

TESIS DOCTORAL

*Compuestos hetero- y
homo- polinucleares de
metales de los grupos 6 y 11
con ligandos polidentados
fósforo dadores*

M^a Elena Olmos Pérez



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TESIS DOCTORAL

*Compuestos hetero- y
homo- polinucleares de
metales de los grupos 6 y 11
con ligandos polidentados
fósforo dadores*

M^a Elena Olmos Pérez

Universidad de La Rioja
Servicio de Publicaciones
2010

Esta tesis doctoral, dirigida por el doctor D. Antonio Laguna Castrillo, fue leída el 8 de junio de 1995, y obtuvo la calificación de Apto Cum Laude por Unanimidad

© M^a Elena Olmos Pérez

Edita: Universidad de La Rioja
Servicio de Publicaciones

ISBN 978-84-693-6450-5

Compuestos hetero- y homopolinucleares de metales de los grupos 6 y 11 con ligandos polidentados fósforo dadores

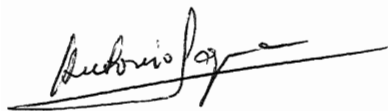
ANTONIO LAGUNA CASTRILLO, Catedrático de Química Inorgánica de La Universidad de Zaragoza y

M^a CONCEPCION GIMENO FLORIA, Colaboradora Científica del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (C. S. I. C.)

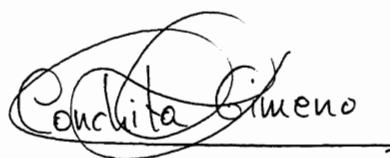
CERTIFICAN

Que la presente Memoria titulada "Compuestos hetero- y homo-polinucleares de metales de los grupos 6 y 11 con ligandos polidentados fósforo dadores" ha sido realizada en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza y en el Departamento de Química de la Universidad de La Rioja, bajo nuestra dirección y autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Zaragoza, 3 de mayo de 1995



Fdo. Prof. Dr. A. Laguna



Fdo. Dra. M^a Concepción Gimeno

Memoria Presentada en el Departamento de
Química Inorgánica de la Universidad de
Zaragoza para optar al grado de Doctora en
Ciencias Químicas por la Licenciada

María Elena Olmos Pérez

Agradecimientos

No quiero dejar pasar esta ocasión para dejar constancia de mi agradecimiento a quienes han contribuido decisivamente en la realización del presente Trabajo. Mi más sincera gratitud, por tanto:

Al Prof. Dr. Antonio Laguna y a la Dra. M^ª Concepción Gimeno, directores de este Trabajo, quienes me brindaron la oportunidad de llevarlo a cabo bajo su atenta supervisión, por su inestimable ayuda, tanto científica como personal, y por mostrarme, con su constante buen hacer, el modo de llevar a cabo una investigación seria y responsable.

A la Dra. Gimeno quiero agradecerle, además, la realización de algunos de los espectros de RMN y la resolución de parte de las estructuras cristalinas que se recogen en esta Memoria, así como su simpatía y disponibilidad en todo momento.

Al Dr. Eduardo J. Fernández, no sólo por la continua supervisión de los resultados obtenidos, sino también por su amistad y constante preocupación por cuestiones personales sin perder nunca su buen humor.

Al Prof. Dr. Mariano Laguna, por su amable colaboración en la resolución de cuantos problemas científicos le he planteado.

Al Prof. Dr. Peter G. Jones, por la resolución del resto de las estructuras cristalinas que contiene esta Memoria.

Al Instituto de Estudios Riojanos, por la concesión de una Beca de Formación de Personal Investigador.

Al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza y al Departamento de Química de la Universidad de La Rioja, por poner a mi alcance los medios necesarios para llevar a cabo la investigación.

A todos mis compañeros de laboratorio, por su ayuda y amistad, que han hecho más grato el trabajo diario.

A José Mari, mi marido y mejor amigo dentro y fuera del trabajo, por su confianza y apoyo incondicional y por su permanente preocupación y colaboración en el desarrollo de este Trabajo.

Abreviaturas

acac:	acetilacetato	ⁿ Pr:	n-propilo
Bz:	bencilo	Ph:	fenilo
Cp:	ciclopentadienilo	pip:	piperidina
dppm:	bis(difenilfosfino)metano	PPN ⁺ :	bis(trifenilfosfino)imino
Et:	etilo	Q:	catión
F _m :	flúor meta	R:	grupo alquilo o arilo
F _o :	flúor orto	RMN:	resonancia magnética nuclear
F _p :	flúor para	^t Bu:	tert-butilo
IR:	infrarrojo	tdppm:	tris(difenilfosfino)metano
L:	ligando neutro	tdppme:	1,1,1-tris(difenilfosfino- metilen)etano
M:	metal	tht:	tetrahidrotiofeno
Me:	metilo	TMEDA:	tetrametiletilenodiamina
N:	nucleófilo	vdpp:	vinilidenbis(difenilfosfina)
nba:	alcohol nitrobenfílico	X:	halogenuro
ⁿ Bu:	n-butilo		

En RMN:

c:	cuartete
"c":	pseudo-cuartete
d:	doblete
dd:	doblete de dobletes
dm:	doblete de multipletes
dt:	doblete de tripletes
m:	multiplete
"q":	pseudo-quintuplete
s:	singlete
t:	triplete
"t":	pseudo-triplete
td:	triplete de dobletes
tm:	triplete de multipletes

En IR:

br:	ancha
m:	media
s:	fuerte
vs:	muy fuerte
w:	débil

Resumen

El Trabajo recogido en la presente Memoria está dedicado a la preparación de complejos heteropolinucleares de oro y metales del grupo 6 y compuestos homopolinucleares de oro, con ligandos polifosfina o metanuro actuando como puente entre los diferentes centros metálicos.

Así, se han sintetizado fosfino complejos dinucleares de cromo, molibdeno o wolframio(0) y oro(I) del tipo $[M(CO)_4(\mu-\eta^3-L_3)AuX]^{n+}$ ($n = 0, 1$), haciendo uso del ligando tridentado tris(difenilfosfino)metano. El protón metínico que contiene esta fosfina puede ser extraído por reacción acetilacetato derivados, lo que da lugar a la síntesis de metanuro compuestos di- o tri-nucleares $[M(CO)_4\{\mu-\eta^3-L_3(-H)\}AuX]^{n-}$ ($n = 0, 1$) ó $[\{M(CO)_4\{\mu-\eta^3-L_3(-H)\}\}_2Au]^-$.

El uso del ligando 1,1,1-tris(difenilfosfinometileno)etano ha llevado a la preparación de derivados di- o tri-nucleares de molibdeno o wolframio y oro(I) u oro(III) de los tipos $[M(CO)_4(\mu-\eta^3-L_3)AuX_n]$ ($n = 1, 3$) ó $[\{M(CO)_4(\mu-\eta^3-L_3)\}_2Au]^+$. Si bien esta fosfina no presenta protones extraíbles, el compuesto $[Mo(CO)_4(\mu-\eta^3-L_3)Au(acac)]$ es capaz de actuar como desprotonante frente a complejos metálicos de bis- o tris-(difenilfosfino)metano, dando lugar a nuevos fosfino-metanuro compuestos.

Se han sintetizado también derivados mono-, di- o tri-nucleares de oro(I) y oro(III) que contienen a la trifosfina 1,1,1-tris(difenilfosfinometileno)etano en diversos modos de coordinación (η^1 ; η^2 ; $\mu-\eta^2$; $\mu-\eta^3$ ó $\mu_2-\eta^3$) y en los que los centros de oro(I) presentan un entorno lineal o tricoordinado.

El ligando vinilideno-bis(difenilfosfina) ha sido empleado para la preparación de compuestos de oro(I) y/o oro(III), resultando especialmente interesante la reactividad del derivado $[Au(C_6F_5)_2Cl(\eta^1-L_2)]$ frente a nucleófilos, que ha resultado ser un método sencillo e innovador para la síntesis de metanuro complejos, produciéndose la unión de la fosfina al centro de oro(III) como quelato y la adición del nucleófilo al carbono C_β del doble enlace.

INDICE

I. INTRODUCCION	1
II. DISCUSION DE RESULTADOS	5
II-1. Complejos heteropolinucleares de oro y metales del grupo 6	5
II-1-1. Complejos con los ligandos tris(difenilfosfino)-metano o -metanuro	5
II-1-2. Complejos con el ligando 1,1,1-tris(difenilfosfinometilen)-etano	39
II-2. Complejos homopolinucleares de oro	70
II-2-1. Complejos con el ligando 1,1,1-tris(difenilfosfinometilen)-etano	70
II-2-2. Complejos con el ligando vinilidenbis(difenilfosfina). Adición de nucleófilos al doble enlace C=C	96
II-2-2-1. Compuestos de coordinación	99
II-2-2-2. Compuestos derivados de la adición de nucleófilos	116
III. EXPERIMENTAL	155
III-1. Análisis cuantitativo	155
III-2. Técnicas estructurales	155
III-2-1. Espectros infrarrojos	155
III-2-2. Espectros de resonancia magnética nuclear	156
III-2-3. Medidas de conductividad	156
III-2-4. Determinación de puntos de fusión	156
III-2-5. Espectros de masas	156
III-2-6. Determinación estructural por difracción de rayos X	156
III-3. Síntesis de los productos de partida	156
III-4. Síntesis de los nuevos complejos	158

III-4-1. Síntesis de $[M(CO)_4\{(PPh_2)_2CHPPh_2\}AuX]$ (X = Cl, M = Cr(1), Mo(2), W(3); X = C ₆ F ₅ , M = Cr(4), Mo(5), W(6))	158
III-4-2. Síntesis de $[M(CO)_4\{(PPh_2)_2CHPPh_2\}Au(PPh_3)]ClO_4$ (M = Cr(7), Mo(8), W(9))	171
III-4-3. Síntesis de $[M(CO)_4\{(PPh_2)_2CPh_2\}Au(PPh_3)]$ (M = Cr(10), Mo(11), W(12))	176
III-4-4. Síntesis de $NBu_4[M(CO)_4\{(PPh_2)_2CPh_2\}Au(C_6F_5)]$ (M = Cr(13), Mo(14), W(15))	181
III-4-5. Síntesis de $NBu_4[\{M(CO)_4\{(PPh_2)_2CPh_2\}\}_2Au]$ (M = Cr(16), Mo(17), W(18))	188
III-4-6. Síntesis de $[M(CO)_4\{(PPh_2)_2CH(AuPPh_3)\}]$ (M = Cr(19), Mo(20), W(21))	193
III-4-7. Síntesis de $[Mo(CO)_4\{(PPh_2CH_2)_2C(CH_3)CH_2PPh_2O\}]$ (22)	199
III-4-8. Síntesis de $[M(CO)_4\{(PPh_2CH_2)_2C(CH_3)CH_2PPh_2\}AuX]$ (X = Cl, M = Mo(23), W(24); X = C ₆ F ₅ , M = Mo(25), W(26))	202
III-4-9. Síntesis de $[\{M(CO)_4\{(PPh_2CH_2)_2C(CH_3)CH_2PPh_2\}\}_2-$ $Au]ClO_4$ (M = Mo(27), W(28))	211
III-4-10. Síntesis de $[M(CO)_4\{(PPh_2CH_2)_2C(CH_3)CH_2PPh_2\}-$ $Au(C_6F_5)_3]$ (M = Mo(29), W(30))	216
III-4-11. Síntesis de $[M(CO)_4\{(PPh_2CH_2)_2C(CH_3)CH_2PPh_2\}-$ $Au(C_6F_5)_2Cl]$ (M = Mo(31), W(32))	221
III-4-12. Síntesis de $[Mo(CO)_4\{(PPh_2CH_2)_2C(CH_3)CH_2PPh_2\}-$ $Au(acac)]$ (33)	227
III-4-13. Síntesis de $[Mo(CO)_4\{(PPh_2CH_2)_2C(CH_3)CH_2PPh_2\}-$ $Au(PPh_2CHPPh_2)Au(C_6F_5)_3]$ (34)	229
III-4-14. Síntesis de $[Mo(CO)_4\{(PPh_2CH_2)_2C(CH_3)CH_2PPh_2\}-$ $Au\{PPh_2C(PPh_2)_2\}Mo(CO)_4]$ (35)	232
III-4-15. Síntesis de $[\{Au(C_6F_5)\}_2\{(PPh_2CH_2)_2C(CH_3)CH_2-$ $PPh_2O\}]$ (36)	234
III-4-16. Síntesis de $[\{Au(C_6F_5)\}_3\{(PPh_2CH_2)_3CCH_3\}]$ (37)	237
III-4-17. Síntesis de $[Au(C_6F_5)_3\{PPh_2CH_2C(CH_3)(CH_2PPh_2)_2\}]$ (38)	240

III-4-18. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}-$ $(\text{AuX})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (39), C_6F_5 (40))	243
III-4-19. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}-$ $\text{AuL}]\text{ClO}_4$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$ (41), CH_2PPh_3 (42))	249
III-4-20. Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)-$ $(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}\}_2\text{Au}]\text{ClO}_4$ (43)	254
III-4-21. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]$ Cl (44)	257
III-4-22. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}-$ $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]\text{Cl}$ (45)	260
III-4-23. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}-$ $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]\text{ClO}_4$ (46)	264
III-4-24. Síntesis de $[\text{Au}\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]_2(\text{ClO}_4)_2$ (47)	267
III-4-25. Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2\}]$ (48)	269
III-4-26. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]$ (49)	272
III-4-27. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]$ (50)	275
III-4-28. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}\text{AuX}]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (51), C_6F_5 (52))	279
III-4-29. Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}\}_2\text{Au}]\text{ClO}_4$ (53)	284
III-4-30. Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}\}_2\text{Ag}]\text{ClO}_4$ (54)	287
III-4-31. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2(\text{acac})\}]$ (55)	291
III-4-32. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHCH}_2(\text{acac})\}]\text{BF}_4$ (56)	295
III-4-33. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2\text{CH}(\text{PPh}_2\text{O})\text{CH}_2(\text{acac})\}]$ (57)	298
III-4-34. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\}]$ (58)	301
III-4-35. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{CPh}\}]$ (59)	305
III-4-36. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{OEt}\}]$ (60)	308
III-4-37. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHCH}_2\text{OEt}\}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{BF}_4$ (61), ClO_4 (62))	311
III-4-38. Síntesis de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\}\}_2\text{O}]$ (63)	318
III-4-39. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{SPh}\}]$ (64)	321
III-4-40. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{S}_2\text{CNR}_2\}]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (65), Et (66), Bz (67))	324

IV. CONCLUSIONES	335
V. BIBLIOGRAFIA	339
VI. APENDICE	347

I. Introducción

I. INTRODUCCION.

La investigación desarrollada por el equipo en el que se circunscribe la presente Memoria, se centra en la química organometálica de oro. En este contexto, un área de especial interés lo constituye la preparación de complejos polinucleares, para lo que es frecuente la utilización de ligandos fosfina o polifosfina o derivados de los anteriores, como son los metanuros^[1]. Estos resultan de la eliminación de un protón de los grupos CH₃, CH₂ ó CH de fosfinas mono- o poli-dentadas [R₂PCH₃, (R₂P)₂CH₂ ó (R₂P)₃CH] o alguno de sus derivados.

En el trabajo que se recoge en esta Memoria se hace uso de ambos tipos de ligando, dado que está dedicado a la síntesis y estudio de la reactividad de fosfino y metanuro complejos heteropolinucleares de oro y metales del grupo 6 y complejos homopolinucleares de oro.

Los métodos que tradicionalmente se han empleado para la síntesis de metanuros hacen uso de reactivos desprotonantes fuertes, como LiⁿBu, NaH, KH,...,^[2-6] cuya utilización presenta grandes problemas debido a las dificultades que conlleva su manejo y a la falta de estabilidad de los derivados así preparados.

En relación con este punto, en nuestro Laboratorio se ha desarrollado la utilización de acetilacetonato derivados de oro como reactivos desprotonantes, que permiten soslayar los problemas citados, ya que, en la mayoría de los casos, simultáneamente a la extracción del protón se produce la coordinación del centro de oro del reactivo desprotonante al carbono metanúrico.^[7]

Para la síntesis de metanuros se debe partir de fosfinas con protones susceptibles de ser extraídos o bien de compuestos que las contengan, y por

ello hemos elegido como ligandos desprotonables tris(difenilfosfino)metano (tdppm) y bis(difenilfosfino)metano (dppm). Así, partiremos de carbonil complejos de cromo, molibdeno o wolframio, anteriormente descritos en la bibliografía o preparados por nosotros, que contengan estas fosfinas para ensayar sus reacciones frente a acetilacetato derivados de oro, como $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$, $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{acac})_2]$ ó $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{acac})\text{Cl}]$ ó sales, como $\text{NBu}_4(\text{acac})$.

Por otro lado, abordaremos la síntesis de fosfino complejos homo- o hetero-polinucleares, para lo que hemos escogido, además de tdppm, dos nuevos ligandos fósforo dadores cuyo uso está escasamente representado en la bibliografía, como son 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (tdppme) o vinilidibis(difenilfosfina) (vdpp).

En este punto, nuestro objetivo es el estudio de las posibilidades coordinativas que presentan estas dos nuevas fosfinas, sintetizando compuestos con diferente grado de nuclearidad, en los que el ligando polidentado presente diferentes tipos de coordinación. En este aspecto, "a priori" ofrece más posibilidades la trifosfina $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_3\text{CCH}_3$ (tdppme) frente al ligando bidentado $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}=\text{CH}_2$ (vdpp), por lo que el trabajo con esta última se reduce únicamente a compuestos de oro.

Finalmente, pasaremos a estudiar la reactividad que presenta alguno de los derivados obtenidos con vinilidibis(difenilfosfina), con objeto de utilizarlos para la síntesis de nuevos productos de tipo metanuro.

Esta fosfina ha sido objeto de estudio de reacciones de adición de fosfinas, aminas, alcoholes o tioles al doble enlace $\text{C}=\text{C}$, bien sobre el ligando libre^[8,9] o bien sobre sus derivados metálicos,^[10-16] siendo todas ellas adiciones de tipo Michael, en las que el átomo de hidrógeno del reactivo HR se enlaza al átomo de carbono más impedido estéricamente, mientras que el grupo más voluminoso se une al CH_2 .

Nuestro objetivo en lo que a esta difosfina se refiere es, a partir de alguno de los fosfino complejos preparados con ella, ensayar reacciones de adición de nucleófilos sobre el doble enlace $\text{C}=\text{C}$, de modo que éstos se unan

a uno de los átomos de carbono, quedando el otro con un exceso de densidad electrónica, lo que daría lugar a derivados de tipo metanuro. Esta es una clase de reacciones de la que hasta la fecha no se conoce ningún ejemplo descrito en la bibliografía.

Así, la discusión de resultados de la presente Memoria se divide en dos grandes capítulos, el primero de los cuales está dedicado a la descripción de los compuestos heteropolinucleares de oro y metales del grupo 6 con ligandos fosfina o fosfino-metanuro actuando como puente entre los diferentes centros metálicos, haciendo uso de los ligandos tris- y bis-(difenilfosfino)metano o 1,1,1-tris(difenilfosfinometilen)etano. En el segundo capítulo, pasaremos a describir los derivados homonucleares de oro preparados con las fosfinas 1,1,1-tris(difenilfosfinometilen)etano o vinilidenbis(difenilfosfina), así como las reacciones de adición de nucleófilos al doble enlace de este último ligando utilizando como sustrato alguno de los complejos sintetizado por nosotros.

II. Discusión de resultados

II-1. COMPLEJOS HETEROPOLINUCLEARES DE ORO Y METALES DEL GRUPO 6.

Tal como hemos dicho en la introducción, el trabajo que se recoge en la presente Memoria se centra en la síntesis y estudio de la reactividad de fosfino y metanuro derivados metálicos. Así, vamos a dedicar este primer apartado a la descripción de compuestos heteropolinucleares mixtos de oro(I) u oro(III) y metales del grupo 6 en estado de oxidación 0.

Los complejos heterodimetálicos han sido objeto de gran interés debido a su potencial como catalizadores, que se encuentra asociado a la proximidad de los centros metálicos, incluso en ausencia de enlaces metal-metal.^[17-21] Los derivados cuya preparación vamos a describir en este capítulo son complejos di- o tri-nucleares que contienen un centro de oro y uno o dos fragmentos $M(CO)_4$ ($M =$ cromo, molibdeno, wolframio) unidos entre sí por un ligando polidentado fósforo dador, ya sea fosfina o fosfino-metanuro.

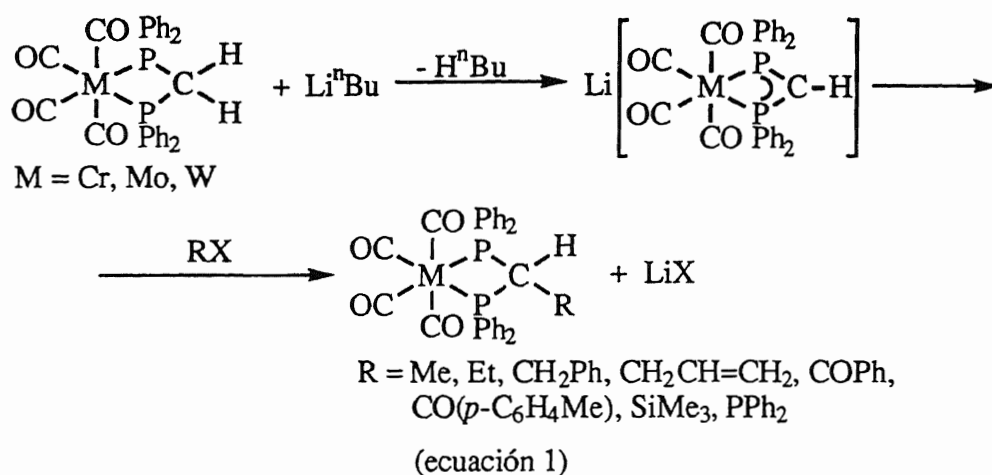
Así, en el primer apartado trataremos de los complejos sintetizados con los ligandos tris(difenilfosfino)-metano o -metanuro, pasando a describir en el segundo apartado los derivados preparados con la trifosfina 1,1,1-tris(difenilfosfinometileno)etano.

II-1-1. Complejos con los ligandos tris(difenilfosfino)-metano o -metanuro.

Uno de los ligandos polidentados fósforo dadores más estudiado es bis(difenilfosfino)metano (dppm).^[22] Con esta fosfina se conocen algunos compuestos heterodimetálicos de carbonil derivados de metales del grupo 6 y otros metales, como rodio(I), iridio(I), platino(II),^[23,24] cobre(I), plata(I) u oro(I),^[25-27] en los que, en la práctica totalidad de los casos, los dos

centros metálicos se encuentran unidos por dos ligandos fosfina actuando como puente.

Por otro lado, desde 1974 se conocen los complejos $[M(CO)_4(dppm)]$ ($M =$ cromo, molibdeno, wolframio).^[28] A partir de los anteriores, por reacción con Li^nBu se prepara el metanuro complejo correspondiente, que no puede ser aislado. Sin embargo, su reacción en disolución con halo derivados orgánicos permite la formación de compuestos con enlaces C-C, C-Si ó C-P adicionales.^[6,29,30] (ecuación 1).



El complejo con $R = PPh_2$ contiene el ligando tris(difenilfosfina)-metano (tdppm), sobre el que vamos a centrar nuestra atención. Este ligando puede presentar distintos modos de coordinación y, así, se han descrito complejos en los actúa como puente a tres centros metálicos,^[31-41] quelato-puente,^[42,43] tridentado-quelato^[43-45] y monodentado^[43] (figura 1).

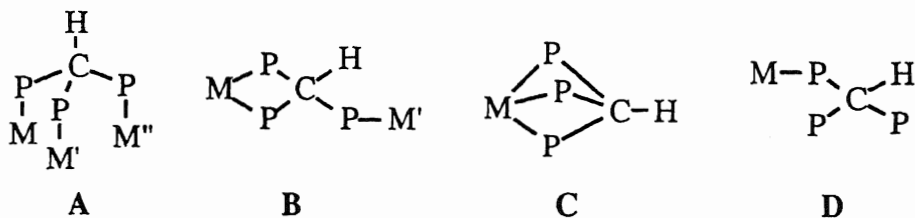
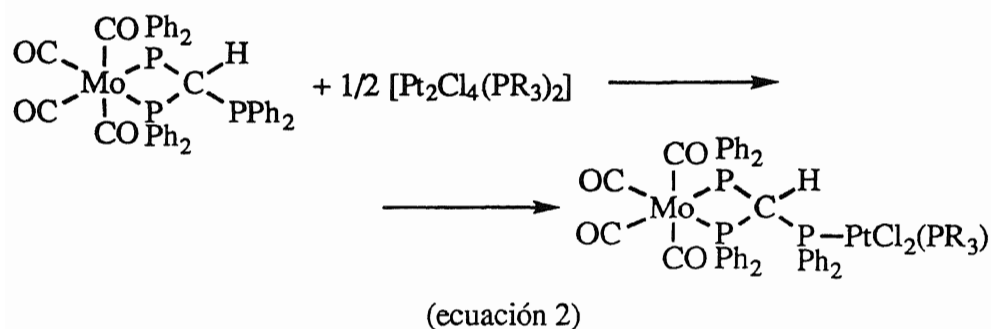


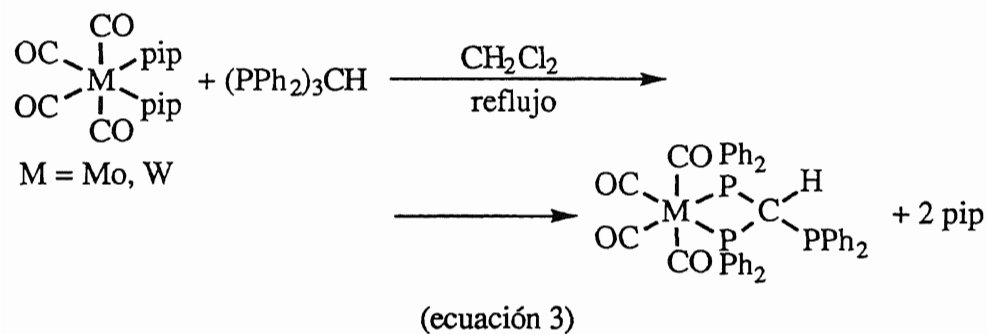
Figura 1. Modos de coordinación del ligando tris(difenilfosfina)metano

El trifosfino complejo que se obtiene de la ecuación 1, contiene este ligando actuando como η^2 -quelato y presentando un átomo de fósforo libre, que podría coordinarse a nuevos centros metálicos. Sin embargo, esta posibilidad está prácticamente inexplorada y tan sólo se recogen en la bibliografía algunas reacciones con sustratos de platino(II), con formación de complejos heterodinucleares.[6]



En el presente capítulo vamos a describir la preparación de complejos heteropolinucleares con esta fosfina, para lo cual hemos partido de los tetracarbonil derivados mencionados.

El complejo de cromo lo hemos preparado por el procedimiento descrito en la bibliografía y que se refleja en la ecuación 1. Sin embargo, los complejos de molibdeno y wolframio, cuya síntesis estaba descrita por un procedimiento semejante, los hemos preparado alternativamente por reacción entre el ligando y los complejos *cis*-[M(CO)₄(pip)₂] (ecuación 3).

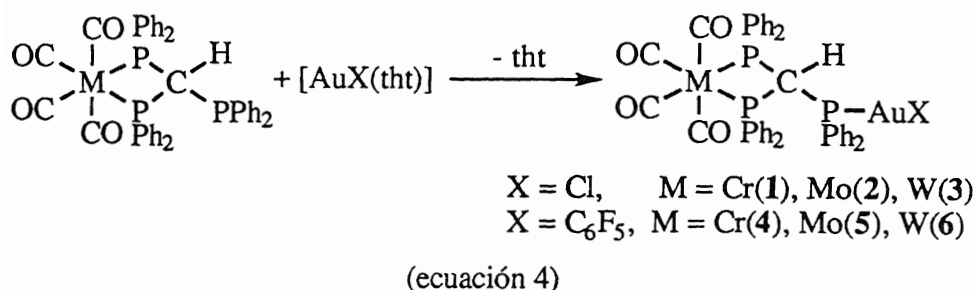


Así, la adición de tdpmm sobre suspensiones en diclorometano de los

complejos de partida evolucionan con lenta disolución de los mismos. Tras una hora de agitación a la temperatura de reflujo del disolvente, la disolución es completa. La evaporación y adición de hexano cristaliza los complejos buscados con rendimientos prácticamente cuantitativos (M = Mo, 90; W, 86%).

A partir de los anteriores, por reacción con complejos de oro(I) que presenten un ligando de escasa capacidad coordinativa, como tetrahidrotiofeno, pueden prepararse compuestos heterodinucleares.

Así, hemos ensayado las reacciones de los tetracarbonil complejos anteriores y $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ ó $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$. En todos los casos la reacción transcurre con desplazamiento de tht y formación de derivados dinucleares, en los que el átomo de fósforo libre se une al centro de oro(I) (ecuación 4).



Los complejos **1-6** son sólidos de color amarillo pálido (**1, 3, 4 y 6**) o blanco (**2 y 5**), estables al aire y a la humedad a temperatura ambiente. Son solubles en diclorometano, cloroformo y acetona e insolubles en éter dietílico y hexano. Se comportan como no conductores en disolución de acetona. Sus datos analíticos y propiedades físicas aparecen recogidos en la tabla 1.

Sus espectros infrarrojos son muy parecidos a los de los correspondientes productos de partida; además, los de los cloro derivados muestran la aparición de una absorción de intensidad media a 335 (**1**), 342 (**2**) ó 343 (**3**) cm^{-1} , debida a la vibración $\nu(\text{Au-Cl})$,^[46] mientras que en los pentafluorofenil complejos se observan bandas debidas al grupo C_6F_5 a 1504 (vs), 954 (vs) y 792 (m) cm^{-1} ^[47,48] para **4**; 1506 (vs), 954 (vs) y 792 (m)

cm^{-1} para **5** y 1504 (vs), 954 (vs) y 792 (m) cm^{-1} para **6**.

Sus espectros infrarrojos en disolución de diclorometano presentan tres bandas entre 2023 y 1884 cm^{-1} (ver tabla 2), correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ de los grupos carbonilo terminales. Dichas bandas son características de *cis*-tetracarbonil derivados y están de acuerdo con las encontradas en un gran número de compuestos del tipo *cis*- $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]$ (L = fosfina o fosfito).[49]

Por otro lado, sus espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran dos resonancias, una de ellas de doble intensidad que la otra, correspondientes a sistemas del tipo AX_2 , en los que la constante de acoplamiento $J(\text{P}_\text{A}-\text{P}_\text{X}) \approx 0$ Hz.

La señal correspondiente a los dos núcleos unidos al metal del grupo **6** (P_X) aparece siempre como singlete, observándose, además, la presencia de satélites para los derivados **3** y **6**, como consecuencia del acoplamiento con el núcleo magnéticamente activo de wolframio (^{183}W , 14.3 % de abundancia relativa).

La señal correspondiente a la parte A aparece también como singlete en los cloro derivados, mientras que el acoplamiento con los átomos de flúor de los grupos C_6F_5 en *trans* provoca el ensanchamiento de la señal para los pentafluorofenil complejos.

Un hecho común a los seis derivados es el gran desplazamiento que sufre esta resonancia con respecto a la posición en que aparece en los productos de partida, en los que se encuentra en la parte negativa del espectro. Esto es debido al desapantallamiento producido por la coordinación del átomo de fósforo a los nuevos centros de oro(I). Este hecho se observa también, aunque en menor medida, en las resonancias correspondientes a los dos átomos de fósforo del metalociclo. Por último, estas señales se desplazan a campos más altos al descender en el grupo **6**.

En los espectros de RMN de ^1H de los derivados **1** y **2** se observa la aparición de una resonancia centrada a 6.77 (**1**) ó 6.79 ppm (**2**) debida al protón metínico, y que resuena como multiplete de cinco señales, de

intensidades relativas 1:2:2:2:1, por acoplamiento a los dos átomos de fósforo del anillo (P_X) y al átomo de fósforo exocíclico (P_A), con constantes de acoplamiento aproximadamente doble la primera que la segunda (figura 2).

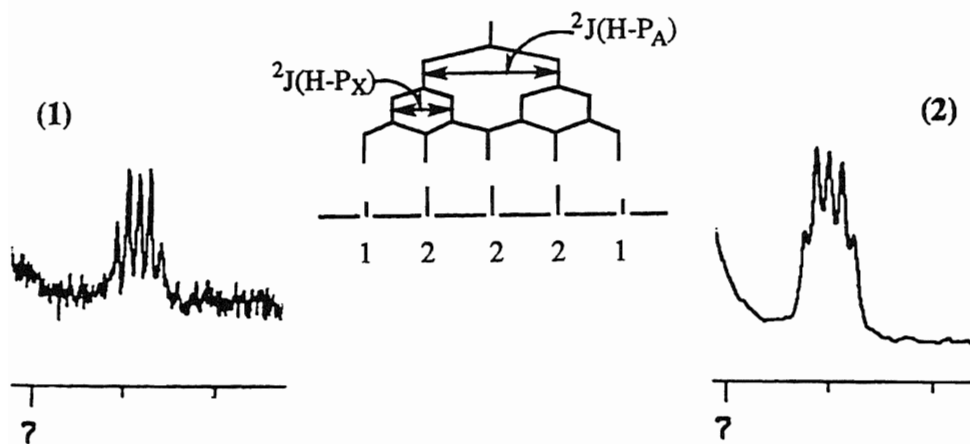


Figura 2. Espectros de RMN de ^1H de los compuestos $[\text{M}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPPh}_2\}\text{AuCl}]$ ($\text{M} = \text{Cr}(1), \text{Mo}(2)$).

En el resto de los complejos, estas señales no se aprecian, probablemente debido a que se hallen solapadas con las de los grupos fenilo de la fosfina.

Por último, los espectros de RMN de ^{19}F de los compuestos **4**, **5** y **6** muestran las tres resonancias características de pentafluorofenil complejos.

El estudio mediante espectrometría de masas (FAB +) muestra en todos ellos la presencia del ion molecular a $m/z = 964$ (**1**, 10), 1010 (**2**, 20), 1096 (**3**, 35), 1096 (**4**, 10), 1142 (**5**, 14) ó 1229 (**6**, 17%), con sus correspondientes distribuciones isotópicas de acuerdo con las esperadas teóricamente.

Además, aparecen también otros picos correspondientes a la pérdida de grupos CO y, en particular, los fragmentos $[\text{M}-2\text{CO}]^+$ y $[\text{M}-4\text{CO}]^+$ se hallan siempre presentes con una elevada intensidad.

Los datos de IR en disolución, RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y espectrometría de masas para los derivados **1-6** se encuentran recogidos en la tabla 2.

TABLA 1. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES FISICAS DE LOS COMPLEJOS 1-9.

Compuesto	Rdto. (%)	Análisis ^a		Pto. Fusión (°C)	Λ_m^b
		%C	%H		
1 [Cr(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CHPPh ₂ } AuCl]	65	50.75 (51.05)	3.4 (3.25)	227 (d)	2
2 [Mo(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CHPPh ₂ } AuCl]	87	48.55 (48.8)	3.35 (3.1)	210 (d)	0
3 [W(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CHPPh ₂ } AuCl]	81	45.3 (44.9)	3.2 (2.85)	205	1
4 [Cr(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CHPPh ₂ } Au(C ₆ F ₅)]	62	51.6 (51.5)	2.9 (2.85)	240 (d)	3
5 [Mo(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CHPPh ₂ } Au(C ₆ F ₅)]	82	49.35 (49.5)	2.65 (2.75)	224 (d)	1
6 [W(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CHPPh ₂ } Au(C ₆ F ₅)]	76	46.1 (45.95)	2.55 (2.55)	196 (d)	5
7 [Cr(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CHPPh ₂ } Au(PPh ₃)]ClO ₄	82	54.65 (54.9)	3.95 (3.6)	164	121
8 [Mo(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CHPPh ₂ } Au(PPh ₃)]ClO ₄	86	52.75 (53.05)	3.55 (3.45)	150 (d)	153
9 [W(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CHPPh ₂ } Au(PPh ₃)]ClO ₄	58	49.75 (49.8)	3.45 (3.25)	157	149

^a Valores calculados entre paréntesis^b En acetona, ohm⁻¹cm²mol⁻¹

TABLA 2. DATOS DE IR EN DISOLUCION, RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ Y ESPECTROS DE MASAS DE 1-9.

Compuesto	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm^{-1})	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (δ)			Masas m/z (%)
		M- P_X	P_A -Au	Au- P_B	
1 $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPPh}_2\}\text{AuCl}]$	2010(vs), 1928(s), 1897(vs)	50.5 (s)	24.4 (s)		964 (10%)
2 $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPPh}_2\}\text{AuCl}]$	2023(vs), 1914(vs), 1892(s)	26.8 (s)	26.5 (s)		1010 (20%)
3 $[\text{W}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPPh}_2\}\text{AuCl}]$	2019(s), 1906(vs), 1890(s)	-0.2 (s) [$J(\text{P}_\text{X}-\text{W}) = 110.0$ Hz]	27.0 (s)		1096 (35%)
4 $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$	2010(vs), 1927(s), 1899(s)	48.7 (s)	31.8 (m)		1096 (10%)
5 $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$	2023(vs), 1912(vs), 1892(s)	25.1 (s)	33.3 (m)		1142 (14%)
6 $[\text{W}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$	2019(s), 1905(vs), 1884(s)	-1.4 (s) [$J(\text{P}_\text{X}-\text{W}) = 109.0$ Hz]	33.7 (m)		1229 (17%)
7 $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPPh}_2\}\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$	2011(s), 1934(s), 1896(vs)	49.7 (s)	37.3 [$J(\text{P}_\text{A}-\text{P}_\text{B}) = 323.7$ Hz]	43.8	1192 (100%)
8 $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPPh}_2\}\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$	2024(vs), 1939(s), 1903(vs)	26.0 (s)	39.2 [$J(\text{P}_\text{A}-\text{P}_\text{B}) = 323.5$ Hz]	43.5	1237 (18%)
9 $[\text{W}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPPh}_2\}\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$	2020(vs), 1929(s), 1896(vs)	-1.0 (s) [$J(\text{P}_\text{X}-\text{W}) = 108.9$ Hz]	40.0 [$J(\text{P}_\text{A}-\text{P}_\text{B}) = 323.6$ Hz]	43.6	1324 (45%)

Se han determinado las estructuras cristalinas de **2** y **5** por difracción de Rayos X sobre monocristales, obtenidos por lenta difusión de hexano en disoluciones de los complejos en diclorometano, y se muestran en las figuras 3 y 4. Las distancias y ángulos de enlace más significativos aparecen recogidos en las tablas 29 (**2**) y 30 (**5**).

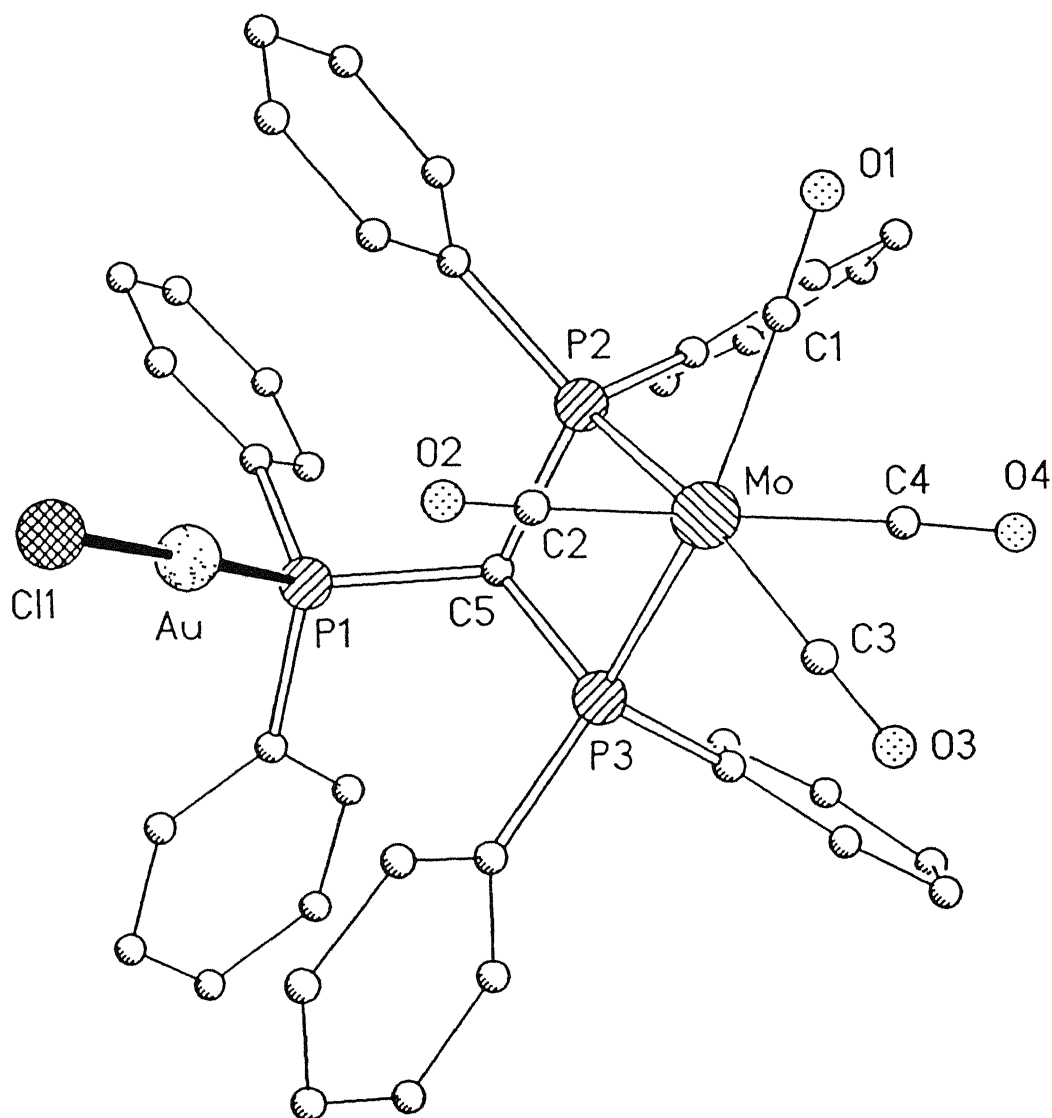


Figura 3. Estructura cristalina de $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPh}_2\}\text{AuCl}]$ (**2**).

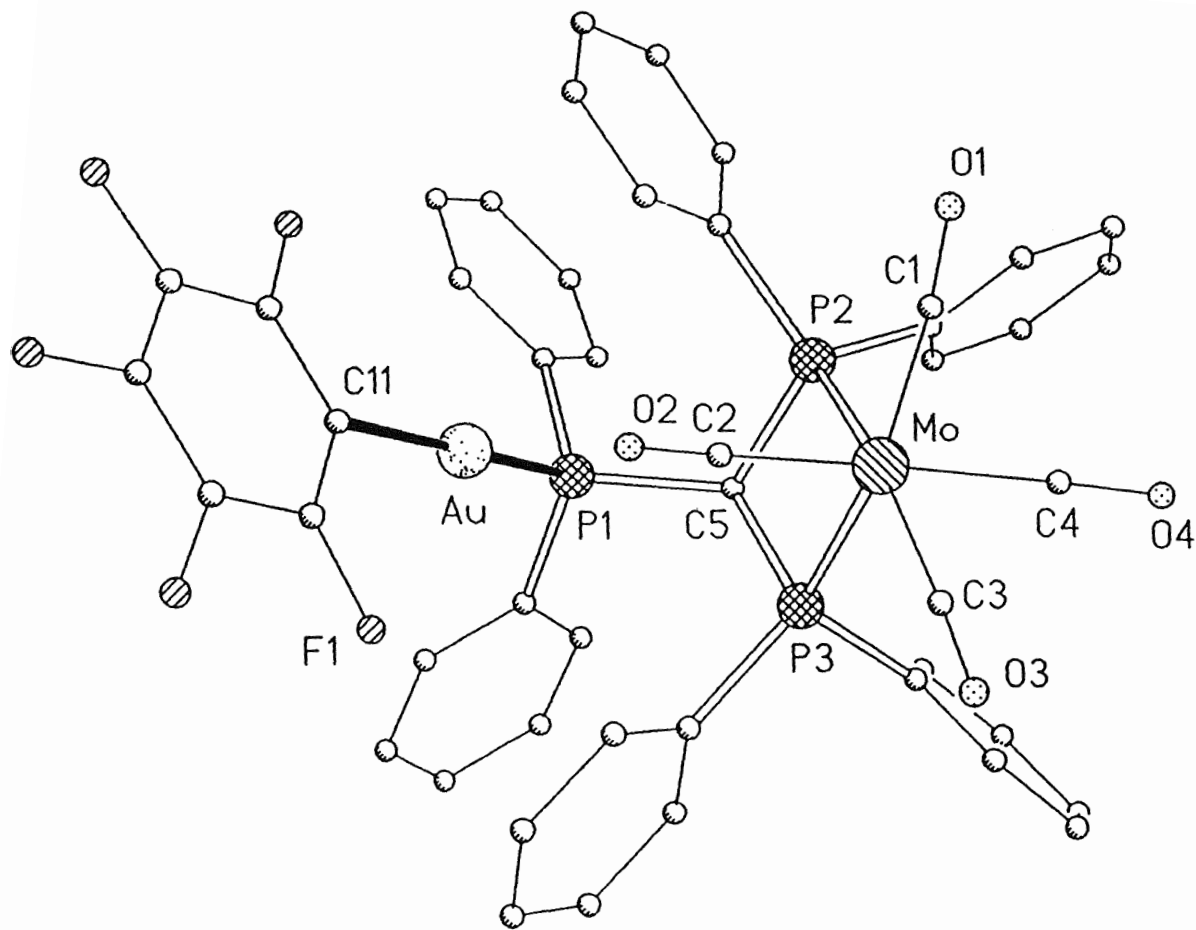


Figura 4. Estructura cristalina de $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (5).

En ambos complejos el átomo de molibdeno se encuentra en un entorno aproximadamente octaédrico. La distorsión más significativa procede de las restricciones creadas por el ligando quelato. Así, los ángulos P-Mo-P son de $67.77(4)^\circ$ para **2** y de $67.72(8)^\circ$ para **5**. Estos ángulos son más pequeños que los encontrados, por ejemplo, para el complejo plano-cuadrado $[\text{Pt}(\eta^2\text{-tdppm})_2](\text{BF}_4)_2$ ^[50] de $72.2(1)^\circ$, donde ambos ligandos actúan como quelato, y son comparables a los más agudos encontrados en complejos con dppm quelato, que oscilan entre 67 y 74° .^[22]

Un ángulo semejante de $67.3(1)^\circ$ se observa en el complejo $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppm})]$.^[51] Esta misma restricción causa que el ángulo P-C-P del anillo (de $95.2(2)$ (**2**) y $94.1(4)^\circ$ (**5**)) resulte notablemente menor que el ideal para una geometría tetraédrica (109.5°).

El metalociclo resulta aproximadamente plano, con un ligero plegamiento de 15.4 (**2**) y 17.2° (**5**) sobre el eje definido por los dos átomos de fósforo. El átomo de molibdeno se encuentra 0.10 (**2**) y 0.04 Å (**5**) fuera del plano definido por los dos átomos de fósforo del ciclo y los átomos de carbono *trans* a ellos.

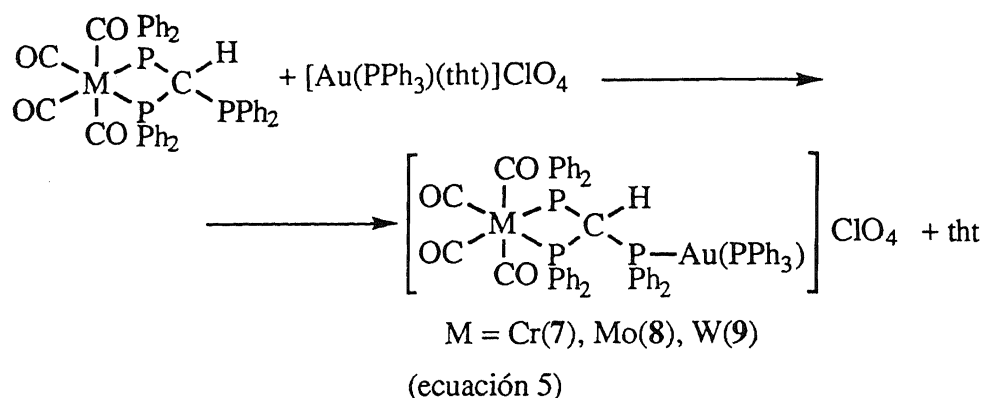
Las distancias Mo-C oscilan entre $1.971(11)$ y $2.043(12)$ Å, siendo las más cortas las correspondientes a los carbonos *trans* a fósforo. Si bien las diferencias no son significativas, probablemente se deben a los diferentes grados de enlace π en las mismas. Las distancias Mo-P, de $2.501(1)$ y $2.494(1)$ Å en **2** y $2.496(2)$ y $2.499(3)$ Å en **5**, son ligeramente más cortas que las encontradas en el complejo $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppm})]$ ($2.535(3)$ y $2.501(2)$ Å).^[51]

La coordinación en torno al átomo de oro es esencialmente lineal, con ángulos P-Au-Cl de $178.4(1)^\circ$ en **2** y P-Au-C de $174.1(3)^\circ$ en **5**. Las distancias de enlace al centro de oro son similares a las encontradas en otros complejos del mismo metal.^[52,53]

La distancia Au-P en el complejo **2** ($2.225(1)$ Å) es más corta que en **5** ($2.274(2)$ Å), lo que está de acuerdo con la mayor influencia *trans* del grupo pentafluorofenilo respecto del cloro.^[54]

Por último, las distancias Mo-Au, de 4.714 Å para **2** y 4.565 Å para **5**, son demasiado largas como para sugerir la existencia de interacciones entre ambos centros metálicos.

En el proceso que se esquematiza en la ecuación 4 hemos visto que los complejos de los elementos del grupo 6 con trifosfina son capaces de desplazar tetrahidrotiofeno de compuestos neutros de oro(I). De un modo similar, sus reacciones con $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tht})]\text{ClO}_4$ transcurren con el desplazamiento del ligando azufre dador y formación de los correspondientes complejos heterodinucleares catiónicos (ecuación 5).



Los nuevos derivados preparados se obtienen como sólidos amarillos (**7** y **9**) o amarillo pálido (**8**), estables al aire y la humedad a temperatura ambiente durante tiempo indefinido. Todos ellos son solubles en diclorometano, cloroformo y acetona e insolubles en éter dietílico y hexano. En disolución acetónica presentan valores de conductividad propios de electrolitos uni-univalentes. Sus propiedades físicas, así como sus datos analíticos se recogen en la tabla 1.

Los espectros infrarrojos de estos derivados son similares a los de los cloro y pentafluorofenil complejos descritos anteriormente, mostrando, además, las bandas debidas al anión ClO_4^- a ≈ 1100 (vs, br) y 623 (s) cm^{-1} [55], así como una vibración intensa a 537 cm^{-1} , que corresponde al

grupo PPh_3 coordinado.[7]

En disolución de diclorometano sus espectros de infrarrojo presentan de nuevo las tres vibraciones $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ de *cis*-tetracarbonil complejos entre 2024 y 1896 cm^{-1} .

La aparición de un nuevo tipo de átomo de fósforo en la molécula en posición *trans* al fósforo P_A del complejo de partida, hace que sus espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestren el "pattern" correspondiente a sistemas ABX_2 para los tres compuestos. La resonancia más intensa, procedente de los dos átomos de fósforo del anillo (P_X), aparece a 49.7 (7), 26.0 (8) ó -1.0 ppm (9); esta última, además, muestra satélites de wolframio, con una constante de acoplamiento $J(\text{P}_X\text{-W}) = 108.9$ Hz.

De nuevo, se observa un menor apantallamiento en los átomos de fósforo P_A de los nuevos derivados que en los de sus precursores. Así, los sistemas AB correspondientes a los dos átomos de fósforo unidos a oro(I) se encuentran centrados a 40.5 (7), 41.4 (8) ó 41.8 ppm (9), con $J(\text{AB})$ del orden de 323.5 Hz.

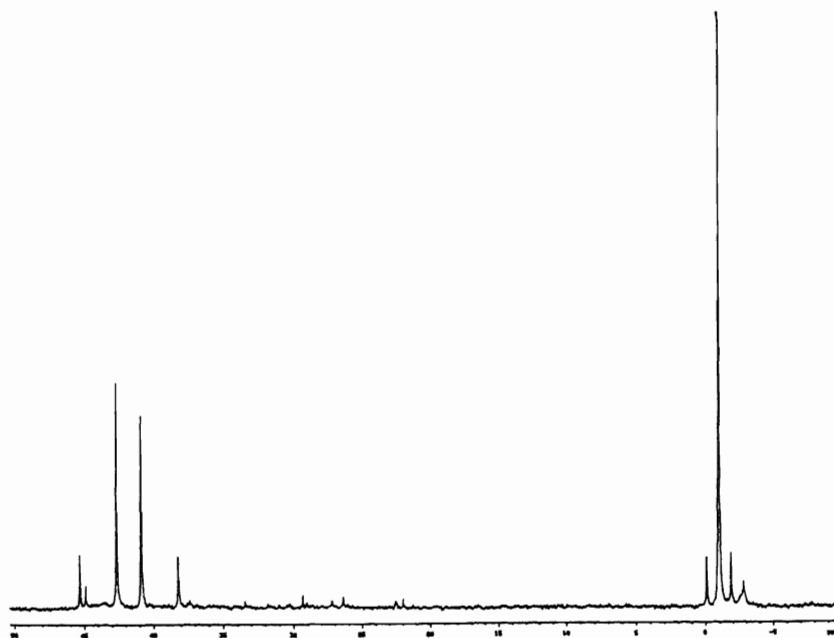


Figura 5. RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{W}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPPh}_2\}\text{AuPPh}_3]\text{ClO}_4$ (9).

Tampoco en estos casos es posible asignar la señal correspondiente al protón metínico, ya que, al igual que lo que hemos visto que sucede en los complejos 3-6, ésta se encuentra solapada con la de los grupos fenilo de la fosfina.

Por último, sus espectros de masas (FAB +) muestran los picos de los cationes moleculares a $m/z = 1192$ (7, 100), 1237 (8, 18) ó 1324 (9, 45%), así como otras señales de menor intensidad, correspondientes a fragmentos formados por pérdida de grupos CO del catión molecular. Las distribuciones isotópicas calculadas para los picos correspondientes a los iones moleculares están de acuerdo con las encontradas experimentalmente.

Los datos de sus espectros infrarrojos en disolución, RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y masas se encuentran recogidos en la tabla 2.

Hasta el momento, hemos descrito la síntesis de fosfino compuestos heteropolinucleares con tris(difenilfosfino)metano. Si bien con este ligando se conocen un número significativo de derivados, por el contrario, el anión $(\text{PPh}_2)_3\text{C}^-$ ha sido mucho menos estudiado, encontrándose bastantes menos ejemplos en la bibliografía.[56-60]

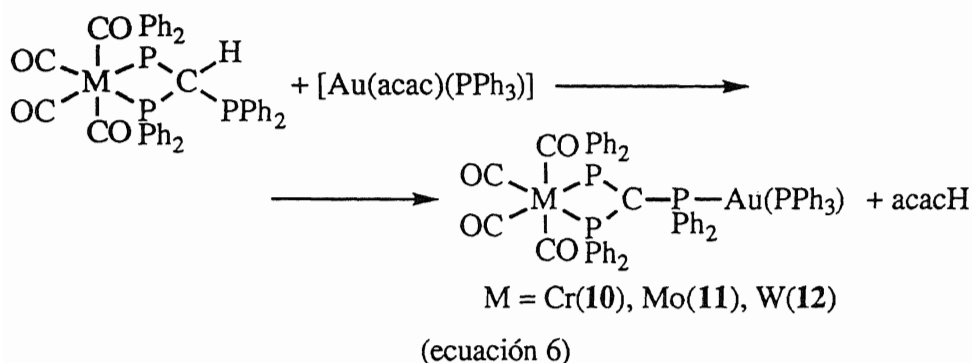
En cambio, en lo que a oro se refiere, este metanuro ha sido objeto de estudio reciente en nuestro grupo^[7] y, así, se ha observado que, aunque "a priori" podría actuar como ligando tetradentado, no se conoce ni un solo ejemplo en el que el carbono haga uso de su par de electrones libre para coordinar un fragmento metálico. Esto contrasta con lo que sucede con los metanuros de dppm $[(\text{PPh}_2)_2\text{CH}]^-$ [22,1,61-63] y $[(\text{PPh}_2)_2\text{C}]^{2-}$ [61-64] más extensamente estudiados y para los que se conocen ejemplos en los que se unen de uno a cuatro centros metálicos.

Con objeto de ampliar los conocimientos sobre este tema, hemos ensayado las reacciones que pudieran dar lugar a la obtención de compuestos con el ligando metanuro $[(\text{PPh}_2)_3\text{C}]^-$.

En este sentido, recientemente^[61] se ha observado que algunos complejos de oro(I) con acetilacetato, como $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$,

$Q[Au(acac)_2]$ ó $Q[Au(acac)Cl]$ ($Q = NBu_4^+$, PPN^+), se han revelado como potentes agentes desprotonantes, que presentan, de cara a la preparación de metanuros, grandes ventajas frente e reactivos clásicos, como Li^nBu , NaH , $Na_2CO_3...$ [7]

Así, hemos ensayado las reacciones entre los trifosfino complejos $[M(CO)_4\{(PPh_2)_2CHPPh_2\}]$ y $[Au(acac)(PPh_3)]$ en proporciones equimoleculares. Estas reacciones transcurren con desprotonación e incorporación del fragmento $[Au(PPh_3)]^+$, que, teniendo en cuenta, por un lado, la preferencia de oro para la coordinación a un fósforo libre antes que a un carbono metanúrico[65] y, por otro, la mencionada dificultad de este carbono para coordinar otros fragmentos metálicos, se produce sobre el átomo de fósforo libre.



Los compuestos **10-12** se obtienen como sólidos de color amarillo, con rendimientos del 76 (**10**), 67 (**11**) ó 72% (**12**). Son estables al aire a temperatura ambiente, solubles en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico e insolubles en hexano. En disolución de acetona se muestran como no conductores. Sus propiedades físicas y datos analíticos pueden verse recogidos en la tabla 3.

Los espectros infrarrojos de los compuestos **10-12** muestran bandas características de la fosfina o sus derivados en las regiones de 1585 (w), 1570 (w) cm^{-1} y varias vibraciones de intensidad fuerte entre 1200 y 1000 cm^{-1} y entre 525 y 490 cm^{-1} , de forma semejante a lo que se observa en los

correspondientes productos de partida.

Por el contrario, en estos metanuro complejos se observa la desaparición de una banda fuerte que aparece en los compuestos de partida a 775 cm^{-1} , y que también se observa desplazada a $\approx 800\text{ cm}^{-1}$ en los espectros de todos los fosfino complejos (1-9) que hemos descrito hasta aquí.

Por último, aparecen dos nuevas bandas; la primera, sobre 890 cm^{-1} (891 (10), 890 (11) ó 891 cm^{-1} (12)), que se asigna al sistema metanuro.^[58] Además, nosotros hemos encontrado en nuestros metanuro derivados, una doble banda muy intensa que únicamente está presente en compuestos con carbono trigonal, a 996 y 1006 (10), 990 y 1003 (11) ó 994 y 1006 cm^{-1} (12).

Sus espectros de infrarrojo en disolución de diclorometano presentan el mismo "pattern" que los descritos anteriormente en la región de enlaces $\text{C}\equiv\text{O}$, si bien se encuentran a frecuencias más bajas, lo que implica una ligera debilitación de dicho enlace, que podría indicar una mayor retrodonación π por parte del centro metálico, como consecuencia de la deslocalización de la carga negativa del carbono metanúrico.

Sus espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran, al igual que los fosfino complejos 7-9, las resonancias características de un sistema ABX_2 , lo que confirma que la coordinación al centro de oro(I) se produce a través del fósforo libre y no a través del carbono metanúrico.

Así, los dos átomos de fósforo del metalociclo (P_X) aparecen como un doblete a 40.4 (10), 19.5 (11) ó -4.4 ppm (12); esta última, además muestra la presencia de satélites por acoplamiento con el núcleo activo de wolframio con una constante de acoplamiento $J(\text{P}_\text{X}-\text{W}) = 89.4\text{ Hz}$.

Por su parte, el otro fósforo de la trifosfina (P_A) y el fósforo de la molécula de PPh_3 (P_B) forman un sistema AB centrado a 36.6 (10), 39.0 (11) ó 41.2 ppm (12), en el que las señales correspondientes al fósforo A aparecen como tripletes por acoplamiento con los dos átomos de fósforo (P_X), mostrando las otras dos únicamente un ligero ensanchamiento.

Así, en estos metanuro complejos sí se observa acoplamiento entre los

núcleos P_A y P_X , hecho que no se observa en los fosfino derivados 7-9, lo que indica que el aumento de densidad electrónica y el acortamiento de las distancias P-C produce un aumento de las constantes de acoplamiento.[58]

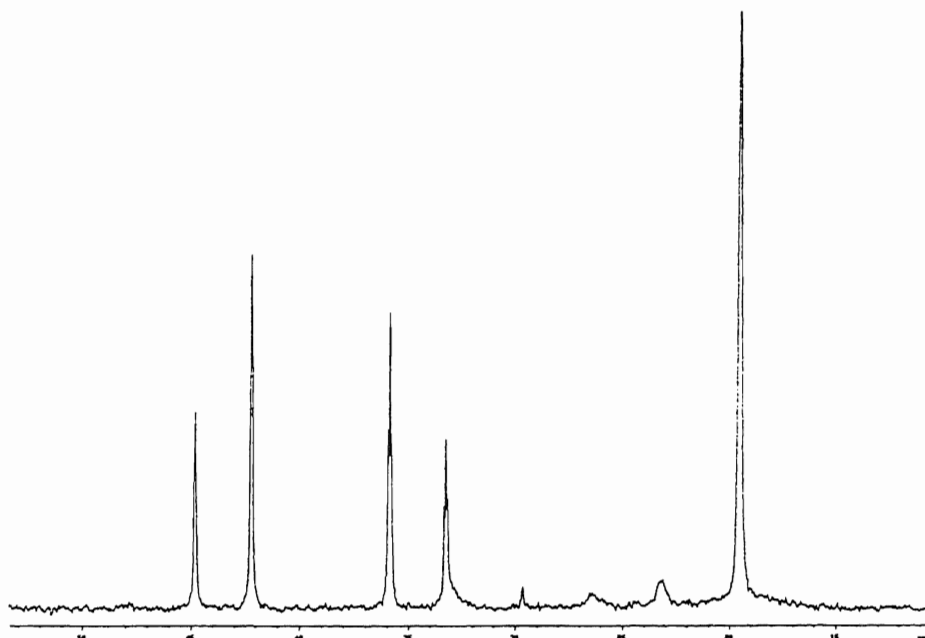


Figura 6. RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2\}\text{AuPPh}_3]$ (11).

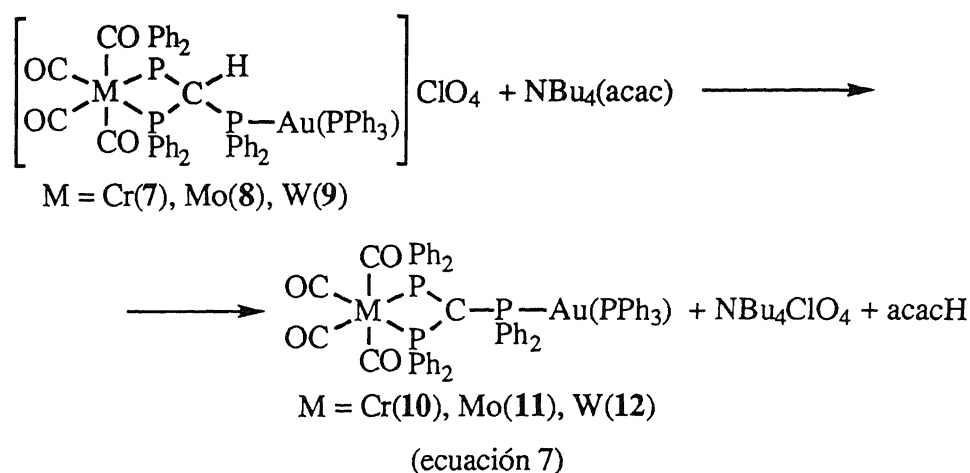
Por último, cabe señalar que las señales correspondientes a estos metanuro complejos se encuentran desplazadas a campos más altos que las de los fosfino derivados protonados. Este hecho es coherente con el mayor apantallamiento producido por la deslocalización de la carga negativa del carbono metanúrico.

De acuerdo con ello, este desplazamiento es más acusado para los átomos de fósforo propios del sistema metanuro (P_X y P_A).

Sus espectros de masas (FAB +) son similares a los de los complejos descritos anteriormente, mostrando en todos los casos la aparición del ion molecular a 1192 (10, 20), 1238 (11, 50) ó 1324 (12, 59%). De nuevo, sus distribuciones isotópicas teóricas se hallan acordes con las encontradas experimentalmente.

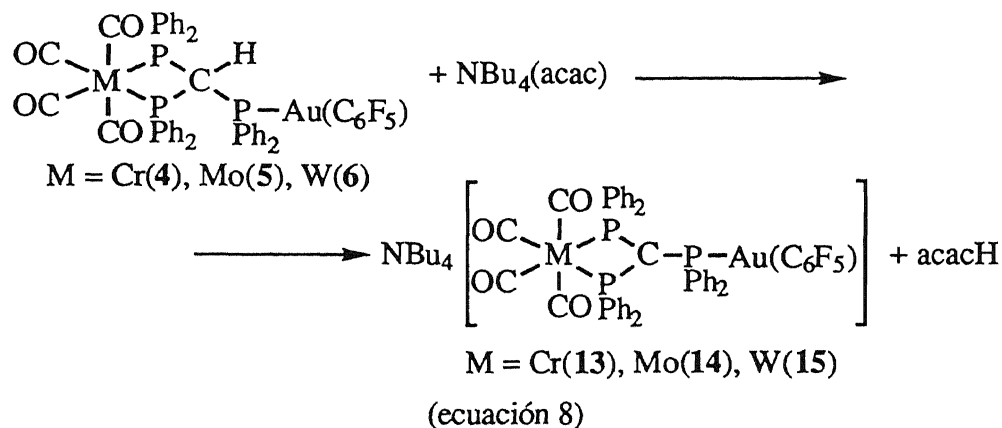
Los datos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, infrarrojo en disolución y masas de **10-12** se recogen en la tabla 4.

Los compuestos **10-12** pueden obtenerse alternativamente a partir de sus correspondientes fosfino complejos **7-9**. Así, su reacción en diclorometano bajo atmósfera de nitrógeno con $\text{NBu}_4(\text{acac})$ en proporciones equimoleculares, conduce a la extracción del protón (que se elimina en forma de acetilacetona) y formación de los metanuros **10-12** y NBu_4ClO_4 , que se separan por su diferente solubilidad en éter dietílico (ecuación 7).



De este mismo modo, pensamos que podrían obtenerse nuevos metanuro complejos partiendo de los fosfino derivados neutros **1-6**. Así, se ensayaron reacciones similares a la descrita en la ecuación 7 entre los cloro o pentafluorofenil complejos y $\text{NBu}_4(\text{acac})$ en relación molar 1:1. En el caso de los aril derivados, la reacción tiene lugar según lo esperado, de acuerdo con el proceso que se esquematiza en la ecuación 8. La adición de hexano permite la cristalización de los nuevos metanuros **13-15**.

Es de destacar, que éstos son prácticamente los primeros metanuros aniónicos libres obtenidos en forma de sólidos, con la única excepción del compuesto trinuclear de oro $\text{NBu}_4\{[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{(\text{PPh}_2)_2\text{CH}\}]_2\text{Au}\}$,^[7] aunque en este caso se trata de un derivado de dppm.



Sin embargo, cuando esta misma reacción se ensaya con los cloro complejos 1-3 el resultado no es el mismo, conduciendo a la formación de aceites de muy difícil cristalización. En algunos casos en que los productos pudieron ser obtenidos en forma de sólidos sus espectros de IR en disolución ($\nu(\text{C}\equiv\text{O})$) y RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostraron la existencia de una mezcla de lo que podrían ser los compuestos buscados, impurificados con sus correspondientes productos de partida.

Los derivados 13-15 se obtienen como sólidos de color amarillo pálido (13, 14) ó amarillo (15), con rendimientos en todos los casos superiores al 80%. Son sólidos estables al aire a temperatura ambiente, solubles en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico e insolubles en hexano. Sus conductividades medidas en acetona están de acuerdo con las esperadas para electrolitos uni-univalentes (ver tabla 3).

Al igual que ocurría con los espectros infrarrojos de 10-12, los de los compuestos 13-15, son muy similares a los de sus fosfino derivados de partida. La única diferencia estriba en la desaparición de la vibración fuerte presente en la zona de 800 cm^{-1} y la aparición de una doble banda de gran intensidad a 994 y 1004 (13), 995 y 1005 (14) ó 996 y 1009 cm^{-1} (15), así como una vibración muy fuerte a 882 (13), 867 (14) ó 868 cm^{-1} (15). Todas estas nuevas bandas las asignamos al sistema metanuro.

La presencia del catión NBu_4^+ no puede detectarse en el espectro infrarrojo, ya que la vibración correspondiente a este catión queda ahora enmascarada por la de la zona de $\approx 870 \text{ cm}^{-1}$.

Nuevamente, sus espectros infrarrojos en disolución muestran tres bandas características de complejos *cis*- $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]$, apreciándose el efecto de la formación del metanuro en la debilitación de los enlaces $\text{C}\equiv\text{O}$, ya que disminuye la frecuencia $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (ver tabla 4).

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los tres nuevos derivados muestran dos resonancias, una de doble intensidad que la otra, debidas a los dos tipos de átomos presentes en la molécula, sin que se observe acoplamiento entre ellos.

La de doble intensidad, y que corresponde a los dos fósforos del ciclo de cuatro átomos (P_X), resuena como singlete a 33.9 (13), 14.9 (14) ó -7.9 ppm (15), con la presencia de satélites de ^{183}W en esta última, con un valor para la constante de acoplamiento $J(\text{P}_X\text{-W})$ de 89.0 Hz. La segunda señal aparece a 31.8 (13), 36.6 (14) ó 40.7 ppm (15), y se muestra ensanchada por el acoplamiento con los átomos de flúor del grupo C_6F_5 en posición *trans*.

Al igual que en los otros metanuro derivados, todas las señales se desplazan hacia campos más altos, debido al mayor apantallamiento de los átomos de fósforo del sistema metanuro, si los comparamos con los fosfino complejos de partida. Este efecto es, además, más acusado en los átomos de fósforo del metalociclo.

Los espectros de RMN de ^{19}F son los típicos de pentafluorofenil compuestos con un solo tipo de grupos C_6F_5 y así, aparecen tres resonancias debidas a los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta* (2:1:2).

El estudio por espectrometría de masas (FAB -) muestra en todos ellos la presencia del anión molecular a 1095 (13, 69), 1141 (14, 20) ó 1227 (15, 55%), con distribuciones isotópicas teóricas y experimentales semejantes.

TABLA 3. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES FISICAS DE LOS COMPLEJOS 10-18.

Compuesto	Rdto. (%)	Análisis ^a			Pto. Fusión (°C)	Λ_m^b
		%C	%H	%N		
10 [Cr(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CPPh ₂ }Au(PPh ₃)]	76	59.15 (59.5)	4.05 (3.8)		146 (d)	2
11 [Mo(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CPPh ₂ }Au(PPh ₃)]	67	57.0 (57.4)	3.9 (3.65)		213 (d)	1
12 [W(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CPPh ₂ }Au(PPh ₃)]	72	53.7 (53.6)	3.45 (3.45)		212 (d)	2
13 NBu ₄ [Cr(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CPPh ₂ }Au(C ₆ F ₅)]	81	56.5 (56.55)	5.05 (4.95)	0.8 (1.05)	136	95
14 NBu ₄ [Mo(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CPPh ₂ }Au(C ₆ F ₅)]	88	55.25 (54.8)	5.05 (4.8)	1.2 (1.0)	108	130
15 NBu ₄ [W(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CPPh ₂ }Au(C ₆ F ₅)]	90	51.25 (51.5)	4.55 (4.55)	1.15 (0.95)	172	124
16 NBu ₄ [{Cr(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CPPh ₂ }] ₂ Au]	77	61.55 (61.85)	5.2 (5.1)	0.9 (0.75)	99	88
17 NBu ₄ [{Mo(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CPPh ₂ }] ₂ Au]	76	58.9 (59.15)	5.1 (4.85)	0.95 (0.7)	125	104
18 NBu ₄ [{W(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CPPh ₂ }] ₂ Au]	79	54.05 (54.35)	4.6 (4.45)	0.85 (0.65)	110	116

^a Valores calculados entre paréntesis^b En acetona, ohm⁻¹cm²mol⁻¹

TABLA 4. DATOS DE IR EN DISOLUCION, RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ Y ESPECTROS DE MASAS DE 10-18.

Compuesto	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm^{-1})	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (δ)			Masas m/z (%)
		M-P _X	P _A -Au	Au-P _B	
10 $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2\}\text{Au}(\text{PPh}_3)]$	1989(s), 1872(vs), 1842(s)	40.4 (d) [J(P _A -P _X) = 13.0 Hz]	29.8	43.5 [J(P _A -P _B) = 320.0 Hz]	1192 (20%)
11 $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2\}\text{Au}(\text{PPh}_3)]$	2004(s), 1895(vs), 1846(s)	19.5 (d) [J(P _A -P _X) = 9.8 Hz]	34.7	43.3 [J(P _A -P _B) = 319.6 Hz]	1238 (50%)
12 $[\text{W}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2\}\text{Au}(\text{PPh}_3)]$	2000(s), 1887(vs), 1840(s)	-4.4 (s) [J(P _A -P _X) = 0 Hz] [J(P _X -W) = 89.4 Hz]	39.3	43.1 [J(P _A -P _B) = 320.0 Hz]	1324 (50%)
13 $\text{NBu}_4[\text{Cr}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$	1985(s), 1884(vs), 1831(s)	33.9 (s)	31.8 (m)		1095 (69%)
14 $\text{NBu}_4[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$	2001(s), 1893(vs), 1835(s)	14.9 (s)	36.6 (m)		1141 (20%)
15 $\text{NBu}_4[\text{W}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$	1995(s), 1881(vs), 1829(s)	-7.9 (s) [J(P _X -W) = 89.0 Hz]	40.7 (m)		1227 (55%)
16 $\text{NBu}_4[\{\text{Cr}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2\}\}_2\text{Au}]$	1985(s), 1867(vs), 1836(s)	32.9 (s)	27.0 (s)		1660 (100%)
17 $\text{NBu}_4[\{\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2\}\}_2\text{Au}]$	2001(s), 1894(vs), 1841(s)	13.9 (s)	31.8 (s)		1749 (13%)
18 $\text{NBu}_4[\{\text{W}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2\}\}_2\text{Au}]$	1996(s), 1884(vs), 1836(s)	-9.1 (s) [J(P _X -W) = 91.9 Hz]	35.9 (s)		1924 (45%)

Con objeto de comprobar los efectos producidos por la extracción del protón metílico, se ha determinado la estructura cristalina por difracción de rayos X del derivado $\text{NBu}_4[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (14). Los monocristales necesarios para ello se obtuvieron por lenta difusión de hexano en una disolución del producto en diclorometano a baja temperatura. El anión se muestra en la figura 7 y las principales distancias y ángulos de enlace en la tabla 31.

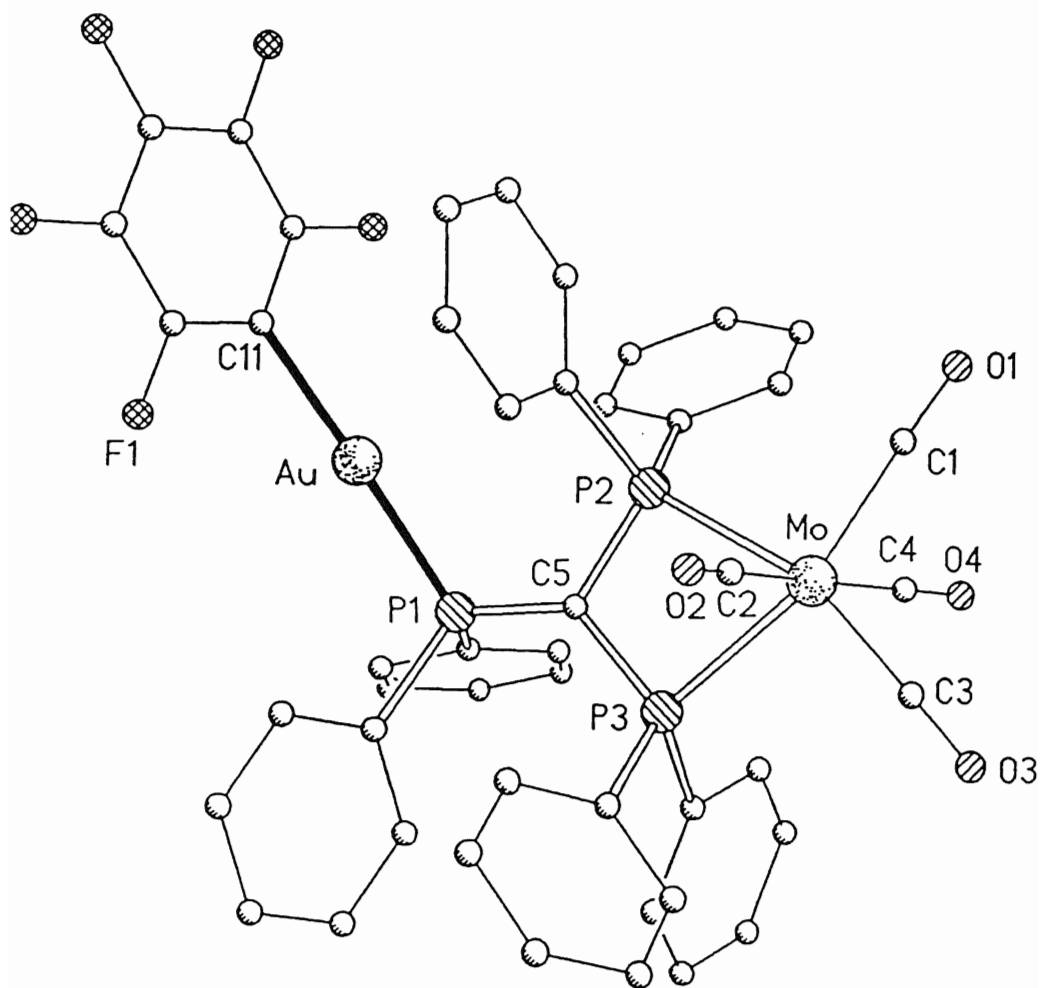


Figura 7. Estructura cristalina de $\text{NBu}_4[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (14).

De nuevo, muestra un centro de molibdeno en un entorno aproximadamente octaédrico. Al igual que en los complejos **2** y **5** la restricción impuesta por el ligando quelato provoca la mayor distorsión, siendo en este caso el ángulo P-Mo-P ($65.14(5)^\circ$), más pequeño que los encontrados en **2** y **5**. Además, resulta incluso menor que los observados en otros compuestos de oro(III) que contienen los ligandos bis- o tris-(difenilfosfino)metanuro (entre $70.1(2)$ y $70.78(7)^\circ$).^[7]

Por su parte, el metalociclo es más plano que en **2** y **5**, con un ángulo diédrico de 6.8° sobre el eje definido por los dos átomos de fósforo. El átomo de molibdeno se encuentra 0.06 \AA fuera del plano definido por los dos centros de fósforo y los dos átomos de carbono *trans* a los anteriores.

Las distancias P-C oscilan en el rango $1.761(6)$ - $1.775(6) \text{ \AA}$ y son más cortas que las encontradas, por ejemplo, en la fosfina libre^[66] ($1.867(1)$ - $1.877(1) \text{ \AA}$) o en los complejos **2** y **5**. Este hecho puede ser atribuido al aumento de orden de enlace producido por la deslocalización de la carga negativa del ligando metanuro sobre los enlaces C-P.

Los ángulos alrededor del carbono metanúrico oscilan entre $101.2(3)$ y $133.6(3)^\circ$, mayores, por tanto, que los encontrados en los productos **2** y **5**, lo que está de acuerdo con el cambio de hibridación de sp^3 a sp^2 . Las restricciones creadas por el ligando quelato son las responsables de las desviaciones de los ángulos respecto de los 120° esperados para esa hibridación y, así, el ángulo correspondiente al metalociclo es el más agudo.

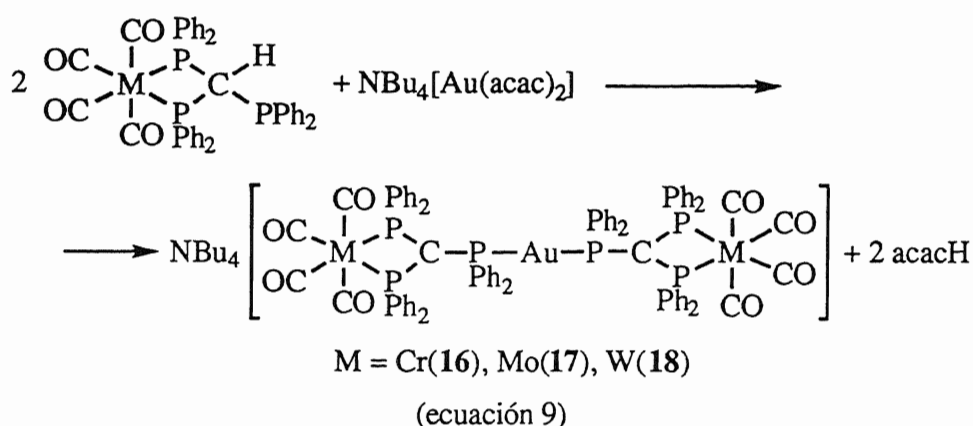
Por último, el entorno del carbono metanúrico es plano, quedando tan sólo 0.04 \AA fuera del plano definido por los tres átomos de fósforo.

Por otro lado, el centro de oro(I) se encuentra en un entorno lineal, con parámetros prácticamente idénticos a los del derivado **5**. La distancia Mo-Au (6.172 \AA) es más larga aún que en **5**, como consecuencia del aplanamiento de la unidad MoP₂CP.

Hemos descrito hasta el momento metanuro derivados dinucleares obtenidos a partir de fosfino complejos por reacción con $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)] \text{ ó}$

NBu₄(acac). Con objeto de aumentar la nuclearidad de los compuestos obtenidos, pensamos en la utilización del derivado NBu₄[Au(acac)₂], en el que la presencia de dos ligandos acetilacetato permite desprotonar dos fosfino complejos, con formación de compuestos trinucleares.

Así, su reacción con los derivados [M(CO)₄(η²-tdppm)] en proporciones molares 1:2 conduce a la formación de los dimetanuros aniónicos trinucleares NBu₄[{M(CO)₄{(PPh₂)₂CPh₂}₂Au}], tal como se muestra en la ecuación 9.



Los nuevos complejos **16-18** se obtienen como sólidos amarillos, con rendimientos del orden del 77%. Son solubles en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico e insolubles en hexano y muestran valores de conductividad molar en acetona correspondientes a electrolitos uni-univalentes. Estos y otros datos físicos y analíticos se recogen en la tabla 3.

Del mismo modo que en los espectros infrarrojos de los metanuros aniónicos **13-15**, la presencia del catión no puede detectarse, por encontrarse solapada con la vibración muy fuerte propia del sistema metanuro, que se observa a 881 (**16**), 880 (**17**) ó 882 cm⁻¹ (**18**). También aparece la doble banda que asignamos al mismo sistema a 995 y 1004 (**16**), 985 y 1003 (**17**) ó 993 y 1003 cm⁻¹ (**18**), y desaparece, en cambio, la vibración de 775 cm⁻¹, que se observa en los productos de partida.

Sus espectros infrarrojos en disolución muestran, como ya es habitual, las tres vibraciones $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ en la zona de 2000 cm^{-1} que, de nuevo, se encuentran ligeramente desplazadas hacia zonas de enlace $\text{C}\equiv\text{O}$ algo más débil, como consecuencia de la extracción del protón metínico.

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de estos compuestos son similares a los descritos para los derivados **13-15**, presentando dos singletes de intensidades relativas 2:1, sin que se observe en estos casos ningún acoplamiento entre los dos tipos de átomos de fósforo.

La señal de mayor intensidad corresponde a los cuatro átomos de fósforo unidos al metal del grupo 6, y resuenan a 32.9 (**16**), 13.9 (**17**) ó -9.1 ppm (**18**); esta última presenta satélites de ^{183}W , con constante de acoplamiento $J(\text{P}_X\text{-W}) = 91.9\text{ Hz}$. La segunda resonancia, correspondiente a los dos átomos de fósforo coordinados a oro(I), se encuentra a 27.0 (**16**), 31.8 (**17**) ó 35.9 ppm (**18**).

La presencia del anión molecular en los espectros de masas de los tres compuestos, a 1660 (**16**, 100), 1749 (**17**, 13) ó 1924 (**18**, 45%), con distribuciones isotópicas calculadas coincidentes con las experimentales, confirma la existencia de las especies trinucleares dimetanuro.

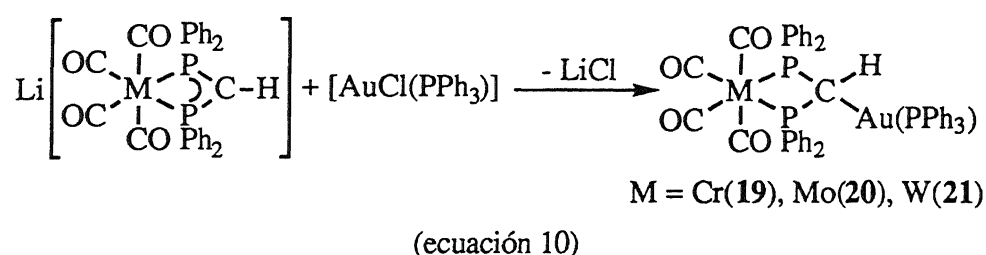
Además del pico correspondiente al anión molecular, aparecen otras señales pertenecientes a fragmentos formados por pérdida de grupos CO y, en los tres espectros, se observa un pico a 567 (85% en **16** y 100% en **17** y **18**), cuyo valor de m/z coincide con el calculado para el grupo $[\text{Au}(\text{PPh}_2)_2]^-$.

Al comienzo del capítulo veíamos las reacciones de los metanuros libres $\text{Li}[\text{M}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CH}\}]$ frente a halo derivados orgánicos. Sin embargo, no se ha estudiado su reactividad frente a cloro complejos metálicos, lo que podría dar lugar a la formación de compuestos dinucleares.

En este sentido, y dado que nuestro objetivo es la síntesis de complejos heteropolinucleares, pensamos que la reacción entre dichos derivados litiados y un cloro complejo de oro(I), como $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$, podría conducir a productos en los que la coordinación del nuevo centro metálico

necesariamente se produciría sobre el carbono metanúrico generado.

En efecto, la reacción entre cantidades equimoleculares de $\text{Li}[\text{M}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CH}\}]$ y $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ en éter dietílico transcurre con precipitación de LiCl y coordinación del fragmento $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ al carbono metanúrico, tal como habíamos previsto (ecuación 10).



Los productos **19-21** se obtienen como sólidos de color naranja claro (**19**), amarillo (**20**) o amarillo claro (**21**). Son estables al aire y a la humedad a temperatura ambiente durante tiempo indefinido. Son solubles en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico e insolubles en hexano. Además, en disolución acetónica se muestran como no conductores. Sus propiedades físicas y datos analíticos pueden verse recogidos en la tabla 5.

Sus espectros infrarrojos muestran, como diferencia más significativa respecto a los de los productos de partida una nueva banda ancha de intensidad media a 906 (**19**), 898 (**20**) ó 907 cm^{-1} (**21**). Además, la presencia de una vibración fuerte a 535 (**19**) y 536 cm^{-1} (**20, 21**), confirma la presencia del grupo PPh_3 coordinado.

Sus espectros de infrarrojo en disolución confirman la existencia de los grupos *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4$ en todos ellos (ver tabla 6).

TABLA 5. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES FISICAS DE LOS COMPLEJOS 19-21.

Compuesto	Rdto. (%)	Análisis ^a		Pto. Fusión (°C)	Λ_m^b
		%C	%H		
19 [Cr(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CH(AuPPh ₃)}]	74	56.4 (56.1)	3.7 (3.6)	118 (d)	7
20 [Mo(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CH(AuPPh ₃)}]	90	53.6 (53.75)	3.35 (3.45)	142	3
21 [W(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CH(AuPPh ₃)}]	66	49.9 (49.6)	3.2 (3.2)	130 (d)	5

^a Valores calculados entre paréntesis

^b En acetona, ohm⁻¹cm²mol⁻¹

TABLA 6. DATOS DE IR EN DISOLUCION, RMN DE ^{31}P (^1H) Y ^1H Y ESPECTROS DE MASAS DE 19-21.

Compuesto	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm^{-1})	^{31}P (^1H) RMN (δ)		^1H RMN (δ)	Masas m/z (%)
		M-P _X	Au-P _A	CH	
19 $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\}]$	1999(s), 1887(vs), 1852(s)	35.7 (d) [$J(\text{P}_A\text{-P}_X) = 10.9 \text{ Hz}$]	40.3 (t)	5.2 ("c") [$J(\text{H-P}) \approx 9 \text{ Hz}$]	1007 (2%)
20 $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\}]$	2013(s), 1904(vs), 1860(vs)	12.6 (d) [$J(\text{P}_A\text{-P}_X) = 11.0 \text{ Hz}$]	40.3 (t)	5.24 ("c") [$J(\text{H-P}) \approx 9 \text{ Hz}$]	1052 (12%)
21 $[\text{W}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\}]$	2008(s), 1989(vs), 1852(vs)	-11.9 (d) [$J(\text{P}_A\text{-P}_X) = 11.0 \text{ Hz}$] [$J(\text{P}_X\text{-W}) = 96.3 \text{ Hz}$]	40.4 (t)	6.09 ("c") [$J(\text{H-P}) \approx 9 \text{ Hz}$]	1139 (17%)

La coordinación del grupo $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ al átomo de carbono metanúrico se confirma en los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de estos complejos, dado que presentan dos señales de intensidades relativas 1:2, que resuenan como triplete y doblete, respectivamente (sistema AX_2).

Es de señalar, que la sustitución de un protón metilénico de los productos $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{dppm})]$ por un fragmento $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$, produce un desplazamiento de ≈ 10 ppm en la señal de los átomos de fósforo del ciclo hacia campos más bajos, lo que indica que en los nuevos complejos estos átomos de fósforo se encuentran menos apantallados.

Este hecho se confirma en los espectros de RMN de ^1H , en los que el protón del grupo metino resuena 5.20 (**19**), 5.24 (**20**) ó 6.09 ppm (**21**), mientras que en los productos de partida los correspondientes al grupo metileno aparecen a ≈ 4.5 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) ó a 4.9 ppm ($\text{M} = \text{W}$).

En los tres casos, esta señal resuena como un pseudo-cuartete, como consecuencia del acoplamiento con los dos átomos de fósforo del ciclo (P_X) y con el del grupo $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ (P_A), con constantes de acoplamiento parecidas [$\text{J}(\text{H}-\text{P}) \approx 9$ Hz].

De nuevo, en todos los casos se observan los picos correspondientes al ion molecular en sus espectros de masas, si bien con poca intensidad, llegando a ser tan sólo del 2% en el complejo de cromo (**19**).

El pico correspondiente al fragmento $[\text{M}-4\text{CO}]^+$ aparece siempre, siendo en el complejo **19** el de mayor intensidad (100%) y también se presenta en los tres espectros una señal a 459, con elevada intensidad, y que corresponde al fragmento $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$.

Se ha determinado la estructura cristalina por difracción de rayos X del derivado $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\}]$ (**20**) a partir de monocristales obtenidos por lenta difusión de hexano en una disolución del compuesto en diclorometano a baja temperatura. Esta se recoge en la figura 8 y las distancias y ángulos de enlace más significativos se muestran en la tabla 32, recogida en el apéndice.

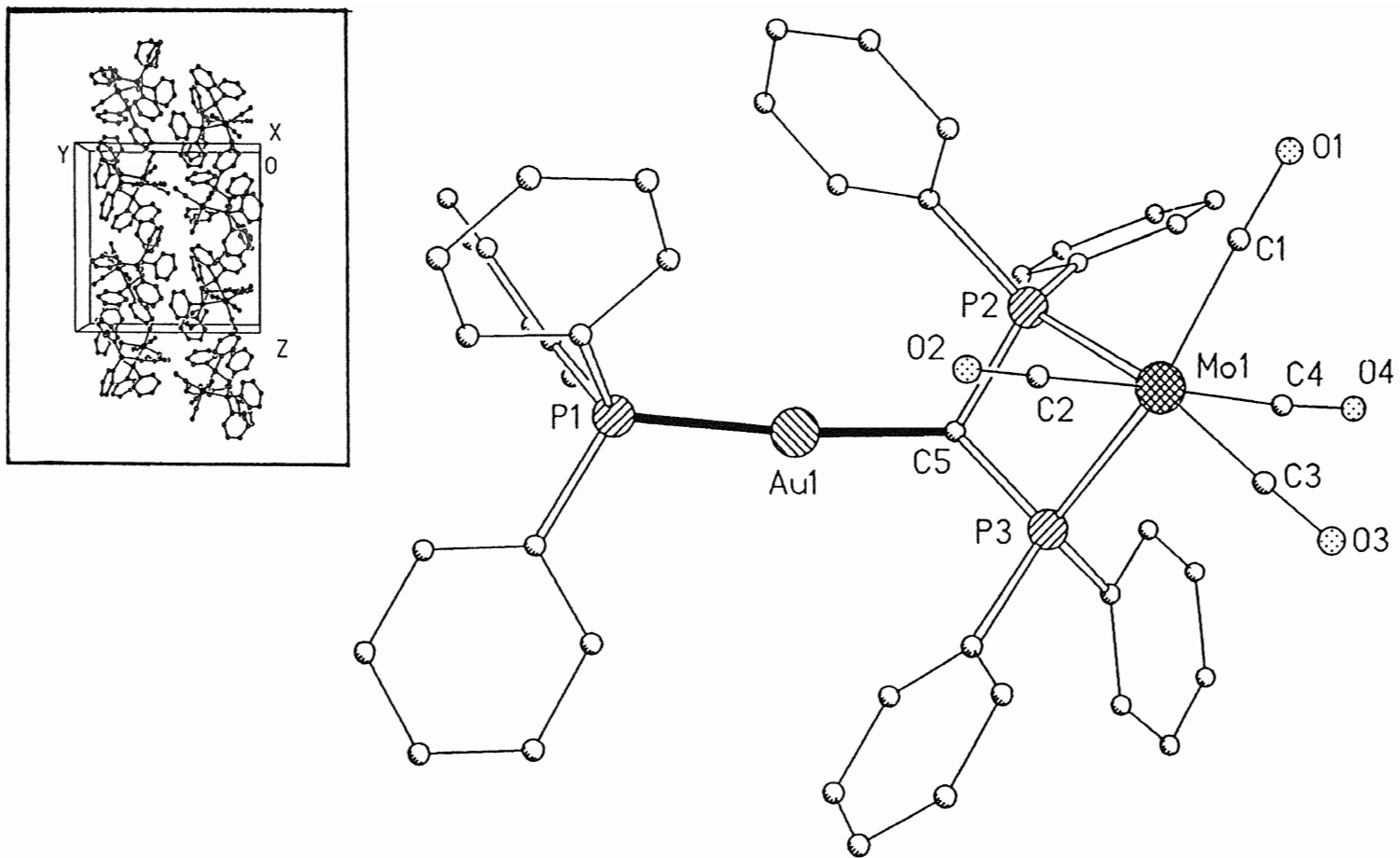


Figura 8. Estructura cristalina de $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\}]$ (20).

Al igual que en las tres estructuras descritas anteriormente, el átomo de molibdeno se encuentra en un entorno octaédrico distorsionado como consecuencia de la restricción creada por el ligando quelato ($P-Mo-P = 65.97(7)^\circ$).

Las distancias Mo-C son prácticamente iguales y oscilan entre 1.978(9) y 2.050(9) Å, siendo ligeramente más cortas las que se encuentran en posición *trans* respecto de los átomos de fósforo, lo que indica una menor influencia *trans* de éstos respecto de los ligandos carbonilo.

Los ángulos P-C-Au (112.7(5) y 114.4(4)°), están de acuerdo con los esperados para un entorno tetraédrico alrededor del carbono metanúrico. La situación del ligando como quelato provoca, sin embargo, una disminución del ángulo P-C-P, de 98.5(5)°, respecto del teórico para dicho entorno.

La coordinación en torno al átomo de oro es prácticamente lineal, con un ángulo C-Au-P de 176.4(2)°. La distancia Au-C es de 2.108(8) Å, y es del mismo orden que las observadas en otros metanuros derivados de esta fosfina que contienen enlaces Au-C, como $[Au(C_6F_5)_2\{(PPh_2)_2C(AuPPh_3)_2\}]ClO_4$ (2.087(25) y 2.079(25) Å)^[61] $[(Ph_3PAu)_2C\{Ph_2PAuPPh_2\}_2C(AuPPh_3)_2](ClO_4)_2$ (2.112(10) y 2.104(10) Å)^[62] ó $[(acac)AuHC\{Ph_2PAuPPh_2\}_2CH-Au(acac)]$ (2.12(2) Å).^[63]

Por último, el empaquetamiento de las moléculas en la red cristalina se produce en forma de cadenas, que se disponen paralelamente al eje Z, tal como puede verse en la figura 8.

Los productos 19-21 son ejemplos de metanuro complejos derivados de bis(difenilfosfino)metano en los que el carbono metanúrico se encuentra coordinado a otro centro metálico. De ellos hay descritos en la bibliografía algunos ejemplos del tipo $[M\{(PPh_2)_2CH(AuPPh_3)\}]^{n+}$ ó $[M\{(PPh_2)_2C(AuPPh_3)_2\}]^{n+}$ ^[61,62,64] e incluso los tres carbeno complejos $[Pd(\mu-Cl)_2Pt\{(PPh_2)_2C\}]_n$,^[67] *fac*- $[Mn(CN^tBu)(CO)_3\{(PPh_2)_2C\}]_2Hg$ y $[Fe(CNPh)_4\{(PPh_2)_2C\}]_2Hg$.^[68]

En todos ellos, sin embargo, el resto metálico contiene un metal en estado de oxidación positivo, lo que, probablemente, ayuda a deslocalizar la

densidad electrónica generada tras la formación del metanuro, estabilizando dicha situación.

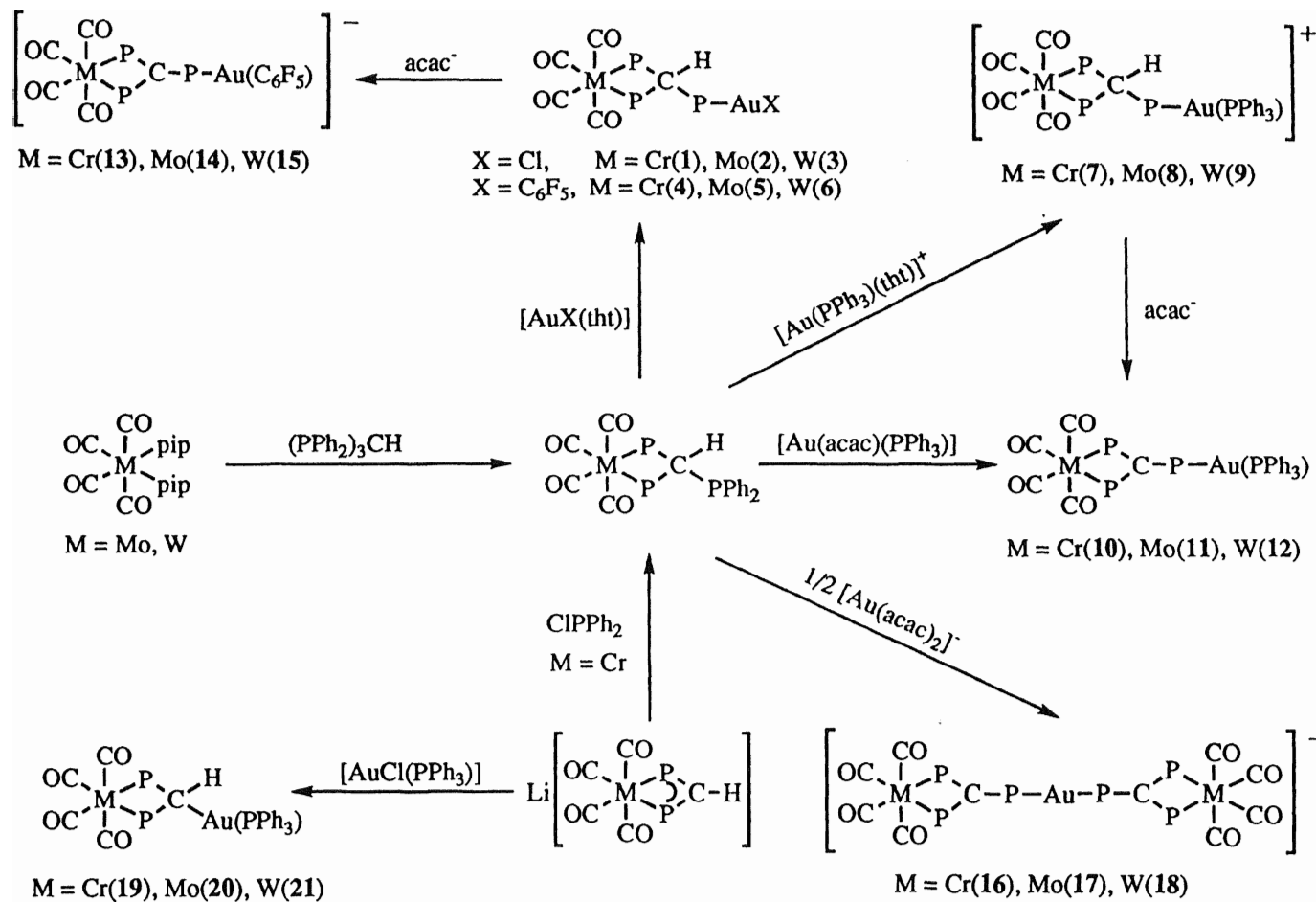
En nuestros compuestos **19-21**, por el contrario, el metal se encuentra en estado de oxidación cero y constituyen los únicos ejemplos de esta clase descritos hasta la fecha.

Por este motivo, pensamos en la posibilidad de preparar otros metanuro derivados de dppm que contuvieran el fragmento $M^0(CO)_4$ ($M = Cr, Mo, W$). Para ello, pensamos en utilizar acetilacetonato complejos de oro, cuyas propiedades como agentes desprotonantes ya han sido mencionadas en el presente trabajo (ver ecuación 6) y que se encontraban bien establecidas en nuestro laboratorio con anterioridad.^[7]

Así, ensayamos las reacciones entre $[M(CO)_4\{(PPh_2)_2CH_2\}]$ con $[Au(acac)(PPh_3)]$ en proporciones 1:1 ó 1:2, así como las de los complejos **19-21** con el mismo reactivo en proporciones equimoleculares. La primera de las mismas debiera conducir a la preparación de los metanuro complejos **19-21**, cuya síntesis acabamos de describir. La segunda y tercera podrían llevarnos a la preparación de metanuros disustituídos del tipo $[M\{(PPh_2)_2C(AuPPh_3)_2\}]$, de los que no existe ni un solo ejemplo en la bibliografía en el que M sea un centro metálico en estado de oxidación cero.

Sin embargo, en todos los casos, las reacciones no progresan y tras varias horas de reacción se recuperan los productos de partida inalterados, lo que confirma la mencionada dificultad para extraer un protón de los complejos de metales en estado de oxidación cero, que no hemos podido llevar a cabo con acetilacetonato derivados y que requiere agentes desprotonantes más enérgicos, como Li^nBu .

En el esquema 1 se muestran, de manera resumida, las reacciones recogidas en esta apartado.



Esquema 1

II-1-2. Complejos con el ligando 1.1.1-tris(difenilfosfinometil)etano.

Como hemos comentado al comienzo del capítulo, en este apartado vamos a describir la síntesis de derivados heteropolinucleares de metales del grupo 6 y oro, que contengan el ligando $(PPh_2CH_2)_3CCH_3$ (tdppme).

Sobre esta fosfina hay menos trabajo descrito en la bibliografía que sobre las anteriores (dppm y tdppm), y en la mayoría de sus derivados actúa como ligando tridentado quelato, como en los complejos de rutenio $[RuH(BH_4)(\eta^3\text{-tdppme})]$, $[RuH_2(AsPh_3)(\eta^3\text{-tdppme})]$,^[69] $[Ru_2Cl_3(\eta^3\text{-tdppme})]Cl$ ó $[Ru(MeCN)_3(\eta^3\text{-tdppme})](CF_3SO_3)_2$ ^[69,70] o en los carbonil derivados *fac*- $[Mn(CO)_3(\eta^3\text{-tdppme})]Br$ ^[71,72] ó *fac*- $[Mo(CO)_3(\eta^3\text{-tdppme})]$.^[73]

Por otro lado, con este ligando trifosfina, se conocen compuestos heteropolinucleares de oro y rodio, iridio o rutenio con diferente grado de nuclearidad (de dos a cuatro centros metálicos). Estos pueden ser de los tipos $[(\eta^3\text{-tdppme})MH_3(AuL)_n]^{n+}$ (M = Rh, Ir; n = 1, 2), $[(\eta^3\text{-tdppme})MH_2(AuL)_3]^{2+}$ (M = Rh, Ir), $[(\eta^3\text{-tdppme})RuH_3(AuL)_n]^{(n-1)+}$ (n = 1, 2, 3), ó $[(\eta^3\text{-tdppme})RuH_2(AuL)_3]^+$,^[70,74,75] donde L puede ser PR_3 ó AsR_3 .

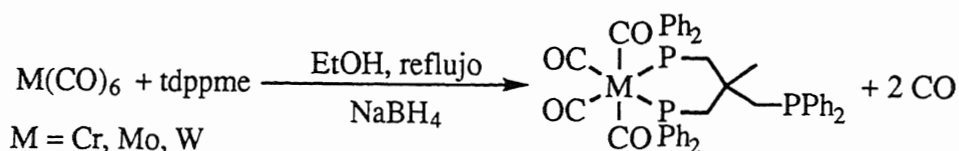
Sin embargo, todos estos compuestos son clusters, en los que la unión entre el centro de oro y los de rodio, iridio o rutenio se realiza a través de interacciones metal-metal, soportados mediante hidruros puente. Así, el ligando trifosfina presenta en todos ellos el mismo tipo de coordinación tridentado quelato, que hemos comentado anteriormente.

Por el contrario, tan sólo el compuesto $[(AuCl)_3(\mu_3\text{-tdppme})]$ ^[76] se coordina como bidentado puente a tres fragmentos metálicos iguales y existen únicamente cuatro derivados en los que actúa como bidentado quelato, lo que sucede en los carbonil complejos *fac*- $[Mn(CO)_3Br(\eta^2\text{-tdppme})]$ ^[77] ó $[M(CO)_4(\eta^2\text{-tdppme})]$ (M = Cr, Mo, W).^[78]

Estos tres últimos son semejantes a los compuestos de partida con

tris(difenilfosfino)metano, que hemos empleado en el capítulo anterior para la preparación de complejos heteropolinucleares. En efecto, la presencia de un átomo de fósforo libre en ellos, permite que actúen como ligandos coordinándose a otros centros metálicos, como oro, formando así complejos dinucleares de oro y metales del grupo 6, lo que constituye nuestro objetivo de trabajo. En esos derivados, además, la trifosfina mostraría un modo de coordinación quelato-puente, de los que no existe en la bibliografía ni un sólo ejemplo descrito.

Para ello, pensamos en la utilización de los derivados $[M(CO)_4\{(PPh_2CH_2)_2C(CH_3)CH_2PPh_2\}]$ como productos de partida. Como ya hemos visto, estos productos fueron preparados en 1971^[78] con $M = Cr, Mo, W$, por reacción entre el hexacarbonilo metálico correspondiente y la fosfina en etanol a temperatura de reflujo durante 5 horas y en presencia de $NaBH_4$, que cataliza la sustitución (ecuación 11). La cristalización de los productos se consigue manteniendo la mezcla en agitación a temperatura ambiente durante al menos 12 horas.

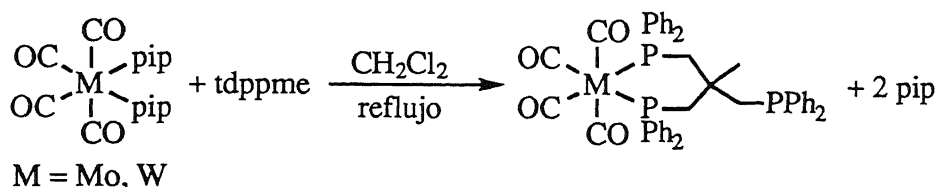


(ecuación 11)

Sin embargo, nosotros hemos empleado el mismo método de síntesis descrito en el apartado anterior para los complejos homólogos con $tdppm$, y que consiste en el desplazamiento de los ligandos N-dadores de los derivados $cis-[M(CO)_4(pip)_2]$ (ver ecuación 3). Por ello, hemos reducido nuestro estudio a los derivados de molibdeno y wolframio, ya que no existe el precursor adecuado de cromo.

Así, la reacción de cantidades equimoleculares de los anteriores con la trifosfina, en diclorometano a temperatura de reflujo, conduce a los mismos compuestos $[M(CO)_4(\eta^2\text{-}tdppme)]$ ($M = Mo, W$) en aproximadamente una

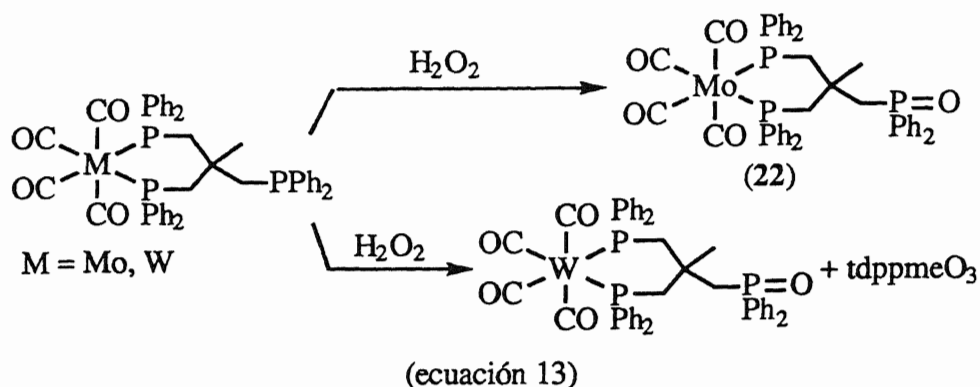
hora y media de reacción y con elevados rendimientos, tal como se muestra en la ecuación 12.



(ecuación 12)

Estos complejos muestran en su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos resonancias. La primera, a -27.2 (Mo) ó -27.9 ppm (W), corresponde al átomo de fósforo libre, mientras que la de doble intensidad que la anterior, aparece a 20.1 (Mo) ó 0.1 ppm (W). Sin embargo, en el caso del derivado de wolframio, en ocasiones, se observó la presencia de una tercera resonancia situada a 25.8 ppm. Esto nos hizo suponer que dicha señal podría corresponder a un nuevo producto, en el que el átomo de fósforo libre se hubiera oxidado en presencia del oxígeno del aire, lo que se confirma por la presencia de una banda de intensidad media a 1184 cm^{-1} en el espectro infrarrojo de dichas mezclas, y que asignamos a una vibración de tensión $\nu(\text{P}=\text{O})$.^[79]

Por ello, nos propusimos la síntesis de estos productos, por reacción de los fosfino complejos con H_2O_2 . Si bien para molibdeno el proceso tiene lugar tal como se esperaba, obteniéndose el complejo $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{O}\}]$ (22), en el caso de wolframio, su RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra, además de las resonancias propias del producto buscado, una señal intensa a 29.4 ppm, que podría corresponder a la fosfina libre con los tres átomos de fósforo oxidados. Este extremo fue confirmado en su espectro de masas, en el que el pico más intenso es el debido a $(\text{OPPh}_2\text{CH}_2)_3\text{CCH}$ ($m/z = 673$, 100%).



Así, no es posible aislar el derivado de wolframio en estado puro, si bien puede identificarse por sus espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y masas. El primero de ellos muestra dos singletes de distinta intensidad, que resuenan a 0.1 y 25.8 ppm y que se deben a los dos átomos de fósforo unidos a wolframio y al fósforo oxidado, respectivamente. Además, la de mayor intensidad presenta los satélites debidos al acoplamiento de los dos átomos de fósforo con ^{183}W [$J(\text{P}_X\text{-W}) = 116.5$ Hz]. Por su parte, en su espectro de masas se observa el pico debido al ion molecular a $m/z = 937$ (3%), así como el correspondiente al ion $[\text{M-CO}]^+$ a $m/z = 909$ (10%).

El complejo **22** se obtiene como un sólido de color blanco estable al aire. Es soluble en diclorometano, cloroformo y acetona, parcialmente soluble en éter dietílico e insoluble en hexano, y en disolución acetónica se muestra como no conductor. Sus propiedades físicas y datos analíticos se recogen en la tabla 7.

Su espectro infrarrojo es similar al de su producto de partida, mostrando como principal diferencia la aparición de una banda ancha muy intensa a 1149 cm^{-1} , debida a la vibración $\nu(\text{P=O})$.

En el espectro de infrarrojo en disolución de diclorometano de **22**, en la zona de vibraciones $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, se observan las tres bandas características de *cis*-tetracarbonil complejos (tabla 8).

La oxidación del fósforo libre del producto de partida se comprueba en su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ya que la resonancia debida a dicho

fósforo, que en el producto inicial se encuentra en la parte negativa del espectro (-27.2 ppm), se desplaza a 25.9 ppm (s). Los dos átomos de fósforo unidos al metal resuenan como un singlete, de aproximadamente doble intensidad que el anterior, a 19.6 ppm.

Por otro lado, su espectro de RMN de ^1H muestra tres señales, cuya integración relativa es 3:2:4. La primera de ellas resuena como singlete a 0.86 ppm y es debida al grupo metilo. La segunda, correspondiente al grupo metileno unido al fósforo oxidado, aparece como un doblete por acoplamiento con dicho átomo de fósforo. Por último, cada uno de los dos grupos metileno unidos a los átomos de fósforo coordinados al metal del grupo 6 presentan el "pattern" característico de un sistema ABX, siendo X su átomo de fósforo adyacente. La figura 9a muestra el espectro correspondiente a **22**, mientras que la figura 9b muestra el espectro simulado de dicho sistema ABX.

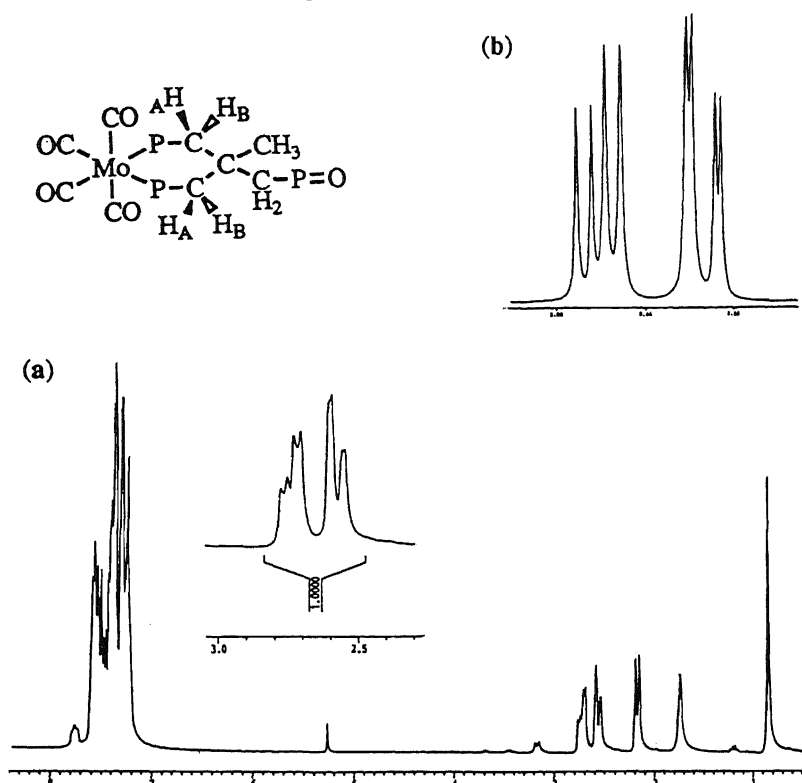
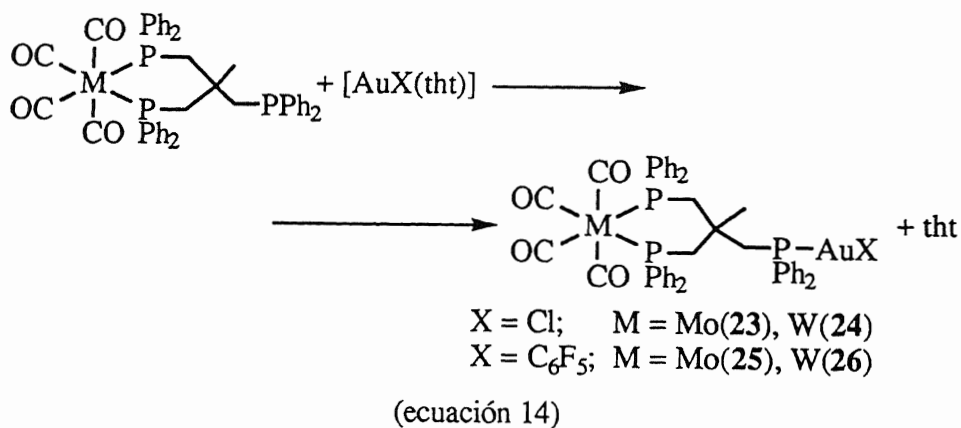


Figura 9. Espectro RMN de ^1H de $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{O}\}]$ (**22**) (a); espectro simulado del sistema ABX (b).

En la tabla 9 se encuentran recogidos los datos del espectro de RMN de ^1H de este compuesto, incluyendo el centro del sistema AB mencionado (Z), así como los desplazamientos químicos calculados para los protones A y B.

Su espectro de masas (FAB+) está de acuerdo con la estequiometría propuesta, dada la aparición del pico que corresponde al ion molecular a $m/z = 849$ (20%), con distribuciones isotópicas teórica y experimental coincidentes. También aparecen picos correspondientes a la pérdida de uno a cuatro grupos $\text{C}\equiv\text{O}$, así como un pico a 673, cuyo m/z coincide con el esperado para $(\text{OPPh}_2\text{CH}_2)_3\text{CCH}_3$.

A partir de los fosfino complejos de molibdeno y wolframio mencionados, hemos ensayado sus reacciones con cloro o pentafluorofeniltetrahidrotiofenooro(I). Tal y como esperábamos, éstas transcurren con desplazamiento del ligando S-dador y formación de complejos dinucleares en los que la trifosfina utiliza dos átomos de fósforo para unirse al centro de molibdeno o wolframio y el tercero para enlazarse al grupo AuX (ecuación 14).



Los compuestos **23-26** son sólidos blancos (**23, 25**) o amarillos (**24, 26**), estables al aire durante períodos prolongados de tiempo. Son solubles en diclorometano, cloroformo y acetona, parcialmente solubles en

éter dietílico e insolubles en hexano y se comportan como no conductores en disolución de acetona. Los datos analíticos, rendimiento, punto de fusión y conductividad de los nuevos complejos se recogen en la tabla 7.

En sus espectros infrarrojos se observa, además de las vibraciones características de la fosfina, una banda de intensidad media a 333 cm^{-1} en los cloro derivados **23** y **24** o las bandas debidas a los grupos pentafluorofenilo a 1501 (vs), 955 (vs) y ≈ 800 (m) cm^{-1} en el caso de los complejos **25** y **26**.

Nuevamente, el estudio de la región entre 2200 y 1700 cm^{-1} en su espectro infrarrojo en disolución, confirma la disposición *cis* esperada para los cuatro ligandos carbonilo (ver tabla 8).

La coordinación del fragmento AuX queda patente en sus espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, dado el gran desplazamiento que sufre la señal del fósforo libre (P_A) en el producto de partida (≈ -27 ppm) hacia campos más bajos ($\Delta \geq 44$ ppm). Tras la coordinación, éste resuena como singlete en los cloro complejos, a 17.1 (**23**) ó 16.9 ppm (**24**) y como multiplete por acoplamiento con los átomos de flúor en los derivados con pentafluorofenilo, a 25.6 (**25**) ó 25.4 ppm (**26**).

La señal debida a los dos átomos de fósforo del ciclo (P_X) no se ve afectada apenas por este hecho, a diferencia de lo que sucede en los productos con tris(difenilfosfino)metano, lo que es razonable si tenemos en cuenta el mayor número de átomos de carbono (3 frente a 1) que separan a los átomos de fósforo.

Los espectros de RMN de ^1H de los cuatro derivados son similares al descrito para el compuesto **22**, mostrando un singlete correspondiente al grupo metilo a ≈ 1 ppm, un doblete debido al CH_2 próximo al centro de oro a ≈ 2.4 ppm y un sistema ABX, que corresponde a los otros dos grupos metileno, centrado a ≈ 2.7 (M = Mo) ó ≈ 2.8 ppm (M = W) (ver tabla 9).

Por otro lado, la presencia de un grupo pentafluorofenilo coordinado al centro de oro(I), produce la aparición de tres resonancias en los espectros de RMN de ^{19}F de los productos **25** y **26**.

Los espectros de masas (FAB+) de estos derivados **23-26**, muestran

la presencia del ion molecular a $m/z = 1069$ (23, 52), 1053 (24, 71), 1086 (25, 100) ó 1284 (26, 90%), con distribuciones isotópicas calculadas de acuerdo con las encontradas de forma experimental.

Además de estos picos, aparecen otros de menor valor de m/z , correspondientes a la formación de fragmentos en los que se ha producido la pérdida de grupos carbonilo, y en todos ellos se observa la presencia de una señal a $m/z = 821$, que corresponde al ion $[\text{Au}(\text{tdppme})]^+$.

Se ha determinado la estructura cristalina del derivado $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\text{AuCl}]$ (23) por difracción de rayos X. Los monocristales necesarios para ello fueron obtenidos por lenta difusión de hexano sobre una disolución a -20°C del complejo en diclorometano. En la figura 10 se muestra dicha estructura y las principales distancias y ángulos de enlace pueden verse recogidos en la tabla 33.

Esta estructura presenta un centro de molibdeno en un entorno octaédrico, si bien ahora la distorsión es mucho menor que en las cuatro estructuras descritas anteriormente, con una desviación máxima respecto del ángulo ideal de 7.3° . Además, en los complejos anteriores la máxima distorsión era causada por el ligando quelato, con un ángulo P-Mo-P de $65.97(7)^\circ$ en $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\}]$ (20), mientras que el mismo ángulo es ahora de $90.14(6)^\circ$. Esto es, lógicamente, debido al aumento del número de átomos que forman el ciclo, lo que disminuye las tensiones dentro del mismo.

Todas las distancias Mo-C son del mismo orden, y están comprendidas en el rango $1.991(7)$ - $2.041(8)$ Å. En cuanto a las distancias Mo-P, de $2.509(2)$ y $2.537(2)$ Å, son prácticamente iguales que las encontradas en los complejos $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{dppm})]$ ($2.535(3)$ y $2.501(2)$ Å)^[51] ó $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-tdppme})]$ ($2.561(1)$ Å)^[73].

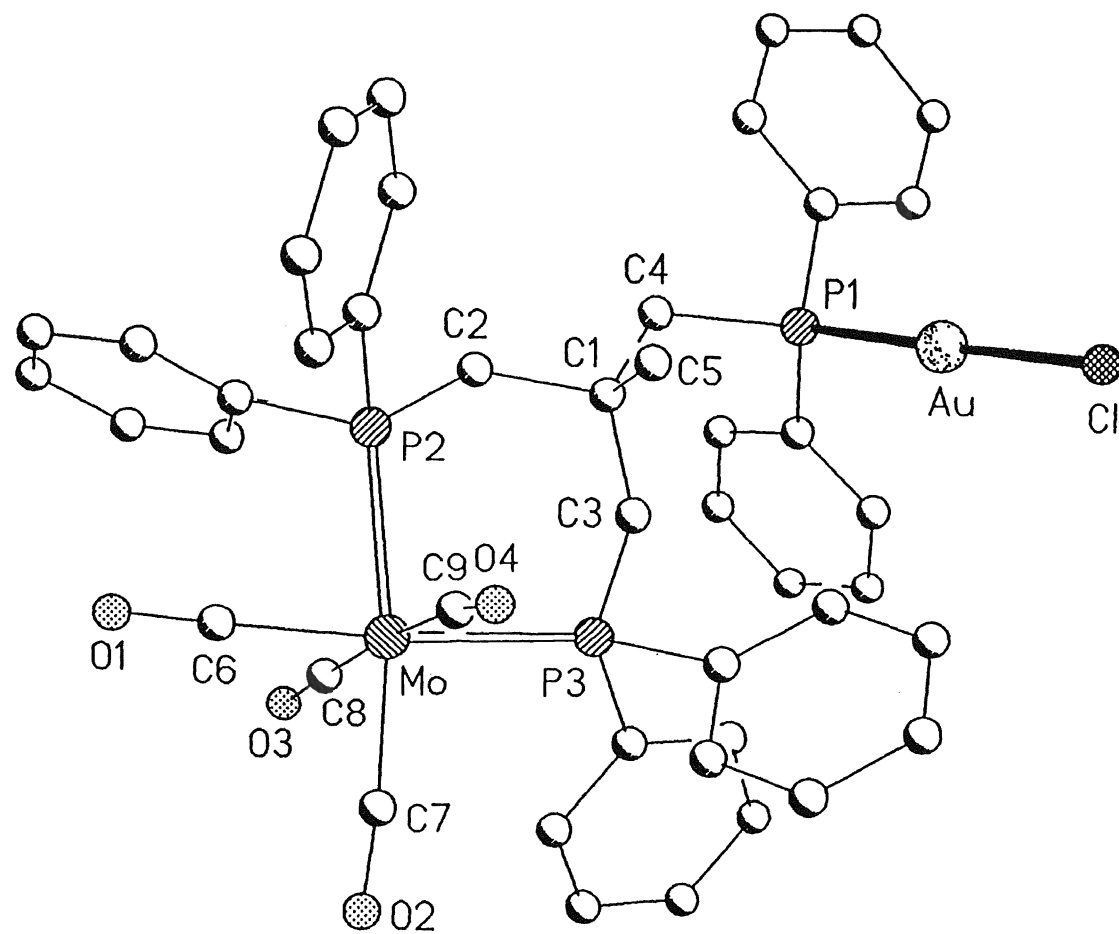


Figura 10. Estructura cristalina de [Mo(CO)₄{(PPh₂CH₂)₂C(CH₃)CH₂PPh₂}AuCl](23).

