

TESIS DOCTORAL

Metanuro complejos
polinucleares de oro
Derivados con acetilacetato
como precursores para
su síntesis

José M^a López de Luzuriaga Fernández



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TESIS DOCTORAL

Metanuro complejos
polinucleares de oro
Derivados con acetilacetonato
como precursores para
su síntesis

José M^a López de Luzuriaga Fernández

Universidad de La Rioja
Servicio de Publicaciones
2010

Esta tesis doctoral, dirigida por los doctores D. Antonio Laguna Castrillo y D. Eduardo J. Fernández Garbayo, fue leída el 24 de junio de 1994, y obtuvo la calificación de Apto Cum Laude por Unanimidad y fue Premio Extraordinario de Doctorado.

© José M^a López de Luzuriaga Fernández

Edita: Universidad de La Rioja
Servicio de Publicaciones

ISBN 978-84-693-5342-4

**Metanuro complejos
polinucleares de oro. Derivados
con acetilacetato como
precursores para su síntesis.**

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

EDUARDO J. FERNANDEZ GARBAYO, Profesor Titular de la
Universidad de La Rioja

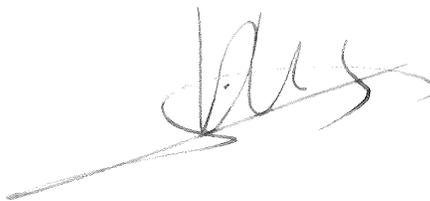
CERTIFICAN

Que la presente Memoria titulada "**Metanuro complejos polinucleares de oro. Derivados con acetilacetato como precursores para su síntesis.**" ha sido realizada en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza y en el Departamento de Química, área de Química Inorgánica, de la Universidad de La Rioja, bajo nuestra dirección y autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Logroño, 18 de abril de 1994



Fdo. Prof. Dr. A. Laguna



Fdo. Dr. E. J. Fernández

Memoria presentada en el Departamento
de Química de la Universidad de La Rioja
para optar al grado de Doctor en Ciencias
Químicas por el Licenciado

José María López de Luzuriaga Fernández

A Helena

Agradecimientos

Durante los casi cuatro años que han sido necesarios para la realización de este Trabajo he tenido la oportunidad de relacionarme con muchas personas, de las que he recibido aliento, consejos o, en mayor o menor medida, su apoyo personal.

No puedo, aquí, hacer referencia a todas, pero sí dejar constancia de mi agradecimiento a cuantos, de una u otra forma, me han ayudado en este tiempo.

Sí quiero, sin embargo, hacer mención expresa de quienes han influido de forma decisiva en este Trabajo. Mi más sincera gratitud, por tanto:

- Al Prof. Dr. D. Antonio Laguna Castrillo y al Dr. D. Eduardo J. Fernández Garbayo, directores de este Trabajo, por el interés mostrado, su inestimable dedicación científica y por haberme inculcado día a día el método para una investigación seria y responsable.

Al primero, además, por su trato llano y amable, así como por su constante preocupación por mis problemas, incluso aun cuando no tuvieran relación directa con el trabajo.

Al segundo, quiero agradecerle, también, además de la constante supervisión de cada una de las reacciones que hemos realizado, su disponibilidad para la resolución de cuantas cuestiones le he planteado, tanto de química como de la vida, y, por si esto fuera poco, su amistad.

- A la Dra. Dña. Concepción Gimeno por su generosa dedicación y constante atención, así como su contribución en ideas, la mayoría de las cuales han resultado acertadas y se encuentran recogidas en las páginas siguientes. Además, su simpatía en todo momento, ha hecho mucho más grato el trabajar con ella.

- Al Prof. Dr. D. Mariano Laguna Castrillo, quien me introdujo en el apasionante mundo de la investigación, por su desinteresada colaboración en fructíferas discusiones y su valiosa ayuda en la interpretación de los espectros de resonancia magnética nuclear.

- Al Prof. Dr. D. P. G. Jones por la resolución de las estructuras cristalinas por difracción de rayos X que aparecen en la Memoria.

- Al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de una Beca del Plan Nacional de Formación de Personal Investigador, que ha hecho posible mi dedicación completa a este trabajo.

- Al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza y al ahora Departamento de Química de la Universidad de La Rioja, por haberme facilitado las condiciones necesarias para la realización de mi labor investigadora.

- Por último, a mis compañeros de laboratorio por su interés, constante ayuda y aliento en los momentos de desánimo.

De ellos, quiero agradecer de una manera muy especial a mi mujer, Helena, que ha sido mi acicate personal, dentro y fuera del laboratorio. Además, su enorme capacidad de trabajo se ha puesto de manifiesto, tanto en infinidad de favores a lo largo de este Trabajo, como en su decisiva contribución en el mecanografiado y composición de la Presente Memoria.

Abreviaturas

acac ⁻ :	acetilacetionato
Bu:	n-butilo
dppm:	bis(difenilfosfino)metano
Et:	etilo
EtO ⁻ :	etoxi
F _m :	flúor meta
F _o :	flúor orto
F _p :	flúor para
IR:	infrarrojo
L:	ligando neutro
Me:	metilo
Ph:	fenilo
PPN ⁺ :	bis(difenilfosfino)imino
R:	grupos alquilo o arilo
RMN:	resonancia magnética nuclear
tdppm:	tris(difenilfosfino)metano
tht:	tetrahidrotiofeno
X:	ligando halógeno

En RMN:

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

En IR:

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

III-4-9. Preparación de $[\text{CH}(\text{Ph}_2\text{PAu}(\text{C}_6\text{F}_5))_3]$ (9)	192
III-4-10. Preparación de $\text{Q}(\text{acac})$ ($\text{Q} = \text{PPN}, \text{NBu}_4$)	194
III-4-11. Preparación de $\text{Q}[\text{Au}(\text{acac})\text{Cl}]$ [$\text{Q} = \text{PPN}$ (10), NBu_4 (11)]	197
III-4-12. Preparación de $\text{Q}[\text{Au}(\text{acac})_2]$ [$\text{Q} = \text{PPN}$ (12), NBu_4 (13)]	200
III-4-13. Preparación de $[\text{Ph}_3\text{PAuCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHAuPPh}_3]$ (ClO_4) ₂ (14)	204
III-4-14. Preparación de $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{AuCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHAuCH}_2\text{PPh}_3]$ (ClO_4) ₂ (15)	206
III-4-15. Preparación de $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2]$ (ClO_4) ₂ (16)	208
III-4-16. Preparación de $[(\text{acac})\text{AuCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHAu}(\text{acac})]$ (17)	210
III-4-17. Preparación de $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Au}((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH})\text{AuCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{-}$ $\text{CHAu}(\text{CH}(\text{PPh}_2)_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2](\text{ClO}_4)_2$ (18)	213
III-4-18. Preparación de $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Au}(\text{Ph}_2\text{PCHPPH}_2)\text{AuCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{-}$ $\text{CHAu}(\text{Ph}_2\text{PCHPPH}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (19)	216
III-4-19. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_3\text{C})]$ (20)	219
III-4-20. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CPh}_2\text{AuCl})]$ (21)	222
III-4-21. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CPh}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5))]$ (22)	225
III-4-22. Preparación de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CPh}_2)\}_2\text{Au}]\text{ClO}_4$ (23)	227
III-4-23. Preparación de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CPh}_2)\}_2\text{Ag}]\text{ClO}_4$ (24)	230
III-4-24. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CPh}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)]$ (25)	232
III-4-25. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CPh}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl})]$ (26)	235
III-4-26. Preparación de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CPh}_2)\}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ ClO_4 (27)	237
III-4-27. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHPPH}_2)]\text{BF}_4$ (28)	240
III-4-28. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3))]\text{ClO}_4$ (29)	243
III-4-29. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}(\text{AuCH}_2\text{PPh}_3))]\text{ClO}_4$ (30)	246
III-4-30. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}(\text{AgPPh}_3))]\text{ClO}_4$ (31)	250
III-4-31. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2)]\text{ClO}_4$ (32)	253
III-4-32. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{AuCH}_2\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3))]$ ClO_4 (33)	257
III-4-33. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{AgPPh}_3)(\text{AuPPh}_3))]\text{ClO}_4$ (34)	261
III-4-34. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{AuC}_6\text{F}_5)(\text{AuPPh}_3))]$ (35)	264
III-4-35. Preparación de $\text{PPN}[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{AuC}_6\text{F}_5)(\text{AuCl}))]$ (36)	267
III-4-36. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{AuCl})(\text{AuPPh}_3))]$ (37)	269
III-4-37. Preparación de $\text{PPN}[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{AuC}_6\text{F}_5))\}_2\text{Au}]$ (38)	271
III-4-38. Preparación de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{AuPPh}_3))\}_2\text{Au}]\text{ClO}_4$ (39)	274
III-4-39. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{SPPH}_2)_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ (40)	278
III-4-40. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{SPPH}_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)\text{Ph}_2\text{PS})]$ (41)	280

III-4-41. Preparación de $[\text{AuCl}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{ClO}_4$ (42)	282
III-4-42. Preparación de $[\text{AuCl}(\text{PPh}_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{ClO}_4$ (43)	284
III-4-43. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{ClO}_4$ (44)	287
III-4-44. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{ClO}_4$ (45)	290
III-4-45. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{ClO}_4$ (46)	293
III-4-46. Preparación de $\text{NBu}_4 [\{ \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CHPPH}_2) \}_2\text{Au}]$ (47)	297
III-4-47. Preparación de $[\{ \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2) \}_2\text{Au}]\text{ClO}_4$ (48)	300
III-4-48. Preparación de $\text{NBu}_4 [\{ \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuCl})\text{PPh}_2) \}_2\text{Au}]$ (49)	303
III-4-49. Preparación de $\text{NBu}_4 [\{ \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuC}_6\text{F}_5)\text{PPh}_2) \}_2\text{Au}]$ (50)	306
III-4-50. Preparación de $[\{ \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2\text{PPh}_2) \}_2\text{Au}]\text{ClO}_4$ (51)	309
III-4-51. Preparación de $\text{PPN} [\{ \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CHPPH}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5) \}_2\text{Au}]$ (52)	311
III-4-52. Preparación de $\text{PPN} [\{ \text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{CHPPH}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5) \}_2\text{Au}]$ (53)	314
III-4-53. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\text{PPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (54)	318
III-4-54. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\text{PPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (55)	321
III-4-55. Preparación de $\text{PPN}[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CHPPH}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (56)	324
III-4-56. Preparación de $\text{PPN}[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuC}_6\text{F}_5)\text{PPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (57)	326
III-4-57. Preparación de $\text{PPN}[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuCl})\text{PPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (58)	329
IV. CONCLUSIONES	331
V. BIBLIOGRAFIA	335

I. Introducción

El trabajo desarrollado por el equipo de investigación en el que se circunscribe la presente Memoria, está centrado en la síntesis de compuestos organometálicos de oro y estudio de sus propiedades y reactividad.

Recientemente se han utilizado iluros, principalmente de fósforo, como ligandos que han contribuido a la preparación de un elevado número de complejos metálicos debido, probablemente, a la gran estabilidad del enlace metal-carbono ilúrico.[1-4]

Estrechamente relacionados con los anteriores se encuentran los ligandos metanuro, a los que hemos dedicado nuestro trabajo. El concepto metanuro se utiliza en la literatura para describir a los ligandos que resultan de abstraer un protón de los grupos CH_3 , CH_2 ó CH de fosfinas [R_2PCH_3 , $(\text{R}_2\text{P})_2\text{CH}_2$ ó $(\text{R}_2\text{P})_3\text{CH}$] o alguno de sus derivados.

De ellos, uno de los ligandos más utilizados ha sido $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}]^-$ [5,6] que ha conducido a la preparación de nuevos tipos de complejos mono-, di- ó trinucleares, debido a la posibilidad de actuar como ligando mono-, bi- ó tridentado (P, P', C-donor de seis electrones).

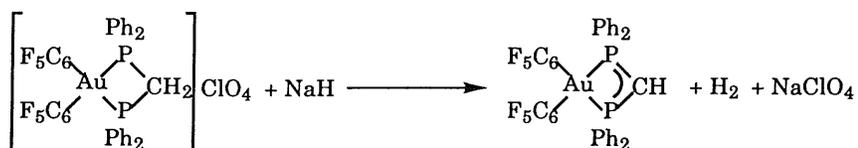
Acerca de este tipo de compuestos existen revisiones recientes como la de I. Lázaro de 1987,[7] referida a metanuros metálicos en general, o la más próxima de Laguna y Laguna de 1990,[8] centrada en la química del oro, metal al que hemos dedicado nuestro trabajo.

Por ello, nuestra intención no es hacer una revisión sobre este tipo de compuestos, aunque sí haremos una referencia a los métodos de síntesis que conducen a su preparación y que, como veremos a lo largo

posible en determinados disolventes (disolventes clorados) o, en cualquier caso, requiere de una escrupulosa anhidrización de los demás - la necesidad de disponer del halocomplejo del metal susceptible de reaccionar con el litiado correspondiente

b) El segundo método consiste en la reacción de un fosfino complejo con agentes desprotonantes tales como LiBu, KOH, NaH, etc... Así, se aprovecha la insolubilidad de las sales formadas en el medio de reacción, generalmente éter dietílico, para su posterior eliminación por filtración y obtención del producto buscado puro, normalmente soluble en el medio.

Un ejemplo de este método lo tenemos en la siguiente ecuación^[5]



(ecuación 3)

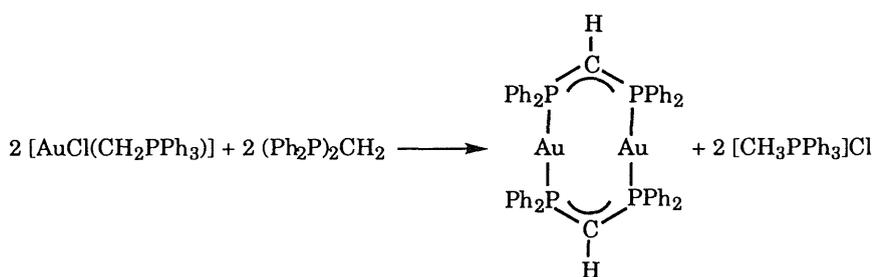
Este proceso tiene la ventaja respecto del anterior de poder usar un exceso del reactivo desprotonante, insoluble en el medio de reacción, retirando el resto por filtración junto con los productos no deseados que se forman en el transcurso de la misma.

No obstante, la insolubilidad de uno o de los dos reactivos en el disolvente utilizado genera el inconveniente de una lentitud mayor en el proceso, lo que en un medio tan reductor, a veces ocasiona la descomposición de los productos de reacción.

c) A diferencia de los dos métodos anteriores este tercer método está mucho menos representado.

El proceso consiste en la reacción de la fosfina libre con un haloiluro complejo de oro, produciéndose simultáneamente la desprotonación de la fosfina, coordinación del metanuro así formado al centro metálico y formación de la sal de fosfonio correspondiente, que es soluble en medio de reacción.

Este tipo de reacciones pueden verse representadas por la siguiente ecuación^[12]



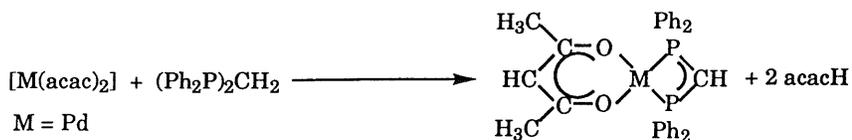
(ecuación 4)

Sin embargo, estos iluro complejos no son fácilmente accesibles, sino que requieren varios pasos hasta su obtención,^[13-20] lo que rebaja el rendimiento obtenido. Además, el proceso mencionado no es generalizable, sino que únicamente permite la preparación de metanuros en contados ejemplos.

Por último, en la literatura hay descrito un método adicional de síntesis de metanuros, si bien no se ha utilizado mas que en un único tipo de reacciones (ecuaciones 5 y 6^[21])



(ecuación 5)



(ecuación 6)

Este método es relativamente similar al que acabamos de describir. En efecto, en los dos casos se lleva a cabo la reacción entre la difosfina correspondiente y un complejo metálico que contiene un ligando capaz de actuar como desprotonante, iluro o acetilacetato, para dar fosfonio o acetilacetona respectivamente.

Este método aporta varias ventajas, como son la fácil eliminación del medio de reacción de la acetilacetona formada tras la desprotonación de la fosfina por simple evaporación a vacío del disolvente. Así mismo, evita la dificultad que supone el manejo de los metanuros de litio.

En este mismo sentido, el Profesor Vicente ha estudiado la capacidad como agente desprotonante de acetilacetato complejos de oro, orientada, fundamentalmente, a la síntesis de iluro complejos carbonil o cetoestabilizados de oro.

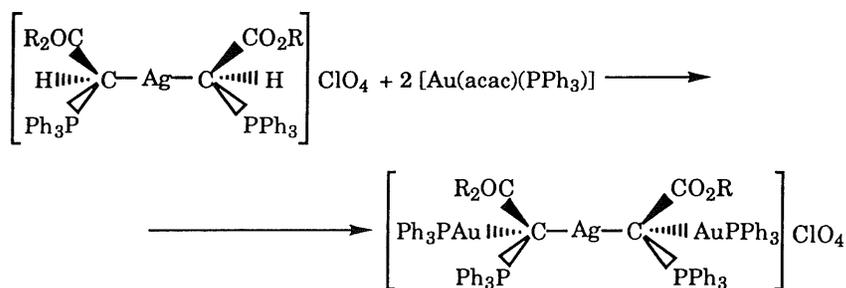
Así, se han descrito las reacciones entre $\text{Au}(\text{acac})\text{L}$ ($\text{L}=\text{PPh}_3$, AsPh_3) y sales de fosfonio de los tipos: $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{COXR}]\text{ClO}_4$ ($\text{X} = \text{O}$, N), $[(\text{Ph}_3\text{P})(\text{RO}_2\text{C})\text{CH}]_2\text{Ag}]\text{ClO}_4$, $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{COR}]\text{ClO}_4$, $[(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)_2\text{CO}](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R})_2]\text{ClO}_4$ y $[\text{R}_3\text{PCH}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2)]\text{ClO}_4$.

Dentro del primer tipo se han realizado las reacciones entre $[\text{Au}(\text{acac})\text{L}]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, AsPh_3) y las sales de fosfonio $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{COXR}]\text{ClO}_4$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et), ($\text{X} = \text{O}$, N)^[22,23] en proporción 1:1 o bien 1:2. En el primer caso se obtiene la sustitución de uno de los

protones metilénicos por un grupo AuL, obteniéndose complejos de estequiometría $[\text{AuL}(\text{L}')^+]^+$ con $\text{L} = \text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{COXR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$), ($\text{X} = \text{O}, \text{N}$) y $\text{L}' = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3$.

La reacción de la sal de fosfonio con el acetilacetonato complejo de oro (relación molar 1:2) conduce a la doble sustitución de los dos protones de CH_2 por grupos AuL'.

De un modo similar, la reacción de $[\text{Au}(\text{acac})\text{L}]$ e iluros de plata del tipo $[(\text{Ph}_3\text{P})(\text{RO}_2\text{C})\text{CH}]_2\text{Ag}]\text{ClO}_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) en proporción 2:1 transcurren con la sustitución de los dos protones de los grupos CH del iluro por dos grupos AuL, obteniendo los derivados trinucleares como se muestra en la siguiente ecuación^[24]



(ecuación 7)

Igualmente, las reacciones con $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{COR}]\text{ClO}_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) conducen a la mono- o disustitución de los protones metilénicos por fragmentos AuPPh₃, según la estequiometría del proceso, 1:1 ó 1:2, del iluro con el acetilacetonato complejo de oro respectivamente^[25].

Si el número de protones metilénicos es mayor, como es el caso de las sales $[(\text{Ph}_3\text{PCH}_2)_2\text{CO}](\text{ClO}_4)_2$ ó $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R})_2]\text{ClO}_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) se pueden obtener derivados de más alta nuclearidad. Así, la reacción de la primera con exceso de $[\text{Au}(\text{acac})\text{L}]$, conduce únicamente al derivado trisustituido si $\text{L} = \text{PPh}_3$ y permite, en cambio, la

tetrasustitución con $L = PPh_2Me$.^[26]

Por el contrario, con la segunda sal de fosfonio sólo se ha llegado al derivado trisustituido, incluso empleando un gran exceso del acetilacetonato complejo de oro, probablemente debido a la menor acidez de los protones de esta sal.^[27]

Un último tipo de sal de fosfonio empleado en este tipo de reacciones es $[R_3PCH_2(C_5H_4N-2)]ClO_4$ ($R = Ph, C_6H_4Me-4$) y, similarmente a lo que ocurría con las anteriores, se logra la disustitución de los protones del grupo CH_2 por grupos AuL ($L = PPh_3, p-C_6H_4OMe-4$) cuando se enfrenta la sal de fosfonio con $[Au(acac)L]$ en proporción 1:2.^[28]

A la vista de estos antecedentes, nos propusimos, en primer lugar, la síntesis de nuevos acetilacetonato complejos de oro, y la utilización de éstos y de los ya descritos en la literatura, para la preparación de metanuro complejos polinucleares de oro de los tipos:

- a) diauracíclicos derivados de tris(difenilfosfino)metano (tdppm) y bis(difenilfosfino)metano (dppm),
- b) monoauracíclicos derivados de tdppm, dppm y S_2dppm y
- c) metanuro complejos no cíclicos con $(dppmMe)ClO_4$ y dppm.

II. Discusión de resultados

En esta sección analizaremos los resultados obtenidos por nosotros clasificándolos en tres apartados diferentes.

En el primero de ellos estudiaremos la preparación de metanuro complejos polinucleares de oro, que presentan un esqueleto común formado por un anillo de ocho átomos, compuesto por dos unidades metanuro y dos centros metálicos.

El segundo está dedicado a la preparación de otro tipo de metanuro complejos con un esqueleto también cíclico, pero formado por un solo ligando metanuro y un átomo de oro que forman un anillo de cuatro miembros.

Finalmente, en el tercero nos ocuparemos del estudio de algunos metanuro complejos con esqueletos no cíclicos, incluyendo varios ejemplos de metanuros aniónicos inéditos en la literatura.

II-1. METANURO COMPLEJOS DIAURACICLICOS

A continuación, describiremos la preparación y propiedades de metanuro complejos diauracíclicos en dos apartados.

El primero de ellos está dedicado a los metanuro derivados de la fosfina tris(difenilfosfino)metano y en el segundo nos ocuparemos de los metanuros diauracíclicos derivados de bis(difenilfosfino)metano.

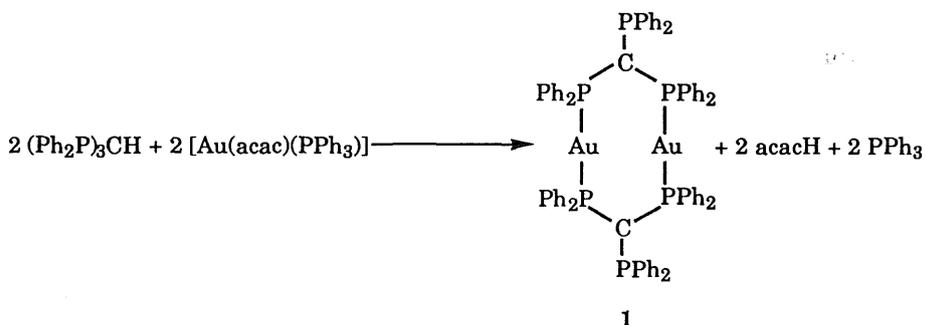
II-1-1. Metanuro complejos diauracíclicos de tris(difenilfosfino)metano

Como ya adelantamos en la introducción, el complejo $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$ se ha revelado como un reactivo muy útil en la

síntesis de iluro derivados de oro. No obstante, su utilización frente a fosfinas para la síntesis de metanuros de oro no se ha realizado hasta la fecha.

En el caso de los iluros, cuyos átomos de fósforo están coordinativamente saturados, la unión del fragmento AuPPh₃ se realiza en el carbono ilúrico. Así, pensamos que la reacción entre [Au(acac)PPh₃] y la trifosfina (Ph₂P)₃CH podría ser interesante debido a las posibilidades coordinativas que el fragmento AuPPh₃ tendría una vez abstraído el protón de la fosfina. De este modo, podría darse su coordinación al carbono metanúrico, o bien a uno de los fósforos de la trifosfina, dejando así el carbono con un exceso de densidad electrónica susceptible de ser utilizada posteriormente en las reacciones con otros fragmentos metálicos que posean ligandos débilmente coordinados, como el tht (tetrahidrotiofeno)^[29-33].

Así, la reacción entre (Ph₂P)₃CH y [Au(acac)(PPh₃)] en proporción equimolecular transcurre, efectivamente, con desprotonación de la fosfina. Sin embargo, simultáneamente tiene lugar el desplazamiento del ligando trifenilfosfina del compuesto de oro con formación de un metanuro diauracíclico, como se recoge en la siguiente ecuación



(ecuación 8)

El compuesto **1** se aísla como un sólido de color amarillo intenso con un 87% de rendimiento que, a temperatura ambiente, es moderadamente estable frente al aire y la humedad. Así, se descompone tras algunas horas, aunque se puede conservar varias semanas en refrigerador (-20°C).

Es soluble en acetona, diclorometano y cloroformo, parcialmente soluble en éter dietílico e insoluble en hexano. En disolución acetónica se comporta como no conductor.

La espectroscopía de masas (FAB +) revela la presencia de un pico a $m/z = 1529$ (12%), que se corresponde con el peso molecular esperado para el compuesto **1**. Además, aparecen otros picos a $m/z = 961$ (25%) $[\text{Au}_2(\text{PPh}_2)_3\text{C}]^+$ y a $m/z = 841$ (23%) $[\text{Au}(\text{PPh}_2)_3\text{C}]^+$.

Su espectro infrarrojo muestra, entre otras, absorciones a 1581 (m), 1100 (s), 519 (s), 510 (s) y 497 cm^{-1} (s). Además, aparece una banda a 896 cm^{-1} (s) que asignamos a la vibración del sistema metanuro P-C-P. Por el contrario, no se observa banda a 537 cm^{-1} que, como veremos a lo largo de este trabajo, indica la existencia del ligando PPh_3 coordinado.

Su espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN muestra dos resonancias a 50.3 ppm (t) y a 5.1 ppm (q), lo que indica la existencia de dos tipos de fósforo. El hecho de que resuenen como triplete y quintuplete respectivamente se debe, probablemente, a la existencia de un acoplamiento virtual entre los cuatro átomos de fósforo del ciclo (P_A) y los otros dos (P_B) [$J(\text{P-P}) = 25.9$ Hz]. Dicho espectro se recoge en la siguiente figura.

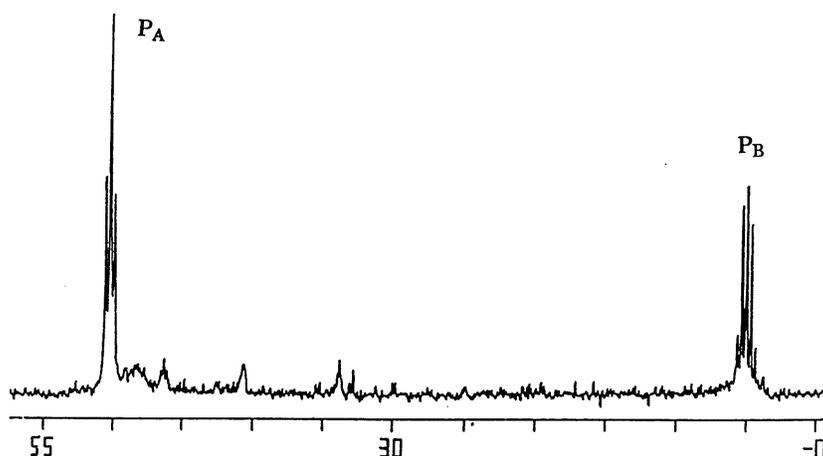
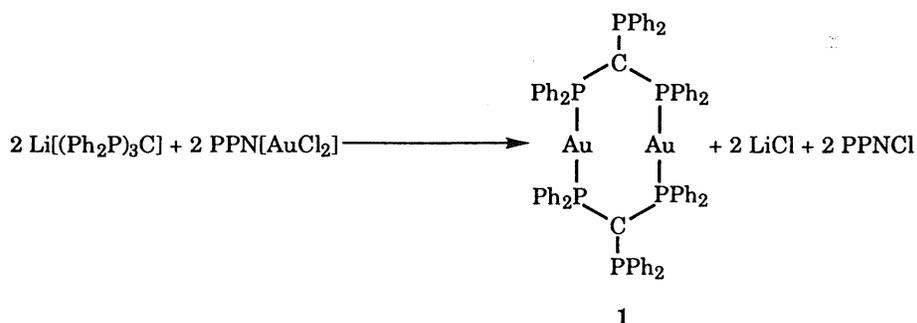


Fig. 1. ^{31}P (^1H) RMN de $[\text{Ph}_2\text{PC}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CPh}_2]$ (1)

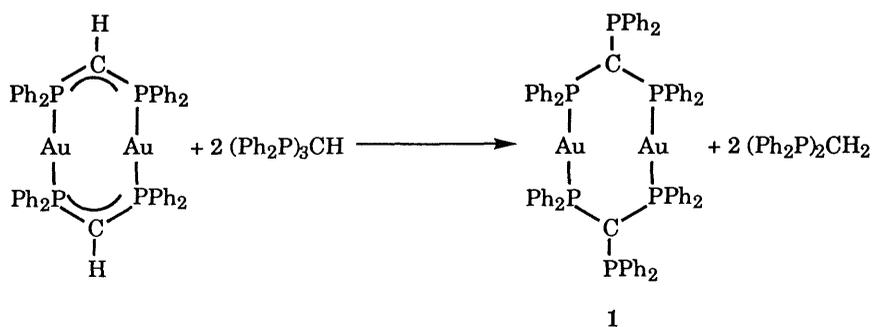
Este complejo se puede obtener a través de dos métodos alternativos. El primero de ellos coincide con el método general de preparación de este tipo de complejos, que hemos descrito en la introducción (ver apartado a) y consiste en la reacción del metanuro de litio preparado "in situ" con un halocomplejo de oro, como se muestra en la ecuación 9.

Dicha reacción se lleva a cabo en éter dietílico donde LiCl y PPNCl ($\text{PPN} = \text{bis}(\text{difenilfosfino})\text{imino}$) son insolubles. Sin embargo, dada la pequeña solubilidad de **1** en este disolvente, el rendimiento obtenido es menor que por el método anterior (40%).



(ecuación 9)

Alternativamente, el complejo **1** se obtiene por un método relativamente similar al de transiluración descrito en el apartado c de la introducción. Consiste en la reacción de un dimetanuro complejo de oro(I) y la trifosfina en proporciones molares 1:2, como se refleja en la ecuación 10.



(ecuación 10)

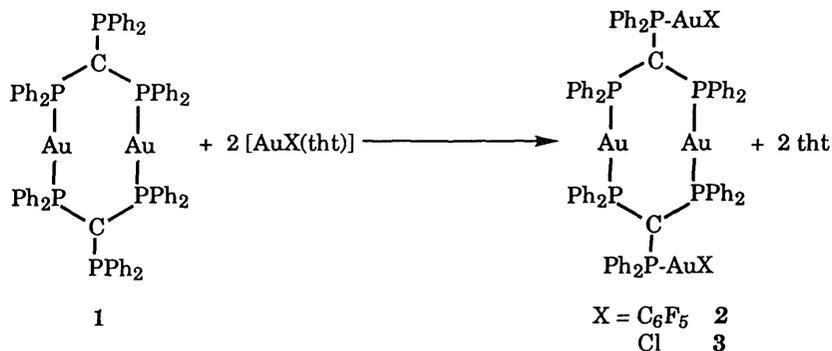
Este método permite también la preparación del complejo **1** con buen rendimiento, comparable al obtenido a través del método representado en la ecuación 8 (90%).

En un intento de obtener un complejo semejante que contuviera los dos ligandos metanuro derivados de bis(difenilfosfino)metano (dppm) y de tris(difenilfosfino)metano (tdppm) simultáneamente, hemos realizado el mismo proceso en proporciones equimoleculares. Sin embargo, sólo se obtiene el complejo **1**, aunque con un rendimiento menor de la mitad del anterior (33%).

Este complejo todavía dispone de cuatro vacantes coordinativas, los dos átomos de fósforo y los dos carbonos metanúricos, susceptibles de reaccionar con complejos metálicos que posean ligandos fácilmente desplazables, como tetrahidrotiofeno.

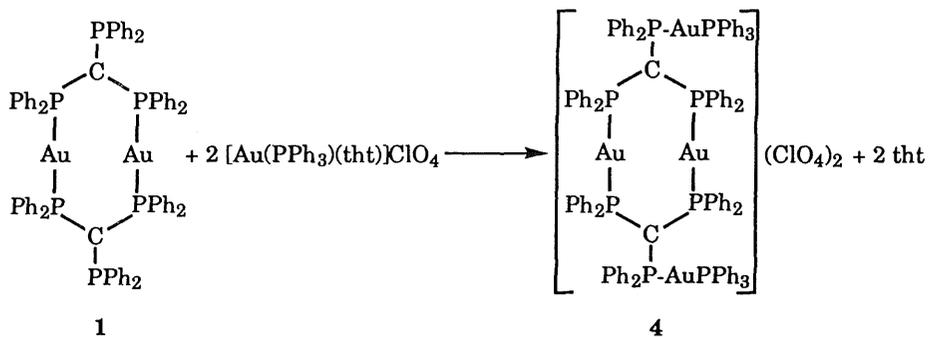
Así, la reacción entre **1** y $[\text{AuX}(\text{tth})]$ ($\text{X} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{Cl}$) en proporción

molar 1:2 transcurre con desplazamiento del ligando neutro de los mismos y coordinación del fragmento AuX a los átomos de fósforo insaturados.



(ecuación 11)

De una manera similar, la reacción de 1 con $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tht})]\text{ClO}_4$ transcurre con coordinación de dos grupos AuPPh_3 a los átomos de fósforo antes mencionados, con lo que se obtiene el compuesto catiónico que recogemos en la siguiente ecuación.



(ecuación 12)

Los datos analíticos, rendimiento, punto de fusión y conductividad de los complejos 1-4 aparecen recogidos en la tabla 1.

Los compuestos **2-4** son de color amarillo pálido, estables a baja temperatura durante prolongados periodos de tiempo. Son solubles en acetona, diclorometano y cloroformo e insolubles en hexano. En éter dietílico **2** y **3** son parcialmente solubles e insoluble **4**. En disolución acetónica **2** y **3** se comportan como no conductores y **4** como electrolito uni-divalente (ver tabla 1).

Sus espectros infrarrojos muestran en todos los casos las absorciones características de la trifosfina ya mencionadas para el compuesto **1**. Además, el compuesto **2** muestra bandas debidas a los grupos pentafluorofenilo a 1502 (vs), 954 (vs) y 788 cm^{-1} (m).^[34,35]

El compuesto **3** presenta una banda de intensidad media a 325 cm^{-1} , correspondiente a la vibración $\nu(\text{Au-Cl})$ ^[36] y el espectro infrarrojo de **4** muestra absorciones en la zona de 1100 cm^{-1} (vs,br) y 620 cm^{-1} (s), correspondientes al ión ClO_4^- ,^[37] y una banda a 537 cm^{-1} (w) que aparece cuando existen ligandos trifenilfosfina coordinados. Todos ellos muestran además una absorción de intensidad media en la zona de 900 cm^{-1} , asignada al sistema metanuro P-C-P, y que se encuentra a 903 cm^{-1} (**2**), 902 cm^{-1} (**3**) y 909 cm^{-1} (**4**).

La presencia de dicha banda indica que la unión de estos fragmentos se realiza a través de los átomos de fósforo, como proponíamos, y no de los átomos de carbono metanúricos. Esta alternativa hubiera destruído el sistema metanuro, provocando la desaparición de ésta, como se ha observado en otros complejos con estos ligandos.^[5]

Además, cuando la reacción entre el complejo **1** y los derivados de oro mencionados se realiza en proporción molar 1:4, se obtienen en todos los casos los mismos complejos **2**, **3** y **4** sin que, en ningún caso,

se observe la coordinación del carbono metanúrico a ningún fragmento metálico.

Esto indica que el ligando $(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{C}^-$ debe ser menos básico que otros metanuros como, por ejemplo, $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}^-$, probablemente como consecuencia de que presenta un nuevo sustituyente PPh_2 , más electronegativo que el átomo de hidrógeno. Esta apreciación está de acuerdo con el resultado recogido en la ecuación 10, que se puede interpretar en términos de reacción ácido-base.

El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **2** muestra dos resonancias a 48.3 ppm y 43.1 ppm, debidas a los átomos de fósforo del ciclo y a los fósforos unidos a AuC_6F_5 respectivamente. Estas señales aparecen en ambos casos como multipletes anchos, que no se resuelven ni por enfriamiento de la muestra a -55°C .

Por otro lado, el compuesto **3** presenta dos señales a 47.5 (t) y 30.3 ppm (q), correspondientes a los fósforos del anillo y los fósforos unidos a AuCl respectivamente, con una constante de acoplamiento virtual de 6.4 Hz.

Por el contrario, el compuesto **4** muestra el "pattern" de un sistema ABX_2 con resonancias a 47.7 ppm (s), de los fósforos del anillo (P_X), y a 45.2(P_A) y 41.9 ppm (P_B), que pertenecen a los fósforos de los grupos $\text{C-PPh}_2\text{-Au}$ y Au-PPh_3 , con una constante de acoplamiento $J(\text{P}_\text{A}-\text{P}_\text{B})$ de 302 Hz y unas constantes $J(\text{P}_\text{A}-\text{P}_\text{X})$ y $J(\text{P}_\text{B}-\text{P}_\text{X})$ de aproximadamente 0 Hz (ver figura 2).

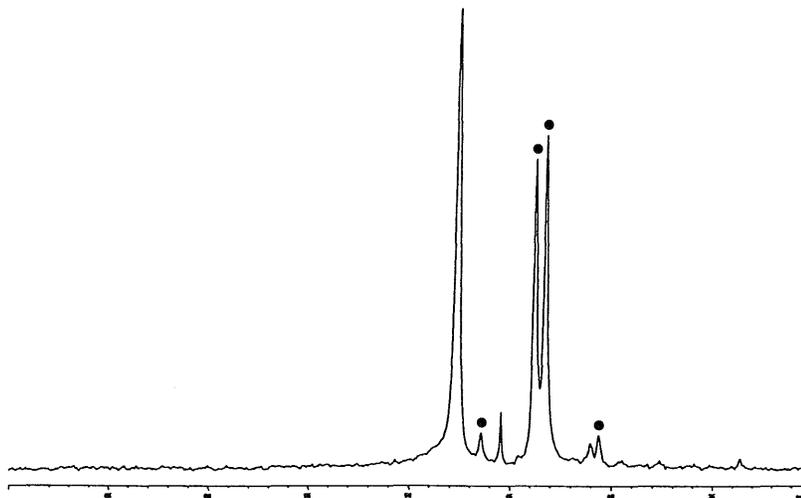


Fig. 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de $[\text{Ph}_3\text{PAuPh}_2\text{PC}(\text{Ph}_2\text{FAuPPh}_2)_2\text{CPh}_2\text{AuPPh}_3](\text{ClO}_4)_2$ (4)

El espectro de ^{19}F RMN para el complejo **2** presenta tres absorciones a -115.2 (m), -159.6 (t) [$J(\text{Fp}-\text{Fm}) = 20.6$ Hz] y -162.8 ppm (m), correspondientes a los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta* del grupo C_6F_5 unido a un centro de oro(I) y que confirma la equivalencia de los dos grupos pentafluorofenilo del compuesto.

Los datos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F para los compuestos **1-4** se encuentran recogidos en la tabla 2.

TABLA 1. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES DE LOS COMPLEJOS 1-5

Compuesto	Rdto (%)	Pto. Fusión (°C)	^a Análisis		^b Λ_m
			% C	% H	
1 $[\text{Ph}_2\text{PC}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CPPh}_2]$	87	134 (d)	57.6 (58.1)	4.0 (3.95)	10
2 $[(\text{C}_6\text{F}_5)\text{AuPh}_2\text{PC}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CPPh}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$	60	170 (d)	45.35 (45.7)	2.6 (2.65)	12
3 $[\text{ClAuPh}_2\text{PC}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CPPh}_2\text{AuCl}]$	74	188 (d)	44.75 (44.55)	3.5 (3.55)	8
4 $[\text{Ph}_3\text{PAuPh}_2\text{PC}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CPPh}_2\text{AuPh}_3(\text{ClO}_4)_2]$	80	168 (d)	50.35 (49.95)	3.65 (3.4)	255
5 $[(\text{O})\text{Ph}_2\text{PC}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CPPh}_2(\text{O})]$	60	130 (d)	57.35 (56.95)	3.0 (3.85)	19

^a Valores calculados entre paréntesis

^b En acetona, $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

TABLA 2. DATOS DE RMN DE ^{31}P (^1H) Y ^{19}F DE LOS COMPLEJOS 1-5

Compuesto	^{31}P (^1H) RMN (δ)			^{19}F RMN (δ)		
	Au-P	PPh ₂	PPh ₃	o-F	p-F	m-F
1 [Ph ₂ PC(Ph ₂ PAuPPh ₂) ₂ CPPh ₂]	50.3 (t) [J(P-P) = 25.9 Hz]	5.1 (q)				
2 [(C ₆ F ₅)AuPh ₂ PC(Ph ₂ PAuPPh ₂) ₂ CPPh ₂ Au(C ₆ F ₅)]	48.3 (m)	43.1 (m)		-115.2(m)	-159.6(t)	-162.8(m)
3 [ClAuPh ₂ PC(Ph ₂ PAuPPh ₂) ₂ CPPh ₂ AuCl]	47.5 (t) [J(P-P) = 6.4 Hz]	30.3 (q)				
4 [Ph ₃ PAuPh ₂ PC(Ph ₂ PAuPPh ₂) ₂ CPPh ₂ AuPPh ₃](ClO ₄) ₂	47.7 (s)	45.2	41.9			
5 [(O)Ph ₂ PC(Ph ₂ PAuPPh ₂) ₂ CPPh ₂ (O)]	44.2 (t) [J(P-P) = 6.0 Hz]	34.2 (q)				

[J(PA-PB) = 302 Hz]

[J(P-P) = 6.0 Hz]

[J(F-F) = 20.6 Hz]

Como ya se ha mencionado, la estabilidad de estos compuestos es moderada frente al aire y la humedad, y así, su exposición al aire durante cortos periodos de tiempo (~ 2 horas) produce la decoloración del compuesto, inicialmente amarillo. Esta decoloración tiene lugar a temperatura ambiente con el compuesto en estado sólido que, en disolución, sucede incluso a -40°C .

