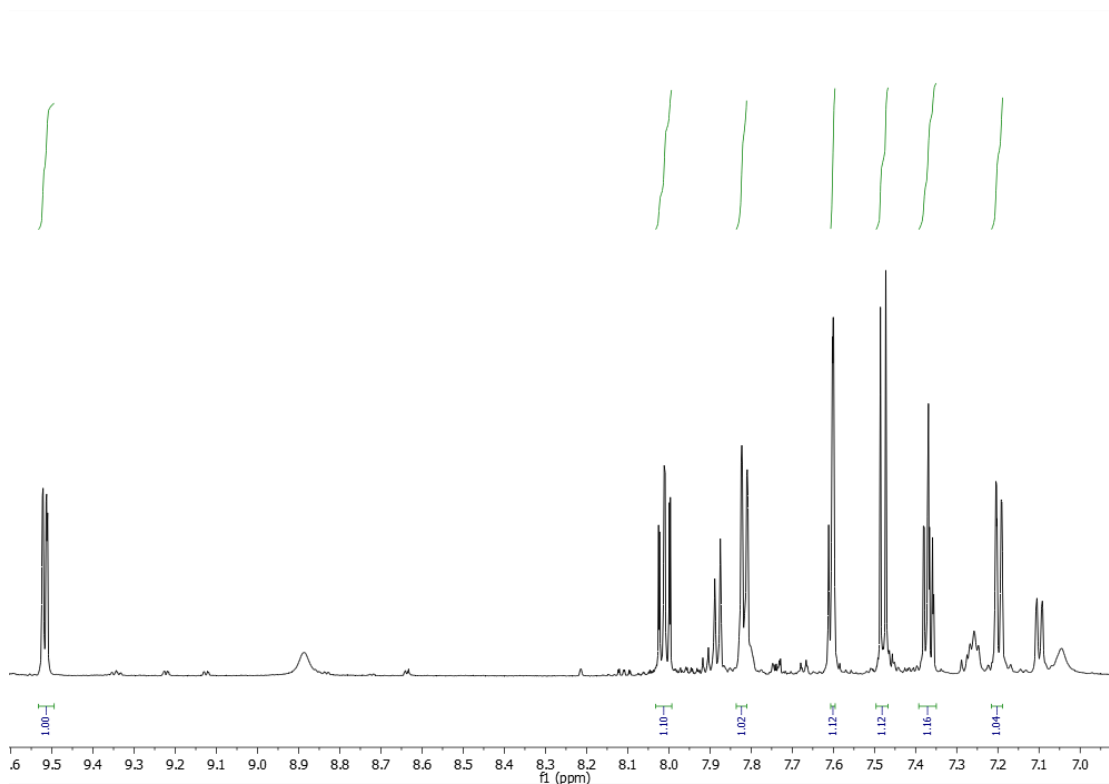
Flere av målmolekylene fra prosjektbeskrivelsen ble aldri forsøkt laget. Listen ble laget med tanke på å kjøpe inn Li-reagenser av ligandene, men det var ytterst få som var kommersielt tilgjengelige. Dermed ble det fokusert aller mest på syntese av Au(Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(tpy), hvor det etter hvert ble generert en god prosedyre

## 2.7 Syntese og karakterisering av et mulig kompleks $\text{AuCl}(\text{OCH}_2\text{SiMe}_3)(\text{tpy})$ (Kompleks 7)

I et forsøk på å se om vann stoppet reaksjonen i syntesen av kompleks 4 ble det undersøkt hva som skjer ved tilsetning av 0.5 mL vann ved antatt reaksjonsslutt. Vannet ble tilsatt etter at reaksjonen hadde rørt ved  $-78^\circ\text{C}$  og etter 10 minutter røring i romtemperatur, og løsningen rørte i 10 minutter til etter tilsetningen, og raskt tegn til fargeforandring fra rosa til brun. Etter at løsemidlet var dampet av var råproduktet dårlig løslig i heksan, men løslig i DCM. Råproduktet ble derfor vasket på celitt med heksan, og noe produkt, senere identifisert som  $\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{tpy})$ , ble vasket gjennom og samlet i en kolbe. En ny kolbe ble deretter brukt til å samle opp en DCM-fraksjonen. Avdamping gav et hvitt stoff som etter få minutter i kontakt med luft (så mye luft som kom inn i kolben etter åpning til luft på rotavapor før septum ble satt på) ble sølvgrått.

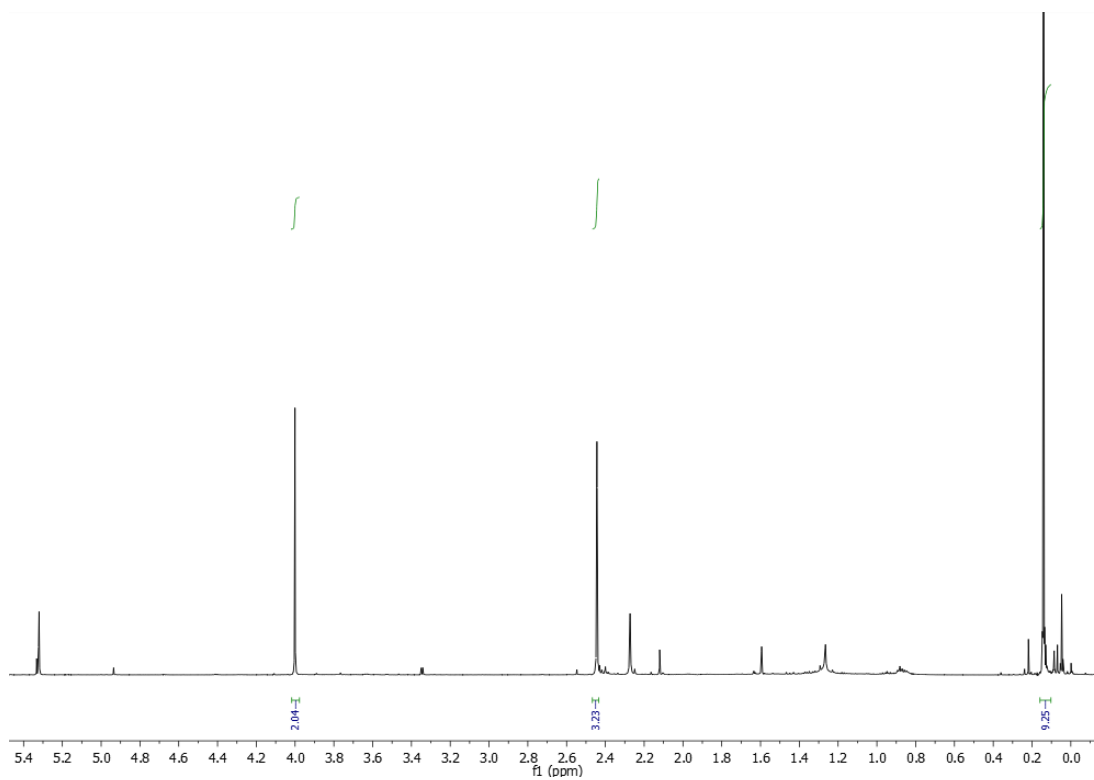
Et annet problem med syntesen var at reproduserbarheten ikke var optimal. Etter to suksessfulle synteser på rad ble det én måned senere forsøkt to repetisjoner, som begge ikke førte til ønsket produkt. Den første repetisjonen førte for det meste til dekomponering, mens den andre gav for det meste kompleks 4. Mest sannsynlig kommer dette av at opparbeidingen for reaksjonen har fungert ved ren flaks; stabiliteten for dette komplekset er ikke bra nok til å gjøre opparbeidingen uten inert-teknikker.

Et  $^1\text{H}$ -NMR-spektrum ble tatt opp for komplekset for å prøve å argumentere for strukturen til komplekset. Spekteret viser 7 tydelige topper i det aromatiske området som alle integrerer for ett proton hver.



Figur 40  $^1\text{H}$ -spektrum av kompleks 7, tatt opp i DCM, forstørret aromatisk område.

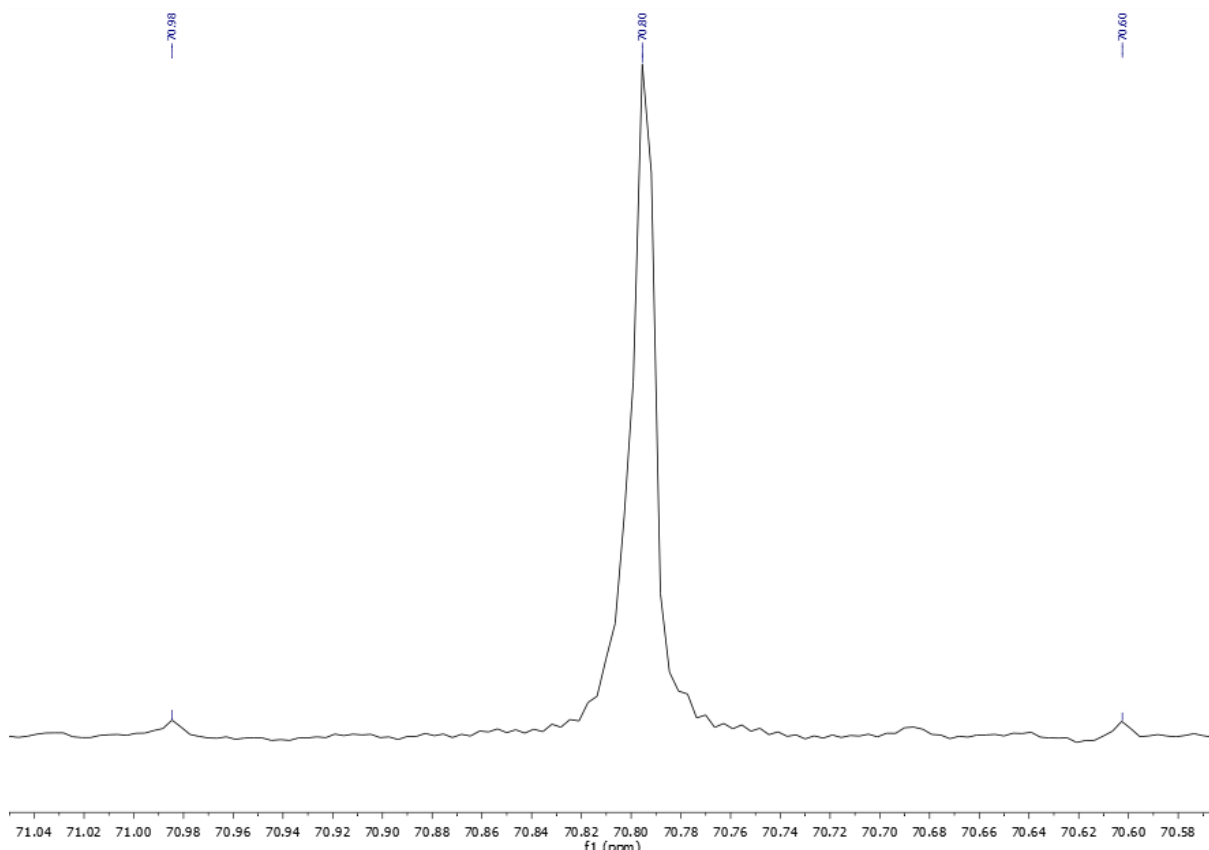
Et signal ved  $\delta$  4.00 ppm er det eneste som integrerer for en mulig  $\text{CH}_2$ -gruppe. Pga den høye skiftverdien likner dette nå mer på en  $\text{CH}_2\text{-O}$ -gruppe enn en  $\text{CH}_2\text{-Si}$ -gruppe



Figur 41  $^1\text{H}$ -spektrum av kompleks 7, alifatisk område.

COSY-NMR bekrefter konnektivitet mellom de 7 protonene i tolylpyridin, i tillegg til å vise en svak kobling mellom  $\text{SiMe}_3$  og  $\text{CH}_2$ .

$^{13}\text{C}$ -NMR-spekteret viser for en mulig  $\text{CH}_2$ -gruppe ved  $\delta 70.8$  ppm en  $^1J_{(\text{C-Si})}$  på 58 Hz som satellitter på  $\text{CH}_2$ -signalet, noe som indikerer konnektivitet mellom  $\text{CH}_2$  og  $\text{SiMe}_3$ . HMBC-spektrum viser ikke signaler over på tolylpyridinen.

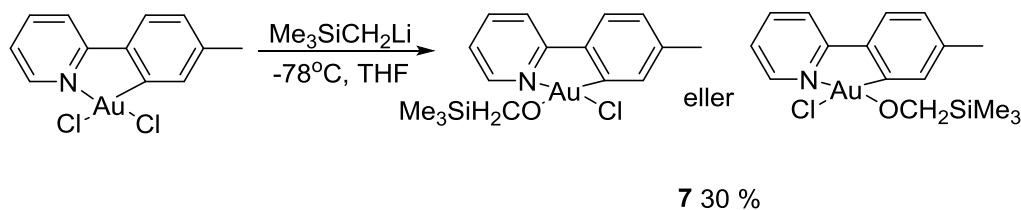


Figur 42 utrag fra  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektrum som viser  $\text{CH}_2$ -gruppen med  $^{29}\text{Si}$ -satellitter.

Fordi  $\text{H}_2\text{O}$  ble brukt for å stoppe reaksjonen kan det tenkes at O har migrert inn på den ene  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ -liganden. Dette tyder da på to mulige strukturer:  $\text{AuCl}(\text{tpy})(\text{CH}_2\text{-O-SiMe}_3)$  eller  $\text{AuCl}(\text{tpy})(\text{O-CH}_2\text{-SiMe}_3)$ . Fordi  $^1J_{(\text{C-Si})}$  vises er  $\text{AuCl}(\text{tpy})(\text{O-CH}_2\text{-SiMe}_3)$  den sannsynlige strukturen.

EI-MS ble kjørt for å se etter fragmenteringer på  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ -liganden med ett oksygen i. Et karakteristisk tap av  $m/z=73$  viser en høy sannsynlighet for tap av en  $\text{SiMe}_3$ -gruppe, og dette passer med å ha silylgruppen alfa til oksygen, ettersom å ha silisium direkte koblet på oksygen ikke fragmenterer lett pga den sterke O-Si-bindingen. ESI-MS ble også kjørt for å

identifisere molekylionet til komplekset. To viktige signaler ble sett ved  $m/z = 526.1$  og  $1029.1$ , som korresponderer til  $(M+Na)^+$  og  $(2M+Na)^+$ . HR-MS bekreftet også dette.



**Figur 43** Syntesetrinn og en mulig struktur for kompleks basert på strukturoppklaring så langt.

NOESY-NMR-spektre ble deretter tatt opp for å prøve å bestemme substitusjonsmønsteret rundt Au. Resultatene er imidlertid ikke konsistente; ett spektrum tatt opp med en miksetid på 2.0s (appendiks fig.123) viser korrelasjon mellom trimetylsilyl-gruppen og 4-CH. Dette kan antyde at substitusjonen har hendt cis til pyridin-nitrogenet. CH<sub>2</sub>-gruppen på OCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>-substituenten viser imidlertid en veldig svak korrelasjon til 6'-CH, noe som antyder substitusjon trans til pyridin-nitrogenet. Et annet spektrum (appendiks fig. 124), tatt opp med en miksetid på 1.4s viser imidlertid andre signaler igjen; her er det krysstopper fra alle protoner på tolylpyridinen, unntatt 4-CH og 3-CH, noe som ikke kan avgjøre hverken cis eller trans.

Det er altså ikke tilstrekkelig informasjon hentet ut fra analyser så langt til å bestemme om OCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> har substituert cis eller trans til N. Fordi analyser av dette spinnsystemet ikke gir en entydig forklaring på hvor det sitter i strukturen er det ikke helt sikkert at det i det hele tatt er koblet på gull. Samtlige analyser med unntak av NOESY-NMR åpner for en av de to strukturene i figur 43.

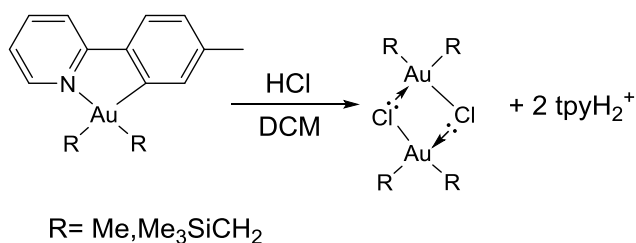


## Kapittel 3: Protonering av tpy-komplekser og dimerisering til (AuR<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>-systemer

### 3.1 Introduksjon

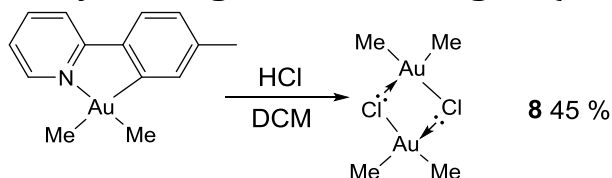
Det var interesse for å se hvilke av de syklometallerte kompleksene som ville la seg protonere og dimerisere. For å kunne dimerisere gullkompleksene var selektiv protonering av tpy-liganden nødvendig. For flere av kompleksene fra kapittel 2 ble det videre undersøkt om disse kunne brukes til å syntetisere labile AuR<sub>2</sub>(COD)-komplekser. Dette er beskrevet videre i kapittel 4.

Reaksjonen for protonering av tolylpyridin-liganden og dimerisering til AuR<sub>2</sub>Cl dimerer er vist i figuren under. Som et biprodukt dannes protonert tolylpyridin, skrevet som tpyH<sub>2</sub><sup>+</sup>



Figur 44 Generell synteserute for dimerer.

### 3.2 Syntese og karakterisering av (AuMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> (Kompleks 8)



Figur 45 Synteserute for kompleks 8.

(AuMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> ble syntetisert ved å tilsette konsentrert saltsyre til en DCM-løsning av AuMe<sub>2</sub>(tpy). Etter å ha tatt av nesten all løsemiddel på rotavapor ble det tilsatt *n*-pentan for å ekstrahere produktet. Det ønskede produktet er dårlig løselig i *n*-pentan, men etter flere etterfølgende ekstraksjoner og avdamping av løsemiddel isoleres et hvitt pulver som er rent på <sup>1</sup>H-NMR.

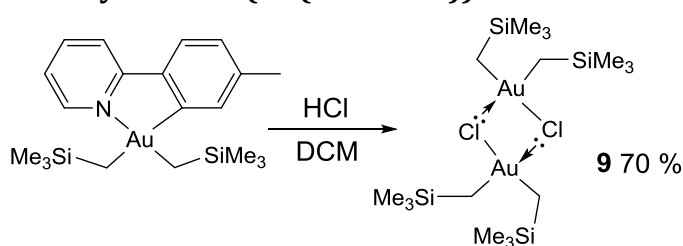
Kompleks 8 ble karakterisert med NMR og MS. NMR viste som ventet bare én singlett fra de 4 metylgruppene ved δ 1.30 ppm for <sup>1</sup>H-NMR og δ 13.2 ppm for <sup>13</sup>C-NMR, som er omtrent de samme verdiene som for CH<sub>3</sub> trans til N i kompleks 2. ES-MS ble tatt opp, men viste ikke mye

tolkbar informasjon. Et kompleksjon for hele strukturen kunne ikke observeres, men et tap av HCl kunne imidlertid ses.

### 3.3 Syntese og karakterisering av $(\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3))_2$ (Kompleks 9)

En dimer av gull med  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ -ligander var etterspurt i forskningsgruppen. Gjennom et samarbeid med gruppen for Nanostrukturer og funksjonelle materialer (NAFUMA) var det ønskelig med et gullreagens som kunne brukes til å lage tynnfilmer av gull. Det var et ønske om å ha gull med upolare grupper bundet til seg, slik at løsligheten i upolare løsemidler som pentan var bra.

#### 3.3.1 Syntese av $(\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3))_2$

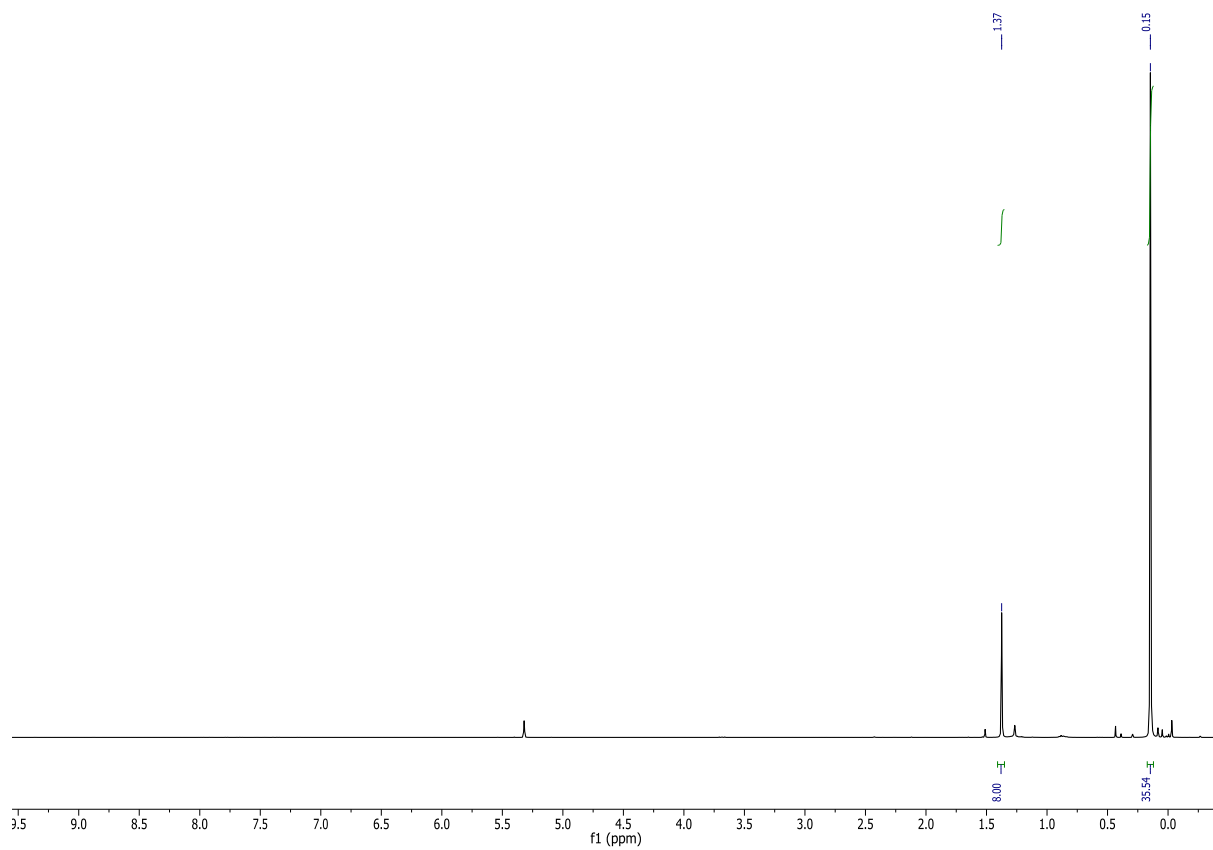


Figur 46 Synteserute for kompleks 9.

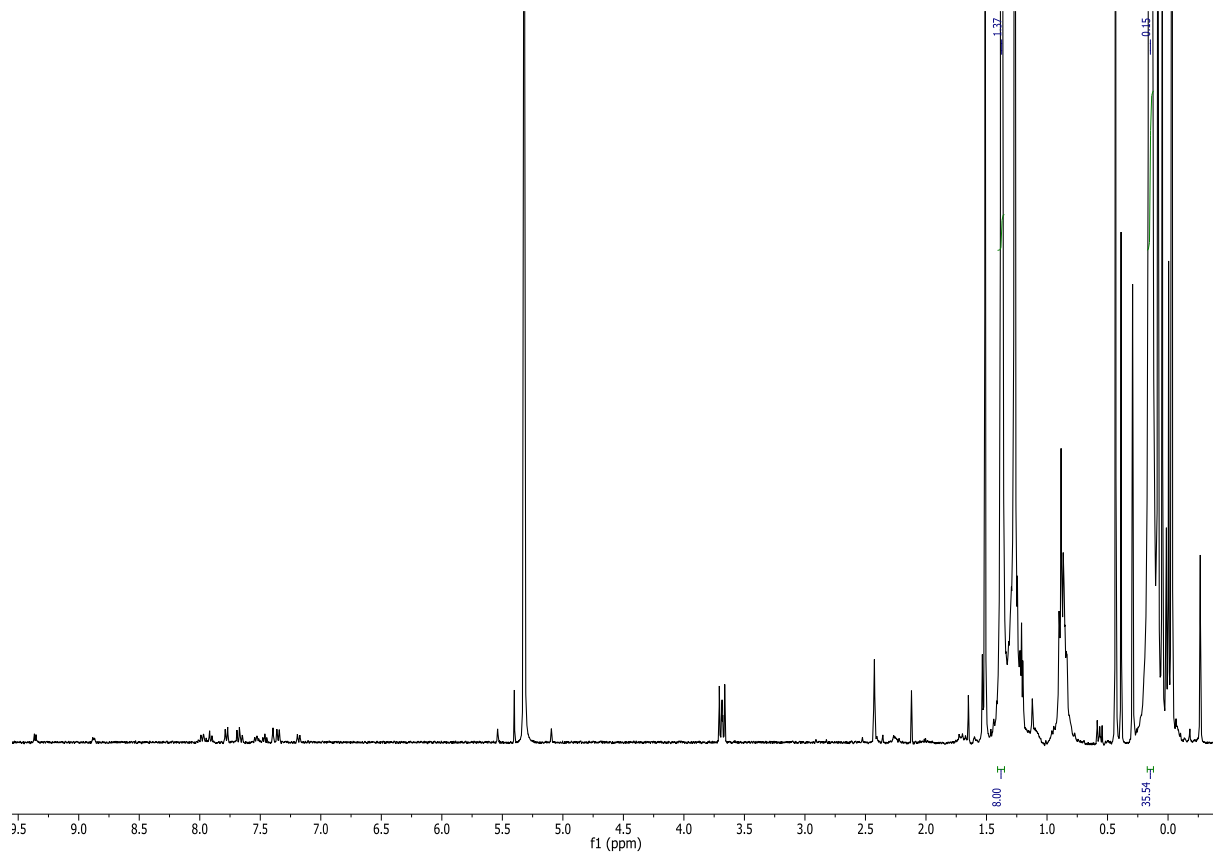
Dimer 9 ble laget ved å følge akkurat de samme eksperimentelle prosedyrene som for 8. De upolare R-gruppene økte løsligheten i *n*-pentan, og det virket til at det trengtes færre ekstraksjoner. Det ble imidlertid valgt å gjøre 10 ekstraksjoner for å forsikre et så høyt utbytte som mulig. Etter avdamping av løsningen på rotavapor ble et hvitt pulver isolert. NMR var ren, men det var spormengder av enten  $\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{tpy})$  eller (protonert) tolylpyridin igjen i prøven.

#### 3.3.2 Karakterisering av dimer 9 med NMR og MS

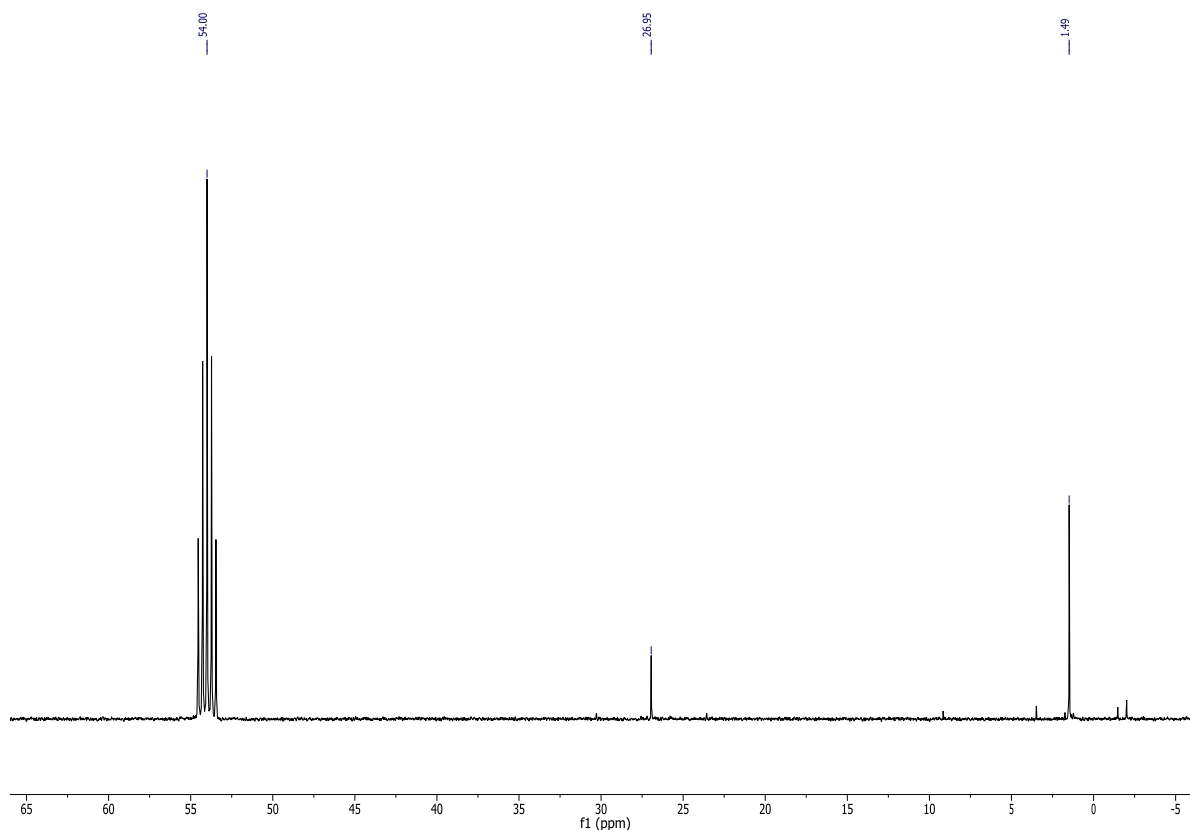
Kompleks 9 ble karakterisert med NMR og MS.  $^1\text{H}$ -NMR viste to singletter ved  $\delta$  1.37 og 0.15 ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR viste to topper ved  $\delta$  27.0 og 1.49 ppm. Stabiliteten i DCM viste seg imidlertid dårlig, og etter 4 timer med NMR-forsøk var prøverøret dekket av metallisk gull.



Figur 47  $^1\text{H-NMR}$ -spektrum av kompleks 9, tatt opp i  $\text{DCM}$ .



Figur 48  $^1\text{H-NMR}$ -spektrum av kompleks 9, kraftig forstørret for å vise urenheter



Figur 49  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektrum av kompleks 9, tatt opp i DCM.

Kompleks **9** ble også analysert ved ESI-MS og viser en mengde  $m/z$ -verdier, noe som tyder på at stabiliteten er svært dårlig; ESI er en myk ionisasjonsteknikk og fører vanligvis ikke til fragmenteringer. Signaler for  $M+\text{Na}$  og  $2M+\text{Na}$  ble imidlertid observert ved  $m/z= 835$  og  $1649$ .

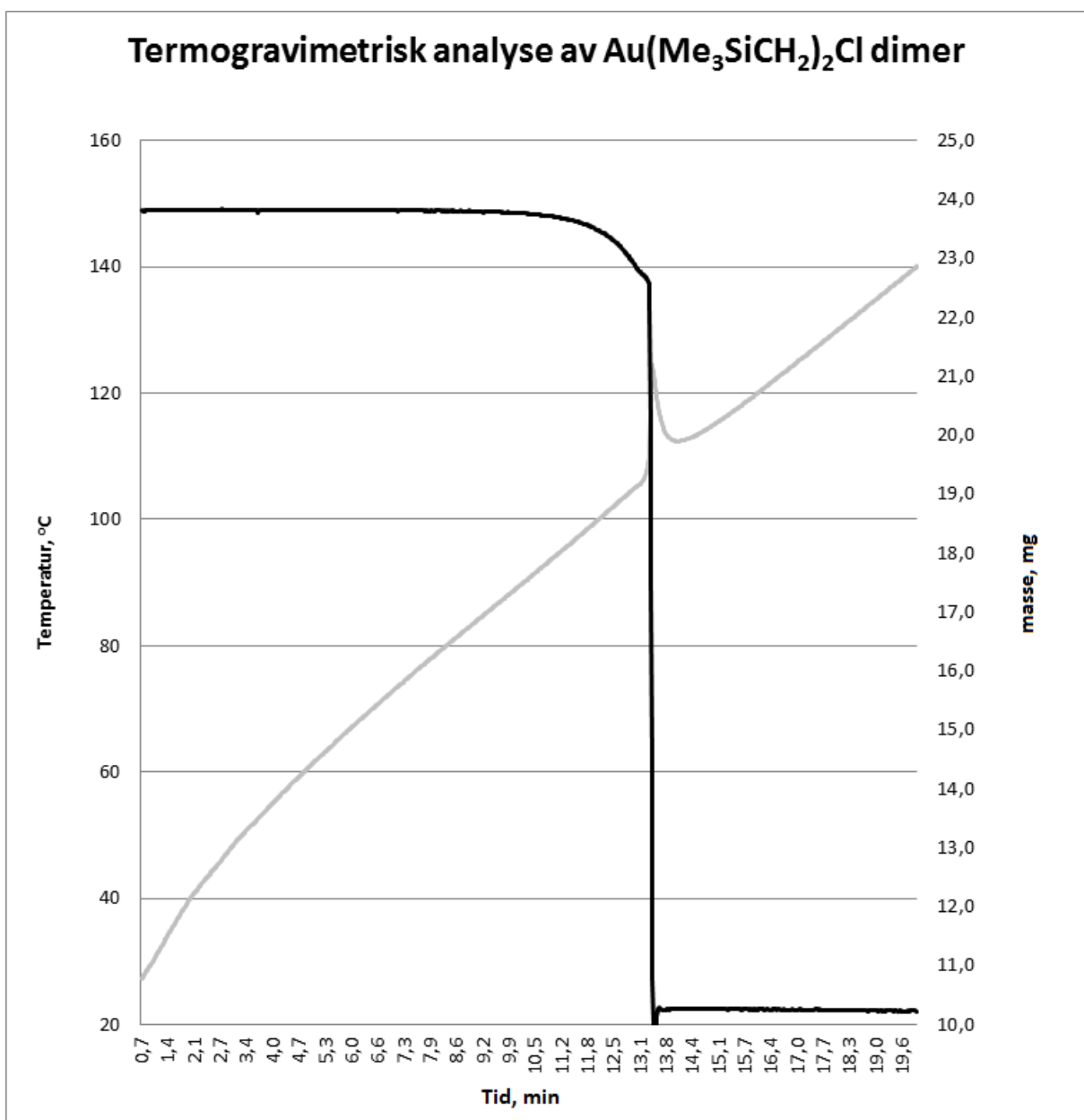
### 3.3.2 Termogravimeterisk analyse av dimer **9**

Det var av interesse for et av medlemmene i Tilset-gruppen å undersøke om kompleks **9** var en kandidat til Atomic Layer Deposition-eksperimenter (ALD). ALD-teknikken krever at foreløperne innehar flere termiske egenskaper for å kunne lage en god tynnfilm:

- Komplekset bør være kjemisk labilt
- Termisk stabilitet
- Dekomponering skjer kun i kombinasjon med andre reaktanter/foreløpere
- Noe damptrykk under deponeringstemperatur, og godt under dekomponeringstemperatur

En måte å teste disse egenskapene på er ved å gjøre en termogravimetrisk analyse (TGA). Et TGA-instrument består enkelt av en vekt med en beholder (ofte platina, silka, alumina) hvor prøven analyseres, et varmeelement for å øke temperaturen, og en gastilførsel med  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$  og vanlig atmosfære. En temperaturgradient settes, og vekten måles mens temperaturen stiger over tid.

En TG-analyse av kompleks **9** ble utført sammen med Kristian Weibye og Sharmala Aravinthan. Temperaturgradienten i analysen ble satt til  $10^\circ C/min$ , med en maksimal temperatur på  $450^\circ C$ . 23.81 mg prøve ble veid ut.



Figur 50 Resultat fra TGA.

Figur 50 viser resultatet fra TGA. Etter ca 13 minutter. Ved ca 90°C begynte massen å gå nedover. Dette kan stamme fra noe fordamping av komplekset, men det kan også være fra urenheter, som for eksempel små mengder vann som har kommet til eller noe protonert tolylpyridin som ikke var fullstendig fjernet. <sup>1</sup>H-NMR-spektrum viste spormengder av urenheter i aromatisk område.

Da temperaturen var omkring 109°C økte temperaturen raskt samtidig som massen sank. Temperaturøkningen kom som følge av frigjort energi ved dekomponering av komplekset.

Massen stabiliserte seg ved 10.26 mg; et tap på 13.55 mg eller 57 %. Dimeren har en molar masse på 813,7 mg/mmol. To gullatomer tilsvarer 393.9 u, eller 48,4 % av dimerens masse. Dermed består dimeren av 51.6 % organisk materiale. Fordi massetapet er høyere enn det teoretiske utbyttet tyder det på at det til å begynne med var litt urenheter i prøven. Urenhetene kan være noe vann som er tatt opp i forkant av analysen, samt rester av tpy-kompleks og tolylpyridin som har fulgt med filtreringen. Som nevnt kan det også komme av fordamping av komplekset

Planen videre var å analysere restene med pulverdiffraksjonskrystallografi for å se etter kjente krystallstrukturer. Mengden materiale å jobbe med var imidlertid svært begrenset. Etter at det ble tilsatt løsemiddel til pulveret skiftet det farge fra grått til gull, og det var tydelig at det stort sett var metallisk gull igjen i beholderen. Det ble derfor antatt at det skjedde en fullstendig dekomponering og forbrenning, og videre eksperimenter ble ikke utført.

Fordi dekomponering skjedde under 90°C var det ikke interesse for videre TGA.

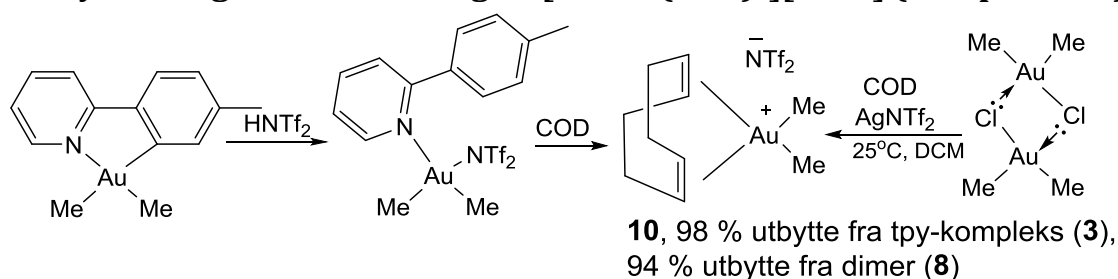
## Kapittel 4: Syntese av gull(III)syklodienkomplekser

### 4.1 Introduksjon

Chalk mente på 60-tallet å ha syntetisert komplekset  $C_8H_{12}^*AuCl_3$ , og støttet seg på IR og grunnstoffanalyse<sup>36</sup>. I dag vet vi at det er mulig å koordinere alkener til Au(III)-komplekser.  
33,34

Felles for arbeidet som har gitt publikasjoner innenfor gull(III)alkenkjemi er at kompleksene er ustabile i løsning og lett reduseres. Syntese av  $AuMe_2(COD)$  via Tilset-metoden viser synlig tap av etan i H-NMR-spektra ved 0.85 ppm, så reduktiv eliminering er et problem.

### 4.2 Syntese og karakterisering av $[AuMe_2(COD)]^+[NTf_2]^-$ (kompleks 10)



Figur 51 To synteseruter til kompleks 10

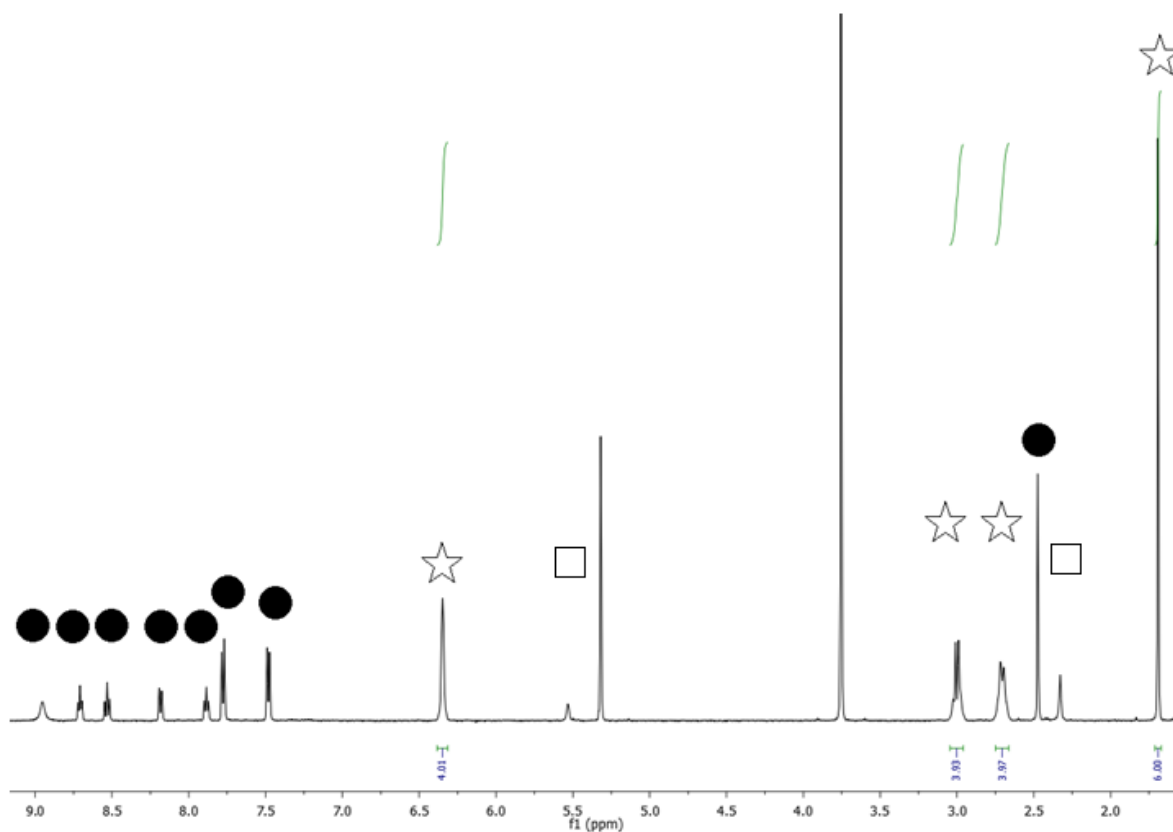
Au(III)COD-kompleks har tidligere blitt rapportert med  $OTf^-$  og  $BARf^-$  som anioner for det dimetylerede komplekset<sup>34</sup>.  $[AuMe_2(COD)]^+[Tf_2]^-$  ble i denne oppgaven laget fra både tpy-komplekset **3** og dimeren **8**.  $HNTf_2$  ble brukt til protonering, fordi triflatgruppene er relativt store. I tillegg kan den negative ladningen på  $NTf_2^-$  stabiliseres ved resonans, og gruppen blir et mindre koordinerende anion. Dermed binder det seg svakere til gull og er labilt.

Temperaturen ble gradvis senket, helt ned til  $-40^\circ C$  (233K), før  $HNTf_2$  ble tilsatt. Det ble oppsvert et sett av nye signaler i det aromatiske området i  $^1H$ -NMR, hvor det etter protonering på tolylgruppen ble fri rotasjon på ringen og dermed en reduksjon av antall aromatiske signaler. Etter tilsetning av COD ved samme temperatur ble skiftverdiene på ny endret, noe som kan tilsa at tolylpyridinen ikke lenger koordinerer til gull.

Utbytter ble beregnet ved å regne på forholdet mellom integralet mellom summen av de to Me-gruppene i  $AuMe_2(tpy)$  og en intern standard, og mellom Me-signalet fra  $AuMe_2(COD)^+[OTf]^-$  mot intern standard. Resultatene viste et utbytte på 98 %, noe som var

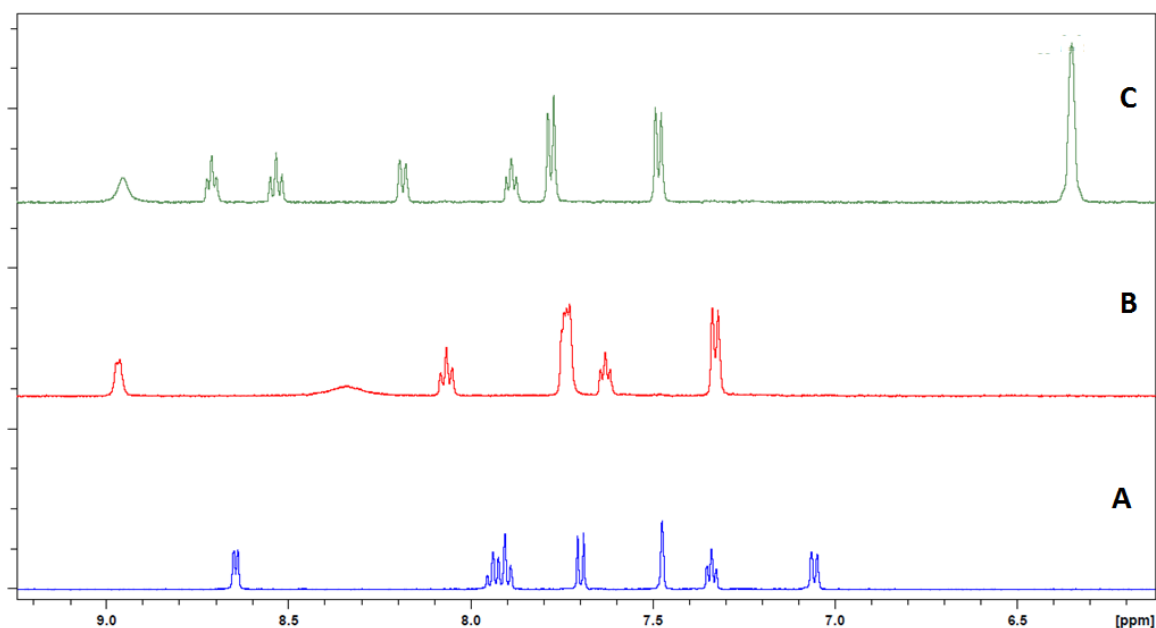
høyere enn rapportert (85 % <sup>34</sup>). Her ble imidlertid anionet BARf-anionet brukt, samt at utbyttet ble beregnet ved -10°C i stedet for -40°C som rapportert i litteraturen.