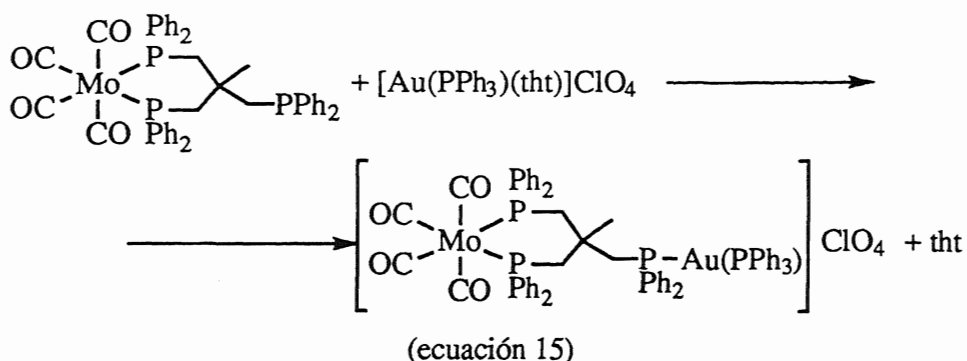
Por otro lado, el centro de oro(I) se encuentra en un entorno lineal, con un ángulo P-Au-Cl de $177.47(7)^\circ$. La distancia Au-Cl ($2.284(2) \text{ \AA}$) es similar a las observadas en el derivado $[(\text{AuCl})_3(\text{tdppme})]^{[76]}$ (2.292 \AA) o en el complejo de tris(difenilfosfino)metano $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPPh}_2\text{AuCl}\}]$ (**2**) ($2.275(1) \text{ \AA}$).

Lo mismo sucede con la distancia Au-P, de $2.232(2)$ en **23**, y de 2.239 \AA en el compuesto $[(\text{AuCl})_3(\text{tdppme})]^{[76]}$ y $2.225(1) \text{ \AA}$ en **2**. Estas son, a su vez, menores que las distancias observadas en los pentafluorofenil complejos $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPPh}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$ (**5**) ($2.274(2) \text{ \AA}$) ó $\text{NBu}_4[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$ (**14**) ($2.283(2) \text{ \AA}$), lo que confirma la mayor influencia *trans* del grupo C_6F_5^- comparado con el ion Cl^- .

Hemos ensayado una reacción semejante a las anteriores entre el trifosfino complejo de molibdeno y $[\text{Au}(\text{tht})(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$, lo que debería conducir a la preparación de complejos dinucleares catiónicos. Así, la adición del derivado de oro(I) sobre una disolución en diclorometano del compuesto de molibdeno evolucionaría con desplazamiento del ligando S-dador, lo que se pone de manifiesto por el olor característico de este ligando libre. Tras una hora de agitación a temperatura ambiente, la evaporación del disolvente y adición de éter dietílico produce la cristalización de un sólido blanco.

Su espectro infrarrojo es parecido al del compuesto de partida y muestra las bandas correspondientes a un *cis*-tetracarbonil derivado, así como las debidas al ligando tridentado en la región entre 500 y 600 cm^{-1} . Sin embargo, y a diferencia de aquel, muestra una vibración a 537 cm^{-1} de intensidad media, característica del ligando PPh_3 coordinado. Además, la presencia de bandas a ≈ 620 (m) y 1100 (vs, br) cm^{-1} indica la existencia del anión ClO_4^- .

Con esos indicios pensamos en la formación de un complejo dinuclear, de acuerdo con la siguiente ecuación.



Sin embargo, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ registrado a temperatura ambiente (fig. 11a) no está de acuerdo con la estructura que proponemos. Así, muestra únicamente una resonancia muy intensa a 20.45 ppm y dos señales muy anchas y de poca intensidad centradas a 20.3 y 44.0 ppm, respectivamente. La presencia de esas señales anchas nos hizo pensar en la existencia de algún equilibrio rápido a esa temperatura. Para confirmar este extremo registramos su espectro a -50°C , que se recoge en la figura 11b.

Este es ahora más complicado y presenta ocho señales. Las dos situadas a campo más alto son también las de mayor intensidad, y resuenan como singletes a 19.5 y 19.3 ppm, respectivamente. Cada una de estas resonancias debe corresponder a dos átomos de fósforo de una trifosfina bidentado quelato, unidos a un centro de molibdeno. Como hemos visto anteriormente, estas señales no se ven demasiado afectadas por la coordinación del tercer átomo de fósforo. Así, esas dos señales parecen indicar la existencia de dos compuestos diferentes que presenten el grupo MoP_2 .

Además, aparecen cuatro multipletes a 45.6, 42.9, 31.2 y 28.5 ppm, que forman un sistema AB semejante al que presentan los complejos con tris(difenilfosfino)metano **7-9**, lo que sería coherente con la existencia de un sistema P-Au-PPh_3 , como el que presenta el producto de la ecuación 15.

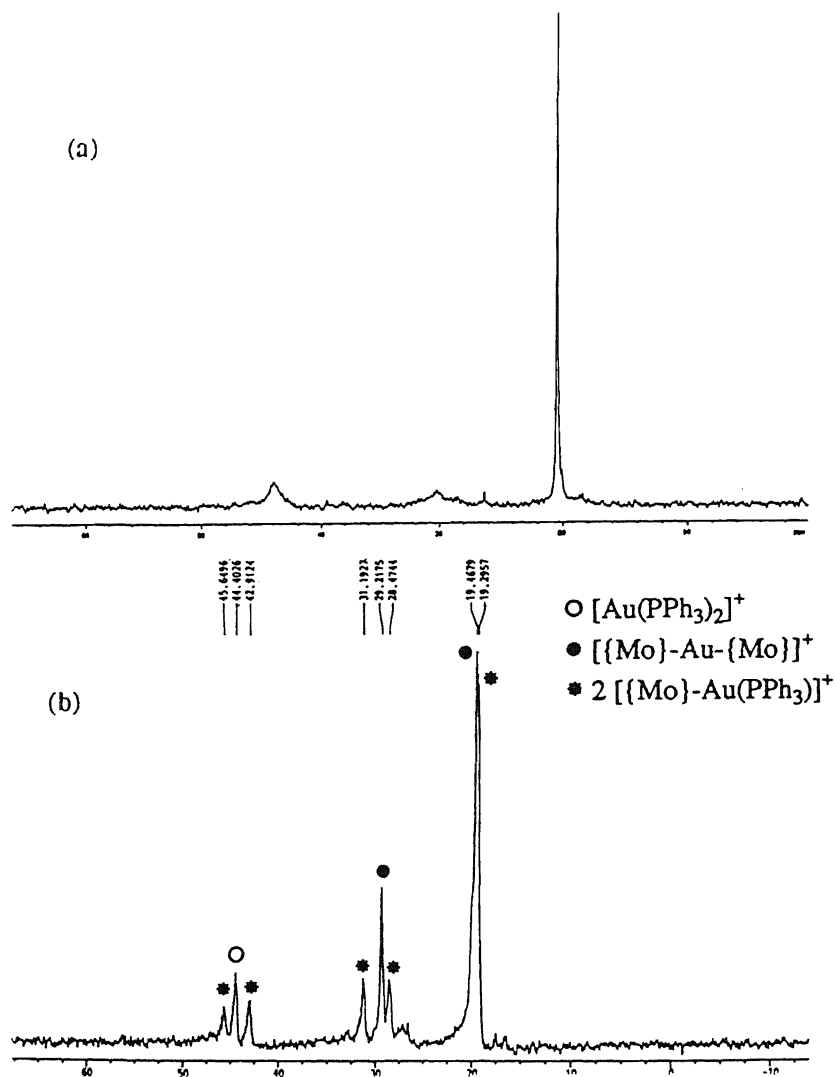
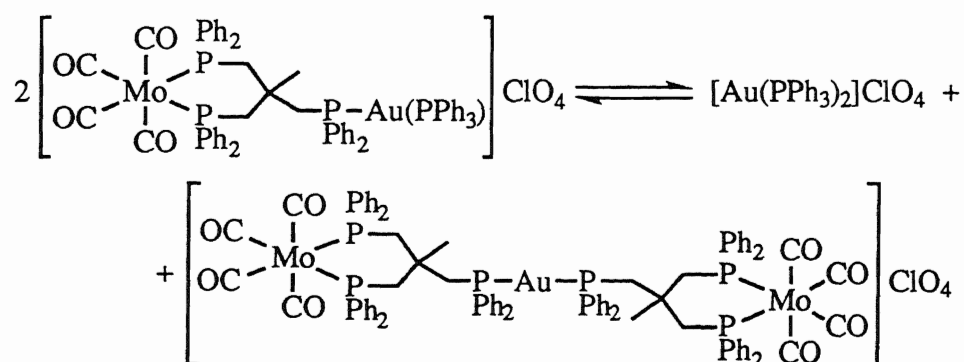


Figura 11. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{PPh}_2\}\text{Au}(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$ a temperatura ambiente (a) y a -50°C (b).

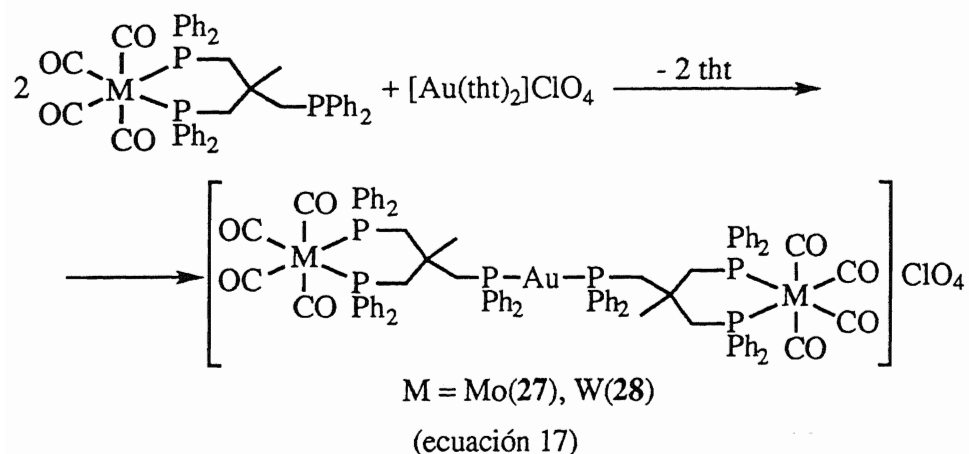
Por último, aparecen dos singletes a 29.2 y 44.4 ppm, el último de los cuales se identifica como correspondiente al catión $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$. Con todos estos datos, pensamos que el proceso que tiene lugar es el representado en la ecuación 15, pero donde el producto formado sufre un equilibrio de reorganización de ligandos, con formación de un derivado trinuclear y $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$, como se representa en la ecuación 16.



(ecuación 16)

Así, los dos átomos de fósforo unidos al centro de oro(I) del compuesto buscado forman el sistema AB y los dos fósforos unidos a molibdeno (P_X) originan uno de los dos singletes a ≈ 19 ppm. El otro, procede de los dos átomos de fósforo unidos a molibdeno del complejo trinuclear. Por último, los dos fósforos del entorno de oro(I) de este último derivado resuenan como singlete a 29.2 ppm.

Para confirmar estos resultados pensamos en la síntesis de los complejos trinucleares por reacción entre los carbonil complejos de partida mencionados y $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$ en proporciones molares relativas 2:1.



Los nuevos derivados 27 y 28 se obtienen como sólidos amarillos

pálidos, estables al aire a temperatura ambiente. Son solubles en diclorometano, cloroformo y acetona e insolubles en éter dietílico y hexano. En disolución de acetona se comportan como electrolitos uni-univalentes.

Sus espectros infrarrojos presentan, como diferencia más significativa respecto a los de sus correspondientes productos de partida, la presencia de las vibraciones propias del ion ClO_4^- a ≈ 1100 (vs, br) y 623 cm^{-1} (m).

En disolución de diclorometano, en la zona propia de grupos carbonilo terminales, aparecen las tres bandas características de *cis*- $[\text{M}(\text{CO})_4]$ derivados.

Sus espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran dos singletes, el primero de los cuales, cuya intensidad relativa es aproximadamente la mitad que el otro, corresponde a los átomos de fósforo unidos a oro(I) (P_A). El segundo corresponde a los átomos de fósforo unidos al metal del grupo 6 (P_X). La señal correspondiente al compuesto de wolframio muestra, además, satélites debidos al acoplamiento con el núcleo magnéticamente activo de este metal.

Los espectros de RMN de ^1H de estos derivados son también coherentes con la estructura propuesta, aunque no se encuentran tan resueltos como el del complejo $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{O}\}]$ (22), que hemos comentado anteriormente.

No obstante, muestran un singlete debido al grupo metilo de la fosfina, un singlete ancho correspondiente al grupo metileno próximo al centro de oro(I) y un doblete de multipletes (27) o multiplete (28), debido a los sistemas ABX que forman los metilenos unidos a los átomos de fósforo del entorno del metal del grupo 6.

Sus espectros de masas (FAB+) muestran la presencia del pico correspondiente al ion molecular a $m/z = 1863$ (27, 20) ó 2037 (28, 26%), con distribuciones isotópicas de acuerdo con las calculadas teóricamente, así como los debidos a los fragmentos $[\text{M}(\text{CO})_n(\text{tdppme})\text{Au}]^+$ ($n = 0, 1, 2, 3$). Además, ambos espectros presentan una señal muy intensa a $m/z = 821$, que corresponde al ion $[\text{Au}(\text{tdppme})]^+$.

TABLA 7. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES FISICAS DE LOS COMPLEJOS 22-28.

Compuesto	Rdto. (%)	Análisis ^a		Pto. Fusión (°C)	Λ_m^b
		%C	%H		
22 [Mo(CO) ₄ (tdppmeO)]	66	64.2 (63.7)	4.85 (4.65)	155 (d)	3
23 [Mo(CO) ₄ (tdppme)AuCl]	91	50.35 (50.75)	3.7 (3.7)	188 (d)	5
24 [W(CO) ₄ (tdppme)AuCl]	74	46.55 (46.9)	3.35 (3.4)	196	3
25 [Mo(CO) ₄ (tdppme)Au(C ₆ F ₅)]	68	50.7 (51.2)	3.6 (3.3)	96 (d)	17
26 [W(CO) ₄ (tdppme)Au(C ₆ F ₅)]	56	48.05 (47.7)	3.35 (3.05)	90	21
27 [(Mo(CO) ₄ (tdppme)) ₂ Au]ClO ₄	79	54.75 (55.1)	3.9 (4.0)	155 (d)	127
28 [(W(CO) ₄ (tdppme)) ₂ Au]ClO ₄	66	50.75 (50.55)	3.95 (3.7)	142	160

^a Valores calculados entre paréntesis^b En acetona, ohm⁻¹cm²mol⁻¹

TABLA 8. DATOS DE IR EN DISOLUCION, RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ Y ESPECTROS DE MASAS DE 22-28.

Compuesto	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm^{-1})	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (δ)		Masas m/z (%)
		M-P _X	P _A -Au	
22 $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{tdppmeO})]$	2019(s), 1920(s), 1900(vs)	19.6 (s)	25.9 (s)	849 (20%)
23 $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{tdppme})\text{AuCl}]$	2020(s), 1923(s), 1899(vs)	20.9 (s)	17.1 (s)	1069 (52%)
24 $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{tdppme})\text{AuCl}]$	2016(s), 1920(s), 1889(vs)	1.2 (s) [$J(\text{P}_X\text{-W}) = 113.8 \text{ Hz}$]	16.9 (s)	1053 (71%)
25 $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{tdppme})\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$	2020(s), 1922(s), 1898(vs)	20.5 (s)	25.6 (m)	1086 (100%)
26 $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{tdppme})\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$	2016(s), 1915(s), 1891(vs)	0.9 (s) [$J(\text{P}_X\text{-W}) = 112.1 \text{ Hz}$]	25.4 (m)	1284 (90%)
27 $[[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{tdppme})]_2\text{Au}]\text{ClO}_4$	2020(s), 1924(s), 1896(vs)	20.1 (s)	29.9 (s)	1863 (20%)
28 $[[\text{W}(\text{CO})_4(\text{tdppme})]_2\text{Au}]\text{ClO}_4$	2015(s), 1888(vs), 1835(s)	0.5 (s) [$J(\text{P}_X\text{-W}) = 113.5 \text{ Hz}$]	29.7 (s)	2037 (26%)

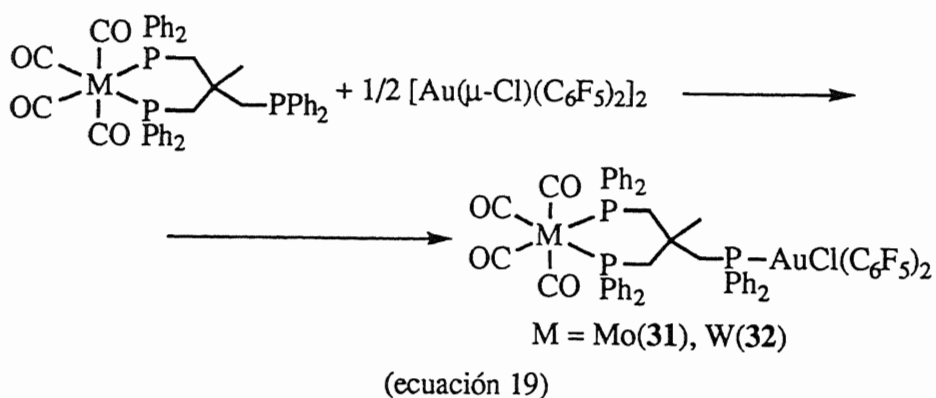
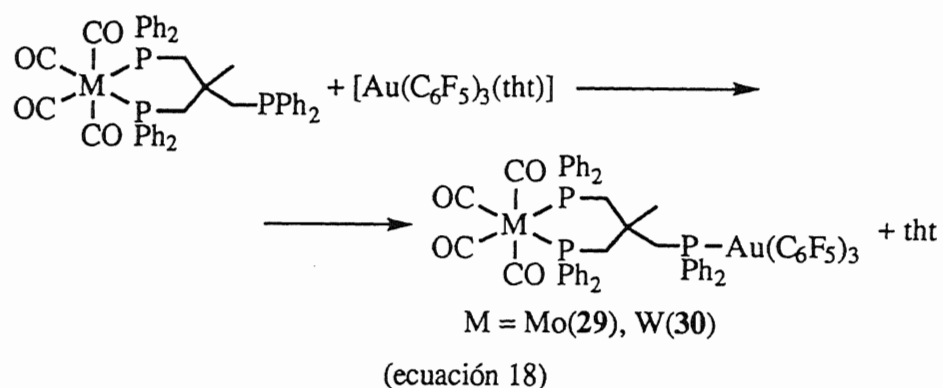
TABLA 9. DATOS DE RMN DE ^1H (δ) DE 22-28.

Compuesto	CH ₃	M-P-CH ₂	2 CH ₂ -P		
			Z (AB)	$\delta(\text{P}_\text{A})$	$\delta(\text{P}_\text{B})$
22 [Mo(CO) ₄ (tdppmeO)]	0.86 (s)	2.19 (d) [J(H-P) = 10.7 Hz]	2.65 (ABX)	2.57 [J(P _A -P _X) = 2.7 Hz]	2.73 [J(P _B -P _X) = 7.2 Hz] [J(P _A -P _B) = 13.6 Hz]
23 [Mo(CO) ₄ (tdppme)AuCl]	1.0 (s)	2.37 (d) [J(H-P) = 11.2 Hz]	2.67 (ABX)	2.65 [J(P _A -P _X) ≈ 0 Hz]	2.69 [J(P _B -P _X) = 2.2 Hz] [J(P _A -P _B) = 3.05 Hz]
24 [W(CO) ₄ (tdppme)AuCl]	1.01 (s)	2.36 (d) [J(H-P) = 11.0 Hz]	2.78 (m)		
25 [Mo(CO) ₄ (tdppme)Au(C ₆ F ₅)]	1.01 (s)	2.38 (d) [J(H-P) = 10.7 Hz]	2.73 (ABX)	2.68 [J(P _A -P _X) = 5.3 Hz]	2.78 [J(P _B -P _X) = 5.0 Hz] [J(P _A -P _B) = 14.1 Hz]
26 [W(CO) ₄ (tdppme)Au(C ₆ F ₅)]	1.0 (s)	2.36 (d) [J(H-P) = 10.0 Hz]	2.81 (m)		
27 [(Mo(CO) ₄ (tdppme)) ₂ Au]ClO ₄	0.97 (s)	2.66 (s)	2.41 (m)		
28 [(W(CO) ₄ (tdppme)) ₂ Au]ClO ₄	0.99 (s)	2.61 (s)	2.51 (m)		

De los resultados anteriores se desprende que el átomo de fósforo libre de los derivados de partida es capaz de coordinarse a otros centros de oro(I) para dar complejos di- o tri-nucleares. Pensamos que estos resultados se podrían extender a productos de oro(III), dando complejos dinucleares de Mo(0)-Au(III), inéditos hasta la fecha.

En este sentido, hemos ensayado las reacciones entre los fosfino complejos de partida $[M(CO)_4(\eta^2\text{-tdppme})]$ y los compuestos de oro(III) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{tht})]$ ó $[\text{Au}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ en proporciones molares 1:1 ó 1:2, respectivamente.

En todos los casos se produce, mediante el desplazamiento de tetrahidrotiofeno o la ruptura del doble puente halógeno, la coordinación del átomo de fósforo libre al nuevo centro de oro(III), como se esquematiza en las siguientes ecuaciones.



Los nuevos complejos se aíslan como sólidos blancos (**29**, **31**) o amarillos (**30**, **32**), estables a temperatura ambiente frente al aire y la humedad. Son solubles en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico e insolubles en hexano y se comportan como no conductores en disolución de acetona. Sus datos analíticos y propiedades físicas se recogen en la tabla 10.

En los espectros infrarrojos de todos ellos se observan las vibraciones debidas a la trifosfina, además de las tres bandas correspondientes a los cuatro grupos carbonilo en disposición *cis* en sus espectros infrarrojos en disolución.

Además, los compuestos **29** y **30** presentan vibraciones a ≈ 1507 (vs) y 969 (vs) cm^{-1} , ésta última propia de grupos C_6F_5 unidos a centros de oro(III) y una doble banda de intensidad media a ≈ 803 y 793 cm^{-1} , propia de tris(pentafluorofenil) derivados.^[80] Los complejos **31** y **32** muestran bandas similares a ≈ 1507 (vs) y 969 (vs, **31**) ó 962 (vs, **32**), ≈ 808 (m) y 797 (m) cm^{-1} , estas dos últimas debidas a dos grupos C_6F_5 en *cis*,^[81] además de una vibración de intensidad media a 336 (**31**) ó 332 cm^{-1} (**32**), correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{Au-Cl})$.

Sus espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran dos resonancias. La de mayor intensidad, que corresponde a los dos átomos de fósforo del anillo de seis miembros (P_X), resuena entre 21 y 22 ppm para $M = \text{Mo}$ (**29**, **31**) o entre 1.5 y 2 ppm para $M = \text{W}$ (**30**, **32**), mostrando las señales de estos dos últimos productos satélites por acoplamiento con ^{183}W (tabla 12).

La segunda resonancia aparece como multiplete por acoplamiento con los átomos de flúor de los grupos pentafluorofenilo en *trans* y es debida al centro de fósforo unido a oro(III) (P_A). Esta última señal no se observa en el complejo **30** por hallarse solapada con la debida a los dos fósforos P_X , que aparece como una banda ancha asimétrica.

La disposición de los grupos pentafluorofenilo se confirma mediante el análisis de sus espectros de RMN de ^{19}F . Así, los de los complejos **29** y **30** muestran, en la región correspondiente a los átomos de flúor *para*, dos tripletes de intensidades relativas 2:1, de acuerdo con la existencia del

fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ en estos derivados. Los espectros de los complejos **31** y **32** en la misma región muestran dos tripletes, cuya integración relativa es 1:1, lo que parece confirmar la disposición *cis* de los dos grupos C_6F_5 de cada compuesto (ver tabla 11).

Por otro lado, sus espectros de RMN de ^1H son similares a los de los productos descritos en este apartado, mostrando tres señales de integración relativa 3:4:2. Estas resuenan como singlete la primera (debida al grupo metilo), sistema ABX la de mayor intensidad (correspondiente a los dos grupos CH_2 del anillo) y doblete la última (debida al grupo metileno próximo a oro(III)).

Los datos de los espectros de RMN de ^1H de los derivados **29-32** se encuentran recogidos en la tabla 13, incluyendo los centros de los sistemas ABX, así como los desplazamientos químicos calculados para los átomos de hidrógeno A y B, a excepción de los del complejo **29**, en el que no es posible obtener estos valores, por encontrarse solapado en parte el sistema ABX con el doblete del grupo metileno.

En sus espectros de masas (FAB +) aparece de nuevo el pico debido al ion molecular, si bien con intensidades pequeñas, siendo la mayor la encontrada en el derivado **32** ($m/z = 1480$, 13%). Además, muestran señales correspondientes a cationes originados por la pérdida de grupos $\text{C}\equiv\text{O}$ y C_6F_5 , así como los fragmentos $[\text{M}(\text{tdppme})]^+$, donde M puede ser oro ($m/z = 821$), molibdeno ($m/z = 722$) ó wolframio ($m/z = 807$).

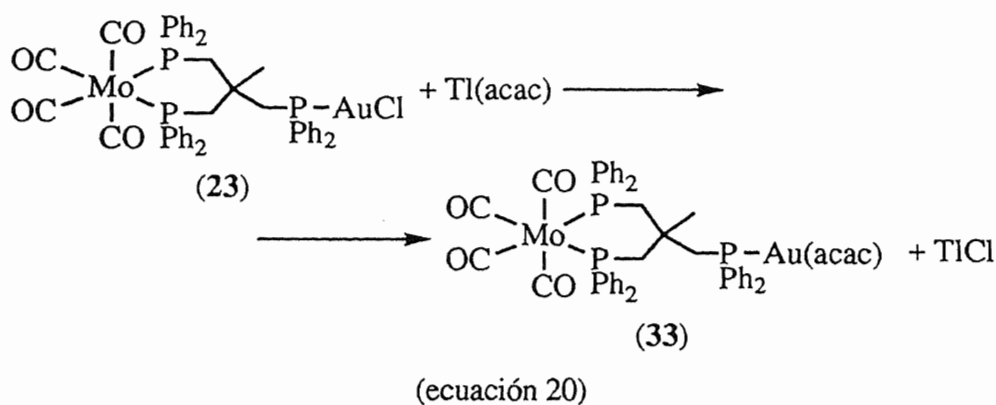
Por otro lado, ya hemos comentado que acetilacetonato complejos de oro(I), como $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$ ó $[\text{Au}(\text{acac})_2]^-$, poseen propiedades como desprotonantes y son buenos reactivos para la preparación de metanuros a través de procesos como, por ejemplo, los que hemos estudiado en el apartado anterior de esta Memoria.

En aquel, el uso de complejos con $(\text{PPh}_2)_3\text{CH}$ como ligando posibilita este tipo de reacciones, dada la acidez del protón del grupo metino unido a tres átomos de fósforo.

En el presente capítulo hemos descrito la preparación de compuestos con la fosfina $(PPh_2CH_2)_3CCH_3$, en la que no existe ningún carbono unido a dos átomos de fósforo, lo que rebaja considerablemente la acidez de todos sus protones, haciendo imposible, previsiblemente, su desprotonación.

Por ello, pensamos que la reacción entre el cloro complejo **23** y $Tl(acac)$ podría evolucionar con precipitación de $TlCl$, tras lo cual, dada la imposibilidad de formarse acetilacetona, se produciría la coordinación del ligando acetilacetonato sobre la vacante coordinativa creada en el centro de oro(I).

Efectivamente, la reacción entre **23** y un ligero exceso de acetilacetonato talioso transcurre con precipitación de $TlCl$, que, tras un día de agitación a temperatura ambiente, se elimina por filtración. De la disolución resultante se aísla el compuesto **33** como un sólido de color blanco.



El nuevo complejo es estable al aire y la humedad durante períodos de tiempo prolongados, es soluble en diclorometano, cloroformo y acetona, parcialmente soluble en éter dietílico e insoluble en hexano. En disolución de acetona se muestra como no conductor.

Su espectro infrarrojo muestra, como diferencia más significativa respecto del cloro complejo de partida, la aparición de dos bandas anchas a 1655 y 1641 cm^{-1} de gran intensidad, correspondientes a la vibración de tensión $\nu(C=O)$ del ligando acetilacetonato coordinado a través del carbono

C₃.^[82] Naturalmente, la vibración de tensión $\nu(\text{Au-Cl})$ del producto de partida ha desaparecido.

Por otro lado, su espectro infrarrojo en disolución de diclorometano, muestra nuevamente el "pattern" característico de *cis*-[M(CO)₄] complejos.

Su espectro de RMN de ³¹P{¹H} es semejante al del derivado de partida, mostrando dos singletes de aproximadamente doble intensidad uno que el otro. El de mayor intensidad, que se debe a los dos átomos de fósforo del ciclo (P_X), resuena a 20.2 ppm, mientras que el que corresponde al fósforo unido a oro(I) (P_A) se desplaza \approx 5 ppm respecto del mismo átomo en el compuesto clorado **23**, observándose ahora a 22.6 ppm (tabla 12).

Por su parte, en el espectro de RMN de ¹H se observan las señales debidas a los grupos CH₃ y CH₂ de la trifosfina como singlete (CH₃), doblete (CH₂-P_A) y multiplete (2 P_X-CH₂), de un modo similar a lo que se observa en los productos anteriormente descritos.

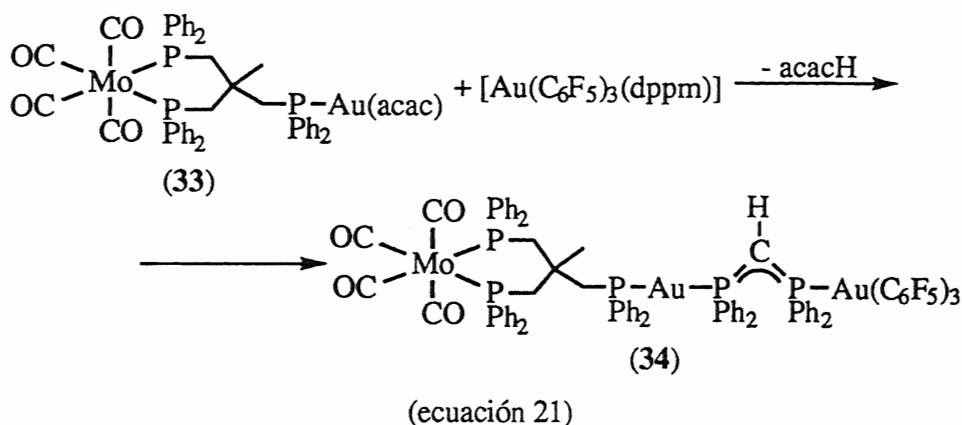
Además, aparecen otras dos resonancias, la primera de ellas como singlete a 2.19 ppm, que corresponde a los dos grupos metilo del ligando acetilacetonato, y la segunda como una señal ancha centrada en 4.51 ppm, que se debe al grupo CH del mismo (tabla 13).

En su espectro de masas no aparece el pico correspondiente al ion molecular, si bien se observan, entre otros, los debidos a fragmentos [M-CO]⁺ (m/z = 1099, 4%), [M-2 CO]⁺ (m/z = 1070, 9%) ó [M-acac]⁺ (m/z = 1031, 15%). Nuevamente, el espectro de masas presenta la señal a m/z = 821, de elevada intensidad, y que se debe al ion [Au(tdppme)]⁺.

Por otro lado, con objeto de comprobar si el nuevo producto **33** es capaz de actuar como reactivo desprotonante, pensamos en ensayar su reacción con derivados que contuvieran fosfinas desprotonables, como dppm ó tdppm.

Así, cuando se lleva a cabo su reacción bajo atmósfera de nitrógeno y en éter dietílico con cantidades equimoleculares de [Au(C₆F₅)₃(dppm)], se produce un cambio de color inmediato de la disolución incolora a amarilla y,

simultáneamente, comienza a precipitar un sólido de color amarillo intenso, que se extrae por filtración.



El compuesto **34** es moderadamente estable en estado sólido, pero se descompone rápidamente en disolución, observándose la decoloración de la disolución cuando se intentan registrar sus espectros de RMN. Es soluble en diclorometano, cloroformo y acetona e insoluble en éter dietílico y hexano.

La pérdida del ligando acetilacetato se confirma en su espectro infrarrojo por la desaparición de las vibraciones a 1655 y 1641 cm^{-1} que se observan en el espectro del producto de partida, lo que es un indicio de que la reacción transcurre tal y como esperábamos.

Además, aparecen las vibraciones características de grupos C_6F_5 a 1504 (vs), 967 (vs) y 790 (m) cm^{-1} , esta última como una doble banda asimétrica, que indican la presencia del grupo tris(pentafluorofenil)oro(III).

Por último, el hecho de que se observe una vibración de intensidad media a 1178 cm^{-1} , propia del sistema metanuro en complejos del tipo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CHPPh}_2)\{\text{M}'\}]$, viene a confirmar la presencia de dicho sistema.

Su espectro infrarrojo en disolución en la región de enlaces $\text{C}\equiv\text{O}$ muestra la presencia de tres bandas semejantes a las observadas en el resto de los complejos descritos hasta el momento, lo que indica que la disposición de

los grupos carbonilo se mantiene inalterada.

Debido a la gran inestabilidad del compuesto **34** en disolución, sus espectros de RMN han sido registrados en el menor tiempo posible y con disoluciones recién preparadas para evitar en lo posible su descomposición. Aún así, en ellos se observan, además de las resonancias propias del complejo, otras señales probablemente debidas a sus productos de descomposición.

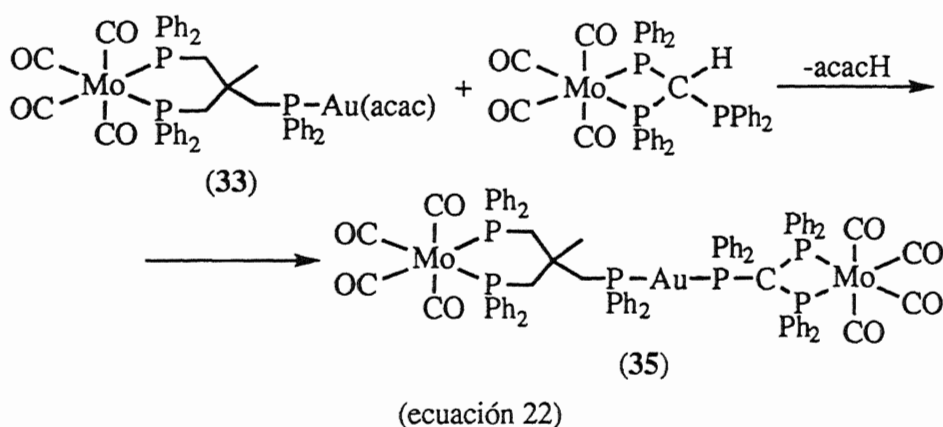
Así, su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, además de otras resonancias debidas a las impurezas mencionadas, muestra un singlete a 21.0 ppm, correspondiente a los dos átomos de fósforo unidos al centro de molibdeno. Los otros tres fósforos resuenan como un sistema ABY, en el que la señal correspondiente al fósforo unido al centro de oro(I) (P_Y) se presenta como un multiplete ancho como consecuencia del acoplamiento con los átomos de flúor del grupo C_6F_5 *trans* al mismo. Los dos átomos de fósforo unidos a oro(I) forman un sistema AB, en el que las señales correspondientes al átomo de fósforo del ligando bis(difenilfosfino)metanuro (P_B) resuenan como doblete por acoplamiento con el núcleo P_Y .

Su espectro de RMN de ^{19}F , que también muestra indicios de descomposición, presenta las seis señales esperadas para los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta* de los dos tipos de grupos pentafluorofenilo, en proporciones relativas 2:1, existentes en la molécula (tabla 11).

Desgraciadamente, su espectro de RMN de ^1H no puede acumularse el tiempo suficiente como para detectar la señal debida al protón del ligando metanuro. Sí muestra, sin embargo, las debidas al ligando tridentado *tdppme*, que aparece como singlete (CH_3), doblete ($\text{CH}_2\text{-P}_A$) y sistema ABX (2 $\text{P}_X\text{-CH}_2$), como ya hemos visto que es usual en otros complejos con este ligando.

Por otro lado, la reacción entre nuestro acetilacetato complejo dinuclear y $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-tdppm})]$ transcurre de una forma semejante a la esquematizada en las ecuaciones 6 ó 9, es decir, con desprotonación de la

trifosfina, formación de *acacH* y coordinación del átomo de fósforo libre de la trifosfina en la vacante coordinativa creada en el centro de oro(I) (ecuación 22).



El nuevo complejo trinuclear **35** se aísla como un sólido amarillo pálido, soluble en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico e insoluble en hexano. En disolución de acetona se comporta como no conductor.

Su espectro infrarrojo muestra de nuevo la desaparición de las bandas debidas al grupo acetilacetonato coordinado al centro de oro(I), mientras que se observan vibraciones debidas al nuevo ligando tridentado, destacando entre ellas la doble banda a 1000 y 990 cm^{-1} y la vibración ancha de intensidad media a 879 cm^{-1} , propias del sistema metanuro $[(\text{PPh}_2)_3\text{C}]^-$.

Respecto a su espectro infrarrojo en disolución, hemos visto hasta ahora que el grupo *cis*- $[\text{M}(\text{CO})_4]$ se caracteriza por la presencia de una banda fina por encima de 2000 cm^{-1} y otras dos vibraciones situadas entre 1850 y 2000 cm^{-1} , una de las cuales es muy ancha, por lo que frecuentemente engloba a la otra o la muestra como un hombro.

El espectro de **35** muestra una banda a 1847 cm^{-1} (s), así como una vibración intensa y muy ancha a 1895 cm^{-1} , que debe englobar alguna otra vibración. Más significativo es el hecho de que presente dos bandas muy

finas a 2004 y 2020 cm^{-1} , lo que indica de forma inequívoca la existencia de dos grupos *cis*- $[\text{M}(\text{CO})_4]$ diferentes. Además, la primera de ellas aparece a una frecuencia semejante a la que presentaban los metanuro complejos de tris(difenilfosfino)metano y molibdeno que hemos descrito en el capítulo anterior.

Su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra dos singletes a 19.9 y 20.8 ppm, correspondientes a los átomos de fósforo de los dos metalociclos. La segunda resuena en una posición próxima a la del resto de los derivados de molibdeno con $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_3\text{CCH}_3$ descritos hasta aquí.

Los dos átomos de fósforo del entorno del centro de oro(I) aparecen como un sistema AB, en el que las señales correspondientes al fósforo de $[(\text{PPh}_2)_3\text{C}]^-$ aparecen como tripletes por acoplamiento con los otros dos átomos de fósforo del sistema metanuro, aunque con una constante de acoplamiento demasiado pequeña como para ser medida.

El espectro de RMN de ^1H muestra, al igual que los otros complejos de *tdppme* descritos hasta aquí, las resonancias características del grupo metilo y de los dos tipos de grupos metileno químicamente inequivalentes existentes en la molécula.

En el espectro de masas (FAB +) de **35** aparece, aunque con muy poca intensidad, el pico correspondiente al ion molecular a $m/z = 1808$ y también se observan otros picos debidos a fragmentos que contienen, o bien la fosfina tris(difenilfosfinometilen)etano, o bien el ligando tris(difenilfosfino)metanuro.

En la tabla 10 se encuentran recogidos los datos analíticos y otras propiedades físicas de los derivados **29-35** y en las tablas 11, 12 y 13 se muestran los datos de infrarrojo en disolución, RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F y ^1H y masas para los mismos.

Por último, el esquema 2 recoge, de manera esquemática, todas las reacciones comentadas en este capítulo.

TABLA 10. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES FISICAS DE LOS COMPLEJOS 29-35.

Compuesto	Rdto. (%)	Análisis ^a		Pto. Fusión (°C)	Λ_m ^b
		%C	%H		
29 [Mo(CO) ₄ (tdppme)Au(C ₆ F ₅) ₃]	72	49.6 (49.45)	2.3 (2.55)	152 (d)	28
30 [W(CO) ₄ (tdppme)Au(C ₆ F ₅) ₃]	74	46.45 (46.75)	2.8 (2.45)	125 (d)	13
31 [Mo(CO) ₄ (tdppme)Au(C ₆ F ₅) ₂ Cl]	55	48.7 (48.95)	3.1 (2.8)	115 (d)	25
32 [W(CO) ₄ (tdppme)Au(C ₆ F ₅) ₂ Cl]	72	46.55 (46.05)	3.05 (2.65)	116 (d)	43
33 [Mo(CO) ₄ (tdppme)Au(acac)]	76	53.25 (53.2)	4.0 (4.1)	80	1
34 [Mo(CO) ₄ (tdppme)Au(PPh ₂ CHPPh ₂)Au(C ₆ F ₅) ₃]	71	50.2 (50.05)	2.75 (2.85)	145	2
35 [Mo(CO) ₄ (tdppme)Au{PPh ₂ C(PPh ₂) ₂ }Mo(CO) ₄]	75	57.35 (57.2)	3.1 (3.2)	125	33

^a Valores calculados entre paréntesis^b En acetona, ohm⁻¹cm²mol⁻¹

TABLA 11. DATOS DE IR EN DISOLUCION Y RMN DE ^{19}F DE 29-35.

Compuesto	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm^{-1})	^{19}F RMN (δ)		
		F_o	F_p	F_m
29 $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{tdppme})\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	2020(s)	-120.0 (m)	-156.3 (t)	-159.8 (m)
	1925(s)		$[\text{J}(\text{F}_p\text{-F}_m) = 19.9 \text{ Hz}]$	
	1893(vs)	-121.8 (m)	-157.1 (t)	-161.2 (m)
			$[\text{J}(\text{F}_p\text{-F}_m) = 20.0 \text{ Hz}]$	
30 $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{tdppme})\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	2016(s)	-119.8 (m)	-156.1 (t)	-159.5 (m)
	1921(s)		$[\text{J}(\text{F}_p\text{-F}_m) = 20.1 \text{ Hz}]$	
	1885(vs)	-121.6 (m)	-156.8 (t)	-160.9 (m)
			$[\text{J}(\text{F}_p\text{-F}_m) = 20.0 \text{ Hz}]$	
31 $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{tdppme})\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]$	2020(s)	-121.0 (m)	-155.4 (t)	-159.5 (m)
	1923(s)		$[\text{J}(\text{F}_p\text{-F}_m) = 20.0 \text{ Hz}]$	
	1896(vs)	-122.6 (m)	-156.2 (t)	-160.9 (m)
			$[\text{J}(\text{F}_p\text{-F}_m) = 19.9 \text{ Hz}]$	
32 $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{tdppme})\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]$	2016(vs)	-121.0 (m)	-155.4 (t)	-159.5 (m)
	1917(s)		$[\text{J}(\text{F}_p\text{-F}_m) = 19.8 \text{ Hz}]$	
	1885(vs)	-122.5 (m)	-156.2 (t)	-160.9 (m)
			$[\text{J}(\text{F}_p\text{-F}_m) = 20.0 \text{ Hz}]$	
33 $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{tdppme})\text{Au}(\text{acac})]$	2020(s)			
	1924(s)			
	1898(vs)			
34 $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{tdppme})\text{Au}(\text{PPh}_2\text{CHPPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	2020(s)	-120.3 (m)	-160.1 (t)	-162.7 (m)
	1925(s)		$[\text{J}(\text{F}_p\text{-F}_m) = 19.4 \text{ Hz}]$	
	1898(vs)	-120.7 (m)	-159.2 (t)	-162.2 (m)
			$[\text{J}(\text{F}_p\text{-F}_m) = 20.2 \text{ Hz}]$	
35 $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{tdppme})\text{Au}\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Mo}(\text{CO})_4]$	2020(vs), 2004(vs)			
	1895(vs), 1847(s)			

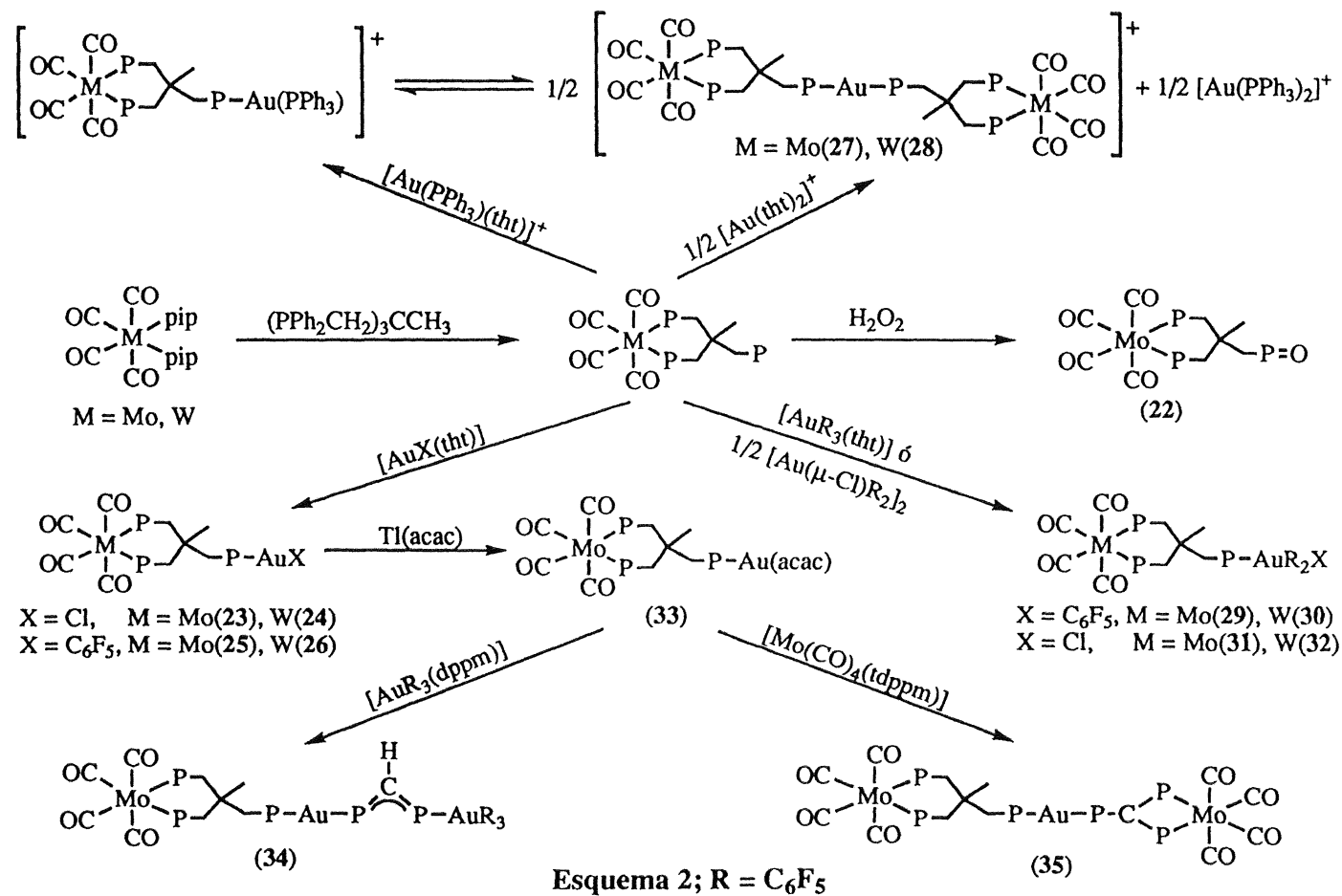
TABLA 12. DATOS DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ Y ESPECTROS DE MASAS DE 29-35.

Compuesto	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (δ)				Masas
	M- P_X	P_A -Au	Au- P_B	P_Y -Mo	m/z (%)
29 $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{tdppme})\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	22.2 (s)	2.3 (m)			1532 (5%)
30 $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{tdppme})\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	2.0 (s) [$J(\text{P}_X\text{-W}) = 112.9$ Hz]	≈ 1.5 (m)			1618 (8%)
31 $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{tdppme})\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]$	21.1 (s)	14.0 (m)			1400 (6%)
32 $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{tdppme})\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]$	1.5 (s) [$J(\text{P}_X\text{-W}) = 112.6$ Hz]	13.9 (m)			1480 (13%)
33 $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{tdppme})\text{Au}(\text{acac})]$	20.2 (s)	22.6 (s)			
34 $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{tdppme})\text{Au}(\text{PPh}_2\text{CHPPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	21.0 (s)	28.5 (s)	33.2 (d) [$J(\text{P}_B\text{-P}_X) = 14.6$ Hz] [$J(\text{P}_A\text{-P}_B) = 316.5$ Hz]	16.9 (m)	
35 $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{tdppme})\text{Au}\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Mo}(\text{CO})_4]$	20.8 (s)	26.6 (s)	33.4 (t) [$J(\text{P}_B\text{-P}_X) \approx 0$ Hz] [$J(\text{P}_A\text{-P}_B) = 315.8$ Hz]	19.9 (s)	1808 (3%)

TABLA 13. DATOS DE RMN DE ^1H (δ) DE 29-35.

Compuesto	CH ₃	M-P-CH ₂	2 CH ₂ -P		
			Z (AB)	$\delta(\text{P}_A)$	$\delta(\text{P}_B)$
29 [Mo(CO) ₄ (tdppme)Au(C ₆ F ₅) ₃]	1.64 (s)	2.28 (d) [J(H-P) = 11.8]	2.15 (ABX)	----- [J(P _A -P _B) = 14.6]	-----
30 [W(CO) ₄ (tdppme)Au(C ₆ F ₅) ₃]	1.65 (s)	2.28 (d) [J(H-P) = 12.1]	2.28 (ABX)	2.18 [J(P _A -P _X) = 4.9] [J(P _A -P _B) = 14.5]	2.38 [J(P _B -P _X) = 4.2]
31 [Mo(CO) ₄ (tdppme)Au(C ₆ F ₅) ₂ Cl]	1.33 (s)	2.84 (d) [J(H-P) = 12.2]	2.50 (ABX)	2.42 [J(P _A -P _X) = 3.7] [J(P _A -P _B) = 12.3]	2.58 [J(P _B -P _X) = 0]
32 [W(CO) ₄ (tdppme)Au(C ₆ F ₅) ₂ Cl]	1.38 (s)	2.84 (d) [J(H-P) = 12.4]	2.61 (ABX)	2.52 [J(P _A -P _X) = 5.2] [J(P _A -P _B) = 15.7]	2.70 [J(P _B -P _X) = 5.2]
33 [Mo(CO) ₄ (tdppme)Au(acac)]*	1.10 (s)	2.25 (d) [J(H-P) = 10.9]	2.52 (m)		
34 [Mo(CO) ₄ (tdppme)Au(PPh ₂ CHPPh ₂)Au(C ₆ F ₅) ₃]	0.99 (s)	2.35 (d) [J(H-P) = 11.2]	2.65 (ABX)	2.61 [J(P _A -P _X) = 5.1] [J(P _A -P _B) = 12.3]	2.69 [J(P _B -P _X) = 5.1]
35 [Mo(CO) ₄ (tdppme)Au{PPh ₂ C(PPh ₂) ₂ }Mo(CO) ₄]	0.74 (s)	1.93 (d) [J(H-P) = 10.4]	1.79 (m) 3.09 (m)		

* El espectro del complejo **33** presenta también las resonancias del ligando acetilacetato a: 2.19 (s) (2 CH₃) y 4.51 ppm (m) (CH). Las constantes de acoplamiento están dadas en Hz.



II-2. COMPLEJOS HOMOPOLINUCLEARES DE ORO.

El capítulo anterior de la presente Memoria lo hemos dedicado a la descripción de derivados heteropolinucleares de oro y metales del grupo 6 con ligandos polifosfina o metanuro actuando como puente.

El capítulo que vamos a abordar a continuación se refiere a compuestos que contienen de uno a tres centros de oro unidos por ligandos di- o tri-fosfina puentes. En el primer apartado se describen los complejos que contienen la fosfina 1,1,1-tris(difenilfosfinometileno)etano (tdppme), cuya utilización en la preparación de complejos heteropolinucleares acabamos de describir. Seguidamente, pasaremos a comentar los derivados con la difosfina vinilideno-bis(difenilfosfina) (vdpp).

II-2-1. Complejos con el ligando 1,1,1-tris(difenilfosfinometileno)etano.

Tal como hemos comentado en el apartado II-1-2 de la presente Memoria, los complejos conocidos hasta la fecha con este ligando tridentado, lo contienen en tres únicos modos de coordinación, actuando en la mayoría de los casos como tridentado quelato^[69-75] (fig. 12 A), mientras que en tan sólo cuatro ejemplos se encuentra como bidentado quelato^[77,78] (fig. 12 B) y únicamente existe un derivado en el que actúa como tridentado puente a tres fragmentos metálicos iguales^[76] (fig. 12 F). Nosotros hemos introducido un nuevo tipo de coordinación en el anterior apartado, ya que en los derivados 23-35 se encuentra actuando como quelato-puente (fig. 12 C).

Dada la naturaleza de esta fosfina, aún existen otras posibilidades de coordinación para la misma, pudiendo unirse a 1, 2 ó 3 centros metálicos iguales o diferentes (fig. 12 D-F).

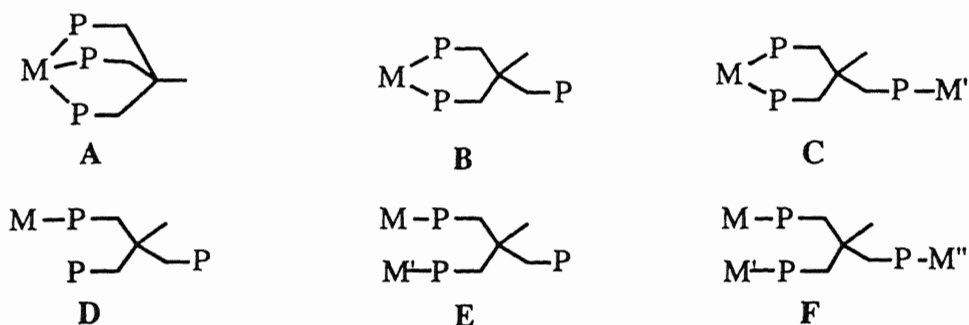
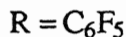
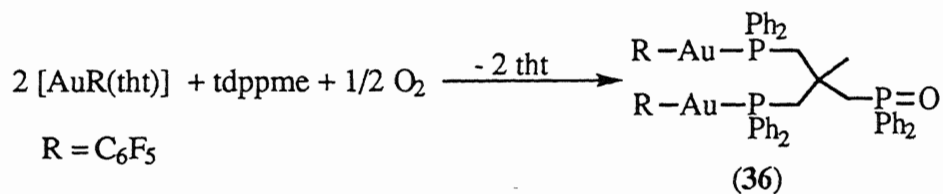


Figura 12. Modos de coordinación del ligando 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano

Dado que sólo cuatro de estas formas se encuentran representadas hasta la fecha, nos propusimos como objetivo la síntesis de pentafluorofenil complejos de oro que contuvieran el ligando en los distintos modos de coordinación posibles, no descritos hasta ahora.

Así, comenzamos por ensayar la reacción de la fosfina con el derivado de oro(I) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ en diferentes proporciones molares, lo que podría en principio dar lugar a complejos monodentado (fig. 12 D), bidentado puente (fig. 12 E) o tridentado puente (fig. 12 F). Cuando los reactivos se encuentran en proporciones equimoleculares, la reacción da lugar a mezclas que no pudimos resolver.

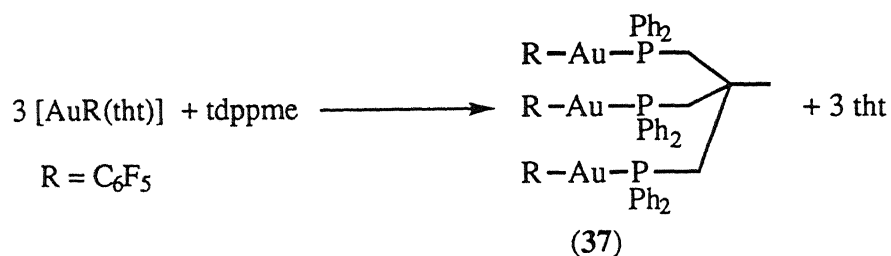
Si la reacción se ensaya en relación molar 1:2, ésta transcurre con desplazamiento de tht, lo que se pone de manifiesto por su olor característico, y coordinación de dos grupos $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)$ a dos de los átomos de fósforo, tal como esperábamos. Sin embargo, el átomo de fósforo libre del complejo formado sufre oxidación en presencia del oxígeno del aire (ecuación 23).



(ecuación 23)

El derivado **36**, que contiene a la fosfina como bidentado puente, se obtiene como un sólido blanco cristalino estable al aire a temperatura ambiente. Es soluble en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico e insoluble en hexano y en acetona se comporta como no conductor.

Por último, cuando la reacción se lleva a cabo en proporciones molares relativas 1:3, ésta da lugar a un complejo en el que cada átomo de fósforo del ligando trifosfina se encuentra enlazado a un fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ y así la fosfina presenta un tipo de coordinación tridentado puente (fig. 12 F).



(ecuación 24)

Este cristaliza en forma de un sólido blanco soluble en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico e insoluble en hexano, mostrando un comportamiento de no conductor en disolución de acetona.

Los espectros infrarrojos de **36** y **37** son muy similares, con la principal diferencia de la presencia de una vibración fuerte situada a 1179 cm^{-1} en el espectro de **36**, que se asigna a la vibración $\nu(\text{P}=\text{O})$. Por lo demás, ambos muestran las bandas de la fosfina entre 450 y 550 cm^{-1} , así como las vibraciones correspondientes a los grupos pentafluorofenilo unidos a oro(I) a 1501 (vs), ≈ 954 (vs) y ≈ 790 (s) cm^{-1} , entre otras.

La oxidación del átomo de fósforo no unido a oro(I) en el derivado dinuclear **36** se pone también de manifiesto en su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, dada la aparición de dos singletes en la parte positiva del espectro, sin que se encuentre ninguna resonancia en la zona negativa, propia de fósforos libres. La señal debida a los dos fósforos coordinados a oro(I), se

encuentra a 25.4 ppm y aparece ensanchada por acoplamiento con los átomos de flúor del grupo C_6F_5 en *trans*. El singlete situado a 26.9 ppm corresponde al átomo de fósforo oxidado.

Por su parte, el espectro de **37** presenta una única resonancia a 24.0 ppm, que demuestra la equivalencia de los tres átomos de fósforo y que también aparece ensanchada por acoplamiento con flúor.

Los espectros de RMN de ^{19}F de ambos productos presentan tres únicas señales, correspondientes a los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta* respectivamente, de los grupos pentafluorofenilo, lo que confirma la equivalencia de los mismos dentro de cada molécula (ver tabla 15).

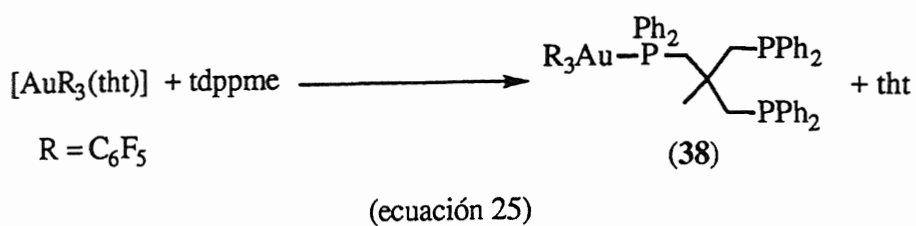
Por el contrario, sus espectros de RMN de 1H son significativamente diferentes, mostrando el de **36** tres resonancias debidas al grupo metilo (singlete) y dos tipos de grupos metileno (doblete y sistema ABX, respectivamente) tal como veíamos en el capítulo anterior. En cambio, el del complejo trinuclear **37** tan sólo presenta dos resonancias, cuyas integración relativa es 1:2, dado que ahora los tres grupos CH_2 son equivalentes.

Así, la señal correspondiente al grupo metilo aparece como singlete a 1.15 ppm, mientras que los seis protones metilénicos resuenan como un doblete centrado a 3.29 ppm.

Los espectros de masas (FAB +) de ambos productos presentan el pico correspondiente al ion molecular a $m/z = 1368$ (**36**, 12) ó 1716 (**37**, 17%). Además, en ambos se observan las señales debidas a los fragmentos $[M-(C_6F_5)]^+$, $[M-Au(C_6F_5)]^+$ y $[M-Au(C_6F_5)_2]^+$, apareciendo el primero de ellos con una intensidad del 100% en los espectros de los dos derivados.

Dado que con el pentafluorofenil complejo de oro(I) empleado en estas reacciones no conseguimos obtener el producto monodentado, pensamos en ensayar una reacción similar utilizando ahora un producto de oro(III), como $[Au(C_6F_5)_3(tht)]$, con el objeto de comprobar si es posible la coordinación de un grupo tris(pentafluorofenil)oro(III) a un único átomo de fósforo del ligando tridentado.

Así, la reacción entre el complejo de oro mencionado y tdppme en relación molar 1:1 conduce a un compuesto muy soluble que debe ser obtenido por evaporación total del disolvente, ya que es soluble incluso en hexano. La reacción transcurre tal como se indica en la ecuación 25, con formación de un derivado en el que la fosfina actúa como ligando monodentado, lo que no hemos conseguido con oro(I).



El complejo **38** se obtiene como un sólido blanco, soluble en diclorometano, cloroformo, acetona, éter dietílico y hexano, que en disolución de acetona presenta un valor de conductividad molar propia de productos no conductores. Estas y otras propiedades físicas se recogen en la tabla 14.

Su espectro infrarrojo muestra, entre otras, una banda muy fuerte a 969 cm⁻¹, que indica la existencia de grupos pentafluorofenilo unidos a un centro de oro(III). Además, presenta una doble banda a 793 (s) y 803 (m) cm⁻¹, característica de tris(pentafluorofenil) complejos. Por último, la presencia del ligando neutro se pone de manifiesto a través de dos bandas a 545 (m) y 515 (m) cm⁻¹.

La coordinación del ligando como monodentado se confirma por el espectro de RMN de ³¹P{¹H} de **38**, que muestra dos resonancias a 6.2 y -26.3 ppm, la primera de menor intensidad que la segunda. La que se encuentra a campo más bajo corresponde al átomo de fósforo unido a oro(III) y se encuentra ensanchada por acoplamiento con flúor, mientras que la otra es debida a los dos átomos de fósforo libres de la molécula.

Su espectro de RMN de ¹⁹F en la zona de átomos de flúor *para*, muestra dos tripletes de integración relativa 2:1, como corresponde a

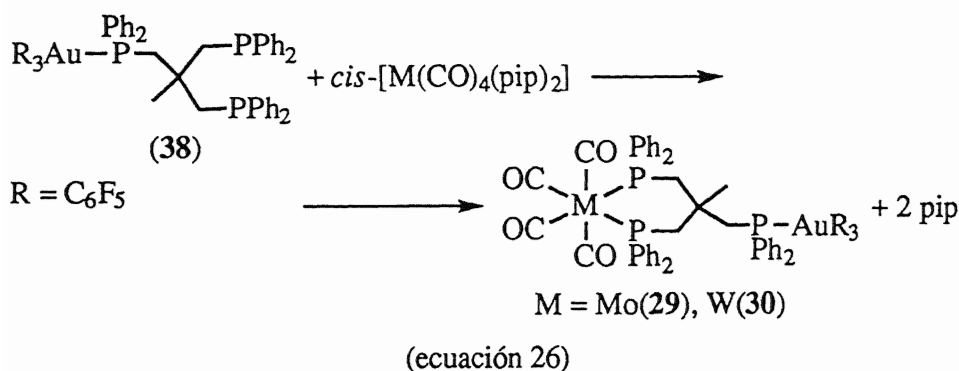
tris(pentafluorofenil) derivados (tabla 15).

Por último, el espectro de RMN de ^1H de **38** presenta nuevamente tres resonancias debidas a los tres tipos de protones que contiene la molécula: singlete (CH_3), doblete (Au-P-CH_2) y sistema ABX ($2 \text{ CH}_2\text{-P}$) (tabla 16).

La presencia de un pico a $m/z = 1323$ (4%) en su espectro de masas, con distribuciones isotópicas experimental y calculada coincidentes, confirma la existencia del ion molecular. También se detectan las señales debidas a los iones $[\text{M-n}(\text{C}_6\text{F}_5)]^+$ ($n = 1, 2, 3$) ($n = 1, m/z = 1155$; $n = 2, m/z = 987$; $n = 3, m/z = 821$).

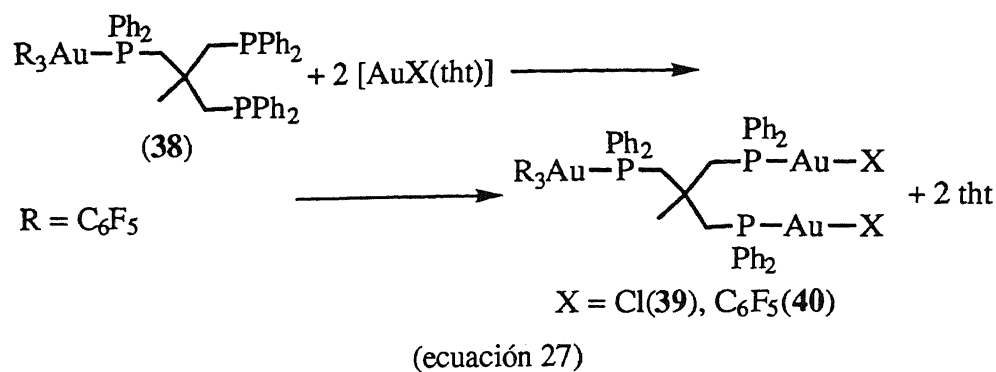
El nuevo complejo **38** aún presenta dos átomos de fósforo con capacidad coordinativa, por lo que puede ser utilizado como ligando frente a sustratos metálicos que contengan ligandos fácilmente desplazables, lo que daría lugar a productos en los que la fosfina actuase como puente a diferentes restos metálicos.

Así, cuando se lleva a cabo la reacción entre este derivado y *cis*- $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) en proporciones equimoleculares, los ligandos N-dadores del carbonil complejo se sustituyen por los dos átomos de fósforo del producto de partida, dando lugar a la síntesis, por un camino alternativo, de los derivados **29** y **30**, anteriormente descritos, que presentan a la fosfina coordinada como quelato-puente (fig. 12 D).



De manera similar, cuando se ensaya la reacción entre **38** y los

tetrahidrotiofeno complejos $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ ó $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ en relación molar 1:2, la vacante coordinativa de cada átomo de fósforo libre queda saturada por la unión de un fragmento AuCl ó $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)$ procedente del derivado de oro(I), lo que conduce a la formación de los nuevos compuestos **39** y **40**, como se refleja en la ecuación 27.



Estos contienen a la trifosfina como tridentado puente a diferentes restos metálicos (fig. 12 F), lo que supone un nuevo tipo de coordinación no representada en la bibliografía hasta la fecha. Los nuevos derivados **39** y **40** se obtienen como sólidos blancos estables frente al aire y la humedad durante tiempo indefinido. Son solubles en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico (**39** sólo parcialmente en este último). El complejo **40** es parcialmente soluble en hexano, mientras que **39** es insoluble en este disolvente. Ambos se comportan como no conductores en disolución de acetona.

En los espectros infrarrojos de ambos derivados se observan las bandas propias de tris(pentafluorofenil)oro(III) a ≈ 1506 (vs), 969 (vs) y 793 cm^{-1} (s, br). Además, el de **39** presenta una banda media a 337 cm^{-1} , debida a vibraciones $\nu(\text{Au-Cl})$, mientras que en el de **40** aparece una vibración muy intensa a 954 cm^{-1} , que indica la existencia de grupos pentafluorofeniloro(I).

La coordinación de los fragmentos de oro(I) a los dos átomos de fósforo libres del producto de partida **38** produce un gran desplazamiento de la señal de éstos de -26.3 ppm a 16.2 (s, **39**) ó 22.7 ppm (m, **40**) en sus

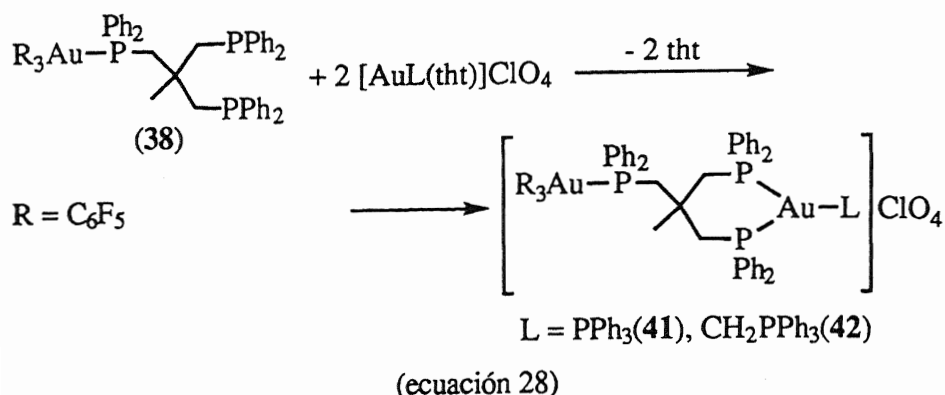
espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, mientras que la señal correspondiente al átomo de fósforo unido a oro(III) se desplaza solamente unas 6 ppm (ver tabla 15).

Por su parte, el espectro de RMN de ^{19}F de **39** es similar al del complejo de partida, mostrando las resonancias características de tris(pentafluorofenil) derivados. En el espectro de **40** aparecen, además de estas señales, otras tres resonancias debidas a los grupos C_6F_5 equivalentes unidos a oro(I). Así, en la zona correspondiente a los átomos de flúor *para* se observan tres tripletes de integración relativa 2:1:2, como corresponde a los tres tipos de pentafluorofenilo que contiene la molécula.

Los espectros de RMN de ^1H de **39** y **40** muestran un singlete y un doblete, correspondientes al metilo y al metileno próximo a oro(III). Los otros dos grupos metileno ya no aparecen como sistema ABX, como en los complejos anteriores, sino que resuenan como multipletes, que en el complejo **39** tienen la apariencia de tripletes y podrían corresponder a un sistema AA'XX'. [83]

Nuevamente, sus espectros de masas (FAB +) se hallan de acuerdo con la estequiometría propuesta, observándose en ambos la presencia del pico molecular a $m/z = 1751$ (**39**, 17) ó 2050 (**40**, 23%), así como fragmentos formados por pérdida de Cl, C_6F_5 y Au.

Por otro lado, cuando se ensaya la reacción entre el complejo **38** y $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tht})]\text{ClO}_4$ ó $[\text{Au}(\text{CH}_2\text{PPh}_3)(\text{tht})]\text{ClO}_4$ en proporciones equimoleculares, la coordinación del nuevo fragmento metálico se produce sobre los dos átomos de fósforo libres que posee el producto de partida. De este modo, obtenemos dos nuevos productos en los que el centro de oro(I) se encuentra tricoordinado, lo que se sale de lo habitual para oro(I).



Cabe destacar que cuando se lleva a cabo la reacción entre los mismos productos de partida en relación molar 1:2, ésta no transcurre de la forma esperada, sin que en ningún caso se lleguen a obtener los derivados trinucleares con dos unidades AuPPh₃⁺.

Los complejos **41** y **42** se obtienen como sólidos de color blanco solubles en diclorometano, cloroformo y acetona, parcialmente solubles en éter dietílico e insolubles en hexano. En disolución de acetona presentan valores de conductividades molares propias de electrolitos uni-univalentes.

Además de las bandas debidas al grupo tris(pentafluorofenil)oro(III), en sus espectros infrarrojos se observa la presencia de dos vibraciones a ≈ 1100 (vs, br) y 623 cm^{-1} (m), propias del anión ClO₄⁻. En el caso del complejo **41** también puede apreciarse una banda de intensidad media situada a 531 cm^{-1} , que debe corresponder al grupo PPh₃ coordinado.

La existencia de tres tipos de átomos de fósforo diferentes queda patente en sus espectros de RMN de ³¹P{¹H}, dada la presencia de tres señales en la parte positiva de los mismos.

La señal que aparece a campo más alto (0.6 (**41**) ó 1.2 ppm (**42**)) corresponde al átomo de fósforo unido a oro(III) y resuena como multiplete por acoplamiento con flúor. Las otras dos señales se muestran como singletes en el caso del iluro derivado **42** a 22.6 y 31.6 ppm, mientras que en **41** aparecen como doblete (centrado a 28.1 ppm) y triplete (centrado a 45.3 ppm), respectivamente. La primera de ellas corresponde a los dos átomos de

fósforo de la trifosfina enlazados al centro de oro(I) y la segunda al fósforo del grupo CH_2PPh_3 ó PPh_3 .

El hecho de que estos espectros no se modifiquen cuando se registran a -50°C parece descartar un equilibrio fluxional entre especies dicoordinadas, que hicieran equivalentes ambos centros de fósforo, avalando así la estructura tricoordinada que proponemos.

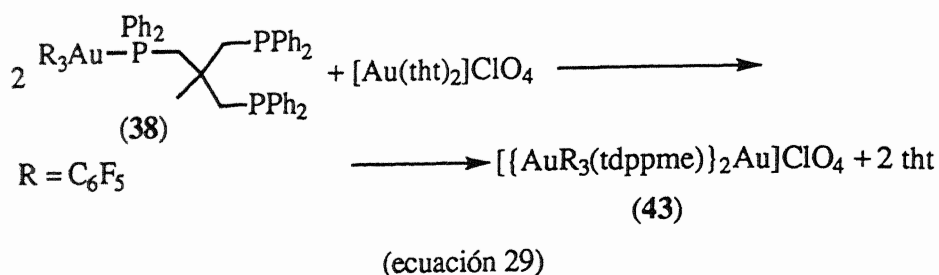
Por su parte, los espectros de RMN de ^{19}F son semejantes al del producto de partida, mostrando en la zona correspondiente a los átomos de flúor *para*, dos tripletes de intensidades relativas 2:1.

En cuanto a los espectros de RMN de ^1H , el del complejo **41** muestra tres resonancias debidas a los grupos CH_3 (s), CH_2 (d) y 2 CH_2 (m), mientras que en el de **42**, la señal correspondiente a los dos grupos metileno equivalentes aparece como un sistema ABX como en otros casos y además se observa un doblete centrado a 1.54 ppm, que corresponde al grupo metileno del iluro.

Los espectros de masas (FAB+) de ambos derivados presentan el pico debido al catión molecular a $m/z = 1781$ (**41**, 75) ó 1795 (**42**, 20%). Ambos muestran además los picos a $m/z = 821$ ($[\text{Au}(\text{tdppme})]^+$) y 1185 ($[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tdppme})]^+$), así como el debido a la pérdida del grupo $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ a $m/z = 1083$ (**41**) ó 1097 (**42**).

Por último, habida cuenta la capacidad de los átomos de fósforo libres del derivado **38** de desplazar tetrahidrotiofeno de complejos de oro(I), coordinándose al centro metálico y dando especies tricoordinadas, hemos ensayado su reacción con $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$ en proporciones molares 2:1, respectivamente buscando la posibilidad de sintetizar un compuesto tetracoordinado, escasamente representados en la química de oro(I).

En efecto, la reacción transcurre con desplazamiento del ligando azufre dador y formación de un complejo con la estequiometría esperada, de acuerdo con los datos analíticos encontrados.



El nuevo derivado **43** es un sólido blanco, estable frente al aire y la humedad por tiempo indefinido. Es soluble en diclorometano, cloroformo y acetona, parcialmente soluble en éter dietílico e insoluble en hexano. En disolución de acetona se comporta como electrolito uni-univalente (ver tabla 14).

Su espectro infrarrojo es prácticamente igual al del compuesto **38**, excepto por la presencia de bandas a 620 (m) y 1100 (vs,br) cm^{-1} , que confirman la presencia del anión ClO_4^- en el complejo.

Su espectro de masas (FAB+) muestra la presencia del catión molecular a $m/z = 2841$ (52%), cuya distribución isotópica experimental está de acuerdo con la calculada teóricamente. Además, aparecen otras señales a $m/z = 2144$ ($[\text{M}-\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$), 1185 ($[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tdppme})]^+$) y 821 ($[\text{Au}(\text{tdppme})]^+$).

Es de señalar, que también aparece el pico correspondiente al mismo catión a $m/z = 2841$ en los espectros de masas de los derivados **41** y **42**, lo que da idea de la gran estabilidad del mismo.

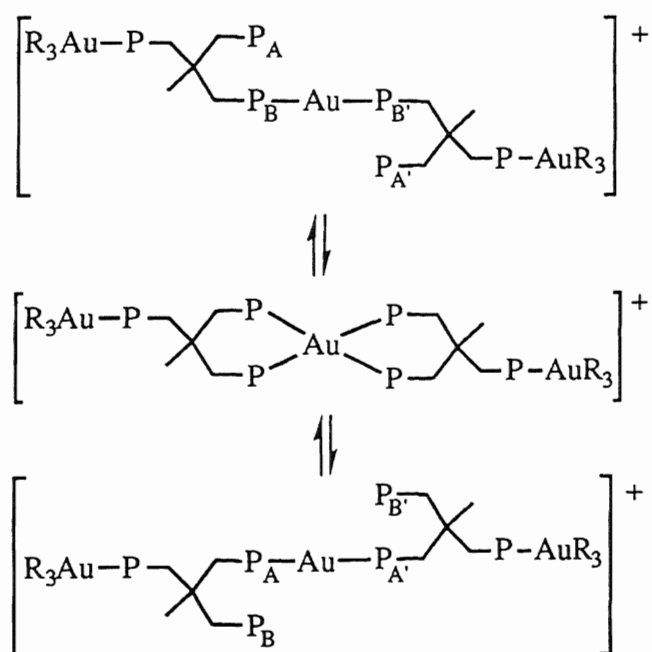
Por su parte, el espectro de RMN de ^{19}F de **43** muestra los seis grupos de señales de intensidades relativas 2:1, 2:1, 2:1, correspondientes a los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta*, característicos de tris(pentafluorofenil) derivados.

Su espectro de RMN de ^1H muestra tres resonancias a 0.05 (s), 2.82 (d) y 2.19 ppm (m), correspondientes a los grupos metilo, a los dos grupos metileno de los fósforos unidos a oro(III) y a los cuatro grupos metileno de los átomos de fósforo unidos al centro de oro(I), respectivamente.

Su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ registrado a temperatura ambiente muestra una señal a 0.9 ppm, correspondiente a los átomos de fósforo *trans* a C_6F_5 y un multiplete ancho centrado a -5 ppm. Este hecho nos hizo pensar en la existencia de algún tipo de equilibrio fluxional.

Para confirmar este extremo, hemos registrado su espectro a -50°C , con lo que ese multiplete se resuelve en el doblete de multipletes simétrico característico de sistemas $\text{AA}'\text{BB}'$, similar al que presentan sistemas catenados $[\text{Au}(\text{difosfina})_2]$.^[54]

Esto podría ser explicado admitiendo la existencia de un equilibrio en el que se produzca un intercambio de átomos de fósforo entre complejos catenados a través de un intermedio tetracoordinado.



En la actualidad, estamos tratando de resolver la estructura cristalina por difracción de rayos X de este compuesto para confirmar la propuesta anterior.

TABLA 14. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES FISICAS DE LOS COMPLEJOS 36-43.

Compuesto	Rdto. (%)	Análisis ^a		Pto. Fusión (°C)	Λ_m^b
		%C	%H		
36 [(RAu) ₂ (tdppmeO)]	64	46.55 (46.55)	2.7 (2.85)	95 (d)	4
37 [(RAu) ₃ (tdppme)]	44	41.6 (41.3)	2.45 (2.3)	95 (d)	31
38 [(R ₃ Au)(tdppme)]	82	53.0 (53.55)	3.25 (2.95)	65	6
39 [R ₃ Au(tdppme)(AuCl) ₂]	81	39.7 (39.65)	2.3 (2.2)	150	7
40 [R ₃ Au(tdppme)(AuR) ₂]	39	42.0 (41.6)	2.0 (1.9)	125	10
41 [R ₃ Au(tdppme)Au(PPh ₃)]ClO ₄	42	49.15 (49.15)	2.85 (2.9)	140 (d)	129
42 [R ₃ Au(tdppme)Au(CH ₂ PPh ₃)]ClO ₄	63	49.3 (49.45)	2.55 (2.95)	105	135
43 [(R ₃ Au(tdppme)) ₂ Au]ClO ₄	57	48.4 (48.15)	2.35 (2.65)	168	137

^a Valores calculados entre paréntesis^b En acetona, ohm⁻¹cm²mol⁻¹R = C₆F₅

TABLA 15. DATOS DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F DE 36-43.

Compuesto	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (δ)			^{19}F RMN (δ)			
	P-CH ₂	P-Au(III)	P-Au(I)	PPh ₃	F _o	F _p	F _m
36 [(RAu) ₂ (tdppmeO)]	26.9 (s)		25.4 (m)		-115.6 (m)	-158.5 (t)	-162.4 (m)
37 [(RAu) ₃ (tdppme)]			24.0 (m)		-115.2 (m)	[J(F _p -F _m) = 19.6 Hz] -158.5 (t)	-162.4 (m)
38 [(R ₃ Au)(tdppme)]	-26.3 (s)	6.2 (m)			-119.8 (m)	[J(F _p -F _m) = 19.8 Hz] -156.7 (t)	-160.1 (m)
					-121.3 (m)	[J(F _p -F _m) = 19.8 Hz] -157.3 (t)	-161.2 (m)
39 [R ₃ Au(tdppme)(AuCl) ₂]		0.6 (m)	16.2 (s)		-119.5 (m)	[J(F _p -F _m) = 20.0 Hz] -155.0 (t)	-159.1 (m)
					-121.7 (m)	[J(F _p -F _m) = 19.8 Hz] -156.3 (t)	-160.7 (m)
40 [R ₃ Au(tdppme)(AuR) ₂]		0.0 (m)	22.7 (m)		-115.0 (m)	[J(F _p -F _m) = 19.9 Hz] -159.0 (t)	-162.6 (m)
					-119.5 (m)	[J(F _p -F _m) = 20.1 Hz] -155.5 (t)	-159.3 (m)
					-121.6 (m)	[J(F _p -F _m) = 19.3 Hz] -156.3 (t)	-160.6 (m)
41 [R ₃ Au(tdppme)Au(PPh ₃)]ClO ₄		0.6 (m)	28.1 (d) [J(P-P) = 121.3 Hz]	45.3 (t)	-119.4 (m)	[J(F _p -F _m) = 20.0 Hz] -155.9 (t)	-159.8 (m)
					-121.5 (m)	[J(F _p -F _m) = 19.9 Hz] -157.1 (t)	-161.1 (m)
42 [R ₃ Au(tdppme)Au(CH ₂ PPh ₃)]ClO ₄		1.2 (m)	22.6 (s)	31.6 (s)	-119.4 (m)	[J(F _p -F _m) = 20.0 Hz] -156.1 (t)	-159.7 (m)
					-121.5 (m)	[J(F _p -F _m) = 19.5 Hz] -156.8 (t)	-160.9 (m)
43 [(R ₃ Au(tdppme)) ₂ Au]ClO ₄		-0.5 (m)* *[a -50°C]	-7.2 (AA'BB')* *[a -50°C]		-119.5 (m)	[J(F _p -F _m) = 19.8 Hz] -156.0 (t)	-159.9 (m)
					-121.4 (m)	[J(F _p -F _m) = 20.0 Hz] -157.0 (t)	-161.2 (m)
						[J(F _p -F _m) = 20.0 Hz]	

TABLA 16. DATOS DE RMN DE ^1H Y ESPECTROS DE MASAS DE 36-43.

Compuesto	^1H RMN (δ)			Masas m/z (%)
	CH_3	M-P- CH_2	2 CH_2 -P	
36 [(RAu) $_2$ (tdppmeO)]	0.98 (s)	2.95 (d) [J(H-P) = 10.4 Hz]	3.53 (ABX)	1368 (12%)
37 [(RAu) $_3$ (tdppme)]	1.15 (s)	3.29 (d) [J(H-P) = 10.5 Hz]		1716 (17%)
38 [(R $_3$ Au)(tdppme)]	0.83 (s)	2.86 (d) [J(H-P) = 10.5 Hz]	2.21 (ABX) [J(P $_A$ -P $_B$) = 13.9 Hz]	1323 (4%)
39 [R $_3$ Au(tdppme)(AuCl) $_2$]	1.32 (s)	3.02 (d) [J(H-P) = 11.3 Hz]	3.05 (m)	1751 (17%)
40 [R $_3$ Au(tdppme)(AuR) $_2$]	1.46 (s)	2.44 (d) [J(H-P) = 12.3 Hz]	3.27 (m)	2050 (23%)
41 [R $_3$ Au(tdppme)Au(PPh $_3$)]ClO $_4$	0.91 (s)	3.26 (d) [J(H-P) = 12.1 Hz]	2.90 (m)	1781 (75%)
42 [R $_3$ Au(tdppme)Au(CH $_2$ PPh $_3$)]ClO $_4$ *	0.81 (s)	2.83 (d) [J(H-P) = 10.5 Hz]	2.20 (ABX) [J(P $_A$ -P $_B$) = 13.0 Hz]	1795 (20%)
43 [(R $_3$ Au(tdppme)) $_2$ Au]ClO $_4$	0.05 (s)	2.82 (d) [J(H-P) = 11.2 Hz]	2.19 (m)	2841 (52%)

* El espectro del complejo 42 presenta también la resonancia del grupo CH_2 del ligando iluro a: 1.54 ppm (d) [J(H-P) = 8.9 Hz].

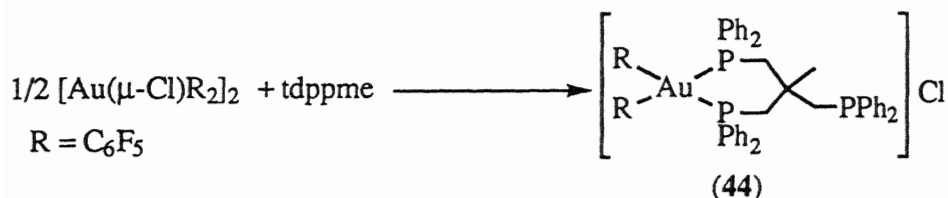
R = C $_6$ F $_5$

Con objeto de sintetizar un producto similar al compuesto **38**, ensayamos la reacción entre $[\text{Au}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ y tris(difenilfosfinometil)etano en relación molar 1:2, esperando que se produjese la ruptura de los puentes de cloro y coordinación del centro de oro a un átomo de fósforo del ligando tridentado y formación del complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}]$. En efecto, se aísla un sólido cuyos datos analíticos coinciden con los esperados para dicha estequiometría.

Su espectro infrarrojo muestra, entre otras, una banda a 967 cm^{-1} (vs), que indica la existencia de grupos pentafluorofenilo unidos a oro(III); también aparecen bandas en la región entre 450 y 550 cm^{-1} , que indican la presencia de la fosfina. Sin embargo, no aparece la esperada banda a $\approx 350\text{ cm}^{-1}$, propia de una vibración $\nu(\text{Au-Cl})$.

El compuesto es soluble en diclorometano, cloroformo y acetona, parcialmente soluble en éter dietílico e insoluble en hexano. Por último, su conductividad molar en acetona es característica de electrolitos uni-univalentes (ver tabla 17).

Así pues, parece que la fosfina no sólo es capaz de romper los puentes halógeno, sino que además desplaza a éstos, dando un complejo catiónico, según se esquematiza en la siguiente ecuación.



(ecuación 30)

Su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra dos señales, que resuenan como multiplete (a 5.0 ppm) y singlete (a -29.7 ppm), respectivamente. La primera, de mayor intensidad que la otra, se asigna a los dos átomos de fósforo coordinados a oro(III) y la segunda es debida al átomo de fósforo libre del complejo.

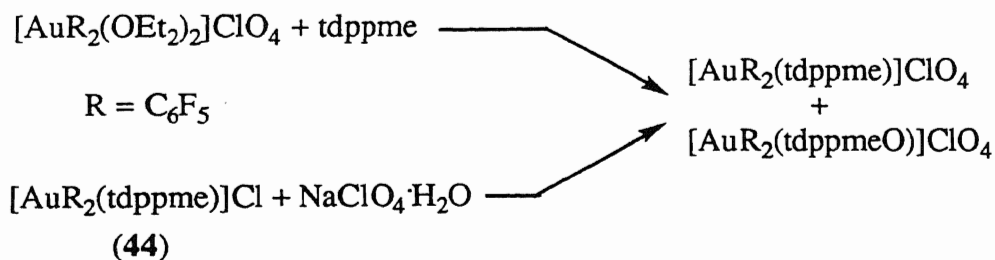
En el espectro de RMN de ^{19}F de **44** se observan cinco resonancias, todas ellas con la misma integración relativa, lo que significa que los grupos C_6F_5 no tienen libre rotación en torno al enlace Au-C y esto hace inequivalentes a los cinco átomos de flúor de cada grupo arilo.

Por su parte, el espectro de RMN de ^1H presenta las señales debidas a los tres tipos de átomos de hidrógeno, si bien aparecen como singlete y multipletes, sin que se lleguen a resolver.

En su espectro de masas, de nuevo aparece el pico correspondiente al catión molecular a $m/z = 1155$ (60%), cuya distribución isotópica calculada está de acuerdo con la encontrada experimentalmente. También aparece, como en otros muchos casos, un pico a $m/z = 821$ (35%), correspondiente al fragmento $[\text{Au}(\text{tdppme})]^+$.

En vista del resultado obtenido en la reacción anterior, pensamos en la posibilidad de obtener un derivado similar al complejo **44** con perclorato como anión en lugar de cloruro, para lo que se nos plantearon varios caminos posibles. Por un lado, su síntesis a partir de la fosfina libre por reacción con $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{OEt}_2)_2]\text{ClO}_4$ en proporciones equimoleculares, y, por otro lado, por intercambio del anión cloruro del compuesto **44** por perclorato, haciéndolo reaccionar con $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Sin embargo, si bien las dos reacciones conducen a la formación del producto buscado, éste siempre se obtiene impurificado con otro derivado similar, en el que pensamos que el átomo de fósforo libre se ha oxidado.

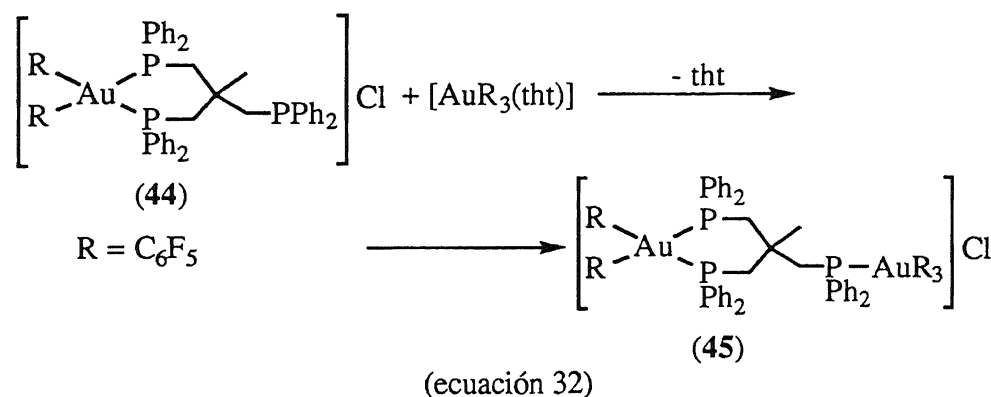


(ecuación 31)

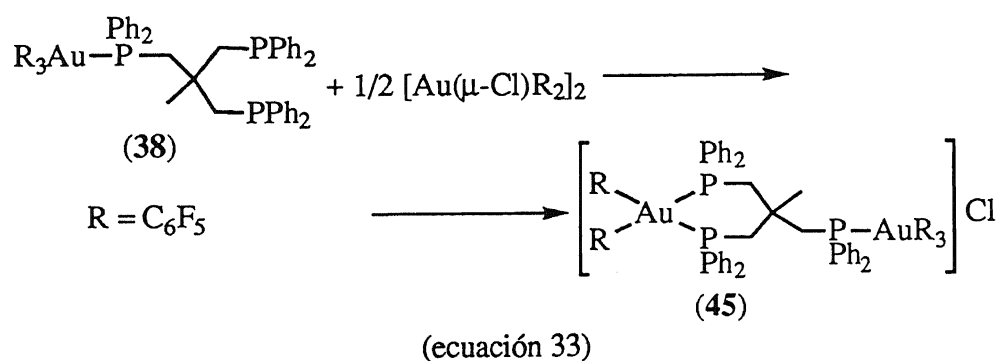
Esto se pone de manifiesto al registrar su espectro de RMN de

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, en el que aparecen cuatro singletes, dos de ellos entre 4.5 y 5.5 ppm y que podrían corresponder a los dos átomos de fósforo unidos a oro(III) de los dos complejos. Las otras dos resonancias se encuentran a -29 y 27 ppm, y corresponderían al átomo de fósforo libre y al oxidado, respectivamente.

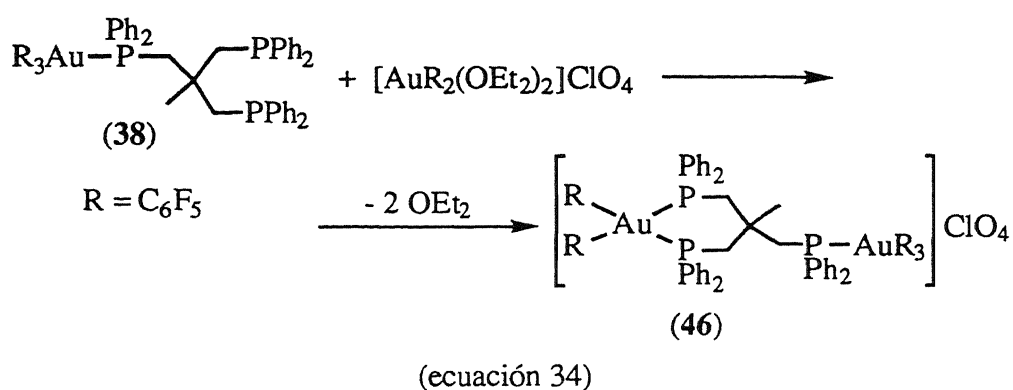
Por otro lado, cuando se ensaya la reacción entre el fosfino complejo catiónico **44** con $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{tht})]$ en relación molar 1:1, el átomo de fósforo libre del complejo de partida desplaza al ligando azufre dador, dando lugar a la formación de un nuevo derivado dinuclear mixto de oro(III), en el que la fosfina actúa como ligando quelato-puente (figura 12 D).



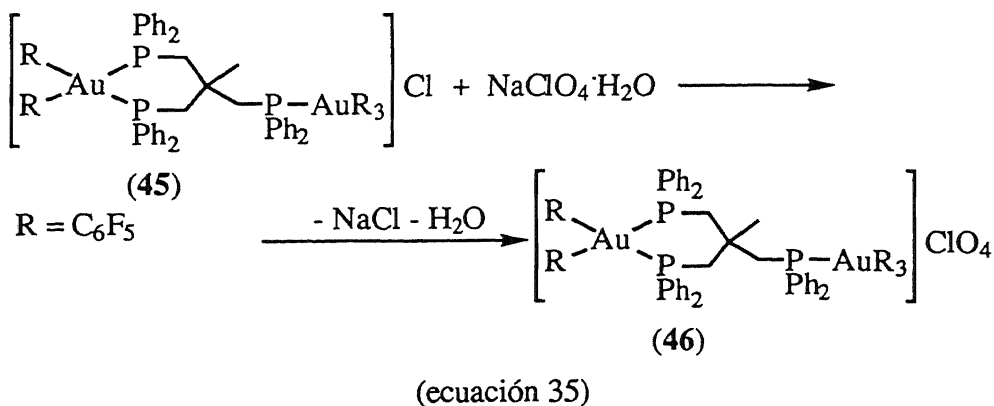
Al mismo resultado se llega también cuando se hace reaccionar el complejo **38** con $[\text{Au}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ en proporciones molares 2:1, siguiendo un mecanismo similar al que tiene lugar en la ecuación 30.



En el caso de este derivado, sí que es posible obtener su análogo con perclorato como anión, ya que ahora no existe ningún átomo de fósforo libre que pueda oxidarse impurificando el producto. Así, cuando se ensaya la reacción entre el complejo **38** y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{OEt}_2)_2]\text{ClO}_4$ en proporciones equimoleculares se produce la coordinación de los dos fósforos libres del producto de partida al centro de oro del compuesto catiónico, obteniéndose el derivado **46**, en el que la fosfina se coordina como quelato-puente.



Este mismo complejo puede obtenerse también a través de una ruta alternativa, consistente en el cambio del anión cloruro del derivado **45** por perclorato, haciendo uso para ello de una sal como $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, proceso en el que, como ya hemos mencionado, no son previsibles problemas de oxidación.



Los compuestos dinucleares **45** y **46** se obtienen como sólidos blancos, solubles en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico e insolubles en hexano. En disolución de acetona muestran un valor de conductividad molar propio de electrolitos uni-univalentes. Esta y otras propiedades físicas y datos analíticos se recogen en la tabla 17.

Los espectros infrarrojos de estos dos derivados son muy semejantes y se diferencian únicamente en la presencia de las bandas características del ion ClO_4^- a 1068 (vs,br) y 623 (m) cm^{-1} en el caso del complejo **46**. Por lo demás, ambos muestran, además de las vibraciones de la fosfina en la región entre 450 y 550 cm^{-1} , las bandas propias de grupos pentafluorofenilo unidos a oro(III) a 1509 (vs), 967 (vs) y 796 (s) cm^{-1} , ésta última ensanchada, como es característico de grupos *cis*-bis(pentafluorofenilo).

Como era de esperar, los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de estos derivados presentan dos singletes ensanchados por acoplamiento con flúor, uno de ellos de mayor intensidad que el otro, y que resuenan ambos en la misma zona.

Así, el de mayor intensidad, que corresponde a los dos átomos de fósforo del ciclo (P_X), se encuentra a ≈ 3 ppm, mientras que el segundo, que se asigna al átomo de fósforo exocíclico (P_A), está centrado a -0.6 ppm en **45** y a -1.3 ppm en **46**.

Sus espectros de RMN de ^{19}F parecen complicados a simple vista, dada la aparición de un gran número de señales. Esto es debido a que si, en principio, deben aparecer tres tipos de grupos C_6F_5 , los dos pentafluorofenilos unidos a uno de los centros metálicos no tiene libre rotación en torno al eje Au-C, tal como habíamos visto que sucede en el derivado **44**. Por ello, en la región correspondiente a los átomos de flúor *meta*, aparecen cuatro multipletes con integraciones relativas 1:2:1:1, de las cuales, la más intensa, corresponde a cuatro átomos de flúor de los dos C_6F_5 en posiciones mutuamente *trans*. Las otras tres resonancias se asignan por comparación con los espectros de los complejos **38** y **44**. Así, la cuarta resonancia se debe a los dos átomos de flúor *meta* del pentafluorofenilo *trans* a fósforo del grupo

tris(pentafluorofenil)oro(III), correspondiendo cada una de las señales restantes a dos átomos de flúor de los grupos C_6F_5 mutuamente *cis*, unidos al otro centro metálico.

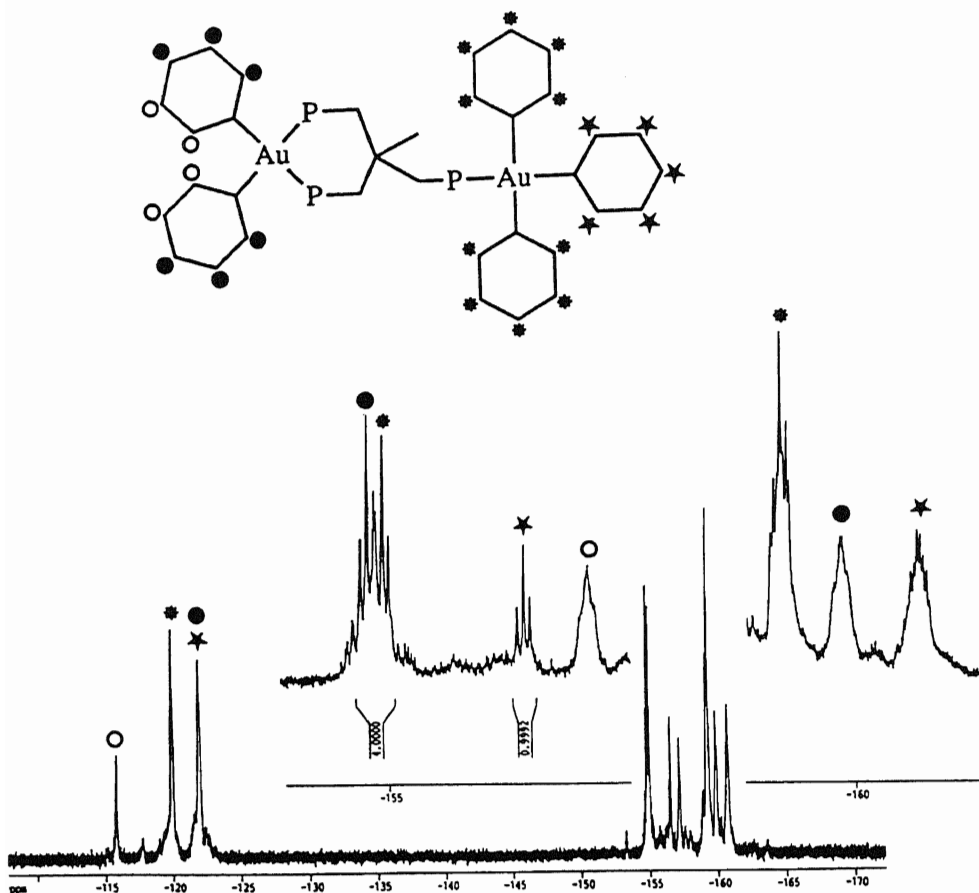


Figura 13. Espectro de RMN de ^{19}F de $[Au(C_6F_5)_2\{(PPh_2CH_2)_2C(CH_3)CH_2PPh_2\}Au(C_6F_5)_3]ClO_4$ (46)

Por su parte, en la zona correspondiente a átomos de flúor *orto*, se observan tan sólo tres señales en lugar de cuatro, por encontrarse superpuestas las resonancias debidas al C_6F_5 *trans* a fósforo del grupo $Au(C_6F_5)_3$ y a uno de los tipos de flúor *orto* de los pentafluorofenilos unidos al otro átomo de oro.

Por último, la región correspondiente a los átomos de flúor *para* muestra tres tripletes con una integración relativa 2:2:1, correspondiente a los

dos átomos de flúor del grupo *cis*-bis(pentafluorofenilo), los dos mutuamente en *trans* del grupo $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ y del *trans* a fósforo del mismo grupo, respectivamente.

Los espectros de RMN de ^1H de los derivados **45** y **46** presentan un singlete y un doblete, debidos al grupo metilo y al grupo metileno unido a $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, respectivamente. Además, aparecen dos multipletes a ≈ 2.3 y ≈ 3.8 ppm, que deben corresponder a los protones de los otros dos grupos CH_2 , equivalentes dos a dos y que antes aparecían como un sistema ABX.

Por su parte, los espectros de masas de **45** y **46** muestran la presencia del catión molecular a $m/z = 1853$ (**45**, 100; **46**, 52%). También se observa en ambos la aparición de los picos correspondientes a los fragmentos $[\text{M}-2(\text{C}_6\text{F}_5)]^+$, $[\text{M}-4(\text{C}_6\text{F}_5)]^+$ y $[\text{Au}(\text{tdppme})]^+$ a $m/z = 1519$, 1185 y 821, respectivamente.

En el esquema 3 se recogen las reacciones más importantes comentadas en este apartado.

TABLA 17. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES FISICAS DE LOS COMPLEJOS 44-46.

Compuesto	Rdto. (%)	Análisis ^a		Pto. Fusión (°C)	Λ_m^b
		%C	%H		
44 [R ₂ Au(tdppme)]Cl	90	53.4 (53.45)	3.5 (3.3)	130	70
45 [R ₂ Au(tdppme)AuR ₃]Cl	84	45.2 (45.15)	2.15 (2.1)	120 (d)	75
46 [R ₂ Au(tdppme)AuR ₃]ClO ₄	86	43.35 (43.65)	2.15 (2.0)	140	80

^a Valores calculados entre paréntesis^b En acetona, ohm⁻¹cm²mol⁻¹R = C₆F₅

TABLA 18. DATOS DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F DE 44-46.

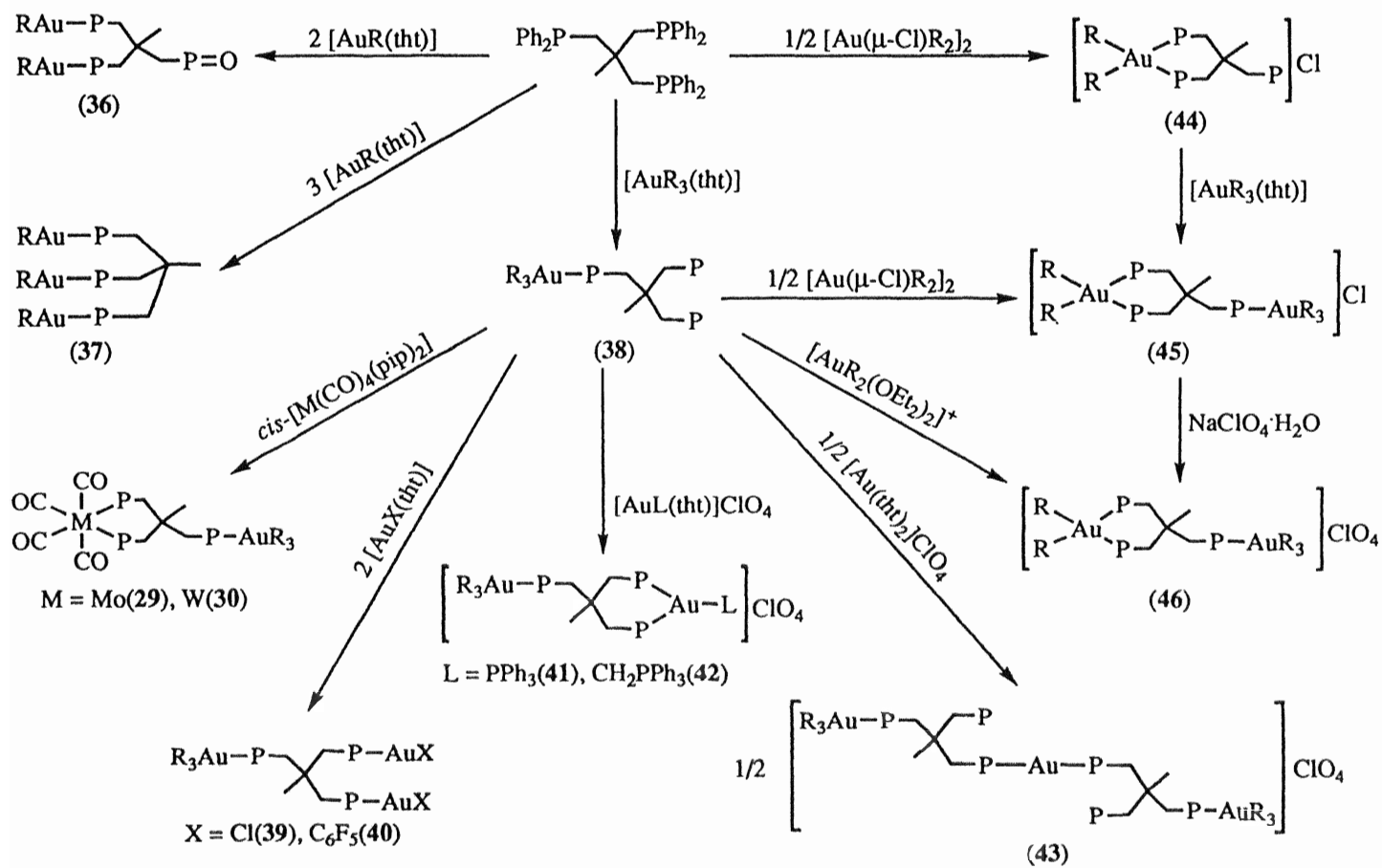
Compuesto	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (δ)			^{19}F RMN (δ)		
	P-CH ₂	P-AuR ₂	P-AuR ₃	F _o	F _p	F _m
44 [R ₂ Au(tdppme)]Cl	-29.7 (s)	5.0 (m)		-116.7 (m) -118.8 (m)	-156.1 (t) [J(F _p -F _m) = 19.8 Hz]	-158.9 (m) -160.1 (m)
45 [R ₂ Au(tdppme)AuR ₃]Cl		3.5 (m)	-0.6 (m)	-116.5 (m) -121.9 (m) -119.8 (m) -121.9 (m)	-155.2 (t) -155.3 (t) -156.6 (t) [J(F _p -F _m) = 18.9 Hz]	-157.5 (m) -160.1 (m) -159.5 (m) -160.8 (m)
46 [R ₂ Au(tdppme)AuR ₃]ClO ₄		3.3 (m)	-1.3 (m)	-115.7 (m) -121.9 (m) -119.9 (m) -121.9 (m)	-154.8 (t) [J(F _p -F _m) = 20.0 Hz] -154.9 (t) [J(F _p -F _m) = 20.7 Hz] -156.5 (t) [J(F _p -F _m) = 19.9 Hz]	-157.1 (m) -159.9 (m) -159.2 (m) -160.7 (m)

R = C₆F₅

TABLA 19. DATOS DE RMN DE ^1H Y ESPECTROS DE MASAS DE 44-46.

Compuesto	^1H RMN (δ)			Masas
	CH_3	M-P- CH_2	2 CH_2 -P	m/z (%)
44 $[\text{R}_2\text{Au}(\text{tdppme})]\text{Cl}$	0.45 (s)	2.45 (m)	3.62 (m) 4.58 (m)	1155 (60%)
45 $[\text{R}_2\text{Au}(\text{tdppme})\text{AuR}_3]\text{Cl}$	0.81 (s)	3.15 (d) [J(H-P) = 11.5 Hz]	2.24 (m) 3.72 (m)	1853 (100%)
46 $[\text{R}_2\text{Au}(\text{tdppme})\text{AuR}_3]\text{ClO}_4$	0.88 (s)	3.50 (d) [J(H-P) = 11.8 Hz]	2.31 (m) 3.86 (m)	1853 (52%)

R = C_6F_5

Esquema 3; $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$

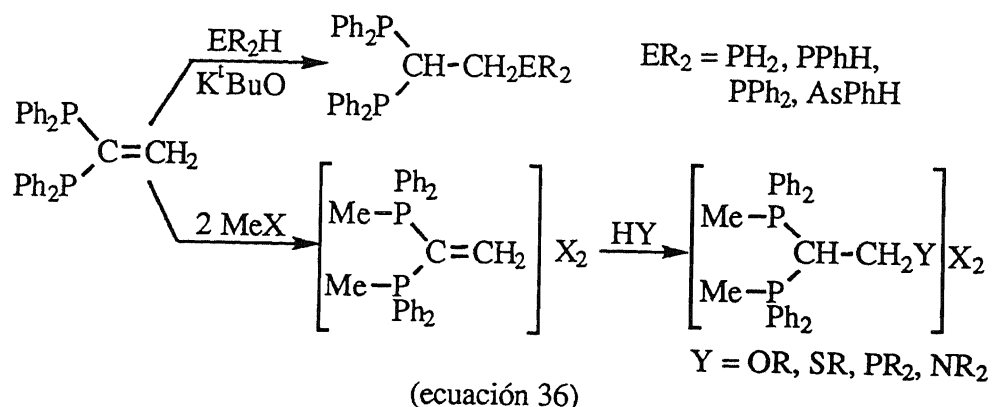
II-2-2. Complejos con el ligando vinilidenbis-(difenilfosfina). Adición de nucleófilos al doble enlace C=C.

Para concluir este capítulo, y con él la discusión de resultados, trataremos a continuación la descripción de compuestos de coordinación de oro con el ligando vinilidenbis(difenilfosfina) (vdpp) y posteriormente sus derivados formados por adición de nucleófilos al doble enlace C=C.

Esta difosfina ha sido utilizada como ligando para su coordinación a centros metálicos, dando lugar a la formación de derivados en los que actúa como quelato, como sucede en los complejos $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{vdpp})]$,^[84] $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{vdpp})]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$),^[10,85,86] $[\text{MX}_2(\text{vdpp})]$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{X} = \text{Me}, \text{Cl}, \text{I}$; $\text{M} = \text{Pd}, \text{X} = \text{MeCO}_2, \text{Cl}, \text{I}$),^[11-13] $[\text{PtMe}_3\text{I}(\text{vdpp})]$ ^[11] ó $[\text{Pt}(\text{vdpp})_2](\text{BF}_6)_2$.^[14]

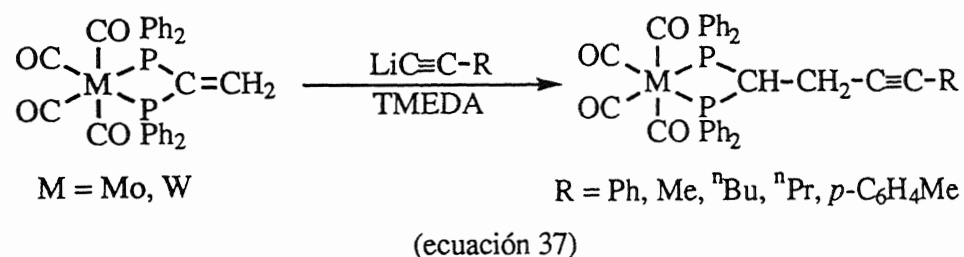
En lo que a oro se refiere, se conocen tan sólo dos compuestos que contengan esta fosfina y en los que ésta se presenta como puente a dos fragmentos metálicos iguales: $[(\text{AuCl})_2(\text{vdpp})]$ y $[\text{AuCl}(\text{vdpp})]_2$,^[16] sin que exista ningún ejemplo en el que los sustituyentes sean diferentes o en los que el ligando se comporte como monodentado.

Por otro lado, la reactividad de esta fosfina se ha estudiado más que como ligando P-dador, como base para adiciones al doble enlace C=C. Así, se sabe que este enlace puede adicionar PH_3 , PPhH_2 , PPh_2H ó AsPhH_2 ,^[8,9] o bien reaccionar con MeX , lo que hace al doble enlace más reactivo.^[16,87]



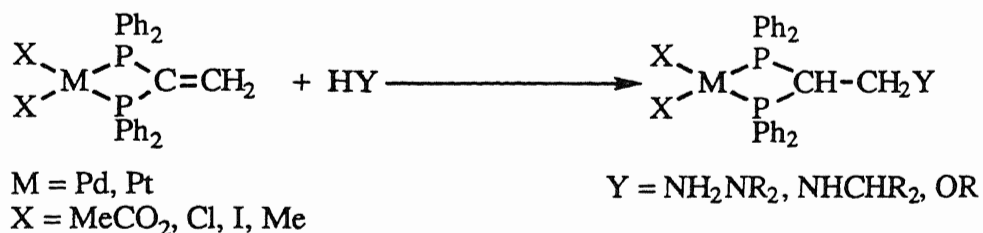
Si bien la difosfina libre no sufre adiciones fácilmente, siendo necesaria la presencia de bases fuertes, como K^tBuO , para que ésta tenga lugar, su coordinación a algunos centros metálicos activa el doble enlace $C=C$.

Así, si se coordina a un centro metálico en estado de oxidación cero, como en los complejos $[M(CO)_4(vdpp)]$ ($M = Cr, Mo, W$), puede sufrir adiciones de tipo Michael cuando se hace reaccionar estos derivados con LiR ($R = Me, Bu$) o pirrolidina,^[10] aunque si se trata de adicionar acetiluros de litio es necesario añadir también tetrametiletenodiamina (TMEDA) para incrementar el carácter nucleofílico del carbanión.^[88]



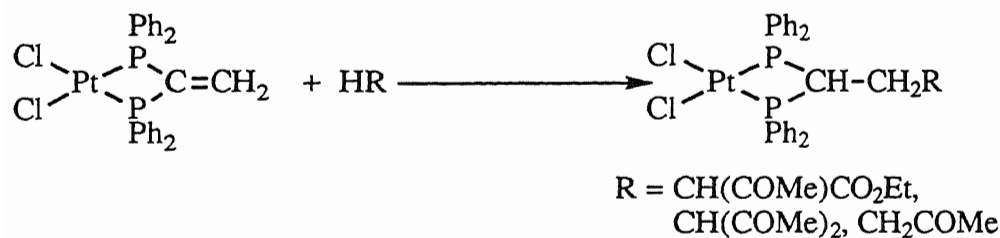
La coordinación de la fosfina a un fragmento MX_2 ($M = Pd, Pt$; $X = Cl, I, Me, MeCO_2$), hace que ahora el doble enlace sea más reactivo frente a adiciones de Michael,^[11-14] y así, se ha estudiado la influencia de los diferentes centros metálicos y sustituyentes, siendo el grupo $Pd(MeCO_2)_2$ el que más activa el enlace. También se ha observado la influencia del estado de oxidación del metal, comprobándose que las adiciones se favorecen con $Pt(IV)$ frente a $Pt(II)$.^[11,15]

De este modo, los complejos $[MX_2(vdpp)]$ son susceptibles de adicionar hidrazinas, aminas o alcoholes, siendo estos últimos los que mayor dificultad presentan. El proceso general que tiene lugar es el representado a continuación:



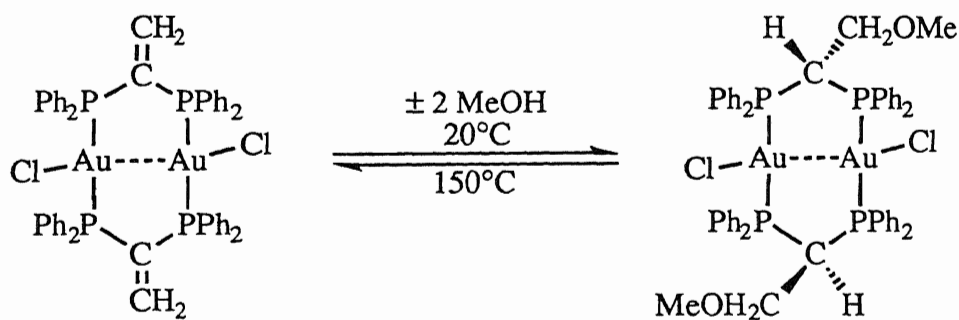
(ecuación 38)

En algunos casos, se ha conseguido adicionar también carbaniones, por reacción con acetilacetato de etilo o acetilacetona e incluso el complejo $[\text{PtCl}_2(\text{vdpp})]$ adiciona acetona, como se muestra en la ecuación 39.[12,13]



(ecuación 39)

La única adición de Michael que se conoce en oro, es la que tiene lugar sobre el complejo $[[\text{AuCl}(\text{vdpp})]_2]$, el cual es capaz de adicionar metanol de manera reversible en función de la temperatura.[16]

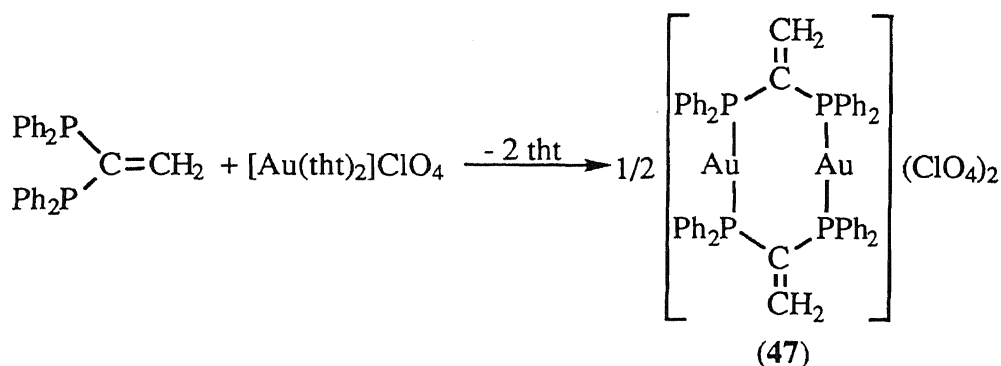


(ecuación 40)

II-2-2-1. Compuestos de coordinación.

En vista de los antecedentes que acabamos de exponer, nos propusimos, en primer lugar, la síntesis de complejos de oro que contuvieran a la fosfina vdpp como ligando mono- o bi-dentado y, en este último caso, actuando como puente a dos fragmentos metálicos iguales o diferentes.

Así, ensayamos la reacción de la fosfina libre y $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$ en proporciones equimoleculares, que transcurre con desplazamiento de tht y coordinación del ligando fósforo dador, lo que conduce a la formación de un derivado dinuclear catiónico, en el que la fosfina actúa como puente entre los dos centros de oro(I).



(ecuación 41)

El complejo **47** se obtiene con rendimiento cuantitativo, como un sólido blanco, estable frente al aire y la humedad durante tiempo indefinido. Es soluble en diclorometano, cloroformo y acetona e insoluble en éter dietílico y hexano y su conductividad molar en disolución de acetona es propia de electrolitos uni-divalentes. Esta y otras propiedades físicas se recogen en la tabla 20.

El espectro infrarrojo de **47** confirma la presencia de la fosfina, dada la aparición de varias absorciones en la zona entre 485 y 624 cm^{-1} y una vibración de intensidad media a 791 cm^{-1} . Esta fosfina también presenta habitualmente una doble banda entre 1060 y 1075 cm^{-1} , así como una vibración a $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$, todas ellas de intensidad fuerte, que en este caso no

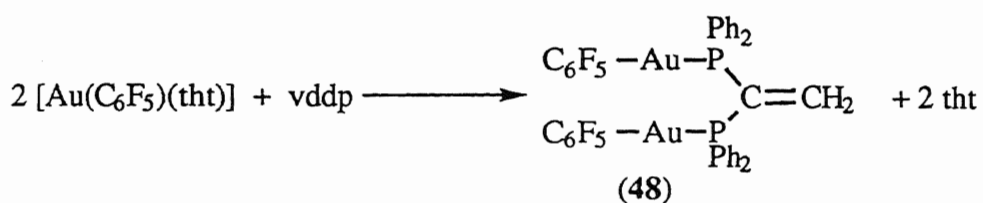
se detectan por quedar solapadas con la banda ancha situada a $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$, propia del anión ClO_4^- . También se observa la otra absorción característica del mismo anión a 623 cm^{-1} .

En su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ aparece una única resonancia a 45.3 ppm, lo que demuestra la equivalencia de todos los átomos de fósforo de la molécula.

Por su parte, el espectro de RMN de ^1H del derivado dinuclear **47** muestra un pseudoquintuplete centrado a 6.67 ppm, lo que indica que debe existir un acoplamiento virtual entre los protones del grupo vinilideno y los cuatro átomos de fósforo del ciclo.

Por último, su espectro de masas (FAB+) revela la presencia tanto del catión molecular dipositivo como del monopositivo, a $m/z = 593$ (47%) y 1186 (15%), respectivamente, cuyas distribuciones isotópicas teóricas y experimentales son coincidentes.

Por otro lado, en un intento de sintetizar un complejo de oro(I) en el que la fosfina actuase como monodentada, llevamos a cabo la reacción entre ésta y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ en relación molar 1:1. Sin embargo, esta reacción conduce al mismo compuesto que se forma cuando se mezclan los mismos productos de partida en proporciones molares 1:2, en el que, nuevamente, el ligando se comporta como bidentado puente.



(ecuación 42)

Este producto se obtiene en forma de un sólido de color blanco, estable al aire y la humedad, que es soluble en diclorometano, cloroformo y acetona, parcialmente soluble en éter dietílico e insoluble en hexano. En

disolución acetónica se comporta como no conductor.

Al igual que en caso anterior, en su espectro infrarrojo aparecen varias bandas propias de la fosfina entre 485 y 624 cm^{-1} y una vibración media a 778 cm^{-1} . Dado que ahora no hay ClO_4^- en la molécula, también es posible observar las vibraciones fuertes a 1060, 1073 y 1103 cm^{-1} , características del ligando, y que en el complejo **47** no es posible detectar.

Además, la presencia de grupos pentafluorofenilo unidos a oro(I) se confirma por la aparición de tres absorciones a 1502 (vs), 953 (vs) y 791 (m) cm^{-1} .

La equivalencia de los dos átomos de fósforo queda patente en su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, dada la presencia de una única señal a 41.4 ppm, que resuena como multiplete por acoplamiento con flúor.

En el espectro de RMN de ^{19}F aparecen tres resonancias, propias de un único tipo de grupo pentafluorofenilo unido a oro(I), que resuenan como multiplete, triplete y multiplete.

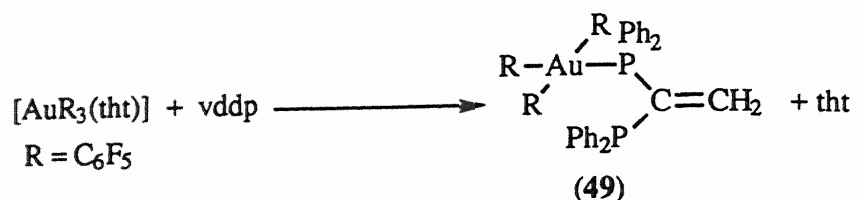
Por su parte, su espectro de RMN de ^1H muestra un pseudotriplete centrado a 6.27 ppm, por acoplamiento de los dos átomos de hidrógeno equivalentes con los dos fósforos de la molécula, con valores para las constantes de acoplamiento $J(\text{H-P}_{\text{trans}})$ y $J(\text{H-P}_{\text{cis}})$ similares, del orden de 23.7 Hz.

En el espectro de masas (FAB+) del nuevo derivado **48**, se detecta la señal debida al ion molecular a $m/z = 1124$ (8%), cuya distribución isotópica calculada está de acuerdo con la encontrada experimentalmente.

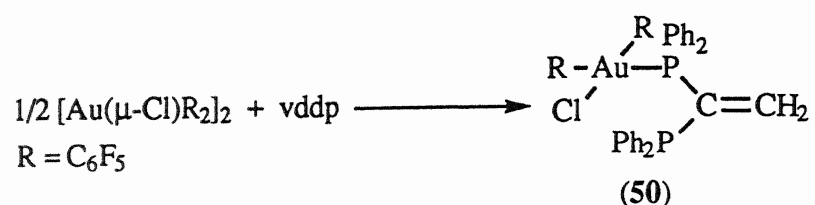
Además, se observa el pico correspondiente al catión $[\text{Au}_2(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{vdpp})]^+$ a $m/z = 957$ (100%).

Si bien no hemos conseguido obtener complejos monodentados de vdpp con oro(I), esto sí es posible cuando utilizamos productos de partida de oro(III). Así, cuando se ensaya la reacción entre $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{tht})]$ y $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}=\text{CH}_2$ en relación molar 1:1, o bien entre el derivado dinuclear $[\text{Au}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ y vdpp en proporciones molares 1:2, éstas conducen a la

formación de fosfino derivados en los que el ligando se comporta como monodentado.