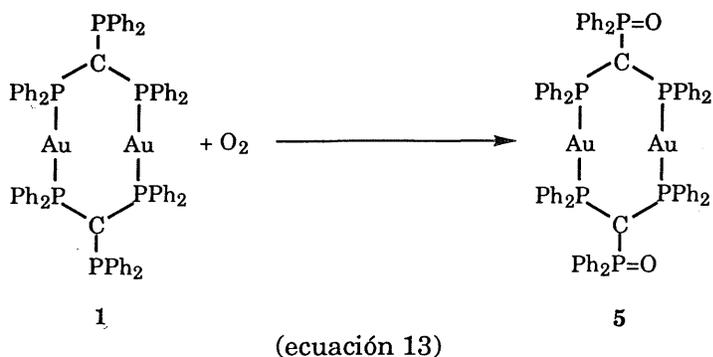
Por ello, los intentos de cristalización de **1** por lenta difusión de hexano sobre una disolución del mismo en diclorometano, han resultado infructuosos, pues, durante el tiempo requerido, se produce la simultánea transformación de **1** en un compuesto incoloro del que sí se obtienen cristales. Esto último indica la formación de un compuesto puro, lo que nos decidió a su caracterización.

Su espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN muestra dos resonancias a 44.2 (t) y 34.2 ppm (q), de doble intensidad la primera de ellas, y cuyo "pattern" proviene del ya mencionado acoplamiento virtual entre los distintos átomos de fósforo del compuesto, con una constante de acoplamiento de 6.0 Hz. Esto último indica que, de nuevo, nos encontramos ante un compuesto con el mismo esqueleto molecular que los comentados, es decir, con un anillo de ocho átomos, que incluye cuatro átomos de fósforo y otros dos fósforos exocíclicos.

Además, la señal correspondiente a estos últimos, presenta un valor a campo mucho más bajo que la del compuesto **1**. Esto indica que esos fósforos ya no se encuentran libres, lo que provoca su desapantallamiento.

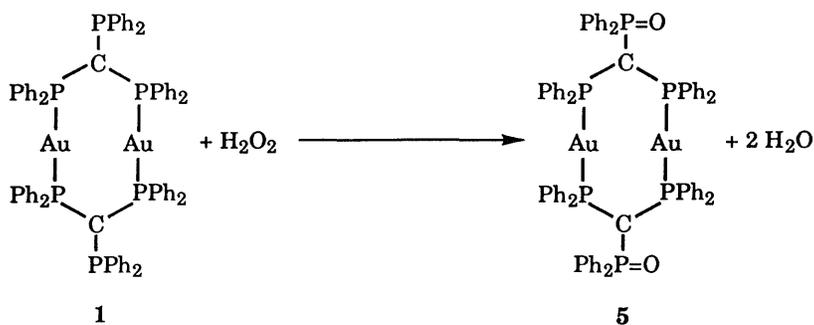
Su espectro IR muestra, entre otras, una banda a 910 cm^{-1} (vs), asignada al sistema metanuro (en **1** esta banda aparece a 896 cm^{-1}), lo que de nuevo confirma el esqueleto molecular mencionado. Además, presenta una nueva vibración a 1153 cm^{-1} (s).

Con estos datos pensamos, como posible explicación, que en contacto con el aire se produjera la oxidación de los dos átomos de fósforo libres que presenta el complejo **1**, según la siguiente ecuación, con lo que la banda de 1153 cm^{-1} correspondería a una vibración de tensión $\nu(\text{P}=\text{O})$, que aparece en esa zona del espectro.[38]



Con objeto de confirmar esta hipótesis, hemos realizado la reacción entre el compuesto **1** y agua oxigenada.

Así, cuando se adicionan dos gotas de H_2O_2 (30%) sobre una disolución en diclorometano de **1**, se observa la inmediata decoloración de la misma. Tras agitar la mezcla durante ~10 minutos, se filtra sobre una capa de sulfato magnésico anhidro. De la disolución resultante, por evaporación y adición de hexano cristaliza un sólido blanco, cuyas propiedades coinciden con las descritas anteriormente para los cristales incoloros.



(ecuación 14)

La estructura de este compuesto ha sido confirmada por difracción de rayos X a partir de monocristales obtenidos por lenta difusión de hexano en una disolución del mismo en diclorometano.

En este proceso aparecen dos clases de cristales que, en realidad, corresponden a dos modificaciones (**5A** y **5B**) del mismo compuesto. Las estructuras de estas dos formas son muy parecidas y se recogen en las figuras 3 y 4.

Ambas corresponden a compuestos dinucleares en los que dos átomos de oro y dos unidades P-C-P, actuando como puentes entre ellos, forman un anillo de ocho átomos, quedando fuera del anillo los dos grupos P=O.

Las dos son del sistema monoclinico, poseen un centro de simetría y cristalizan como un solvato con cuatro moléculas de diclorometano.

El anillo de ocho miembros de ambas presenta una conformación de tipo silla, siendo su única diferencia el que la modificación **A** es más próxima a la planaridad que la **B** (ángulo de torsión 23° y 37° respectivamente).

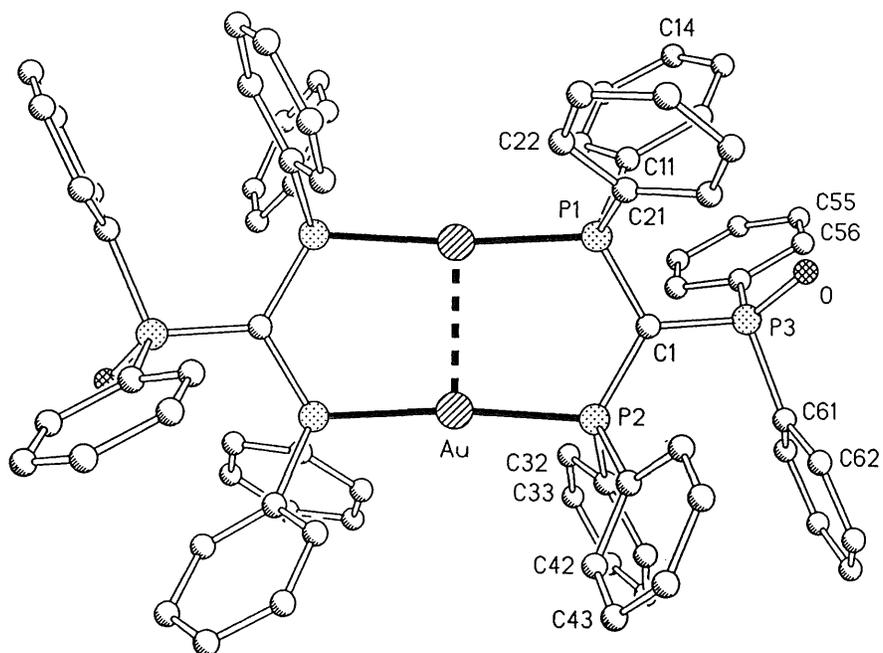


Fig. 3. Estructura cristalina de $[(O)Ph_2PC(Ph_2PAuPPh_2)_2CPPh_2(O)]$ (5A)

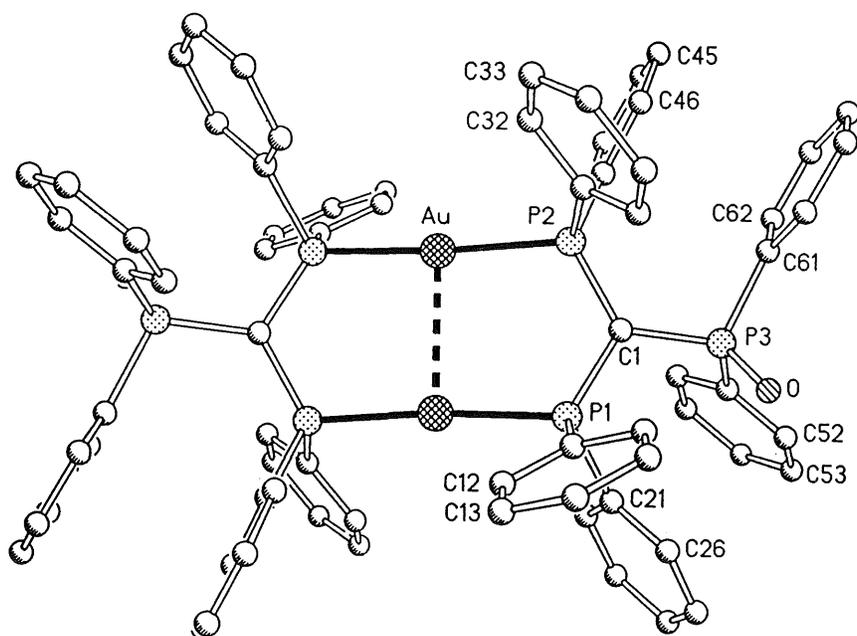


Fig. 4. Estructura cristalina de $[(O)Ph_2PC(Ph_2PAuPPh_2)_2CPPh_2(O)]$ (5B)

TABLA 3. PRINCIPALES DISTANCIAS (Å) Y ANGULOS DE ENLACE (°) DE [(O)Ph₂PC(Ph₂PAuPPh₂)₂CPPh₂(O)] (5A)

Au-P(2)	2.324(2)	Au-P(1i)	2.326(2)
Au-Au(i)	2.7639(11)	P(1)-C(1)	1.766(7)
P(1)-C(11)	1.826(9)	P(1)-C(21)	1.838(8)
P(2)-C(1)	1.770(8)	P(2)-C(41)	1.817(8)
P(2)-C(31)	1.844(8)	P(3)-O	1.491(6)
P(3)-C(1)	1.770(8)	P(3)-C(51)	1.820(10)
P(3)-C(61)	1.830(9)		
P(2)-Au-P(1i)	172.17(7)	P(2)-Au-Au(i)	93.14(5)
P(1i)-Au-Au(i)	92.65(6)	C(1)-P(1)-C(11)	109.3(4)
C(1)-P(1)-C(21)	115.0(4)	C(11)-P(1)-C(21)	101.6(4)
C(1)-P(1)-Au(i)	116.3(3)	C(11)-P(1)-Au(i)	107.4(3)
C(21)-P(1)-Au(i)	106.0(2)	C(1)-P(2)-C(41)	113.1(4)
C(1)-P(2)-C(31)	112.2(4)	C(41)-P(2)-C(31)	106.8(4)
C(1)-P(2)-Au	116.8(2)	C(41)-P(2)-Au	105.6(3)
C(31)-P(2)-Au	101.2(2)	O-P(3)-C(1)	115.0(4)
O-P(3)-C(51)	110.6(4)	C(1)-P(3)-C(51)	108.5(4)
O-P(3)-C(61)	109.2(4)	C(1)-P(3)-C(61)	109.5(4)
C(51)-P(3)-C(61)	103.5(4)	P(1)-C(1)-P(3)	119.3(4)
P(1)-C(1)-P(2)	116.5(4)	P(3)-C(1)-P(2)	124.2(4)

TABLA 4. PRINCIPALES DISTANCIAS (Å) Y ANGULOS DE ENLACE (°) DE [(O)Ph₂PC(Ph₂PAuPPh₂)₂CPPh₂(O)] (5B)

Au-P(2)	2.335(2)	Au-P(1i)	2.335(2)
Au-Au(i)	2.7988(12)	P(1)-C(1)	1.768(10)
P(1)-C(21)	1.827(10)	P(1)-C(11)	1.859(10)
P(2)-C(1)	1.746(9)	P(2)-C(41)	1.824(10)
P(2)-C(31)	1.831(10)	P(3)-O	1.495(7)
P(3)-C(1)	1.794(9)	P(3)-C(61)	1.817(11)
P(3)-C(51)	1.831(10)		
P(2)-Au-P(1i)	174.64(8)	P(2)-Au-Au(i)	93.27(6)
P(1i)-Au-Au(i)	91.21(6)	C(1)-P(1)-C(21)	110.0(4)
C(1)-P(1)-C(11)	113.8(4)	C(21)-P(1)-C(11)	102.5(4)
C(1)-P(1)-Au(i)	114.7(3)	C(21)-P(1)-Au(i)	107.1(3)
C(11)-P(1)-Au(i)	107.9(3)	C(1)-P(2)-C(41)	113.0(4)
C(1)-P(2)-C(31)	113.6(4)	C(41)-P(2)-C(31)	104.1(4)
C(1)-P(2)-Au	114.0(3)	C(41)-P(2)-Au	102.1(3)
C(31)-P(2)-Au	108.8(3)	O-P(3)-C(1)	115.2(4)
O-P(3)-C(61)	109.1(4)	C(1)-P(3)-C(61)	111.0(4)
O-P(3)-C(51)	109.7(4)	C(1)-P(3)-C(51)	108.6(4)
C(61)-P(3)-C(51)	102.5(4)	P(2)-C(1)-P(1)	116.2(5)
P(2)-C(1)-P(3)	127.0(6)	P(1)-C(1)-P(3)	116.1(5)

La coordinación de los átomos de oro presenta una ligera distorsión respecto de la linealidad y así presenta ángulos P(2)-Au-P(1i) de $172.17(7)^\circ$ (modificación **A**) y $174.64(8)^\circ$ (modificación **B**), probablemente causada por la aproximación de los dos átomos de oro. Este fenómeno, conocido como aurofilia, origina frecuentemente contactos oro-oro cortos en compuestos dinucleares de oro(I), que en nuestro complejo son de $2.7639(11) \text{ \AA}$ (**A**) y $2.7988(12) \text{ \AA}$ (**B**). El valor correspondiente para la modificación A es de los más cortos encontrados en compuestos dinucleares de oro(I) unidos por ligandos difuncionales actuando como puentes.^[39-41]

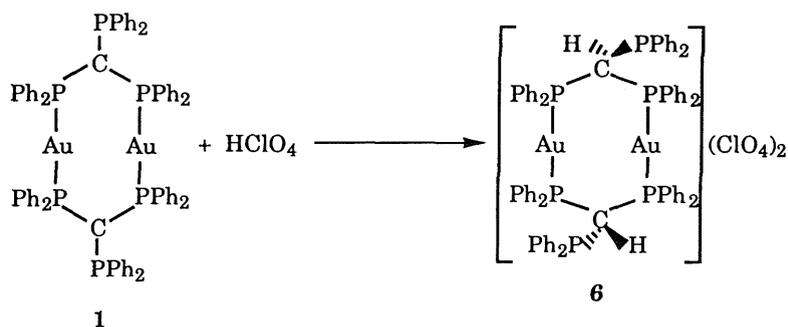
Las distancias C-P oscilan en el rango comprendido entre $1.746(9)$ y $1.794(9) \text{ \AA}$ y son más cortas que las correspondientes a la trifosfina $(\text{PPh}_2)_3\text{CH}$ libre^[42] ($1.867(1) - 1.877(1) \text{ \AA}$). Este hecho está de acuerdo con un cierto porcentaje de carácter múltiple en los enlaces C-P en el ligando metanuro, como consecuencia de la deslocalización de la carga negativa del mismo. Por último, esta deslocalización en tres enlaces C-P está de acuerdo también con la ya mencionada menor basicidad de este carbono metanúrico respecto de otros metanuros, como $(\text{PPh}_2)_2\text{CH}^-$.

Los ángulos alrededor del átomo de carbono metanúrico se encuentran en el rango de $116.1(5)$ - $127.0(6)^\circ$, próximos, por tanto, al valor ideal para una hibridación sp^2 de 120° . Además, de acuerdo con esto último, el átomo de carbono se encuentra sólo ligeramente apartado del plano formado por los tres átomos de fósforo (0.02 \AA en **A** y 0.09 \AA en **B**).

Finalmente, las distancias P=O ($1.491(6) \text{ \AA}$ (**A**) y $1.495(7) \text{ \AA}$ (**B**)) son similares a las encontradas en otros óxidos de fosfina y están de acuerdo con las esperadas para dobles enlaces.^[43]

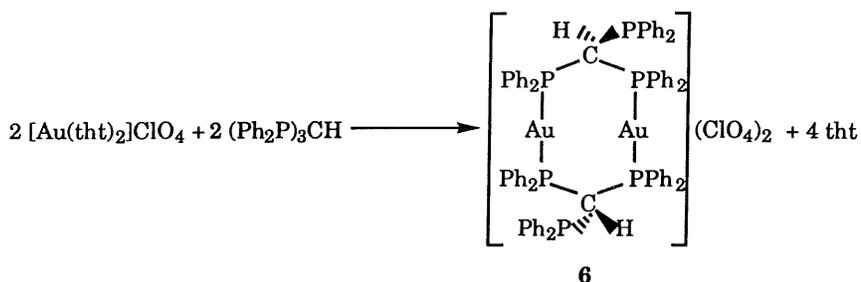
Por otro lado, hemos comentado anteriormente que las reacciones entre el complejo **1** y tetrahidrotiofeno complejos de oro(I) transcurren con coordinación de fragmentos AuL a átomos de fósforo exocíclicos sin que, en ningún caso, se produzca su unión a través de los átomos de carbono metanúricos, ni siquiera cuando dichas reacciones se ensayan en proporciones molares 1:4.

No obstante, la adición de una gota de HClO_4 (aq) sobre una disolución de **1** provoca su inmediata decoloración, tras lo cual, por adición de éter dietílico cristaliza un sólido blanco. El proceso que tiene lugar se esquematiza en la siguiente ecuación.



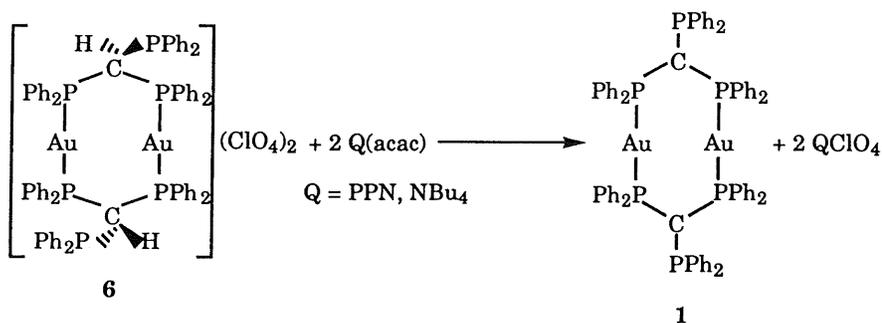
(ecuación 15)

Alternativamente, el compuesto **6** puede obtenerse con un 95% de rendimiento por un procedimiento más directo, que consiste en la reacción entre cantidades equimoleculares de $[\text{Au}(\text{tth})_2]\text{ClO}_4$ y $(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{CH}$, según se esquematiza en la ecuación 16.



(ecuación 16)

El complejo **6** puede ser desprotonado con Q(acac) (Q = NBu₄, PPN)*. En efecto, esta reacción transcurre con regeneración del compuesto **1** y formación de QClO₄, del que se puede separar aprovechando la mayor solubilidad de **1** en éter dietílico, aunque, dado que no es muy soluble, el rendimiento obtenido (70%) es inferior al que se obtiene en el proceso esquematizado en la ecuación 8 (87%).

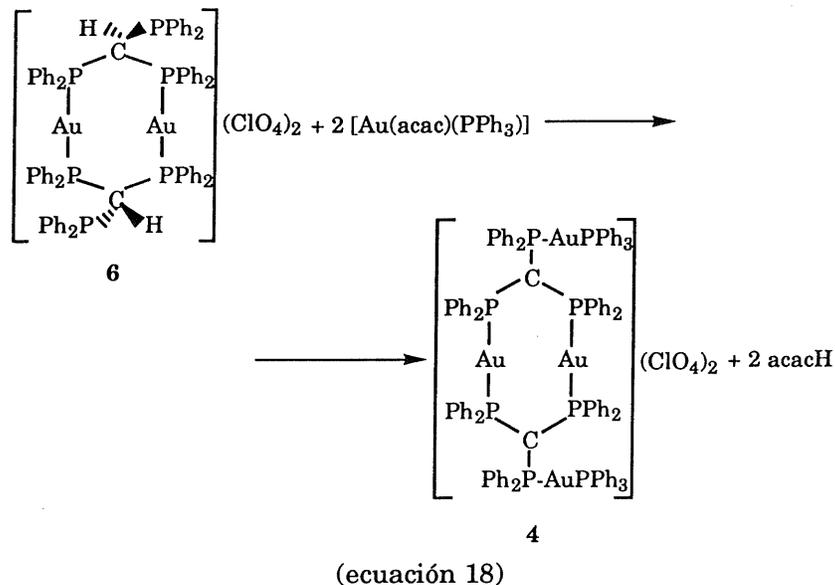


(ecuación 17)

Así pues, el acetilacetonato es capaz de abstraer el protón y formar el metanuro complejo indicado. Por ello, pensamos que la reacción de **6** con [Au(acac)(PPh₃)] podría producir la desprotonación del carbono de la trifosfina y, simultáneamente, la coordinación del fragmento AuPPh₃ al extremo de fósforo no utilizado, para dar el

* Estos compuestos no han sido descritos con anterioridad y en la parte experimental se describe su preparación y espectro IR.

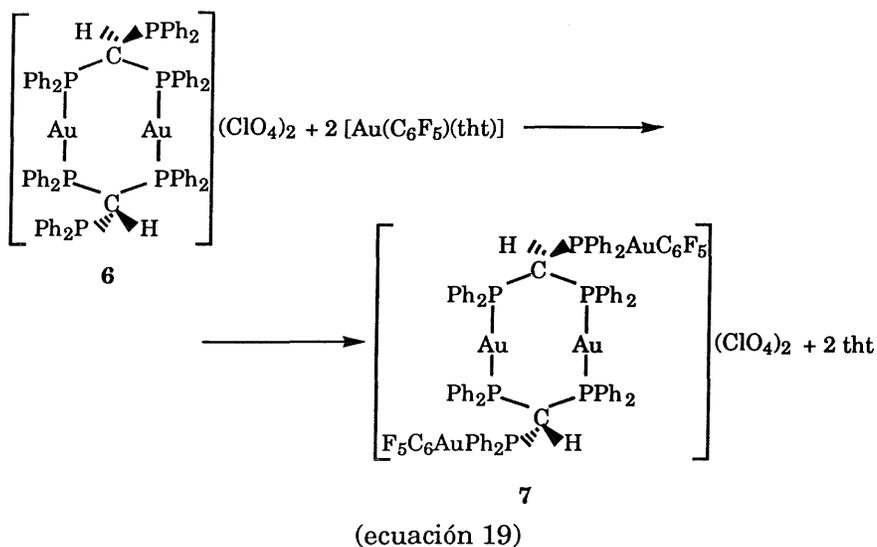
complejo **4**, cuya preparación hemos descrito anteriormente.



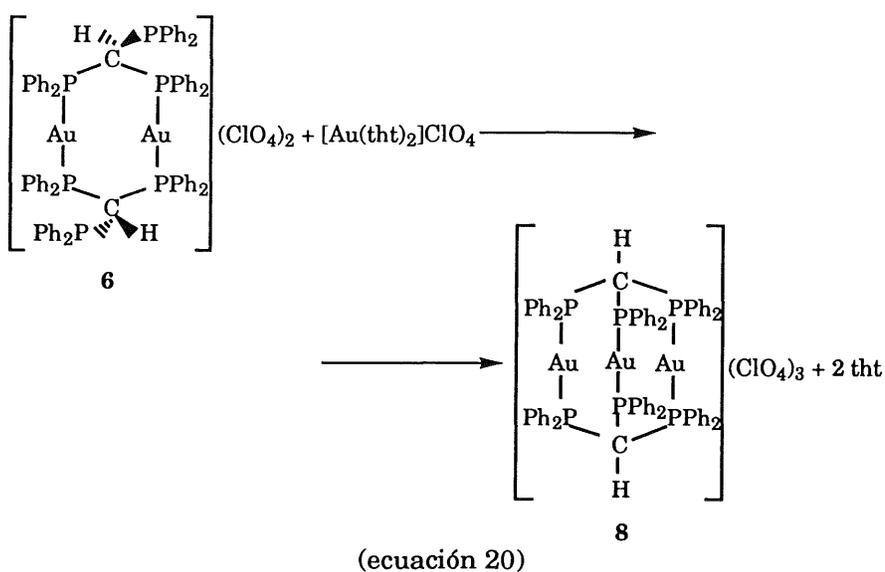
En efecto, la adición de $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$ sobre **6** en diclorometano, en proporciones molares 2:1, permite, tras agitar la mezcla durante aproximadamente 30 minutos, la obtención de **4** con 65% de rendimiento, inferior, por tanto, al obtenido mediante el proceso descrito anteriormente.

El complejo **6**, al igual que **1**, presenta dos átomos de fósforo no utilizados todavía, lo que puede ser aprovechado para su posterior reacción con complejos de oro que posean ligandos fácilmente desplazables. Tal es el caso de la reacción de éste con $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ o bien $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$.

En el primer caso, la reacción de **6** con $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ en proporción 1:2 conduce al compuesto catiónico tetranuclear que muestra la siguiente ecuación.



En la reacción con $[\text{Au}(\text{tth})_2]\text{ClO}_4$ se produce la sustitución de los dos ligandos S-dadores con formación de un complejo trinuclear en el que dos ligandos trifosfina actúan como puente entre tres átomos metálicos. Así, la esfera de coordinación a cada uno de ellos está formada por dos átomos de fósforo, uno de cada ligando tppm (ecuación 20).



Los compuestos **6**, **7** y **8** se aislan como sólidos blancos estables frente al aire y la humedad por tiempo indefinido a temperatura ambiente. Los datos analíticos y propiedades físicas se recogen en la tabla 5.

Los complejos **6** y **7** son solubles en diclorometano, cloroformo y acetona e insolubles en éter dietílico y hexano. **8** es sólo parcialmente soluble en diclorometano, resultando prácticamente insoluble en acetona y nitrometano e insoluble en éter dietílico y hexano.

Los compuestos **6** y **7** son conductores en acetona, con conductividades molares características de electrolitos uni-divalentes (ver tabla 5). En el caso del complejo **8**, dada su insolubilidad, ha sido imposible medir su conductividad en disolución.

Sus espectros IR muestran bandas a 1100 (vs,br) y 620 cm^{-1} (m), características del anión ClO_4^- . Además, aparecen las bandas características de la fosfina en la región de $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$.

Más significativa resulta la desaparición de la banda a $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ que presentaban los complejos **1-5** y que asignábamos al sistema metanuro.

El complejo **7** además presenta, entre otras, bandas a 1504 (s), 955 (s) y 791 cm^{-1} (m), pertenecientes al grupo C_6F_5 unido a un centro de oro(I).

Esto último se confirma también mediante su espectro de ^{19}F RMN, que muestra tres resonancias a -114.5 (m), -156.5 (t) [$J(\text{Fp-Fm}) = 20.7 \text{ Hz}$] y -160.7 (m) ppm, pertenecientes a los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta* y que indican la equivalencia de los grupos C_6F_5 unidos a los centros de oro(I).

El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN en CDCl_3 del compuesto **6** registrado a temperatura ambiente (ver figura 5) muestra un

multiplete ancho centrado a 26.5 ppm, lo que parece indicar la equivalencia de los tres átomos de fósforo, probablemente debido a un comportamiento fluxional. Para confirmar este extremo, hemos realizado el espectro a -55°C , lo que produce el desdoblamiento del anterior en dos multipletes centrados a 44.4 y -14.5 ppm, de intensidades relativas 2:1, que corresponderían a los cuatro átomos de fósforo del anillo y los dos exocíclicos, más apantallados debido al par de electrones no empleado, respectivamente.

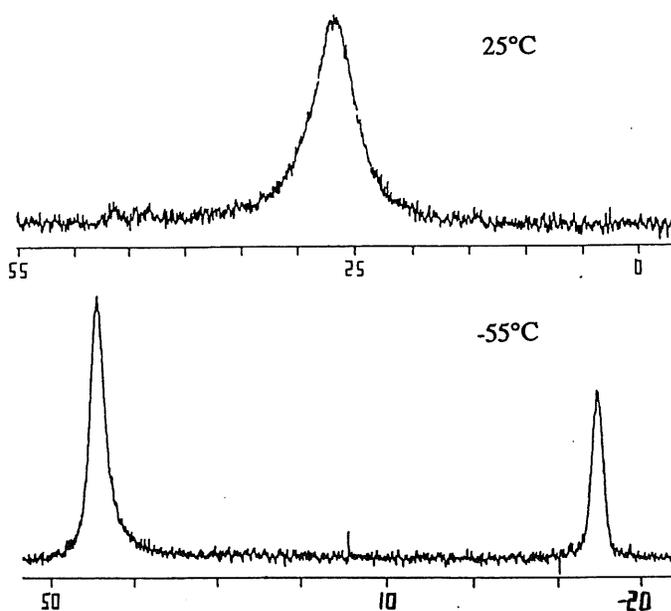


Fig. 5. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de $[\text{Ph}_2\text{PHC}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHPPPh}_2](\text{ClO}_4)_2$ (6)

El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN a temperatura ambiente del complejo 7 muestra dos resonancias a 50.8 (t) y 39.8 (m) ppm con intensidades relativas 2:1, correspondientes a los átomos de fósforo del anillo y a los átomos de fósforo unidos a los grupos $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)$ respectivamente. En la primera de ellas, se observa el acoplamiento virtual ya mencionado para esta clase de compuestos [$J(\text{P-P}) = 16$ Hz].

La segunda es un multiplete ancho como consecuencia, además, del acoplamiento con los átomos de flúor de los grupos C_6F_5 *trans* a ellos.

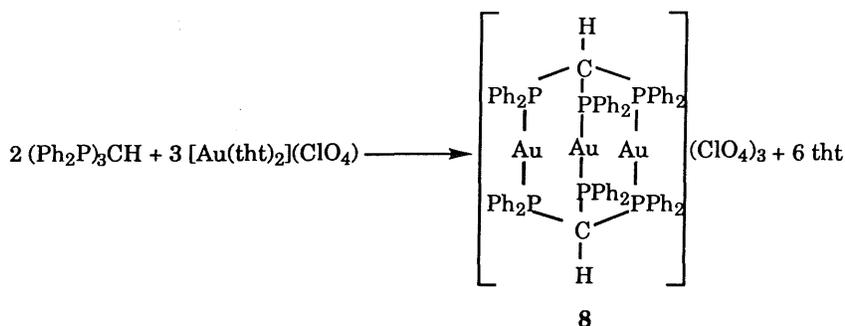
Por último, en el espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN del complejo **8** registrado a temperatura ambiente aparece un único singlete a 45.8 ppm, lo que indica la equivalencia de todos los átomos de fósforo del compuesto.

Los espectros de 1H RMN de los compuestos **6-8**, además de un multiplete entre 7 y 8 ppm debido a los protones de los grupos fenilo de las fosfinas, presentan una resonancia a 6.73 (m) (**6**), 6.88 (m) (**7**) y 6.34 (m) ppm (**8**), correspondientes al protón metilínico de las trifosfinas. Estas señales no aparecen bien resueltas y se observan como multipletes o una señal ancha en el caso del complejo **8**, que es poco soluble.

Respecto del complejo **8** es de destacar que, recientemente, se han publicado otros intentos de preparación infructuosos. Así, se ha ensayado la reacción entre $[AuCl_4]^-$ y $(Ph_2P)_3CH$ en presencia de 2,2'-tiodietanol como reductor.^[44] En el mismo trabajo se describe la preparación de un compuesto parecido $[Au_3Cl((Ph_2P)_3CH)](ClO_4)_2$ a partir del cual, por reacción con sales de plata, debiera obtenerse el compuesto **8**, ensayo que resulta igualmente fallido.

Por otro lado, las reacciones esquematizadas en las ecuaciones 16 y 20, constituyen dos etapas de un proceso que, tal vez, puede realizarse en una sola.

Así, hemos realizado la reacción entre $(Ph_2P)_3CH$ y $[Au(tht)_2]ClO_4$ en la proporción molar que requiere la estequiometría para la formación de **8** (2:3), tal y como se representa en la ecuación 21.

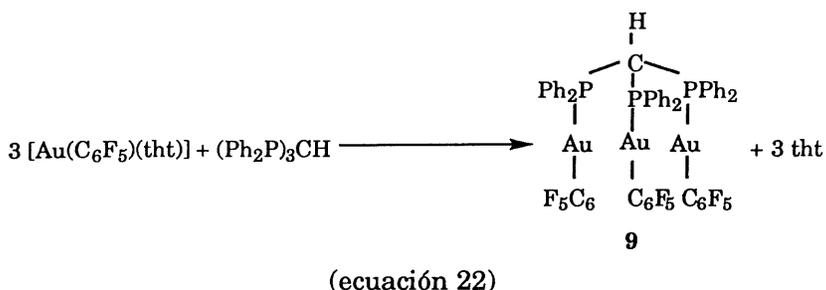


(ecuación 21)

En efecto, este método conduce a la preparación del complejo buscado con rendimiento prácticamente cuantitativo, semejante al obtenido por el método representado en la ecuación 20.

En la reacción anterior hemos visto como la trifosfina es capaz de desplazar tht, dando un complejo en el que dos trifosfinas unen tres átomos de oro. En ese sentido, pensamos que podría seguir un curso semejante la reacción entre la trifosfina y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ en proporción molar 1:3. En este caso, el desplazamiento del tht produciría un compuesto en el que cada átomo de fósforo de la trifosfina estaría unido a un átomo de oro.

A diferencia del caso anterior, la presencia de un grupo C_6F_5 satura la esfera de coordinación impidiendo, así, la formación de auraciclos. Efectivamente, cuando se realiza la reacción en las proporciones indicadas, como era de esperar, se produce el desplazamiento del tht y la unión de los tres grupos $\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)$ a la trifosfina (ecuación 22).



El nuevo compuesto **9** se aísla con un 83% de rendimiento como un sólido blanco estable al aire y la humedad. Es soluble en diclorometano, cloroformo y acetona e insoluble en éter dietílico y hexano.

Los datos analíticos, punto de fusión, rendimiento y conductividad para el compuesto **9** están reflejados en la tabla 5.

Su espectro IR muestra, entre otras, bandas correspondientes a la fosfina a 490 (s), 512 (s) y 525 cm^{-1} (s). Además, la presencia de los grupos pentafluorofenilo se pone de manifiesto por la existencia de bandas a 792 (s), 954 (vs) y 1504 cm^{-1} (vs).

Por su parte, el espectro de RMN de ^{19}F muestra las tres señales esperadas a -115.9 (m), -158.9 (t) [$J(\text{F}_p\text{-F}_m) = 19.5 \text{ Hz}$] y -163.6 (m) ppm, correspondientes a los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta* respectivamente de un único tipo de grupos pentafluorofenilo.

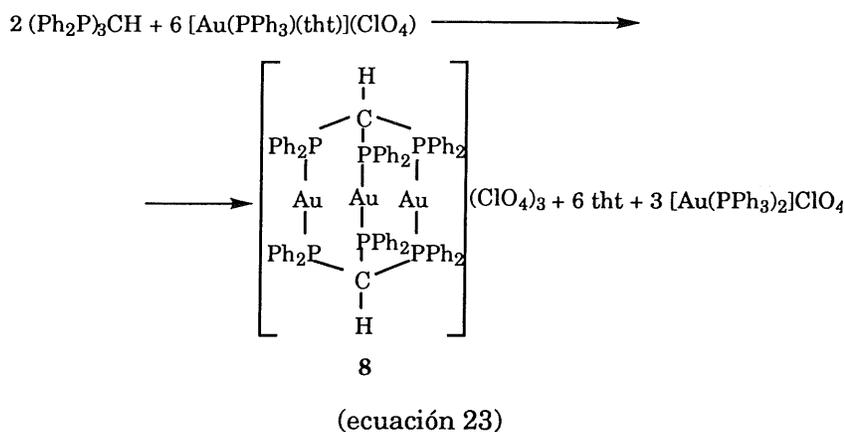
El espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de **9** muestra, igualmente, la presencia de una única señal a 40.3 ppm, que resulta ancha como consecuencia del acoplamiento con los átomos de flúor de los grupos C_6F_5 en *trans*. Esto está de acuerdo también con la existencia de un único tipo de átomos de fósforo.

Por último, y de acuerdo con lo anterior, en su espectro de RMN de ^1H , a parte del multiplete correspondiente a los protones fenílicos de la trifosfina, que resuenan entre 7 y 8 ppm, aparece una señal a 6.04

ppm debido al protón metilínico de la trifosfina que resuena como un cuadruplete como consecuencia del acoplamiento con los tres átomos de fósforo equivalentes [$J(\text{H-P}) = 10.2 \text{ Hz}$].

A la vista del resultado de esta última reacción, pensamos en sintetizar un compuesto semejante a partir de la reacción de la trifosfina con $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tht})]\text{ClO}_4$ en proporción molar 1:3, con lo que el desplazamiento del tht produciría un complejo tricatiónico con el ligando tridentado actuando como puente entre tres unidades AuPPh_3 .

Sin embargo, la reacción no transcurre según lo esperado, sino que se produce el desplazamiento de PPh_3 con formación del complejo **8**, ya descrito, y del compuesto catiónico $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$.



Los datos de RMN de los compuestos **6** al **9** se recogen en la tabla 6.

TABLA 5. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES DE LOS COMPLEJOS 6-9

Compuesto	Rdto (%)	Pto. Fusión (°C)	Análisis ^a % C % H	Λ_m^b
6 $[\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHPPh}_2](\text{ClO}_4)_2$	95	208 (d)	50.75 (51.35) 3.4 (3.6)	189
7 $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{AuPh}_2\text{PCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHPPh}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)](\text{ClO}_4)_2$	85	228 (d)	41.6 (42.0) 2.55 (2.55)	198
8 $[\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_3\text{CHPPh}_2](\text{ClO}_4)_3$	93	240 (d)	43.45 (43.8) 2.95 (3.1)	c
9 $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Au}]_3(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{CH}$	83	220 (d)	39.4 (39.75) 1.85 (1.9)	1

^a Valores calculados entre paréntesis

^b En acetona, $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

^c Insoluble en acetona y nitrometano

TABLA 6. DATOS DE RMN DE ^1H , ^{31}P (^1H) Y ^{19}F DE LOS COMPLEJOS 6-9

Compuesto	^1H RMN (δ)		^{31}P (^1H) RMN (δ)		^{19}F RMN (δ)		
	CH	Au-P	PPh ₂	o-F	p-F	m-F	
6 $[\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHPPPh}_2](\text{ClO}_4)_2$	6.73 (m)	44.4 ^a (m)	-14.5 ^a (m)				
7 $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{AuPh}_2\text{PCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHPPPh}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)](\text{ClO}_4)_2$	6.88 (m)	50.8 (t)	39.8 (m)	-114.5 (m)	-156.5 (t)	-160.7 (m)	$[\text{J}(\text{F-F}) = 20.7 \text{ Hz}]$
8 $[\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_3\text{CHPPPh}_2](\text{ClO}_4)_3$	6.34 (m)	45.8 (s)					
9 $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Au}]_3(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{CH}]$	6.04 (c)	40.3 (m)		-115.9 (m)	-158.9 (t)	-163.6 (m)	$[\text{J}(\text{H-P}) = 10.2 \text{ Hz}]$ $[\text{J}(\text{F-F}) = 19.5 \text{ Hz}]$

a A -55°C

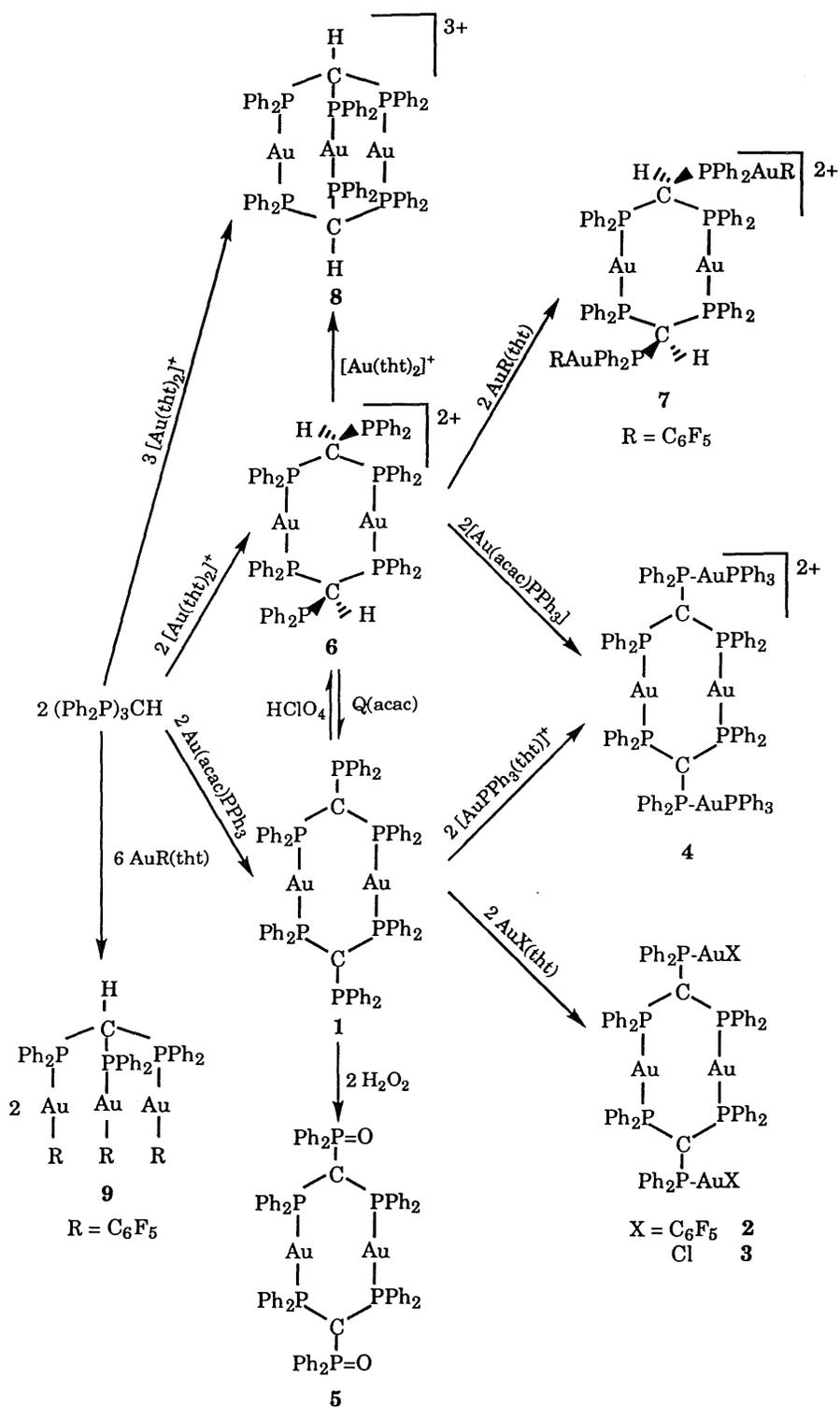
Para terminar este capítulo, hemos intentado la preparación de metanuro complejos a partir de los fosfino derivados que acabamos de describir **8** y **9**.

