

Aureofilicidad: Compuestos de Oro Luminiscentes

L.E. Sansores

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, México DF 04510, Mexico. Correo-e: sansores@servidor.unam.mx

Resumen

En los sólidos y moléculas diferentes tipos de enlaces se presentan dependiendo de los átomos involucrados, enlaces covalentes son comunes entre elementos de capa abierta, donde se llenan mas orbitales de enlace que orbitales de antienlace. Es de esperarse enlaces iónicos entre átomos de capa cerrada que tienen cargas de signos contrarios. Enlaces tipo Van der Waals se presentan entre moléculas que tienen un momento bipolar. No sería de esperarse enlaces entre especies de carga cero, o mas generalmente con la misma carga nominal, y en todo caso las fuerzas atractivas serían muy pequeñas. De hecho es de esperarse que dos cationes metálicos se repelan entre si. Recientemente se ha obtenido evidencia que en compuestos orgánicos o organometálicos pueden existir interacciones atractivas entre dos cationes de las familias $d^8-d^{10}-s^2$. Estos enlaces son débiles pero mas fuertes que los de Van der Waals, comparables con los enlaces de hidrogeno. En este trabajo revisamos algunos ejemplos en los que la aureofilicidad juega un papel importante en la luminiscencia que presentan los complejos de oro. Se examinan ejemplos mono, bi y trinucleares y las estructuras que estos compuestos organometálicos puede tomar.

Introducción

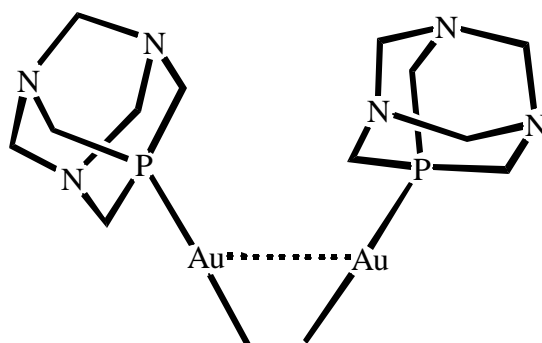
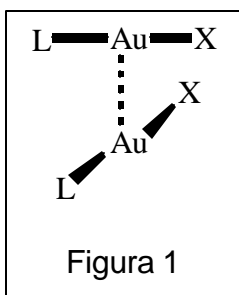
El oro es uno de los elementos que presentan este tipo de enlaces y a esta atracción entre átomos de oro se llama aureofilicidad [1-4]. Durante los últimos cuarenta años se ha observado la existencia a nivel molecular de cúmulos de oro o aleaciones de oro en compuestos orgánicos o organometálicos lo que ha sido descrito como el mundo del *nano-oro* [5]. Estos compuestos son importantes por sus aplicaciones en catálisis, medicina y como material fotográfico [6-11], lo cual ha dado lugar a un gran interés. Aun viejas recetas para producir coloides de oro en vidrios y cerámicas han sido reconsiderados con este nuevo punto de vista [5].

A diferencia de otros metales de transición pesados, el oro metálico no forma hidruros, óxidos, nitruros, carburos o boruros binarios estables, mientras que es común encontrara estos elementos ligeros en posiciones intersticiales de los metales de transición ligeros. En la última década ha sido posible encontrar casos en los que se encuentran elementos ligeros en intersticios. Ahora se sabe que en compuestos mononucleares de oro se tiene agregación por medio de enlaces cortos (menores que dos radios de Van der Waals) del orden de 3.05 Å, con energías de enlace entre 5 y 10 kcal/mol [3]. La aureofilicidad ha sido objeto de algunos estudios teóricos usando métodos ab initio y de funcionales de la

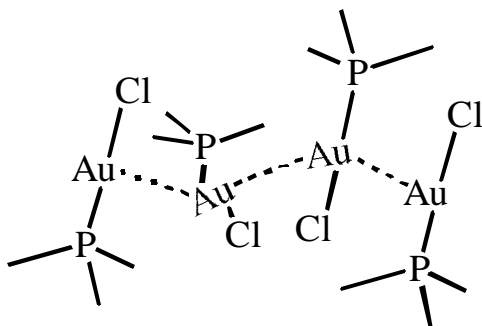
densidad que han mostrado que la correlación electrónica juega un papel importante [12-19]. La mayor parte de los ejemplos de aureofilicidad se presentan en compuestos de oro(I) y mas recientemente en compuestos de oro(III).