Fordi fullkarakterisering allerede var utført i gruppa kunne NMR-signalene til COD-komplekset raskt fastsettes; singlett ved  $\delta$  1.69 for de to metylgruppene på gull, en bred singlett ved  $\delta$  6.35 ppm for vinylliske protoner på COD-molekylet bundet til gull, samt to multipler på  $\delta$  2.70 og 3.00 for resten av COD.



Figur 52 <sup>1</sup>H-NMR-spektrum for COD-kompleks 10; sirkler markerer signaler fra protonert tpy, stjerner markerer produkt, og firkanter markerer fri COD. Spektret ble tatt opp i DCM.



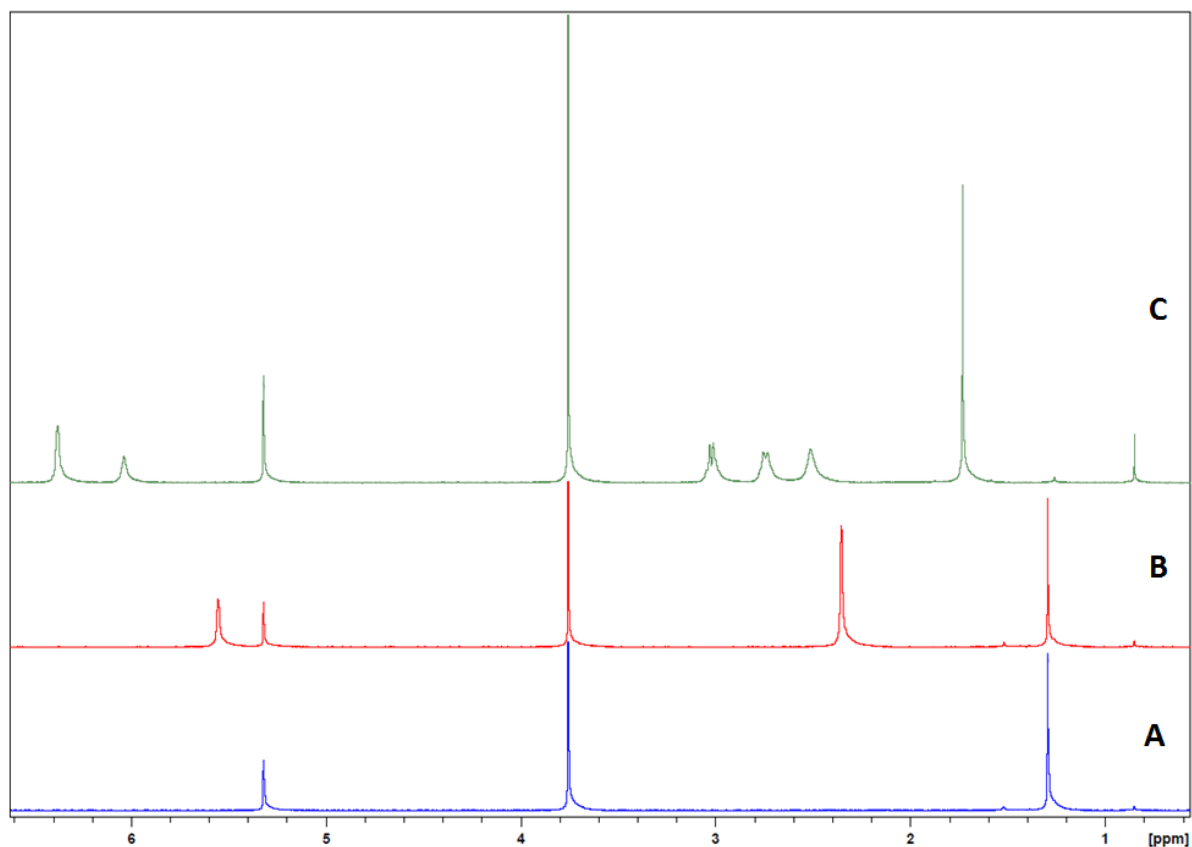


Figur 53 Endringer i aromatisk region i  $^1\text{H-NMR}$  under syntese av **10**.

Figur 53 viser  $^1\text{H-NMR}$ -spektra tatt opp ved forskjellige trinn i syntesen av COD-kompleks **10**. Spektrum **A** viser  $\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\text{tpy}$  ved  $-40^\circ\text{C}$ . Ved tilsetning av  $\text{HNTf}_2$  blir tolylringen på tpy protonert (spektrum **B**), og alle signaler går mot høyere skiftverdier. I tillegg endres splittingsmønstret fordi tolylringen nå roterer fritt og kun gir opphav til to dubletter for aromatiske protoner, som hver integrerer for 2 protoner (multipletten ved  $\delta$  7.74 ppm integrerer for 3 protoner) Den brede toppen ved  $\delta$  8.45-8.25 ppm er antageligvis overskudd av syre. Spektrum **C** er resultatet etter at COD ble tilsatt temperaturen ble økt til  $-10^\circ\text{C}$ .

Det samme komplekset ble også syntetisert fra  $(\text{AuMe}_2\text{Cl})_2$  (**8**). Fordelen med å starte fra dimeren var at protonering og fjerning av tpy-liganden allerede var utført. Protonering ved lav temperatur ville vært nødvendig for ikke å videre protonere  $\text{Au(III)}$ komplekset, men reaksjonen kunne i stedet foregå ved romtemperatur. Ved å tilsette  $\text{AgNTf}_2$  ble  $\text{Cl}^-$  trukket ut for å danne  $\text{AgCl}$  mens  $\text{NTf}_2^-$  var igjen og kunne binde seg svakt til Au. COD kunne da reagere og binde seg til gull med  $\pi$ -elektronene fra  $\text{sp}^2$ -karbonene og lage et  $\text{AuMe}_2(\text{COD})^+$ -kation, mens  $\text{NTf}_2^-$  var anionet i komplekset. Ulempen med å bruke dimer **8** var imidlertid at den dekomponerte ved eliminering av etan ved romtemperatur uten at andre kjemikalier var tilsatt.

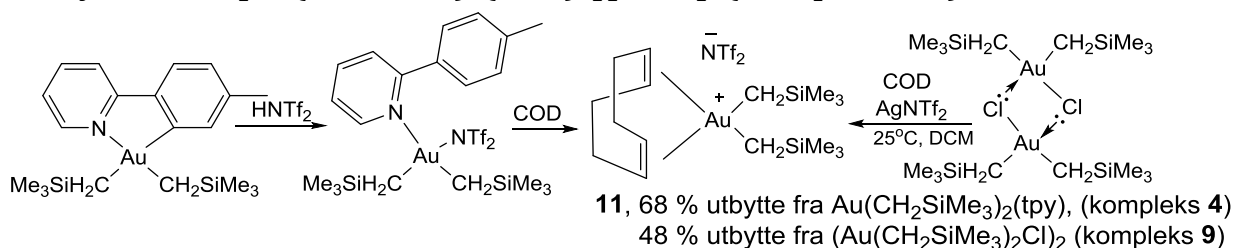
Det ble først laget en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -løsning med intern standard som referanse for systemet, og NMR-spektra ble tatt opp. (Fig. 50 spekter **A**) Deretter ble COD tilsatt, og NMR-spektra ble tatt opp på nytt. (Fig. 50 spekter **B**) Til slutt ble  $\text{AgNTf}_2$  tilsatt, og NMR-spektra ble kontinuerlig tatt opp for å se på produktfordeling. (Fig. 50 Spekter **C**)



Figur 54  $^1\text{H}$ -NMR-spektra for  $(\text{AuMe}_2\text{Cl})_2$  (A),  $(\text{AuMe}_2\text{Cl})_2$  med fri COD (B),  $\text{AuMe}_2(\text{COD})$ -kompleks med fri COD (C).

NMR-spektra viste mye av de samme resultatene som for tpy-komplekset; singlett ved  $\delta$  1.73 for de to metylgruppene på gull, en bred singlett ved  $\delta$  6.38 ppm for vinylliske protoner på COD-molekylet bundet til gull, samt to multipletter på  $\delta$  2.74 og 3.02 ppm for ikke-vinylliske protoner i COD. Grunnen til den svake forskyvningen mot høyere verdier kan være fordi temperaturen var 10K høyere for dimer, samt at den kjemiske sammensetningen i prøven faktisk var ganske forskjellig i de to ulike eksperimentene.

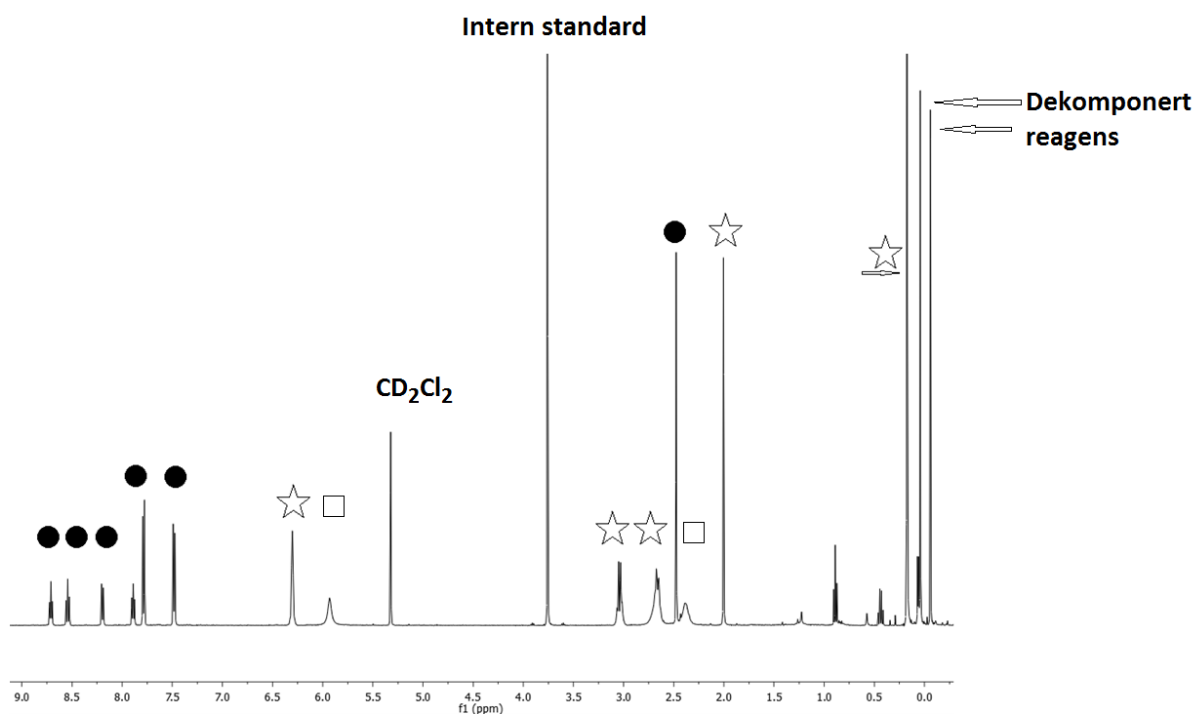
### 4.3 Syntese av $[\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{COD})^+][\text{NTf}_2^-]$ (Kompleks 11)



Figur 55 To synteseruter til kompleks 11.

Samme fremgangsmåte som for COD-kompleks **10** ble brukt for syntesen av COD-kompleks **11**, men fordi virkningen av syre på komplekset ikke var tidligere kjent ble temperaturen senket helt ned til  $-70^\circ\text{C}$  (203K) før tilsetninger ble gjort. Etter tilsetning av syre ble protonspekteret til blandingen svært endret; samtlige signaler fra tpy-liganden endret skiftverdi, og  $\text{CH}_2$ -gruppene fra  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$  ble svært brede og så ut til å ha forsvunnet blant støy. Et DEPT135-eksperiment ble utført for å identifisere  $\text{CH}$ -,  $\text{CH}_2$ - og  $\text{CH}_3$ -grupper. Det ble funnet 6 individuelle  $\text{CH}$ -grupper tilhørende aromaringene på tpy, tre ulike  $\text{CH}_3$ -grupper (hvorav to var fra  $\text{SiMe}_3$ -gruppene og nesten overlappet) og bare én  $\text{CH}_2$ -gruppe. Det kunne altså virke som om skiftverdien til de to  $\text{CH}_2$ -gruppene kun gav ett enkelt  $^{13}\text{C}$ -NMR signal.

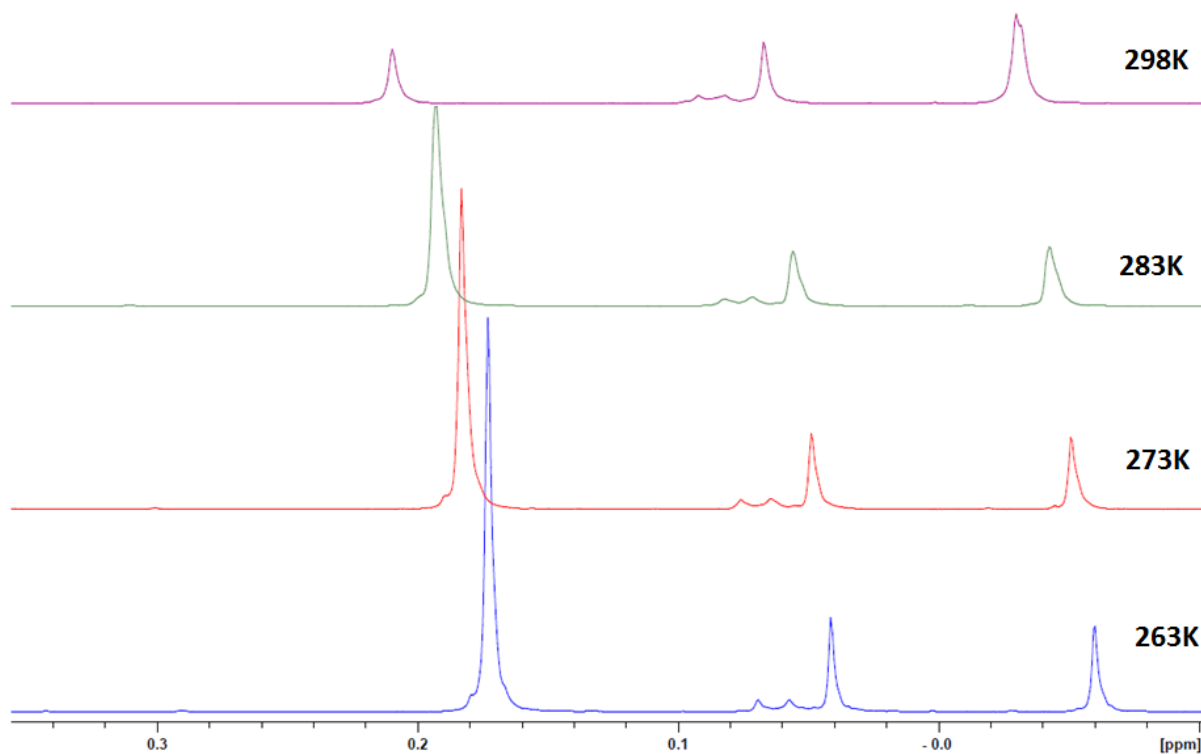
Ved tilsetning av COD ble det umiddelbart observert nye signaler i aromatisk område som kunne stamme fra protonert tolylpyridin. Et nytt COD-kompleks kunne imidlertid ikke observeres enda. Ved  $-30^\circ\text{C}$  begynte en singlett ved ca.  $\delta$  2.0 ppm å komme fram, samt en singlett ved  $\delta$  0.16 ppm, samtidig som fri tolylpyridin gjorde seg mer og mer fremtredende i aromatisk område. Ved  $-10^\circ\text{C}$  var alle aromatiske topper fra protonert tolylpyridin.



Figur 56  $^1\text{H-NMR}$ -spektrum for COD-kompleks **11** ved  $10^\circ\text{C}$ ; sirkler markerer signaler fra protonert tpy, stjerner markerer produkt og firkanter markerer fri COD.

COD-kompleks **11** ble observert som to singletter på  $\delta$  0.17 og 2.00 ppm fra  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ -gruppene, to multipler ved  $\delta$  3.04 og 2.66 ppm, samt en bred singlett ved  $\delta$  6.30 ppm.

Stabiliteten i løsning var imidlertid dårlig, og når temperaturen nærmet seg romtemperatur ble mengden av kompleks **11** stadig mindre relativt til intern standard. Dette er vist i figur 57 og tabell 9. Ved temperaturøkning fra  $10^\circ\text{C}$  til  $25^\circ\text{C}$  gikk utbyttet ned fra 61 % til 16 % relativt til internstandard.



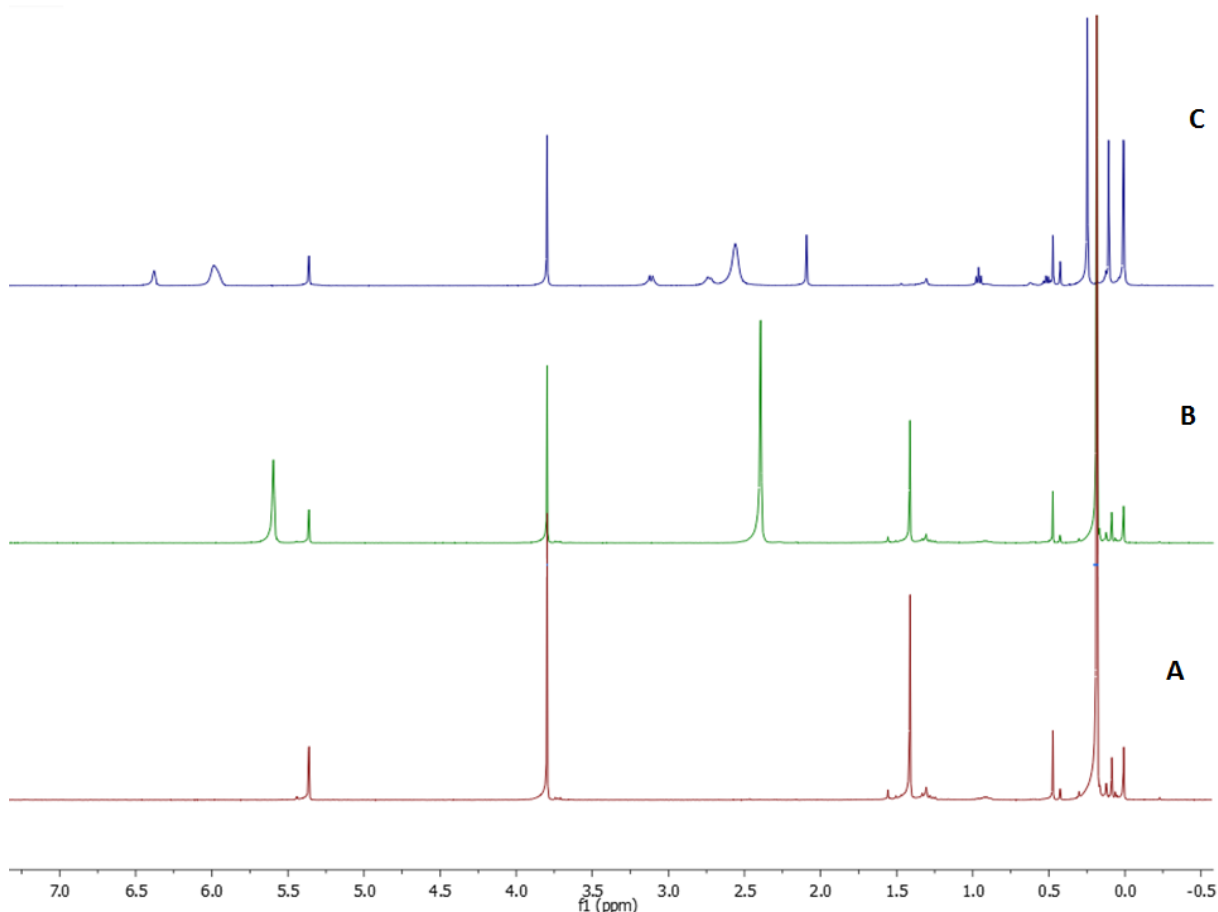
Figur 57 Sammenlikning av  $^1\text{H}$ -NMR-spektra hvor  $\text{Me}_3\text{Si}$ -topp blir mindre relativt til signaler for dekomponert produkt.

Tabell 9 Tabell over utbytter med økende temperatur.

Temperatur, K	Utbytte, rel til intern standard
263	68 %
273	66 %
283	61 %
298	16 %

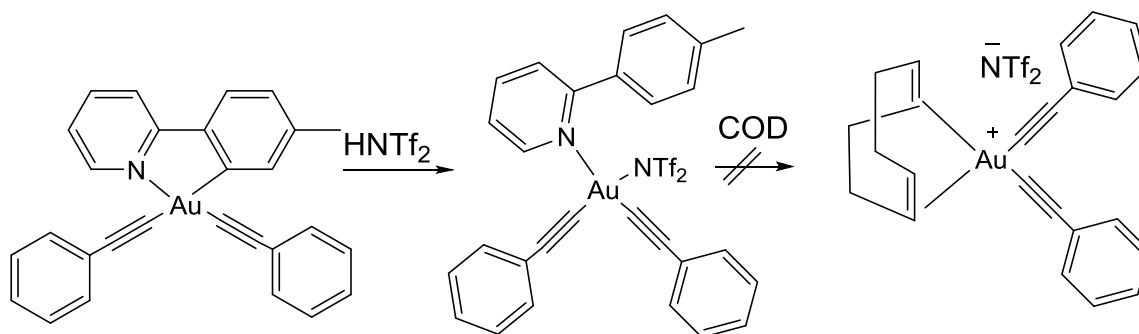
Tabell 9 viser at stabiliteten til komplekset i diklormetan synker drastisk ved økning av temperatur over  $10^\circ\text{C}$ , og de eneste stabile signalene i  $^1\text{H}$ -NMR er de fra tolylpyridin og intern standard. Det ble observert signaler ved  $\delta$  0.11 og 0.01 ppm, som burde tilsi at Si inngikk i strukturen. I databasen til SciFinder var det ett spektrum av  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2$ ; et biprodukt som potensielt kunne stamme fra reduktiv eliminasjon av  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ -ligandene. Dette spektret viste to signaler ved  $\delta$  0.45 og 0.05 ppm. Dette kunne passe med ett av de to store signalene i eget spekter, i tillegg til at en topp ved  $\delta$  0.45 også var observert. Splittingen på signalet ved  $\delta$  0.45 var imidlertid en kvartett, noe som ikke kan passe med strukturen til  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2$ .

Det ble også utprøvd en syntese av  $[\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{COD})^+][\text{NTf}_2^-]$  (**11**) fra den korresponderende dimeren **9**. Stabiliteten til denne dimeren i løsnig var imidlertid ikke bra og på grunn av problemer med shimming av magnetfelt i NMR-instrumentet tok det i overkant av én time fra løsnigen ble laget til det første  $^1\text{H}$ -NMR-spekteret ble tatt opp. Dermed ble det observert dekomponering i prøven allerede før verken  $\text{AgNTf}_2$  eller COD ble tilsatt. Hele reaksjonen ble utført ved  $25^\circ\text{C}$ . De samme urenhetene som ble observert ved syntese fra tpy-kompleks **4** ble også observert ved syntese fra dimeren **9**; nemlig to høye singletter ved  $\delta$  0.11 og 0.01 ppm. Urenhetene forekom i større grad ved å starte fra dimer **9** enn fra tpy-kompleks **4**. Dette kommer antageligvis av at temperaturen for syntesen fra **9** var høyere ( $25^\circ\text{C}$ ) enn for **4** ( $-70$  til  $+10^\circ\text{C}$ ), i tillegg til at dimeren i seg selv ikke er stabil i løsnig over tid. Spektra for reaksjonen kan ses i figur 58



Figur 58  $^1\text{H}$ -NMR-spektra for  $(\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2$  (A),  $(\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2$  med fri COD (B),  $\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{COD})$ -kompleks med fri COD (C).

#### 4.4 Forsøk på syntese av $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2(\text{COD})^+][\text{NTf}_2^-]$

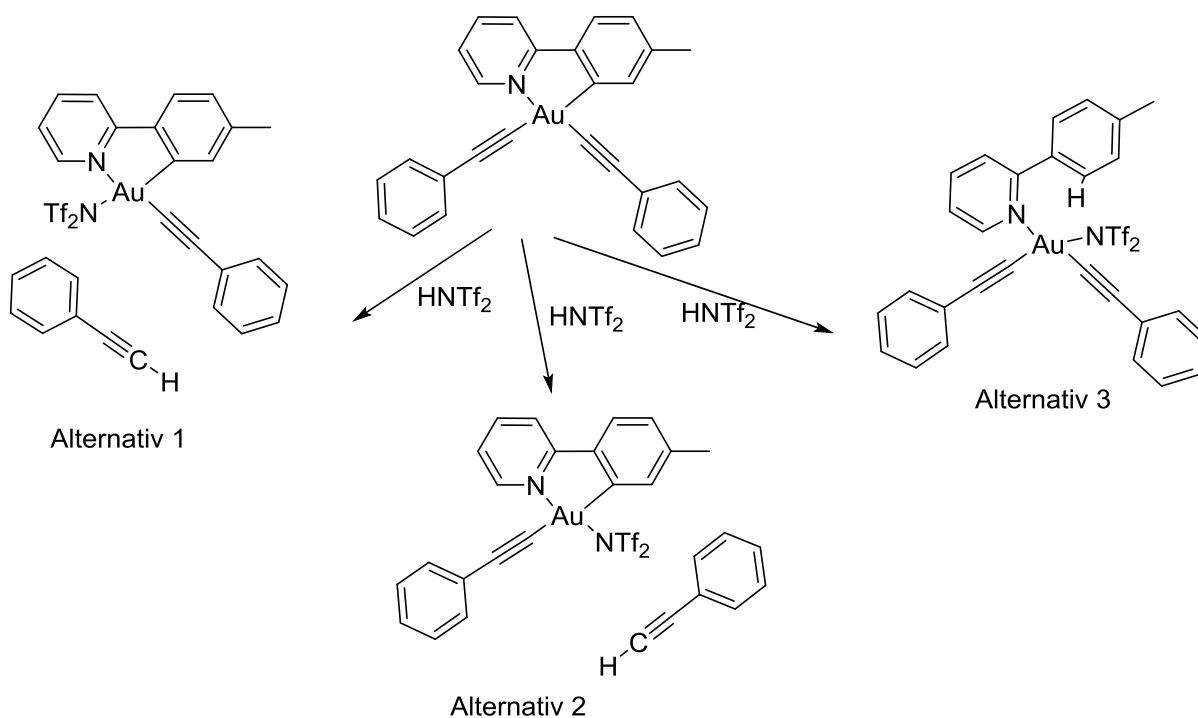


Figur 59 Den ønskede synteseruten for et COD-kompleks med alkynyl-ligander.

Forsøk på å protonere  $\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2(\text{tpy})$  (**5**) med HCl for å gi en dimer av typen  $(\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2\text{Cl})_2$  ble utført, men disse forsøkene gav ingen resultater kunne indikere dannelsen av et slikt kompleks. Det var derfor knyttet spenning til hvor protoneringen av kompleks **5** ville skje. Det ble i forkant forespeilet to scenarier:

1: Protonering av den ene  $\text{C}\equiv\text{C-Ph}$ -liganden for å gi  $\text{HC}\equiv\text{C-Ph}$  (Figur 60, alternativ 1 og 2, **Ikke ønskelig!**)

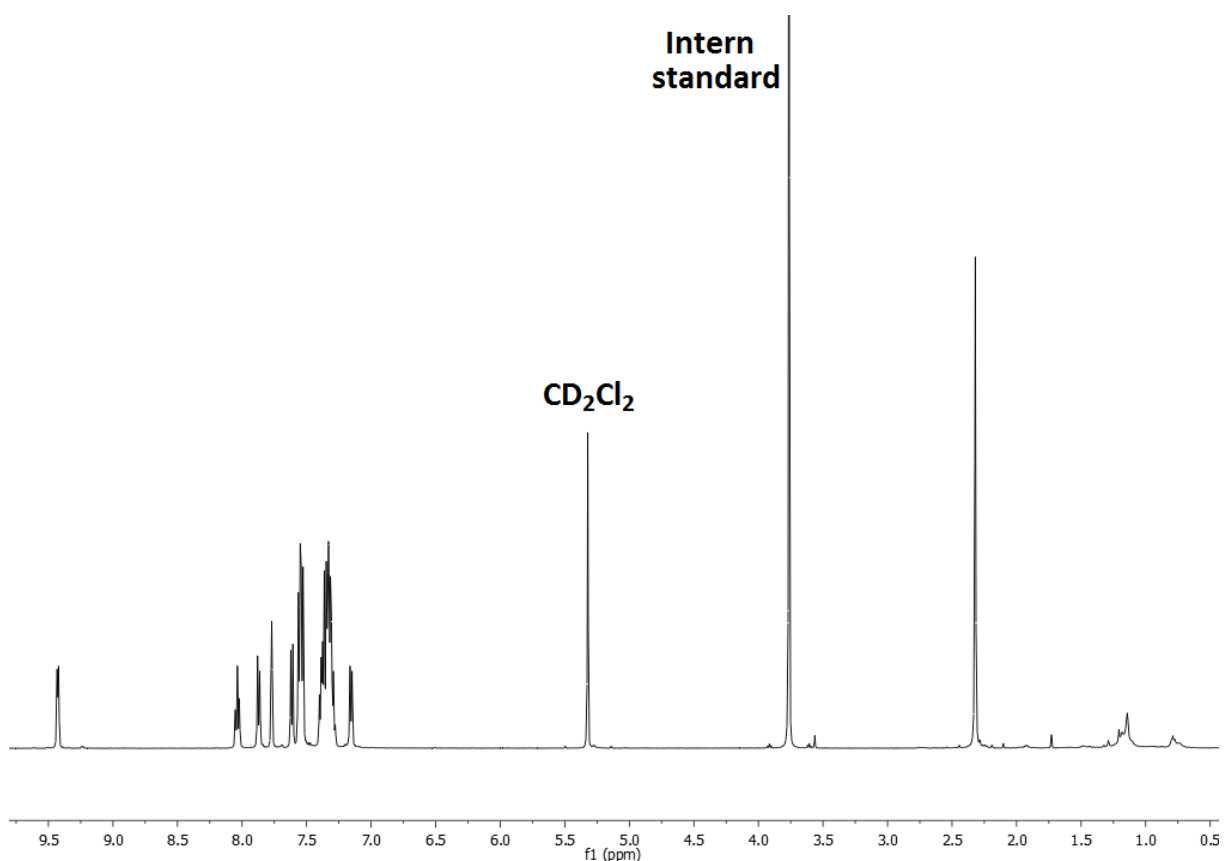
2: Protonering av tolyl-gruppen på tpy-liganden slik det var observert for både  $\text{AuMe}_2(\text{tpy})$  (**2**) og  $\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{tpy})$  (**4**) (Figur 60, alternativ 3, **Ønskelig!**)



Figur 60 Scenarier for protonering av  $\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2(\text{tpy})$  med  $\text{HNTf}_2$ .

I tillegg til usikkerhet omkring hvor protonering med  $\text{HNTf}_2$  ville skje var det også knyttet usikkerhet til hvordan et eventuelt utbytte skulle regnes ut. COD-kompleks **10** og **11** hadde begge to veldig karakteristiske signaler for metylgrupper, noe som gjorde det enkelt å beregne utbytter relativt til intern standard. For et eventuelt nytt COD-kompleks med  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Ph-ligander ville dette være problematisk på grunn av faren for mye overlapp i det aromatiske området fra det nye COD-komplekset, protonert tolylpyridin og andre eventuelle biprodukter.

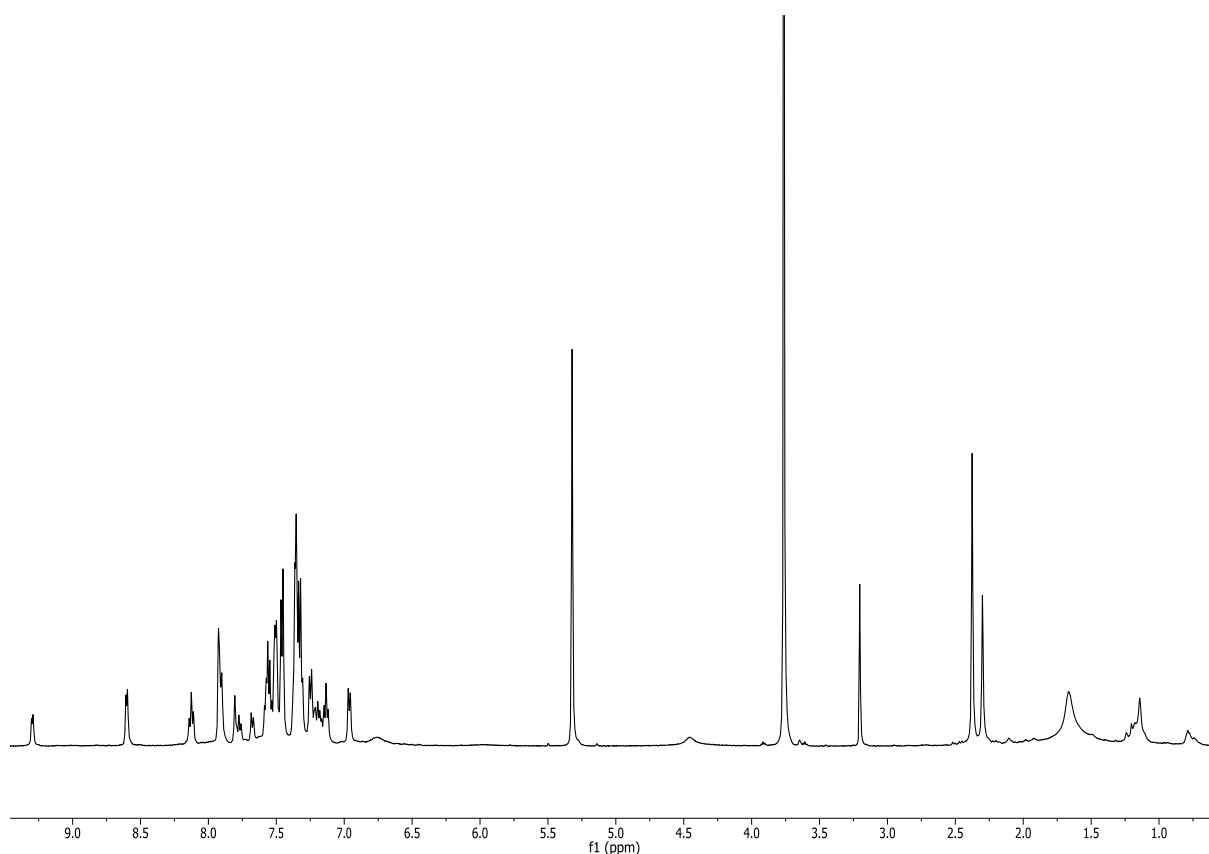
Et NMR-rør ble tilsatt  $\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2(\text{tpy})$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  og intern standard. Temperaturen ble deretter senket til  $-70^\circ\text{C}$ .



Figur 61  $^1\text{H-NMR}$ -spektrum for  $\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2(\text{tpy})$  ved  $-70^\circ\text{C}$ .

Tilsetningen av  $\text{HNTf}_2$  førte til store endringer i spekteret; mange topper ble observert i aromatisk område, med mye overlapp mellom  $\delta$  7.1 og 7.6 ppm. I tillegg ble nye singletter observert ved  $\delta$  2.30, 2.37 og 3.21 ppm. Den umiddelbare tanken var her at det var konkurrerende protonering på to forskjellige steder i  $\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2(\text{tpy})$ -molekylet.





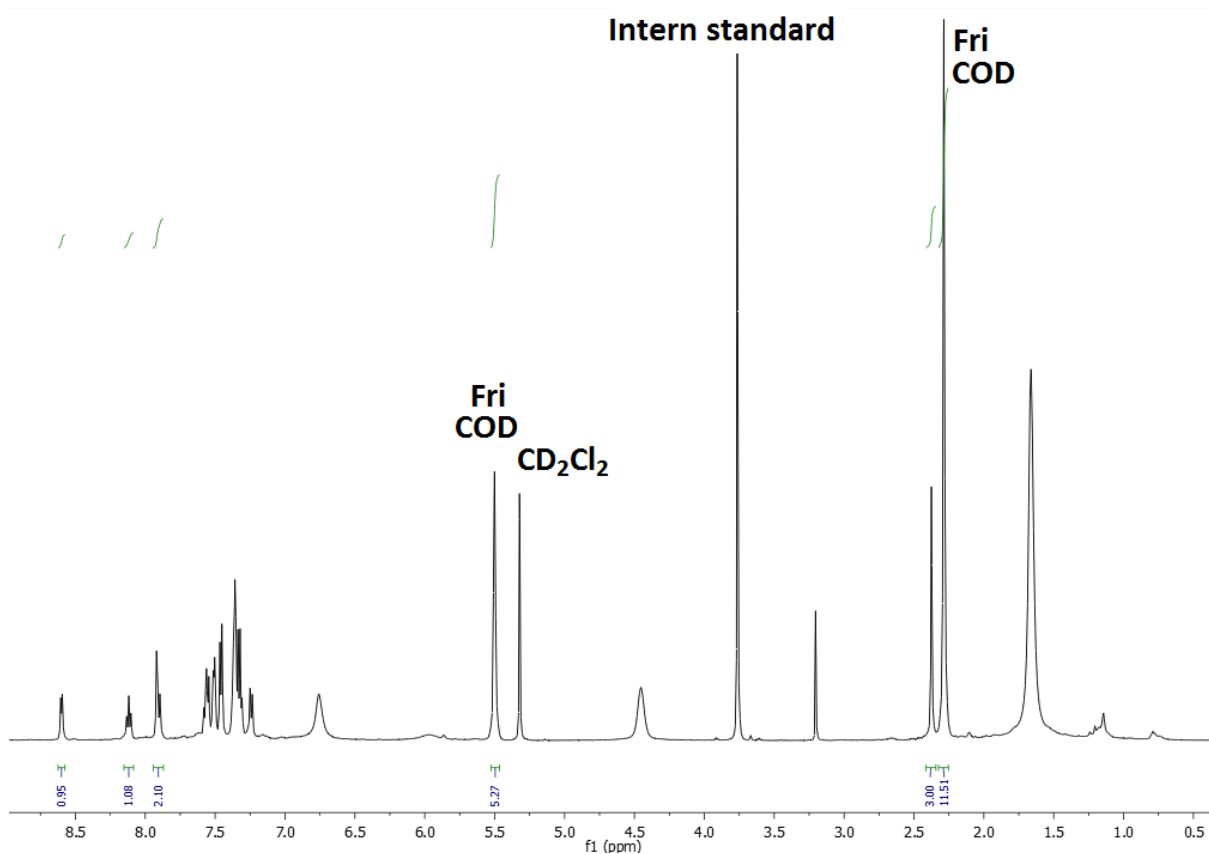
**Figur 62**  $^1\text{H-NMR}$  spektrum for  $\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2(\text{tpy})$  etter tilsetning av  $\text{HNTf}_2$ .

Signalene  $\delta 2.30$  og  $2.37$  ppm ligger i området for hva som har vært observert for aromatiske metylgrupper. Det kan dermed tenkes at den ene kommer fra et kompleks hvor tolylgruppa på tpy er protonert, mens den andre kommer fra et kompleks hvor en fenylacetyl-gruppe har blitt protonert. Dette kan passe med at signalet ved  $\delta 3.21$  ppm ligger i området for alkenyl-protoner. Et referansespekter av fenylacetylen i DCM tatt opp i romtemperatur var tidligere tatt opp. Dette viste et signal for alkenyl-protonet ved  $3.13$  ppm.

Fra figur 60 tilsvarer disse observasjonene alternativ 3, samt enten alternativ 1 eller 2.

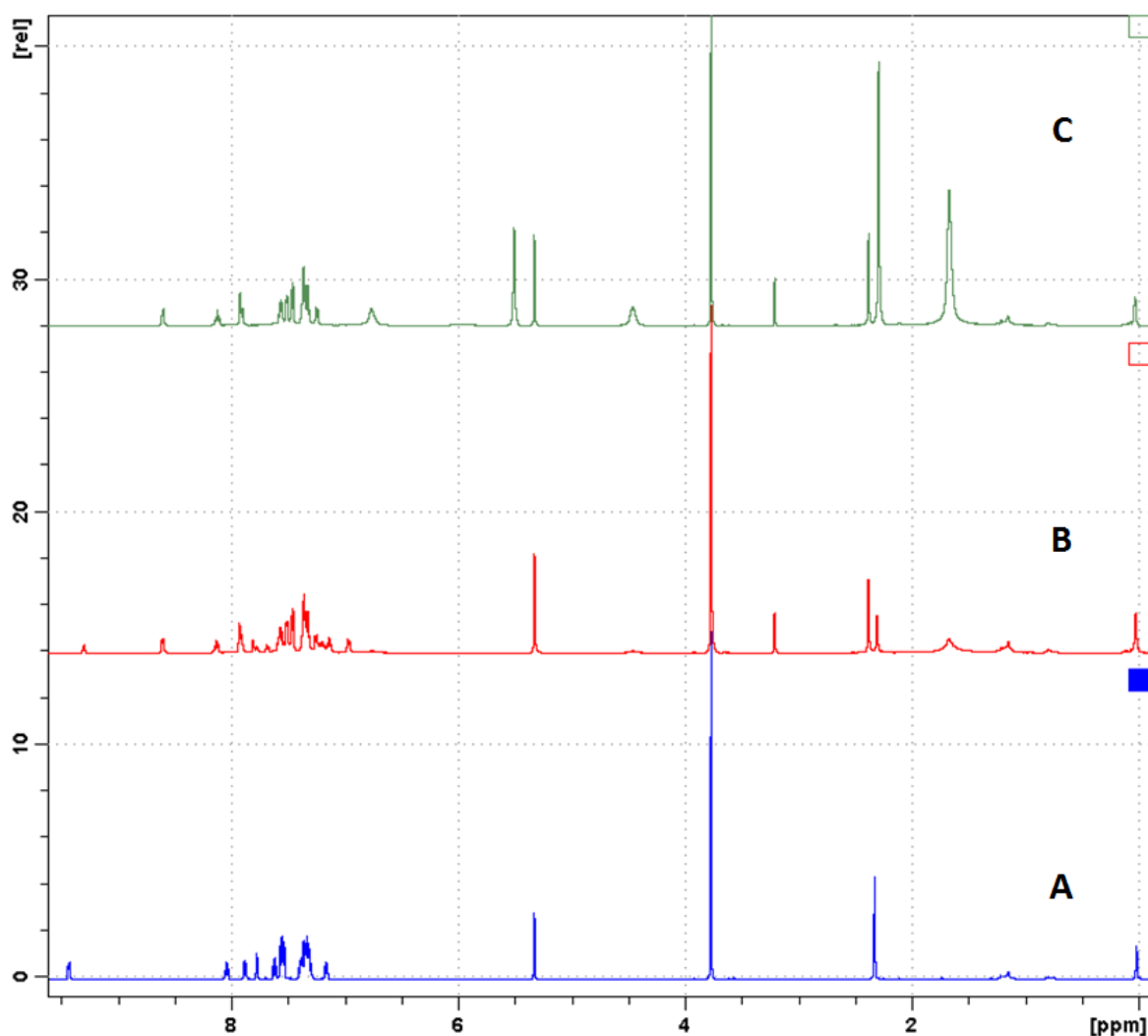
Det ble forsøkt å sette integralet av de foreslåtte metylsignalene til 3 protoner, for deretter å se om noen av signalene i det aromatiske området integrerte for 1 eller 2. Dette ble imidlertid vanskelig på grunn av overlappende signaler. I stedet ble det valgt å tilsette COD. Dersom det var en reversibel likevekt mellom de to postulerte protoneringene, så burde tilsetningen av COD kunne endre på denne likevekten.