(ecuación 43)



(ecuación 44)

Los nuevos productos se obtienen como sólidos de color blanco (49) o amarillo pálido (50), solubles en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico e insolubles en hexano. Sus valores de conductividad molar medida en acetona denotan que se trata de compuestos no conductores.

Sus espectros infrarrojos muestran, además de las vibraciones mencionadas anteriormente debidas a la fosfina, las absorciones correspondientes a grupos pentafluorofenilo coordinados a oro(III) a 1508 (vs) y 968 (vs) cm⁻¹. Además, en el complejo 49 aparece una banda ancha con un hombro a 792 cm⁻¹, propia de tris(pentafluorofenil) complejos, mientras que en el de 50 se observa la doble banda a 793 y 784 cm⁻¹, característica de *cis*-bis(pentafluorofenil) derivados.

La presencia de una vibración media a 336 cm⁻¹ en el espectro del compuesto 50 confirma la existencia de enlaces Au-Cl.

La coordinación del ligando bidentado a través de un sólo átomo de fósforo se pone de manifiesto a la vista de sus espectros de RMN de ³¹P{¹H}. En estos se observan dos dobletes, de los cuales, el que resuena a

campo más bajo, corresponde al átomo de fósforo unido a oro(III) y en el que las señales aparecen ensanchadas por acoplamiento con flúor. La otra señal, que aparece en la parte negativa del espectro (≈ -8 ppm), se debe al átomo de fósforo libre de la molécula.

El espectro de RMN de ^{19}F de **49** en la zona de átomos de flúor *para* presenta dos tripletes de intensidades relativas 2:1, como corresponde a complejos que contienen el fragmento $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$. Por su parte, el del cloro complejo **50** está de acuerdo con la presencia de dos grupos pentafluorofenilo inequivalentes, si bien los dos átomos de flúor *para* resuenan prácticamente en la misma posición (ver tabla 22).

En sus espectros de RMN de ^1H queda clara la inequivalencia de los dos átomos de hidrógeno del grupo vinilideno, dada la presencia de dos señales, debidas cada una de ellas a un protón.

En el de **49** cada señal resuena como doblete de dobletes por acoplamiento con los dos átomos de fósforo diferentes y las constantes de acoplamiento $J(\text{H-P}_{trans})$ y $J(\text{H-P}_{cis})$ son significativamente diferentes.

En cambio, en el espectro de ^1H de **50** a temperatura ambiente las señales aparecen como multipletes, que se resuelven parcialmente cuando éste se registra a -50°C , apareciendo ahora como dobletes (tabla 21).

El estudio de los derivados **49** y **50** por espectrometría de masas (FAB+) muestra la presencia del ion molecular, ya que aparece en ambos casos el pico correspondiente al mismo a $m/z = 1095$ (**49**, 5) ó 959 (**50**, 100%). También se observan otros picos, asignados a los fragmentos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{vdpp})]^+$ ($m/z = 927$) y $[\text{Au}(\text{vdpp})]^+$ ($m/z = 593$).

Las propiedades físicas y datos analíticos, así como los datos de los espectros RMN y masas de los complejos **47-54** se muestran a continuación en las tablas 20, 21 y 22.

TABLA 20. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES FISICAS DE LOS COMPLEJOS 47-54.

Compuesto	Rdto. (%)	Análisis ^a		Pto. Fusión (°C)	Λ_m^b
		%C	%H		
47 [Au{PPh ₂ C(=CH ₂)PPh ₂ }] ₂ (ClO ₄) ₂	99	44.9 (45.05)	2.9 (3.2)	228 (d)	154
48 [{AuR}] ₂ {(PPh ₂) ₂ C=CH ₂ }	86	40.7 (40.6)	2.35 (2.0)	142	2
49 [AuR ₃ {PPh ₂ C(=CH ₂)PPh ₂ }]	84	48.0 (48.3)	2.15 (2.05)	210 (d)	1
50 [AuR ₂ Cl{PPh ₂ C(=CH ₂)PPh ₂ }]	88	47.4 (47.9)	2.3 (2.3)	156 (d)	3
51 [AuR ₃ {PPh ₂ C(=CH ₂)PPh ₂ } AuCl]	90	39.8 (39.85)	1.65 (1.65)	165	3
52 [AuR ₃ {PPh ₂ C(=CH ₂)PPh ₂ } AuR]	74	42.35 (42.4)	1.65 (1.95)	85	2
53 [{AuR ₃ {PPh ₂ C(=CH ₂)PPh ₂ }] ₂ Au]ClO ₄	75	42.35 (42.5)	1.9 (1.8)	170	140
54 [{AuR ₃ {PPh ₂ C(=CH ₂)PPh ₂ }] ₂ Ag]ClO ₄	83	44.5 (44.1)	2.05 (1.85)	130	137

^a Valores calculados entre paréntesisR = C₆F₅^b En acetona, ohm⁻¹cm²mol⁻¹

TABLA 21. DATOS DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H Y ESPECTROS DE MASAS DE 47-54.

Compuesto	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (δ)			^1H RMN (δ)		Masas m/z(%)
	P-M(I)	P-Au(III)	P	(δ)	J(H-P _{trans}) J(H-P _{cis})	
47 $[\text{Au}\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]_2(\text{ClO}_4)_2$	45.3 (s)			6.67 ("q")	13.4 13.4	1186 (15%)
48 $[\{\text{AuR}\}_2\{\text{PPh}_2\}_2\text{C}=\text{CH}_2]$	41.4 (m)			6.27 ("t")	23.7 23.7	1124 (8%)
49 $[\text{AuR}_3\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]$		25.5 (d) -8.8 (d) [J(P-P) = 72.2]		6.39 (dd) 5.90 (dd)	26.1 8.3 50.0 6.0	1095 (5%)
50 $[\text{AuR}_2\text{Cl}\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]$		34.6 (d) -8.4 (d) [J(P-P) = 50.4]		6.26 (d)* 6.08 (d)*	5.4* 5.4*	959 (100%)
51 $[\text{AuR}_3\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}\text{AuCl}]$	29.1 (d) 26.8 (m) [J(P-P) = 21.0]			7.79 (dd) 6.61 (dd)	31.0 25.9 47.9 18.2	
52 $[\text{AuR}_3\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}\text{AuR}]$	40.4 (m)	25.7 (m)		7.65 ("t") 6.54 (dd)	27.2 27.2 50.0 16.8	
53 $[\{\text{AuR}_3\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]_2\text{Au}\text{ClO}_4$	49.6 (m)	21.7 (m)		6.04 (dt) 5.91 ("c")	42.0 9.8 18.5 18.5	2385 (65%)
54 $[\{\text{AuR}_3\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]_2\text{Ag}\text{ClO}_4$	20.7 (dm)*	21.7 (m)*		6.12 (m) 5.97 (m)		2297 (43%)

* Datos correspondientes a los espectros registrados a -50°C
Las constantes de acoplamiento están dadas en Hz.

R= C_6F_5

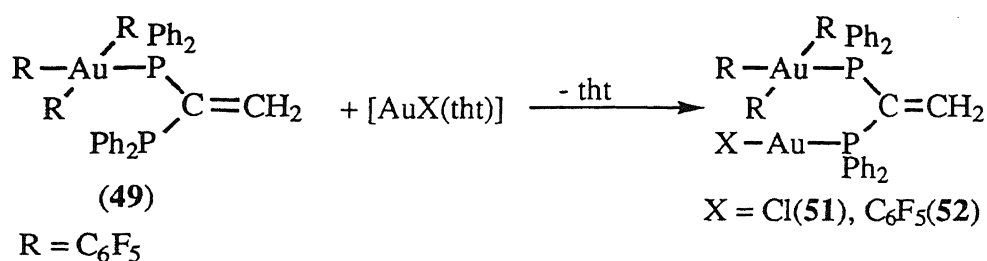
TABLA 22. DATOS DE RMN DE ^{19}F DE 48-54.

Compuesto	^{19}F RMN: $\delta(\text{C}_6\text{F}_5\text{-Au(I)})$			^{19}F RMN: $\delta(\text{C}_6\text{F}_5\text{-Au(III)})$		
	F_o	F_p	F_m	F_o	F_p	F_m
48 $[(\text{AuR})_2(\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2]$	-116.0 (m)	-159.1 (t)	-163.2 (m)			
	$[\text{J}(F_p-F_m) = 19.9 \text{ Hz}]$					
49 $[\text{AuR}_3(\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2)]$				-119.3 (m)	-157.0 (t)	-160.8 (m)
				$[\text{J}(F_p-F_m) = 19.9 \text{ Hz}]$		
				-121.8 (m)	-157.1 (t)	-161.0 (m)
				$[\text{J}(F_p-F_m) = 20.0 \text{ Hz}]$		
50 $[\text{AuR}_2\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2)]$				-122.1 (m)	-156.7 (t)	-160.1 (m)
				$[\text{J}(F_p-F_m) = 19.3 \text{ Hz}]$		
				-123.2 (m)	-156.7 (t)	-161.0 (m)
				$[\text{J}(F_p-F_m) = 19.3 \text{ Hz}]$		
51 $[\text{AuR}_3(\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2)\text{AuCl}]$				-119.9 (m)	-156.2 (t)	-160.1 (m)
				$[\text{J}(F_p-F_m) = 19.7 \text{ Hz}]$		
				-121.9 (m)	-156.5 (t)	-160.7 (m)
				$[\text{J}(F_p-F_m) = 19.8 \text{ Hz}]$		
52 $[\text{AuR}_3(\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2)\text{AuR}]$	-116.5 (m)	-158.0 (t)	-162.5 (m)	-119.7 (m)	-156.3 (t)	-160.3 (m)
	$[\text{J}(F_p-F_m) = 20.0 \text{ Hz}]$			$[\text{J}(F_p-F_m) = 19.8 \text{ Hz}]$		
				-121.9 (m)	-156.6 (t)	-160.7 (m)
				$[\text{J}(F_p-F_m) = 19.9 \text{ Hz}]$		
53 $[\{\text{AuR}_3(\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2)\}_2\text{Au}]\text{ClO}_4$				-118.5 (m)	-155.1 (t)	-160.4 (m)
				$[\text{J}(F_p-F_m) = 19.6 \text{ Hz}]$		
				-121.9 (m)	-155.9 (t)	-160.4 (m)
				$[\text{J}(F_p-F_m) = 20.0 \text{ Hz}]$		
54 $[\{\text{AuR}_3(\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2)\}_2\text{Ag}]\text{ClO}_4$				-118.8 (m)	-155.8 (t)	-160.5 (m)
				$[\text{J}(F_p-F_m) = 19.6 \text{ Hz}]$		
				-121.9 (m)	-156.2 (t)	-160.5 (m)
				$[\text{J}(F_p-F_m) = 20.0 \text{ Hz}]$		

R = C_6F_5

Los dos nuevos fosfino derivados **49** y **50** tienen aún un átomo de fósforo libre con capacidad coordinativa, lo que posibilita la síntesis de complejos en los que el ligando actúe como puente a dos restos metálicos diferentes, desconocidos hasta la fecha con esta fosfina.

Para ello, elegimos como sustrato $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]$ (**49**) y ensayamos su reacción con cantidades equimoleculares de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ ó $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$. Ambos procesos transcurren con desplazamiento de tetrahidrotiofeno y coordinación del fragmento de oro(I) sobre el átomo de fósforo libre, tal como se muestra en la ecuación 45.



(ecuación 45)

Los complejos **51** y **52** se obtienen como sólidos blancos con elevados rendimientos. Son solubles en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico e insolubles en hexano y en disolución de acetona se comportan como no conductores (ver tabla 20).

Además de las vibraciones propias de la fosfina y de grupos C_6F_5 unidos a oro(III) a 1510 (vs), ≈ 970 (vs) y ≈ 800 (s, br) cm^{-1} , el espectro infrarrojo de **51** presenta una banda de intensidad media a 341 cm^{-1} , debida a vibraciones de tensión $\nu(\text{Au}-\text{Cl})$, mientras que en el de **52** se observa una absorción muy fuerte a 954 cm^{-1} , debida a la presencia del grupo pentafluorofenilo enlazado a oro(I).

La coordinación del centro de oro(I) queda patente en sus espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, por el desplazamiento que sufre la señal correspondiente al átomo de fósforo libre, que en el producto de partida resuena a -8.8 ppm y ahora aparece a 29.1 (**51**) ó 40.0 ppm (**52**). Esta señal aparece como doblete

por acoplamiento con el segundo átomo de fósforo en el complejo **51** y como multiplete en **52**, debido al acoplamiento adicional con los átomos de flúor del grupo C_6F_5 en *trans*.

Sus espectros de RMN de ^{19}F en la zona de átomos de flúor *para* muestran dos tripletes de integración relativa 2:1, que corresponden a los tres grupos C_6F_5 unidos a oro(III). El espectro del derivado **52** presenta en la misma zona otro triplete adicional, debido al átomo de flúor *para* del pentafluorofenilo coordinado a oro(I).

Por otro lado, en sus espectros de RMN de 1H aparecen, además de las señales debidas a los protones aromáticos, dos resonancias, correspondientes cada una de ellas a un átomo de hidrógeno. En el caso del cloro complejo **51**, éstas resuenan como dobletes de dobletes centrados a 7.79 y 6.61 ppm, siendo en la primera resonancia la constante de acoplamiento $J(H-P_{trans})$ similar a la $J(H-P_{cis})$, por lo que las dos señales centrales de ésta aparecen muy próximas.

En el derivado **52**, estas constantes son aún más parecidas y ahora esa resonancia aparece como pseudotriplete centrado a 7.65 ppm, mientras que la segunda señal se mantiene como doblete de dobletes centrado a 6.54 ppm.

En ninguno de los dos casos, aparece el pico correspondiente al ion molecular en su espectro de masas (FAB+), si bien todos los picos presentes son asignados a iones formados por pérdida o asociación de fragmentos. En ambos espectros, la señal que aparece con una intensidad del 100% se debe al catión $[Au_2(C_6F_5)(vdpp)]^+$ y se encuentra a $m/z = 957$, pico que también aparece en el espectro de masas de $[[Au(C_6F_5)]_2(vdpp)]$ (**48**).

Se ha determinado la estructura cristalina por difracción de rayos X de **52** y ésta se muestra en la figura 14. Los cristales necesarios para este estudio se obtuvieron por difusión lenta de hexano en una disolución del producto en cloroformo. Los principales ángulos y distancias de enlace se recogen en la tabla 34 en el apéndice.

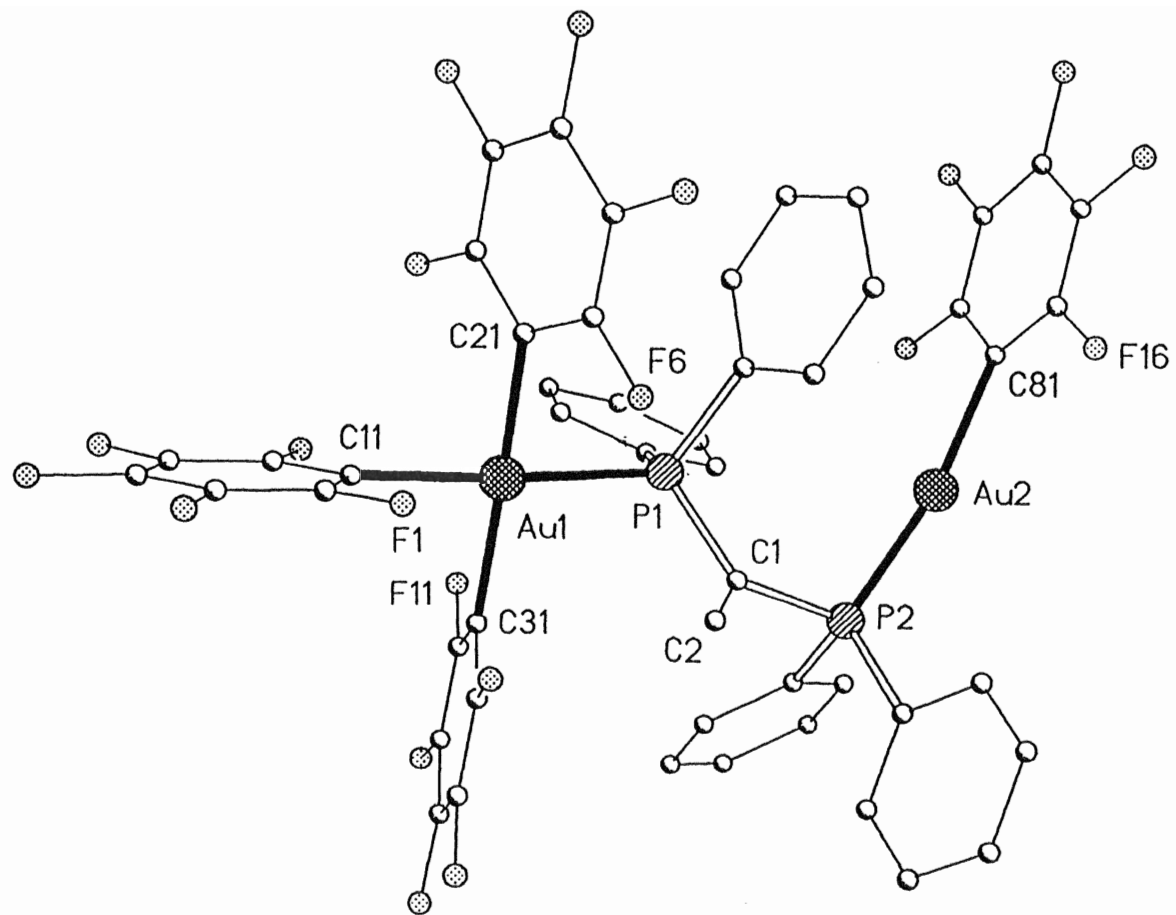


Figura 14. Estructura cristalina de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPH}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (52).

La estructura cristalina de este derivado contiene una difosfina actuando como puente, por un lado, a un centro de oro(I) en un entorno lineal algo distorsionado ($C-Au(I)-P = 169.0(2)^\circ$) y, por otro lado, a un átomo de oro(III), cuyo entorno es plano-cuadrado, con una desviación máxima de 4.1° respecto del ángulo ideal ($C-Au(III)-P = 94.1(2)^\circ$).

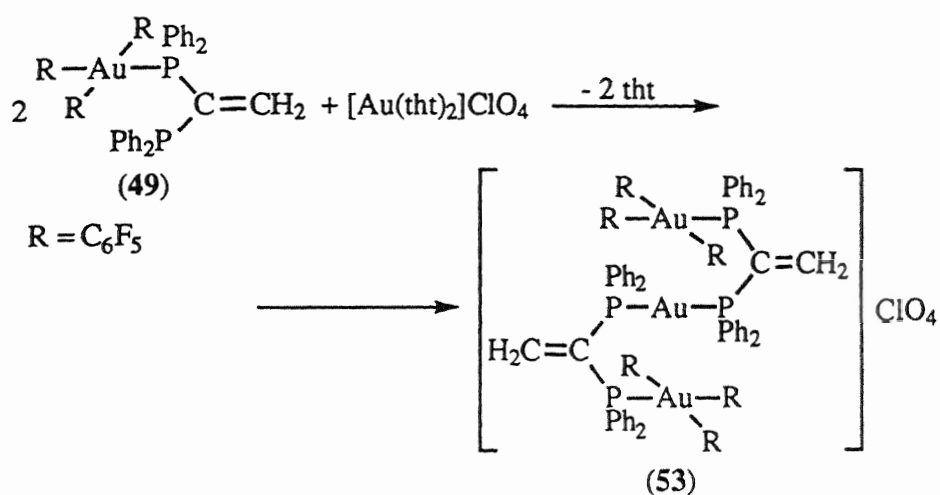
Las distancias Au-C (entre $2.051(6)$ y $2.071(7)$ Å) son todas del mismo orden, sin que se aprecien diferencias sustanciales entre las correspondientes a oro(I) y oro(III). Estas distancias son, además, similares a las encontradas en los derivados $NBu_4[\{Au(C_6F_5)_3\{(PPh_2)_2CH\}\}_2Au]^{[7]}$ (entre $2.057(8)$ y $2.080(8)$ Å), $[Au(C_6F_5)(PPh_2CHPPH_2CH_3)]^{[89]}$ ($2.057(6)$ Å), $[Au(C_6F_5)\{PPh_2CH(Au(C_6F_5)PPh_2CH_3)\}]^{[89]}$ ($2.053(15)$ y $2.090(10)$ Å), $[Mo(CO)_4\{(PPh_2)_2CHPPH_2\}Au(C_6F_5)]$ (**5**) ($2.051(10)$ Å) ó $NBu_4[Mo(CO)_4\{(PPh_2)_2CPh_2\}Au(C_6F_5)]$ (**14**) ($2.066(6)$ Å).

La distancia Au(III)-P ($2.382(2)$ Å) es ligeramente mayor que las que presenta el metanuro $NBu_4[\{Au(C_6F_5)_3\{(PPh_2)_2CH\}\}_2Au]^{[7]}$ ($2.367(2)$ Å) y es también superior a la distancia Au(I)-P observada en **52** ($2.270(2)$ Å), así como a las encontradas en $[Au(C_6F_5)(PPh_2CHPPH_2CH_3)]^{[89]}$ ($2.287(2)$ Å), $[Au(C_6F_5)\{PPh_2CH(Au(C_6F_5)PPh_2CH_3)\}]^{[89]}$ ($2.286(4)$ Å), $[Mo(CO)_4\{(PPh_2)_2CHPPH_2\}Au(C_6F_5)]$ (**5**) ($2.274(2)$ Å) ó $NBu_4[Mo(CO)_4\{(PPh_2)_2CPh_2\}Au(C_6F_5)]$ (**14**) ($2.283(2)$ Å).

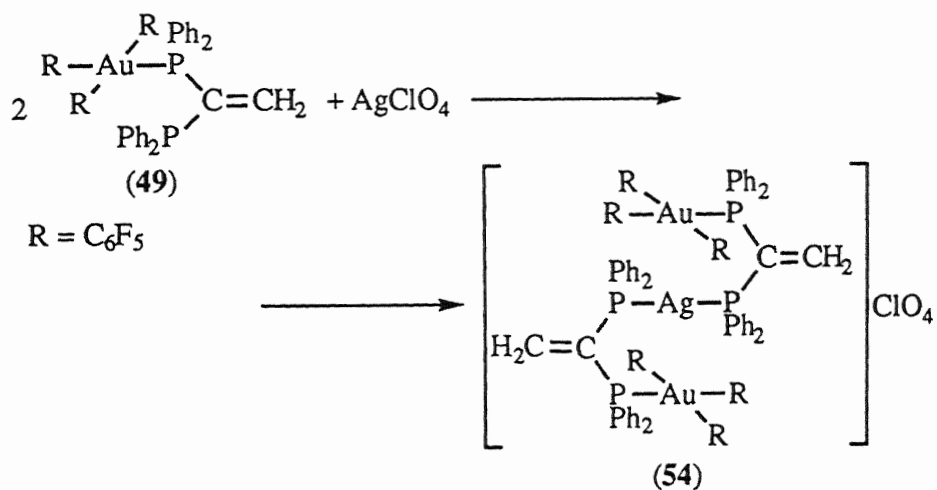
Los átomos de fósforo, en entorno tetraédrico, presentan una desviación máxima respecto del ángulo ideal de 7.9° , y las distancias P-C están comprendidas entre $1.805(6)$ y $1.834(6)$ Å. Los dos carbonos del vinilideno se hallan en un entorno trigonal plano, siendo el mayor de los ángulos el P-C-P ($124.8(4)^\circ$), lo que podría deberse a la mayor congestión estérica en torno a ese átomo.

Con objeto de aumentar la nuclearidad de los compuestos, hicimos reaccionar al derivado $[Au(C_6F_5)_3\{PPh_2C(=CH_2)PPh_2\}]$ (**49**) con $[Au(tht)_2]ClO_4$ ó $AgClO_4$ en proporciones molares 2:1. Estas reacciones conducen a la formación de complejos trinucleares mixtos de oro(III) y oro(I)

o plata(I) en los que dos unidades $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]$ se encuentran unidas a través del nuevo centro metálico, tal como se muestra en las ecuaciones 46 y 47.



(ecuación 46)



(ecuación 47)

Los dos nuevos compuestos se obtienen como sólidos blancos cristalinos, solubles en diclorometano, cloroformo y acetona e insolubles en

éter dietílico y hexano. En disolución de acetona presentan valores de conductividad molar propias de electrolitos uni-univalentes (tabla 20).

Si bien el complejo **54** es bastante estable, no sucede lo mismo con el derivado **53**, cuya estabilidad en disolución es moderada y al cabo de poco tiempo se transforma en el complejo dinuclear **47** descrito al comienzo de este apartado, lo que se detecta claramente en su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Los espectros infrarrojos de los productos **53** y **54** son muy semejantes y presentan las vibraciones propias de la fosfina en la región entre 485 y 624 cm^{-1} , además de las bandas correspondientes a los grupos C_6F_5 unidos a oro(III) a 1509 (vs), 969 (vs) y 794 (s, br) cm^{-1} .

La principal diferencia entre estos espectros y el de su producto de partida (**49**) es la aparición de dos vibraciones a ≈ 1100 (vs,br) y 622 (m) cm^{-1} , que indican la presencia del anión ClO_4^- en las moléculas.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **53** muestra dos señales de similar intensidad a 49.6 y 21.7 ppm, que se deben a los dos átomos de fósforo unidos a oro(I) y a los dos fósforos coordinados a los grupos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$, respectivamente.

Por su parte, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **54** registrado a temperatura ambiente muestra un multiplete centrado a 23.4 ppm, mientras que cuando se desciende la temperatura hasta -50°C esta señal se resuelve en un multiplete a 21.7 ppm, correspondiente a los átomos de fósforo unidos a oro(III) y un doblete de multipletes centrado a 20.7 ppm, debido a los átomos de fósforo del entorno de plata(I), que aparece así por acoplamiento con los núcleos de ^{107}Ag y ^{109}Ag así como con los otros dos átomos de fósforo.

En cuanto a los espectros de RMN de ^{19}F de los dos derivados catiónicos **53** y **54**, éstos muestran las resonancias características de tris(pentafluorofenil)oro(III) complejos, con la salvedad de que en la zona de átomos de flúor *meta* las resonancias de los dos tipos de flúor se hallan superpuestas, observándose un solo multiplete para todos ellos.

Por otro lado, el espectro de RMN de ^1H de **54** a temperatura ambiente muestra dos multipletes centrados a 6.12 y 5.97 ppm, mientras que

si se desciende la temperatura hasta -50°C , estas señales se resuelven en un multiplete complejo semejante al observado en el espectro del derivado trinuclear **53** registrado a temperatura ambiente (fig. 15).

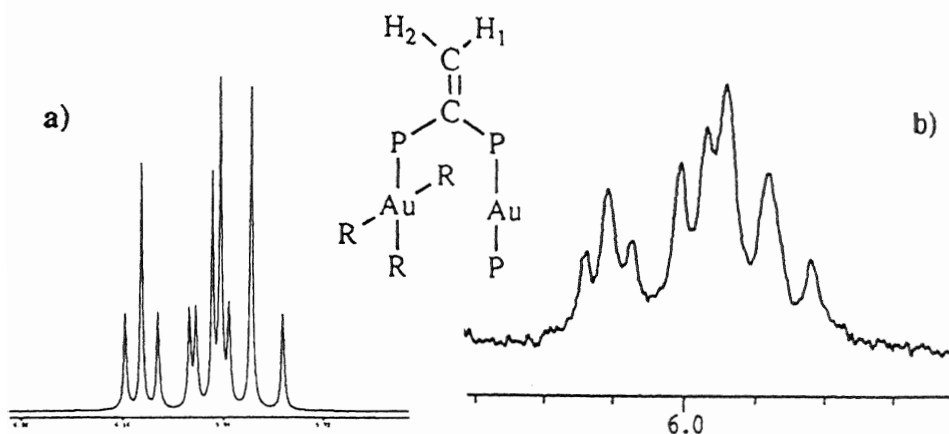


Figura 15. Espectro de RMN de ^1H de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2)\}_2\text{Au}]\text{ClO}_4$ (**53**): (a) simulado; (b) real.

Estos espectros se pueden explicar suponiendo que cada uno de los protones del vinilideno se acopla al átomo de fósforo unido a oro(III) y que además existe un acoplamiento virtual con los dos átomos de fósforo del entorno de oro(I).

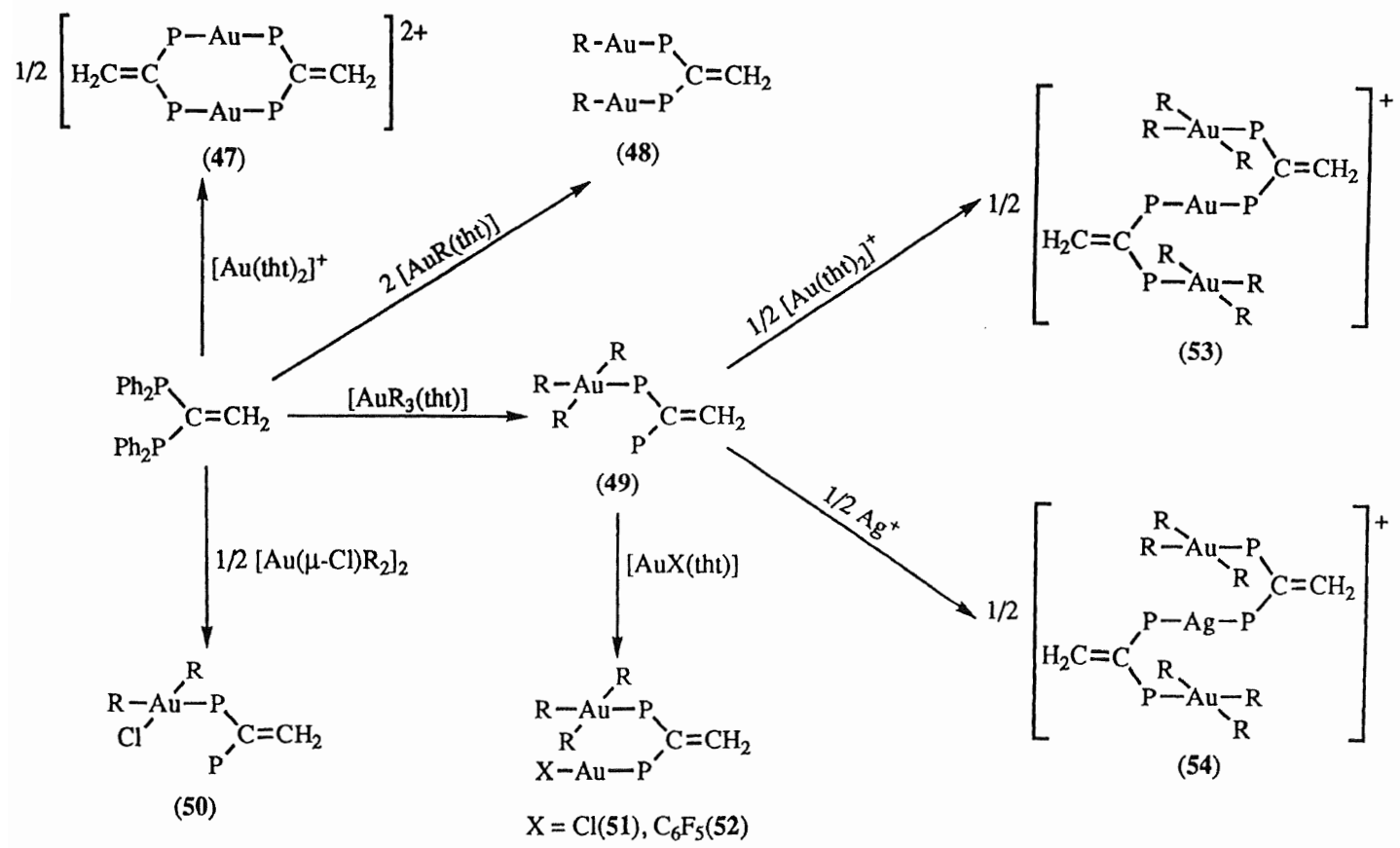
Así, el protón H_1 , situado en *trans* al grupo $\text{P-Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, da lugar a un doblete de tripletes centrado a 6.04 ppm, por acoplamiento con el fósforo en *trans* [$J(\text{H}_1\text{-P}_{\text{trans}}) = 42.0$ Hz] y con los dos átomos de fósforo unidos a oro(I) [$J(\text{H}_1\text{-P}_{\text{cis}}) = 9.8$ Hz]. Por su parte, el protón H_2 se acopla con los tres fósforos con constantes de acoplamiento $J(\text{H}_2\text{-P}_{\text{trans}})$ y $J(\text{H}_2\text{-P}_{\text{cis}})$ iguales, de 18.5 Hz, lo que hace que esta señal resuene como pseudo-cuartete centrado a 5.91 ppm.

El hecho de que los dos átomos de hidrógeno resuenen en posiciones muy parecidas, hace que algunas de las señales se encuentren tan próximas que aparezcan superpuestas en el espectro real (figura 15b), lo que no permite observar todas las señales con claridad y explica la mayor intensidad de alguno de los picos, si bien está de acuerdo con el espectro simulado (figura

15a).

Por último, la presencia de los cationes moleculares se detecta en sus espectros de masas (FAB+), dada la aparición del pico molecular a $m/z = 2385$ (**53**, 65) ó 2297 (**54**, 43%). Además de otros picos debidos a iones formados por pérdida de fragmentos metálicos, en ambos espectros se observa el debido al ion $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{vdpp})]^+$ con una intensidad del 100%, señal que también está presente en los espectros de masas de los derivados **49** y **50**.

En la tabla 20 se muestran los datos analíticos y propiedades físicas de los complejos **47-54** y en las tablas 21 y 22 los datos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F y ^1H y masas de los mismos. El esquema 4 recoge las reacciones comentadas hasta el momento en este apartado.



Esquema 4; R = C₆F₅

II-2-2-2. Compuestos de adición de nucleófilos.

Esta última parte de la discusión de resultados la vamos a dedicar, como ya hemos mencionado con anterioridad, al estudio de reacciones de adición de nucleófilos sobre el doble enlace C=C del grupo vinilideno que contiene la fosfina vdpp.

En relación a lo anterior, como hemos visto en la introducción del presente capítulo, existen en la bibliografía antecedentes de adiciones de tipo Michael al doble enlace de esta fosfina. Dichos procesos, que no evolucionan fácilmente con la fosfina libre, se ven favorecidos mediante su coordinación tipo quelato sobre un centro metálico^[12,14]. Así, hemos visto procesos de adición tipo Michael en las reacciones esquematizadas en las ecuaciones 36^[8,9,16,87], 38-40^[11-16].

Sin embargo, y a diferencia de los anteriores, en el proceso esquematizado en la ecuación 37 se describe que la reacción entre $[M(CO)_4(vdpp)]$ y $LiC\equiv CPh$ en presencia de TMEDA transcurre con formación de una disolución negra, de la que, solamente tras la adición de MeOH, se puede aislar el compuesto resultante de una adición tipo Michael en forma de cristales amarillos.^[10]

A la vista de estos hechos, pensamos que tras el ataque del nucleófilo sobre el $C\beta$ se forma un metanuro compuesto similar al de dppm, que, al igual que éste, sería muy inestable. La posterior adición de metanol debe producir la protonación del mismo, por lo que el compuesto aislado resulta ser el producto de la adición de tipo Michael de $HC\equiv CPh$.

La inestabilidad de la especie intermedia no es de extrañar, ya que los metanuro complejos de dppm $Li[M(CO)_4\{(PPh_2)_2CH\}]$ ($M = Cr, Mo, W$)^[6] son muy inestables y no se aíslan como sólidos, por lo que deben de ser utilizados de forma inmediata en disolución.

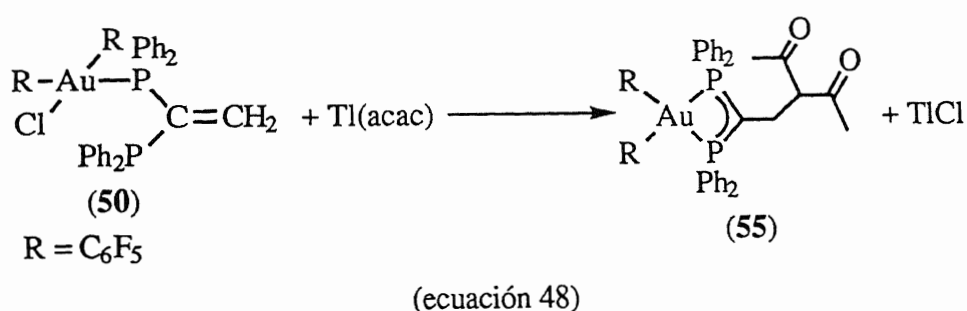
Por otro lado, el trabajo realizado por nuestro grupo sobre metanuro complejos de oro ha permitido aislar como sólidos estables derivados del tipo $[Au(C_6F_5)_2\{(PPh_2)_2CH\}]$ ^[5] ó $[Au(C_6F_5)_2\{(PPh_2)_2CPh_2\}]$,^[60] que poseen el carbono metanúrico sin coordinar.

Por todo ello, pensamos que la reacción entre algún sustrato de oro(III) que contuviera la fosfina vdpp y un nucleófilo adecuado, podría evolucionar con adición del nucleófilo y formación de un derivado metanuro, que podría ser lo suficientemente estable como para ser aislado.

Esta reacción constituye en sí un proceso de adición sin precedentes en la bibliografía, así como un nuevo método de síntesis de metanuro complejos.

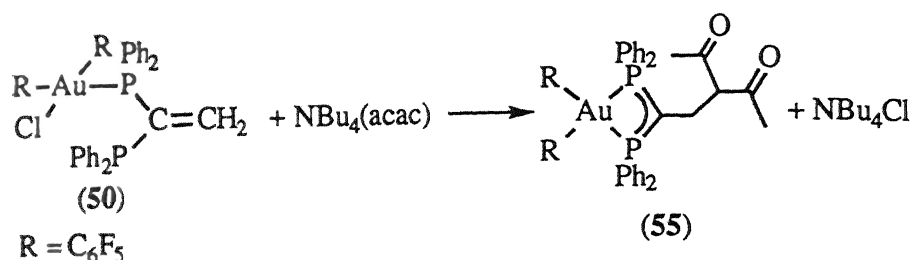
Con todos estos datos, elegimos como base para estas reacciones el complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]$ (**50**), que enfrentado a nucleófilos del tipo QN favorecería previsiblemente la reacción por pérdida del ligando cloruro en forma de QCl, lo que dejaría una carga positiva sobre el fragmento metálico, facilitando así la adición del nucleófilo.

Así, ensayamos la reacción entre el derivado de oro(III) mencionado y $\text{Tl}(\text{acac})$ en éter dietílico y bajo nitrógeno, observándose un rápido cambio de color en la disolución de incolora a anaranjada, a la vez que aparece un precipitado de TlCl . La vacante coordinativa creada por la pérdida del ligando Cl^- es ocupada por el átomo de fósforo libre existente en el producto de partida, quedando la fosfina como quelato, y el nucleófilo se enlaza al átomo de carbono menos impedido estéricamente, formándose un nuevo complejo de tipo metanuro, en el que el átomo de carbono unido a fósforo queda con un exceso de densidad electrónica (ecuación 48).

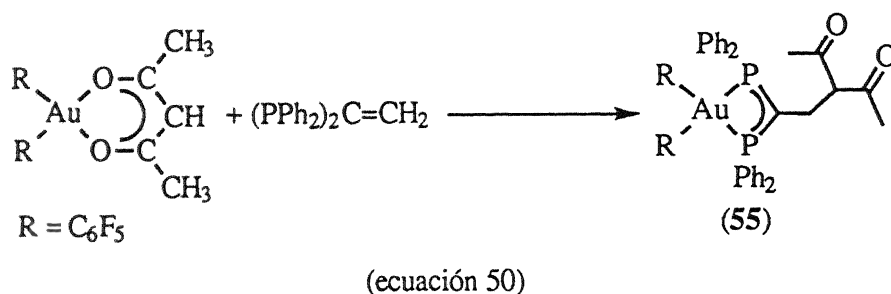


A este mismo resultado se llega cuando se ensaya la reacción en diclorometano del cloro complejo **50** con $\text{NBu}_4(\text{acac})$ en proporciones

equimoleculares, lo que lleva a la formación de NBu_4Cl , que se separa por precipitación con éter dietílico y filtración, quedando en disolución el metanuro derivado **55**.



Por último, este compuesto se puede sintetizar también a partir de la difosfina *vdpp* libre, por reacción con $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{acac})]$, proceso que implica una mayor reorganización de ligandos en torno al centro metálico. Así, se debe producir la ruptura de los enlaces Au-O del producto de partida, coordinación de la difosfina al centro metálico como quelato y adición de acetilacetionato sobre el CH_2 del vinilideno (ecuación 50).



El nuevo derivado **55** se obtiene como un sólido de color naranja con un rendimiento del 82%, es moderadamente estable al aire en estado sólido y menos estable en disolución. Es soluble en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico y parcialmente soluble en hexano y su conductividad molar en acetona presenta un valor propio de compuestos no conductores (ver tabla 23).

Su espectro infrarrojo muestra, además de las vibraciones propias de la fosfina entre 450 y 600 cm^{-1} , la presencia de dos vibraciones fuertes a 1721 y 1704 cm^{-1} , debidas a los grupos C=O del acetilacetonato unido a través del átomo de carbono C₃.^[90] Además, se observan las bandas correspondientes a los grupos C₆F₅ unidos oro(III) a 1502 (vs) y 964 (vs) cm^{-1} , así como una doble banda de intensidad media a 791 y 782 cm^{-1} , que indican la disposición *cis* de los grupos pentafluorofenilo.

En su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ aparece una única resonancia debida a los dos átomos de fósforo equivalentes, que resuena como multiplete centrado a -32.8 ppm, por acoplamiento con los átomos de flúor de los pentafluorofenilos en posición *trans*. El hecho de que estos núcleos se encuentren tan apantallados y resuenen en la parte negativa del espectro se ha observado también en otros metales de transición^[91] y ha sido ampliamente estudiado por Garrou^[92] en compuestos con ligandos fósforo dadores que forman metalociclos de cuatro átomos.

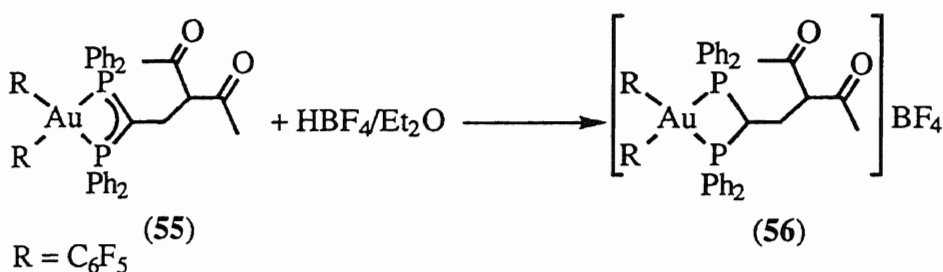
Por su parte, su espectro de RMN de ^{19}F muestra tres resonancias propias de los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta*, que confirman la equivalencia de los dos grupos C₆F₅ existentes en la molécula.

En el espectro de RMN de ^1H del derivado **55** se observan tres resonancias de integración relativa 6:2:1. La primera aparece como singlete y corresponde a los dos grupos metilo. La segunda, que resuena como triplete de dobletes centrado a 2.55 ppm, se debe a los protones del grupo metileno acoplados a los dos átomos de fósforo del ciclo y al átomo de hidrógeno del CH del grupo acetilacetonato. La última de las señales corresponde a este protón y resuena como triplete centrado a 3.46 ppm por acoplamiento con el grupo los protones del grupo metileno (ver tabla 25).

Por último, el estudio de este metanuro complejo por espectrometría de masas (FAB+) muestra la presencia del pico molecular a $m/z = 1027$ (100%), así como los picos situados a $m/z = 927$ (20) y 594 (27%), correspondientes a los fragmentos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{vdpp})]^+$ y $[\text{Au}(\text{vdpp})]^+$, respectivamente.

Así, el producto obtenido sería el resultado de una hemiadición de tipo Michael, y por ello pensamos que la adición de un ácido podría evolucionar con ataque electrofílico del protón sobre el carbono metanúrico, completando el proceso mencionado y dando productos semejantes a los ya descritos en la introducción de este capítulo.

En efecto, cuando se adiciona unas gotas de una disolución etérea de HBF_4 sobre una disolución en éter dietílico de **55**, se produce la inmediata decoloración de la disolución y formación del complejo protonado **56**, que precipita en el medio de reacción (ecuación 51).



(ecuación 51)

El derivado catiónico **56** se obtiene como un sólido blanco estable al aire y a la humedad a temperatura ambiente. Es soluble en diclorometano, cloroformo y acetona, parcialmente soluble en éter dietílico e insoluble en hexano y en disolución acetónica presenta un valor de conductividad molar propio de electrolitos uni-univalentes.

Su espectro infrarrojo muestra, como principal diferencia respecto de su producto de partida, la presencia de una vibración ancha a $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$, debida al anión BF_4^- . La banda que este anión presenta a aproximadamente 530 cm^{-1} no se observa por quedar electrolitos en la zona de la fosfina.^[93] Por lo demás, se siguen observando las bandas a 1717 y 1700 cm^{-1} , propias del doble enlace $\text{C}=\text{O}$, así como las vibraciones a 1508 (vs), 965 (vs) y 799 (m) cm^{-1} , esta última con un hombro, que se deben a los grupos C_6F_5 unidos a oro(III).

La protonación del carbono metanúrico provoca una disminución de la

densidad electrónica en torno a éste y a los átomos directamente enlazados a él. Por este motivo, en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **56** se observa el desplazamiento del multiplete debido a los dos átomos de fósforo hacia campos más bajos (-11.3 ppm) que en su producto de partida (-32.8 ppm), lo que evidencia que estos núcleos se encuentran menos apantallados.

Por su parte, el espectro de RMN de ^{19}F presenta las resonancias propias de un único tipo de grupo pentafluorofenilo unido a oro(III), además de un singlete a -151.2 ppm, que es debido al anión BF_4^- .

En su espectro de RMN de ^1H aparecen ahora cuatro resonancias: 2.11 (s), 2.26 (m), 4.61 (m) y 5.95 (m) ppm, la primera de las cuales es la de mayor intensidad y se debe a los dos grupos CH_3 . Las tres señales restantes son debidas al grupo metileno, al CH del acetilacetonato y al grupo metino unido a los átomos de fósforo.

Con objeto de asignar esta señales, hemos realizado su espectro de RMN de correlación bidimensional H-H (COSY), en el que se observa la correlación de la señal que aparece a 2.26 ppm con las otras dos, por lo que ésta debe corresponder al grupo metileno acoplado con ambos grupos metino.

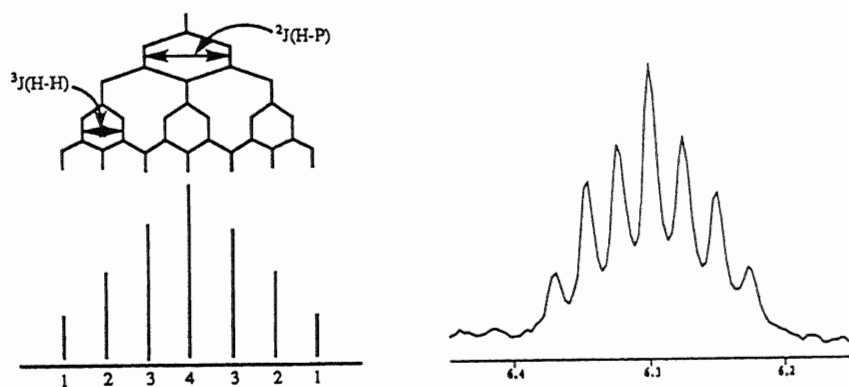


Figura 16. Espectro de RMN de ^1H de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHCH}_2(\text{acac})\}]\text{BF}_4$ (**56**)

Por su parte, la señal que resuena a 5.95 ppm aparece como un multiplete de siete señales de intensidades relativas 1:2:3:4:3:2:1. Esto puede

ser explicado considerando que se trata de la señal debida al grupo CH unido a fósforo, que se acopla con los dos protones del grupo metileno y con los dos átomos de fósforo del ciclo, con constantes de acoplamiento de doble magnitud la segunda respecto de la primera (ver figura 16). El multiplete de 4.61 ppm corresponde, por tanto, al metino del grupo acetilacetato.

Por último, en su espectro de masas (FAB+) se detecta el catión molecular a $m/z = 1027$ (100%), cuyas distribuciones isotópicas experimental y calculadas son coherentes, y además se observa el pico correspondiente al fragmento $[\text{Au}\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHCH}_2\}]^+$ a $m/z = 594$ (25%).

Ya hemos comentado anteriormente que el metanuro complejo 55 es poco estable en disolución. Así, cuando se mantiene una disolución de éste en éter dietílico en agitación a temperatura ambiente durante un día, se observa la aparición de un precipitado blanco, que se filtra y lava con éter dietílico.

Este sólido es estable al aire y la humedad durante períodos prolongados de tiempo, es soluble en diclorometano, cloroformo y acetona, parcialmente soluble en éter dietílico e insoluble en hexano y se comporta como no conductor en disolución de acetona.

Su espectro infrarrojo muestra dos bandas muy intensas a 1736 y 1693 cm^{-1} , debidas a los grupos carbonilo, lo que implica la existencia del grupo acetilacetato en la molécula. Además de vibraciones propias de la fosfina entre 450 y 625 cm^{-1} , se observan las bandas fuertes características de grupos C_6F_5 unidos a oro(I) a 1500, 951 y 791 cm^{-1} . Por último, se observa una banda a 1198 cm^{-1} , que podría deberse a una vibración $\nu(\text{P}=\text{O})$.

Con estos datos, pensamos que se habría producido, además de la reducción del centro de oro(III) a oro(I), con pérdida de uno de los grupos C_6F_5 y ruptura de uno de los enlaces Au-P, la oxidación del átomo de fósforo libre que generaría dicha ruptura.

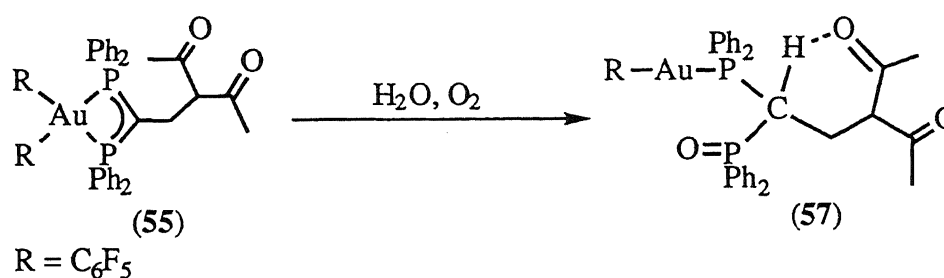
De acuerdo con esto, su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ es significativamente diferente al del producto de partida, con la presencia de dos resonancias, ambas en la parte positiva del espectro. La situada a campo más

bajo resuena como multiplete a 40.7 ppm, con un "pattern" característico de fósforos *trans* a pentafluorofenilos, mientras que la situada a 28.5 ppm correspondería al átomo de fósforo oxidado y resuena como doblete por acoplamiento con el otro fósforo.

Por su parte, su espectro de RMN de ^{19}F deja clara la existencia de un único tipo de C_6F_5 unido a oro(I). Así, presenta tres resonancias de integración relativa 2:1:2, debidas a los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta*, respectivamente, en posiciones características de pentafluorofeniloro(I) complejos.

En su espectro de RMN de ^1H se observan, entre otras señales, dos singletes a 1.90 y 1.67 ppm de la misma intensidad, que corresponden a los dos grupos metilo del acetilacetato, que, sorprendentemente, aparecen como inequivalentes. Además, se observa un multiplete complejo con un patrón característico de un sistema AA'BB'. Esto implica que ha debido producirse la protonación del carbono metanúrico, apareciendo una secuencia $\text{P}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH}$, siendo estos cuatro protones los que forman el sistema AA'BB', complicado además por el acoplamiento con los dos átomos de fósforo inequivalentes.

Así, con todos estos datos pensamos que, en contacto con el oxígeno y la humedad ambiental, el derivado 55 se transforma en el nuevo complejo 57.



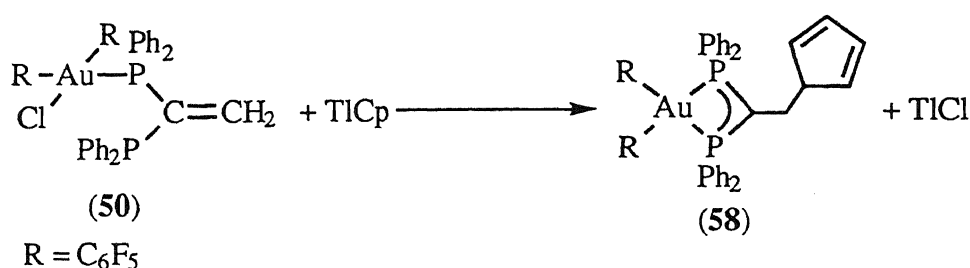
(ecuación 52)

La inequivalencia de los dos grupos metilo del acetilacetato puede ser consecuencia de interacciones residuales entre uno de los oxígenos y el

protón del grupo metino unido a fósforo, como se refleja en la ecuación 52.

De acuerdo con esta propuesta, el espectro de masas (FAB+) de **57** muestra un pico a $m/z = 877$ (52%), que corresponde al ion molecular. Además, aparecen otras señales a $m/z = 777$ (24) y 709 (66%), que se deben a los fragmentos $[M-(acac)]^+$ y $[M-C_6F_5]^+$, respectivamente.

El proceso representado en las ecuaciones 48, 49 y 50 supone la adición de un nucleófilo C-dador. En este mismo sentido, ensayamos las reacciones del cloro derivado **50** con otros reactivos de este mismo tipo, como son $TlCp$ ó $AgC\equiv CPh$, que, previsiblemente, darán reacciones de hemiadición de tipo Michael semejantes a la que se refleja en la ecuación 48 y que acabamos de describir. Así, con el primero se produce de nuevo la precipitación de $TlCl$ y adición del ion Cp^- sobre el carbono exocíclico .



(ecuación 53)

El metanuro complejo **58** se obtiene como un sólido de color naranja, soluble en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico y parcialmente soluble en hexano, que en disolución de acetona se comporta como no conductor (ver tabla 25).

Su espectro infrarrojo muestra, además de vibraciones propias de la fosfina entre 450 y 625 cm^{-1} y sobre 1100 cm^{-1} , bandas debidas al grupo *cis*-bis(pentafluorofenil)oro(III) a 1503 (vs), 961 (vs), 795 (m) y 783 (m) cm^{-1} .

Al igual que en el caso del derivado **55**, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de este complejo presenta un único multiplete situado a -33.7 ppm, que se debe a los dos núcleos de fósforo del anillo de cuatro miembros.

Igualmente, se observa un sólo tipo de grupos pentafluorofenilo en su espectro de RMN de ^{19}F .

En su espectro de RMN de ^1H aparecen cuatro resonancias a 5.94 (AB), 5.79 (s), 3.15 (t) y 1.99 (s) ppm, cuya integración relativa es 2:1:2:2. La que resuena como triplete se debe al grupo metileno, que se encuentra acoplado a los dos átomos de fósforo del ciclo, con una constante de acoplamiento $J(\text{H-P}) = 18.6$ Hz. Las tres señales restantes corresponden a los diferentes tipos de átomos de hidrógeno del grupo $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$, de las cuales, la de menor intensidad debe corresponder al grupo CH unido al metileno de la fosfina. Curiosamente, en ninguna de las resonancias se observa acoplamiento H-H alguno, excepto el existente entre los hidrógenos A y B, que presentan un valor de $J(\text{A-B}) = 4.4$ Hz.

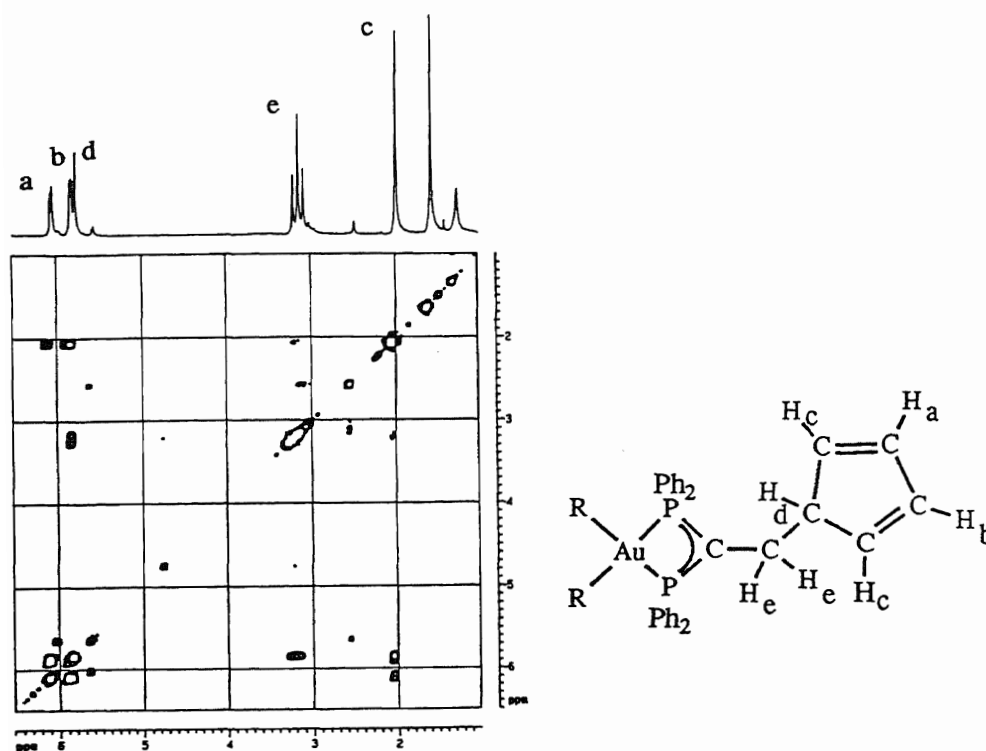


Figura 17. RMN de ^1H y COSY de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\}]$ (58)

Por este motivo, el espectro de RMN de ^1H no resulta de utilidad a la

hora de asignar las señales correspondientes a los cuatro protones restantes. Por ello, registramos su espectro de RMN de correlación bidimensional H-H (COSY), que se muestra en la figura 17.

En éste se puede observar que el triplete debido al grupo CH₂ (H_e) se encuentra correlacionado con el singlete a 5.79 ppm, debido al átomo de hidrógeno H_d y, con menor intensidad, con el singlete situado a 1.99 ppm, correspondiente a dos protones, que deben ser los siguientes más cercanos, es decir los dos protones H_c. Por lo tanto, el sistema AB centrado a 5.94 ppm, corresponde a los dos átomos de hidrógeno H_a y H_b del anillo más alejados del H_d, por lo que únicamente se encuentran correlacionados con los protones más próximos a ellos (H_c).

En el caso de los derivados [Au(η¹-C₅H₅)],^[94] [Au(η¹-C₅H₅)PPh₃] y [Au(η¹-C₅H₅)PEt₃],^[95] sus espectros de RMN de ¹H a temperatura ambiente tan solo muestran un singlete entre 6.3 y 5.7 ppm, que se debe a un equilibrio de intercambio del átomo de carbono unido al centro de oro. Esta señal se desdobra en un doblete en los dos últimos compuestos cuando se desciende la temperatura hasta -90°C, que es debido al acoplamiento de los protones con el átomo de fósforo unido a oro.

En nuestro complejo, el grupo C₅H₅ se encuentra unido a carbono y no a oro, por lo que no se produce el equilibrio de intercambio que tiene lugar con los anteriores, y por ello aparecen tres señales debidas a los diferentes tipos de átomos de hidrógeno.

Por último, su espectro de masas (FAB+) presenta como señal más intensa, la correspondiente al pico molecular a m/z = 992 (100%), cuya distribución isotópica experimental coincide con la calculada de forma teórica. También aparecen otros picos asignados a: [Au(C₆F₅)₂(vdpp)]⁺ a m/z = 927 (30%), [M-C₆F₅]⁺ a m/z = 825 (22%), [M-2(C₆F₅)]⁺ a m/z = 657 (8%), [Au(vdpp)]⁺ a m/z = 593 (60%) y [(PPh₂)₂CCH₂(η¹-C₅H₅)]⁺ a m/z = 461 (78%).

TABLA 23. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES FISICAS DE LOS COMPLEJOS 55-59.

Compuesto	Rdto. (%)	Análisis ^a		Pto. Fusión (°C)	Λ_m^b
		%C	%H		
55 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CCH ₂ (acac)}]	82	50.1 (50.3)	2.75 (2.85)	140 (d)	6
56 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CHCH ₂ (acac)}]BF ₄	86	45.8 (46.35)	2.2 (2.7)	76	102
57 [AuR{PPh ₂ CH(PPh ₂ O)CH ₂ (acac)}]	70	49.9 (50.75)	3.0 (3.35)	155 (d)	1
58 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CCH ₂ (η^1 -C ₅ H ₅)}]	59	51.75 (52.05)	3.1 (2.75)	95	3
59 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CCH ₂ C \equiv CPh}]	47	52.85 (53.7)	3.1 (2.65)	110 (d)	34

^a Valores calculados entre paréntesis^b En acetona, ohm⁻¹cm²mol⁻¹R = C₆F₅

TABLA 24. DATOS DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F Y ESPECTROS DE MASAS DE 55-59.

Compuesto	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (δ)			^{19}F RMN (δ)			Masas m/z (%)
	P-Au(III)	P-Au(I)	P=O	F_o	F_p	F_m	
55 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CCH ₂ (acac)}]	-32.8 (m)			-121.5 (m)	-158.1 (t) [J(F _p -F _m) = 20.0 Hz]	-162.0 (m)	1027 (100%)
56 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CHCH ₂ (acac)}]BF ₄ *	-11.3 (m)			-121.3 (m)	-153.7 (t) [J(F _p -F _m) = 19.9 Hz]	-159.0 (m)	1027 (100%)
57 [AuR {PPh ₂ CH(PPh ₂ O)CH ₂ (acac)}]		40.7 (m)	28.5 (d) [J(P-P) = 12.9 Hz]	-116.4 (m)	-158.4 (t) [J(F _p -F _m) = 20.0 Hz]	-162.5 (m)	877 (52%)
58 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CCH ₂ (η^1 -C ₅ H ₅)}]	-33.7 (m)			-121.1 (m)	-158.1 (t) [J(F _p -F _m) = 19.9 Hz]	-161.9 (m)	992 (100%)
59 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CCH ₂ C \equiv CPh}]	-32.2 (m)			-121.0 (m)	-157.5 (t) [J(F _p -F _m) = 19.9 Hz]	-161.6 (m)	1028 (45%)

* El espectro de RMN de ^{19}F de 56 muestra, además, un singlete a -151.2 ppm, debido al ión BF₄⁻.

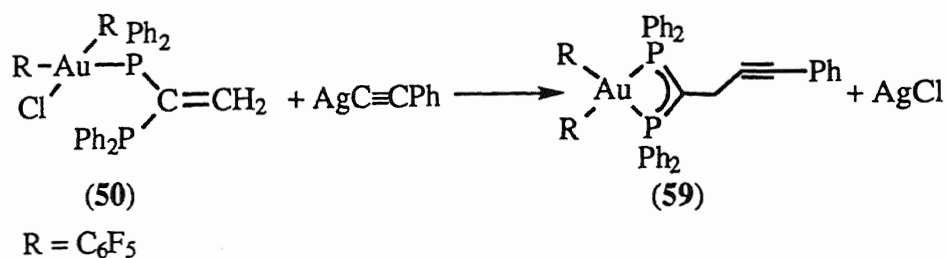
R = C₆F₅

TABLA 25. DATOS DE RMN DE ^1H DE 55-59.

	P- $\underline{\text{CH}}$ - CH_2	C- $\underline{\text{CH}_2}$ -C	CH_2 - $\underline{\text{CH}}$	2 CH- $\underline{\text{CH}}$ =CH	2 CH= $\underline{\text{CH}}$	2 $\underline{\text{CH}_3}$
55 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CCH ₂ (acac)}]		2.55 (td) [J(H-P) = 20.7 Hz] [J(H-H) = 6.2 Hz]	3.46 (t)			1.63 (s)
56 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CHCH ₂ (acac)}]BF ₄	5.95 (m)	2.26 (m)	4.61 (m)			2.11 (s)
57 [AuR {PPh ₂ CH(PPh ₂ O)CH ₂ (acac)}]		3.23 (AA'XX')				1.90 (s) 1.67 (s)
58 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CCH ₂ (η^1 -C ₅ H ₅)}]		3.15 (t) [J(H-P) = 18.6 Hz]	5.79 (s)	1.99 (s)	5.94 (AB) $\delta_A = 6.04$ $\delta_B = 5.84$ [J(AB) = 4.4 Hz]	
59 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CCH ₂ C \equiv CPh}]		3.42 (t) [J(H-P) = 25.7 Hz]				

R = C₆F₅

Respecto de la reacción entre **50** y $\text{AgC}\equiv\text{CPh}$, también transcurre con precipitación de AgCl y adición del nucleófilo C-dador al grupo CH_2 del vinilideno, con formación del nuevo metanuro compuesto **59** (ecuación 54).



(ecuación 54)

Este producto se obtiene como un sólido de color amarillo, soluble en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico y parcialmente soluble en hexano. Su conductividad molar en acetona confirma que se trata de un compuesto neutro.

Su espectro infrarrojo muestra, entre otras, bandas debidas a la fosfina entre 450 y 625 cm^{-1} , así como tres vibraciones fuertes a 1104 , 1070 y 1060 cm^{-1} . Además, las vibraciones a 1504 (vs), 963 (vs), 783 (m) y 795 (m) cm^{-1} , confirman la presencia de grupos pentafluorofenilo en posiciones mutuamente *cis* unidos al centro de oro(III). Sin embargo, no se detecta la vibración propia del triple enlace $\text{C}\equiv\text{C}$ del ligando acetiluro, hecho que ha sido observado en ocasiones en complejos con grupos $\text{C}\equiv\text{CPh}$ ó $\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$.^[96] No obstante, la desaparición de la vibración $\nu(\text{Au-Cl})$ que aparecía en el producto de partida **50** a 336 cm^{-1} , indica que la reacción ha tenido lugar.

Su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra nuevamente un multiplete centrado a -32.2 ppm, que se debe a los dos átomos de fósforo equivalentes del ciclo de cuatro miembros.

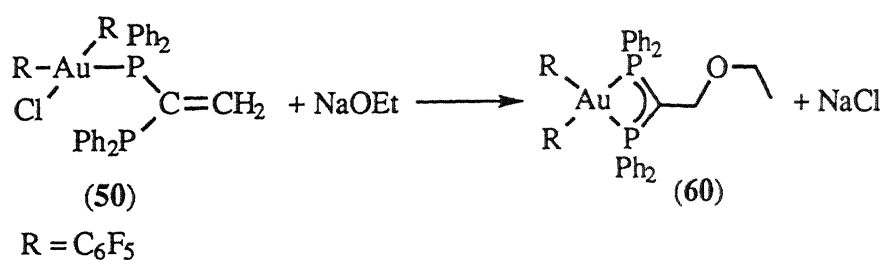
De acuerdo con estos, su espectro de RMN de ^{19}F presenta las resonancias características de un único tipo de grupos C_6F_5 en la molécula.

La presencia del ligando $\text{C}\equiv\text{CPh}$ queda patente al registrar su espectro

de RMN de ^1H , que presenta un triplete centrado a 3.42 ppm, además de las resonancias propias de grupos fenilo entre 7 y 8 ppm, cuya integración relativa es 2:25, es decir, la que corresponde a la presencia de 5 grupos fenilo en la molécula (4 de la fosfina y 1 del acetiluro).

Además, el espectro de masas (FAB+) del complejo **59** muestra la presencia del pico molecular a $m/z = 1028$ (45%), con distribuciones isotópicas experimental y calculada coincidentes. También se detectan los picos debidos a: $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{vdpp})]^+$ a $m/z = 927$ (50%), $[\text{M}-\text{C}_6\text{F}_5]^+$ a $m/z = 861$ (23%), $[\text{M}-2(\text{C}_6\text{F}_5)]^+$ a $m/z = 694$ (35%), $[\text{Au}(\text{vdpp})]^+$ a $m/z = 593$ (100%) y $[(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{CPh}]^+$ a $m/z = 497$ (28%).

Hasta ahora hemos descrito las reacciones del derivado **50** con nucleófilos C dadores, que dan lugar a la síntesis de metanuros en los que se ha formado un nuevo enlace C-C. En un intento de extender estos resultados a otro tipo de compuestos, pensamos en ensayar las reacciones entre el mismo producto de partida con nucleófilos que contuvieran otros átomos dadores diferentes, como oxígeno y azufre. Así, cuando se hace reaccionar el cloro complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]$ (**50**) con NaOEt en éter dietílico, se produce la precipitación de NaCl, insoluble en el medio de reacción, el átomo de fósforo libre del producto de partida se une al centro metálico con formación de un ciclo de cuatro miembros y el nucleófilo se enlaza al grupo metileno a través del átomo de oxígeno (ecuación 55).



(ecuación 55)

El nuevo complejo **60** se obtiene como un sólido amarillo brillante,

con un rendimiento del 75%. Es soluble en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico y parcialmente soluble en hexano y se comporta como no conductor en disolución acetónica.

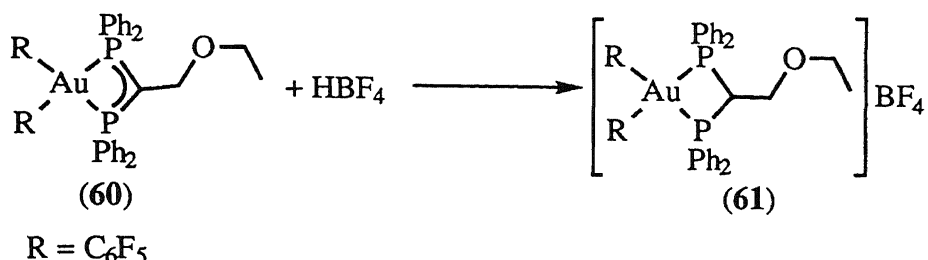
Del mismo modo que los metanuro derivados **55**, **58** y **59**, su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presenta una única resonancia a -32.9 ppm, debida a los dos átomos de fósforo del ciclo, que se encuentra ensanchada por acoplamiento con flúor.

En su espectro de RMN de ^{19}F se observan tres únicas resonancias de integración relativa 2:1:2, debidas a los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta* de un sólo tipo de pentafluorofenilo unido a oro(III).

Por su parte, su espectro de RMN de ^1H confirma la adición del grupo EtO^- , dada la presencia de un cuartete debido al CH_2 a 3.06 ppm y un triplete correspondiente al CH_3 a 0.95 ppm, cuya integración relativa es 2:3. Además, se observa un segundo triplete, centrado a 3.75 ppm, que se debe al grupo metileno de la fosfina acoplado a los dos átomos de fósforo del ciclo.

Por último, en su espectro de masas (FAB+) la señal de mayor intensidad, situada a $m/z = 973$ (100%), corresponde al pico molecular, con distribuciones isotópicas teórica y experimental coincidentes. También se hallan presentes los picos correspondientes a los fragmentos: $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{vdpp})]^+$ a $m/z = 927$ (30%), $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{vdpp})]^+$ a $m/z = 761$ (8%) y $[\text{Au}(\text{vdpp})]^+$ a $m/z = 593$ (33%).

Al igual que sucede en el caso del compuesto **55**, cuando se adicionan unas gotas de HBF_4 disuelto en éter dietílico sobre una disolución etérea de **60**, se produce la inmediata decoloración de la disolución y la precipitación de un sólido blanco, que se identifica como el derivado catiónico **61**, y que es el producto resultante de la protonación del carbono metanúrico (ecuación 56).

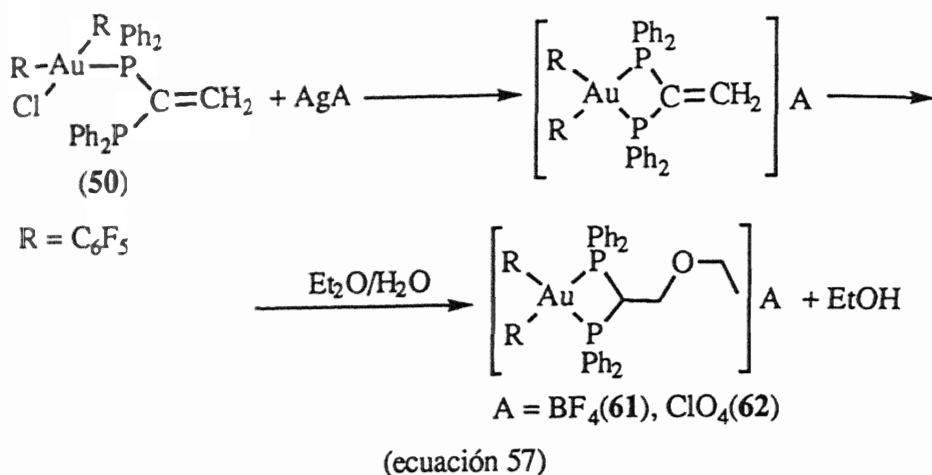


(ecuación 56)

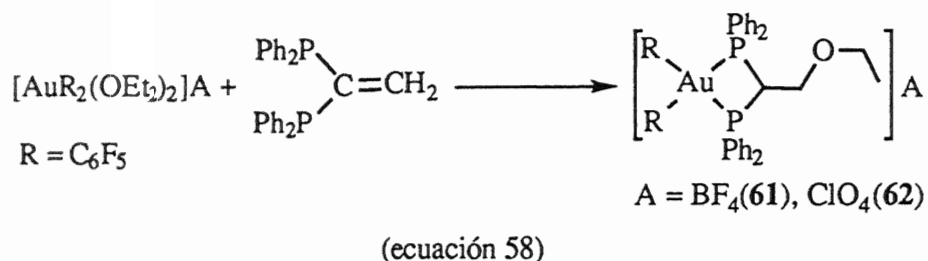
En un intento de sintetizar el fosfino derivado catiónico $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2\}]^+$, que podría ser utilizado como base para posteriores reacciones nucleofílicas, adicionamos una disolución del cloro complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}\{(\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2\}]$ (**50**) en diclorometano sobre cantidades equimoleculares de AgClO_4 ó AgBF_4 disuelto en éter dietílico, lo que produjo, tal como esperábamos, la precipitación de AgCl .

Sin embargo, la reacción con AgBF_4 conduce al mismo derivado **61**, cuya preparación acabamos de describir, mientras que cuando se utiliza AgClO_4 como reactivo se obtiene el mismo catión complejo con ClO_4^- como contraión (**62**).

El mecanismo a través del cual se produce la reacción tiene que ser complejo, no obstante, proponemos que el primer paso sería la formación del compuesto catiónico esperado, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2\}]^+$. Este derivado debe de ser extraordinariamente reactivo y, así, reaccionaría con éter dietílico en presencia de trazas de agua para dar etanol, que se adicionaría al doble enlace. Una mayor dificultad entraña el hecho de explorar cómo se produce el ataque al doble enlace por parte de la molécula de agua o/y de la de éter dietílico.



En vista de estos resultados, tratamos de sintetizar el producto $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2\}]^+$ por otra vía alternativa, como es la reacción de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{OEt}_2)_2]^+$ con la fosfina libre, que debería transcurrir simplemente con desplazamiento de los ligandos oxígeno dadores por la difosfina. En cambio, el proceso no termina ahí, sino que, de nuevo, se obtiene el mismo catión complejo de las reacciones anteriores (ecuación 58).



Los complejos **61** y **62** son sólidos blancos, estables al aire y la humedad durante períodos prolongados de tiempo. Son solubles en diclorometano, cloroformo y acetona, parcialmente solubles en éter dietílico e insolubles en hexano. En disolución de acetona presentan conductividades molares propias de electrolitos uni-univalentes.

Sus espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran una única resonancia a -21.9 (**61**) ó -21.8 ppm (**62**), debida a los dos átomos de fósforo del ciclo,

que resuena como multiplete por acoplamiento con flúor.

Si comparamos la posición a la que resuenan estos átomos de fósforo con la correspondiente a los del metanuro derivado **60** (-32.9 ppm), se observa que la protonación del carbono metanúrico de **60** produce un desplazamiento de ≈ 11 ppm hacia campo más bajo, debido a que ahora los átomos de fósforo se encuentran menos apantallados.

Por su parte, los espectros de RMN de ^{19}F de estos compuestos muestran de nuevo la presencia de un único tipo de grupos pentafluorofenilo unidos a oro(III).

En los espectros de RMN de ^1H de **61** y **62** aparecen, además de las resonancias propias de grupos fenilo, cuatro señales de integración relativa 1:2:2:3. Las dos últimas, que resuenan a ≈ 3.2 (c) y ≈ 1.1 (t) ppm, se deben a los grupos CH_2 y CH_3 del nucleófilo, respectivamente. Las dos señales restantes resuenan como tripletes por acoplamiento con los átomos de fósforo del anillo, y aparecen a 6.96 (**61**) ó 7.10 ppm (**62**) la de menor intensidad y a 3.95 (**61**) ó 3.97 ppm (**62**) la otra.

Cabe destacar el hecho de que la constante de acoplamiento $^2\text{J}(\text{H-P})$ del CH (11.1 Hz) es menor que la $^3\text{J}(\text{H-P})$ del CH_2 (23.1 Hz), a pesar de encontrarse más próximo a los átomos de fósforo el grupo metino. Esto ya había sido observado anteriormente en otros derivados del tipo $[\text{PtX}_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHCH}_2\text{NHR}\}]$ ($\text{X} = \text{Cl, I}$),^[12] ó $[\text{MX}_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHCH}_2\text{OR}\}]$ ($\text{M} = \text{Pd, Pt}; \text{X} = \text{Cl, I}$),^[14] preparados por adición al doble enlace de aminas o alcoholes, si bien las diferencias entre ambas constantes, así como sus valores, son menores que en los complejos **61** y **62**.

Otro hecho sobre el que cabe llamar la atención, es que la constante de acoplamiento $^3\text{J}(\text{H-H})$ existente entre el CH y el CH_2 de los derivados **61** y **62** es tan pequeña que tan sólo se observa el ensanchamiento de las señales de estos protones, sin que se lleguen a resolver en triplete de tripletes y triplete de dobletes, respectivamente. Únicamente en el caso del derivado **62** el triplete debido al CH_2 se desdobra como consecuencia de este acoplamiento y se puede medir una constante de acoplamiento $^3\text{J}(\text{H-H})$ de 2.0 Hz. No

obstante, en el espectro de RMN de correlación bidimensional H-H (COSY) de estos derivados se observa claramente que las señales de estos dos tipos de átomos de hidrógeno se encuentran correlacionadas, como se puede apreciar en la figura 18, que muestra los espectros de RMN de ^1H y COSY de **62**.

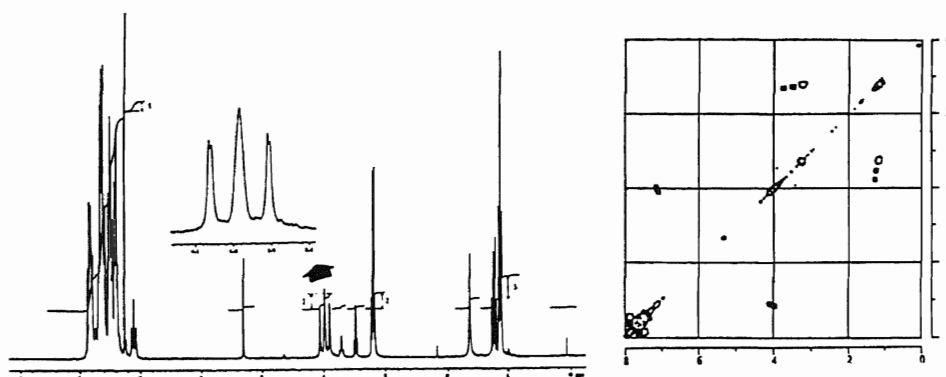
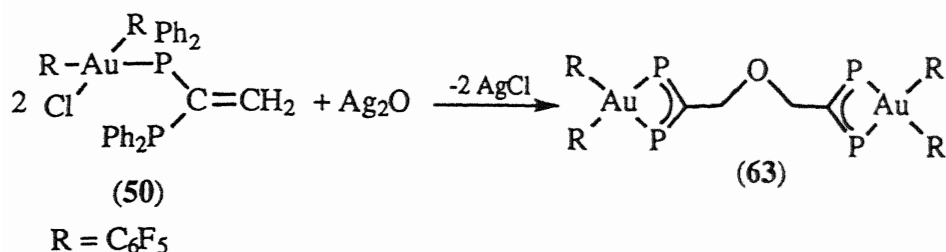


Figura 18. RMN de ^1H y COSY de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHCH}_2\text{OEt}\}]\text{ClO}_4$ (**62**)

Por último, el estudio por espectrometría de masas (FAB+) de estos compuestos confirma la presencia del catión complejo, dada la presencia del pico correspondiente al catión molecular a $m/z = 973$ (100%) en ambos casos, con distribuciones isotópicas experimentales de acuerdo con las calculadas teóricamente. También se encuentran presentes en estos espectros los picos debidos a los fragmentos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{vdpp})]^+$ a $m/z = 927$ (**61**, 14 ó **62**, 7%), $[\text{M}-2(\text{C}_6\text{F}_5)]^+$ a $m/z = 639$ (**61**, 16 ó **62**, 21%) y $[\text{Au}\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHCH}_2\}]^+$ a $m/z = 594$ (**61**, 15 ó **62**, 20%).

Entre los nucleófilos que se pueden adicionar al doble enlace del complejo **50** y que contengan oxígeno como átomo dador, se encuentra el ion óxido. De esta forma, cuando se ensaya la reacción entre dicho complejo y Ag_2O en proporciones molares 2:1, se produce la lenta disolución del óxido de plata a la vez que aparece un precipitado de AgCl . De nuevo la vacante coordinativa creada se ocupa por el átomo de fósforo libre y, por otro lado, se produce la adición del ion óxido, lo que conduce al dimetano éter **63**, tal como se muestra en la ecuación 59.



(ecuación 59)

Este producto se obtiene como un sólido de color amarillo intenso soluble en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico y parcialmente soluble en hexano. En disolución de acetona se comporta como no conductor.

En su espectro infrarrojo aparecen nuevamente las bandas propias de la fosfina en la región entre 450 y 550 cm⁻¹ y sobre 1100 cm⁻¹. Además, la presencia de grupos pentafluorofenilo coordinados a oro(III) y en posiciones mutuamente *cis*, queda patente por la aparición de las vibraciones a 1503 (vs), 963 (vs), 792 (m) y 781 (m) cm⁻¹.

Su espectro de RMN de ³¹P{¹H} muestra un multiplete a -32.2 ppm, que se debe a los cuatro átomos de fósforo equivalentes que forman parte de los dos ciclos y que se encuentran en posición *trans* respecto de los grupos C₆F₅ de la molécula.

El espectro de RMN de ¹⁹F de 63 confirma la equivalencia de todos los grupos pentafluorofenilo, dada la aparición de tres únicas resonancias en el mismo, con intensidades relativas 2:1:2.

Por otro lado, en su espectro de RMN de ¹H aparece un triplete centrado a 3.43 ppm, correspondiente a los protones metilénicos acoplados a dos átomos de fósforo, con una constante de acoplamiento J(H-P) = 25.7 Hz.

Se ha registrado también el espectro de RMN de ¹³C{¹H} de este derivado, ya que es suficientemente estable en disolución como para ello, lo que no sucede con la mayoría de estos compuestos. En él se observan, además de las señales propias de los átomos de carbono aromáticos, un

singlete a 71.7 ppm, que se debe a los carbonos metilénicos, y un triplete centrado a 35.9 ppm, correspondiente a los carbonos metanúricos acoplados con los dos átomos de fósforo enlazados a ellos [$J(\text{C-P}) = 74.2 \text{ Hz}$].

En el espectro de masas (FAB+) de este derivado no aparece el pico molecular, pero sí se encuentra presente el correspondiente al fragmento formado por pérdida de un grupo C_6F_5 a $m/z = 1703$ (15%). Además de éste, se observan los picos debidos a los fragmentos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{vdpp})]^+$, $[\{\text{PPh}_2\}_2\text{CCH}_2\}_2\text{O}]^+$, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{vdpp})]^+$ y $[\text{Au}(\text{vdpp})]^+$ a $m/z = 927$ (100), 809 (5), 761 (18) y 593 (95%).

Se ha determinado la estructura cristalina por difracción de rayos X de este complejo, a partir de cristales obtenidos por difusión lenta de hexano sobre una disolución del compuesto **63** en 1,2-dicloroetano. La estructura cristalina de este derivado se muestra en la figura 19 y las principales distancias y ángulos de enlace en la tabla 35.

En el centro de la molécula se encuentra el átomo de oxígeno actuando como puente a dos unidades $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\text{(PPh}_2\}_2\text{CCH}_2\}]$, a las que se une a través de enlaces C-O. El entorno de los centros metálicos es plano-cuadrado debido a la coordinación de dos grupos pentafluorofenilo en *cis* y de los dos fósforos de un ligando quelato. La coordinación de éste hace que existan tensiones en el anillo, que causan la disminución del ángulo P-Au-P hasta $69.9(2)^\circ$, hecho observado también en $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\text{(PPh}_2\}_2\text{CPh}_2\}]$ y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\text{(PPh}_2\}_2\text{CPh}_2\})\text{AuCl}]$,^[60] metanuros que también contienen ligandos quelato, y que presentan ángulos P-Au-P próximos a 70° .

Las distancias Au-C (2.015(5) y 2.082(4) Å) y Au-P (2.347(9) y 2.369(9) Å) en el complejo **63** son del mismo orden a las observadas en los derivados de oro(III) que acabamos de citar, y que presentan distancias Au-C entre 2.057(8) y 2.154(33) Å y Au-P entre 2.330(5) y 2.351(8) Å.

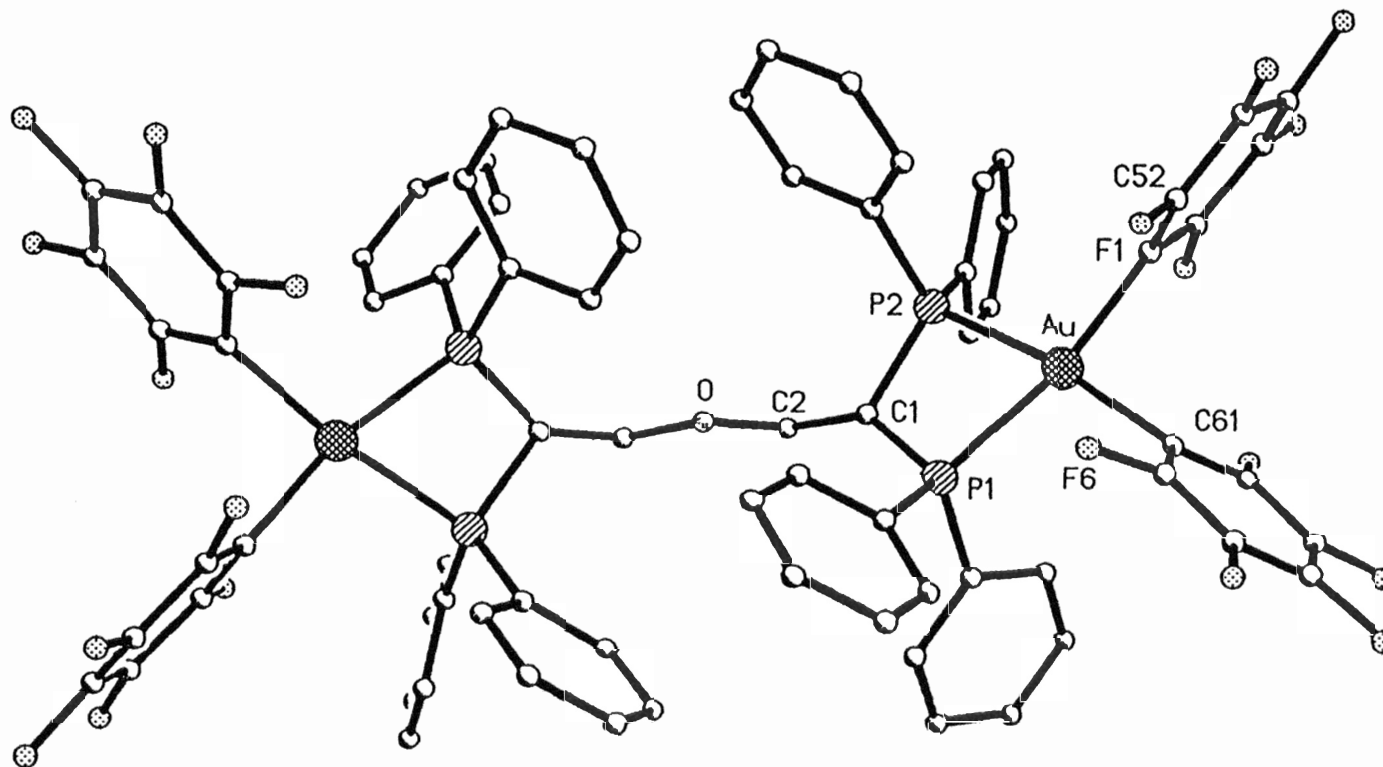
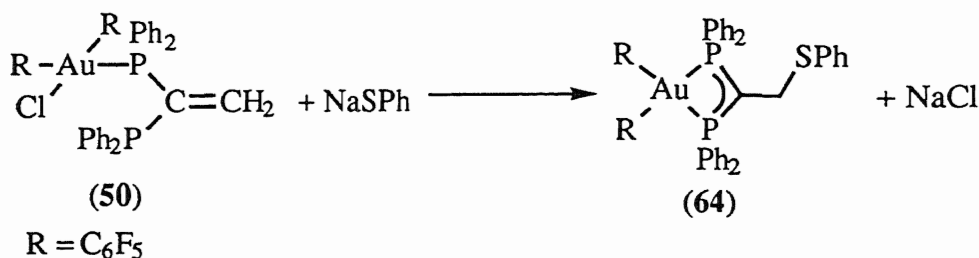


Figura 19. Estructura cristalina de $[(\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2))_2\text{O}]$ (63).

El entorno del átomo de carbono de cada anillo es trigonal plano, lo que corresponde a una hibridación sp^2 para éste, como era de esperar para un carbono metanúrico. Su presencia en el anillo hace que su entorno esté algo distorsionado, presentando un ángulo P-C-P de tan sólo $98(2)^\circ$, lo que implica a su vez un aumento de los ángulos C-C-P, con valores de $130(3)$ y $132(3)^\circ$.

Por último, la adición del ion óxido al átomo de carbono C_β del vinilideno de la fosfina, produce el cambio de hibridación de éste de sp^2 a sp^3 , lo que queda patente por el valor del ángulo C-C-O, de $109(2)^\circ$. Por último, la distancia C-O es de $1.48(3)$ Å y el ángulo C-O-C de $105(3)^\circ$.

Como hemos comentado, también hemos ensayado reacciones entre el complejo **50** y nucleófilos S dadores. Así, su reacción con NaSPh en éter dietílico y bajo nitrógeno, evoluciona tal como esperábamos, con precipitación de NaCl y formación de un metanuro que contiene al nucleófilo SPh⁻ unido al grupo metileno a través del átomo de azufre (ecuación 60).



(ecuación 60)

El derivado **64** se obtiene como un sólido amarillo intenso, soluble en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico y parcialmente soluble en hexano. En disolución de acetona se comporta como no conductor (tabla 26).

Su espectro infrarrojo presenta, entre otras, bandas propias de la fosfina entre 450 y 625 cm^{-1} y varias vibraciones fuertes sobre 1100 cm^{-1} . Además, la presencia de grupos pentafluorofenilo coordinados a oro(III), se pone de manifiesto por la aparición de vibraciones a 1504 (vs), 962 (vs), 795

(m) y 780 (m) cm^{-1} .

La equivalencia de los dos átomos de fósforo se refleja en su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, que presenta un solo multiplete a -31.5 ppm, como corresponde a los fósforos del ciclo de cuatro miembros *trans* a C_6F_5 .

En el espectro de RMN de ^{19}F de **64** se observan tres resonancias de intensidades relativas 2:1:2, debidas a un único tipo de pentafluorofenilo coordinado a oro(III).

En cuanto al espectro de RMN de ^1H , presenta un triplete a 3.59 ppm, correspondiente al grupo CH_2 de la fosfina, que se encuentra acoplado con los dos centros de fósforo del anillo [$J(\text{H-P}) = 20.7 \text{ Hz}$].

Por otro lado, su espectro de masas (FAB+) muestra la presencia del pico molecular a $m/z = 1037$ (22%), cuyas distribuciones isotópicas experimental y calculada son coincidentes. También se hallan presentes picos a $m/z = 927$ (100), 869 (11), 761 (6), 703 (10), 593 (91) y 505 (25%), que corresponden a los fragmentos: $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{vdpp})]^+$, $[\text{M}-\text{C}_6\text{F}_5]^+$, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{vdpp})]^+$, $[\text{M}-2(\text{C}_6\text{F}_5)]^+$, $[\text{Au}(\text{vdpp})]^+$ y $[(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{SPh}]^+$, respectivamente.

Se ha determinado la estructura cristalina por difracción de rayos X del metanuro derivado **64** a partir de monocristales obtenidos por lenta difusión de hexano sobre una disolución del complejo en 1,2-dicloroetano a baja temperatura. En la figura 20 se recoge la representación de esta estructura y las distancias y ángulos de enlace más significativos en la tabla 36 del apéndice.

En ella se aprecia un centro de oro(III) en un entorno plano-cuadrado, en el que dos posiciones son ocupadas por los grupos C_6F_5 en disposición mutuamente *cis*, y las otras dos por los átomos de fósforo del ligando quelato. Al igual que sucede en el complejo **63**, la disposición del ligando P dador como quelato hace que el ángulo P-Au-P sea significativamente inferior al esperado, siendo en este caso de $69.87(9)^\circ$.

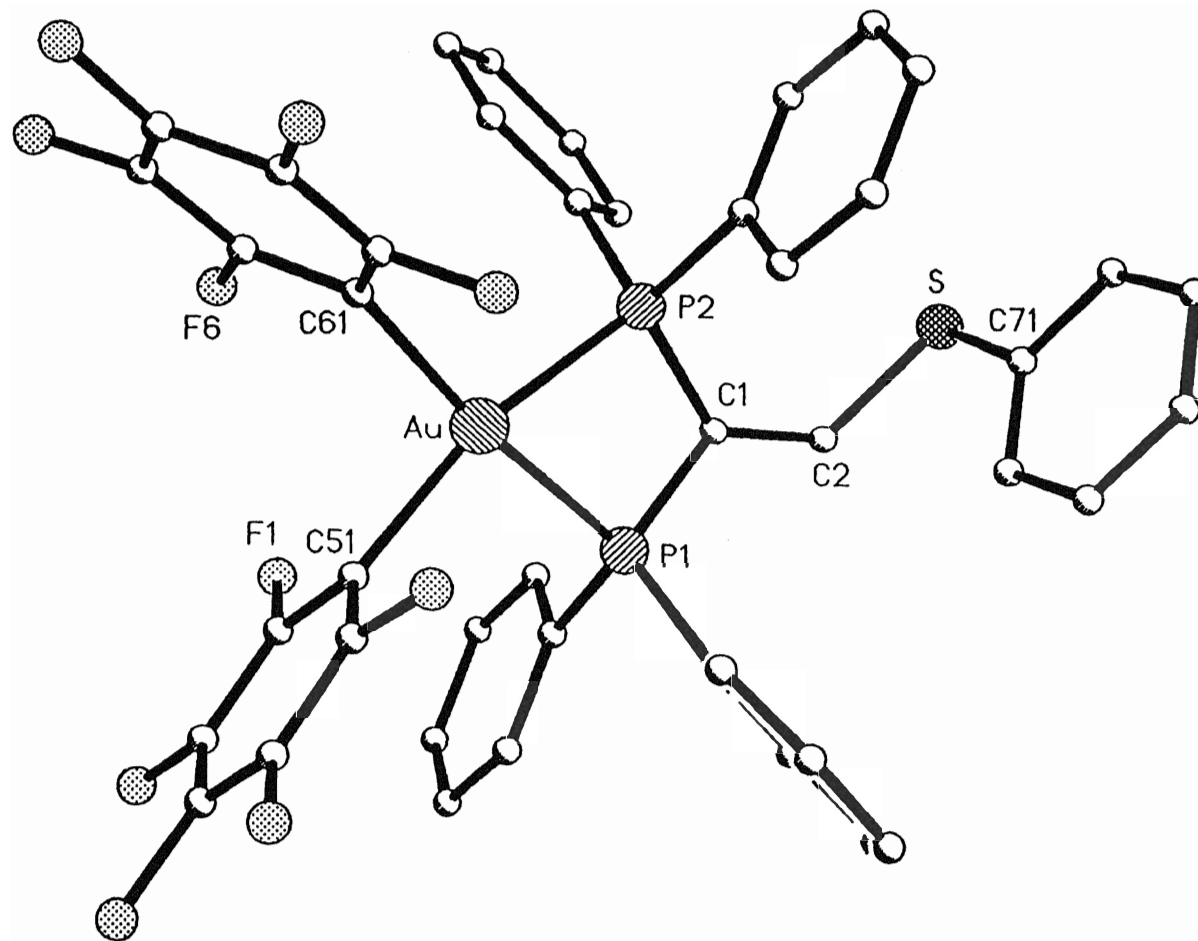


Figura 20. Estructura cristalina de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{SPh}\}]$ (64).

Las distancias Au-C (2.087(10) y 2.099(13) Å) y Au-P (2.322(3) y 2.355(2) Å) son similares a las encontradas en los complejos [Au(C₆F₅)₂{(PPh₂)₂CPh₂}], [Au(C₆F₅)₂{(PPh₂)₂CPh₂}AuCl]^[60] ó [Au(C₆F₅)₂{(PPh₂)₂C(AuPPh₃)₂}]ClO₄,^[61] que presentan valores para las distancias Au-C entre 2.057(8) y 2.154(33) Å y para las Au-P entre 2.330(5) y 2.351(8) Å.

El entorno del carbono metanúrico resulta trigonal plano, como corresponde a una hibridación *sp*² para el mismo. Sin embargo, la actuación del ligando como quelato provoca de nuevo una distorsión de dicho entorno, que se manifiesta en una disminución del ángulo P-C-P, de 102.1(6)°, inferior a los 120° teóricos para esa hibridación. Como consecuencia de esta misma distorsión, los otros dos ángulos son de 126(9) y 131.0(9)°.

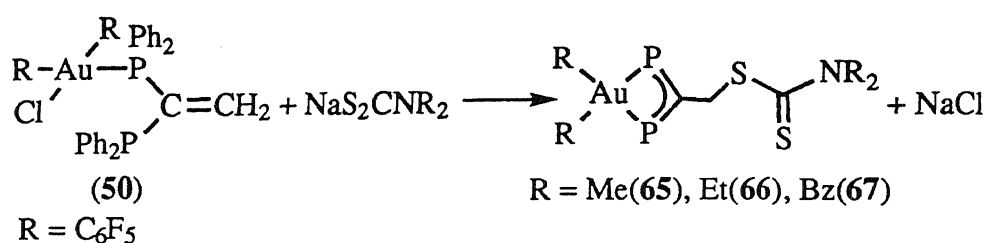
Las distancias C-P, de 1.716(11) y 1.728(12) Å, son más cortas que las encontradas en otros complejos que contienen a la difosfina de partida, como nuestro derivado **52** (1.825(6) y 1.834(6) Å) ó [AuCl{PPh₂C(=CH₂)PPh₂}]₂^[16] (1.828(6) y 1.833(6) Å) o en compuestos derivados de adiciones nucleofílicas sobre el doble enlace de la misma, como [Fe(CO)₃{(PPh₂)₂CHCH₂PPh₂}Ru₃(CO)₉(dppee)]^[84] ó [PdI₂{(PPh₂)₂CHCH₂OCH₂CH₂(3-SC₄H₃)}]^[14], con valores para las distancias P-C comprendidos entre 1.84(2) y 1.90(1) Å. Este hecho evidencia que la carga negativa del carbono metanúrico se encuentra deslocalizada sobre los dos enlaces C-P, confiriéndoles cierto porcentaje de carácter múltiple.

La adición del nucleófilo trae consigo la ruptura del doble enlace C=C, que pasa ahora a ser sencillo. Así, la distancia C-C es de 1.52(2) Å, de acuerdo con ese orden de enlace y más larga que la encontrada en compuestos en los que se presenta un enlace doble C=C, como la propia fosfina^[97] (1.327(6) Å) o los complejos **52** ó [AuCl{PPh₂C(=CH₂)PPh₂}]₂,^[16] con valores de 1.316(9) ó 1.326(9) Å, respectivamente.

En segundo lugar, dicha adición tiene que traer consigo el cambio de hibridación de *sp*² a *sp*³, y, por tanto, de entorno trigonal a tetraédrico, del carbono del grupo CH₂. De acuerdo con ello, el ángulo C-C-S debiera ser

próximo a los 109.5° teóricos para dicho entorno. El ángulo encontrado, sin embargo, de $114.7(9)^\circ$, es intermedio entre los esperados para esos entornos.

Por último, hemos ensayado también las reacciones entre el derivado **50** y otros nucleófilos azufre dadores, como son NaS_2CNR_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bz}$). De nuevo, estas reacciones transcurren con eliminación del ligando cloruro en forma de NaCl y adición del ditiocarbamato al carbono exocíclico de la fosfina, con formación de un nuevo enlace C-S.



(ecuación 61)

Los nuevos compuestos **65-67** se obtienen como sólidos amarillos brillantes estables al aire en estado sólido. Son solubles en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico y parcialmente solubles en hexano. En disolución acetónica se comportan como no conductores.

Sus espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran únicamente un multiplete centrado a -31.2 (**65**), -31.0 (**66**) ó -30.7 (**67**) ppm, que se debe a los dos átomos de fósforo equivalentes acoplados con los átomos de flúor (ver tabla 27).

Los espectros de RMN de ^{19}F de los derivados **65-67** presentan las resonancias características de un solo tipo de grupos pentafluorofenilo unidos a oro(III).

Por su parte, en sus espectros de RMN de ^1H aparece un triplete correspondiente a los dos átomos de hidrógeno del grupo CH_2 de la fosfina acoplados con los centros de fósforo del anillo, que resuena a 4.01 (**65**), 4.00 (**66**) ó 4.08 (**67**) ppm y con una constante de acoplamiento $J(\text{H-P})$ del orden de 23 Hz (ver tabla 28). Además, en cada caso se observan las señales

debidas a los protones de los grupos Me (**65**), Et (**66**) o Bz (**67**) del nucleófilo.

En cada uno de los complejos, los dos grupos R que contiene el ditiocarbamato, aparecen como inequivalentes, y así en el espectro del derivado **65** se observan dos singletes de la misma integración relativa a 3.35 y 2.99 ppm, cada uno de los cuales corresponde a un grupo metilo. En el espectro de RMN de ^1H no se observa acoplamiento entre ambos tipos de hidrógeno, si bien su espectro de RMN de correlación bidimensional H-H (COSY) muestra que los dos grupos CH_3 se encuentran correlacionados.

Por su parte, en el espectro de RMN de ^1H de **66** aparecen, además del triplete debido al CH_2 de la fosfina, cuatro multipletes a 3.84, 3.38, 1.13 y 0.99 ppm, cuya integración relativa es 2:2:3:3 y que corresponden a los dos grupos etilo del nucleófilo. En este caso las señales aparecen ensanchas, sin que se resuelva el acoplamiento entre los protones de los grupos CH_2 y CH_3 adyacente.

En el espectro de RMN de ^1H **67** se observan dos singletes a 5.15 y 4.53 ppm, de la misma integración relativa que el triplete del grupo metileno del ligando P dador, y que se debe cada uno de ellos al CH_2 de un grupo bencilo. De nuevo, en su espectro de correlación bidimensional H-H (COSY) se observa que ambas señales se encuentran correlacionadas.

Hemos registrado el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **66**, que se muestra en la figura 21. En este se pueden ver, además de las resonancias debidas a los carbonos aromáticos, un singlete a 195.9 ppm, correspondiente al átomo de carbono unido a dos centros de azufre, que son los responsables de que esté tan desapantallado, y otras seis señales entre 10 y 50 ppm. De éstas, los dos singletes que aparecen a campo más alto (11.9 y 11.3 ppm) se deben a los carbonos metílicos de los dos grupos Et, mientras que sus correspondientes carbonos metilénicos resuenan, también como singletes, a 48.4 y 46.0 ppm. Las dos señales restantes se deben a los carbonos de la fosfina, y están situadas a 31.0 ppm la del carbono endocíclico (que resuena como triplete por acoplamiento con los dos fósforos $[\text{J}(\text{C-P}) =$

74.0 Hz]) y a 43.9 ppm el singlete debido al carbono metilénico.

Desgraciadamente, estos complejos son relativamente poco estables en disolución, por lo que se descomponen durante el largo período de acumulación necesario para el registro de estos espectros. Por ello, los únicos derivados cuyo espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ hemos podido obtener limpio son los compuestos **63** y **66**.

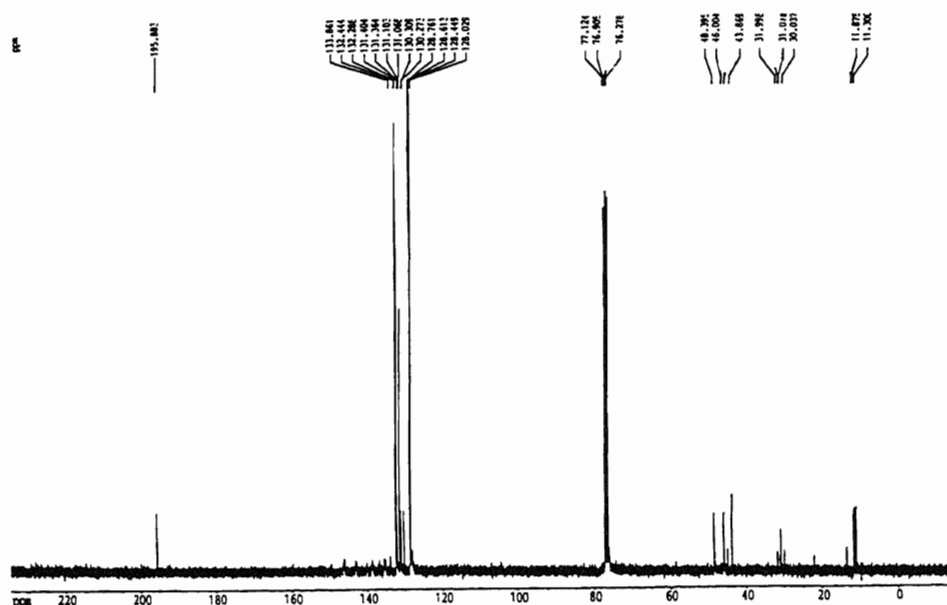


Figura 21. RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{S}_2\text{CNEt}_2\}]$ (**66**)

Por otro lado, sus espectros de masas (FAB+) muestran la presencia del pico molecular a $m/z = 1046$ (**65**, 100), 1076 (**66**, 100) ó 1199 (**67**, 32%), además de estar presentes en los tres espectros los picos debidos a los fragmentos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{vdpp})]^+$ a $m/z = 927$ (100%) y $[\text{Au}(\text{vdpp})]^+$ a $m/z = 593$, también con elevada intensidad.

Se ha confirmado la estructura de este tipo de derivados mediante un estudio por difracción de rayos X realizado para el metanuro complejo **66**. Los monocristales necesarios para ello fueron obtenidos por lenta difusión de hexano sobre una disolución del producto en 1,2-dicloroetano a baja temperatura. En la figura 22 se recoge la representación de esta estructura y

las distancias y ángulos de enlace más significativos en el apéndice.

Esta estructura contiene una unidad $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\}]$, a la que se ha unido un grupo S_2CNEt_2 con formación de un enlace C-S.

Al igual que en los complejos **63** y **64**, el centro de oro(III) se encuentra en un entorno plano-cuadrado, de nuevo distorsionado debido a las restricciones causadas por el ligando quelato. Así, el ángulo P-Au-P es de $69.97(6)^\circ$, muy similar al que se observa en los derivados anteriores ($69.9(2)^\circ$ en **63** y $69.87(9)^\circ$ en **64**), siendo también muy parecidas las distancias Au-C ($2.082(6)$ y $2.086(7)$ Å) y Au-P ($2.335(2)$ y $2.339(2)$ Å).

El átomo de carbono metanúrico, que forma parte del anillo, presenta un entorno trigonal plano, en el que se aprecian los efectos causados por el ligando quelato, como son la disminución del ángulo P-C-P ($102.8(4)^\circ$) y el aumento de los ángulos C-C-P ($127.2(6)$ y $130.0(5)^\circ$) respecto de los 120° teóricos para una hibridación sp^2 .

Las distancias P-C ($1.719(7)$ y $1.711(7)$ Å) en este derivado son muy similares a las que presenta el complejo **64** ($1.716(11)$ y $1.728(12)$ Å) y lo mismo sucede con la distancia C-C, de $1.536(9)$ Å en **66** y $1.52(2)$ Å en **64**. Esto pone de manifiesto que, nuevamente, la deslocalización electrónica se produce a través de los enlaces P-C, que presentan un orden de enlace superior a 1, mientras que la distancia carbono-carbono es característica de enlaces sencillos C-C.

La adición del nucleófilo sobre el carbono C_β produce, además del cambio de orden de enlace C-C, el paso de hibridación sp^2 a sp^3 en el carbono exocíclico, tal como refleja el ángulo C-C-S, de $107.9(5)^\circ$, similar al ángulo C-C-O en **63**, de $109(2)^\circ$.

La distancia C(2)-S(1), de $1.830(7)$ Å, es igual que la observada en el compuesto con tiofenol ($1.829(12)$ Å) y muy similar a las distancias C-S dentro de cada nucleófilo, de $1.669(9)$ y $1.771(8)$ Å en **66** y $1.763(7)$ Å en **64**.

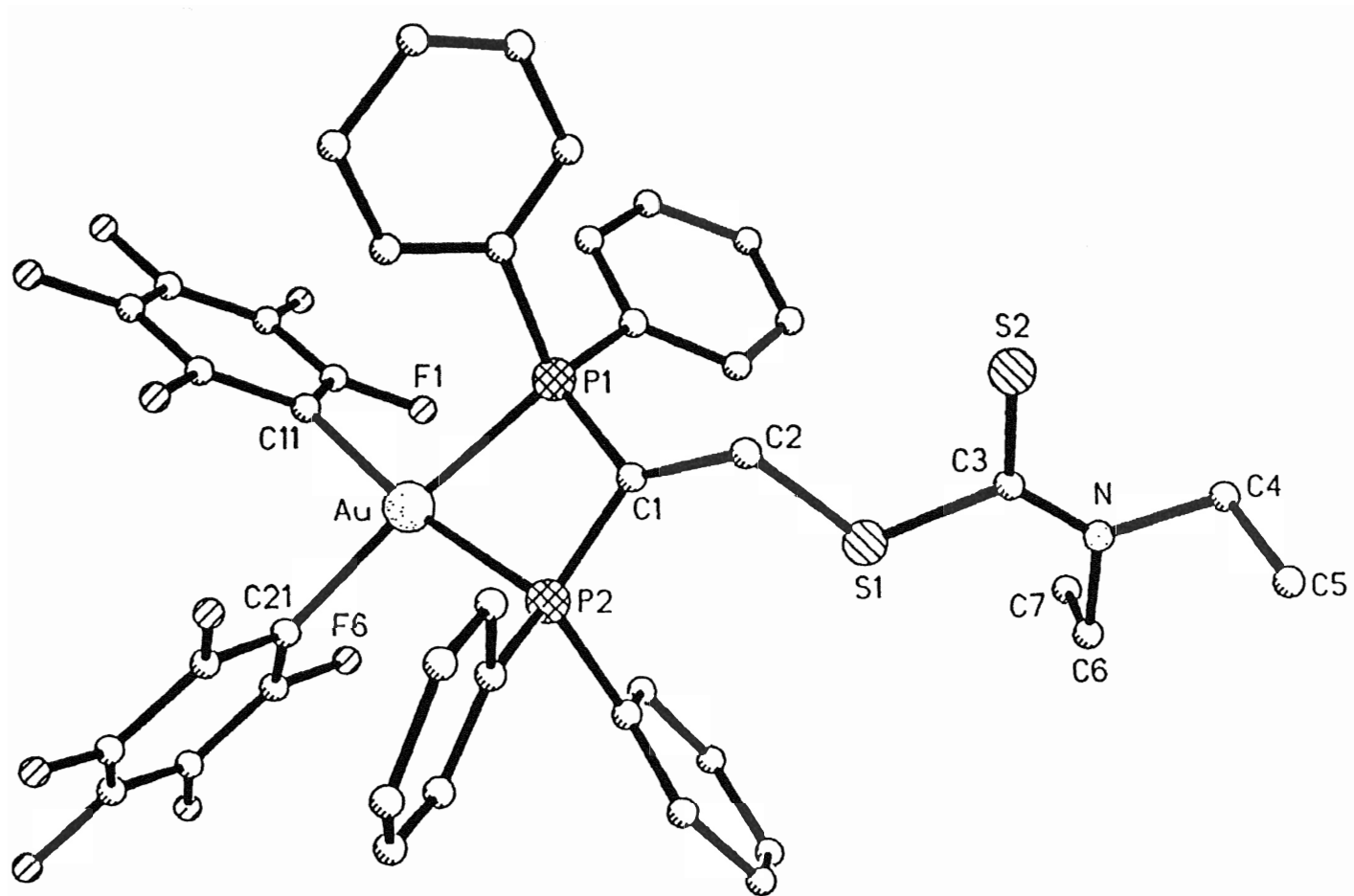


Figura 22. Estructura cristalina de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{S}_2\text{CNEt}_2\}]$ (66).

Tanto el átomo de carbono del nucleófilo unido a azufre como el de nitrógeno se encuentran en un entorno trigonal plano, con ángulos próximos a 120° . Si bien las distancias C-S son del mismo orden, no sucede lo mismo con las C-N, siendo menor la distancia del nitrógeno al carbono unido a azufre (1.329(9) Å) que las distancias a los carbonos de los grupos etilo (1.471(12) y 1.478(10) Å). Esto parece indicar la existencia de cierta deslocalización electrónica entre los enlaces C-S y C-N, que eleva el orden de enlace de este último. Este hecho está de acuerdo con la inequivalencia de los grupos alquilo unidos a este nitrógeno observados en sus espectros de RMN de ^1H y que sería consecuencia de la falta de libre giro en torno al enlace C-N, provocado por la multiplicidad de enlace mencionada.

Para terminar la discusión de resultados, a continuación se muestran las tablas correspondientes a los datos analíticos, propiedades físicas y espectros de RMN y masas de los derivados **55-59**, así como el esquema 5, que recoge las ecuaciones descritas en este último apartado.

TABLA 26. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES FISICAS DE LOS COMPLEJOS 60-67.

Compuesto	Rdto. (%)	Análisis ^a				Pto. Fusión (°C)	Λ_m^b
		%C	%H	%S	%N		
60 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CCH ₂ OEt}]	75	49.35 (49.4)	3.25 (2.8)			130	20
61 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CHCH ₂ OEt}BF ₄]	86	44.9 (45.3)	2.45 (2.65)			190 (d)	149
62 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CHCH ₂ OEt}ClO ₄]	82	43.95 (44.8)	2.45 (2.55)			182 (d)	159
63 [(AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CCH ₂ }) ₂ O]	52	48.9 (48.8)	2.3 (2.35)			110	
64 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CCH ₂ SPh}]	61	51.0 (51.0)	3.1 (2.85)	3.1 (3.1)		75	23
65 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CCH ₂ S ₂ CNMe ₂ }]	79	47.25 (47.0)	2.5 (2.7)	1.2 (1.35)	6.1 (6.1)	90 (d)	1
66 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CCH ₂ S ₂ CNEt ₂ }]	78	48.5 (48.0)	2.6 (3.0)	1.35 (1.3)	5.45 (5.95)	105 (d)	30
67 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CCH ₂ S ₂ CNBz ₂ }]	68	52.85 (53.05)	3.25 (3.0)	0.95 (1.15)	5.4 (5.35)	60	11

^a Valores calculados entre paréntesis^b En acetona, ohm⁻¹cm²mol⁻¹R = C₆F₅

TABLA 27. DATOS DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F Y ESPECTROS DE MASAS DE 60-67.

Compuesto	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (δ)		^{19}F RMN (δ)		Masas
	P-Au(III)	F_o	F_p	F_m	m/z (%)
60 $[\text{AuR}_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{OEt}\}]$	-32.9 (m)	-120.9 (m)	-157.8 (t) [$J(F_p-F_m) = 19.8$ Hz]	-161.7 (m)	973 (100%)
61 $[\text{AuR}_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHCH}_2\text{OEt}\}\text{BF}_4^*$	-21.9 (m)	-119.6 (m)	-153.7 (t) [$J(F_p-F_m) = 20.0$ Hz]	-158.8 (m)	973 (100%)
62 $[\text{AuR}_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHCH}_2\text{OEt}\}\text{ClO}_4$	-21.8 (m)	-119.7 (m)	-153.7 (t) [$J(F_p-F_m) = 19.8$ Hz]	-158.8 (m)	973 (52%)
63 $[(\text{AuR}_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\})_2\text{O}]$	-32.2 (m)	-120.9 (m)	-157.5 (t) [$J(F_p-F_m) = 19.9$ Hz]	-161.6 (m)	
64 $[\text{AuR}_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{SPh}\}]$	-31.5 (m)	-121.2 (m)	-157.6 (t) [$J(F_p-F_m) = 19.9$ Hz]	-161.7 (m)	1037 (22%)
65 $[\text{AuR}_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{S}_2\text{CNMe}_2\}]$	-31.2 (m)	-121.2 (m)	-157.6 (t) [$J(F_p-F_m) = 19.9$ Hz]	-161.7 (m)	1046 (100%)
66 $[\text{AuR}_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{S}_2\text{CNEt}_2\}]$	-31.0 (m)	-121.2 (m)	-157.6 (t) [$J(F_p-F_m) = 19.8$ Hz]	-161.7 (m)	1076 (100%)
67 $[\text{AuR}_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{S}_2\text{CNBz}_2\}]$	-30.7 (m)	-121.2 (m)	-157.6 (t) [$J(F_p-F_m) = 19.8$ Hz]	-161.6 (m)	1199 (32%)

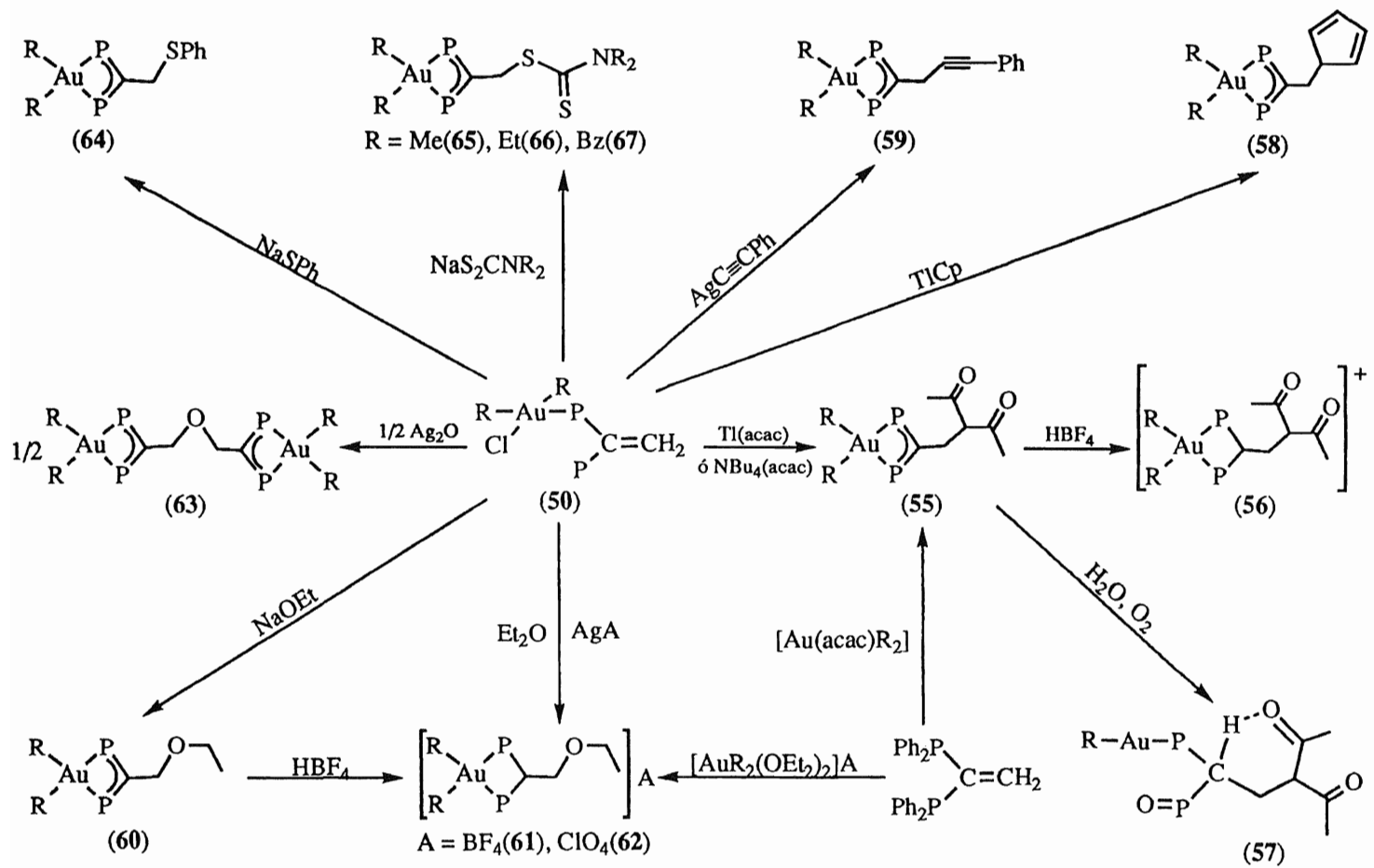
* El espectro de RMN de ^{19}F de **56** muestra, además, un singlete a -151.2 ppm, debido al ión BF_4^- .

R = C_6F_5

TABLA 28. DATOS DE RMN DE ^1H DE 60-67.

	P-CH-CH ₂	C-CH ₂ -O/S	O/N-CH ₂ -R	O/N-CH ₂ -CH ₃	N-CH ₃
60 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CCH ₂ OEt}]		3.75 (t) [J(H-P) = 24.3 Hz]	3.06 (c)	0.95 (t) [J(H-H) = 6.2 Hz]	
61 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CHCH ₂ OEt}BF ₄	6.96 (t) [J(H-P) = 11.1 Hz]	3.95 (t) [J(H-P) = 23.1 Hz]	3.17 (c)	1.09 (t) [J(H-H) = 7.1 Hz]	
62 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CHCH ₂ OEt}ClO ₄	7.10 (t) [J(H-P) = 11.1 Hz]	3.97 (t) [J(H-P) = 23.1 Hz] [J(H-H) = 2.0 Hz]	3.18 (c)	1.11 (t) [J(H-H) = 7.1 Hz]	
63 [(AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CCH ₂ }] ₂ O]		3.43 (t) [J(H-P) = 25.7 Hz]			
64 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CCH ₂ SPh}]		3.59 (t) [J(H-P) = 20.7 Hz]			
65 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CCH ₂ S ₂ CNMe ₂ }]		4.01 (t) [J(H-P) = 22.6 Hz]			3.35 (s) 2.99 (s)
66 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CCH ₂ S ₂ CNEt ₂ }]		4.00 (t) [J(H-P) = 23.0 Hz]	3.84 (m) 3.38 (m)	1.13 (m) 0.99 (m)	
67 [AuR ₂ {(PPh ₂) ₂ CCH ₂ S ₂ CNBz ₂ }]		4.08 (t) [J(H-P) = 23.0 Hz]	5.15 (s) 4.53 (s)		

R = C₆F₅



Esquema 5; $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$

III. Experimental

III-1. ANALISIS CUANTITATIVO.

En todos los productos descritos en la presente Memoria hemos realizado los análisis elementales de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, que se han llevado a cabo en un microanalizador Perkin-Elmer 240 B ó Perkin-Elmer 2400.

La presencia de flúor en las muestras es problemática para la realización de estos análisis^[98] y así se justifican algunas ligeras desviaciones entre los valores calculados y los experimentales.

III-2. TECNICAS ESTRUCTURALES.

III-2-1. Espectros infrarrojos.

Los espectros infrarrojos se han realizado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 883, que cubre un rango de 4000 a 200 cm^{-1} .

La técnica empleada para la realización de los espectros en estado sólido ha sido la suspensión del sólido en nujol, aceite mineral cuyo espectro presenta las bandas de absorción: 3000-2850 (vs, br), 1470 (vs, br), 1380 (s) y 1302 cm^{-1} (m), y la colocación de la suspensión homogénea del sólido entre dos láminas de polietileno, que, así mismo, presentan bandas a 729 (s) y 719 cm^{-1} (s).

En el caso de los espectros infrarrojos en disolución realizados a los carbonil derivados, la técnica ha consistido en la disolución del sólido en diclorometano e introducción en un célula de líquidos, mientras que en una segunda célula de las mismas características se ha introducido solamente el disolvente, con objeto de no registrar las vibraciones correspondientes al mismo. El rango estudiado en todos los casos ha sido el comprendido entre 2100 y 1700 cm^{-1} , es decir, la zona en la que aparecen las vibraciones

$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ de carbonilos terminales.

III-2-2. Espectros de resonancia magnética nuclear.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se han realizado en espectrómetros Varian XL 200, Varian Unity 300 ó Bruker ARX 300, utilizando deuterocloroformo ó hexadeuteroacetona como disolvente y como referencias externas tetrametilsilano para ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, H_3PO_4 para $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y CFCl_3 para ^{19}F .

III-2-3. Medidas de conductividad.

Estas se han llevado a cabo con un puente de conductividades Jenway 4010 digital, con una célula de constante 0.99, utilizando acetona como disolvente y en concentraciones 5×10^{-4} M.

III-2-4. Determinación de puntos de fusión.

La determinación de los puntos de fusión se ha realizado en un aparato Gallenkamp.

III-2-5. Espectros de masas.

Los espectros de masas se han realizado en un espectrómetro V. G Autoespec, mediante la técnica de FAB y utilizando como matriz alcohol nitrobencílico (nba).

III-2-6. Determinación estructural por difracción de rayos X.

Ha sido realizada por la Dra. Concepción Gimeno del I.C.M.A. (C.S.I.C.) y por el Prof. P. G Jones de la Universidad de Braunschweig (Alemania).

Las distancias y ángulos de enlace, así como los datos experimentales de la determinación estructural para los compuestos a los que se ha realizado dicha determinación se recogen en el apéndice.