Cúmulos de oro con átomos intersticiales

En la mayoría de los compuestos el oro(I) tiene una coordinación lineal, formando moléculas neutras L-Au-X donde L es un ligando aniónico y X uno neutral. Si X y L son suficientemente chicas, estas moléculas pueden asociarse en cadenas a través de la interacción intermolecular de los átomos de oro como se muestra en la figura 1. Dos ejemplos de este tipo son el PTA-AuCl (figura 2) [20] y el cloro(trimetilfosfina)Au (figura 3) en cristales [21], el primero formando dímeros y el segundo cadenas de átomos de oro(I) ligados por aureofilicidad. Estos compuestos son fuertemente luminiscentes lo cual frecuentemente esta asociado a la presencia de aureofilicidad



Si se reduce el tamaño de L y por tanto, las limitaciones estéricas, entonces se puede tener empaquetamientos en capas como se muestra en la figura 4 para el $\text{CH}_3\text{-NC-Au-CN}$ [2].



Es posible formar cúmulos de oro centrados en átomos de nitrógeno, fósforo y arsénico. Ejemplos de ellos son las 8-aminoquinolonas áureas donde el nitrógeno esta coordinado con tres a cinco átomos de oro (en la figura 5 se muestran

ejemplos para bicaciones tri y tetra coordinados) [22]. Para el fósforo un ejemplo muy bonito es el tricación $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{P}-\text{Au}-\text{P}[\text{Au}(\text{PPh}_3)]_4$ en donde un oro se enlaza con dos fósforos los cuales están tetra coordinados conoros [23], figura 6. En todos estos casos las distancias oro son del orden de 3.1 Å indicando la existencia de aureofilicidad.

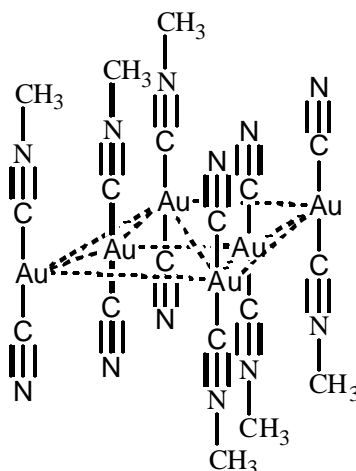


Figura 4

Para el caso del carbono dependiendo del tamaño de los ligandos es posible obtener carbono tri y tetra coordinado aoros para ligandos grandes, pero si estos son pequeños, solo coordinaciones penta o hexa son posibles [24]. Los primeros compuestos de carbono con coordinación múltiple fue encontradas en los 70's, aun cuando los compuestos organometálicos con oro ya eran conocidos.

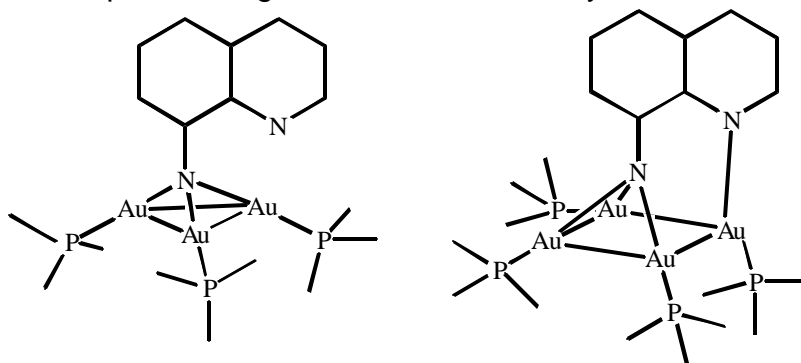


Figura 5

Como mencionamos muchos de los compuestos de oro luminiscentes tienen interacciones $\text{Au}\cdots\text{Au}$, sin embargo, no se ha demostrado una correlación. En muchos casos es posible modificar la frecuencia de emisión o absorción modificando la distancia $\text{Au}\cdots\text{Au}$. Generalmente la fosforescencia se le asocia con la transición $p_z \rightarrow d_\sigma$ centrada en el metal y existe evidencia de que la aureofilicidad se debe a una transición virtual $d \rightarrow p$ lo cual parece indicar que existe una correlación entre ambos fenómenos.