Etter tilsetting av COD ble det observert færre aromatiske signaler (fig. 63)



Figur 63 <sup>1</sup>H-NMR-spektrum for Au(C≡C-Ph)<sub>2</sub>(tpy) etter tilsetning av syre og COD.

Ved δ 2.38 ppm ble det nå observert en singlett som integrerte passende med de tre signalene over 7.7 ppm. Fri COD ble observert ved δ 5.50 og 2.29 ppm, og integrerte 4:8.7 (burde integrere 4:8), noe som indikerte at det laveste signalet til fri COD overlappet med et annet signal. Tre brede singletter som ikke kunne identifiseres ble også registrert ved δ 6.76, 4.45 og 1.67 ppm, og integrerte 1:1:13



Figur 64  $\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2(\text{tpy})$  (A),  $\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2(\text{tpy})$  tilsatt syre (B),  $\text{Au}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_2(\text{tpy})$  tilsatt syre, deretter COD (C), tatt opp ved 203K.

Basert på hvor få signaler som ble observert i det aromatiske området kunne det nå se ut til at det bare var ett aromatisk produkt til stede. Det var imidlertid ingen tegn på karakteriske signaler fra et nytt COD-kompleks. Temperaturen ble derfor økt gradvis for å se etter forandringer. Ingen tegne på et kompleks bundet til COD ble observert. I stedet ble dekomponering mer og mer synlig. Ved romtemperatur var aromatisk skiftområde fullstendig uidentifiserbart, og i området for alifatiske signaler var det nå flere brede topper.

Signalet som ble identifisert som et mulig alkynyl-proton  $\delta 3.21$  i figur 62 og 63 kunne fremdeles observeres ved romtemperatur. Prøven ble derfor tilsatt 5  $\mu\text{L}$  fenylacetylen for å se om dette signalet ble forsterket, noe som da ville ha identifisert et av protoneringsproduktene. Signalet ble ikke forsterket, i stedet dukket det opp et nytt ved siden av.

Protoneringen av  $\text{Au}(\text{C}=\text{C}-\text{Ph})_2(\text{tpy})$  ser ikke ut til å være selektiv på  $\text{Au}-\text{C}_{\text{tolyl}}$ -bindingen, og ingen karakteristiske signaler ble observert da COD ble tilsatt i løsningen. De ble heller ikke observert ved oppvarming.

## Konklusjon

Meningen med oppgaven var å fortsette på tidligere utført arbeid i forskningsgruppa. 4 nye komplekser ble isolert og karakterisert med NMR og MS, i tillegg til ett som ble syntetisert i NMR-rør. Prosedyre for å lage Li-reagenser in situ via deprotonering og utvekslingsreaksjon mellom Li og halogen ble diskutert og testet ut. Det nye komplekset  $\text{Au}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2(\text{tpy})$  ble særlig utforsket, og analyser og reaksjoner gav en mengde resultater.



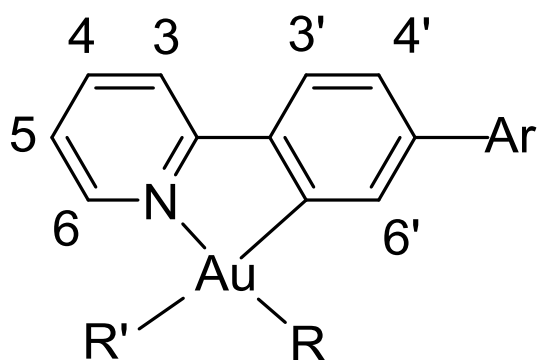
## **Eksperimentelt**

### **Generell eksperimentelt**

Kjemikalier ble kjøpt fra Sigma-Aldrich og brukt uten videre modifikasjoner. THF, Et<sub>2</sub>O og DCM for tørre synteser ble tørket av en MB SPS-800 løsemiddelrensner fra Brown. Heksan bruk or filtrering ble destillert av Knut Hylland og kunne inneholde rester av vann. Mikrobølgereaksjoner ble utført i en ovn av typen Milstone MicroSYNTH med en SK-10 rotor. Alle reaksjoner som involverte Li-reagenser ble utført under Ar-atmosfære. Septum ble satt på kolbene med en gang de ble tatt ut av varmeskap, og ikke tatt av før reaksjonsslutt. En blanding av tørris og aceton ble brukt for å senke temperaturen til -78°C. Kolbene ble kjølt ned i 15 minutter i forkant av tilsentningen av Li-reagenser. Magnetrrøring ble alltid brukt under reaksjoner. Filtreringer ble gjort gjennom kiselgur av merket Celite 110 ("celitt"), som ble komprimert i en trakt med sintret glass i bunnen. Ca 2 cm celitt ble brukt til hver filtrering, og et filterpapir ble lagt oppå for å forhindre ødeleggelse av celittfilteret under tilsetning av løsemidler. Celitten ble vætet med passende løsemiddel før filtrering for å forhindre hulrom i strukturen. Filtreringer ble også gjort ved å trekke løsemidlet gjennom kolonnen med vakuu fra vann-aspirator, for å korte ned på tidsbruk.

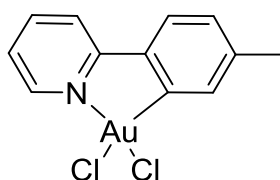
Massespektrometri ble utført av Osamu Sekeguchi på et Waters QTOF 2W ESI-instrument og et Waters Prospec Q EI-instrument. NMR-analyser ble utført på en Bruker Avance DPX300 opererende ved 300MHz (<sup>1</sup>H), AVII400 opererende ved 400MHz (<sup>1</sup>H), DRX500 opererende ved 500 MHz (<sup>1</sup>H, AV600 og AVII600, begge opererende ved 600 MHz (<sup>1</sup>H). CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tørket med molekylsikker (3Å) ble brukt til NMR-analyse. 2D-spektra som ble tatt opp for å løse strukturer var i all hovedsak COSY og NOESY, men noen ganger med HSQC, HMQC og HMBC. Topspin 2.1 og MestReNova 8.0.1 ble brukt for raffinering av NMR-data.

Nummerering av molekyler for NMR ble gjort som for tidligere syntetiserte molekyler av gruppa<sup>1</sup>



Figur 65 Nummerering av molkeyler<sup>1</sup>.

### Syntese av AuCl<sub>2</sub>(tpy) (Kompleks 1)



Gull (200 mg, 1.28 mmol) ble slått flatt med en hammer og løst over 2-4 dager i en løsning av kongevann bestående av 7.5 mL 37% HCl og 1.5 mL 65 % HNO<sub>3</sub>. Etter oppløsning ble gjenværende syre fjernet ved vakuumdestillasjon ved temperaturer under 70°C. Dette gav en guloransj løsning som ble løst i 32 mL destilert vann og overført til teflonrør for bruk i mikrobølgeovn-syntese. Magnet ble tislatt til røret, og 2-(p-tolyl)pyridin (218 µL, 1.28 mmol) ble tilsatt under grundig røring. Utstyret ble satt sammen i henhold til SOP for instrumentet. Et ekstra rør som inneholdt 25 mL destillert vann og en magnet ble også satt sammen. Temperaturen ble overvåket i røret som inneholdt den mest polare løsningen (Au-løsningen), og syntesen ble utført med et fastsatt temperatur- og effektprogram. Programmet var satt opp for 5 minutter ved 160°C og en effekt på 500W, deretter 30 minutter ved 160°C og en effekt på 300W, og til slutt 10 minutter nedkjøling.

Råproduktet ble overført til en beholder med sintret glass i bunnen. Vannaspirator ble brukt for å dampe av løsemiddel. Råproduktet ble vasket med 3x10 mL destillert vann og 2x20 mL MeCN og satt til å tørte i 1 time etter siste filtrering. Dette gav rent kompleks 1 (385 mg, 70 %) som et gulhvitt luftig produkt.



$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  9.73 (d, 6-CH, 1H), 8.12 (t, 4-CH, 1H), 7.87 (d, 3-CH, 1H), 7.81 (s, 6'-CH, 1H), 7.50-7.45(m, 5, 3'-CH), 7.24 (d, 4'-CH, 1H), 2.45 (s, Ar- $\text{CH}_3$ , 3H)

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, DMSO):  $\delta$  9.52 (d, 1H, 6-CH, 1H), 8.41-8.35 (m, 3,4-CH, 2H), 7.87 (d, 3'-CH, 1H), 7.75(td, 5-CH, 1H), 7.64(s, 6'-CH, 1H), 7.33 (d, 4'-CH, 1H), 2.44 (s, Ar- $\text{CH}_3$ , 3H).

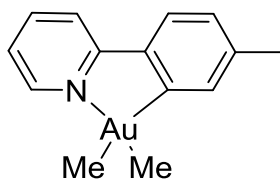
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  165.5, 153.3, 149.2, 144.2, 143.4, 139.9, 132.1, 130.4, 126.0, 124.5, 121.3, 22.5

MS(ESI, MeCN):  $m/z$  = 895 ((2M+1)+  $\text{Na}^+$ ), 835 ((M+(M+1) $^+$  - Cl), 458 ((M+Na) $^+$ ), 400(M $^+$  - Cl)

HRMS(MeCN) 457.9748, beregnet for  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{AuCl}_2\text{Na}$ , (-1.22 ppm)

Se appendiks fig. 66-71 for relevante data

### Syntese av kompleks $\text{AuMe}_2(\text{tpy})$ (Kompleks 2)



Enhalsset rundkolbe ble tilsatt 105 mg (0.241 mmol)  $\text{AuCl}_2(\text{tpy})$ , 6 mL THF og satt til å røre under skylling med Ar og kjøling i tørrisbad i 15 minutter. 0.80 mmol MeLi( 3.5 ekv.) ble tilsatt med kanyle under kraftig røring , og reaksjonen rørte i 3.5t ved  $-78^\circ\text{C}$ , deretter 15 minutter i romtemperatur. Løsningen endret farge i det siste steget. Løsemiddel ble dampet av, og råproduktet ble løst i DCM og filtrert gjennom celitt. Dette gav rent kompleks **2** (92 mg, 88 %) etter avdamping som et hvitt pulver.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  8.68 (d, 6-CH, 1H), 7.94-7.87 (m, 3,4-CH, 2H), 7.69 (d, 3'-CH, 1H), 7.52(s, 6'-CH, 1H), 7.31(td, 5-CH, 1H), 7.07 (d, 4'-CH, 1H), 2.39 (s, Ar- $\text{CH}_3$ , 3H), 1.33 (s, Au-Me, 3H), 0.41 (s, Au-Me', 3H).

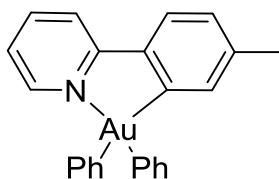
$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  173.4, 167.6, 146.9, 144.3, 141.3, 140.4, 133.1, 126.9, 125.1, 123.0, 120.3, 22.2, 13.4, 1.5.

MS( ESI, MeCN):  $m/z$  = 380 (M $^+$ -Me), 227 (M $^+$ -tpy)

HRMS(MeCN): 380.0723, beregnet for  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NAu}$  (+2.47 ppm)

Se appendiks fig 72-77 for relevante data

### Syntese av AuPh<sub>2</sub>(tpy) (Kompleks 3)



Kolbe ble tilsatt 109 mg (0.251 mmol) AuCl<sub>2</sub>(tpy), 7 mL THF og satt til å røre under skylling med Ar og kjøling i tørrisbad i 15 minutter. 0.55 mL PhLi 1.8 M i dibutyleter (0.99 mmol, 3.9 ekv.) ble tilsatt med kanyle under kraftig røring, og reaksjonen rørte i 2t ved -78°C, deretter 15 minutter ved romtemperatur. Mørkebrune klumper ble observert etter at løsemidlet ble dampet av. Råproduktet ble løst i DCM og filtrert gjennom celitt, løsemiddel ble deretter dampet av på rotavapor og høyvakuumpumpe. Dette gav 3 (69 %) som et mørkebrunt pulver. Ikke 100 % rent, se fig. 21 s. 20)

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8.09 (d, 1H, 6-CH, 1H), 7.95-7.90(m, 3,4-CH, 2H), 7.70(d, 3'-CH, 2H), 7.48(d, o'-CH, 2H), 7.42(d, o-CH, 2H), 7.22(t, m'-CH, 2H), 7.17-7.13(m, m,5-CH, 3H), 7.08-7.02(m, p,p',4'-CH,3H), 6.81(s, 6'-CH, 1H), 2.21 (s, Ar-CH<sub>3</sub>, 3H)

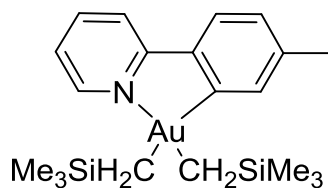
<sup>13</sup>C-NMR(151 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 169.8, 167.9, 167.3, 149.6, 143.9, 142.8, 141.7, 140.9, 137.0, 135.8, 133.0, 129.27, 129.26, 127.5, 125.2, 124.72, 124.68, 123.4, 120.34, 22.2

MS(ESI, MeCN): m/z = 1061 (2M+Na)<sup>+</sup>, 542 (M+Na)<sup>+</sup>

HRMS(MeCN): 542.1170, beregnet for C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>NNa (+2.02 ppm)

Se appendiks fig. 78-90 for relevante data

### Syntese av Au(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(tpy) (Kompleks 4)



Enhalset rundkolbe ble tilsatt 99 mg (0.227 mmol) AuCl<sub>2</sub>(tpy), 16 mL THF og satt til å røre under skylning med Ar og kjøling i tørrisbad i 15 minutter. 1.4 mL Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>Li 0.7M i heksaner (0.98 mmol, 4.3 ekv.) ble tilsatt med kanyle under kraftig røring, og reaksjonen rørte i 4t ved -78°C, deretter 15 minutter ved romtemperatur. Løsemiddel ble dampet av på rotavapor, og 20 mL teknisk grad DCM ble tilsatt. Fargen ble grå etter et par minutter. Løsemidlet ble igjen tatt av på rotavapor, og råproduktet ble løst i heksan og filtrert gjennom celitt. Dette gav rent kompleks **4** (70 mg, 59 %), etter avdamping på rotavapor og 1t høyvakuum, som et gulhvitt pulver.

<sup>1</sup>H NMR(600MHz CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8.73(d, 6-CH, J = 5.5 Hz, 1H), 7.99-7.91(m, 3,4-CH, 2H), 7.71(d, 3'-CH, J = 7.8Hz, 1H), 7.52 (s, 6'-CH, 1H), 7.34 (td, 5-CH, J = 2,9Hz, 5.8Hz, 1H), 7.08 (d, 4'-CH, J = 7.8 Hz, 1H), 2.29(s, Ar-Me, 3H), 1.33 (s, CH<sub>2</sub>, 2H), 0.19 (s, CH<sub>2</sub>', 2H), 0.05 (s, SiMe<sub>3</sub>, 9H), 0.01 (s, SiMe<sub>3</sub>', 9H)

NOESY-korrelasjoner: 6-CH mot CH<sub>2</sub>', 6-CH mot SiMe<sub>3</sub>'(svak), 3,4-CH mot SiMe<sub>3</sub>(svak), 6'-CH mot SiMe<sub>3</sub>, 6'-CH mot CH<sub>2</sub>(veldig svak)

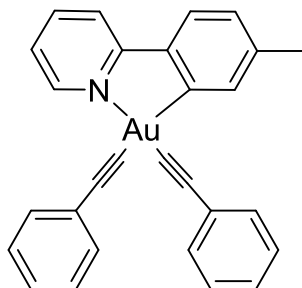
<sup>13</sup>C NMR( 151MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 171.5, 166.3, 146.0, 142.8, 139.8, 139.1, 132.7, 125.6, 123.9, 121.5, 119.3, 21.0, 18.7, 21.0, 18.7, 11.3, 1.7, 1.1

MS(ESI, MeCN): m/z=540.1 (M+H)<sup>+</sup>

HRMS( MeCN): 540.1804, beregnet for C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>AuNSi<sub>2</sub> (-2.43 ppm)

Se appendiks fig. 91-100 for relevante data

### Syntese av Au(C≡C-Ph)<sub>2</sub>(tpy) (Kompleks 5)



Enhalset rundkolbe ble tilsatt 0.77 mL (7.00 mmol, 1.00) fenylacetylen, 16 mL THF og satt til å røre under skylning med Ar og kjøling i tørrisbad i 15 minutter. 3.0 mL nBuLi, 2.3M i

heksaner (6.9 mmol, 0.98 ekv.) ble tilsatt over 2 minutter , og innholdet i kolben rørte ved -78°C i 40 minutter. En ny kolbe ble klargjort med 136.8 mg (0.3137 mmol) AuCl<sub>2</sub>(tpy) og 22 mL THF, og satt til å røre under skylning med Ar og kjøling i tørrisbad i minst 15 minutter. Når første steg var ferdig ble 2.3 mL(1.12 mmol, 3.8 ekv.) overført til den nye kolben over 5 minutter. Kolben rørte i 4t ved -78°C, deretter i 15 minutter ved romtemperatur. Fargen var helt klar ved reaksjonsslutt. Løsemiddel ble dampet av, 20 mL DCM ble tilsatt og løsningen ble overført til en 5 cm tykk silikaplugg. Løsningen ble sterkt gul ved avsetning på silika. Fargen ble hengende igjen i filtreringen. DCM ble kontinuerlig tilsatt, og 5 ble samlet opp i to fraksjoner; en som kun inneholdt hvitt produkt (44 mg, 25 %) og en fraksjon som inneholdt svakt gult produkt (92 mg, 51 %). Begge var identiske i <sup>1</sup>H-NMR. (Totalt utbytte 136 mg, 76 %)

<sup>1</sup>H NMR(600MHz CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 9.62(d, 6-CH, J = 5.7 Hz, 1H) 8.10-8.03(m, 6',4-CH, 2H), 7.89(d, 3-CH, J=8.1Hz, 1H), 7.63(d, 3'-CH, J = 6.8 Hz, 1H), 7.61-7.57(m, o'-CH, 2H), 7.57-7.53(m, o-CH, 2H), 7.43-7.39(m, 5-CH, 1H), 7.38-7.26(m, p,p',m,m'-CH, 6H), 7.19(d, 4'-CH, J = 7.9Hz, 1H), 2.14(s, Ar-Me, 3H)

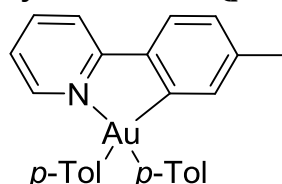
<sup>13</sup>C NMR( 151MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 167.5, 156.4, 151.2, 143.3, 143.0, 142.1, 136.9, 132.3, 132.2, 128.83, 128.76, 128.72, 127.9, 127.6, 126.5, 126.4, 125.3, 124.2, 120.7, 118.6 104.3, 99.4, 81.1, 22.4

MS(ESI, CH<sub>3</sub>CN): m/z=590.1 (M+Na)<sup>+</sup> , 1157.2(2M+Na)<sup>+</sup>

MS-HR(CH<sub>3</sub>CN): 590.1175, beregnet for C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>AuN (+2.70 ppm)

Se appendiks fig. 101-110 for relevante data.

### Syntese av Au(*p*-tol)<sub>2</sub>(tpy) (Kompleks 6)



Enhalset rundkolbe ble tilsatt 0.7 mL (5.76 mmol, 1.00 ekv.) 4-bromtoluen, 10 mL Et<sub>2</sub>O og satt til å røre under skylning med Ar og kjøling i tørrisbad i 15 minutter. nBuLi (5.52 mmol, 0.96 ekv) ble tilsatt over en periode på 30 minutter; første halvpart de først 5 minuttene, deretter ¼ etter 15 minutter og den siste ¼ etter 30 minutter. Reaksjonen rørte ved -78°C i

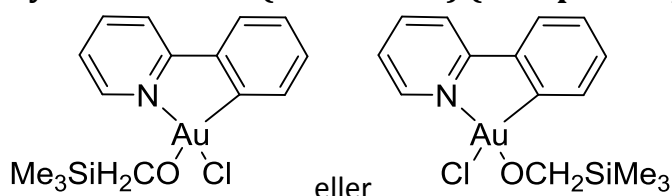
2t 10 minutter. Før denne reaksjonen var nesten ferdig ble en ny kolbe fylt med 53 mg (0.212 mmol)  $\text{AuCl}_2(\text{tpy})$ , 8 mL THF, og satt til å røre under skylning med Ar og kjøling i tørrisbad i minst 15 minutter. p-tolyl-litium (0.51 mmol, 4.5 ekv.) ble tilsatt dråpevis over 10 minutter, og reaksjonen rørte i 3.5t ved  $-78^\circ\text{C}$ , deretter 15 minutter ved romtemperatur. Fargen var klar. Etter at løsemiddel ble dampet av ble fargen mørk blå. Råproduktet ble løst i DCM og filtrert gjennom celitt, deretter dampet av. Produktet ble overført på ny celitt og vasket med 100 mL heksan. Upolare urenheter ble samlet opp. Gjenværende produkt ble så vasket gjennom celitten med DCM og samlet i en ny flaske. En slik filtrering ble gjentatt enda en gang. Avdamping på rotavapor og høyvakuumpumpe gav en crude som innehold ca 75 % **6** (29 mg, 44 %, hvorav 75 % renhet; 33 %) som mørkebrune klumper.

$^1\text{H}$  NMR(400MHz  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  8.08(d, 6-CH, 1H), 7.63(d,  $\text{Ar}_1\text{-CH}$ , 2H), 7.55 (d,  $\text{Ar}_2\text{-CH}$ , 2H), 7.49(s, 6'-CH, 1H), 7.35(d, 3'-CH\*, 1H), 7.14 (d,  $\text{Ar}_2\text{-CH}$ , 2H), 7.04(d, 3-CH, 1H), 7.00(d,  $\text{Ar}_1\text{-CH}$ , 2H), 6.94(d, 4'-CH\*, 1H), 6.73(td, 4-CH, 1H), 6.01(dd, 5-CH, 1H), 2.21(s, 3H), 2.15(s, 3H), 2.04(s, 3H)

\*3' og 4'-CH ble basert på data fra kompleks **3**

Se appendiks fig. 111-114 for relevante data.

### Syntese av $\text{AuCl}(\text{OCH}_2\text{SiMe}_3)$ (Kompleks 7)



Enhalsert rundkolbe ble tilsatt 90 mg (0.206 mmol)  $\text{AuCl}_2(\text{tpy})$ , 14 mL THF og satt til å røre under skylning med Ar og kjøling i tørrisbad i 15 minutter.  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$  (0.84 mol, 4.1 ekv.) ble tilsatt under kraftig røring, og reaksjonen rørte i 4t ved  $-78^\circ\text{C}$ , deretter 10 min ved romtemperatur. 0.5 mL  $\text{H}_2\text{O}$  ble tilsatt løsningen, og fargen ble brun etter få minutter. Etter 15 minutter ble løsemiddel dampet av, og fargen var rød-lilla. Råproduktet ble overført til celitt og vasket med 100 mL heksan. Upolare biprodukter (blant annet kompleks **4**) ble samlet opp i en rundkolbe. Restene i celitten vaskes it med DCM og samles i ny kolbe. DCM

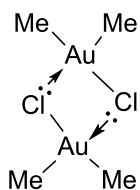
ble dampet av, og gav **7** (31 mg, 30 %) som et hvitt pulver som ikke var stabilt i luft og raskt fikk en sølvfarge.

$^1\text{H-NMR}$ (600MHz  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  9.54(d,6-CH,  $J=6$  Hz, 1H), 8.03(td, 4-CH,  $J=7.9$  Hz, 1.5 Hz, 1H), 7.84(d, 3-CH,  $J=8.4$  Hz), 7.62(s, 6'-CH, 1H), 7.50(d, 3'-CH,  $J=7.8$  Hz, 1H ), 7.39(td, 5-CH,  $J=6.6$  Hz, 1.2 Hz, 1H),7.22(d, 4'-CH,  $J=7.8$  Hz, 1H),4.02(s,  $\text{CH}_2$ , 2H),2.46(s, Ar-Me, 3H),0.16(s,  $\text{SiMe}_3$ , 9H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (151MHz  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  164.5, 152.6, 150.4, 142.3, 139.2, 130.0, 128.1, 127.8, 124.9, 124.2, 120.7, 71.0, 22.4, 2.6

Se appendiks fig. 115-124 for relevante data

### Syntese av $(\text{AuMe}_2\text{Cl})_2$ (Kompleks 8)



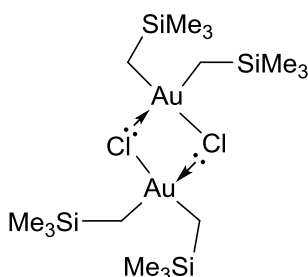
Kolbe ble tilsatt 117 mg (0.296 mmol)  $\text{AuMe}_2(\text{tpy})$ , 20 mL DCM og 0.5 mL 37 %HCl. Reaksjonen ble rørt ved romtemperatur i 30 minutter, DCM ble så dampet av. Produktet ble ekstrahert fra råproduktet med 12x10 mL pentan og filtrert gjennom et filterpapir. Pentan ble dampet av, og rent kompleks **8** (35 mg, 45 %) ble isolert som et hvitt pulver stabilt i luft.

$^1\text{H NMR}$ (600MHz  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  1.30 (s, Me, 12H)

$^{13}\text{C NMR}$ ( 151MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  13.2

Se appendiks fig. 125-127 for relevante data

### Syntese av $(\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2\text{Cl})_2$ (Kompleks 9)



Kolbe ble tilsatt 81 mg (0.150 mmol)  $\text{Au}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2(\text{tpy})$ , 12 mL DCM og 0.3 mL 37 % HCl. Reaksjonen rørte ved romtemperatur i 30 minutter, DCM ble så dampet av. Produktet ble ekstrahert fra råproduktet med 12x10 mL pentan og filtrert gjennom et filterpapir. Pentan ble dampet av, og kompleks **9** (43 mg, 70 %) ble isolert som et rent, hvitt pulver stabilt i luft.

$^1\text{H}$  NMR(600MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  1.37(s,  $\text{CH}_2$ , 8H), 0.15(s,  $\text{SiMe}_3$ , 36H)

$^{13}\text{C}$  NMR( 151MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  26.9( $\text{CH}_2$ ), 1.48( $\text{SiMe}_3$ )

MS(ESI,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z=835.1$  ( $\text{M}+\text{Na}$ ) $^+$ , 1649.4( $2\text{M}+\text{Na}$ ) $^+$

Se appendiks fig. 128-130 for relevante data

### Syntese av $[\text{AuMe}_2(\text{COD})^+][\text{NTf}_2^-]$ (Kompleks **10**)

Fra tpy-kompleks: NMR-rør med septum ble tilsatt 3.0 mg (7.6  $\mu\text{mol}$ )  $\text{AuMe}_2(\text{tpy})$ . Et lite dramsglass med septum ble tilsatt 10 mg  $\text{HNTf}_2$  og 200  $\mu\text{L}$   $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  i hanskeboks. NMR-rør ble tilsatt 0.5 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  og 1  $\mu\text{L}$   $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  som intern standard.  $^1\text{H}$ -NMR ble kjørt for hver tiende grad temperaturen ble senket, tre ulike eksperimenter ble kjørt; 2 scan med 1s relaksasjonstid, 16 scan med 1s relaksasjonstid og 4 scan med 60s relaksasjonstid. Ved 233K ble 100  $\mu\text{L}$  (0.0178 mmol, 2.3 ekv)  $\text{HNTf}_2$  tilsatt, og tre NMR-eksperimenter ble kjørt. Videre ble 1.2  $\mu\text{L}$  (9.78  $\mu\text{mol}$ ) COD tilsatt, og NMR-eksperimenter ble kjørt med stigende temperatur til reaksjonsslutt, og videre til romtemperatur. Kompleks **10** ble observert i løsning (98 % utbytte).

Fra  $\text{AuMe}_2\text{Cl}$  dimer: NMR-rør med septum ble tilsatt 3.1 mg (5.905  $\mu\text{mol}$ )  $(\text{AuMe}_2\text{Cl})_2$ . 9 mg  $\text{AgNTf}_2$  ble veid ut i et dramsglass i hanskeboks. NMR-rør ble tilsatt 0.5 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  og 1  $\mu\text{L}$   $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  som intern standard.  $^1\text{H}$ -NMR ble kjørt. NMR-rør ble tilsatt 1.4  $\mu\text{L}$  (11.4  $\mu\text{mol}$ ) COD, ristet og analysert igjen. Videre ble  $\text{AgNTf}_2$  tilsatt, røret ble ristet og analysert igjen. Kompleks **10** ble observert i løsning (94 % utbytte).

$^1\text{H}$  NMR(500MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 263K) for **10**:  $\delta$  6.35(s,  $\text{HC}=\text{CH}$ , 4H), 3.00(m,  $\text{HCH}$ , 4H), 2.71(m,  $\text{HCH}$ , 4), 1.69 (s, Me, 6H)

Se appendiks fig. 131 for relevante data

## Syntese av $[\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{COD})^+][\text{NTf}_2^-]$ (Kompleks 11)

Fra tpy-kompleks: NMR-rør med septum ble tilsatt 7.1 mg (13.16  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Au}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2(\text{tpy})$ , 0.5 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  og 1  $\mu\text{L}$   $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  som intern standard. Et lite dramsglass med septum ble tilsatt 10 mg  $\text{HNTf}_2$  og 200  $\mu\text{L}$   $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  i hanskeboks.  $^1\text{H}$ -NMR ble kjørt på samme måte som for 10. Ved 203K ble 200  $\mu\text{L}$   $\text{HNTf}_2$  tilsatt, og tre NMR-forsøk ble kjørt. Videre ble 1,6  $\mu\text{L}$  (13  $\mu\text{mol}$ ) COD tilsatt, og NMR-eksperimenter ble kjørt med stigende temperatur til reaksjonsslutt, og videre til romtemperatur. Kompleks **11** ble observert i løsning (68 % utbytte).

Fra  $\text{Au}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Cl}$  dimer: NMR-rør med septum ble tilsatt 9 mg (11.1  $\mu\text{mol}$ )  $(\text{Au}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Cl})_2$ . 14 mg  $\text{AgNTf}_2$  (36.1  $\mu\text{mol}$ ) ble veid ut i et dramsglass i hanskeboks. NMR-rør ble tilsatt 0.5 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  og 1  $\mu\text{L}$   $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  som intern standard.  $^1\text{H}$ -NMR ble kjørt. NMR-rør ble tilsatt 2.7  $\mu\text{L}$  (22  $\mu\text{mol}$ ) COD, ristet og analysert igjen. Videre ble  $\text{AgNTf}_2$  tilsatt, røret ble ristet og analysert igjen. Kompleks **11** ble observert i løsning (48 % utbytte).

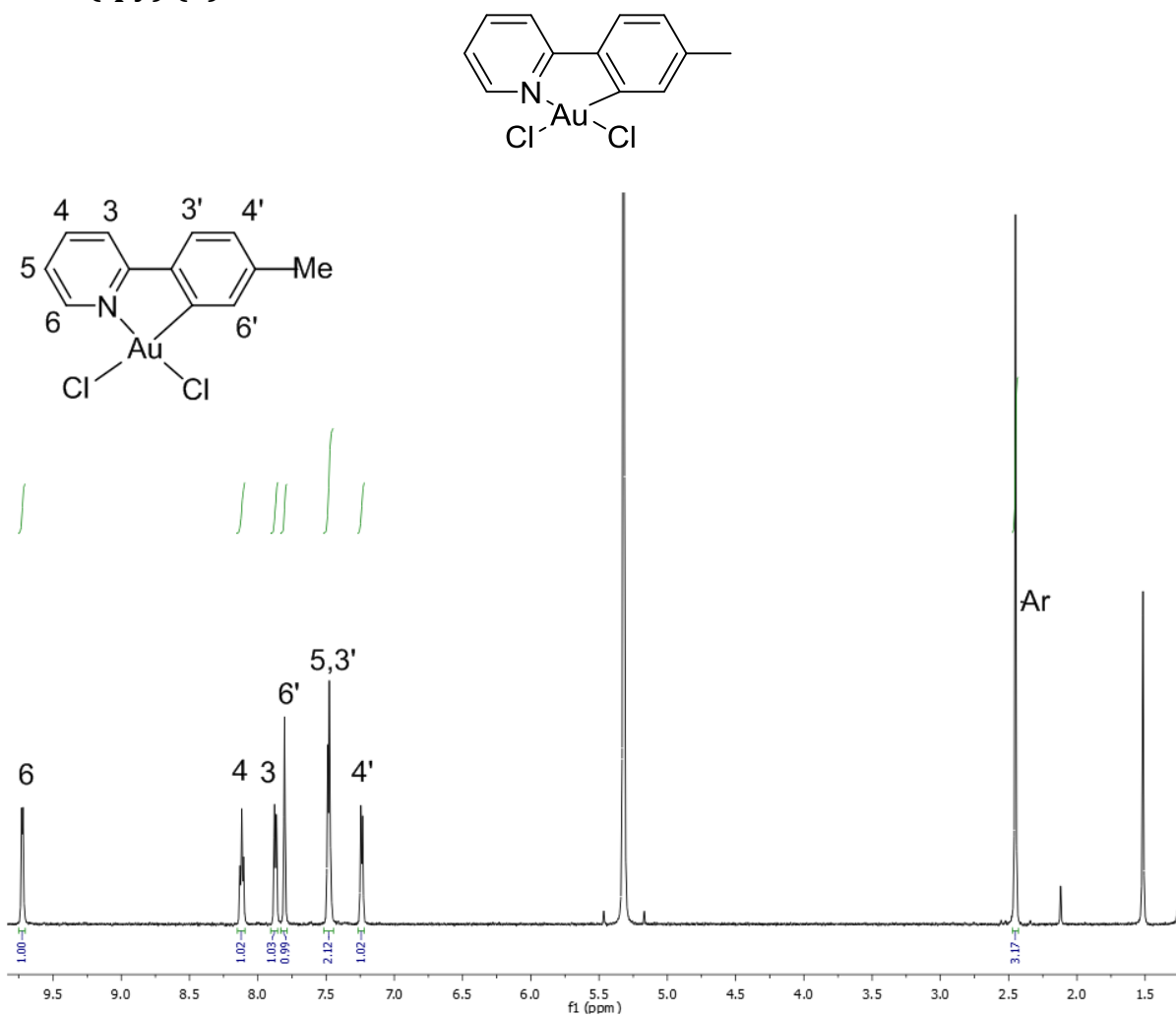
$^1\text{H}$  NMR(500MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 263K) for **11**:  $\delta$  6.31(s, HC=CH, 4H), 3.05(m, HCH, 4H), 2.67(m, HCH, 4), 2.02 (s,  $\text{CH}_2$ , 4H), 0.18 (s,  $\text{SiMe}_3$ , 18H)

Se appendiks fig. 131-134 for relevante data

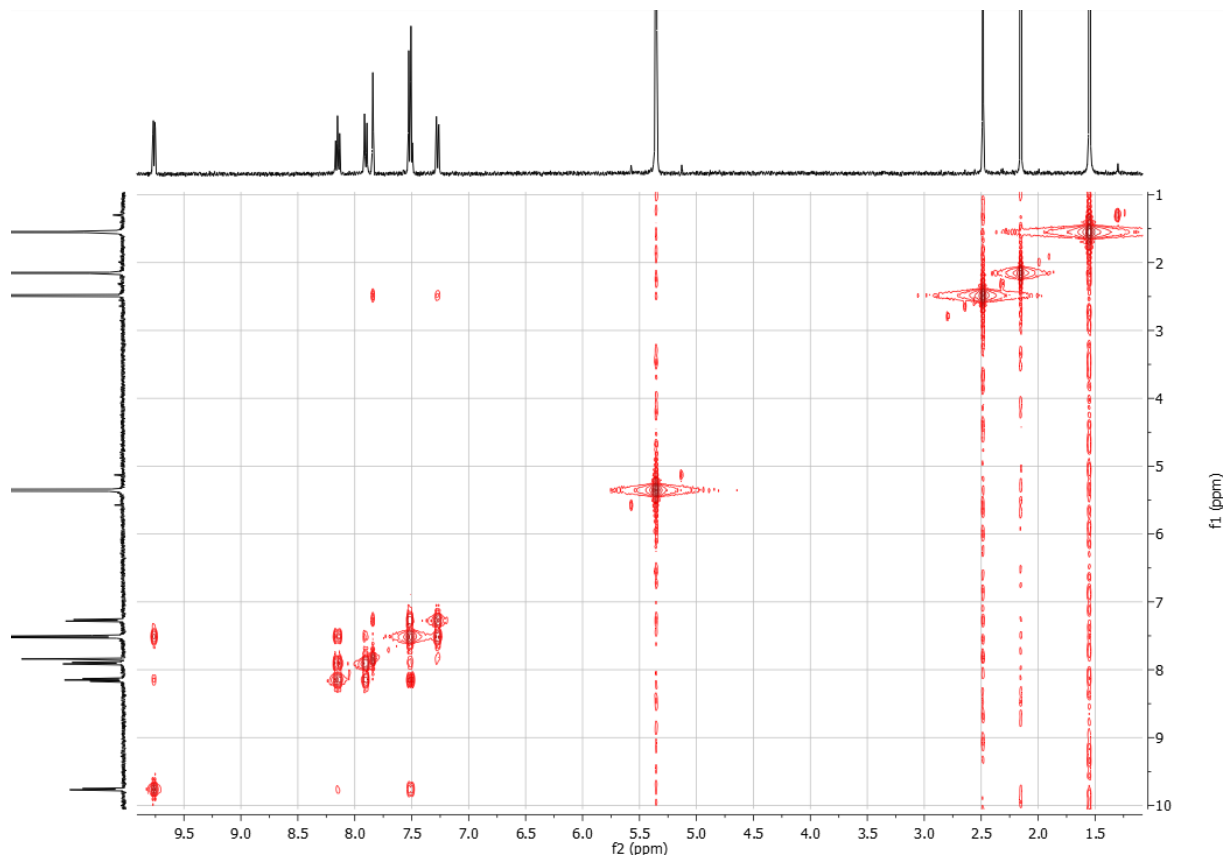


## Appendiks

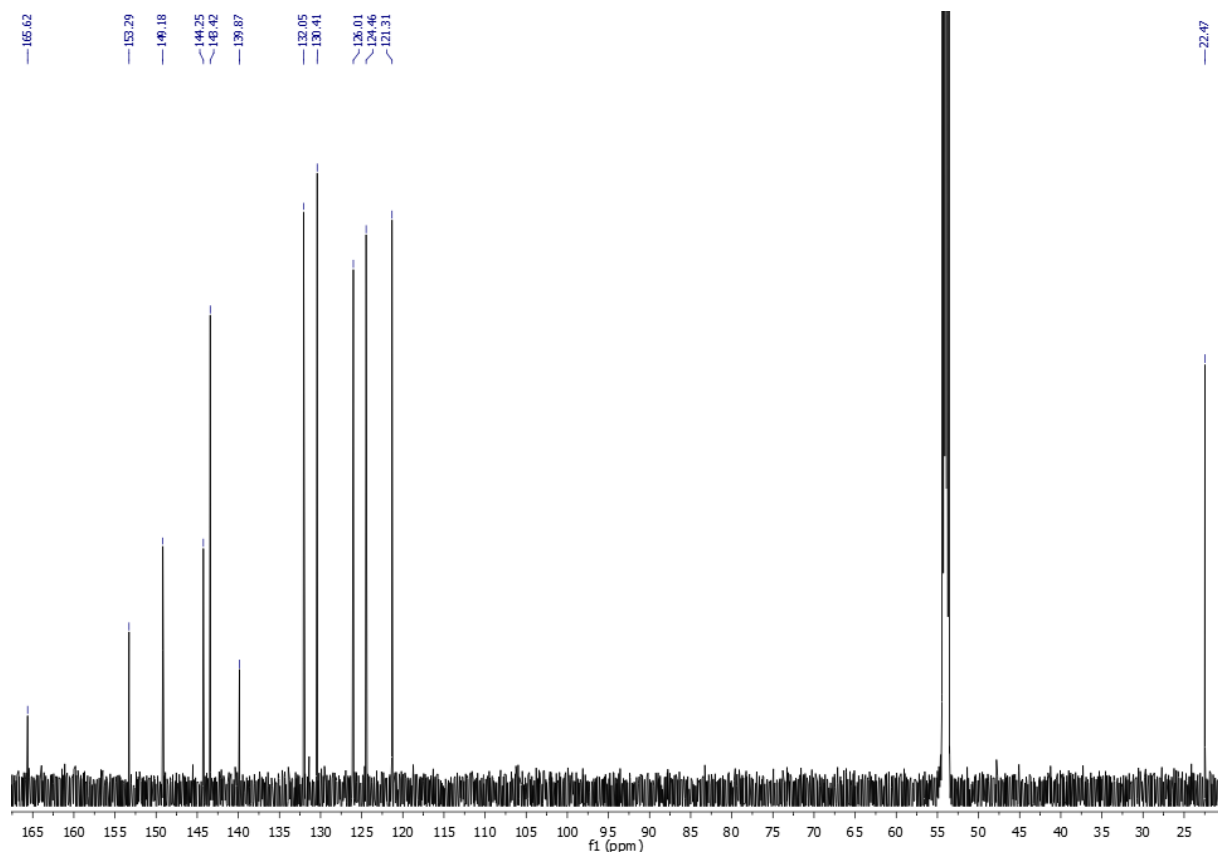
### AuCl<sub>2</sub>(tpy) (1)



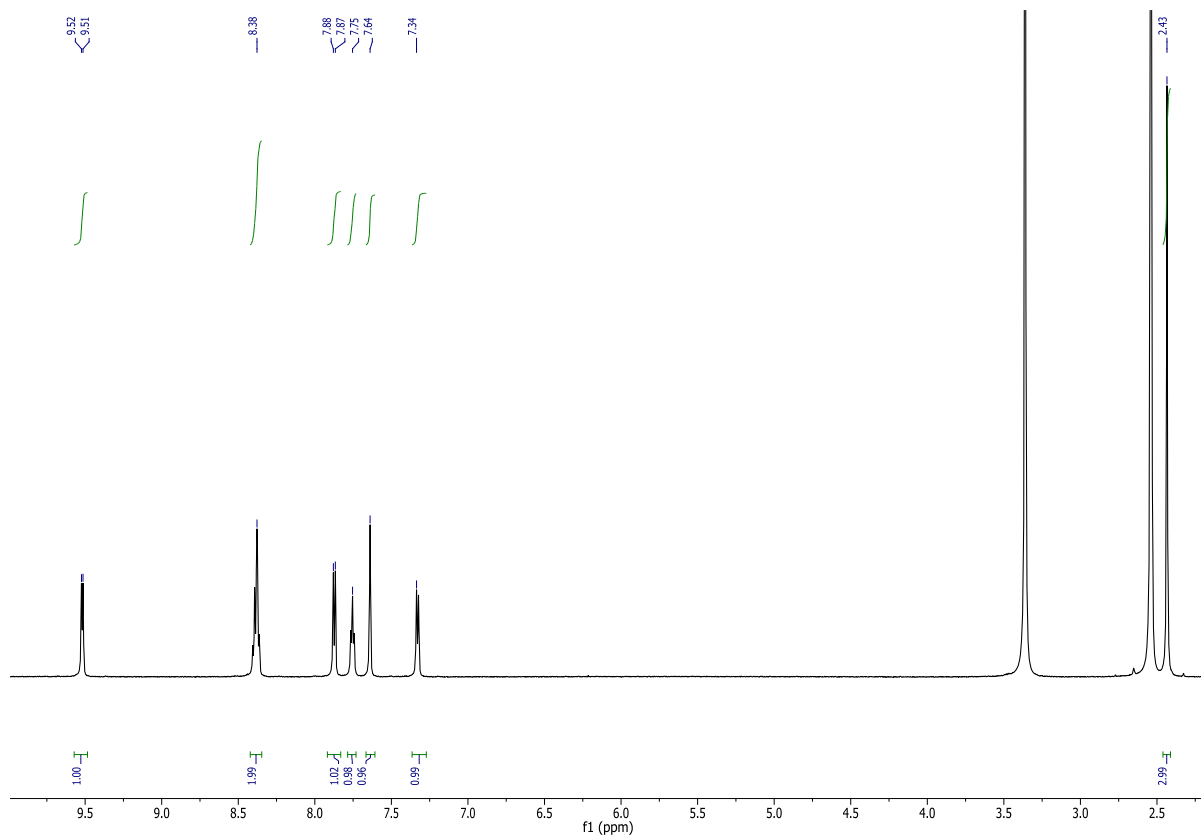
Figur 66  $^1\text{H-NMR}$ -spektrum av kompleks 1, tatt opp i DCM.