III-3. SINTESIS DE LOS PRODUCTOS DE PARTIDA.

La preparación de los compuestos de partida se ha efectuado mediante los métodos expuestos en las referencias bibliográficas que se enumeran a continuación. El orden en el que se citan dichos productos es el de aparición en la discusión de resultados.

Compuesto	Ref.
[M(CO) ₄ (dppm)] (M = Cr, Mo, W)	[28,99]
[M(CO) ₄ (η ² -tdppm)] (M = Cr, Mo, W)	[6,a]
<i>cis</i> -[M(CO) ₄ (pip) ₂] (M = Mo, W)	[49]
[AuCl(tht)]	[100]
[Au(C ₆ F ₅)(tht)]	[101]
[Au(PPh ₃)(tht)]ClO ₄	[102]
[Au(acac)(PPh ₃)]	[103]
NBu ₄ (acac)	[7]
NBu ₄ [Au(acac) ₂]	[7]
[AuCl(PPh ₃)]	[104]
[M(CO) ₄ (η ² -tdppme)] (M = Mo, W)	[78,a]
[Au(tht) ₂]ClO ₄	[102]
[Au(C ₆ F ₅) ₃ (tht)]	[80]
[Au(μ-Cl)(C ₆ F ₅) ₂] ₂	[105]
Tl(acac)	[106]
[Au(C ₆ F ₅) ₃ (dppm)]	[80]
[Au(CH ₂ PPh ₃)(tht)]ClO ₄	[107]
[Au(C ₆ F ₅) ₂ (OEt ₂) ₂]ClO ₄	[108]
(Ph ₂ P) ₂ C=CH ₂	[109]
[Au(C ₆ F ₅) ₂ (acac)]	[108]
TlCp	[110]
AgC≡CPh	[111]

Los compuestos cuya referencia se acompaña de una letra, se obtienen según los métodos incluidos en las mismas; sin embargo, nosotros los hemos obtenido por procedimientos alternativos, que se exponen a continuación:

[a]: Sobre una suspensión de 0.5 mmol de *cis*-[M(CO)₄(pip)₂] (M = Mo, 0.189; W, 0.233 g) en 40 ml de diclorometano se adicionan cantidades equimoleculares de (PPh₂)₃CH (0.5 mmol, 0.284 g) ó (PPh₂CH₂)₃CCH₃ (0.5 mmol, 0.312 g). La mezcla se mantiene en agitación a temperatura de reflujo durante una hora y media, tras la cual la disolución presenta una coloración amarillenta y, en ocasiones, está algo turbia. Tras filtrar la turbidez sobre tierra de diatomeas se evapora el disolvente hasta unos 5 ml y la posterior adición de hexano conduce a la precipitación de los productos buscados como sólidos de color blanco (M = Mo) ó amarillo pálido (M = W), que se obtienen con rendimientos: [M(CO)₄(η²-tdppm)] (M = Mo, W) 90, [Mo(CO)₄(η²-tdppme)] 96 ó [W(CO)₄(η²-tdppme)] 86%.

III-4. SINTESIS DE LOS NUEVOS COMPLEJOS.

A continuación vamos a describir los métodos que nos han conducido a la síntesis de los nuevos complejos que describimos en la presente Memoria.

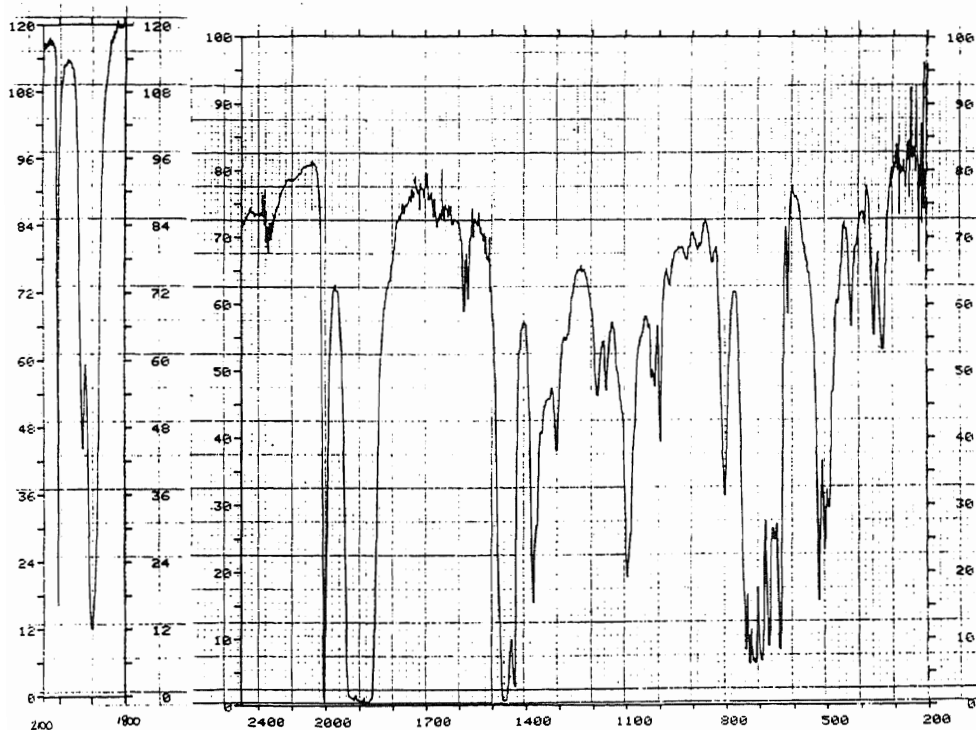
Todos los disolventes han sido previamente deshidratados y las reacciones se han llevado a cabo a temperatura ambiente. En los casos en los que interviene algún compuesto de plata el matraz se ha protegido de la acción de la luz.

III-4-1. Síntesis de [M(CO)₄{(PPh₂)₂CHPPh₂}AuX] (X = Cl, M = Cr(1), Mo(2), W(3); X = C₆F₅, M = Cr(4), Mo(5), W(6)).

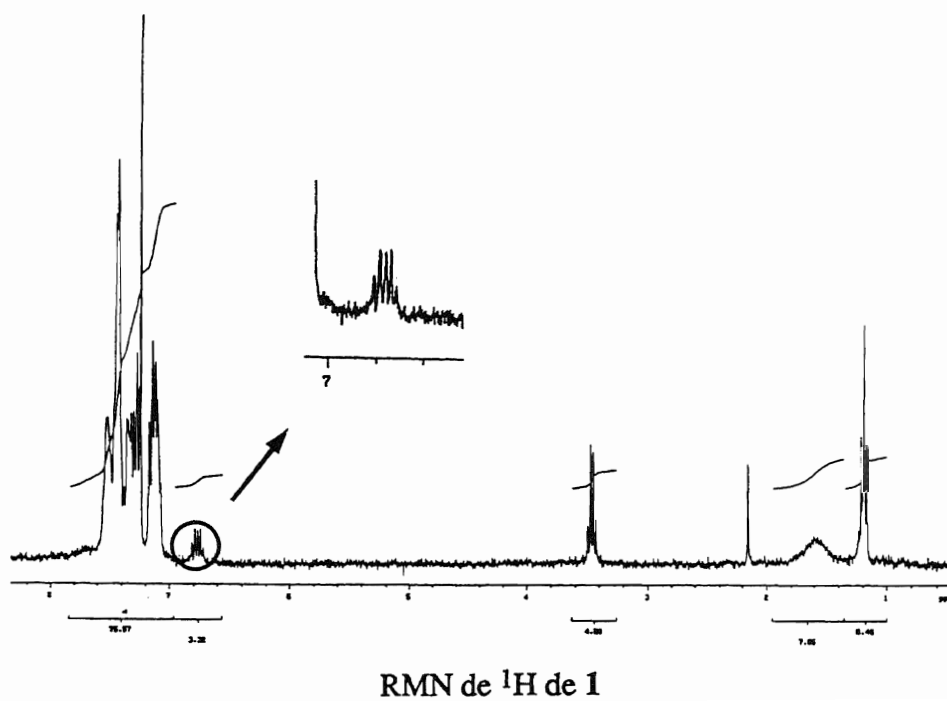
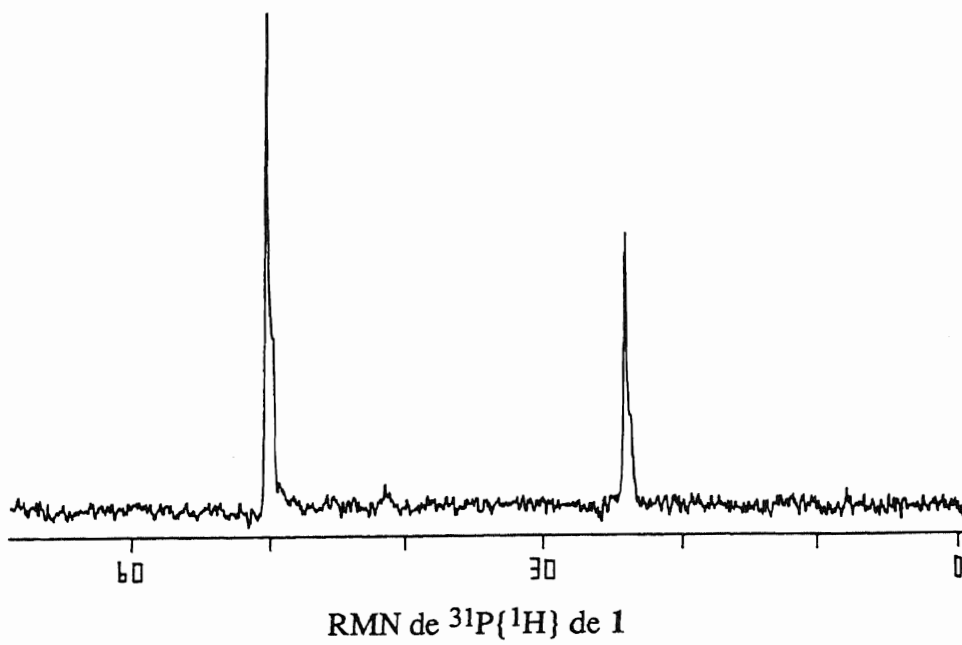
Sobre una disolución de 0.2 mmol de [M(CO)₄(η²-tdppm)] (M = Cr, 0.146; Mo, 0.155; W, 0.173 g) en diclorometano (20 ml) se añaden 0.2 mmol de [AuCl(tht)] (0.064 g) ó [Au(C₆F₅)(tht)] (0.090 g). Tras una hora de agitación a temperatura ambiente la disolución se concentra hasta aproximadamente 5 ml y se adicionan unos 20 ml de éter dietílico, con lo que

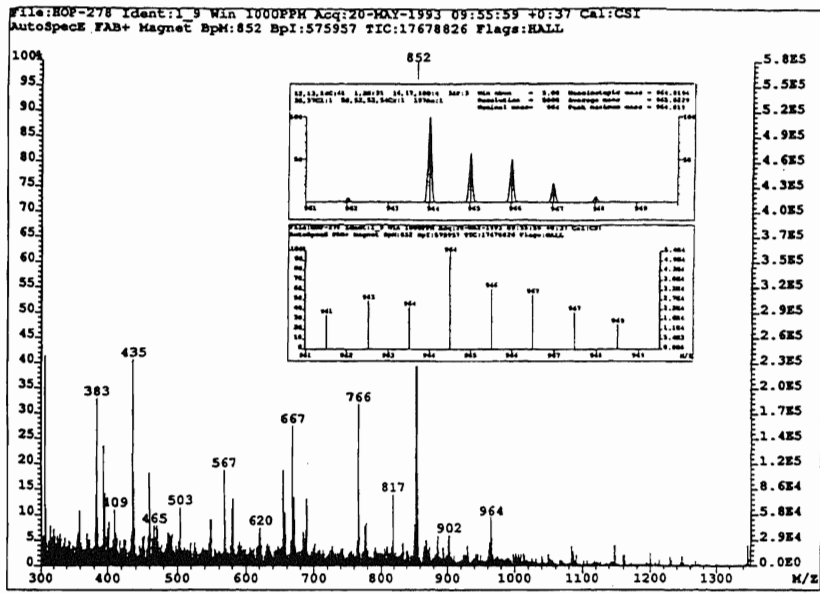
se obtienen los nuevos compuestos como sólidos amarillos pálidos (**1**, **3**, **4**, **6**) o blancos (**2**, **5**), que se filtran y lavan con éter dietílico. Rendimientos: 65 (**1**), 87 (**2**), 70 (**3**), 62 (**4**), 82 (**5**) ó 76% (**6**).

Los pentafluorofenil complejos **4-6** muestran en su espectro de RMN de ^{19}F tres resonancias centradas a: -116.1 (m), -158.9 (t) [$J(\text{F}_p\text{-F}_m) = 20.0$ Hz] y -162.8 (m) ppm para **4**; -116.1 (m), -158.8 (t) [$J(\text{F}_p\text{-F}_m) = 20.0$ Hz] y -162.8 (m) ppm para **5** ó -116.0 (m), -158.8 (t) [$J(\text{F}_p\text{-F}_m) = 20.0$ Hz] y -162.8 (m) ppm para **6**.

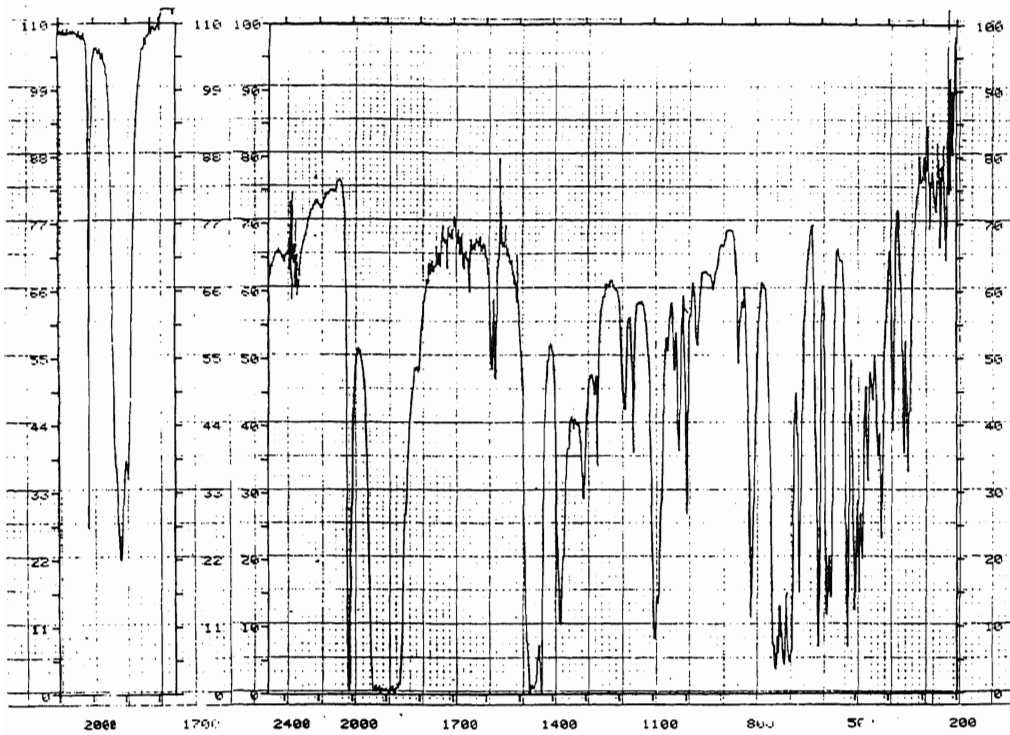


IR de 1

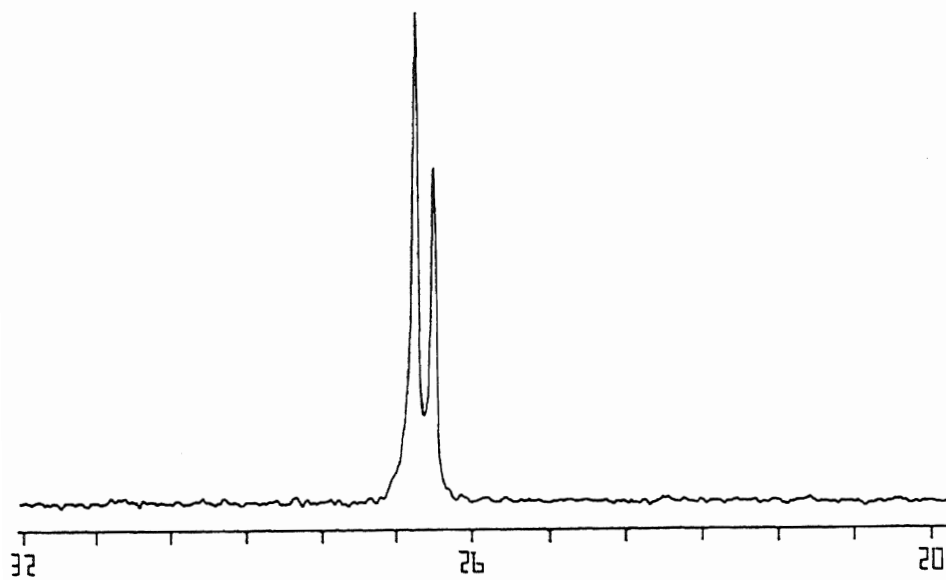
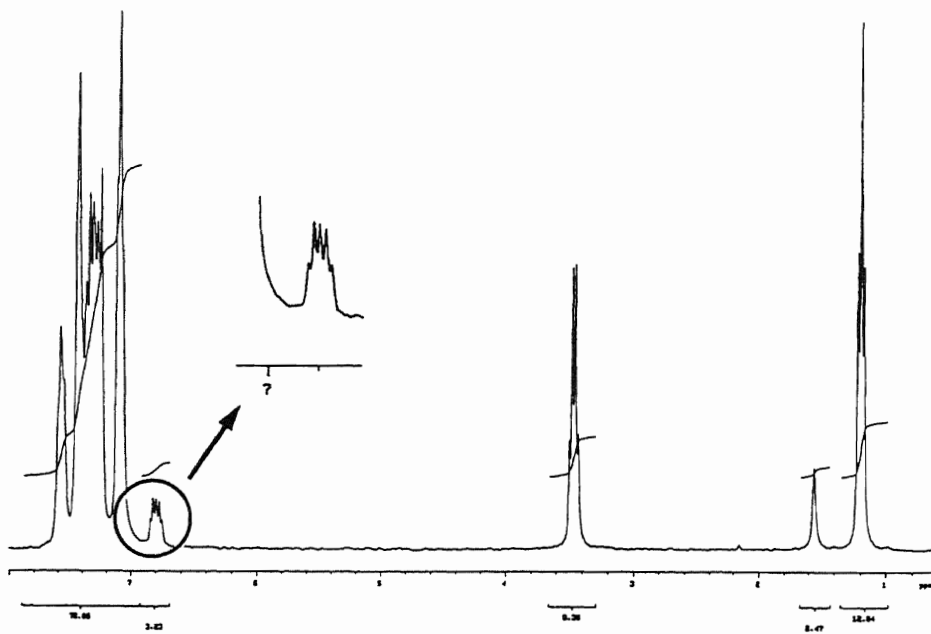


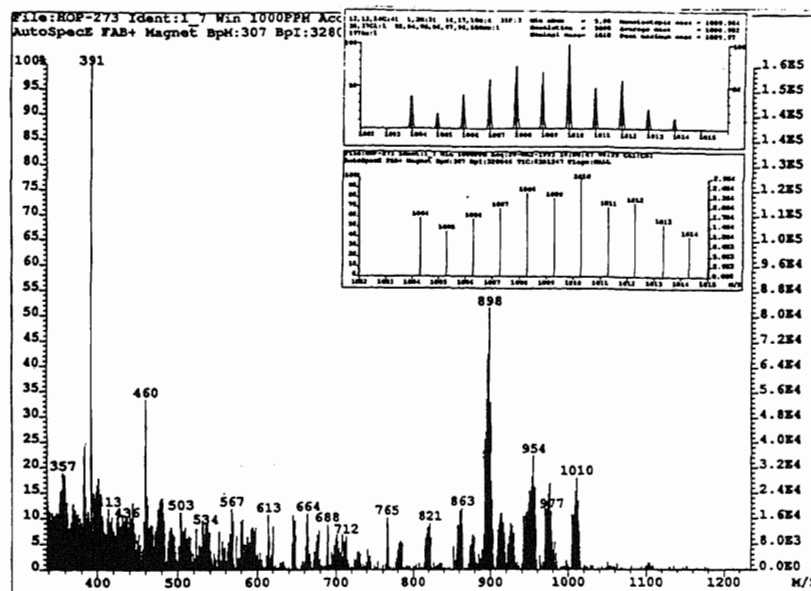


Masas de 1

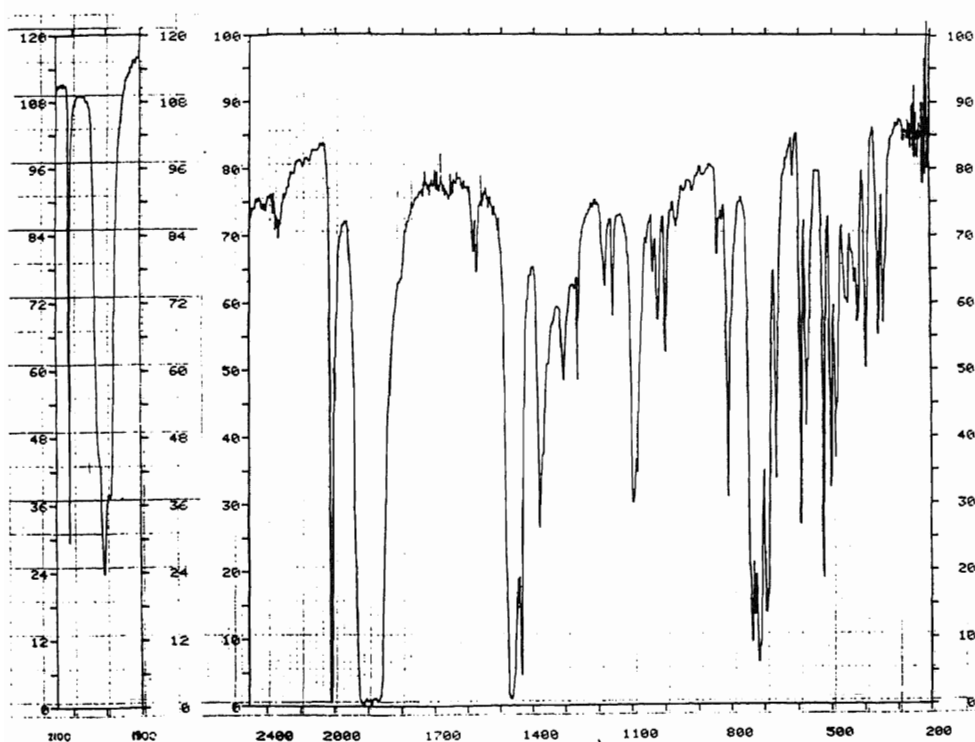


IR de 2

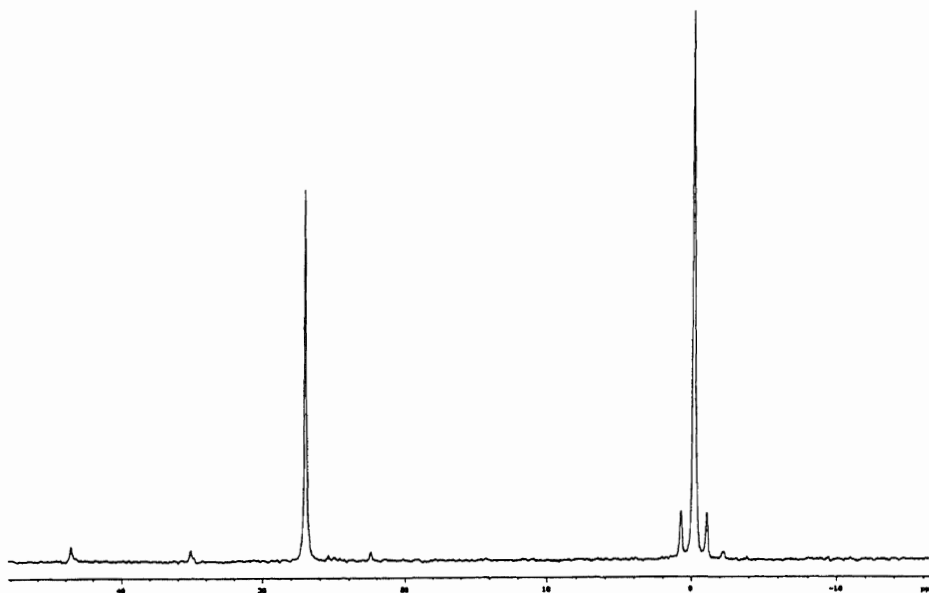
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 2RMN de ^1H de 2



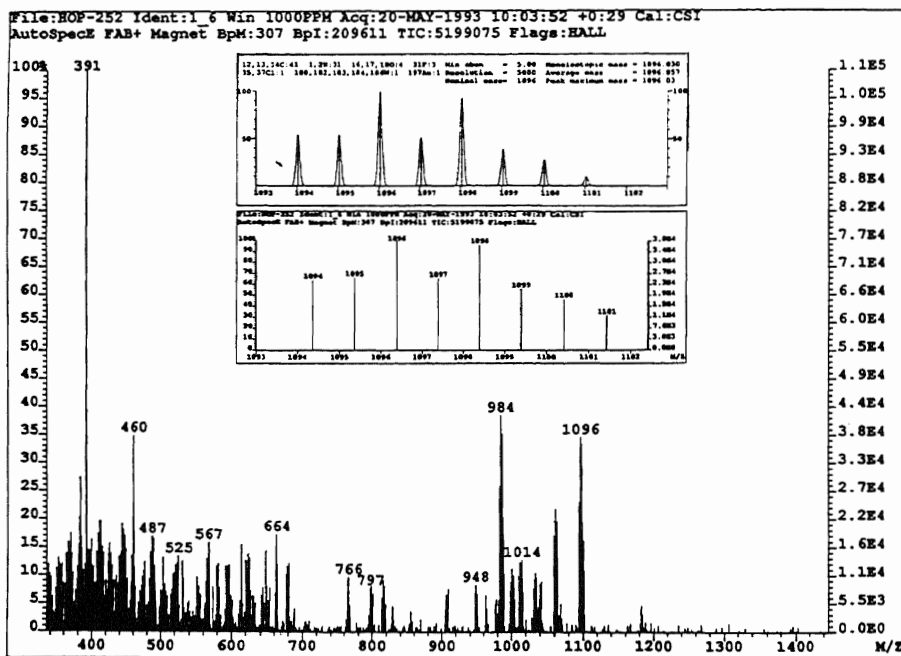
Masas de 2



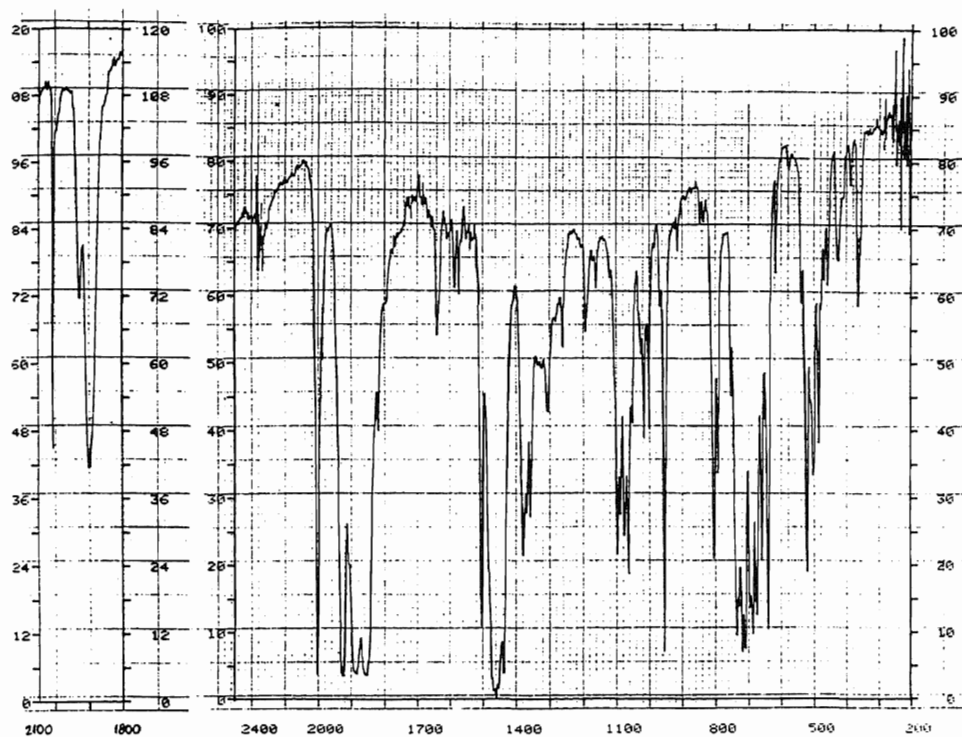
IR de 3



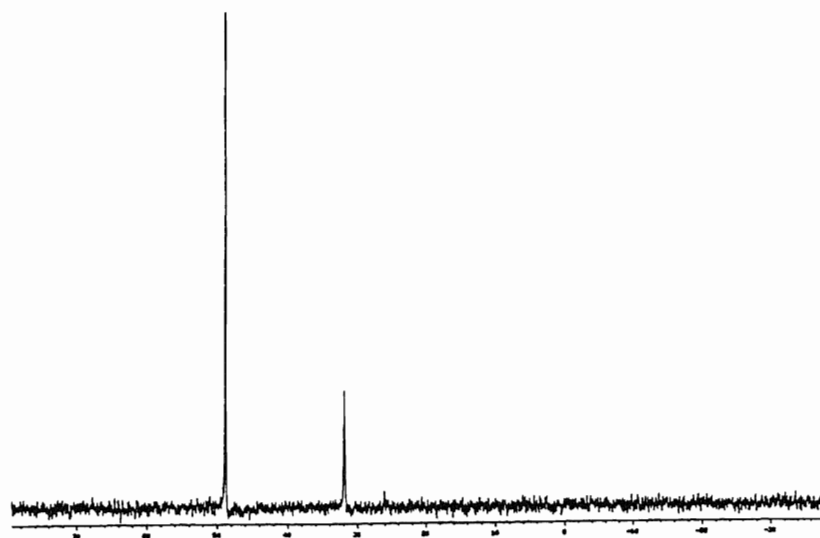
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 3

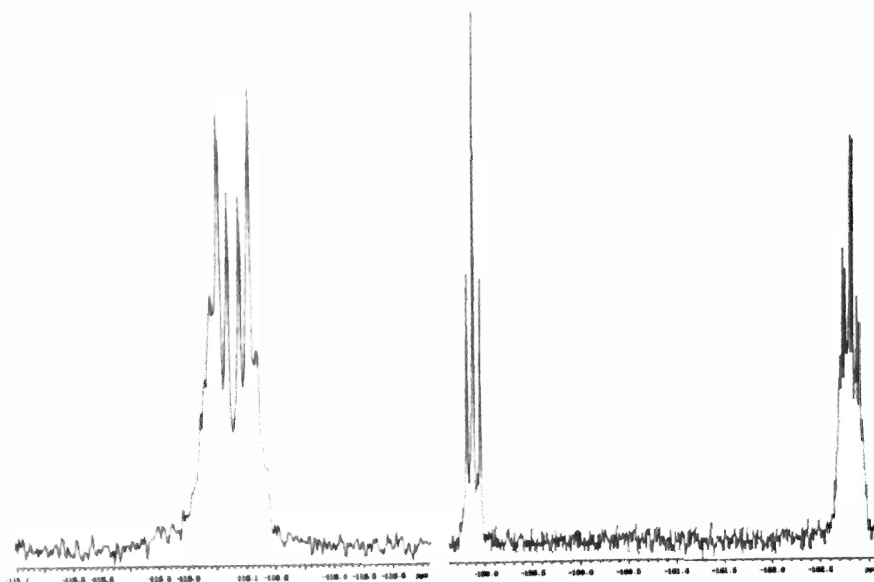
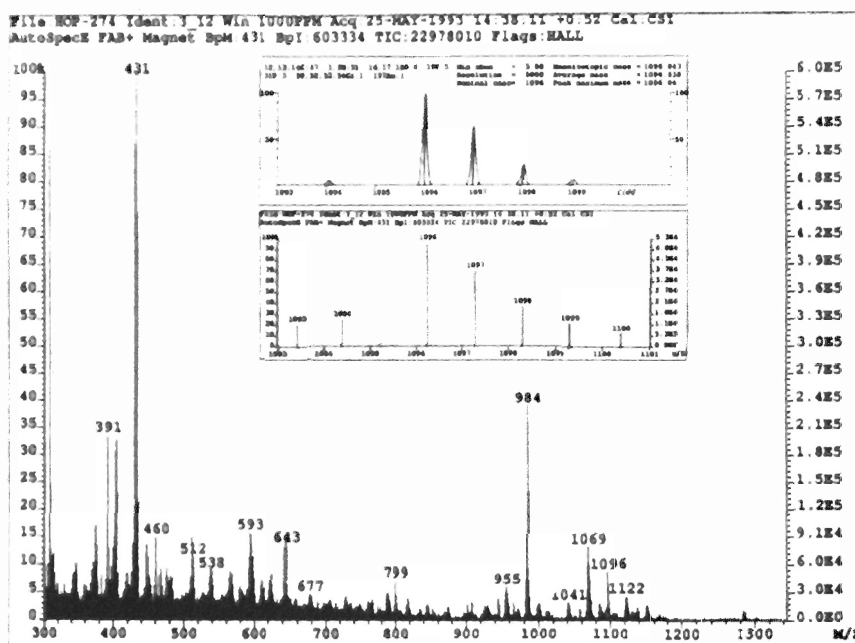


Masas de 3

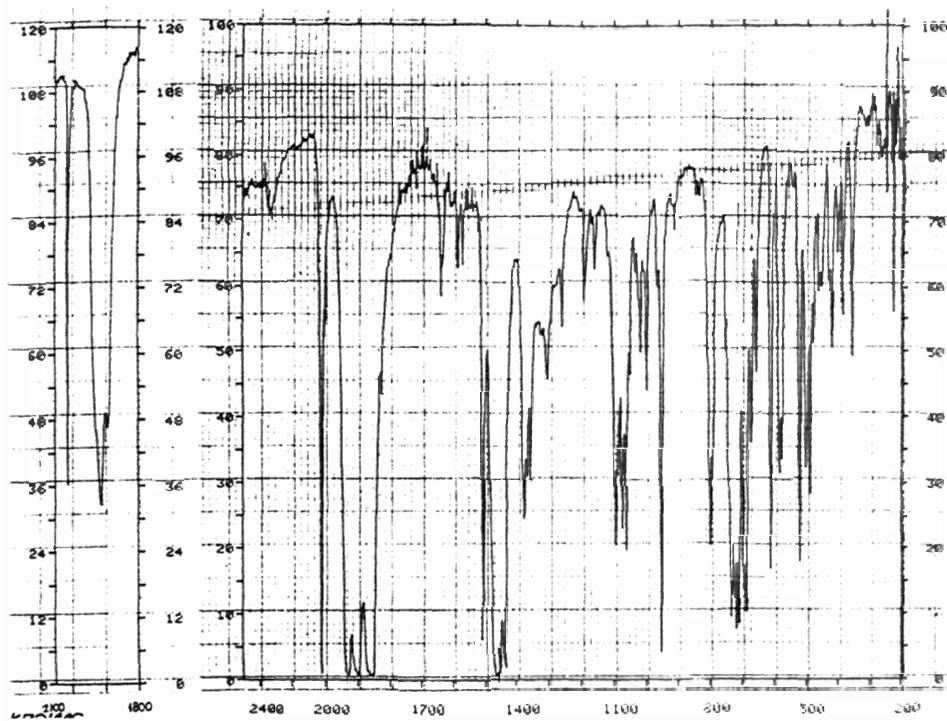


IR de 4

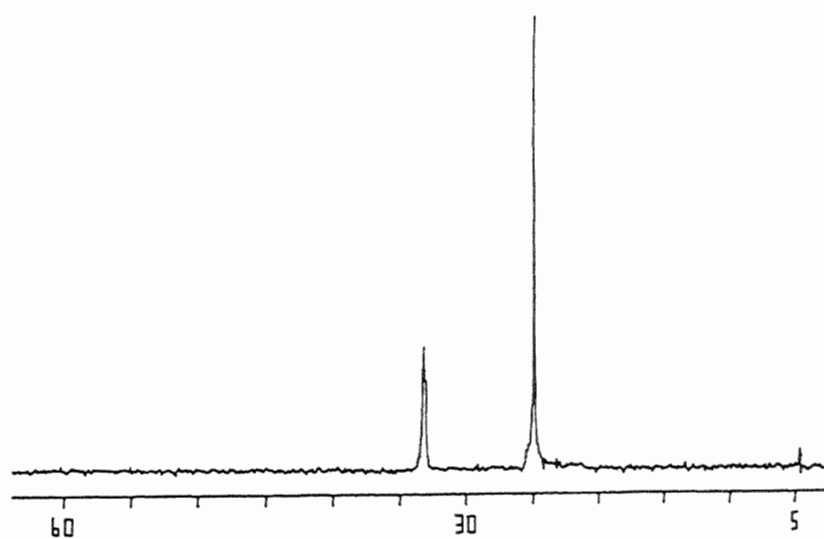
RMN de ³¹P{¹H} de 4

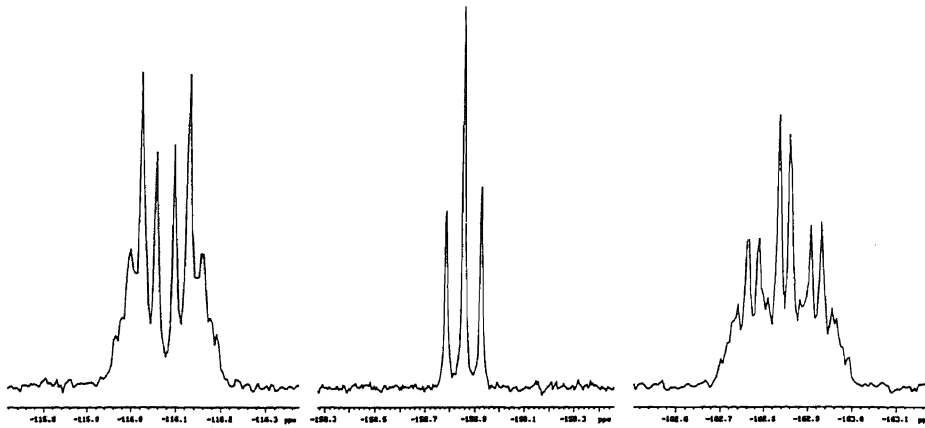
RMN de ^{19}F de 4

Masas de 4

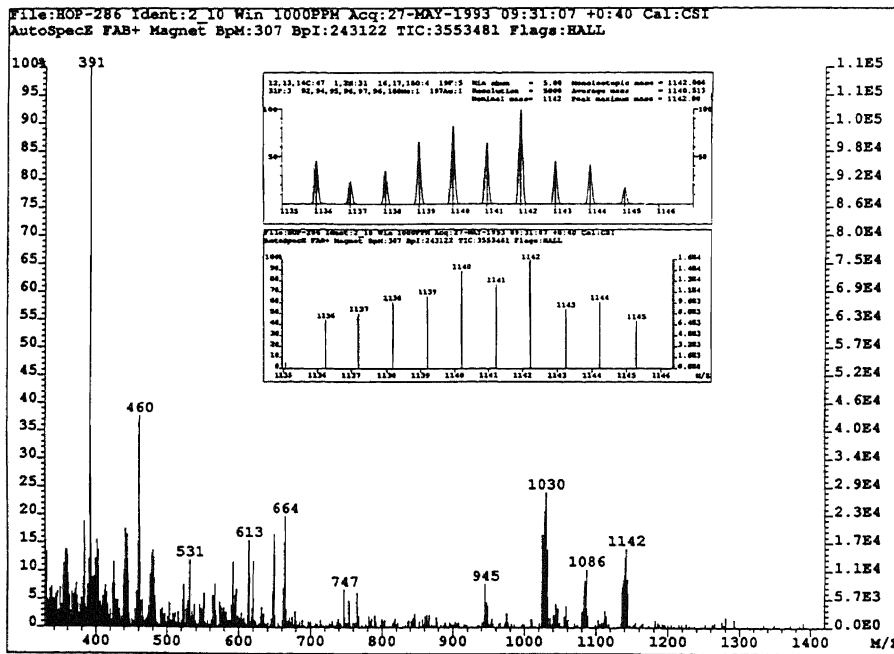


IR de 5

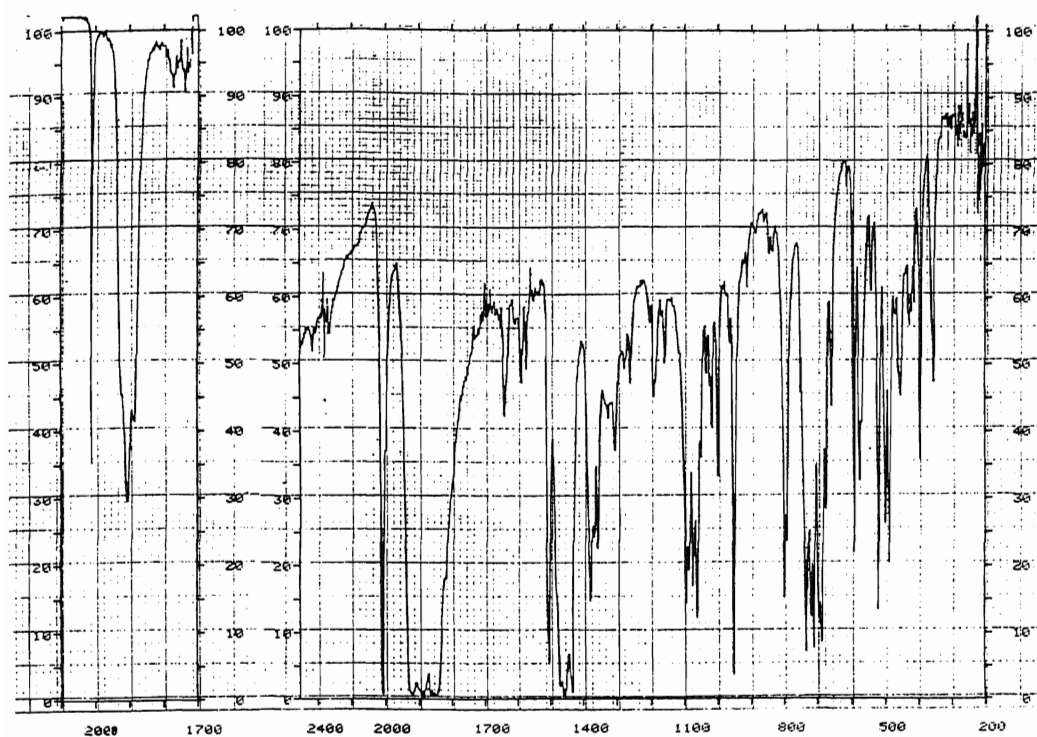
RMN de ³¹P{¹H} de 5



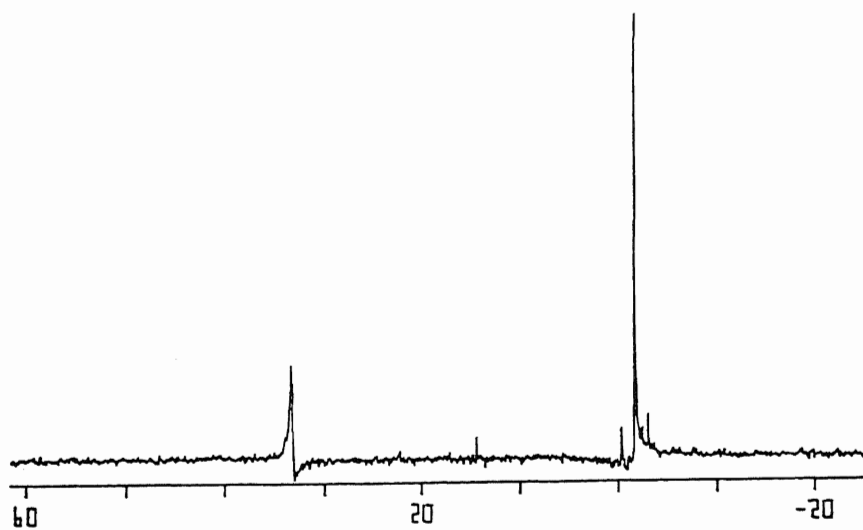
RMN de ^{19}F de 5

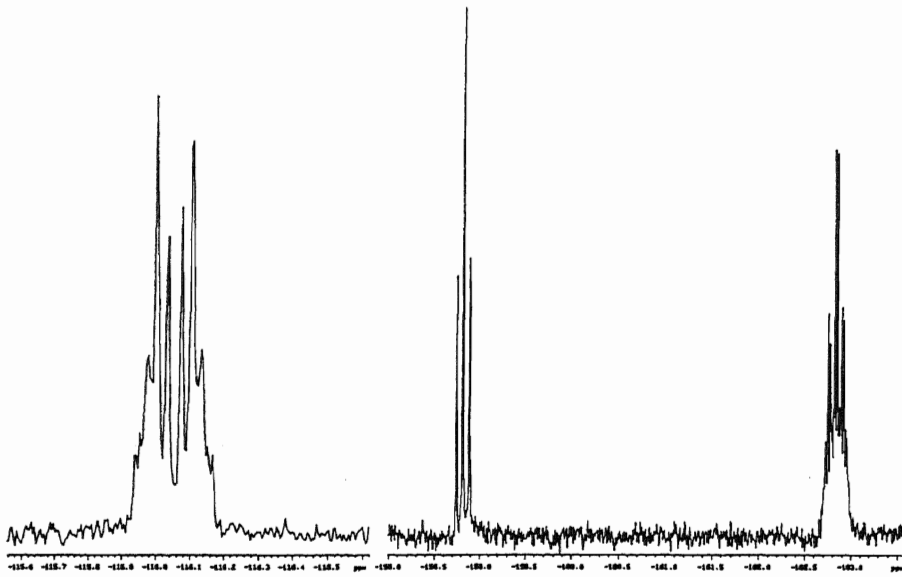


Masas de 5

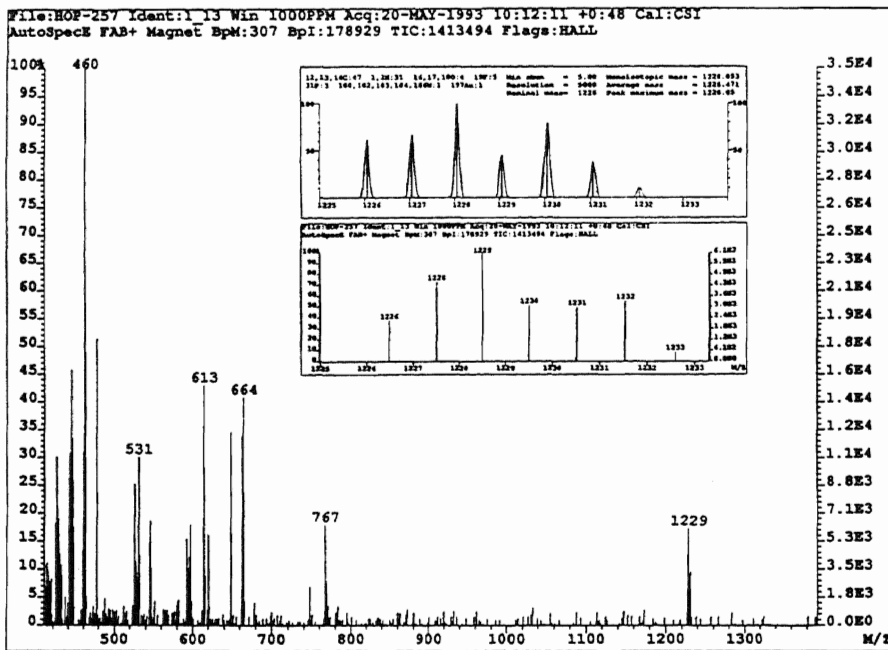


IR de 6

RMN de ³¹P{¹H} de 6



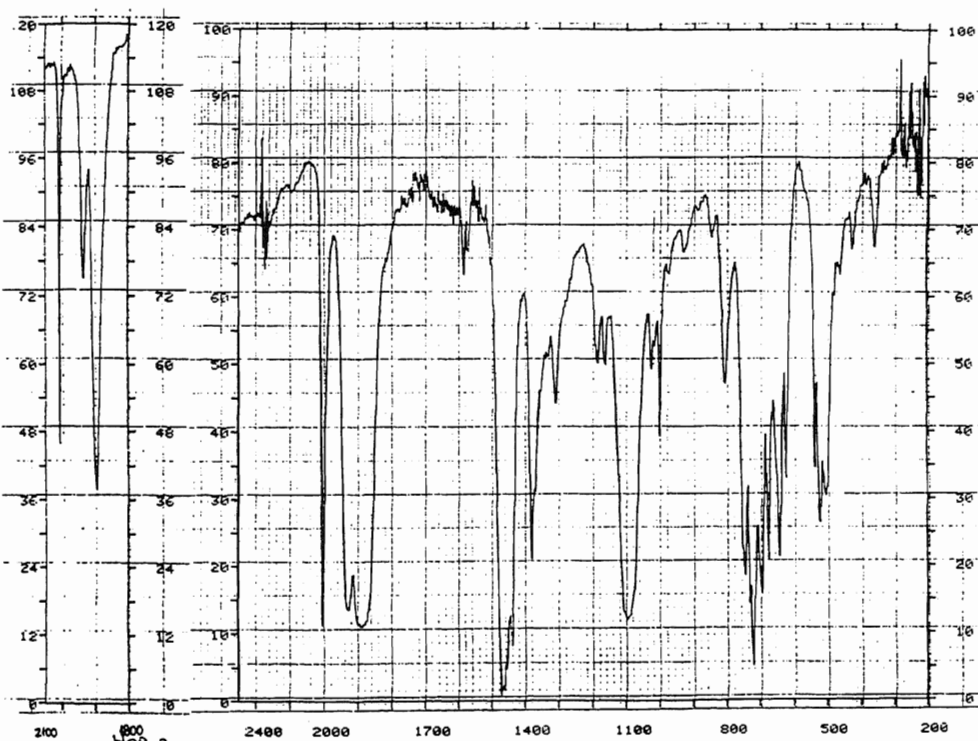
RMN de ^{19}F de 6



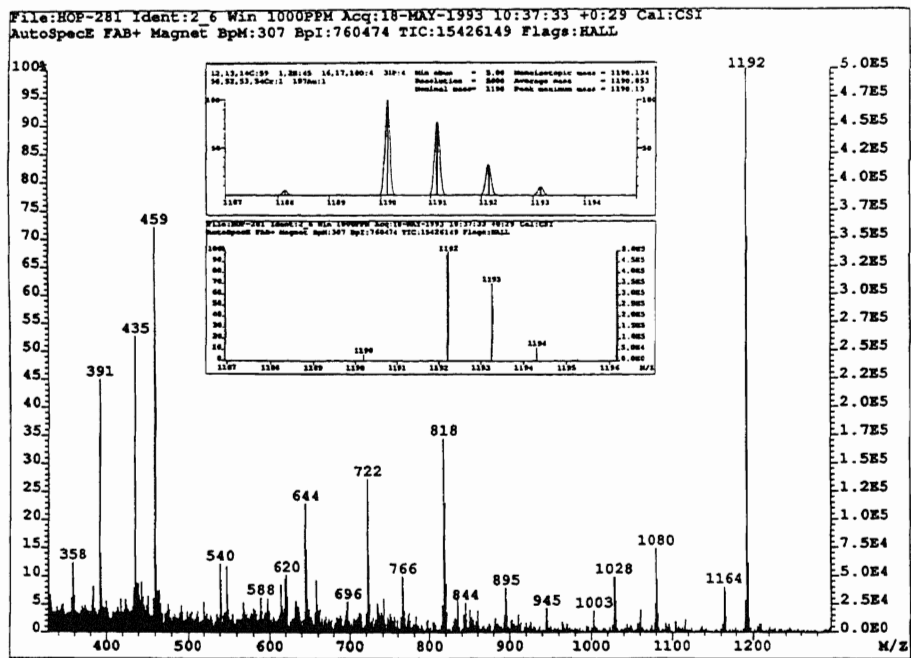
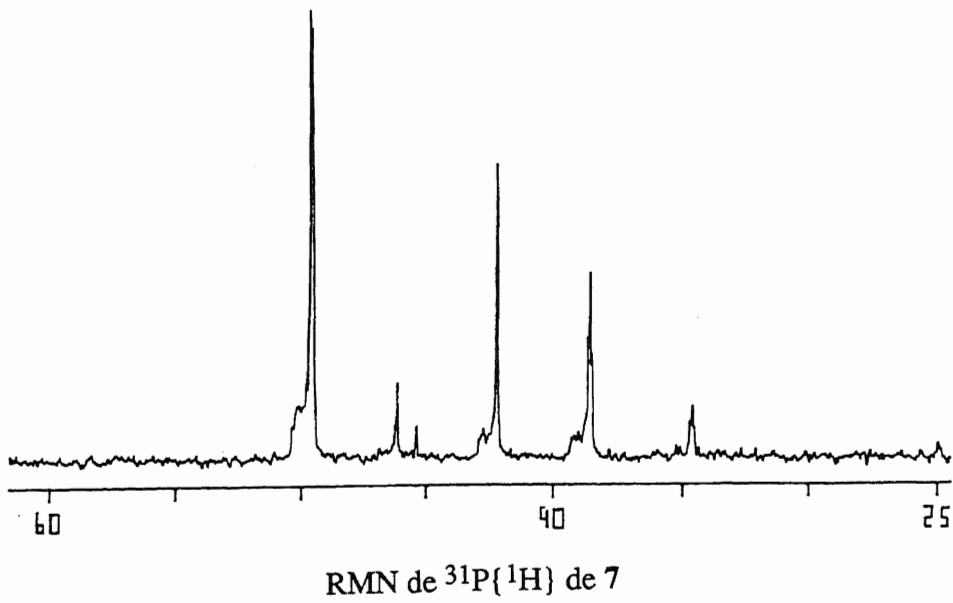
Masas de 6

III-4-2. Síntesis de $[M(CO)_4\{\eta^2\text{-tdppm}\}Au(PPh_3)]ClO_4$ (M = Cr(7), Mo(8), W(9)).

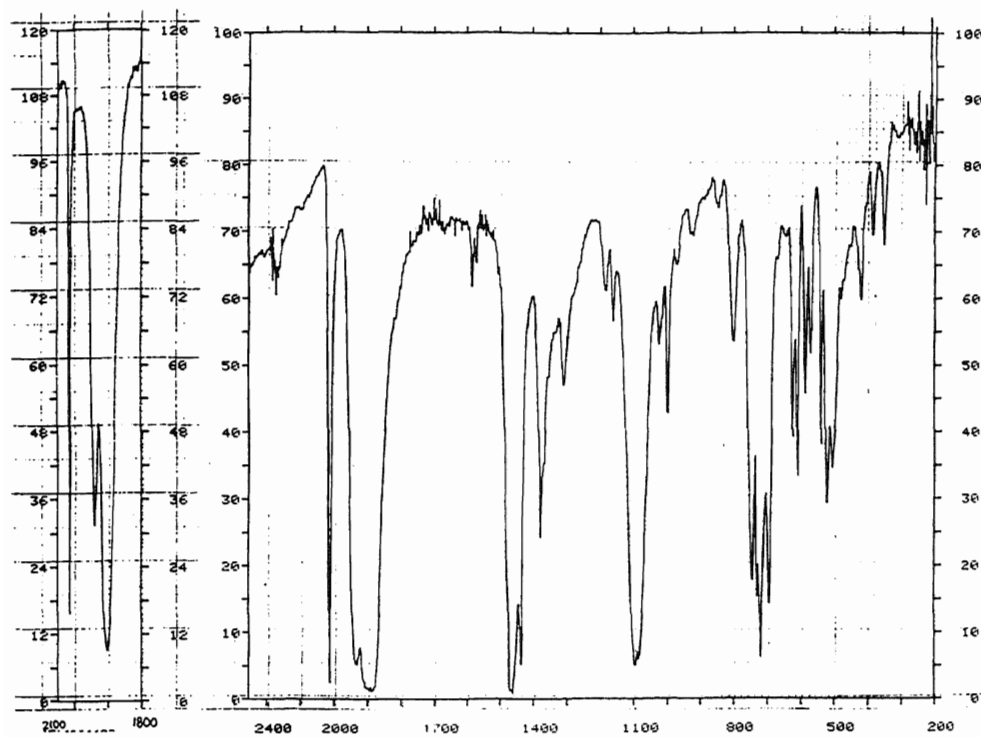
A una disolución de $[M(CO)_4(\eta^2\text{-tdppm})]$ (0.2 mmol, M = Cr, 0.146; Mo, 0.155; W, 0.173 g) en diclorometano se adiciona $[Au(PPh_3)(tbt)]ClO_4$ (0.2 mmol, 0.129 g) y la disolución se mantiene en agitación durante una hora. Transcurrido ese tiempo se evapora el disolvente a pequeño volumen y la adición de 20 ml de éter dietílico conduce a la precipitación de los complejos catiónicos 7-9. Estos se obtienen como sólidos de color amarillo pálido (7, 9) o blanco (8). Rendimientos: 82 (7), 86 (8), ó 58% (9).



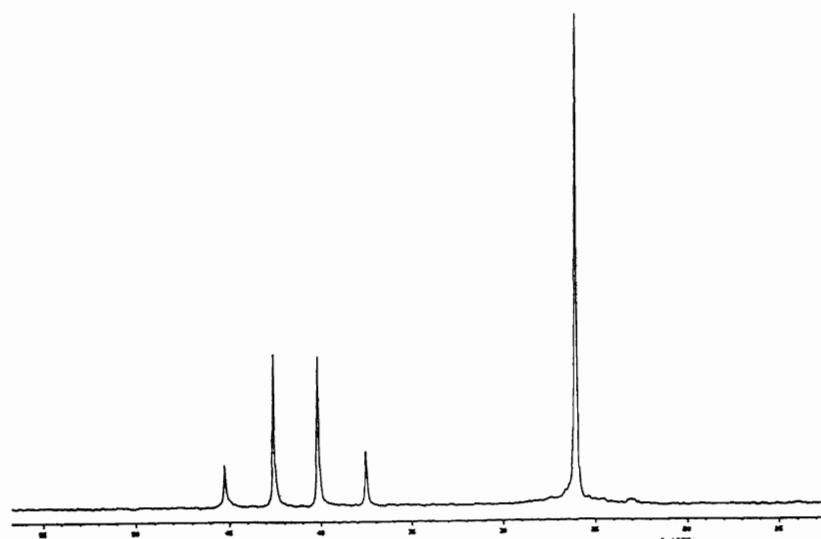
IR de 7

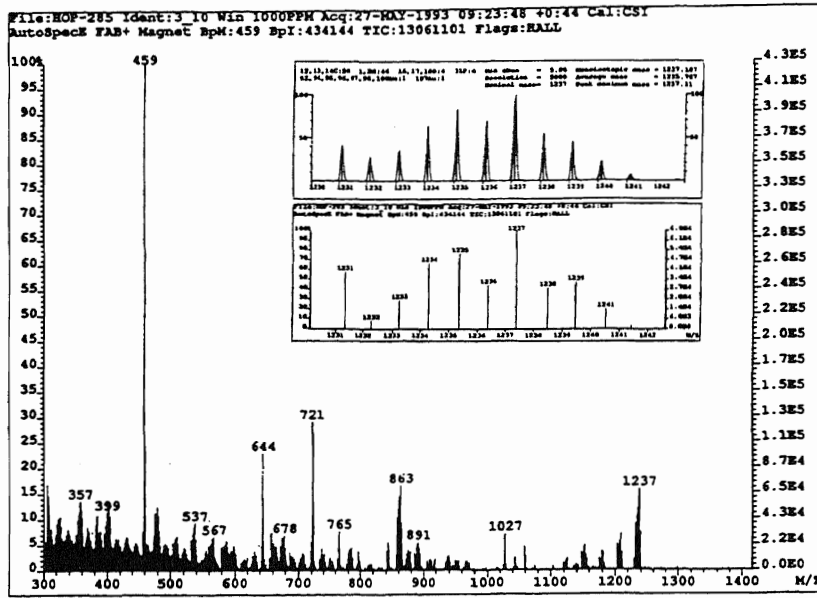


Masas de 7

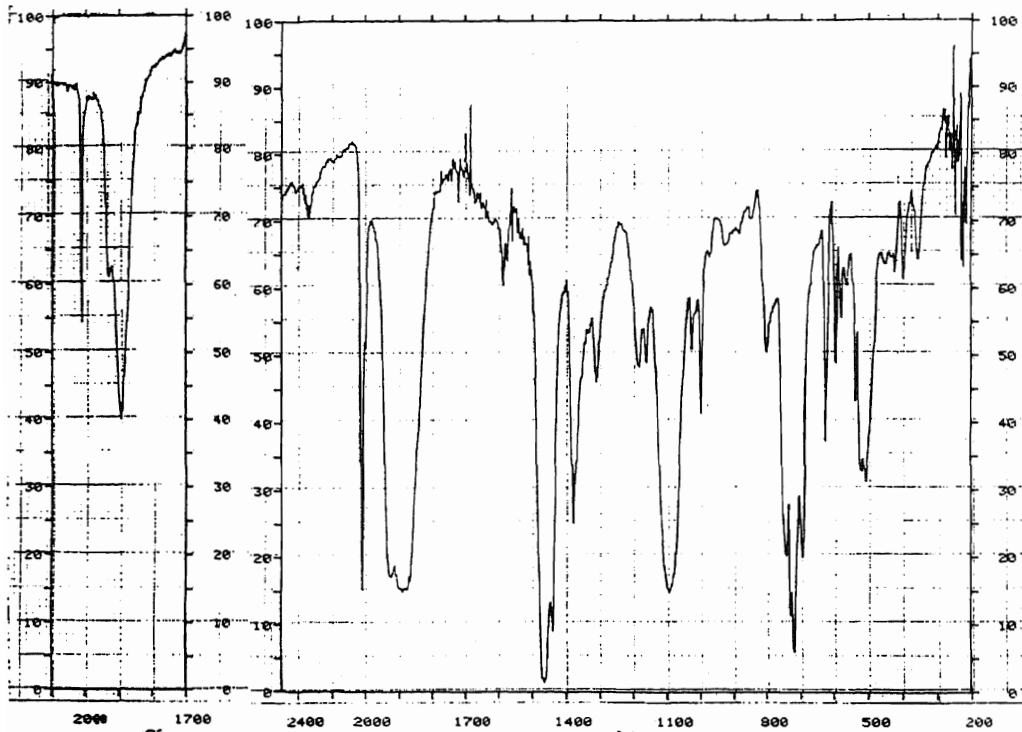


IR de 8

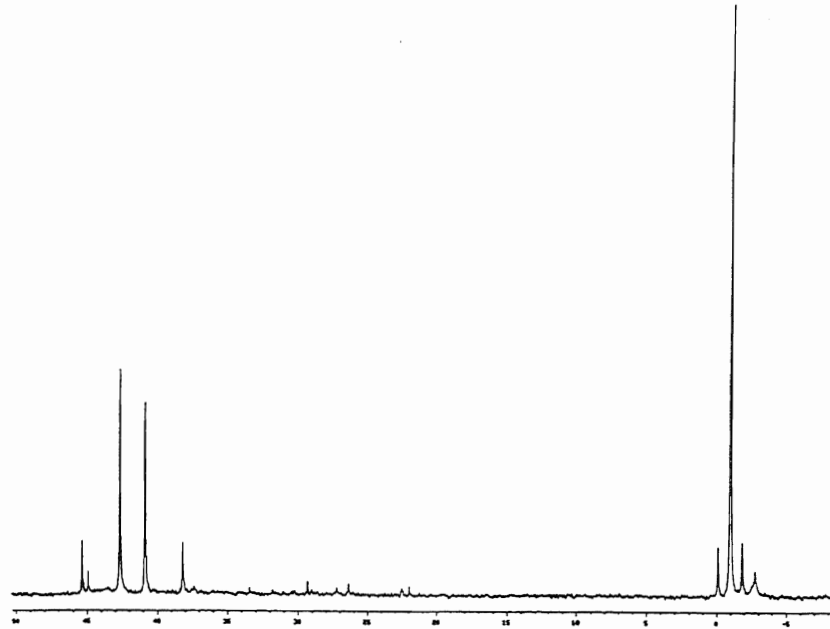
RMN de ³¹P{¹H} de 8



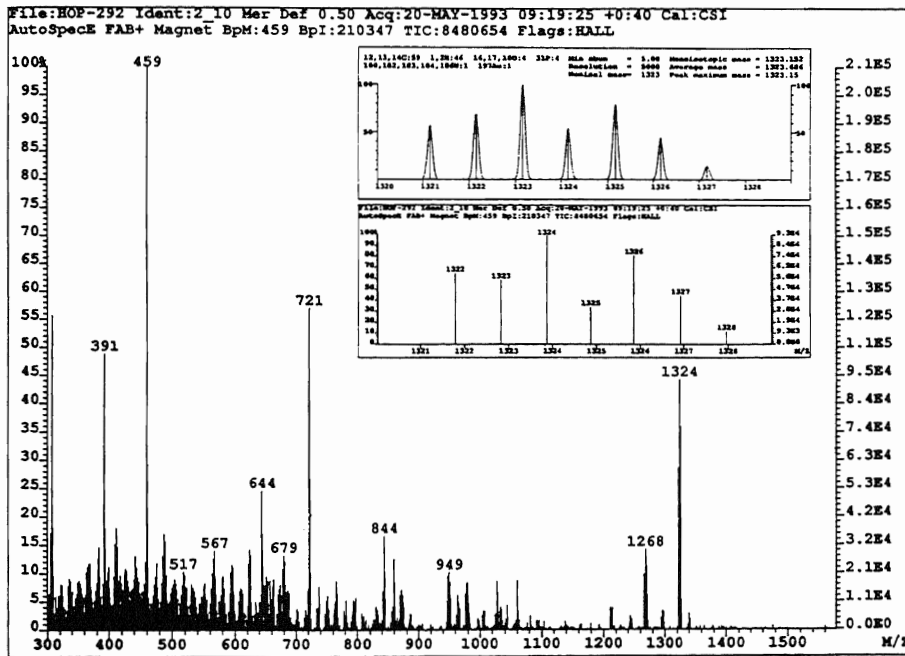
Masas de 8



IR de 9



RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 9



Masas de 9

III-4-3. Síntesis de $[M(CO)_4\{(PPh_2)_2CPh_2\}Au(PPh_3)]$ (M = Cr(10), Mo(11), W(12)).

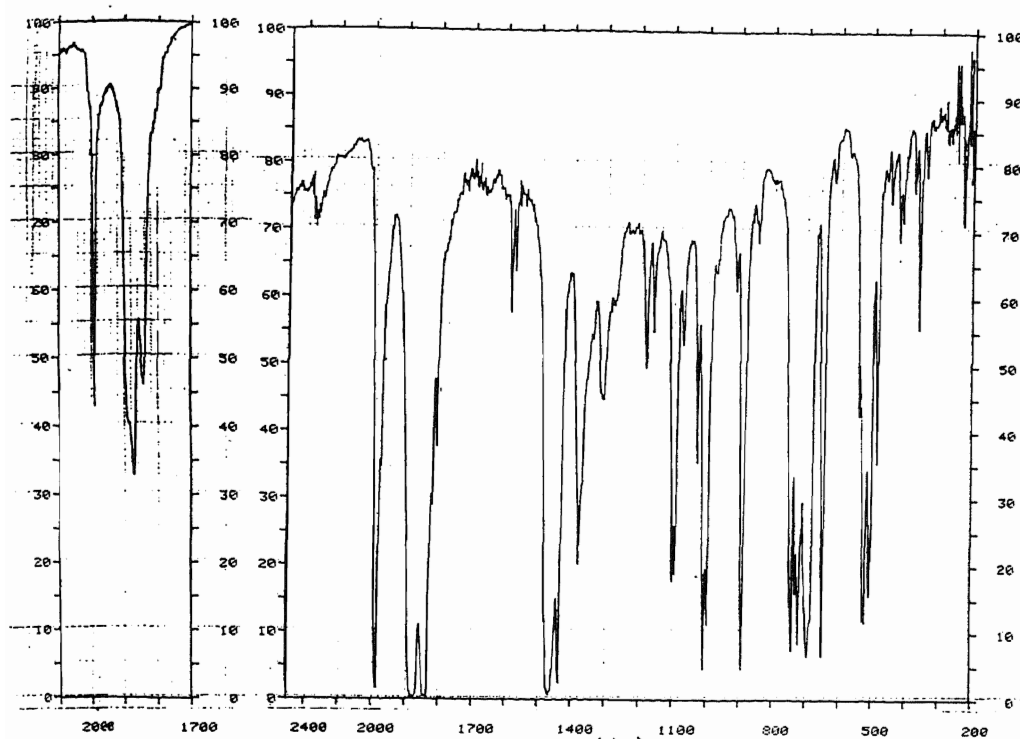
Su preparación se ha realizado por dos métodos diferentes.

Método 1:

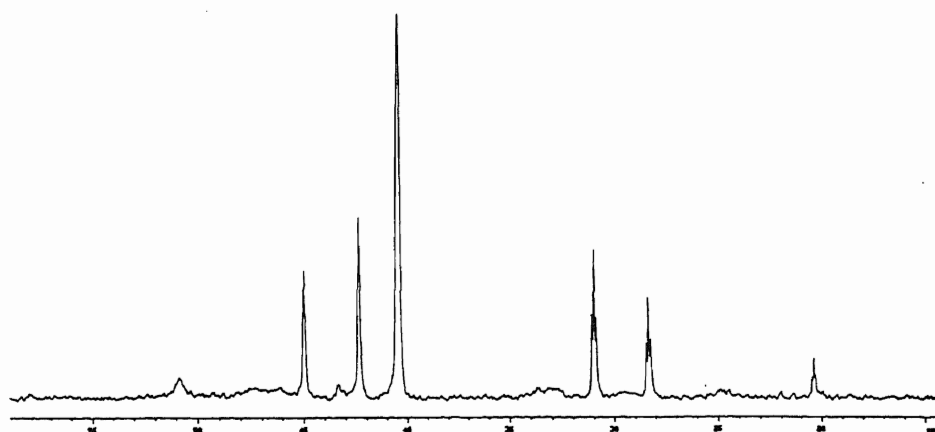
Sobre una disolución en 20 ml de diclorometano de 0.2 mmol de $[M(CO)_4(\eta^2\text{-tdppm})]$ (M = Cr, 0.146; Mo, 0.155; W, 0.173 g) bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 0.2 mmol (0.112 g) de $[Au(acac)(PPh_3)]$. Tras un día de reacción a temperatura ambiente se filtra sobre tierra de diatomeas y bajo nitrógeno una ligera turbidez y de la disolución resultante, por evaporación a vacío del disolvente y adición de 20 ml de hexano, se cristalizan los productos buscados como sólidos de color amarillo. Rendimientos: 76 (10), 67 (11), ó 72% (12).

Método 2:

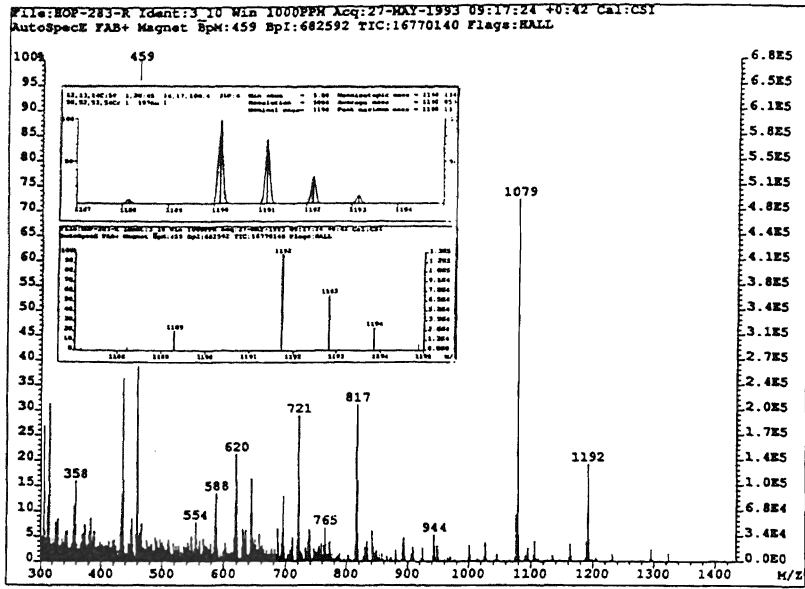
A una disolución de 0.2 mmol de $[M(CO)_4\{(PPh_2)_2CHPh_2\}Au(PPh_3)]ClO_4$ (M = Cr(7), 0.258; Mo(8), 0.267; W(9), 0.285 g) en 20 ml de diclorometano bajo nitrógeno se adiciona un ligero exceso de $NBu_4(acac)$ (0.24 mmol, 0.082 g). Tras un día de agitación la disolución, que ahora presenta coloración amarilla, se concentra hasta unos 5 ml y se precipita el NBu_4ClO_4 formado por adición de éter dietílico. Este se retira por filtración sobre diatomeas, con lo que se elimina también el exceso de $NBu_4(acac)$, y la disolución se concentra nuevamente a vacío para precipitar posteriormente los productos con hexano. Los rendimientos a que conduce este procedimiento (62 (10), 53 (11), ó 59% (12)) son algo menores que los obtenidos por el método anterior, debido a la parcial solubilidad de los productos en éter dietílico.



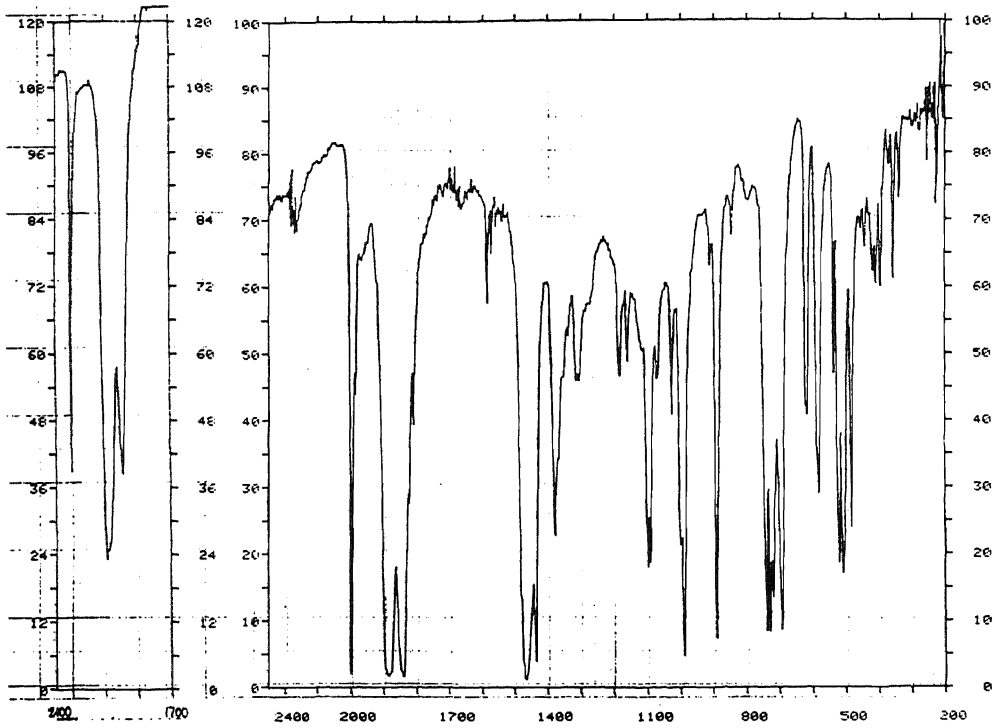
IR de 10



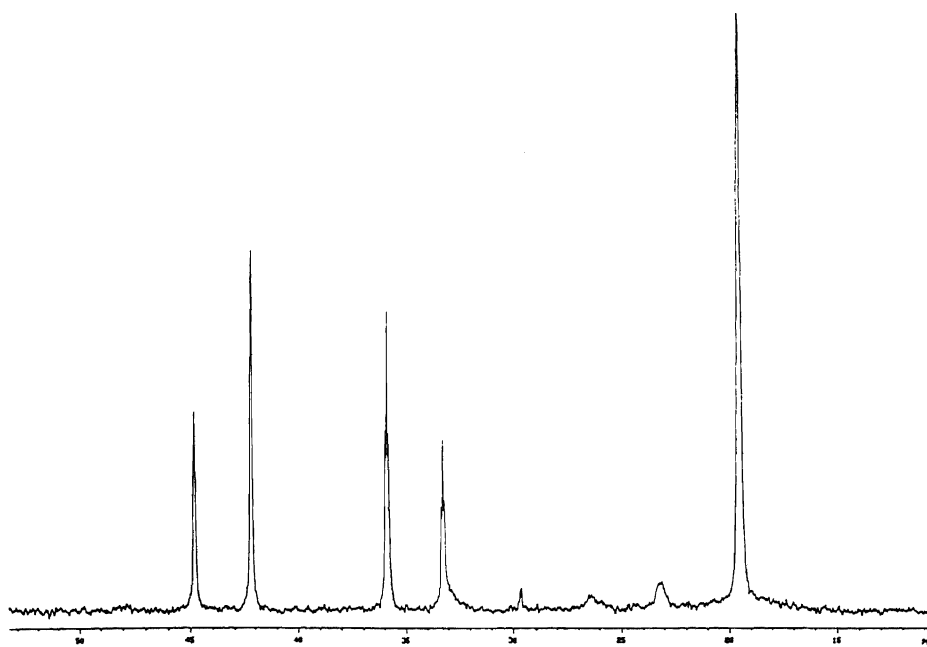
RMN de ³¹P{¹H} de 10



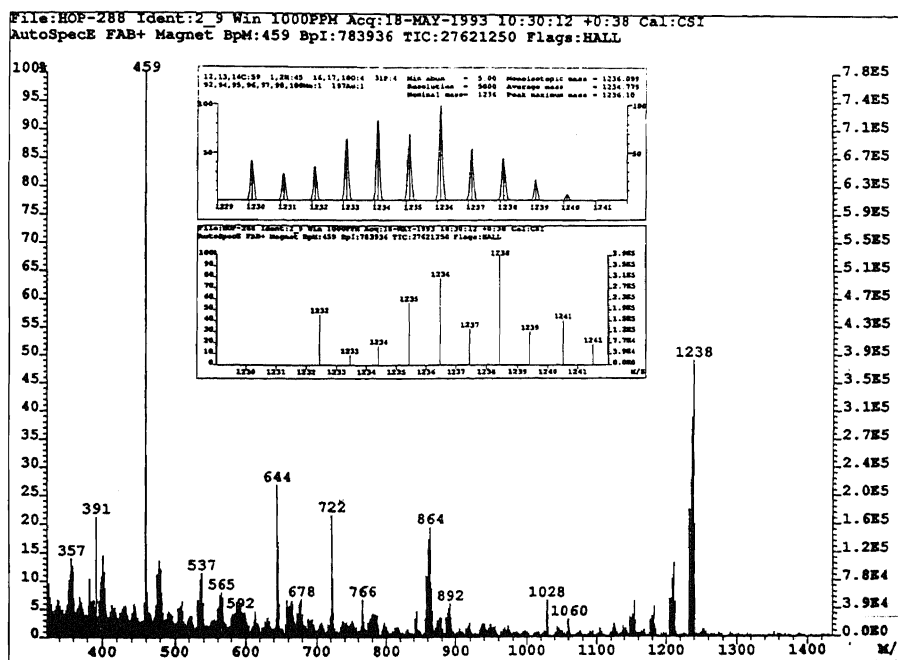
Masas de 10



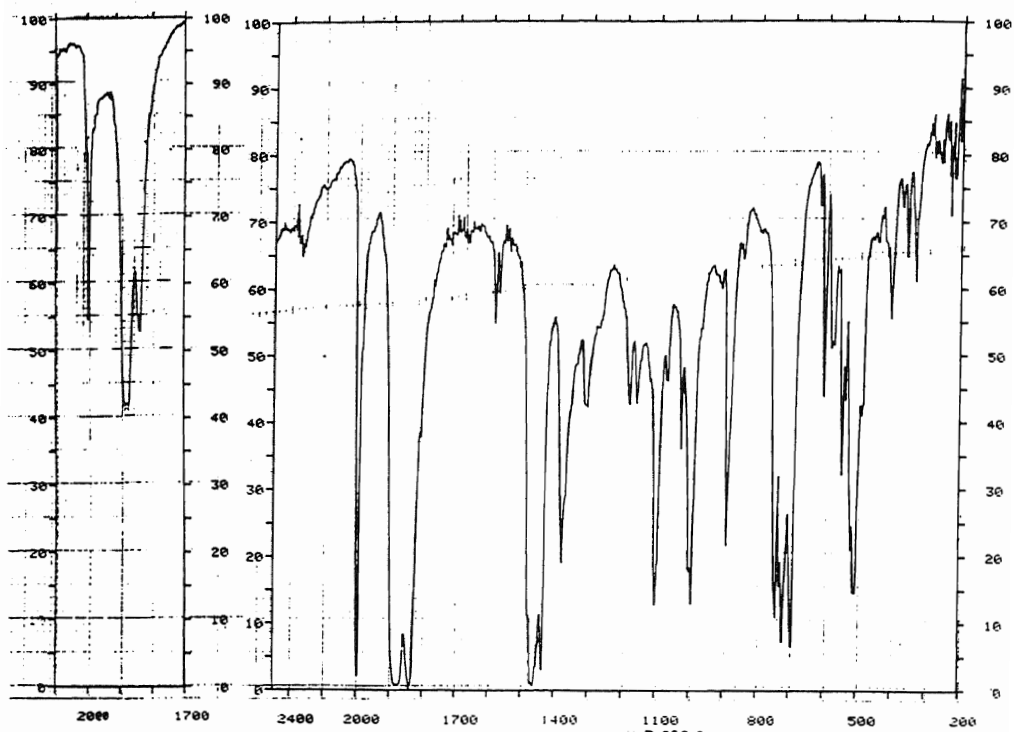
IR de 11



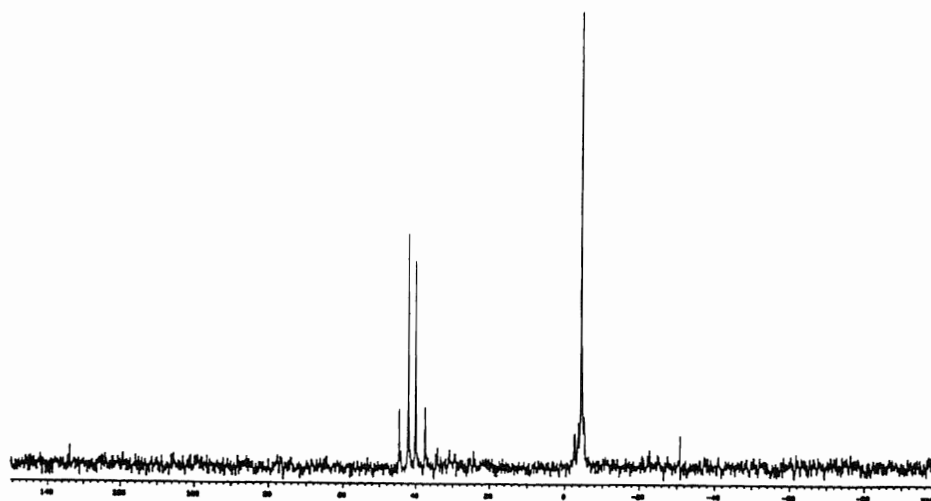
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 11

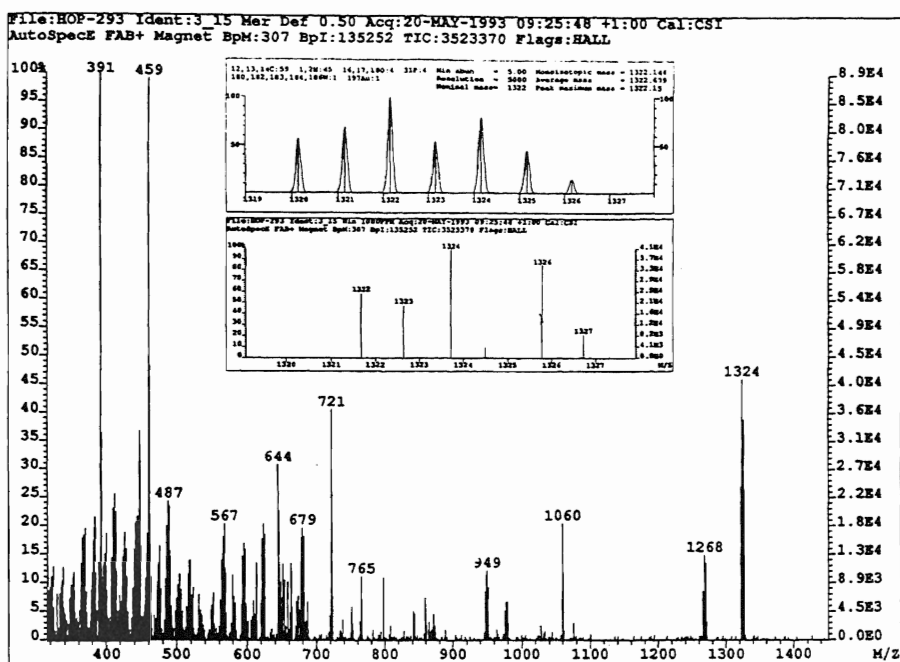


Masas de 11



IR de 12

RMN de ³¹P{¹H} de 12

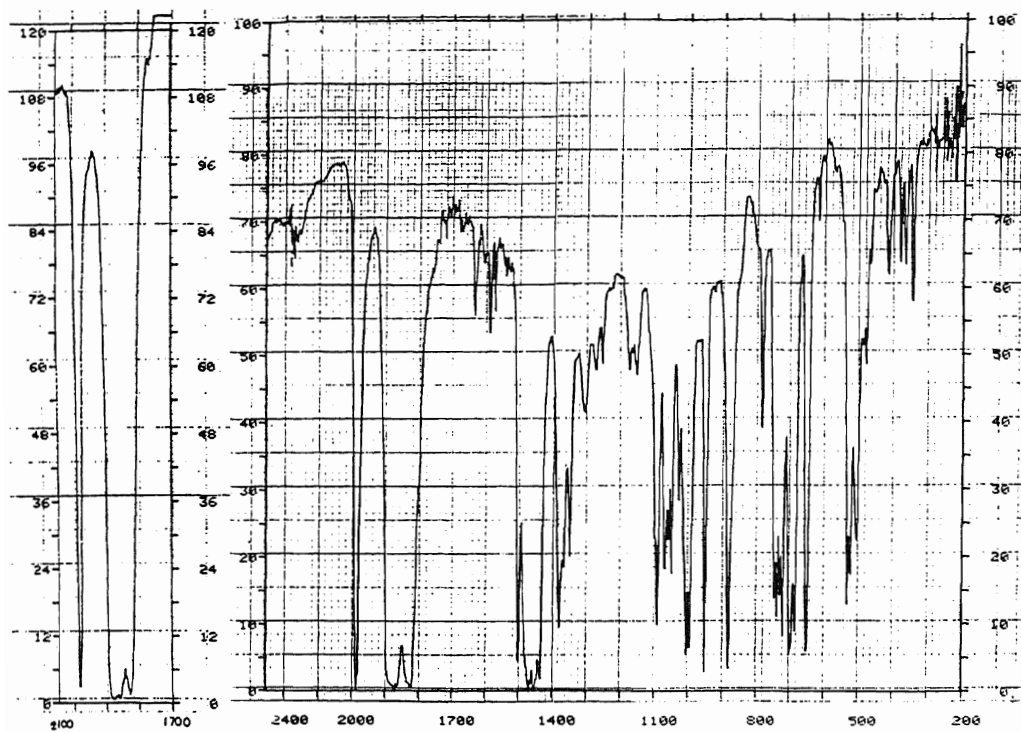


Masas de 12

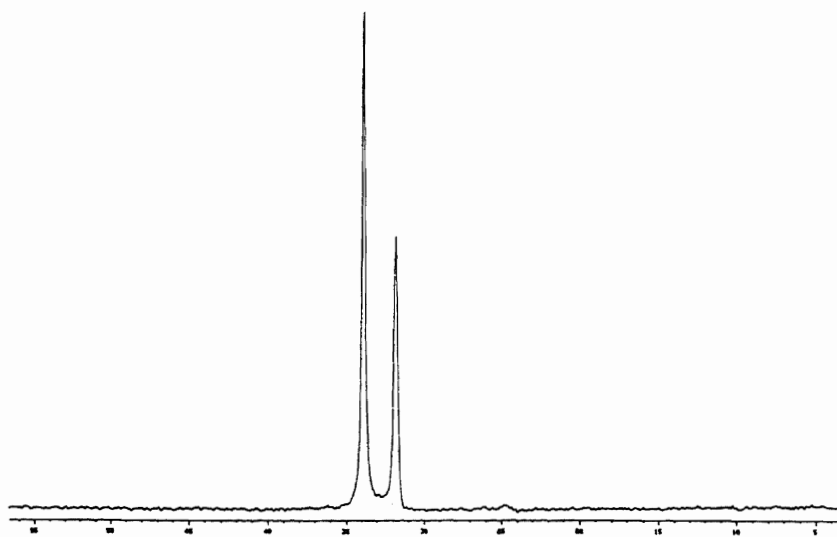
III-4-4. Síntesis de $\text{NBu}_4[\text{M}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CPhPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (13), Mo (14), W (15)).

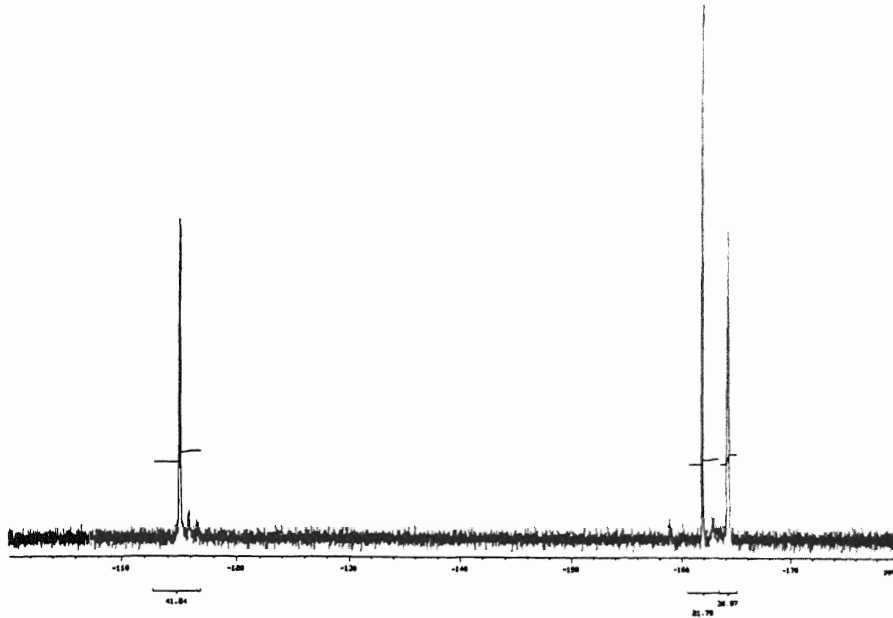
A una disolución en diclorometano bajo atmósfera de nitrógeno de 0.2 mmol de $[\text{M}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (4), 0.219; Mo (5), 0.228; W (6), 0.246 g) se añaden 0.24 mmol (0.082 g) de $\text{NBu}_4(\text{acac})$ y se mantiene la disolución en agitación magnética durante un día. Por evaporación del disolvente hasta 5 ml y adición de unos 20 ml de hexano se obtienen los complejos 13-15 como sólidos amarillos pálidos (13, 14) o amarillo (15). Rendimientos: 81 (13), 88 (14) ó 90% (15).

Los espectros de RMN de ^{19}F de estos derivados muestran tres resonancias centradas a: -115.1 (m), -156.9 (t) [$J(\text{F}_p\text{-F}_m) = 20.7$ Hz] y -164.2 (m) ppm para 13; -115.1 (m), -156.9 (t) [$J(\text{F}_p\text{-F}_m) = 20.7$ Hz] y -164.2 (m) ppm para 14 ó -115.2 (m), -156.8 (t) [$J(\text{F}_p\text{-F}_m) = 20.7$ Hz] y -164.2 (m) ppm para 15.

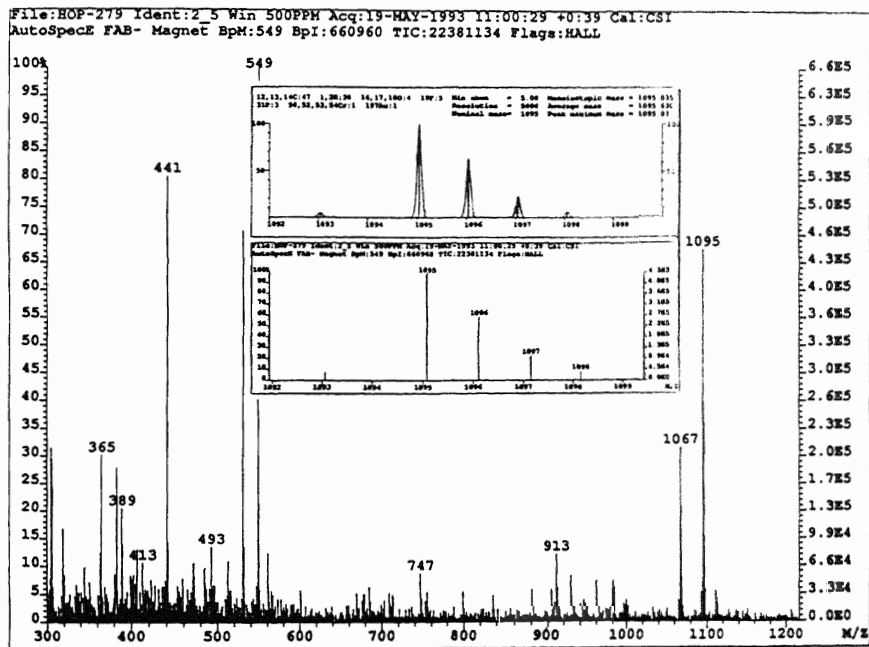


IR de 13

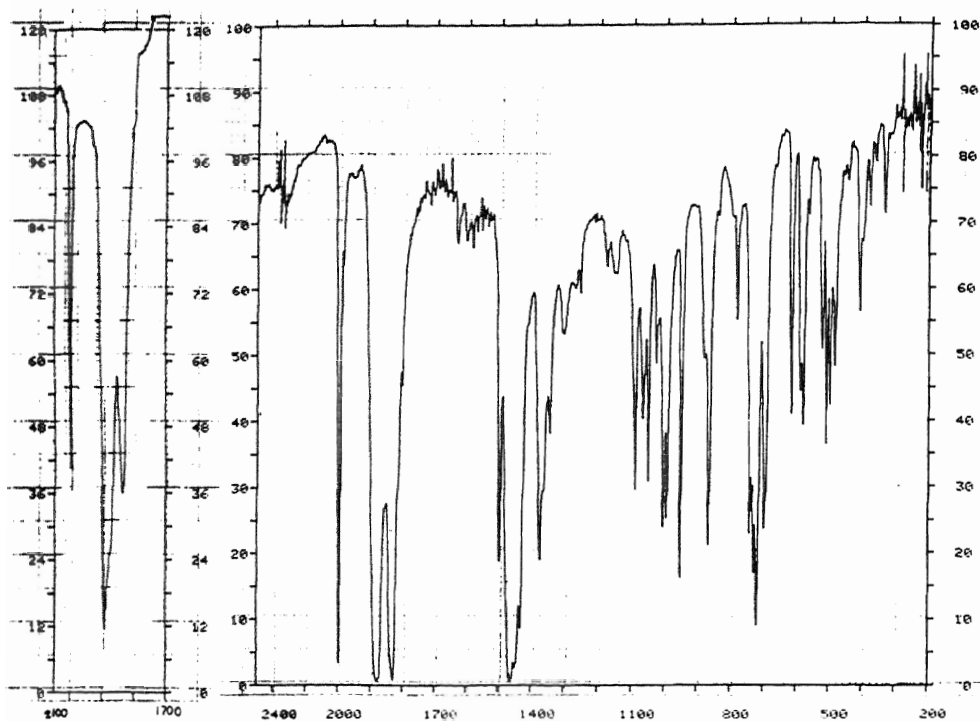
RMN de ³¹P{¹H} de 13



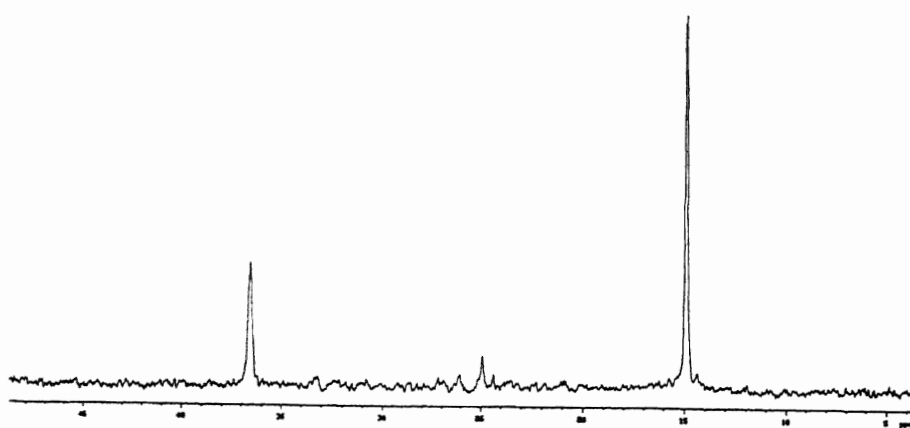
RMN de ^{19}F de 13

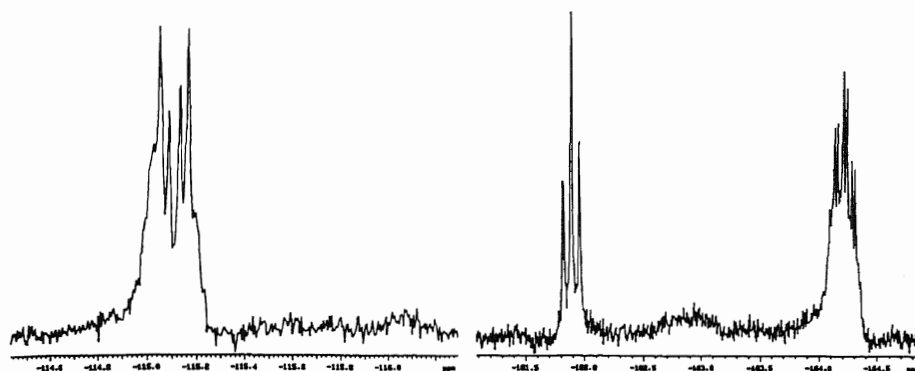


Masas de 13

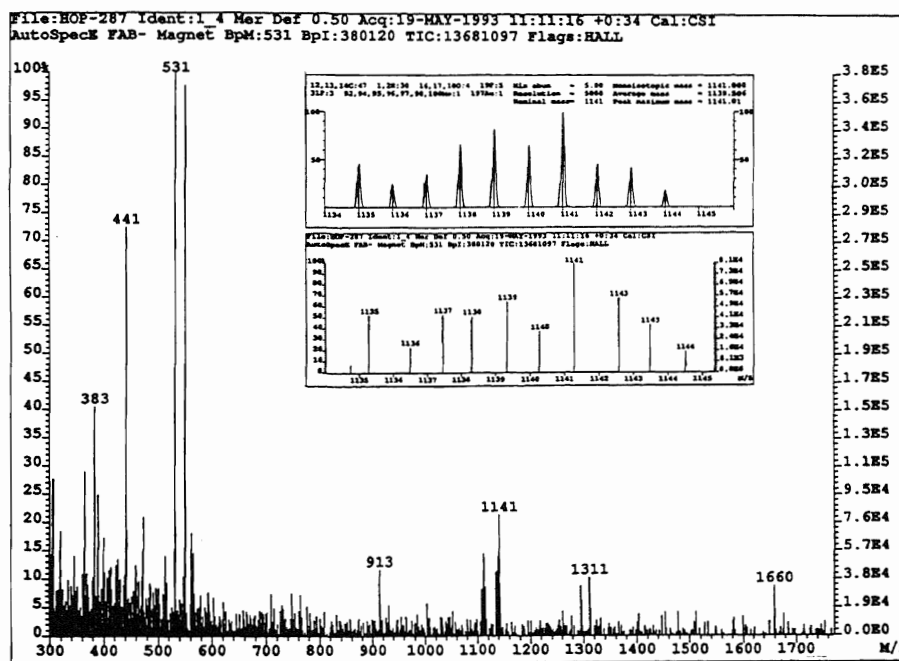


IR de 14

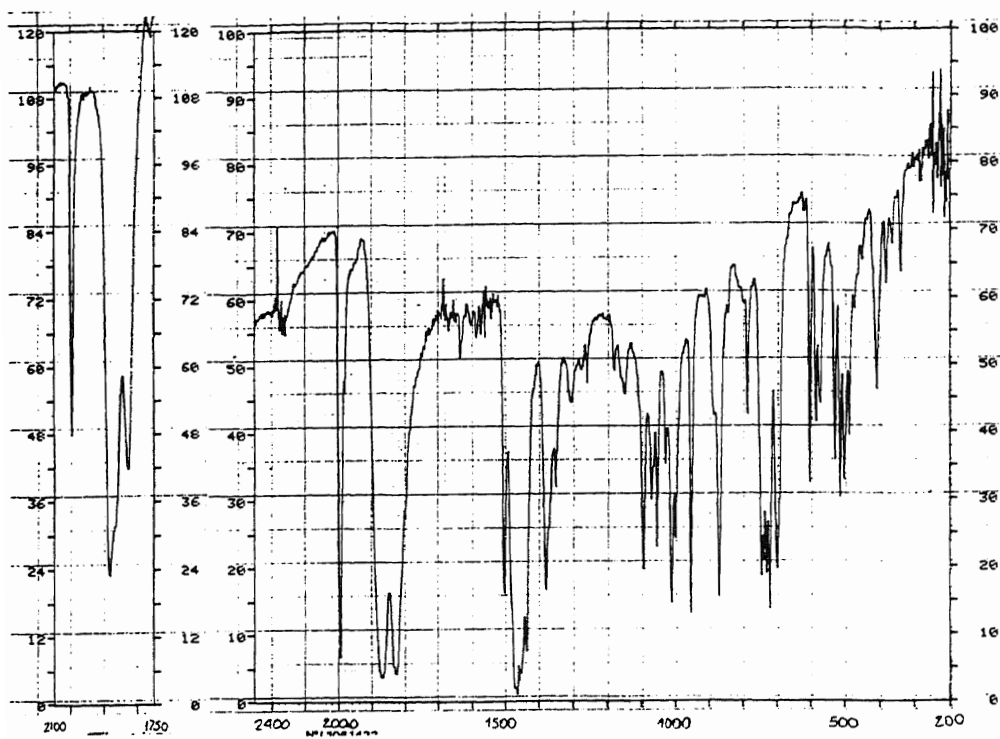
RMN de ³¹P{¹H} de 14



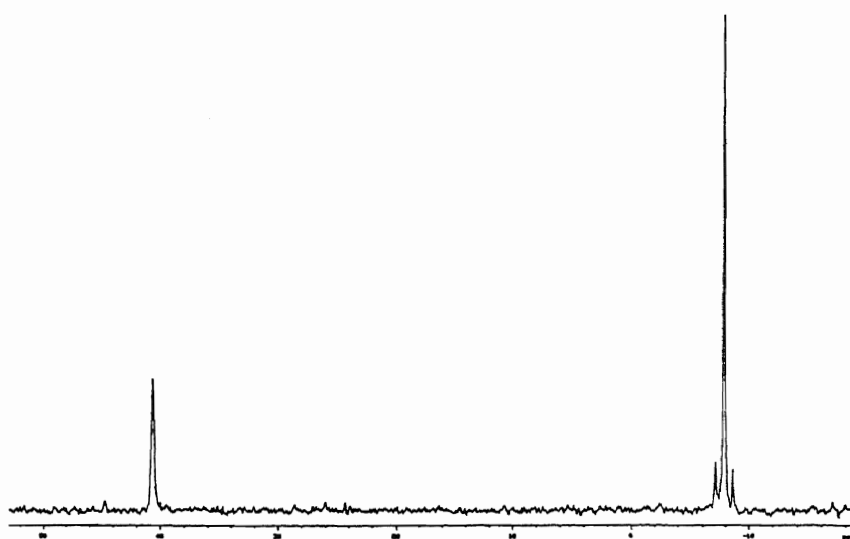
RMN de ^{19}F de 14

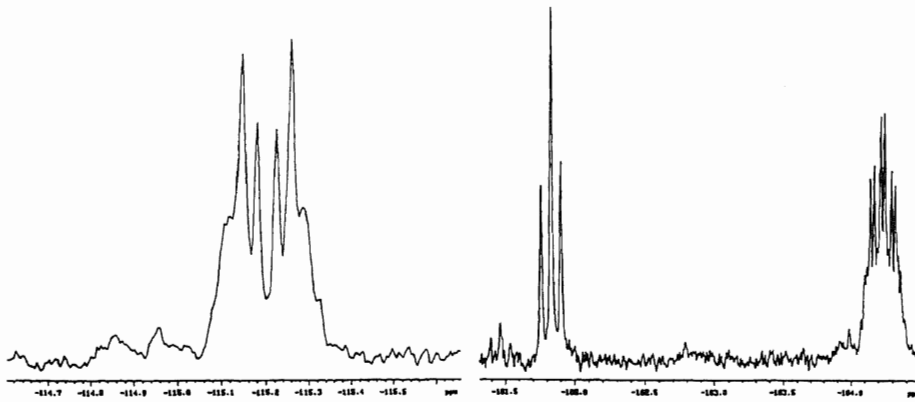


Masas de 14

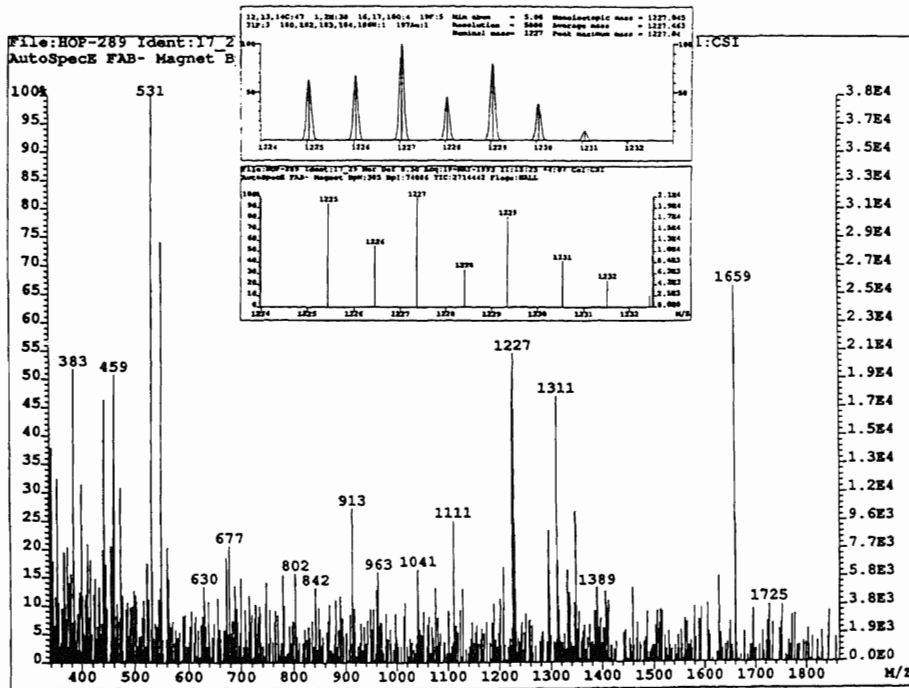


IR de 15

RMN de ³¹P{¹H} de 15



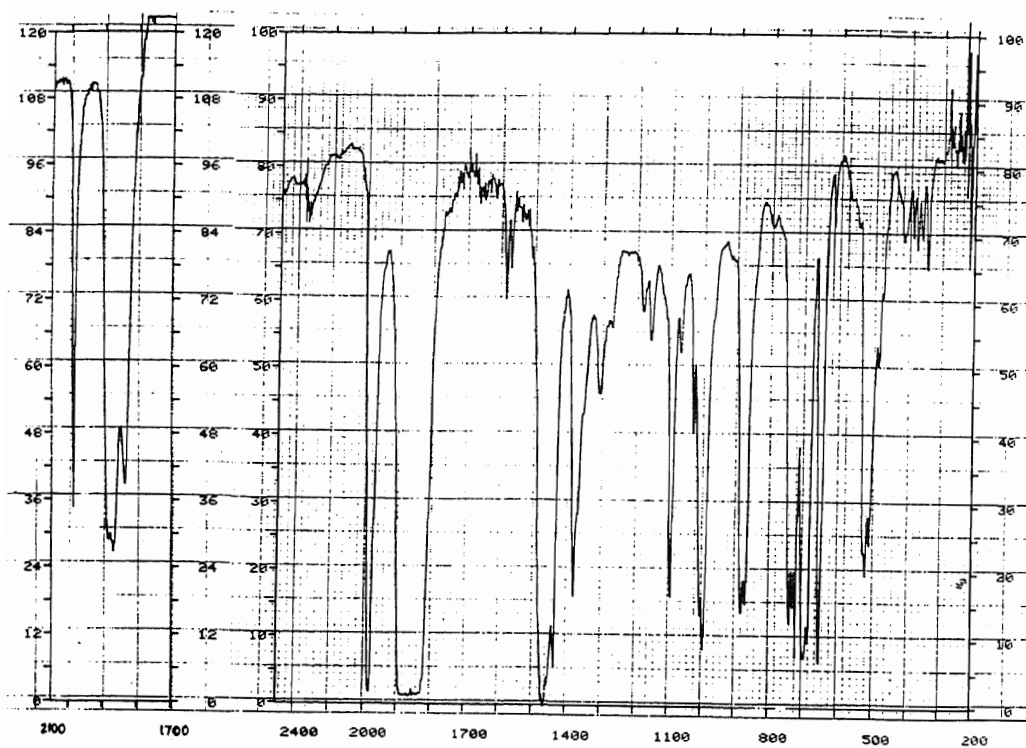
RMN de ^{19}F de 15



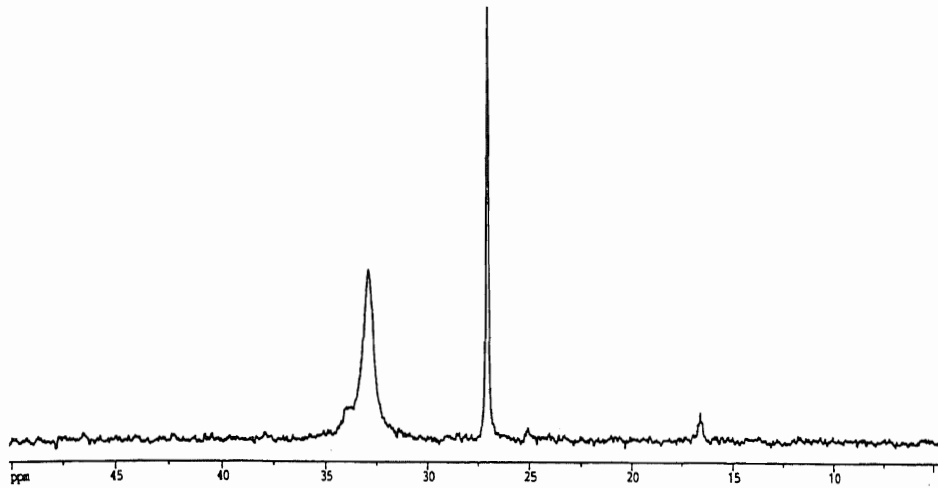
Masas de 15

III-4-5. Síntesis de $\text{NBu}_4[\{\text{M}(\text{CO})_4\{\text{PPh}_2\}_2\text{CPh}_2\}]_2\text{Au}$ (M = Cr(16), Mo(17), W(18)).

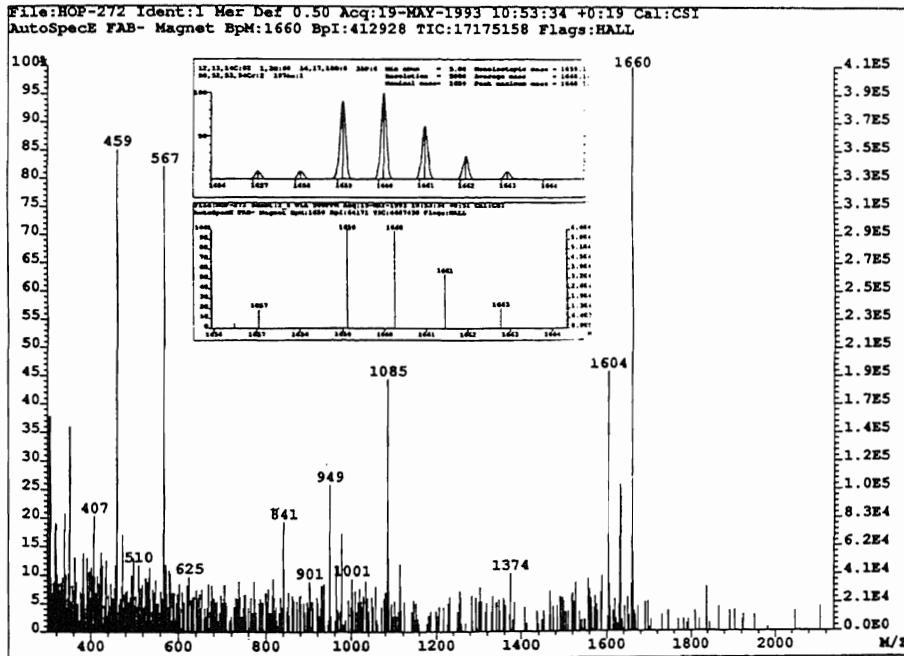
Sobre una disolución de $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-tdppm})]$ (0.2 mmol, M = Cr, 0.146; Mo, 0.155; W, 0.173 g) en 20 ml de diclorometano recién destilado y bajo nitrógeno se adicionan 0.1 mmol (0.064 g) de $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{acac})_2]$. Tras un día de reacción la disolución se filtra sobre tierra de diatomeas para eliminar una ligera turbidez y de la disolución se cristalizan los productos buscados, por concentración a vacío del disolvente y adición de 20 ml de hexano, como sólidos amarillos. Rendimientos: 77 (16), 76 (17) ó 79% (18).



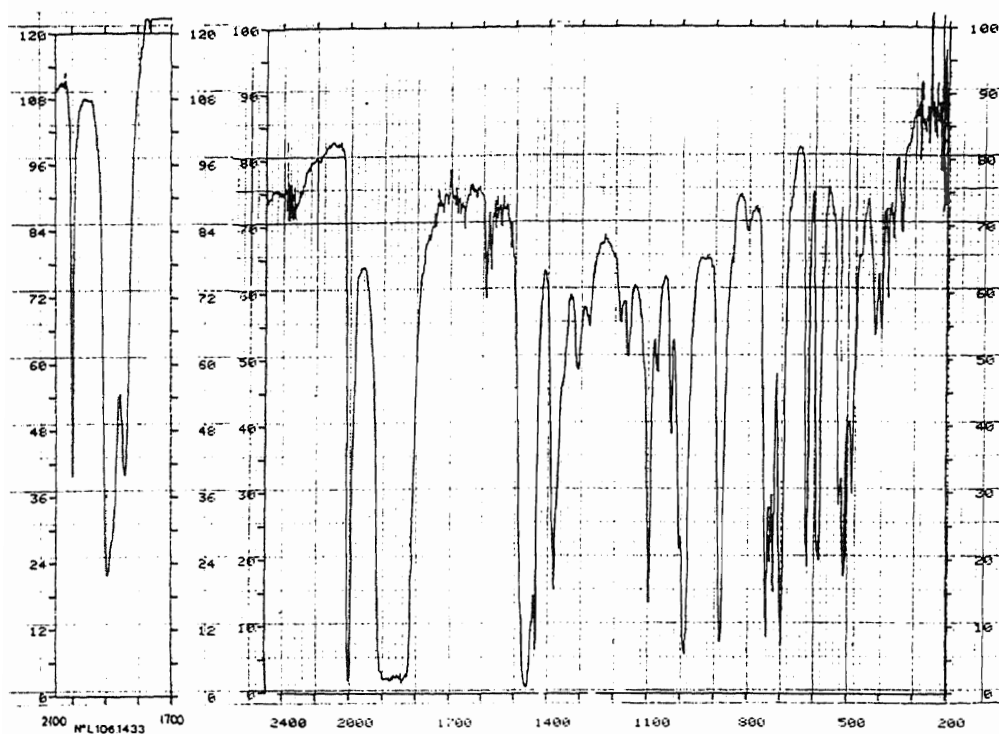
IR de 16



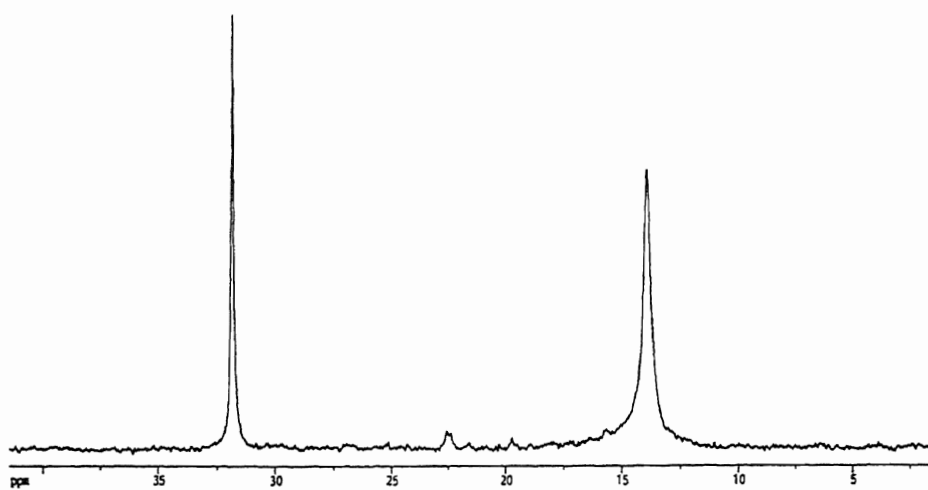
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 16

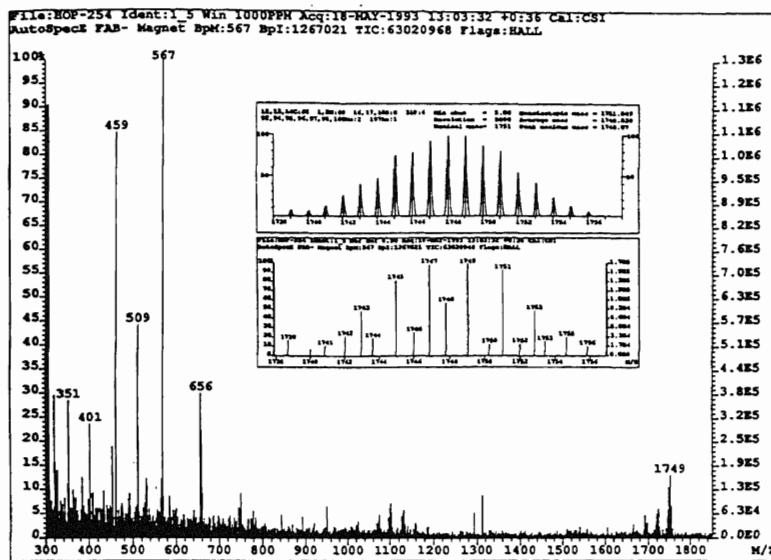


Masas de 16

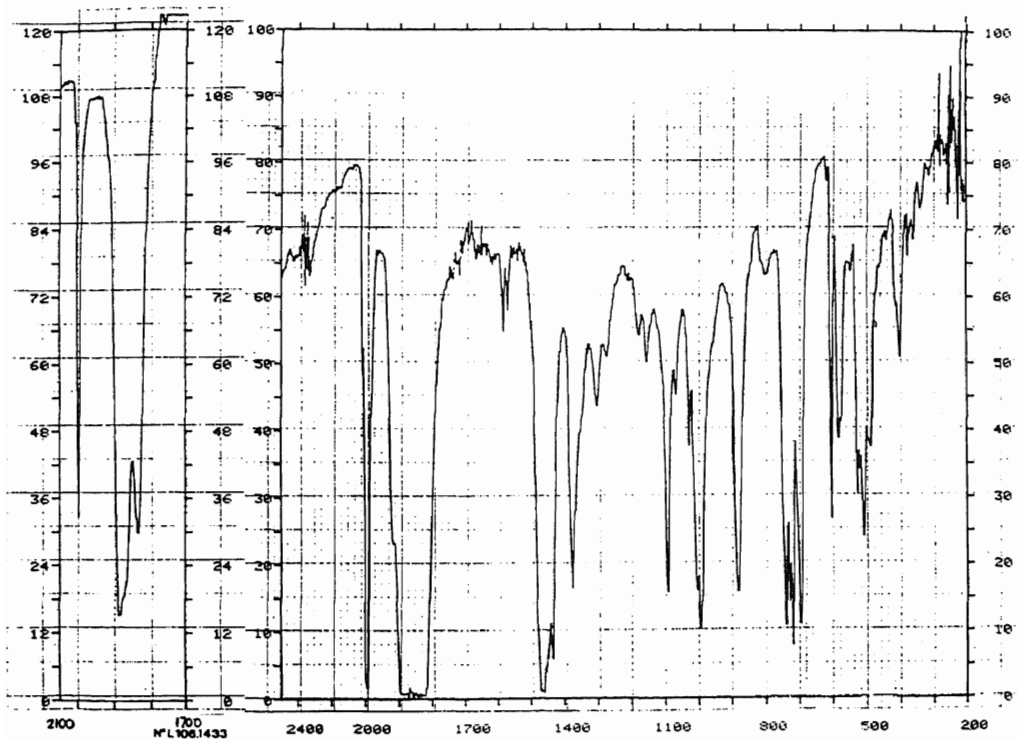


IR de 17

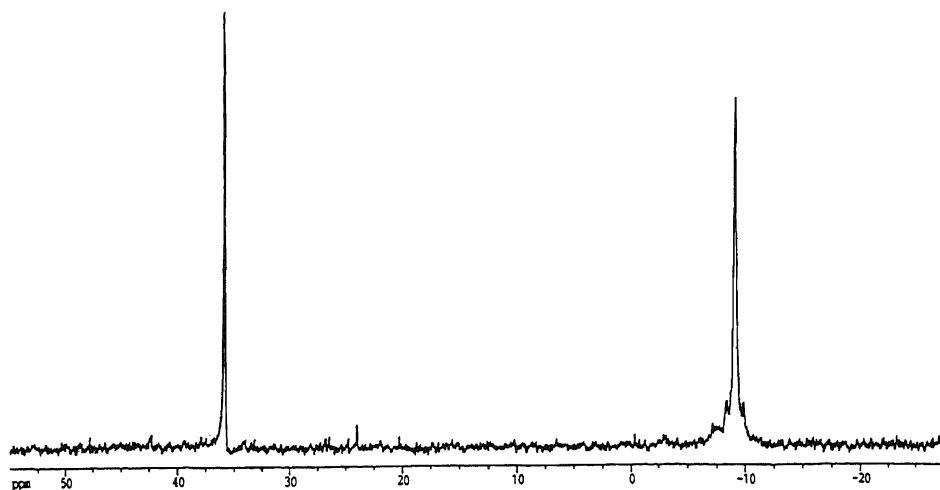
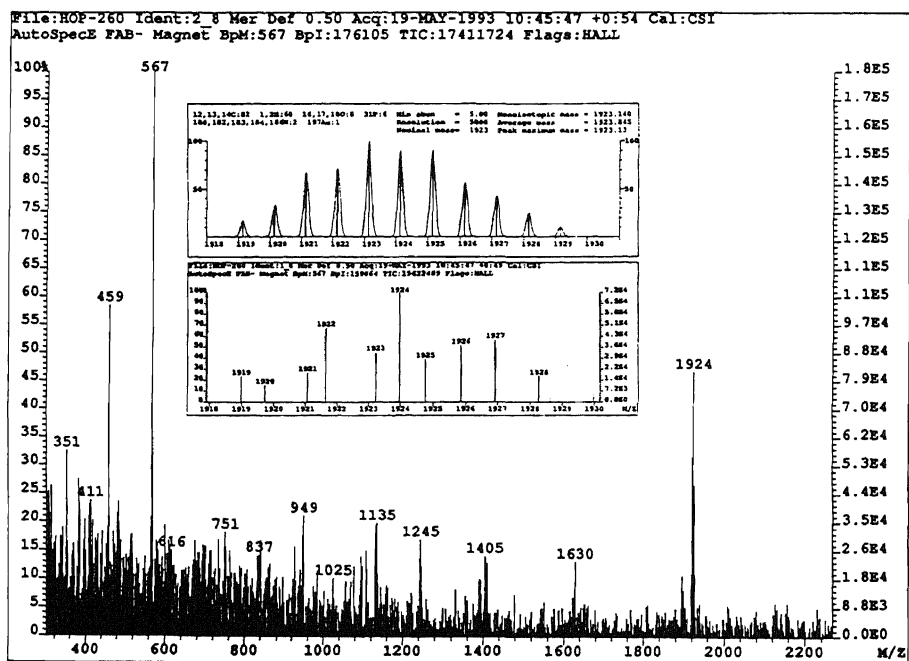
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 17



Masas de 17



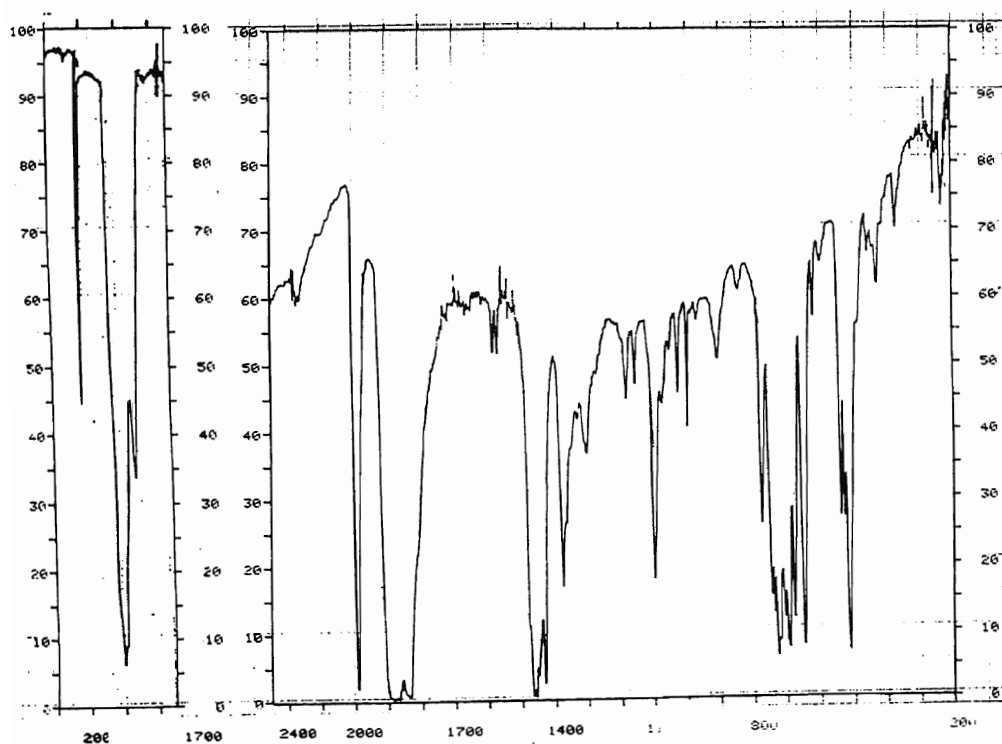
IR de 18

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 18

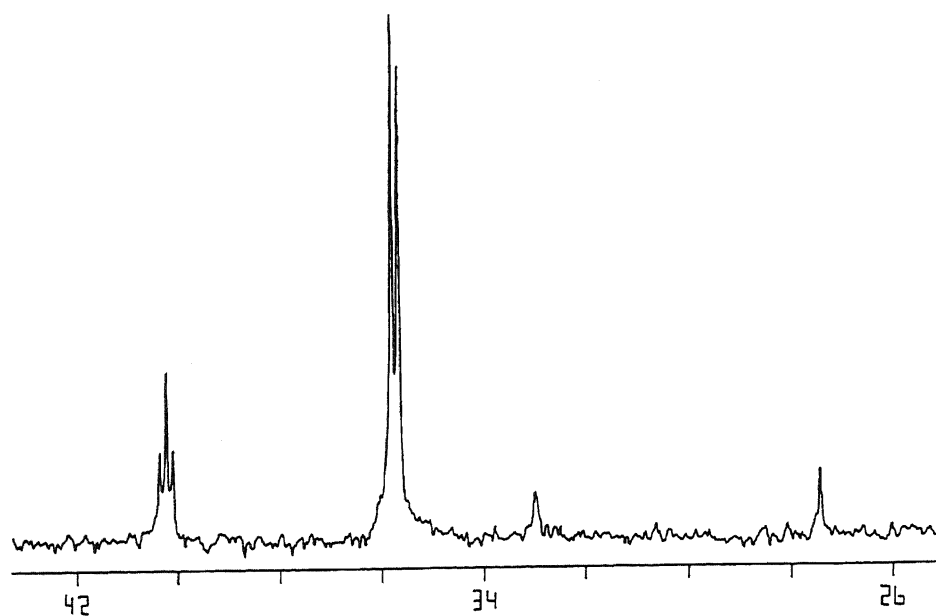
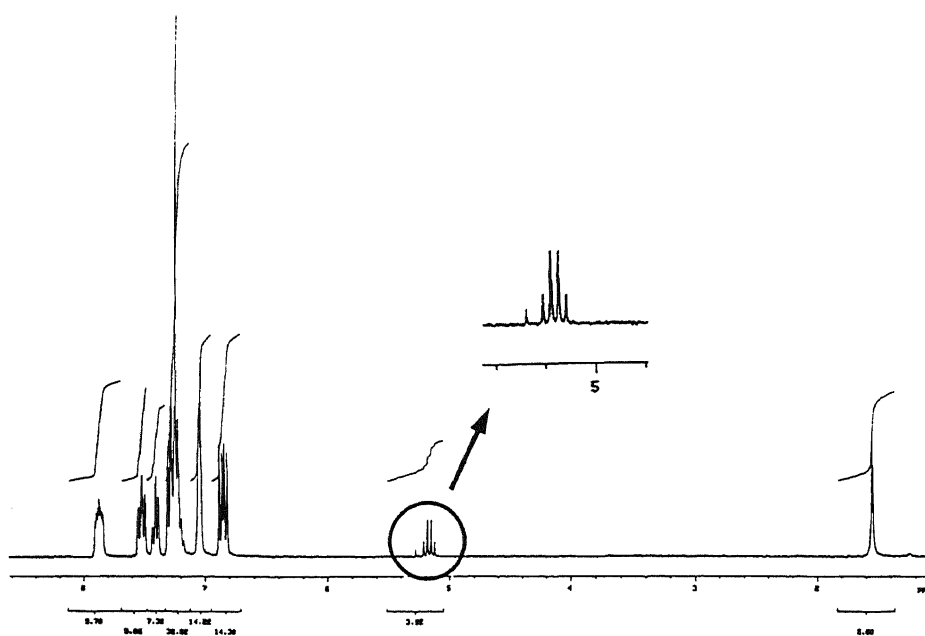
Masas de 18

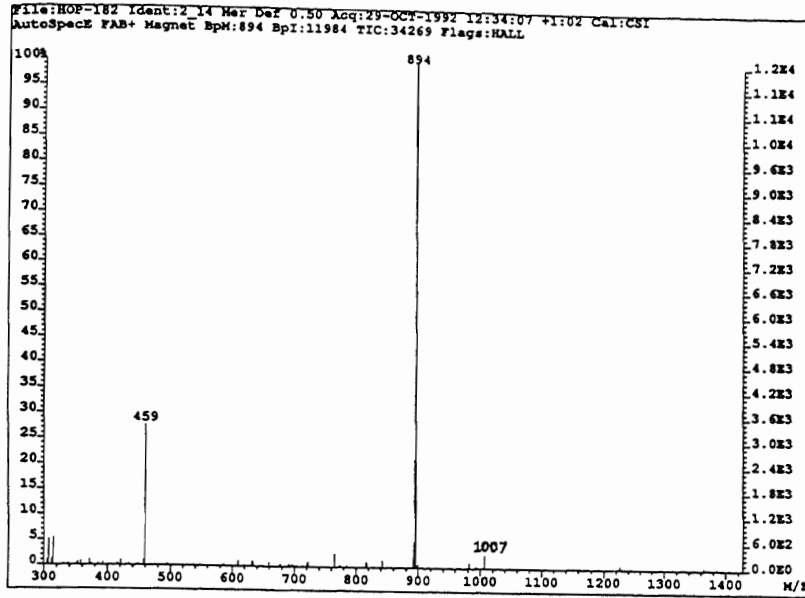
III-4-6. Síntesis de $[M(CO)_4\{(PPh_3)_2CH(AuPPh_3)\}]$ ($M = Cr$ (19), Mo (20), W (21)).