Así, hemos ensayado las reacciones con agentes desprotonantes como $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$ y $\text{NBu}_4(\text{acac})$, o incluso más energéticos como NaH . En todos los casos ensayados se recuperan los productos de partida inalterados, es decir, que no se produce ningún indicio de su desprotonación.

En el caso del complejo **8** esto puede ser debido a la propia estructura de "jaula" del compuesto, que hace imposible el cambio de geometría de piramidal a plana del carbono central del ligando tras su desprotonación.

En el caso del compuesto **9**, pensamos que la causa de que no se desprotone es similar debido, en este caso, a que la estructura de "jaula" se produce mediante interacciones oro-oro (aurofilia) que pueden existir en este complejo. En efecto, este tipo de contactos han sido descritos en un compuesto de similar estequiometría: $[(\text{AuCl})_3\{(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{CH}\}]$, en el que los tres átomos de oro forman un triángulo prácticamente equilátero con tres distancias oro-oro de $3.201(1) \text{ \AA}$.^[45]

Como resumen, el esquema 1 recoge las reacciones descritas en este apartado.



II-1-2. Metanuro complejos diauracíclicos de bis(difenilfosfino)metano

En este capítulo describimos la preparación de metanuro complejos que presentan un esqueleto similar a los descritos en el apartado anterior. En este caso, sin embargo, el anillo de ocho átomos se forma con dos átomos de oro y dos moléculas de bis(difenilfosfino)metano.

Esta fosfina presenta una diferencia importante respecto de la trifosfina mencionada en el capítulo anterior, como es el hecho de que dispone de dos protones susceptibles de ser abstraídos.

Por otro lado, a diferencia de la trifosfina, el carbono metanúrico así generado posee capacidad coordinativa y se han descrito en la literatura un buen número de ejemplos de complejos de oro en los que dicho carbono actúa como ligando.^[8]

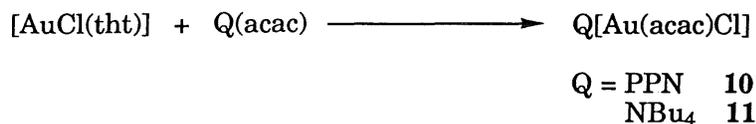
Así, se han descrito complejos di- o trinucleares en los que el ligando $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}^-$ actúa como donador de 4 ó 6 electrones.

En el presente trabajo describiremos la preparación de metanuro complejos diauracíclicos tetra- o hexa-nucleares, en los que el ligando actúa como donador de seis electrones y un ejemplo hexanuclear con el ligando $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}^{2-}$ actuando como donador de ocho electrones, situación que era inédita en la química del oro.

En el apartado anterior hemos visto la preparación de algunos metanuro complejos de oro mediante la utilización de $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$ como desprotonante. Por ello, pensamos extender este estudio a otros acetilacetato complejos de oro(I).

Así, hemos preparado los complejos $\text{Q}[\text{Au}(\text{acac})\text{Cl}]$ con $\text{Q} = \text{PPN}$ (10) ó NBu_4 (11), por reacción entre un precursor de oro con un ligando fácilmente desplazable y los acetilacetato iónicos $\text{Q}(\text{acac})$ ($\text{Q} = \text{PPN}$,

NBu₄) mencionados en el apartado anterior.



(ecuación 24)

Los compuestos **10** y **11** son sólidos blancos, moderadamente estables a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Sin embargo, se descomponen lentamente en contacto con el aire.

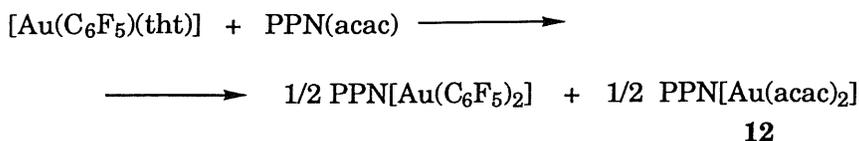
Su espectro IR, además de las vibraciones debidas al catión, muestra bandas intensas a 1657 (vs) y 1643 (vs) cm⁻¹ (**10**) y 1654 (vs) y 1639 (vs) cm⁻¹ (**11**), correspondientes a la vibración de tensión ν(C=O). Todas ellas caen dentro del intervalo 1630-1700 cm⁻¹, lo que indica que la coordinación del ligando acac⁻ se realiza a través del carbono C₃^[46].

Además, presentan una vibración de intensidad media a 319 (m) (**10**) ó 318 (m) cm⁻¹ (**11**), correspondiente a la vibración de tensión ν(Au-Cl).

Su espectro de RMN de ¹H presenta, además de las vibraciones propias del catión en cada caso, dos singletes a 4.36 y 2.21 ppm (**10**) ó 4.31 y 2.17 ppm (**11**) correspondientes al protón unido al carbono C₃ y a los metilos equivalentes del ligando acac⁻ respectivamente.

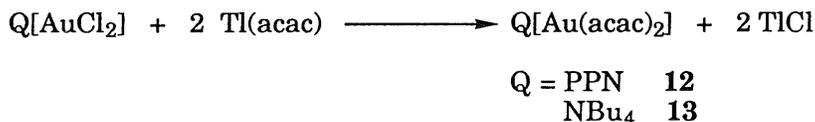
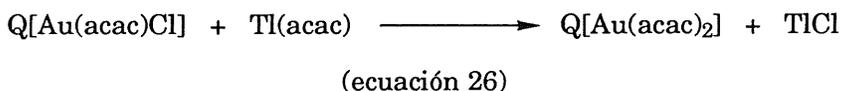
Por otro lado, hemos ensayado la reacción de [Au(C₆F₅)(tht)] y PPN(acac) con intención de preparar otro acetilacetonato iónico por sustitución del ligando neutro del aril complejo de oro de partida. Sin embargo, la reacción debe evolucionar con reorganización de ligandos y se obtiene una mezcla de un acetilacetonato complejo homoléptico y un diarilaurato(I) como se recoge en la siguiente ecuación, y que se separan aprovechando la mayor solubilidad de PPN[Au(C₆F₅)₂] en éter

dietílico.



(ecuación 25)

Tanto el complejo **12** como su homólogo de tetrabutilamonio se pueden preparar por reacción de los complejos **10** y **11** o los correspondientes dicloroaurato(I) con la cantidad estequiométrica de acetilacetato de talio*.



(ecuación 27)

Los complejos **12** y **13** son sólidos blancos, moderadamente estables a temperatura ambiente, aunque se descomponen rápidamente en contacto con el aire.

Su espectro IR muestra, entre otras, absorciones a 1633(vs) y 1642 (vs) cm^{-1} , que indican la coordinación a través del carbono C_3 del acetilacetato.

Así mismo, en su espectro de RMN de ^1H aparecen los dos singletes a 4.35 y 2.34 ppm, correspondientes al protón unido al

* La preparación del complejo **12** ha sido descrita, simultáneamente a la realización de nuestro Trabajo, por el profesor Vicente y colaboradores.

carbono C₃ y a los grupos metilo de los ligandos acac⁻ respectivamente. Este hecho indica la equivalencia de ambos ligandos.

La tabla 7 recoge los rendimientos, datos analíticos, puntos de fusión y conductividades de los complejos 10-13.

Todos son conductores en disolución y los valores de sus conductividades están de acuerdo con los esperados para electrolitos uni-univalentes.

TABLA 7. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES DE LOS COMPLEJOS 10-13

Compuesto	Rdto (%)	Pto. Fusión (°C)	Análisis ^a			Λ_m^b
			%C	%H	%N	
10 PPN[Au(acac)Cl]	75	120 (d)	56.05 (56.6)	4.3 (4.3)	1.2 (1.6)	116
11 NBu ₄ [Au(acac)Cl]	68	42 (d)	44.0 (43.95)	8.25 (7.55)	2.45 (2.45)	119
12 PPN[Au(acac) ₂]	87	80 (d)	58.9 (59.15)	4.55 (4.75)	1.5 (1.5)	110
13 NBu ₄ [Au(acac) ₂]	85	59 (d)	48.95 (49.0)	8.7 (7.9)	2.25 (2.2)	98

^a Valores calculados entre paréntesis

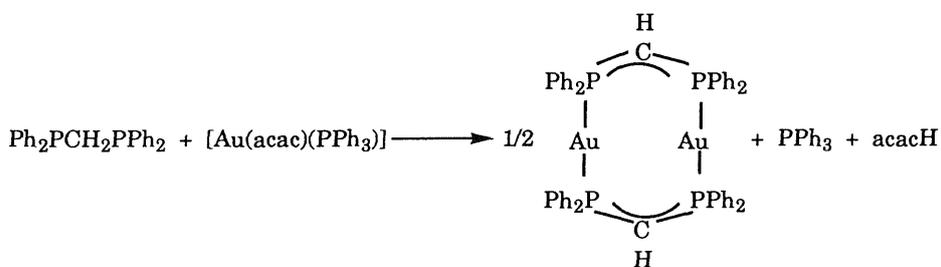
^b En acetona, ohm⁻¹cm²mol⁻¹

Seguidamente vamos a discutir la preparación de metanuro complejos diauracíclicos derivados de bis(difenilfosfino)metano.

En el apartado anterior hemos comentado que la reacción entre tris(difenilfosfino)metano y [Au(acac)(PPh₃)] (ecuación 8) transcurre con desprotonación y desplazamiento de trifenilfosfina. Por ello, hemos

ensayado la reacción entre bis(difenilfosfino)metano y el acetilacetonato de oro indicado.

Así, cuando se adiciona $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$ sobre una disolución de la difosfina en éter dietílico en cantidades equimoleculares se observa la inmediata aparición de un precipitado, cuya formación es prácticamente total tras dos horas de reacción. El proceso que tiene lugar se representa en la siguiente ecuación

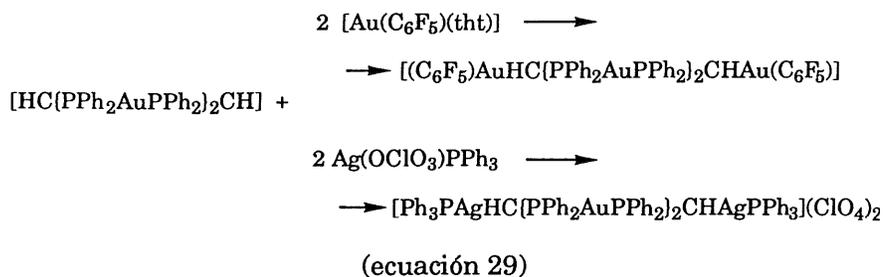


(ecuación 28)

Este metanuro dinuclear, que se obtiene de forma prácticamente cuantitativa (rendimiento 97%), ya había sido preparado con anterioridad, aunque con menores rendimientos.^[12,48]

El carbono metanúrico presente en este complejo posee un exceso de densidad electrónica que, a diferencia de lo visto en el apartado anterior, que ocurre con el ligando $(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{C}^-$, posee propiedades coordinativas establecidas.^[12]

Así, la reacción de éste con complejos de oro y plata que posean ligandos fácilmente desplazables como tht o ClO_4^- , conducen a la formación de derivados tetranucleares con el ligando bis(difenilfosfino)metanuro actuando como donador de seis electrones, tal como observamos en la siguiente ecuación

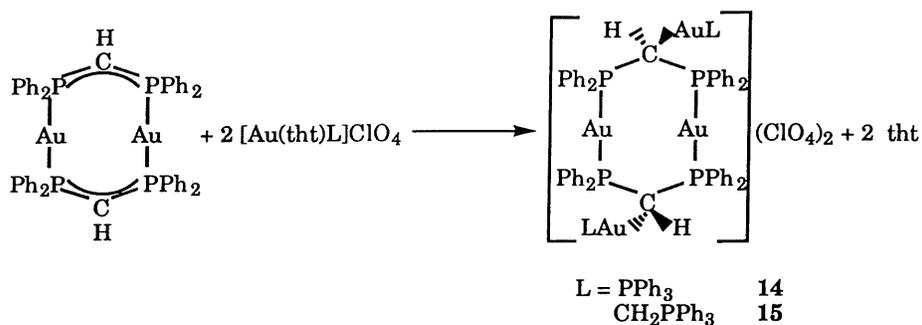


Por otro lado, la coordinación del carbono metanúrico provoca el desapantallamiento de su protón, que es más acusado en los derivados catiónicos que en los neutros, como indica la posición a la que resuenan en el espectro de RMN de ^1H (4.39 y 3.42 ppm respectivamente para los dos compuestos reflejados en la ecuación 29).

Así pues, con miras a lograr la doble desprotonación de la difosfina, nos propusimos la síntesis de metanuro complejos catiónicos de oro y el estudio de su reactividad frente a los derivados de oro(I) con acetilacetato que acabamos de describir.

Por ello, hemos ensayado la reacción entre el bis(difenilfosfino)metanuro indicado y complejos catiónicos de oro que contienen el ligando tetrahidrotiofeno, fácilmente desplazable, como $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tht})]^+$ ó $[\text{Au}(\text{CH}_2\text{PPh}_3)(\text{tht})]^+$.

Así, cuando se adiciona el tetrahidrotiofeno complejo de oro(I) sobre una suspensión del metanuro en diclorometano en proporción molar 2:1 respectivamente, se observa la inmediata disolución del sólido amarillo y formación de una disolución incolora. Tras media hora de agitación a temperatura ambiente, la adición de unos mililitros de éter dietílico produce la cristalización de los complejos **14** y **15** como sólidos blancos.



(ecuación 30)

Estos compuestos son solubles en diclorometano, cloroformo y acetona e insolubles en éter dietílico y hexano. Son estables a temperatura ambiente frente al aire y la humedad, tanto en estado sólido como en disolución. En disolución acetónica se comportan como electrolitos uni-divalentes (ver tabla 8).

Sus espectros IR muestran vibraciones debidas al anión ClO_4^- y bandas debidas a las fosfinas en la zona de 500 a 550 cm^{-1} . Además, el complejo **14** presenta una banda débil a 590 cm^{-1} , que se asigna a la vibración de tensión $\nu(\text{C-Au})$. Esta vibración aparece en el compuesto **15** como una banda fuerte a 570 cm^{-1} , que debe englobar, tanto la debida al carbono metanúrico, como la del carbono metilénico del iluro.

Sus espectros de RMN de ^1H muestran, entre otras, un multiplete a 5.38 y 3.63 ppm respectivamente, correspondientes al protón unido al carbono metanúrico del anillo. El complejo **15** muestra además una señal a 1.03 ppm, que proviene de los protones del carbono del iluro, que resuenan como doblete por acoplamiento con su átomo de fósforo [$J(\text{H-P}) = 13.2 \text{ Hz}$].

TABLA 8. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES DE LOS COMPLEJOS 14-16

Compuesto	Rdto (%)	Pto. Fusión (°C)	a		Λ_m^b
			Análisis % C	% H	
14 $[\text{Ph}_3\text{PAuCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHAuPPh}_3](\text{ClO}_4)_2$	90	176 (d)	45.65 (45.3)	2.95 (3.2)	193
15 $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{AuCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHAuCH}_2\text{PPh}_3](\text{ClO}_4)_2$	89	135 (d)	45.4 (45.8)	3.4 (3.3)	250
16 $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$	87	170 (d)	45.5 (45.9)	3.1 (3.15)	311

a Valores calculados entre paréntesis

b En acetona, $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

TABLA 9. DATOS DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ Y ^1H DE LOS COMPLEJOS 14-16

Compuesto	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (δ)		^1H RMN (δ)	
	Au-PPh ₂	PPh ₃	CH	CH ₂
14 $[\text{Ph}_3\text{PAuCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHAuPPh}_3](\text{ClO}_4)_2$	41.8 (t) [J(P-P) = 6.9 Hz]	40.1 (q)	5.38 (m)	
15 $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{AuCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHAuCH}_2\text{PPh}_3](\text{ClO}_4)_2$	38.2 (s)	30.5 (s)	3.63 (m)	1.03 (d) [J(H-P) = 13.2 Hz]
16 $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$	53.3 (s)	39.2 (s)		

En sus espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ aparecen dos señales a 41.8 (t) y 40.1 (q) ppm (**14**) y a 38.2 (s) y 30.5 (s) ppm (**15**), correspondientes a los átomos de fósforo del auraciclo y a los de los grupos PPh_3 respectivamente.

En el primero de ellos estas señales aparecen como triplete y quintuplete respectivamente debido, probablemente, a un acoplamiento virtual entre los átomos de fósforo, del mismo tipo que el observado en el apartado anterior [$J(\text{P-P}) = 6.9 \text{ Hz}$].

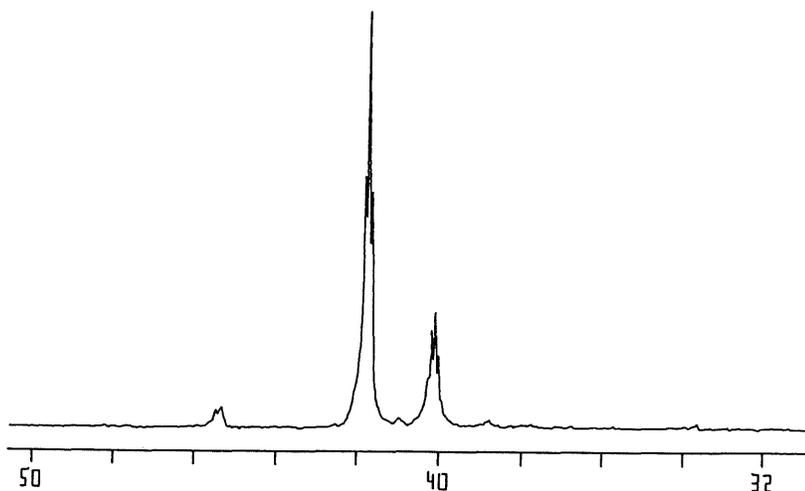


Fig. 6. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de $[\text{Ph}_3\text{PAuCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHAuPPh}_3](\text{ClO}_4)_2$ (**14**)

Por otro lado, como ya hemos indicado anteriormente, pensamos que estos derivados podrían ser precursores adecuados para su desprotonación, dando complejos en los que el ligando metanodiuro actuara como donador de ocho electrones y puente entre cuatro centros metálicos.

Esta situación sólo está representada en la literatura por un único complejo de mercurio $[(\text{HgO}_2\text{CMe})_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C})-$



Así, hemos realizado la reacción entre el complejo **14** y $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$ en diclorometano en proporción molar 1:2 a temperatura ambiente, con lo que, inicialmente, no se observa ningún cambio aparente; no obstante, al cabo de tres días aparece cierta coloración amarilla, que indica que la reacción transcurre lentamente. Finalmente, tras 10 días de reacción, por adición de éter dietílico, se aísla un sólido amarillo, cuyos datos analíticos están de acuerdo con la estequiometría propuesta (ver tabla 8).

Este complejo es soluble en diclorometano, cloroformo y acetona e insoluble en éter dietílico y hexano. En disolución acetónica (5×10^{-4} M) se comporta como electrolito uni-divalente.

Por último, su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra dos singletes a 39.2 y 53.3 ppm de igual intensidad (figura 7).

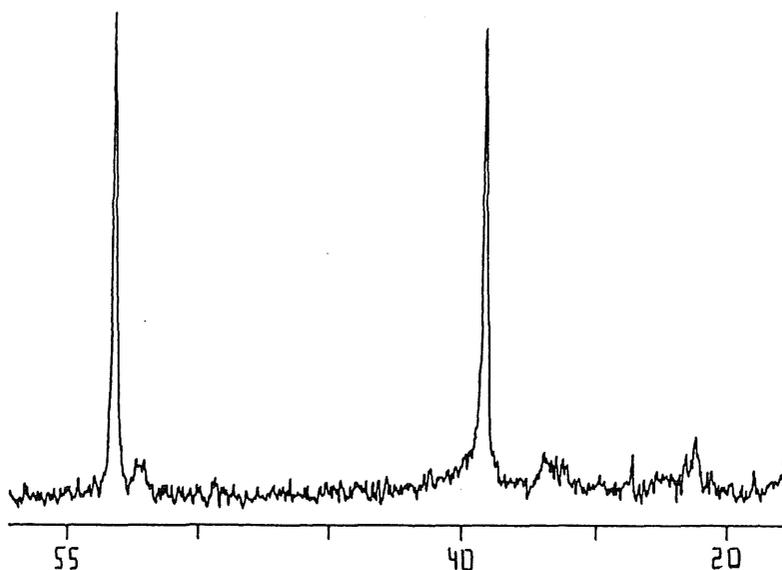
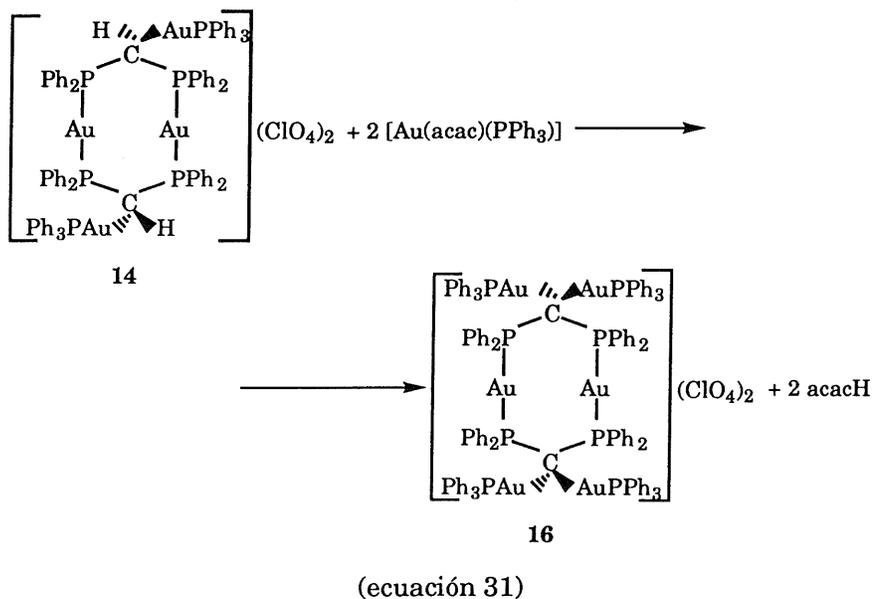


Fig. 7. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**16**)

Esto se interpreta considerando la presencia de dos tipos de átomos de fósforo en la misma proporción de acuerdo, por lo tanto, con la sustitución de los protones metanúricos del compuesto 14 por grupos AuPPh₃, como se representa en la siguiente ecuación



Los rendimientos, datos analíticos y demás propiedades físicas se encuentran recogidos en la tabla 8 y los datos de RMN de ³¹P(¹H) y ¹H en la tabla 9.

Se ha determinado su estructura cristalina por difracción de rayos X a partir de monocristales obtenidos por lenta difusión de hexano en una disolución del complejo en diclorometano, y aparece recogida en la figura 8. En la tabla 10 aparecen recogidos los datos de ángulos y distancias más representativos de esta estructura.

Dicha estructura corresponde a un complejo hexanuclear en la que se presenta el anillo de ocho átomos, dos de oro, cuatro de fósforo y dos de carbono, en conformación de silla.

Cada átomo de carbono, además, actúa como puente entre dos unidades AuPPh₃. Esta situación genera contactos cortos entre los tres pares de átomos de oro de 2.920 y 2.987 Å para los átomos del anillo y para los dos pares de átomos externos respectivamente.

Este hecho, sin embargo, no afecta demasiado a la coordinación de los centros de oro, que es, en todos los casos, aproximadamente lineal, con desviaciones de 2.8 y 3.9 ° para los átomos de oro exocíclicos y de 4.99° para los del anillo respecto de los 180° ideales para dicha coordinación.

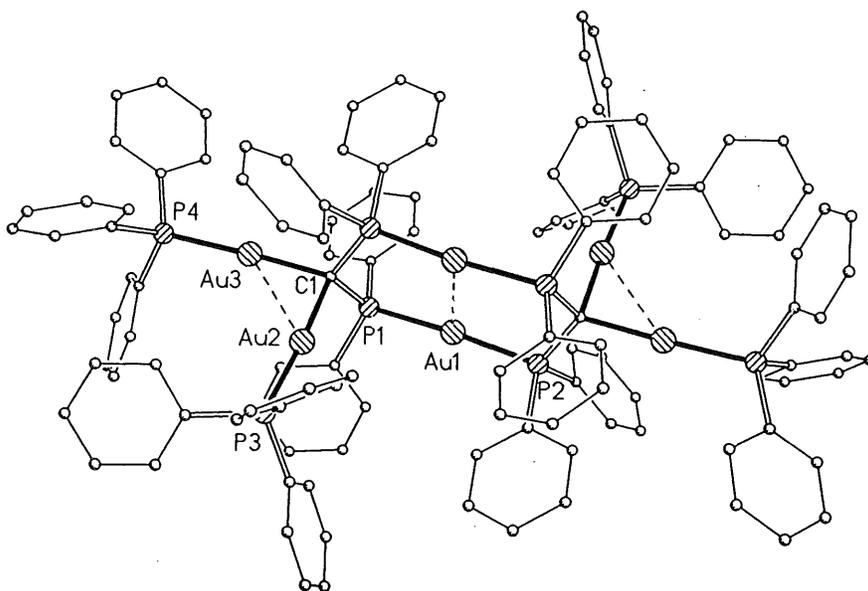


Fig. 8. Estructura cristalina de $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ (16)

TABLA 10. PRINCIPALES DISTANCIAS (Å) Y ANGULOS DE ENLACE (°) DE
 $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ (16)

Au(1) - P(2)	2.325(3)	Au(1) - P(1)	2.329(3)
Au(1) - Au(1i)	2.920(2)	Au(2) - C(1)	2.112(10)
Au(2) - P(3)	2.273(3)	Au(2) - Au(3)	2.987(2)
Au(3) - C(1)	2.104(10)	Au(3) - P(4)	2.279(3)
P(1) - C(1)	1.810(10)	P(1) - C(21)	1.832(6)
P(1) - C(11)	1.835(6)	P(2) - C(1i)	1.757(11)
P(2) - C(41)	1.825(6)	P(2) - C(31)	1.832(6)
P(3) - C(51)	1.813(6)	P(3) - C(61)	1.820(6)
P(3) - C(71)	1.823(7)	P(4) - C(101)	1.809(9)
P(4) - C(91)	1.812(7)	P(4) - C(81)	1.824(7)
P(2) - Au(1) - P(1)	175.01(10)	P(2) - Au(1) - Au(1i)	87.54(8)
P(1) - Au(1) - Au(1i)	93.51(8)	C(1) - Au(2) - P(3)	176.1(3)
C(1) - Au(2) - Au(3)	44.8(3)	P(3) - Au(2) - Au(3)	131.32(8)
C(1) - Au(3) - P(4)	177.2(3)	C(1) - Au(3) - Au(2)	45.0(3)
P(4) - Au(3) - Au(2)	134.62(9)	C(1) - P(1) - C(21)	108.2(4)
C(1) - P(1) - C(11)	110.7(4)	C(21) - P(1) - C(11)	105.6(4)
C(1) - P(1) - Au(1)	111.0(3)	C(21) - P(1) - Au(1)	112.3(3)
C(11) - P(1) - Au(1)	109.0(2)	C(1i) - P(2) - C(41)	111.7(4)
C(1i) - P(2) - C(31)	105.2(4)	C(41) - P(2) - C(31)	106.7(4)
C(1i) - P(2) - Au(1)	115.3(4)	C(41) - P(2) - Au(1)	107.4(3)
C(31) - P(2) - Au(1)	110.3(3)	C(51) - P(3) - C(61)	106.8(4)
C(51) - P(3) - C(71)	107.0(4)	C(61) - P(3) - C(71)	104.8(4)
C(51) - P(3) - Au(2)	113.3(3)	C(61) - P(3) - Au(2)	111.6(3)
C(71) - P(3) - Au(2)	112.9(3)	C(101) - P(4) - C(91)	107.0(5)
C(101) - P(4) - C(81)	104.4(5)	C(91) - P(4) - C(81)	107.0(4)
C(101) - P(4) - Au(3)	109.5(4)	C(91) - P(4) - Au(3)	112.6(3)
C(81) - P(4) - Au(3)	115.7(3)	P(2i) - C(1) - P(1)	112.7(6)
P(2i) - C(1) - Au(3)	115.5(5)	P(1) - C(1) - Au(3)	118.0(5)
P(2i) - C(1) - Au(2)	111.0(5)	P(1) - C(1) - Au(2)	106.5(5)
Au(3) - C(1) - Au(2)	90.2(4)		

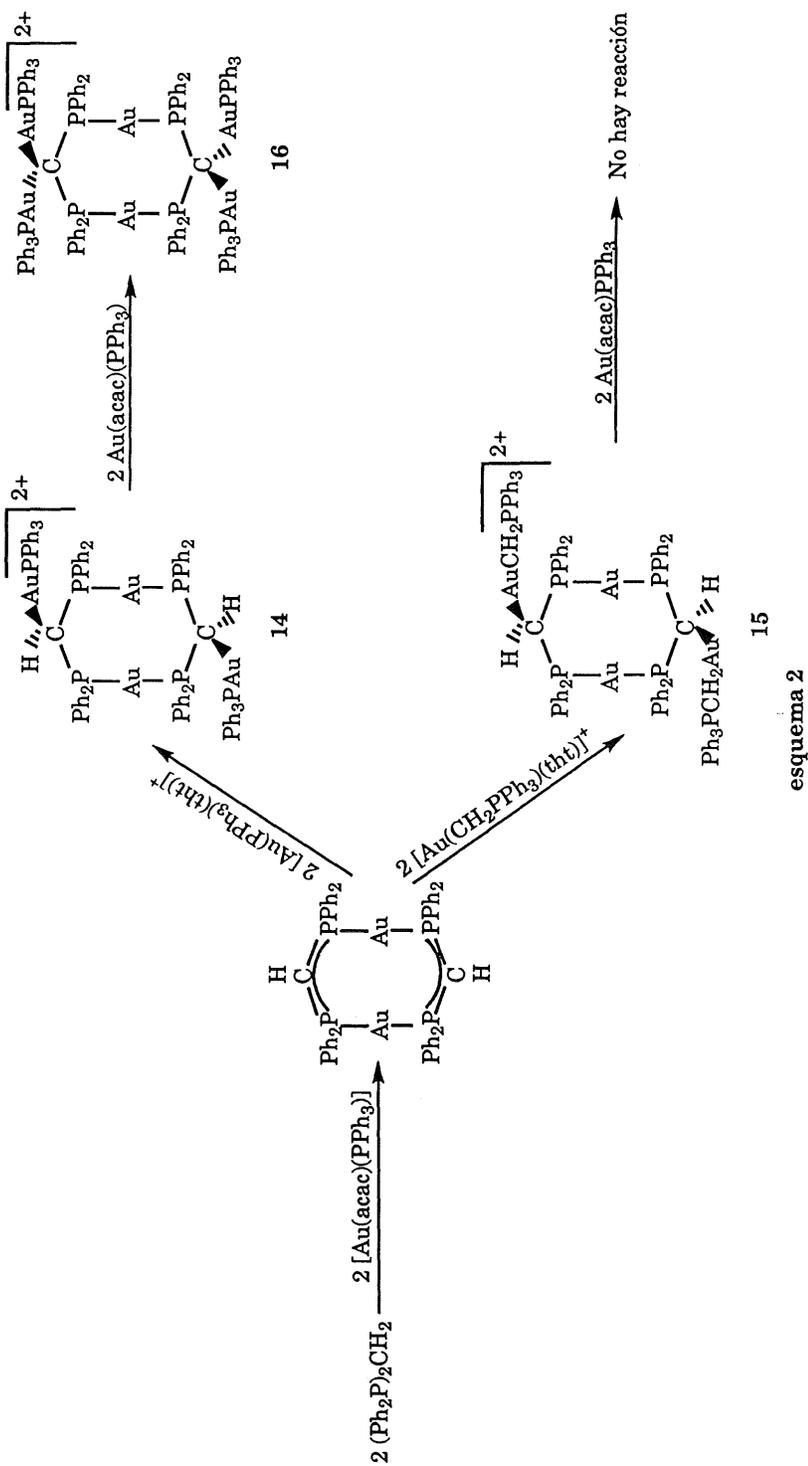
Se ha propuesto para otros complejos que presentan las unidades $\text{Ph}_3\text{PAuAuPPh}_3$ ^[50,51] ó $\text{Au}_2(\text{iluro})_2$ ^[22,23] la presencia de un enlace de tres centros y dos electrones, lo que traería consigo el cambio de hibridación del carbono metanúrico de sp^3 a sp^2 y causaría los siguientes efectos: disminución del ángulo Au-C-Au; acortamiento de las distancias C-P como consecuencia del aumento de orden de enlace mediante el orbital *p* puro del carbono; apertura del ángulo P-C-P desde valores próximos al de un tetraedro (109.5°) hasta los de un entorno trigonal plano (120°).

En nuestro complejo **16** se observa un ángulo Au(3)-C(1)-Au(2) de 90.2(4)°; se produce un ligero acortamiento de las distancias C-P [P(1)-C(1) = 1.810(10), P(2)-C(1i) = 1.757(11) Å] respecto a las que se encuentran, por ejemplo, en $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$ [P-CH₂ = 1.83(1), 1.80(1) Å]^[52]; y el ángulo P(2i)-C(1)-P(1) es de 112.7(6)°, mayor, por tanto, al teórico para una geometría tetraédrica, aunque todavía alejado del correspondiente a la trigonal. Por ello, estos indicios no resultan concluyentes, pudiendo ser debidos a otros factores no considerados.

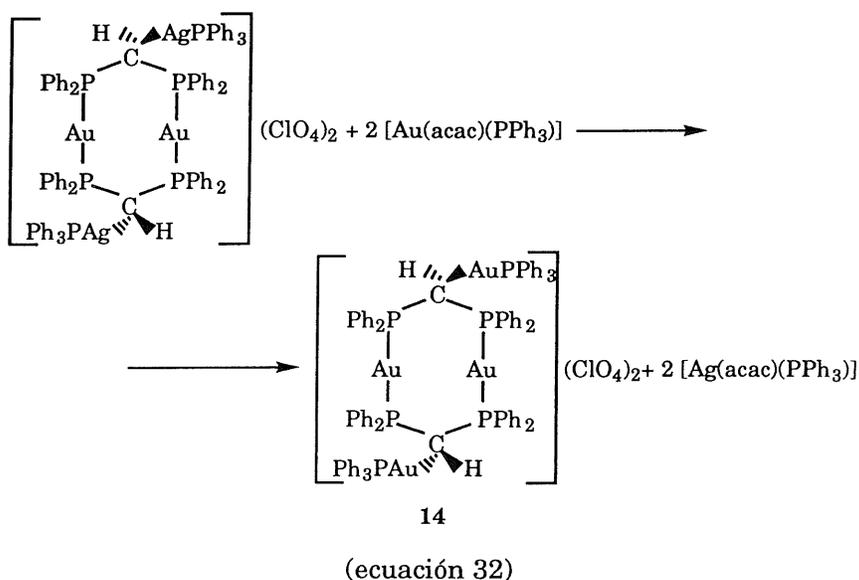
A diferencia de la anterior, la reacción entre **15** y $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$ en proporción 1:2 no transcurre según lo esperado y así, tras 15 días de reacción a temperatura ambiente se recuperan los productos de partida inalterados. Otro intento, en tolueno a reflujo, conduce a su descomposición tras aproximadamente ocho horas.

Este resultado puede ser debido a la menor acidez de los protones metanúricos del complejo **15** respecto del **14**, puesto de manifiesto por el mayor apantallamiento que muestran en su espectro de RMN de ¹H anteriormente comentado (5.38 (**14**), 3.63 (**15**) ppm).

Las reacciones comentadas hasta aquí se encuentran recogidas en el esquema 2.



Por último, hemos ensayado también la reacción de otro derivado catiónico semejante con $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$. Sin embargo, tampoco en este caso se observa la doble desprotonación, sino únicamente el intercambio de los grupos AgPPh_3 por AuPPh_3 , formándose el mismo complejo **14** ya descrito.



Por otro lado, pensamos extender los resultados anteriores ensayando las reacciones entre los complejos catiónicos anteriores y otros acetilacetonato complejos que hemos descrito al principio de este capítulo.

Así, hemos realizado la reacción entre el complejo **14** y $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{acac})\text{Cl}]$ en diclorometano, en la que, tras cinco horas de agitación a temperatura ambiente, se observa una coloración amarilla. Por evaporación parcial y adición de éter dietílico precipita un sólido amarillo pálido, mientras que de la disolución etérea, por adición de hexano cristaliza un compuesto que se identifica espectroscópicamente como $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$, lo que indica que la reacción no transcurre según lo

esperado.

El espectro IR del sólido amarillo muestra, entre otras, una absorción muy intensa a 1629 cm^{-1} , que podría corresponder a un ligando acac^- coordinado a través del carbono C_3 , como hemos indicado al comienzo del capítulo. Además, aparecen vibraciones a 1100 (vs,br) y 620 (m) cm^{-1} , lo que indica la presencia del anión ClO_4^- , así como otra a 880 (m) cm^{-1} , correspondiente al catión NBu_4^+ . Por último, no se observa la banda correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{Au-Cl})$ en la región de 300 cm^{-1} , ni la absorción característica de PPh_3 coordinada, a 537 cm^{-1} .

A la vista de estos hechos parece claro que el sólido amarillo es una mezcla de un compuesto de oro y de NBu_4ClO_4 , precipitados conjuntamente en éter dietílico. Esta mezcla se separa pasando una disolución de la misma en diclorometano a través de una columna de alúmina. De la disolución eluída, por evaporación y adición de éter dietílico, precipita un sólido amarillo, cuyo espectro es semejante al de partida, excepto por la desaparición de las bandas debidas al NBu_4ClO_4 .

Su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra una señal a 37.5 (s) ppm, lo que indica la equivalencia de todos los átomos de fósforo en el compuesto.

El RMN de ^1H muestra un triplete a 3.55 ppm [$J(\text{H-P}) = 3.47$ Hz], que parece corresponder a un protón metanúrico acoplado con los dos átomos de fósforo del ligando. Además, muestra dos singletes a 4.23 y 1.83 ppm, lo que indica la existencia de un único tipo de ligando acetilacetato. La integración relativa de estas señales 1:1:6, está de acuerdo con la existencia de un grupo acac^- por cada metanuro (ver figura 9).