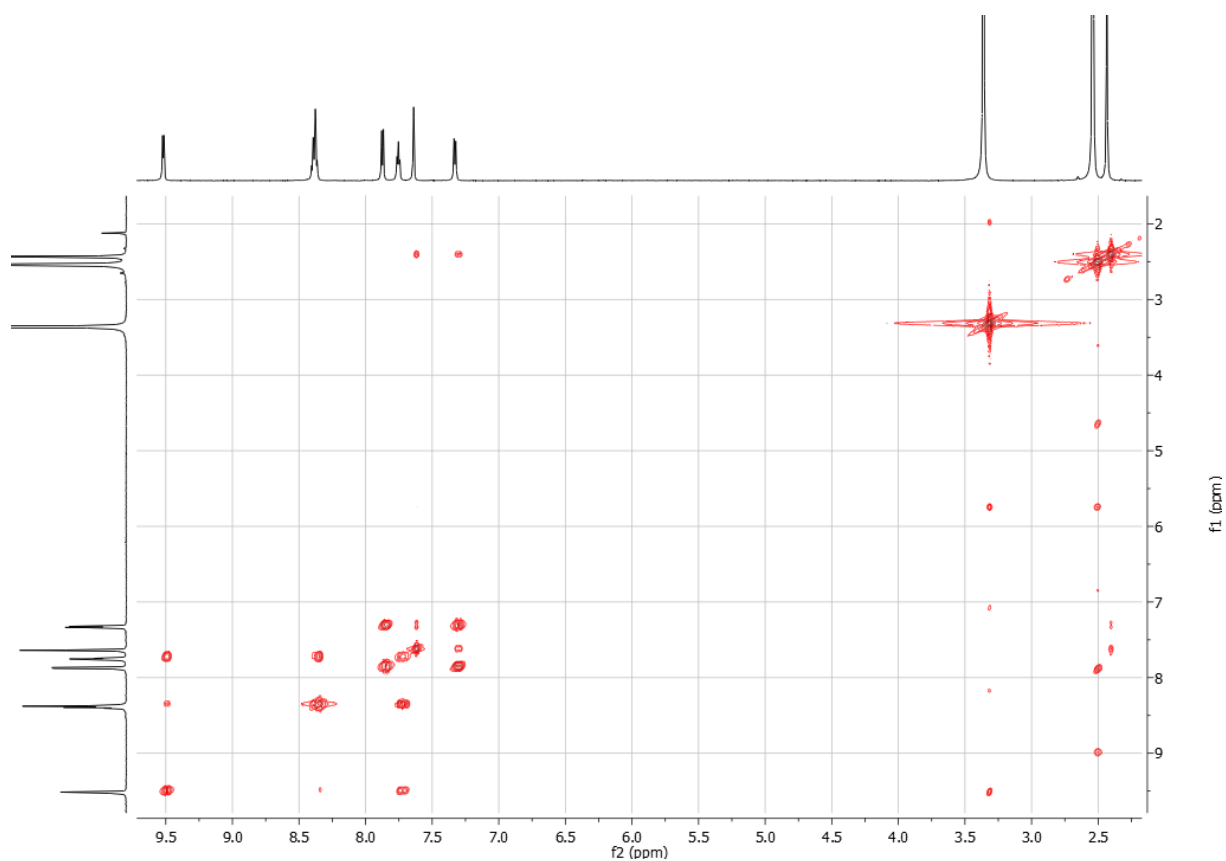
Figur 67 COSY-spektrum av kompleks 1, tatt opp i DCM.



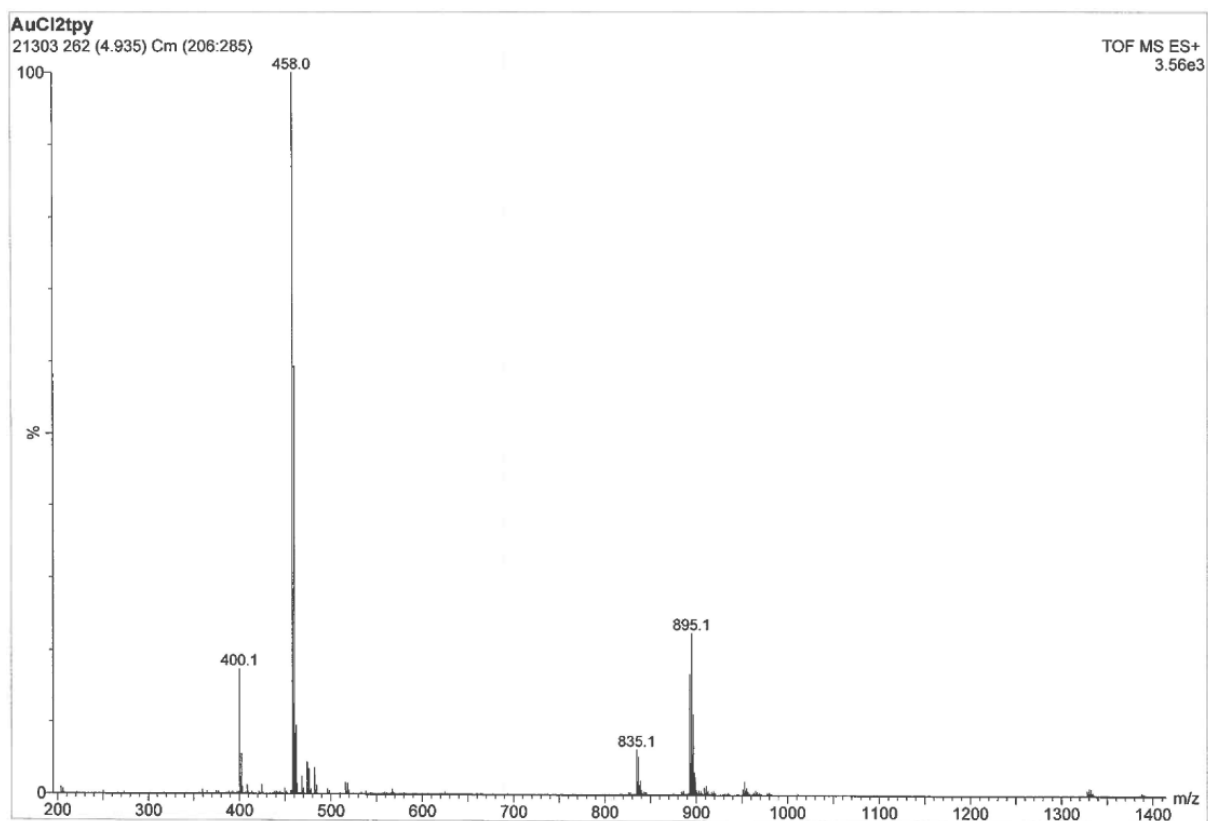
Figur 68  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektrum av kompleks 1, tatt opp i DCM.



Figur 69  $^1\text{H-NMR}$ -spektrum av kompleks 1, tatt opp i DMSO.

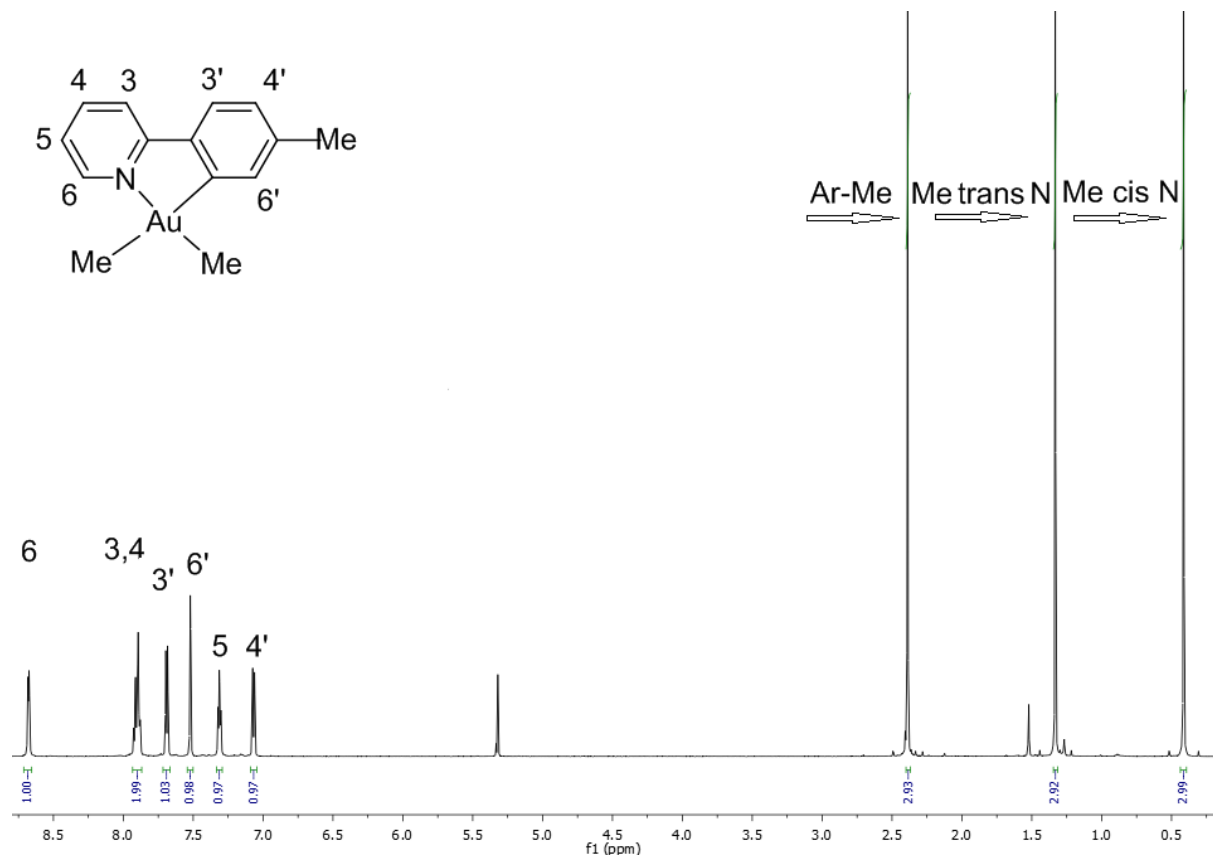
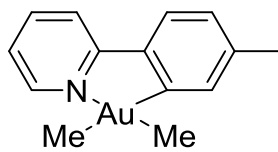


Figur 70 COSY-spektrum av kompleks 1, tatt opp i DMSO.

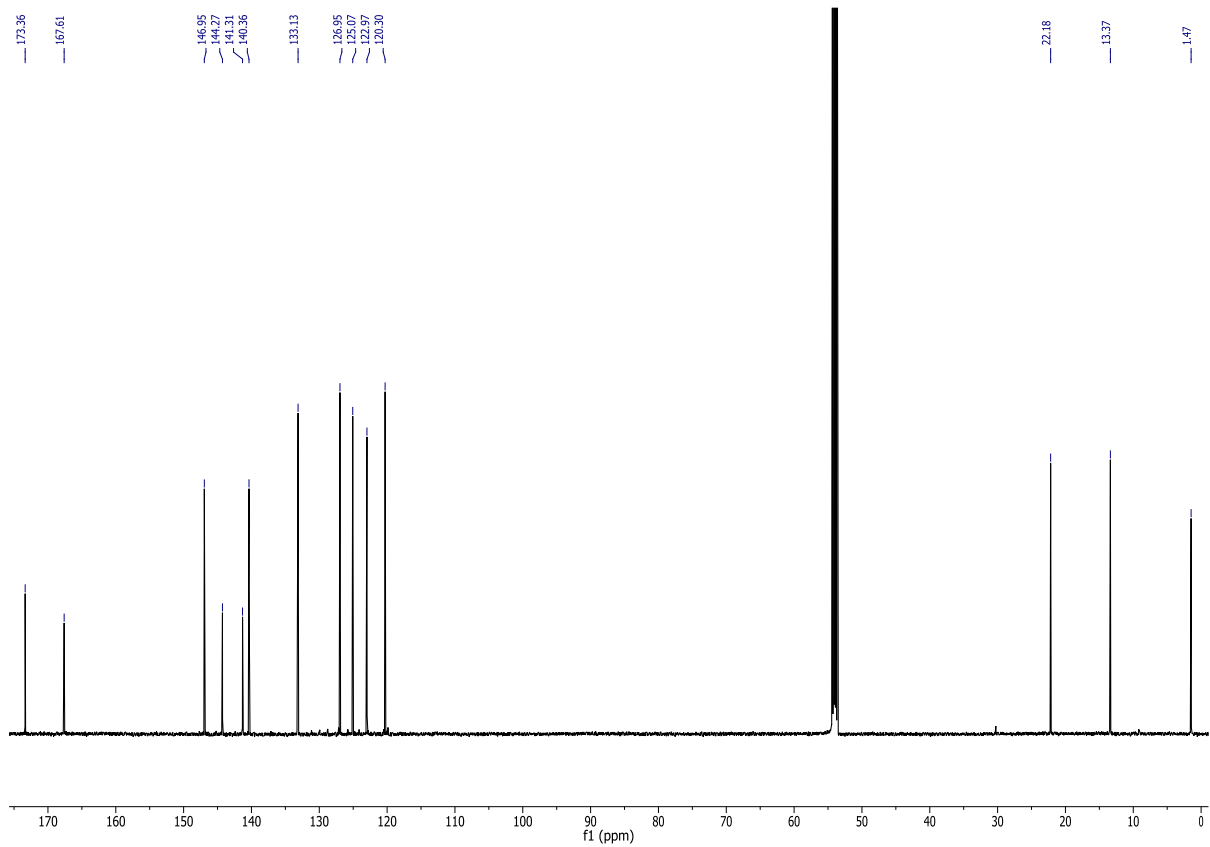


Figur 71 ESI-MS-spektrum av kompleks 1.

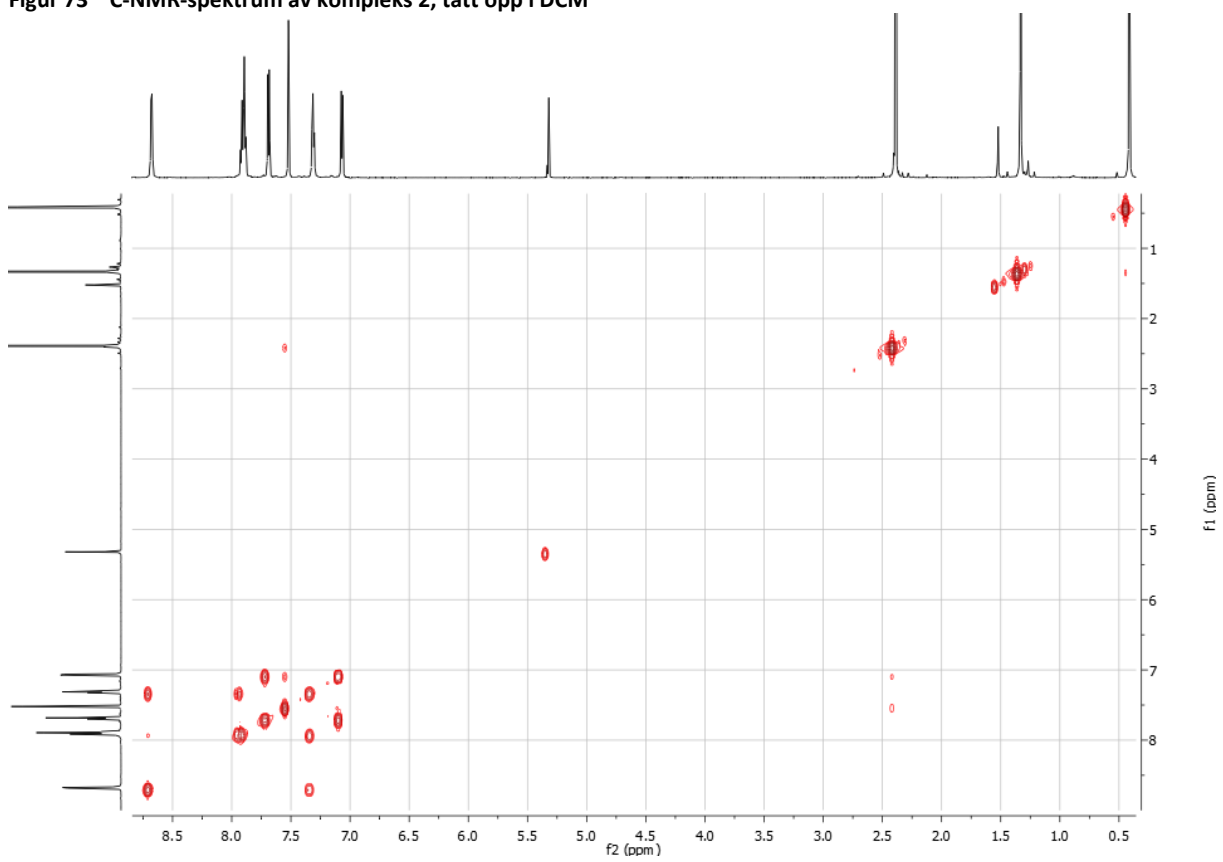
# AuMe<sub>2</sub>(tpy) (2)



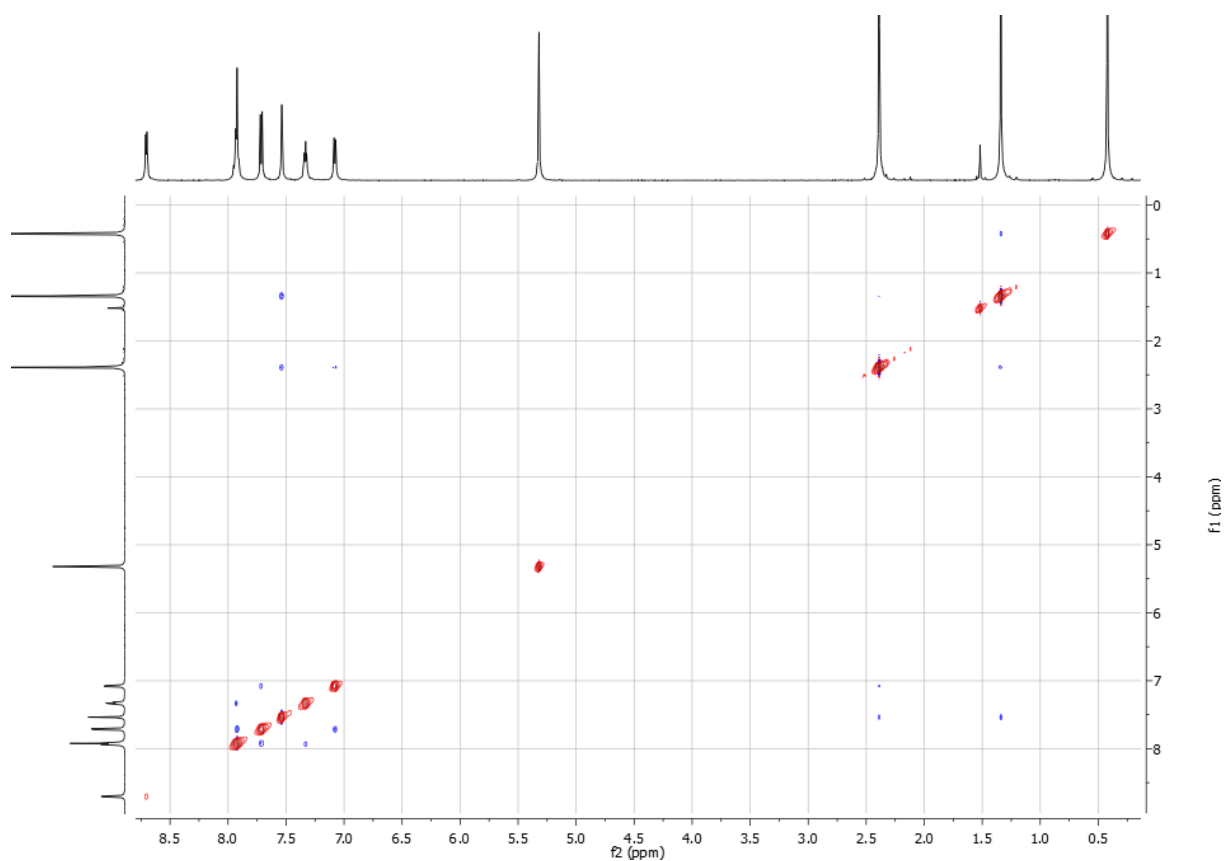
Figur 72 <sup>1</sup>H-NMR-spektrum av kompleks 2, tatt opp i DCM



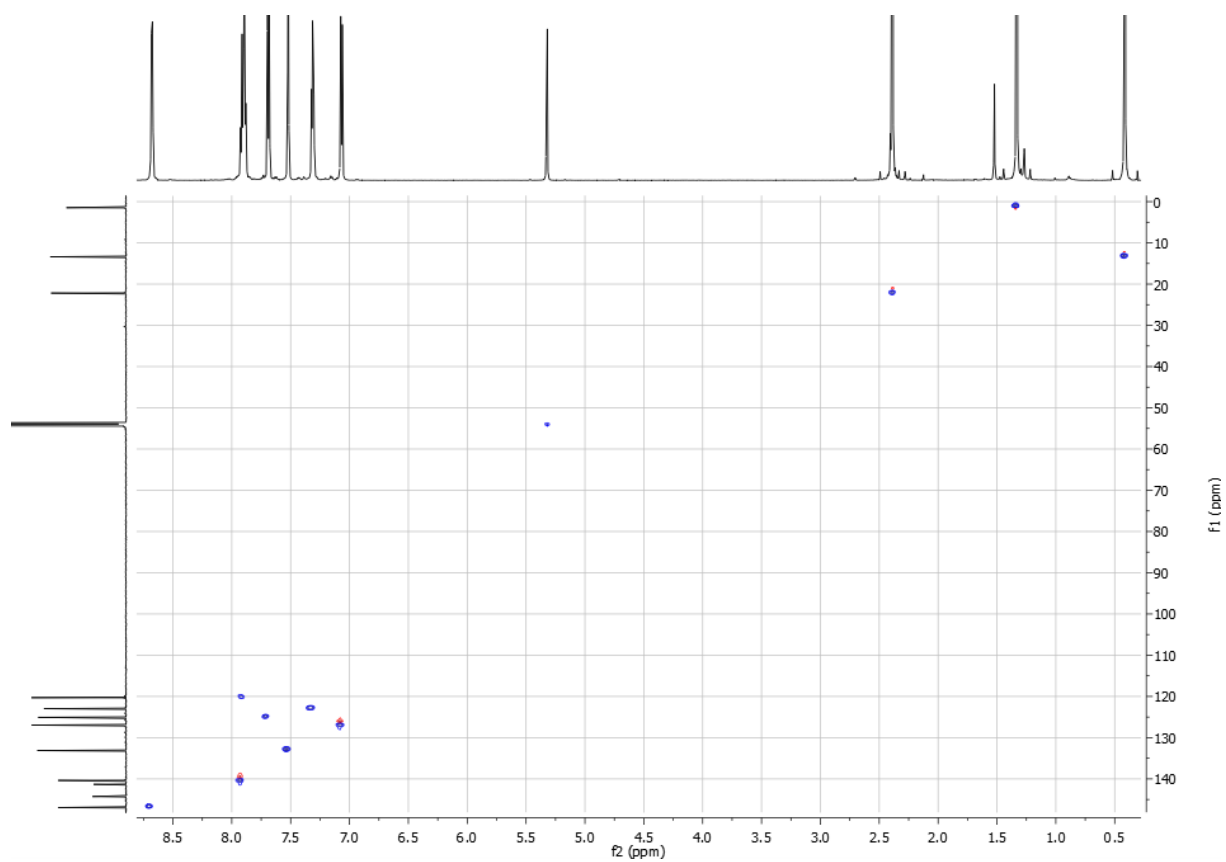
Figur 73  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektrum av kompleks 2, tatt opp i DCM



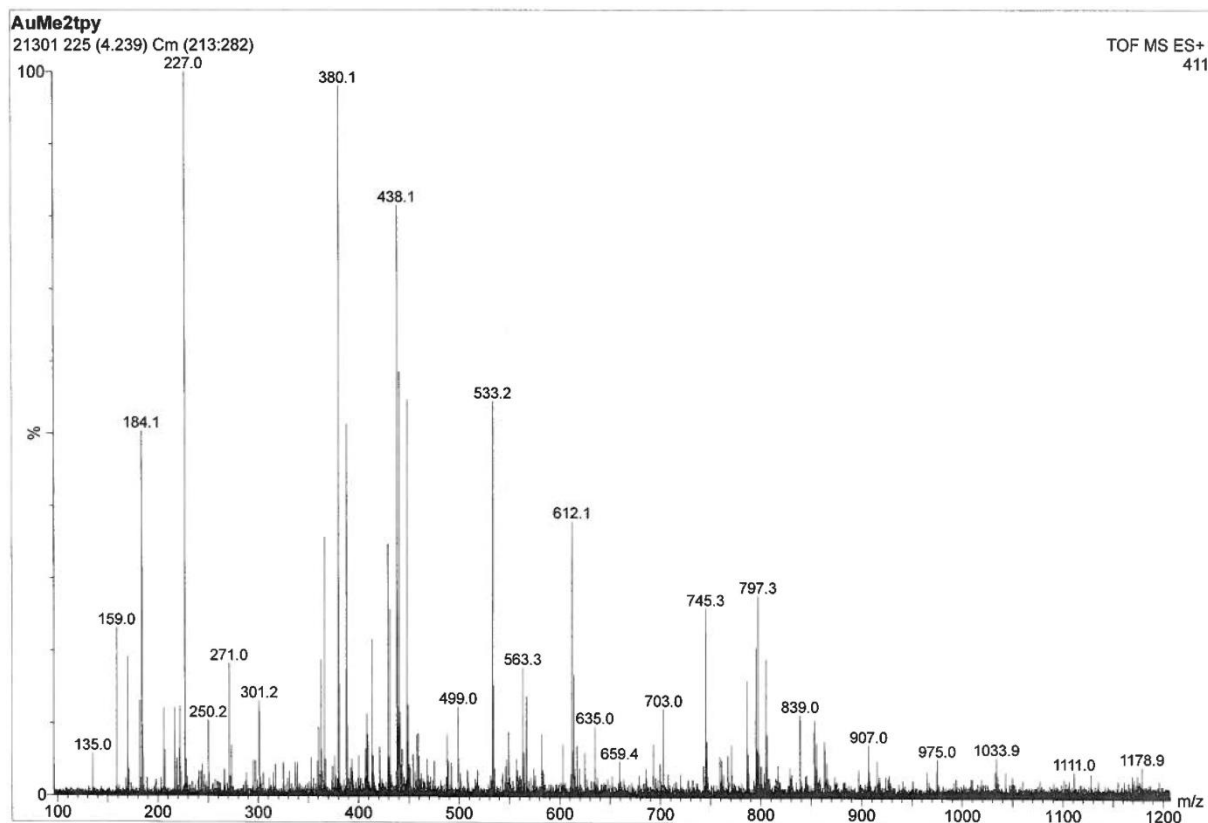
Figur 74 COSY-spektrum av kompleks 2, tatt opp i DCM



Figur 75 NOESY-spektrum av kompleks 2, tatt opp i DCM, miksetid d8=1.0s



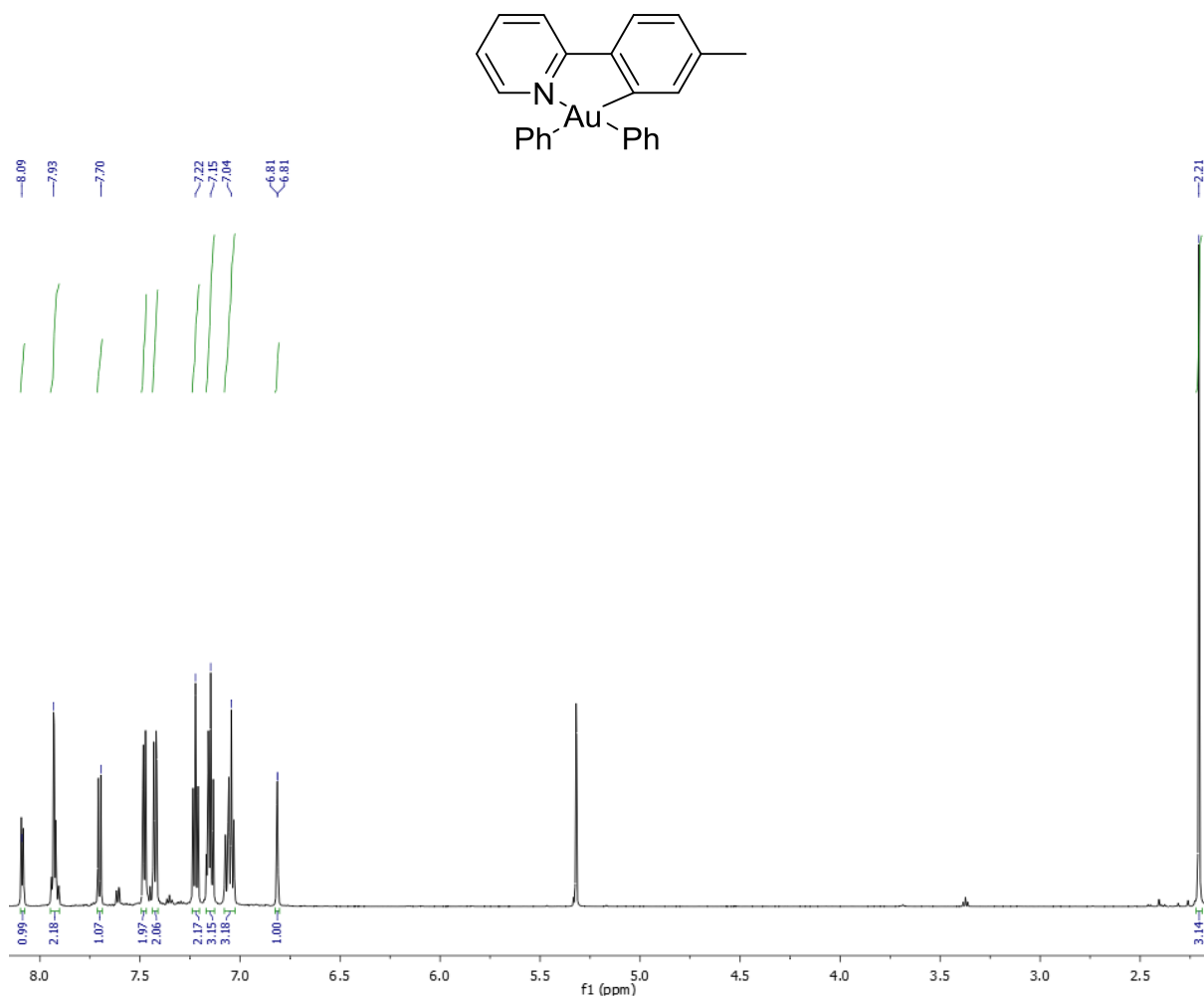
Figur 76 HSQC-spektrum av kompleks 2, tatt opp i DCM



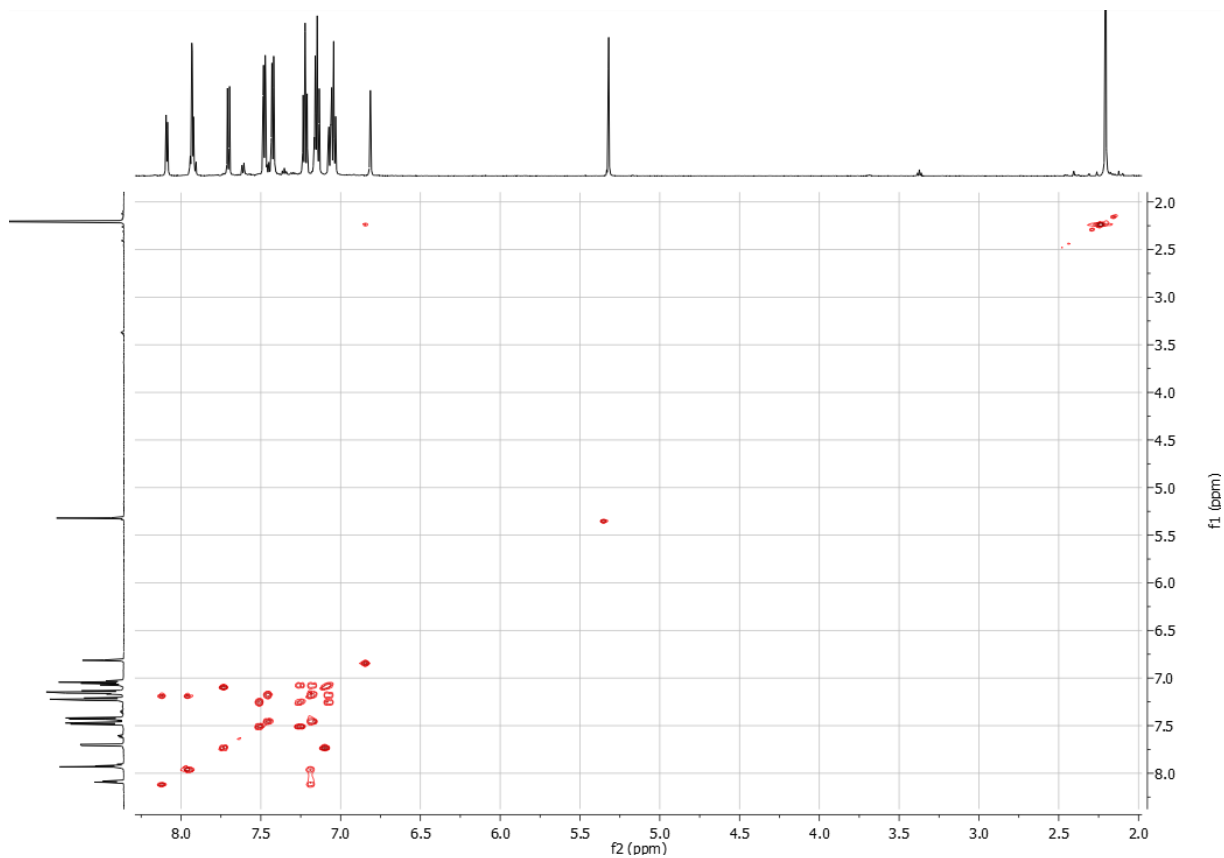
Figur 77 ESI-MS-spektrum av kompleks 2



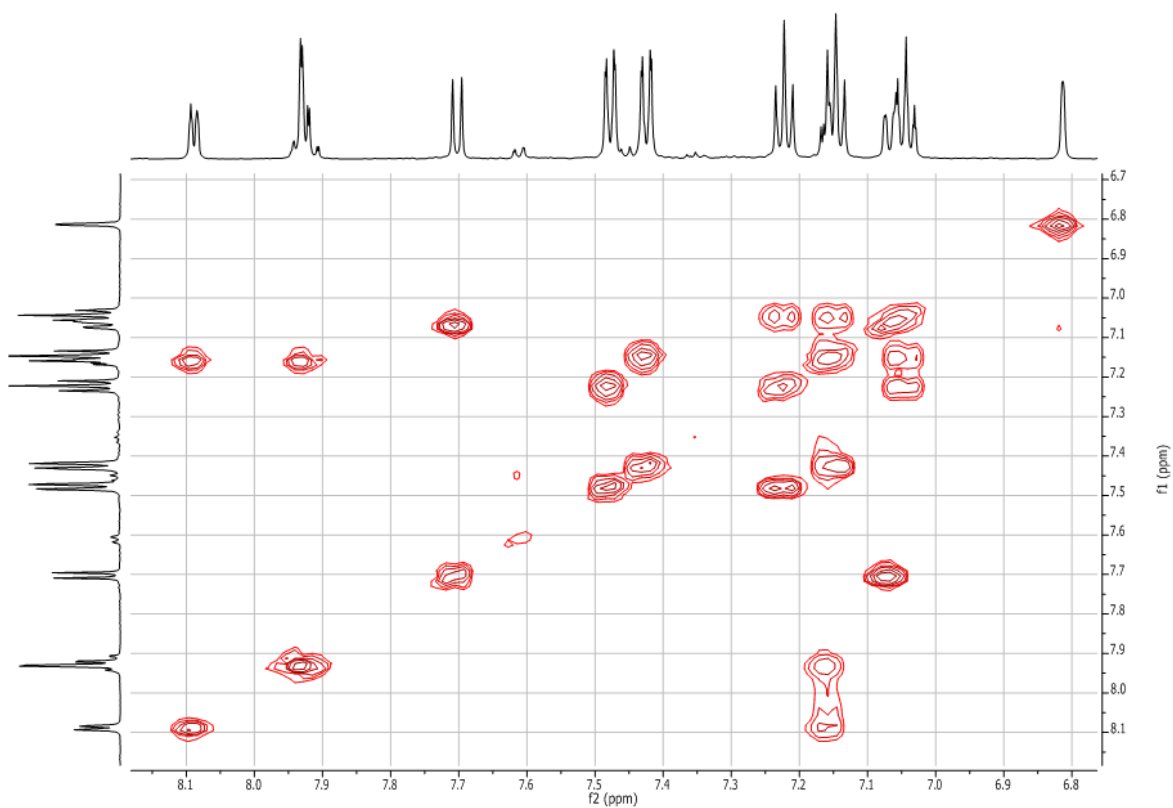
# AuPh<sub>2</sub>(tpy) (3)



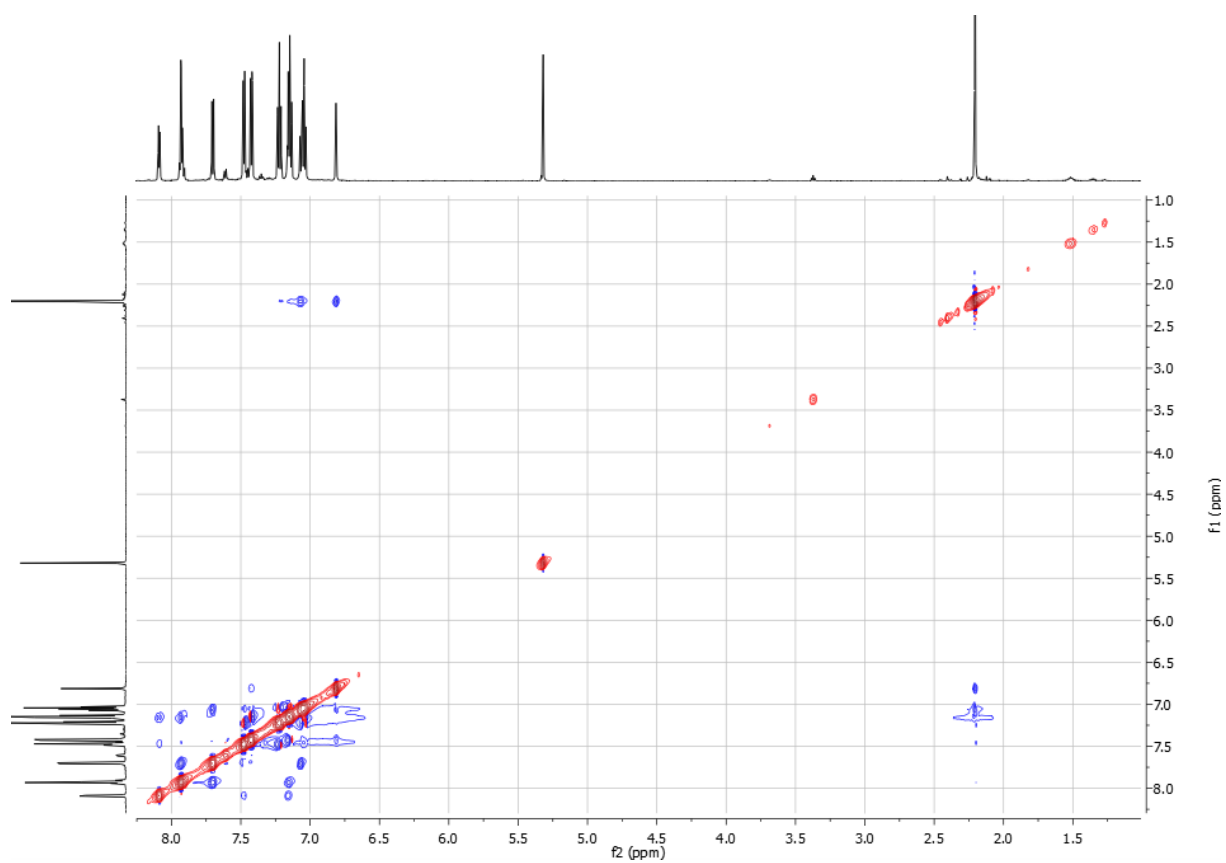
Figur 78 <sup>1</sup>H-NMR-spektrum av kompleks 3, tatt opp i DCM



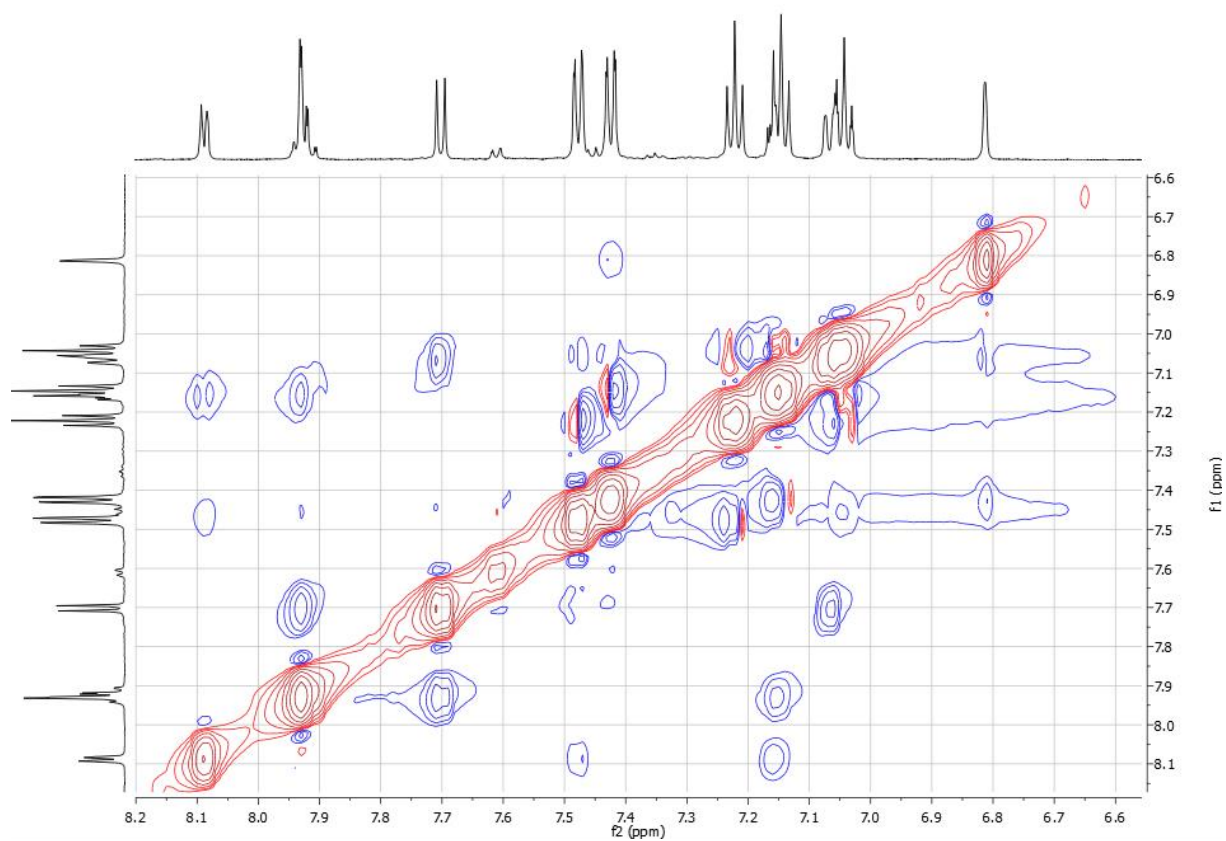
Figur 79 COSY-NMR-spektrum av kompleks 3, tatt opp i DCM



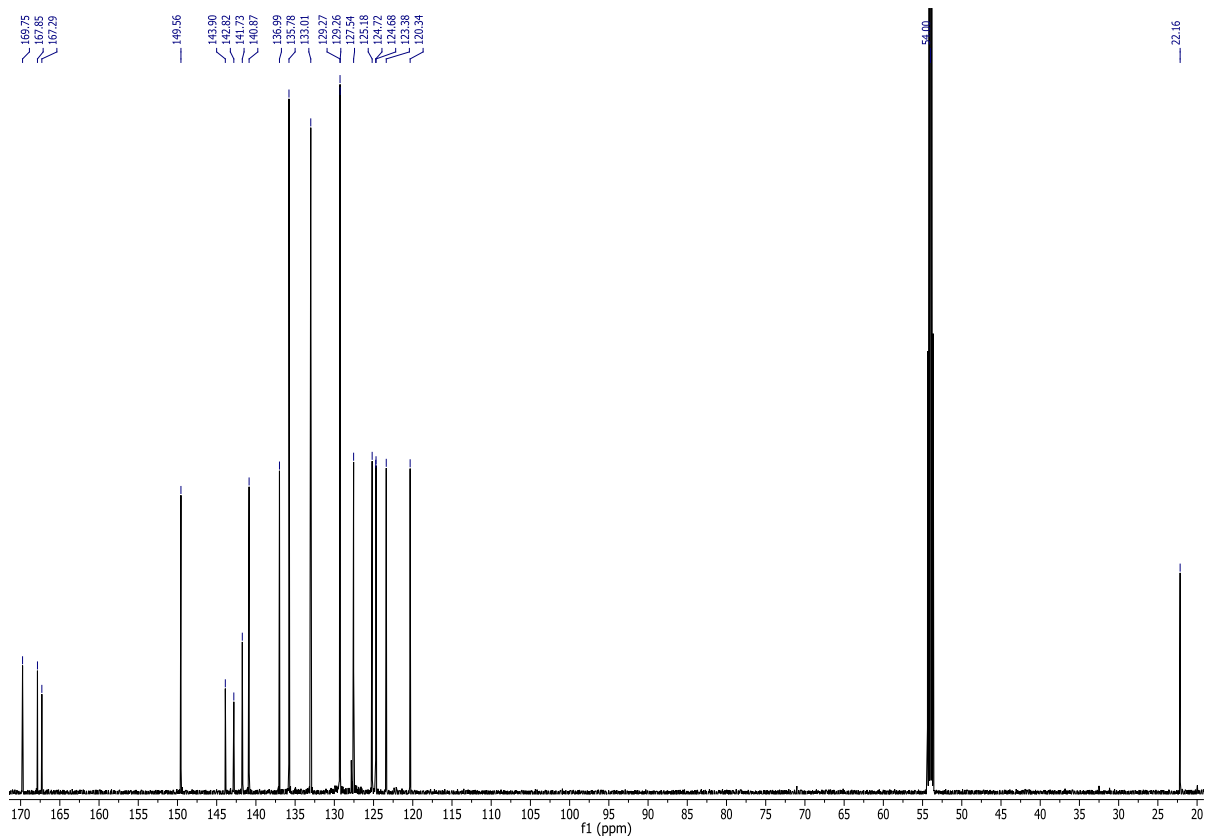
Figur 80 COSY-spektrum av kompleks 3, forstørret aromatisk område