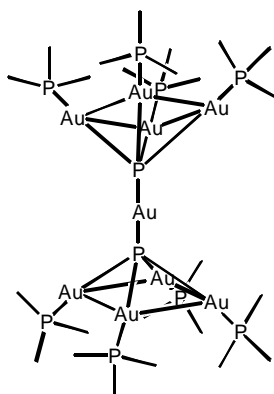


Figura 6

Compuestos luminiscentes multinucleares de oro

En la última década un gran esfuerzo en investigación se ha dedicado al estudio de compuestos de oro binucleares [24-28] y trinucleares [29-35] en los cuales la interacción Au··Au se presenta tanto en interacciones intramoleculares como intermoleculares. Ejemplos de este tipo de compuestos se muestran en la figura 7. Estos compuestos son luminiscentes tanto en solución como en estado sólido, la luminiscencia en solución puede asociarse a la interacción Au··Au intramolecular, mientras que en estado sólido se puede tener luminiscencia por interacciones intra e Intermolecular.

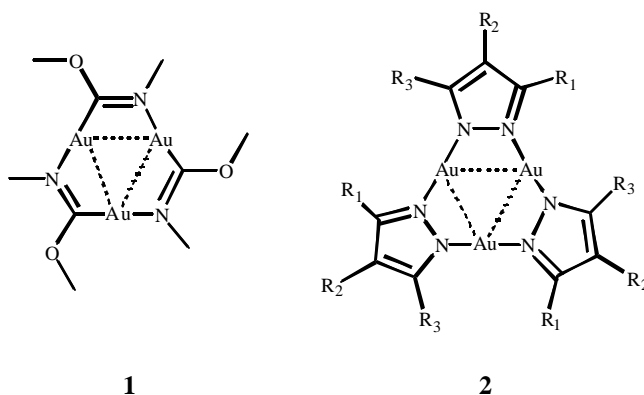


Figura 7

El compuesto **1**, $[\text{Au}_3(\text{CH}_3\text{N}=\text{COCH}_3)_3]$ fue sintetizado y caracterizado por primera vez por Balch et al [29], quienes encontraron un nuevo fenómeno luminiscente que se le conoce como solvoluminiscencia [30-32]. Esto es la luminiscencia por contacto con un solvente después de haber sido excitado con luz ultravioleta. Los mediciones espectroscópicas muestran que la energía de absorción es un pico centrado en 4.96 eV. y que la emisión ocurre a 2.94 eV. cuando el compuesto está en una solución de cloroformo. La muestra policristalina tiene dos picos de emisión uno en 2.78 eV. y otro a 2.25 eV.. La emisión que ocurre cuando la muestra entra en contacto con el solvente después de ser excitada con luz ultravioleta es

también a 2.25 eV.. Ellos muestran que en estado sólido este compuesto tiene una estructura columnar supramolecular, con una molécula de base.

Sansores et al [33] han realizado estudios teóricos de este compuesto utilizando funcionales híbridos para calcular la estructura atómica del compuesto en fase gaseosa y en solución, y configuración de interacciones para calcular los estados excitados. Sus resultados muestran que el compuesto es plano y que tiene una simetría C_{3h} . Las distancias y ángulos obtenidos están de acuerdo con la caracterización por medio de rayos X realizada por Balch et al. El análisis de los estados excitados los llevan a proponer que la absorción corresponde a la transición del estado base a un estado de triplete de 4.06 eV., mientras que la emisión en solución corresponde a la transición del α -HOMO al β -LUMO con una energía de 2.36 eV.. Para explicar la solvoluminiscencia proponen un modelo de excitón que es cuya recombinación es inducida al disolverse el compuesto.

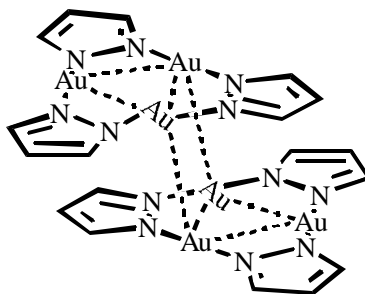


Figura 8

Los compuesto de prozolato como el compuesto **2** también tienen propiedades muy especiales. Dependiendo de el tamaño de los grupos laterales pueden presentar fases mesogénicas, tipo cristales líquidos, con estructuras columnares hexagonales. Los estudios realizados por Kim et al [34] y Barberá et al [35] muestran que tanto en la fase mesogénica como en la cristalina se forman dímeros ligados entre si por dos átomos de oro de cada molécula (ver figura 8).