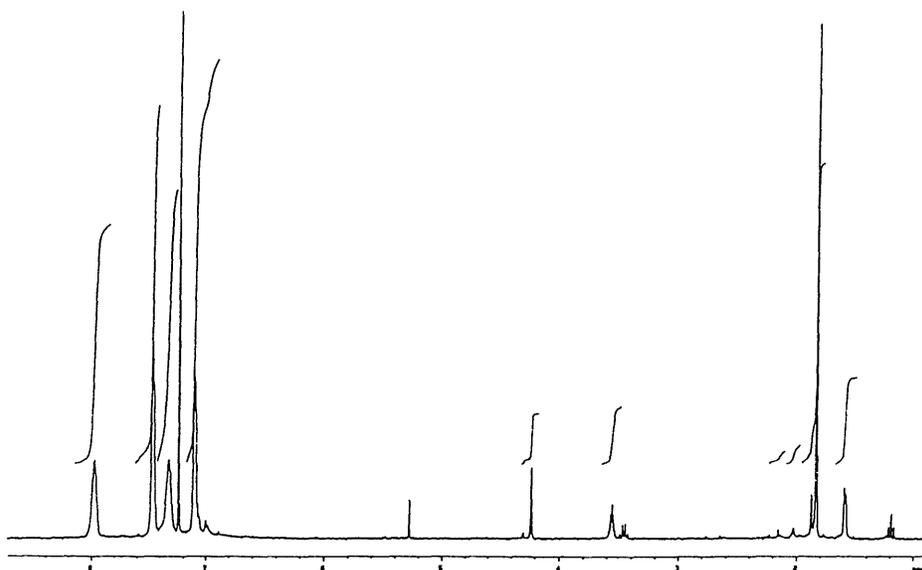
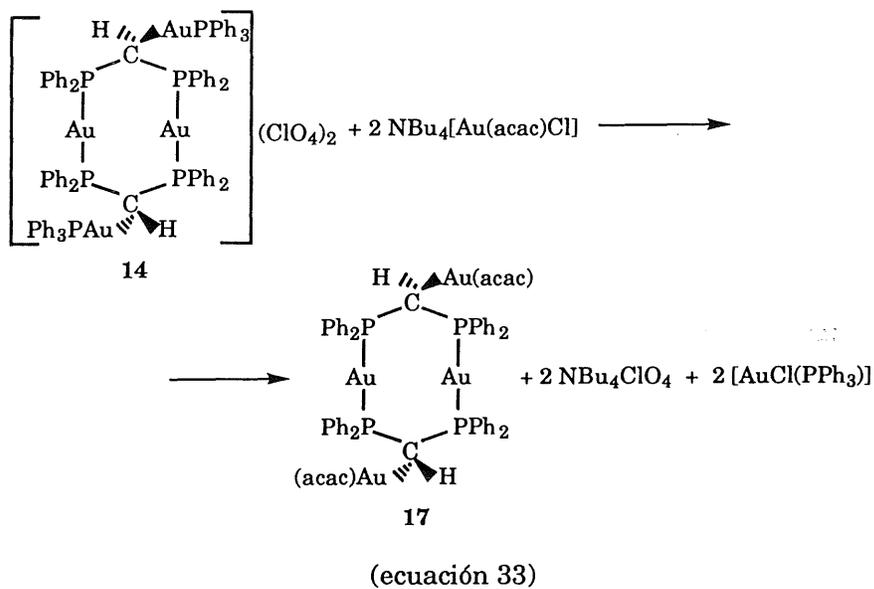


Fig. 9. ^1H RMN de $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHAuCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHAuCH}(\text{COCH}_3)_2]$ (17)

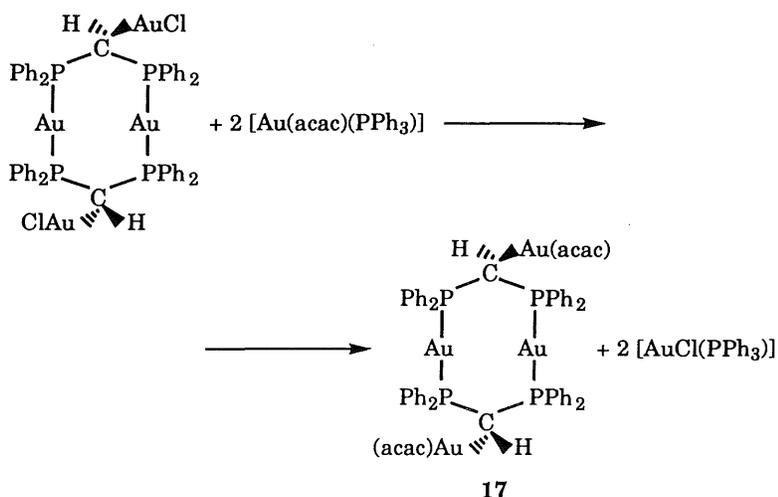
Con todos estos datos el proceso que tiene lugar debe ser el representado en la ecuación 33.



El compuesto 17 es un sólido amarillo, estable al aire y a la

humedad por tiempo indefinido. Es soluble en diclorometano, cloroformo y acetona e insoluble en éter dietílico y hexano. Sus datos analíticos y propiedades físicas se recogen en la tabla 12.

A la vista de este resultado, pensamos en un método alternativo, consistente en la reacción entre $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$ y el cloroderivado auráclico que se representa en la siguiente ecuación.



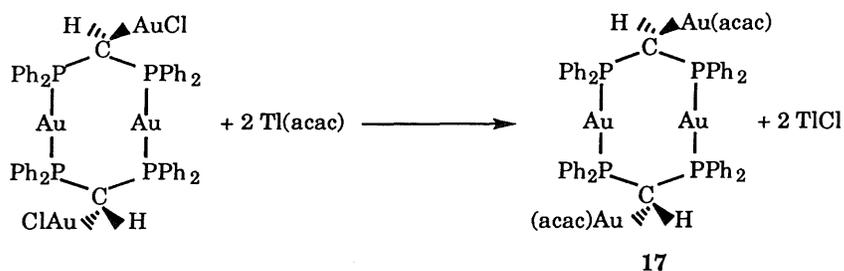
(ecuación 34)

En este caso, dado que es innecesaria su purificación, el compuesto **17** se obtiene con mucho mejor rendimiento (80%).

A la vista del resultado anterior, queda claro que el grupo AuPPh_3 actúa únicamente como mero abstractor del cloro del producto de partida. Por ello, pensamos que resultaría un método más directo y sencillo su reacción con acetilacetonato talioso, donde el catión talio(I) puede jugar dicho papel con ventaja, dando TlCl insoluble.

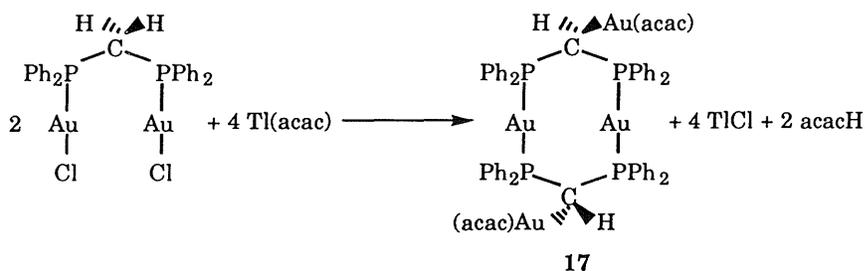
Así pues, la reacción entre el cloro derivado mencionado y $\text{Tl}(\text{acac})$ en proporción molar 1:2 y en diclorometano transcurre con precipitación de TlCl y formación del complejo **17** como se representa

en la siguiente ecuación.



(ecuación 35)

Finalmente, un último proceso, que conduce igualmente al complejo **17**, consiste en la reacción del derivado de oro(I) $[\text{ClAu}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)\text{AuCl}]$ y acetilacetonato talioso, tal como se describe en la ecuación 36.



(ecuación 36)

Dicho proceso implica una profunda reorganización de ligandos, lo que podría indicar una gran estabilidad de **17**. Esto último está de acuerdo también con su elevada estabilidad térmica, ya que no se descompone ni siquiera a 250°C , que es la máxima operatividad de nuestro aparato.

Se han obtenido monocristales de **17**, adecuados para su estudio por difracción de rayos X, por lenta difusión de éter dietílico en una

disolución del complejo en diclorometano, lo que ha permitido la resolución de su estructura cristalina, que se recoge en la figura 10.

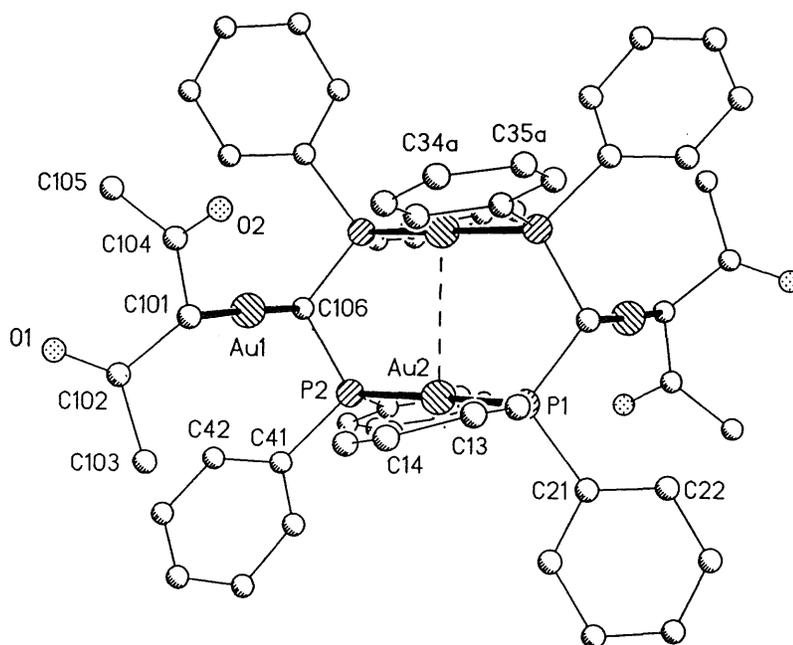


Fig. 10. Estructura cristalina de $[(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHAuCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHAuCH}(\text{COCH}_3)_2]$ (17)

De nuevo, aparece el diauraciclo de ocho miembros en conformación de silla. Al igual que en el complejo **16**, existen contactos entre los dos átomos de oro del anillo, de 2.969(2) Å. Este hecho provoca cierta distorsión respecto del entorno lineal esperado para esos centros metálicos, con un ángulo P(2)-Au(2)-P(1) de 175.4(2)°. Las distancias C-P [C(106)-P(2) = 1.80(2), C(106i)-P(1) = 1.79(2) Å] así como el ángulo P-C-P [P(1i)-C(106)-P(2) = 113.5(9)°] no son demasiado diferentes de los encontrados en **16**, lo que parece desmentir la idea de un enlace de tres centros y dos electrones en aquel.

**TABLA 11. PRINCIPALES DISTANCIAS (Å) Y ANGULOS DE ENLACE (°) DE
[(acac)AuCH(Ph₂PAuPPh₂)₂CHAu(acac)] (17)**

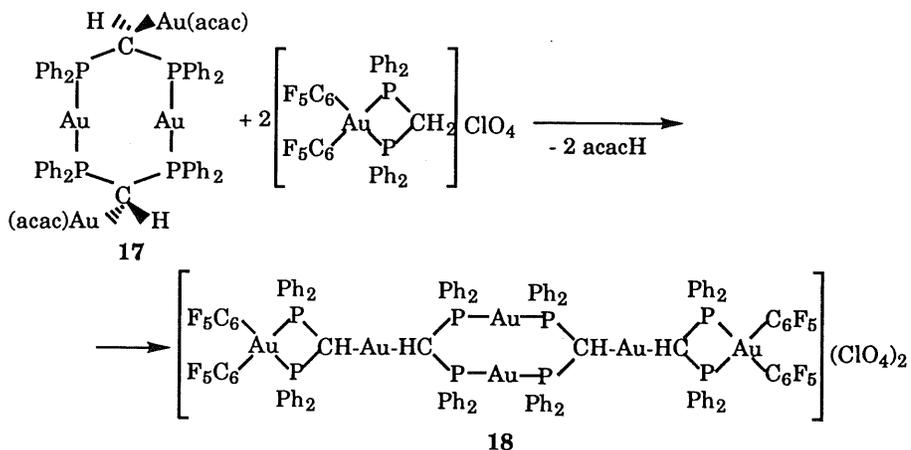
Au (1) -C (101)	2.12 (2)	Au (1) -C (106)	2.12 (2)
Au (2) -P (1)	2.308 (4)	Au (2) -P (2)	2.322 (4)
Au (2) -Au (2#1)	2.969 (2)	P (1) -C (106#1)	1.79 (2)
P (1) -C (11)	1.79 (2)	P (1) -C (21)	1.81 (2)
P (2) -C (106)	1.80 (2)	P (2) -C (31)	1.80 (2)
P (2) -C (41)	1.81 (2)	C (101) -C (104)	1.42 (3)
C (101) -C (102)	1.56 (3)	C (102) -O (1)	1.20 (2)
C (102) -C (103)	1.55 (3)	C (104) -O (2)	1.25 (2)
C (104) -C (105)	1.49 (3)	Au (4) -Au (4#2)	3.001 (2)
P (3) -C (112)	1.72 (2)	P (3) -C (51)	1.81 (2)
P (3) -C (61)	1.83 (2)	P (4) -C (71)	1.81 (2)
P (4) -C (81)	1.82 (2)	P (4) -C (112#2)	1.88 (2)
C (107) -C (110)	1.47 (3)	C (107) -C (108)	1.48 (3)
C (108) -O (3)	1.20 (3)	C (108) -C (109)	1.52 (3)
C (110) -O (4)	1.24 (2)	C (110) -C (111)	1.52 (3)
C (101) -Au (1) -C (106)	178.0 (7)	P (1) -Au (2) -P (2)	175.4 (2)
P (1) -Au (2) -Au (2#1)	89.10 (12)	P (2) -Au (2) -Au (2#1)	91.55 (12)
C (106#1) -P (1) -C (11)	110.3 (8)	C (106#1) -P (1) -C (21)	107.0 (8)
C (11) -P (1) -C (21)	102.9 (8)	C (106#1) -P (1) -Au (2)	111.8 (6)
C (11) -P (1) -Au (2)	110.3 (5)	C (21) -P (1) -Au (2)	114.2 (6)
C (106) -P (2) -C (31)	109.7 (8)	C (106) -P (2) -C (41)	105.7 (8)
C (31) -P (2) -C (41)	104.4 (8)	C (106) -P (2) -Au (2)	110.9 (5)
C (31) -P (2) -Au (2)	113.4 (5)	C (41) -P (2) -Au (2)	112.1 (5)
C (104) -C (101) -C (102)	121 (2)	C (104) -C (101) -Au (1)	108.9 (13)
C (102) -C (101) -Au (1)	103.8 (11)	O (1) -C (102) -C (103)	126 (2)
O (1) -C (102) -C (101)	121 (2)	C (103) -C (102) -C (101)	112 (2)
O (2) -C (104) -C (101)	118 (2)	O (2) -C (104) -C (105)	119 (2)
C (101) -C (104) -C (105)	122 (2)	P (1#1) -C (106) -P (2)	113.5 (9)
P (1#1) -C (106) -Au (1)	104.2 (8)	P (2) -C (106) -Au (1)	100.2 (8)
C (107) -Au (3) -C (112)	177.7 (8)	P (3) -Au (4) -P (4)	179.1 (2)
P (3) -Au (4) -Au (4#2)	89.44 (12)	P (4) -Au (4) -Au (4#2)	91.31 (13)
C (112) -P (3) -C (51)	104.0 (8)	C (112) -P (3) -C (61)	111.8 (7)
C (51) -P (3) -C (61)	102.2 (8)	C (112) -P (3) -Au (4)	112.2 (5)
C (51) -P (3) -Au (4)	112.7 (6)	C (61) -P (3) -Au (4)	113.1 (5)
C (71) -P (4) -C (81)	107.5 (8)	C (71) -P (4) -C (112#2)	109.1 (8)
C (81) -P (4) -C (112#2)	105.9 (8)	C (71) -P (4) -Au (4)	112.8 (5)
C (81) -P (4) -Au (4)	112.8 (6)	C (112#2) -P (4) -Au (4)	108.5 (6)
C (110) -C (107) -C (108)	118 (2)	C (110) -C (107) -Au (3)	103.3 (13)
C (108) -C (107) -Au (3)	106.6 (13)	O (3) -C (108) -C (107)	122 (2)
O (3) -C (108) -C (109)	118 (2)	C (107) -C (108) -C (109)	120 (2)
O (4) -C (110) -C (107)	127 (2)	O (4) -C (110) -C (111)	117 (2)
C (107) -C (110) -C (111)	116 (2)	P (3) -C (112) -P (4#2)	114.7 (8)
P (3) -C (112) -Au (3)	104.2 (8)	P (4#2) -C (112) -Au (3)	98.0 (7)

Además, las distancias del átomo de carbono del anillo a los centros metálicos exocíclicos son del mismo orden de magnitud [C-Au = 2.10 Å (**16**); C-Au = 2.12 Å (**17**)], por lo que pensamos que dichos enlaces son del mismo tipo en ambos complejos.

Por último, estos átomos de oro externos se encuentran en un entorno prácticamente lineal [C(101)-Au(1)-C(106) = 178.0(7)°], formado por el átomo de carbono del anillo y el carbono C₃ del grupo acetilacetonato. Las distancias C-Au son ambas de 2.12(2) Å.

Por otro lado, este complejo presenta ligandos acetilacetonato, por lo que, en sí mismo, podría actuar como reactivo desprotonante, mostrando un comportamiento similar al discutido para otros acetilacetonato complejos de oro(I). Esto nos decidió a estudiar su reactividad frente a otros fosfino complejos de oro susceptibles de ser desprotonados y cuya capacidad de generar un metanuro complejo con capacidad coordinativa estuviera confirmada en la literatura.

Así, hemos ensayado la reacción entre **17** y [Au(C₆F₅)₂((Ph₂P)₂CH₂)]ClO₄ que, en efecto, ha constituido el punto de partida para la preparación de nuevos metanuro complejos.^[5,6]



(ecuación 37)

Efectivamente, nuestro acetilacetonato complejo se comporta como reactivo desprotonante, produciendo la formación de un metanuro complejo monoauracíclico de oro(III), que simultáneamente se coordina a cada átomo de oro exocíclico del compuesto de partida.

El complejo **18** es un sólido de color blanco, estable al aire y la humedad a temperatura ambiente. Se comporta como conductor en disolución acetónica, con un valor característico de electrolitos univalentes. Sus datos analíticos y demás propiedades físicas las encontramos en la tabla 12.

Su espectro infrarrojo muestra, además de las debidas al anión ClO_4^- , bandas a 1508 (vs), 964 (vs) y 784 (m) cm^{-1} , correspondientes a los grupos C_6F_5 . La posición de la segunda de ellas, indica que éstos se encuentran unidos a un centro de oro(III); además, la tercera muestra un hombro a aproximadamente 800 cm^{-1} , de acuerdo con la disposición *cis* de los mismos. Por último, es de señalar la presencia de una vibración de intensidad media a 591 cm^{-1} , que asignamos a la vibración $\nu(\text{C-Au})$ en el compuesto.

Su espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN muestra dos singletes a 41.18 y -28.33 ppm de intensidad relativa 1:1 y que corresponden a los fósforos del anillo dinuclear de oro(I) y del monoauraciclo de oro(III) respectivamente, lo que indica la equivalencia de los átomos de oro de ambos ciclos entre sí, lo cual está de acuerdo con la estructura propuesta.

Por su parte, el RMN de ^{19}F muestra tres resonancias a -121.5 (m), -155.4 (t) [$J(\text{F}_p\text{-F}_m) = 19.3 \text{ Hz}$] y -160.1 (m) ppm, que se corresponden a los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta* respectivamente de los grupos pentafluorofenilo unidos a los centros de oro(III) y que muestran la equivalencia de todos ellos.

Por último, su espectro de RMN de ^1H muestra, además de las ya comentadas para los protones fenólicos entre 7 y 8 ppm, dos señales a 4.47 y 4.67 ppm, que corresponden a los grupos CH de los dos tipos de ligando difosfinometanuro inequivalentes, y que resuenan como tripletes por acoplamiento con los dos átomos de fósforo de sus respectivos ligandos. El primero de ellos, presenta una constante de acoplamiento $J(\text{H-P}) = 3.42$ Hz, muy semejante a la encontrada en el complejo **17** (3.47 Hz), por lo que lo asignamos a los protones del diauraciclo de oro(I). El segundo, con una constante $J(\text{H-P})$ de 13.67 Hz es similar al que presentan otros bis(difenilfosfino)metanuro complejos de oro(III) semejantes.^[6]

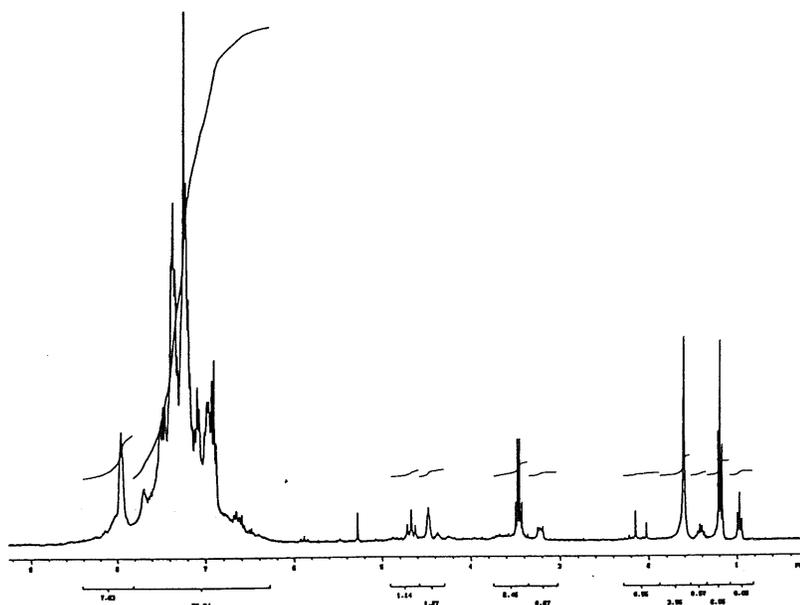


Fig. 11. ^1H RMN de $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Au}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}]_2\text{AuCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHAu}(\text{CH}(\text{PPh}_2)_2)_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2](\text{ClO}_4)_2$ (**18**)

Por otro lado, hemos ensayado así mismo, la reacción entre nuestro bis(acetilacetonato) complejo **17** y un compuesto de oro(III) en

el que, a diferencia del anterior, la difosfina actúa como ligando monodentado, presentando un átomo de fósforo libre.

Por ello, en caso de producirse la desprotonación del carbono metilénico, el metanuro complejo formado podría coordinarse al átomo de oro exocíclico a través del carbono metilínico, como en el compuesto **18**, o a través del fósforo libre, como hemos visto que ocurría en los metanuro complejos formados a partir de tris(difenilfosfino)metano y que hemos descrito en el capítulo anterior.

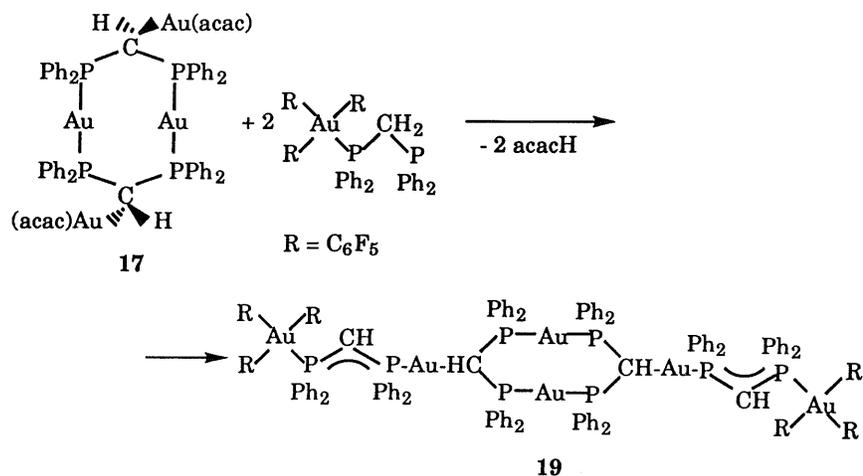
Así, cuando se realiza la reacción entre **17** y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$ en proporción molar 1:2, se obtiene un sólido amarillo intenso, soluble en diclorometano y acetona, parcialmente soluble en éter dietílico e insoluble en hexano.

La presencia de los grupos pentafluorofenilo se pone de manifiesto en su espectro infrarrojo por la existencia de bandas a 1506 (vs), 966 (vs) y 790 (m) cm^{-1} , entre otras, correspondientes a grupos C_6F_5 unidos a centros de oro(III). Además, aparecen bandas en la región de 500 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones propias de la fosfina. Por último, aparece una banda de intensidad débil a 1187 cm^{-1} , que se asigna al sistema metanuro, observado previamente en otros metanuro complejos de oro.[5]

Su espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN muestra un "pattern" correspondiente a un sistema ABX_2 , con resonancias a $\delta_{\text{A}} = 18.7$ y $\delta_{\text{B}} = 28.3$ ppm para el sistema AB [$J(\text{P}_{\text{A}}-\text{P}_{\text{B}}) = 81.2$ Hz] y un singlete a $\delta_{\text{X}} = 42.3$ ppm para los fósforos del diauraciclo.

Así pues, por un lado, la existencia de la banda a 1187 cm^{-1} , que hemos asignado al sistema metanuro, y, más concluyentemente, la inexistencia de un fósforo libre, que resonaría en la parte negativa del espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN, indica que la coordinación del metanuro

formado a los átomos de oro externos del anillo tiene lugar a través del fósforo, según se representa en la siguiente ecuación.



(ecuación 38)

Los datos analíticos y otras propiedades físicas del nuevo complejo se encuentran recogidos en la tabla 12 y sus datos de RMN de ³¹P(¹H), ¹⁹F y ¹H en las tablas 13 y 14.

TABLA 12. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES DE LOS COMPLEJOS 17-19

Compuesto	Rdto (%)	Pto. Fusión (°C)	a		Λ_m^b
			Análisis % C	% H	
17 [(acac)Au-M-Au(acac)]	91	> 250 (d)	40.8 (41.1)	3.0 (3.2)	2.5
18 [(R ₂ Au(PPh ₂) ₂ CH)Au-M-Au(CH(Ph ₂ P) ₂ AuR ₂)]	65	182 (d)	41.5 (41.6)	2.20 (2.35)	275.5
19 [(R ₃ AuPPh ₂ CHPh ₂ P)Au-M-Au(PPh ₂ CHPh ₂ PAuR ₃)]	73		43.3 (43.9)	2.3 (2.3)	c

M = HC(Ph₂PAuPh₂)₂CHR = C₆F₅

a Valores calculados entre paréntesis

b En acetona, ohm⁻¹cm²mol⁻¹

c Descompone en disolución acetónica

TABLA 13. DATOS DE RMN DE ^{31}P (^1H) Y ^{19}F DE LOS COMPLEJOS 17-19

Compuesto	^{31}P (^1H) RMN (δ)			^{19}F RMN (δ)		
	Au-PPPh ₂	PA-CH-PB		o-F	p-F	m-F
17 [(acac)Au-M-Au(acac)]	37.5 (s)					
18 [(R ₂ Au(PPh ₂) ₂ CH)Au-M-Au(CH(Ph ₂ P) ₂ AuR ₂)]	41.2 (s)	-28.3 (s)		-121.5 (m)	-155.4 (t)	-160.1 (m)
					[J(F-F) = 19.3 Hz]	
19 [(R ₃ AuPPh ₂ CHPh ₂ P)Au-M-Au(PPh ₂ CHPh ₂ PAuR ₃)]	42.3 (s)	28.3 (PA) 18.7 (PB)		-120.7 (m)	-160.9 (t)	-163.5 (m)
		[J(PA-PB) = 81.2 Hz]			[J(F-F) = 19 Hz]	
				-121.9 (m)	-161.4 (t)	-162.7 (m)
					[J(F-F) = 19.2 Hz]	

M = HC(Ph₂PAuPPPh₂)₂CH
R = C₆F₅

TABLA 14. DATOS DE RMN DE ^1H DE LOS COMPLEJOS 17-19

Compuesto	CH	CH_3	CH(diauracilo)	P-CH-P
17 [(<i>acac</i>)Au-M-Au(<i>acac</i>)]	4.23 (s)	1.83 (s)	3.55 (t) [J(H-P) = 3.47 Hz]	
18 [($\text{R}_2\text{Au}(\text{PPh}_2)_2\text{CH}$)]Au-M-Au[($\text{CH}(\text{PPh}_2)_2\text{AuR}_2$)]			4.47(t) [J(H-P) = 3.42 Hz]	4.67 (t) [J(H-P) = 13.67 Hz]
19 [($\text{R}_3\text{AuPPh}_2\text{CHPh}_2\text{P}$)]Au-M-Au[($\text{PPh}_2\text{CHPh}_2\text{PAuR}_3$)]			2.68 (m)	1.7 ("t") [J(H-P) = 9 Hz]

M = HC(Ph₂PAuPPh₂)₂CH
 R = C₆F₅

El espectro de ^{19}F RMN del compuesto **19** muestra tres grupos de señales, cada una de las cuales consta de dos resonancias en proporciones relativas 1:2, correspondientes a los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta* respectivamente, de dos tipos de grupos C_6F_5 , característico de un tris(pentafluorofenil) derivado de oro(III).

No es posible medir exactamente su conductividad en acetona, debido a que se descompone en este disolvente.

Este complejo todavía presenta dos átomos de carbono metanúricos, que podrían presentar propiedades coordinativas frente a otros fragmentos metálicos. Para comprobar esto último hemos ensayado su reacción con $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ en proporción molar 1:2, sin embargo la reacción no progresa limpiamente, y únicamente se obtienen mezclas de complejos que no hemos podido resolver.

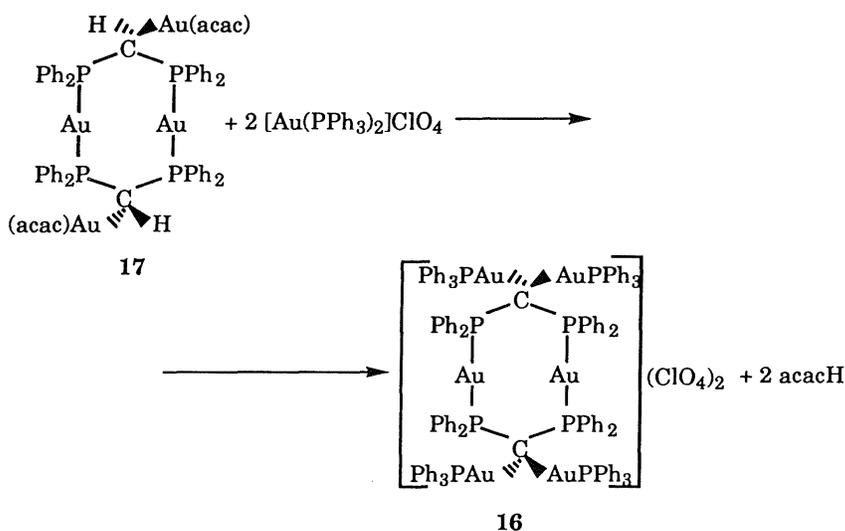
En las dos reacciones anteriores hemos observado que los ligandos acac^- del complejo **17** son capaces de actuar como desprotonantes, provocando la coordinación al centro de oro(I) del fragmento desprotonado correspondiente en cada caso.

Por otro lado, este mismo complejo muestra un protón semejante al que presenta, por ejemplo, el compuesto **14** que, como hemos visto, se puede abstraer mediante reacción con el acetilacetato complejo adecuado (ver ecuación 31).

Combinando ambos hechos pensamos en la posibilidad de que él mismo pudiera aunar los dos comportamientos mediante una reacción de desprotonación intramolecular si lo enfrentamos a un reactivo adecuado.

Así, hemos realizado la reacción entre dicho complejo y $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$, con lo que, tras la desprotonación, podría formarse el complejo **16**, cuya preparación ya hemos descrito anteriormente.

En efecto, tras una hora de agitación a temperatura ambiente en diclorometano, se observa una incipiente coloración amarilla, que va acentuándose con el paso del tiempo. Tras ocho horas de reacción ya no se observa cambio aparente y, por evaporación parcial del diclorometano y adición de éter dietílico, cristaliza un sólido amarillo, cuyas propiedades coinciden con las encontradas para el complejo 16.

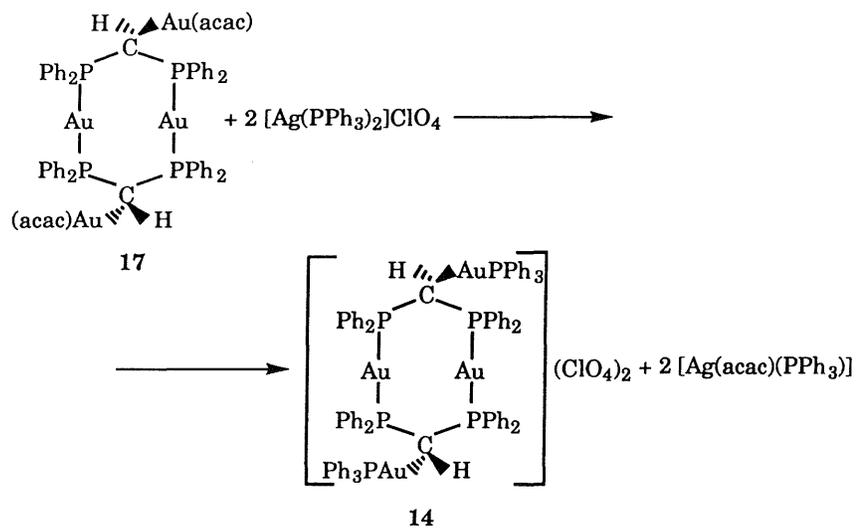


(ecuación 39)

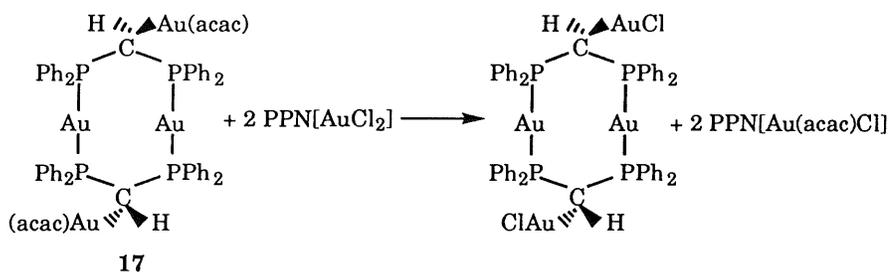
Dado el interés de este tipo de complejos, pensamos en su preparación a través de procesos de desprotonación semejantes al que acabamos de describir (ecuación 39).

Sin embargo, la reacción entre 17 y complejos homolépticos, como $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ ó $\text{PPN}[\text{AuCl}_2]$, transcurren con reorganización de ligandos, sin que se observe la desprotonación, lo que en el primer caso conduce al complejo 14, ya descrito, mientras que en el segundo se obtiene el cloro complejo $[\text{ClAuCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHAuCl}]$.

Los procesos que tienen lugar se recogen en las siguientes ecuaciones.

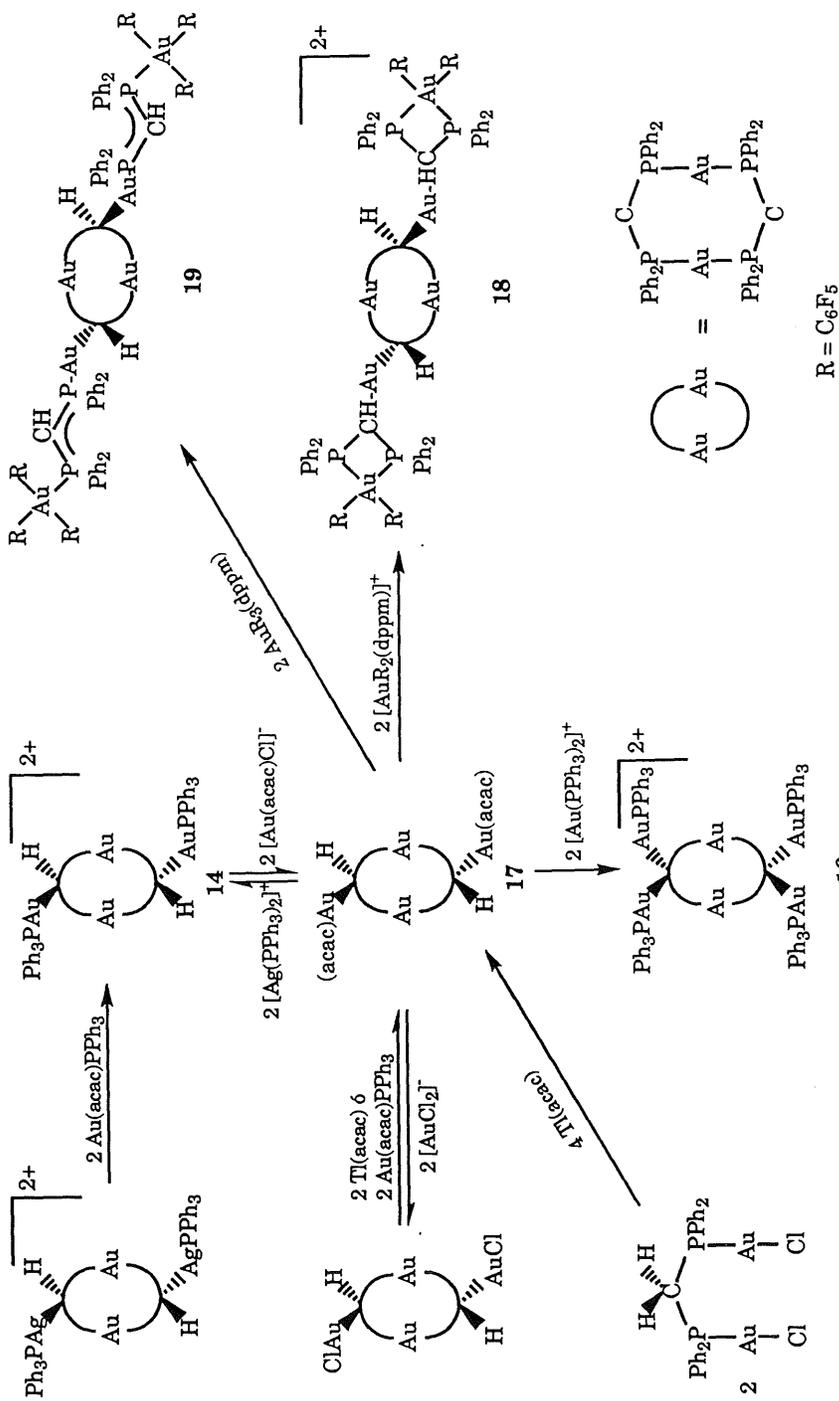


(ecuación 40)



(ecuación 41)

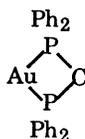
El esquema 3 recoge, a modo de resumen, las reacciones de síntesis y reactividad correspondientes al complejo 17.



esquema 3

II-2. METANURO COMPLEJOS MONOAUROCICLICOS

El siguiente capítulo está dedicado a la preparación de metanuros monoauracíclicos en los que está presente el esqueleto



En el capítulo anterior hemos visto como la utilización de compuestos de oro en estado de oxidación I conducía a la obtención de los esqueletos cíclicos de ocho átomos, en los que los dos átomos de oro del anillo presentaban una disposición lineal, como consecuencia de la tendencia que tiene oro(I) hacia la formación de entornos lineales dicoordinados.

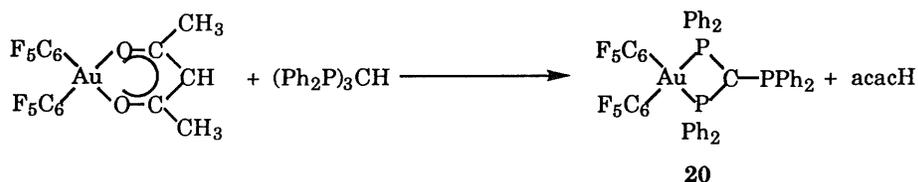
En el presente capítulo, hemos explorado la utilización de complejos de oro(III), que tienden a presentarse en entornos plano cuadrado.

Al igual que en el capítulo anterior, dividiremos este estudio en dos apartados. El primero dedicado a los metanuros que derivan de tris(difenilfosfino)metano, de los que, como ya hemos indicado en el capítulo anterior, no hay ni un solo ejemplo descrito en la literatura. En segundo lugar, nos ocuparemos de complejos derivados de bis(difenilfosfino)metano, escasamente representados en la literatura.

Hasta la fecha, no se conoce ningún derivado de oro(III) con los ligandos tris(difenilfosfino)-metano o -metanuro.

II-2-1. Metanuro complejos monoauracíclicos de tris(difenilfosfino)metano

Así, hemos estudiado la reacción entre $[\text{Au}(\text{acac})(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ ^[53] y $(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{CH}$ en proporción equimolecular en éter dietílico. La reacción transcurre con abstracción del protón de la fosfina y coordinación del metanuro generado, con formación del producto mostrado en la ecuación siguiente.



(ecuación 42)

El compuesto **20** es un sólido amarillo intenso, estable a temperatura ambiente durante períodos prolongados de tiempo, aunque su estabilidad frente a la humedad es moderada. Es soluble en diclorometano, acetona y cloroformo, parcialmente soluble en éter dietílico e insoluble en hexano. En disolución acetónica se comporta como no conductor (tabla 17).

Su espectro infrarrojo muestra, entre otras, absorciones a 1503 (vs), 964 (vs), 793 (m) 780 (m) cm^{-1} , características de los grupos C_6F_5 unidos a los centros de oro(III); además, las dos últimas indican la disposición *cis* de estos ligandos. También se observan bandas a 481 (w), 494 (m), 504 (s), 515 (s), 532 (m) y 546 (vw) cm^{-1} , características del ligando fósforo donador. Por último, y al igual que ocurría en los metanuros de oro(I) de esta fosfina, descritos en el apartados II-1 de la presente Memoria, se observa la presencia de una vibración muy intensa a 929 cm^{-1} , que asignamos al sistema metanuro.

El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN muestra dos resonancias. La primera de ellas, que asignamos al átomo de fósforo libre, resuena como un triplete a 7.3 ppm por acoplamiento con los dos átomos de fósforo del auraciclo. La segunda, correspondiente a estos últimos, aparece como un doblete por acoplamiento con el anterior a -31.7 ppm [$J(\text{P-P}) = 76.8$ Hz], lo que indica que, paradójicamente, se encuentran más apantallados que el fósforo libre.

Este efecto es similar a los encontrados en otros metales de transición^[54] y ha sido extensamente estudiado por Garrou^[55] en compuestos que contienen ligandos quelato de fósforo que conforman un metalociclo de cuatro átomos.

Por otro lado, el RMN de ^{19}F para este derivado muestra la presencia de tres resonancias a -121.5 (m), -158.1 (t) [$J(\text{F}_p\text{-F}_m) = 19.3$ Hz] y -162.0 (m) ppm, correspondientes a los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta* de los dos grupos pentafluorofenilo unidos al centro de oro(III) y que demuestran la equivalencia de éstos.