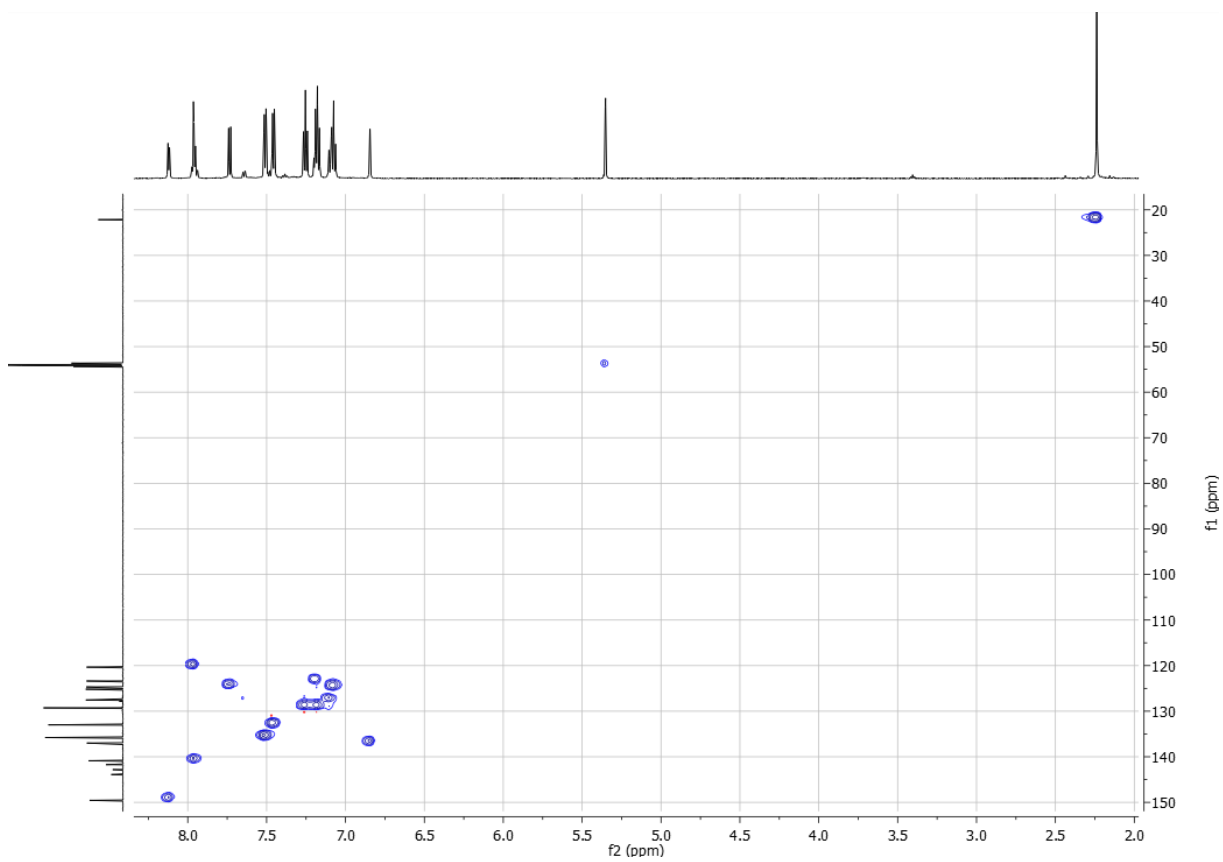
Figur 81 NOESY-spektrum av kompleks 3, tatt opp i DCM, miksetid d8=1.0s



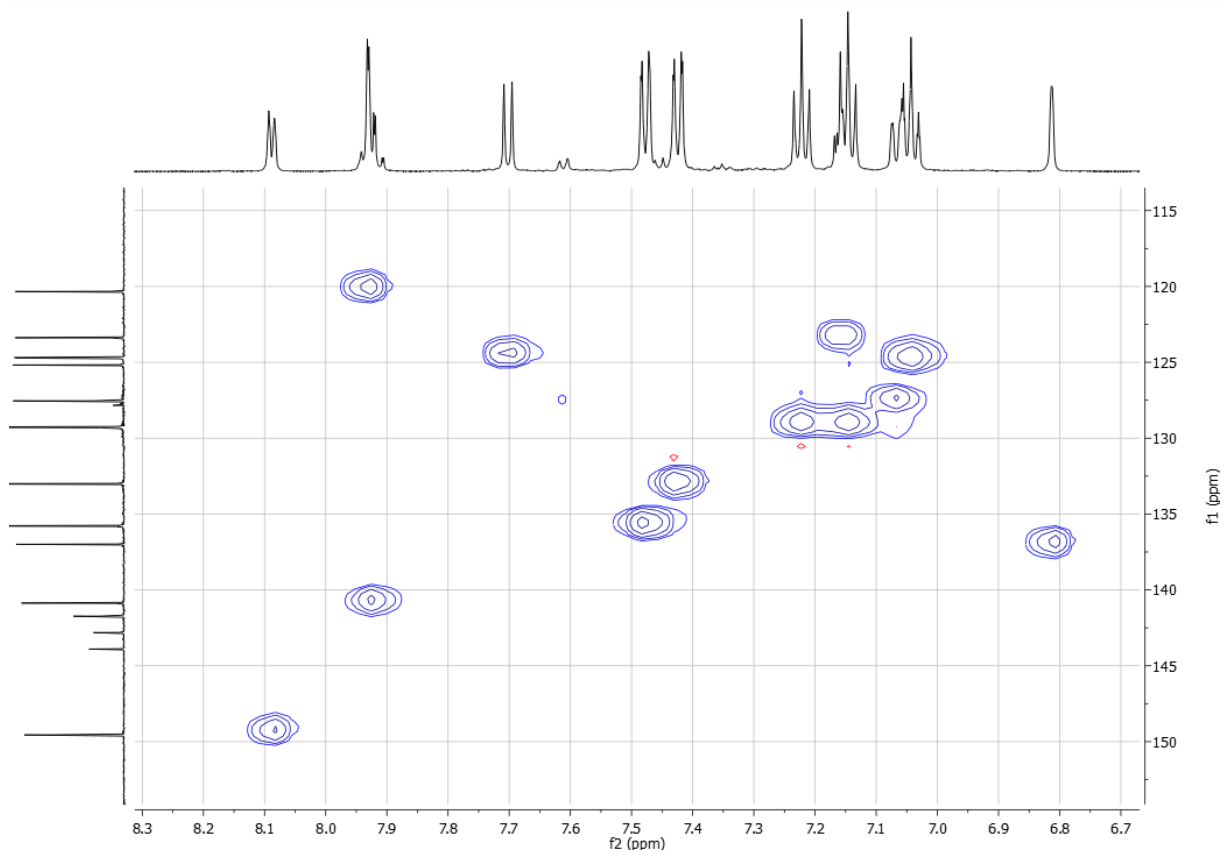
Figur 82 NOESY-spektrum av kompleks 3, forstørret aromatisk område



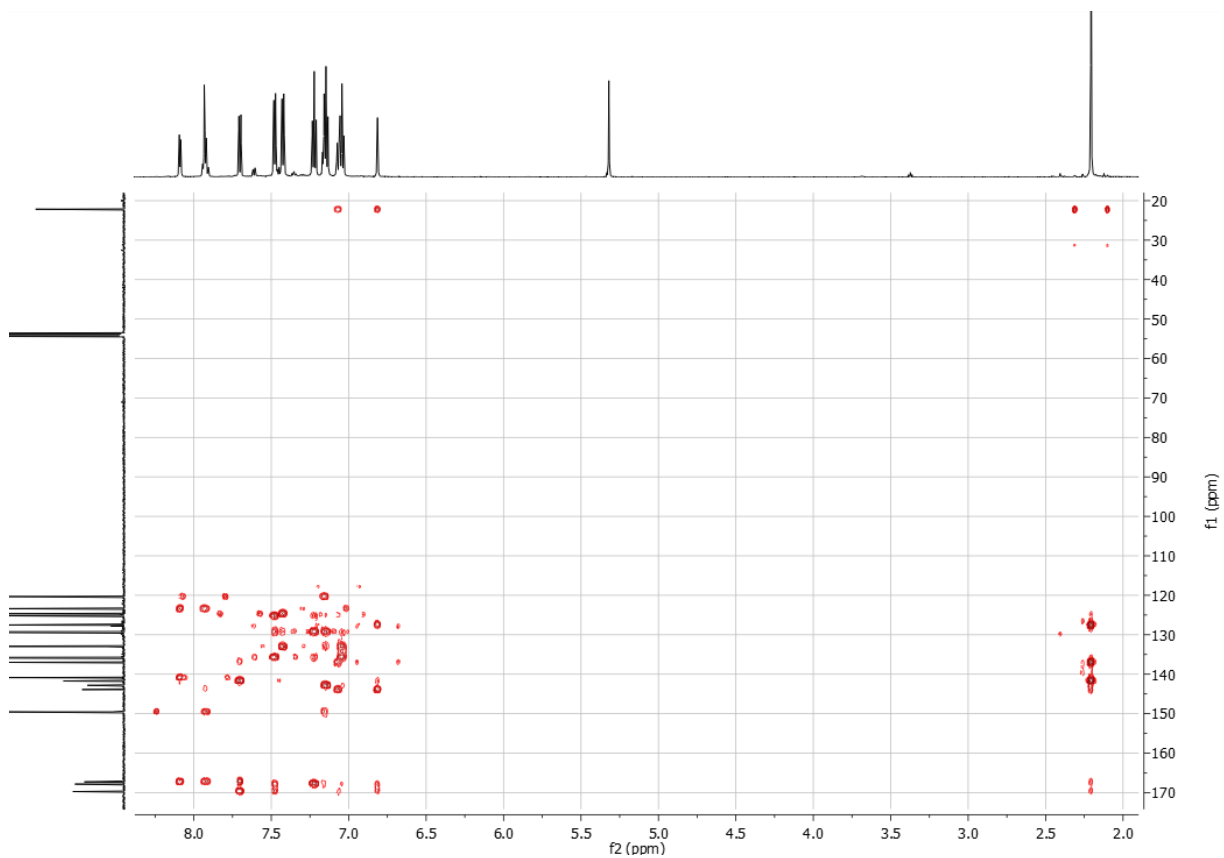
Figur 83  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektrum av kompleks 3, tatt opp i DCM



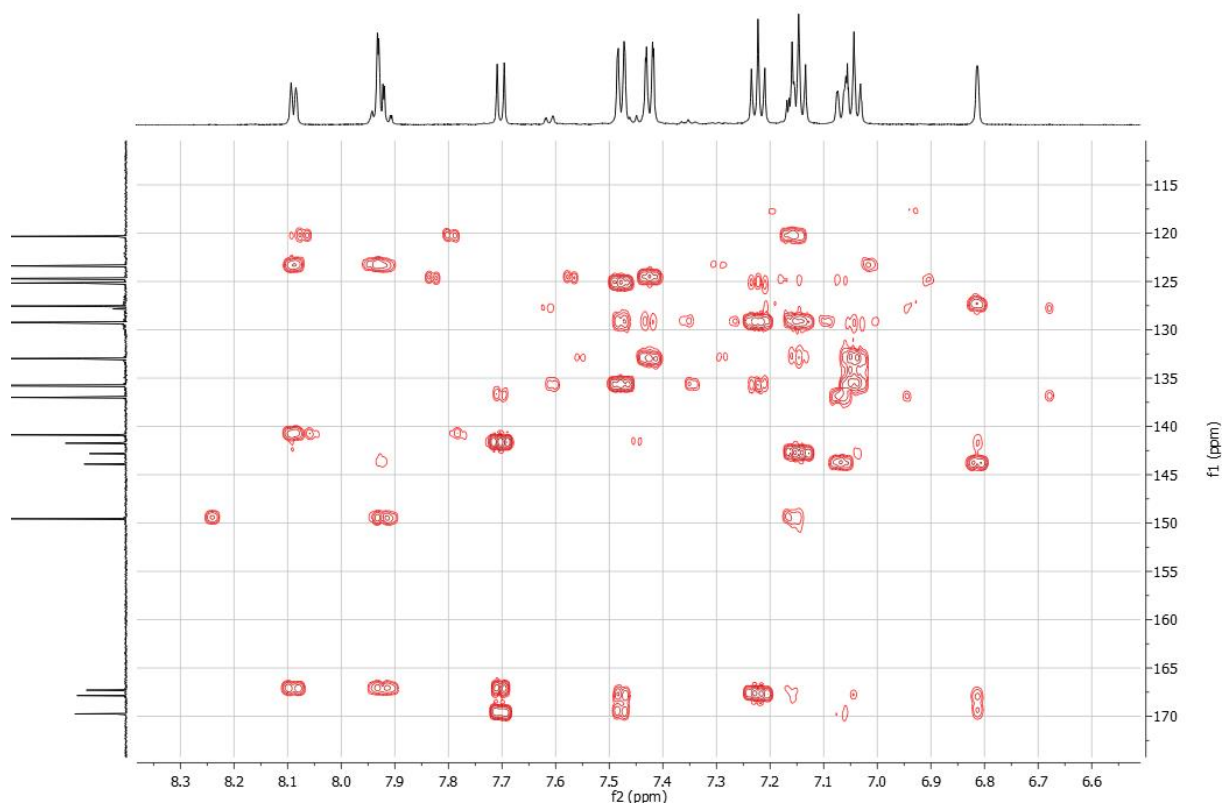
Figur 84 HSQC-spektrum av kompleks 3, tatt opp i DCM



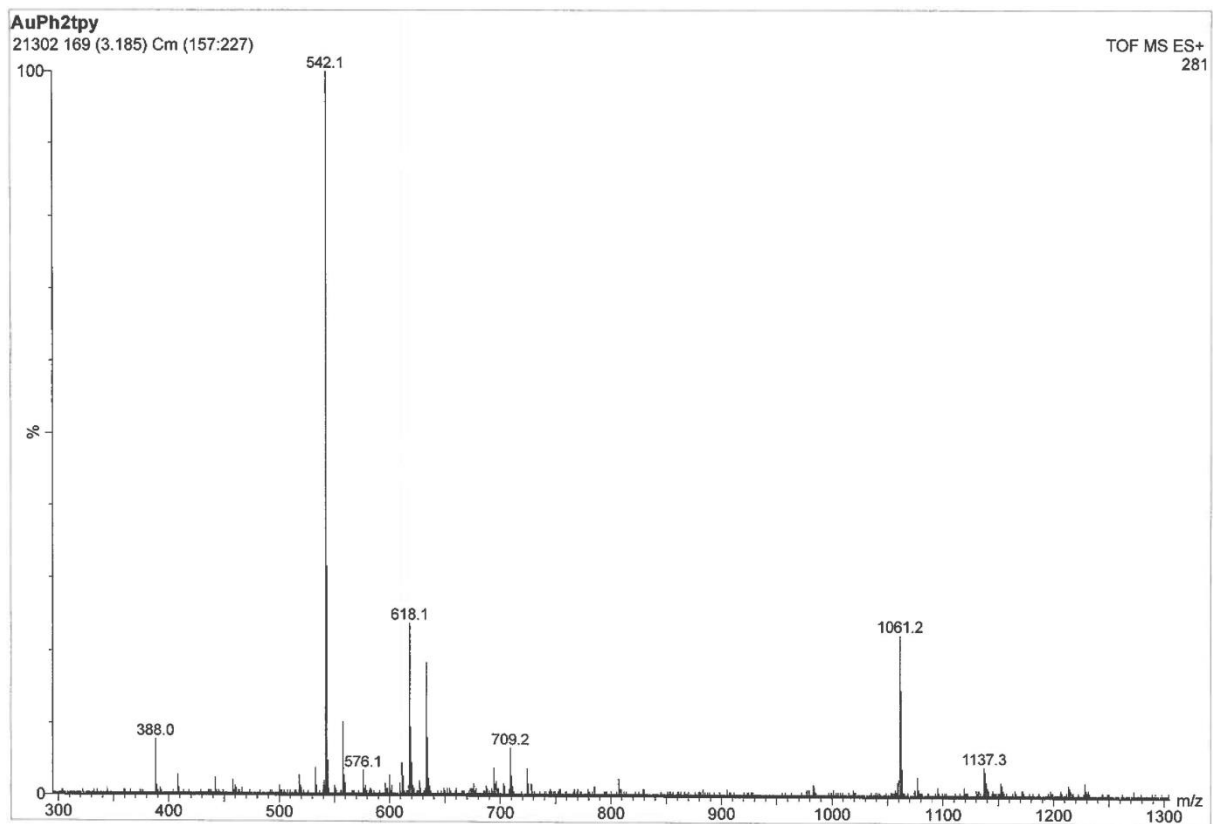
Figur 85 HSQC-spektrum av kompleks 3, forstørret aromatisk område



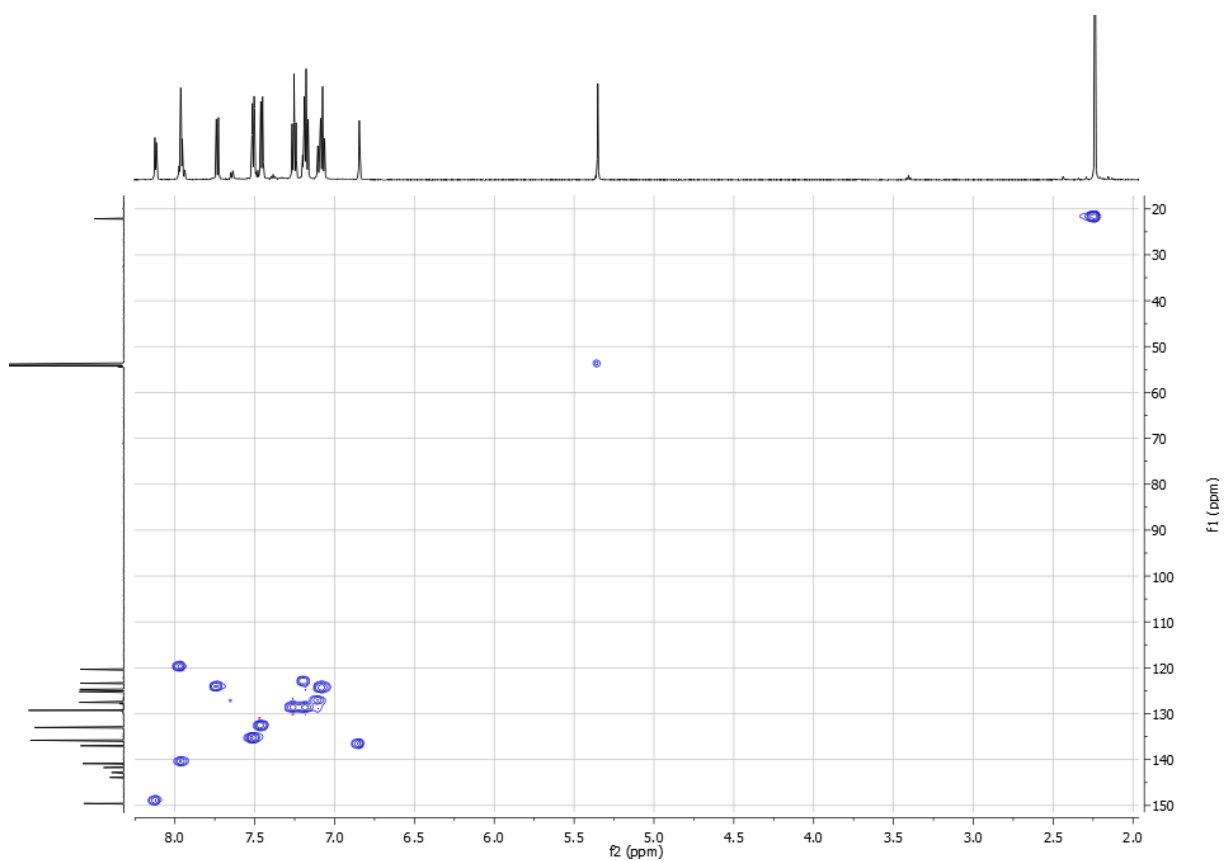
Figur 86 HMBC-spektrum av kompleks 3, tatt opp i DCM



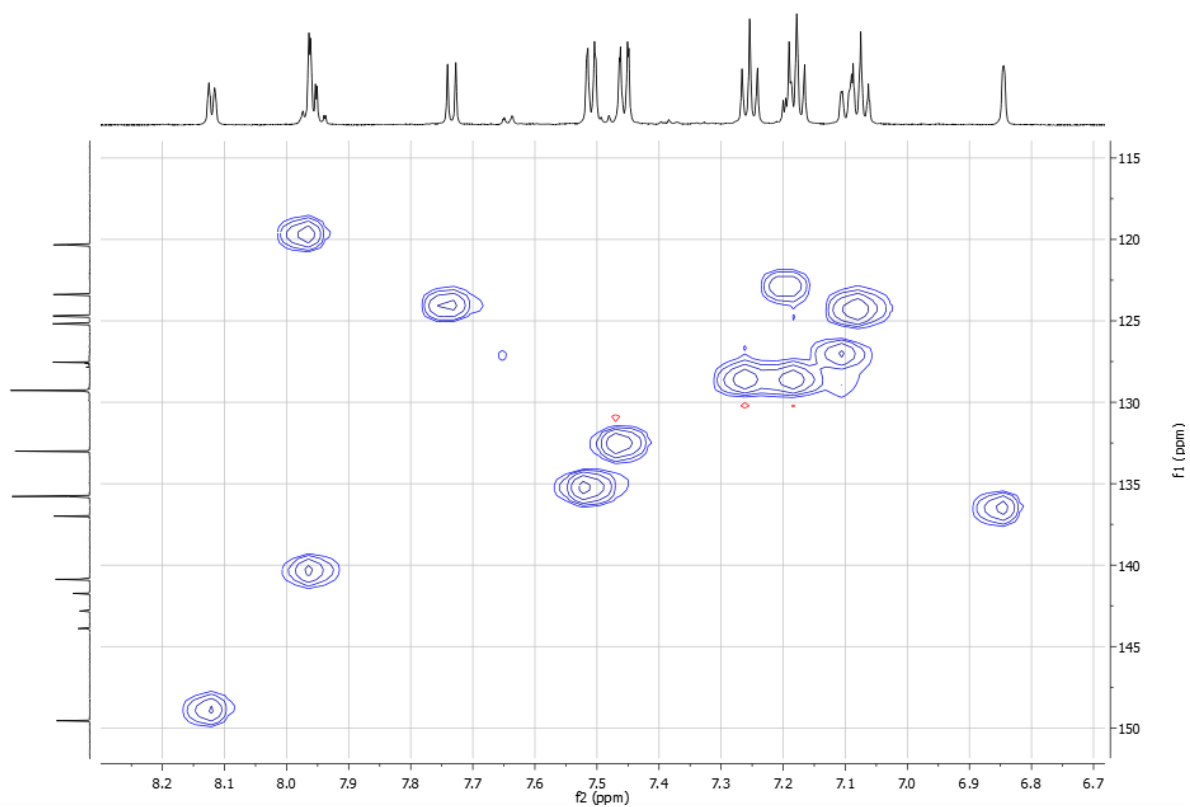
Figur 87 HMBC-spektrum av kompleks 3, forstørret aromatisk område



Figur 88 ESI-MS-spektrum av kompleks 3

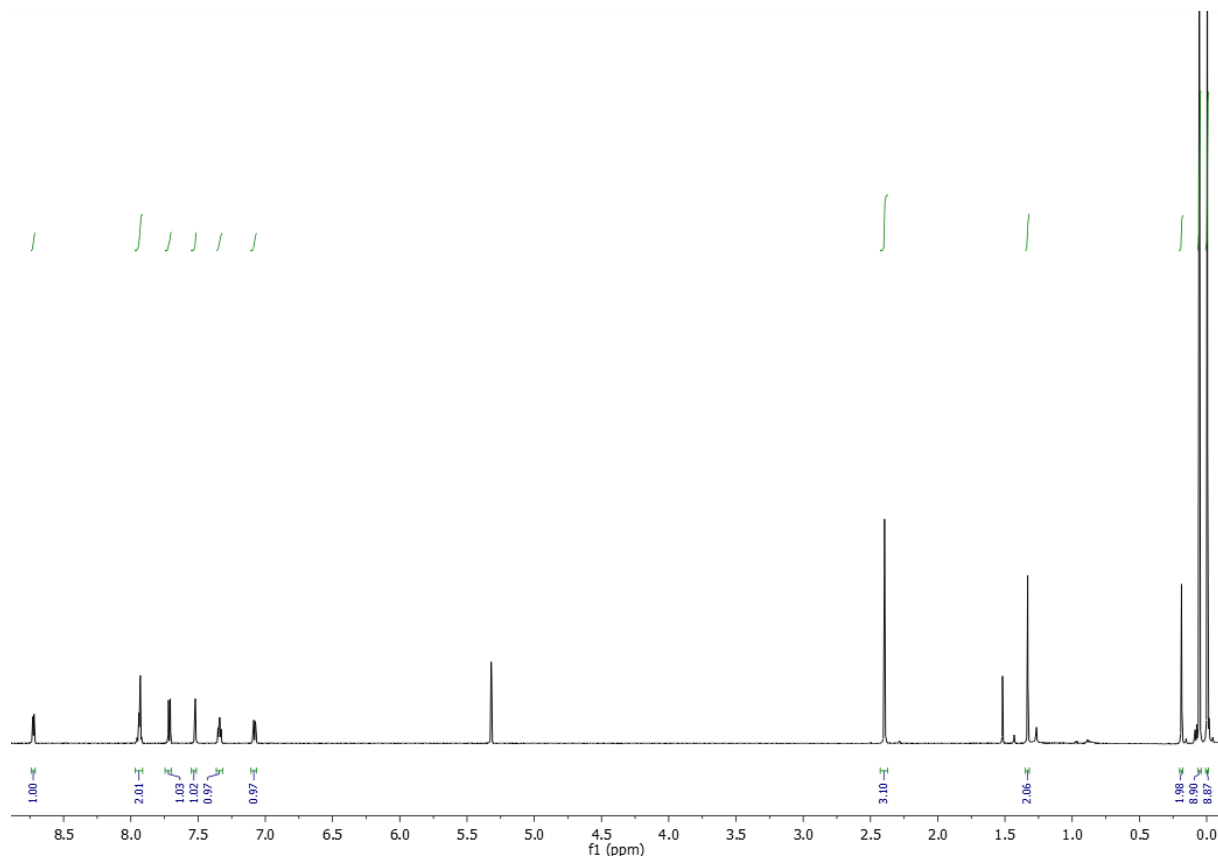
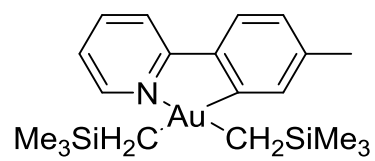


Figur 89 HSQC-spektrum av kompleks 3, tatt opp i DCM



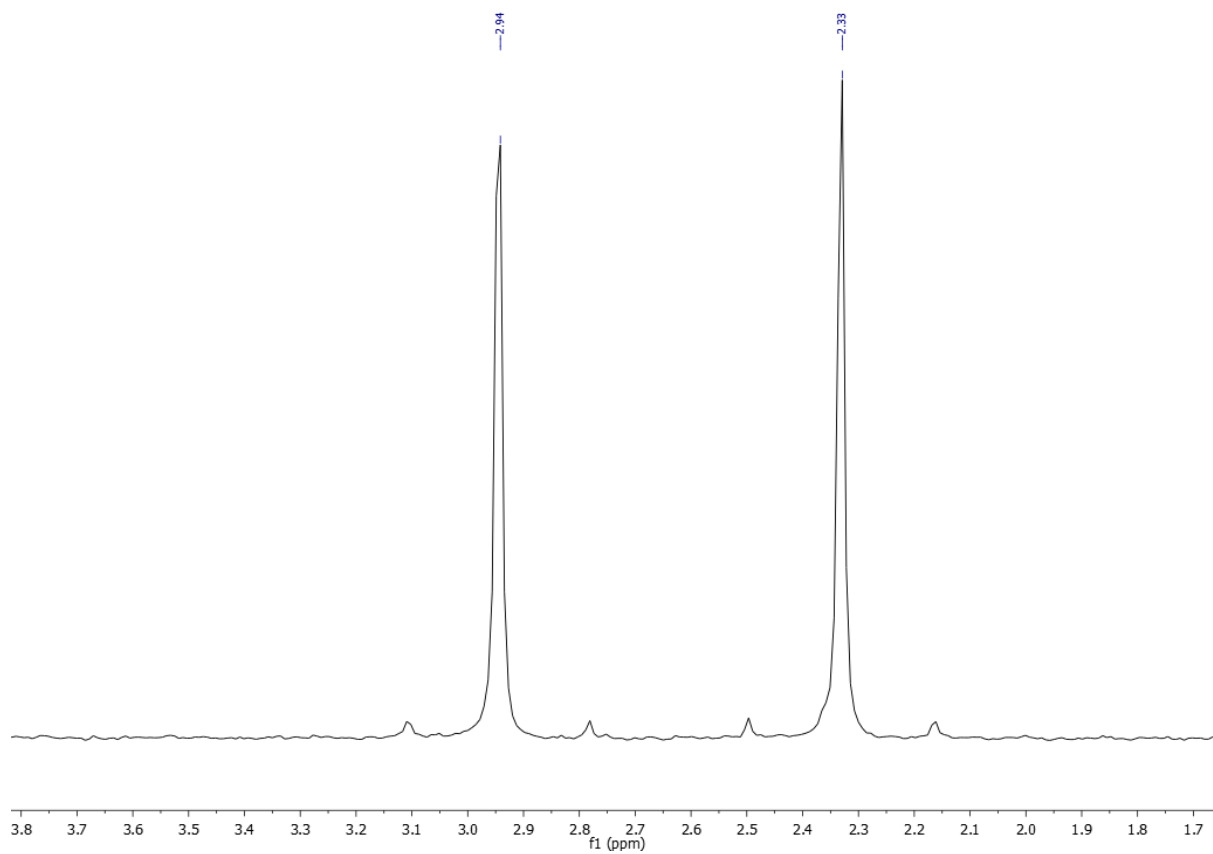
Figur 90 HSQC-spektrum av kompleks 3, forstørret aromatisk område

# $\text{Au}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{tpy})$ (4)

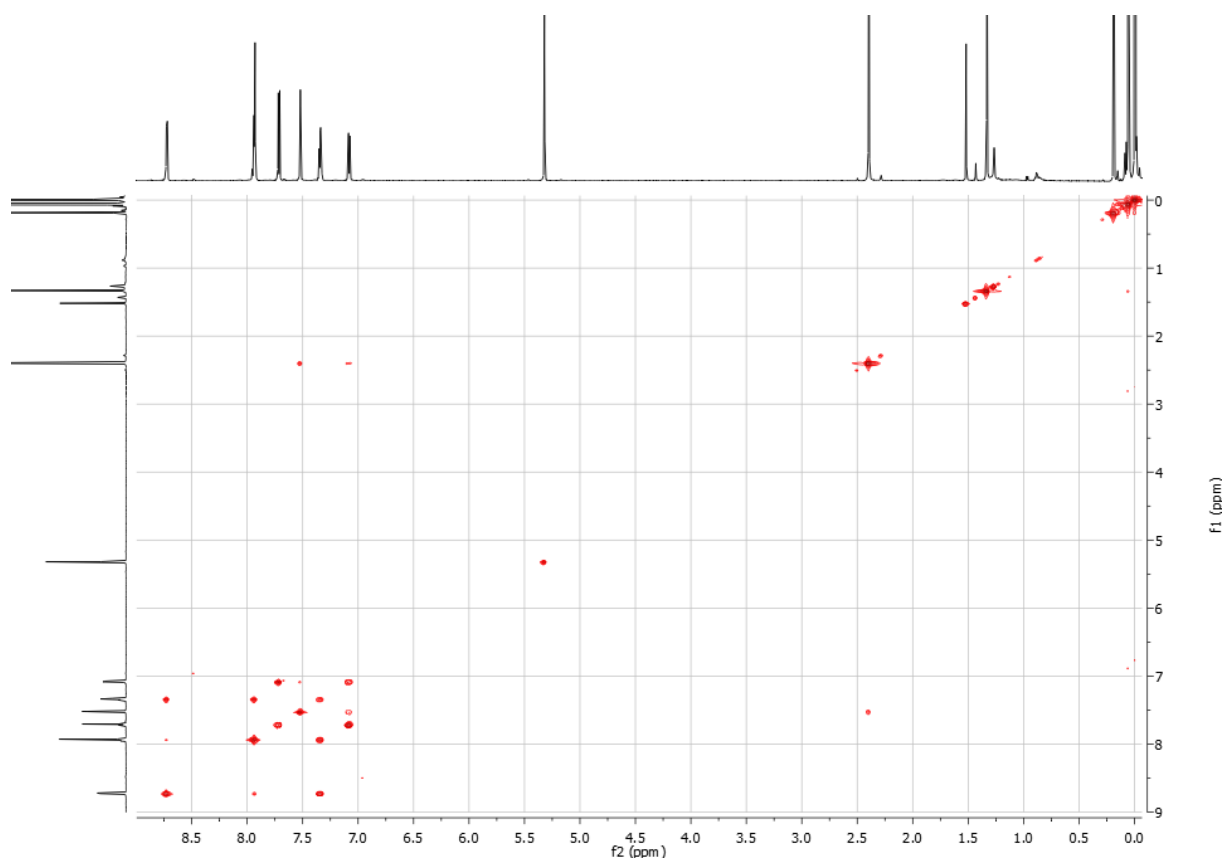


Figur 91  $^1\text{H}$ -NMR-spektrum av kompleks 4

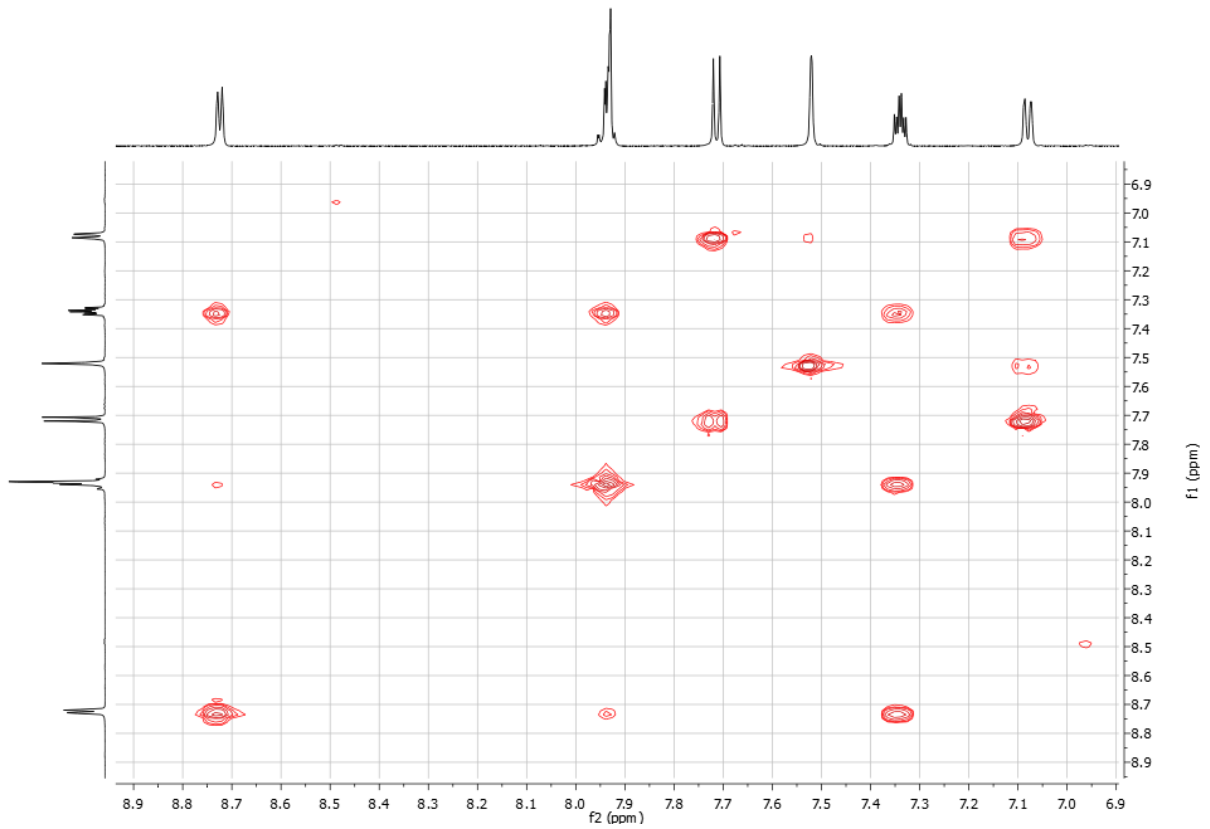




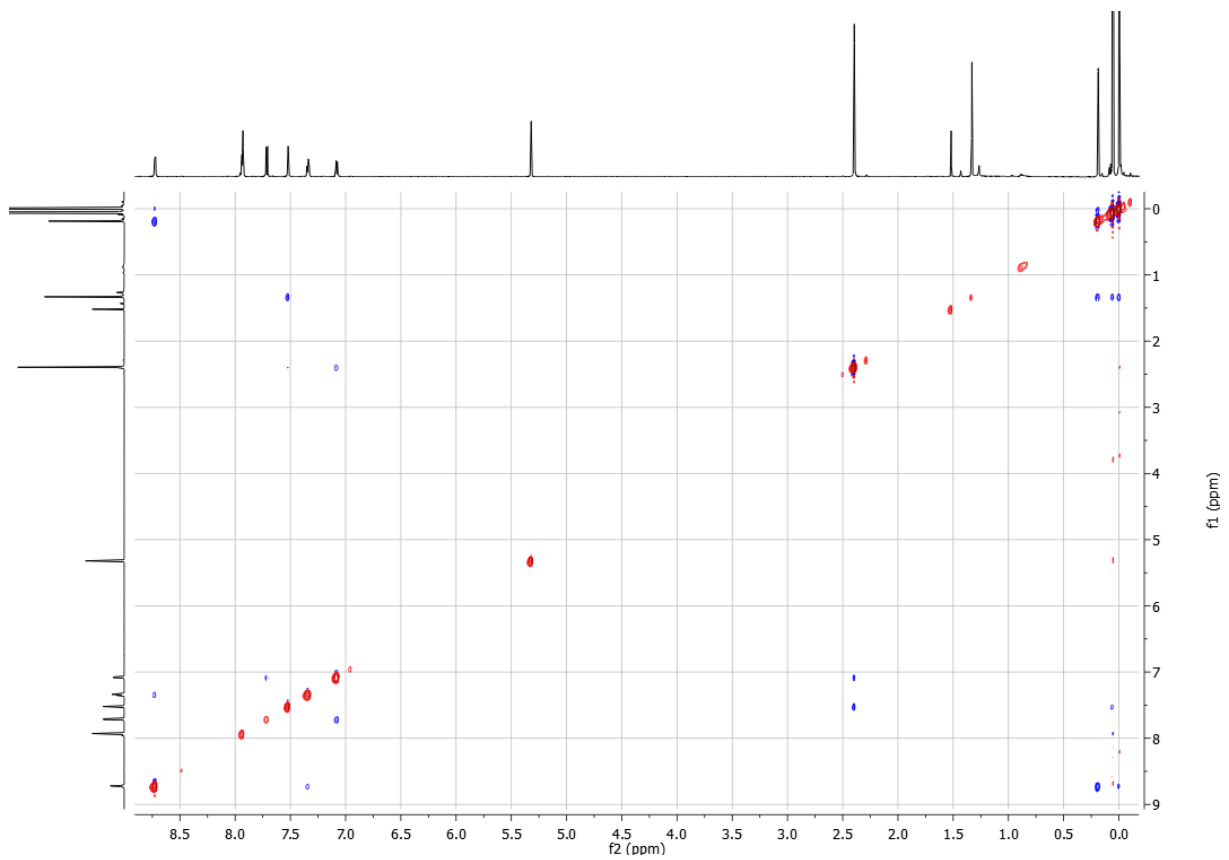
Figur 92  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektrum av kompleks 4, fokusert på  $\text{SiMe}_3$ -grupper med koblinger til  $^{29}\text{Si}$



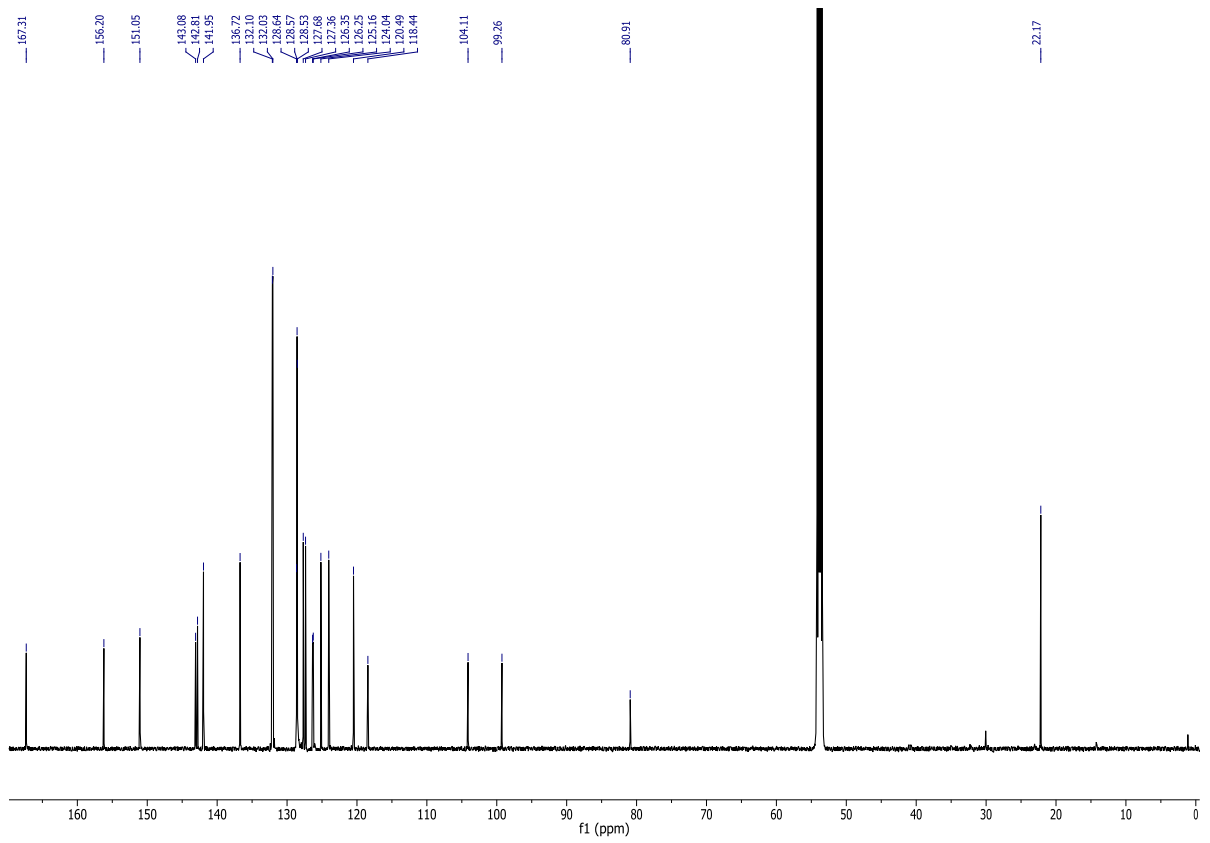
Figur 93 COSY-spektrum av kompleks 4, tatt opp i DCM