A una disolución en éter dietílico recién destilado y bajo atmósfera de nitrógeno de 0.2 mmol de $[M(CO)_4(dppm)]$ ($M = Cr$, 0.110; Mo , 0.118; W , 0.115 g) se añaden 0.8 mmol (0.5 ml) de una disolución de Li^nBu (1.6 M) en hexano, con lo que el color se intensifica y se enturbia la disolución. Tras agitar la mezcla durante dos horas se adicionan 0.2 mmol (0.099 g) de $[AuCl(PPh_3)]$. La mezcla se mantiene en agitación magnética durante 8 horas, con lo que el aspecto del sólido en suspensión ha cambiado. Este se retira por filtración sobre diatomeas y la disolución coloreada resultante se evapora hasta 5 ml y por adición de 20 ml de hexano se precipitan los nuevos complejos como sólidos naranja claro (19), amarillo (20) o amarillo pálido (21). Rendimientos: 74 (19), 90 (20) ó 66% (21).

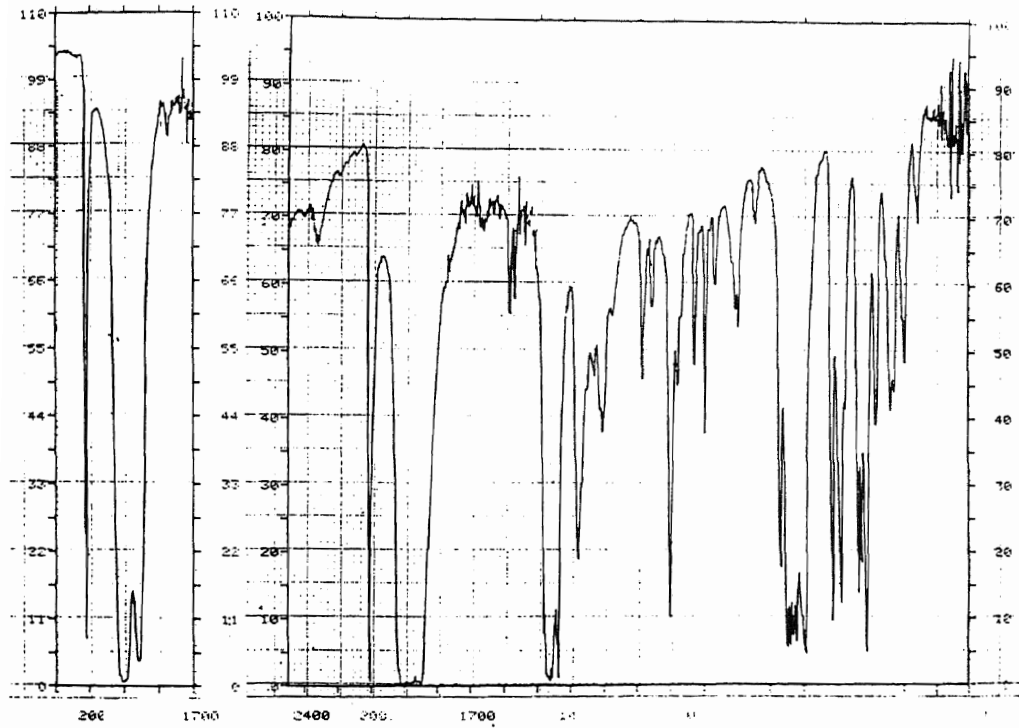


IR de 19

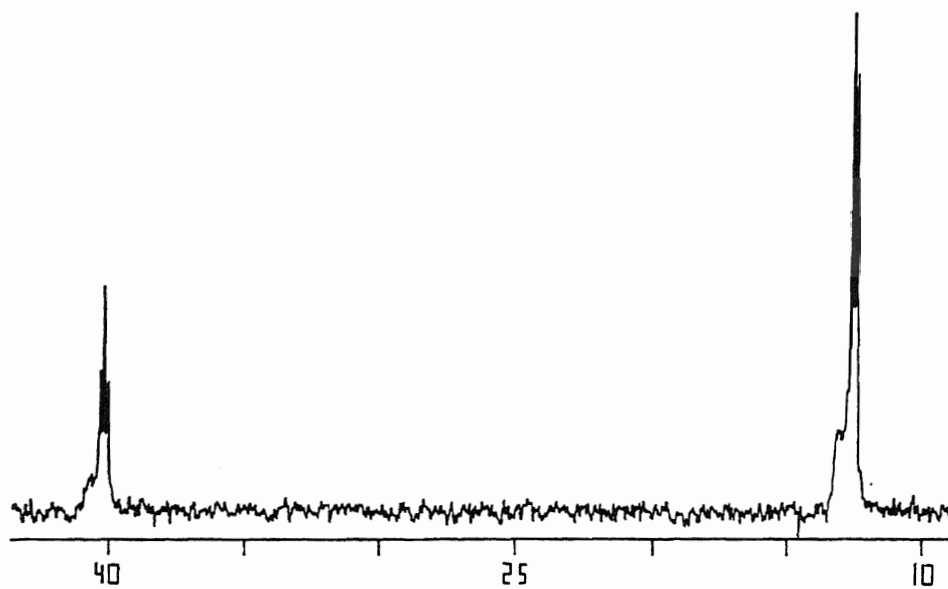
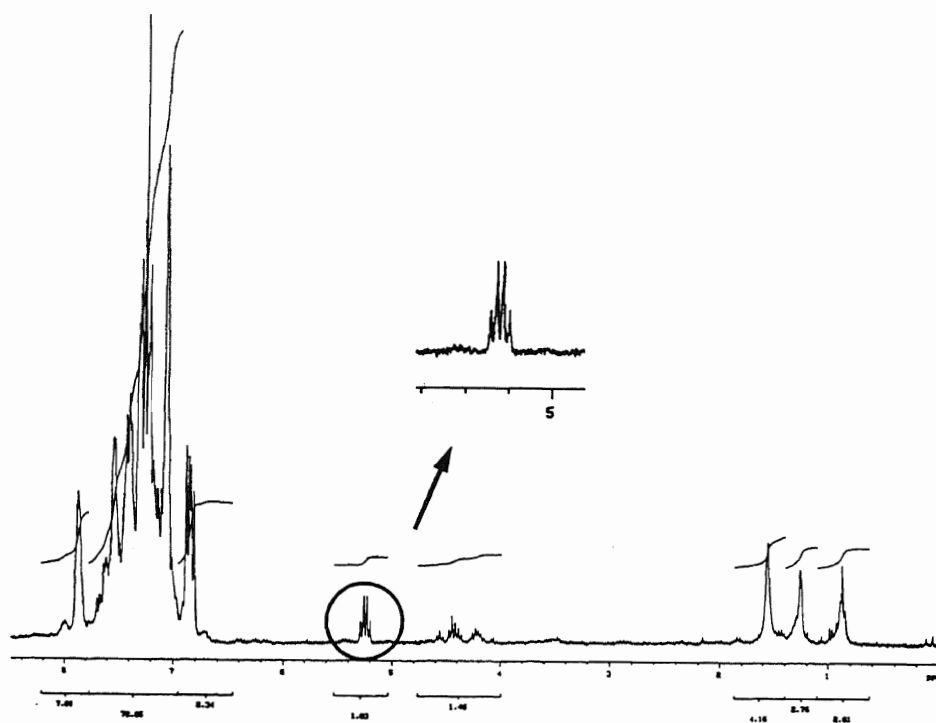
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 19RMN de ^1H de 19

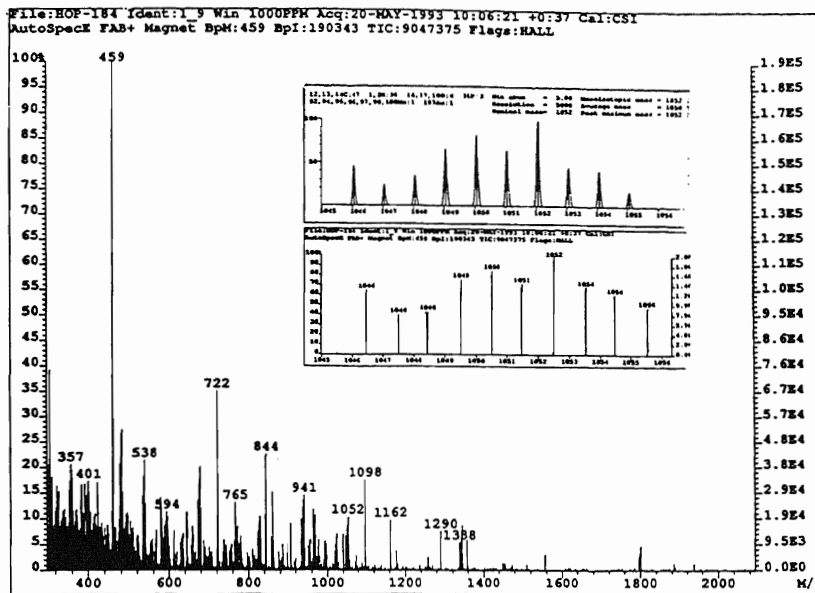


Masas de 19

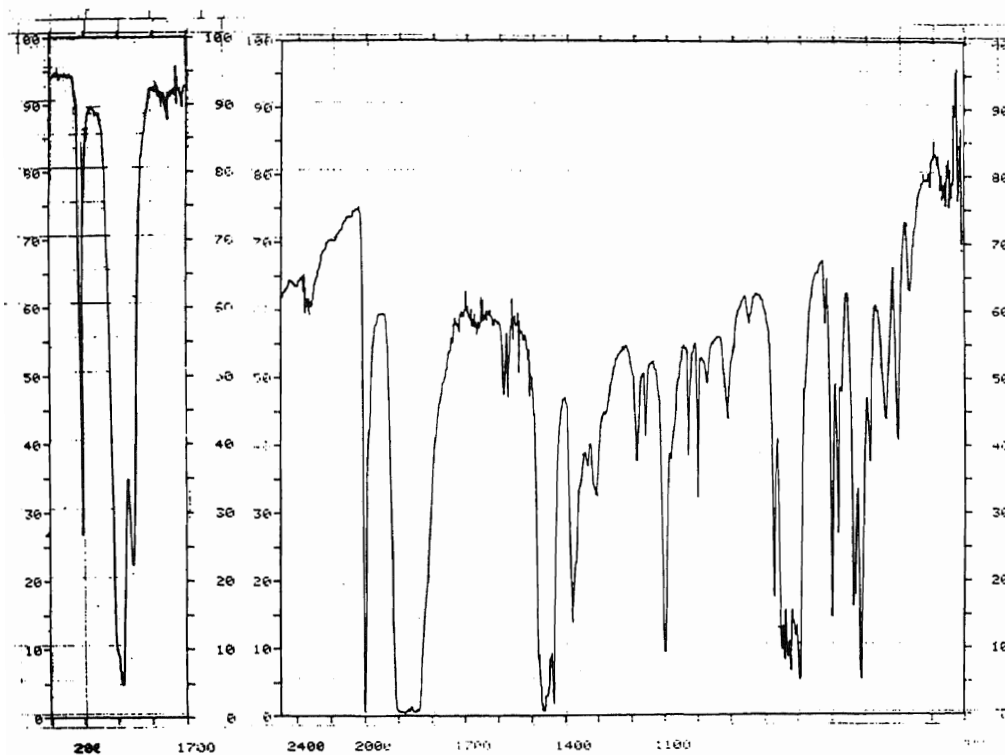


IR de 20

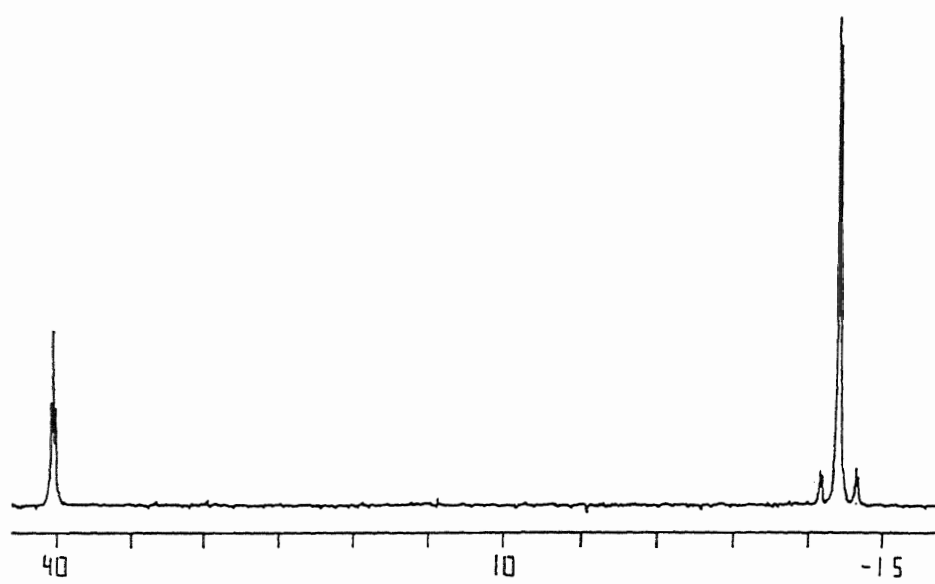
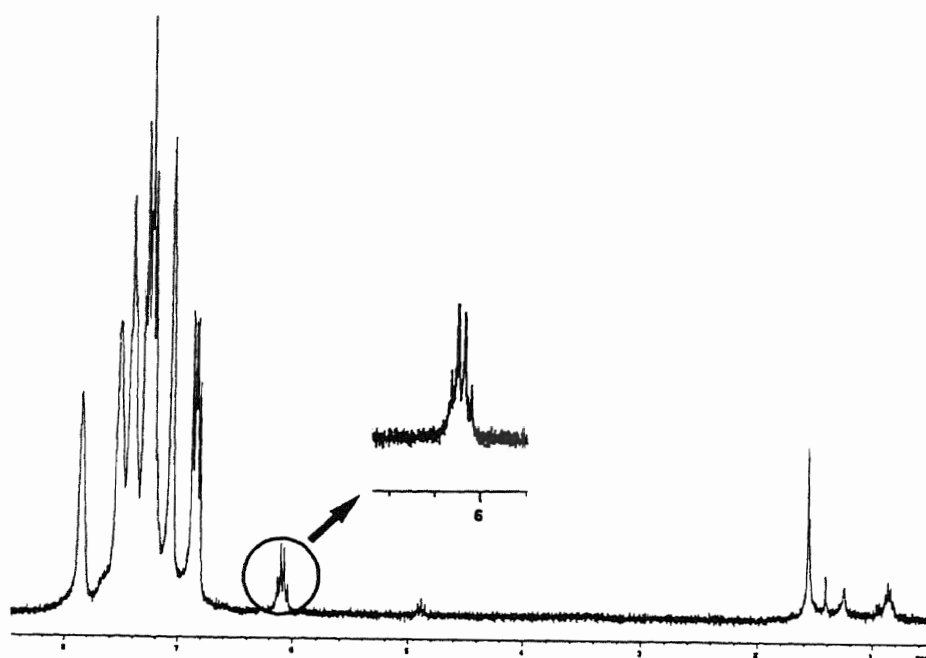
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 20RMN de ^1H de 20

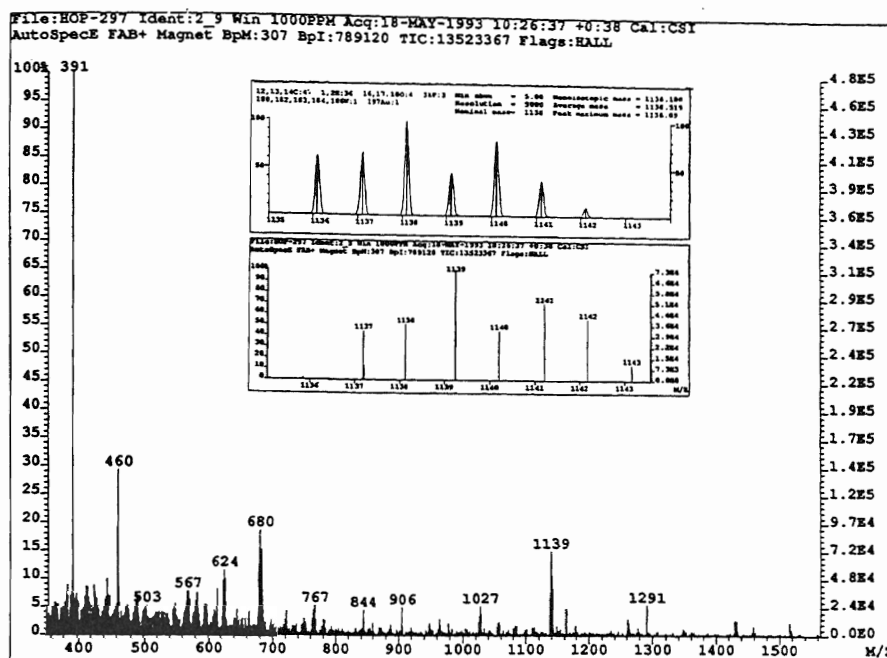


Masas de 20



IR de 21

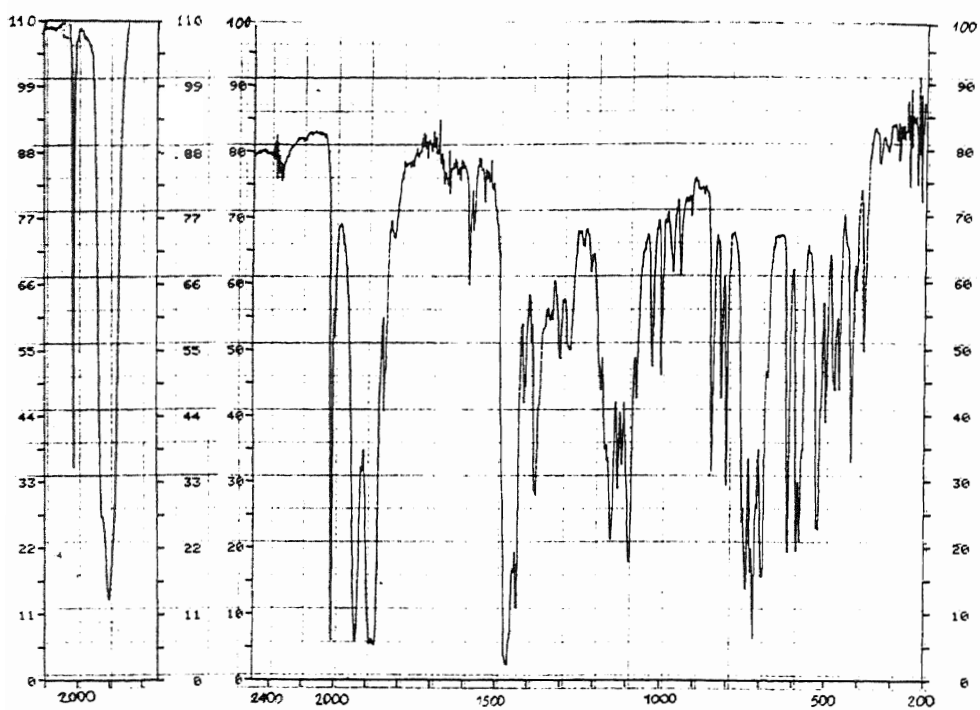
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 21RMN de ^1H de 21



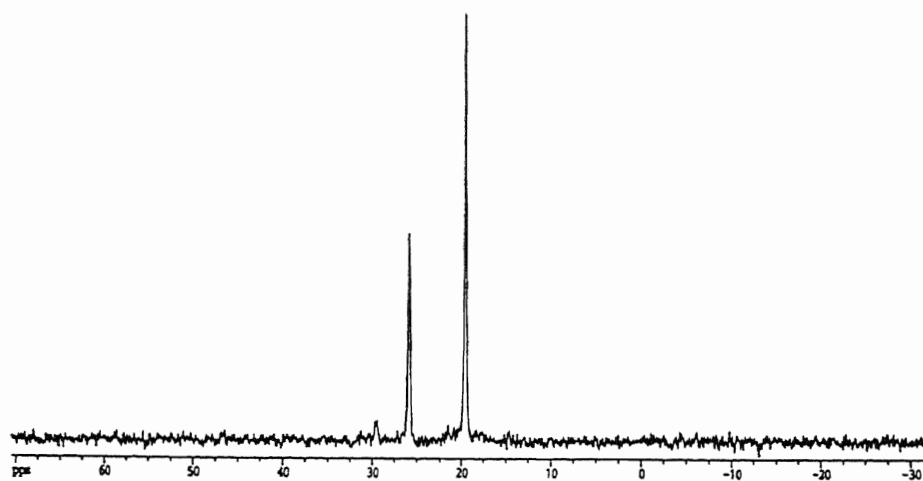
Masas de 21

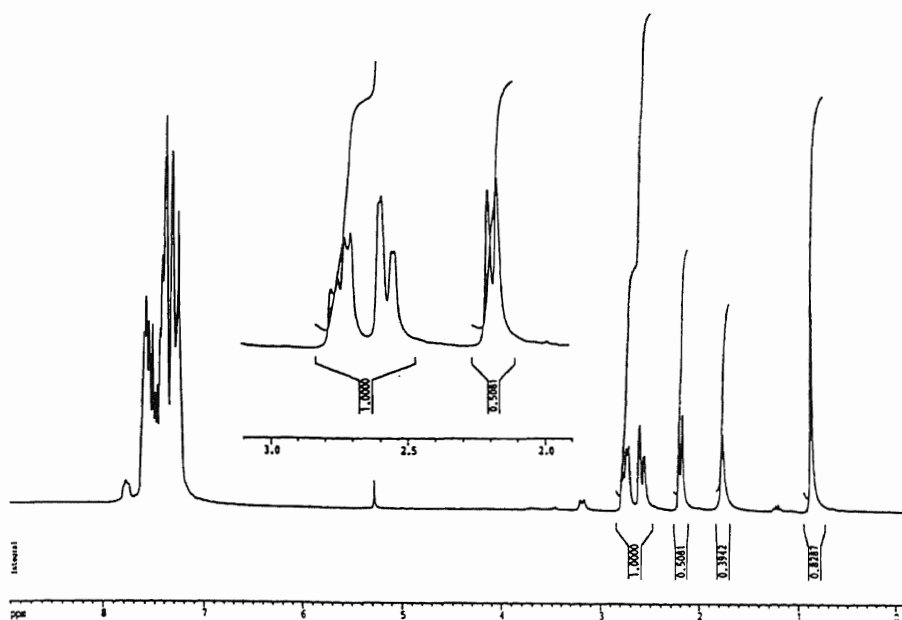
III-4-7. Síntesis de $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{O}\}]$ (22).

Sobre una disolución de $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-tdppme})]$ (0.2 mmol, 0.166 g) en diclorometano se adicionan dos gotas de H_2O_2 (35% en volumen) y tras 15 minutos de reacción se filtra la disolución sobre una capa de sulfato magnésico anhidro. Por evaporación del disolvente hasta 5 ml y adición de 20 ml de hexano se obtiene **22** como un sólido blanco cristalino. Rendimiento: 66%.

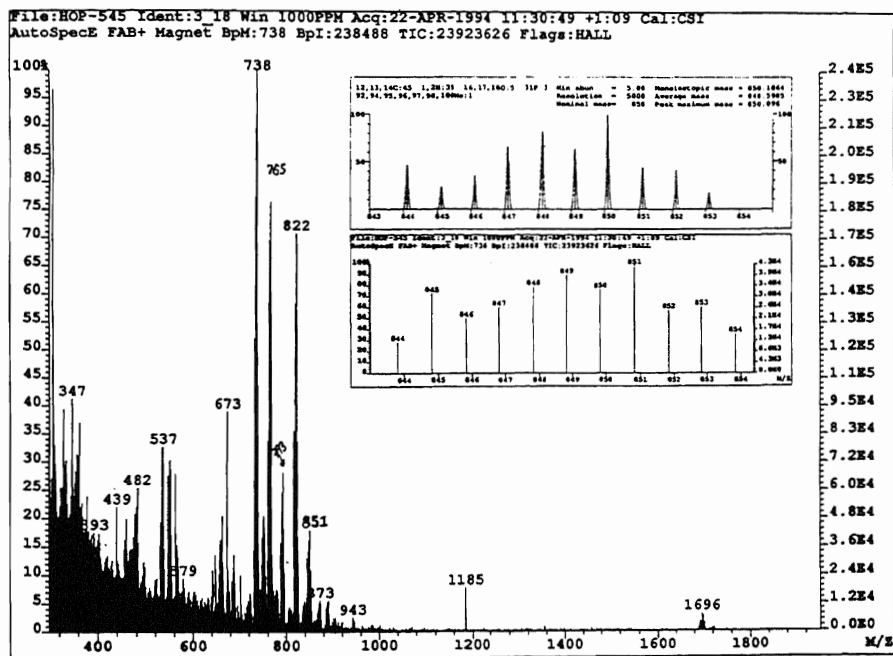


IR de 22

RMN de ³¹P{¹H} de 22



RMN de ^1H de 22

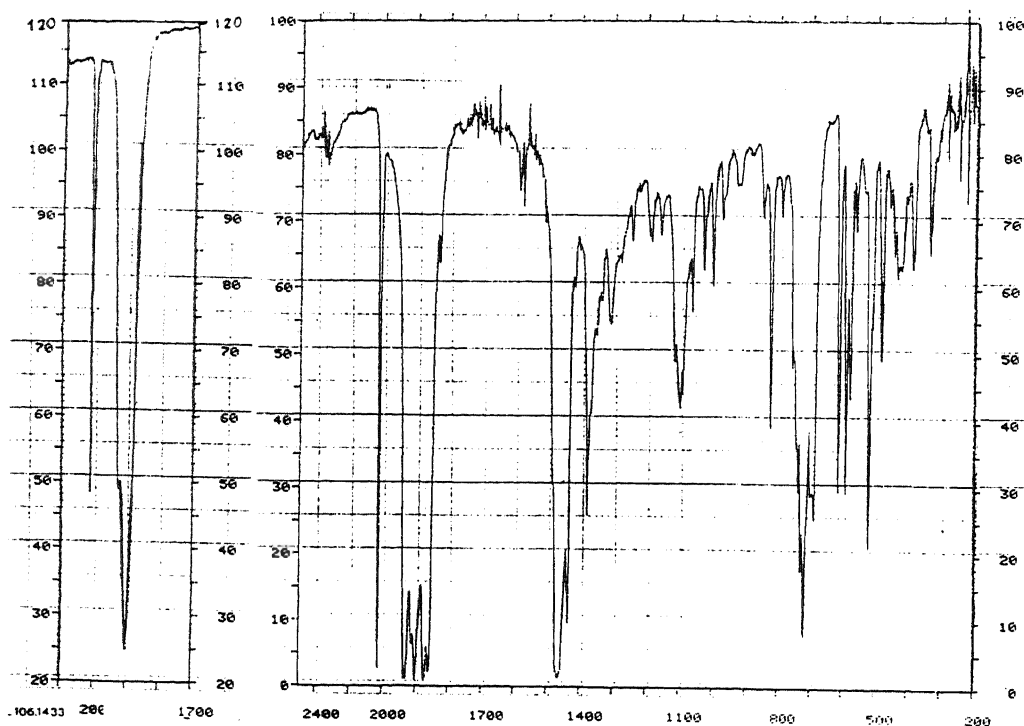


Masas de 22

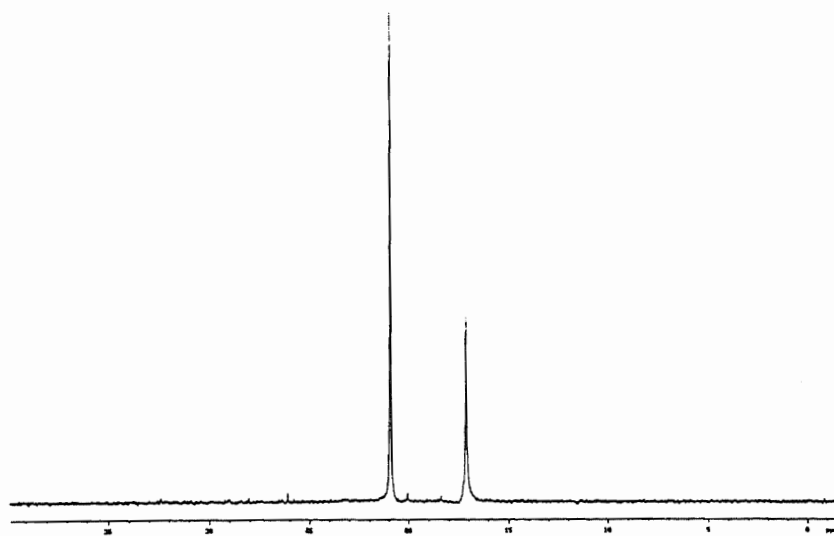
III-4-8. Síntesis de $[M(CO)_4\{(PPh_2CH_2)_2C(CH_3)CH_2PPh_2\}AuX]$
(X = Cl, M = Mo(23), W(24); X = C₆F₅, M = Mo(25), W(26)).

Sobre una disolución de 0.2 mmol de $[M(CO)_4(\eta^2\text{-tdppme})]$ (M = Mo, 0.166; W, 0.184 g) en 20 ml de diclorometano se añaden 0.2 mmol de $[AuCl(\text{tht})]$ (0.064 g) ó $[Au(C_6F_5)(\text{tht})]$ (0.090 g). Tras una hora de agitación magnética a temperatura ambiente la disolución se concentra a pequeño volumen y se adicionan unos 20 ml de hexano, con lo que se obtienen los nuevos derivados como sólidos blancos (23, 25) o amarillos (24, 26). Rendimientos: 91 (23), 74 (24), 68 (25) ó 56% (26).

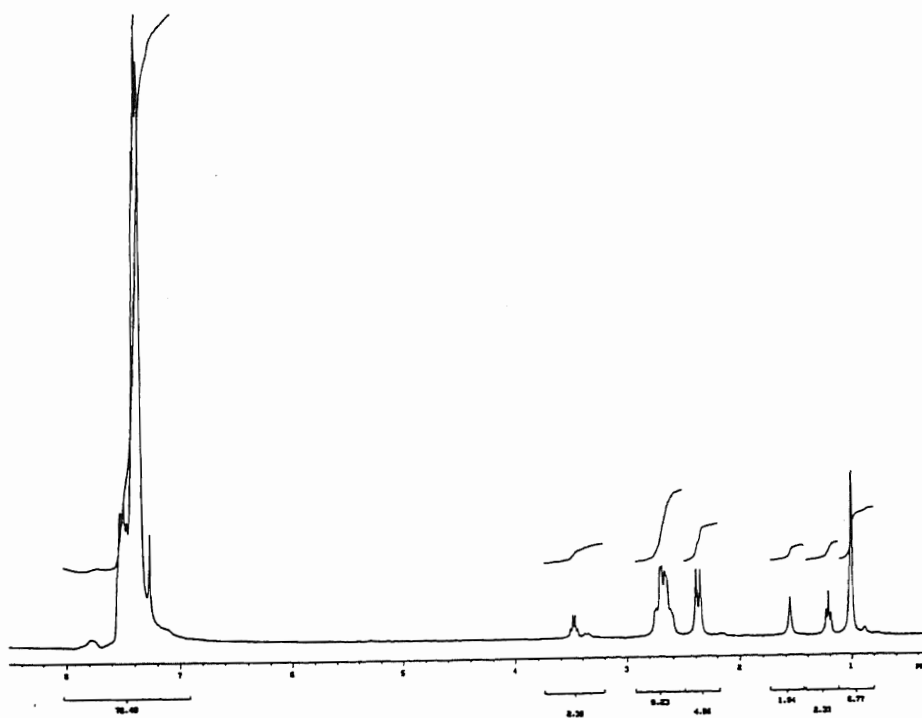
En los espectros de RMN de ^{19}F de los complejos 25 y 26 aparecen las señales correspondientes a los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta* a: -116.0 (m), -155.1 (t) [$J(F_p-F_m) = 20.0$ Hz] y -162.2 (m) ppm para 25 ó -116.0 (m), -155.0 (t) [$J(F_p-F_m) = 19.8$ Hz] y -162.3 (m) ppm para 26.



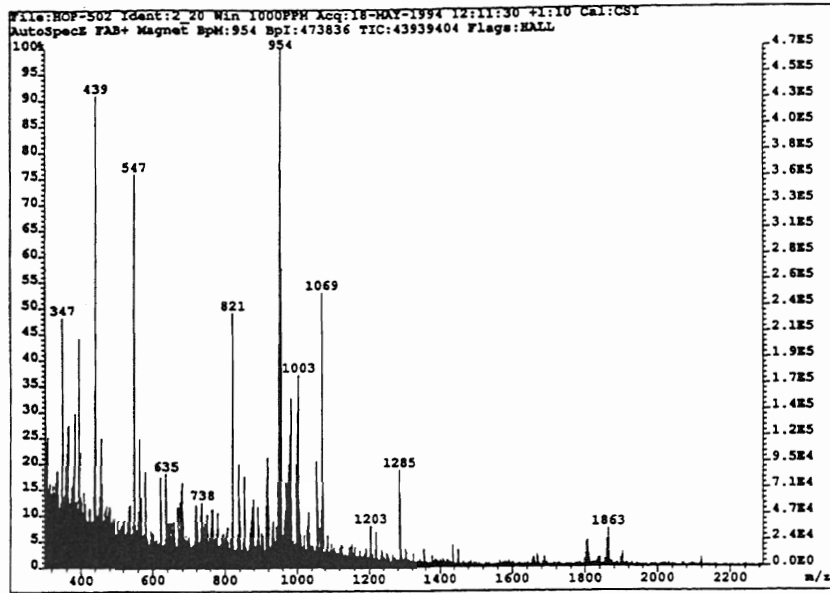
IR de 23



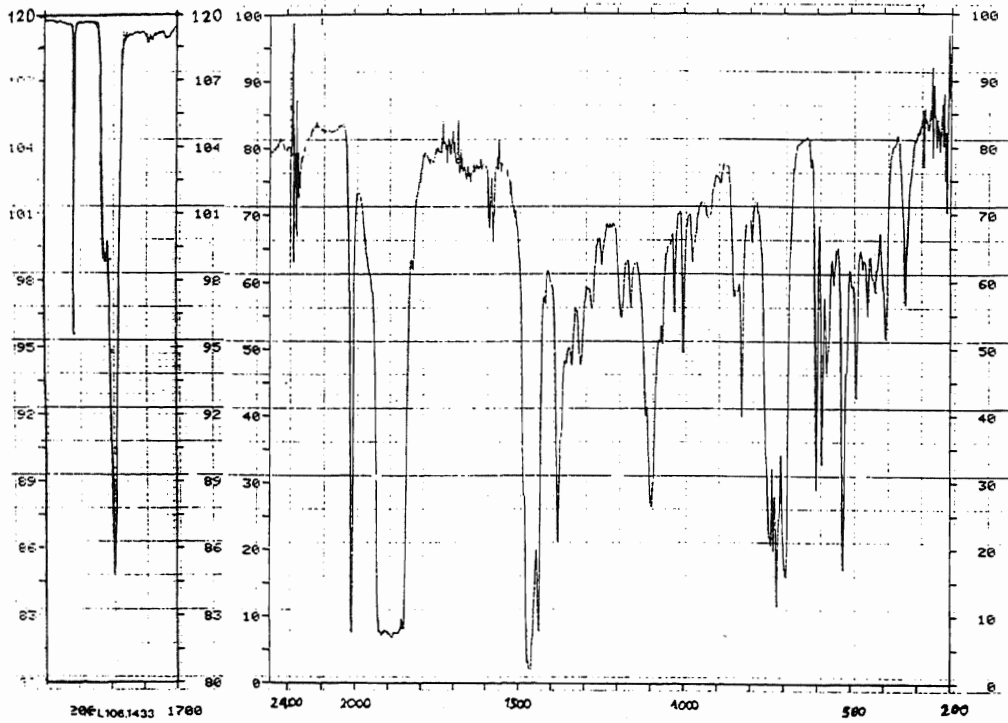
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 23



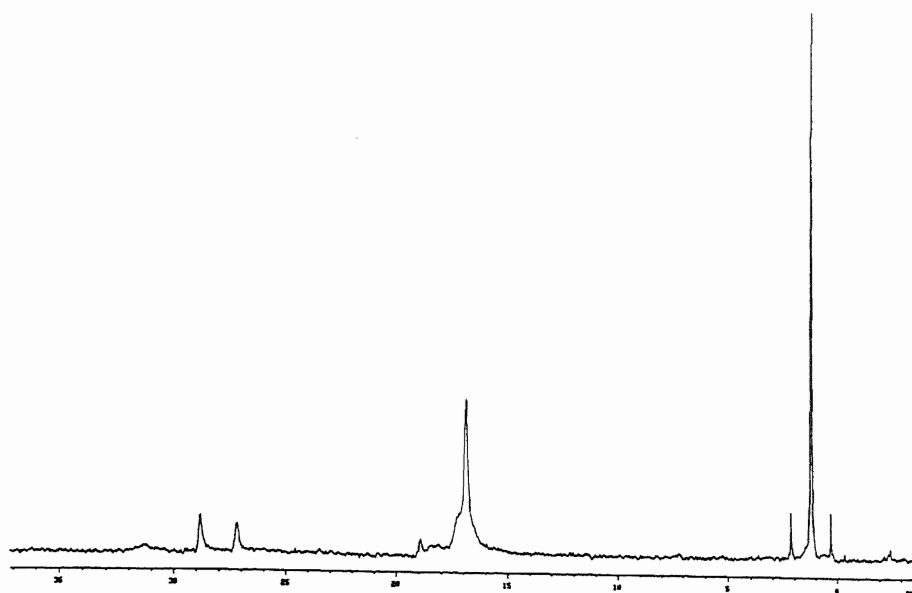
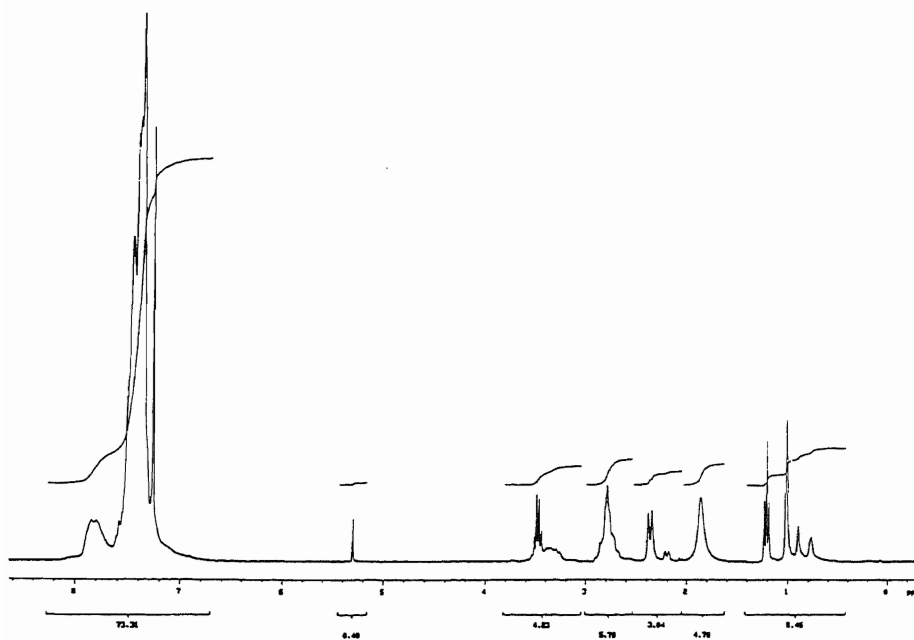
RMN de ^1H de 23

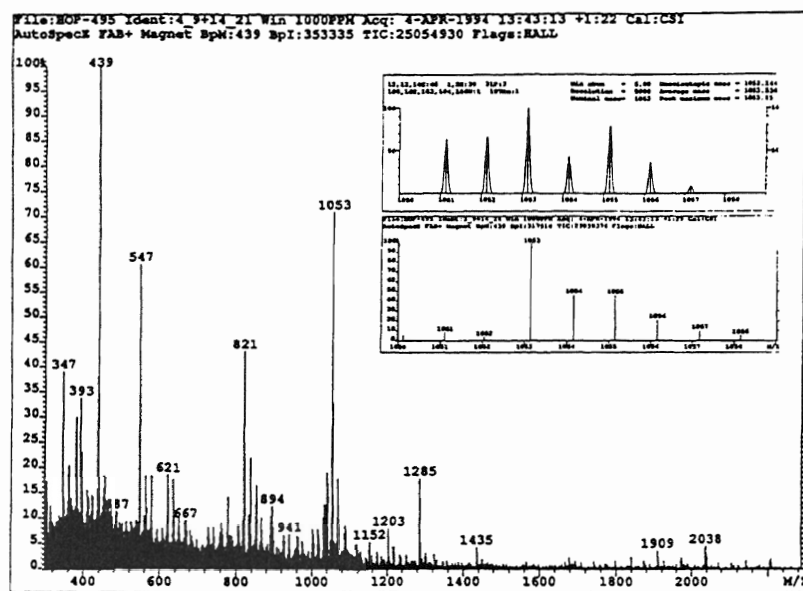


Masas de 23

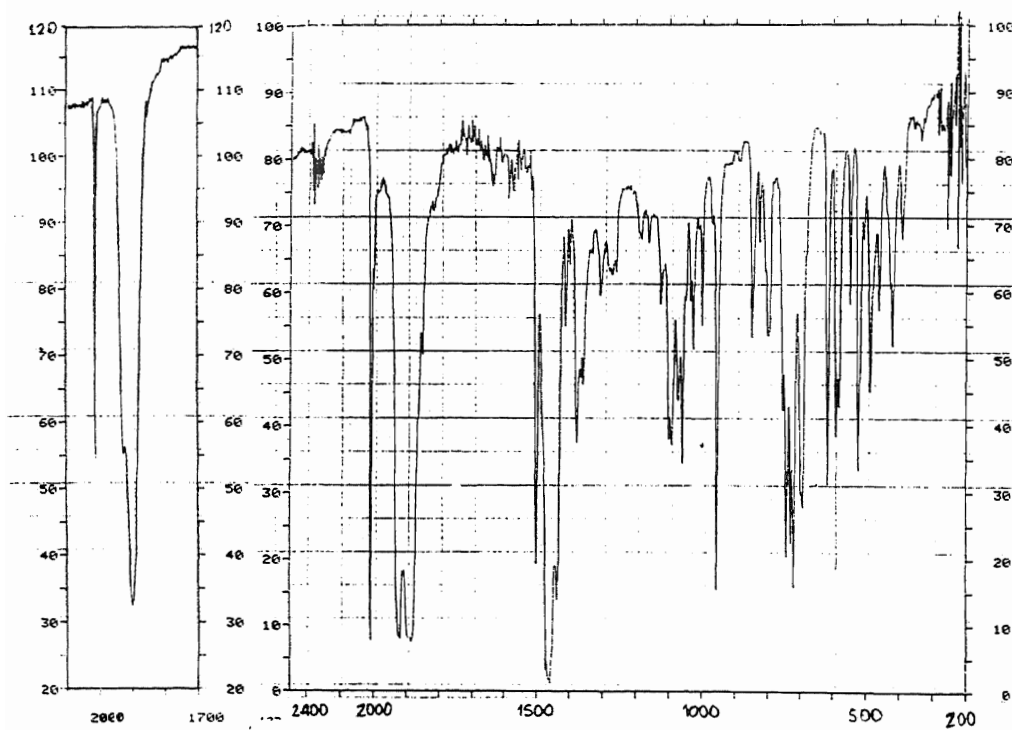


IR de 24

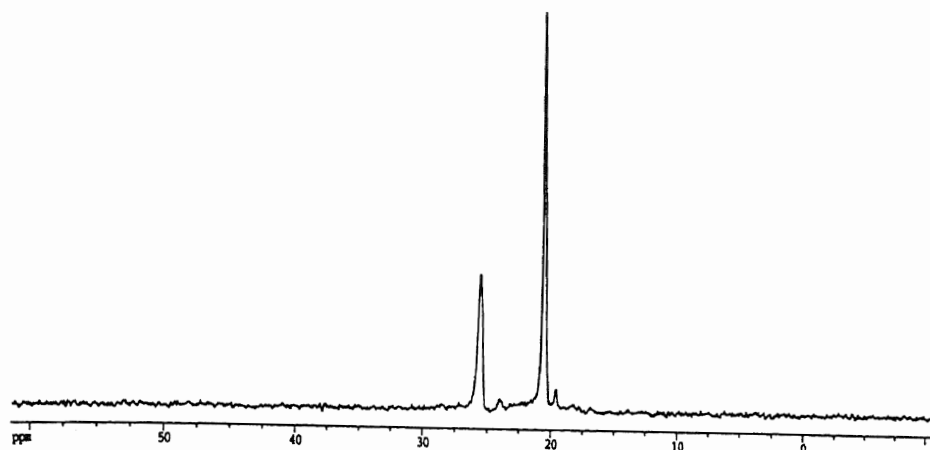
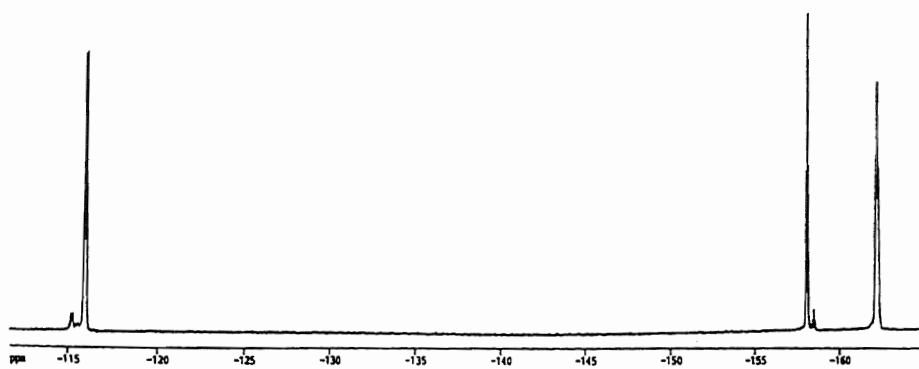
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 24RMN de ^1H de 24

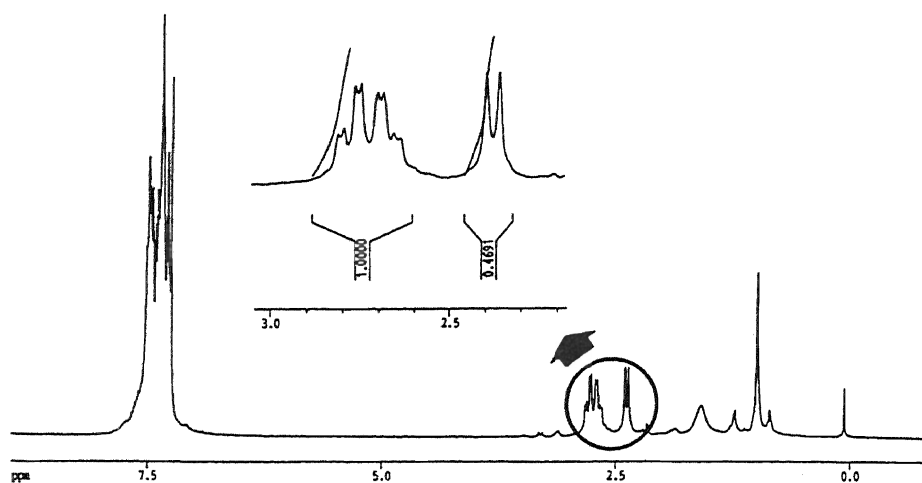
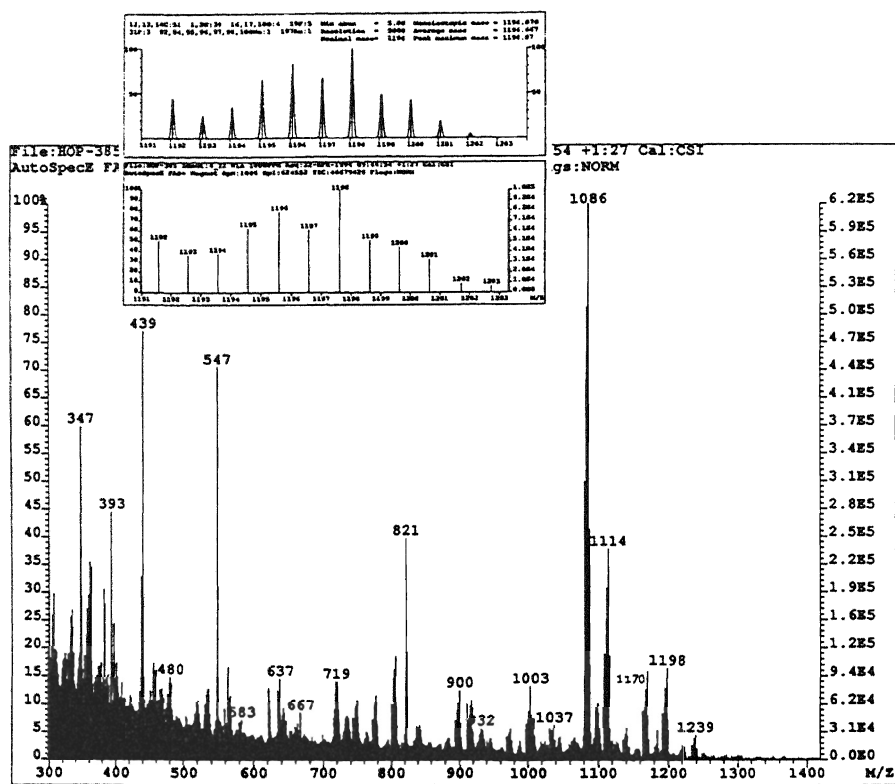


Masas de 24

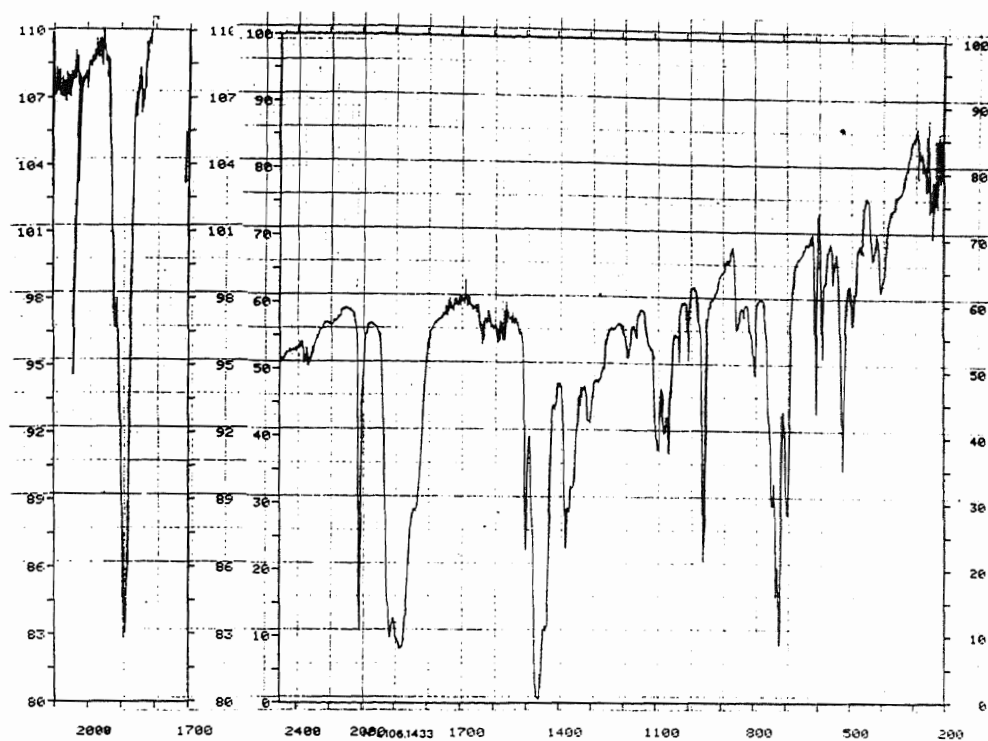


IR de 25

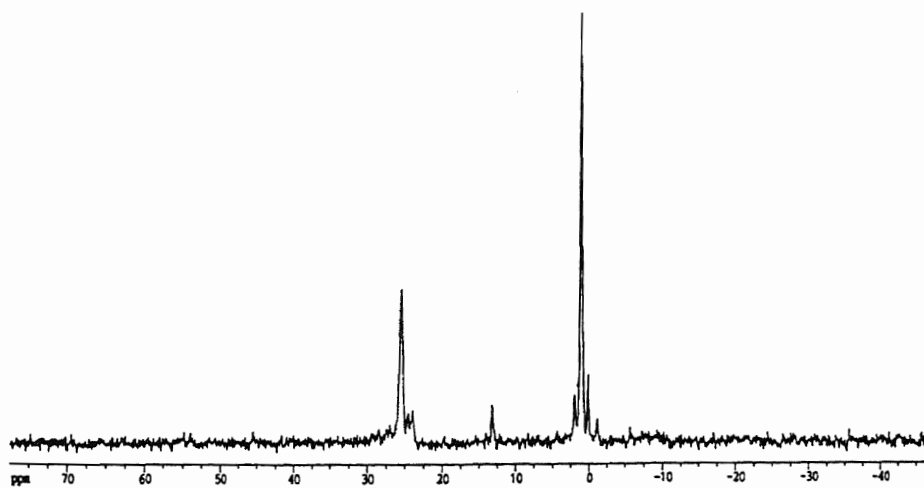
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 25RMN de ^{19}F de 25

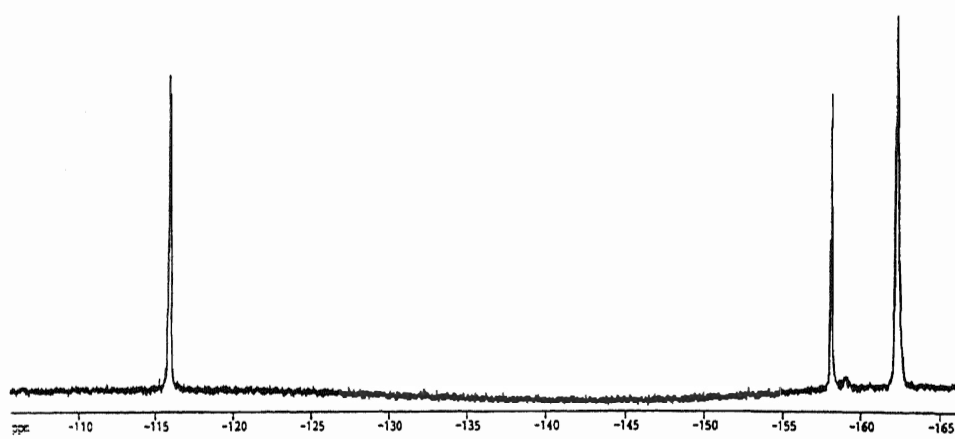
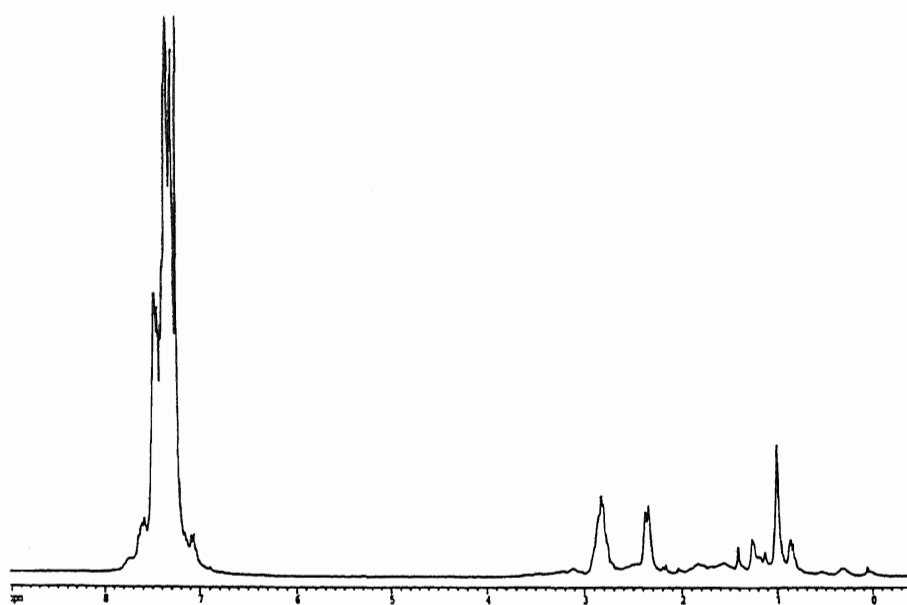
RMN de ^1H de 25

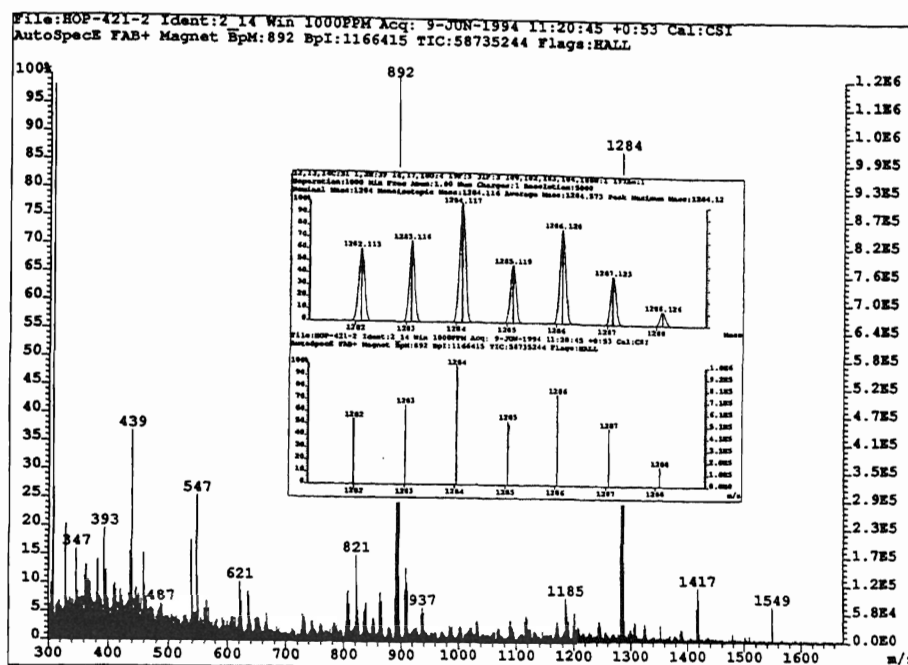
Masas de 25



IR de 26

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 26

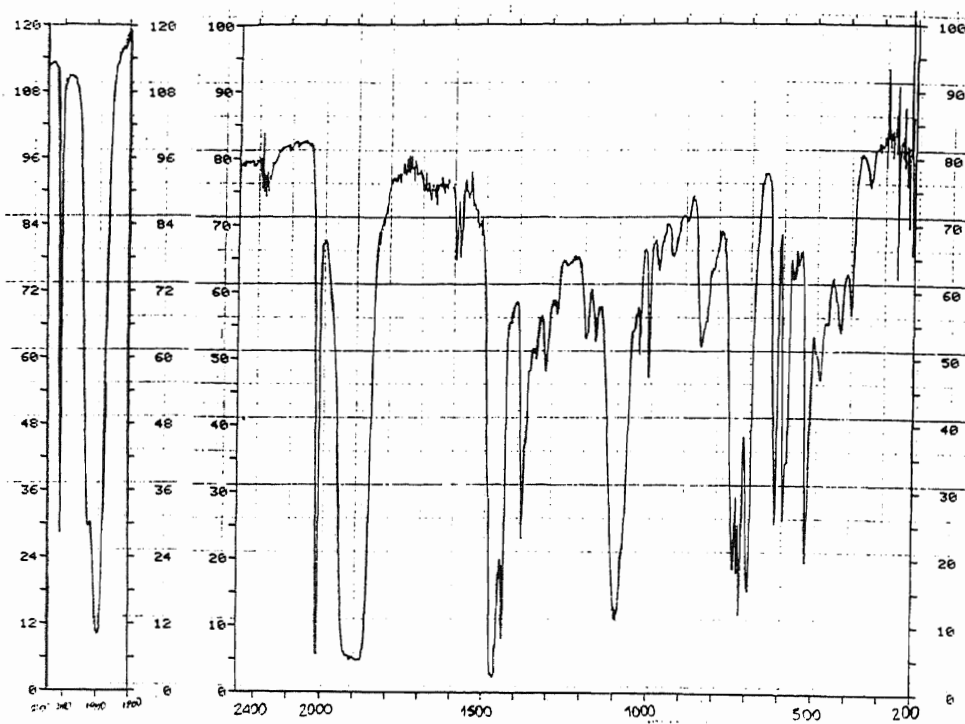
RMN de ^{19}F de 26RMN de ^1H de 26



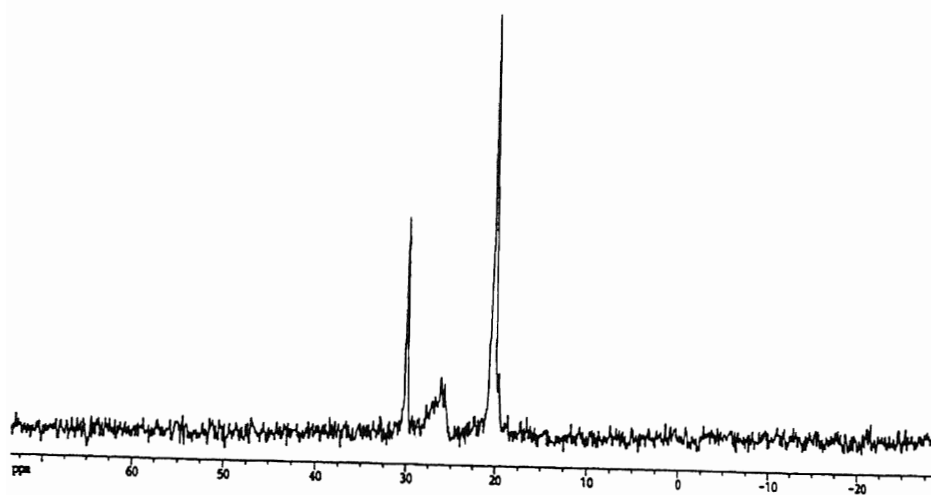
Masas de 26

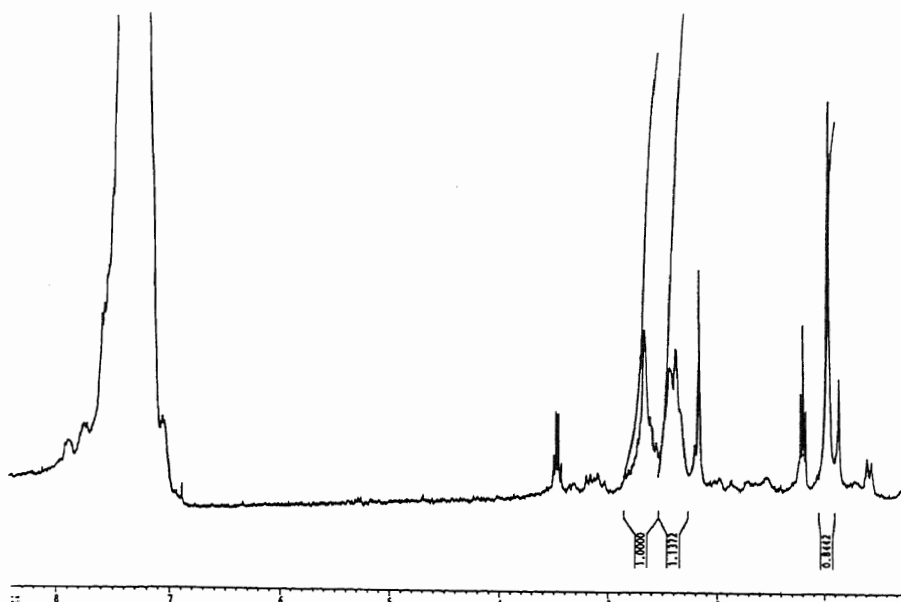
III-4-9. Síntesis de $[\{M(CO)_4\{(PPh_2CH_2)_2C(CH_3)CH_2PPh_2\}\}_2-Au]ClO_4$ (M = Mo(27), W(28)).

A una disolución en diclorometano de $[M(CO)_4(\eta^2\text{-tdppme})]$ (0.2 mmol, M = Mo, 0.166; W, 0.184 g) se adiciona $[Au(tht)_2]ClO_4$ (0.1 mmol, 0.047 g). La disolución incolora resultante se mantiene en agitación magnética durante una hora, transcurrida la cual se evapora el disolvente a vacío hasta 5 ml y la posterior adición de éter dietílico permite obtener los complejos 27 y 28 como sólidos amarillos pálidos. Rendimientos: 79 (27) ó 66% (28).

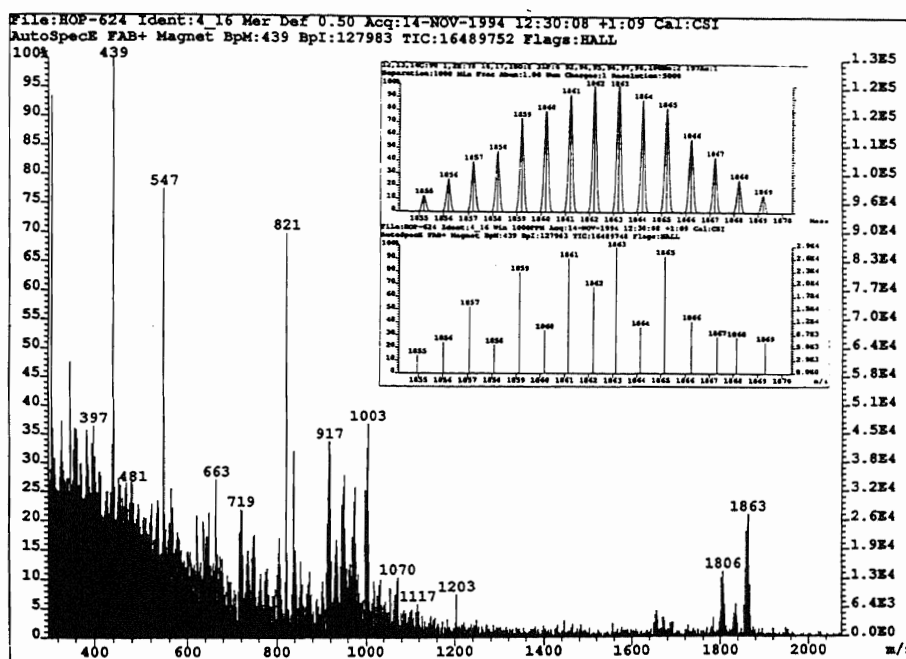


IR de 27

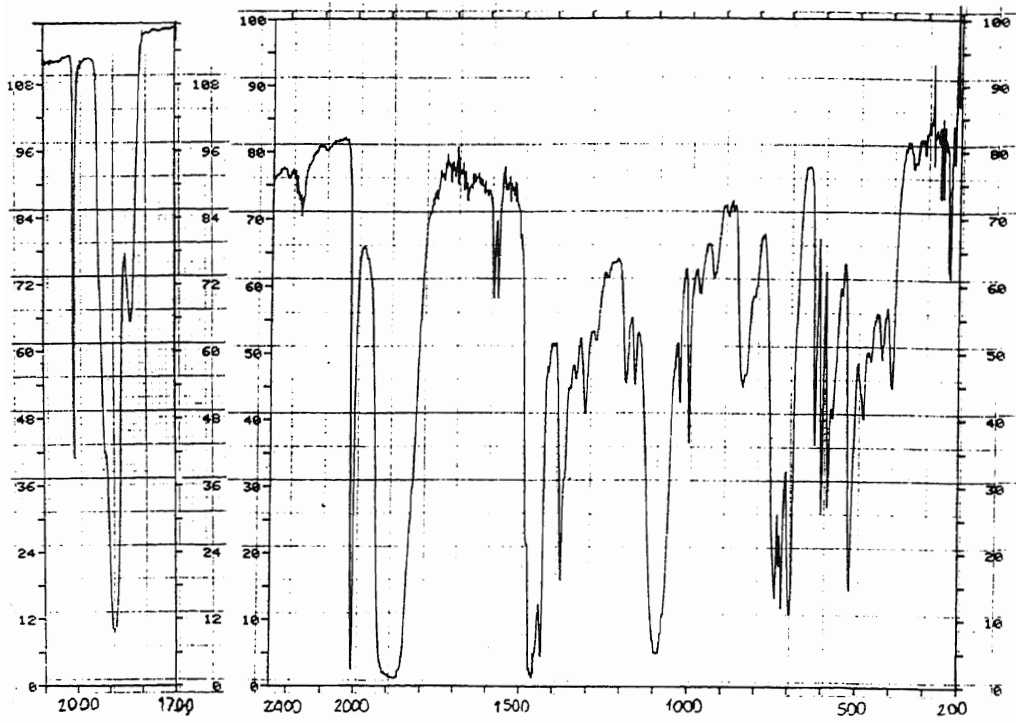
RMN de ³¹P{¹H} de 27



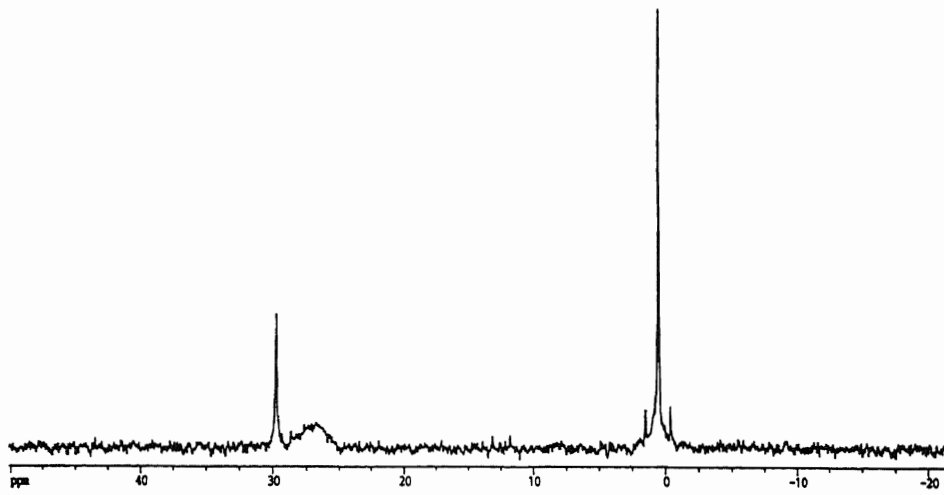
RMN de ^1H de 27

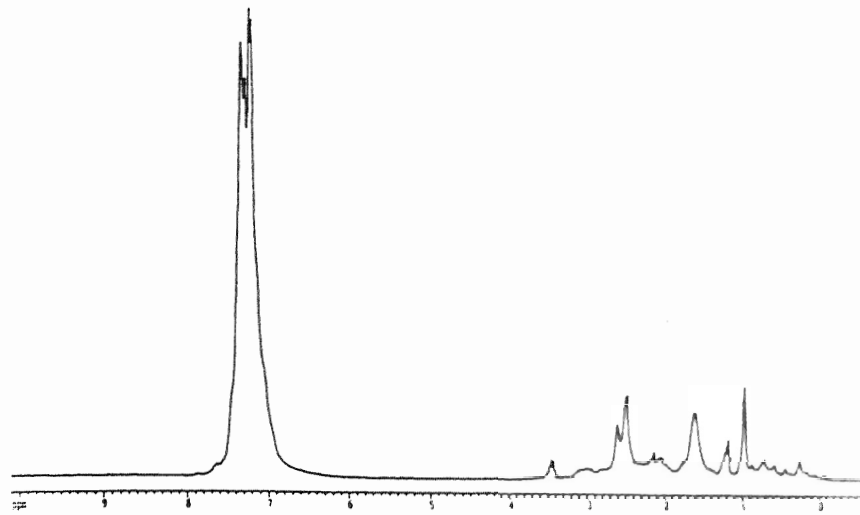


Masas de 27

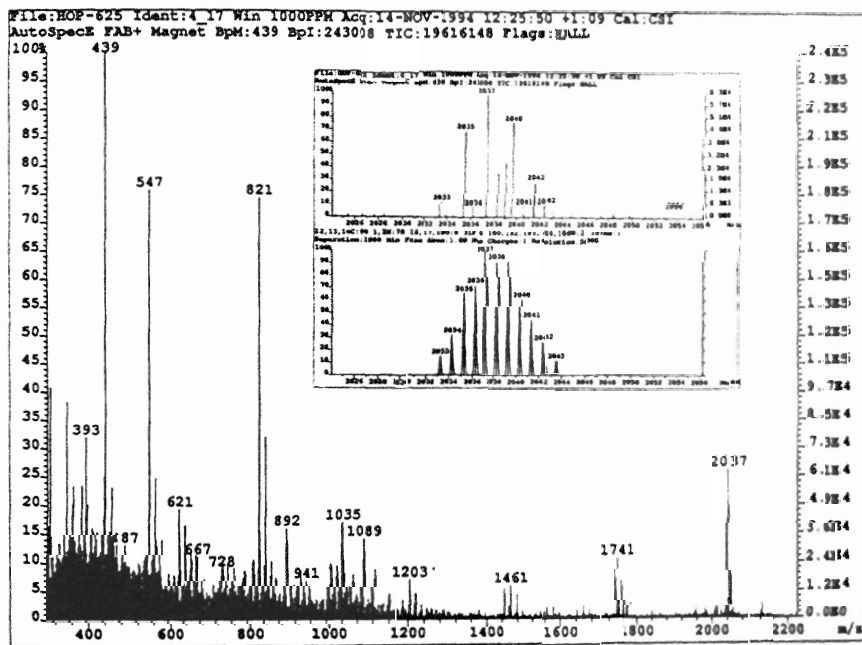


IR de 28

RMN de ³¹P{¹H} de 28



RMN de ^1H de 28



Masas de 28

III-4-10. Síntesis de $[M(CO)_4\{(PPh_2CH_2)_2C(CH_3)CH_2PPh_2\}-Au(C_6F_5)_3]$ (M = Mo(29**), W(**30**)).**

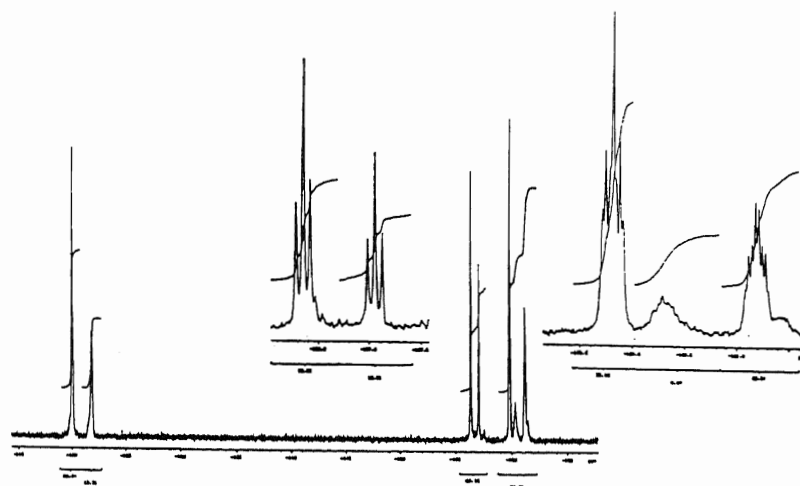
Estos complejos se han preparado por los métodos siguientes.

Método 1:

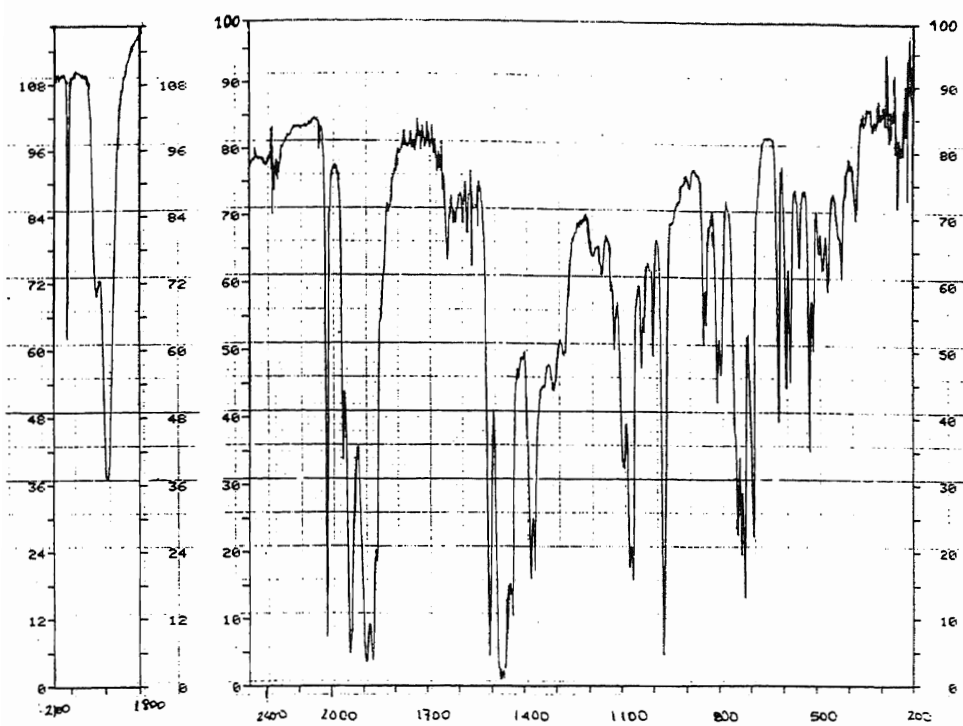
A una disolución de $[M(CO)_4(\eta^2\text{-tdppme})]$ (0.2 mmol, M = Mo, 0.166; W, 0.184 g) en 20 ml de diclorometano se añaden 0.2 mmol (0.157 g) de $[Au(C_6F_5)_3(\text{tht})]$ y tras una hora de reacción, la disolución se concentra hasta un volumen de 5 ml. La posterior adición de 20 ml de hexano conduce a la obtención de los productos como sólidos blanco (**29**) o amarillo (**30**). Rendimientos: 72 (**29**) ó 74% (**30**).

Método 2:

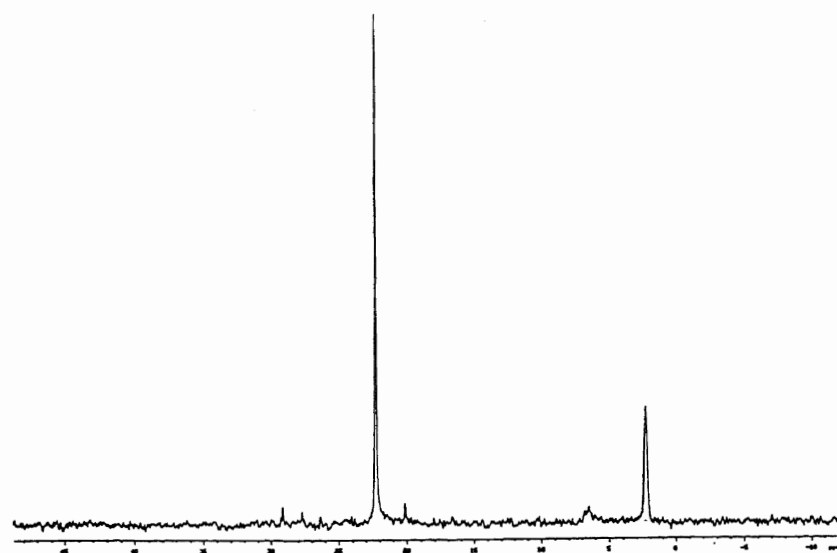
Sobre una suspensión de 0.2 mmol de *cis*- $[M(CO)_4(\text{pip})_2]$ (M = Mo, 0.076; W, 0.093 g) en diclorometano se añade la cantidad estequiométrica de $[Au(C_6F_5)_3\{(PPh_2CH_2)C(CH_3)(CH_2PPh_2)_2\}]$ (**38**) (0.2 mmol, 0.265 g). La mezcla se mantiene a reflujo durante una hora y media, tras la cual hay una pequeña cantidad de sólido en suspensión. Se filtra sobre diatomeas la turbidez y de la disolución resultante se cristalizan los nuevos complejos, tras la evaporación parcial del disolvente y adición de hexano. Rendimientos: 51 (**29**) ó 47% (**30**).

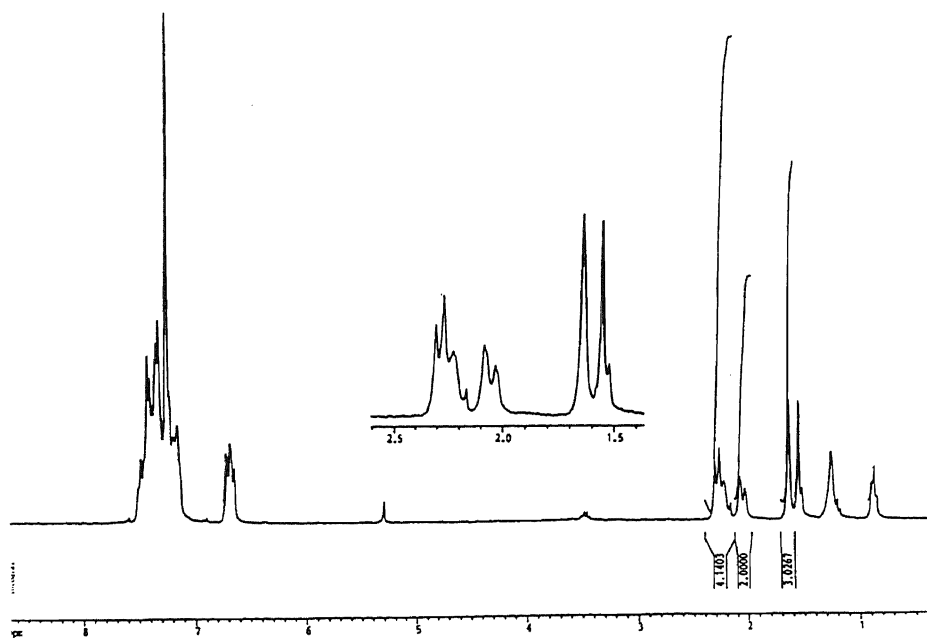
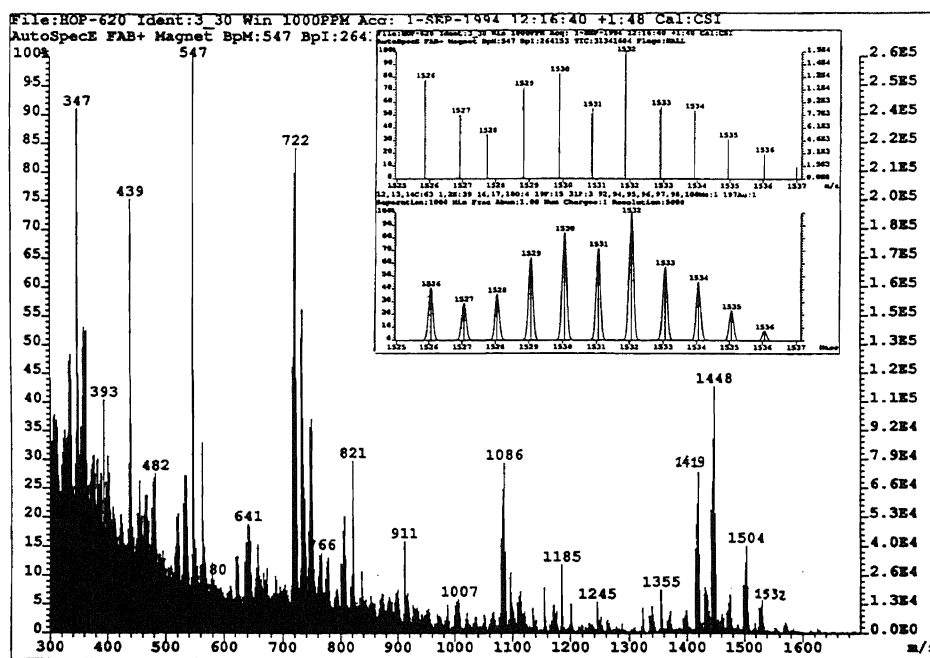


RMN de ^{19}F de **29**

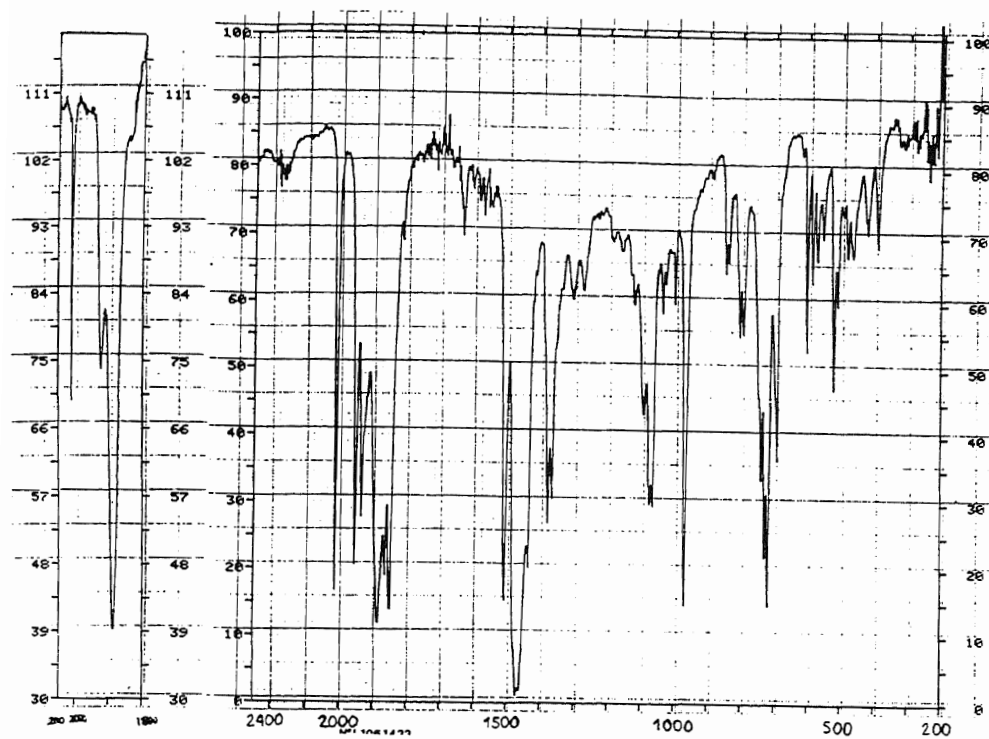


IR de 29

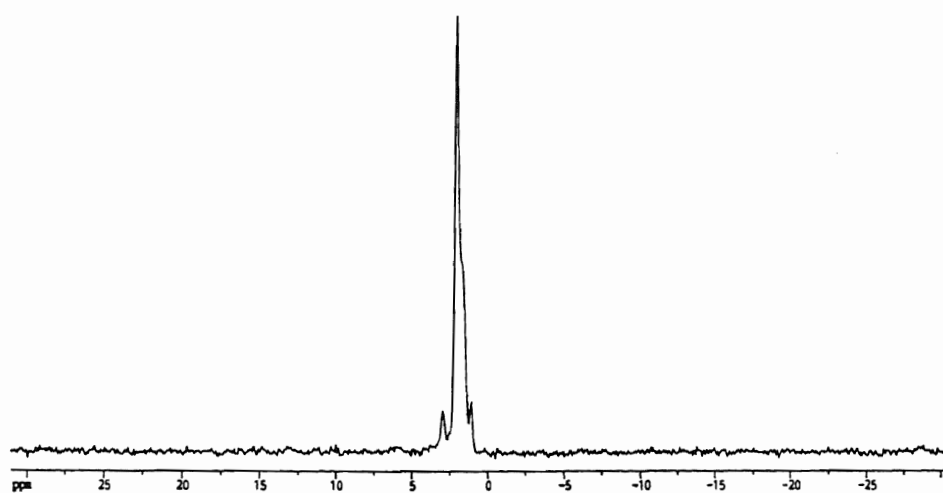
RMN de ³¹P{¹H} de 29

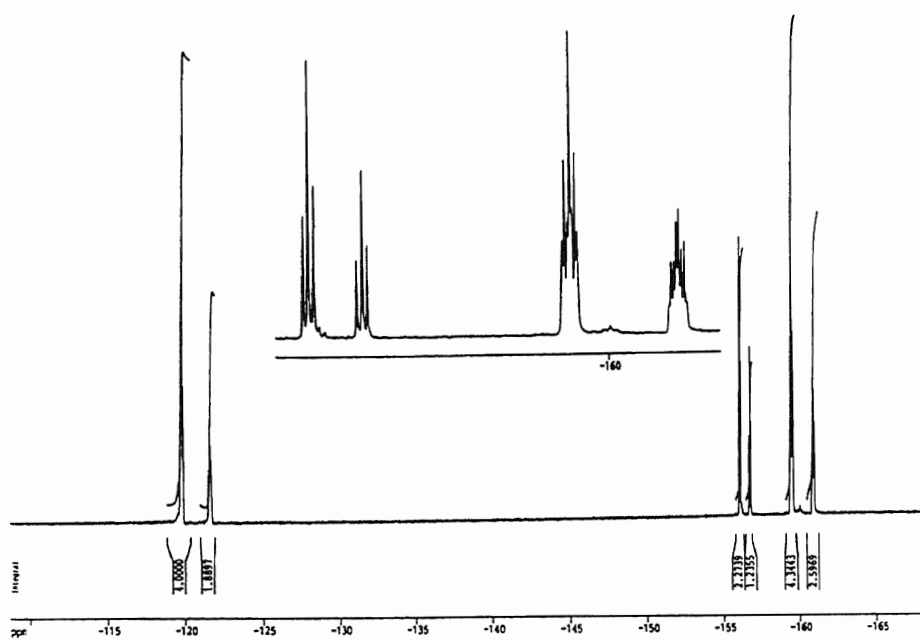
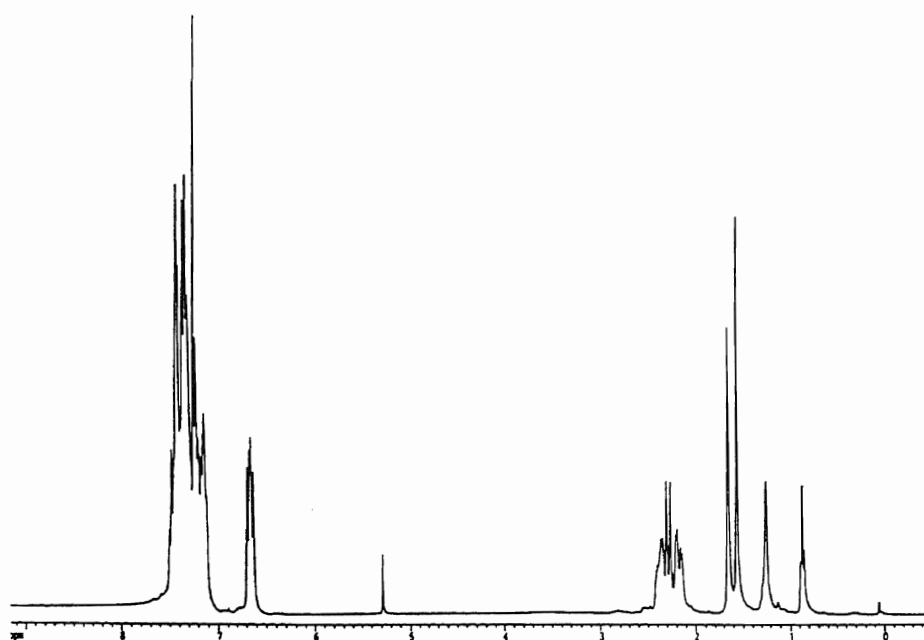
RMN de ^1H de 29

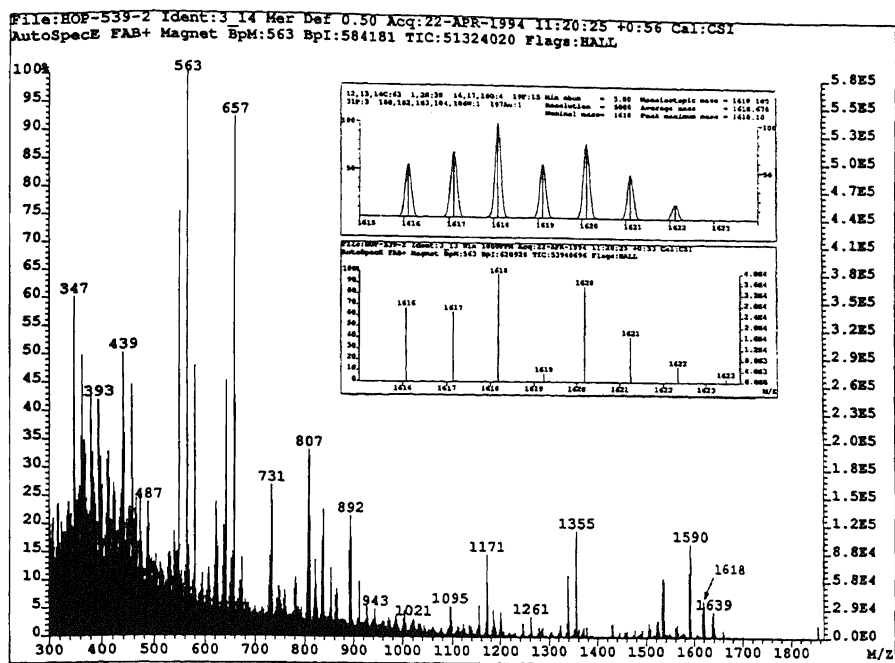
Masas de 29



IR de 30

RMN de ³¹P{¹H} de 30

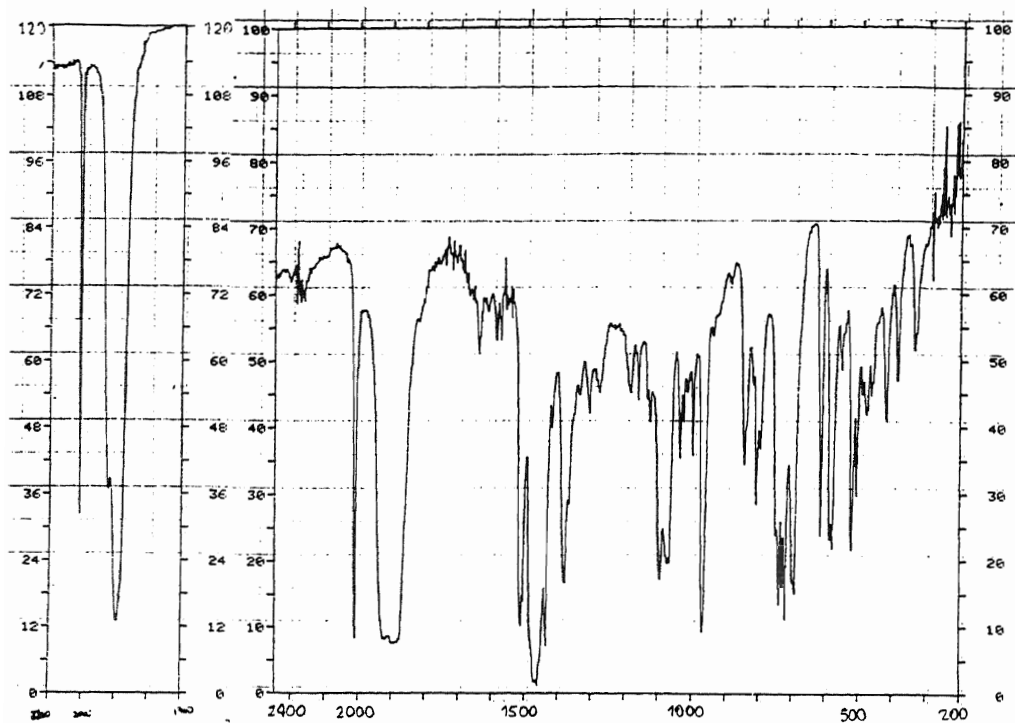
RMN de ^{19}F de 30RMN de ^1H de 30



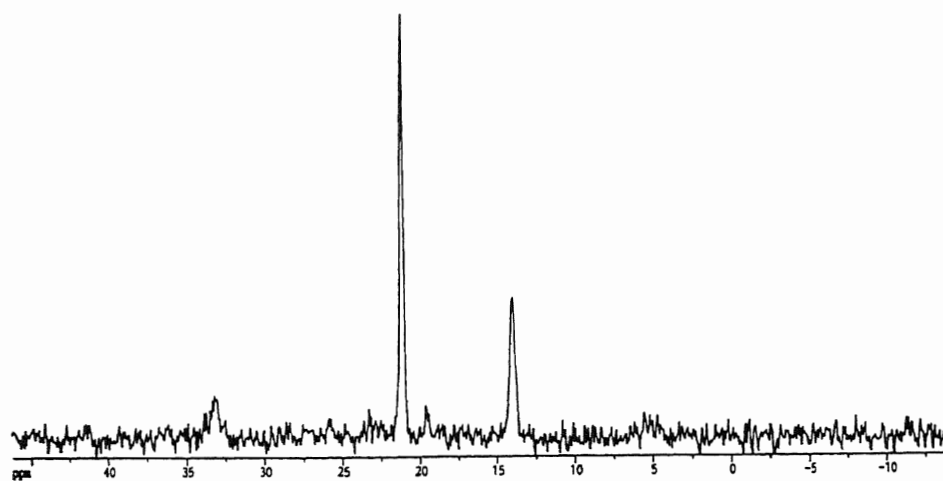
Masas de 30

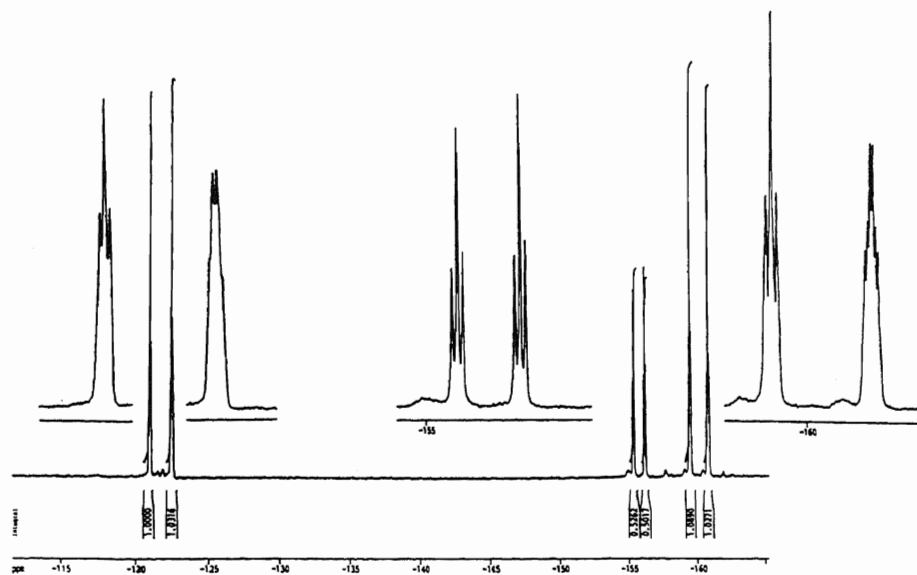
III-4-11. Síntesis de $[M(CO)_4\{(PPh_2CH_2)_2C(CH_3)CH_2PPh_2\}-Au(C_6F_5)_2Cl]$ (M = Mo(31**), W(**32**)).**

Sobre una disolución en diclorometano de $[M(CO)_4(\eta^2\text{-tdppme})]$ (0.2 mmol, M = Mo, 0.166; W, 0.184 g) se añade $[Au(\mu\text{-Cl})(C_6F_5)_2]_2$ (0.1 mmol, 0.113 g) y la disolución se mantiene en agitación magnética durante una hora, transcurrida la cual la disolución se evapora hasta un volumen reducido. La posterior adición de 20 ml de hexano permite la cristalización de los nuevos productos como sólidos de color blanco (**31**) o amarillo (**32**). Rendimientos: 55 (**31**) ó 72% (**32**).

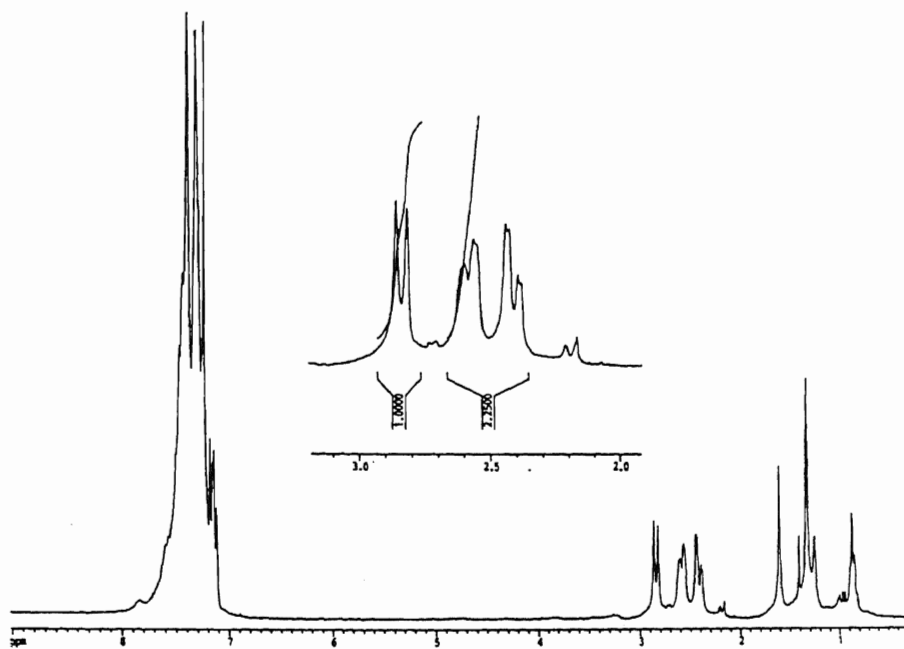


IR de 31

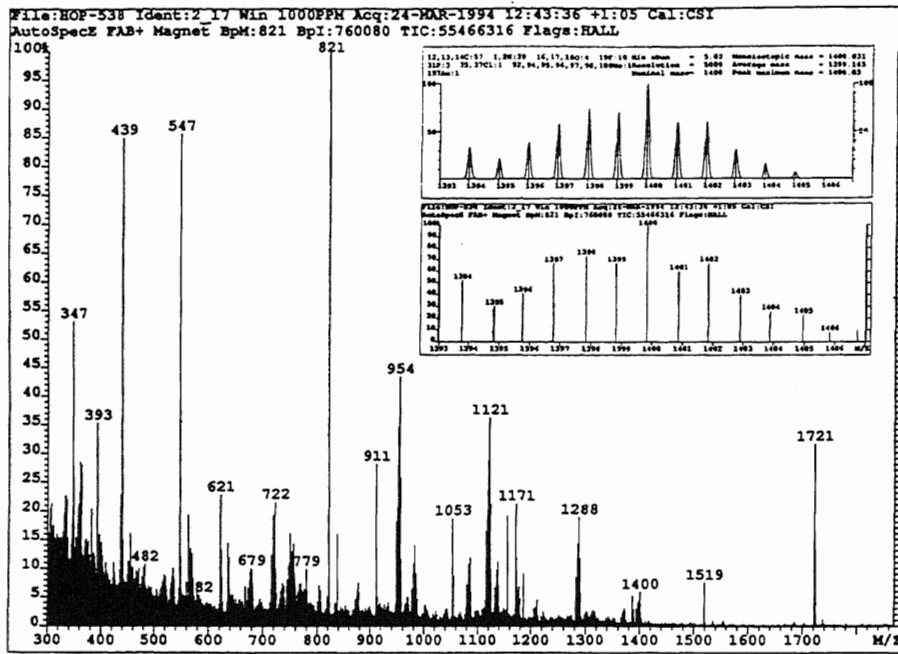
RMN de ³¹P{¹H} de 31



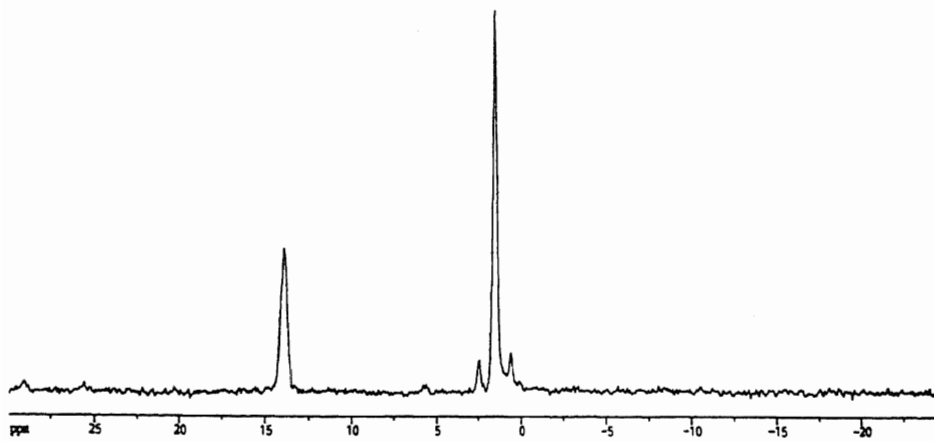
RMN de ^{19}F de 31

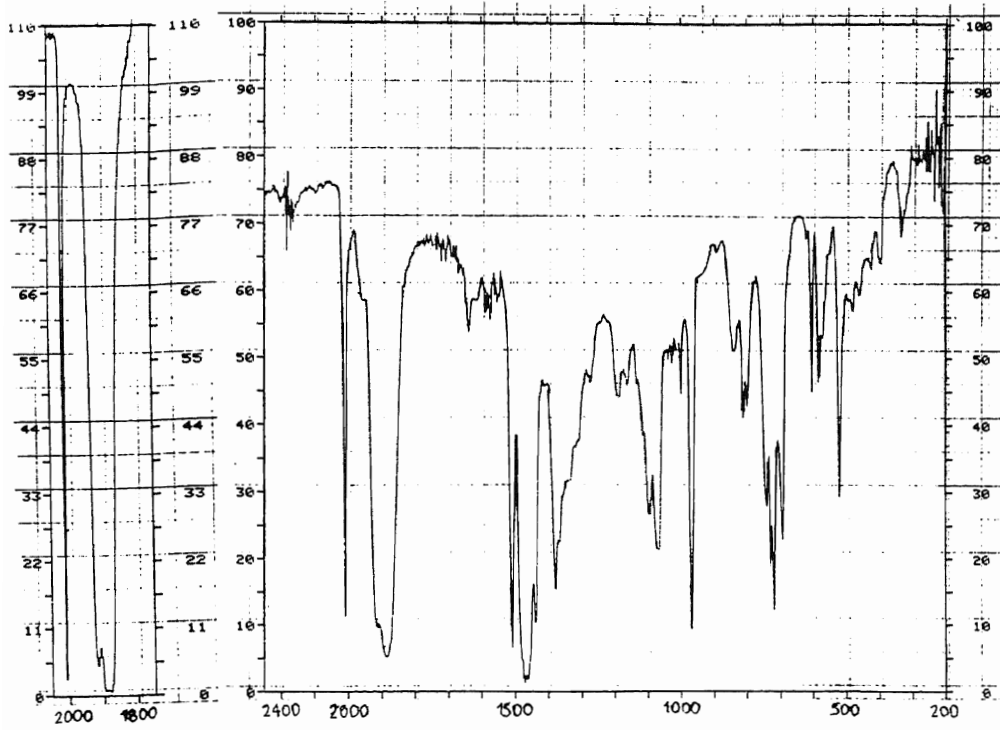


RMN de ^1H de 31

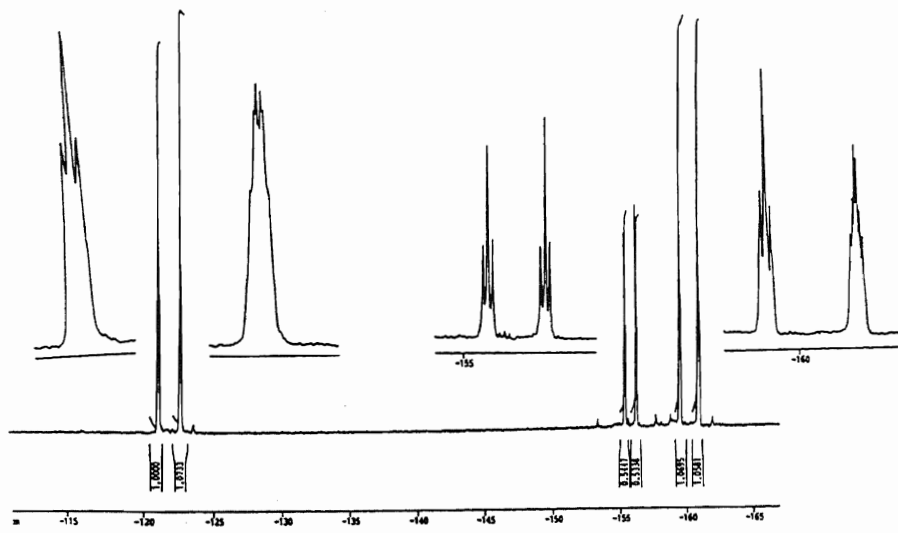


Masas de 31

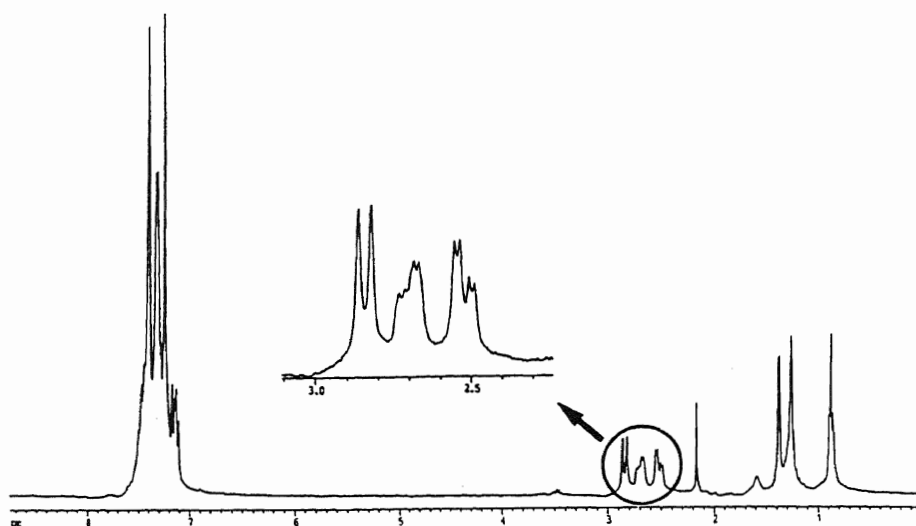
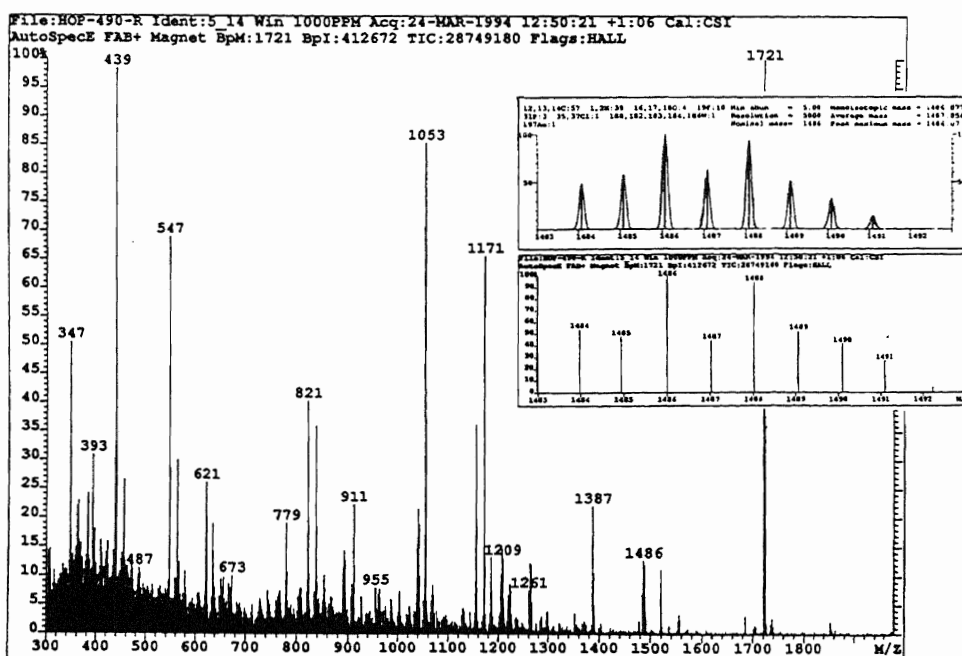
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 32



IR de 32



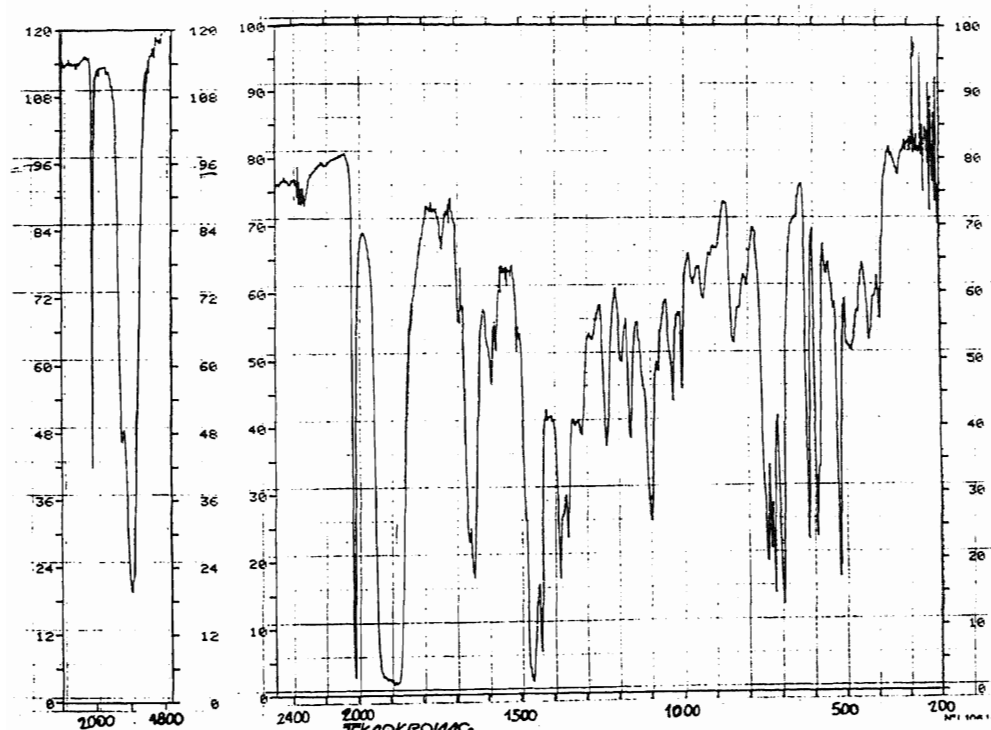
RMN de ¹⁹F de 32

RMN de ^1H de 32

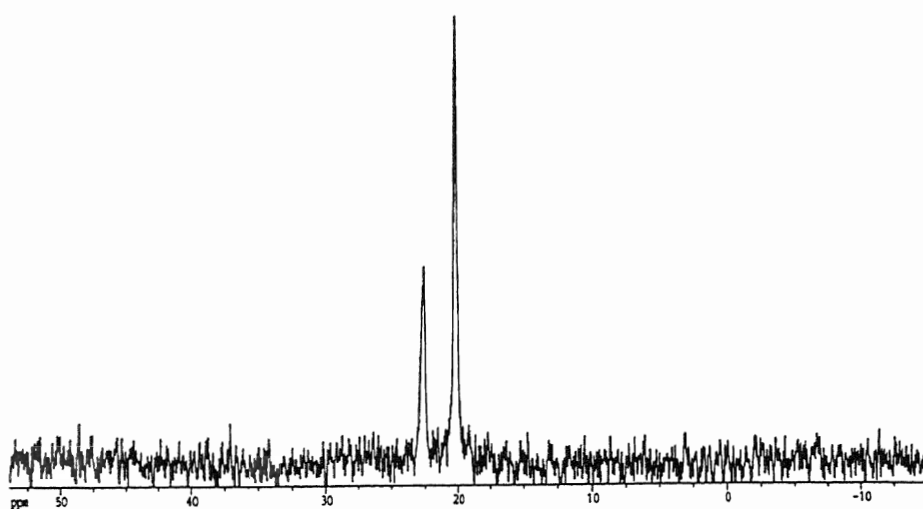
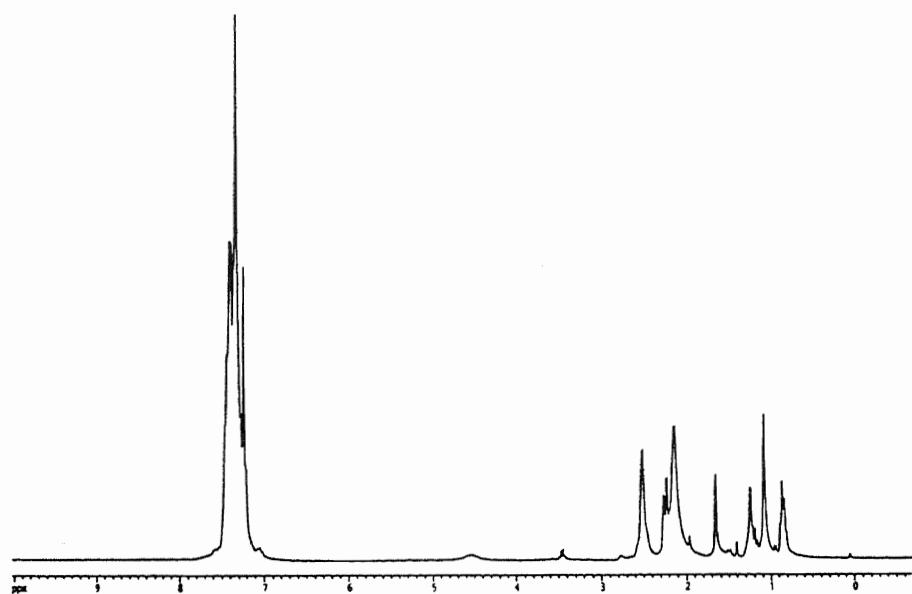
Masas de 32

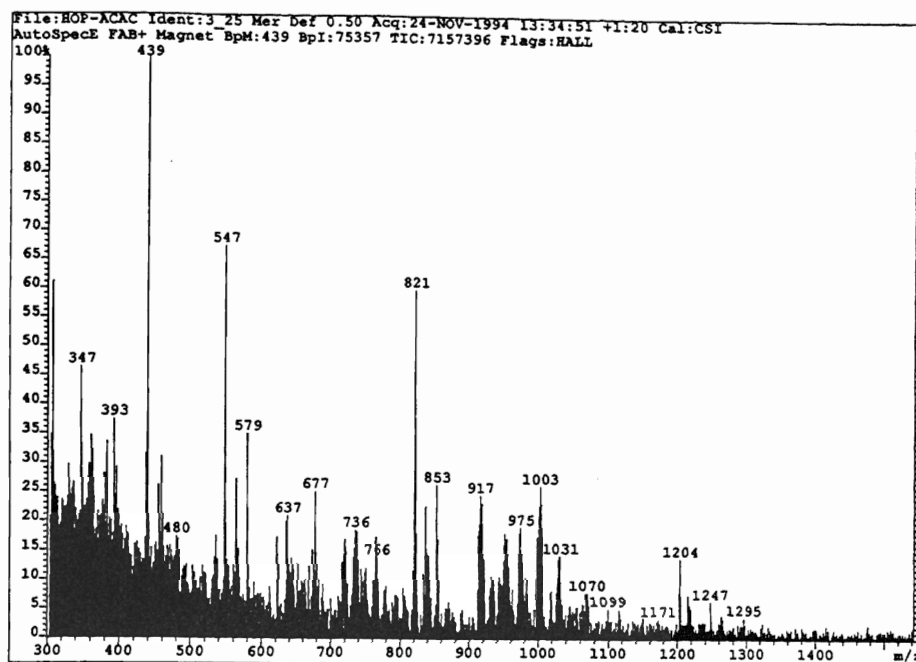
III-4-12. Síntesis de $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}-\text{Au}(\text{acac})]$ (**33**).