Con objeto de confirmar su estructura, ésta se ha determinado por difracción de rayos X a partir de monocristales obtenidos por lenta difusión de hexano en una disolución del compuesto en cloroformo a -20°C (figura 12).

En ella observamos un centro de oro(III) con un entorno aproximadamente plano cuadrado, en el que dos posiciones son ocupadas por dos grupos pentafluorofenilo en disposición mutuamente *cis*, y las otras dos por dos átomos de fósforo de la trifosfina.

Así, el ángulo formado por los dos átomos de carbono de los grupos pentafluorofenilo y el centro metálico es de 89.5(5)°, es decir, prácticamente el ideal para dicha geometría. Sin embargo, la disposición del ligando quelato fuerza cierta distorsión del entorno

plano cuadrado, dando un ángulo P-Au-P de $70.1(2)^\circ$, más cerrado, por lo tanto, que el correspondiente a la disposición ideal.

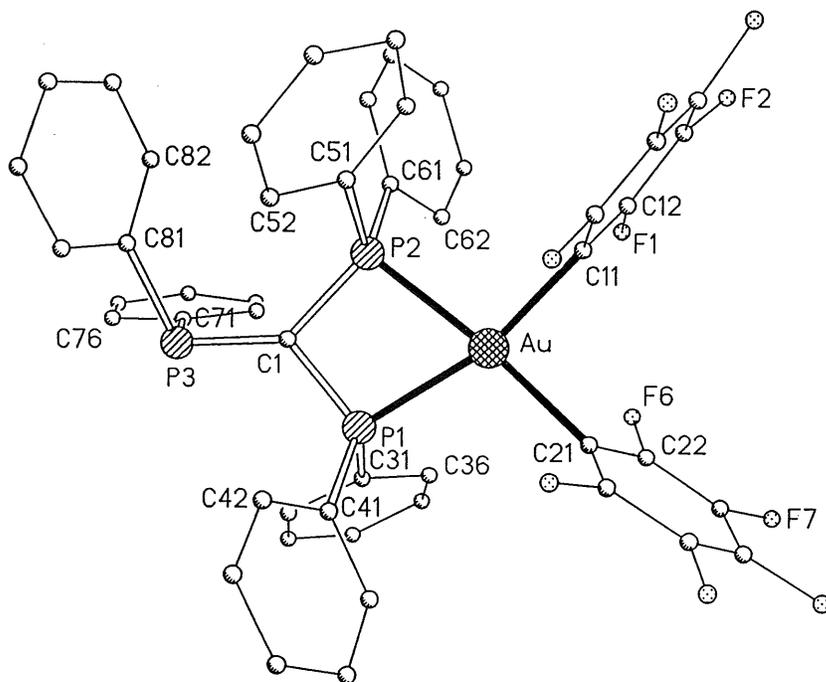


Fig. 12. Estructura cristalina de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2)]$ (20)

El entorno alrededor del carbono metanúrico es aproximadamente trigonal plano, de acuerdo con una hibridación sp^2 para el mismo. Sin embargo, los ángulos en los que interviene el fósforo exocíclico son de $135.1(11)$ y $124.7(11)^\circ$, mayores, por tanto, que los 120° esperados para esa geometría. Este hecho es una consecuencia de la actuación del ligando como quelato, que fuerza a que el ángulo que forman los dos átomos de fósforo endocíclicos alrededor del carbono sea de $99.0(8)^\circ$.

TABLA 15. PRINCIPALES DISTANCIAS (Å) Y ANGULOS DE ENLACE (°) DE [Au(C₆F₅)₂((PPh₂)₂CPPh₂)] (20)

Au-C(11)	2.074 (14)	Au-C(21)	2.10 (2)
Au-P(2)	2.330 (5)	Au-P(1)	2.346 (4)
P(1)-C(1)	1.74 (2)	P(1)-C(41)	1.77 (2)
P(1)-C(31)	1.82 (2)	P(1)-P(2)	2.684 (6)
P(2)-C(1)	1.79 (2)	P(2)-C(51)	1.79 (2)
P(2)-C(61)	1.82 (2)	P(3)-C(1)	1.79 (2)
P(3)-C(81)	1.81 (2)	P(3)-C(71)	1.85 (2)
C(11)-C(12)	1.36 (2)	C(11)-C(16)	1.38 (2)
C(12)-F(1)	1.35 (2)	C(12)-C(13)	1.39 (2)
C(13)-C(14)	1.33 (2)	C(13)-F(2)	1.35 (2)
C(14)-C(15)	1.33 (2)	C(14)-F(3)	1.41 (2)
C(15)-C(16)	1.35 (2)	C(15)-F(4)	1.37 (2)
C(16)-F(5)	1.35 (2)	C(21)-C(26)	1.36 (2)
C(21)-C(22)	1.37 (2)	C(22)-C(23)	1.36 (2)
C(22)-F(6)	1.37 (2)	C(23)-F(7)	1.35 (2)
C(23)-C(24)	1.38 (2)	C(24)-F(8)	1.34 (2)
C(24)-C(25)	1.36 (2)	C(25)-F(9)	1.34 (2)
C(25)-C(26)	1.40 (2)	C(26)-F(10)	1.35 (2)
C(31)-C(36)	1.35 (2)	C(31)-C(32)	1.36 (2)
C(32)-C(33)	1.40 (2)	C(33)-C(34)	1.33 (2)
C(34)-C(35)	1.37 (2)	C(35)-C(36)	1.41 (2)
C(41)-C(42)	1.39 (2)	C(41)-C(46)	1.43 (2)
C(42)-C(43)	1.40 (2)	C(43)-C(44)	1.39 (2)
C(44)-C(45)	1.43 (2)	C(45)-C(46)	1.37 (2)
C(51)-C(56)	1.38 (2)	C(51)-C(52)	1.40 (2)
C(52)-C(53)	1.40 (2)	C(53)-C(54)	1.38 (2)
C(54)-C(55)	1.41 (2)	C(55)-C(56)	1.39 (2)
C(61)-C(66)	1.38 (2)	C(61)-C(62)	1.38 (2)
C(62)-C(63)	1.40 (2)	C(63)-C(64)	1.37 (2)
C(64)-C(65)	1.36 (2)	C(65)-C(66)	1.41 (2)
C(71)-C(72)	1.37 (2)	C(71)-C(76)	1.38 (2)
C(72)-C(73)	1.42 (2)	C(73)-C(74)	1.35 (2)
C(74)-C(75)	1.35 (2)	C(75)-C(76)	1.39 (2)
C(81)-C(82)	1.41 (2)	C(81)-C(86)	1.41 (2)
C(82)-C(83)	1.38 (2)	C(83)-C(84)	1.39 (2)
C(84)-C(85)	1.37 (2)	C(85)-C(86)	1.39 (2)
C(11)-Au-C(21)	89.5 (5)	C(11)-Au-P(2)	95.7 (4)
C(21)-Au-P(2)	174.4 (4)	C(11)-Au-P(1)	165.6 (4)
C(21)-Au-P(1)	104.6 (4)	P(2)-Au-P(1)	70.1 (2)
C(1)-P(1)-C(41)	113.0 (7)	C(1)-P(1)-C(31)	112.6 (7)
C(41)-P(1)-C(31)	106.6 (7)	C(1)-P(1)-Au	95.8 (6)
C(41)-P(1)-Au	112.8 (6)	C(31)-P(1)-Au	116.1 (5)
C(1)-P(1)-P(2)	41.2 (6)	C(41)-P(1)-P(2)	128.0 (5)
C(31)-P(1)-P(2)	124.5 (6)	Au-P(1)-P(2)	54.7 (2)

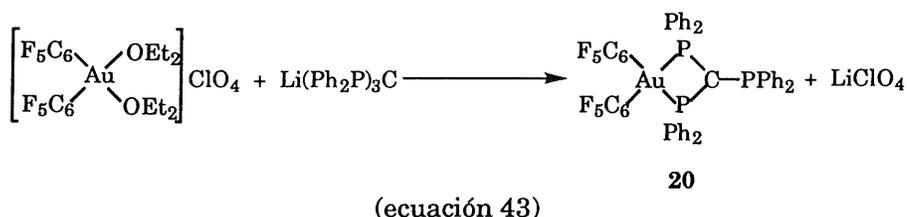
TABLA 15 (CONT.). PRINCIPALES DISTANCIAS (Å) Y ANGULOS DE ENLACE (°) DE [Au(C₆F₅)₂((PPh₂)₂CPPh₂)] (20)

C(1)-P(2)-C(51)	114.9(7)	C(1)-P(2)-C(61)	117.7(7)
C(51)-P(2)-C(61)	107.1(6)	C(1)-P(2)-Au	94.8(6)
C(51)-P(2)-Au	112.2(6)	C(61)-P(2)-Au	109.6(5)
C(1)-P(2)-P(1)	39.7(6)	C(51)-P(2)-P(1)	128.8(5)
C(61)-P(2)-P(1)	124.0(5)	Au-P(2)-P(1)	55.2(2)
C(1)-P(3)-C(81)	103.1(8)	C(1)-P(3)-C(71)	108.0(7)
C(81)-P(3)-C(71)	101.3(7)	P(1)-C(1)-P(3)	124.7(11)
P(1)-C(1)-P(2)	99.0(8)	P(3)-C(1)-P(2)	135.1(11)
C(12)-C(11)-C(16)	116(2)	C(12)-C(11)-Au	124.1(10)
C(16)-C(11)-Au	119.9(10)	F(1)-C(12)-C(11)	122.2(14)
F(1)-C(12)-C(13)	115.8(13)	C(11)-C(12)-C(13)	122.0(14)
C(14)-C(13)-F(2)	121(2)	C(14)-C(13)-C(12)	119(2)
F(2)-C(13)-C(12)	120.1(14)	C(13)-C(14)-C(15)	121(2)
C(13)-C(14)-F(3)	119.3(14)	C(15)-C(14)-F(3)	119.3(13)
C(14)-C(15)-C(16)	119(2)	C(14)-C(15)-F(4)	121(2)
C(16)-C(15)-F(4)	119.3(14)	F(5)-C(16)-C(15)	117.5(13)
F(5)-C(16)-C(11)	119.6(14)	C(15)-C(16)-C(11)	123(2)
C(26)-C(21)-C(22)	118(2)	C(26)-C(21)-Au	118.7(10)
C(22)-C(21)-Au	122.3(10)	C(23)-C(22)-C(21)	122(2)
C(23)-C(22)-F(6)	117.9(13)	C(21)-C(22)-F(6)	120.2(14)
F(7)-C(23)-C(22)	122(2)	F(7)-C(23)-C(24)	118(2)
C(22)-C(23)-C(24)	120(2)	F(8)-C(24)-C(25)	121.2(14)
F(8)-C(24)-C(23)	120.5(13)	C(25)-C(24)-C(23)	118(2)
F(9)-C(25)-C(24)	119(2)	F(9)-C(25)-C(26)	120.0(14)
C(24)-C(25)-C(26)	121(2)	F(10)-C(26)-C(21)	123.7(14)
F(10)-C(26)-C(25)	115.8(13)	C(21)-C(26)-C(25)	121(2)
C(36)-C(31)-C(32)	121(2)	C(36)-C(31)-P(1)	122.5(14)
C(32)-C(31)-P(1)	116.3(12)	C(31)-C(32)-C(33)	118(2)
C(34)-C(33)-C(32)	123(2)	C(33)-C(34)-C(35)	119(2)
C(34)-C(35)-C(36)	120(2)	C(31)-C(36)-C(35)	120(2)
C(42)-C(41)-C(46)	116(2)	C(42)-C(41)-P(1)	123.6(12)
C(46)-C(41)-P(1)	120.1(11)	C(41)-C(42)-C(43)	123(2)
C(44)-C(43)-C(42)	119(2)	C(43)-C(44)-C(45)	121(2)
C(46)-C(45)-C(44)	118(2)	C(45)-C(46)-C(41)	123.0(14)
C(56)-C(51)-C(52)	119(2)	C(56)-C(51)-P(2)	120.7(11)
C(52)-C(51)-P(2)	120.3(12)	C(51)-C(52)-C(53)	119(2)
C(54)-C(53)-C(52)	120(2)	C(53)-C(54)-C(55)	122(2)
C(56)-C(55)-C(54)	115.8(14)	C(51)-C(56)-C(55)	124.0(14)
C(66)-C(61)-C(62)	120(2)	C(66)-C(61)-P(2)	121.5(11)
C(62)-C(61)-P(2)	117.3(12)	C(61)-C(62)-C(63)	120(2)
C(64)-C(63)-C(62)	121(2)	C(65)-C(64)-C(63)	120(2)
C(64)-C(65)-C(66)	121(2)	C(61)-C(66)-C(65)	118.7(14)
C(72)-C(71)-C(76)	119(2)	C(72)-C(71)-P(3)	120.9(13)
C(76)-C(71)-P(3)	120.3(13)	C(71)-C(72)-C(73)	119(2)
C(74)-C(73)-C(72)	120(2)	C(73)-C(74)-C(75)	120(2)
C(74)-C(75)-C(76)	120(2)	C(71)-C(76)-C(75)	121(2)
C(82)-C(81)-C(86)	118(2)	C(82)-C(81)-P(3)	124.4(12)
C(86)-C(81)-P(3)	117.7(12)	C(83)-C(82)-C(81)	121(2)
C(82)-C(83)-C(84)	121(2)	C(85)-C(84)-C(83)	117(2)
C(84)-C(85)-C(86)	123(2)	C(85)-C(86)-C(81)	119(2)

Por último, y al igual que ocurría en el complejo **8**, volvemos a encontrar distancias C-P de aproximadamente 1.73 Å, que resultan más cortas que las encontradas en la fosfina libre o fosfino complejos de oro sin desprotonar. Así mismo, las distancias son aproximadamente iguales, lo que indica que la deslocalización del par electrónico debe producirse sobre los tres enlaces.

En la tabla 15 recogemos una selección de las distancias y ángulos más significativos de esta estructura.

Merece la pena mencionar que se han realizado intentos de preparar el metanuro complejo anterior, así como complejos semejantes que contuvieran la fosfina sin desprotonar, por procedimientos similares a los empleados con éxito con bis(difenilfosfina)metano.^[56] Nosotros hemos realizado su preparación por un método alternativo consistente en la reacción entre el metanuro libre preparado "in situ" por reacción de la fosfina con LiBu y el bis(eterato) catiónico que se indica en la ecuación.



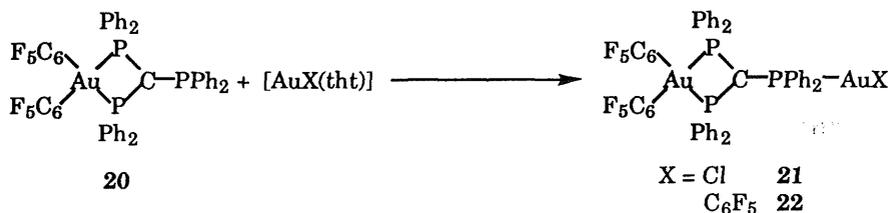
Sin embargo, el rendimiento es sólo del 40%, muy inferior al obtenido por el proceso esquematizado en la reacción 42 (92%).

El ligando metanuro, dispone de dos átomos donores que, al menos en teoría, podrían desplazar ligandos con escasa capacidad coordinativa de otros centros metálicos.

De una manera similar a lo estudiado en el apartado II-1, hemos ensayado las reacciones entre el complejo **20** y compuestos de oro(I) con

el ligando tetrahidrotiofeno, como $[\text{AuCl}(\text{tht})]$, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ ó $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tht})]\text{ClO}_4$, en primer lugar, en proporciones equimoleculares.

En los dos primeros casos tiene lugar una rápida decoloración, que conduce a la preparación de los complejos **21** y **22**.



(ecuación 44)

Ambos son solubles en acetona, diclorometano, cloroformo y éter dietílico e insolubles en hexano. En la tabla 17 aparecen los datos analíticos, puntos de fusión y conductividades de estos nuevos complejos.

Sus espectros IR son semejantes al ya descrito para el complejo **20** y en ambos aparece, entre otras, una banda a 928 (**21**) y 925 (**22**) cm^{-1} , asignada al sistema metanuro, lo que indica que la coordinación al fragmento metálico se ha producido a través del átomo de fósforo. En el complejo **21**, además, aparece una banda a 333 cm^{-1} , que proviene de la vibración de tensión $\nu(\text{Au-Cl})$, mientras que el de **22** presenta, entre otras, una absorción a 954 (*m*) cm^{-1} , característica de un grupo C_6F_5 unido a un centro de oro(I).

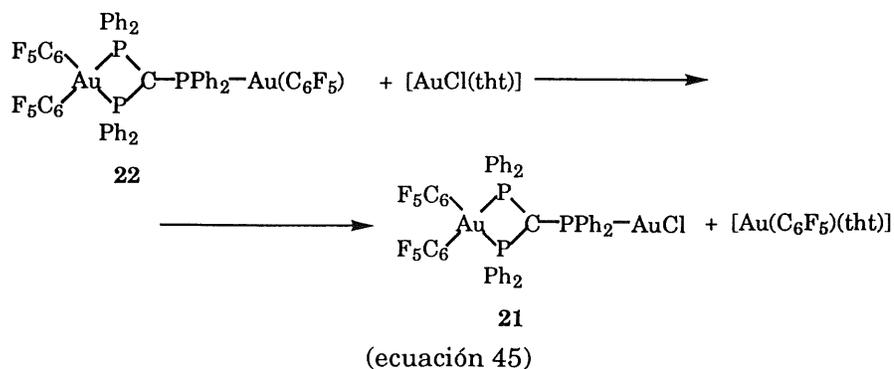
Sus espectros de RMN de ^{19}F son igualmente semejantes al del producto de partida, aunque el del compuesto **22** muestra tres resonancias a -116.3 (*m*), -159.4 (*t*) [$J(\text{F}_p-\text{F}_m) = 19.3 \text{ Hz}$] y -163.2 (*m*) ppm, correspondientes a los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta*, respectivamente, del pentafluorofenilo adicional que presenta. La

integración de dichas señales está de acuerdo con la estequiometría propuesta.

Por último, el RMN de $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ para estos compuestos muestra, en ambos casos, dos señales a -30.9 (s) y 30.2 (s) para el **21** y a -30.4 (s) y 43.6 (s) para el **22**, cuya relación de intensidades es 2:1, y que asignamos a los átomos de fósforo del monoauraciclo y al átomo de fósforo unido al centro de oro(I), respectivamente, no observándose en estos casos acoplamiento entre los átomos de fósforo inequivalentes del compuesto.

Por otro lado, hemos comentado anteriormente la posibilidad de que el carbono metanúrico actúe, así mismo, como átomo donador. Para confirmarlo, hemos añadido dos moles del complejo de oro(I) por cada uno del metanuro de oro(III). Sin embargo, igual que ocurre en los metanuro complejos de oro(I) descritos en el apartado II-1, no se produce la coordinación del centro de oro(I) al carbono metanúrico, obteniéndose de nuevo los complejos **21** y **22**.

Hemos ensayado también la reacción entre el complejo **22** y $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ en proporciones molares 1:1. Sin embargo, tampoco en este caso se produce la unión al carbono del nuevo centro metálico. Por el contrario, debe producirse un proceso de metátesis, obteniéndose de nuevo el complejo **21** ya descrito (ecuación 45).



Con objeto de comprobar estructuralmente que la coordinación al fragmento metálico se ha producido sobre el átomo de fósforo, se ha determinado la estructura cristalina de **21** por difracción de rayos X sobre monocristales obtenidos por lenta difusión de hexano en una disolución de este complejo en diclorometano.

Esta estructura se recoge en la figura 13 y en la tabla 16 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos.

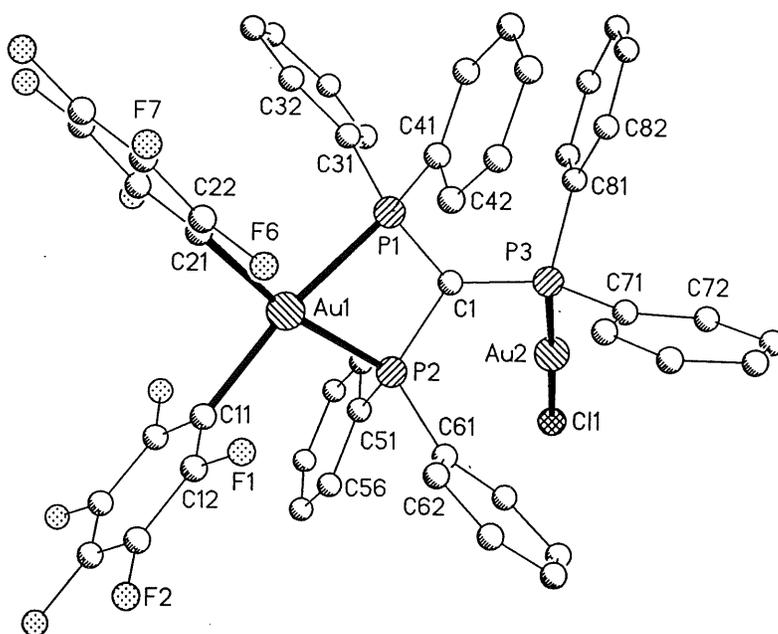


Fig. 13. Estructura cristalina de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CPhPh}_2\text{AuCl}\}]$ (**21**)

Esta estructura es relativamente similar a la del compuesto de partida **20**, comentada anteriormente, siendo los parámetros estructurales semejantes a los de aquella. La novedad estriba en el fragmento Au-Cl que, en efecto, se encuentra unido a través del átomo de fósforo, dando un entorno lineal para el átomo de oro(I) (ángulo P-Au-Cl = $178.65(8)^\circ$).

TABLA 16. PRINCIPALES DISTANCIAS (Å) Y ANGULOS DE ENLACE (°) DE [Au(C₆F₅)₂(PPh₂)₂CPPh₂(AuCl)] (21)

Au (1) -C (21)	2.077 (7)	Au (1) -C (11)	2.097 (8)
Au (1) -P (2)	2.330 (2)	Au (1) -P (1)	2.342 (2)
Au (2) -P (3)	2.229 (2)	Au (2) -Cl (1)	2.294 (2)
P (1) -C (1)	1.742 (7)	P (1) -C (31)	1.799 (8)
P (1) -C (41)	1.814 (7)	P (2) -C (1)	1.750 (7)
P (2) -C (61)	1.797 (7)	P (2) -C (51)	1.800 (7)
P (3) -C (1)	1.770 (7)	P (3) -C (81)	1.816 (8)
P (3) -C (71)	1.825 (8)	C (11) -C (16)	1.360 (10)
C (11) -C (12)	1.361 (10)	C (12) -F (1)	1.362 (9)
C (12) -C (13)	1.378 (11)	C (13) -F (2)	1.347 (10)
C (13) -C (14)	1.374 (11)	C (14) -F (3)	1.345 (10)
C (14) -C (15)	1.368 (12)	C (15) -F (4)	1.343 (10)
C (15) -C (16)	1.372 (11)	C (16) -F (5)	1.360 (9)
C (21) -C (26)	1.371 (9)	C (21) -C (22)	1.388 (9)
C (22) -F (6)	1.338 (8)	C (22) -C (23)	1.379 (10)
C (23) -F (7)	1.344 (9)	C (23) -C (24)	1.369 (10)
C (24) -F (8)	1.339 (9)	C (24) -C (25)	1.372 (11)
C (25) -F (9)	1.332 (8)	C (25) -C (26)	1.392 (10)
C (26) -F (10)	1.360 (8)	C (31) -C (36)	1.388 (10)
C (31) -C (32)	1.388 (10)	C (32) -C (33)	1.380 (11)
C (33) -C (34)	1.373 (12)	C (34) -C (35)	1.373 (12)
C (35) -C (36)	1.402 (11)	C (41) -C (46)	1.385 (10)
C (41) -C (42)	1.389 (10)	C (42) -C (43)	1.374 (10)
C (43) -C (44)	1.369 (12)	C (44) -C (45)	1.375 (12)
C (45) -C (46)	1.369 (11)	C (51) -C (56)	1.380 (10)
C (51) -C (52)	1.394 (10)	C (52) -C (53)	1.394 (10)
C (53) -C (54)	1.368 (11)	C (54) -C (55)	1.390 (12)
C (55) -C (56)	1.390 (11)	C (61) -C (66)	1.384 (10)
C (61) -C (62)	1.403 (10)	C (62) -C (63)	1.378 (10)
C (63) -C (64)	1.390 (11)	C (64) -C (65)	1.365 (11)
C (65) -C (66)	1.393 (10)	C (71) -C (76)	1.376 (11)
C (71) -C (72)	1.388 (10)	C (72) -C (73)	1.424 (11)
C (73) -C (74)	1.349 (12)	C (74) -C (75)	1.377 (12)
C (75) -C (76)	1.398 (10)	C (81) -C (86)	1.382 (11)
C (81) -C (82)	1.395 (10)	C (82) -C (83)	1.359 (12)
C (83) -C (84)	1.379 (14)	C (84) -C (85)	1.365 (14)
C (85) -C (86)	1.371 (12)	C (99) -Cl (2)	1.755 (12)
C (99) -Cl (3)	1.761 (12)		
C (21) -Au (1) -C (11)	92.0 (3)	C (21) -Au (1) -P (2)	169.1 (2)
C (11) -Au (1) -P (2)	98.9 (2)	C (21) -Au (1) -P (1)	98.3 (2)
C (11) -Au (1) -P (1)	169.7 (2)	P (2) -Au (1) -P (1)	70.78 (7)
P (3) -Au (2) -Cl (1)	178.65 (8)	C (1) -P (1) -C (31)	114.9 (3)
C (1) -P (1) -C (41)	116.5 (3)	C (31) -P (1) -C (41)	105.9 (3)
C (1) -P (1) -Au (1)	94.0 (2)	C (31) -P (1) -Au (1)	111.0 (2)

TABLA 16 (CONT.). PRINCIPALES DISTANCIAS (Å) Y ANGULOS DE ENLACE (°) DE [Au(C₆F₅)₂((PPh₂)₂CPPh₂(AuCl))] (21)

C(41)-P(1)-Au(1)	114.4(2)	C(1)-P(2)-C(61)	112.6(3)
C(1)-P(2)-C(51)	115.3(3)	C(61)-P(2)-C(51)	105.8(3)
C(1)-P(2)-Au(1)	94.0(2)	C(61)-P(2)-Au(1)	114.3(2)
C(51)-P(2)-Au(1)	114.9(2)	C(1)-P(3)-C(81)	107.9(3)
C(1)-P(3)-C(71)	108.5(3)	C(81)-P(3)-C(71)	103.8(3)
C(1)-P(3)-Au(2)	111.6(2)	C(81)-P(3)-Au(2)	111.8(3)
C(71)-P(3)-Au(2)	112.9(3)	P(1)-C(1)-P(2)	101.2(4)
P(1)-C(1)-P(3)	135.1(4)	P(2)-C(1)-P(3)	123.1(4)
C(16)-C(11)-C(12)	116.5(8)	C(16)-C(11)-Au(1)	120.3(5)
C(12)-C(11)-Au(1)	123.2(5)	F(1)-C(12)-C(11)	120.9(7)
F(1)-C(12)-C(13)	116.4(7)	C(11)-C(12)-C(13)	122.7(8)
F(2)-C(13)-C(14)	119.4(7)	F(2)-C(13)-C(12)	121.8(8)
C(14)-C(13)-C(12)	118.7(8)	F(3)-C(14)-C(15)	119.5(7)
F(3)-C(14)-C(13)	120.4(8)	C(15)-C(14)-C(13)	120.1(8)
F(4)-C(15)-C(14)	120.1(7)	F(4)-C(15)-C(16)	121.3(8)
C(14)-C(15)-C(16)	118.6(8)	C(11)-C(16)-F(5)	120.1(7)
C(11)-C(16)-C(15)	123.3(8)	F(5)-C(16)-C(15)	116.6(7)
C(26)-C(21)-C(22)	115.9(7)	C(26)-C(21)-Au(1)	123.2(5)
C(22)-C(21)-Au(1)	120.8(5)	F(6)-C(22)-C(23)	117.9(6)
F(6)-C(22)-C(21)	119.7(7)	C(23)-C(22)-C(21)	122.4(7)
F(7)-C(23)-C(24)	120.0(7)	F(7)-C(23)-C(22)	120.3(7)
C(24)-C(23)-C(22)	119.7(7)	F(8)-C(24)-C(23)	120.0(7)
F(8)-C(24)-C(25)	119.8(7)	C(23)-C(24)-C(25)	120.1(8)
F(9)-C(25)-C(24)	119.9(7)	F(9)-C(25)-C(26)	121.3(7)
C(24)-C(25)-C(26)	118.7(7)	F(10)-C(26)-C(21)	119.6(6)
F(10)-C(26)-C(25)	117.3(6)	C(21)-C(26)-C(25)	123.1(7)
C(36)-C(31)-C(32)	118.8(7)	C(36)-C(31)-P(1)	121.4(6)
C(32)-C(31)-P(1)	119.6(6)	C(33)-C(32)-C(31)	120.9(8)
C(34)-C(33)-C(32)	119.5(8)	C(33)-C(34)-C(35)	121.2(8)
C(34)-C(35)-C(36)	119.1(8)	C(31)-C(36)-C(35)	120.3(8)
C(46)-C(41)-C(42)	118.8(7)	C(46)-C(41)-P(1)	122.5(6)
C(42)-C(41)-P(1)	118.6(5)	C(43)-C(42)-C(41)	120.5(7)
C(44)-C(43)-C(42)	120.1(8)	C(43)-C(44)-C(45)	119.9(8)
C(46)-C(45)-C(44)	120.5(8)	C(45)-C(46)-C(41)	120.2(8)
C(56)-C(51)-C(52)	120.0(7)	C(56)-C(51)-P(2)	119.4(6)
C(52)-C(51)-P(2)	120.5(5)	C(51)-C(52)-C(53)	119.2(7)
C(54)-C(53)-C(52)	120.5(8)	C(53)-C(54)-C(55)	120.7(8)
C(56)-C(55)-C(54)	118.9(8)	C(51)-C(56)-C(55)	120.7(8)
C(66)-C(61)-C(62)	118.0(7)	C(66)-C(61)-P(2)	120.4(5)
C(62)-C(61)-P(2)	120.8(5)	C(63)-C(62)-C(61)	121.3(8)
C(62)-C(63)-C(64)	118.8(8)	C(65)-C(64)-C(63)	121.3(8)
C(64)-C(65)-C(66)	119.4(8)	C(61)-C(66)-C(65)	121.1(7)
C(76)-C(71)-C(72)	120.1(7)	C(76)-C(71)-P(3)	122.0(5)
C(72)-C(71)-P(3)	117.9(6)	C(71)-C(72)-C(73)	118.6(8)
C(74)-C(73)-C(72)	120.1(8)	C(73)-C(74)-C(75)	121.5(9)
C(74)-C(75)-C(76)	119.0(8)	C(71)-C(76)-C(75)	120.6(7)
C(86)-C(81)-C(82)	119.1(8)	C(86)-C(81)-P(3)	120.3(6)
C(82)-C(81)-P(3)	120.5(6)	C(83)-C(82)-C(81)	120.1(9)
C(82)-C(83)-C(84)	120.9(9)	C(85)-C(84)-C(83)	118.6(9)
C(84)-C(85)-C(86)	121.9(10)	C(85)-C(86)-C(81)	119.3(9)
C1(2)-C(99)-C1(3)	110.3(6)		

La distancia Au-Cl, de 2.294(2) Å, es semejante a la de otros cloro complejos de oro.^[57] La distancia Au(I)-P de 2.229(2) Å es semejante a la encontrada en el clorofosfino complejo [(AuCl)₃(Ph₂P)₃CH]^[45] (2.23-2.25 Å). Por el contrario, las distancias Au(III)-P (2.330(2) y 2.342(2) Å) son más largas que las anteriores y semejantes a las encontradas en el compuesto **20**, así como las que presentan compuestos cíclicos de oro(I), en las que el centro metálico se encuentra unido a dos átomos de fósforo de dos ligandos diferentes, como en nuestro complejo [(O)Ph₂PC(Ph₂PAuPPh₂)₂CPPh₂(O)] (8) (~ 2.33 Å) o en el derivado [Au₃Cl((Ph₂P)₃CH)₂]^[44] (2.31-2.35 Å).

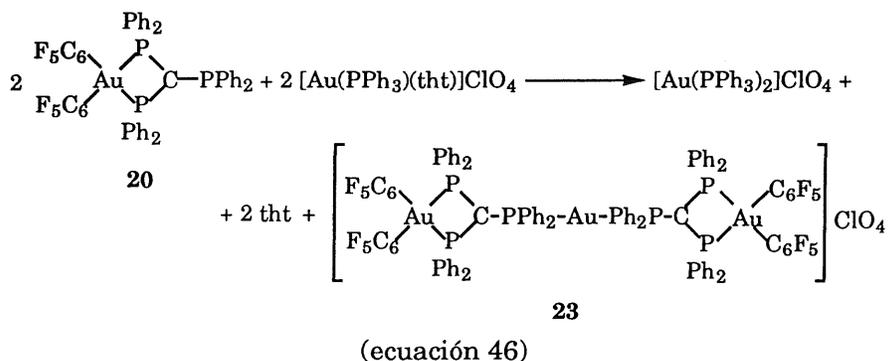
Así pues, de los resultados anteriores se desprende que el carbono metanúrico del complejo **20** no cede densidad electrónica al nuevo centro metálico y es el átomo de fósforo libre el que ha desplazado al ligando tht. Teniendo en cuenta ésto, hemos ensayado también la reacción entre nuestro metanuro complejo de oro(III) y [Au(PPh₃)(tht)]ClO₄, con objeto de sintetizar derivados catiónicos semejantes a los anteriores.

Así, cuando se añade el complejo de oro(III) sobre una disolución en diclorometano del compuesto de oro(I), se produce el desplazamiento del ligando S-donor, que se pone de manifiesto por su característico olor. Tras media hora de agitación a temperatura ambiente, la adición de éter dietílico conduce a un sólido blanco, cuyo espectro infrarrojo muestra la existencia de dos grupos C₆F₅ en *cis*, una banda a 925 cm⁻¹ propia del sistema metanuro, así como una banda a 540 cm⁻¹, característica de PPh₃ coordinada. Todo ello de acuerdo con el resultado predecible.

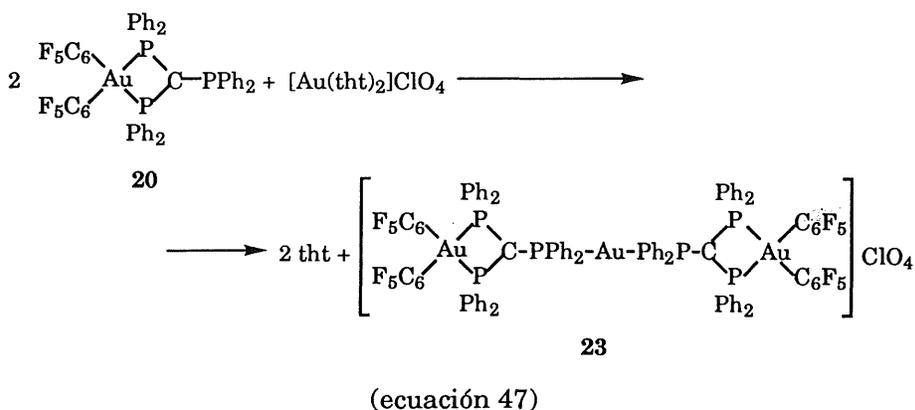
Su espectro de RMN de ³¹P{¹H}, sin embargo, muestra tres resonancias a -30.7 (s), 39.2 (s) y 45.3 (s) ppm, la última de las cuales

se identifica como perteneciente al complejo $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$.

A la vista de este último resultado, pensamos que el proceso debe transcurrir, no sólo con desplazamiento de tht, sino también de trifenilfosfina, como se esquematiza en la ecuación 46, dando una mezcla de dos complejos catiónicos de difícil separación debido a su parecida solubilidad.



Para confirmar este resultado y preparar puro el complejo **23**, hemos ensayado la reacción entre **20** y perclorato de bis(tetrahidrotiofeno)oro(I) (ecuación 47) en relación molar 2:1.

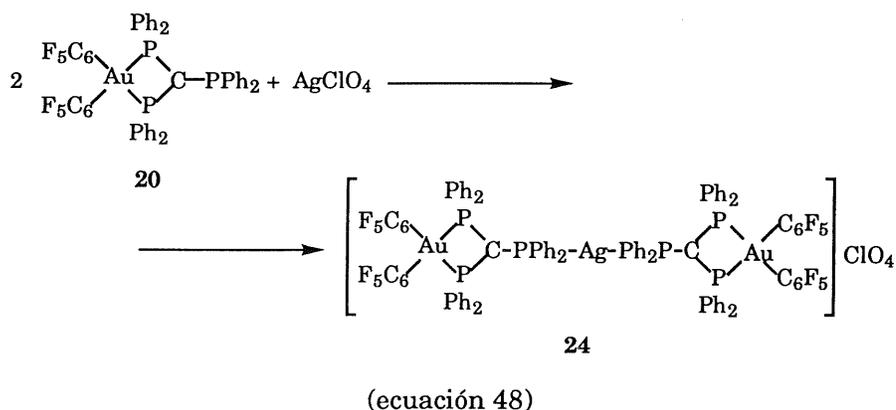


Efectivamente, en este caso, la adición de éter dietílico conduce a un precipitado amarillo pálido, cuyo espectro infrarrojo es muy

semejante al de la mezcla anterior excepto en la ausencia de la banda a 540 cm^{-1} .

Su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ no muestra más que dos señales a -30.7 (s) y 39.2 (s) ppm, de intensidades relativas 2:1, correspondientes a los cuatro átomos de fósforo unidos a oro(III) y los dos al centro de oro(I) respectivamente, para los que, al igual que ocurría en los complejos **21** y **22**, se produce un desplazamiento a campos más bajos que en el compuesto de partida.

Un compuesto semejante al anterior se puede preparar por reacción entre **20** y AgClO_4 en relación molar 2:1 (ecuación 48).



Los complejos **23** y **24** son sólidos de color amarillo pálido, solubles en diclorometano, cloroformo y acetona e insolubles en éter dietílico y hexano. Ambos son conductores en disolución acetónica, con conductividades típicas de electrolitos uni-univalentes.

Sus espectros IR son muy semejantes y muestran dos bandas en la región de 800 cm^{-1} , características de dos grupos C_6F_5 en disposición *cis*; además muestran la vibración característica del sistema metanuro a 925 (**23**) y 928 (**24**) cm^{-1} , así como las bandas debidas al anión ClO_4^- a 620 (m) y 1100 (br,vs) cm^{-1} .

También son semejantes sus espectros de RMN de ^{19}F , que muestran tres resonancias a -121.8 (m), -156.9 (t) [$J(\text{F}_p\text{-F}_m) = 19.3 \text{ Hz}$] y -161.2 (m) ppm para **23** y a -121.7 (m), -157.2 (t) [$J(\text{F}_p\text{-F}_m) = 19.3 \text{ Hz}$] y -161.4 (m) ppm para **24**, con intensidades relativas 2:1:2 y correspondientes a los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta*, respectivamente, de los grupos pentafluorofenilo unidos a los átomos de oro(III), lo que demuestra la equivalencia de los mismos.

Por último, la presencia de un centro de plata en el complejo **24**, hace que su espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN sea diferente al del **23** (figura 14).

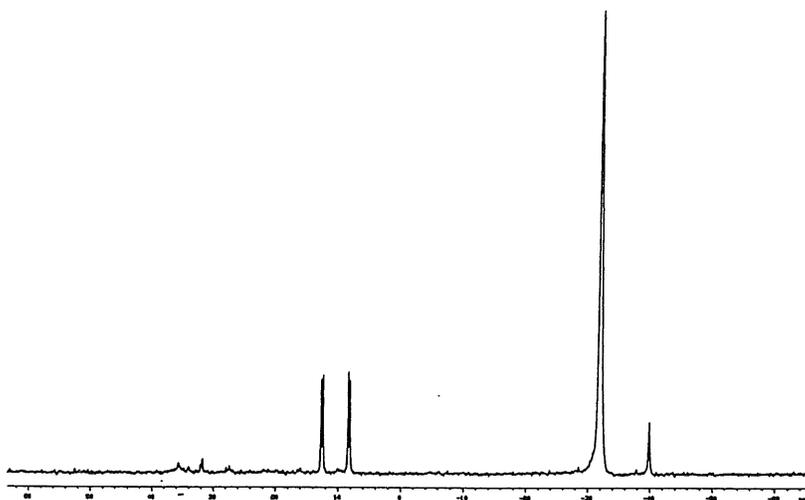
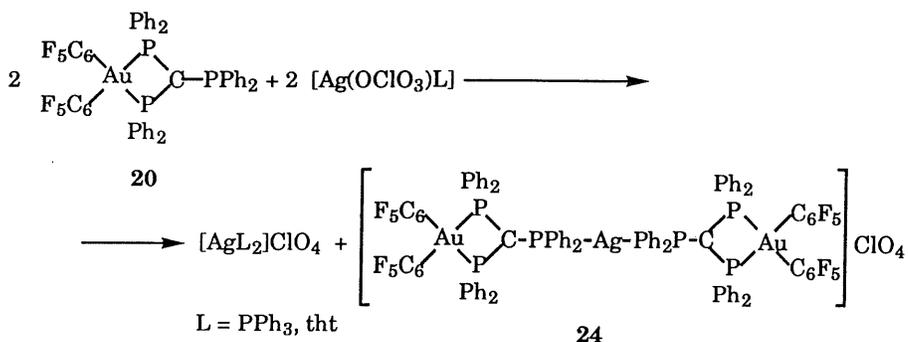


Fig. 14. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2\}_2\text{Ag}]\text{ClO}_4$ (**24**)

Dicho espectro muestra dos tipos de fósforo, el primero corresponde a los cuatro átomos de fósforo endocíclicos, y aparece como un singlete ancho a -31.9 ppm, el segundo corresponde a los dos átomos de fósforo equivalentes unidos al átomo de plata, y resuenan como dos dobletes como consecuencia del acoplamiento con los dos núcleos activos ^{109}Ag y ^{107}Ag [$J(^{109}\text{Ag-P}) = 562.9 \text{ Hz}$] y [$J(^{107}\text{Ag-P}) = 490.0$

H_z]; [*J*(¹⁰⁹Ag-P) / *J*(¹⁰⁷Ag-P) = 1.149].