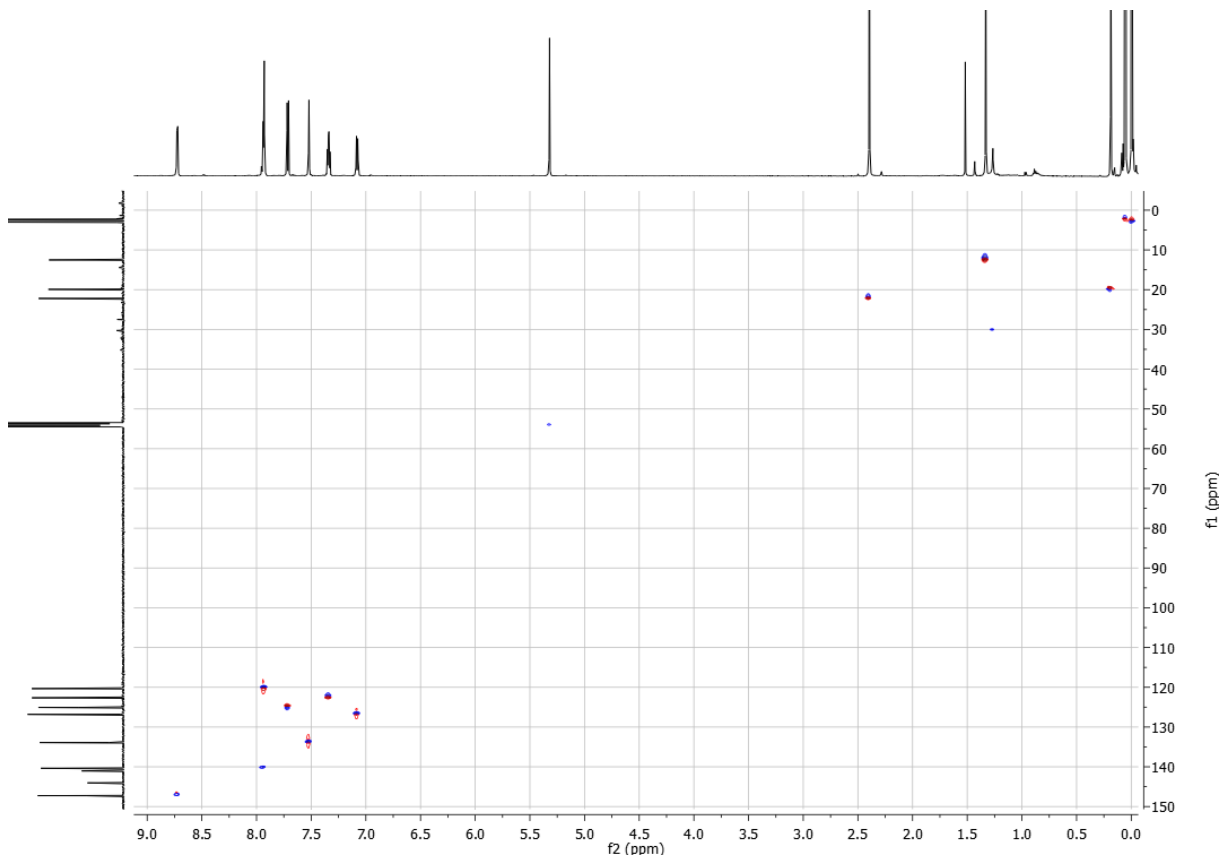
Figur 94 COSY-spektrum av kompleks 4, forstørret aromatisk område



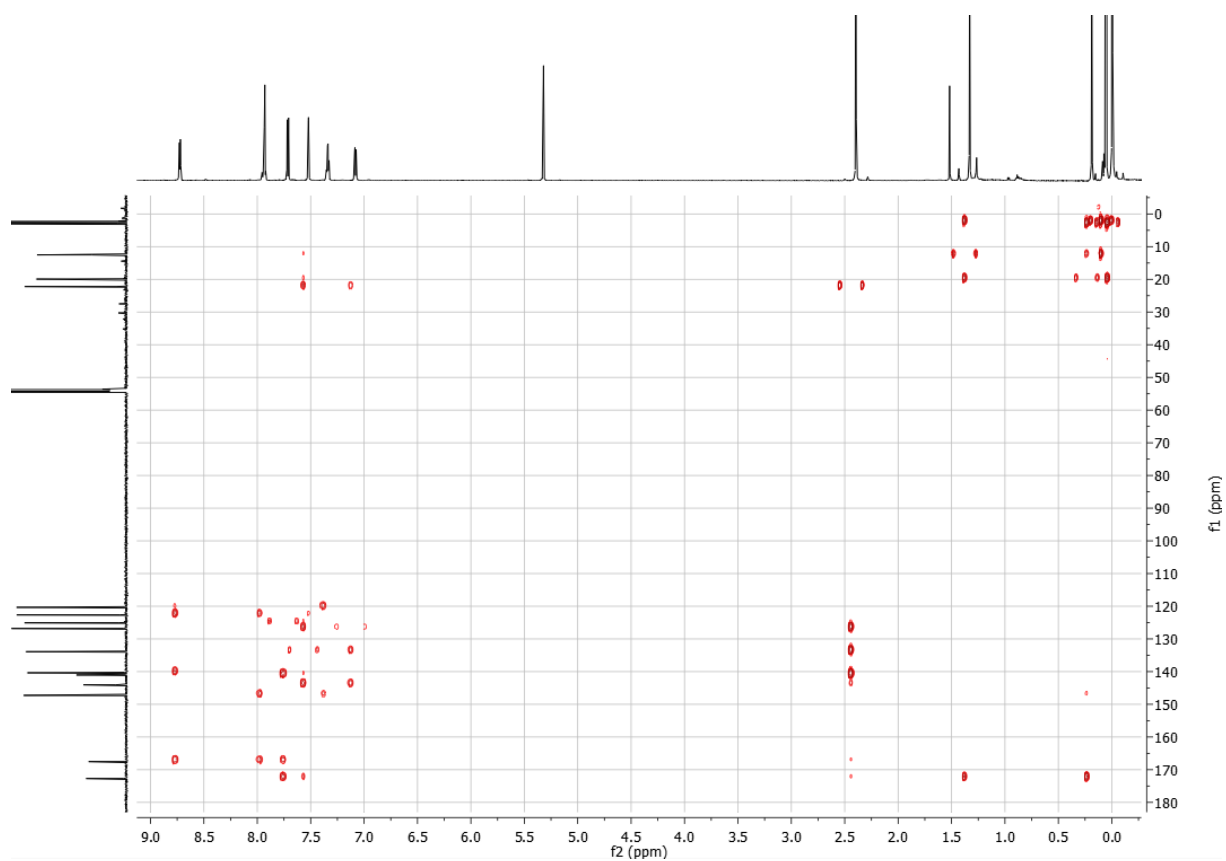
Figur 95 NOESY-spektrum av kompleks 4, tatt opp i DCM



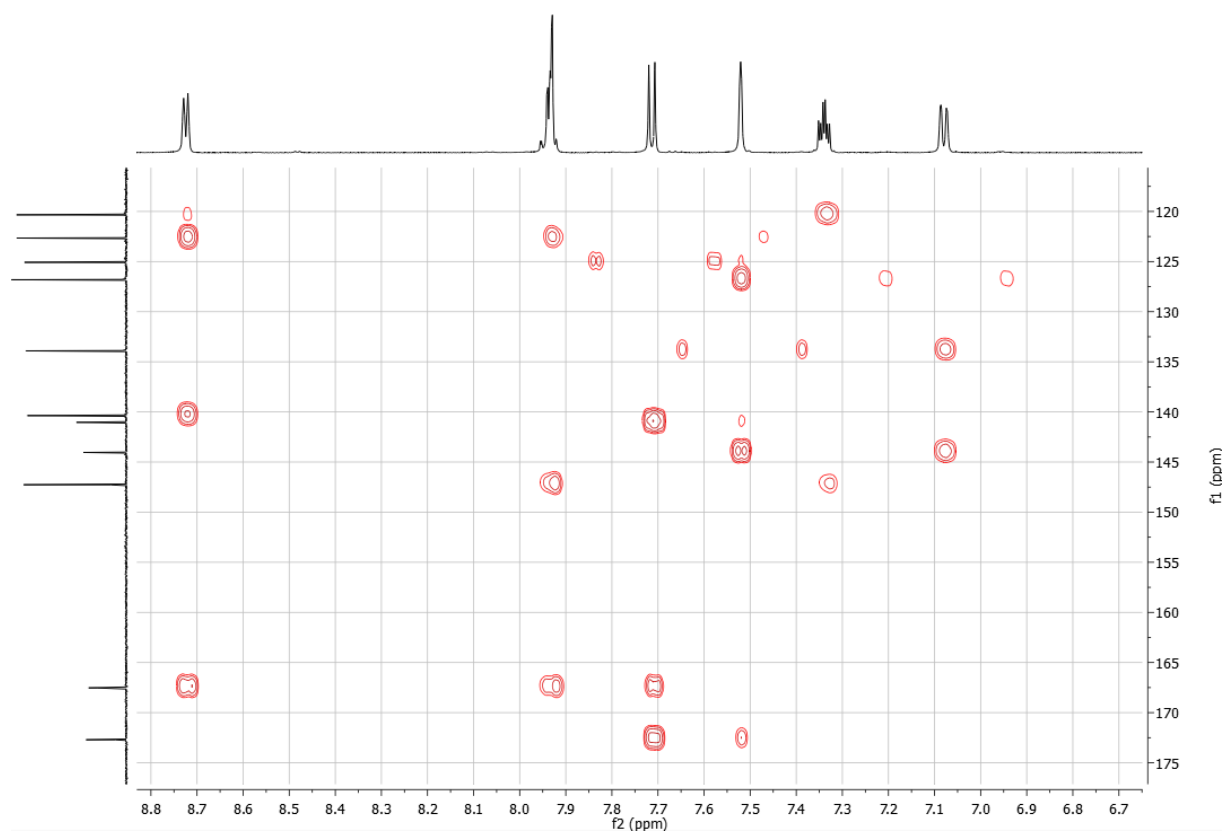
Figur 96  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektrum av kompleks 5, tatt opp i DCM



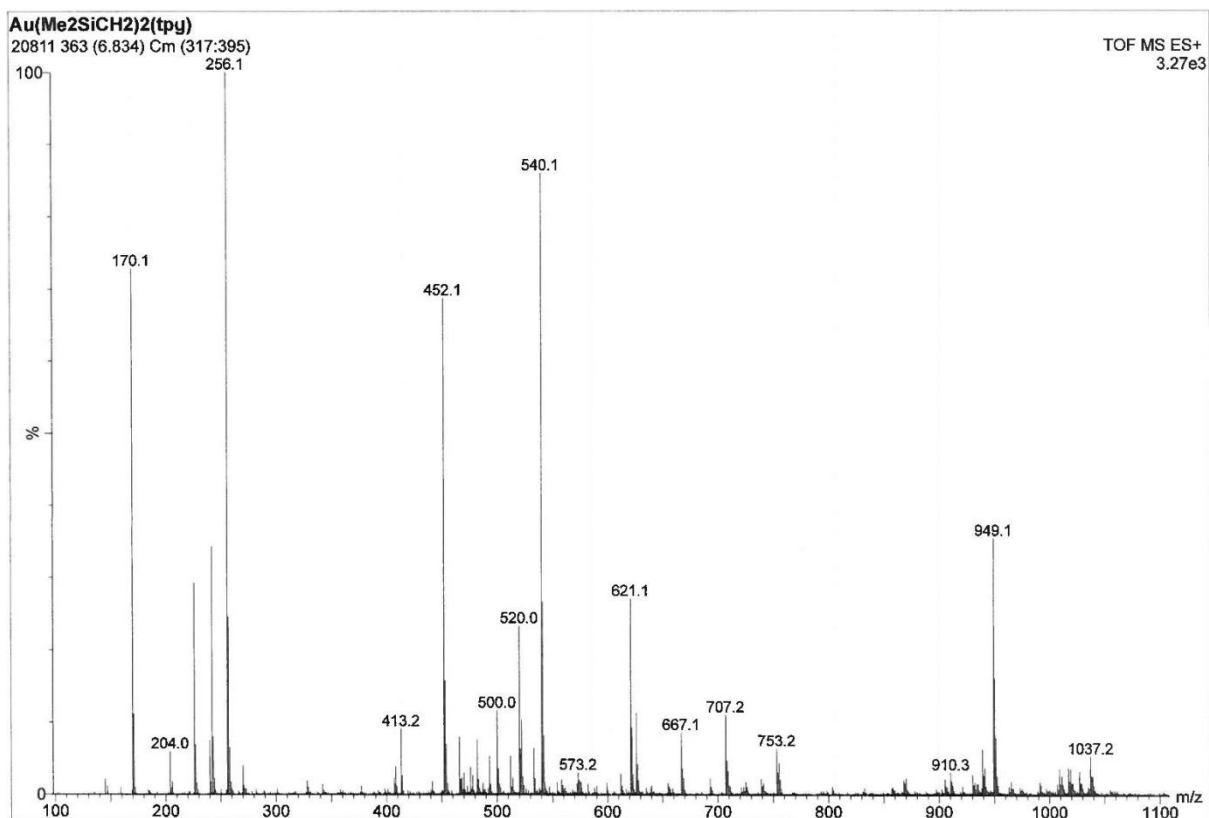
Figur 97 HSQC-spektrum av kompleks 4, tatt opp i DCM



Figur 98 HMBC-spektrum av kompleks 4, tatt opp i DCM



Figur 99 HMBC-spektrum av kompleks 4, forstørret aromatisk område



Figur 100 ESI-MS-spektrum av kompleks 4

Tabell 10 Tabell over samtlige bindingslengder i den foreslåtte krystallstrukturen

Navn	Avstand, Å	Navn	Avstand, Å
Au-C17	2.048 (4)	N-C5	1.363 (6)
Au-C12	2.076 (4)	C12-C11	1.380 (6)
Au-C13	2.099 (4)	C12-C6	1.422 (6)
Au-N	2.145 (4)	C9-C8	1.381 (7)
Si1-C13	1.849 (5)	C9-C11	1.403 (6)
Si1-C16	1.868 (6)	C9-C10	1.502 (7)
Si1-C14	1.875 (5)	C4-C3	1.377 (7)
Si1-C15	1.875 (5)	C4-C5	1.402 (6)
Si2-C18	1.863 (6)	C1-C2	1.384 (7)
Si2-C20	1.861 (5)	C3-C2	1.374 (7)
Si2-C19	1.869 (5)	C5-C6	1.452 (6)
Si2-C17	1.879 (5)	C6-C7	1.405 (6)
N-C1	1.338 (6)	C7-C8	1.383 (7)

Tabell 11 Tabell over samtlge bindingsvinkler i den foreslåtte krystallstrukturen

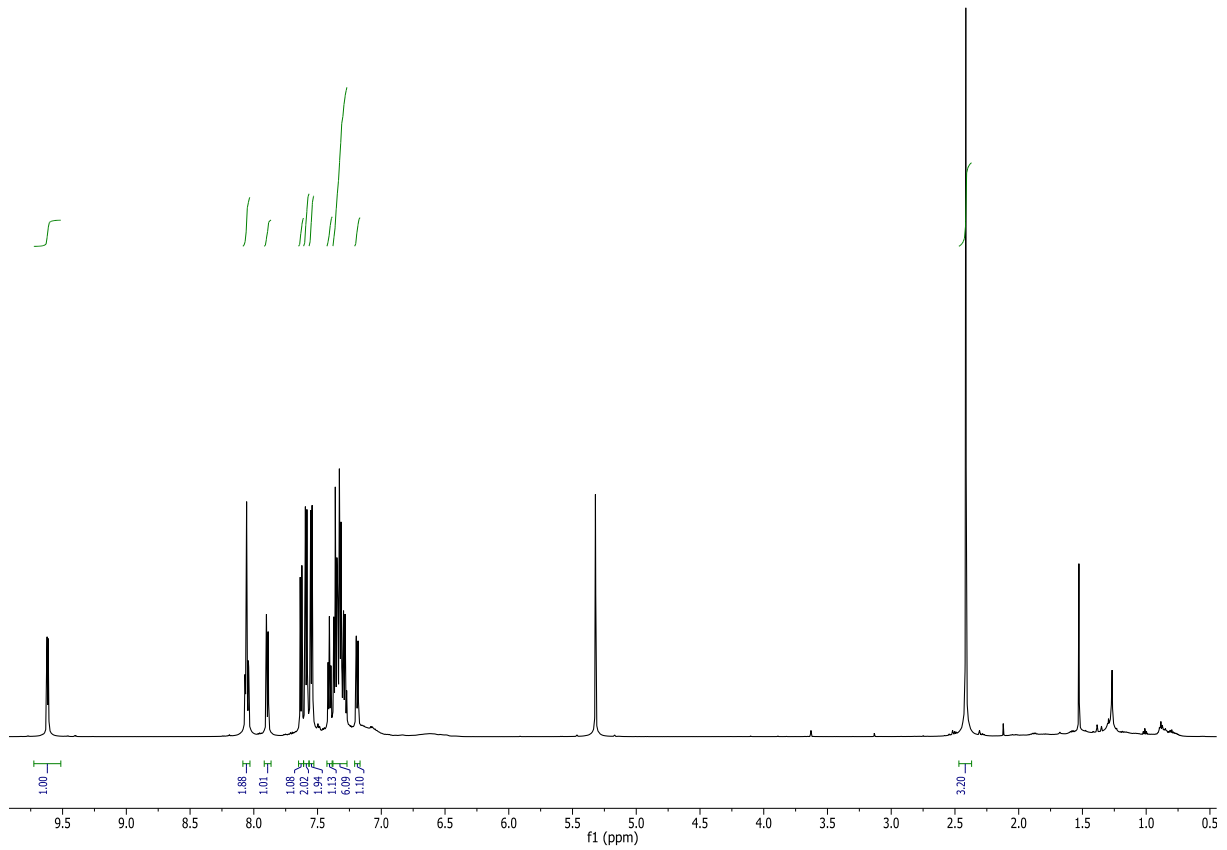
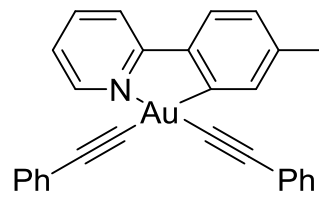
Navn	Vinkel, grader	Navn	Vinkel, grader
C17-Au-C12	95.35 (18)	C12-C11-C9	122.7 (4)
C17-Au-C13	87.65 (17)	C8-C7-C6	120.2 (4)
C12-Au-C13	176.73 (17)	C7-C8-C9	121.2 (4)
C17-Au-N	174.87 (16)	C3-C2-C1	119.2 (5)
C12-Au-N	80.17 (16)	C5-N-C1-C2	-0.5 (7)
C13-Au-N	96.88 (16)	Au-N-C1-C2	-176.8 (3)
C13-Si1-C16	112.3 (2)	C5-C4-C3-C2	-1.1 (7)
C13-Si1-C14	112.8 (2)	C16-Si1-C13-Au	-56.0 (3)
C16-Si1-C14	106.0 (3)	C14-Si1-C13-Au	63.7 (3)
C13-Si1-C15	109.2 (2)	C15-Si1-C13-Au	-175.4 (3)
C16-Si1-C15	107.7 (3)	C18-Si2-C17-Au	-72.2 (3)
C14-Si1-C15	108.7 (3)	C20-Si2-C17-Au	50.5 (3)
C18-Si2-C20	109.4 (3)	C19-Si2-C17-Au	169.7 (3)
C18-Si2-C19	107.2 (3)	C1-N-C5-C4	-0.5 (6)
C20-Si2-C19	107.9 (3)	Au-N-C5-C4	176.2 (3)
C18-Si2-C17	111.2 (2)	C1-N-C5-C6	178.9 (4)
C20-Si2-C17	111.8 (2)	Au-N-C5-C6	-4.4 (5)
C19-Si2-C17	109.0 (2)	C3-C4-C5-N	1.3 (7)
C1-N-C5	119.9 (4)	C3-C4-C5-C6	-178.0 (4)
C1-N-Au	126.6 (3)	C11-C12-C6-C7	0.2 (6)
C5-N-Au	113.4 (3)	Au-C12-C6-C7	178.3 (3)
C11-C12-C6	118.0 (4)	C11-C12-C6-C5	-177.8 (4)
C11-C12-Au	129.7 (3)	Au-C12-C6-C5	0.4 (5)
C6-C12-Au	112.3 (3)	N-C5-C6-C7	-175.2 (4)
C8-C9-C11	118.2 (4)	C4-C5-C6-C7	4.2 (7)
C8-C9-C10	120.6 (4)	N-C5-C6-C12	2.8 (6)
C11-C9-C10	121.1 (5)	C4-C5-C6-C12	-177.9 (4)
C3-C4-C5	120.5 (4)	C6-C12-C11-C9	0.6 (7)
N-C1-C2	122.2 (4)	Au-C12-C11-C9	-177.2 (4)
C4-C3-C2	119.0 (4)	C8-C9-C11-C12	-1.1 (7)
Si1-C13-Au	114.9 (2)	C10-C9-C11-C12	179.4 (5)
Si2-C17-Au	112.3 (2)	C12-C6-C7-C8	-0.5 (7)

N-C5-C4	119.2 (4)	C5-C6-C7-C8	177.4 (4)
N-C5-C6	115.9 (4)	C6-C7-C8-C9	-0.1 (8)
C4-C5-C6	124.9 (4)	C11-C9-C8-C7	0.9 (7)
C7-C6-C12	119.6 (4)	C10-C9-C8-C7	-179.7 (5)
C7-C6-C5	122.3 (4)	C4-C3-C2-C1	0.2 (7)
C12-C6-C5	118.1 (4)	N-C1-C2-C3	0.7 (7)

### Detaljer for beregningskjemi

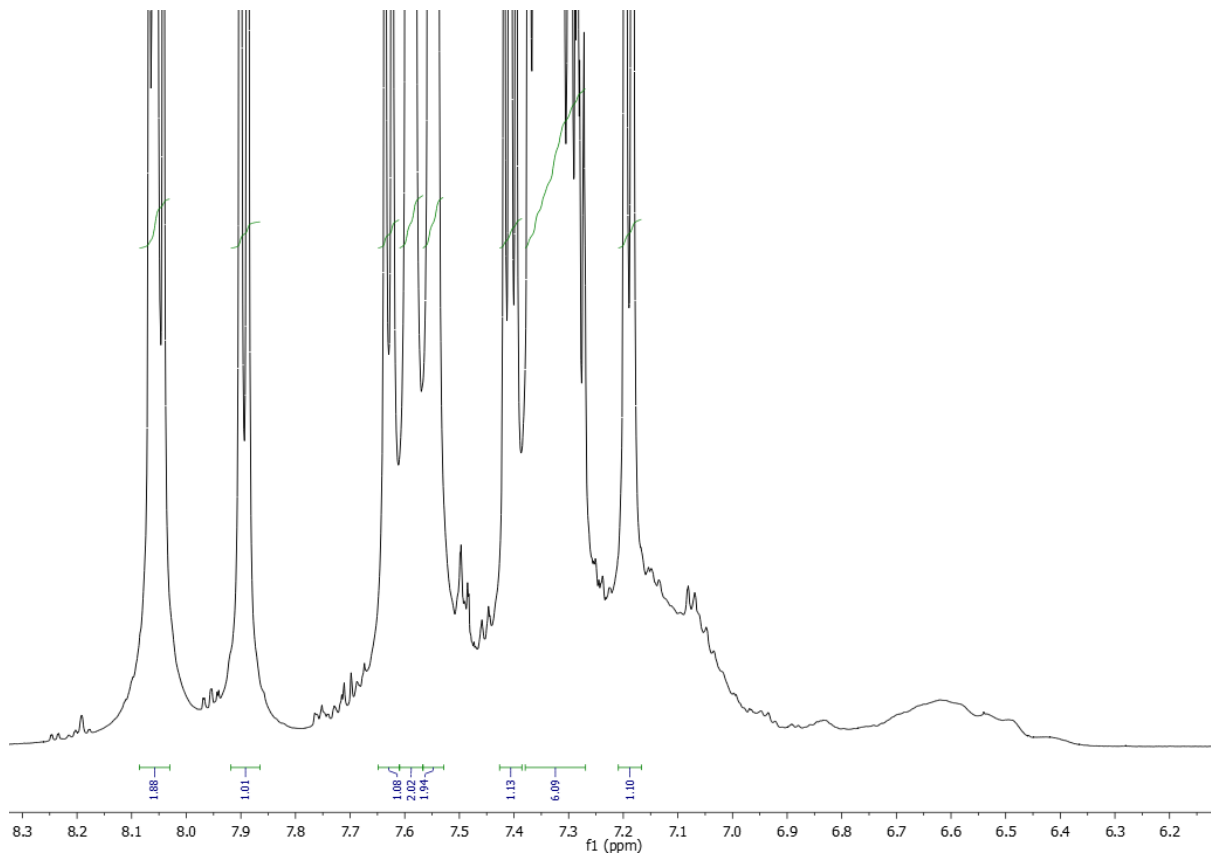
Beregningene ble utført ved hjelp av DFT med Gaussian 09. PBE0<sup>37</sup> var funksjonalen ble valgt siden den tidligere har gitt de beste resultatene i nylige studier av Au(III)-alkenkomplekser<sup>34,38</sup>. C og H ble beskrevet ved hjelp av triple- $\zeta$  6-311+G\*\* basissett<sup>39,40</sup> mens Au ble beskrevet ved det nye Stuttgart-Köln-basissettet med et litenkjernet kvasirelativistisk pseudopotensial<sup>41</sup>. Geoetrien ble fullstendig optimert uten noen fastsatte vinkler eller avstander. Vibrasjonsfrekvensene ble beregnet analytisk for å bekrefte at stasjonærpunktet som ble funnet var et minimum. Optimiseringen ble utført for løsemiddel (DCM) ved å bruke en SMD solvatiseringsmodell.<sup>42</sup>

**Au(C≡C-Ph)<sub>2</sub>(tpy) (5)**

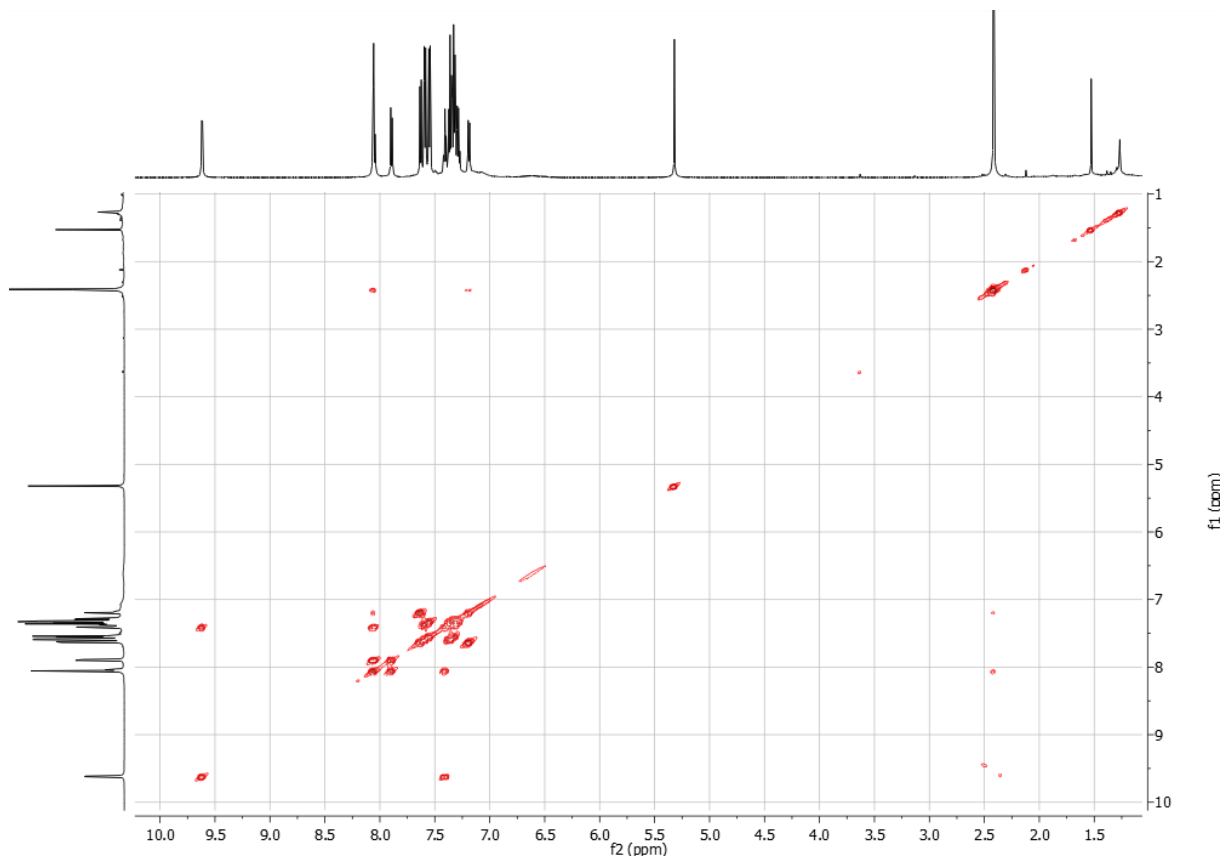


**Figur 101** <sup>1</sup>H-NMR-spektrum av kompleks 5

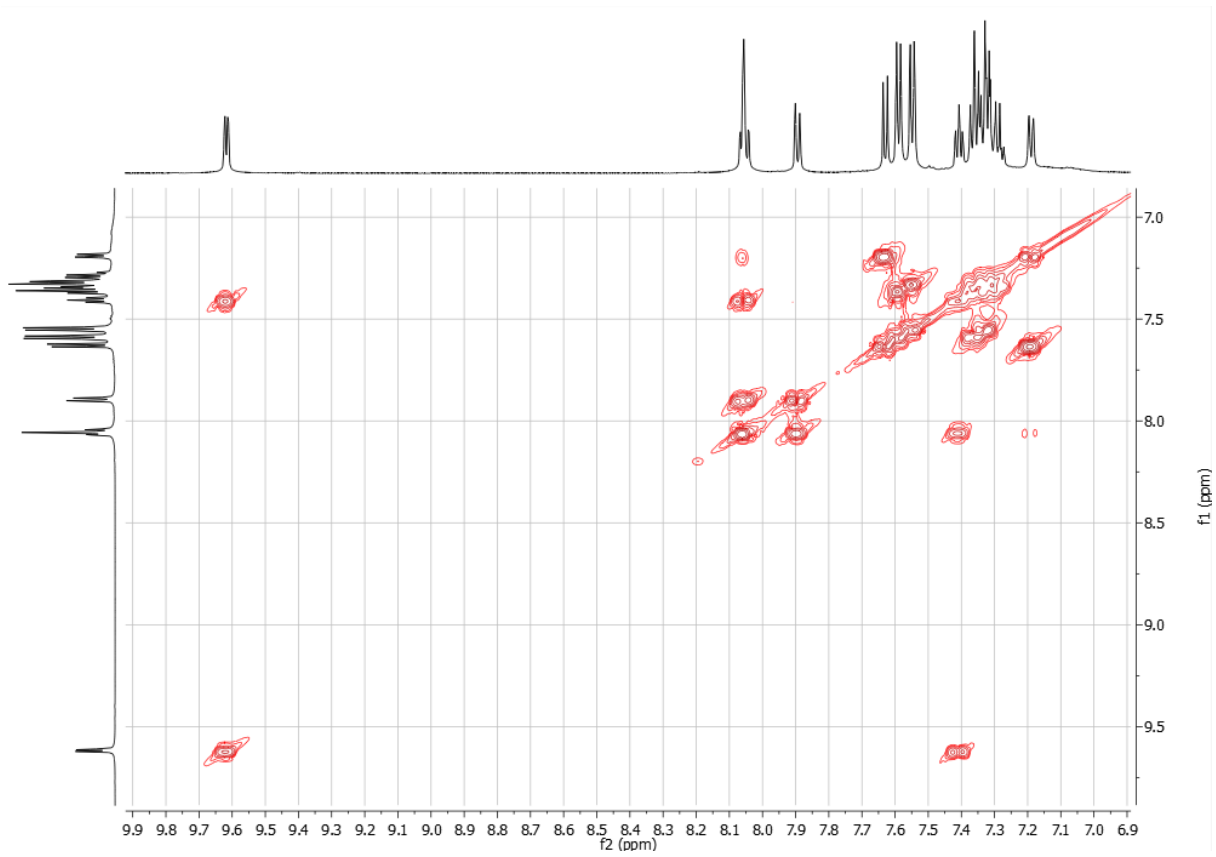




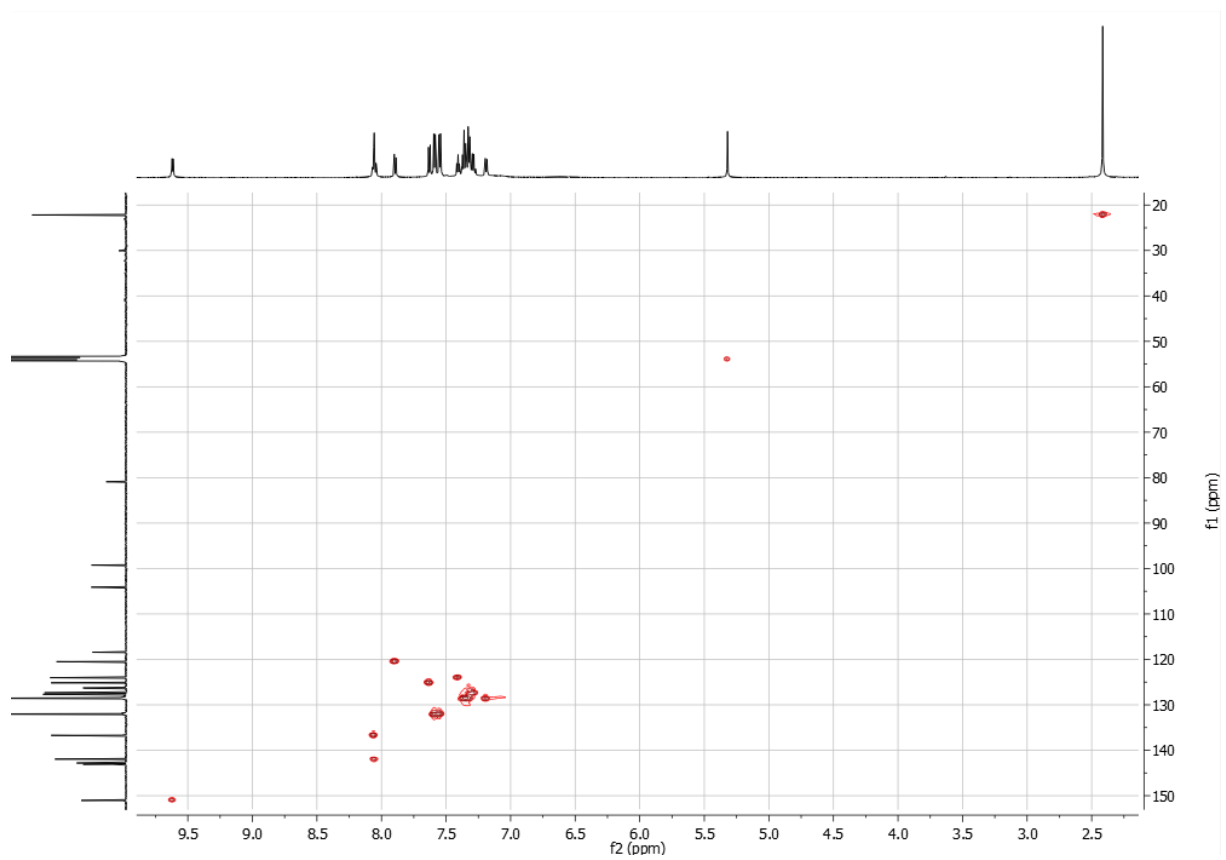
Figur 102  $^1\text{H-NMR}$ -spektrum av kompleks 5, forstørret aromatiske område, viser flere urenheter i området  $\delta$  7.6-7.0 og 6.8-6.4 ppm



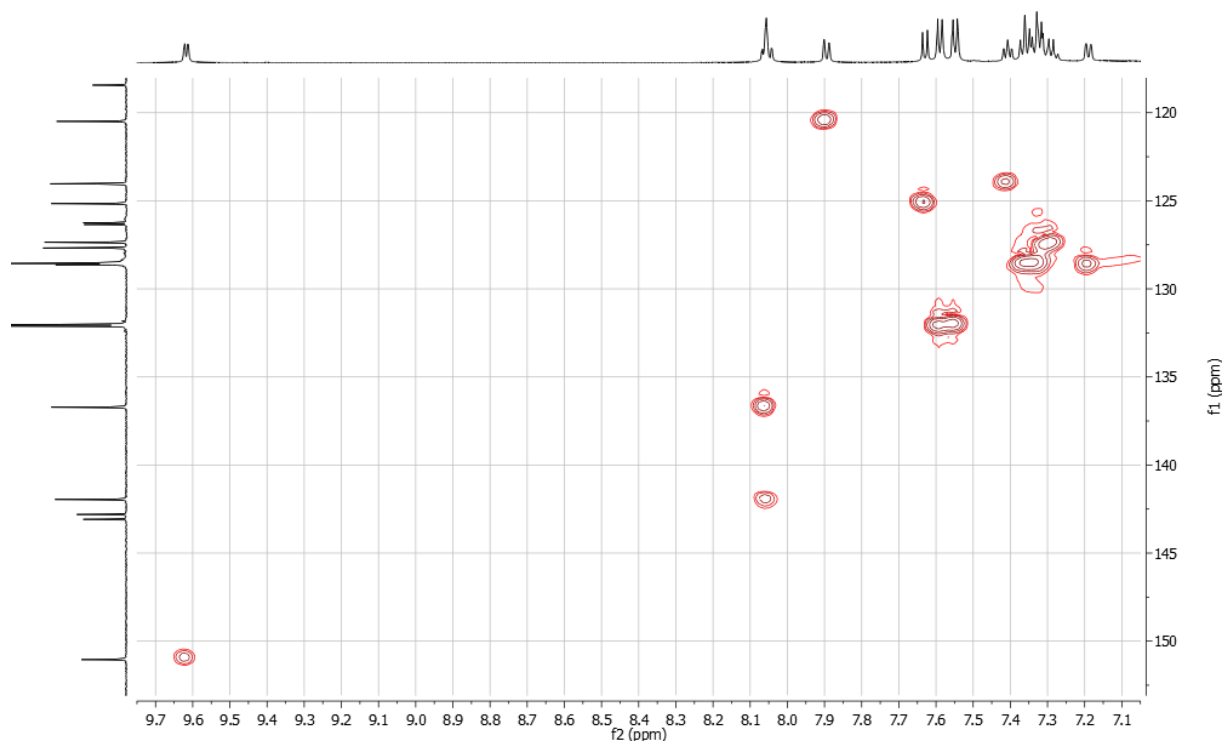
Figur 103 COSY-spektrum av kompleks 5, tatt opp i  $\text{DCM}$



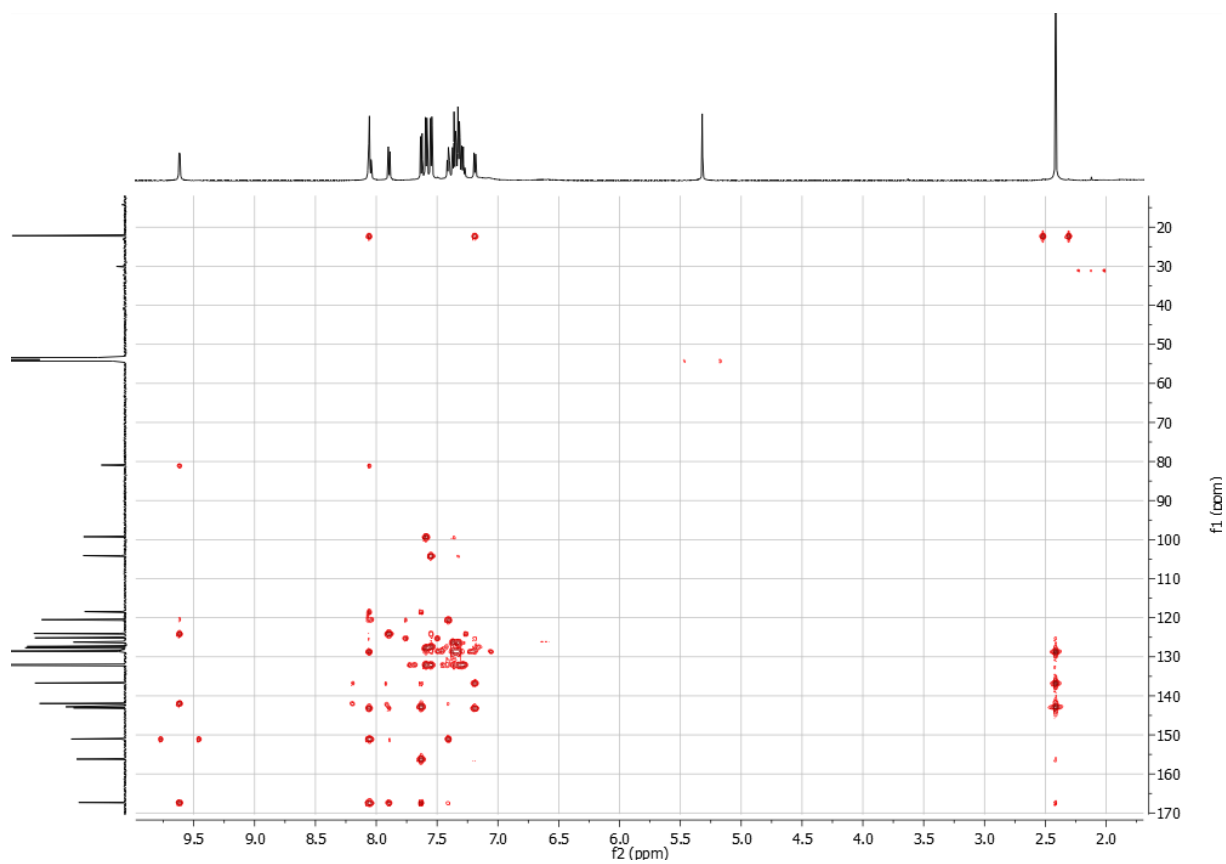
Figur 104 COSY-spektrum av kompleks 5, forstørret aromatisk område



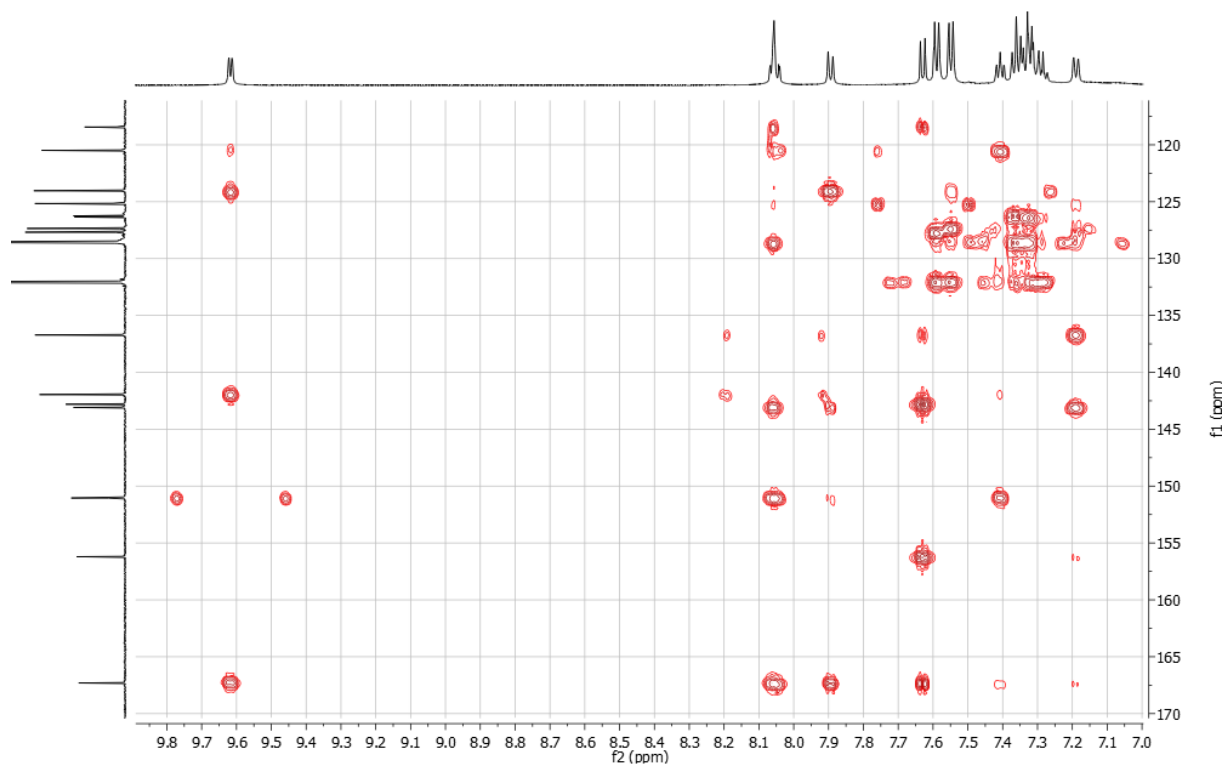
Figur 105 HSQC-spektrum av kompleks 5, tatt opp i DCM