Los compuestos de oro binucleares que se muestran en la figura 9 pueden a simple vista parecer muy semejantes, en el primero cada átomo de oro está coordinado linealmente con dos azufres, mientras que en el segundo, los oros están enlazados con un azufre y un nitrógeno. Sin embargo, solo el primero muestra aureofilicidad intermolecular, en cambio el segundo forma dímeros por interacciones π - π que dominan a las interacciones aureofilicas. Ambos compuestos son luminiscentes.

Van Zyl et al [24] ha realizado un estudio extenso de compuestos binucleares de oro del tipo de los que se muestran en la figura 9 en particular estudiaron el $[\text{AuS}_2\text{PPh}(\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]_2$, compuesto **3** y el $[\text{AuS}_2\text{P}(4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)(\text{OSiPh}_3)]_2$. El primero tiene interacciones $\text{Au}\cdots\text{Au}$ intermoleculares y el segundo no tiene este tipo de interacciones. Su estudio consistió en la determinación de los espectros de absorción y emisión como función de la temperatura. Hicieron mediciones del

espectro de emisión a temperatura ambiente y a 77 K observando que aquellos compuestos en los que existía aureofilicidad intermolecular el espectro de emisión a 77 K tiene dos picos y uno a temperatura ambiente, mientras que los que no muestran este efecto solo tienen un pico a ambas temperaturas. Sus resultados también sugieren que la absorción está asociada a un orbital S al Au mientras que en la emisión hay una transferencia del ligando al metal. Finalmente reportan un corrimiento de la emisión hacia el azul conforme se aumenta la temperatura que está asociada a la modificación de la distancia Au··Au.

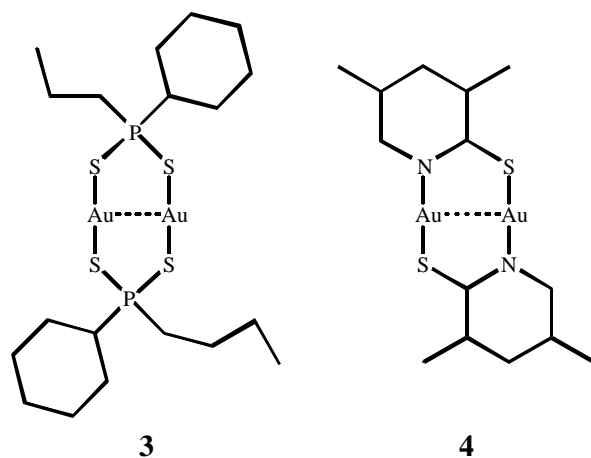


Figura 9

El compuesto **4** de compuestos binucleares de oro en los cuales la interacción intermolecular es a través de las piridinas [25]. Las distancias interplanares entre las piridinas traslapadas de 3.4 Å indican que la interacción es π - π , mientras que las distancias intermoleculares Au··Au son demasiado grandes (3.54 Å) para que exista aureofilicidad. Este compuesto en solución en DMSO, tiene emisiones en 416 nm y 532 nm cuya intensidad es función de la concentración. El primer pico de emisión se considera que corresponde a una transferencia de carga Au-piridina, mientras que el segundo esta se le socia a la aureofilicidad intramolecular.

Conclusiones

El oro siempre ha atraído la atención del ser humano por su valor comercial y su apariencia muy agradable. Desde hace más de cuarenta años que se conoce el fenómeno de la aureofilicidad y todavía en la actualidad tiene muchas preguntas abiertas. La interacción Au··Au es un fenómeno complicado motivo de estudio actual. Este fenómeno de atracción entre dos átomos neutros no solo se presenta en oro también ha sido observado en compuestos con plata y en otros sistemas con interacciones Pt(0)··Pt(0), Pd(0)··Pd(0), Cu(I)··Cu(I) entre otros lo cual hace más interesante este campo.

Agradecimientos

Quiero agradecer a los doctores Roberto Salcedo y Ana Martínez su disposición para las discusiones sostenidas y al CONACYT proyecto 34282-U el financiamiento que nos ha permitido llevar acabo estas investigaciones.