Sobre una disolución de $[\text{M}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}-\text{AuCl}]$ (**23**) (0.2 mmol, 0.213 g) en 20 ml de diclorometano se añade exceso de $\text{Tl}(\text{acac})$ (0.4 mmol, 0.121 g), insoluble en el medio de reacción. Inmediatamente comienza a aparecer un precipitado de TlCl a la vez que el acetilacetonato talioso se va disolviendo. Tras un día de reacción a temperatura ambiente, se filtra la mezcla sobre una capa de tierra de diatomeas para eliminar el TlCl formado, así como el $\text{Tl}(\text{acac})$ en exceso. La disolución obtenida tras la filtración se concentra hasta 5 ml y se precipita **33** por adición de hexano como un sólido blanco. Rendimiento: 72%.



IR de 33

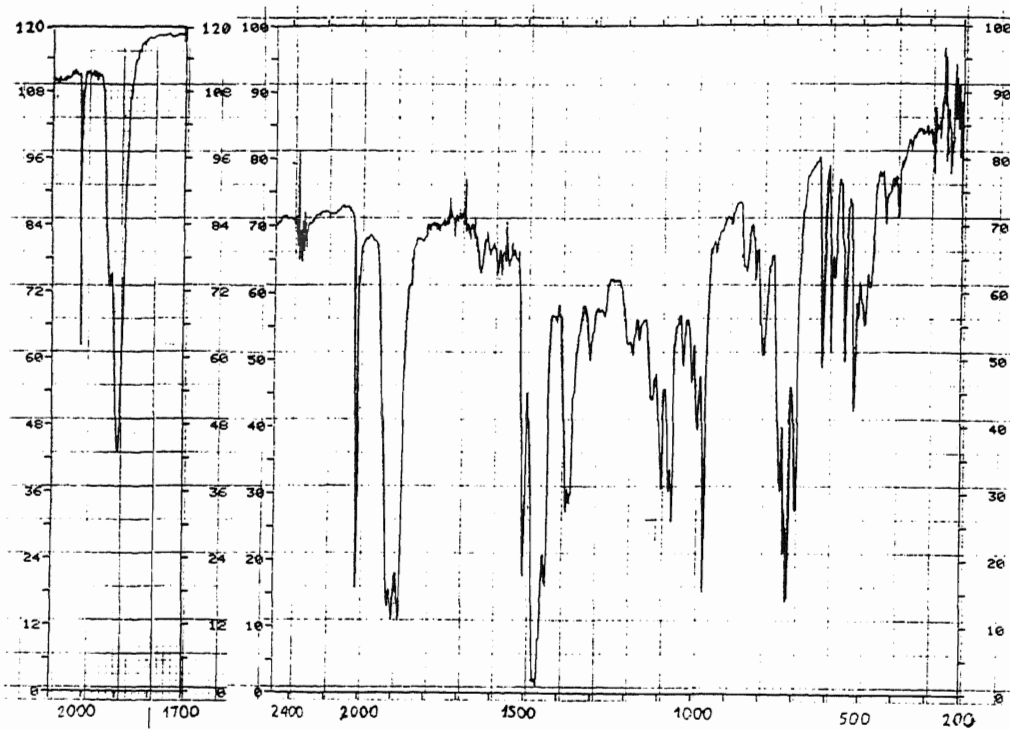
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 33RMN de ^1H de 33



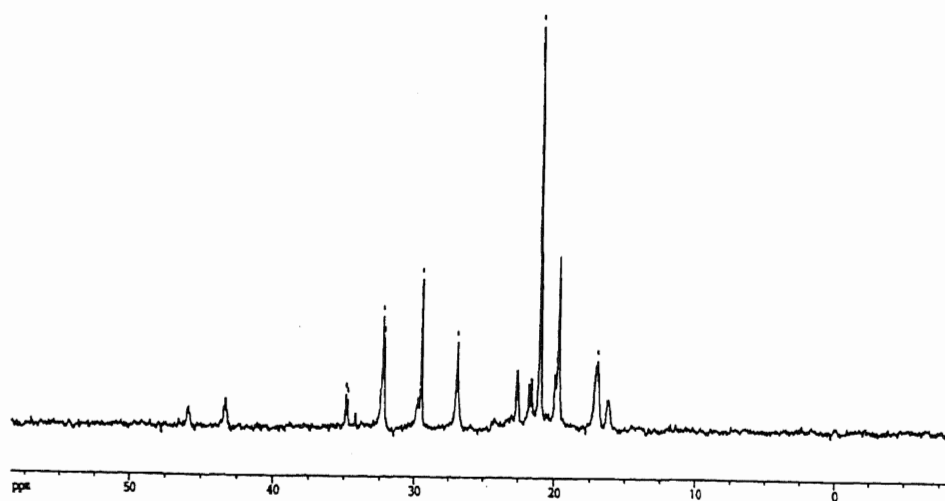
Masas de 33

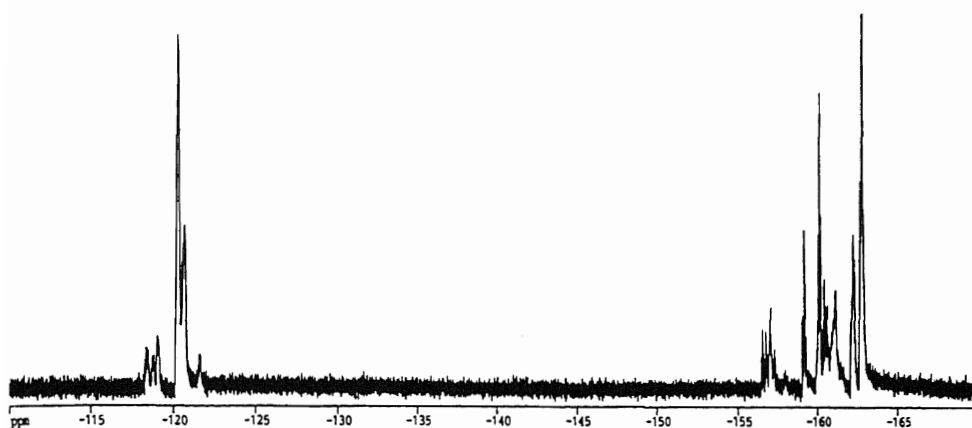
III-4-13. Síntesis de $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]\text{-Au}(\text{PPh}_2\text{CHPPH}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (34).

A una disolución en 20 ml de éter dietílico recién destilado y bajo nitrógeno de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{dppm})]$ (0.1 mmol, 0.108 g) se añade la cantidad estequiométrica de $[\text{M}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]\text{Au}(\text{acac})$ (33) (0.1 mmol, 0.113 g), con lo que al momento la disolución incolora comienza a tomar color amarillo y se observa la aparición de un precipitado de ese mismo color. Tras 3 horas de agitación magnética se filtra el metanuro complejo 34, que ha precipitado como un sólido amarillo brillante y cristalino. Rendimiento: 71%.

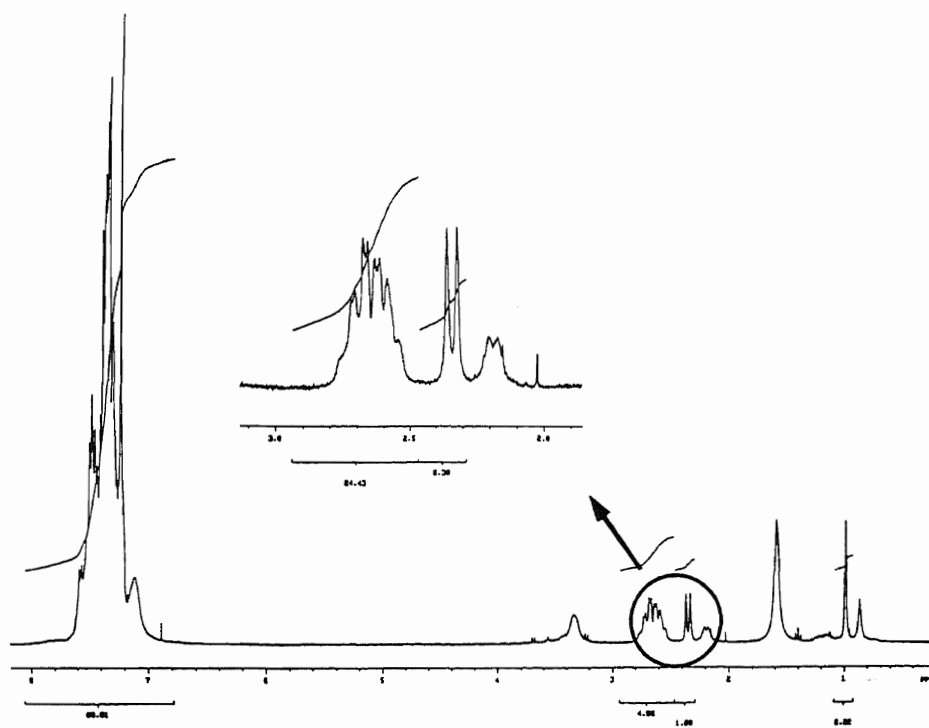


IR de 34

RMN de ³¹P{¹H} de 34



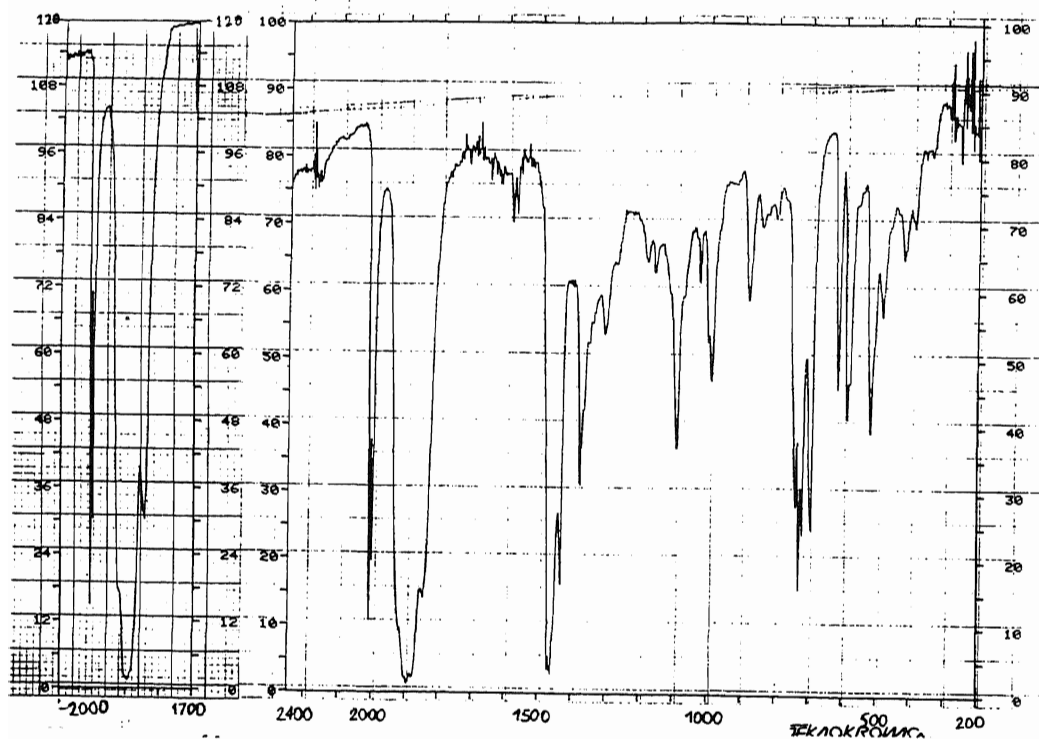
RMN de ^{19}F de 34



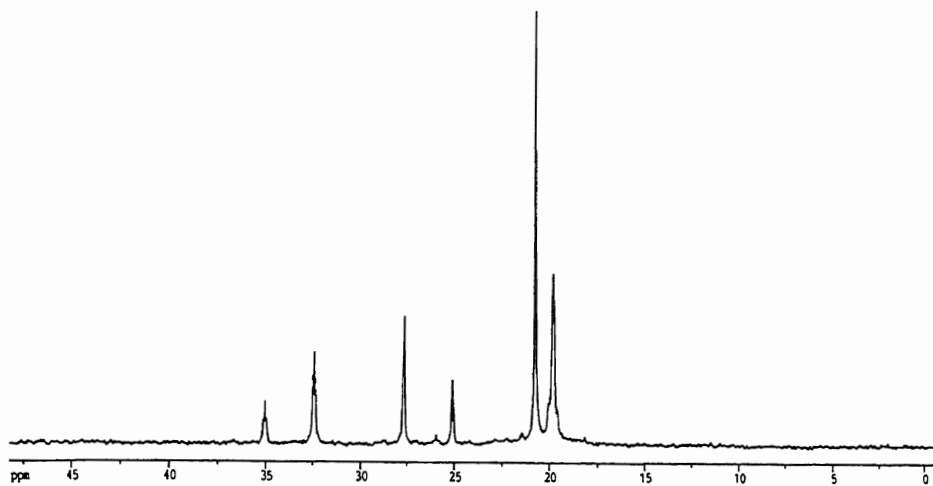
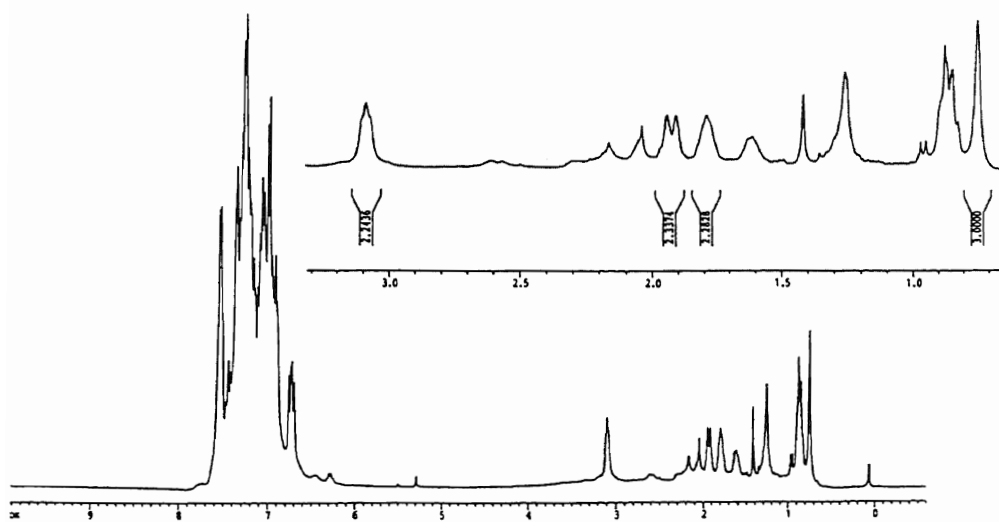
RMN de ^1H de 34

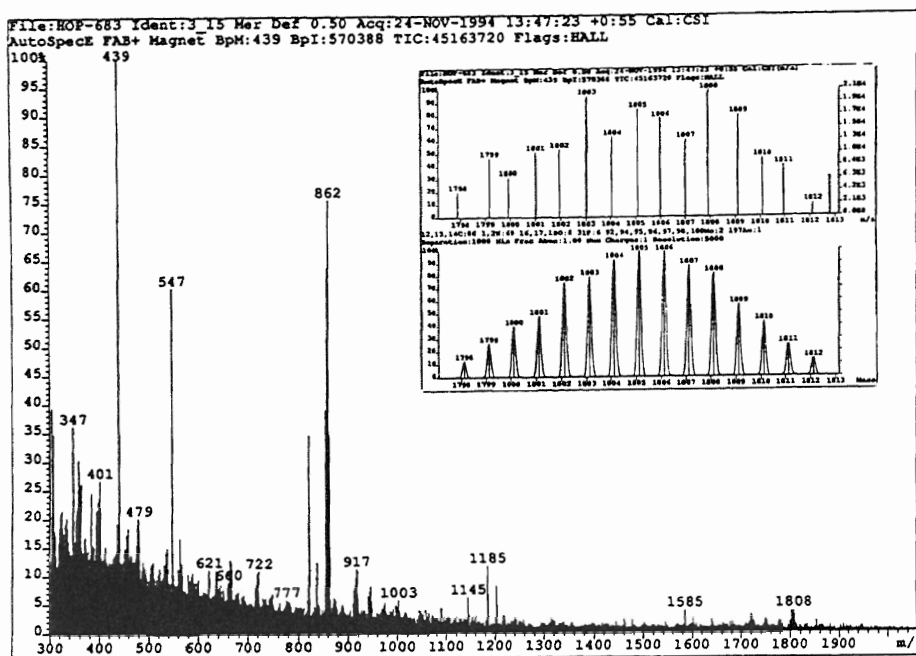
III-4-14. Síntesis de $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]\text{Au}\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Mo}(\text{CO})_4\}$ (35).

A una disolución en diclorometano recién destilado y bajo atmósfera de nitrógeno de $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-tdppm})]$ (0.1 mmol, 0.078 g) se añaden 0.1 mmol (0.113 g) de $[\text{M}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\text{Au}(\text{acac})]$ (33). Al momento la disolución toma color amarillo y tras 1 hora de reacción se filtra sobre diatomeas una ligera turbidez y de la disolución resultante, tras la evaporación parcial del disolvente a vacío y adición de 20 ml de hexano, se cristaliza 35 en forma de un sólido amarillo pálido. Rendimiento: 92%.



IR de 35

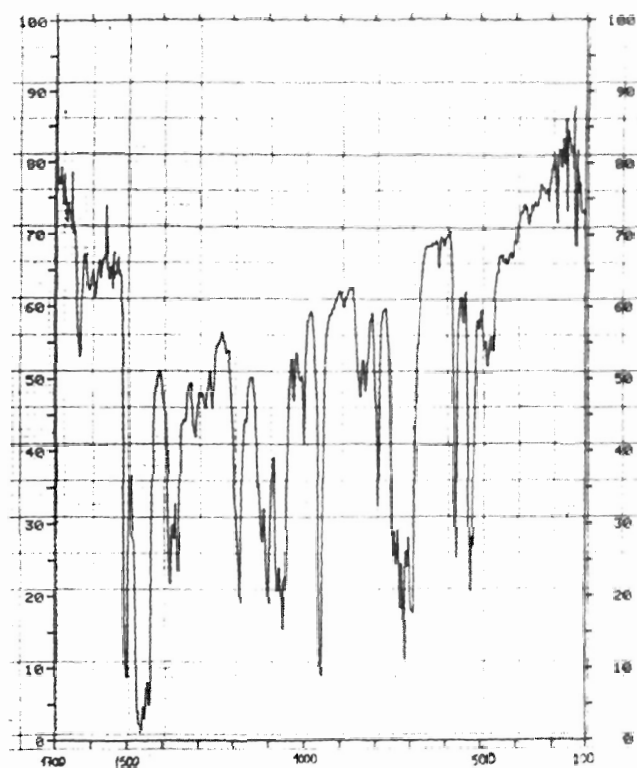
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 35RMN de ^1H de 35



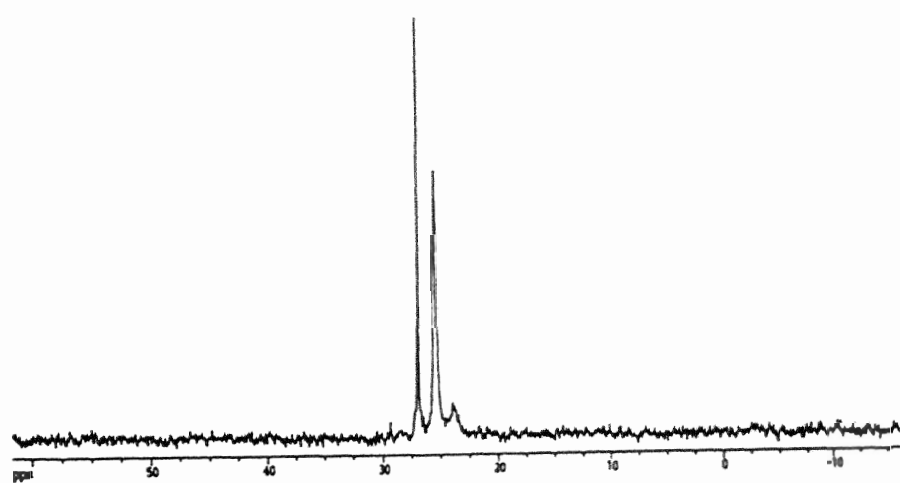
Masas de 35

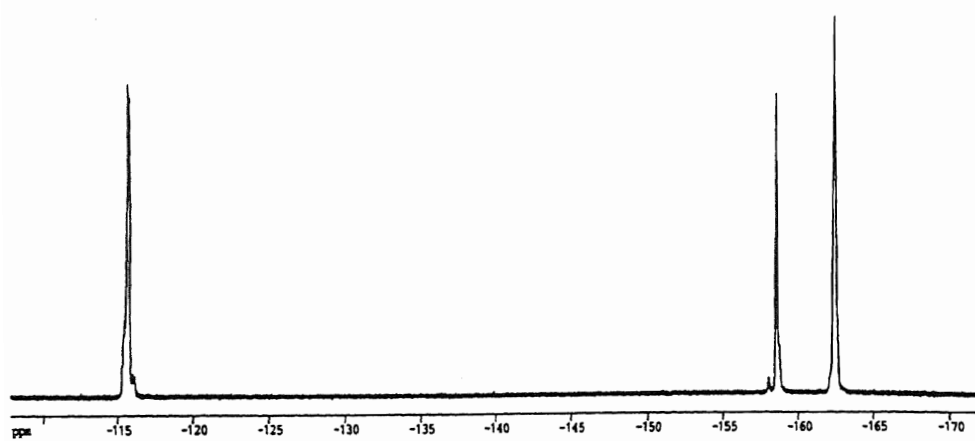
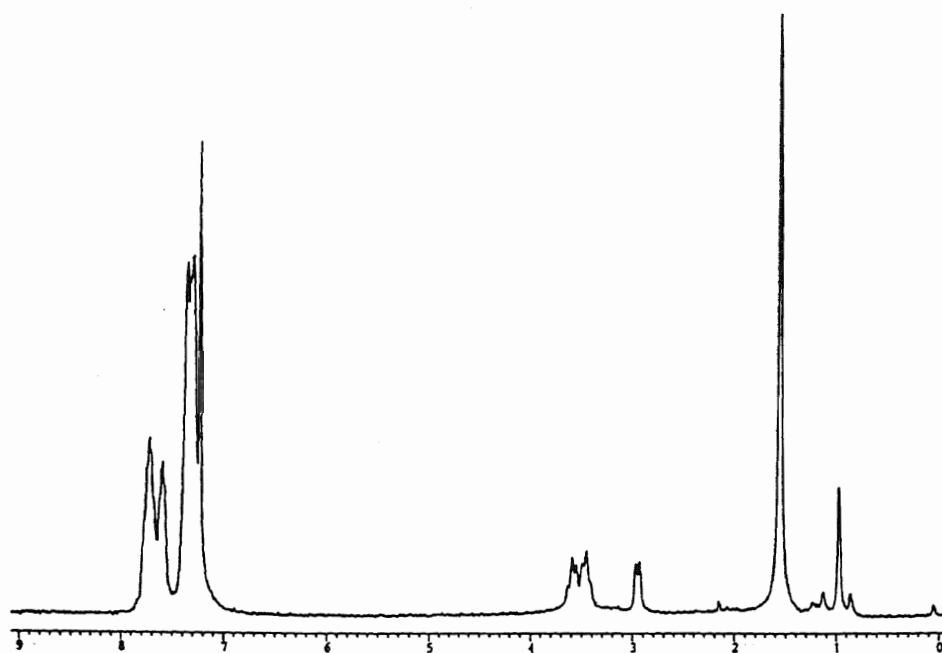
III-4-15. Síntesis de $[\{Au(C_6F_5)\}_2\{(PPh_2CH_2)_2C(CH_3)-CH_2PPh_2O\}]$ (36).

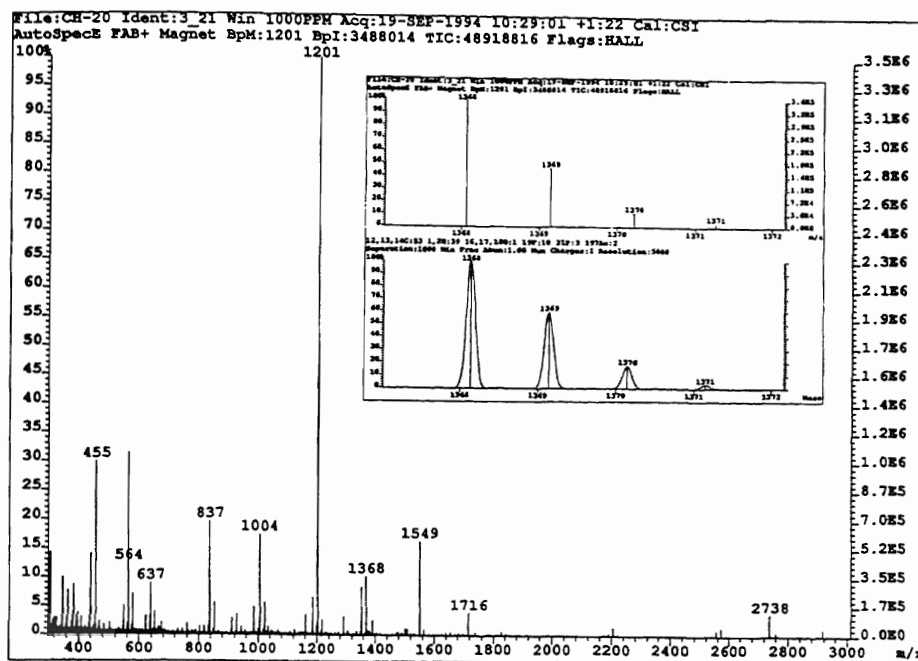
Sobre una disolución de 0.15 mmol (0.094 g) de $(PPh_2CH_2)_3CCH_3$ en diclorometano se adicionan 0.3 mmol (0.136 g) de $[Au(C_6F_5)(tht)]$. La disolución se mantiene en agitación durante una hora, transcurrida la cual se evapora el disolvente a volumen reducido y se añaden unos 15 ml de hexano, con lo que precipita **36** como un sólido blanco. Rendimiento: 64%.



IR de 36

RMN de ³¹P{¹H} de 36

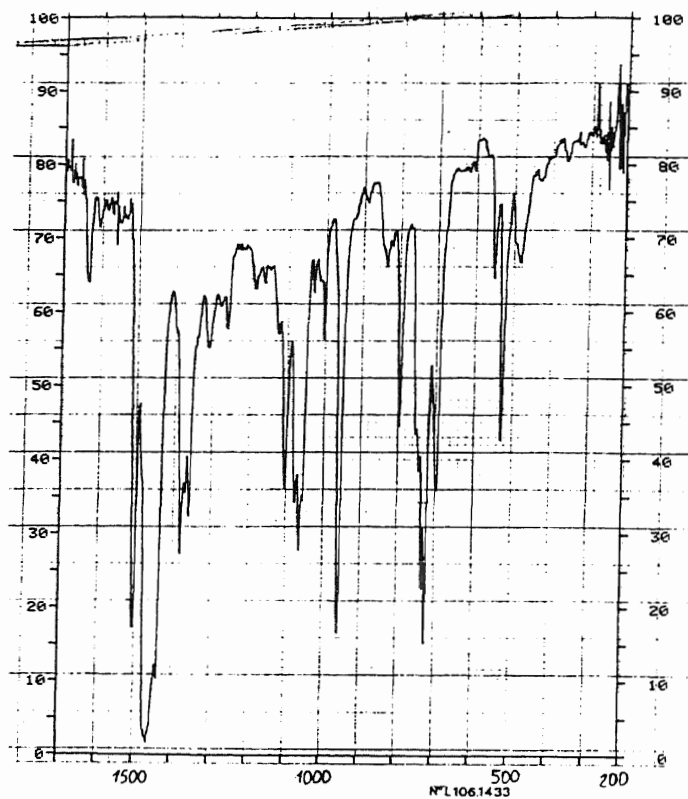
RMN de ^{19}F de 36RMN de ^1H de 36



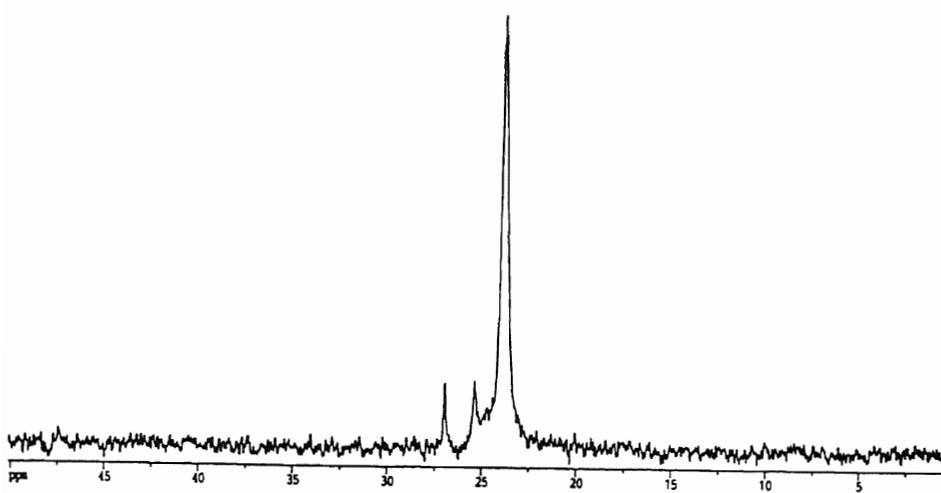
Masas de 36

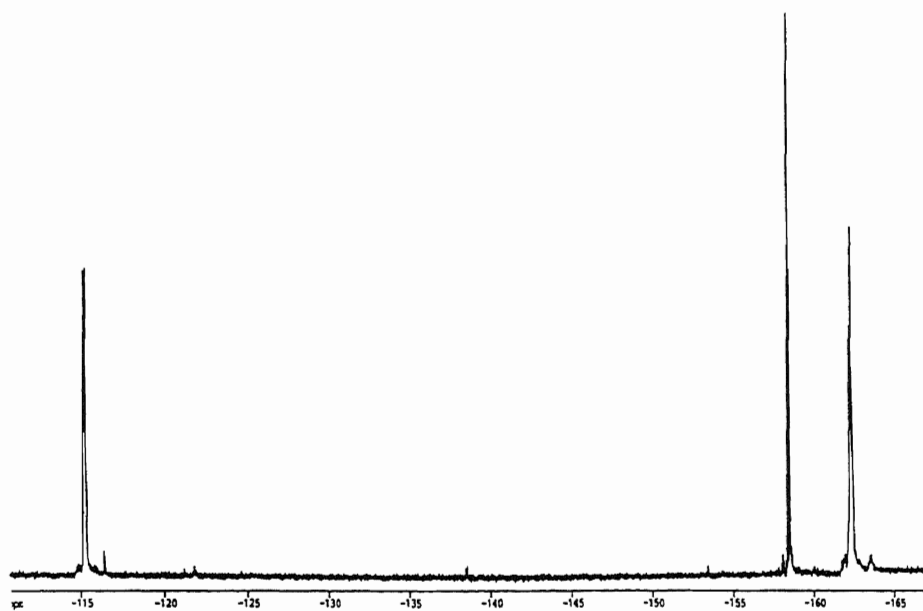
III-4-16. Síntesis de $[[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]_3\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}]$ (37).

A una disolución en diclorometano de tris(difenilfosfinometileno)etano (0.1 mmol, 0.062 g) se añaden 0.3 mmol (0.136 g) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ y tras media hora de reacción a temperatura ambiente se concentra la disolución casi a sequedad. La posterior adición de hexano conduce a la obtención del derivado 37 en forma de un sólido blanco. Rendimiento: 44%.

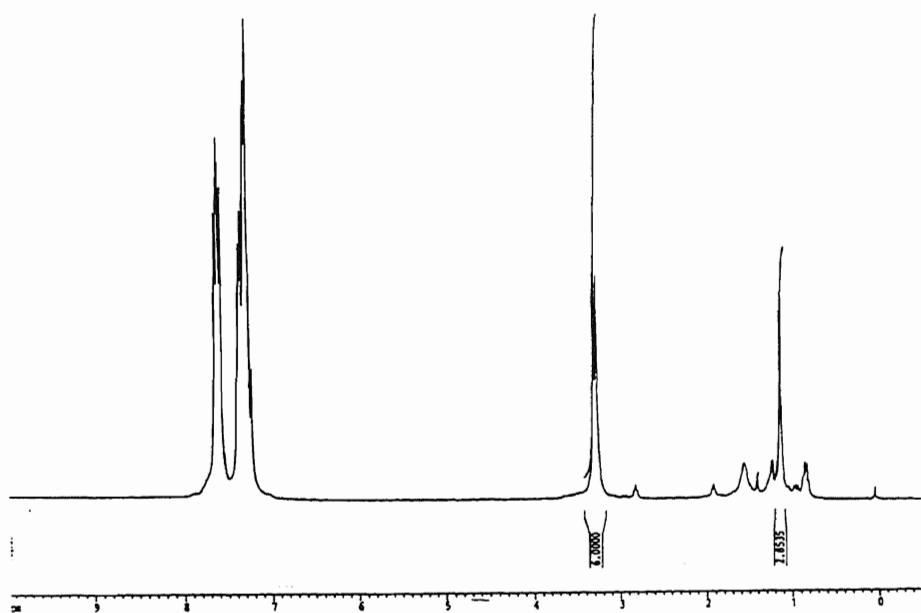


IR de 37

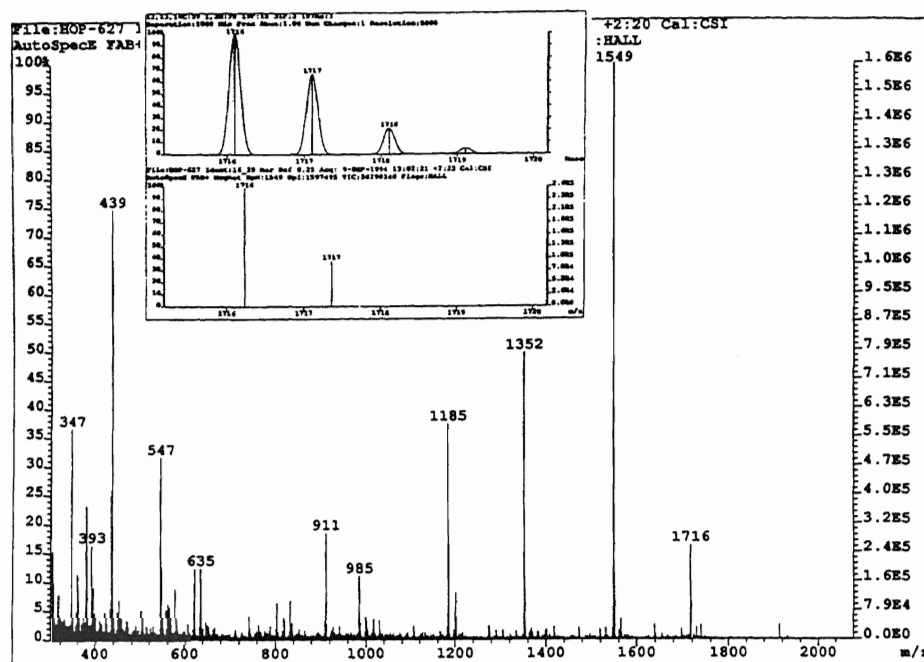
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 37



RMN de ^{19}F de 37



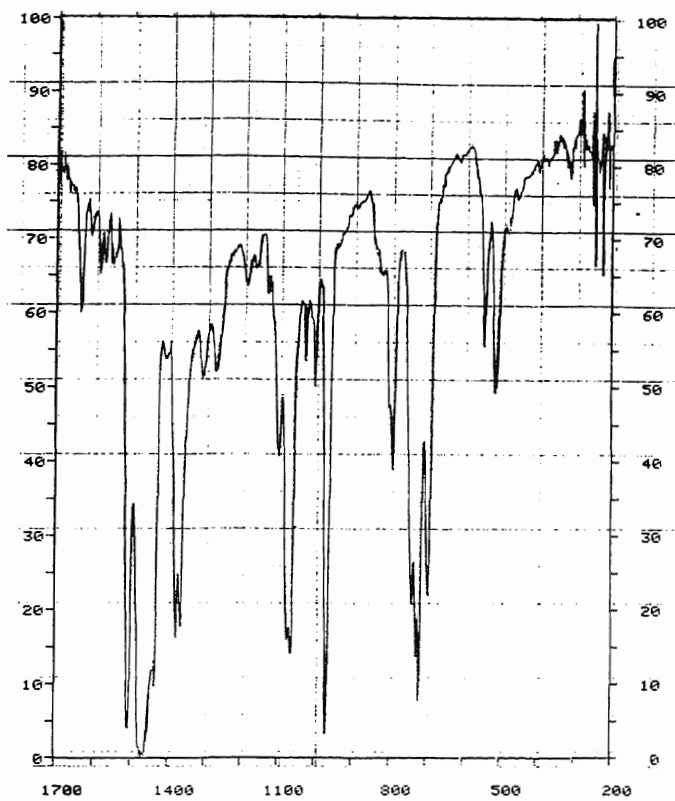
RMN de ^1H de 37



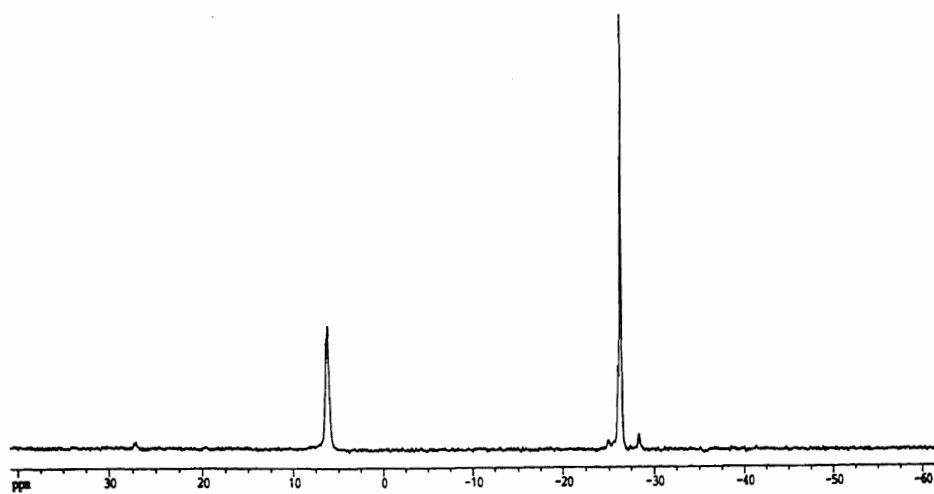
Masas de 37

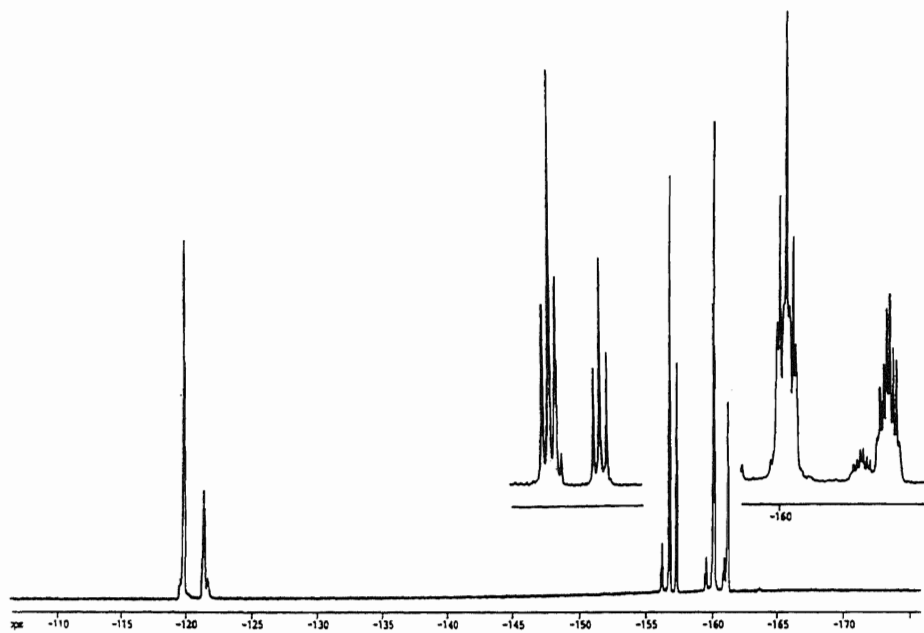
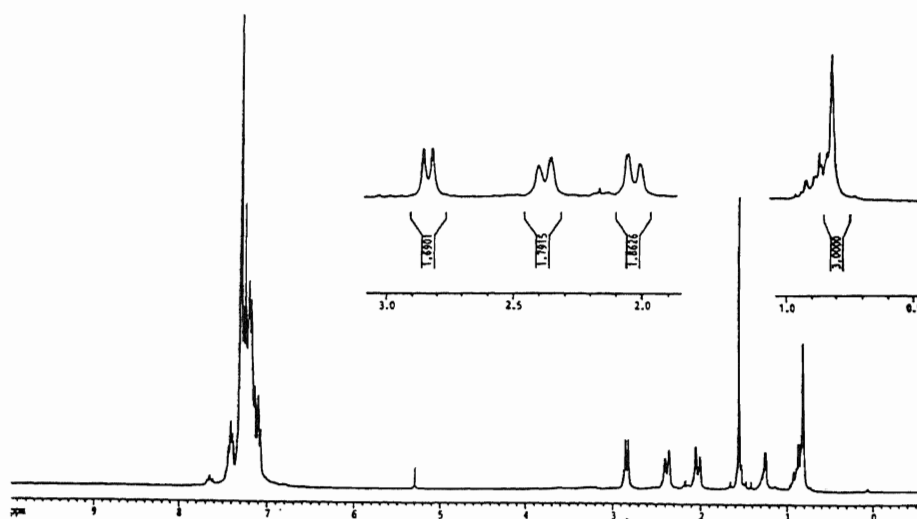
III-4-17. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_3\text{CCH}_3\}]$ (38).

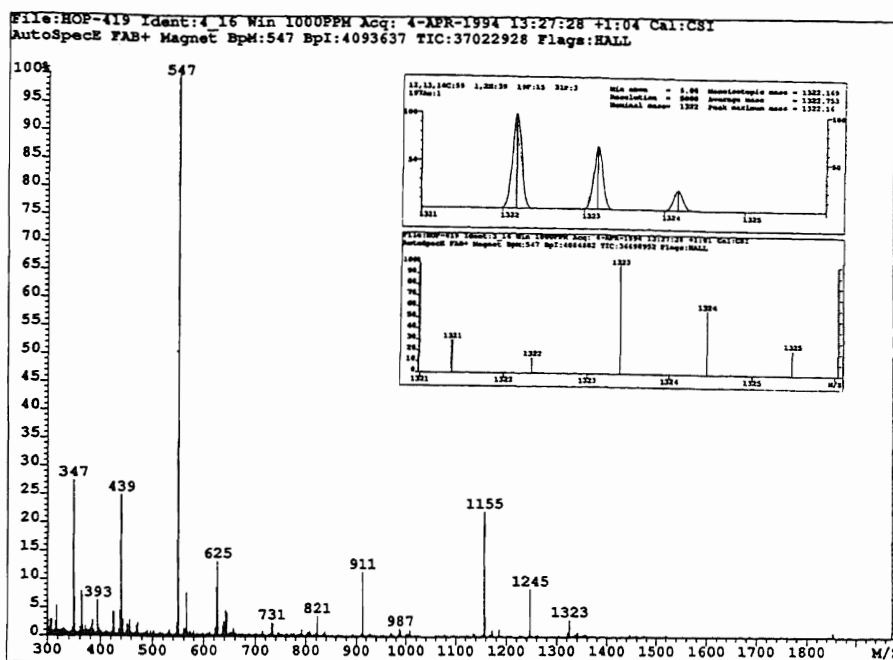
Sobre una disolución en diclorometano 0.2 mmol (0.125 g) de $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_3\text{CCH}_3$ se añaden 0.2 mmol (0.157 g) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{tht})]$. Se mantiene la disolución en agitación a temperatura ambiente durante media hora, tras la cual se evapora totalmente el disolvente y se seca el sólido blanco a vacío para eliminar el tht que pueda quedar. Rendimiento: 77%.



IR de 38

RMN de ³¹P{¹H} de 38

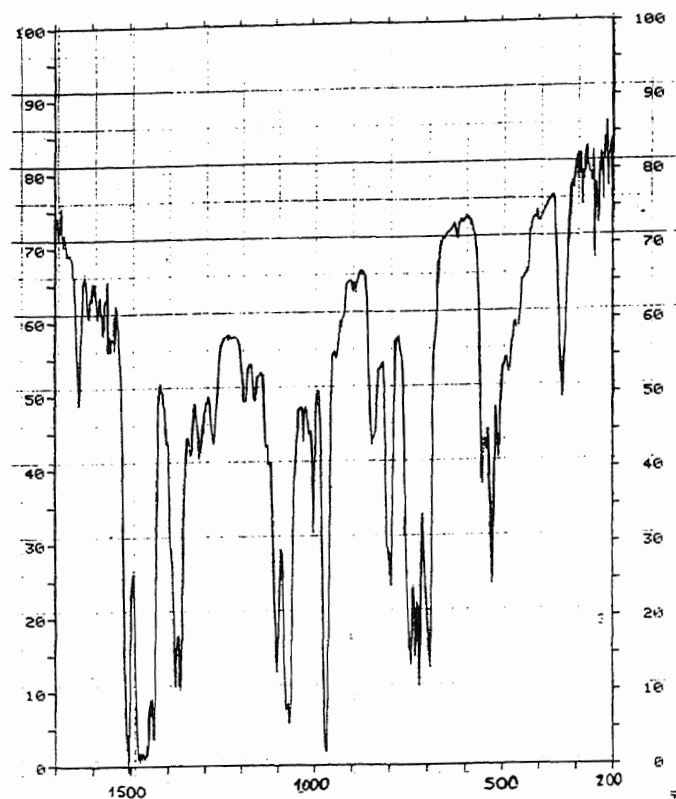
RMN de ^{19}F de 38RMN de ^1H de 38



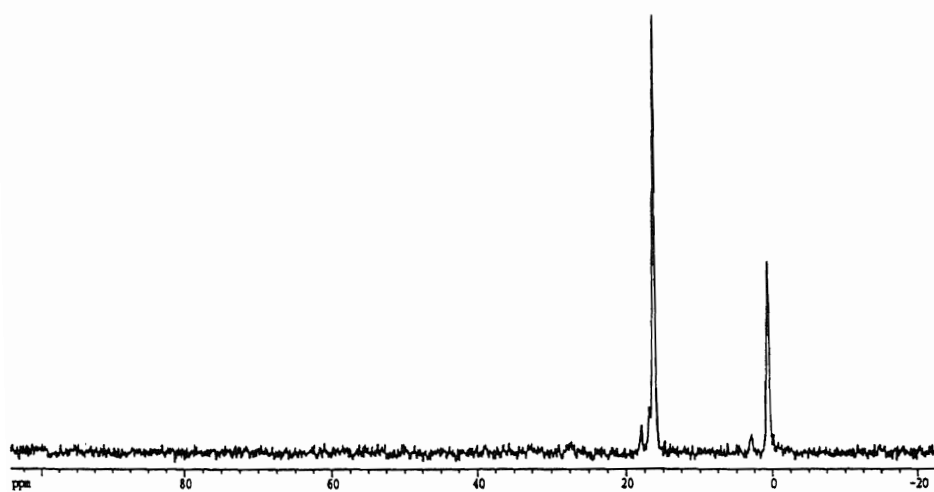
Masas de 38

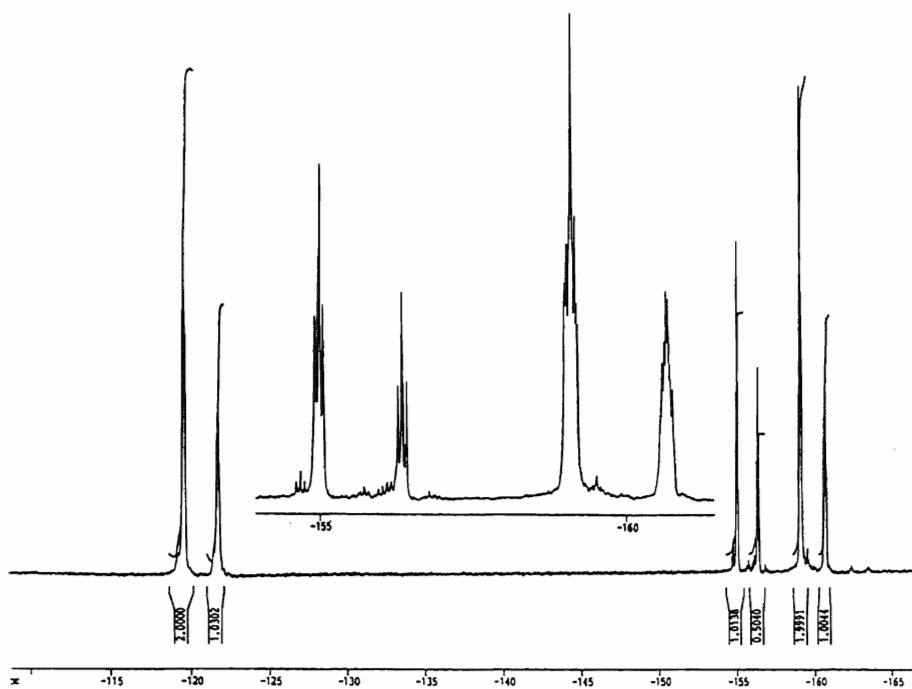
III-4-18. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}-(\text{AuX})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (39), C_6F_5 (40)).

Se añaden 0.2 mmol de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (0.064 g) ó $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ (0.090 g) sobre una disolución que contiene 0.1 mmol (0.132 g) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}]$ (38) en 20 ml de diclorometano. Tras dos horas de reacción la disolución se concentra a vacío y la adición de hexano conduce a la precipitación de los nuevos complejos como sólidos blancos. Rendimientos: 81 (39) ó 39% (40).

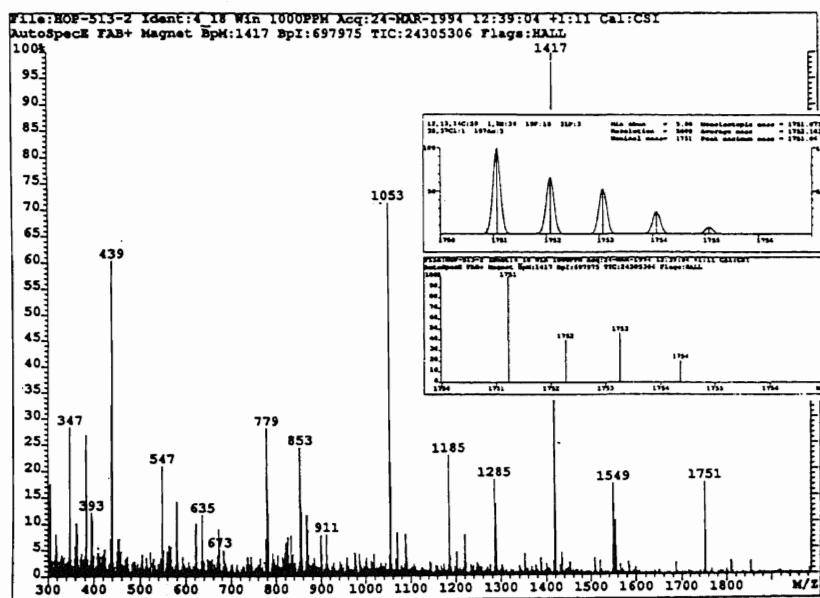


IR de 39

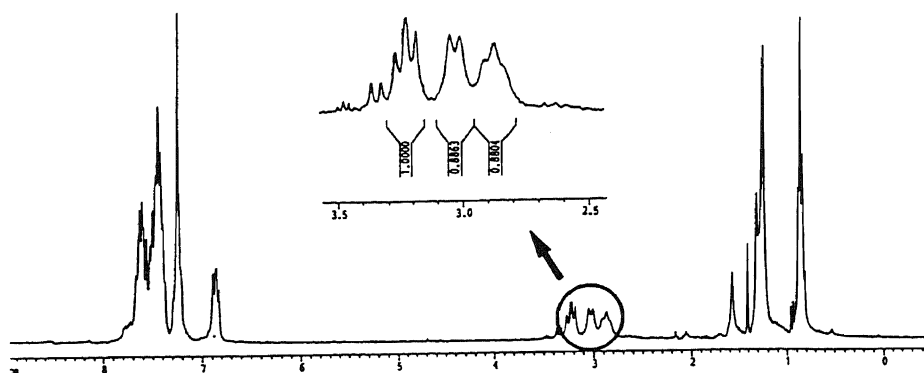
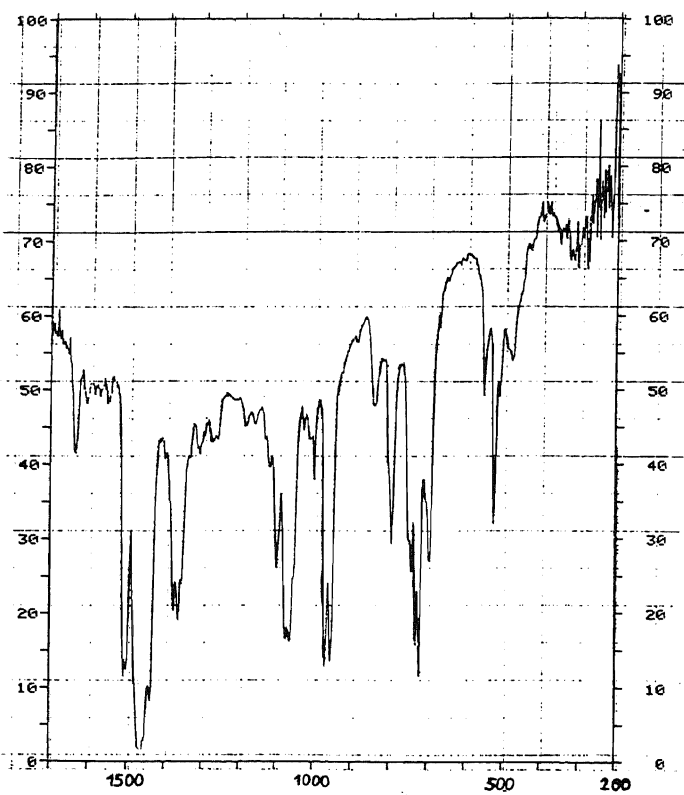
RMN de ³¹P{¹H} de 39



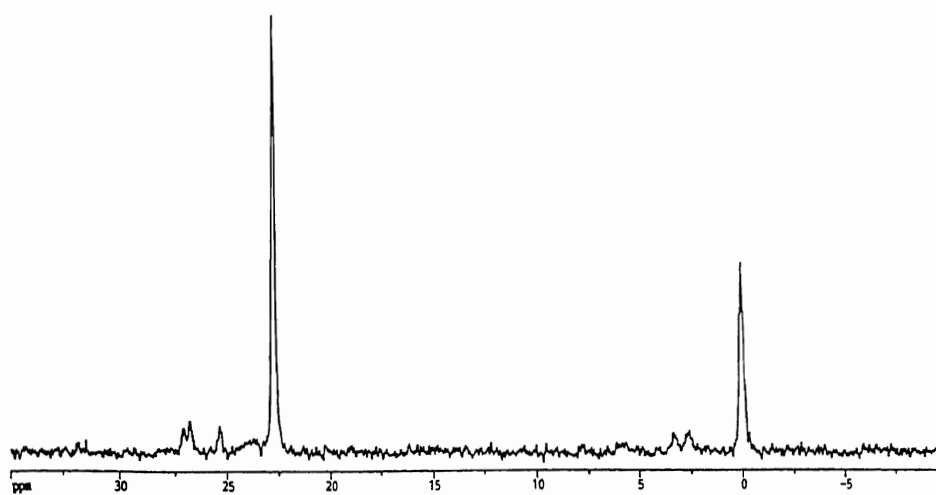
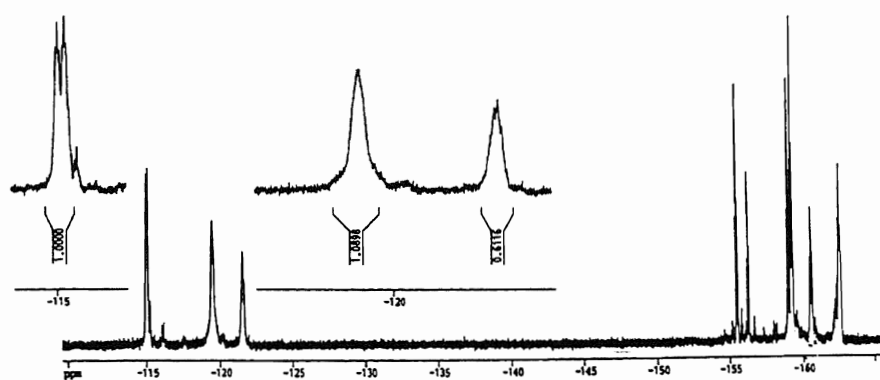
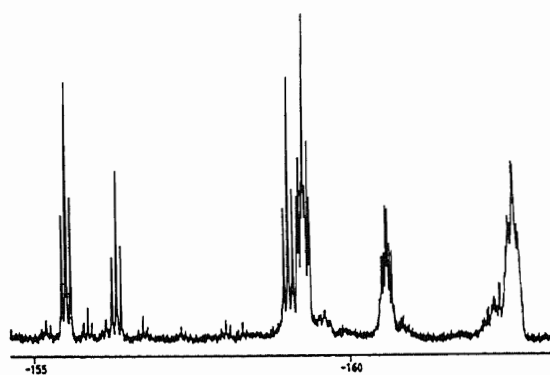
RMN de ^{19}F de 39

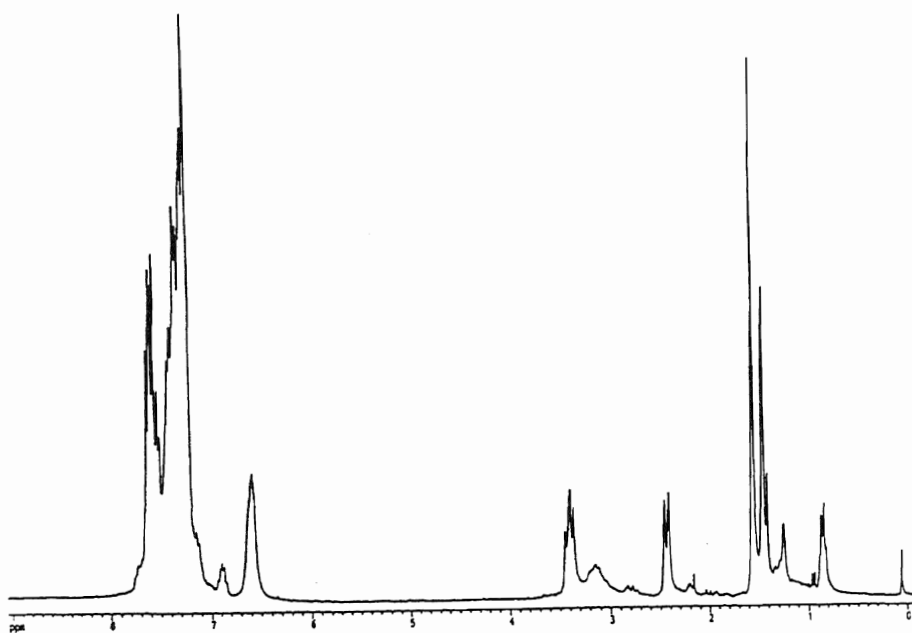
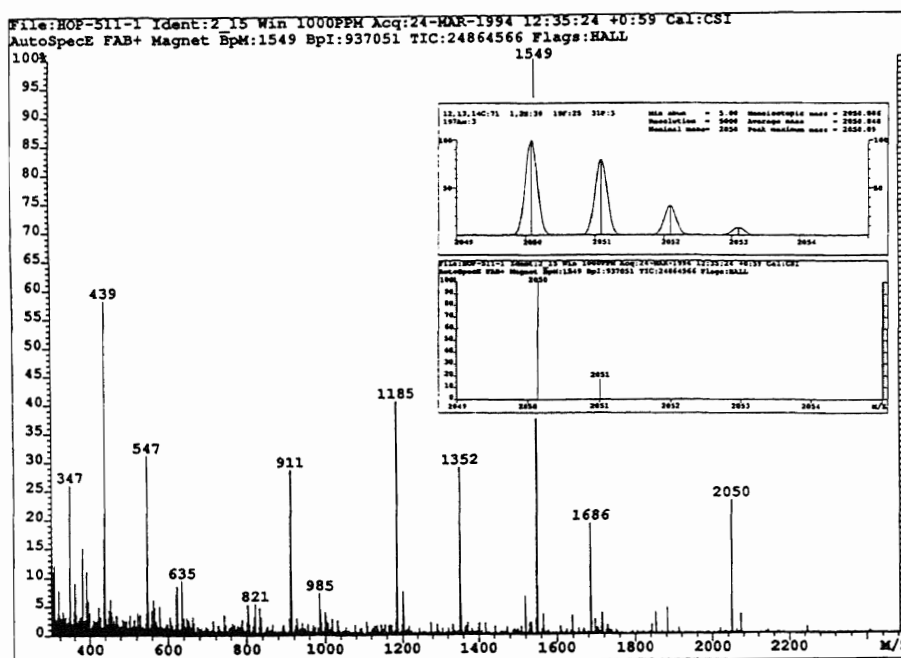


Masas de 39

RMN de ^1H de 39

IR de 40

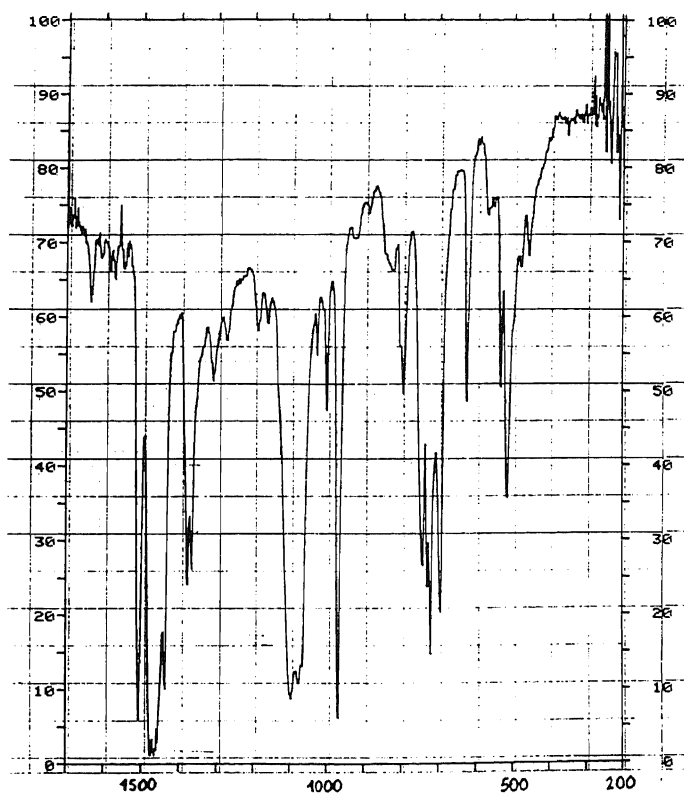
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 40RMN de ^{19}F de 40

RMN de ^1H de 40

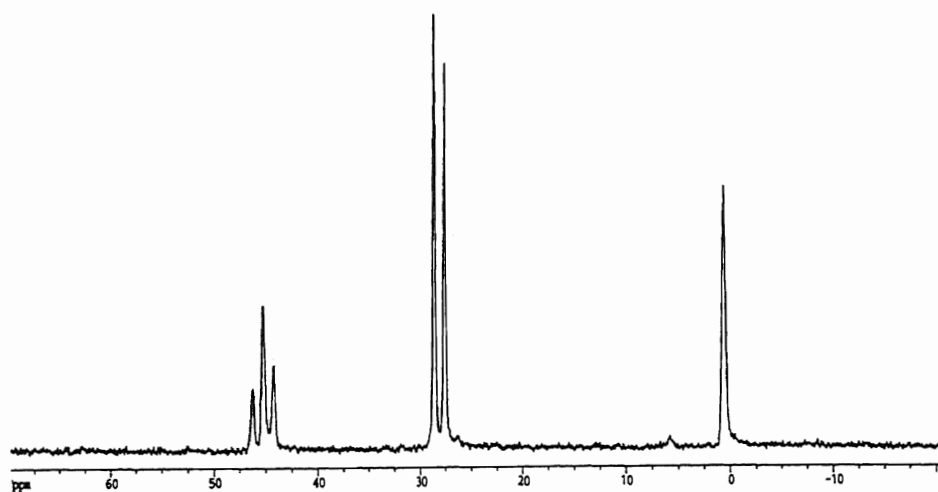
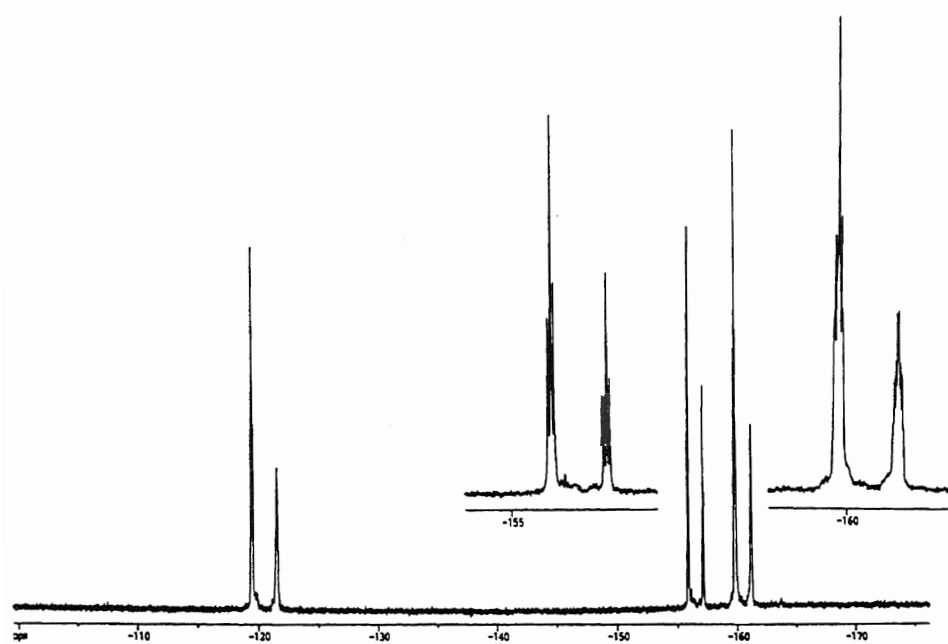
Masas de 40

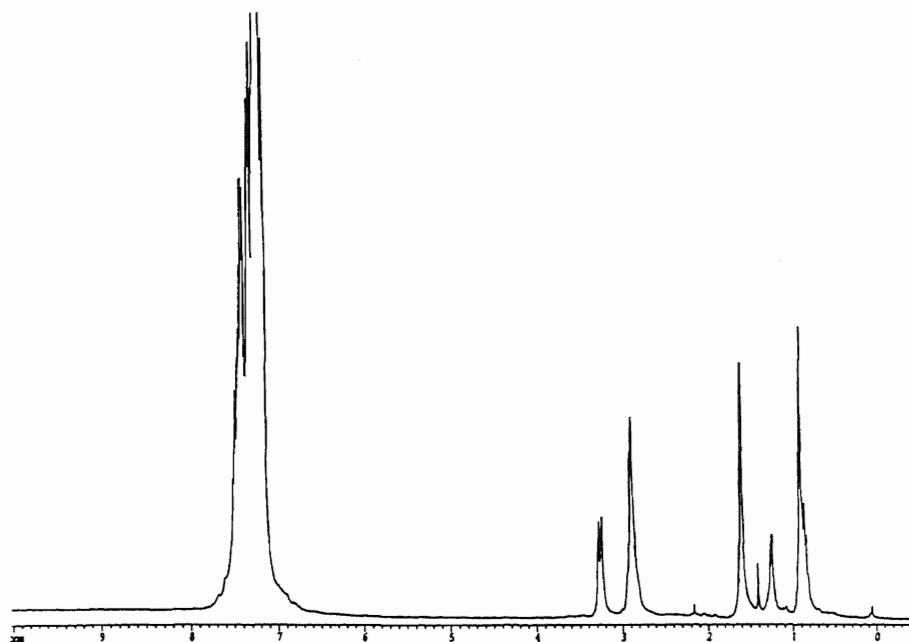
III-4-19. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}]\text{-AuL}]\text{ClO}_4$ (L = PPh_3 (41), CH_2PPh_3 (42)).

A una disolución de 0.1 mmol (0.132 g) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}]$ (38) en 20 ml de diclorometano se añaden 0.1 mmol de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tht})]\text{ClO}_4$ (0.065 g) ó $[\text{Au}(\text{CH}_2\text{PPh}_3)(\text{tht})]\text{ClO}_4$ (0.066 g) y la disolución se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante una hora. Por evaporación del disolvente a vacío hasta 5 ml y adición de unos 20 ml de hexano se obtienen los derivados 41 y 42 como sólidos de color blanco. Rendimientos: 42 (41) ó 63% (42).

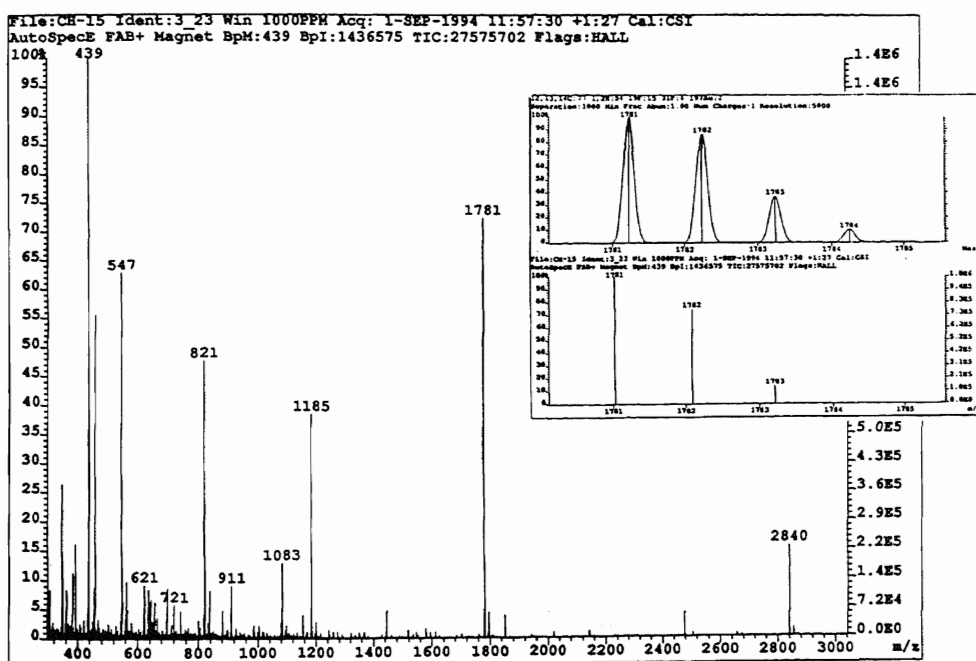


IR de 41

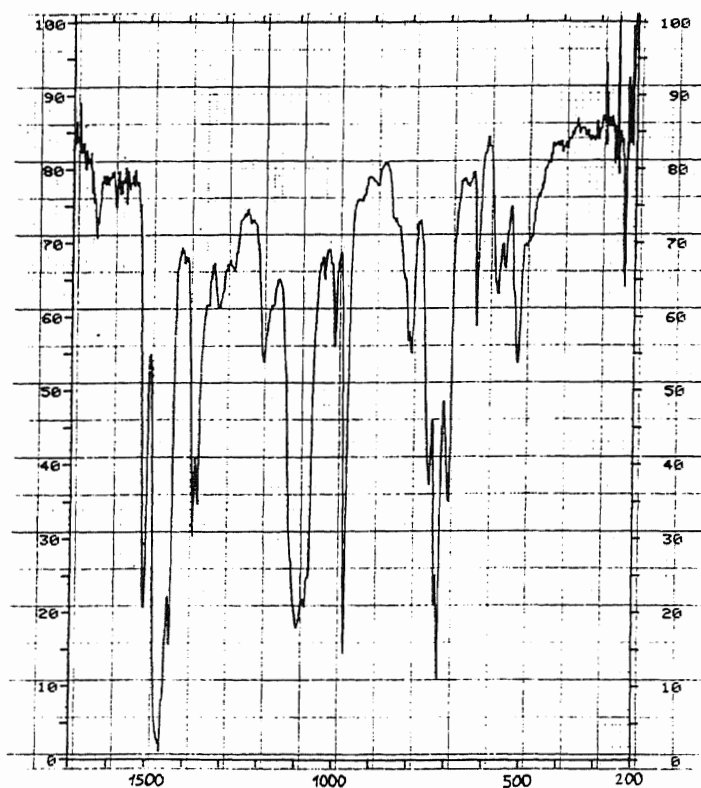
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 41RMN de ^{19}F de 41



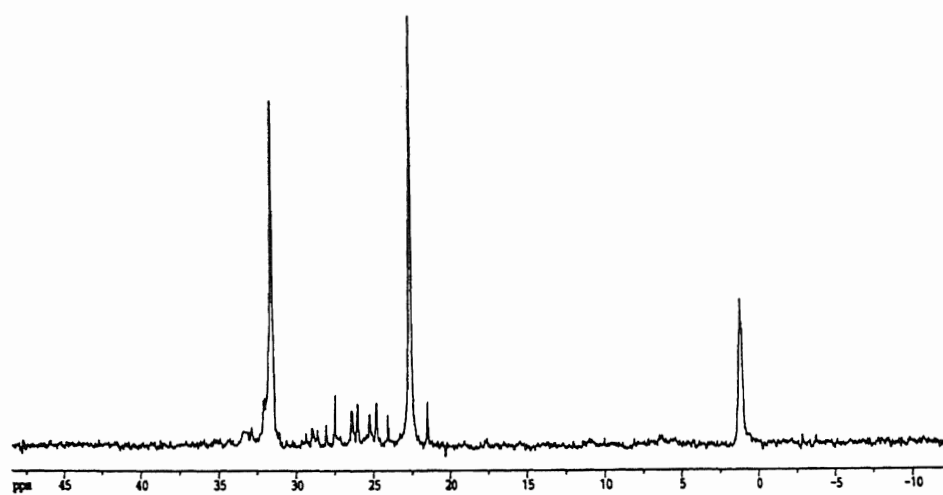
RMN de ^1H de 41

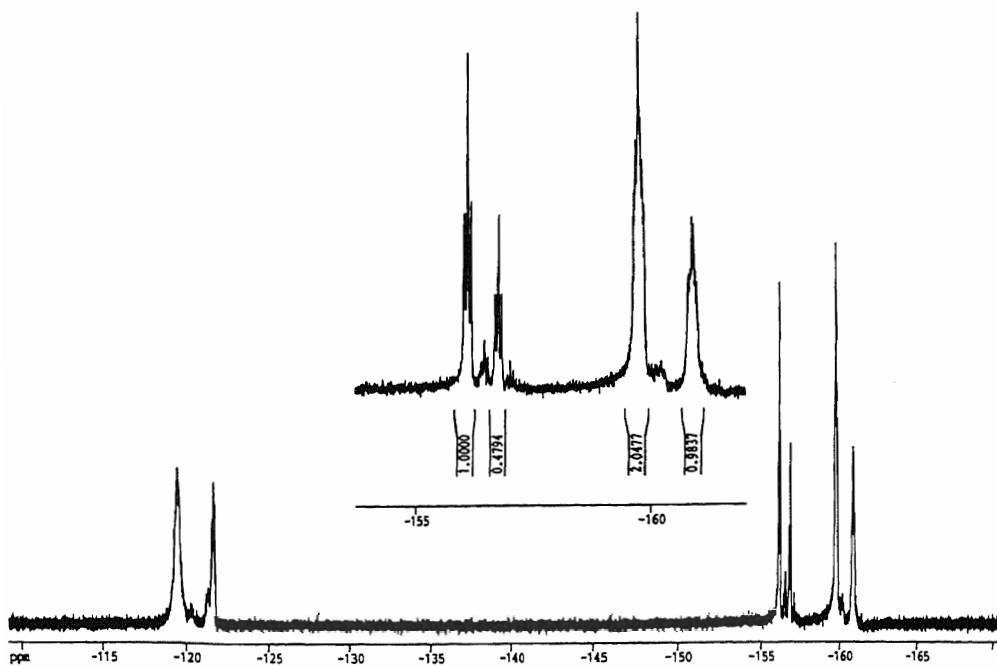
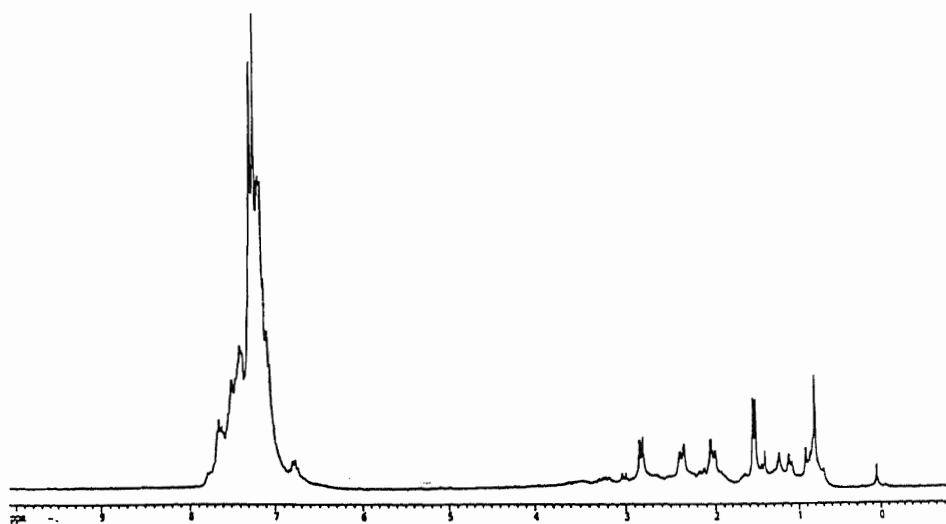


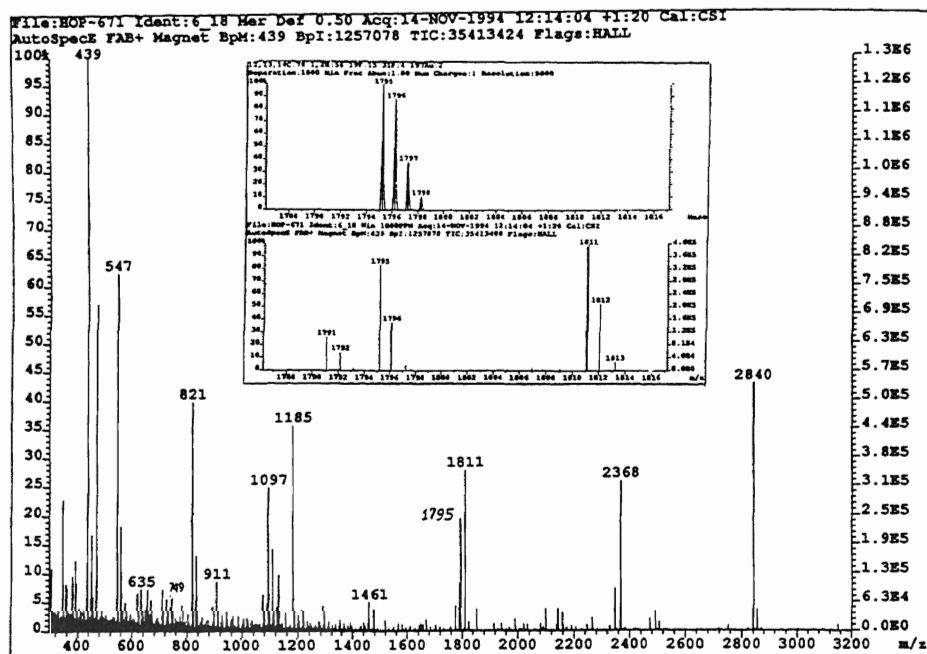
Masas de 41



IR de 42

RMN de ³¹P{¹H} de 42

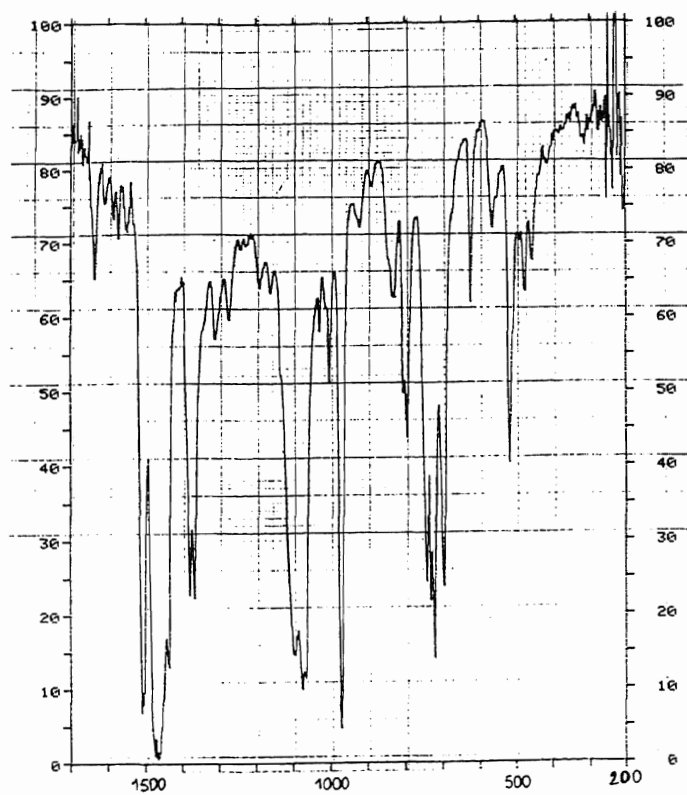
RMN de ^{19}F de 42RMN de ^1H de 42



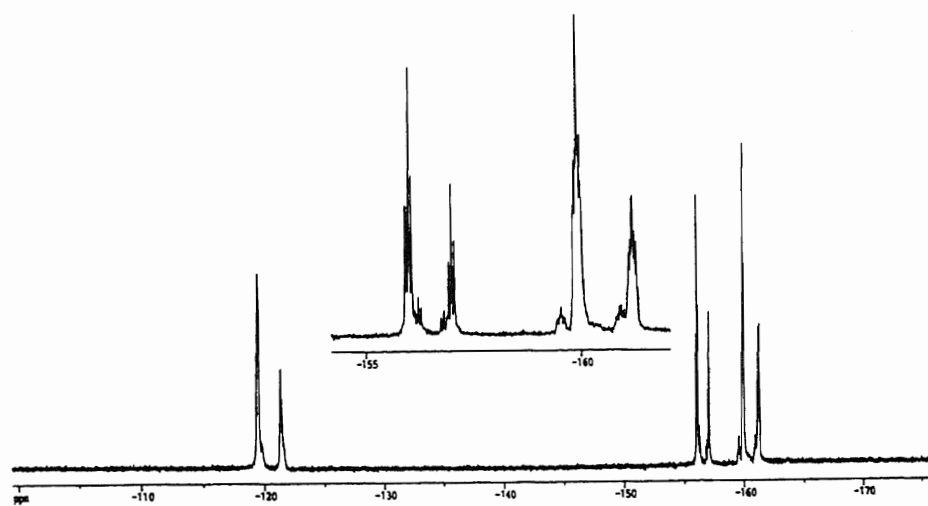
Masas de 42

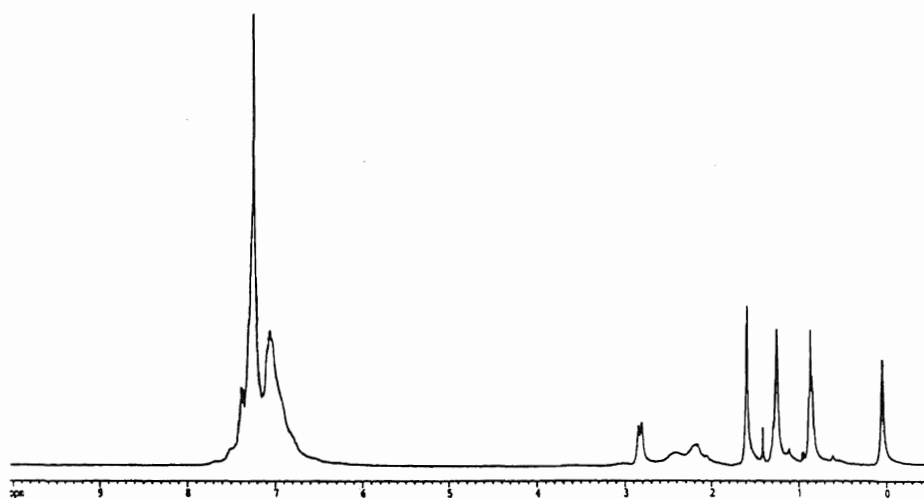
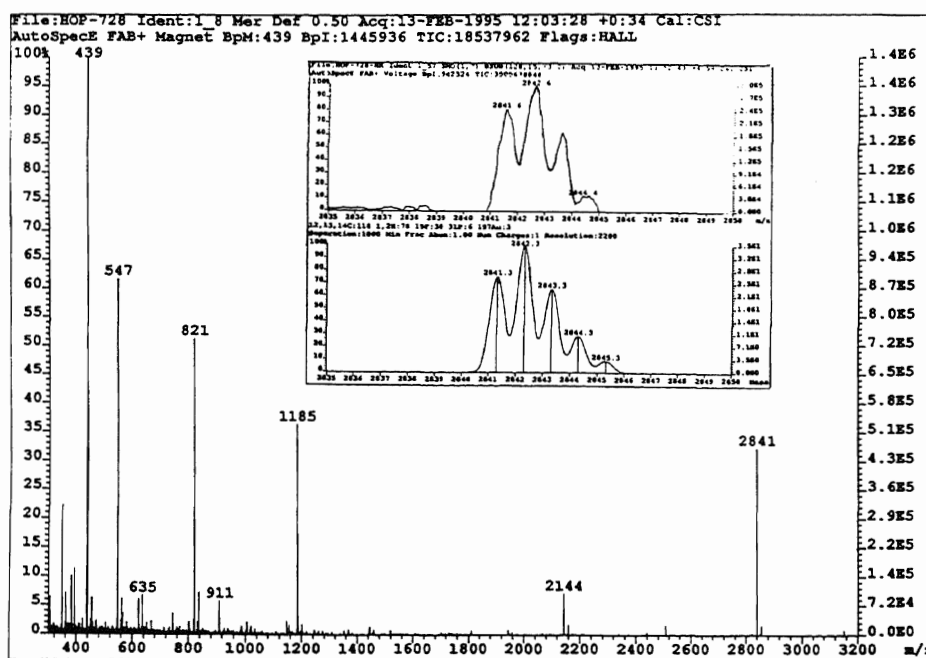
III-4-20. Síntesis de $\left[\left\{ \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \left\{ \text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2 \right\} \right\} \right]_2\text{Au} \text{ClO}_4$ (**43**).

Sobre una disolución de 0.1 mmol (0.264 g) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}]$ (**38**) en diclorometano se adicionan 0.1 mmol (0.047 g) de $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$. Tras media hora de reacción, se evapora el disolvente a volumen reducido, y la posterior adición de hexano permite obtener el nuevo compuesto **43** como un sólido blanco. Rendimiento: 57%.

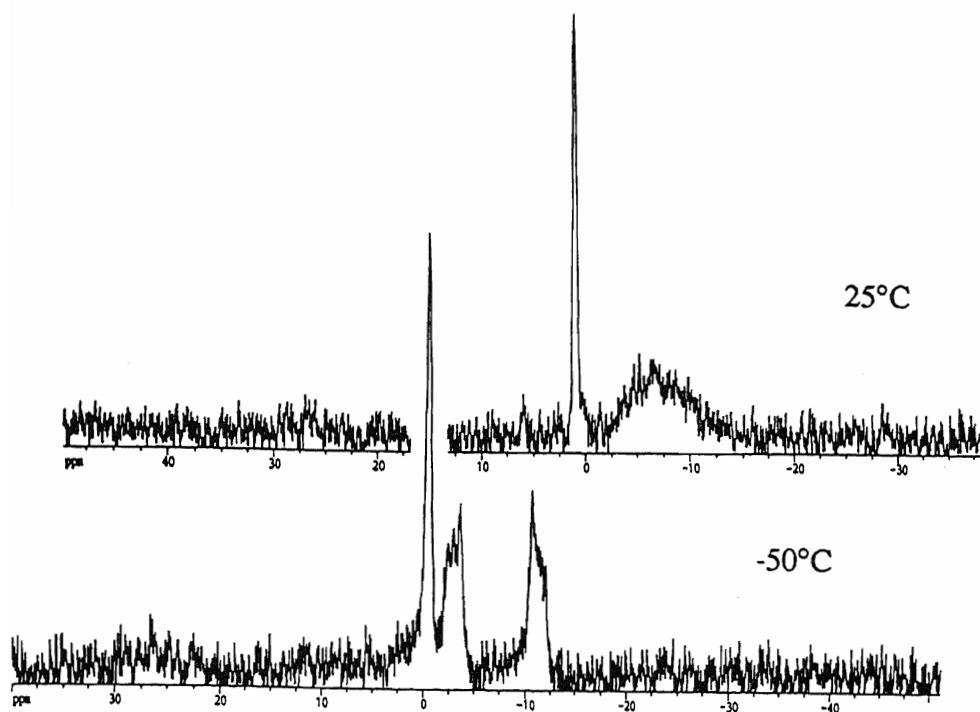


IR de 43

RMN de ¹⁹F de 43

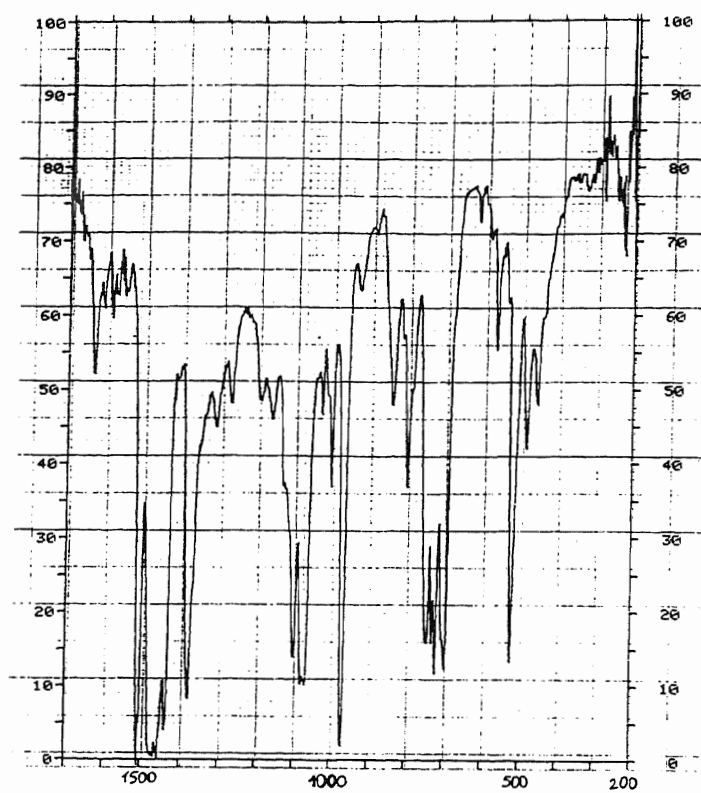
RMN de ^1H de 43

Masas de 43

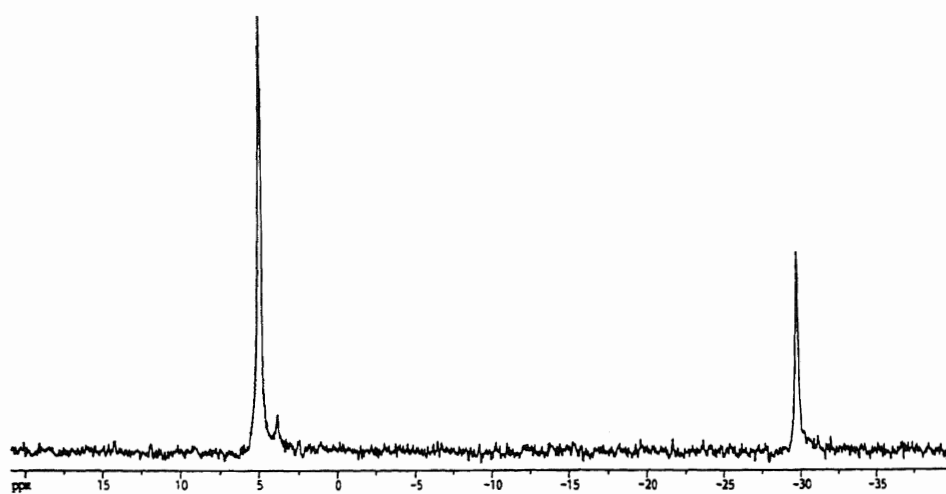
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **43**

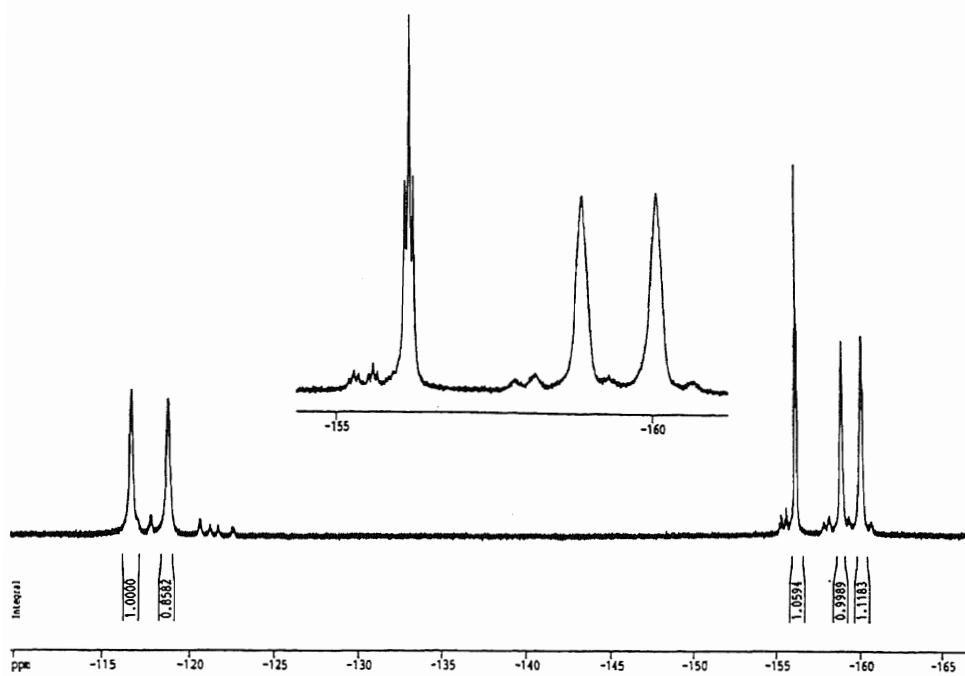
III-4-21. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}]\text{Cl}$ (44**).**

Sobre una disolución en diclorometano recién destilado y bajo atmósfera de nitrógeno de 0.2 mmol (0.125 g) de $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_3\text{CCH}_3$ se añaden 0.1 mmol (0.113 g) de $[\text{Au}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$. La disolución se mantiene en agitación durante una hora, transcurida la cual se concentra la disolución a vacío hasta unos 5 ml y se añaden 20 ml de éter dietílico, lo que conduce a la precipitación de **44** como un sólido blanco. Rendimiento: 90%.

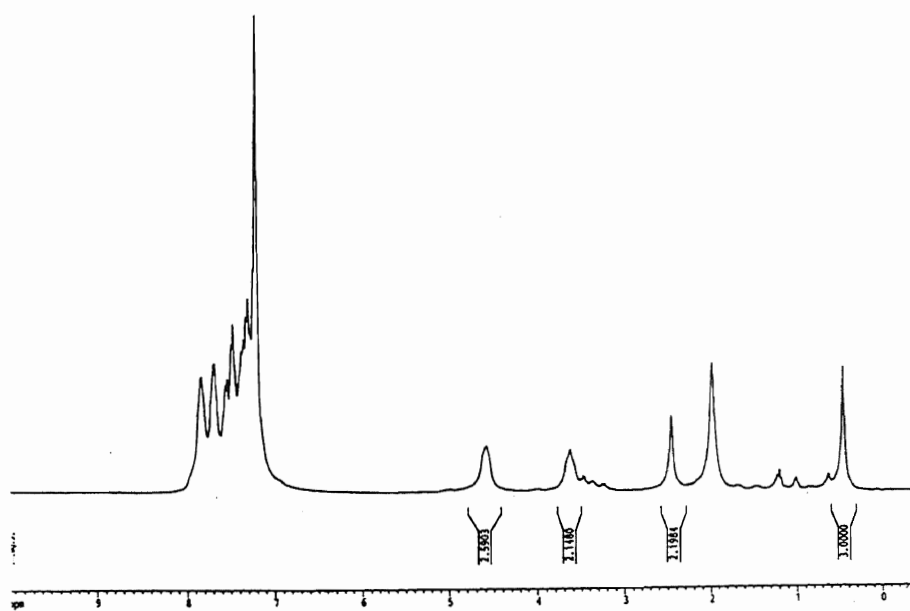


IR de 44

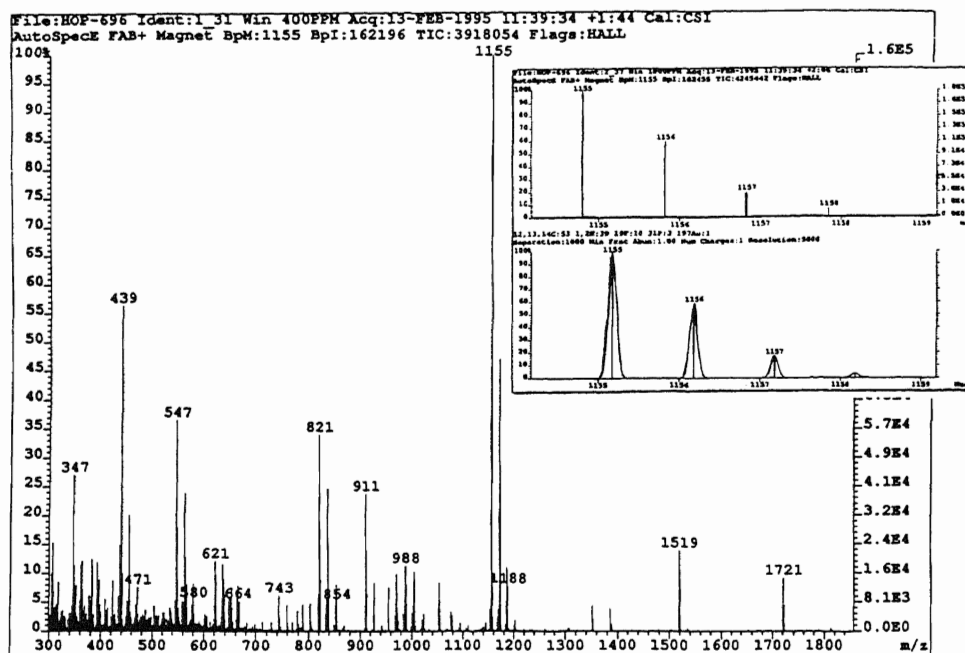
RMN de ³¹P{¹H} de 44



RMN de ^{19}F de 44



RMN de ^1H de 44



Masas de 44

III-4-22. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cl}$ (**45**).

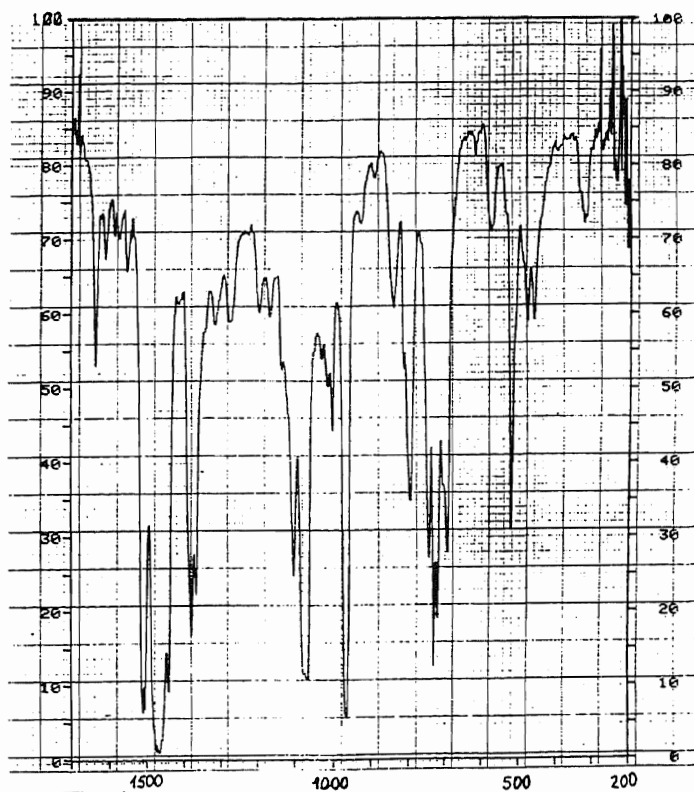
El derivado catiónico **45** se obtiene a través de dos métodos diferentes:

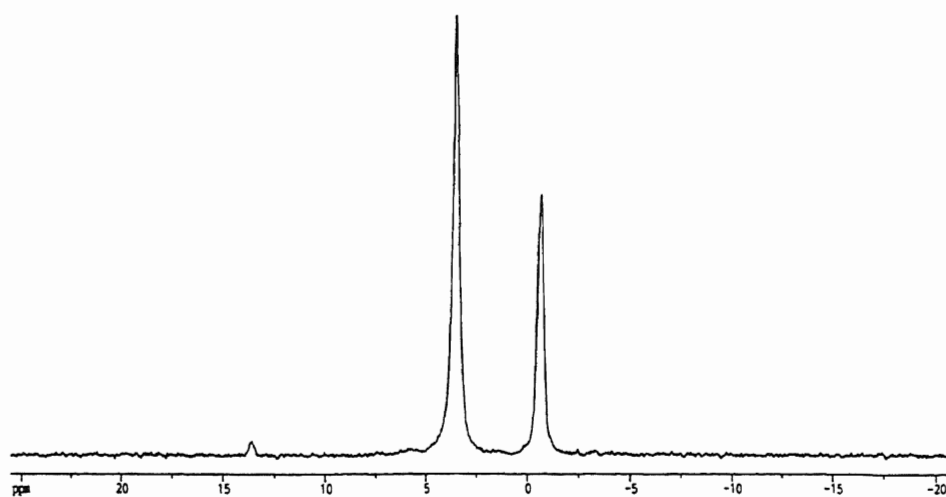
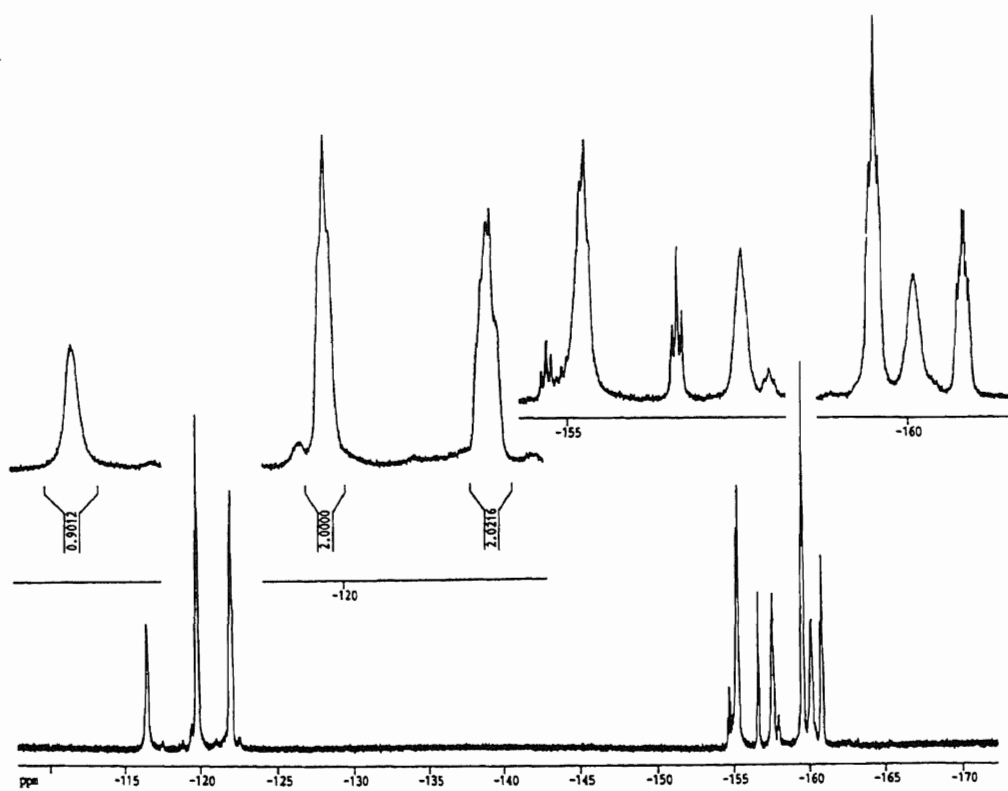
Método 1:

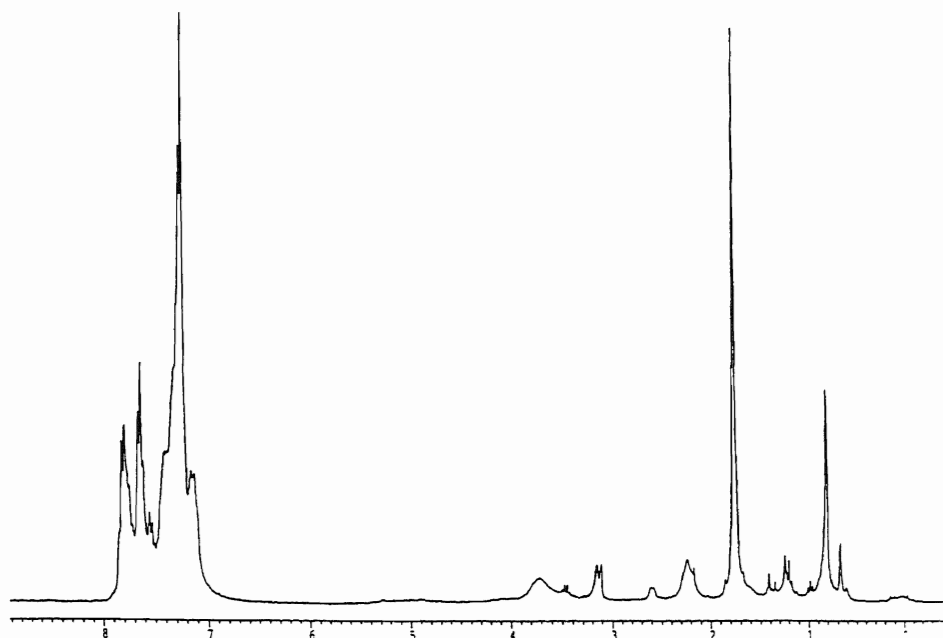
A una disolución de 0.1 mmol (0.119 g) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]\text{Cl}$ (**44**) en diclorometano se adiciona $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{tht})]$ (0.1 mmol, 0.079 g) y tras una hora de reacción a temperatura ambiente, se evapora disolvente a volumen reducido. La posterior adición de unos mililitros de hexano (20 ml) permite obtener el nuevo derivado **45**, que precipita en forma de un sólido blanco muy cristalino. Rendimiento: 84%.

Método 2:

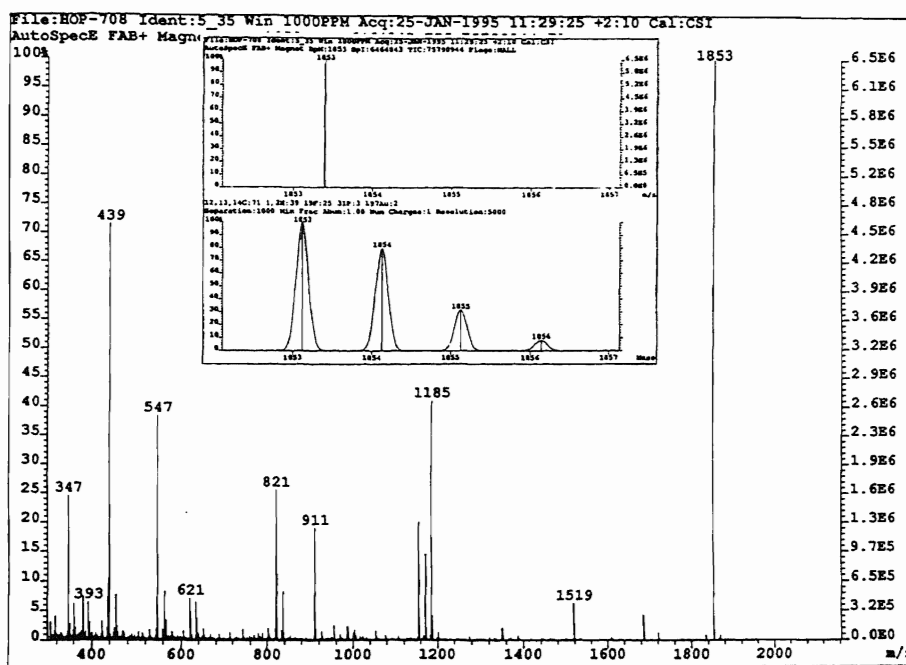
Sobre una disolución en diclorometano que contiene 0.2 mmol (0.264 g) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}]$ (**38**) se añaden 0.1 mmol (0.113 g) de $[\text{Au}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$. La disolución resultante se mantiene en agitación magnética durante una hora, tras la cual, por evaporación del disolvente a vacío y adición de hexano precipita **45**, como un sólido brillante de color blanco. Rendimiento: 64%.

IR de **45**

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 45RMN de ^{19}F de 45



RMN de ¹H de 45



Masas de 45

III-4-23. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{ClO}_4$ (46**).**

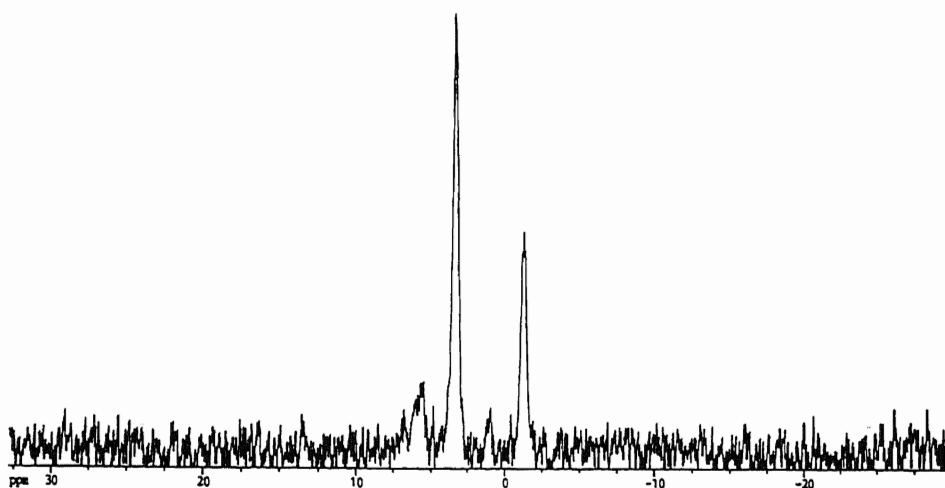
Su síntesis se ha llevado a cabo por diferentes métodos:

Método 1:

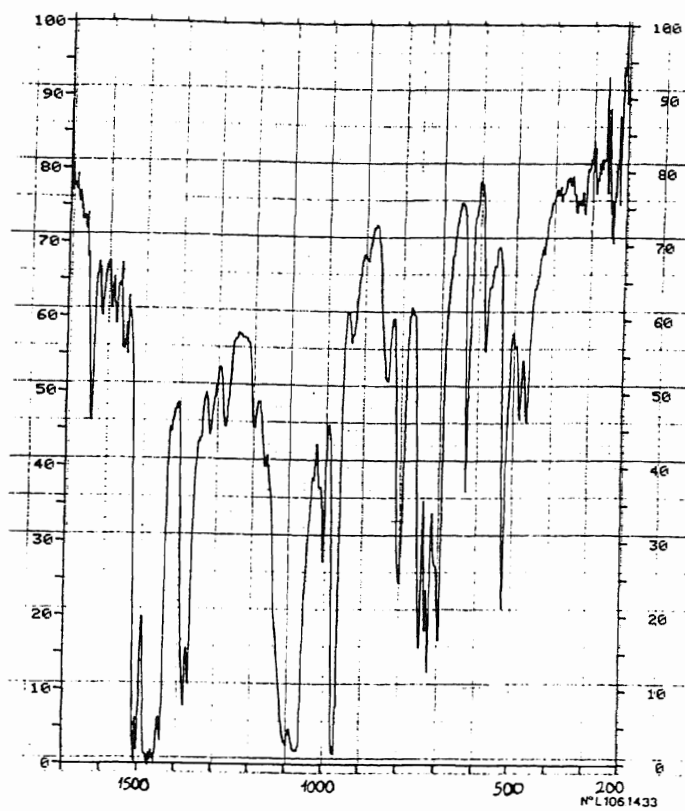
Sobre una disolución recién preparada de 0.1 mmol de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{OEt}_2)_2]\text{ClO}_4$ se adicionan 0.1 mmol (0.132 g) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\}]$ (**38**), sin que se observe cambio alguno. Se mantiene la disolución en agitación durante dos horas, transcurridas las cuales la evaporación parcial del disolvente y adición de 20 ml de hexano, conduce a la precipitación del derivado **46**, como un sólido blanco, que se filtra y lava con hexano. Rendimiento: 80%.

Método 2:

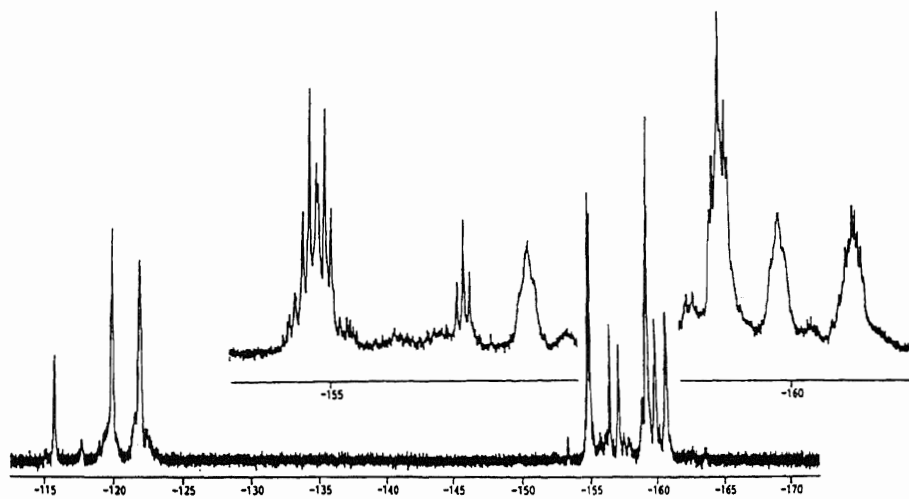
A una disolución en diclorometano de 0.1 mmol (0.189 g) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Cl}$ (**45**) se añade un exceso de $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y la mezcla se mantiene en agitación magnética durante dos horas. Al cabo de ese tiempo, se filtra el sólido en suspensión sobre una capa de un cm. de tierra de diatomeas y el filtrado se concentra a vacío. La posterior adición de hexano conduce a la obtención de **46**, como un sólido de color blanco. Rendimiento: 86%.



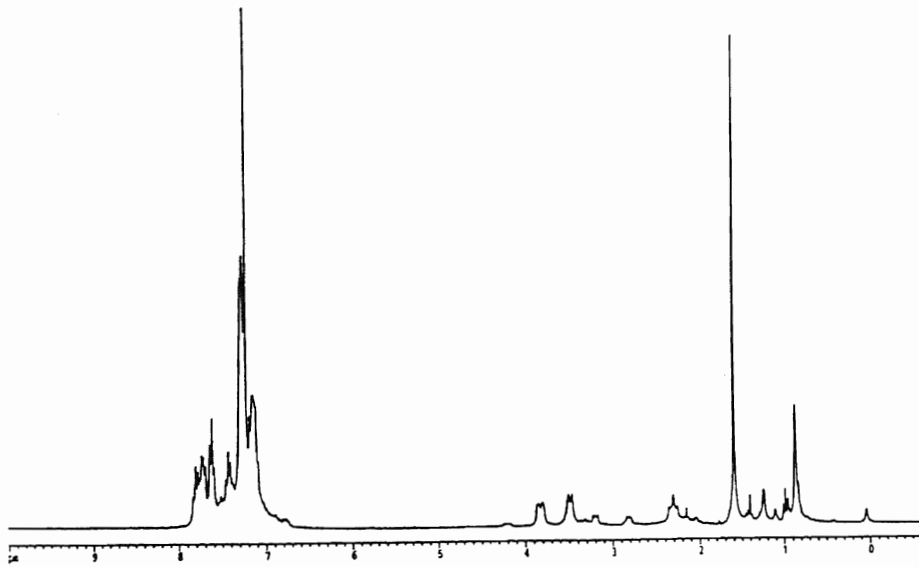
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **46**



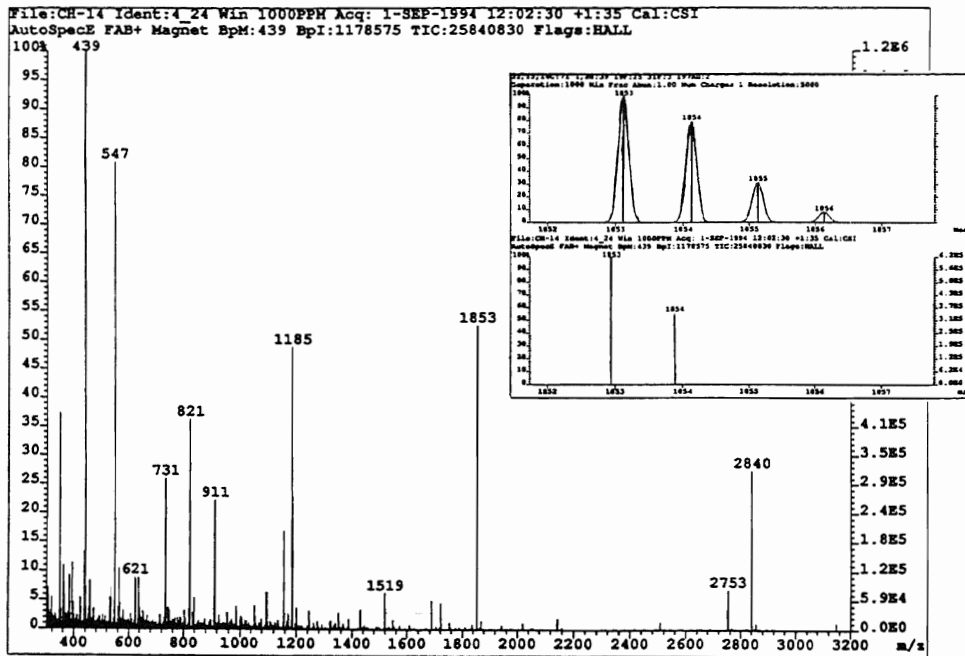
IR de 46



RMN de ¹⁹F de 46



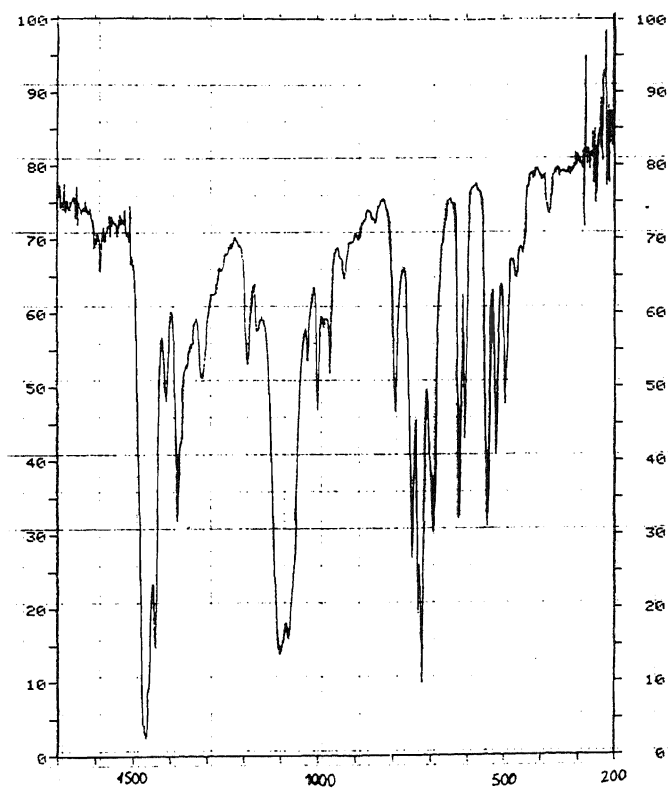
RMN de ^1H de 46



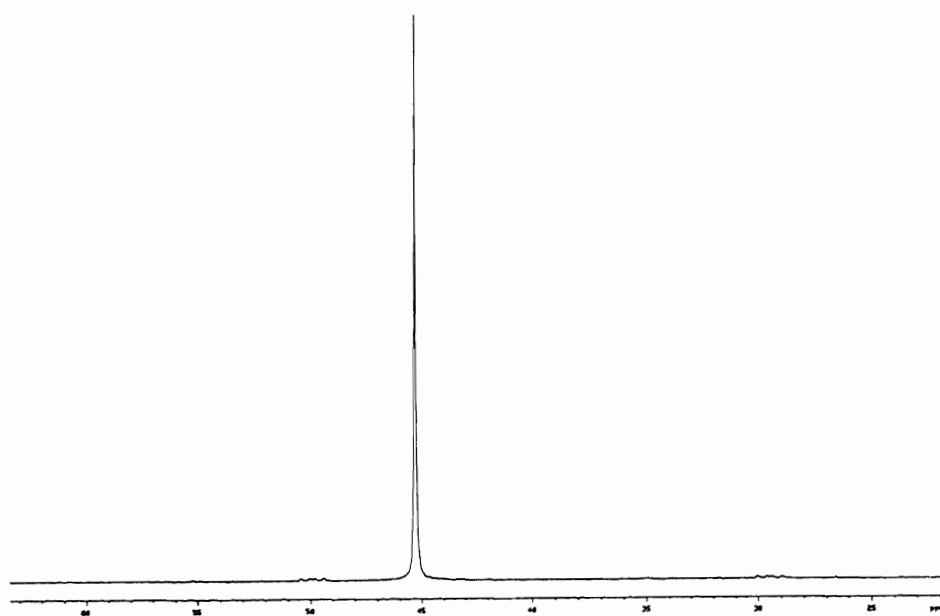
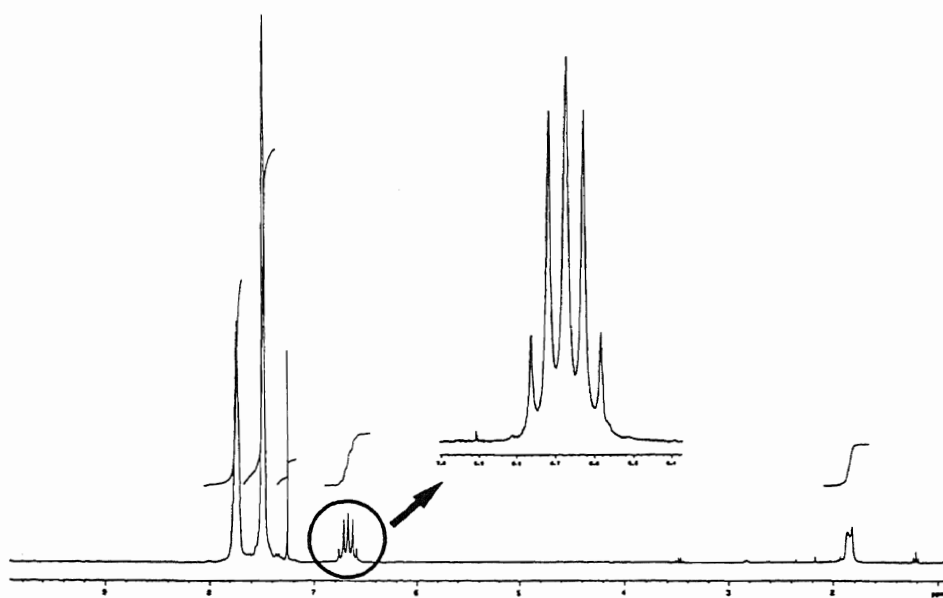
Masas de 46

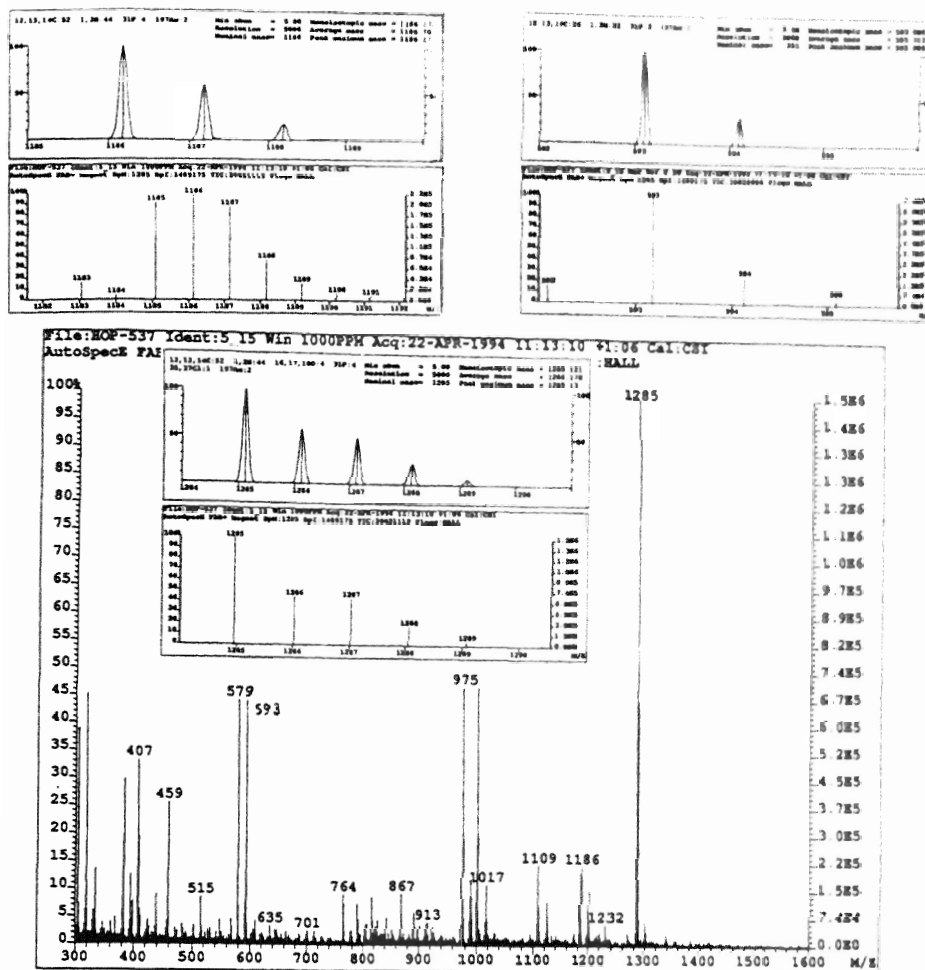
III-4-24. Síntesis de $[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2)]_2(\text{ClO}_4)_2$ (47).