Del mismo modo que con oro, el metanuro complejo **20** también es capaz de desplazar tht ó PPh₃ de la esfera de coordinación de Ag(I) y así su reacción con [Ag(OCIO₃)L] (L = PPh₃, tht) conducen al mismo complejo **24**, que se identifica espectroscópicamente, mezclado con los correspondientes complejos catiónicos de plata (ecuación 49).



(ecuación 49)

En las tablas 17 y 18 se encuentran recogidos los datos analíticos y propiedades físicas, así como los datos de RMN de ³¹P{¹H} y ¹⁹F de los compuestos **20-24**.

TABLA 17. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES DE LOS COMPLEJOS 20-24

Compuesto	Rdto (%)	Pto. Fusión (°C)	Análisis ^a		Λ_m^b
			% C	% H	
20 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CPPh}_2\}]$	92	164 (d)	53.0 (53.5)	2.8 (2.75)	15.8
21 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CPPh}_2\}\text{AuCl}]$	90	212 (d)	44.1 (44.2)	2.1 (2.3)	9.8
22 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CPPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$	75	206 (d)	45.4 (45.15)	2.35 (2.1)	5.2
23 $[[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CPPh}_2\}]_2\text{Au}]\text{ClO}_4$	70	180 (d)	47.15 (47.2)	2.65 (2.4)	116.8
24 $[[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CPPh}_2\}]_2\text{Ag}]\text{ClO}_4$	75	180 (d)	48.65 (48.95)	2.7 (2.5)	125.4

^a Valores calculados entre paréntesis

^b En acetona, $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

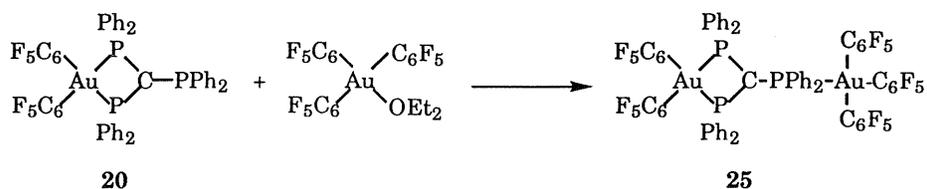
TABLA 18. DATOS DE RMN DE ^{31}P (^1H) Y ^{19}F DE LOS COMPLEJOS 20-24

Compuesto	^{31}P (^1H) RMN (δ)			^{19}F RMN (δ)		
	P-Au-P	C-PPh ₂		o-F	p-F	m-F
20 [Au(C ₆ F ₅) ₂ ((Ph ₂ P) ₂ CPPPh ₂)]	-31.7 (d) [J(P-P) = 76.8 Hz]	-7.3 (t) [J(P-P) = 76.8 Hz]		-121.5 (m)	-158.1 (t) [J(F-F) = 19.3 Hz]	-162.0 (m)
21 [Au(C ₆ F ₅) ₂ ((Ph ₂ P) ₂ CPPPh ₂)AuCl]	-30.9 (s)	30.2 (s)		-121.9 (m)	-157.1 (t) [J(F-F) = 19.3 Hz]	-161.4 (m)
22 [Au(C ₆ F ₅) ₂ ((Ph ₂ P) ₂ CPPPh ₂)Au(C ₆ F ₅)]	-30.4 (s)	43.6 (s)		-121.8 (m)	-157.3 (t) [J(F-F) = 19.3 Hz]	-161.5 (m)
23 [[Au(C ₆ F ₅) ₂ ((Ph ₂ P) ₂ CPPPh ₂)] ₂ Au]ClO ₄	-30.7 (s)	39.2 (s)		-116.3 (m)	-159.4 (t) [J(F-F) = 19.3 Hz]	-163.2 (m)
24 [[Au(C ₆ F ₅) ₂ ((Ph ₂ P) ₂ CPPPh ₂)] ₂ Ag]ClO ₄	-31.9 (s)	10.4 (dd) [J(P- ¹⁰⁹ Ag) = 562.9 Hz] [J(P- ¹⁰⁷ Ag) = 490.0 Hz]		-121.8 (m)	-156.9 (t) [J(F-F) = 19.3 Hz]	-161.2 (m)
				-121.7 (m)	-157.2 (t) [J(F-F) = 19.3 Hz]	-161.4 (m)

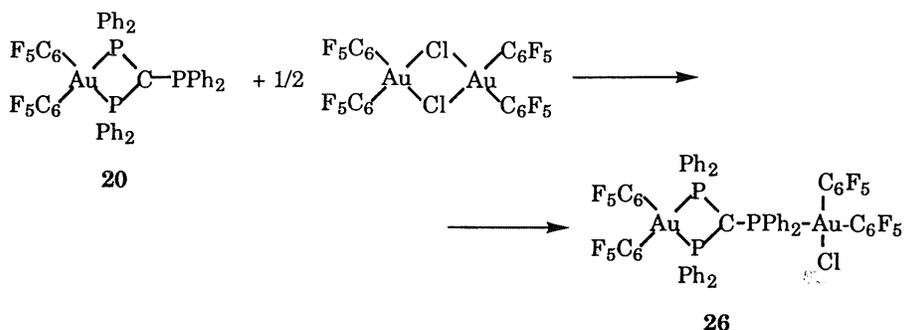
De los resultados anteriores se desprende que el átomo de fósforo libre de **20** es capaz de coordinarse a otros centros de oro(I) o plata (I) para dar complejos di- o tri-nucleares. Pensamos que estos resultados se podrían extender también a derivados de oro(III).

En este sentido, hemos ensayado las reacciones entre **20** y los complejos de oro(III) $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{OEt}_2)]$ y $[\text{Au}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$ en proporciones molares 1:1 y 2:1, respectivamente.

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



(ecuación 50)



(ecuación 51)

Los dos nuevos complejos **25** y **26** se aíslan como sólidos de color amarillo pálido, estables a temperatura ambiente frente al aire y la humedad por tiempo indefinido.

Ambos son solubles en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico (poco soluble **26**) e insolubles en hexano. En disolución acetónica se comportan como no conductores. Sus conductividades, puntos de fusión y datos analíticos se encuentran recogidos en la tabla 19.

Sus espectros IR muestran una banda a 888 (**25**) y 899 (**26**) cm^{-1} , propias del sistema metanuro, lo que indica que la coordinación se sigue efectuando a través del fósforo. El complejo **25** muestra una banda a 798 (s,br) cm^{-1} , probablemente debida al solapamiento de las dos vibraciones activas debidas a dos grupos C_6F_5 en *cis*[⁵⁸] con la doble banda asimétrica propia de tris(pentafluorofenil) derivados.[⁵⁹] En la misma región, el compuesto **26** muestra dos bandas a 786 (m) y 791 (m) cm^{-1} , probablemente debidas a la superposición de los dos conjuntos *cis*-bis(pentafluorofenilo).

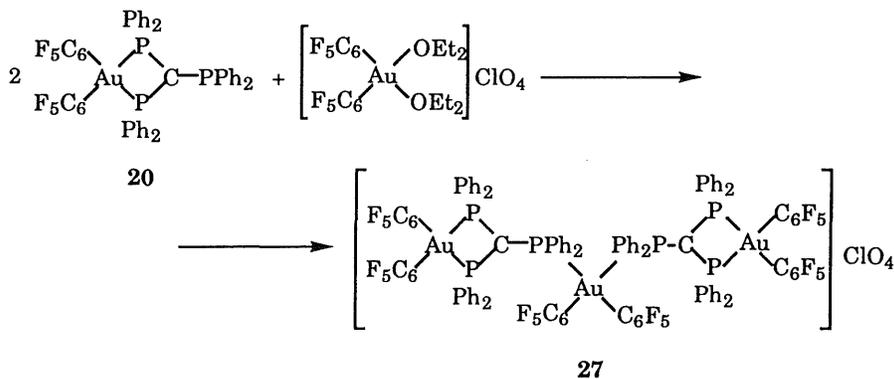
Esta disposición se confirma mediante el análisis de sus espectros de ^{19}F RMN. Así, el del complejo **26** en la región correspondiente a los átomos de flúor *para*, muestra tres resonancias de intensidades relativas 2:1:1; la primera de las cuales, un triplete [$J(\text{F}_p\text{-F}_m) = 19.3 \text{ Hz}$], corresponde a los átomos de flúor de los dos grupos pentafluorofenilo unidos al átomo de oro del anillo. Las otras dos, que aparecen como un falso cuadruplete, deben corresponder a los dos tripletes superpuestos correspondientes a los dos átomos de flúor en *para* de dos grupos C_6F_5 *trans* a cloro y fósforo respectivamente, lo que los hace inequivalentes.

El espectro del complejo **25** en la misma región muestra tres tripletes con intensidades relativas 2:2:1, correspondientes a los dos átomos de flúor en *para* de los grupos C_6F_5 *trans* a los fósforos endocíclicos, otra a los átomos de flúor *para* de los grupos C_6F_5

mutuamente *trans*, y la de integración 1 corresponde al átomo de flúor del pentafluorofenilo *trans* al átomo de fósforo exocíclico.

Por último, sus espectros de $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ RMN son muy semejantes y muestran dos resonancias 21.4 (**25**) ó 30.3 (**26**) y -29.6 (**25**) ó -31.3 (**26**), correspondientes al átomo de fósforo exocíclico y los dos átomos de fósforo del anillo, respectivamente.

Finalmente, hemos ensayado la reacción entre el metanuro complejo **20** y el *cis*-bis(eterato) complejo que describimos en la siguiente ecuación.



(ecuación 52)

El complejo **27** es un sólido blanco, estable a temperatura ambiente frente al aire y la humedad. En disolución acetónica se comporta como conductor, con un valor de electrolito uni-univalente (ver tabla 19). Es soluble en diclorometano, cloroformo y acetona e insoluble en éter dietílico y hexano.

Su espectro IR muestra en la región de 800 cm^{-1} , dos bandas a 783 (m) y 800 (m) cm^{-1} , lo que podría indicar que las tres parejas de grupos C_6F_5 se encuentran en disposición *cis*.^[60]

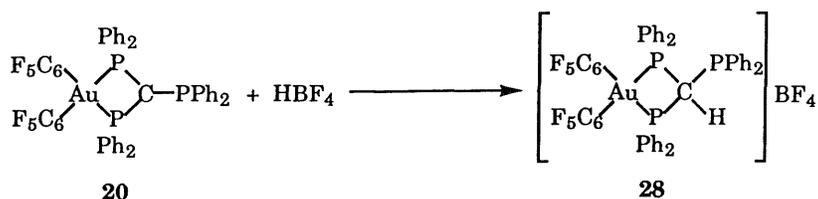
Su espectro de ^{19}F RMN en la región de los flúor *para* muestra

un multiplete mal resuelto como resultado de la superposición de todas estas resonancias. Es razonable suponer que si la disposición en torno al átomo central hubiera sido *trans*, estas señales hubieran aparecido en una posición suficientemente diferenciada de las que se encuentran *trans* a los átomos de fósforo de los anillos, lo que también parece indicar una disposición *cis* para los grupos C₆F₅ del átomo central, aunque, naturalmente, no se puede descartar, de forma concluyente, una estructura *trans*.

Por último, el RMN de ³¹P{¹H} muestra dos señales a -38.0 y 43.6 ppm, correspondientes a los átomos de fósforo endo- y exo-cíclicos respectivamente.

A lo largo de este capítulo hemos visto que todos los intentos de utilizar las previsibles propiedades básicas del carbono metanúrico han resultado infructuosos. Esta situación es semejante a la encontrada en metanuro complejos diauracíclicos con este ligando, y que hemos descrito en el apartado II-1-1 de la presente Memoria, y en los que hemos visto que la única forma de activar el par de electrones de dicho carbono era hacerlos reaccionar con ácidos próticos.

En ese sentido, decidimos ensayar la reacción entre nuestro metanuro complejo **20** y un ácido fuerte como HBF₄. La reacción transcurre con la decoloración inmediata de la disolución etérea del complejo **20** y simultánea formación de un precipitado, que se identifica como el trifosfino complejo que se recoge en la siguiente ecuación.



(ecuación 53)

El complejo **28** es soluble en diclorometano, cloroformo y acetona e insoluble en éter dietílico y hexano. En disolución acetónica se comporta como conductor. Esta y otras propiedades físicas las encontramos en la tabla 19.

En su espectro IR destaca la ausencia de la banda que presenta el producto de partida a 929 cm^{-1} y que asignamos al sistema metanuro. Así mismo, aparece una vibración ancha y muy intensa a 1062 cm^{-1} , característica del anión BF_4^- . La banda que este anión presenta a $\sim 530 \text{ cm}^{-1}$, no se observa por quedar englobada en la zona donde aparecen las vibraciones de la fosfina.^[61]

La presencia del anión BF_4^- se pone de manifiesto, así mismo, por la presencia de una resonancia a -151.3 ppm en su espectro de RMN de ^{19}F , que muestra también resonancias a -121.9 (m) , -156.0 (t) [$J(\text{F}_p\text{-F}_m) = 19.3 \text{ Hz}$] y -160.8 (m) ppm, correspondientes a los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta* de los grupos C_6F_5 en *cis* equivalentes.

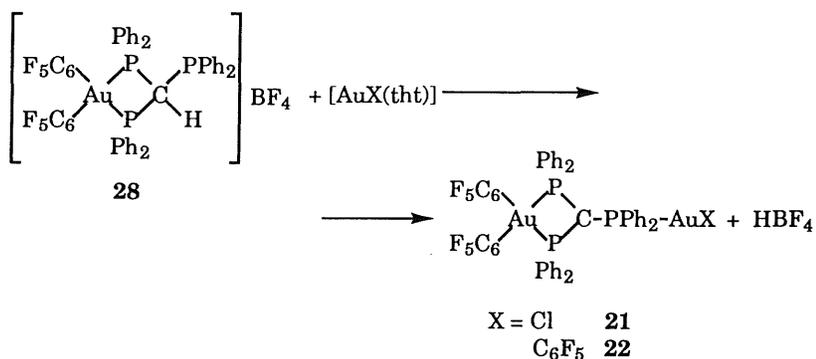
Su espectro de RMN de $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ muestra dos resonancias a -34.6 y 4.0 ppm , correspondientes a los átomos de fósforo endo- y exo-cíclicos respectivamente y que aparecen más apantallados que los correspondientes del derivado desprotonado (-31.7 y 7.3 ppm para **20**).

Es de destacar, el elevado valor que se observa para la posición del protón metilínico, que aparece a 8 ppm en su espectro de RMN de ^1H . Este hecho debería indicar un comportamiento muy ácido para este

protón, lo que podría explicar la coloración amarilla de sus disoluciones como consecuencia de la formación del complejo **20** por disociación del protón.

Por otro lado, este complejo **28** dispone de un átomo de fósforo libre que podría usarse para unirse a otros centros metálicos. Por ello, hemos ensayado su reacción con los complejos de oro(I) $[\text{AuX}(\text{tnt})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{C}_6\text{F}_5$) en diclorometano.

En ambos se produce un cambio de color en la disolución de incoloro a amarillo pálido; sin embargo, la adición de éter dietílico no provoca la aparición de ningún precipitado. La evaporación del disolvente y adición de hexano conduce a la obtención de sólidos de color amarillo pálido, que se identifican como los metanuro complejos **21** y **22**, ya descritos anteriormente, confirmando la elevada acidez del protón del grupo CH.



(ecuación 54)

En la tabla 19 se encuentran recogidos los datos analíticos y otras propiedades físicas de los complejos **25-28** y en la tabla 20 se muestran los datos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y ^{19}F para los mismos. El esquema 4 recoge de manera esquemática todas las reacciones comentadas en este capítulo.

TABLA 19. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES DE LOS COMPLEJOS 25-28

Compuesto	Rdto (%)	Pto. Fusión (°C)	Análisis ^a		Λ_m^b
			% C	% H	
25 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CPPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	85	190 (d)	44.7 (44.8)	2.05 (1.7)	12
26 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CPPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]$	90	185 (d)	44.05 (44.0)	1.9 (1.8)	15
27 $[[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CPPh}_2\}]_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ClO}_4]$	50	197 (d)	46.2 (46.7)	2.15 (2.15)	130
28 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHPPh}_2\}]\text{BF}_4$	80	206 (d)	46.6 (46.25)	2.9 (2.55)	81.2

^a Valores calculados entre paréntesis

^b En acetona, $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

TABLA 20. DATOS DE RMN DE ^{31}P (^1H) Y ^{19}F DE LOS COMPLEJOS 25-28

Compuesto	^{31}P (^1H) RMN (δ)			^{19}F RMN (δ)		
	P-Au-P	C-PPh ₂		o-F	p-F	m-F
25 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CPh}_2]\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$	-29.6 (s)	21.4 (s)		-118.2 (m)	-156.8 (t)	-160.6 (m)
					$[\text{J}(\text{F-F}) = 19.3 \text{ Hz}]$	
				-121.7 (m)	-157.2 (t)	-161.3 (m)
26 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CPh}_2]\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]$	-31.3 (s)	30.3 (s)		-121.7 (m)	-156.9 (t)	-160.7 (m)
					$[\text{J}(\text{F-F}) = 19.3 \text{ Hz}]$	
				-122.4 (m)	-157.2 (t)	-161.1 (m)
27 $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CPh}_2\}\}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{ClO}_4]$	-38.0 (s)	43.6 (s)		-121.7 (m)	-156.9 (m)	-161.3 (m)
					$[\text{J}(\text{F-F}) = 19.0 \text{ Hz}]$	
					-157.3 (t)	
28 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHPh}_2\}]\text{BF}_4^{\text{a}}$	-34.6 (s)	4.0 (s)		-121.9 (m)	-156.0 (t)	-160.8 (m)
					$[\text{J}(\text{F-F}) = 19.3 \text{ Hz}]$	

^a La señal correspondiente al anión BF_4^- en el RMN de ^{19}F aparece a -151.3 (s).

II-2-2. Metanuro complejos monoauracíclicos de bis(difenilfosfino)metano

El presente capítulo está dedicado a la preparación de complejos monoauracíclicos con ligandos metanuro derivados de bis(difenilfosfino)metano, de los que cabe imaginar tres posibles tipos representados en la figura 15.

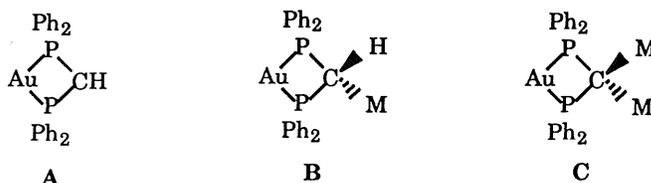


Fig. 15

De ellos, hay descritos en la literatura un ejemplo de tipo **A**, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2)_2\text{CH}]$, y tres del tipo **B**, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2)_2\text{CH}-\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ y $[[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{M}]\text{ClO}_4$ ($\text{M} = \text{Au}$ y Ag).^[5,6]

Por otro lado, y en lo que se refiere a otros metales, en el momento de iniciar nuestro trabajo existían dos ejemplos similares a los del tipo **C**, $[\text{Fe}(\text{CNPh})_3\text{L}\{(\text{PPh}_2)_2\text{C}(\text{AuPPH}_3)_2\}]^{m+}$ ($\text{L} = \text{I}$ ó CNPh),^[62] apareciendo con posterioridad en 1992 otros dos.^[63]

Además, se han descrito los tres carbeno complejos $[\{\text{Pd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pt}(\text{PPh}_2)_2\text{C}\}]_n$ ^[64], $\text{fac-}[\{\text{Mn}(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})_3(\text{PPh}_2)_2\text{C}\}]_2\text{Hg}$ y $[\{\text{Fe}(\text{CNPh})_4(\text{PPh}_2)_2\text{C}\}]_2\text{HgI}_2$ ^[65], estrechamente relacionados con los anteriores.

Así pues, hemos centrado nuestra atención en la preparación de algunos metanuro complejos de oro del tipo **C**, inéditos en la química organometálica de oro.

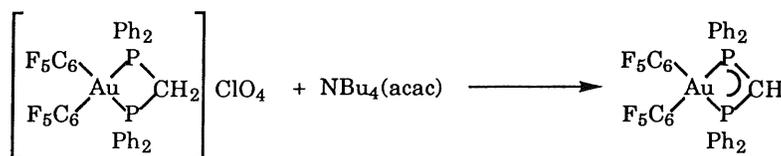
Para ello, pensamos en la síntesis previa de metanuros catiónicos que contengan unidades $[\text{CHM}]^+$ que, como ya hemos visto

en el apartado II-1-2 de la presente Memoria, presentan protones más ácidos y , por lo tanto, más reactivos.

De acuerdo con la idea general del presente Trabajo, pensamos que la utilización de acetilacetonato complejos de oro facilita la abstracción de los anteriores y su sustitución por fragmentos metálicos.

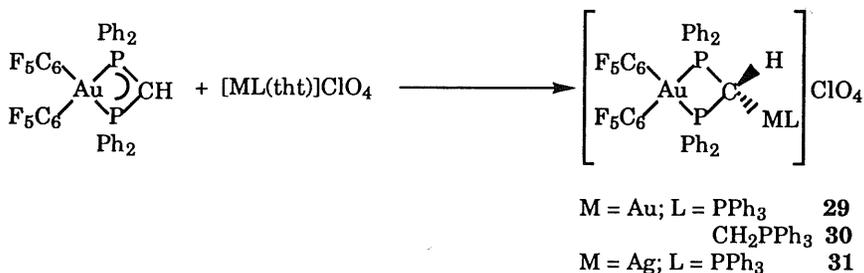
El producto de partida seleccionado es $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CH}\}]$, que ya había sido preparado por reacción de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2\}]\text{ClO}_4$ y agentes desprotonantes como NaH .^[5]

Nosotros, lo hemos sintetizado por un procedimiento alternativo, que consiste en la reacción entre cantidades equimoleculares del mismo complejo de partida y la sal $\text{NBu}_4(\text{acac})$ (ecuación 55).



(ecuación 55)

A partir de este metanuro, la reacción con complejos como $[\text{Au}(\text{tht})\text{L}]\text{ClO}_4$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{CH}_2\text{PPh}_3$) ó $[\text{Ag}(\text{OCIO}_3)\text{PPh}_3]$ transcurre con desplazamiento de los ligandos tht ó ClO_4^- y formación de las especies dinucleares $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CH}(\text{ML})\}]\text{ClO}_4$ ($\text{ML} = \text{Au PPh}_3$ (**29**), $\text{AuCH}_2\text{PPh}_3$ (**30**) ó AgPPh_3 (**31**)).



(ecuación 56)

Los datos analíticos, conductividad, puntos de fusión y rendimientos de los complejos **29-31** se encuentran recogidos en la tabla 21.

Son sólidos de color blanco, estables frente al aire y la humedad durante periodos prolongados de tiempo.

En sus espectros IR se observa la desaparición de la banda a 1125 cm^{-1} que presenta el compuesto de partida y que se asigna al sistema metanuro, lo que indica la coordinación del fragmento metálico correspondiente. Además, muestran bandas debidas al anión ClO_4^- a 1100 (vs,br) y 620 (m) cm^{-1} , así como las debidas a los grupos C_6F_5 a ~ 1500 (vs), 965 (vs) y 800 (m) cm^{-1} . Esta última región corresponde al modo x-sensible y sería de esperar la existencia de dos vibraciones para estos *cis*-bis(pentafluorofenil) complejos. Estas aparecen para el complejo **31** a 788 (m) y 798 (m) cm^{-1} , lo que confirma la estructura esperada, cofundiéndose en una banda ancha para los otros dos.

Sus espectros de RMN de ^{19}F son muy semejantes y muestran tres señales correspondientes a los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta* respectivamente, lo que indica la equivalencia de los grupos C_6F_5 en estos compuestos (ver tabla 22).

En el espectro de RMN de ^1H del compuesto **29** aparece una señal centrada 6.54 ppm, correspondiente al protón del carbono metanúrico, y que resuena como un falso cuartete debido a que las constantes de acoplamiento con los dos fósforos de la difosfina y con el átomo de fósforo de PPh_3 deben ser del mismo orden de magnitud [$J(\text{H-P}) = 8.1$ Hz].

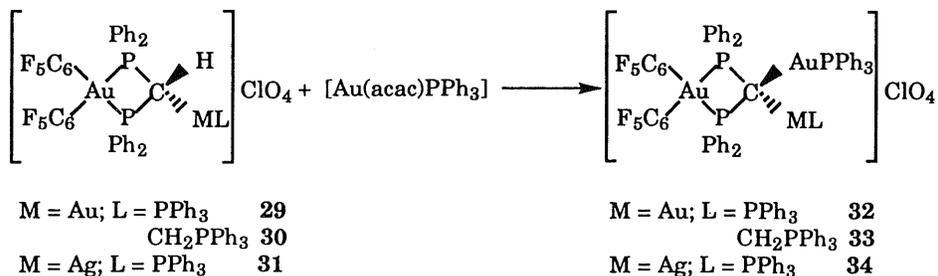
En el complejo **30** dicho protón resuena como triplete a 5.79 ppm [$J(\text{H-P}) = 8.6$ Hz], apareciendo además un doblete a 1.75 ppm [$J(\text{H-P}) = 13.2$ Hz], correspondiente a los protones del grupo metileno del iluro.

Por último, el compuesto **31** muestra un multiplete a 6.11 ppm.

Por otro lado, el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de estos complejos muestra una señal a -24.6 (**29**), -21.9 (**30**) y -33.2 (**31**) ppm, correspondientes a los átomos de fósforo del auraciclo que, al igual que en los descritos en el capítulo anterior, resuenan en la parte negativa del espectro, y que aparece ensanchada por acoplamiento con los átomos de flúor de los grupos C_6F_5 *trans* a ellos.

Además, todos ellos presentan otra señal correspondiente a los átomos de fósforo exocíclicos, que en complejo **29** aparece como un triplete a 39.4 ppm, por acoplamiento con los anteriores [$J(\text{P-P}) = 13.3$ Hz]; como singlete a 32.5 en el complejo **30**; y como un doblete de multipletes centrado a 14.7 ppm para **31**, como consecuencia del acoplamiento con los núcleos activos magnéticamente de ^{107}Ag y ^{109}Ag [$J(\text{P-Ag}) \sim 596$ Hz], no distinguiéndose ambos valores de la constante de acoplamiento.

La reacción de los compuestos **29**, **30** y **31** con $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$ en proporción equimolecular produce la abstracción del protón del carbono metanúrico por parte del ligando acetilacetato, con formación de acacH y simultánea coordinación del fragmento AuPPh_3 a dicho carbono, obteniéndose los complejos **32**, **33** y **34**, tal como esquematizamos en la siguiente ecuación.



(ecuación 57)

Se trata de compuestos de color amarillo intenso, estables al aire y la humedad por tiempo indefinido. Son solubles en diclorometano, cloroformo y acetona e insolubles en éter dietílico y hexano.

En disolución acetónica se comportan como electrolitos uni-univalentes, de acuerdo con la formulación propuesta.

Sus espectros IR presentan características comunes con los de los compuestos de partida **29-31**, sin embargo, y a diferencia de ellos, presentan una característica común, que radica en la presencia de una doble banda a 864 (m) y 836 (m) cm^{-1} (**32**), 865 (m) y 899 (m) cm^{-1} (**34**) o una muy ancha a 860 (m, br) cm^{-1} para **33**, que no están presentes en el compuesto de partida y que podrían corresponder con una nueva vibración propia del sistema CM_2 .

Sus espectros de ^{19}F RMN son virtualmente idénticos a los productos de partida, con un ligero desplazamiento de las señales a posiciones más apantalladas (ver tabla 22).

Sus espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN, a semejanza de los compuestos de partida, muestran una señal ancha correspondiente a los dos átomos de fósforo del auracilo, que también resuenan a campos más altos que los correspondientes complejos de partida.

Así mismo, muestran una señal perteneciente al grupo AuPPh_3 a 38.1 (t) [J(P-P) = 7 Hz] (**32**), 34.9 (t) [J(P-P) = 10.3 Hz] (**33**) y 44.6 (s) ppm (**34**). Estas dos últimas muestran además un singlete a 31.4 ppm, que proviene del fósforo del iluro (**33**) y un doblete de dobletes para el del grupo AgPPh_3 a 12.9 ppm [J(P- ^{109}Ag) = 603.6 Hz, J(P- ^{107}Ag) = 522.6 Hz]; [J(P- ^{109}Ag)/J(P- ^{107}Ag) = 1.15].

TABLA 21. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES DE LOS COMPLEJOS 29-34

Compuesto	Rdto (%)	Pto. Fusión (°C)	Análisis ^a % C % H	Λ_m^b	
29 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}(\text{AuPPH}_3))]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	80	122	43.15 (43.15)	2.8 (2.5)	148
30 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}(\text{AuCH}_2\text{PPh}_3))]\text{ClO}_4$	70	118 (d)	44.9 (45.25)	2.75 (2.55)	156
31 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}(\text{AgPPH}_3))]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	91	116 (d)	45.8 (45.8)	2.6 (2.6)	146
32 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{AuPPH}_3)_2)]\text{ClO}_4$	75	124	45.7 (45.4)	2.9 (2.6)	166
33 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{AuCH}_2\text{PPh}_3)(\text{AuPPH}_3))]\text{ClO}_4$	64	82 (d)	45.4 (45.6)	3.3 (2.7)	178
34 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{AgPPH}_3)(\text{AuPPH}_3))]\text{ClO}_4$	66	120	46.4 (46.1)	2.7 (2.7)	147

^a Valores calculados entre paréntesis

^b En acetona, $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

TABLA 22. DATOS DE RMN DE ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ Y ^{19}F DE LOS COMPLEJOS 29-34

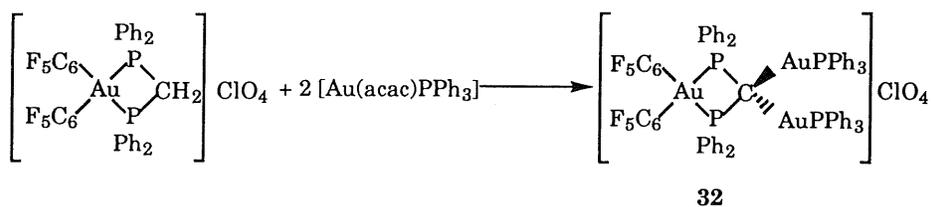
Compuesto	^1H RMN (δ)		$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (δ)			^{19}F RMN (δ)		
	CH	CH_2	P-Au-P	ML	o-F	p-F	m-F	
29 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3))]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	6.54 ("c") [J(H-P) = 8.1 Hz]		-24.6 (m) [J(P-P) = 13.3 Hz]	39.4 (t)	-120.2 (m)	-155.3 (t)	-159.9 (m)	
30 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}(\text{AuCH}_2\text{PPh}_3))]\text{ClO}_4$	5.79 (t) [J(H-P)=8.6 Hz]	1.75 (d) [J(H-P)=13.2 Hz]	-21.9 (m)	32.5 (s)	-119.8 (m)	-155.9 (t)	-160.2 (m)	
31 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}(\text{AgPPh}_3))]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	6.11 (m)		-33.2 (m) [J(P-Ag) ~ 596 Hz]	14.7 (dm)	-120.7 (m)	-155.7 (t)	-160.3 (m)	
32 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2)]\text{ClO}_4$			-29.5 (m) [J(P-P) = 7 Hz]	38.1 (t)	-121.5 (m)	-156.3 (t)	-160.5 (m)	
33 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{AuCH}_2\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3))]\text{ClO}_4$		1.69 (d) [J(H-P)=12.7 Hz]	-32.5 (m)	31.4 (s) 34.9 (t) [J(P-P) = 10.3 Hz]	-121.0 (m)	-156.9 (t)	-160.9 (m)	
34 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{AgPPh}_3)(\text{AuPPh}_3))]\text{ClO}_4$			-35.3 (m)	44.6 (s) 12.9 (dd) [J(P-109 Ag) = 603.6 Hz] [J(P-107 Ag) = 522.6 Hz]	-121.6 (m)	-156.6 (t)	-160.8 (m)	

^a La señal correspondiente al anión BF_4^- en el RMN de ^{19}F aparece a -151.3 (s)

Por último, estos compuestos han sido caracterizados por espectroscopía de masas (FAB +). En los tres casos se observa el pico correspondiente al ión molecular a 1831 (38%) (**32**), 1845 (43%) (**33**) y 1743 (43%) (**34**), cuyas distribuciones isotópicas simuladas coinciden con las experimentales.

Por otro lado, dada la naturaleza simétrica del complejo **32**, pensamos que un proceso directo para su obtención podría consistir en la doble desprotonación del complejo catiónico $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2]\text{ClO}_4$.

Así, ensayamos su reacción con $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$ en proporción molar 1:2, obteniéndose, de nuevo, el mismo complejo **32** con un rendimiento del 75%, muy similar al obtenido según el proceso descrito en la ecuación 57.



(ecuación 58)

Por último, dado el interés estructural que presentan estos complejos, se ha determinado la estructura cristalina del compuesto **32** a partir de monocristales obtenidos por lenta difusión de hexano en una disolución del mismo en diclorometano a -40°C . Su estructura aparece recogida en la figura 16 y confirma la esperada, basándose en datos espectroscópicos.

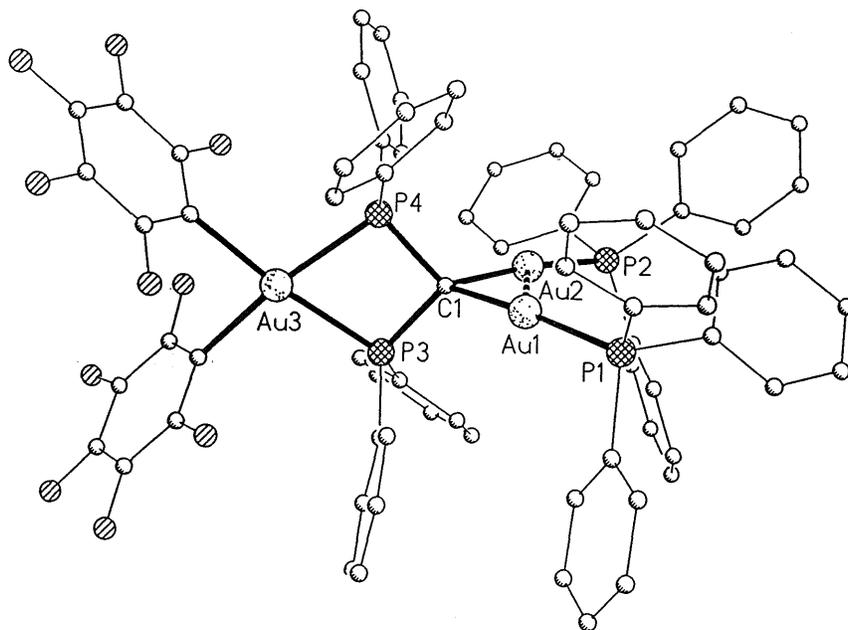


Fig. 16. Estructura cristalina de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{PPh}_2)_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2)]\text{ClO}_4$ (32)

Esta contiene un centro de oro(III) en un entorno prácticamente plano cuadrado, formado por dos grupos C_6F_5 en posición *cis* y los dos átomos de fósforo de la difosfina. El ángulo C-Au-C es de $87.9(12)^\circ$, es decir, ligeramente distorsionado respecto de una disposición plano cuadrada.

El ángulo P-Au-P, de $70.5(3)^\circ$, es más cerrado que el que corresponde a la misma disposición y puede ser explicado por la naturaleza quelato del ligando.

El átomo de oro(III) se encuentra 0.047 \AA por encima del plano formado por los dos átomos de fósforo y los dos átomos de carbono de su esfera de coordinación.

TABLA 23. PRINCIPALES DISTANCIAS (Å) Y ANGULOS DE ENLACE (°) DE
 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2)_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ (32)

Au(1)-Au(2)	2.826 (2)	Au(1)-P(1)	2.257 (10)
Au(1)-C(1)	2.087 (25)	Au(2)-P(2)	2.278 (9)
Au(2)-C(1)	2.079 (25)	Au(3)-P(3)	2.343 (8)
Au(3)-P(4)	2.351 (8)	Au(3)-C(111)	2.154 (33)
Au(3)-C(121)	2.053 (28)	P(1)-C(11)	1.827 (25)
P(1)-C(21)	1.840 (29)	P(1)-C(31)	1.844 (29)
P(2)-C(41)	1.802 (26)	P(2)-C(51)	1.802 (26)
P(2)-C(61)	1.793 (21)	P(3)-C(1)	1.764 (25)
P(3)-C(71)	1.794 (21)	P(3)-C(81)	1.823 (27)
P(4)-C(1)	1.838 (25)	P(4)-C(91)	1.766 (25)
P(4)-C(101)	1.810 (23)	C(111)-C(112)	1.278 (63)
C(111)-C(116)	1.479 (61)	C(112)-C(113)	1.205 (58)
C(112)-F(1)	1.308 (49)	C(113)-C(114)	1.199 (61)
C(113)-F(2)	1.253 (63)	C(114)-C(115)	1.271 (70)
C(114)-F(3)	1.406 (44)	C(115)-C(116)	1.606 (60)
C(115)-F(4)	1.471 (55)	C(116)-F(5)	1.403 (63)
C(121)-C(122)	1.323 (46)	C(121)-C(126)	1.389 (58)
C(122)-C(123)	1.365 (42)	C(122)-F(6)	1.373 (49)
C(123)-C(124)	1.369 (61)	C(123)-F(7)	1.366 (42)
C(124)-C(125)	1.322 (57)	C(124)-F(8)	1.269 (43)
C(125)-C(126)	1.370 (52)	C(125)-F(9)	1.372 (56)
C(126)-F(10)	1.378 (47)	Cl(1)-O(1)	1.388 (32)
Cl(1)-O(2)	1.310 (39)	Cl(1)-O(3)	1.370 (51)
Cl(1)-O(4)	1.435 (56)	C(2)-Cl(2)	1.770 (56)
C(2)-Cl(3)	1.785 (59)		
Au(2)-Au(1)-P(1)	129.2(3)	Au(2)-Au(1)-C(1)	47.2(7)
P(1)-Au(1)-C(1)	173.5(7)	Au(1)-Au(2)-P(2)	136.6(2)
Au(1)-Au(2)-C(1)	47.4(7)	P(2)-Au(2)-C(1)	170.9(7)
P(3)-Au(3)-P(4)	70.5(3)	P(3)-Au(3)-C(111)	100.5(9)
P(4)-Au(3)-C(111)	171.0(9)	P(3)-Au(3)-C(121)	169.8(8)
P(4)-Au(3)-C(121)	101.0(8)	C(111)-Au(3)-C(121)	87.9(12)
Au(1)-P(1)-C(11)	112.8(9)	Au(1)-P(1)-C(21)	110.3(8)
C(11)-P(1)-C(21)	108.3(11)	Au(1)-P(1)-C(31)	117.1(9)
C(11)-P(1)-C(31)	105.7(11)	C(21)-P(1)-C(31)	101.8(14)
Au(2)-P(2)-C(41)	108.9(9)	Au(2)-P(2)-C(51)	115.9(8)
C(41)-P(2)-C(51)	109.8(13)	Au(2)-P(2)-C(61)	107.5(9)
C(41)-P(2)-C(61)	107.6(11)	C(51)-P(2)-C(61)	106.7(11)
Au(3)-P(3)-C(1)	97.1(8)	Au(3)-P(3)-C(71)	118.2(8)

TABLA 23 (CONT.). PRINCIPALES DISTANCIAS (Å) Y ANGULOS DE ENLACE (°) DE [Au(C₆F₅)₂(PPh₂)₂C(AuPPh₃)₂]ClO₄ (32)

C(1)-P(3)-C(71)	110.8(12)	Au(3)-P(3)-C(81)	111.3(7)
C(1)-P(3)-C(81)	113.6(12)	C(71)-P(3)-C(81)	106.0(9)
Au(3)-P(4)-C(1)	94.7(8)	Au(3)-P(4)-C(91)	109.2(7)
C(1)-P(4)-C(91)	117.0(12)	Au(3)-P(4)-C(101)	116.4(8)
C(1)-P(4)-C(101)	113.9(11)	C(91)-P(4)-C(101)	105.7(10)
Au(1)-C(1)-Au(2)	85.4(7)	Au(1)-C(1)-P(3)	119.5(17)
Au(2)-C(1)-P(3)	117.9(12)	Au(1)-C(1)-P(4)	118.5(12)
Au(2)-C(1)-P(4)	119.9(17)	P(3)-C(1)-P(4)	97.6(10)
P(1)-C(11)-C(12)	122.2(8)	P(1)-C(11)-C(16)	117.7(8)
P(1)-C(21)-C(22)	116.1(8)	P(1)-C(21)-C(26)	123.9(8)
P(1)-C(31)-C(32)	122.9(8)	P(1)-C(31)-C(36)	116.8(8)
P(2)-C(41)-C(42)	116.5(9)	P(2)-C(41)-C(46)	122.2(8)
P(2)-C(51)-C(52)	120.7(7)	P(2)-C(51)-C(56)	119.0(7)
P(2)-C(61)-C(62)	119.2(7)	P(2)-C(61)-C(66)	120.8(7)
P(3)-C(71)-C(72)	119.5(7)	P(3)-C(71)-C(76)	120.4(7)
P(3)-C(81)-C(82)	120.3(5)	P(3)-C(81)-C(86)	119.0(5)
P(4)-C(91)-C(92)	119.9(6)	P(4)-C(91)-C(96)	120.1(6)
P(4)-C(101)-C(102)	118.9(8)	P(4)-C(101)-C(106)	120.7(8)
Au(3)-C(111)-C(112)	133.0(29)	Au(3)-C(111)-C(116)	110.4(29)
C(112)-C(111)-C(116)	116.6(34)	C(111)-C(112)-C(113)	132.2(45)
C(111)-C(112)-F(1)	107.8(34)	C(113)-C(112)-F(1)	120.0(47)
C(112)-C(113)-C(114)	121.1(52)	C(112)-C(113)-F(2)	128.2(45)
C(114)-C(113)-F(2)	110.5(41)	C(113)-C(114)-C(115)	123.4(44)
C(113)-C(114)-F(3)	138.4(50)	C(115)-C(114)-F(3)	98.0(36)
C(114)-C(115)-C(116)	121.0(37)	C(114)-C(115)-F(4)	140.4(36)
C(116)-C(115)-F(4)	98.6(34)	C(111)-C(116)-C(115)	105.8(39)
C(111)-C(116)-F(5)	125.6(35)	C(115)-C(116)-F(5)	128.3(37)
Au(3)-C(121)-C(122)	128.2(29)	Au(3)-C(121)-C(126)	120.5(24)
C(122)-C(121)-C(126)	111.0(30)	C(121)-C(122)-C(123)	127.5(38)
C(121)-C(122)-F(6)	114.0(28)	C(123)-C(122)-F(6)	118.3(31)
C(122)-C(123)-C(124)	121.4(34)	C(122)-C(123)-F(7)	117.6(34)
C(124)-C(123)-F(7)	120.9(28)	C(123)-C(124)-C(125)	111.7(34)
C(123)-C(124)-F(8)	117.4(37)	C(125)-C(124)-F(8)	130.8(45)
C(124)-C(125)-C(126)	127.1(44)	C(124)-C(125)-F(9)	112.3(34)
C(126)-C(125)-F(9)	120.3(37)	C(121)-C(126)-C(125)	120.8(37)
C(121)-C(126)-F(10)	121.9(30)	C(125)-C(126)-F(10)	116.7(37)
O(1)-Cl(1)-O(2)	116.3(24)	O(1)-Cl(1)-O(3)	107.8(24)
O(2)-Cl(1)-O(3)	126.3(30)	O(1)-Cl(1)-O(4)	109.0(27)
O(2)-Cl(1)-O(4)	102.4(27)	O(3)-Cl(1)-O(4)	90.3(30)
Cl(2)-C(2)-Cl(3)	107.0(28)		

Además, el átomo de carbono metanúrico actúa como puente entre dos unidades AuPPh₃, en una situación semejante a la descrita para el complejo **16**. En este caso, de nuevo, se observa una distancia corta Au-Au de 2.826(2) Å.