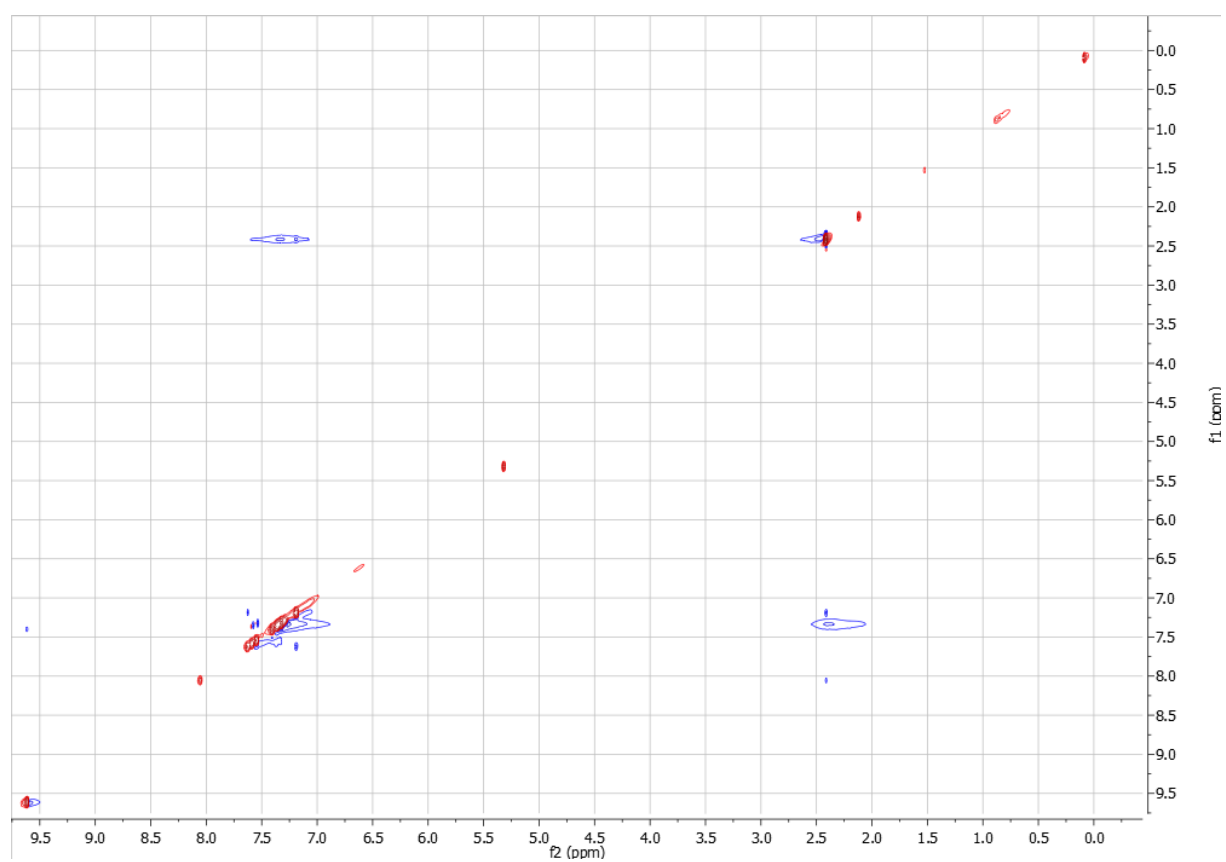
Figur 106 HSQC-spektrum av kompleks 5, forstørret aromatisk område



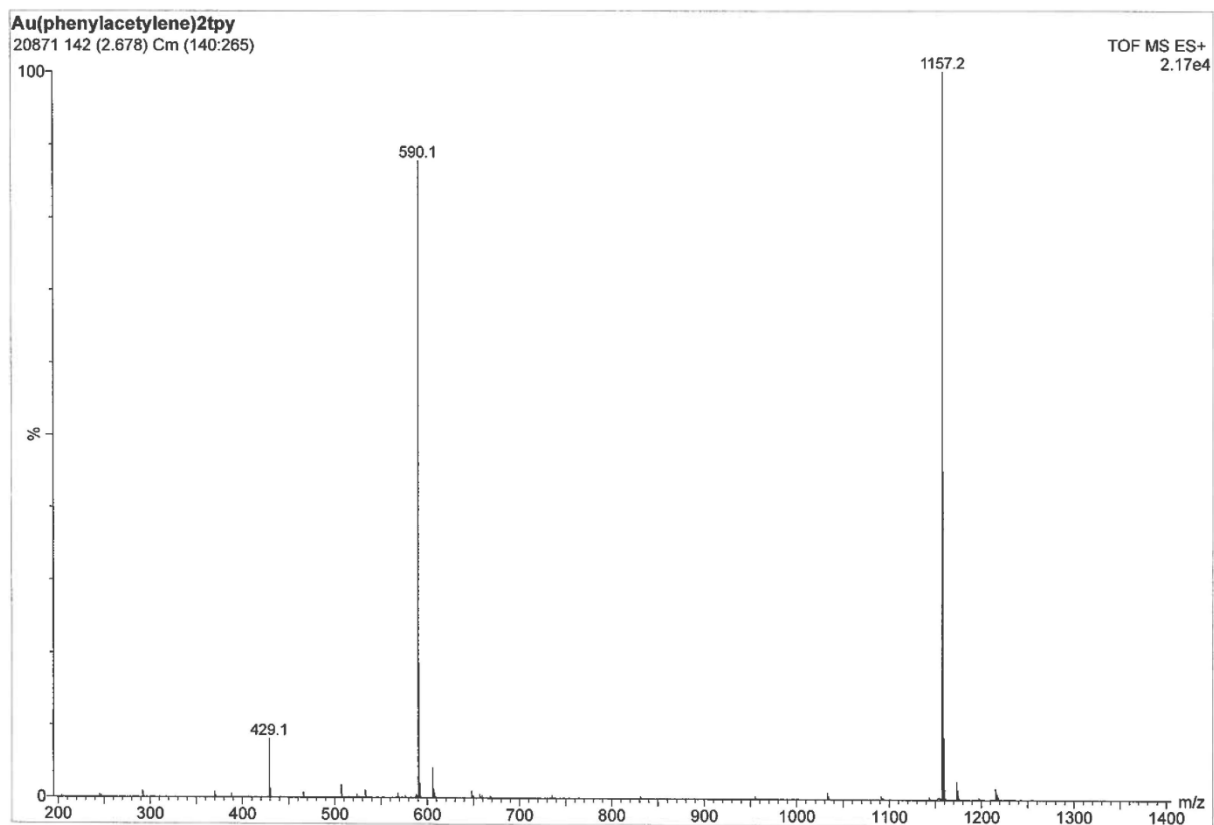
Figur 107 HMBC-spektrum av kompleks 5, tatt opp i DCM



Figur 108 HMBC-spektrum av kompleks 5 forstørret aromatisk område

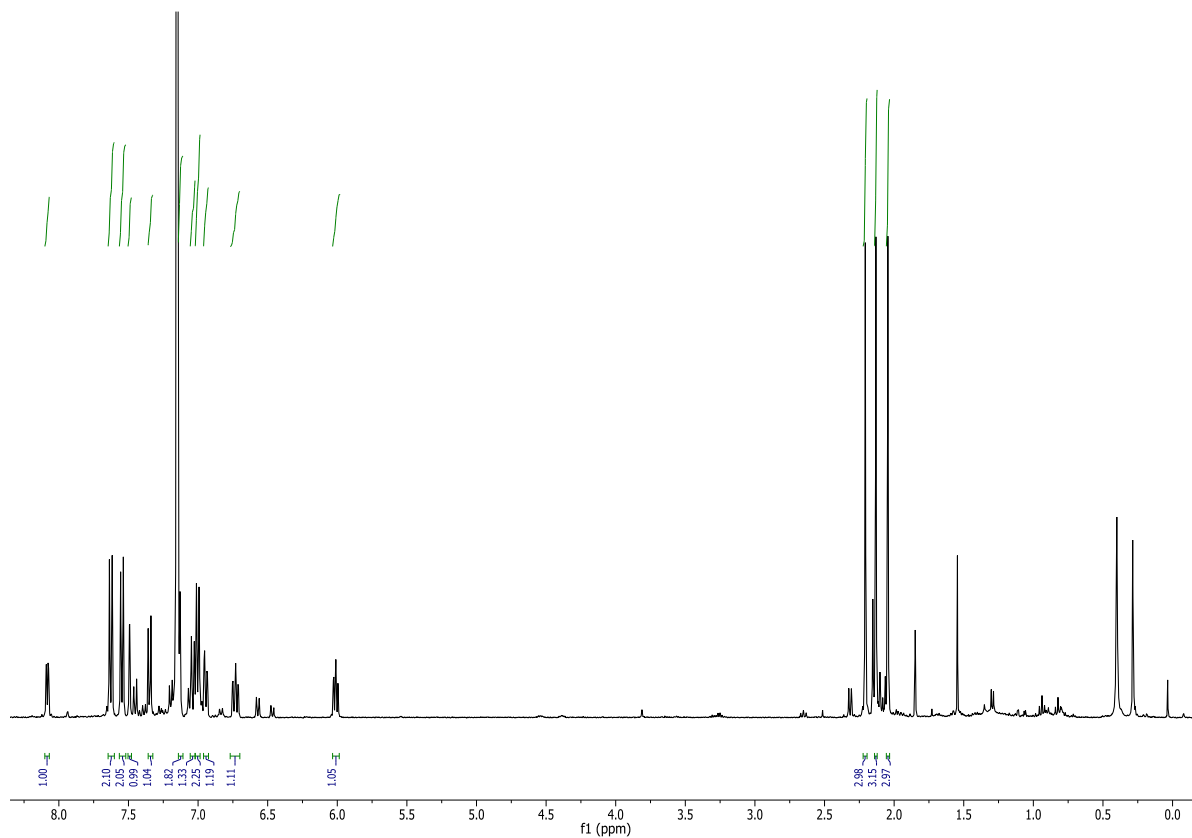
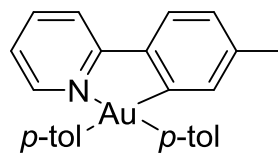


Figur 109 NOESY-spektrum av kompleks 5, tatt opp i DCM

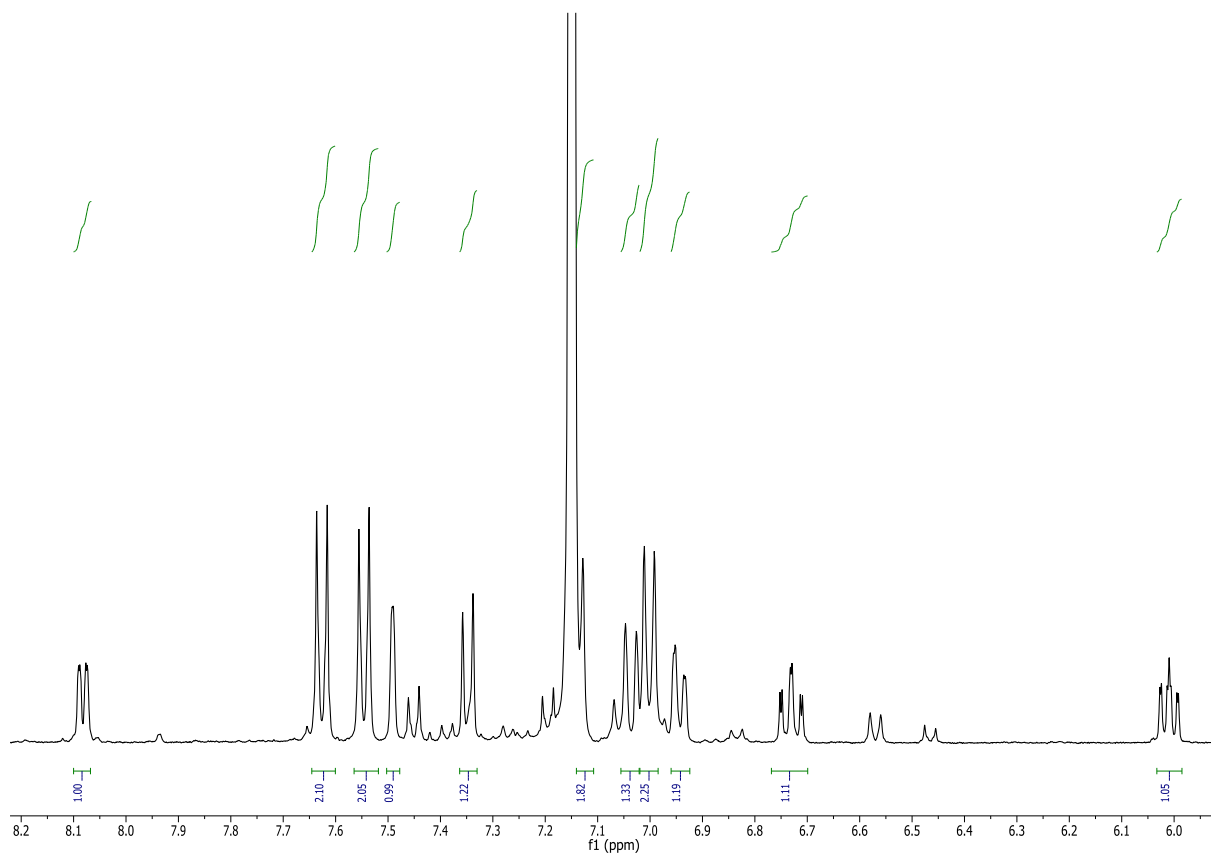


Figur 110 ESI-MS-spektrum av kompleks 5

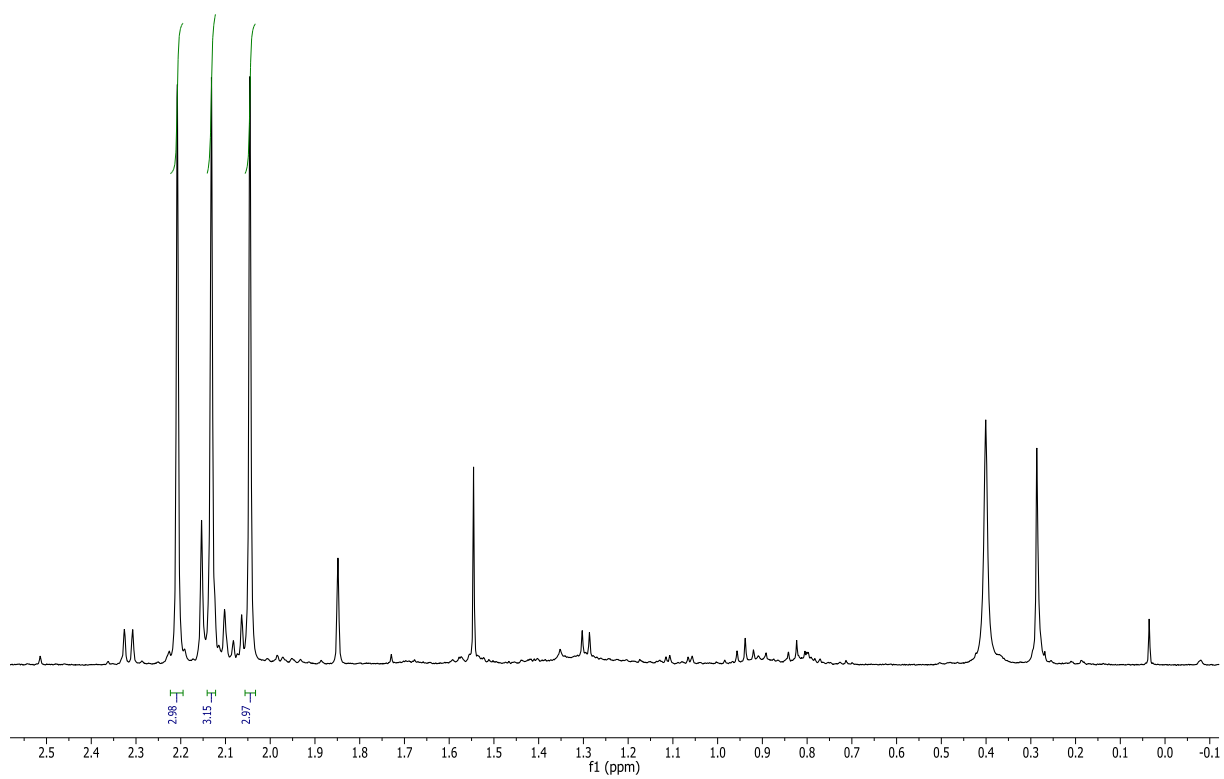
# Au(*p*-tol)<sub>2</sub>(tpy) (6)



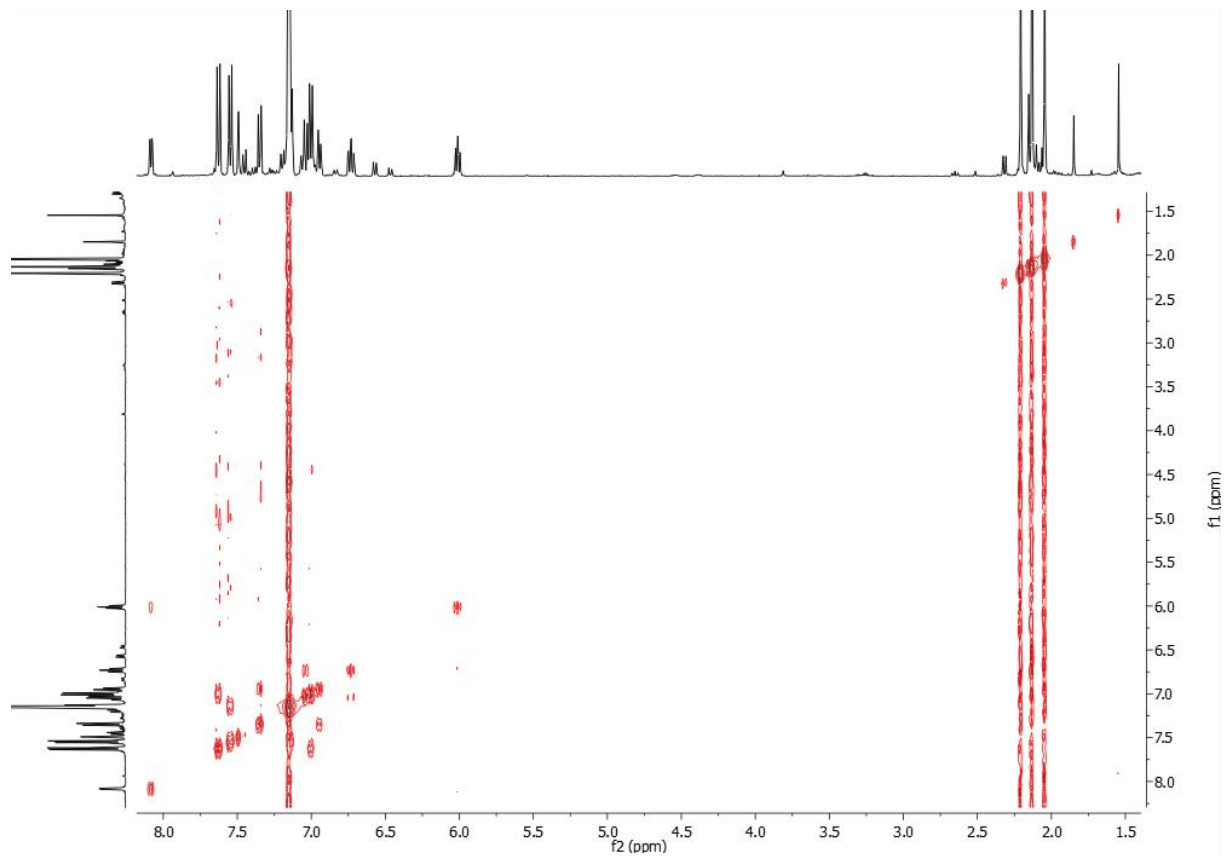
Figur 111 <sup>1</sup>H-NMR-spektrum av kompleks 6, tatt opp i benzen



Figur 112  $^1\text{H-NMR}$ -spektrum av kompleks 6, forstørret aromatisk område



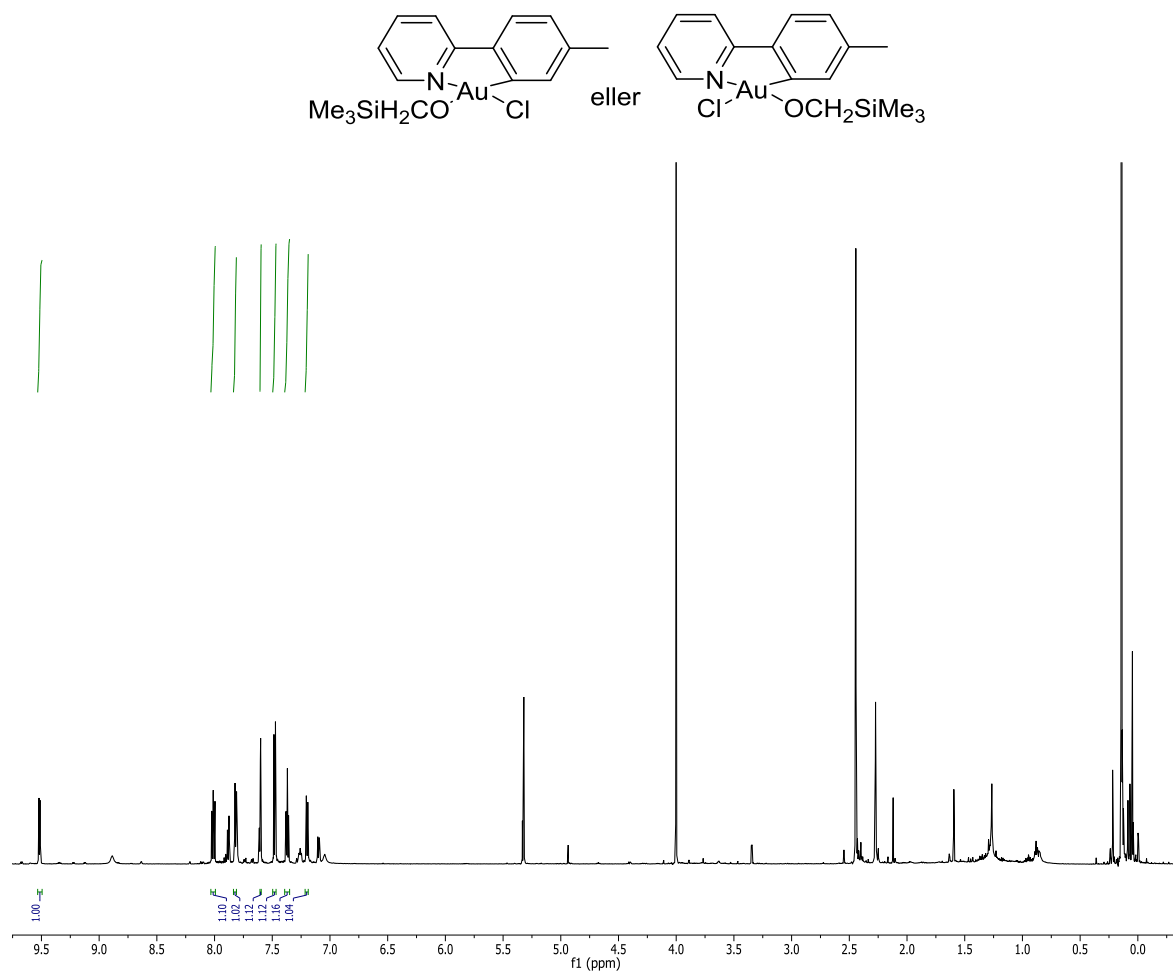
Figur 113  $^1\text{H-NMR}$ -spektrum av kompleks 6, forstørret alifatisk område



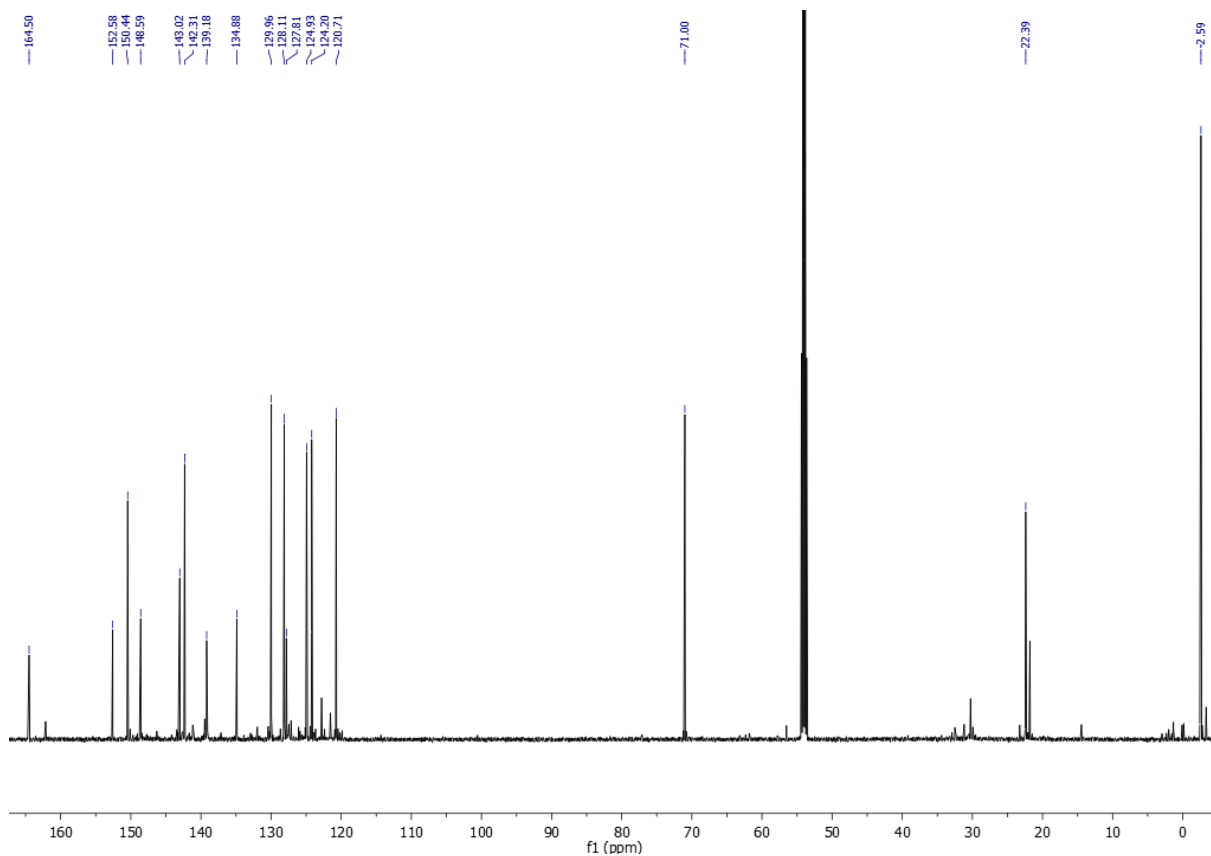
Figur 114 COSY-spektrum av kompleks 6, tatt opp i benzen-d6



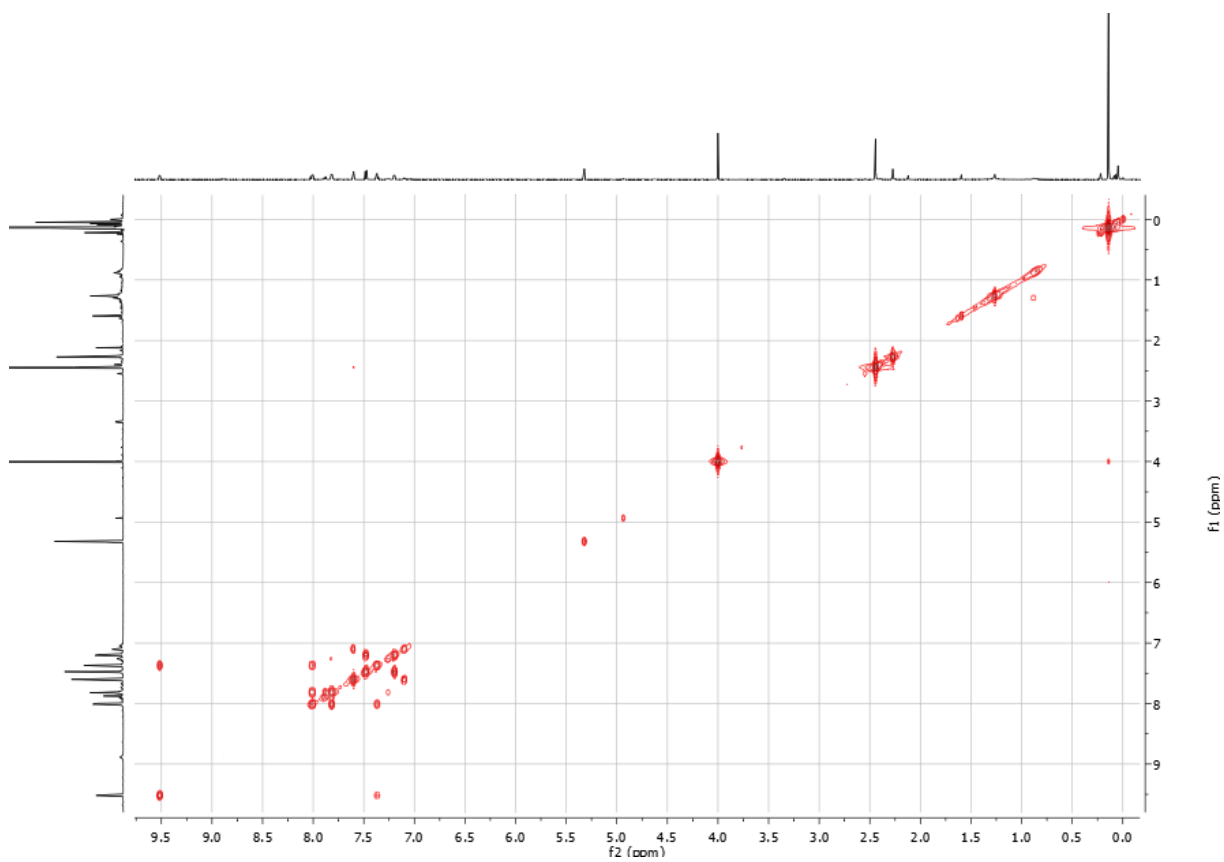
# $\text{AuCl}(\text{OCH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{tpy})$ (7)



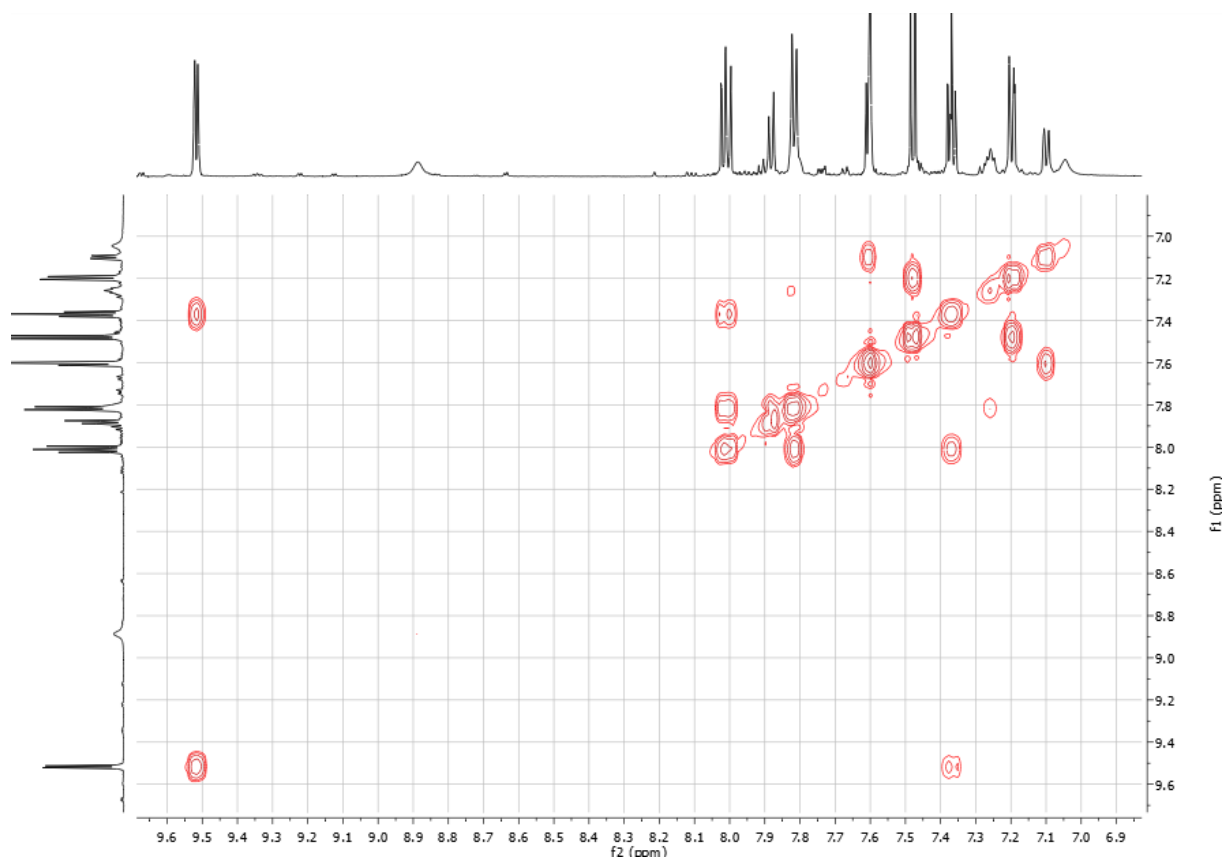
Figur 115  $^1\text{H}$ -spektrum av kompleks 7, tatt opp i  $\text{DCM}$



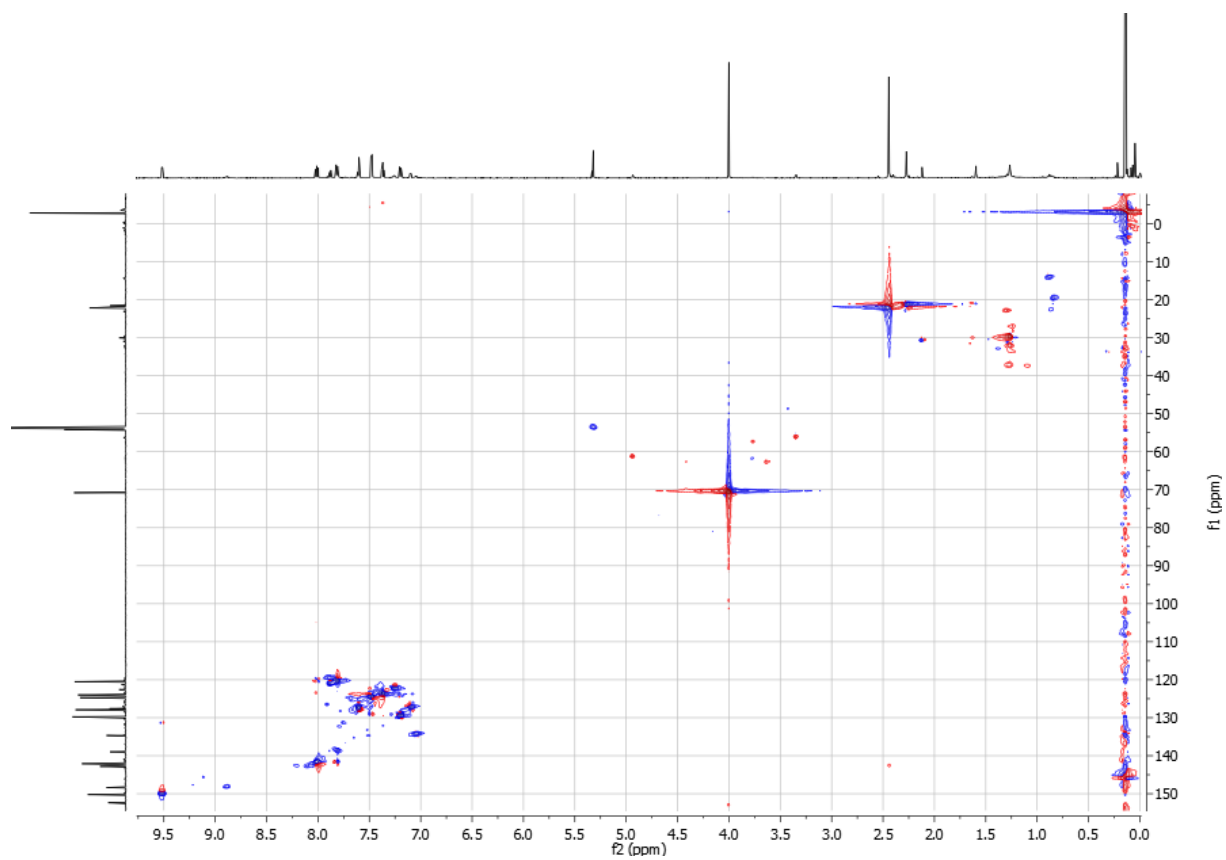
Figur 116  $^{13}\text{C}$ -spektrum av kompleks 7, tatt opp i DCM



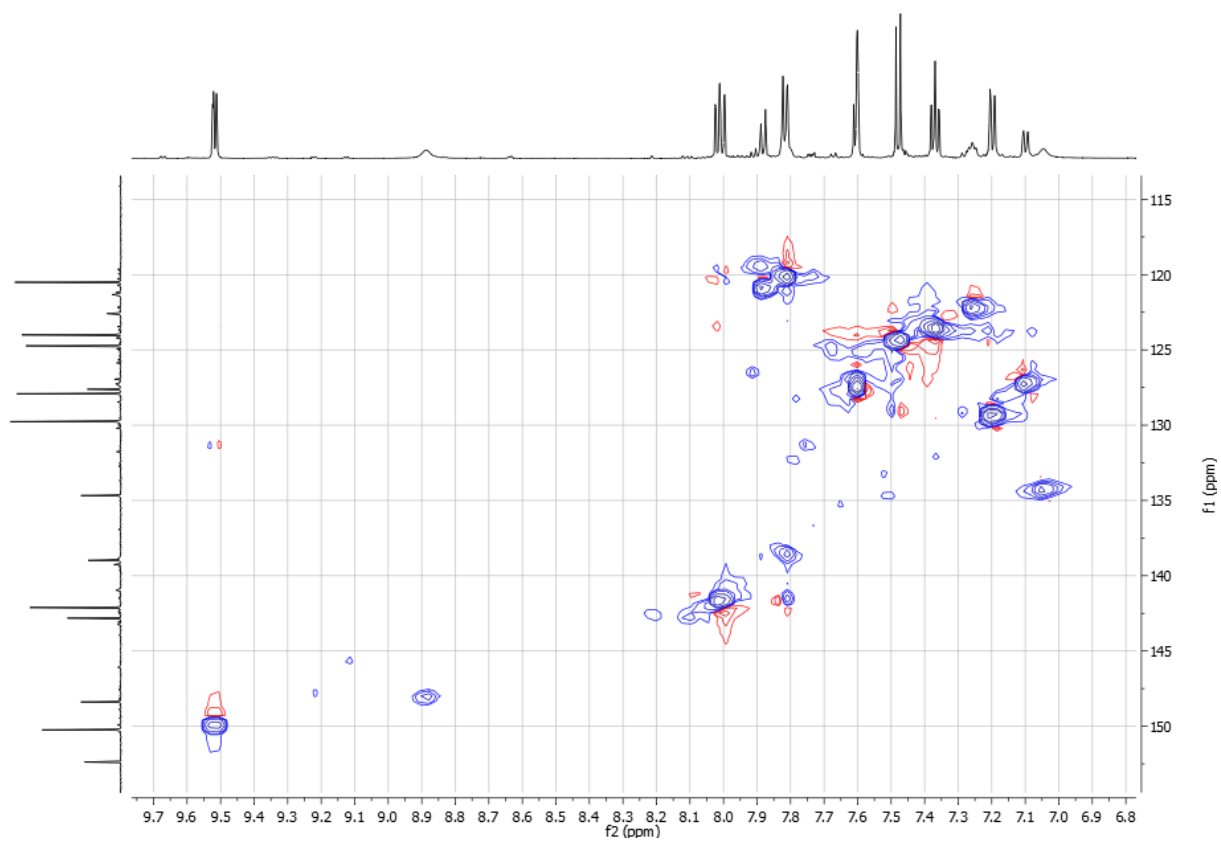
Figur 117 COSY-spektrum av kompleks 7, tatt opp i DCM



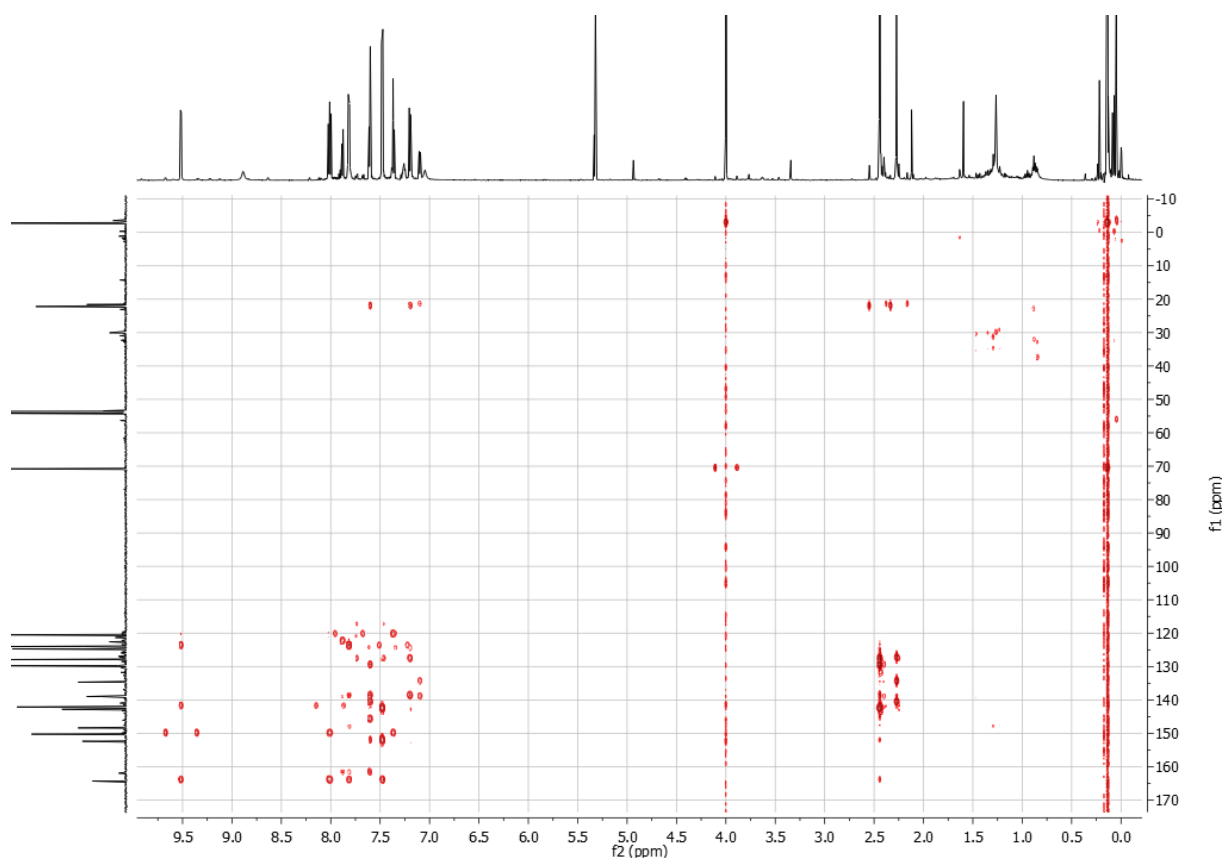
Figur 118 COSY-spektrum av kompleks 7, forstørret aromatiske område



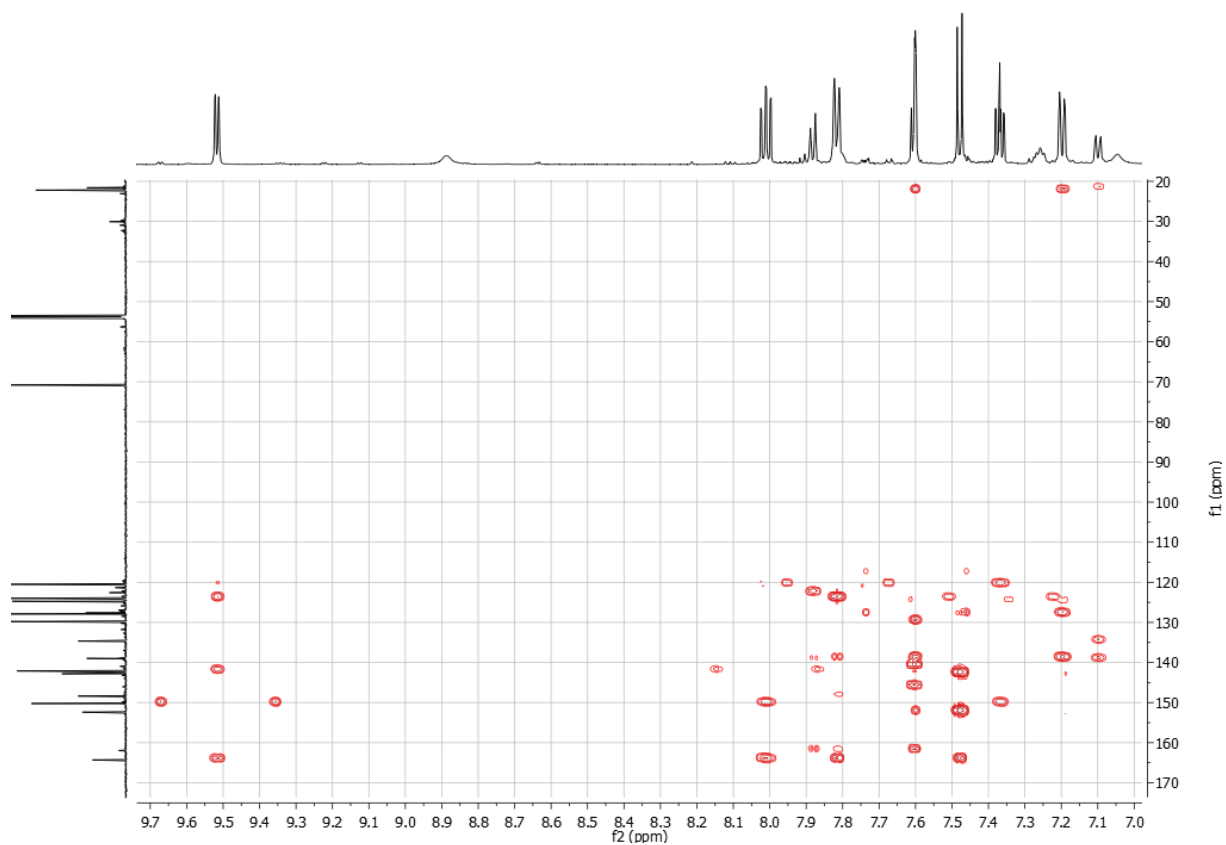
Figur 119 HSQC-spektrum av kompleks 7, tatt opp i DCM