Sobre una disolución de 0.3 mmol (0.119 g) de vinilidienbis(difenilfosfina) en diclorometano se añaden 0.3 mmol (0.142 g) de $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$. Tras una hora de reacción, la disolución, que huele intensamente a tht, se evapora hasta unos 5 ml y la posterior adición de 20 ml de hexano conduce a la precipitación del nuevo derivado 47 como un sólido blanco. Rendimiento: 99%.



IR de 47

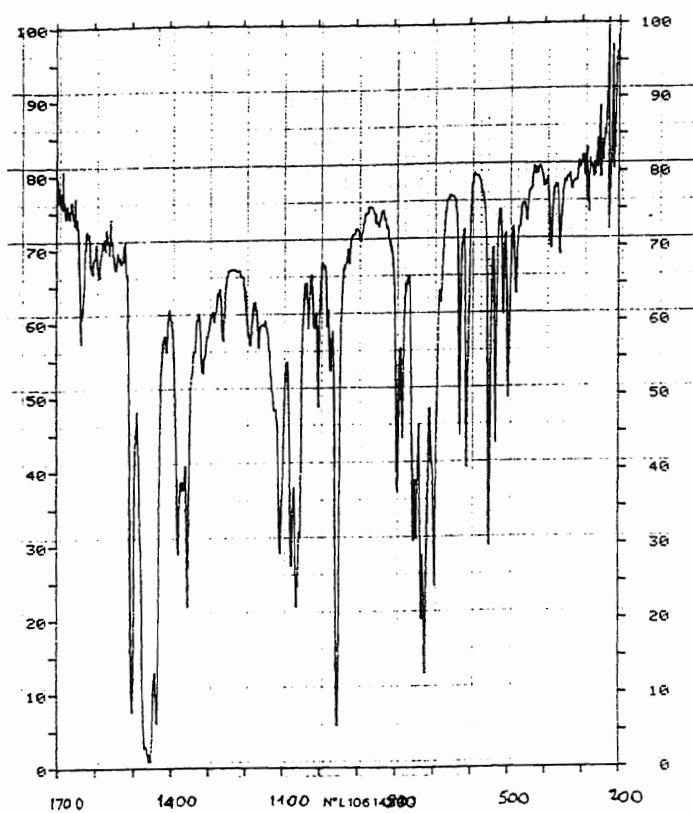
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 47RMN de ^1H de 47



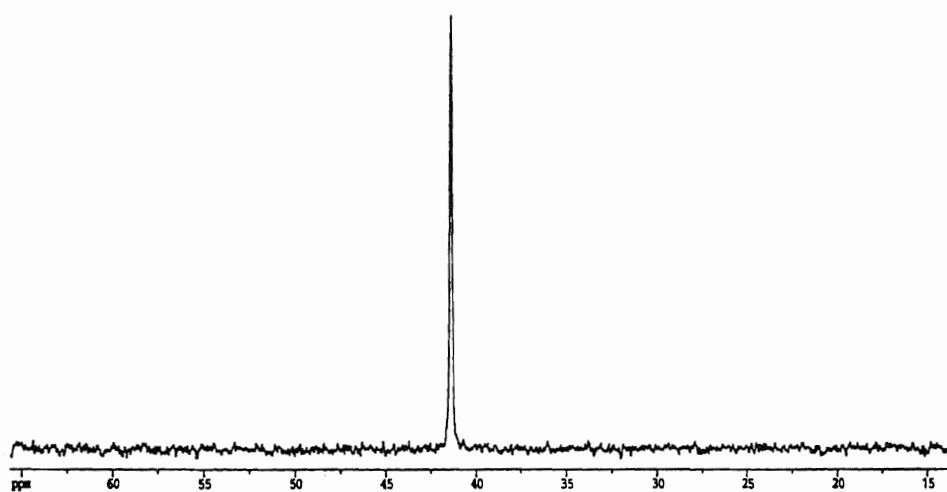
Masas de 47

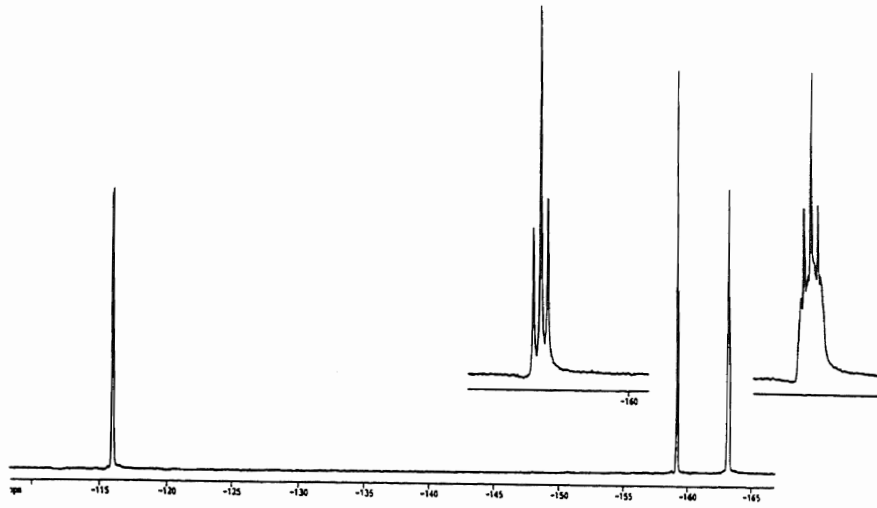
III-4-25. Síntesis de $[[Au(C_6F_5)]_2\{(PPh_2)_2C=CH_2\}]$ (48).

A una disolución en 20 ml de diclorometano de 0.2 mmol (0.079 g) de $(PPh_2)_2C=CH_2$ se adicionan 0.4 mmol (0.181 g) de $[Au(C_6F_5)(tht)]$ y la mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante una hora. Al cabo de ese tiempo se evapora parcialmente el disolvente a vacío y, por adición de hexano, se precipita el complejo dinuclear 48 como un sólido blanco cristalino. Rendimiento: 86%.

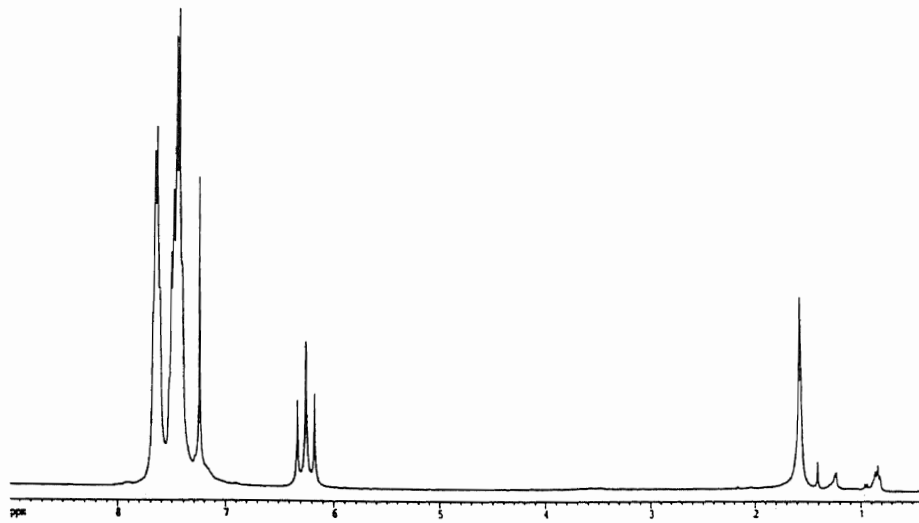


IR de 48

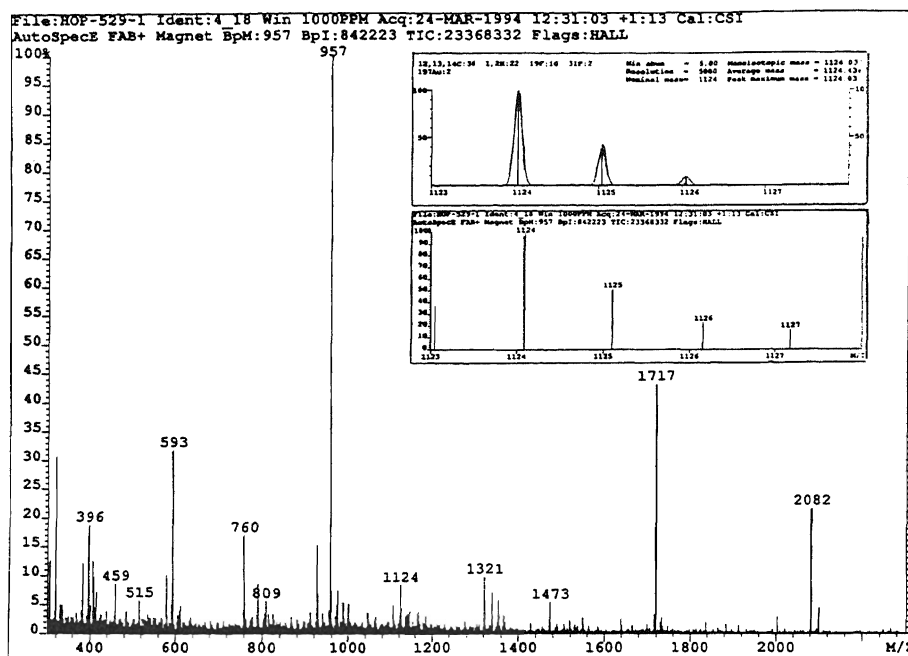
RMN de ³¹P{¹H} de 48



RMN de ^{19}F de **48**



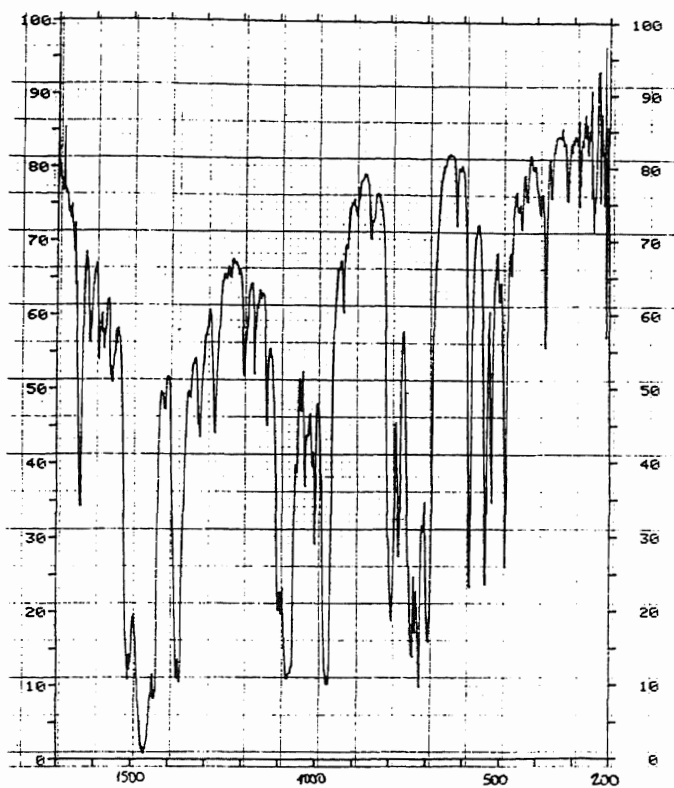
RMN de ^1H de **48**



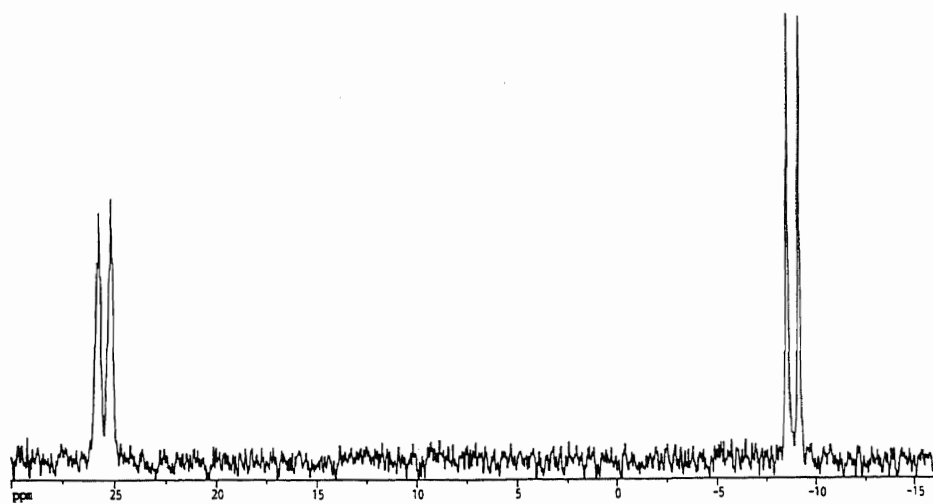
Masas de 48

III-4-26. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]$ (**49**).

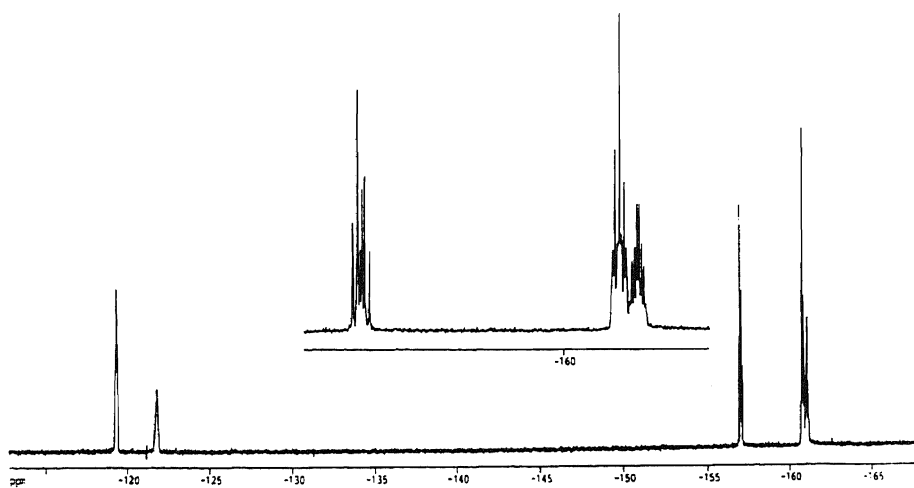
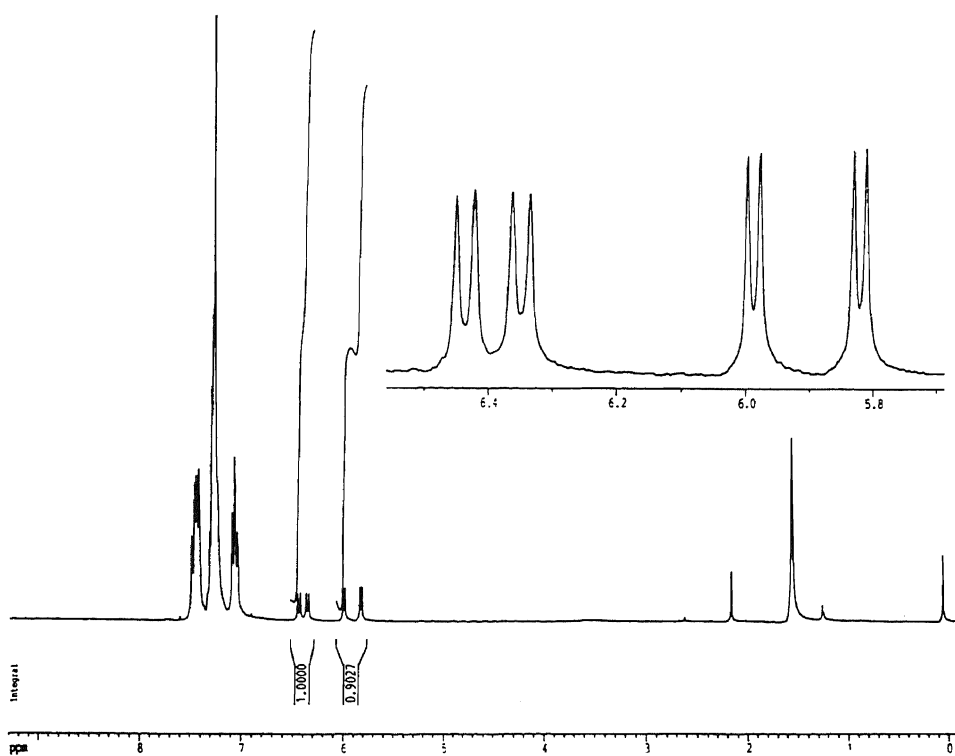
A una disolución que contiene 0.2 mmol (0.079 g) de $(\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2$ en 20 ml de diclorometano se añaden 0.2 mmol (0.157 g) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{tht})]$. Tras una hora de reacción a temperatura ambiente, la disolución se concentra hasta casi sequedad y se añaden unos mililitros de hexano frío, dado que el producto es algo soluble en este disolvente. De este modo se precipita el complejo **49** como un sólido de color blanco. Rendimiento: 84%.

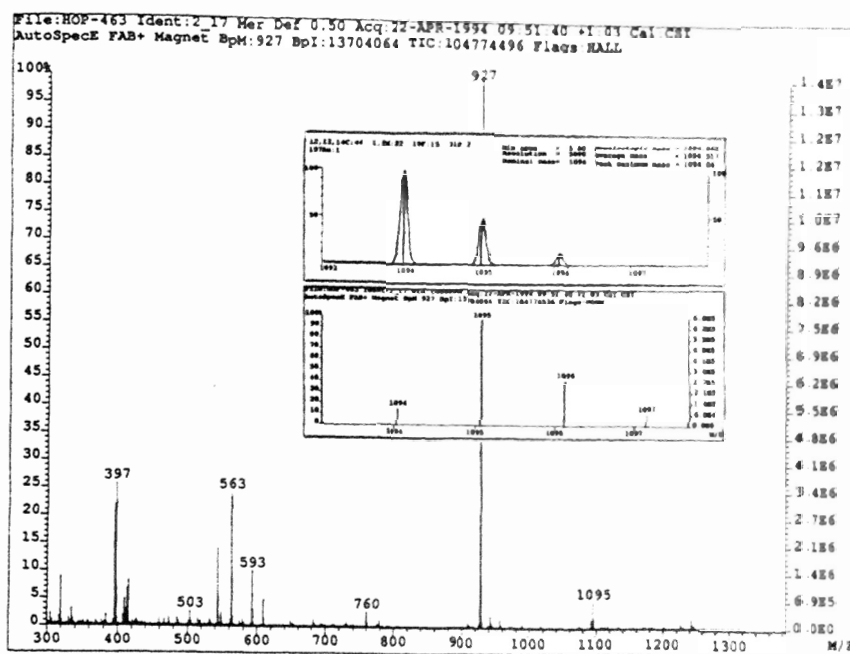


IR de 49



RMN de ³¹P{¹H} de 49

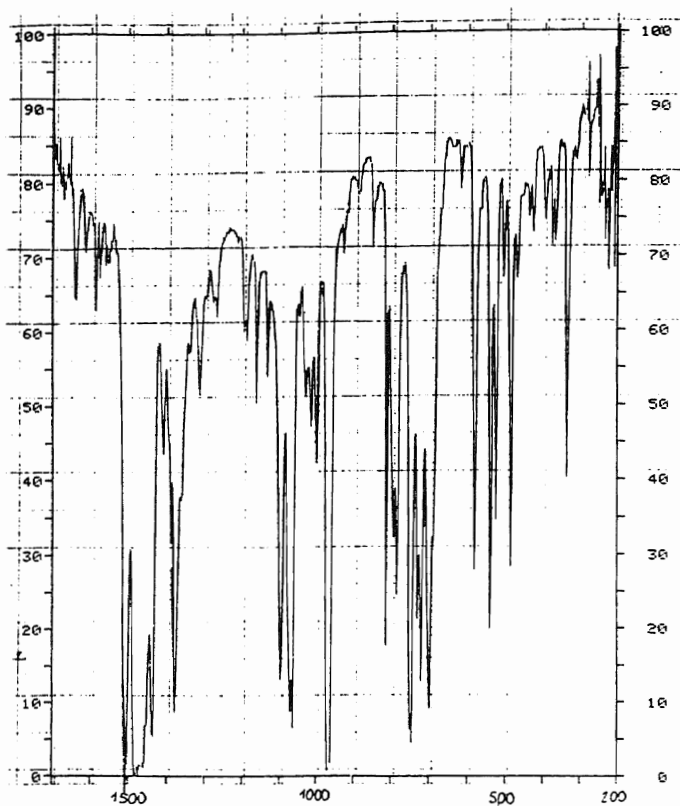
RMN de ^{19}F de 49RMN de ^1H de 49



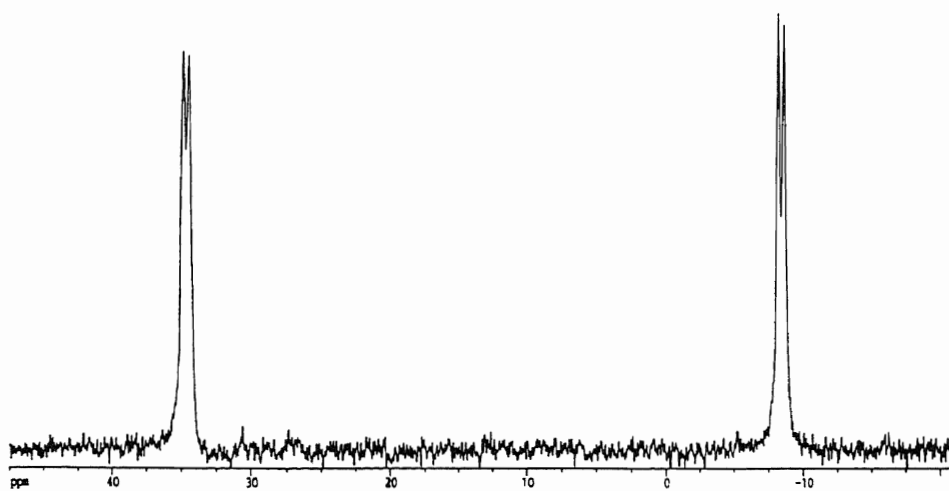
Masas de 49

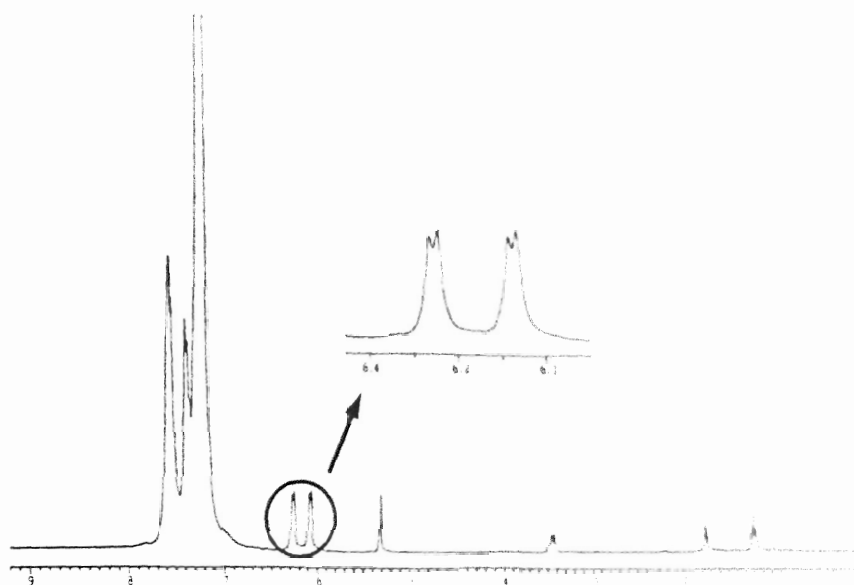
III-4-27. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}$ (**50**).

Sobre una disolución en diclorometano de 0.2 mmol (0.079 g) de $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}=\text{CH}_2$ se adicionan 0.1 mmol (0.113 g) de $[\text{Au}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$, con lo que al momento la disolución toma una coloración amarilla. Al cabo de una hora de reacción, se añade carbón activo a la disolución y se filtra sobre una capa de tierra de diatomeas para eliminar la leve descomposición a oro metálico. El filtrado así obtenido se evapora a volumen reducido, y se precipita el nuevo derivado **50** con hexano, que se obtiene como un sólido amarillo pálido. Rendimiento: 88%.

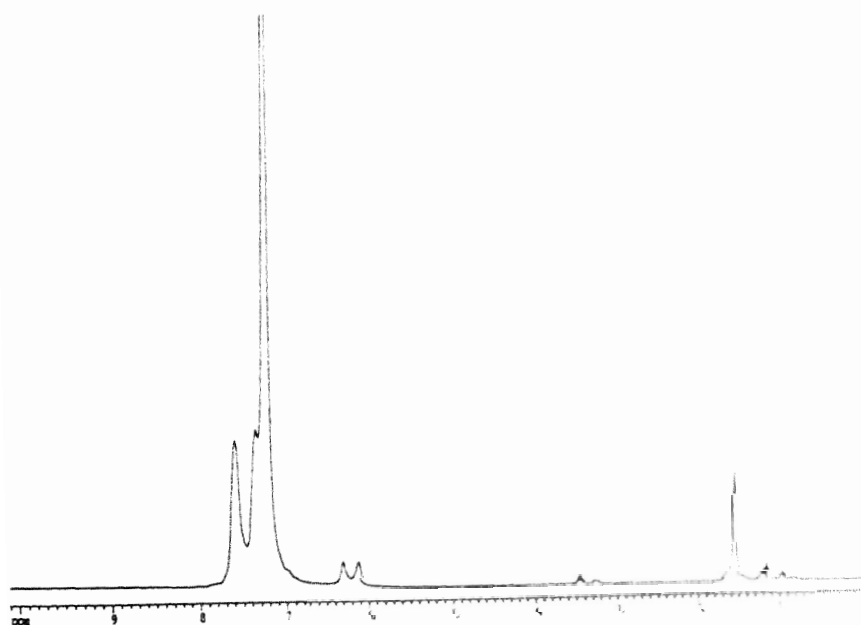


IR de 50

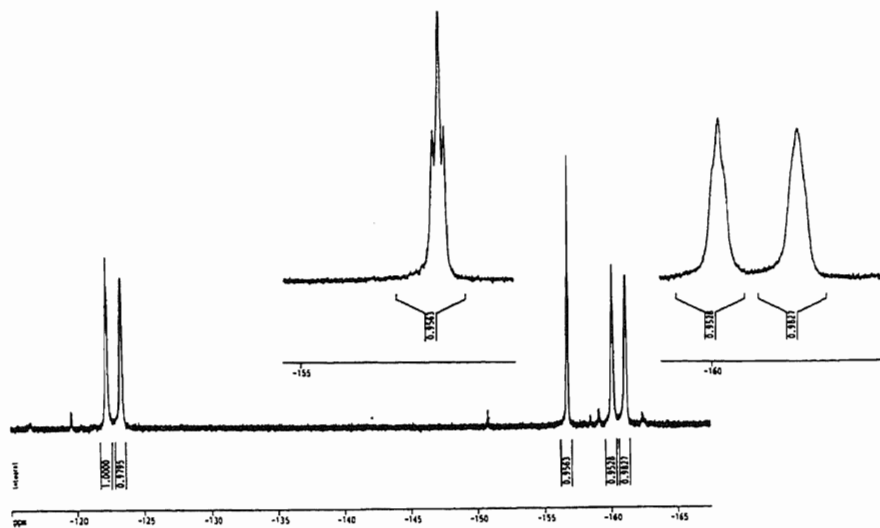
RMN de ³¹P{¹H} de 50



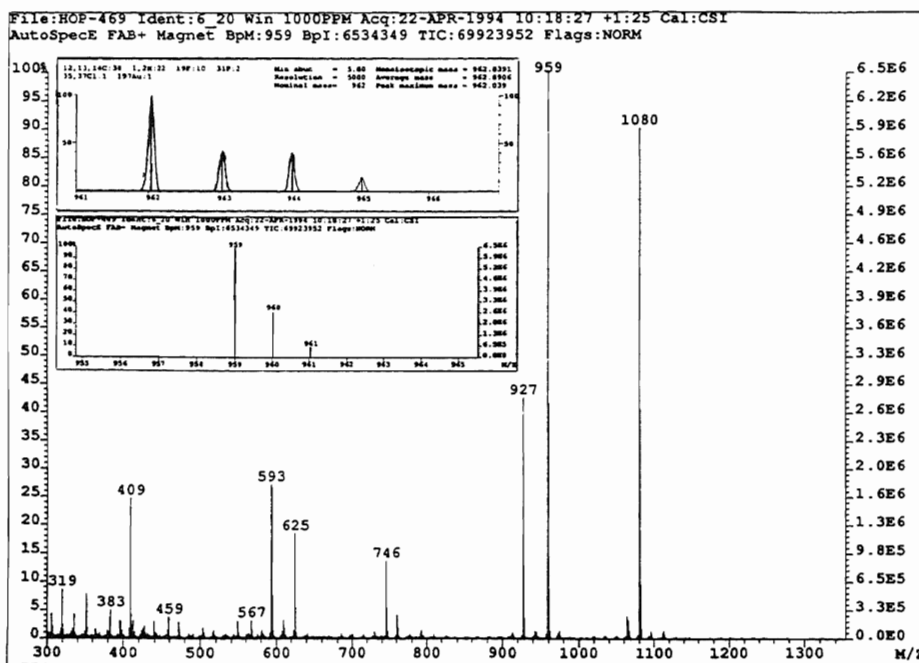
RMN de ^1H de 50 (a 25°C)



RMN de ^1H de 50 (a -50°C)



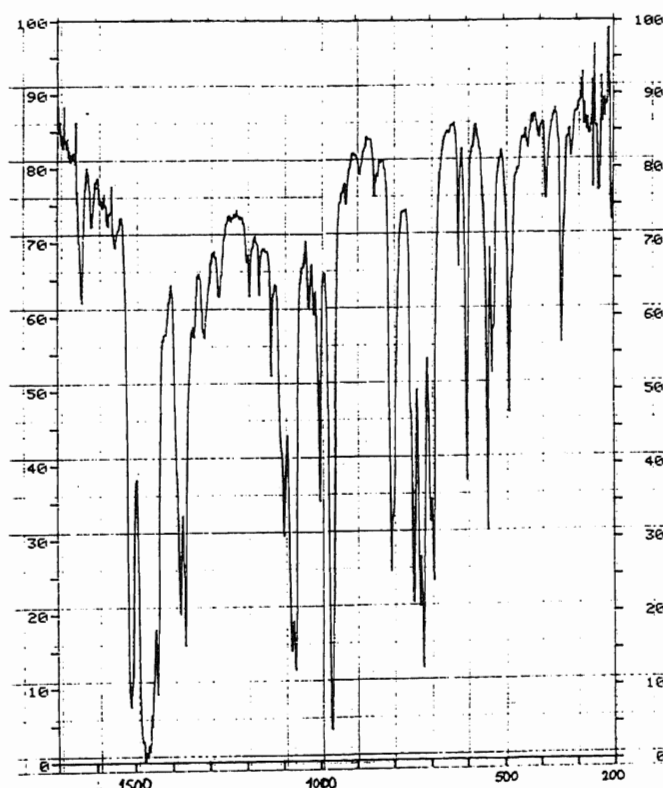
RMN de ^{19}F de 50



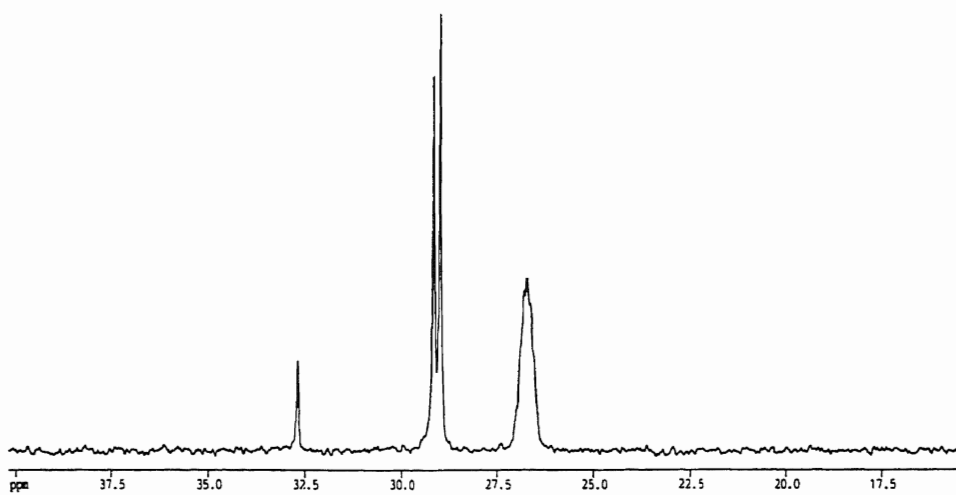
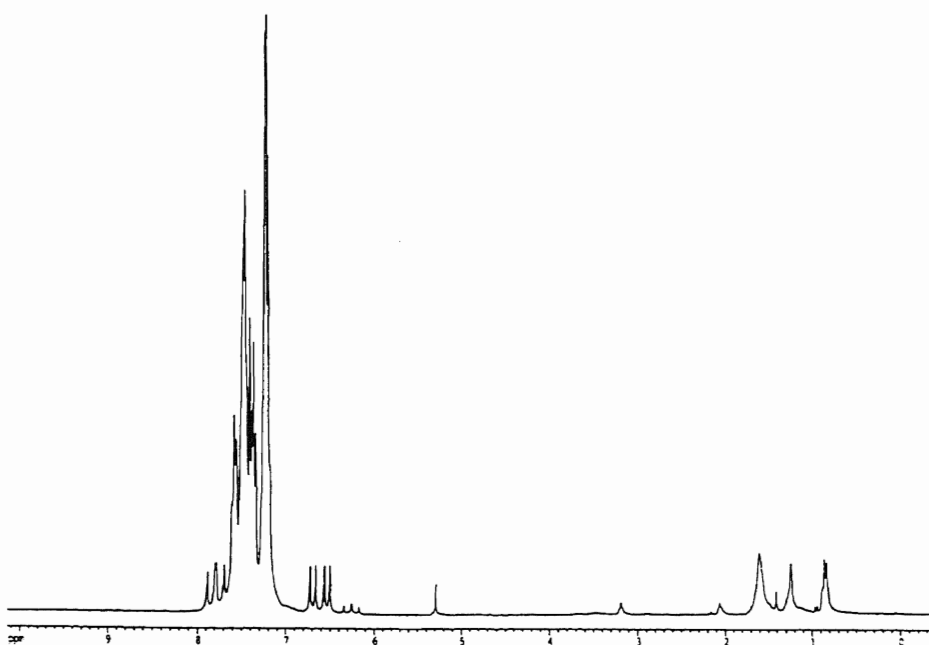
Masas de 50

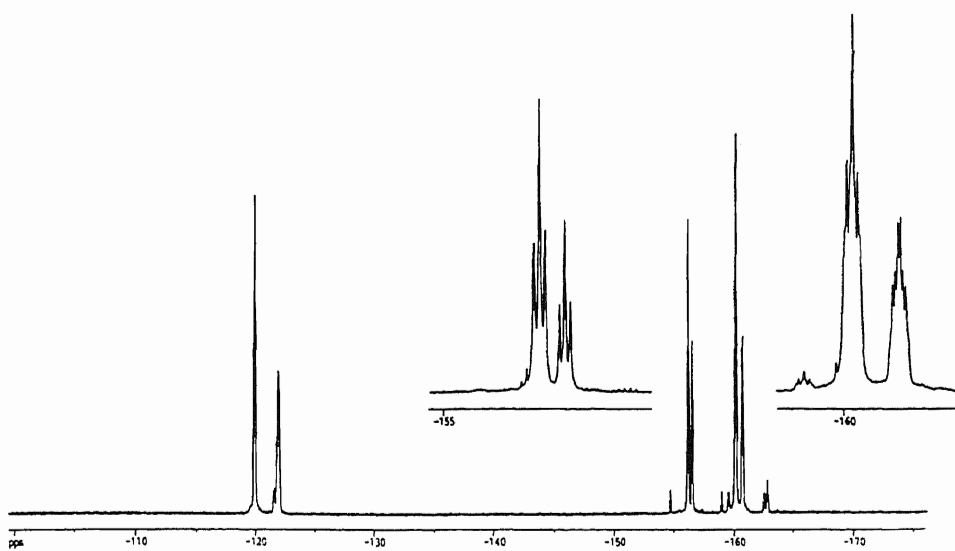
III-4-28. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]\text{AuX}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (51), C_6F_5 (52)).

Sobre una disolución de 0.2 mmol (0.183 g) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]$ (49) en 20 ml de diclorometano se añaden 0.2 mmol de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ (0.064 g) ó $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ (0.090 g). Tras media hora de reacción, la disolución, que huele a tht, se concentra hasta unos 5 ml y por adición de hexano se precipitan los nuevos compuestos 51 y 52 como sólidos cristalinos de color blanco. Rendimientos: 90 (51) ó 74% (52).

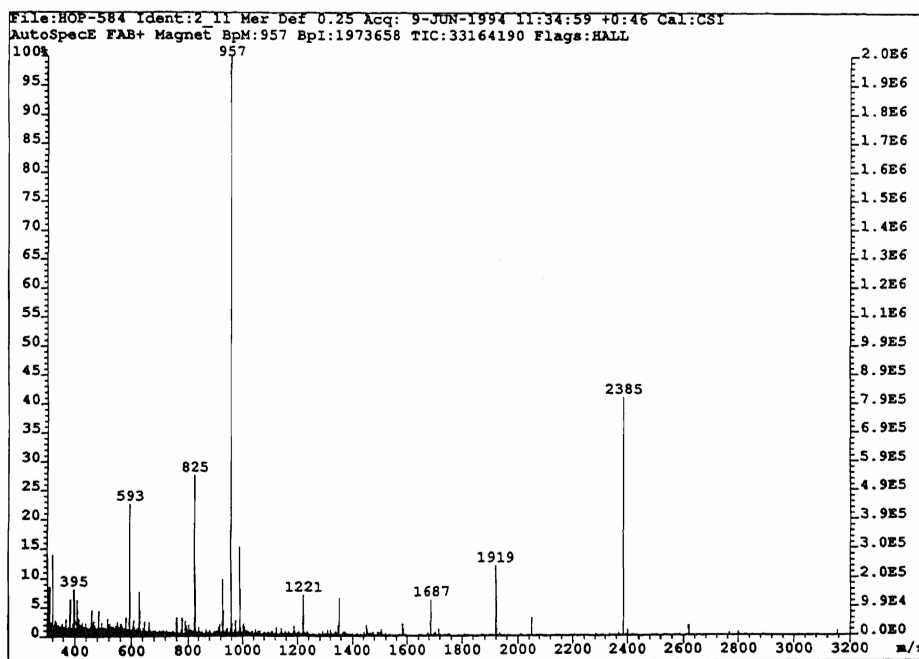


IR de 51

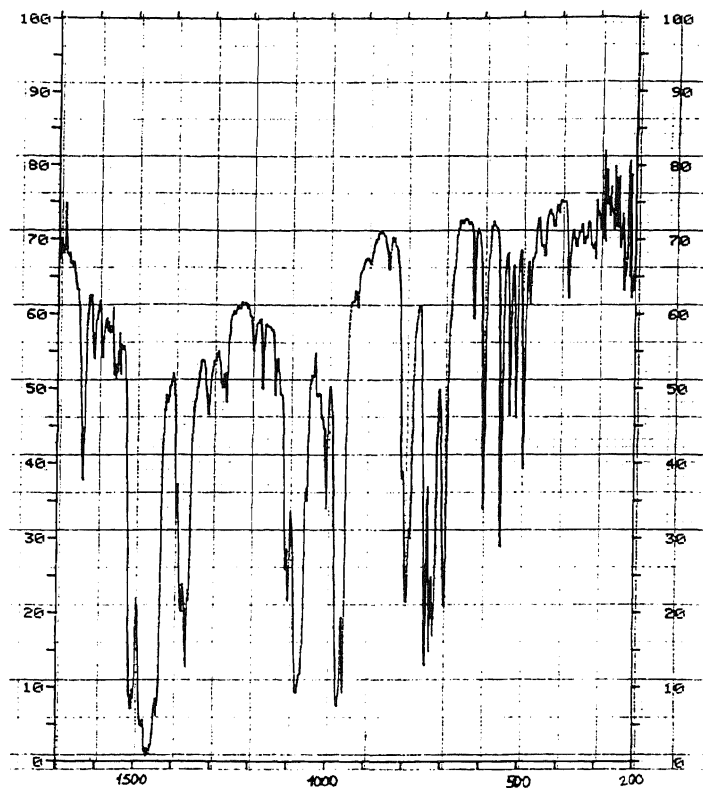
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **51**RMN de ^1H de **51**



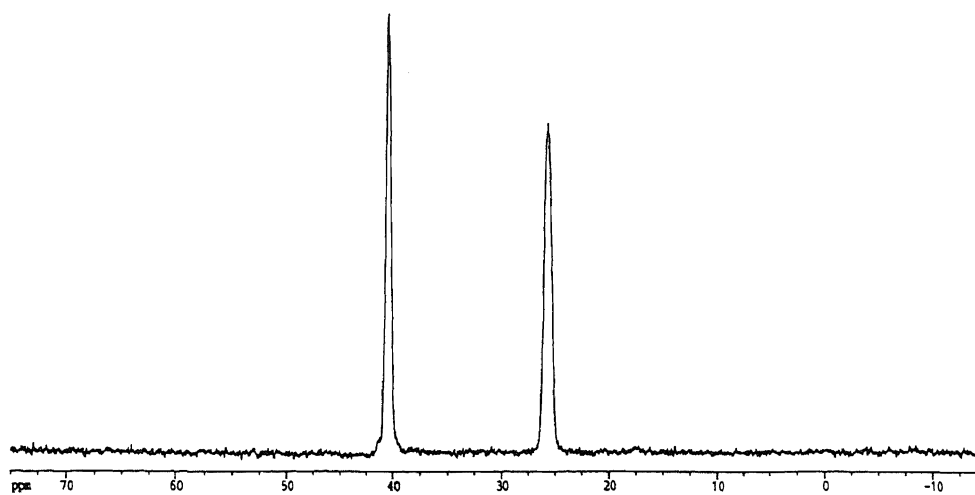
RMN de ^{19}F de 51

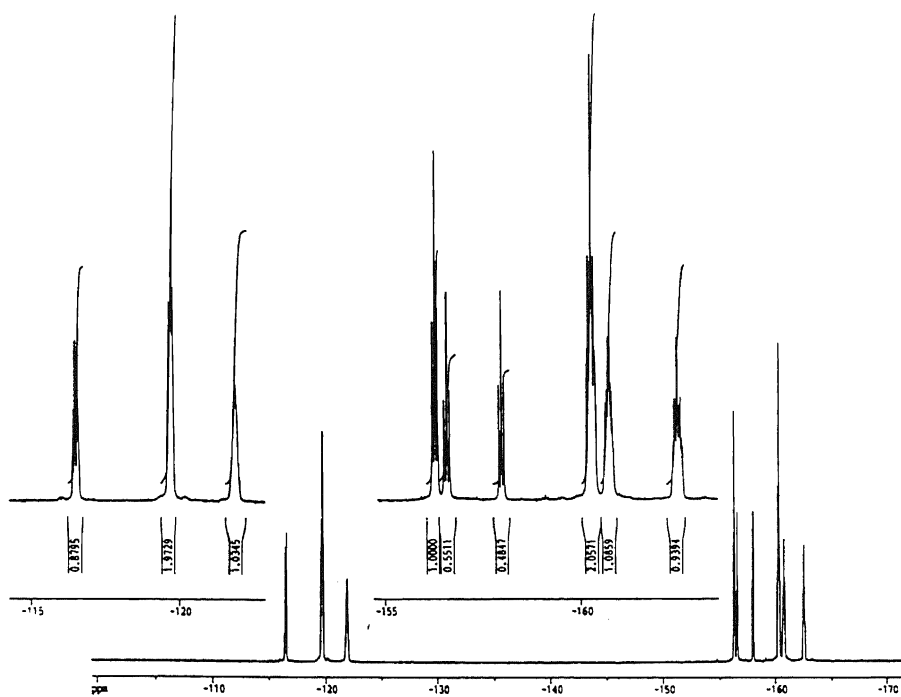
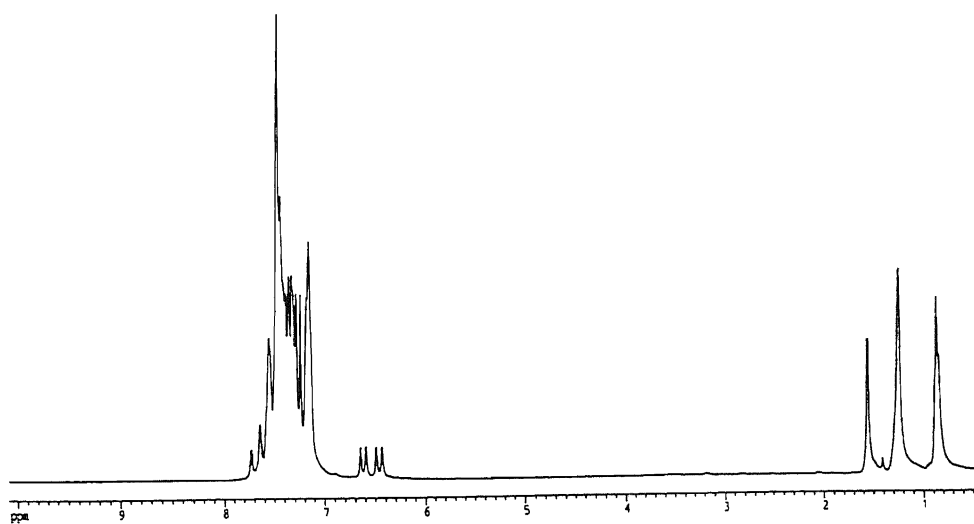


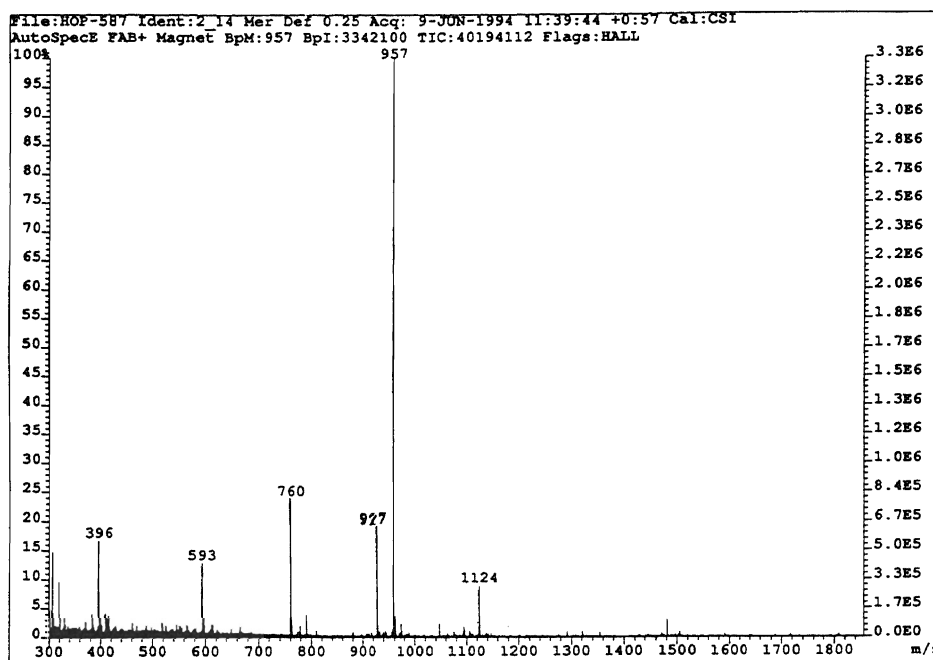
Masas de 51



IR de 52

RMN de ³¹P{¹H} de 52

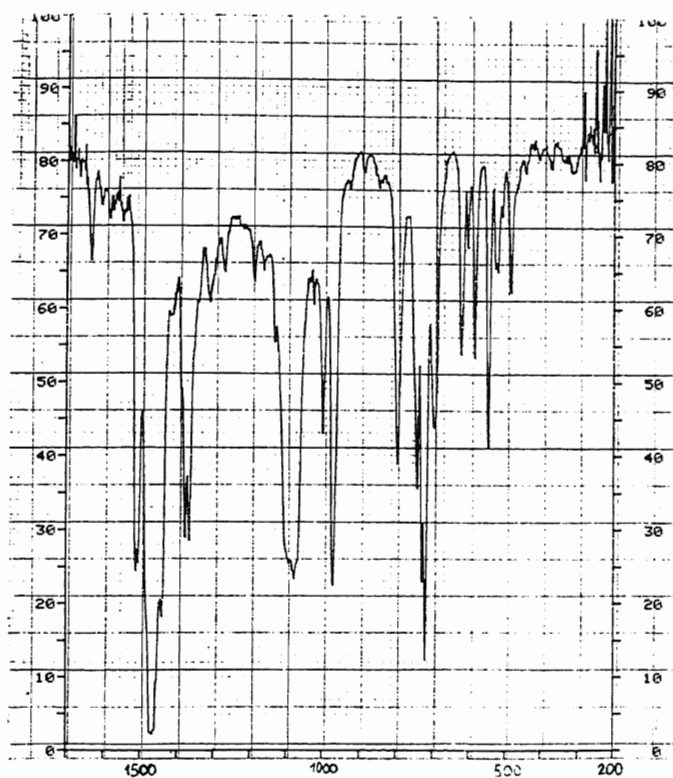
RMN de ^{19}F de 52RMN de ^1H de 52



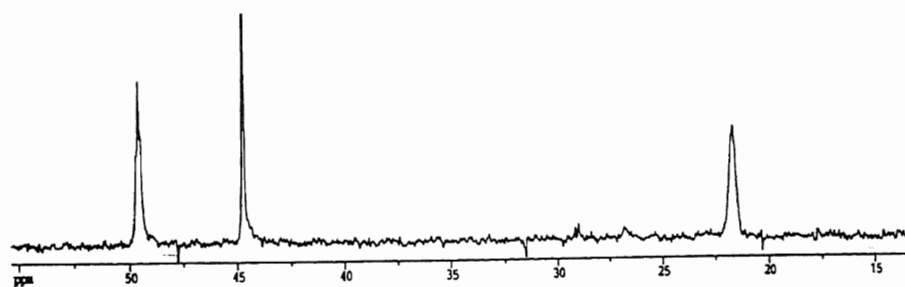
Masas de 52

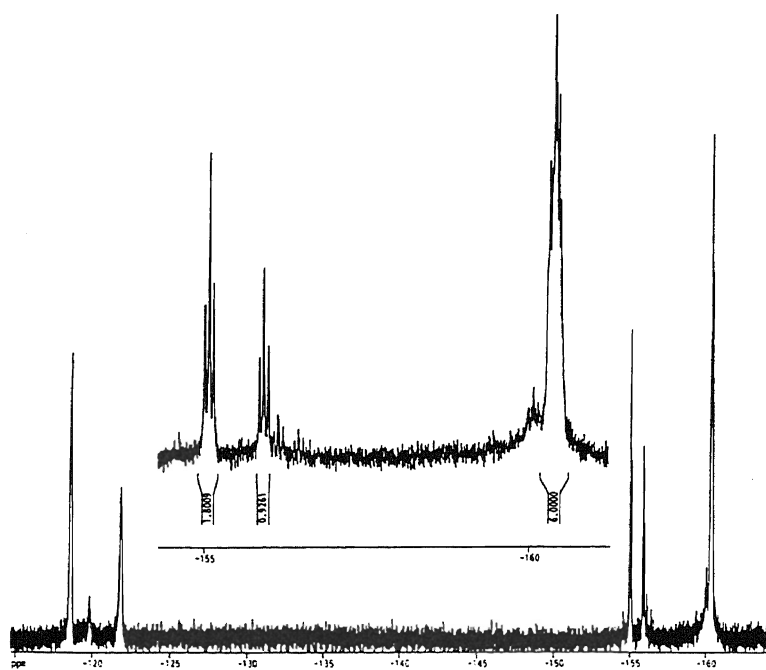
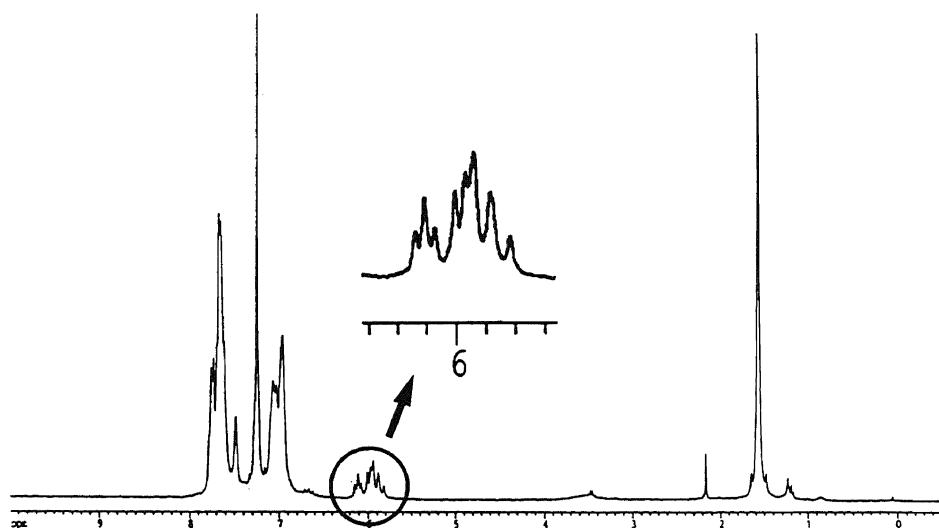
III-4-29. Síntesis de $[\{Au(C_6F_5)_3\{PPh_2C(=CH_2)PPh_2\}\}_2Au]ClO_4$ (**53**).

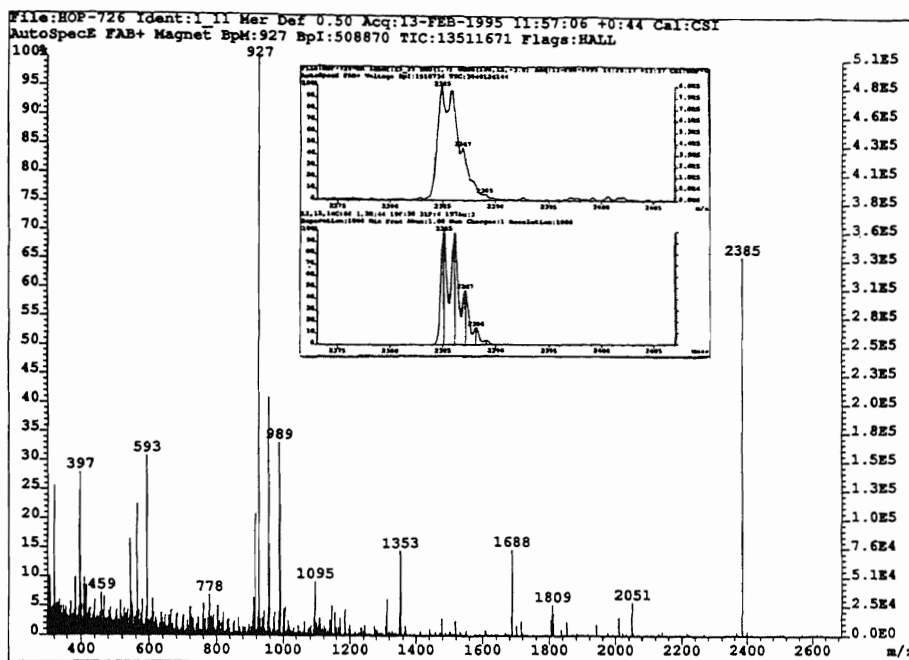
A una disolución en 20 ml de diclorometano de 0.2 mmol (0.183 g) de $[Au(C_6F_5)_3\{PPh_2C(=CH_2)PPh_2\}]$ (**49**) se adicionan 0.1 mmol (0.047 g) de $[Au(tht)_2]ClO_4$ y la mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante aproximadamente media hora. Transcurrido ese tiempo, se evapora el disolvente a vacío hasta un volumen reducido, y la posterior adición de éter dietílico conduce a la obtención del derivado trinuclear **53**, que precipita como un sólido blanco. Rendimiento: 75%.



IR de 53

RMN de ³¹P{¹H} de 53

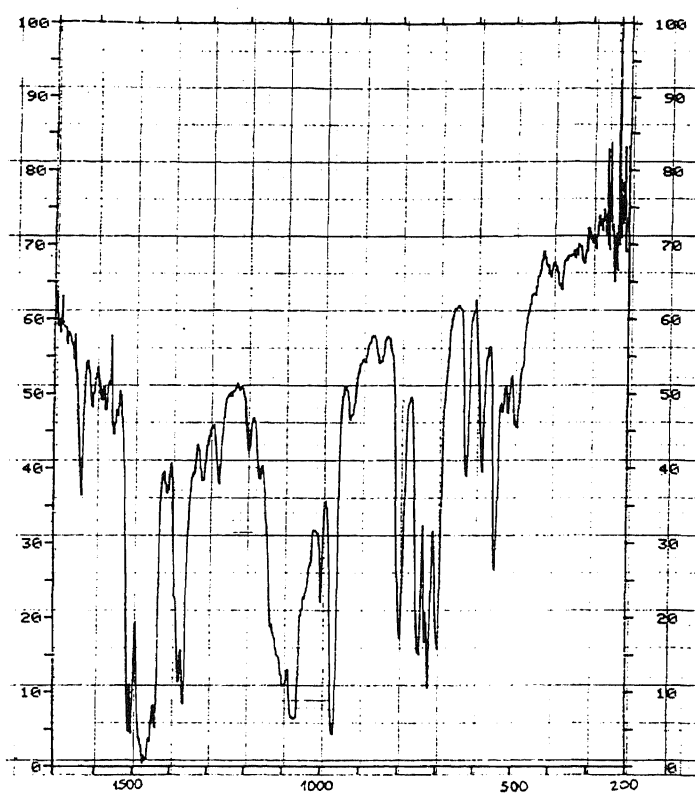
RMN de ^{19}F de 53RMN de ^1H de 53



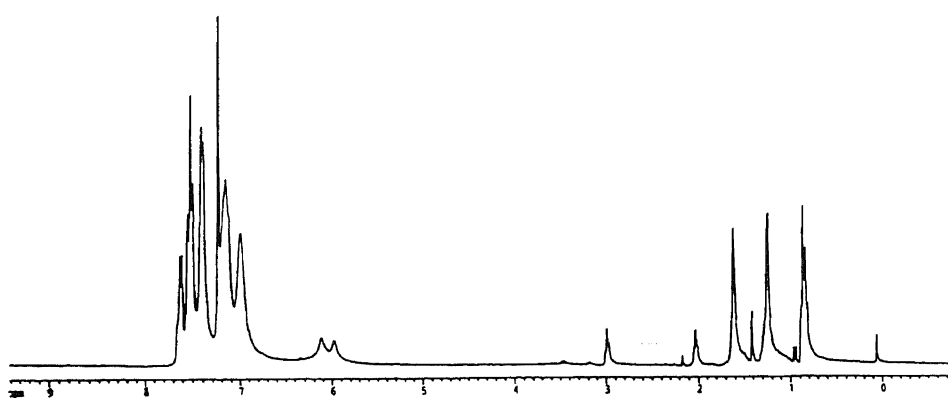
Masas de 53

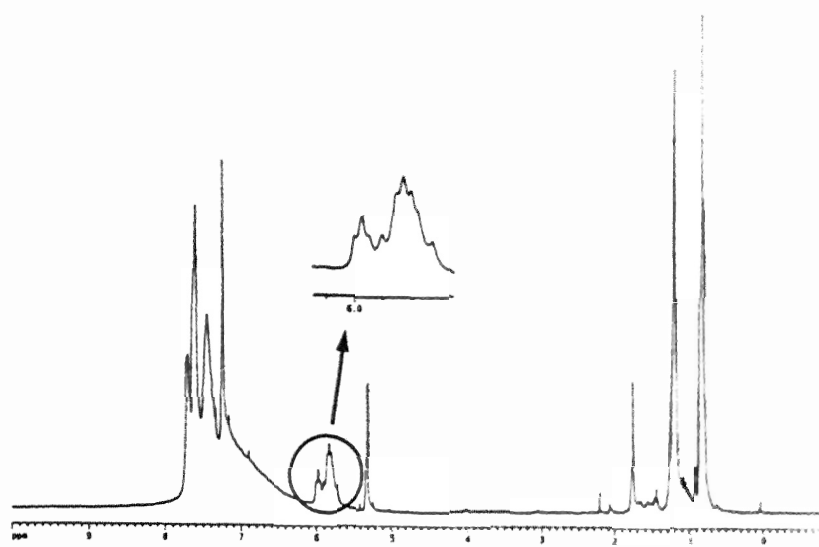
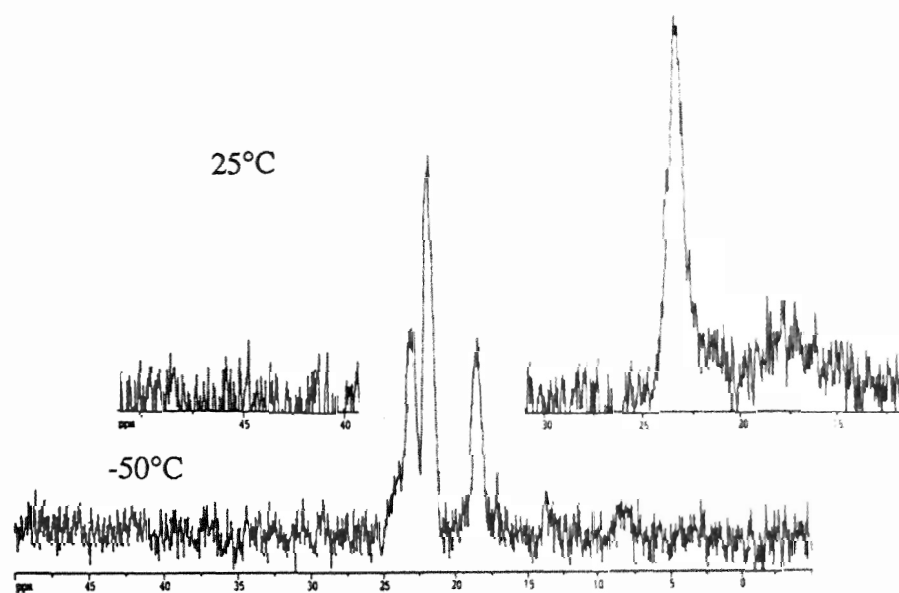
III-4-30. Síntesis de $[[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]_2\text{Ag}]\text{ClO}_4$ (**54**).

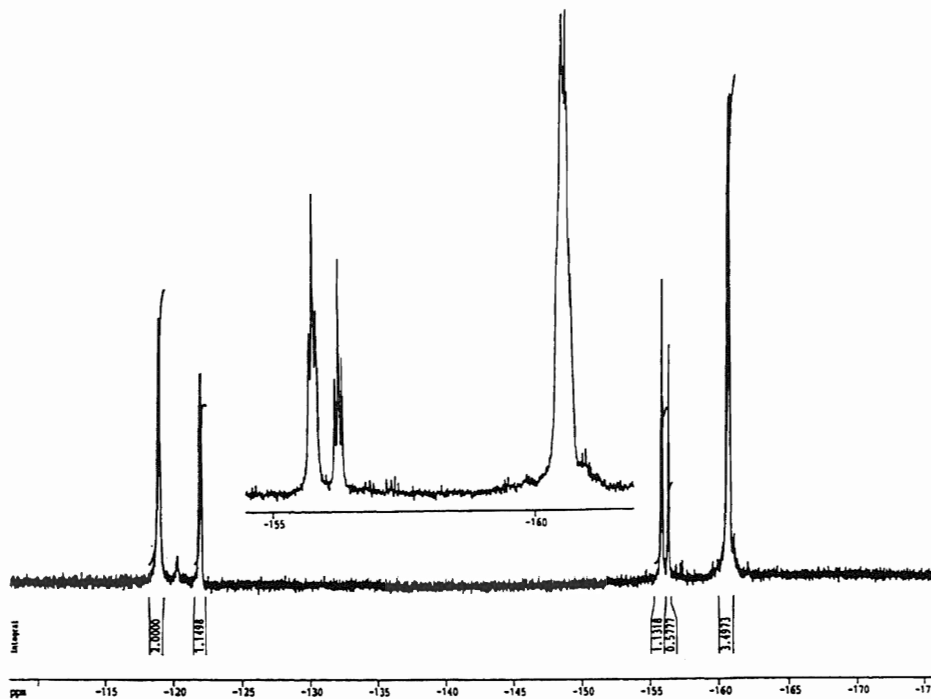
Sobre una disolución en unos 20 ml de éter dietílico de 0.1 mmol (0.021 g) de AgClO_4 se adicionan 0.2 mmol (0.183 g) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]$ (**49**). Al momento se empieza a ver la aparición de un precipitado de color blanco, cuya precipitación es completa al cabo de una hora de agitación de la mezcla. Transcurrido este tiempo, se filtra el complejo trinuclear **54**, que se obtiene como un sólido cristalino de color blanco. Rendimiento: 83%.



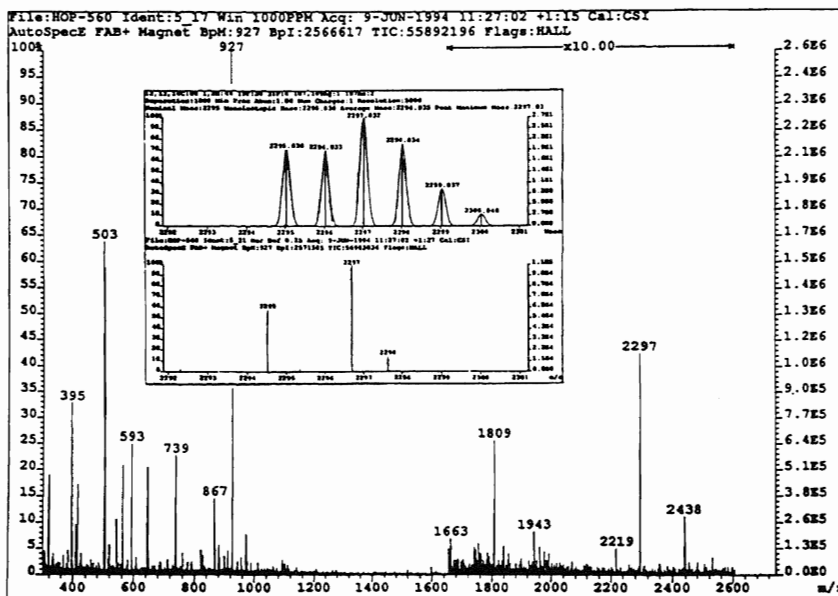
IR de 54

RMN de ¹H de 54 (a 25°C)

RMN de ^1H de 54 (a -50°C)RMN de ^{31}P (^1H) de 54



RMN de ^{19}F de 54



Masas de 54

III-4-31. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2(\text{acac})\}]$ (55**).**

Este complejo se ha preparado por tres caminos diferentes:

Método 1:

A una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}\{\text{PPh}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{PPh}_2\}]$ (**50**) (0.2 mmol, 0.193 g) en 20 ml de éter dietílico recién destilado y bajo atmósfera de nitrógeno, se añade un ligero exceso (0.24 mmol, 0.073 g) de $\text{Ti}(\text{acac})_3$, con lo que inmediatamente se observa un cambio de aspecto en el precipitado, mientras que la disolución toma color amarillo intenso. Tras 15 minutos de reacción, se filtra el precipitado sobre una capa de 1 cm. de tierra de diatomeas y de la disolución naranja resultante se obtiene el nuevo derivado **55**, por concentración de la disolución a vacío casi a sequedad y adición de hexano. Rendimiento: 82%.

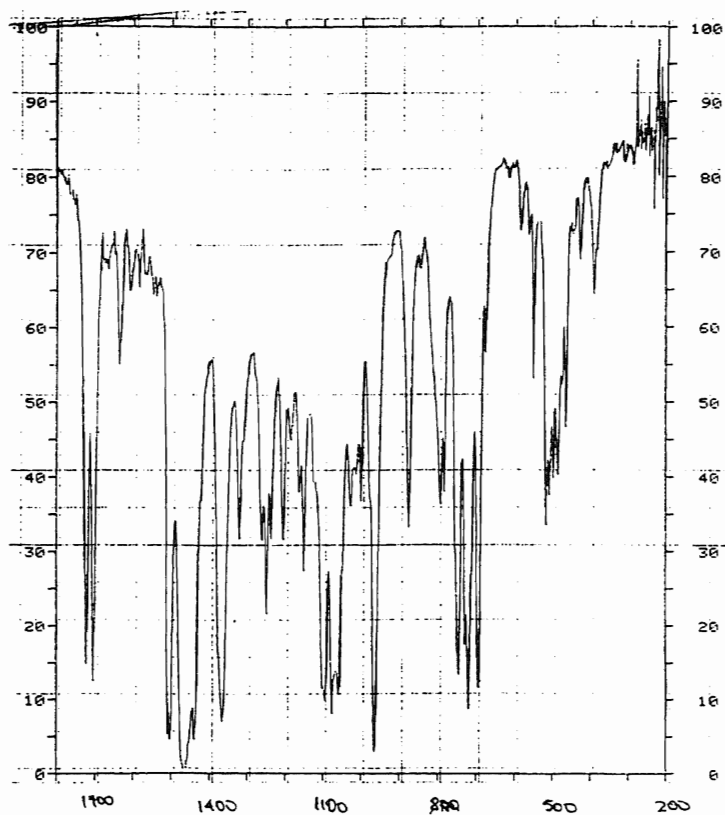
Método 2:

Sobre una disolución en 20 ml de diclorometano desoxigenado y bajo nitrógeno de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}\{\text{PPh}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{PPh}_2\}]$ (**50**) (0.2 mmol, 0.193 g) se adicionan 0.24 mmol (0.082 g) de $\text{NBu}_4(\text{acac})$, que se disuelve rápidamente a la vez que la disolución comienza a tomar una coloración amarilla intensa. La disolución se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 10 minutos, al cabo de los cuales la disolución anaranjada se concentra a volumen reducido y se añaden unos mililitros de éter dietílico, lo que produce la precipitación del NBu_4Cl formado, así como del $\text{NBu}_4(\text{acac})$ en exceso. Este precipitado se elimina por filtración sobre tierra de diatomeas. La disolución resultante se evapora casi a sequedad y la adición de hexano frío conduce a la obtención de **55** como un sólido naranja. Rendimiento: 74%.

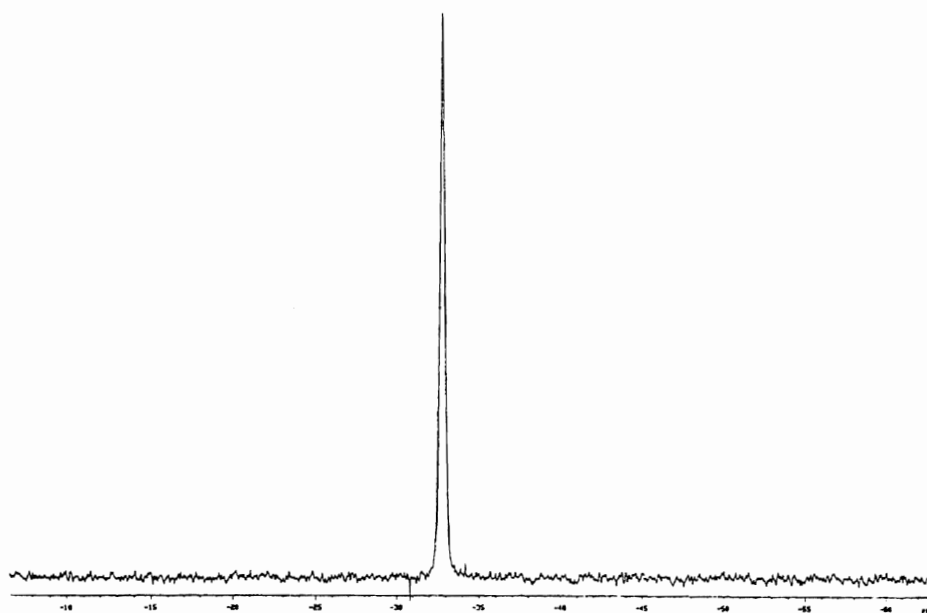
Método 3:

A una disolución de vinilidénbis(difenilfosfina) (0.2 mmol, 0.079 g) en éter dietílico recién destilado y bajo nitrógeno, se añaden 0.2 mmol (0.126 g) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{acac})]$, con lo que inmediatamente la disolución toma color amarillo. Tras 10 minutos de reacción, se evapora el disolvente a vacío casi hasta sequedad y se añaden unos mililitros de hexano, con lo que precipita el

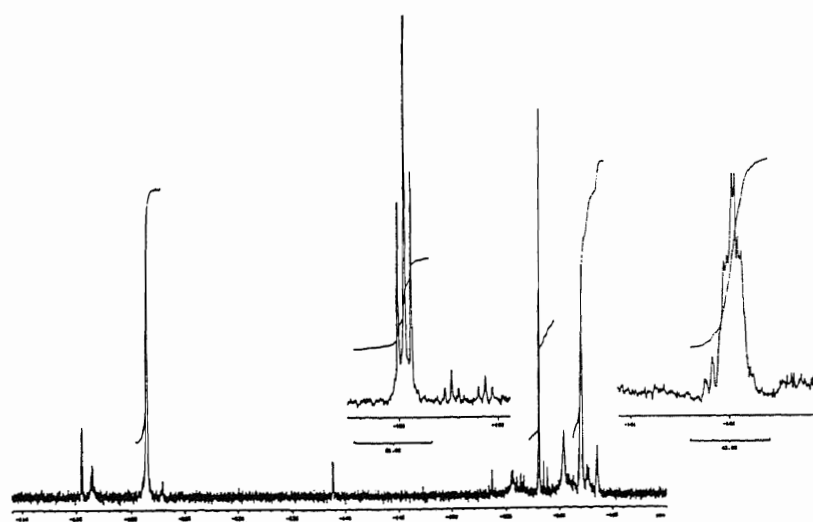
metanuro derivado 55 en forma de un sólido de color naranja. Rendimiento: 60%.



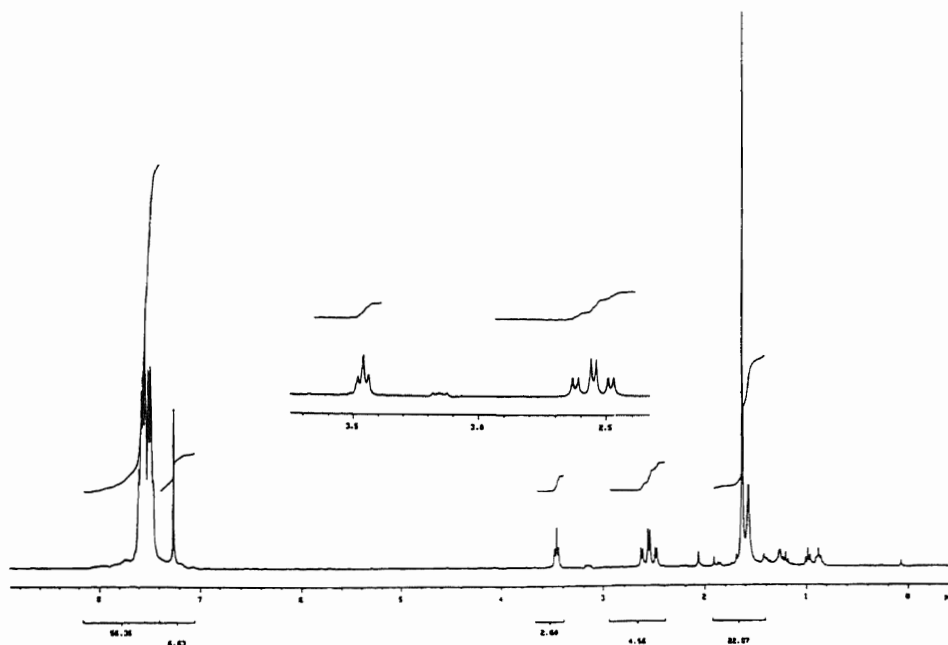
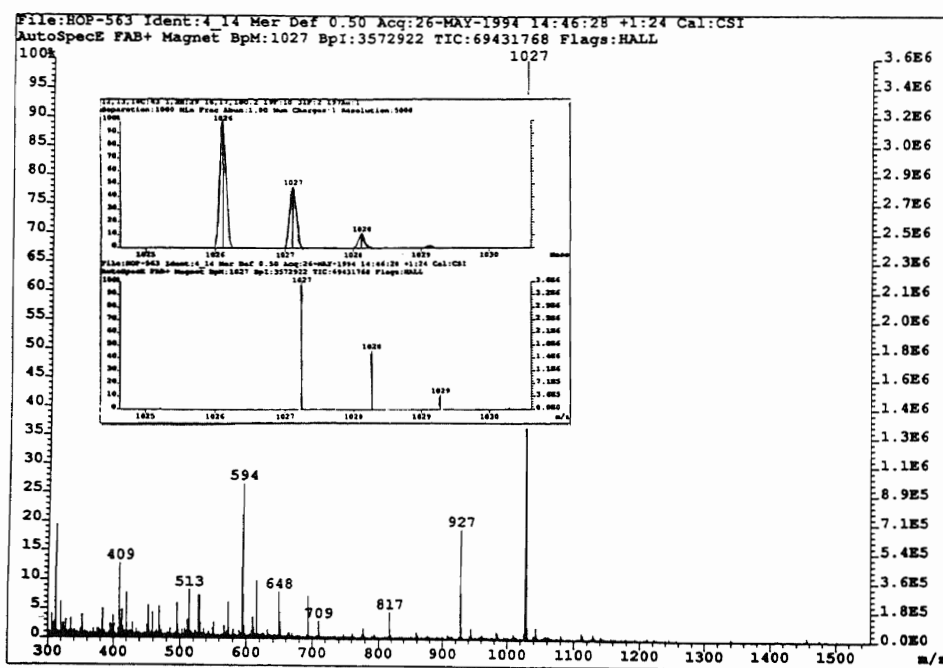
IR de 55



RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 55



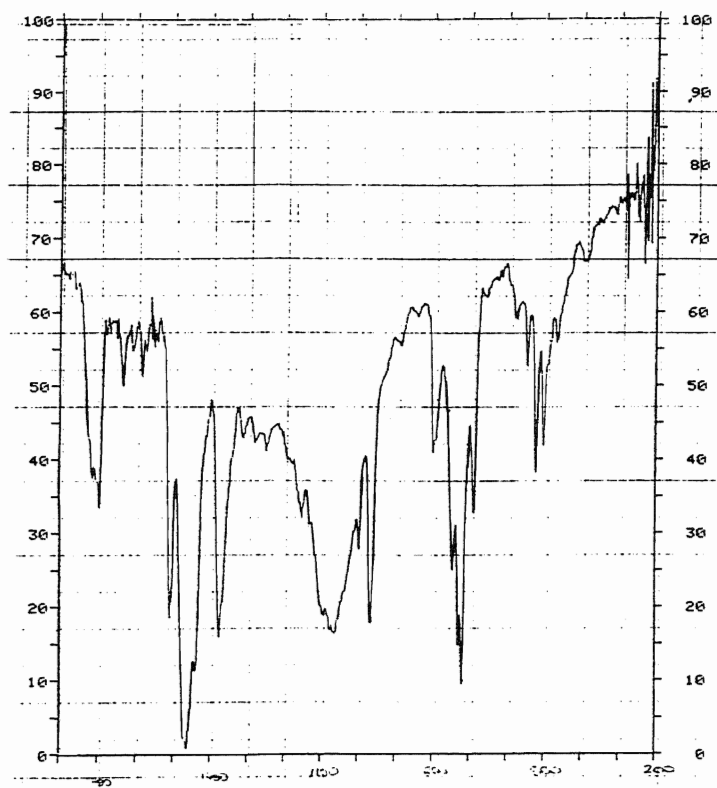
RMN de ^{19}F de 55

RMN de ^1H de 55

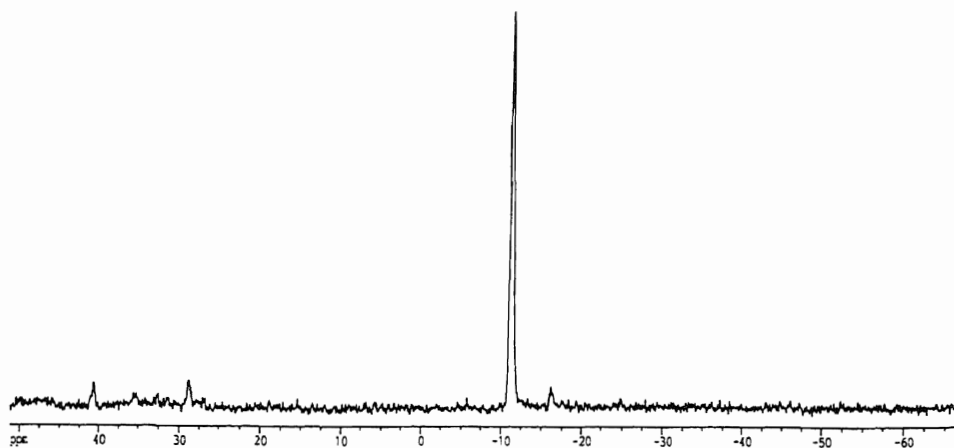
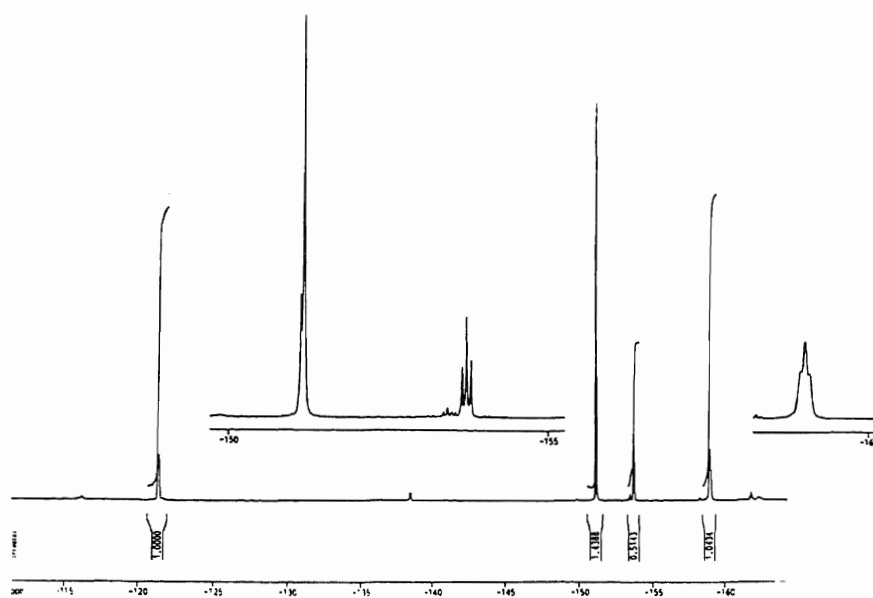
Masas de 55

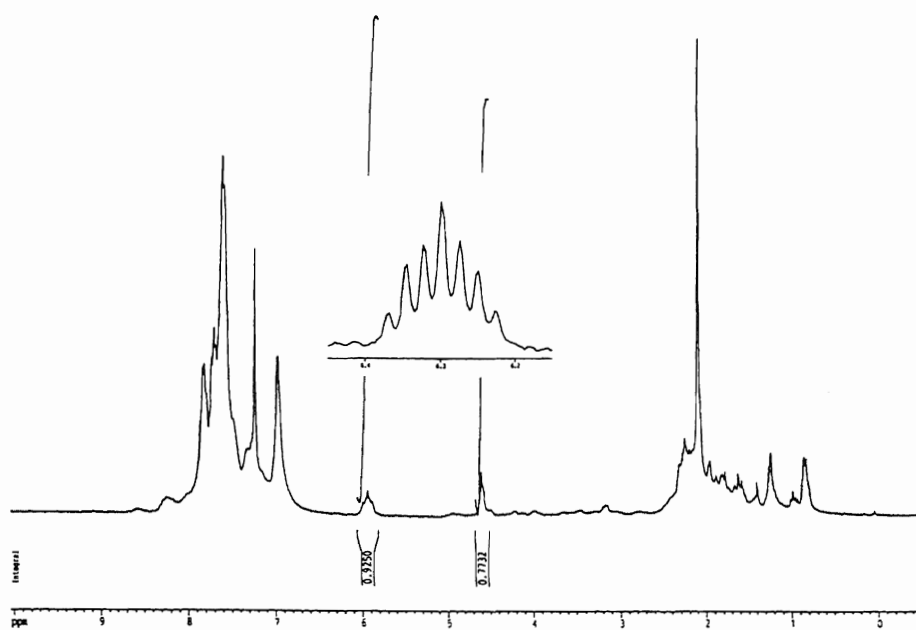
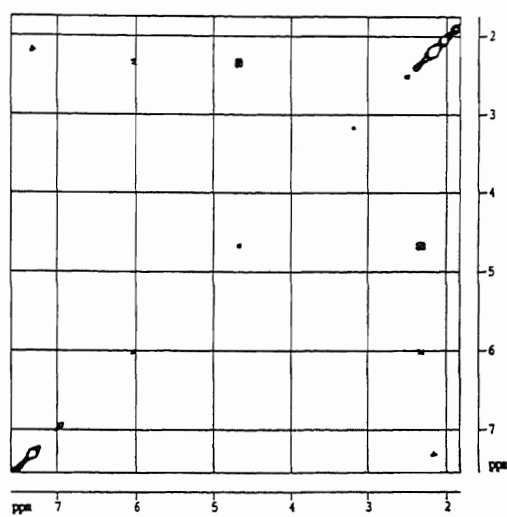
III-4-32. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHCH}_2(\text{acac})\}]\text{BF}_4$ (56).

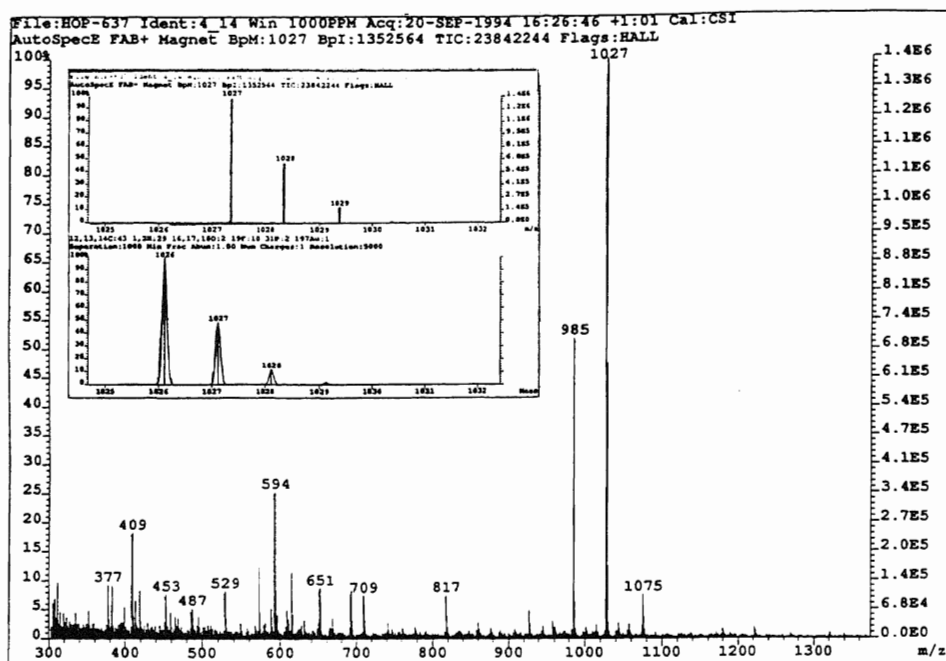
Sobre una disolución de 0.2 mmol (0.206 g) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2(\text{acac})\}]$ (55) en éter dietílico se añaden 0.2 mmol (0.027 ml) de una disolución de HBF_4 en éter dietílico (54%) y al momento la disolución, inicialmente naranja, se decolora, a la vez que va apareciendo un precipitado blanco. La mezcla se mantiene en agitación magnética durante 15 minutos y, transcurrido este tiempo, se filtra el sólido formado, que se lava con pequeñas porciones de éter dietílico. Rendimiento: 86%.



IR de 56

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 56RMN de ^{19}F de 56

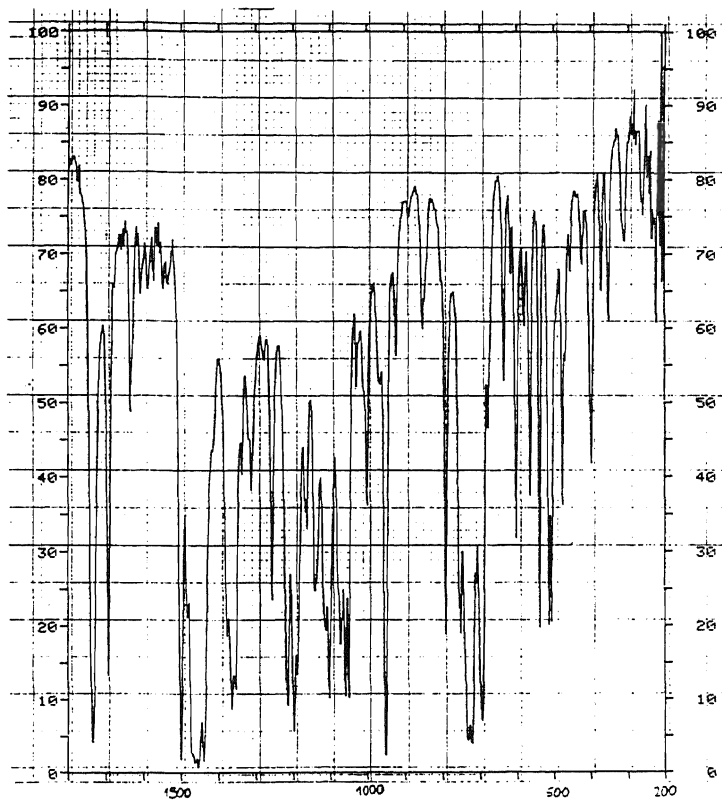
RMN de ^1H de **56**RMN de correlación bidimensional H-H (COSY) de **56**



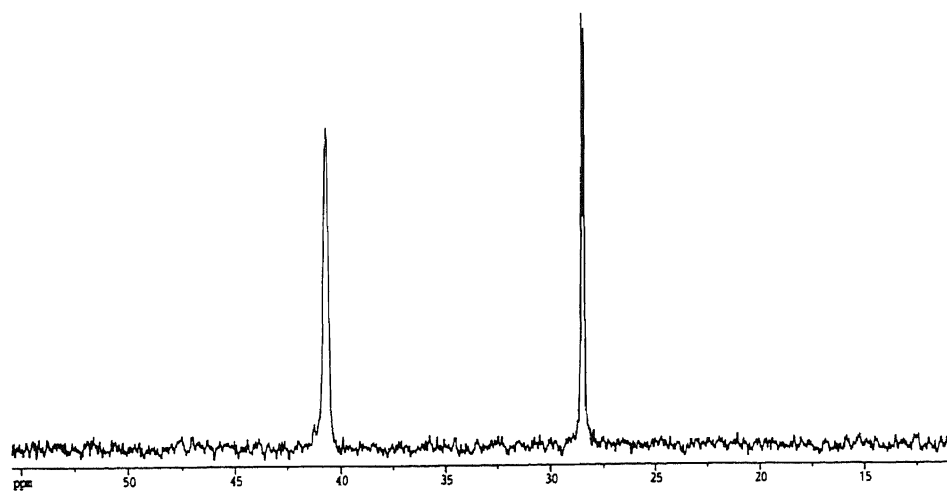
Masas de 56

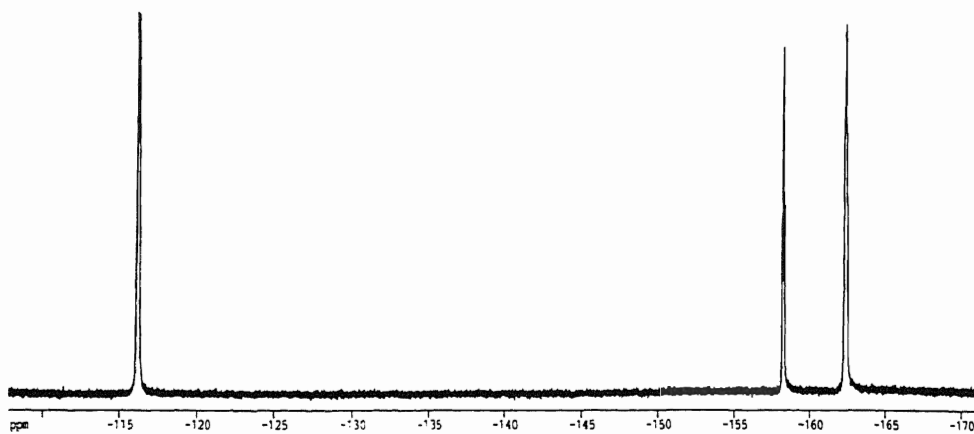
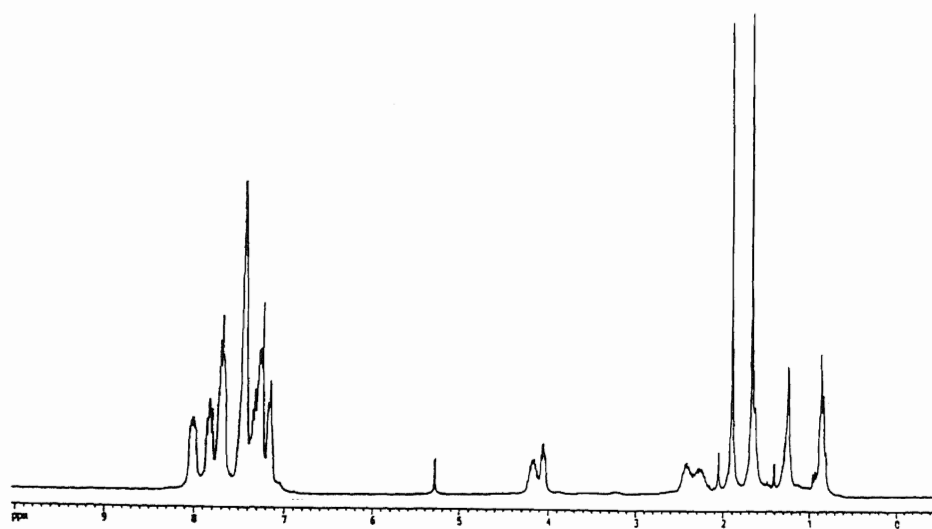
III-4-33. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2\text{CH}(\text{PPh}_2\text{O})\text{CH}_2(\text{acac})\}]$ (57).

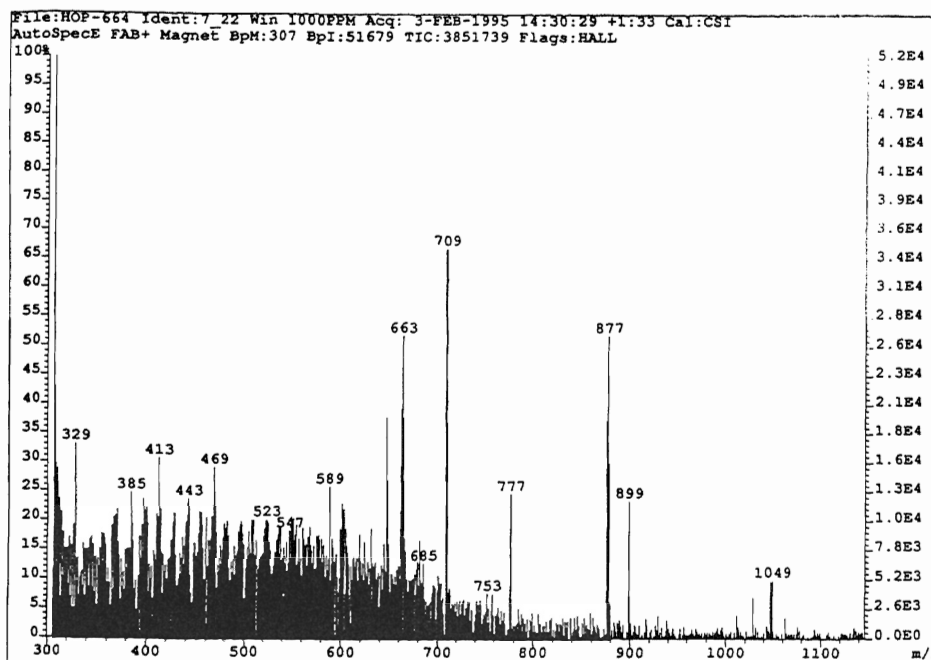
Se disuelven en 20 ml de éter dietílico 0.2 mmol (0.206 g) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2(\text{acac})\}]$ (55) y la disolución naranja se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante un día. Al cabo de este tiempo se ha formado un sólido blanco, cuya precipitación se completa por concentración a vacío del disolvente y adición de unos mililitros de hexano. De este modo se obtiene el compuesto 57 como un sólido blanco con un rendimiento del 70%.



IR de 57

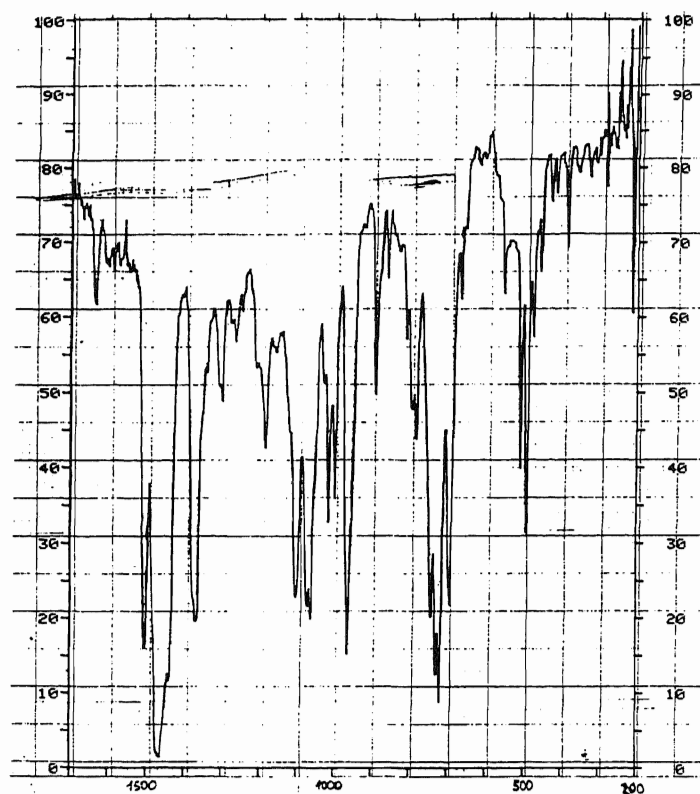
RMN de ³¹P{¹H} de 57

RMN de ^{19}F de 57RMN de ^1H de 57

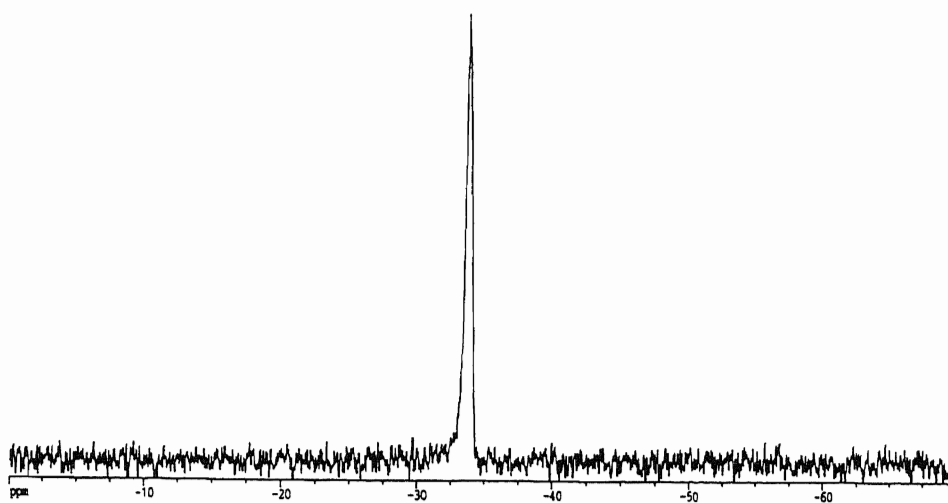
Masas de **57**

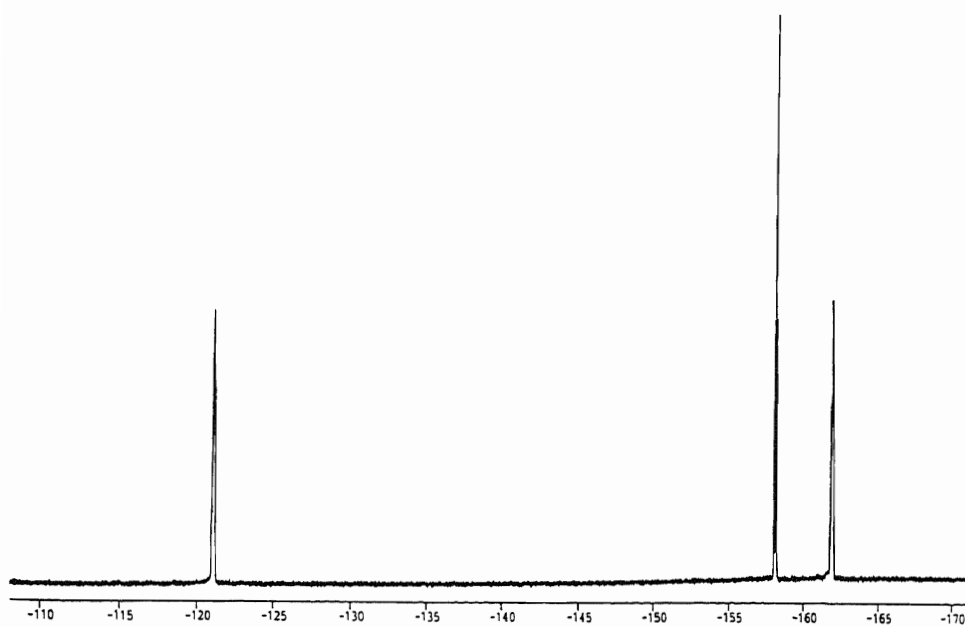
III-4-34. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\}]$ (**58**).

A una disolución de 0.2 mmol (0.193 g) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}\{\text{PPh}_2\text{C}(=\text{CH}_2)\text{PPh}_2\}]$ (**50**) en éter dietílico recién destilado y bajo nitrógeno, se adicionan 0.24 mmol (0.065 g) de TICp, insoluble en el medio de reacción. Al momento empieza a cambiar de aspecto el precipitado a la vez que la disolución va tomando un color amarillo intenso. Tras 2 horas de reacción, se separa el sólido formado por filtración sobre una capa de 1 cm. de espesor de tierra de diatomeas, y el filtrado se concentra a vacío prácticamente hasta sequedad. La posterior adición de hexano conduce a la precipitación de **58** como un sólido de color naranja. Rendimiento: 59%.

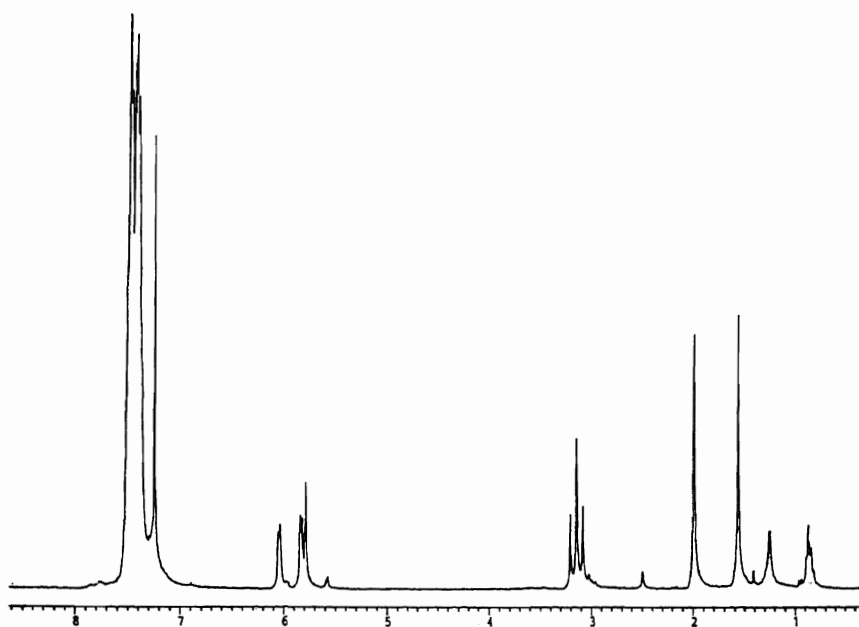


IR de 58

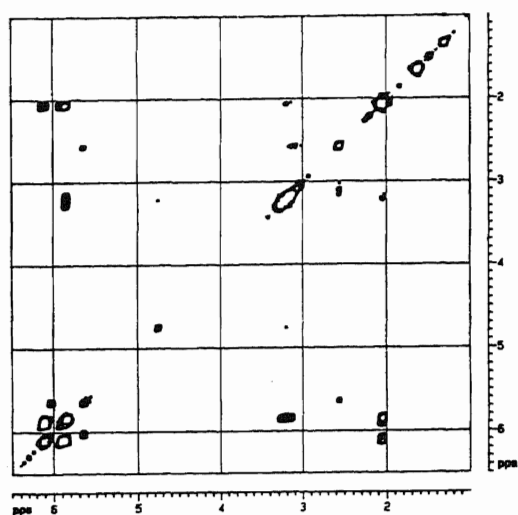
RMN de ³¹P{¹H} de 58



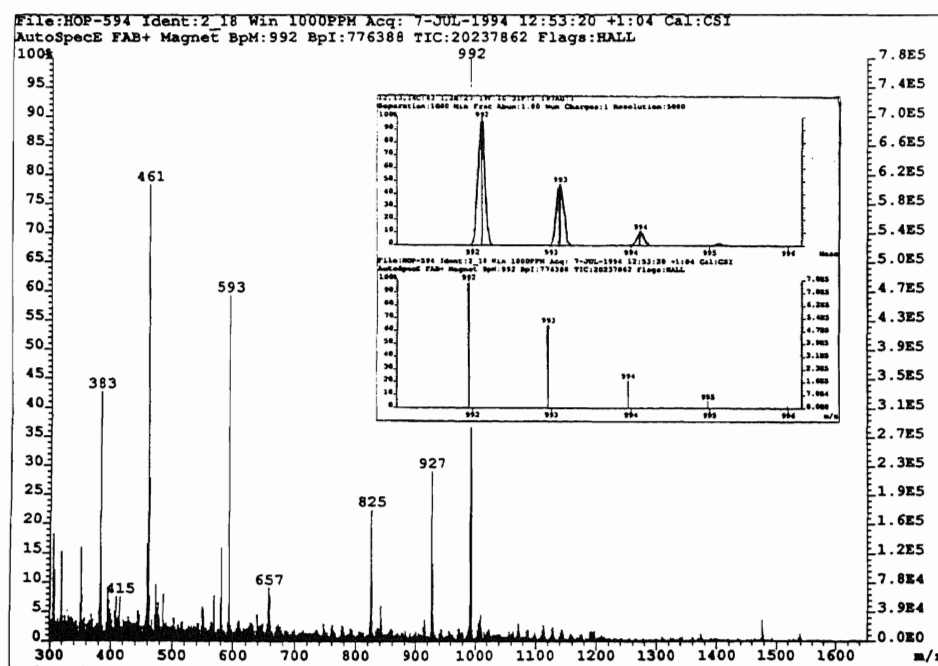
RMN de ^{19}F de 58



RMN de ^1H de 58



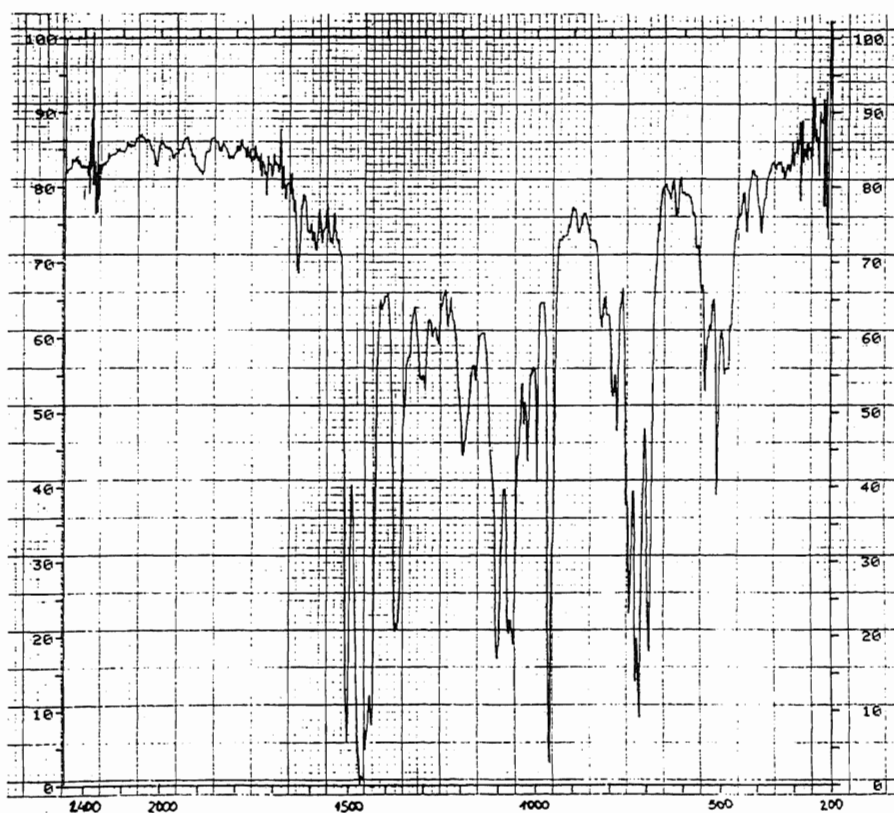
RMN de correlación bidimensional H-H (COSY) de 58

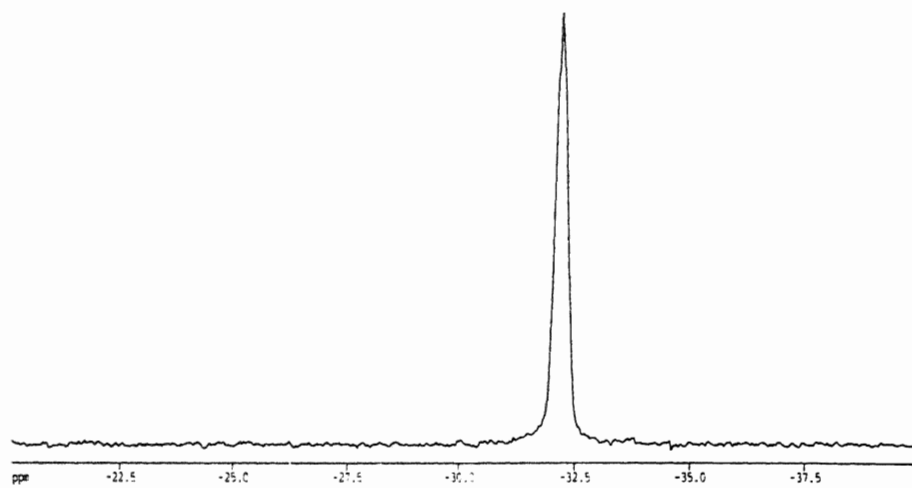
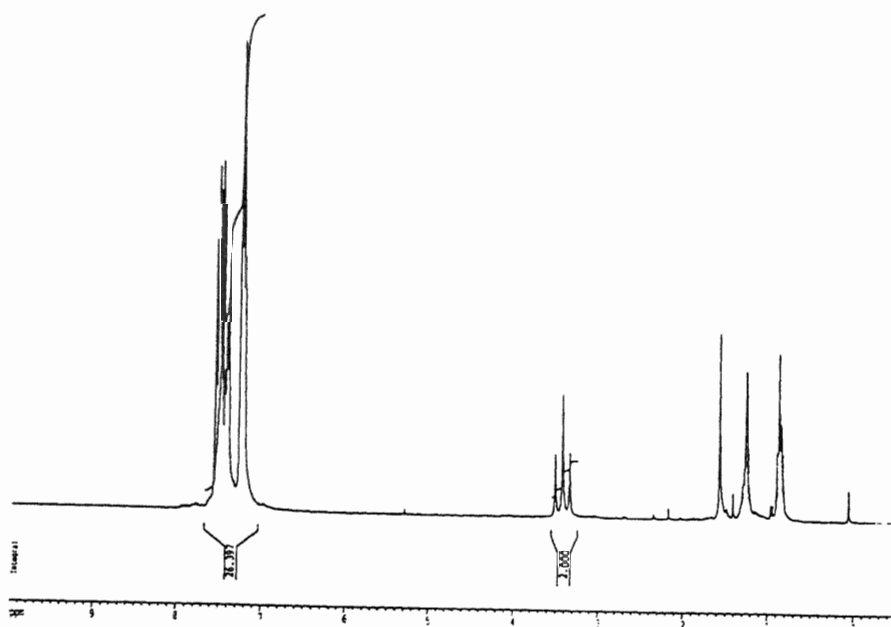


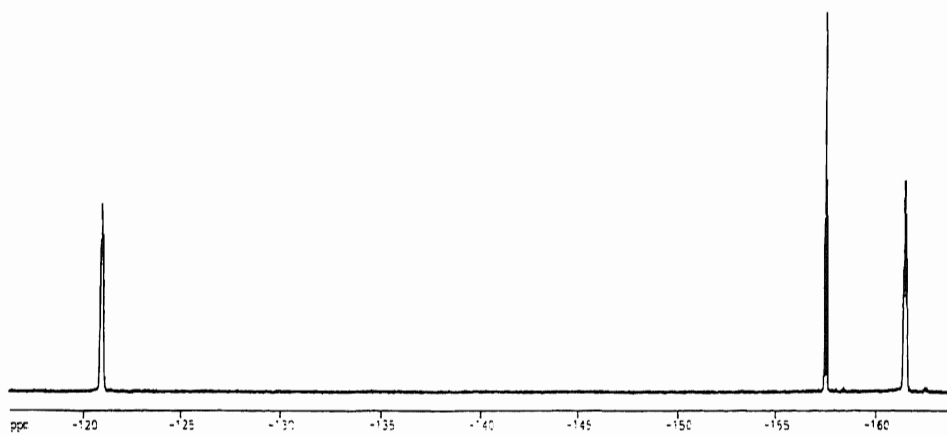
Masas de 58

III-4-35. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{CPh}\}]$ (59**).**

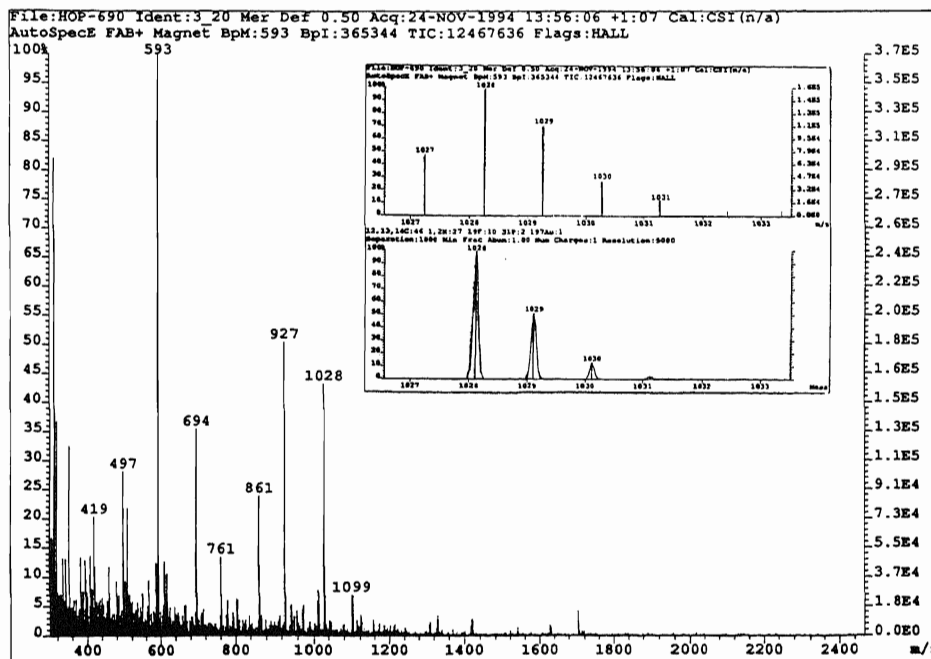
Sobre una disolución en 20 ml de tetrahidrofurano recién destilado y bajo atmósfera de nitrógeno de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}\{(\text{PPh}_2)_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]$ (**50**) (0.2 mmol; 0.193 g) se añade un ligero exceso de $\text{AgC}\equiv\text{CPh}$ (0.24 mmol, 0.050 g) muy insoluble en el medio de reacción. Se mantiene la mezcla en agitación protegida de la luz durante 6 horas, transcurridas las cuales la disolución ha tomado un color amarillo intenso y hay un precipitado blanco en el seno de la disolución. Este se retira por filtración sobre tierra de diatomeas y de la disolución resultante, por concentración a vacío hasta casi sequedad y posterior adición de hexano, se obtiene el nuevo metanuro complejo **59** como un sólido amarillo. Rendimiento: 47%.

IR de **59**

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 59RMN de ^1H de 59



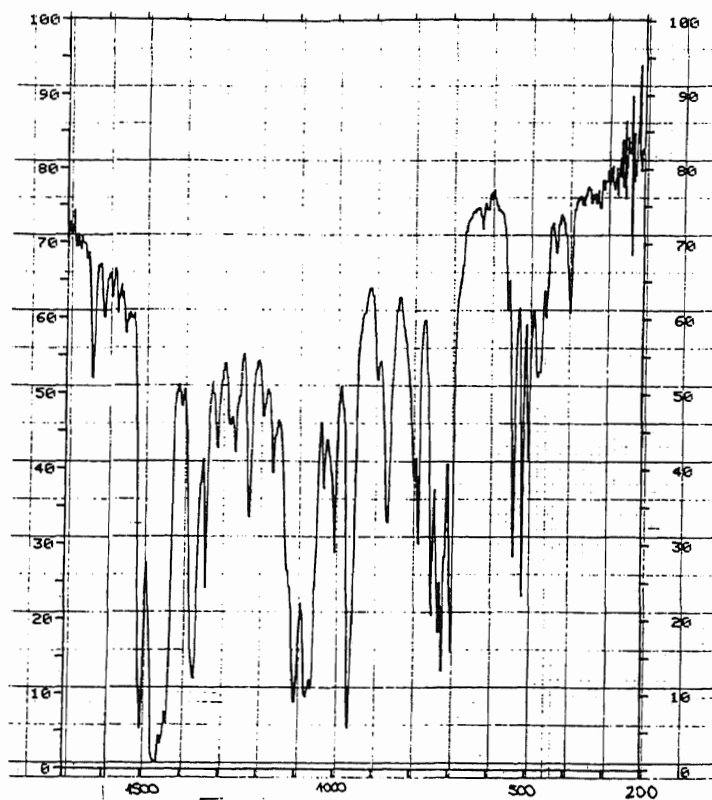
RMN de ¹⁹F de 59



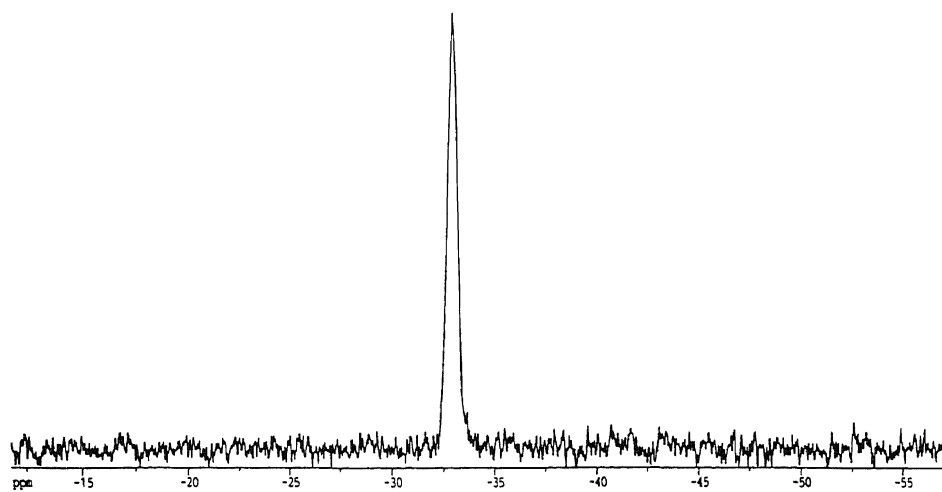
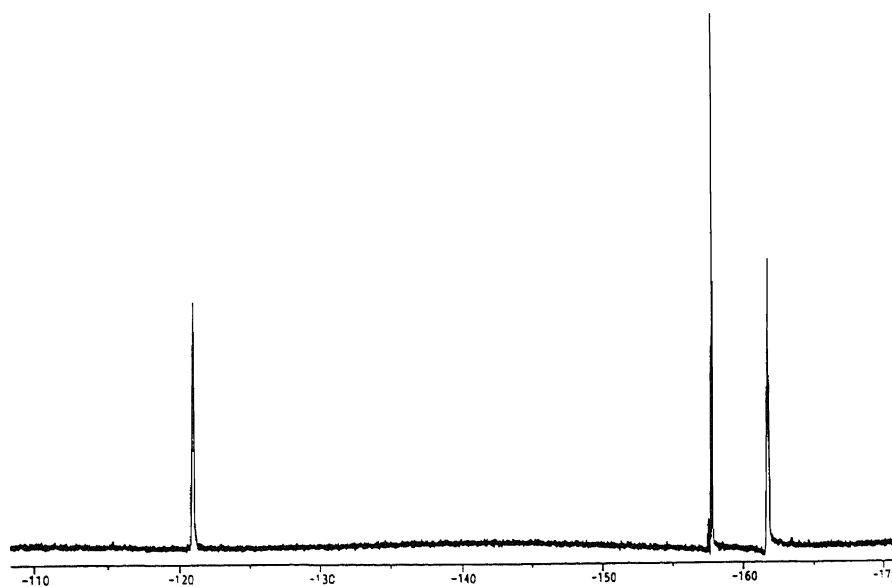
Masas de 59

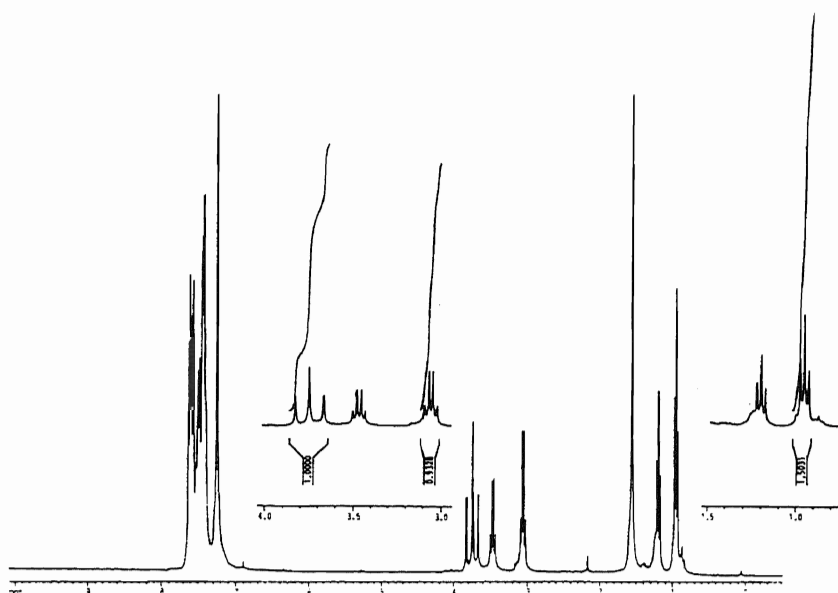
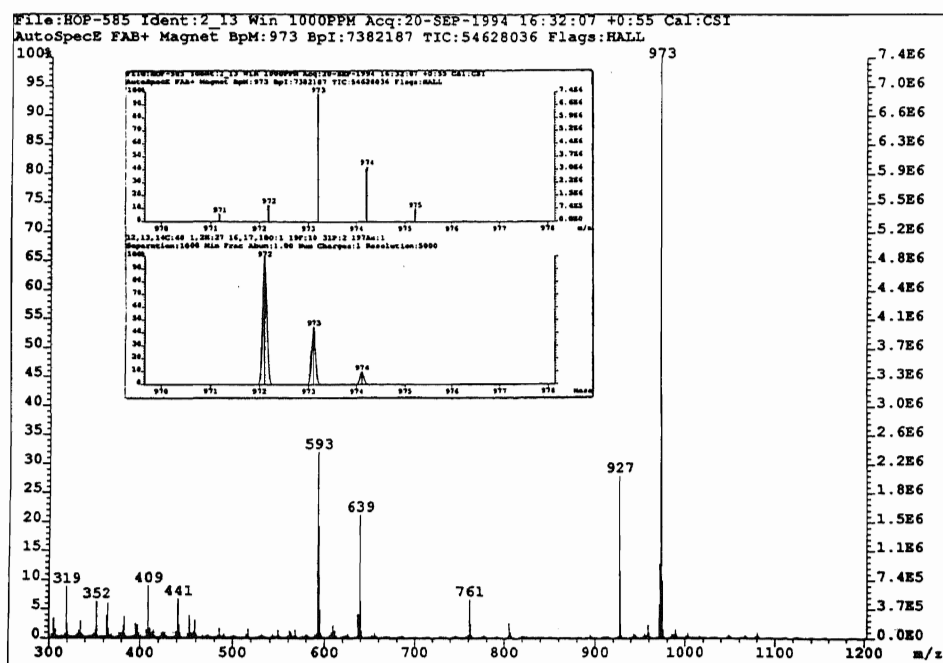
III-4-36. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{OEt}\}]$ (60).

A una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]$ (50) (0.2 mmol, 0.193 g) en éter dietílico recién destilado y bajo nitrógeno se añaden 0.2 mmol (2.06 ml) de una disolución de NaOEt en EtOH (0.097 M). Al momento la disolución toma una coloración amarilla y al cabo de 30 minutos de reacción a temperatura ambiente ha aparecido un precipitado blanco de NaCl, que se elimina por filtración sobre tierra de diatomeas. La disolución obtenida se evapora a vacío prácticamente hasta sequedad y la adición de hexano conduce a la precipitación del nuevo derivado 60 en forma de un sólido amarillo brillante. Rendimiento: 75%.