Una interacción enlazante entre ambos átomos de oro provocaría distorsiones significativas de la disposición lineal de los mismos. En esta estructura podemos observar distorsiones de 7 y 10° respectivamente, superiores a las encontradas en **16**, aunque los ángulos medidos todavía distan de los de una disposición trigonal.

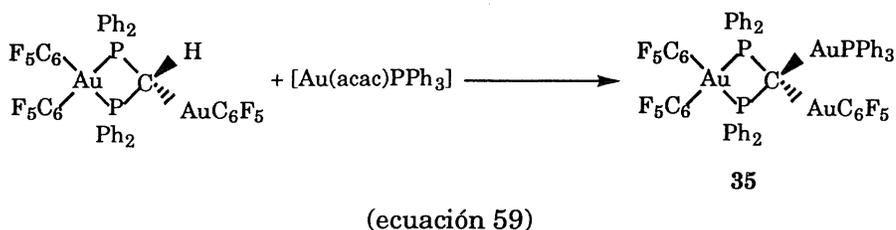
Se pueden hacer, de nuevo, parecidas consideraciones a las realizadas en **16** respecto de la posible existencia de un enlace de tres centros y dos electrones entre el carbono y los dos átomos de oro(I). De nuevo, el ángulo Au-C-Au resulta ser agudo (85.4(7)°); más cerrado que en **16** (90.2(4)°). Así mismo, se observan distancias C-P de 1.764(25) y 1.838(25) Å, ligeramente más cortas que las encontradas en el precursor [Au(C₆F₅)₂((PPh₂)₂CH₂)]ClO₄,^[66] que son de 1.845(9) Å.

Sin embargo, no se observa el esperado aumento del ángulo P-C-P a valores próximos a 120°, sino un ángulo agudo de 97.6(10)°, inferior incluso al que correspondería a una hibridación *sp*³ ideal, aunque esto podría ser debido al constreñimiento creado por el anillo de cuatro miembros.

Además de los complejos catiónicos descritos, pensamos en la preparación de derivados neutros o aniónicos, en los que el ligando dimetanuro se comportara igualmente como donador de ocho electrones, formando especies trinucleares.

Para ello, elegimos como producto de partida el metanuro neutro [Au(C₆F₅)₂((PPh₂)₂CHAu(C₆F₅))],^[5] y ensayamos sus reacciones con los acetilacetato complejos neutros o aniónicos respectivamente

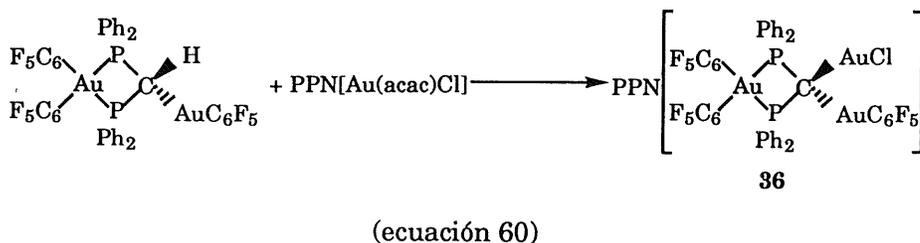
[Au(acac)PPh₃] y PPN[Au(acac)Cl]. Cuando se adiciona [Au(acac)PPh₃] sobre una disolución en diclorometano del metanuro complejo indicado y se mantiene en agitación durante dos horas, se produce un cambio en la coloración a amarillo. De la disolución puede obtenerse el complejo **35** por adición de hexano, según el proceso esquematizado en la siguiente ecuación.



Este compuesto es un sólido amarillo intenso, estable al aire y la humedad. Es soluble en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico e insoluble en hexano.

En disolución de acetona presenta una conductividad relativamente alta ($28 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$), pero muy alejada de la característica para electrolitos uni-univalentes. Sus datos analíticos y propiedades físicas se encuentran en la tabla 24.

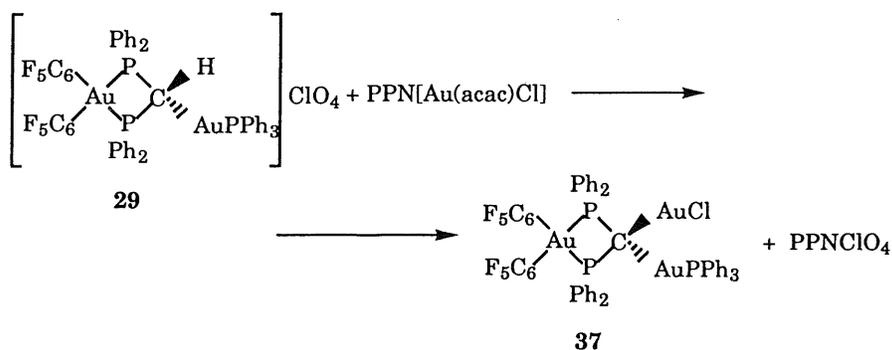
Por otro lado, la reacción entre el mismo metanuro y PPN[Au(acac)Cl] transcurre igualmente con desprotonación e introducción de la unidad AuCl, como se muestra en la ecuación siguiente.



El nuevo complejo aniónico **36** es también un sólido de color amarillo, cuya estabilidad es menor a la de los derivados anteriores. Así, se descompone lentamente en estado sólido y rápidamente en disolución. Es soluble en diclorometano, cloroformo y acetona e insoluble en hexano.

En disolución de acetona, la medida de conductividad presenta un valor de $132 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, de acuerdo con lo esperado para electrolitos uni-univalentes.

Otro derivado trinuclear nuestro se obtiene por reacción del mismo acetilacetonato derivado y el metanuro catiónico $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{PPh}_2)_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3))]\text{ClO}_4$ (**29**).



(ecuación 61)

Este compuesto, como todos los derivados trinucleares, es también de color amarillo y de estabilidad moderada, aunque superior a la de **36**. Es soluble en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico e insoluble en hexano.

En disolución acetónica, igual que ocurría para el complejo **35**, presenta una conductividad ligeramente elevada respecto de la esperada para compuestos neutros, aunque alejada de la característica para electrolitos uni-univalentes.

El espectro IR de los complejos **35** y **36** muestra dos bandas a 950 (vs) y 965 (vs) cm^{-1} (**35**) ó a 953 (vs) y 963 (m) cm^{-1} (**36**), correspondientes a los grupos C_6F_5 unidos a oro(I) y oro(III), respectivamente. En el complejo **37** aparece una única banda a 964 (vs) cm^{-1} . En la región de 800 cm^{-1} , este último, muestra dos bandas a 785 (m) y 793 (m) cm^{-1} , características de *cis*-bis(pentafluorofenil) derivados. Este hecho no puede ser observado en los otros dos, ya que se produce un solapamiento de las vibraciones debidas a los grupos C_6F_5 en *cis* con el que se encuentra unido a oro(I).

Por otro lado, los complejos **36** y **37** muestran una vibración a 326 (m) y 329 (m) cm^{-1} , que corresponde a la vibración de tensión $\nu(\text{Au-Cl})$.

Para terminar, merece la pena comentar la existencia en estos complejos de una doble banda a 861 (s), 847 (s) cm^{-1} (**35**) o una banda ancha a 846 (w,br) y 820 (w,br) cm^{-1} para **36** y **37** respectivamente, que pensamos corresponde a alguna vibración del sistema CM_2 .

En los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de estos tres complejos aparece una señal a -32.5 (**35**), -26.9 (**36**) y -28.0 (**37**), correspondiente a los fósforos del auraciclo y que resulta ensanchada por acoplamiento con los átomos flúor de los grupos C_6F_5 en posición *trans*. Los complejos **35** y **37** muestran además una señal a 35.0 (t) [$J(\text{P-P}) = 10.3$ Hz] y a 34.1 (t) [$J(\text{P-P}) = 10.8$ Hz], correspondiente al átomo de fósforo de trifenilfosfina unida al centro de oro(I), y que resuena como triplete por acoplamiento con los átomos de fósforo endocíclicos. El complejo **36** muestra la esperada señal a 21.7(s) debida al catión PPN^+ .

El espectro de RMN de ^{19}F del complejo **35** muestra dos grupos de señales en proporción relativa 1:2, cada uno de ellos compuesto por tres señales, correspondientes a los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta*

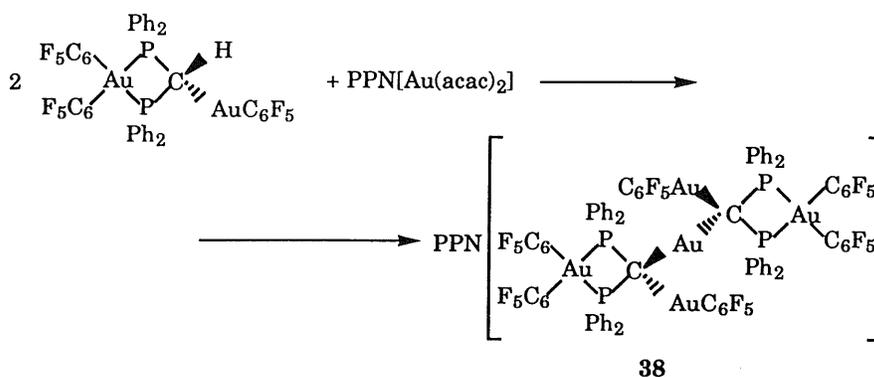
de los dos tipos de grupos C_6F_5 , el unido a oro(I) y los dos unidos a oro(III), respectivamente.

Para el complejo **36**, la falta de estabilidad en disolución ha impedido el registro de su RMN de ^{19}F , mientras que el del complejo **37** muestra un único tipo de grupos C_6F_5 , lo que está de acuerdo con la formulación propuesta.

De los resultados descritos hasta aquí, se deduce que el uso de acetilacetonato compuestos de oro posibilita la abstracción de protones y la introducción del grupo AuL en su lugar.

El complejo $PPN[Au(acac)_2]$, cuya preparación hemos descrito en el capítulo anterior, debería comportarse como un abstrator de dos protones simultáneamente, dando complejos de elevada nuclearidad.

Así, la reacción transcurre con formación de dos moles de acetilacetona, aislándose el complejo pentanuclear **38** que se indica en la siguiente ecuación.



Este complejo, es un sólido de color naranja, moderadamente estable frente al aire y la humedad, que se descompone lentamente en estado sólido y más rápidamente en disolución, por lo que conviene

guardarlo bajo nitrógeno.

Es soluble en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico e insoluble en hexano. En disolución acetónica presenta una conductividad característica de electrolitos uni-univalentes. Sus datos analíticos y propiedades físicas se encuentran recogidos en la tabla 24.

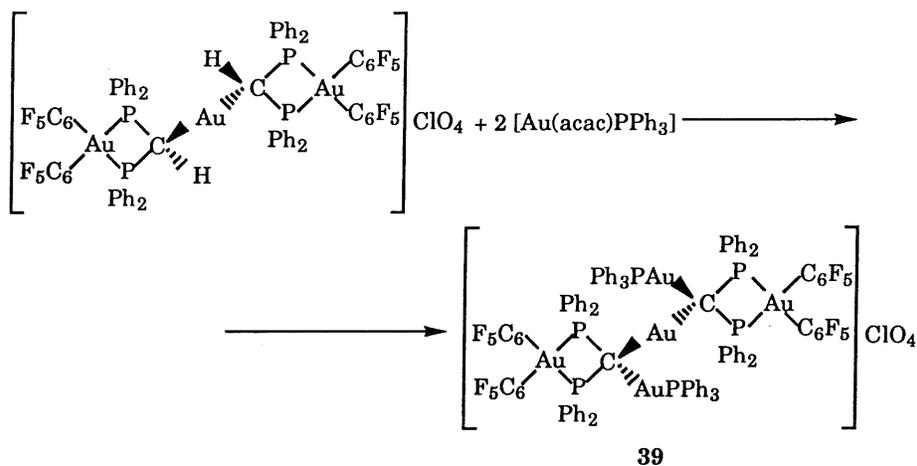
Su espectro IR muestra, entre otras, absorciones a 951 (vs), 963 (vs) cm^{-1} , que indican la existencia de grupos C_6F_5 unidos a oro(I) y oro(III) respectivamente. Así mismo, y al igual que en los complejos anteriores, aparece una banda ancha a 861 (m) cm^{-1} , correspondiente al sistema CAu_2 .

Su espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN muestra dos señales a 21.7 (s) y -34.0 (m), correspondiente a los fósforos del catión y a los del auraciclo respectivamente, siendo esta última señal ancha por acoplamiento con los átomos de flúor de los grupos C_6F_5 *trans* a ellos.

Su estabilidad en disolución es insuficiente para realizar el registro de su espectro de RMN de ^{19}F .

Por último, su espectro de masas (FAB-) muestra un pico, cuya relación $m/z = 2751$ (100%) corresponde con el peso molecular del anión, y cuya distribución isotópica ideal está de acuerdo con la experimental.

Se puede preparar un compuesto catiónico pentanuclear semejante al anterior por reacción entre $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2)_2\text{CH}\}]_2\text{Au} \text{ClO}_4$ ^[5] y $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$, según un proceso como el que se representa a continuación.



(ecuación 63)

Se trata de un compuesto naranja, estable al aire y la humedad y se comporta como un electrolito uni-univalente en disolución de acetona. Es soluble en diclorometano, acetona y cloroformo e insoluble en éter dietílico y hexano.

Su espectro IR muestra, entre otras, dos bandas a 795 (m) y 790 (m) cm^{-1} , que indican la presencia de dos grupos C_6F_5 en posición *cis*. Además, muestra la banda ancha a 853 (m) cm^{-1} , característica de del sistema CM_2 , así como una banda a 537 (s) cm^{-1} , que indica la existencia de PPh_3 coordinada.

En su espectro de ^{19}F RMN aparecen las resonancias debidas a un único tipo de grupos pentafluorofenilo.

Su espectro de RMN de $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ muestra dos señales. La primera corresponde a los átomos de fósforo de los ligandos PPh_3 a 35.0 (t) [$\text{J}(\text{P}-\text{P}) = 12.5 \text{ Hz}$], que resuena como triplete por acoplamiento con los átomos de fósforo del anillo. Este hecho indica que ambas moléculas de PPh_3 son equivalentes. La segunda es una señal ancha como consecuencia del acoplamiento con los átomos de flúor de los grupos

C₆F₅ en *trans*, y que aparece en una posición de campo alto propia de átomos de fósforo pertenecientes a ciclos de cuatro átomos (-31.0 ppm).

Por último, en su espectro de masas (FAB+) aparece el pico que corresponde al ión molecular a $m/z = 1831$ (43%), estando igualmente de acuerdo la distribución isotópica ideal con la encontrada experimentalmente.

Las reacciones correspondientes a la preparación de metanuro complejos derivados del ligando bis(difenilfosfino)metano, que hemos descrito en el presente capítulo se encuentran recogidas de manera resumida en el esquema 5.

TABLA 24. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES DE LOS COMPLEJOS 35-39

Compuesto	Rdto (%)	Pto. Fusión (°C)	% C	% H	% N	Λ_m^b
			Análisis ^a			
35 [Au(C ₆ F ₅) ₂ ((Ph ₂ P) ₂ C(AuC ₆ F ₅ (AuPPh ₃))]]	69	118 (d)	41.9 (41.5)	2.3 (2.05)		28
36 PPN [Au(C ₆ F ₅) ₂ ((Ph ₂ P) ₂ C(AuC ₆ F ₅ (AuCl))]]	50	64 (d)	46.85 (46.5)	2.6 (2.45)	0.55 (0.7)	132
37 [Au(C ₆ F ₅) ₂ ((Ph ₂ P) ₂ C(AuCl)(AuPPh ₃))]]	75	88 (d)	40.7 (41.1)	2.2 (2.2)		30
38 PPN [[Au(C ₆ F ₅) ₂ ((Ph ₂ P) ₂ C(AuC ₆ F ₅))]] ₂ Au]	94	78 (d)	45.1 (44.7)	2.2 (2.15)	0.3 (0.4)	146
39 [[Au(C ₆ F ₅) ₂ ((Ph ₂ P) ₂ C(AuPPh ₃))]] ₂ Au] ClO ₄	50	157	44.35 (43.95)	3.0 (2.6)		118

^a Valores calculados entre paréntesis

^b En acetona, ohm⁻¹cm²mol⁻¹

TABLA 25. DATOS DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ Y ^{19}F DE LOS COMPLEJOS 35-39

Compuesto	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (δ)			^{19}F RMN (δ)		
	P-Au-P	ML		o-F	p-F	m-F
35 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{AuC}_6\text{F}_5)(\text{AuPPh}_3)]$	-32.5 (m)	35.0 (t) [J(P-P) = 10.3 Hz]		-116.7 (m)	-157.4 (t) [J(F-F) = 19.5 Hz]	-161.1 (m)
				-120.5 (m)	-161.7 (t) [J(F-F) = 20.6 Hz]	-163.7 (m)
36 PPN $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{AuC}_6\text{F}_5)(\text{AuCl})]$ *	-26.9 (m)					
37 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{AuCl})(\text{AuPPh}_3)]$	-28.0 (m)	34.1 (t) [J(P-P) = 10.8 Hz]		-120.2 (m)	-156.9 (t) [J(F-F) = 19.5 Hz]	-160.8 (m)
38 PPN $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{AuC}_6\text{F}_5)]_2\text{Au}$ *	-34.0 (m)					
39 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)]_2\text{Au}$ ClO_4	-31.0 (m)	35.0 (t) [J(P-P) = 12.5 Hz]		-121.5 (m)	-156.2 (t) [J(F-F) = 20.1 Hz]	-160.5 (m)

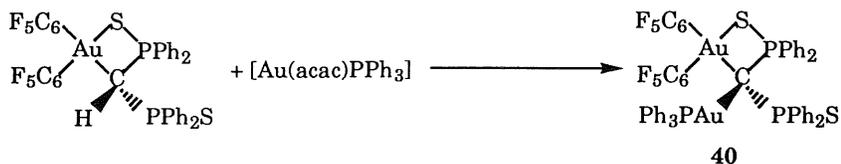
* En el RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de estos compuestos aparece la señal correspondiente al catión PPN⁺ a 21.7 ppm.

En estos dos últimos capítulos hemos visto la preparación de metanuro complejos de oro con un auraciclo formado por un átomo de oro, dos de fósforo y uno de carbono.

Por otro lado, recientemente^[67] se ha descrito la preparación de un metanuro complejo con un auraciclo de cuatro átomos en el que, a diferencia de los anteriores, se utiliza el sulfuro de bis(difenilfosfino) metano como ligando precursor, lo que origina un ciclo asimétrico.

Este complejo, todavía presenta un protón susceptible de ser abstraído por el acetilacetato complejo indicado.

Así, su reacción con $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$ transcurre con desprotonación y coordinación del grupo AuPPh_3 sobre el carbono metanúrico, manteniendo el extremo S-donor libre del producto de partida inalterado.



(ecuación 64)

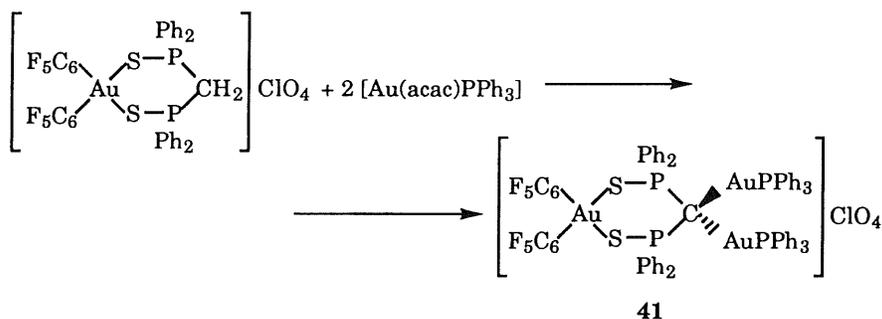
El complejo **40** se aísla como un sólido amarillo, estable a temperatura ambiente frente al aire y la humedad. Es soluble en diclorometano, cloroformo y acetona, comportándose en este último disolvente como no conductor. Es insoluble en éter dietílico y hexano.

El espectro IR, al igual que el metanuro complejo de partida, muestra dos vibraciones correspondientes a la vibración de tensión $\nu(\text{P-S})$ a 575 (w) y 625 (m) cm^{-1} , asignables al átomo de azufre coordinado al átomo de oro y al que se encuentra libre respectivamente.^[67]

Su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra tres señales a 46.9 (s), 37.5 (s) y 34.8 (s) ppm, de acuerdo con la existencia de tres tipos diferentes de fósforo en la molécula. Como ya ocurría en el producto de partida, no se observan acoplamientos entre los diferentes átomos de fósforo.[68]

Por último, y con miras a obtener un metanuro monoauracíclico simétrico, derivado del ligando SdppmS, hemos ensayado la reacción entre el complejo catiónico $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{SPPH}_2)_2\text{CH}_2\}]\text{ClO}_4$ y $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$ en relación molar 1:2 respectivamente.

En este caso, al igual que hemos visto que sucedía en el proceso esquematizado en la ecuación 58, la reacción transcurre con doble desprotonación del grupo metileno e introducción de dos grupos AuPPh_3 .



(ecuación 65)

Este complejo se aísla como sólido de color amarillo pálido y es estable frente al aire y la humedad por tiempo indefinido. Es soluble en diclorometano, cloroformo y acetona, comportándose en este último como electrolito uni-univalente (ver tabla 26). Es insoluble en éter dietílico y hexano.

Merece la pena destacar la existencia en su espectro IR de una única vibración $\nu(\text{P-S})$ a 570 (m) cm^{-1} , semejante a la que aparece en el

producto de partida, lo que indica la coordinación de los dos átomos de azufre al centro de oro(III). Este hecho, queda confirmado en su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, en el que aparecen únicamente dos tripletes a 43.9 y 36.3 ppm, con una constante de acoplamiento de 5.6 Hz, lo que indica la equivalencia, tanto de los dos átomos de fósforo del anillo, como de los de las dos moléculas de PPh_3 .

TABLA 26. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES DE LOS COMPLEJOS 40-41

Compuesto	Rdto (%)	Análisis ^a		Λ_m^b
		%C	%H	
40 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{SPPPh}_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)\text{PPh}_2\text{S})]$	53	45.65 (45.95)	2.8 (2.45)	16
41 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{SPPPh}_2)_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2)]\text{ClO}_4$	80	43.65 (43.95)	2.35 (2.5)	143

^a Valores calculados entre paréntesis

^b En acetona, $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$

TABLA 27. DATOS DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ DE LOS COMPLEJOS 40-41

Compuesto	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (δ)		
	Au-PPh ₃	Au-SPPPh ₂	Ph ₂ PS
40 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{SPPPh}_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)\text{PPh}_2\text{S})]$	37.5 (s)	46.9 (s)	34.8 (s)
41 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{SPPPh}_2)_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2)]\text{ClO}_4$	36.3 (t)	43.9 (t)	
	[J(P-P) = 5.6 Hz]		

II-3 METANURO COMPLEJOS NO CICLICOS

En los capítulos anteriores hemos estudiado la preparación de metanuro derivados de ligandos con dos (o tres en su caso) átomos de fósforo, lo que facilita la formación de estructuras anulares, ya sea diauraciclos de ocho átomos o bien monoauraciclos de cuatro.

Por otro lado, los precursores para los anteriores han sido difosfino (o trifosfino) complejos que presentan grupos metileno (o metilino) unidos a dos (o tres) átomos de fósforo suficientemente electronegativos, para aumentar la acidez de los protones, facilitando así su abstracción.

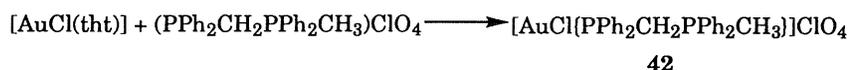
Alternativamente, nos propusimos para finalizar nuestro Trabajo, la preparación de metanuros no cíclicos, cuya preparación, teniendo en cuenta lo expuesto más arriba, abordamos desde dos diferentes estrategias.

La primera, basada en la utilización de ligandos del tipo $(PPh_2CH_2PPh_2CH_3)^+$, que presentan las siguientes ventajas: en primer lugar, posee un grupo metileno puente entre dos átomos de fósforo que, de acuerdo con lo comentado, presentarán cierta acidez; en segundo lugar, el hecho de que uno de los átomos de fósforo se encuentre cuaternizado genera una carga positiva neta sobre éste, lo que incrementará la acidez de los protones metilénicos; por último, precisamente esta cuaternización utiliza la densidad electrónica de este átomo de fósforo, imposibilitándolo para actuar como P-dador, lo que impide la formación de metalociclos.

La segunda estrategia está basada en la utilización del complejo $[Au(C_6F_5)_3(PPh_2CH_2PPh_2)]$, en el que, a pesar de tener un átomo de fósforo libre, el hecho de que el átomo de oro(III) tenga su esfera de

coordinación saturada impedirá la formación de ciclos; o bien de complejos como $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{X}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{AuX}]$ ($\text{X} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{Cl}$) ó $[(\text{AuC}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2\}]$, en los que la difosfina actúe como puente entre dos centros metálicos cuya esfera de coordinación se encuentre también saturada.

Así, respecto del primer punto, pensamos iniciar nuestro estudio con complejos de oro(I) que contengan el ligando fosfino-fosfonio mencionado, como el ya descrito $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{CH}_3\}]\text{ClO}_4$ o el correspondiente cloro derivado, cuya preparación hemos realizado a través de un proceso como el representado en la ecuación 66.



42

(ecuación 66)

Se trata de un sólido blanco, estable frente al aire y la humedad, soluble en diclorometano, cloroformo y acetona e insoluble en éter dietílico y hexano. En disolución acetónica se comporta como electrolito uni-univalente. Los espectros de RMN de ^{31}P (^1H), ^1H e IR del nuevo complejo preparado son semejantes a los del pentafluorofenil derivado^[69] (ver tabla 29), aunque en éste, naturalmente, no aparecen bandas debidas al grupo C_6F_5 , y en cambio aparece una banda a 329 (m) cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{Au}-\text{Cl})$.

A partir de los dos complejos anteriores, hemos ensayado sus posibilidades para la preparación de metanuro complejos polinucleares.

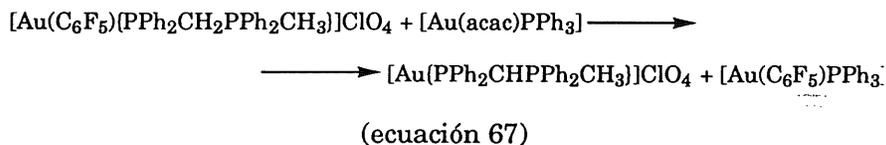
Así, cuando se lleva a cabo la reacción entre el pentafluorofenil complejo y $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$ en proporciones equimoleculares en diclorometano, se observan los siguientes hechos: inmediatamente aparece una coloración amarilla, que posteriormente va decolorando a

la vez que se produce la aparición de un precipitado blanco. Tras una hora de reacción se separa por filtración un sólido, cuyos datos analíticos coinciden con los esperados para $[\text{Au}(\text{PPh}_2\text{CHPPh}_2\text{CH}_3)]\text{ClO}_4$.

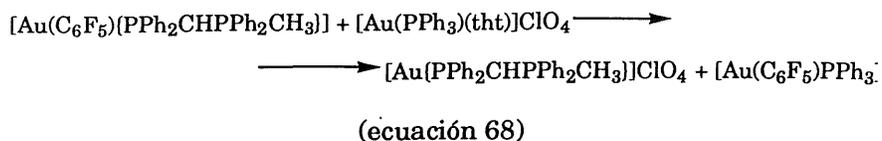
Su espectro IR muestra bandas debidas al anión ClO_4^- a 620 (m) y 1100 (vs, br) cm^{-1} ; bandas en la región de 500 cm^{-1} del ligando fosfino-fosfonio; una banda ancha a 895 cm^{-1} , característica del grupo metilo unido a fósforo;^[7] así como una banda a 586 (m) cm^{-1} , que asignamos a la vibración $\nu(\text{C-Au})$. Además, no presenta bandas debidas al grupo C_6F_5 , ni la absorción a $\sim 540 \text{ cm}^{-1}$, que asignamos al ligando PPh_3 coordinado.

Estos hechos hacen pensar que se ha formado $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PPh}_3]$, que debiera quedar disuelto en el diclorometano. Efectivamente, de la disolución, por evaporación y adición de hexano cristaliza un sólido que se identifica como tal.

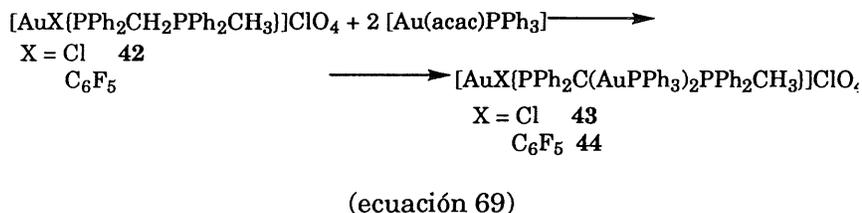
Así pues, el proceso que tiene lugar se puede esquematizar según la siguiente ecuación, aunque el compuesto formado debe de tratarse de un polímero, dada su insolubilidad; hecho este que ha impedido su total caracterización.



Del mismo modo, cuando se ensaya la reacción entre el metanuro $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_2\text{CHPPh}_2\text{CH}_3)]$ ^[69] y $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tht})]\text{ClO}_4$, también se produce la eliminación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PPh}_3]$, precipitando el mismo complejo obtenido en el proceso anterior (ecuación 68).



Por otro lado, hemos ensayado las reacciones entre los complejos $[\text{AuX}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{ClO}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**42**), C_6F_5) y $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$ en proporción molar 1:2, que, sorprendentemente, evolucionan con la doble abstracción de los protones metilénicos y sustitución por dos grupos AuPPh_3 , tal como se esquematiza en la ecuación 69.



Los complejos **43** y **44** son sólidos blancos estables a temperatura ambiente frente al aire y la humedad durante tiempo indefinido. Son solubles en diclorometano, cloroformo y acetona e insolubles en éter dietílico y hexano. En disolución acetónica se comportan como conductores uni-univalentes.

Sus espectros IR muestran, entre otras, las bandas características del anión ClO_4^- ; bandas en la región de 500 cm^{-1} , correspondientes al ligando fosfino-fosfonio; así como dos bandas a 889 (w) y $929 \text{ (w)} \text{ cm}^{-1}$ para **43** y a 899 (w) y $935 \text{ (w)} \text{ cm}^{-1}$ para **44**, correspondientes al grupo metilo unido al átomo de fósforo. Además, y a diferencia de los correspondientes productos de partida, se observa una banda muy débil a 600 (vw) (**43**) ó $588 \text{ (vw)} \text{ cm}^{-1}$ (**44**), que asignamos a la vibración de tensión $\nu(\text{C-Au})$, así como una banda de intensidad fuerte a 536 cm^{-1} , característica del ligando PPh_3

coordinado.

Por último, y confirmando que no se produce la eliminación de complejos mononucleares de oro(I), el espectro del complejo **43** muestra una banda a 325 (w) cm^{-1} , que proviene de la vibración de tensión $\nu(\text{Au-Cl})$, mientras que el del complejo **44** muestra, entre otras, absorciones a 1502 (vs), 953 (vs) y 789 (m) cm^{-1} , correspondientes al grupo C_6F_5 unido al centro de oro(I).

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **43** muestra tres resonancias centradas a 37.6, 32.5 y 22.6 ppm, con integraciones relativas 2:1:1 y que corresponden a los dos átomos de fósforo de los grupos AuPPh_3 , al átomo de fósforo *trans* a cloro y al átomo de fósforo cuaternario respectivamente. No se observa acoplamiento entre estos dos átomos de fósforo.

Así, la primera de ellas aparece como un doblete de dobletes por acoplamiento con los dos átomos de fósforo del ligando fosfino-fosfonio [$J(\text{P-P}) = 11 \text{ Hz}$; $J(\text{P-P}^+) = 6.3 \text{ Hz}$]. Los otros dos átomos de fósforo resuenan como tripletes por acoplamiento con los dos átomos de fósforo de los grupos PPh_3 (figura 17).

El espectro de **44** muestra, así mismo, tres resonancias a 23.7 (m), 37.6 (m) y 44.9 (m,br) ppm, con intensidades relativas 1:2:1, y que asignamos al átomo de fósforo cuaternario, a los dos átomos de fósforo de los dos ligandos PPh_3 equivalentes y al átomo de fósforo *trans* a C_6F_5 , razón por la que se observa una señal ancha, respectivamente.

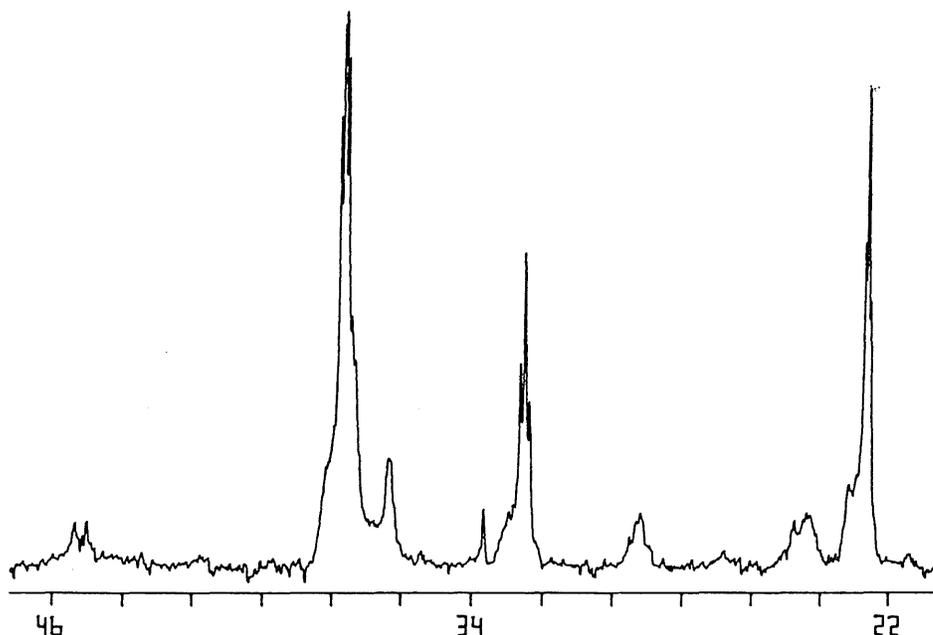


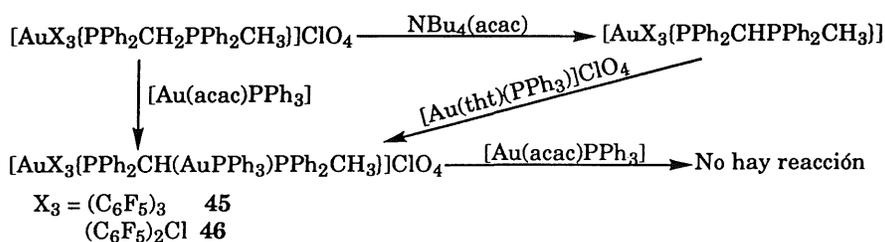
Fig. 17. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de $[\text{AuCl}(\text{PPh}_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{ClO}_4$ (43)

También, pueden prepararse metanuro complejos no cíclicos partiendo de fosfino-fosfonio complejos de oro(III). Como productos de partida hemos elegido $[\text{AuX}_3(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{ClO}_4$ ($\text{X}_3 = (\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$). Sus reacciones con $\text{NBu}_4(\text{acac})$ transcurren de forma limpia con desprotonación, obteniéndose los metanuro complejos $[\text{AuX}_3\{\text{PPh}_2\text{CHPPh}_2\text{CH}_3\}]$, que ya habían sido preparados anteriormente usando NaH como desprotonante.^[69]

En su reacción con $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tht})]\text{ClO}_4$, se produce el desplazamiento del ligando S-dador por el C-dador formándose los metanuro complejos 45 y 46, que se indican en el esquema de reacciones 6.

Estos complejos pueden ser obtenidos a través de un procedimiento directo, a partir de los mismos productos de partida, por reacción con $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$ en proporciones equimoleculares.

Cuando se ensaya esta misma reacción en proporción molar 1:2, o bien, entre los metanuros **45** y **46** y $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$ en proporción equimolecular, únicamente se logra la abstracción de un protón, o no existe reacción, respectivamente. Únicamente se llega hasta los complejos **45** y **46**.



esquema 6

Estos derivados son sólidos blancos, estables a temperatura ambiente frente al aire y la humedad. Son solubles en diclorometano, cloroformo y acetona e insolubles en éter dietílico y hexano. En disolución acetónica presentan valores de conductividad característicos de electrolitos uni-univalentes. Sus datos analíticos y propiedades físicas aparecen recogidos en la tabla 28.

Sus espectros IR son muy parecidos a los de los productos de partida, observándose en nuestros complejos una banda a 536 (m) (**45**) ó 540 (m) cm^{-1} (**46**), que indica la presencia del grupo AuPPh_3 coordinado. Así mismo, si se comparan con los de los metanuros $[\text{AuX}_3(\text{PPh}_2\text{CHPPh}_2\text{CH}_3)]$ muestran la desaparición de la banda a 380 ($\text{X}_3 = (\text{C}_6\text{F}_5)_3$) ó 375 cm^{-1} ($\text{X}_3 = (\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$), que éstos presentaban y que debe corresponder a alguna vibración del sistema metanuro.

Sus espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran tres resonancias, que en el derivado **45** aparecen como multipletes anchos a 38.6, 23.4 y 17.4 ppm, correspondientes a los tres tipos de átomos de fósforo

presentes en la molécula (ver tabla 29). El espectro del derivado **46** está mejor resuelto y muestra tres señales centradas a 39.5 ("t"), 27.4 (dm) y 21.3 (dd) ppm.

Esta última señal corresponde al átomo de fósforo cuaternario (P_B) y resuena como un doblete de dobletes por acoplamiento con el átomo de fósforo unido al centro de oro(III) (P_A) [$J(P_B-P_A) = 29$ Hz] y con el átomo de fósforo unido al centro de oro(I) (P_C) [$J(P_B-P_C) = 9.8$ Hz].

La señal correspondiente al anterior (P_C) aparece como un pseudo-triplete por acoplamiento con otros dos átomos de fósforo, con constantes de acoplamiento del mismo orden. Por último, la señal del átomo de fósforo unido al centro de oro(III) (P_A), resuena como un doblete (por acoplamiento con el átomo de fósforo cuaternario) de multipletes (por acoplamiento con el otro átomo de fósforo y con los átomos de flúor del grupo C_6F_5 en *trans*), lo que indica que los dos grupos pentafluorofenilo deben encontrarse en disposición mutua *cis*.