Referencias

- [1] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **23**, 11, 1990; *Interdisc. Sci. Rev.* **17**, 213, 1992.
- [2] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* 391, 1995.
- [3] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **97**, 597, 1997.
- [4] D.M.P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 561, 1996.
- [5] 'Clusters and Colloids', ed. G. Schmid, VCH. Weinheim 1994.
- [6] J.C. Deaton, U.S. Patent 5,049,485 (Eastman Kodak Company), Photographic Silver Halide Material Comprising Gold Compound, 1991.
- [7] R. Lok, W.W. White, U.S. Patent 5,700,631 (Eastman Kodak Company), Photographic Element Containing New Gold(I) Compounds, 1997.
- [8] K.J. Lushington, H.J. Gysling, U.S. Patent 5,759,761 (Eastman Kodak Company), Gold Chemical Sensitizers for Silver Halides, 1998.
- [9] M.A. Mansour, W.B. Connick, R.J. Lachicotte, H.J. Gysling, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 1329, 1995.
- [10] J.C. Vickery, M.M. Olmstead, E.Y. Fung, A.L. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 1179, 1997.
- [11] W.-H. Chan, T.C.W. Mak, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2275, 1998.
- [12] P. Pyykkö, Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30**, 604, 1991.
- [13] P. Pyykkö, J. Li, N. Runeberg, *Chem. Phys. Lett.* **218**, 133, 1994.
- [14] A. Görling, N. Rösch, D.E. Ellis, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **30**, 3986, 1991.
- [15] O.D. Häberlen, H. Schmidbaur, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 8241, 1994.
- [16] J.K. Burdett, O. Eisenstein, W.B. Schweizer, *Inorg. Chem.* **33**, 3261, 1994.
- [17] P. Pyykkö, J.P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **12**, 276, 1979.
- [18] K.S. Pitzer, *Acc. Chem. Res.* **12**, 271, 1979.
- [19] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **88**, 563, 1988.
- [20] Z. Assefa, B.G. McBurdett, R.J. Staples, J.P. Fackler, Jr., B. Assmann, K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **34**, 75, 1995.
- [21] K. Angermaier, E. Zeller, H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **472**, 371, 1994.
- [22] A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **345**, 140, 1990.
- [23] H. Schmidbaur, H. Beruda, E. Zeller, *Phosphorus, Sulfur & Silicon* **87**, 245, 1994.
- [24] W.E. van Zyl, J.M. López-de-Luzuriaga, J.P. Facler, Jr., *J. Mol. Struct.* **516**, 99, 2000.
- [25] L. Hao, R.J. Lachicotte, H.J. Gysling, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **38**, 4616, 1999.
- [26] B.-C. Tzeng, C.-M. Che, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* 1772, 1997.
- [27] S.S. Tang, C.-P. Chang, I.J.B. Lin, L.-S. Liou, J.-C. Wang, *Inorg. Chem.* **36**, 2294, 1997.
- [28] P. Bishop, P. Marsh, A.K. Brisdon, B.J. Brisdon, M.F. Mahon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 675, 1998.

- [29] A.L. Balch, D.J. Doonan, J. Organomet. Chem. **131**, 137, 1977; J.E. Parks, A.L. Balch, J. Organomet. Chem. **71**, 453, 1974.
- [30] J.C. Vickery, M.M. Olmstead, E.Y. Fung, A.L. Balch, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **36**, 1179, 1997.
- [31] E.Y. Fung, M.M. Olmstead, J.C. Vickery, A.L. Balch, Coord. Chem. Rev. **171**, 151, 1998.
- [32] A.L. Balch, M.M. Olmstead, J.C. Vickery, Inorg. Chem. **38**, 3494, 1999.
- [33] L.E. Sansores, R. Salcedo, H. Flores, A. Martinez, J. Mol. Struct. (Theochem) **530**, 125, 2000.
- [34] S.J. Kim, S.H. Kang, K.-M. Park, H. Kim, W.-C. Zin, M.-G. Choi, K. Kim, Chem. Mater. **10**, 1889, 1998.
- [35] J. Barberá, A. Elduque, R. Giménez, L.A. Oro, J.L. Serrano, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **35**, 2832, 1996.