IR de 60

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 60RMN de ^{19}F de 60

RMN de ^1H de 60

Masas de 60

III-4-37. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHCH}_2\text{OEt}\}]_n\text{A}$ (A = BF_4 (61), ClO_4 (62)).

Su preparación se ha realizado por varios métodos:

Método 1:

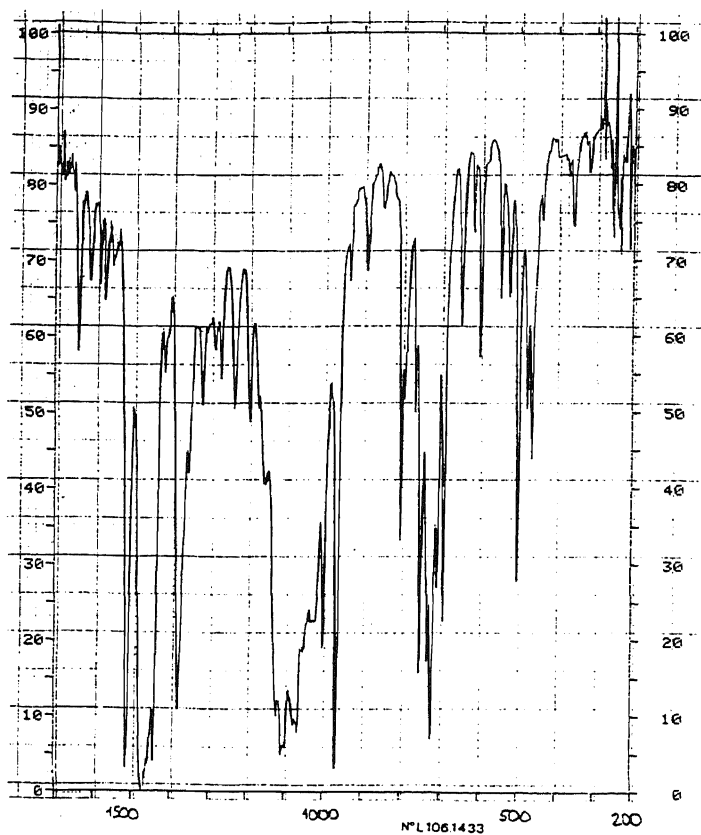
Sobre una disolución etérea de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{OEt}\}]$ (60) (0.2 mmol, 0.194 g) se añaden 0.2 mmol (0.027 ml) de HBF_4 disuelto en éter dietílico (54%), lo que produce la inmediata decoloración de la disolución, inicialmente amarilla, y la precipitación de 61 como un sólido blanco. Se agita la mezcla durante 10 minutos, tras los cuales se filtra el precipitado formado, que se lava con pequeñas porciones de éter dietílico. Rendimiento: 86%.

Método 2:

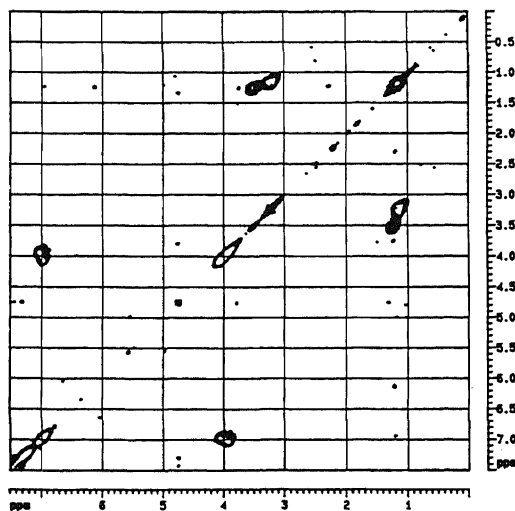
A una disolución recién preparada de 0.2 mmol de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{OEt}_2)_2]\text{BF}_4$ ó $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{OEt}_2)_2]\text{ClO}_4$ en éter dietílico se adicionan 0.2 mmol de $(\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2$ (0.079 g), que se disuelve en el medio a la vez que comienza a aparecer un precipitado blanco. La mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 8 horas hasta completar la precipitación del complejo formado, que posteriormente se filtra y lava con éter dietílico. Rendimientos: 70 (61) ó 62% (62).

Método 3:

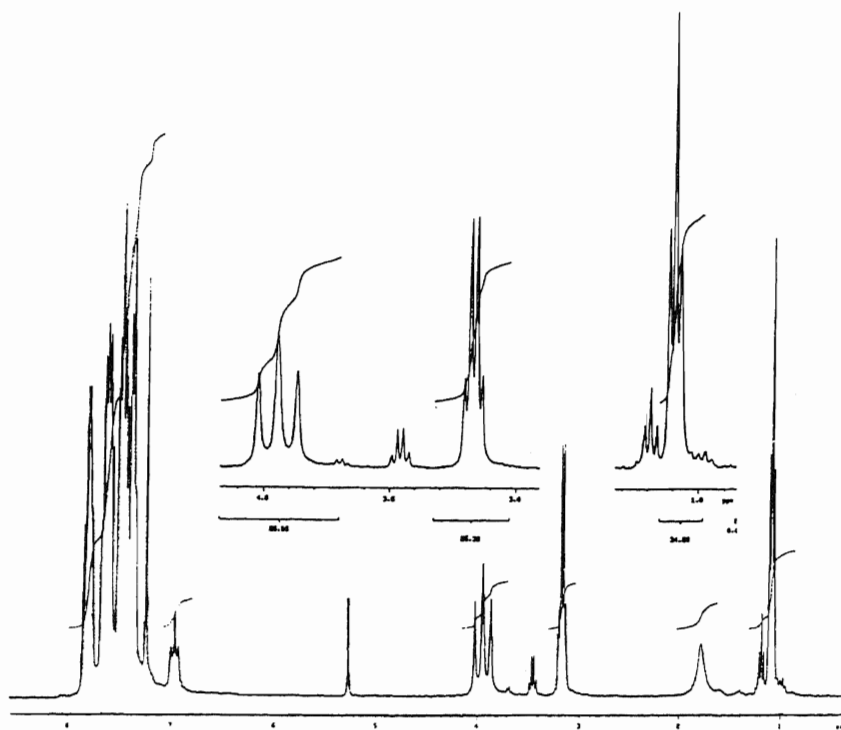
Sobre una disolución en 10 ml de éter dietílico de 0.2 mmol de AgBF_4 (0.039 g) ó AgClO_4 (0.041 g) se añade una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}\{(\text{PPh}_2)_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]$ (50) (0.2 mmol, 0.193 g) en 10 ml de diclorometano, lo que hace que rápidamente empiece a aparecer un precipitado blanco de AgCl . La disolución se mantiene en agitación magnética durante 6 horas, tras las que se elimina el AgCl formado por filtración sobre tierra de diatomeas. De la disolución resultante, por evaporación parcial del disolvente y adición de 20 ml de éter dietílico, se obtienen 55 ó 62 como sólidos blancos. Rendimientos: 59 (61) ó 82% (62).



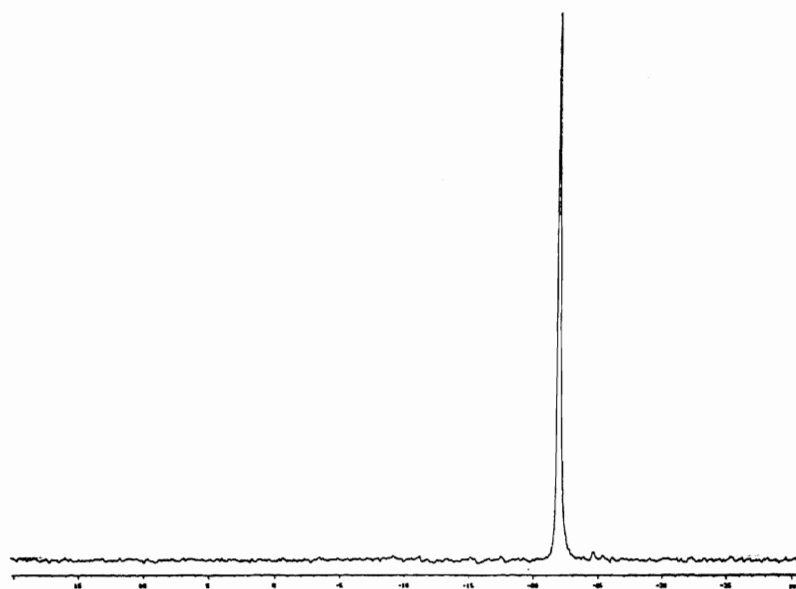
IR de 61



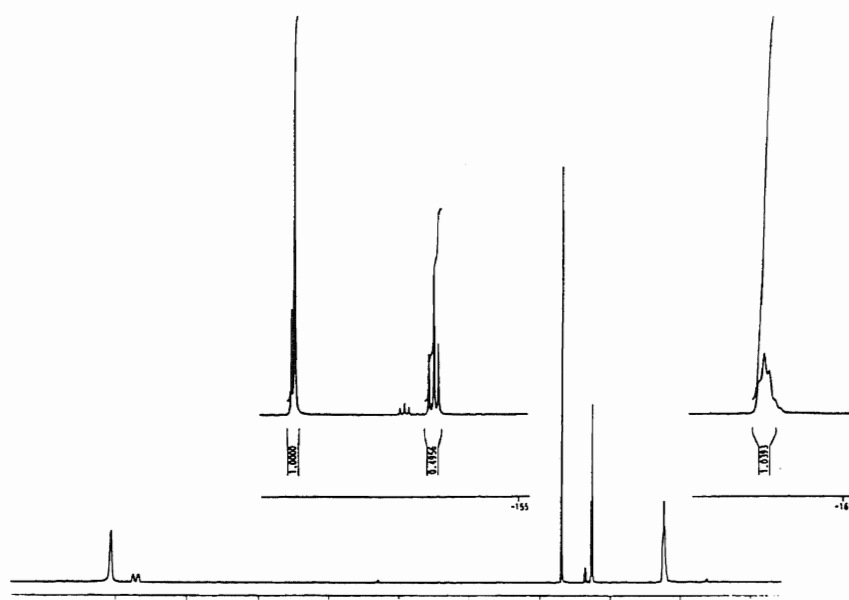
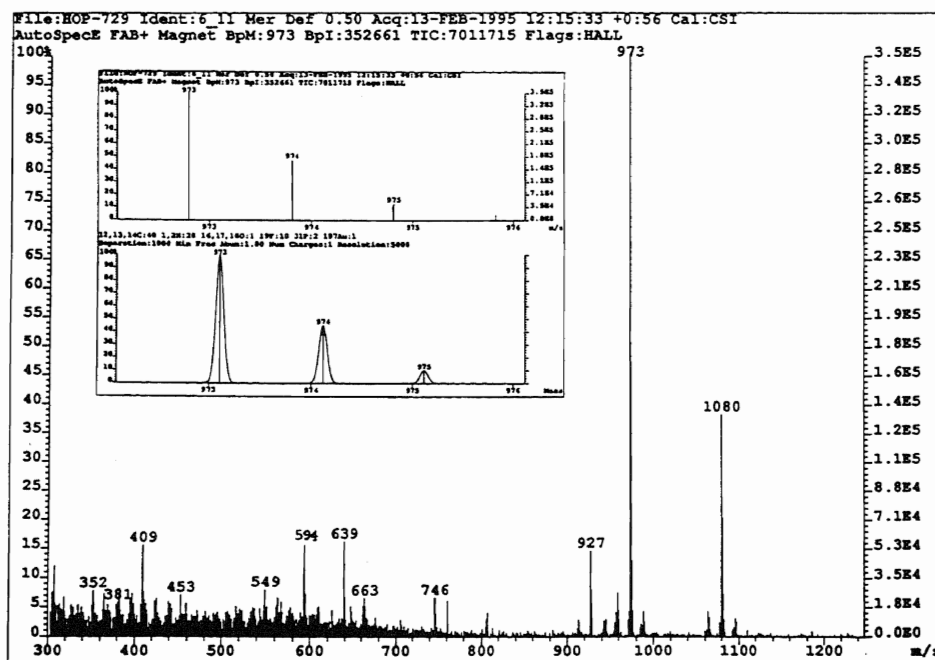
RMN de correlación bidimensional H-H (COSY) de 61



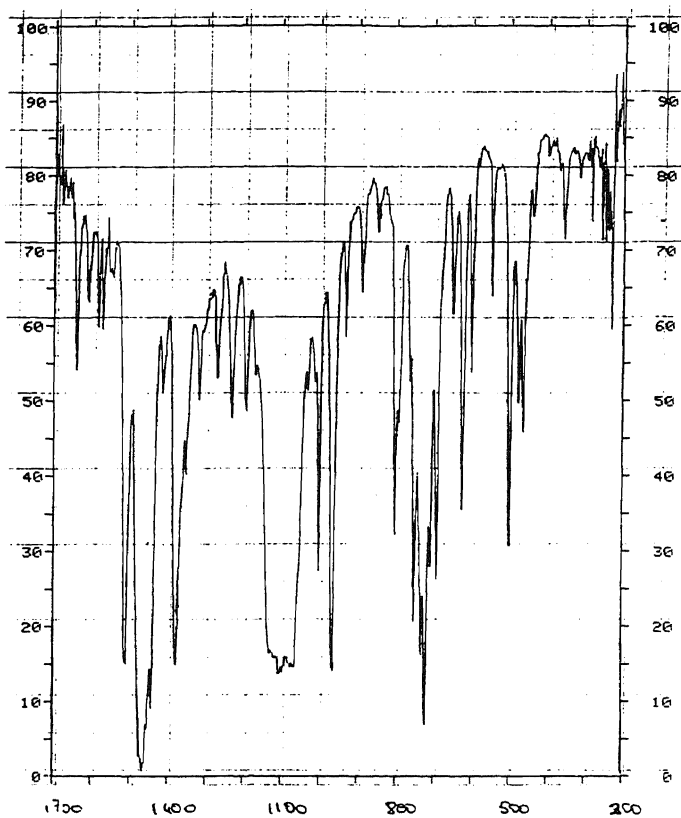
RMN de ^1H de **61**



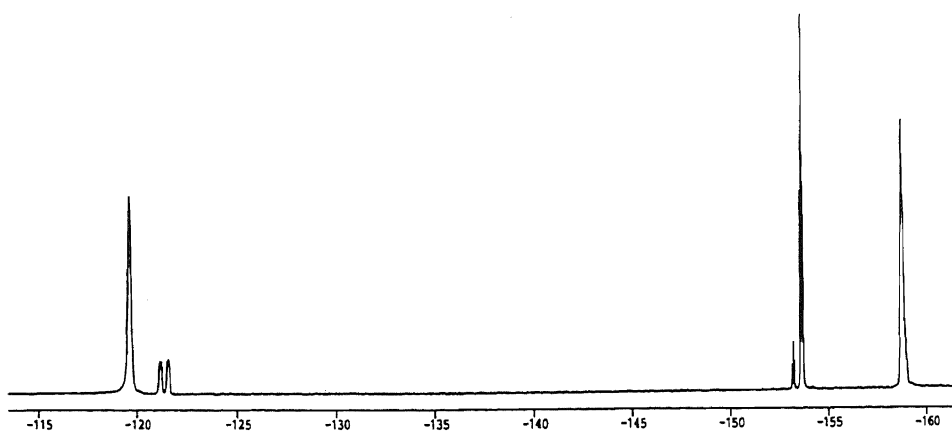
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **61**

RMN de ^{19}F de 61

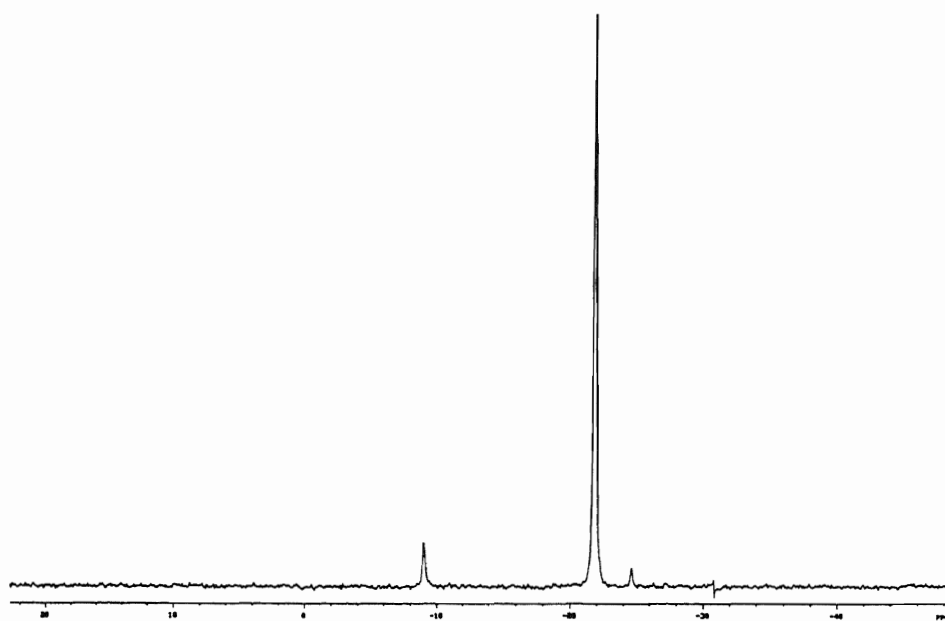
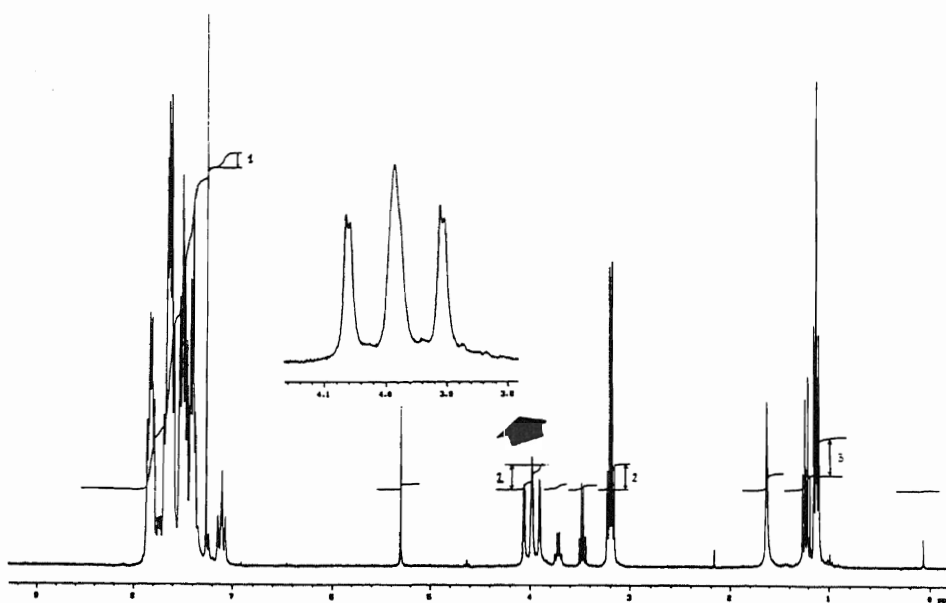
Masas de 61

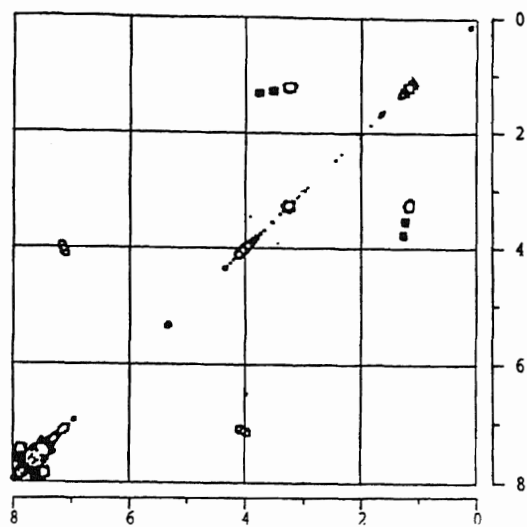


IR de 62

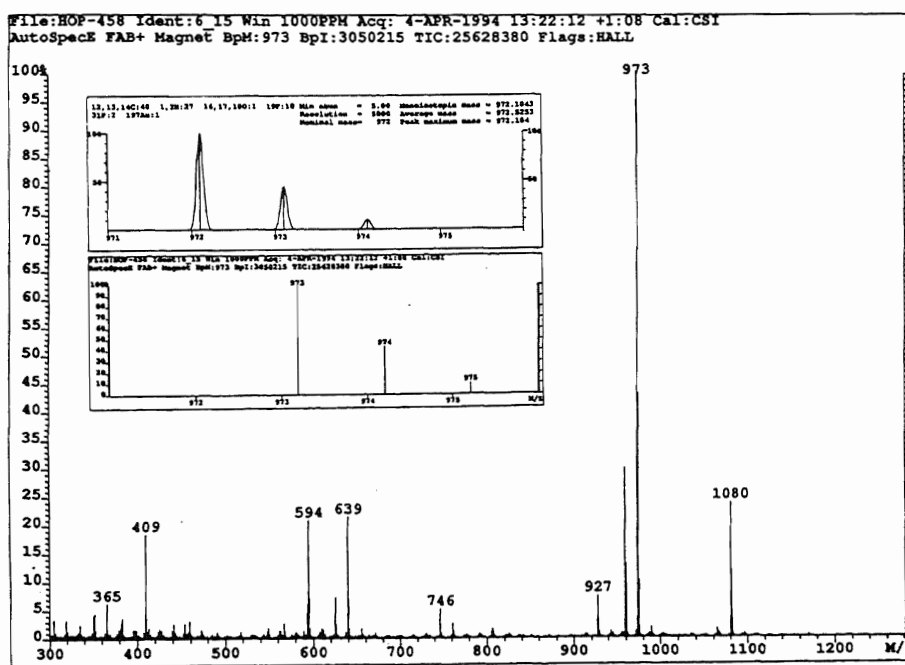


RMN de ¹⁹F de 62

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 62RMN de ^1H de 62



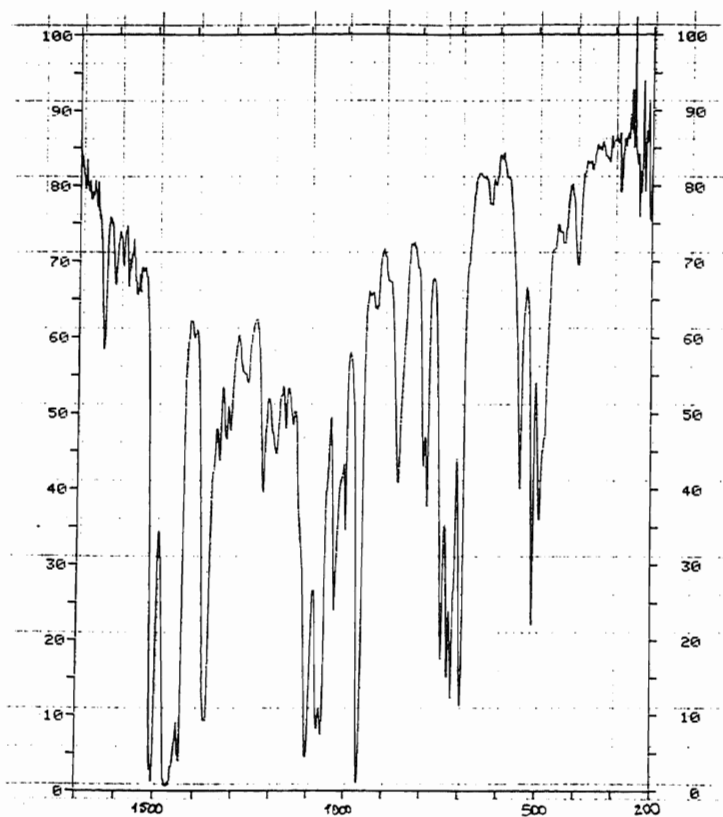
RMN de correlación bidimensional H-H (COSY) de 62



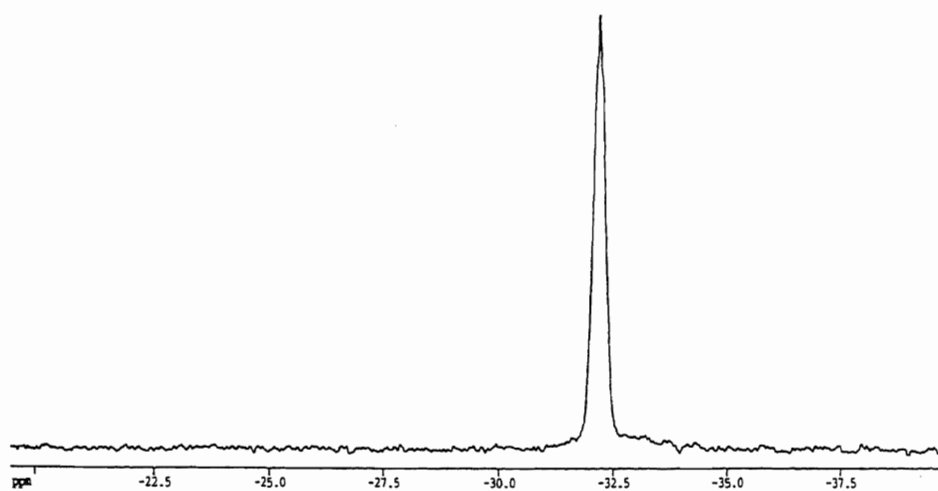
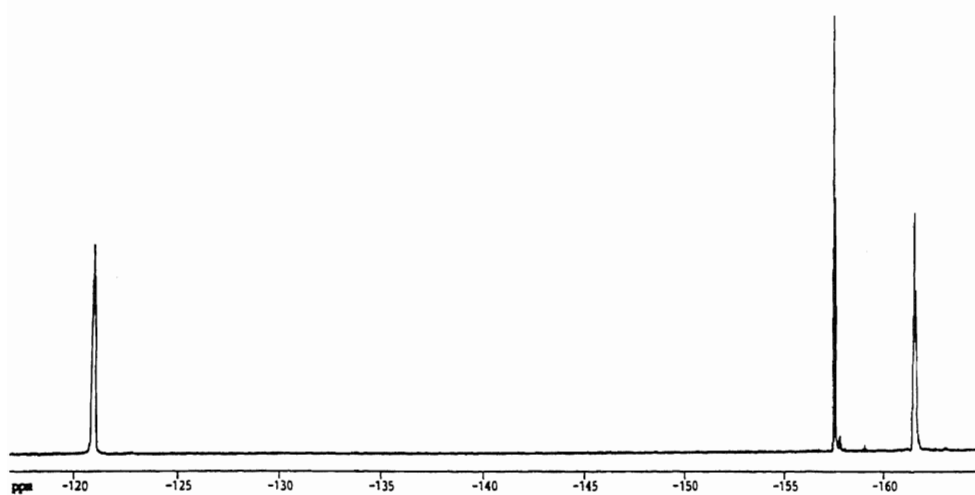
Masas de 62

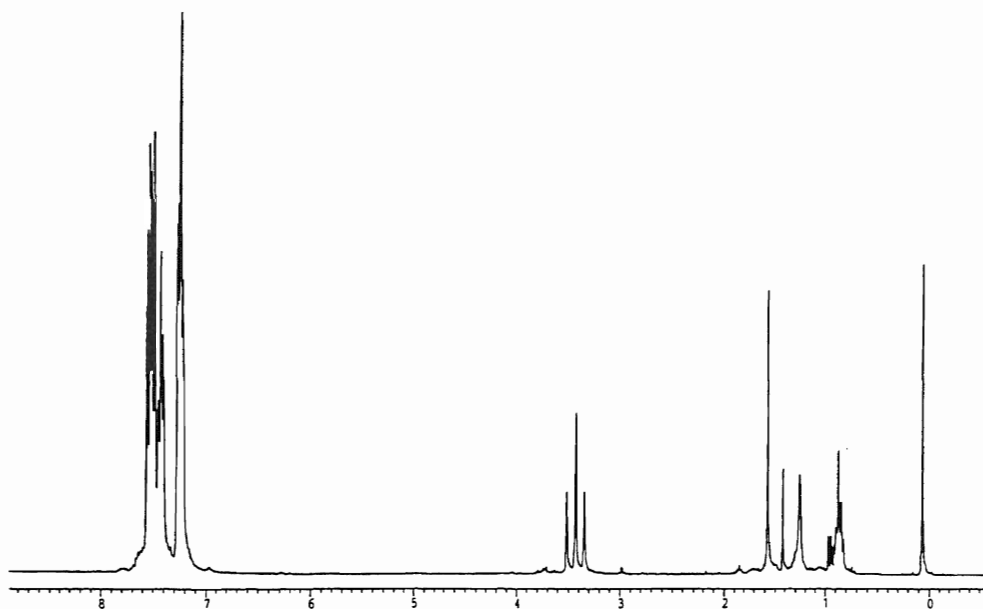
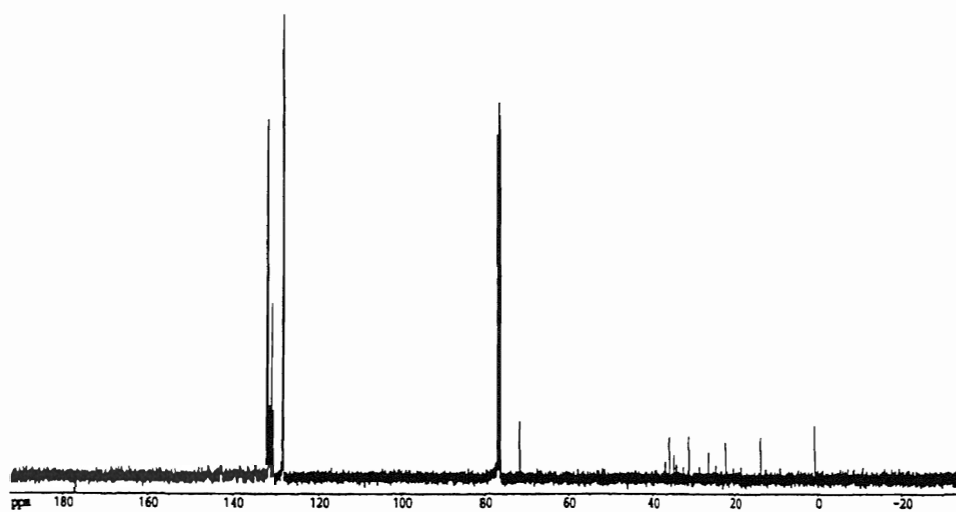
III-4-38. Síntesis de $[\{Au(C_6F_5)_2\{(PPh_2)_2CCH_2\}\}_2O]$ (63).

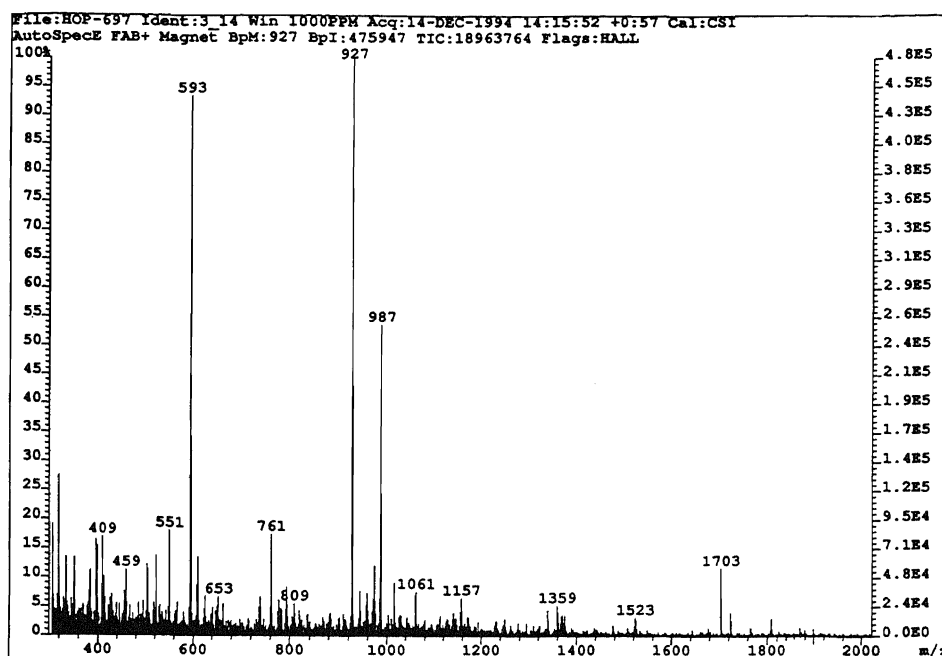
Sobre una disolución en 20 ml de tetrahidrofurano recién destilado y bajo nitrógeno de $[AuCl(C_6F_5)_2\{PPh_2C(=CH_2)PPh_2\}]$ (50) (0.2 mmol, 0.193 g) se añaden 0.12 mmol (0.023 g) de Ag_2O , insoluble en el medio de reacción. Se mantiene la mezcla en agitación protegida de la luz durante 6 horas, tras las cuales la disolución tiene color amarillo intenso y ha aparecido un precipitado blanco, que se retira por filtración sobre diatomeas. De la disolución resultante, por concentración a vacío hasta casi sequedad y adición de hexano, se obtiene el dimetanuro 63 como un sólido amarillo. Rendimiento: 52%.



IR de 63

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 63RMN de ^{19}F de 63

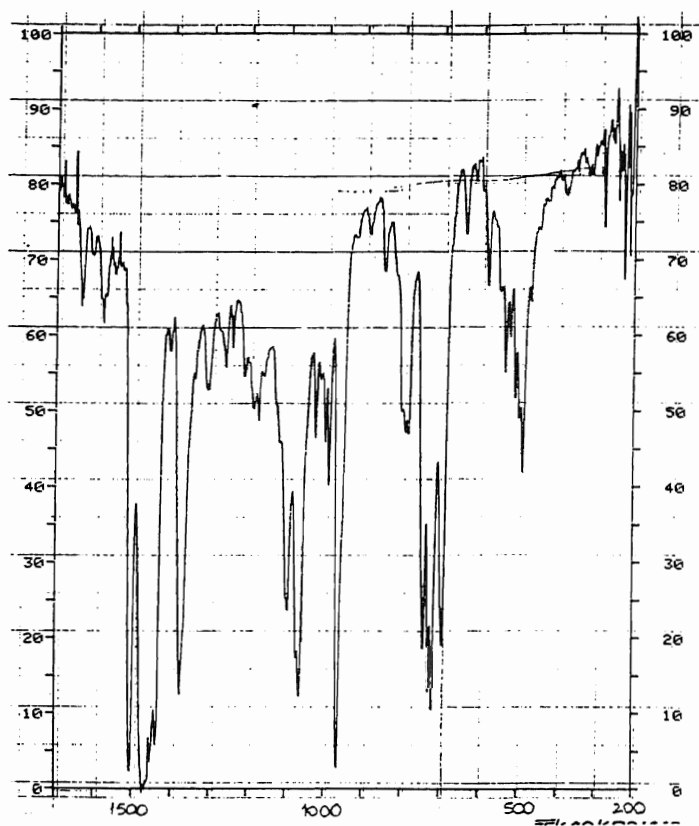
RMN de ^1H de 63RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 63



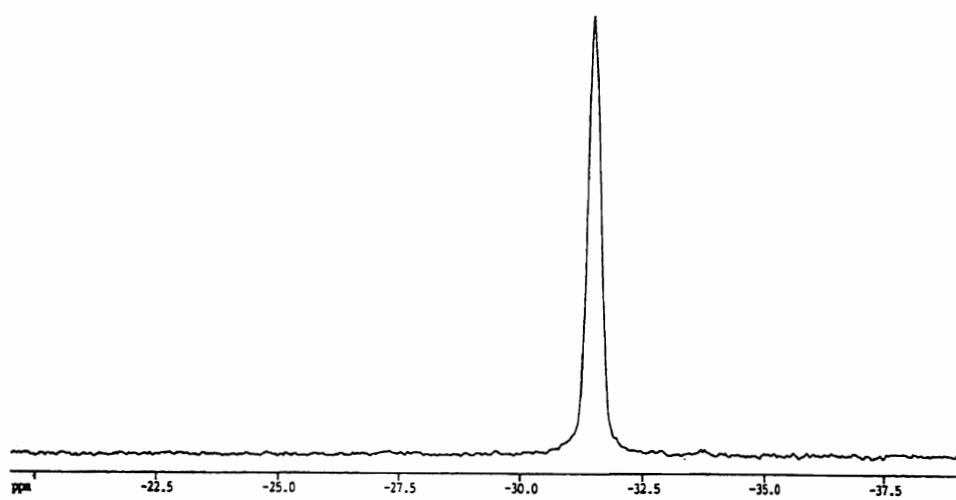
Masas de 63

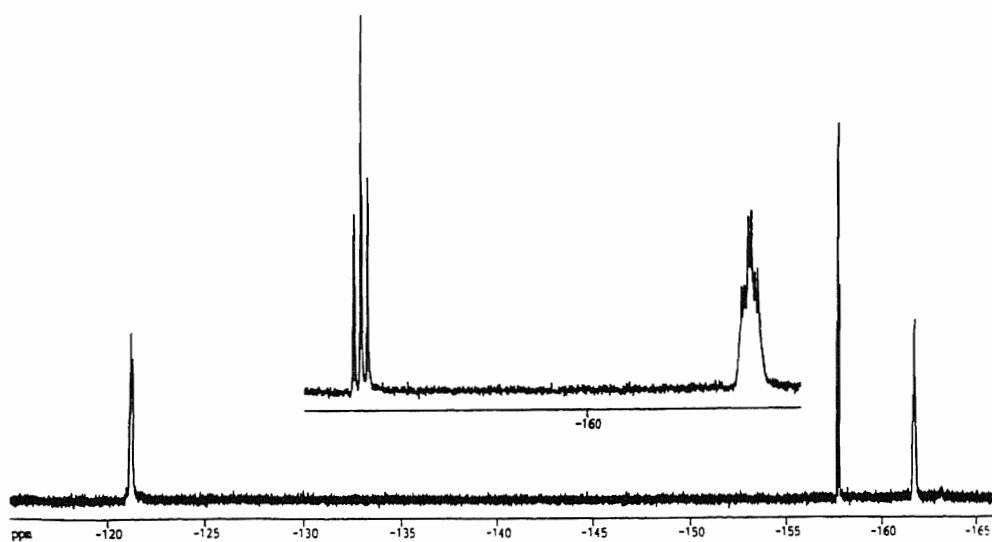
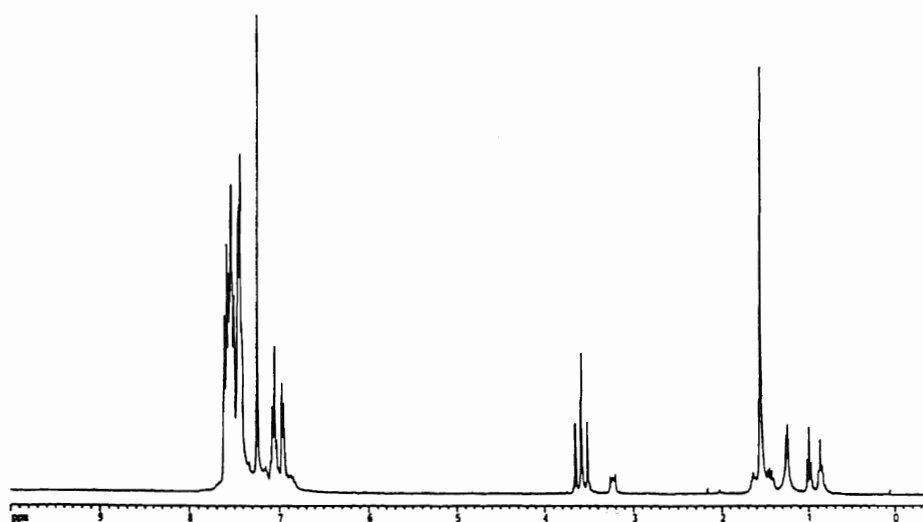
III-4-39. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{SPh}\}]$ (64).

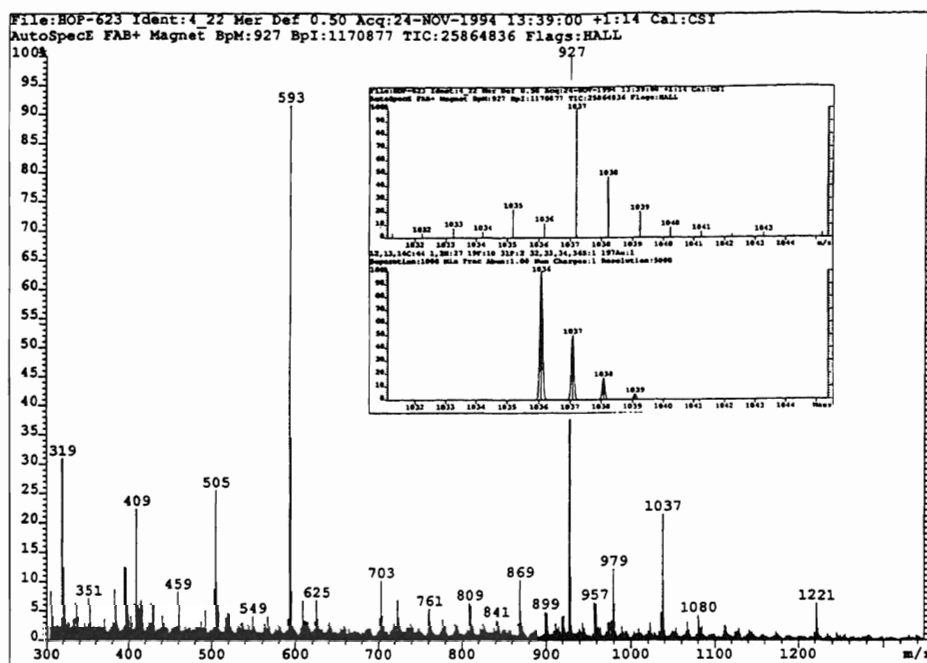
Sobre una disolución de NaSPh preparada por adición de 0.2 mmol (0.020 ml) de HSPh sobre una pequeña cantidad de sodio en 20 ml de éter dietílico recién destilado y bajo atmósfera de nitrógeno se adicionan 0.2 mmol (0.193 g) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]$ (50). Tras 3 horas de agitación magnética, la precipitación de NaCl es completa y la disolución ha tomado una coloración amarilla intensa. El precipitado se retira por filtración sobre tierra de diatomeas y del filtrado, por evaporación casi total del disolvente a vacío y adición de hexano, se obtiene el nuevo producto 64 como un sólido de color amarillo intenso. Rendimiento: 61%.



IR de 64

RMN de ³¹P{¹H} de 64

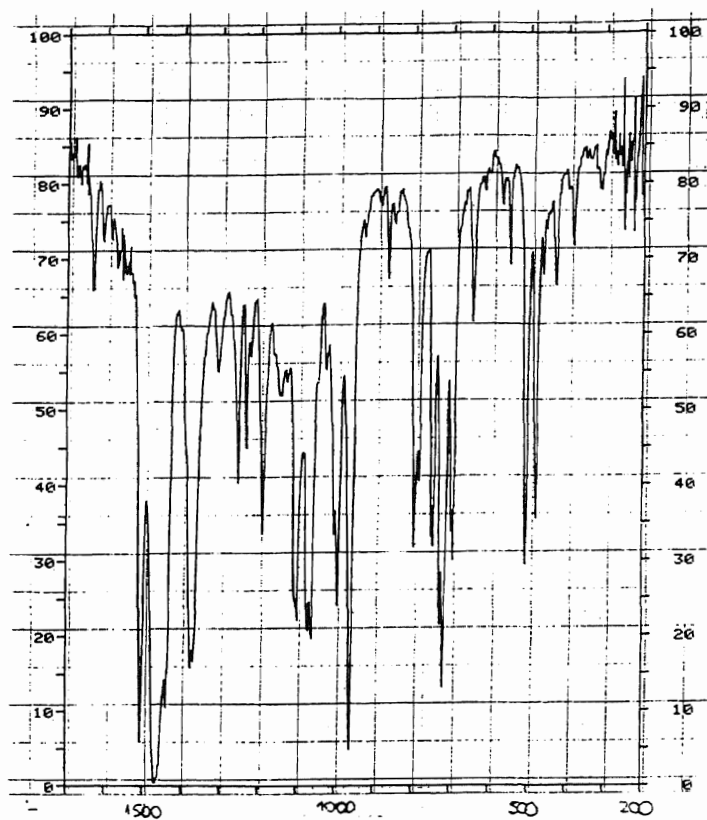
RMN de ^{19}F de 64RMN de ^1H de 64



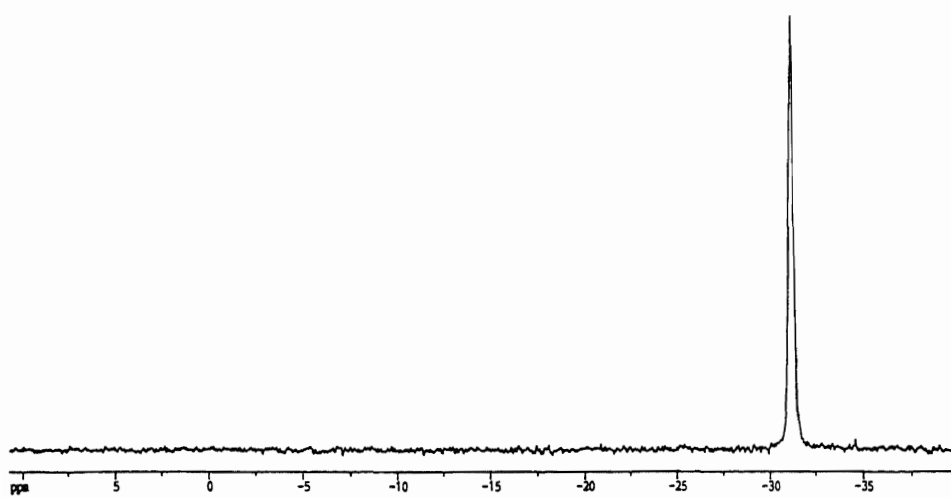
Masas de 64

III-4-40. Síntesis de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{S}_2\text{CNR}_2\}]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (65), Et (66), Bz (67)).

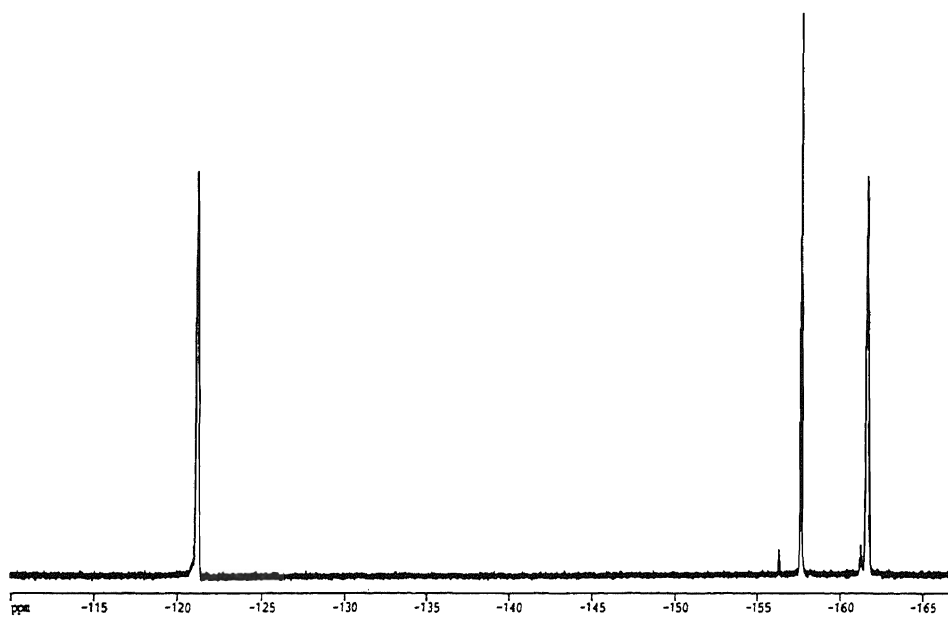
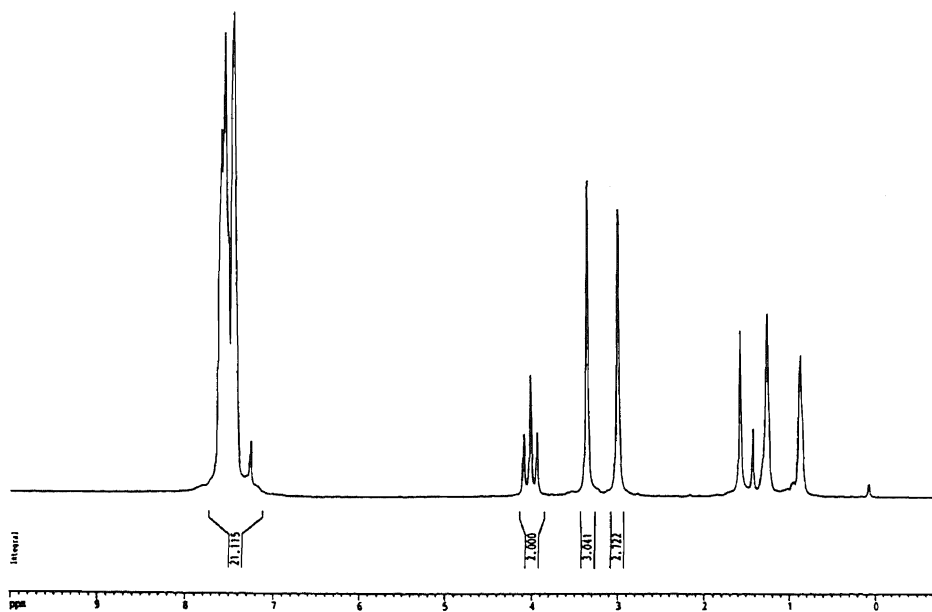
A una disolución de 0.2 mmol (0.193 g) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]$ (50) en 20 ml de diclorometano bajo nitrógeno se añaden 0.2 mmol de $\text{NaS}_2\text{CNMe}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.036 g), $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.045 g) ó $\text{NaS}_2\text{CNBz}_2$ (0.059 g), con lo que a la vez que éste se va disolviendo, va apareciendo un precipitado blanco de NaCl y la disolución va tomando color amarillo. Se mantiene la reacción en agitación magnética a temperatura ambiente durante 1 hora, transcurrida la cual se retira el NaCl formado, por filtración sobre tierra de diatomeas. La concentración de la disolución resultante casi hasta sequedad y la posterior adición de hexano frío, conducen a la precipitación de los nuevos derivados como sólidos amarillos brillantes. Rendimientos: 79 (65), 78 (66) ó 68% (67).

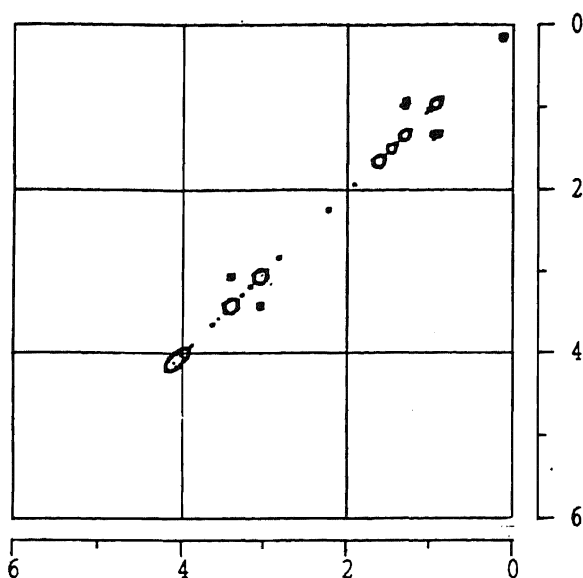


IR de 65

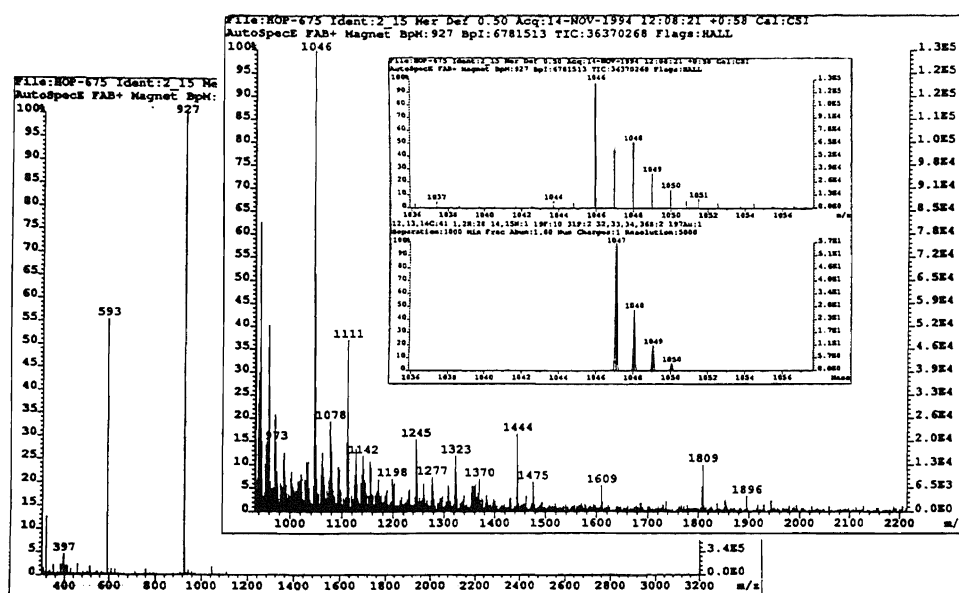


RMN de ³¹P{¹H} de 65

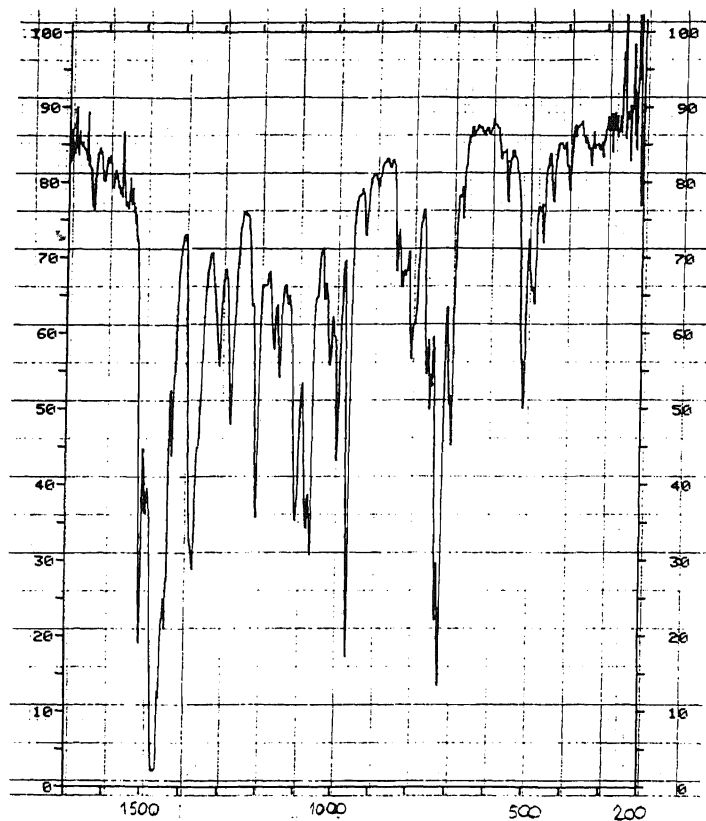
RMN de ^{19}F de 65RMN de ^1H de 65



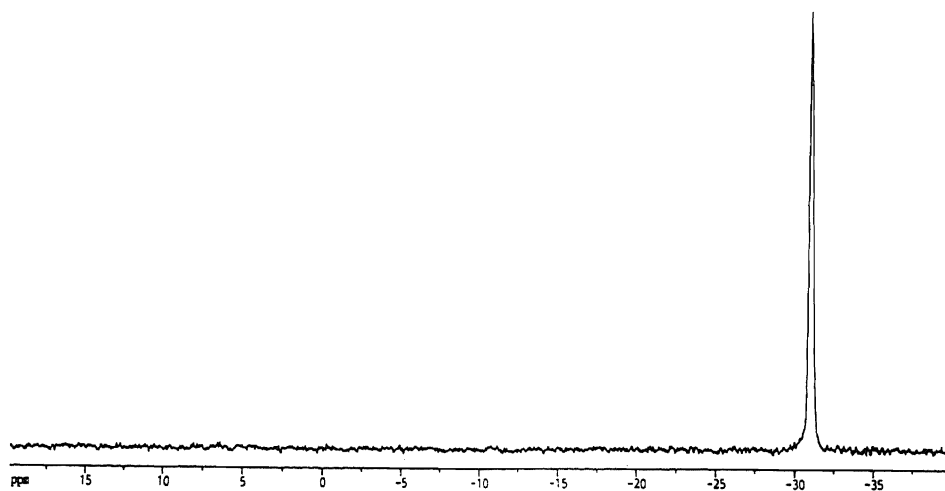
RMN de correlación bidimensional H-H (COSY) de 65

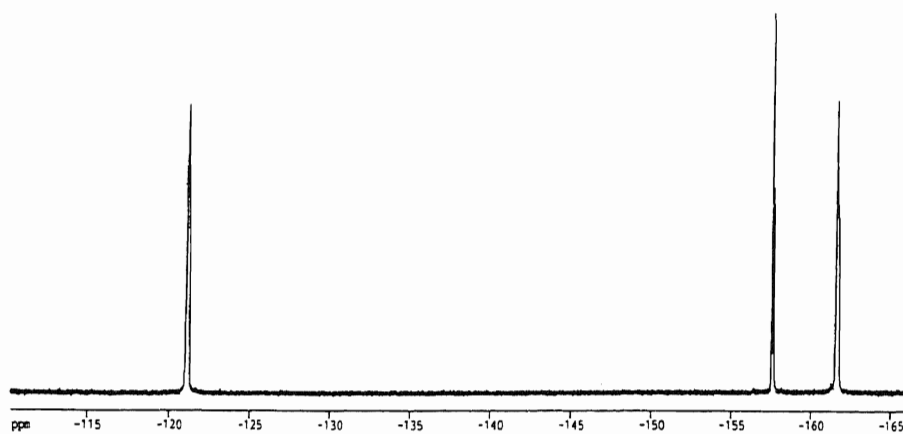
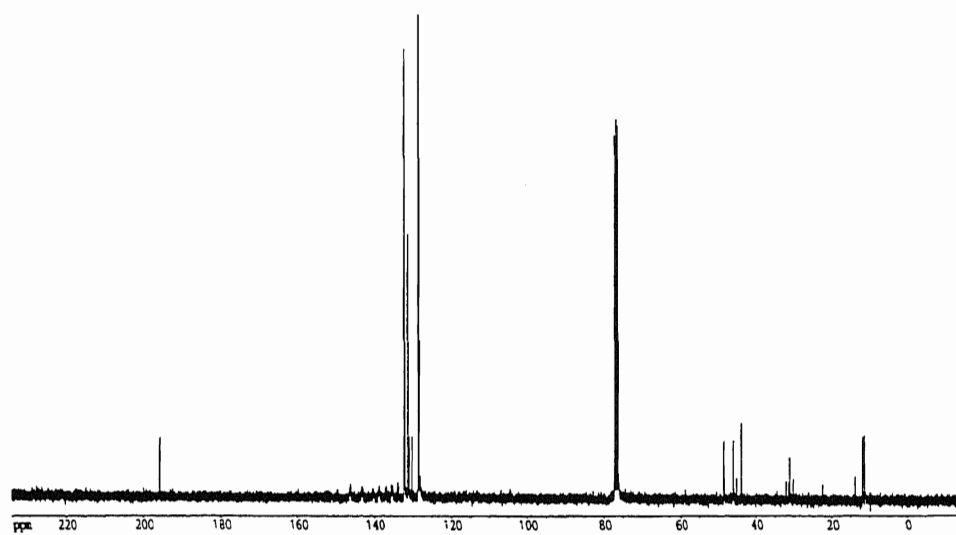


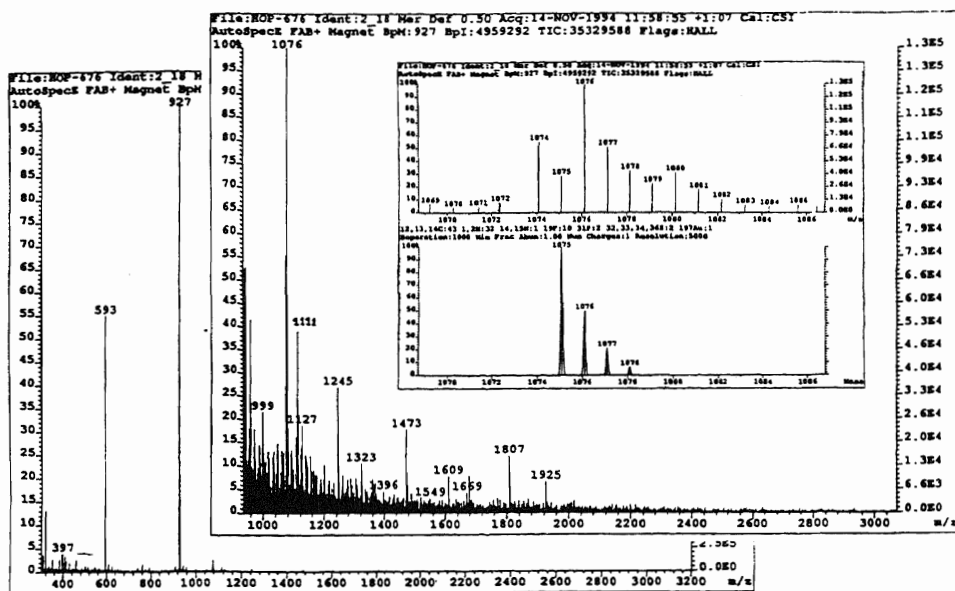
Masas de 65



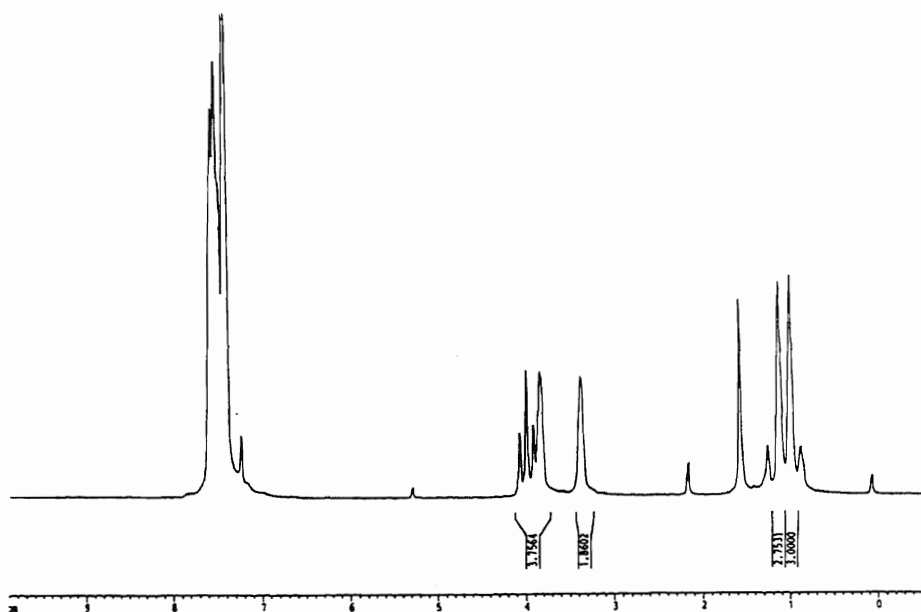
IR de 66

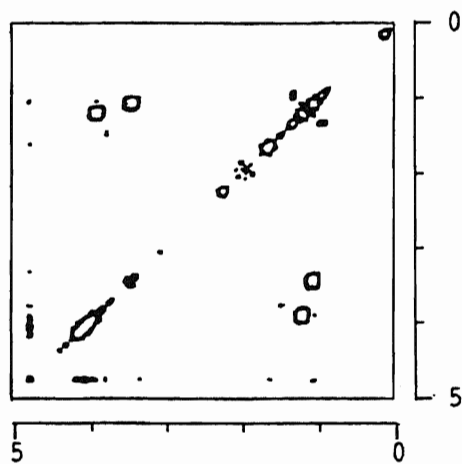
RMN de ³¹P{¹H} de 66

RMN de ^{19}F de **66**RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **66**

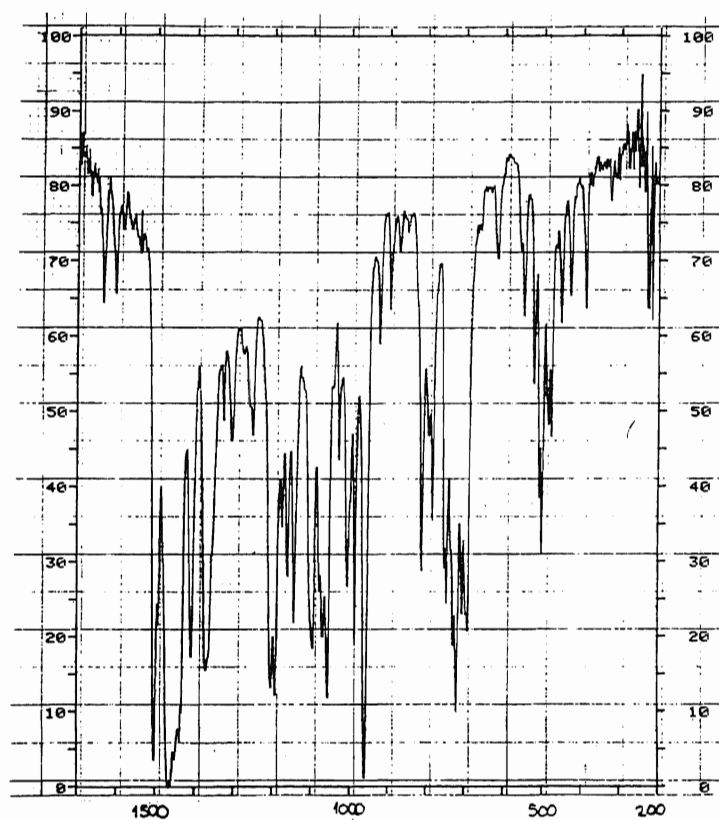


Masas de 66

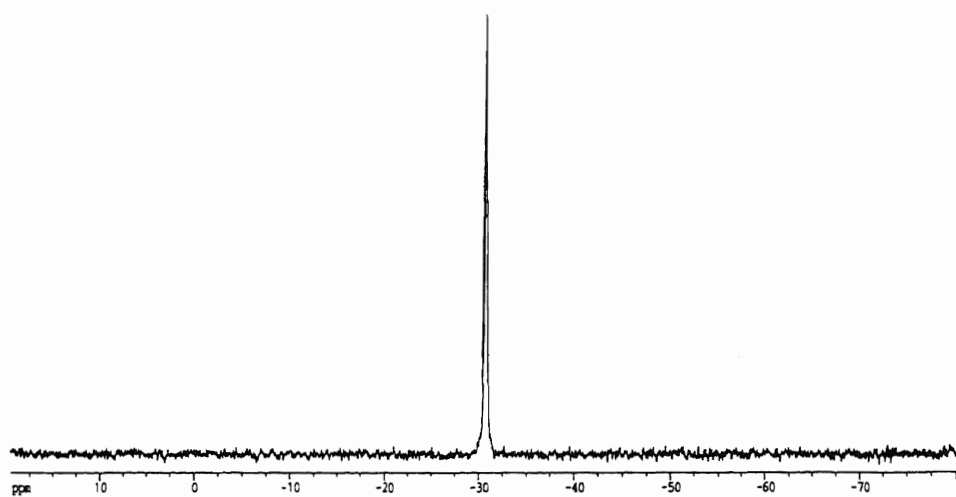
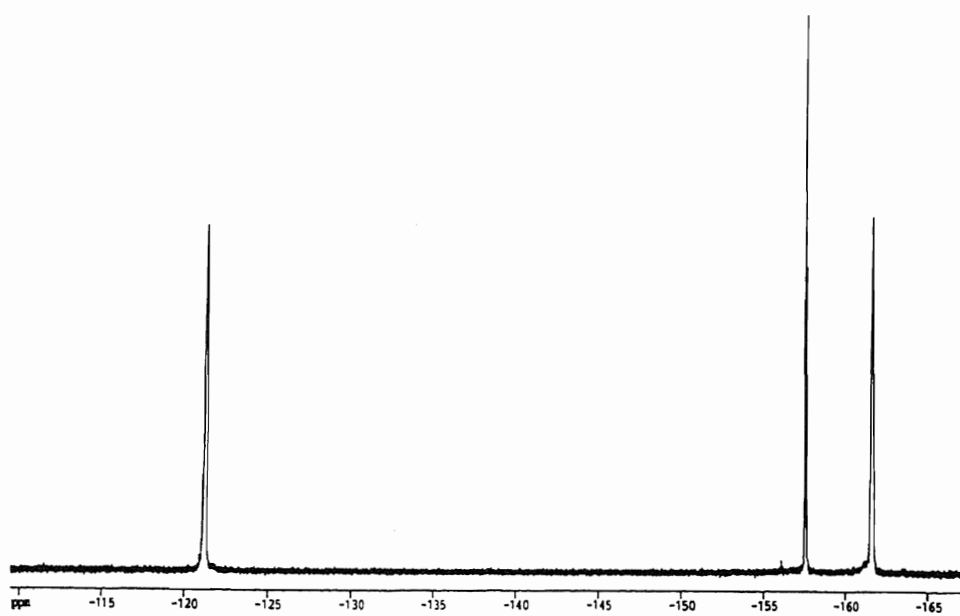
RMN de ^1H de 66

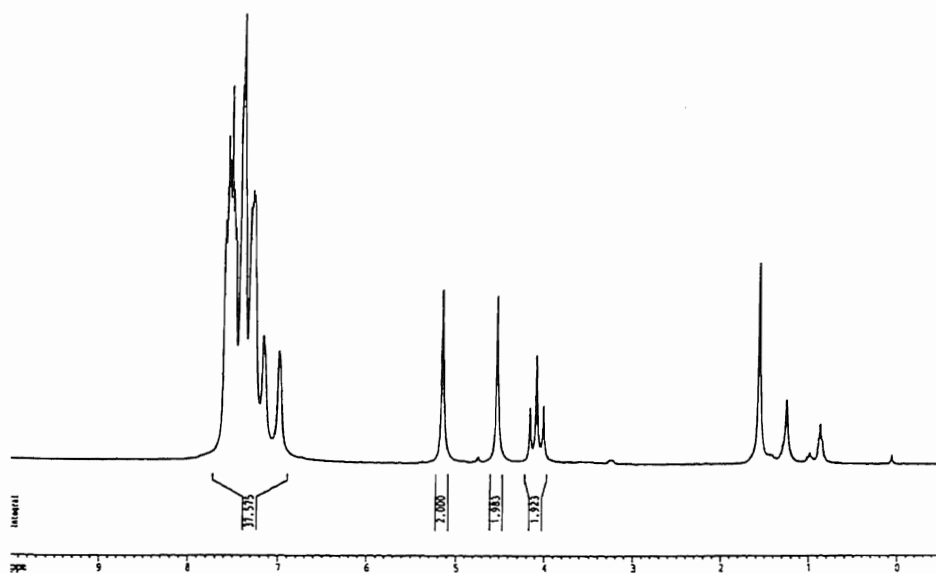


RMN de correlación bidimensional H-H (COSY) de 66

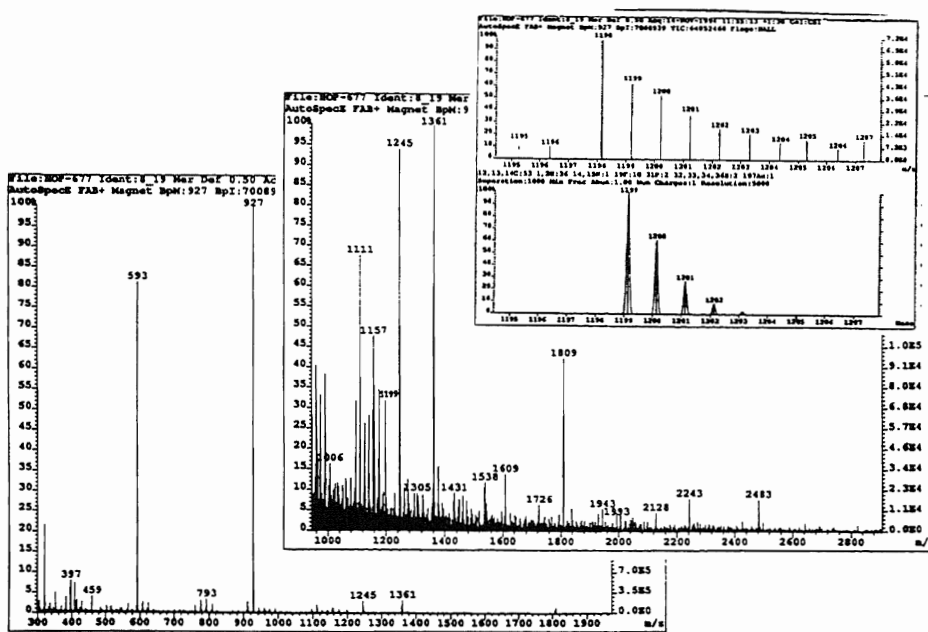


IR de 67

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de 67RMN de ^{19}F de 67



RMN de ^1H de 67



Masas de 67

IV. Conclusiones

1. a) La reacción entre $[M(\text{CO})_4(\eta^2\text{-tdppm})]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) y derivados de oro(I) $[\text{AuL}(\text{tht})]^{n+}$ ($n = 0, 1$), en relaciones equimoleculares, conducen a la síntesis de compuestos heterodinucleares $[M(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPPh}_2\}\text{AuL}]^{n+}$ ($n = 0, 1$). Con $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$, en relación molar 1:1, o con $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{acac})_2]$, en proporciones molares 2:1, se obtienen los metanuros dinucleares neutros $[M(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2\}\text{Au}(\text{PPh}_3)]$ o los dimetanuros trinucleares aniónicos $\text{NBu}_4[\{M(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2\}\}_2\text{Au}]$.

La reacción entre $[M(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPPh}_2\}\text{AuL}]^{n+}$ ($n = 0, 1$) y $\text{NBu}_4(\text{acac})$, en proporciones equimoleculares, conduce a la síntesis de los metanuros heterodinucleares $[M(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2\}\text{AuL}]^{n-}$ ($n = 0, 1$).

Se han determinado las estructuras cristalinas de $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPPh}_2\}\text{AuCl}]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ y $\text{NBu}_4[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$. En la última el entorno del carbono metanúrico es significativamente diferente al que se presenta en el fosfino derivado debido al cambio de hibridación de sp^3 a sp^2 .

b) Por reacción entre $\text{Li}[M(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CH}\}]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) con $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ se obtienen los complejos heterodinucleares $[M(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\}]$. Se ha determinado la estructura cristalina del compuesto con $M = \text{Mo}$.

2. a) Los compuestos $[M(\text{CO})_4(\eta^2\text{-tdppme})]$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) contienen un átomo de fósforo libre, que puede oxidarse por reacción con H_2O_2 o coordinarse a un átomo de oro(I) u oro(III), lo que conduce a la síntesis de complejos heterodinucleares neutros $[M(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\text{AuX}]$ ó $[M(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{X}]$ ($X = \text{Cl}, \text{C}_6\text{F}_5$) o trinucleares catiónicos $[\{M(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\}_2\text{Au}]\text{ClO}_4$. Se ha determinado la estructura cristalina por difracción de rayos X de $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\text{AuCl}]$.

b) La reacción de $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\text{AuCl}]$ con $\text{Tl}(\text{acac})$ conduce a la síntesis de $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\text{AuCl}]\text{Tl}(\text{acac})$.

$\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\text{Au}(\text{acac})]$, cuya reacción con cantidades equimoleculares de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{dppm})]$ ó $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\eta^2\text{-tdppm})]$ da lugar a la formación de los metanuros trinucleares $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\text{Au}(\text{PPh}_2\text{CHPPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ó $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\text{Au}\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Mo}(\text{CO})_4]$.

3. La trifosfina $(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_3\text{CCH}_3$ puede reaccionar con pentafluorofenil derivados de oro(I) u oro(III), para dar compuestos de diferente nuclearidad: $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}_2\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{O}\}]$, $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}_3\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_3\text{CCH}_3\}]$, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2\text{PPh}_2)_2\}]$ ó $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]\text{Cl}$.

Los átomos de fósforo libres de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2\text{PPh}_2)_2\}]$ pueden saturarse por reacción con derivados de oro(I) para formar compuestos di- o tri-nucleares con centros metálicos en entornos lineales o tricoordinados o con *cis*- $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{pip})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) para dar lugar a los compuestos $[\text{M}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C})_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$, mencionados en el punto 2.

El catión complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$ con Cl^- o ClO_4^- como anión, se puede sintetizar por varios procedimientos a partir de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2\text{PPh}_2)_2\}]$ ó $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]\text{Cl}$.

4. La difosfina $(\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2$ reacciona con compuestos de oro(I) u oro(III) para dar lugar a los derivados $[\text{Au}\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]_2(\text{ClO}_4)_2$, $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2\}]$ o $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{X}\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]$ ($\text{X} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{Cl}$).

La reacción de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]$ con $[\text{AuX}(\text{tht})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{C}_6\text{F}_5$), en relación molar 1:1, o con $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$ ó AgClO_4 , en proporciones molares 2:1, conduce a la obtención de los derivados di- o trinucleares $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}\text{AuX}]$ o $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}\}_2\text{M}]\text{ClO}_4$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$). Se ha determinado la estructura cristalina por difracción de rayos X de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$, que contiene a los centros de oro(I) y

oro(III) en entorno lineal y plano-cuadrado, respectivamente, unidos por una difosfina puente.

5. $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]$ reacciona con sales del tipo QN, con precipitación de QCl, coordinación de la fosfina como quelato y adición del nucleófilo N^- sobre el carbono C_β del vinilideno, lo que conduce a la síntesis de metanuro derivados por una vía de síntesis inédita.

Se han empleado para ello nucleófilos C-, O- o S-dadores, que, por reacción con $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]$, en proporciones molares 1:1 (ó 1:2 en el caso de Ag_2O), llevan a la formación de derivados del tipo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{N}\}]$ (ó $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\}\}_2\text{O}]$).

Los compuestos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHCH}_2\text{N}\}]^+$ ($\text{N} = \text{acac}, \text{OEt}$) se pueden preparar por protonación de los metanuros correspondientes. El segundo catión complejo se obtiene también cuando se ensaya la reacción entre $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}]$ y AgA ($\text{A} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4$) en éter dietílico o entre la fosfina libre y una disolución etérea de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{OEt}_2)_2]\text{A}$ ($\text{A} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4$).

Se han determinado las estructuras cristalinas de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{SPh}\}]$, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{S}_2\text{CNET}_2\}]$ y $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\}\}_2\text{O}]$, que presentan una hibridación sp^2 para el carbono endocíclico, mientras que es sp^3 para el carbono exocíclico.

V. Bibliografía

- 1: A. Laguna y M. Laguna; *J. Organomet. Chem.*; **394**, 743, (1990) y referencias.
- 2: H. H. Karch; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*; **21**, 311, (1982).
- 3: H. H. Karch; *Chem., Ber.*; **117**, 783, (1984).
- 4: M. P. Brown, A. Yavari, Lj. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, R. P. Moulding y K. R. Seddon; *J. Organomet. Chem.*; **236**, C-32, (1982).
- 5: R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, B. Manzano, P. G. Jones y G. M. Sheldrick; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 839, (1984).
- 6: S. Al-Jibori y B. L. Shaw; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 286, (1982).
- 7: J. M. López de Luzuriaga; Tesis Doctoral, La Rioja, (1994).
- 8: J. L. Bookhan, W. McFarlane y I. Colquhoun; *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.*; 1041, (1986).
- 9: J. L. Bookhan, W. McFarlane y M. Thornton-Pett; *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.*; 2353, (1992).
- 10: G. R. Cooper, D. M. McEwan y B. L. Shaw; *Inorg. Chim. Acta*; **76**, L165, (1983).
- 11: F. Hassan, S. J. Higgins, G. B. Jacobsen, B. L. Shaw y M. Thornton-Pett; *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.*; 3011, (1988).
- 12: S. J. Higgins y B. L. Shaw; *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.*; 1527, (1989).
- 13: A. M. Herring, S. J. Higgins, G. B. Jacobsen y B. L. Shaw; *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.*; 882, (1986).
- 14: G. King, S. J. Higgins y A. Hopton; *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.*; 3403, (1992).
- 15: X. L. R. Fontaine, F. S. M. Hassan, S. J. Higgins, G. B. Jacobsen, B. L. Shaw y M. Thornton-Pett; *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.*; 1635, (1985).

- 16: H. Schmidbaur, R. Herr, G. Müller y J. Riede; *Organometallics*; **4**, 1208, (1985).
- 17: N. E. Schore y H. Hope; *J. Am. Chem. Soc.*; **102**, 4251, (1980).
- 18: C. P. Casey y R. M. Bullock; *Organometallics*; **1**, 1591, (1982).
- 19: R. G. Finke, G. Gaughan, C. Pierpont y M. E. Cass; *J. Am. Chem. Soc.*; **103**, 1394, (1981).
- 20: B. Delavaux y R. Poilblanc; *Coord. Chem. Rev.*; **86**, 191, (1988) y referencias.
- 21: A. Maisonnet, J. P. Farr, M. M. Olmstead, C. T. Hunt y A. L. Balch; *Inorg. Chem.*; **21**, 3961, (1982).
- 22: R. J. Puddephatt; *Chem. Soc. Rev.*; **12**, 99, (1983) y referencias que contiene.
- 23: A. Blagg y B. L. Shaw; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 221, (1987).
- 24: A. Blagg, G. R. Cooper, P. G. Pringle, R. Robson y B. L. Shaw; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 993, (1984).
- 25: A. Blagg, A. T. Hutton, P. G. Pringle y B. L. Shaw; *Inorg. Chim. Acta*; **100**, L33, (1985).
- 26: A. Blagg, B. L. Shaw y M. Thornton-Pett; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 769, (1987).
- 27: A. L. Balch, B. C. Noll, M. M. Olmstead y D. V. Toronto; *Inorg. Chem.*; **31**, 5226, (1992).
- 28: S. O. Grim, W. L. Briggs, R. C. Barth, C. A. Tolman y J. P. Jesson; *Inorg. Chem.*; **13**, 1095, (1974).
- 29: S. Al-Jibori y B. L. Shaw; *Inorg. Chim. Acta*; **74**, 235, (1983).
- 30: S. Al-Jibori, M. Hall, A. T. Hutton y B. L. Shaw; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 863, (1984).
- 31: A. A. Arduini, A. A. Bahsoun, J. A. Osborn y C. Voelker; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*; **19**, 1024, (1980).
- 32: J. A. Osborn y G. G. Stanley; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*; **19**, 1025, (1980).

- 33: A. F. M. J. van der Ploeg y G. van Koten; *Inorg. Chim. Acta*; **51**, 225, (1981).
- 34: M. M. Harding, B. S. Nicholls y A. K. Smith; *J. Organomet. Chem.*; **226**, C17, (1982).
- 35: A. A. Bahsoun, J. A. Osborn, C. Voelker, J. J. Bonnet y G. Lavigne; *Organometallics*; **1**, 1114, (1982).
- 36: A. A. Bashoun, J. A. Osborn, J. P. Kintzinger, P. H. Bird y U. Siriwardane; *Nouv. J. Chem.*; **8**, 125, (1984).
- 37: J. A. Lucas, M. M. Harding, B. S. Nicholls y A. K. Smith; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 319, (1984).
- 38: D. J. Darensbourg, D. J. Zalewski y T. Delord; *Organometallics*; **3**, 1210, (1984).
- 39: D. J. Darensbourg y D. J. Zalewski; *Organometallics*; **4**, 92, (1985).
- 40: D. J. Darensbourg, D. J. Zalewski, A. Rheingold y R. L. Durney; *Inorg. Chem.*; **25**, 3281, (1986).
- 41: J. R. Kennedy, P. Selz, A. L. Rheingold, W. C. Trogler y F. Basolo; *J. Am. Chem. Soc.*; **111**, 3615, (1989).
- 42: A. A. Bashoun, J. A. Osborn, P. H. Bird, D. Nucciarone y A. V. Peters; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 72, (1984).
- 43: J. T. Mangue y S. E. Dessens; *J. Organomet. Chem.*; **262**, 347, (1984).
- 44: J. D. Goodrich y J. P. Selegue; *Organometallics*; **4**, 798, (1985).
- 45: J. Forniés, R. Navarro y E. P. Urriolabeitia; *J. Organomet. Chem.*; **452**, 241, (1993).
- 46: R. Usón, A. Laguna y J. Vicente; *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*; **31**, 211, (1976).
- 47: H. Werner y J. Gotzig; *Organometallics*; **2**, 547, (1983).
- 48: J. Gotzig, R. Werner y H. Werner; *J. Organomet. Chem.*; **285**, 99, (1985).
- 49: D. J. Darensbourg y R. L. Kump; *Inorg. Chem.*; **17**, 2680, (1978).

- 50: K. J. Beckett y S. J. Loeb; *Can. J. Chem.*; **66**, 1073, (1988).
- 51: K. K. Cheung, T. F. Lai y K. S. Mok; *J. Chem. Soc.*; A, 1644, (1971).
- 52: N. C. Baezinger, W. E. Bennett y D. M. Soboroff; *Acta Cris.*, Sect. B; **32**, 962, (1976).
- 52: R. W. Baker y P. J. Pauling; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 2264, (1972).
- 54: R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, E. Fernández, M. D. Villacampa, P. G. Jones y G. M. Sheldrick; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 1679, (1983).
- 55: B. J. Hathaway y A. E. Underhill; *J. Chem. Soc.*; 3091, (1961).
- 56: H. H. Karsch, A. Appelt y G. Müller; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*; **24**, 402, (1985).
- 57: H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller y J. Riede; *Organometallics*; **6**, 316, (1987).
- 58: E. J. Fernández, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna y J. M. López de Luzuriaga; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 3401, (1993).
- 59: J. Forniés, R. Navarro, M. Tomás y E. P. Urriolabeitia; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 505, (1994).
- 60: E. J. Fernández, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna y J. M. López de Luzuriaga; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; en prensa.
- 61: E. J. Fernández, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna y J. M. López de Luzuriaga; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 3365, (1992).
- 62: E. J. Fernández, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna y J. M. López de Luzuriaga; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*; **33**, 87, (1994).
- 63: E. J. Fernández, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna y J. M. López de Luzuriaga; *Chem. Ber.*; en prensa.
- 64: J. Ruiz, V. Riera y M. Vivanco; *Organometallics*; **11**, 4077, (1992).

- 65: J. Vicente, M. T. Chicote, I. Saura-Llamas, P. G. Jones, K. Meyer-Bäse y C. Freire Erdbrügger; *Organometallics*; **7**, 997, (1988).
- 66: H. Schmidbaur, A. Stützer y E. Herdtweck; *Chem. Ber.*; **124**, 1095, (1991).
- 67: S. I. Al-Resayes, P. B. Hitchcock y J. F. Nixon; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 1710, (1986).
- 68: J. Ruiz, R. Arauz, V. Riera, M. Vivanco, S. García-Granada y E. Pérez-Carreño; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 740, (1983).
- 69: L. F. Rhodes y L. M. Venanzi; *Inorg. Chem.*; **26**, 2692, (1987).
- 70: A. Albinati, L. M. Venanzi y G. Wang; *Inorg. Chem.*; **32**, 3660, (1993).
- 71: J. Ellermann, H. A. Lindner y M. Moll; *Chem. Ber.*; **112**, 3441, (1979).
- 72: J. Ellermann y H. A. Lindner; *Z. Naturforsch., B. Anorg. Chem., Org. Chem.*; **31B**, 1350, (1976).
- 73: O. Walter, T. Klein, G. Huttner y L. Zsolnai; *J. Organomet. Chem.*; **458**, 63, (1993).
- 74: A. Albinati, J. Eckert, P. Hofmann, H. Rügger y L. M. Venanzi; *Inorg. Chem.*; **32**, 2377, (1993).
- 75: A. Albinati, F. Demartin, P. Janser, L. F. Rhodes y L. M. Venanzi; *J. Am. Chem. Soc.*; **111**, 2115, (1989) y referencias.
- 76: M. K. Cooper, K. Henrick, M. McPartlin y J. L. Latten; *Inorg. Chim. Acta*; **65**, L185, (1982).
- 77: Shiuh-Tzung Liu, Hsin-Ell Wang, Lih-Ming Yiin, Shiou-Chuan Tsai, Kuo-Jiun Liu, Yaw-Ming Wang, Ming-Chu Cheng y Shie-Ming Peng; *Organometallics*; **12**, 2277, (1993).
- 78: J. Chatt, G. J. Leigh y N. Thankarajan; *J. Organomet. Chem.*; **29**, 105, (1971).
- 79: K. Nakamoto; *"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"*, J. Willey and Sons, 4^a ed.; 341, (1986).
- 80: R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, E. Fernández, P. G. Jones y G. M.

- Sheldrick; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 1971, (1982).
- 81: G. B. Deacon y J. H. S. Green; *Spectrochim. Acta*; **24**, 1125, (1968).
- 82: K. Nakamoto; *"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"*, J. Willey and Sons, 4ª ed.; 264-265, (1986).
- 83: P. Joseph-Nathan y E. Díaz Torres; *"Elementos de resonancia magnética nuclear de hidrógeno"*, Grupo Editorial Iberoamericana, 2ª ed.; 29, (1993).
- 84: P. A. Dolby, M. M. Harding, N. Newar y A. K. Smith; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 2939, (1992).
- 85: G. R. Cooper, F. Hassan, B. L. Shaw y M. Thornton-Pett; *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.*; 614, (1985).
- 86: G. R. Cooper, D. M. McEwan y B. L. Shaw; *Inorg. Chim. Acta*; **122**, 207, (1986).
- 87: H. Schmidbaur, R. Herr y J. Riede; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*; **23**, 247, (1984).
- 88: F. S. M. Hassan, B. L. Shaw y M. Thornton-Pett; *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.*; 89, (1988).
- 89: R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, I. Lázaro, A. Morata, P. G. Jones y G. M. Sheldrick; *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.*; 669, (1986).
- 90: J. Castells y F. Camps; *"Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos"*; Editorial Alambra, 2ª ed. española; I 125-126, (1989).
- 91: T. G. Appleton, M. A. Bennet y I. B. Tomkins; *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.*; 439, (1981).
- 92: P. E. Garrou; *Chem. Rev.*; **81**, 229, (1981).
- 93: K. Nakamoto; *"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"*, J. Willey and Sons, 4ª ed.; 232, (1986).
- 94: R. Hüttel, U. Raffay y H. Reinheimer; *Angew. Chem. internat. Edit.*; **6**, 862, (1967).

- 95: G. Ortaggi; *J. Organomet. Chem.*; **80**, 275, (1974).
- 96: J. Forniés, M. A. Gómez-Saso, E. Lalinde, F. Martínez y M. T. Moreno; *Organometallics* ; **11**, 2873, (1992).
- 97: H. Schmidbaur, R. Herr y J. Riede; *Chem. Ber.* ; **117**, 232, (1984).
- 98: W. H. Throckmorton y C. Hutton; *Angew. Chem.*; **2003**, (1952).
- 99: K.-Y. Hui y B. L. Shaw; *J. Organomet. Chem.*; **124**, 262, (1977).
- 100: R. Usón y A. Laguna; *Organomet. Synth.*; **3**, 322, (1989).
- 101: R. Usón, A. Laguna y J. Vicente; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 353, (1976).
- 102: R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, J. Jiménez, M. P. Gómez, A. Sainz y P. G. Jones; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 3457, (1990).
- 103: D. Gibson, B. F. G. Johnson y J. Lewis; *J. Chem. Soc. A*; 367, (1970).
- 104: R. Usón y A. Laguna; *Organomet. Synth.*; **3**, 325, (1985).
- 105: R. Usón, A. Laguna, M. Laguna y A. Abad; *J. Organomet. Chem.*; **249**, 437, (1983).
- 106: A. G. Lee; "*The Chemistry of Tallium*", Elsevier; 271, (1971).
- 107: C. J. Aguirre, M. C. Gimeno, A. Laguna, M. Laguna, J. M. López de Luzuriaga y F. Puente; *Inorg. Chim. Acta*; **208**, 31, (1993).
- 108: R. Usón, A. Laguna y M. L. Arrese; *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*; **14(4)**, 557, (1984).
- 109: J. Colquhoun y W. McFarlane; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 1915, (1982).
- 110: E. O. Fisher; *Angew. Chem.*; **69**, 207, (1957).
- 111: A. J. Ruiz; Tesis de Licenciatura, Zaragoza, (1987).

VI. Apéndice

**TABLA 29. PRINCIPALES DISTANCIAS Y ANGULOS DE ENLACE
PARA EL COMPLEJO [Mo(CO)₄{(PPh₂)₂CHPPh₂}AuCl] (2).**

Au-P(1)	2.2249(13)	Au-Cl(1)	2.2749(14)
Mo-C(3)	1.987(5)	Mo-C(1)	2.000(5)
Mo-C(2)	2.029(5)	Mo-C(4)	2.042(5)
Mo-P(3)	2.4944(13)	Mo-P(2)	2.5036(13)
P(1)-C(31)	1.818(5)	P(1)-C(21)	1.819(5)
P(1)-C(5)	1.835(4)	P(2)-C(51)	1.823(5)
P(2)-C(41)	1.830(5)	P(2)-C(5)	1.891(4)
P(3)-C(61)	1.823(5)	P(3)-C(71)	1.830(4)
P(3)-C(5)	1.881(4)		
P(1)-Au-Cl(1)	178.44(5)	C(3)-Mo-C(1)	99.2(2)
C(3)-Mo-C(2)	87.4(2)	C(1)-Mo-C(2)	87.1(2)
C(3)-Mo-C(4)	81.3(2)	C(1)-Mo-C(4)	86.5(2)
C(2)-Mo-C(4)	166.0(2)	C(3)-Mo-P(3)	98.6(2)
C(1)-Mo-P(3)	161.47(14)	C(2)-Mo-P(3)	99.01(14)
C(4)-Mo-P(3)	90.90(13)	C(3)-Mo-P(2)	165.21(14)
C(1)-Mo-P(2)	94.01(14)	C(2)-Mo-P(2)	100.03(14)
C(4)-Mo-P(2)	92.87(14)	P(3)-Mo-P(2)	67.77(4)
C(31)-P(1)-C(21)	104.9(2)	C(31)-P(1)-C(5)	104.7(2)
C(21)-P(1)-C(5)	105.1(2)	C(31)-P(1)-Au	113.0(2)
C(21)-P(1)-Au	112.7(2)	C(5)-P(1)-Au	115.41(14)
C(51)-P(2)-C(41)	103.0(2)	C(51)-P(2)-C(5)	111.3(2)
C(41)-P(2)-C(5)	103.9(2)	C(51)-P(2)-Mo	123.1(2)
C(41)-P(2)-Mo	117.1(2)	C(5)-P(2)-Mo	97.03(13)
C(61)-P(3)-C(71)	102.7(2)	C(61)-P(3)-C(5)	110.2(2)
C(71)-P(3)-C(5)	104.4(2)	C(61)-P(3)-Mo	126.3(2)
C(71)-P(3)-Mo	113.81(14)	C(5)-P(3)-Mo	97.61(14)
P(1)-C(5)-P(3)	117.5(2)	P(1)-C(5)-P(2)	118.1(2)
P(3)-C(5)-P(2)	95.2(2)		

**TABLA 30. PRINCIPALES DISTANCIAS Y ANGULOS DE ENLACE
PARA EL COMPLEJO $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHPPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (5).**

Au-C(11)	2.051(10)	Au-P(1)	2.274(2)
Mo-C(3)	1.971(11)	Mo-C(1)	2.027(13)
Mo-C(2)	2.037(12)	Mo-C(4)	2.043(12)
Mo-P(2)	2.496(2)	Mo-P(3)	2.499(3)
P(1)-C(31)	1.805(11)	P(1)-C(21)	1.822(11)
P(1)-C(5)	1.830(10)	P(2)-C(51)	1.823(10)
P(2)-C(41)	1.832(10)	P(2)-C(5)	1.900(10)
P(3)-C(71)	1.817(10)	P(3)-C(61)	1.830(10)
P(3)-C(5)	1.902(9)		
C(11)-Au-P(1)	174.1(3)	C(3)-Mo-C(1)	100.7(5)
C(3)-Mo-C(2)	85.0(5)	C(1)-Mo-C(2)	83.8(5)
C(3)-Mo-C(4)	83.8(5)	C(1)-Mo-C(4)	89.6(5)
C(2)-Mo-C(4)	165.7(4)	C(3)-Mo-P(2)	163.3(4)
C(1)-Mo-P(2)	95.3(4)	C(2)-Mo-P(2)	101.6(3)
C(4)-Mo-P(2)	91.7(3)	C(3)-Mo-P(3)	96.3(4)
C(1)-Mo-P(3)	162.9(4)	C(2)-Mo-P(3)	97.6(3)
C(4)-Mo-P(3)	92.4(3)	P(2)-Mo-P(3)	67.72(8)
C(31)-P(1)-C(21)	104.1(5)	C(31)-P(1)-C(5)	105.3(5)
C(21)-P(1)-C(5)	106.5(4)	C(31)-P(1)-Au	110.6(3)
C(21)-P(1)-Au	111.3(3)	C(5)-P(1)-Au	118.0(3)
C(51)-P(2)-C(41)	102.7(4)	C(51)-P(2)-C(5)	111.5(4)
C(41)-P(2)-C(5)	104.8(4)	C(51)-P(2)-Mo	123.5(3)
C(41)-P(2)-Mo	115.4(3)	C(5)-P(2)-Mo	97.7(3)
C(71)-P(3)-C(61)	101.6(4)	C(71)-P(3)-C(5)	106.5(4)
C(61)-P(3)-C(5)	109.3(4)	C(71)-P(3)-Mo	115.4(4)
C(61)-P(3)-Mo	125.3(3)	C(5)-P(3)-Mo	97.5(3)
P(1)-C(5)-P(2)	115.0(5)	P(1)-C(5)-P(3)	115.4(5)
P(2)-C(5)-P(3)	94.1(4)	C(12)-C(11)-C(16)	114.6(10)

TABLA 31. PRINCIPALES DISTANCIAS Y ANGULOS DE ENLACE PARA EL COMPLEJO $\text{NBu}_4[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (14).

Au-C(11)	2.066(6)	Au-P(1)	2.283(2)
Mo-C(3)	1.966(7)	Mo-C(1)	1.991(8)
Mo-C(4)	2.028(7)	Mo-C(2)	2.034(7)
Mo-P(3)	2.534(2)	Mo-P(2)	2.557(2)
P(1)-C(5)	1.761(6)	P(1)-C(21)	1.822(6)
P(1)-C(31)	1.828(6)	P(2)-C(5)	1.775(6)
P(2)-C(41)	1.835(6)	P(2)-C(51)	1.844(6)
P(3)-C(5)	1.771(6)	P(3)-C(61)	1.833(6)
P(3)-C(71)	1.836(6)		
C(11)-Au-P(1)	175.7(2)	C(3)-Mo-C(1)	94.8(3)
C(3)-Mo-C(4)	87.2(3)	C(1)-Mo-C(4)	87.9(3)
C(3)-Mo-C(2)	87.2(3)	C(1)-Mo-C(2)	87.6(3)
C(4)-Mo-C(2)	172.5(3)	C(3)-Mo-P(3)	98.5(2)
C(1)-Mo-P(3)	166.2(2)	C(4)-Mo-P(3)	96.5(2)
C(2)-Mo-P(3)	89.3(2)	C(3)-Mo-P(2)	163.4(2)
C(1)-Mo-P(2)	101.4(2)	C(4)-Mo-P(2)	96.7(2)
C(2)-Mo-P(2)	90.0(2)	P(3)-Mo-P(2)	65.14(5)
C(5)-P(1)-C(21)	109.4(3)	C(5)-P(1)-C(31)	113.1(3)
C(21)-P(1)-C(31)	100.3(3)	C(5)-P(1)-Au	112.1(2)
C(21)-P(1)-Au	108.7(2)	C(31)-P(1)-Au	112.5(2)
C(5)-P(2)-C(41)	113.0(3)	C(5)-P(2)-C(51)	110.1(3)
C(41)-P(2)-C(51)	100.3(3)	C(5)-P(2)-Mo	96.1(2)
C(41)-P(2)-Mo	117.4(2)	C(51)-P(2)-Mo	120.4(2)
C(5)-P(3)-C(61)	113.5(3)	C(5)-P(3)-C(71)	111.4(3)
C(61)-P(3)-C(71)	102.4(3)	C(5)-P(3)-Mo	97.0(2)
C(61)-P(3)-Mo	110.8(2)	C(71)-P(3)-Mo	122.1(2)
P(1)-C(5)-P(3)	133.6(3)	P(1)-C(5)-P(2)	125.0(3)
P(3)-C(5)-P(2)	101.2(3)	C(16)-C(11)-C(12)	115.6(6)

**TABLA 32. PRINCIPALES DISTANCIAS Y ANGULOS DE ENLACE
PARA EL COMPLEJO [Mo(CO)₄{(PPh₂)₂CH(AuPPh₃)}] (20).**

Au(1)-C(5)	2.108(8)	Au(1)-P(1)	2.279(2)
Mo(1)-C(3)	1.978(9)	Mo(1)-C(1)	1.982(11)
Mo(1)-C(4)	2.019(10)	Mo(1)-C(2)	2.050(9)
Mo(1)-P(2)	2.527(2)	Mo(1)-P(3)	2.537(3)
P(1)-C(31)	1.812(5)	P(1)-C(11)	1.818(5)
P(1)-C(21)	1.825(5)	P(2)-C(5)	1.811(10)
P(2)-C(51)	1.845(4)	P(2)-C(41)	1.846(5)
P(3)-C(5)	1.828(8)	P(3)-C(61)	1.828(4)
P(3)-C(71)	1.847(5)	Au(1')-C(5')	2.101(8)
Au(1')-P(1')	2.289(2)	Mo(1')-C(3')	1.965(11)
Mo(1')-C(1')	1.997(11)	Mo(1')-C(4')	2.020(10)
Mo(1')-C(2')	2.041(11)	Mo(1')-P(3')	2.522(2)
Mo(1')-P(2')	2.529(3)	P(1')-C(11')	1.818(5)
P(1')-C(31')	1.827(4)	P(1')-C(21')	1.828(4)
P(2')-C(5')	1.825(8)	P(2')-C(51')	1.830(5)
P(2')-C(41')	1.847(5)	P(3')-C(71')	1.845(5)
P(3')-C(5')	1.845(8)	P(3')-C(61')	1.846(5)
C(5)-Au(1)-P(1)	172.6(2)	C(3)-Mo(1)-C(1)	92.2(4)
C(3)-Mo(1)-C(4)	84.7(4)	C(1)-Mo(1)-C(4)	86.5(4)
C(3)-Mo(1)-C(2)	90.6(4)	C(1)-Mo(1)-C(2)	93.7(4)
C(4)-Mo(1)-C(2)	175.3(4)	C(3)-Mo(1)-P(2)	170.1(3)
C(1)-Mo(1)-P(2)	97.7(3)	C(4)-Mo(1)-P(2)	95.3(3)
C(2)-Mo(1)-P(2)	89.3(3)	C(3)-Mo(1)-P(3)	104.2(3)
C(1)-Mo(1)-P(3)	163.1(3)	C(4)-Mo(1)-P(3)	90.5(3)
C(2)-Mo(1)-P(3)	90.7(3)	P(2)-Mo(1)-P(3)	65.97(7)
C(31)-P(1)-C(11)	106.8(3)	C(31)-P(1)-C(21)	104.9(3)
C(11)-P(1)-C(21)	105.6(3)	C(31)-P(1)-Au(1)	115.6(2)
C(11)-P(1)-Au(1)	114.1(2)	C(21)-P(1)-Au(1)	109.0(2)
C(5)-P(2)-C(51)	108.0(3)	C(5)-P(2)-C(41)	107.1(4)
C(51)-P(2)-C(41)	102.4(3)	C(5)-P(2)-Mo(1)	96.6(3)
C(51)-P(2)-Mo(1)	121.7(2)	C(41)-P(2)-Mo(1)	119.7(2)
C(5)-P(3)-C(61)	109.6(3)	C(5)-P(3)-C(71)	106.4(4)
C(61)-P(3)-C(71)	102.0(3)	C(5)-P(3)-Mo(1)	95.9(3)
C(61)-P(3)-Mo(1)	123.1(2)	C(71)-P(3)-Mo(1)	118.6(2)
P(2)-C(5)-P(3)	98.5(5)	P(2)-C(5)-Au(1)	112.7(5)
P(3)-C(5)-Au(1)	114.4(4)	C(5')-Au(1')-P(1')	176.4(2)

TABLA 32. PRINCIPALES DISTANCIAS Y ANGULOS DE ENLACE PARA EL COMPLEJO $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{(\text{PPh}_2)_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\}]$ (20) (CONT.).

C(3')-Mo(1')-C(1')	91.4(4)	C(3')-Mo(1')-C(4')	87.9(4)
C(1')-Mo(1')-C(4')	87.1(4)	C(3')-Mo(1')-C(2')	94.1(4)
C(1')-Mo(1')-C(2')	86.3(4)	C(4')-Mo(1')-C(2')	173.1(4)
C(3')-Mo(1')-P(3')	97.0(3)	C(1')-Mo(1')-P(3')	171.5(3)
C(4')-Mo(1')-P(3')	92.7(3)	C(2')-Mo(1')-P(3')	93.5(3)
C(3')-Mo(1')-P(2')	161.4(3)	C(1')-Mo(1')-P(2')	105.9(3)
C(4')-Mo(1')-P(2')	86.2(3)	C(2')-Mo(1')-P(2')	93.7(3)
P(3')-Mo(1')-P(2')	65.65(7)	C(11')-P(1')-C(31')	104.1(3)
C(11')-P(1')-C(21')	109.3(3)	C(31')-P(1')-C(21')	105.7(3)
C(11')-P(1')-Au(1')	110.7(2)	C(31')-P(1')-Au(1')	113.1(2)
C(21')-P(1')-Au(1')	113.5(2)	C(5')-P(2')-C(51')	109.4(3)
C(5')-P(2')-C(41')	107.8(3)	C(51')-P(2')-C(41')	99.5(3)
C(5')-P(2')-Mo(1')	97.3(3)	C(51')-P(2')-Mo(1')	127.5(2)
C(41')-P(2')-Mo(1')	114.4(2)	C(71')-P(3')-C(5')	106.4(3)
C(71')-P(3')-C(61')	101.3(3)	C(5')-P(3')-C(61')	109.7(3)
C(71')-P(3')-Mo(1')	119.7(2)	C(5')-P(3')-Mo(1')	97.0(3)
C(61')-P(3')-Mo(1')	121.7(2)	P(2')-C(5')-P(3')	96.5(4)
P(2')-C(5')-Au(1')	113.0(4)	P(3')-C(5')-Au(1')	110.6(4)

**TABLA 33. PRINCIPALES DISTANCIAS Y ANGULOS DE ENLACE
PARA EL COMPLEJO [Mo(CO)₄{(PPh₂CH₂)₂C(CH₃)CH₂PPh₂}AuCl]
(23).**

Au-P (1)	2.232 (2)	Au-Cl	2.284 (2)
Mo-C (6)	1.991 (7)	Mo-C (7)	1.997 (8)
Mo-C (8)	2.029 (8)	Mo-C (9)	2.041 (8)
Mo-P (2)	2.509 (2)	Mo-P (3)	2.537 (2)
P (1)-C (21)	1.810 (7)	P (1)-C (11)	1.815 (7)
P (1)-C (4)	1.838 (6)	P (2)-C (41)	1.822 (7)
P (2)-C (31)	1.835 (7)	P (2)-C (2)	1.834 (6)
P (3)-C (51)	1.829 (7)	P (3)-C (3)	1.843 (7)
P (3)-C (61)	1.851 (7)	C (1)-C (5)	1.538 (9)
C (1)-C (4)	1.543 (9)	C (1)-C (3)	1.544 (8)
C (1)-C (2)	1.552 (8)	C (6)-O (1)	1.148 (8)
C (7)-O (2)	1.146 (9)	C (8)-O (3)	1.135 (8)
C (9)-O (4)	1.146 (9)		
P (1)-Au-Cl	177.47 (7)	C (6)-Mo-C (7)	88.7 (3)
C (6)-Mo-C (8)	86.4 (3)	C (7)-Mo-C (8)	86.9 (3)
C (6)-Mo-C (9)	93.1 (3)	C (7)-Mo-C (9)	87.8 (3)
C (8)-Mo-C (9)	174.8 (3)	C (6)-Mo-P (2)	83.8 (2)
C (7)-Mo-P (2)	172.5 (2)	C (8)-Mo-P (2)	91.9 (2)
C (9)-Mo-P (2)	93.2 (2)	C (6)-Mo-P (3)	173.4 (2)
C (7)-Mo-P (3)	97.3 (2)	C (8)-Mo-P (3)	91.1 (2)
C (9)-Mo-P (3)	90.0 (2)	P (2)-Mo-P (3)	90.14 (6)
C (21)-P (1)-C (11)	103.8 (3)	C (21)-P (1)-C (4)	106.5 (3)
C (11)-P (1)-C (4)	104.5 (3)	C (21)-P (1)-Au	112.5 (2)
C (11)-P (1)-Au	110.7 (2)	C (4)-P (1)-Au	117.7 (2)
C (41)-P (2)-C (31)	100.9 (3)	C (41)-P (2)-C (2)	100.5 (3)
C (31)-P (2)-C (2)	105.5 (3)	C (41)-P (2)-Mo	111.4 (2)
C (31)-P (2)-Mo	118.3 (2)	C (2)-P (2)-Mo	117.7 (2)
C (51)-P (3)-C (3)	105.8 (3)	C (51)-P (3)-C (61)	97.4 (3)
C (3)-P (3)-C (61)	98.3 (3)	C (51)-P (3)-Mo	116.3 (2)
C (3)-P (3)-Mo	117.2 (2)	C (61)-P (3)-Mo	118.7 (2)
C (5)-C (1)-C (4)	109.6 (5)	C (5)-C (1)-C (3)	112.0 (5)
C (4)-C (1)-C (3)	110.2 (5)	C (5)-C (1)-C (2)	111.0 (5)
C (4)-C (1)-C (2)	102.5 (5)	C (3)-C (1)-C (2)	111.2 (5)
C (1)-C (2)-P (2)	119.4 (5)	C (1)-C (3)-P (3)	121.4 (5)
C (1)-C (4)-P (1)	121.7 (4)	O (1)-C (6)-Mo	174.5 (6)
O (2)-C (7)-Mo	174.5 (6)	O (3)-C (8)-Mo	173.5 (6)
O (4)-C (9)-Mo	176.5 (6)		

TABLA 34. PRINCIPALES DISTANCIAS Y ANGULOS DE ENLACE PARA EL COMPLEJO $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{PPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (52).

Au(1)-C(21)	2.051(6)	Au(1)-C(11)	2.059(6)
Au(1)-C(31)	2.071(7)	Au(1)-P(1)	2.382(2)
Au(2)-C(81)	2.054(7)	Au(2)-P(2)	2.270(2)
P(1)-C(41)	1.805(6)	P(1)-C(51)	1.817(7)
P(1)-C(1)	1.825(6)	P(2)-C(61)	1.815(7)
P(2)-C(71)	1.822(7)	P(2)-C(1)	1.834(6)
C(1)-C(2)	1.316(9)		
C(21)-Au(1)-C(11)	88.1(2)	C(21)-Au(1)-C(31)	173.9(2)
C(11)-Au(1)-C(31)	87.7(2)	C(21)-Au(1)-P(1)	90.5(2)
C(11)-Au(1)-P(1)	176.4(2)	C(31)-Au(1)-P(1)	94.1(2)
C(81)-Au(2)-P(2)	169.0(2)	C(41)-P(1)-C(51)	104.6(3)
C(41)-P(1)-C(1)	116.4(3)	C(51)-P(1)-C(1)	104.0(3)
C(41)-P(1)-Au(1)	108.7(2)	C(51)-P(1)-Au(1)	114.5(2)
C(1)-P(1)-Au(1)	108.8(2)	C(61)-P(2)-C(71)	107.4(3)
C(61)-P(2)-C(1)	104.7(3)	C(71)-P(2)-C(1)	102.3(3)
C(61)-P(2)-Au(2)	117.4(2)	C(71)-P(2)-Au(2)	116.5(2)
C(1)-P(2)-Au(2)	106.8(2)	C(2)-C(1)-P(1)	114.1(5)
C(2)-C(1)-P(2)	119.9(5)	P(1)-C(1)-P(2)	124.8(4)
C(16)-C(11)-C(12)	115.7(6)	C(26)-C(21)-C(22)	115.7(6)
C(36)-C(31)-C(32)	113.9(6)	C(82)-C(81)-C(86)	115.2(7)

**TABLA 35. PRINCIPALES DISTANCIAS Y ANGULOS DE ENLACE
PARA EL COMPLEJO $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{\text{PPh}_2\}_2\text{CCH}_2\}_2\text{O}]$ (63).**

Au-C(51)	2.015(5)	Au-C(61)	2.082(4)
Au-P(1)	2.347(9)	Au-P(2)	2.369(9)
P(2)-C(1)	1.80(3)	C(1)-C(2)	1.42(4)
C(2)-O	1.48(3)		
C(51)-Au-C(61)	90.5(2)	C(51)-Au-P(1)	168.3(3)
C(61)-Au-P(1)	101.2(3)	C(51)-Au-P(2)	98.4(3)
C(61)-Au-P(2)	170.3(3)	P(1)-Au-P(2)	69.9(3)
C(1)-P(1)-C(11)	115.5(14)	C(1)-P(1)-C(21)	108.8(14)
C(11)-P(1)-C(21)	104.0(10)	C(1)-P(1)-Au	96.5(12)
C(11)-P(1)-Au	115.1(7)	C(21)-P(1)-Au	117.3(8)
C(31)-P(2)-C(41)	107.3(9)	C(31)-P(2)-C(1)	111(2)
C(41)-P(2)-C(1)	116.2(12)	C(31)-P(2)-Au	112.0(8)
C(41)-P(2)-Au	115.3(4)	C(1)-P(2)-Au	94.9(12)
C(2)-C(1)-P(1)	132(3)	C(2)-C(1)-P(2)	130(3)
P(1)-C(1)-P(2)	98(2)	C(1)-C(2)-O	109(2)
C(2)#1-O-C(2)	105(3)	C(56)-C(51)-Au	125.24(12)
C(52)-C(51)-Au	120.90(12)	C(66)-C(61)-Au	121.14(12)
C(62)-C(61)-Au	118.34(12)		

**TABLA 36. PRINCIPALES DISTANCIAS Y ANGULOS DE ENLACE
PARA EL COMPLEJO [Au(C₆F₅)₂{(PPh₂)₂CCH₂SPh}] (64).**

Au-C(51)	2.087(10)	Au-C(61)	2.099(13)
Au-P(1)	2.322(3)	Au-P(2)	2.355(2)
P(1)-C(1)	1.716(11)	P(1)-C(11)	1.801(7)
P(1)-C(21)	1.819(7)	P(2)-C(1)	1.728(12)
P(2)-C(31)	1.819(7)	P(2)-C(41)	1.830(7)
S-C(71)	1.763(7)	S-C(2)	1.829(12)
C(1)-C(2)	1.52(2)		
C(51)-Au-C(61)	90.7(4)	C(51)-Au-P(1)	95.2(3)
C(61)-Au-P(1)	173.9(3)	C(51)-Au-P(2)	164.8(3)
C(61)-Au-P(2)	104.3(3)	P(1)-Au-P(2)	69.87(9)
C(1)-P(1)-C(11)	114.7(5)	C(1)-P(1)-C(21)	114.2(5)
C(11)-P(1)-C(21)	104.8(4)	C(1)-P(1)-Au	94.8(4)
C(11)-P(1)-Au	114.4(3)	C(21)-P(1)-Au	114.2(3)
C(1)-P(2)-C(31)	115.2(5)	C(1)-P(2)-C(41)	113.6(5)
C(31)-P(2)-C(41)	106.9(4)	C(1)-P(2)-Au	93.3(4)
C(31)-P(2)-Au	114.0(3)	C(41)-P(2)-Au	113.8(3)
C(71)-S-C(2)	104.7(5)	C(2)-C(1)-P(1)	126.9(9)
C(2)-C(1)-P(2)	131.0(9)	P(1)-C(1)-P(2)	102.1(6)
C(1)-C(2)-S	114.7(9)	C(52)-C(51)-Au	120.6(8)
C(56)-C(51)-Au	121.5(8)	C(62)-C(61)-Au	121.8(8)
C(66)-C(61)-Au	121.7(8)		

**TABLA 37. PRINCIPALES DISTANCIAS Y ANGULOS DE ENLACE
PARA EL COMPLEJO $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{S}_2\text{CNEt}_2\}]$ (66).**

Au-C(11)	2.082(6)	Au-C(21)	2.086(7)
Au-P(2)	2.335(2)	Au-P(1)	2.339(2)
P(1)-C(1)	1.719(7)	P(1)-C(41)	1.825(8)
P(1)-C(31)	1.826(7)	P(1)-P(2)	2.680(3)
P(2)-C(1)	1.711(7)	P(2)-C(51)	1.812(7)
P(2)-C(61)	1.817(8)	S(1)-C(3)	1.771(8)
S(1)-C(2)	1.830(7)	S(2)-C(3)	1.669(9)
N-C(3)	1.329(9)	N-C(6)	1.471(12)
N-C(4)	1.478(10)	C(1)-C(2)	1.536(9)
C(4)-C(5)	1.523(14)	C(6)-C(7)	1.508(14)
C(11)-Au-C(21)	88.2(3)	C(11)-Au-P(2)	170.9(2)
C(21)-Au-P(2)	100.7(2)	C(11)-Au-P(1)	101.0(2)
C(21)-Au-P(1)	169.7(2)	P(2)-Au-P(1)	69.97(6)
C(1)-P(1)-C(41)	116.6(3)	C(1)-P(1)-C(31)	114.3(3)
C(41)-P(1)-C(31)	103.8(3)	C(1)-P(1)-Au	93.4(2)
C(41)-P(1)-Au	112.2(2)	C(31)-P(1)-Au	117.0(2)
C(1)-P(1)-P(2)	38.5(2)	C(41)-P(1)-P(2)	128.9(2)
C(31)-P(1)-P(2)	126.5(2)	Au-P(1)-P(2)	54.94(5)
C(1)-P(2)-C(51)	115.1(4)	C(1)-P(2)-C(61)	112.8(3)
C(51)-P(2)-C(61)	105.9(3)	C(1)-P(2)-Au	93.7(2)
C(51)-P(2)-Au	113.9(2)	C(61)-P(2)-Au	115.4(3)
C(1)-P(2)-P(1)	38.7(2)	C(51)-P(2)-P(1)	128.9(3)
C(61)-P(2)-P(1)	124.1(2)	Au-P(2)-P(1)	55.08(5)
C(3)-S(1)-C(2)	103.7(3)	C(3)-N-C(6)	123.7(7)
C(3)-N-C(4)	121.8(8)	C(6)-N-C(4)	114.5(7)
C(2)-C(1)-P(2)	130.0(5)	C(2)-C(1)-P(1)	127.2(6)
P(2)-C(1)-P(1)	102.8(4)	C(1)-C(2)-S(1)	107.9(5)
N-C(3)-S(2)	123.9(6)	N-C(3)-S(1)	113.8(6)
S(2)-C(3)-S(1)	122.2(4)	N-C(4)-C(5)	110.4(8)
N-C(6)-C(7)	112.1(10)	C(12)-C(11)-Au	121.2(5)
C(16)-C(11)-Au	121.9(5)	C(26)-C(21)-Au	120.7(6)
C(22)-C(21)-Au	123.6(6)	C(32)-C(31)-P(1)	121.2(5)
C(36)-C(31)-P(1)	119.1(5)	C(46)-C(41)-P(1)	121.5(5)
C(42)-C(41)-P(1)	120.4(6)	C(52)-C(51)-P(2)	121.1(6)
C(56)-C(51)-P(2)	118.7(6)	C(62)-C(61)-P(2)	123.3(6)
C(66)-C(61)-P(2)	117.4(6)		

TABLA 38. DATOS EXPERIMENTALES DE LOS ANALISIS ESTRUCTURALES POR DIFRACCION DE RAYOS X

Complejo	[Mo(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CHPPh ₂ }AuCl] (2)	[Mo(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CHPPh ₂ }Au(C ₆ F ₅)] (5)
Temperatura	143°K	178(2)°K
Longitud de onda	0.71073 Å	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	Pc
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 9.789(3) Å α = 90° b = 19.121(4) Å β = 100.10(3)° c = 22.551(5) Å γ = 90°	a = 10.752(3) Å α = 90° b = 11.627(4) Å β = 96.40(2)° c = 17.584(4) Å γ = 90°
Volumen	4156(2) Å ³	2184.5(11) Å ³
Z	4	2
Densidad (calculada)	1.748 Mg/m ³	1.734 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	4.177 mm ⁻¹	3.816 mm ⁻¹
F(000)	2136	1112
Tamaño del cristal	0.80 x 0.35 x 0.15 mm	0.50 x 0.40 x 0.10 mm
Rango de θ	3.03 - 25.05°	3.17 - 27.56°
Reflexiones recogidas	9011	10212
Reflexiones independientes	7354 (R _{int} = 0.0274)	9285 (R _{int} = 0.0766)
Corrección de absorción	Psi-scans	Psi-scans
Método de refinó	Matriz completa mínimos cuadrados	Matriz completa mínimos cuadrados
Índice R	3.23 %	5.13 %

TABLA 39. DATOS EXPERIMENTALES DE LOS ANALISIS ESTRUCTURALES POR DIFRACCION DE RAYOS X

Complejo	NBu ₄ [Mo(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CPPh ₂ }Au(C ₆ F ₅)] (14)	[Mo(CO) ₄ {(PPh ₂) ₂ CH(AuPPh ₃)}] (20)
Temperatura	173(2)°K	173(2)°K
Longitud de onda	0.71073 Å	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n	P2 ₁
Dimensiones (celdilla unidad)	a = 19.000(4) Å α = 90° b = 18.915(5) Å β = 107.93(2)° c = 19.592(4) Å γ = 90°	a = 13.552(3) Å α = 90° b = 17.718(4) Å β = 90.94(3)° c = 17.390(4) Å γ = 90°
Volumen	6699(3) Å ³	4175(2) Å ³
Z	4	4
Densidad (calculada)	1.539 Mg/m ³	1.671 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	2.665 mm ⁻¹	3.969 mm ⁻¹
F(000)	3112	2064
Tamaño del cristal	0.55 x 0.25 x 0.15 mm	0.45 x 0.45 x 0.40 mm
Rango de θ	3.03 - 25.05°	3.01 - 25.05°
Reflexiones recogidas	12255	10559
Reflexiones independientes	11794 (R _{int} = 0.0283)	7651 (R _{int} = 0.0304)
Corrección de absorción	Psi-scans	Psi-scans
Método de refinó	Matriz completa mínimos cuadrados	Matriz completa mínimos cuadrados
Indice R	4.10 %	3.09 %

TABLA 40. DATOS EXPERIMENTALES DE LOS ANALISIS ESTRUCTURALES POR DIFRACCION DE RAYOS X

Complejo	[Mo(CO) ₄ (tdppme)AuCl] (23)	[AuR ₃ {PPh ₂ C(=CH ₂)PPh ₂ } AuR] (52)
Temperatura	143(2)°K	173(2)°K
Longitud de onda	0.71073 Å	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 14.624(5) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 12.758(4) Å $\beta = 106.64(3)^\circ$ c = 24.745(6) Å $\gamma = 90^\circ$	a = 13.427(2) Å $\alpha = 88.918(14)^\circ$ b = 14.027(4) Å $\beta = 64.643(10)^\circ$ c = 14.807(2) Å $\gamma = 76.146(14)^\circ$
Volumen	4423(2) Å ³	2435.7(7) Å ³
Z	4	2
Densidad (calculada)	1.727 Mg/m ³	2.047 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	3.929 mm ⁻¹	6.198 mm ⁻¹
F(000)	2264	1430
Tamaño del cristal	0.60 x 0.30 x 0.20 mm	0.60 x 0.60 x 0.40 mm
Rango de θ	3.01 - 25.03°	3.01 - 25.00°
Reflexiones recogidas	8137	8940
Reflexiones independientes	7793 (R _{int} = 0.0367)	8509 (R _{int} = 0.0259)
Corrección de absorción	Psi-scans	Psi-scans
Método de refinó	Matriz completa mínimos cuadrados	Matriz completa mínimos cuadrados
Índice R	4.27 %	3.66 %

TABLA 41. DATOS EXPERIMENTALES DE LOS ANALISIS ESTRUCTURALES POR DIFRACCION DE RAYOS X

Complejo	$[(\text{AuR}_2(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2)]_2\text{O}$ (63)	$[\text{AuR}_2(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{SPh}]$ (64)	$[\text{AuR}_2(\text{PPh}_2)_2\text{CCH}_2\text{S}_2\text{CNEt}_2]$ (66)
Temperatura	173(2)°K	173(2)°K	173(2) °K
Longitud de onda	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Sistema cristalino	Tetragonal	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P\bar{4}2_1c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 19.574(3) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 19.574(3) Å $\beta = 90^\circ$ c = 22.569(6) Å $\gamma = 90^\circ$	a = 10.208(2) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 18.298(2) Å $\beta = 102.582(12)^\circ$ c = 21.198(3) Å $\gamma = 90^\circ$	a = 14.9010(10) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 13.7600(10) Å $\beta = 92.966(7)^\circ$ c = 23.985(2) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	8647(3) Å ³	3864.4(10) Å ³	4911.2(6) Å ³
Z	4	4	4
Densidad (calculada)	1.741 Mg/m ³	1.782 Mg/m ³	1.656 Mg/m ³
Coef. de absorción	3.799 mm ⁻¹	4.025 mm ⁻¹	3.380 mm ⁻¹
F(000)	4424	2024	2412
Tamaño del cristal	0.20 x 0.20 x 0.10 mm	0.40 x 0.30 x 0.30 mm	0.70 x 0.40 x 0.10 mm
Rango de θ	3.25 - 22.49°	3.02 - 25.00°	3.08 - 25.00°
Reflexiones recogidas	3310	7101	11920
Reflex. independientes	3237 ($R_{\text{int}} = 0.3099$)	6711 ($R_{\text{int}} = 0.0746$)	8570 ($R_{\text{int}} = 0.0430$)
Corrección absorción	Psi-scans	Psi-scans	Psi-scans
Método de refinó	Matriz completa mínimos cuadrados	Matriz completa mínimos cuadrados	Matriz completa mínimos cuadrados
Índice R	7.24 %	5.46 %	4.47 %