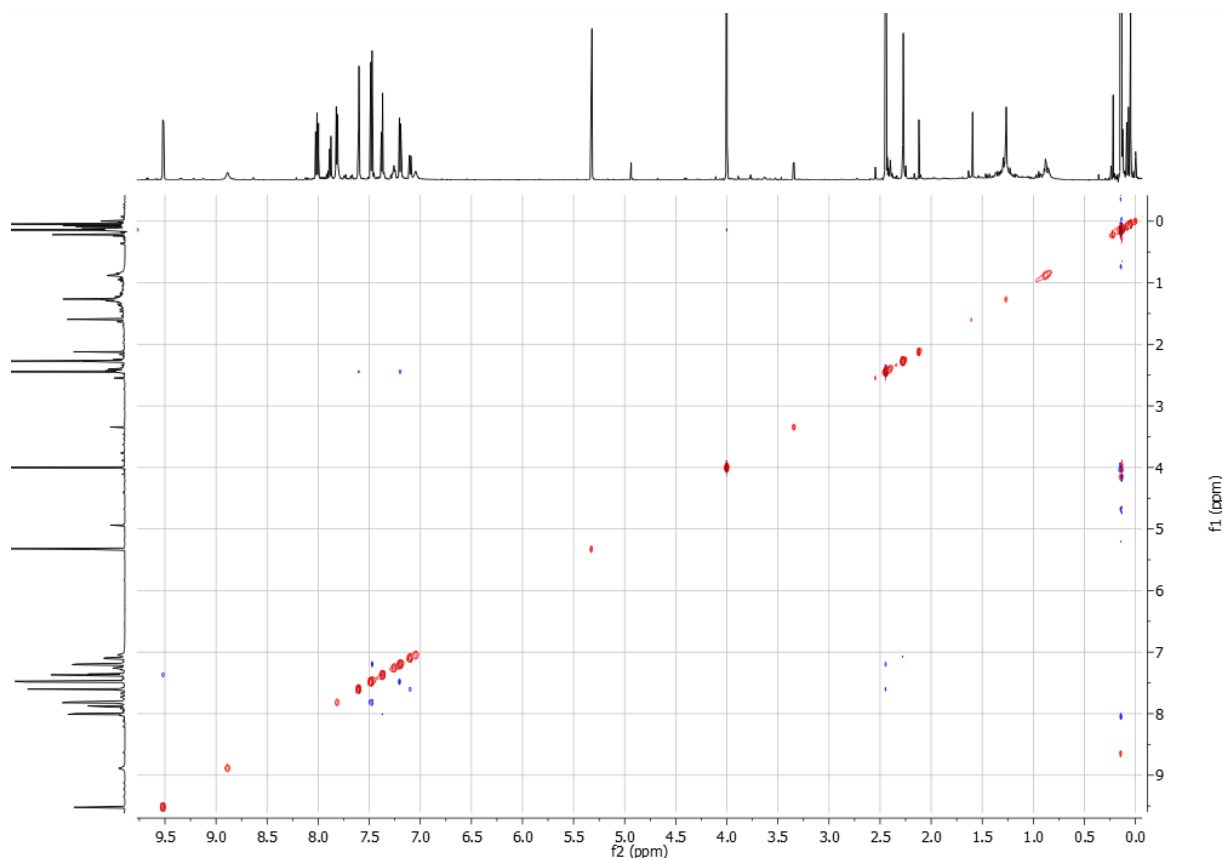
Figur 120 HSQC-spektrum av kompleks 7, forstørret aromatisk område



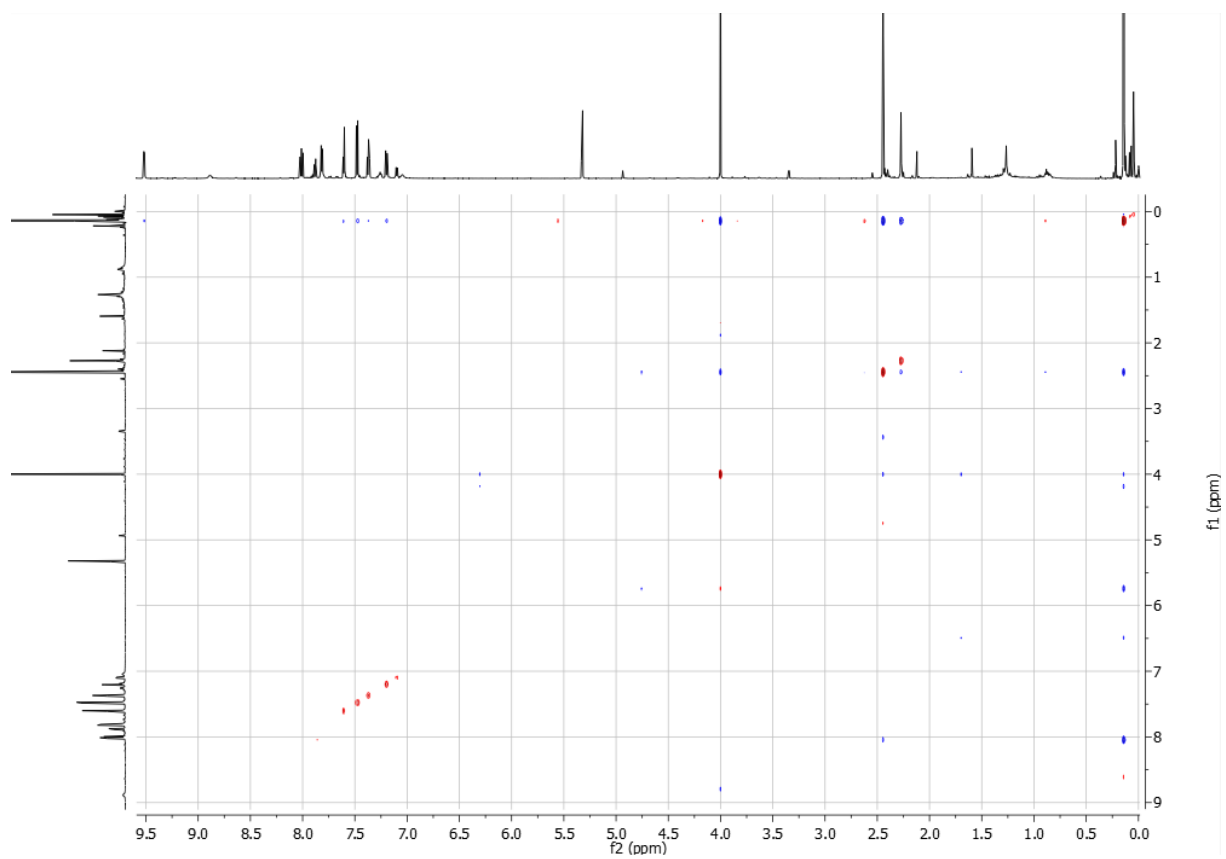
Figur 121 HMBC-spektrum av kompleks 7, tatt opp i DCM



Figur 122 HMBC-spektrum av kompleks 7, forstørret aromatisk område

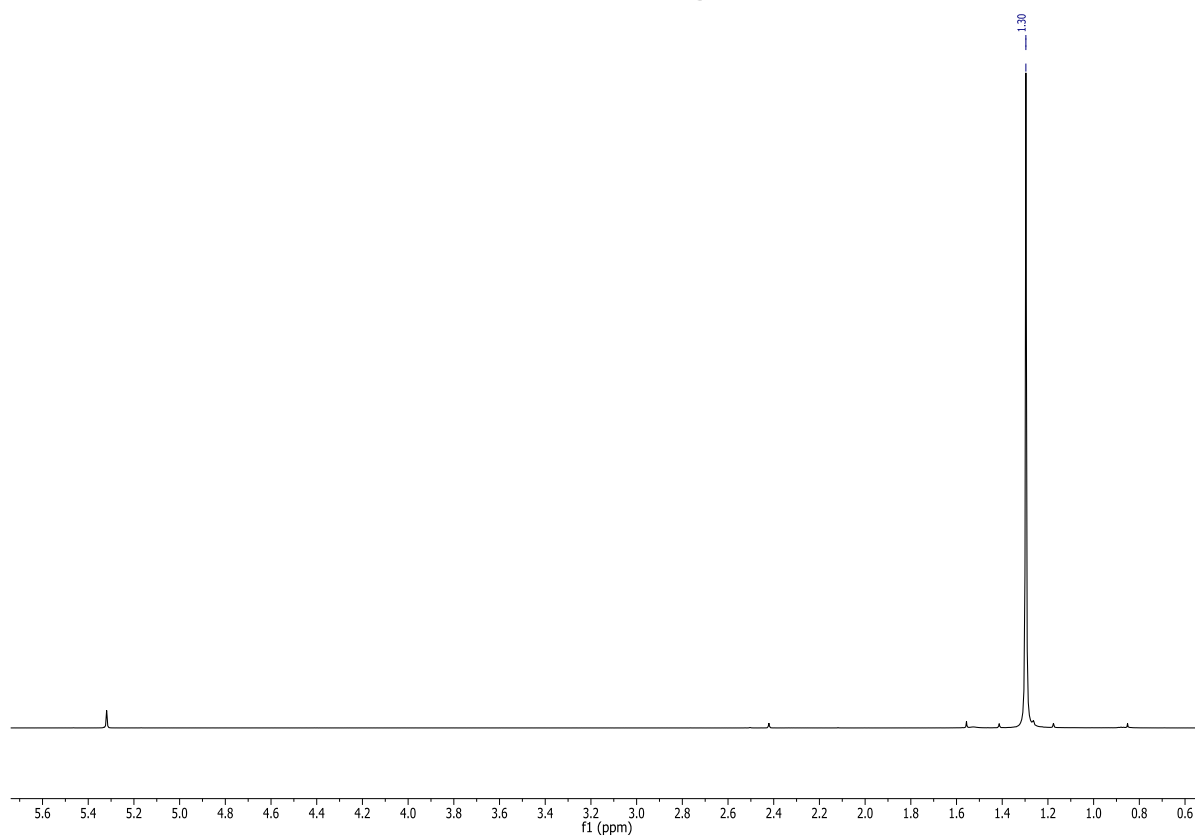
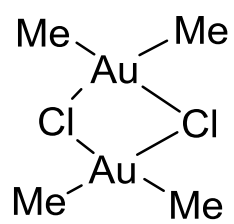


Figur 123 NOESY-spektrum av kompleks 7 i DCM, miksetid d8= 2.0s

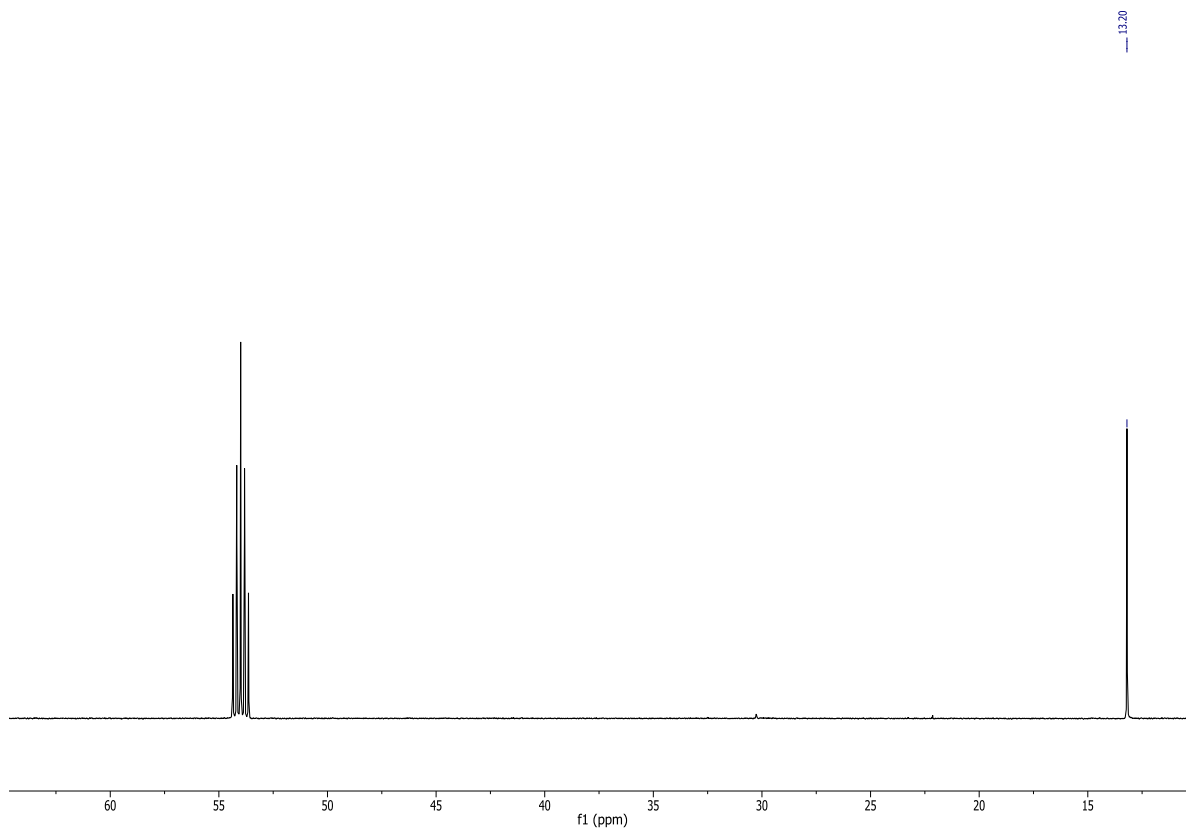


Figur 124 NOESY-spektrum av kompleks 7 i DCM, miksetid d8=1.4s

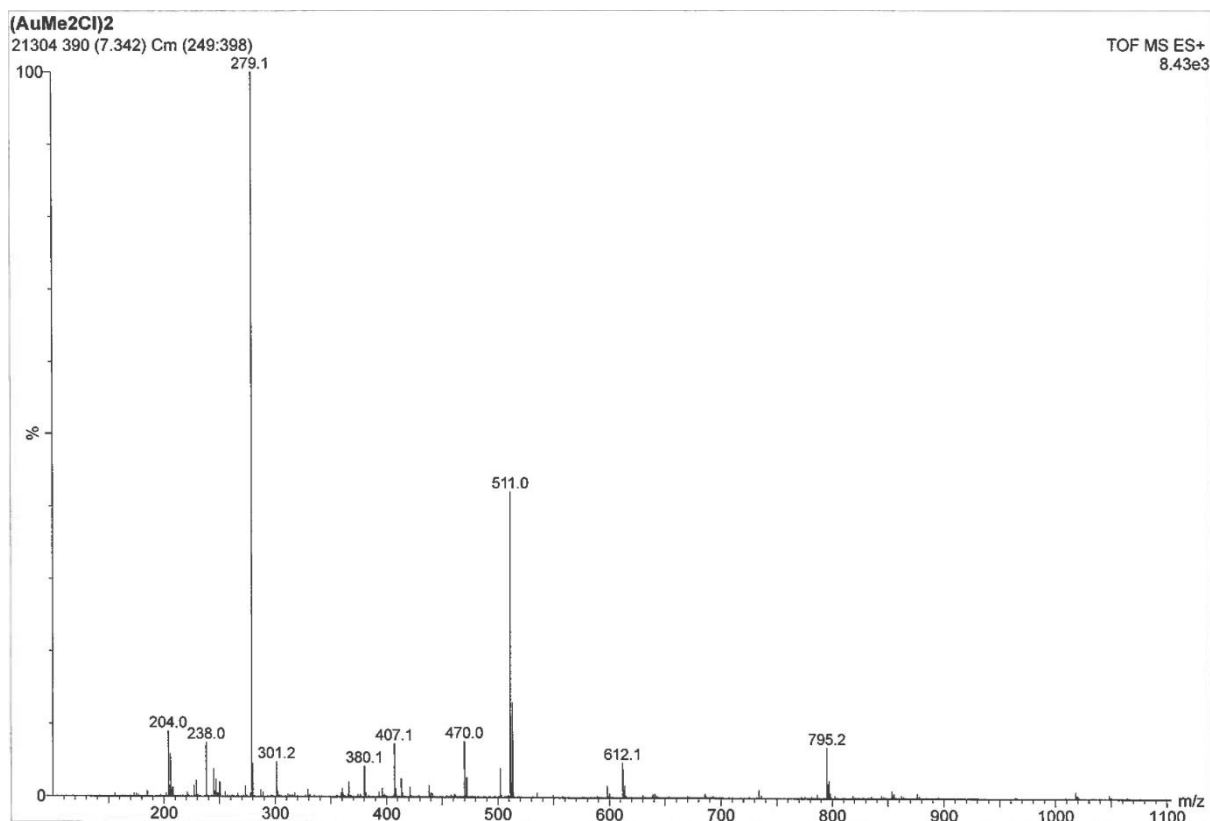
**(AuMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> (8)**



**Figur 125** <sup>1</sup>H-NMR-spektrum av kompleks 8, tatt opp i DCM



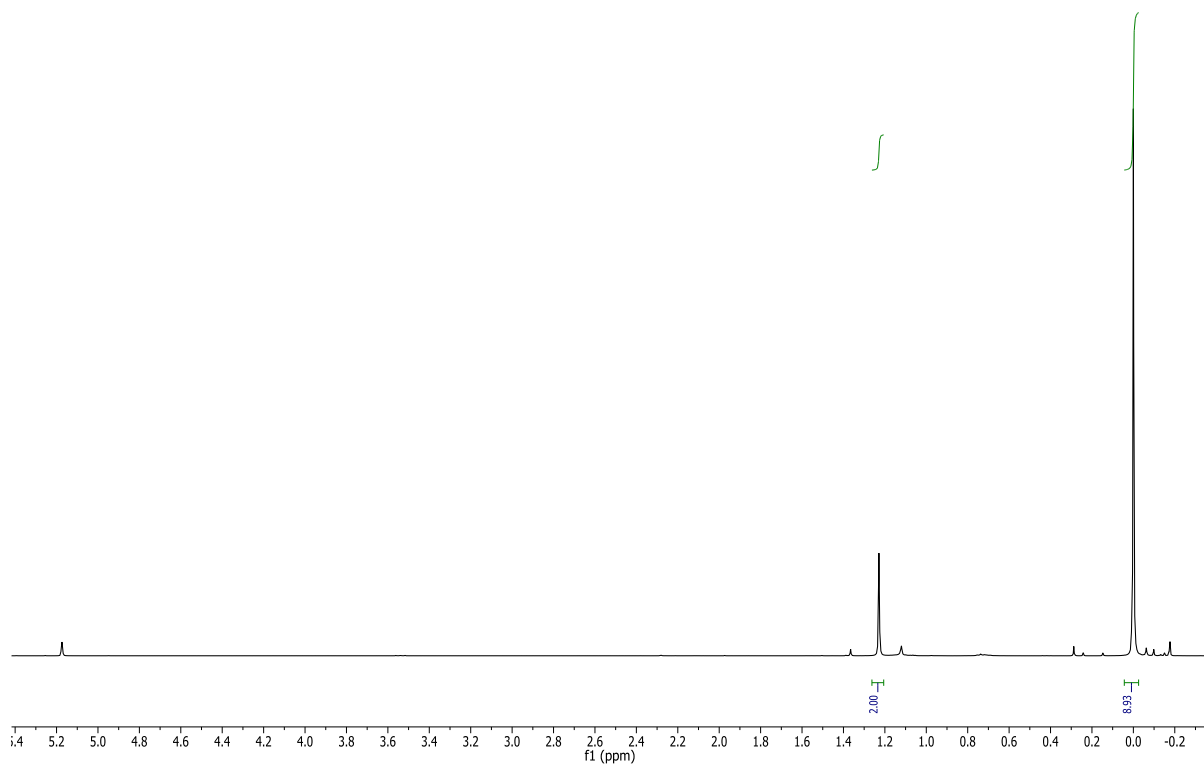
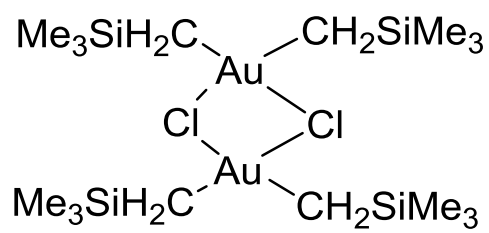
Figur 126  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektrum av kompleks 8, tatt opp i DCM



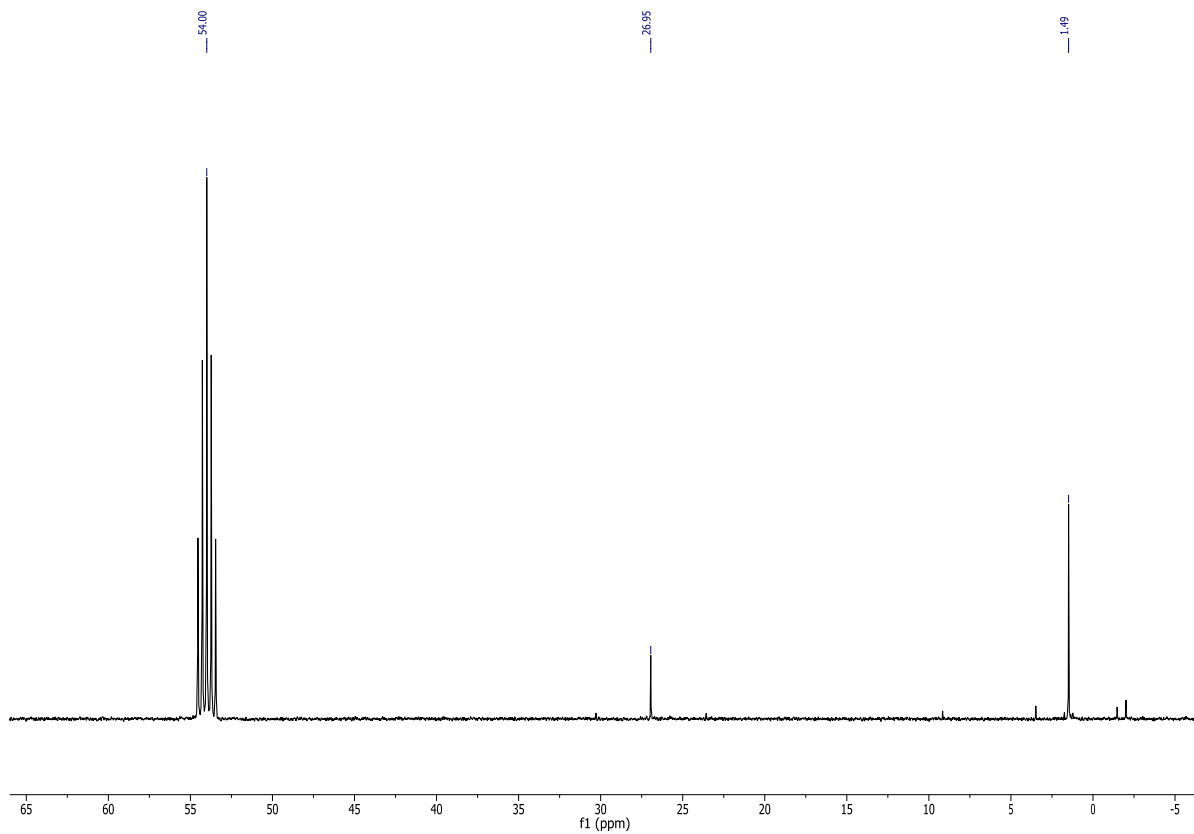
Figur 127 ESI-MS-spektrum av kompleks 8



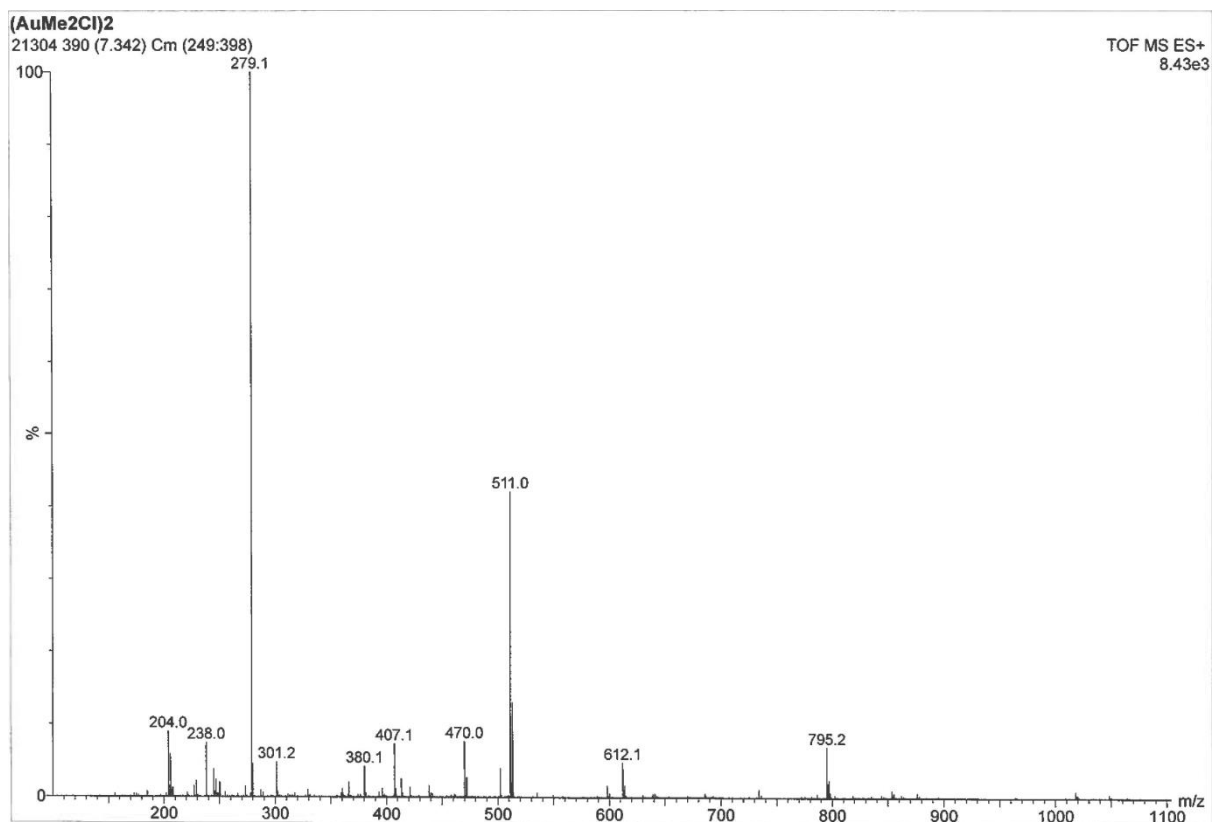
**(Au(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> (9)**



**Figur 128** <sup>1</sup>H-NMR-spektrum av kompleks 9, tatt opp i DCM

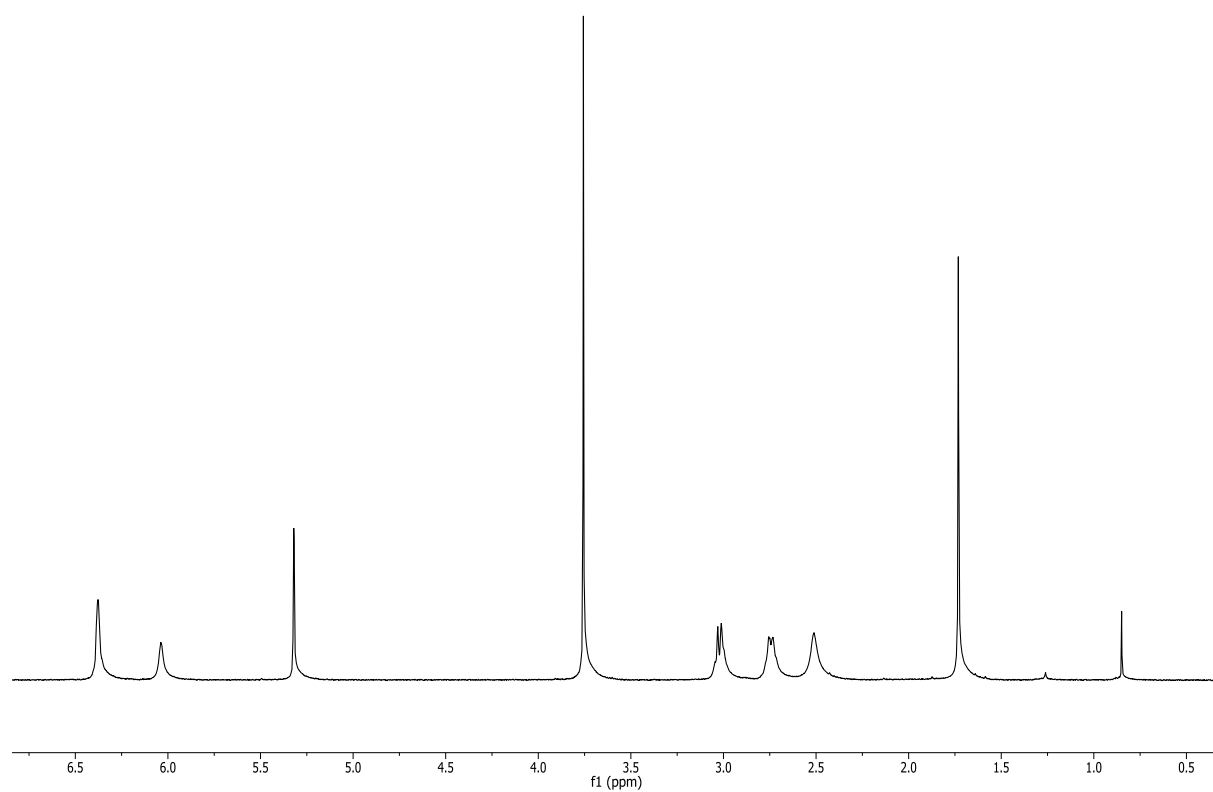


Figur 129 <sup>13</sup>C-NMR-spektrum av kompleks 9, tatt opp i DCM



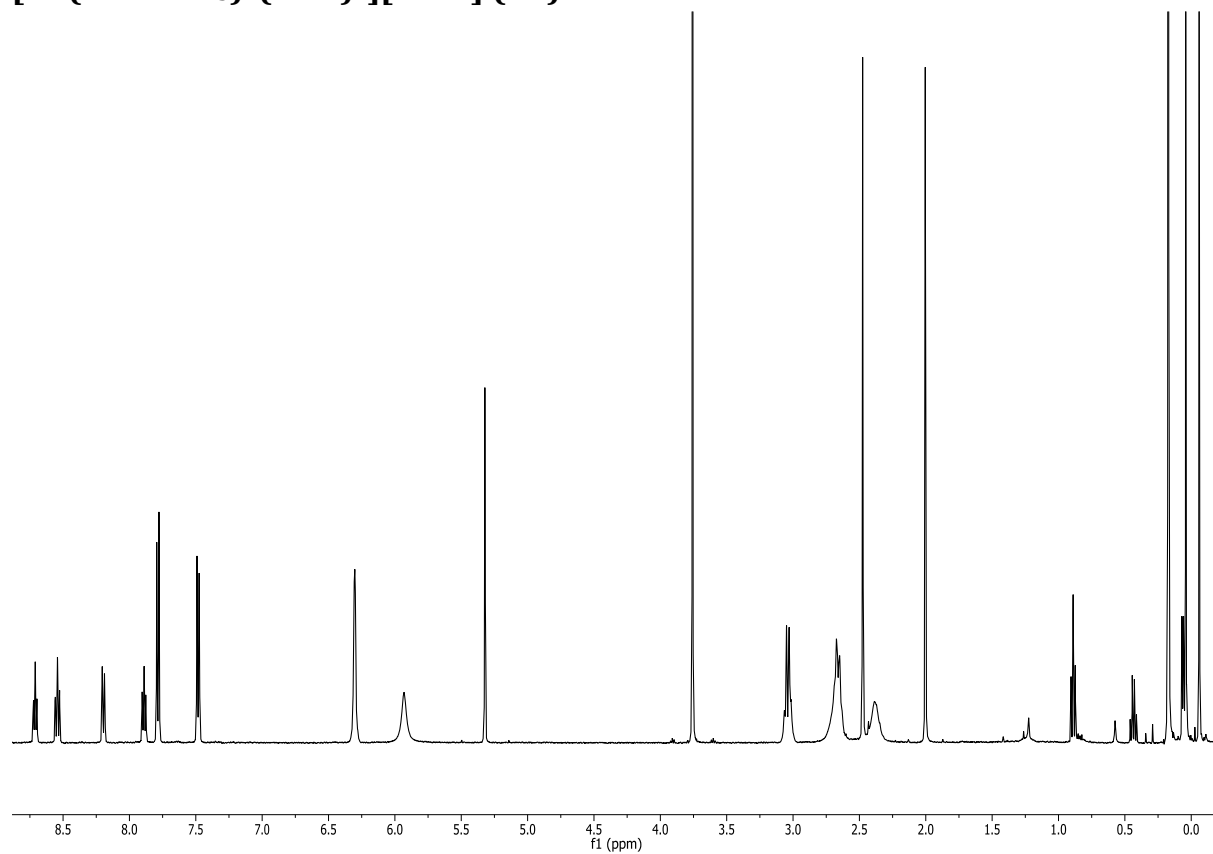
Figur 130 ESI-MS-spektrum av kompleks 9

**[AuMe<sub>2</sub>(COD)<sup>+</sup>][NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>] (10)**

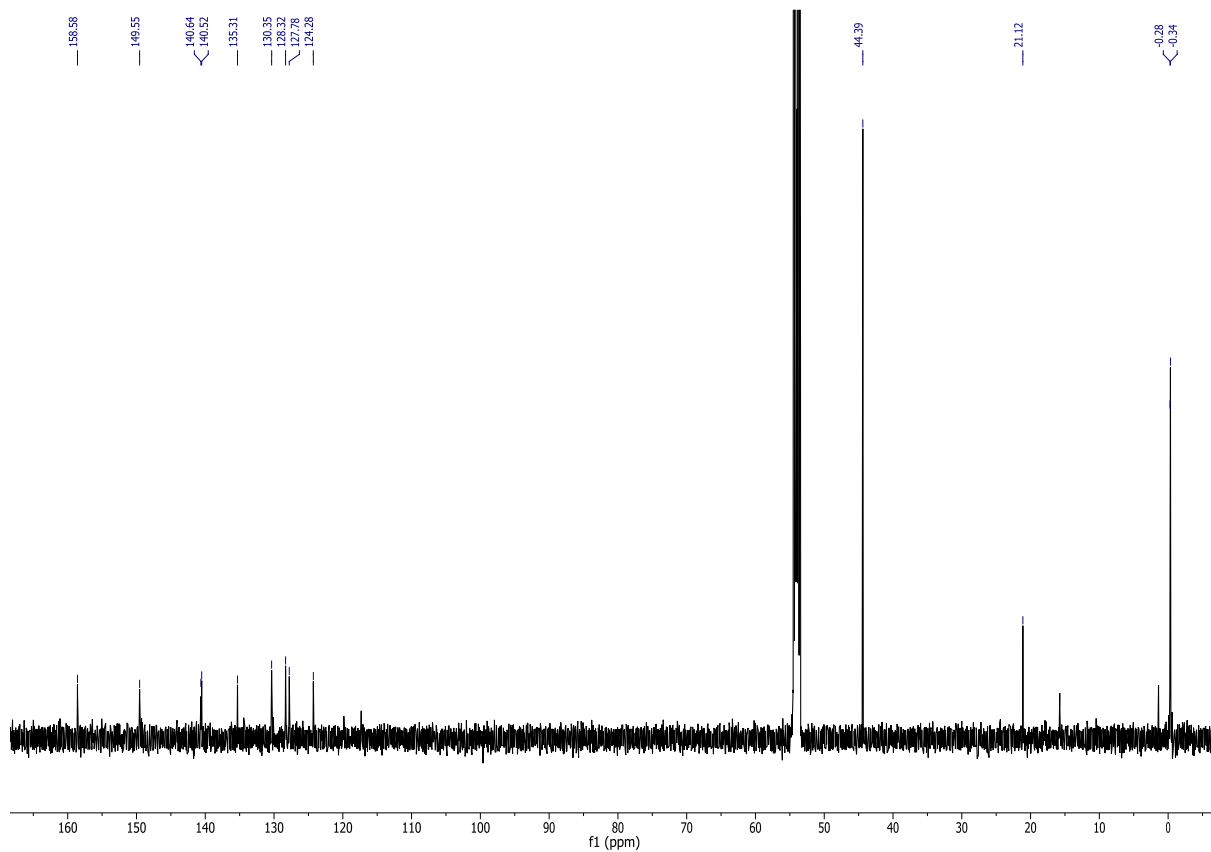


**Figur 131** <sup>1</sup>H-NMR-spektrum av kompleks 10, startet fra dimer 8, tatt opp i DCM ved romtemperatur.

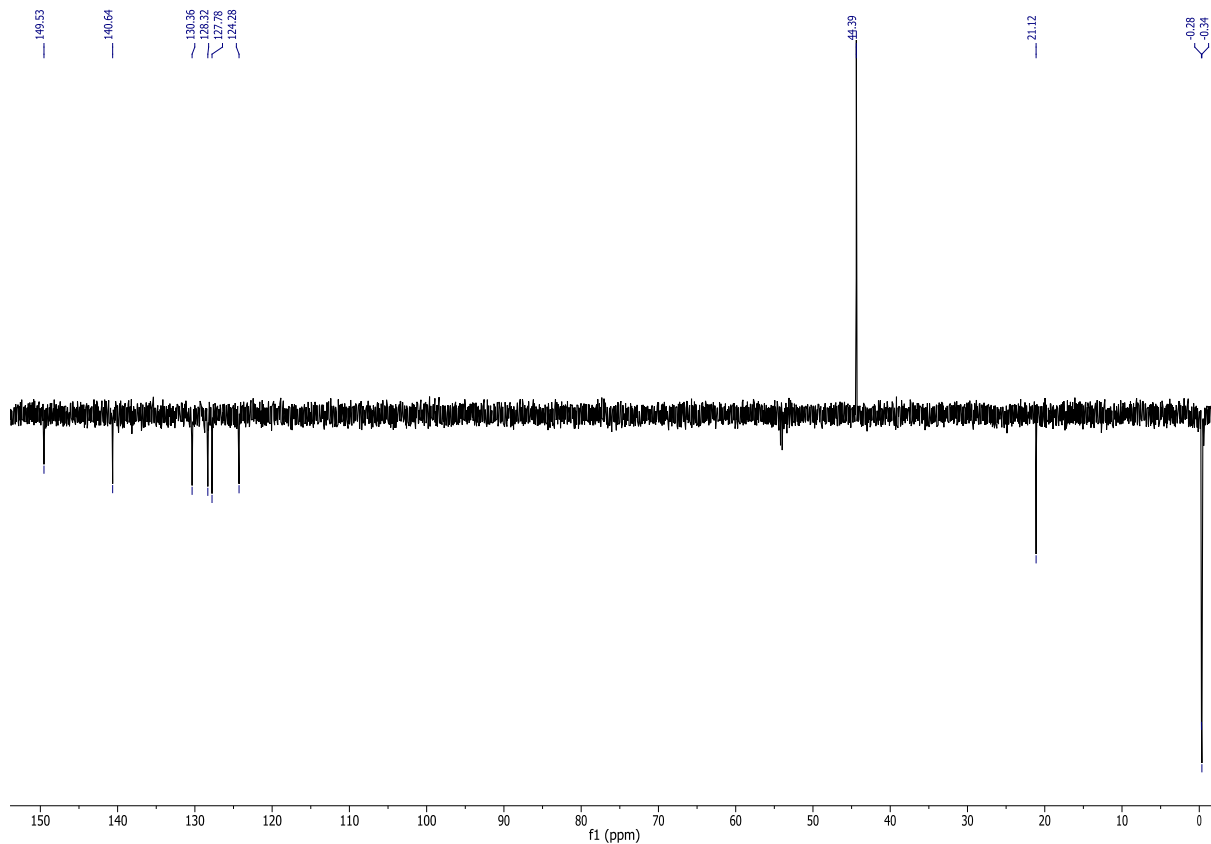
**[Au(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(COD)<sup>+</sup>][NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>] (11)**



**Figur 132** <sup>1</sup>H-NMR-spektrum av kompleks 11 sammen med protonert tolylpyridin, tatt opp i DCM ved -10°C



Figur 133  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektrum av kompleks 4 etter tilsatt  $\text{HNTf}_2$ , tatt opp ved  $-70^\circ\text{C}$  i DCM



Figur 134 DEPT135-spektrum av kompleks 4 etter reaksjon med  $\text{HNTf}_2$ , tatt opp ved  $-70^\circ\text{C}$  i DCM

## Referanser

- (1) Langseth, Görbitz, Heyn, Tilset, *Organometallics* **2012**, 31, 6567.
- (2) Compendium of Chemical Terminology, Gold book, IUPAC, **2014**, mai 2014, <http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>
- (3) Laidler, *IUPAC, Pure and Applied Chemistry* **1996**, 68, 149.
- (4) Rosenberg, Krivokapic, Tilset, *Org. Let.* **2008**, 11, 547.
- (5) Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; 5th ed.; Wiley, **2009**.
- (6) Hartley, *Chem. Soc. Rev.* **1973**, 2, 163.
- (7) Trofimenko, S. *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1215.
- (8) Kleiman, J. P.; Dubeck, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1544.
- (9) Cope, A. C.; Siekman, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3272.
- (10) Bennett, M. A. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 300, 7.
- (11) Keim, W. J. *Organomet. Chem.* **1968**, 14, 179.
- (12) Buckton, G. B. *Proc. R. Soc. London* **1857**, 9, 309.
- (13) Pope, W. J.; Gibson, C. S. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1907**, 91, 2061.
- (14) Netland, Krivokapic, Schröder, Boldt, Lundvall, Tilset, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3703.
- (15) Constable, Leese, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 363, 419.
- (16) Henderson, Nicholson, Faville, Fan, Ranford, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 631, 41.
- (17) Shaw, Tilset, Heyn, Jakobsen, *J. Coord. Chem.* **2010**, 64, 38.
- (18) Kofstad, *Uorganisk kjemi: En innføring i grunnstoffenes kjemi*; 3rd ed.; TANO, 1987.
- (19) Rayner-Canham, Overton. *Descriptive Inorganic Chemistry*, **2009**.
- (20) Suarez-Almazor, Spooner, Belseck, Shea, *The Cochrane Library* **2000**.
- (21) Zhu, Cameron, Mosi, Anastassov, Cox, Qin, Santucci, Metz, Skerlj, Fricker, *J. Inorg. Biochem.* **2011**, 105, 754.
- (22) Zhang, Sun, Che, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3388.
- (23) Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 44, 91.
- (24) Egbert, Slawin, Nolan, *Organometallics* **2013**, 32, 2271.
- (25) Huang, Stevens, Nolan, Petersen, *J. Amer. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2674.
- (26) Scholl, Trnka, Morgan, Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2247.
- (27) Schwermberger, Gordon, *Chemisches Zentralblatt* **1935**, 106, 504.
- (28) Han, Liu, Guo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2060.
- (29) Arcadi, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 3266.
- (30) Hashmi, Schwarz, Choi, Frost, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2285.
- (31) Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 3180.
- (32) Hashmi, Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7896.
- (33) Savjani, Roşca, Schormann, Bochmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 874.
- (34) Langseth, Scheuermann, Balcells, Kaminsky, Goldberg, Eisenstein, Heyn, Tilset, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1660.
- (35) Garg, Blacque, Venkatesan, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 5430.
- (36) Chalk, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4733.
- (37) Adamo, Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158.
- (38) Kang, Chen, Shaik, Yao, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, 7, 4002.
- (39) McLean, Chandler, *Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639-5648.
- (40) Krishnan, Binkley, Seeger, Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650-654.
- (41) Figgen, Rauhut, Dolg, Stoll, *Chem Phys* **2005**, 311, 227.
- (42) Marenich, Cramer, Truhlar, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113, 6378.