Esta misma conclusión se desprende del análisis de su espectro de RMN de ^{19}F , que muestra tres grupos de señales correspondientes a los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta* respectivamente. La primera y la última de ellas, contienen cuatro señales diferentes a -120.3, -121.7, -121.8 y -122.1 ppm para los átomos de flúor en posición *orto*, y a -159.4, -160.4, -160.6 y -160.8 ppm para los átomos de flúor en *meta*, lo que indica la inequivalencia de todos los átomos de flúor. La señal correspondiente a los átomos de flúor en posición *para* aparece como un pseudo-cuartete, que debe corresponder a la superposición de los dos tripletes correspondientes a cada uno de ellos, situados a -156.4 (t) [$J(F-F) = 19.3$ Hz] y a -156.5 (t) ppm [$J(F-F) = 19$ Hz].

TABLA 28. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES DE LOS COMPLEJOS 42-46

Compuesto	Rdto (%)	Pto. Fusión (°C)	Análisis ^a		Λ_m^b
			% C	% H	
42 [AuCl][PPh ₂ CH ₂ PPh ₂ CH ₃][ClO ₄]	80	198 (d)	42.55 (42.7)	3.3 (3.45)	115
43 [AuCl][PPh ₂ C(AuPPh ₃) ₂ PPh ₂ CH ₃][ClO ₄]	70	130 (d)	45.25 (45.2)	3.6 (3.25)	95
44 [Au(C ₆ F ₅)(PPh ₂ C(AuPPh ₃) ₂ PPh ₂ CH ₃)]ClO ₄	85	142 (d)	45.9 (45.8)	2.95 (3.0)	104
45 [Au(C ₆ F ₅) ₃ (PPh ₂ CH(AuPPh ₃)PPh ₂ CH ₃)]ClO ₄	65	114 (d)	45.5 (45.0)	2.45 (2.4)	126
46 [Au(C ₆ F ₅) ₂ Cl][PPh ₂ CH(AuPPh ₃)PPh ₂ CH ₃][ClO ₄]	90	95 (d)	44.45 (44.15)	2.35 (2.6)	130

^a Valores calculados entre paréntesis

^b En acetona, ohm⁻¹cm²mol⁻¹

TABLA 29. DATOS DE RMN DE ^1H Y ^{31}P DE LOS COMPLEJOS 42-46

Compuesto	^1H RMN (δ)			^{31}P (^1H) RMN (δ)		
	CH ó CH ₂	CH ₃	PPh ₂	AuPPh ₃	PPh ₂ CH ₃	
42 [AuCl(PPh ₂ CH ₂ PPh ₂ CH ₃)]ClO ₄	4.5 (dd) [J(H-P) = 8.4 Hz] [J(H-P) = 5.4 Hz]	2.4 (d) [J(H-P) = 6.7 Hz]	22.0 (d) [J(P-P*) = 4.8 Hz]			18.2 (m)
43 [AuCl(PPh ₂ C(AuPPh ₃) ₂ PPh ₂ CH ₃)]ClO ₄		2.3 (d) [J(H-P) = 13.9 Hz]	32.5 (t) [J(P-P) = 11 Hz]	37.6 (dd) [J(P-P*) = 6.3 Hz]		22.6 (t)
44 [Au(C ₆ F ₅)(PPh ₂ C(AuPPh ₃) ₂ PPh ₂ CH ₃)]ClO ₄		2.4 (d) [J(H-P) = 7.8 Hz]	44.9 (m,br)	37.6 (m)		23.7 (m)
45 [Au(C ₆ F ₅) ₃ (PPh ₂ CH(AuPPh ₃)PPh ₂ CH ₃)]ClO ₄	3.6 (m)	2.1 (d) [J(H-P) = 13.1 Hz]	23.4 (m)	38.6 (m)		17.4 (m)
46 [Au(C ₆ F ₅) ₂ Cl(PPh ₂ CH(AuPPh ₃)PPh ₂ CH ₃)]ClO ₄	5.2 (td) [J(H-P) = 14.3 Hz] [J(H-P) = 8.8 Hz]	2.6 (d) [J(H-P) = 14.1 Hz]	27.4 (dm)	39.5 ("t")		21.3 (dd) [J(P-P) = 29 Hz] [J(P-P) = 9.8 Hz]

TABLA 30. DATOS DE RMN DE ^{19}F DE LOS COMPLEJOS 44-46

Compuesto	<i>o</i> -F	<i>p</i> -F	<i>m</i> -F
44 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{ClO}_4$	-115.3 (m)	-159.5 (t) [$J(\text{F-F}) = 19.5 \text{ Hz}$]	-162.8 (m)
45 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{ClO}_4$	-119.1 (m)	-155.7 (t) [$J(\text{F-F}) = 19.9 \text{ Hz}$] -156.5 (t) [$J(\text{F-F}) = 20.3 \text{ Hz}$]	-159.6 (m) -160.8 (m)
46 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{ClO}_4$	-120.3 (m) -121.7 (m) -121.8 (m) -122.1 (m)	-156.4 (t) [$J(\text{F-F}) = 19.3 \text{ Hz}$] -156.5 (t) [$J(\text{F-F}) = 19 \text{ Hz}$]	-159.4 (m) -160.4 (m) -160.6 (m) -160.8 (m)

Por su parte, el espectro de RMN de ^{19}F de **45** presenta un "pattern" característico de tris(pentafluorofenil) derivados, presentando en la región correspondiente a los átomos de flúor en posición *para* dos triplete a -155.7 (t) [$J(\text{F-F}) = 19.9$ Hz] y a -156.5 (t) ppm [$J(\text{Fp-Fm}) = 20.3$ Hz], que integran en proporciones relativas 2:1 respectivamente.

Sus espectros de RMN de ^1H muestran, entre otras, un doblete a 2.1 ppm [$J(\text{H-P}) = 13.1$ Hz] (**45**) y a 2.6 ppm [$J(\text{H-P}) = 14.1$ Hz] (**46**), correspondientes a los protones del grupo metilo. Por su parte, el protón del carbono metanúrico resuena como un triplete de dobletes centrado a 5.2 ppm, mostrando acoplamiento con los dos átomos de fósforo del ligando fosfino-fosfonio, con constante de acoplamiento del mismo orden [$J(\text{H-P}) = 14.3$ Hz], y con el átomo de fósforo del ligando trifenilfosfina con una constante de 8.8 Hz. En el complejo **45** aparece como un multiplete centrado a 3.6 ppm.

En segundo lugar, hemos ensayado las reacciones entre $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$ y acetilacetonato complejos de oro en el que, tras la desprotonación, caben parecidas posibilidades a las que se presentaban, en los tris(difenilfosfino)metanuro complejos que hemos descrito en los apartados II-1-1 y II-2-1 de la presente Memoria. Esto es, la coordinación del fragmento de oro(I) al carbono desprotonado o al fósforo libre, siendo esta última posibilidad la más probable a juzgar por los resultados mencionados en dichos apartados.

La reacción entre el pentafluorofenil derivado de oro(III) y $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$ en proporción equimolecular conduce a un sólido amarillo intenso. No obstante, su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ es muy complejo y, probablemente, corresponde a una mezcla de compuestos, si bien se observa un sistema ABX como el que cabría esperar para el

producto buscado.

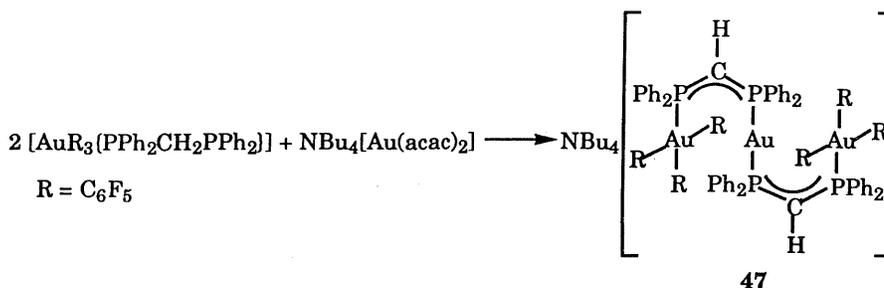
A la vista de estos resultados, hemos realizado la reacción entre el mismo complejo de oro(III) y $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{acac})_2]$ en proporción molar 2:1 respectivamente, observándose un cambio de color en la disolución de incoloro a amarillo intenso. De la misma, se obtiene un sólido amarillo, cuyo espectro IR muestra, entre otras, una banda de intensidad media a 882 cm^{-1} , lo que indica la presencia del catión NBu_4^+ ; una banda muy intensa a 963 cm^{-1} , propia de grupos C_6F_5 unidos a oro(III) y una banda de intensidad media a 1174 cm^{-1} , que no está presente en el complejo de partida, y que asignamos al sistema metanuro.

Su espectro de RMN de $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ muestra dos singletes a 33.8 y 15.4 ppm, lo que está de acuerdo, por un lado con la existencia de dos tipos de átomos de fósforo en la molécula, y por otro con la inexistencia de átomos de fósforo libres, que, en general, resuenan en la parte negativa del espectro.

Por su parte, el espectro de RMN de ^{19}F es característico de tris(pentafluorofenil) derivados y muestra, entre otras, dos resonancias a -159.9 (t) [$J(\text{Fp-Fm}) = 19.9\text{ Hz}$] y a -160.8 (t) [$J(\text{Fp-Fm}) = 19.8\text{ Hz}$], cuya integración relativa (1:2) está de acuerdo con la esperada.

Finalmente, en su espectro de RMN de ^1H se observa una señal a 3.55 ppm, correspondiente al protón del carbono metanúrico, que resuena como triplete por acoplamiento con ambos átomos de fósforo, con constantes de acoplamiento del mismo orden de magnitud [$J(\text{H-P}) = 11\text{ Hz}$].

Con todos estos datos, parece claro que la reacción evoluciona con desprotonación y coordinación a través del átomo de fósforo, según se esquematiza en la ecuación 70.



(ecuación 70)

El nuevo complejo preparado es un sólido amarillo, estable al aire y la humedad por tiempo indefinido, tanto en estado sólido como en disolución, a pesar de ser un dimetanuro complejo. Es soluble en diclorometano, cloroformo y acetona, comportándose en este disolvente como electrolito uni-univalente, e insoluble en éter dietílico y hexano.

Así pues, se obtiene por este camino un complejo aniónico que presenta dos átomos de carbono insaturados en la molécula. Este es el primer ejemplo de metanuro libre aniónico aislado como sólido.

Dado el interés de este nuevo derivado, se ha determinado su estructura cristalina por difracción de rayos X, a partir de monocristales obtenidos por lenta difusión de hexano sobre una disolución del mismo en diclorometano a temperatura ambiente.

Dicha estructura aparece recogida en la figura 18. Se trata de un compuesto trinuclear que presenta dos centros de oro(III) en un entorno prácticamente planocuadrado, formado por los tres átomos de carbono de los grupos C₆F₅ y por un átomo de fósforo de cada uno de los ligandos difosfino metanuro.

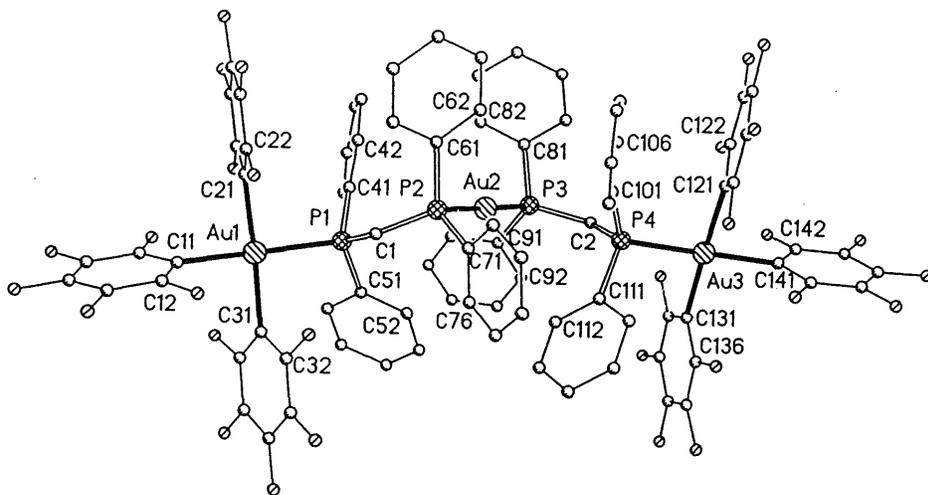


Fig. 18. Estructura cristalina de $\text{NBu}_4[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CHPPh}_2)\}_2\text{Au}]$ (47)

Por su parte, en el centro de la molécula se encuentra un átomo de oro(I), en un entorno prácticamente lineal formado por los otros dos átomos de fósforo de cada uno de los dos ligandos metanuro.

La existencia de un par de electrones sobre el carbono metanúrico hace que exista densidad electrónica deslocalizada sobre los dos enlaces C-P, produciendo un acortamiento de éstos (1.706(8) y 1.736(8) Å) respecto de los encontrados en otros metanuro complejos con el mismo ligando, en los que dicho par de electrones está empleado en la coordinación a otro átomo adicional. Así, en el complejo $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{Aupy})\text{PPh}_2)\text{AuCl}]$ [6] estas distancias son de 1.85(2) y 1.80(2) Å.

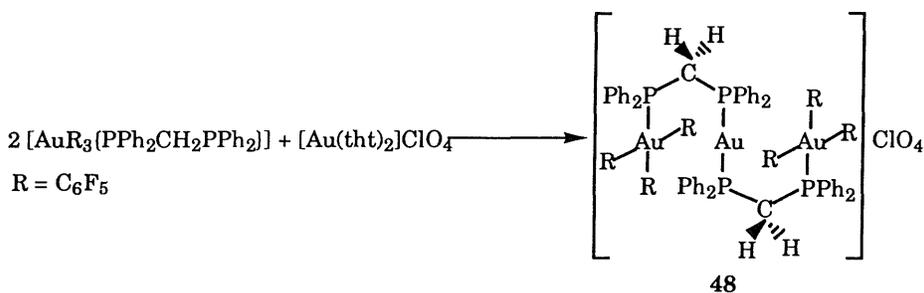
En la tabla 31 se encuentran recogidos las distancias y ángulos más significativos de dicha estructura.

TABLA 31. PRINCIPALES DISTANCIAS (Å) Y ANGULOS DE ENLACE (°) DE NBu₄[{Au(C₆F₅)₃(PPh₂)₂CH}]₂Au] (47)

Au(1)-C(21)	2.057(8)	Au(1)-C(11)	2.063(8)
Au(1)-C(31)	2.063(8)	Au(1)-P(1)	2.367(2)
Au(2)-P(2)	2.311(2)	Au(2)-P(3)	2.314(2)
Au(3)-C(121)	2.064(8)	Au(3)-C(131)	2.069(9)
Au(3)-C(141)	2.080(8)	Au(3)-P(4)	2.367(2)
P(1)-C(1)	1.706(8)	P(1)-C(51)	1.845(4)
P(1)-C(41)	1.849(4)	P(2)-C(1)	1.736(8)
P(2)-C(61)	1.838(4)	P(2)-C(71)	1.843(4)
P(3)-C(2)	1.722(7)	P(3)-C(81)	1.842(5)
P(3)-C(91)	1.845(4)	P(4)-C(2)	1.701(8)
P(4)-C(111)	1.828(4)	P(4)-C(101)	1.856(4)
C(21)-Au(1)-C(11)	89.1(2)	C(21)-Au(1)-C(31)	175.4(2)
C(11)-Au(1)-C(31)	87.5(2)	C(21)-Au(1)-P(1)	90.4(2)
C(11)-Au(1)-P(1)	178.56(15)	C(31)-Au(1)-P(1)	93.0(2)
P(2)-Au(2)-P(3)	177.95(7)	C(121)-Au(3)-C(131)	176.8(2)
C(121)-Au(3)-C(141)	87.5(2)	C(131)-Au(3)-C(141)	89.7(2)
C(121)-Au(3)-P(4)	90.8(2)	C(131)-Au(3)-P(4)	92.1(2)
C(141)-Au(3)-P(4)	177.08(13)	C(1)-P(1)-C(51)	116.1(3)
C(1)-P(1)-C(41)	112.1(3)	C(51)-P(1)-C(41)	102.7(2)
C(1)-P(1)-Au(1)	105.2(3)	C(51)-P(1)-Au(1)	109.0(2)
C(41)-P(1)-Au(1)	111.8(2)	C(1)-P(2)-C(61)	111.4(3)
C(1)-P(2)-C(71)	105.5(3)	C(61)-P(2)-C(71)	102.8(2)
C(1)-P(2)-Au(2)	117.0(3)	C(61)-P(2)-Au(2)	107.9(2)
C(71)-P(2)-Au(2)	111.3(2)	C(2)-P(3)-C(81)	110.5(3)
C(2)-P(3)-C(91)	109.0(3)	C(81)-P(3)-C(91)	104.4(3)
C(2)-P(3)-Au(2)	115.7(3)	C(81)-P(3)-Au(2)	108.1(2)
C(91)-P(3)-Au(2)	108.5(2)	C(2)-P(4)-C(111)	116.3(3)
C(2)-P(4)-C(101)	109.0(3)	C(111)-P(4)-C(101)	105.0(2)
C(2)-P(4)-Au(3)	110.1(3)	C(111)-P(4)-Au(3)	104.5(2)
C(101)-P(4)-Au(3)	111.8(2)	P(1)-C(1)-P(2)	129.0(5)
P(4)-C(2)-P(3)	123.9(5)	C(16)-C(11)-C(12)	114.8(8)
C(22)-C(21)-C(26)	115.5(8)	C(32)-C(31)-C(36)	114.4(7)
C(126)-C(121)-C(122)	116.5(7)	C(132)-C(131)-C(136)	115.7(8)
C(142)-C(141)-C(146)	115.7(7)		

Un método alternativo de preparación de este complejo, podría estar basado en la doble desprotonación de un complejo semejante con dos ligandos difosfino metano actuando como puente entre cada uno de los centros de oro(III) y un centro de oro(I).

Hemos realizado la preparación de dicho complejo por reacción entre $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$ y $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$ en proporción molar 2:1 respectivamente, según se esquematiza en la siguiente ecuación.



(ecuación 71)

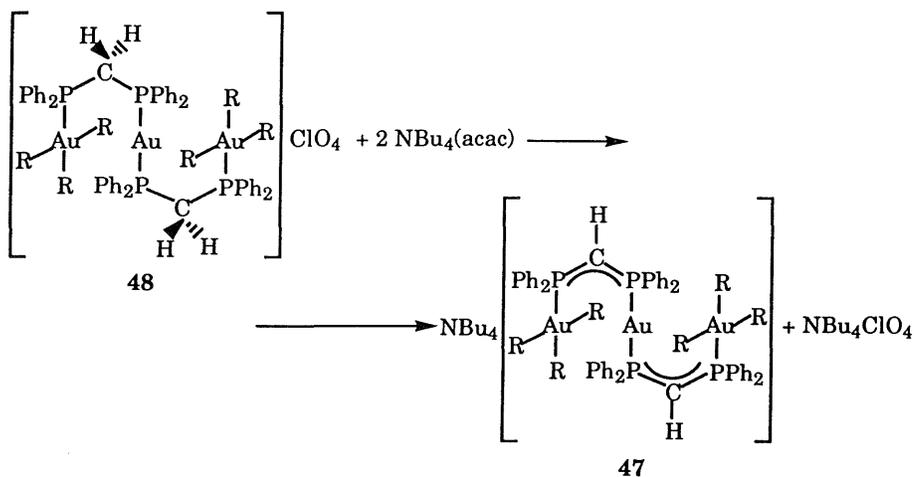
Se trata de un sólido blanco, estable frente al aire y la humedad, soluble en diclorometano y acetona, en la que se comporta como electrolito uni-univalente, e insoluble en éter dietílico y hexano.

Su espectro IR es muy parecido al de **47**, aunque, naturalmente, en éste no aparece la banda debida al catión NBu_4^+ , y sí aparecen bandas a 1100 (vs,br) y 620 (m) cm^{-1} , características del anión ClO_4^- . Más importante, es el hecho de que en éste no aparece la banda a 1174 cm^{-1} , que se presenta en **47** y que asignamos al sistema metanuro.

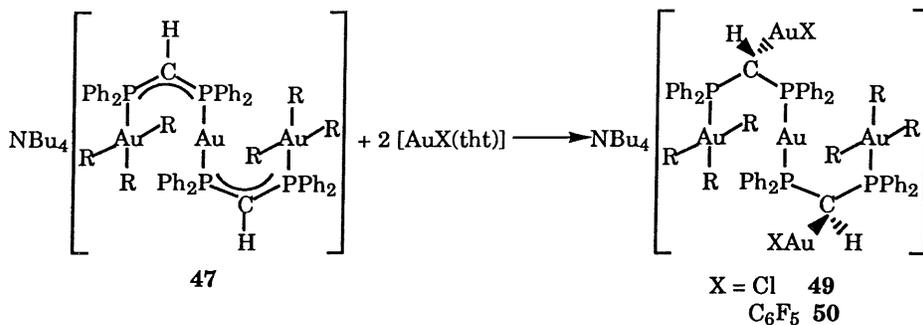
Su espectro de RMN de $^3\text{1P}\{^1\text{H}\}$, registrado en hexadeuteroacetona, muestra dos singletes a 37.5 y 15.6 ppm, de acuerdo con la presencia de dos tipos de átomos de fósforo en la molécula.

Su espectro de RMN de ^{19}F , en el mismo disolvente, no presenta diferencias significativas con el anterior; y en cuanto al de ^1H , presenta un multiplete a 4.7 ppm, correspondiente a los protones metilénicos.

La reacción del difosfino complejo anterior con $\text{NBu}_4(\text{acac})$ en relación molar 1:2 respectivamente, transcurre con doble desprotonación y obtención de **47**, aunque, debido a que posee una solubilidad en disolventes orgánicos similar a la de NBu_4ClO_4 , formado simultáneamente, no ha sido posible obtenerlo puro y separarlo de la sal amónica.



Este complejo presenta los átomos de carbono metanúricos, de los que cabe esperar que puedan actuar como ligandos, desplazando a otros de escasa capacidad coordinativa. Así, su reacción con $[\text{AuX}(\text{tht})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{C}_6\text{F}_5$) en proporciones molares 1:2 respectivamente, transcurre con desplazamiento del ligando S-dador y formación de los correspondientes complejos pentanucleares.



(ecuación 73)

Los compuestos **49** y **50** son sólidos de color amarillo pálido, solubles en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico e insolubles en hexano. Son conductores en disolución de acetona, con valores de conductividad molar característicos de electrolitos univalentes.

Sus espectros IR son parecidos al del metanuro complejo **47**, con algunas diferencias, como son: la desaparición de la banda a 1174 cm^{-1} , que presenta el producto de partida y que asignamos al sistema metanuro; la aparición de una banda débil a 602 (**49**) y 584 cm^{-1} (**50**), correspondientes a una vibración de tensión $\nu(\text{Au-C})$; por último, la existencia de una banda a 329 (m) cm^{-1} (**49**), correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{Au-Cl})$ o a 953 (vs) cm^{-1} (**50**), propia del grupo pentafluorofenilo unido a oro(I).

Sus espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ son muy semejantes y presentan cada uno dos singletes a 27.6 y 19.5 (**49**) ó 38.0 y 21.2 ppm (**50**), que indican la existencia de dos tipos de fósforo en la molécula. Tampoco en estos casos se observa acoplamiento entre los distintos tipos de fósforo.

Sorprendentemente, el espectro de RMN de ^{19}F de **49** es más complicado de lo esperado. La situación es especialmente complicada

en la región correspondiente a los átomos de flúor *para*, porque en ella se produce la superposición de varias señales. La región correspondiente a los átomos de flúor *orto* es algo más sencilla y en ella se observan cuatro resonancias a -118.1 (m), -119.1 (m), -120.8 (m) y -122.3 (m) ppm.

Este hecho puede ser explicado admitiendo la existencia de isómeros. En efecto, para este complejo se puede definir un plano en el que se encuentran los tres átomos de oro de la cadena y los cuatro átomos de fósforo, existiendo un isómero en el que los dos grupos AuCl se encontraran en el mismo lado de dicho plano y otro en el que se encuentren uno a cada lado del mismo.

En estas condiciones, de las cuatro señales, las dos primeras, con integración relativa 1:2, corresponderían a los átomos de flúor *orto* de los grupos C_6F_5 *trans* a fósforo (cuatro átomos) y a los de los grupos C_6F_5 *trans* entre sí (ocho átomos). Las dos últimas señales, que integran respectivamente 1:2, corresponderían a la misma situación del otro isómero. La integración relativa de dichas señales indica que las proporciones relativas de dichos isómeros es de 1:0.56, sin que sea posible la asignación de las señales correspondientes a cada isómero (ver figura 19).

Por su parte, el espectro del compuesto **50** presenta la complicación adicional de la presencia de grupos C_6F_5 unidos a oro(I), y también muestra la existencia de isómeros. Este hecho se pone de manifiesto de forma muy clara través de las señales correspondientes a los átomos de flúor *orto* de estos grupos, que muestran dos multipletes a -115.1 y -116.0 ppm, cuya integración relativa es aproximadamente 0.7:1, lo que indica las proporciones relativas de los isómeros presentes en este caso.

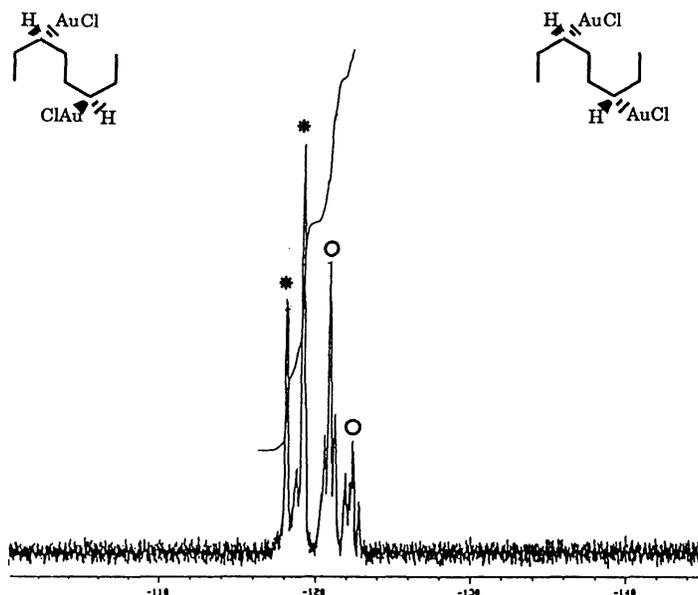


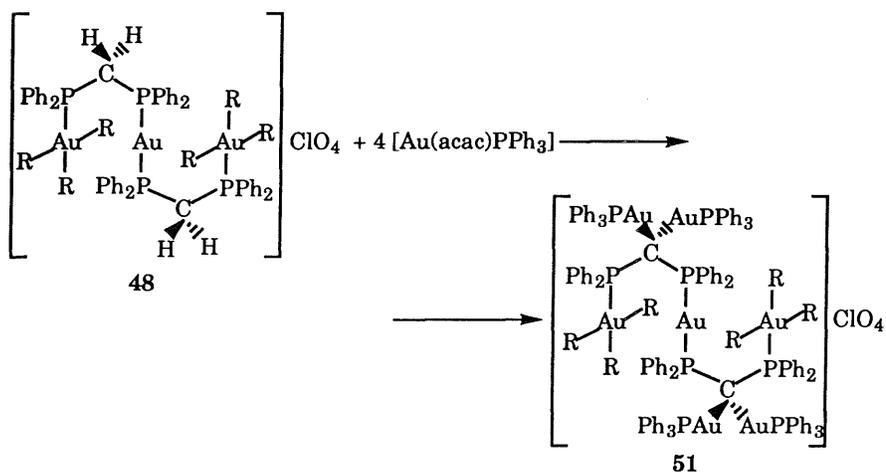
Fig. 19. ^{19}F RMN de $\text{NBu}_4[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuCl})\text{PPh}_2)\}_2\text{Au}]$ (**49**)

La existencia de isómeros en el complejo **50** se confirma también en su espectro de RMN de ^1H , en el que aparecen dos dobletes de dobletes centrados a 3.27 [$J(\text{H}-\text{P}_1) = 11.3$ Hz; $J(\text{H}-\text{P}_2) = 6$ Hz] y 2.93 ppm [$J(\text{H}-\text{P}_1) = 14$ Hz; $J(\text{H}-\text{P}_2) = 6$ Hz], correspondientes a los protones metanúricos de cada uno de los isómeros, que resuenan como doblete de dobletes por acoplamiento con cada uno de los dos átomos de fósforo inequivalentes.

Por su parte, el espectro de RMN de ^1H de **49**, no muestra más que la señal correspondiente a uno de los isómeros a 3.4 (dd) ppm [$J(\text{H}-\text{P}_1) = 11.9$ Hz; $J(\text{H}-\text{P}_2) = 5.9$ Hz], no apareciendo la del otro isómero probablemente porque quede englobada en uno de los multipletes debidos al catión NBu_4^+ .

Por otro lado, el proceso representado en la ecuación 72 muestra que el difosfino complejo **48** puede ser desprotonado con acetilacetonato

derivados. Por ello, hemos ensayado su reacción con $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$ en proporciones molares 1:4. La reacción transcurre con desprotonación de los cuatro protones metilénicos y su sustitución por por cuatro grupos AuPPh_3 , según se esquematiza en la ecuación 74.



El nuevo complejo heptanuclear formado es un sólido de color blanco, soluble en diclorometano, cloroformo y acetona e insoluble en éter dietílico y hexano. En disolución acetónica se comporta como electrolito uni-univalente (ver tabla 32).

Su espectro IR es también muy parecido al del producto de partida, aunque el del compuesto **51** presenta una banda a 538 (s) cm^{-1} , característica del grupo AuPPh_3 coordinado y una banda a 570 (w) cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{Au-C})$.

Su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra tres resonancias a 39.0 (m), 35.2 (m) y 22.1 (m) ppm, de intensidades relativas 2:1:1, correspondientes a los átomos de fósforo de los grupos AuPPh_3 , los dos átomos de fósforo unidos a oro(I) y los dos unidos a oro(III) de los ligandos difosfino metanuro respectivamente, de acuerdo con el hecho

de que los átomos de fósforo unidos a oro(I) resuenan a campos más bajos, como se ha descrito en la literatura.[69]

Su espectro de RMN de ^{19}F es característico de tris(pentafluorofenil) derivados y en la región correspondiente a los átomos de flúor en *orto* muestra dos resonancias a -118.8 (m) y -120.9 (m) ppm, cuya integración relativa es 2:1, de acuerdo con lo esperado. En la región correspondiente a los átomos de flúor en *para* aparecen dos tripletes superpuestos a -157.48 (t) ppm [$J(\text{F-F}) = 19.7$ Hz] y -157.52 (t) ppm [$J(\text{F-F}) = 20.1$ Hz], que no es posible integrar por separado.

En el esquema 7 se recogen las reacciones más importantes comentadas en este apartado.

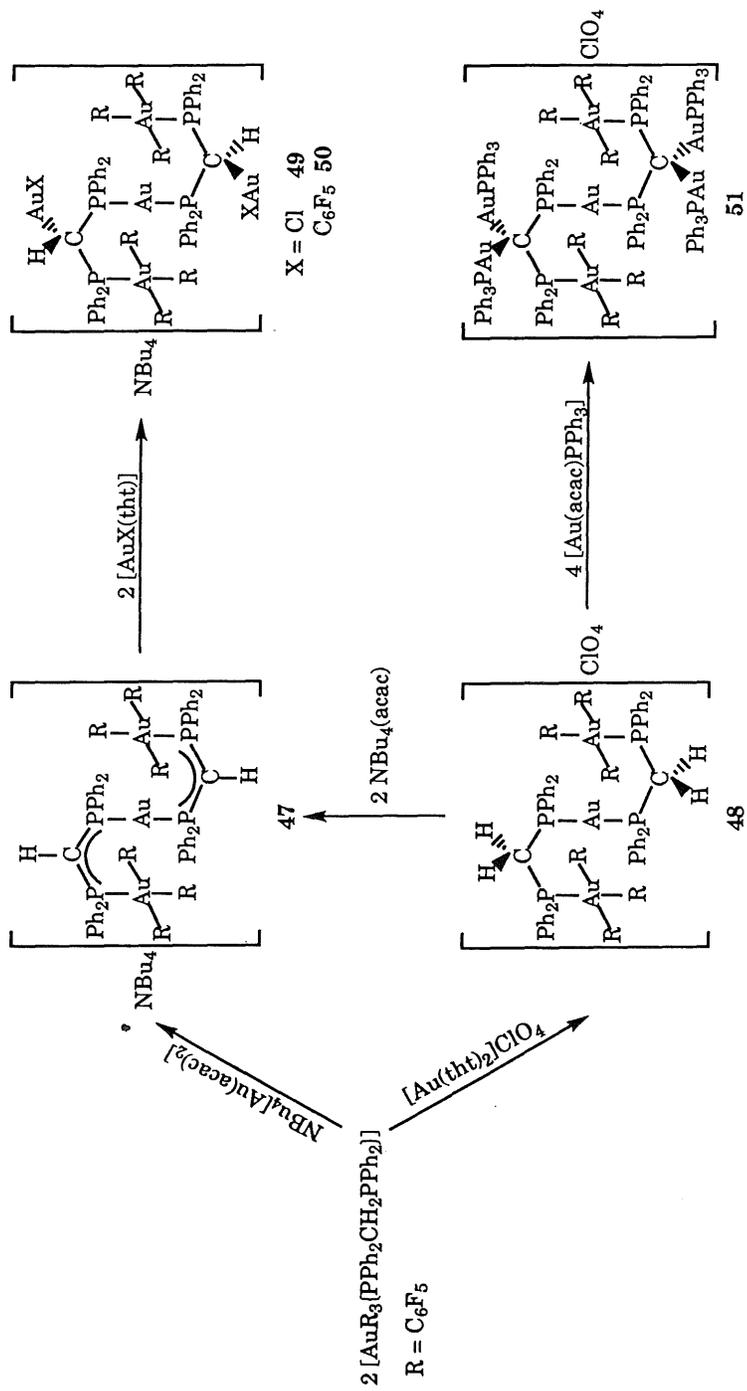


TABLA 32. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES DE LOS COMPLEJOS 47-51

Compuesto	Rdto (%)	Pto. Fusión (°C)	Análisis ^a			Λ_m^b
			% C	% H	% N	
47 NBu ₄ [[Au(C ₆ F ₅) ₃ (PPh ₂ CHPPh ₂)] ₂ Au]	90	80 (d)	47.15 (47.1)	2.95 (3.0)	0.55 (0.55)	110
48 [[Au(C ₆ F ₅) ₃ (PPh ₂ CH ₂ PPh ₂)] ₂ Au]ClO ₄	85	205 (d)	41.45 (41.95)	1.6 (1.8)		118
49 NBu ₄ [[Au(C ₆ F ₅) ₃ (PPh ₂ CH(AuCl)PPh ₂)] ₂ Au]	57	70 (d)	39.3 (39.4)	2.55 (2.55)	0.55 (0.45)	119
50 NBu ₄ [[Au(C ₆ F ₅) ₃ (PPh ₂ CH(AuC ₆ F ₅)PPh ₂)] ₂ Au]	60	78 (d)	41.45 (41.1)	2.4 (2.35)	0.65 (0.4)	140
51 [[Au(C ₆ F ₅) ₃ (PPh ₂ C(AuPPh ₃) ₂ PPh ₂)] ₂ Au]ClO ₄	80	99 (d)	46.5 (46.3)	2.55 (2.45)		80

^a Valores calculados entre paréntesis

^b En acetona, ohm⁻¹cm²mol⁻¹

TABLA 33. DATOS DE RMN DE ^1H Y ^{31}P (^1H) DE LOS COMPLEJOS 47-51

Compuesto	^1H RMN (δ)		^{31}P (^1H) RMN (δ)		
	CH		P-Au(III)	P-Au(I)	Au-PPh ₃
47 $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CHPPH}_2)]_2\text{Au}$	3.55 ("t") [J(H-P) = 11 Hz]		15.4 (s)	33.8 (s)	
48 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]_2\text{Au}[\text{ClO}_4]^a$	4.7 (m)		15.6 (s)	37.5 (s)	
49 $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuCl})\text{PPh}_2)]_2\text{Au}$	3.4 (dd) [J(H-P ₁) = 11.9 Hz] [J(H-P ₂) = 5.9 Hz]		19.5 (s)	27.6 (s)	
50 $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuC}_6\text{F}_5)\text{PPh}_2)]_2\text{Au}$	3.27 (dd) [J(H-P ₁) = 11.3 Hz] [J(H-P ₂) = 6 Hz] 2.93 (dd) [J(H-P ₁) = 14 Hz] [J(H-P ₂) = 6 Hz]		21.2 (s)	38.0 (s)	
51 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2\text{PPh}_2)]_2\text{Au}[\text{ClO}_4]$			22.1 (m)	35.2 (m)	39.0 (m)

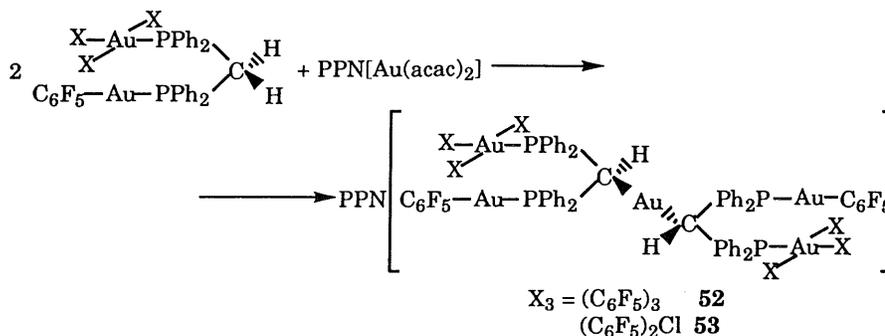
^a Espectros realizados en hexadeuteroacetona

TABLA 34. DATOS DE RMN DE ^{19}F DE LOS COMPLEJOS 47-51

Compuesto	<i>o</i> -F	<i>p</i> -F	<i>m</i> -F
47 $\text{NBu}_4[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CHPPH}_2)\}_2\text{Au}]$	-120.4 (m)	-159.9 (t) [<i>J</i> (F-F) = 19.9 Hz]	-162.5 (m)
		-160.8 (t) [<i>J</i> (F-F) = 19.8 Hz]	-163.2 (m)
48 $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\}_2\text{Au}]\text{ClO}_4^{\text{a}}$	-120.3 (m)	-156.6 (t) [<i>J</i> (F-F) = 19.8 Hz]	-160.6 (m)
	-120.9 (m)	-157.3 (t) [<i>J</i> (F-F) = 20.1 Hz]	-161.4 (m)
49 $\text{NBu}_4[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuCl})\text{PPh}_2)\}_2\text{Au}]$	-118.1 (m)	-157.5 (m)	-161.3 (m)
	-119.1 (m)		
	-120.8 (m)	-158.5 (m)	-162.3 (m)
	-122.3 (m)		
50 $\text{NBu}_4[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuC}_6\text{F}_5)\text{PPh}_2)\}_2\text{Au}]$	-115.1 (m)	-157.8 (m)	-161.8 (m,br)
	-116.0 (m)		
	-118.3 (m)	-158.3 (m)	-162.7 (m)
	-118.6 (m)		
	-120.6 (m)	-159.4 (m)	-163.5 (m)
	-122.1 (m)		
51 $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2\text{PPh}_2)\}_2\text{Au}]\text{ClO}_4$	-118.8 (m)	-157.48 (t) [<i>J</i> (F-F) = 19.7 Hz]	-160.5 (m)
	-120.9 (m)	-157.52 (t) [<i>J</i> (F-F) = 20.1 Hz]	-160.9 (m)
			-161.5 (m)

^a Espectros realizados en hexadeuteroacetona

En las páginas anteriores hemos descrito la preparación de metanuro complejos polinucleares en los que un centro de oro(I) actúa como nexo de unión entre dos unidades difosfino metanuro, coordinándose a dos átomos de fósforo. A continuación vamos a describir la preparación de otra clase de metanuro complejos pentanucleares, en los que el centro de oro(I) puente se une ahora a dos átomos de carbono de las dos unidades difosfino metanuro. Para ello, hemos ensayado las reacciones entre $[\text{AuX}_3(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ ($\text{X}_3 = (\text{C}_6\text{F}_5)_3, (\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$) con $\text{PPN}[\text{Au}(\text{acac})_2]$ en proporción molar 2:1.



(ecuación 75)

Se trata de sólidos blancos, estables frente al aire y la humedad en estado sólido y moderadamente en disolución. Son solubles en diclorometano, cloroformo, acetona y éter dietílico e insolubles en hexano. En disolución acetónica se comportan como electrolitos univalentes (ver tabla 35).

Sus espectros IR muestran, entre otras, una banda a 535 cm^{-1} , característica del grupo PPh_3 y que indica la existencia del catión PPN^+ en todos ellos. Así mismo, muestran bandas características de los grupos C_6F_5 unidos a oro(III) a 968 (vs) (52) y $967 \text{ (vs) cm}^{-1} \text{ (53)}$, así como bandas propias del grupo C_6F_5 unido a oro(I) a 952 (vs) (52) y

954 (vs) cm^{-1} (**53**) y la correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{Au-Cl})$ a 332 (m) cm^{-1} (**53**). Todos ellos presentan una banda muy débil a 588 (**52**) y 600 (**53**) cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{Au-C})$.

Sus espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestran un singlete a 21.7 (**52**) y 21.6 ppm (**53**), correspondiente al catión y dos resonancias a 28.0 (m) y 11.3 (m) (**52**) ó a 28.5 (m) y 17.8 (m) ppm (**53**), correspondientes a dos tipos de átomos de fósforo en la molécula.

El espectro de RMN de ^{19}F de **52** muestra en la región correspondiente a los átomos de flúor en *para* tres resonancias con intensidades relativas 2:1:1 a -154.3 (t) [$J(\text{Fp-Fm}) = 19.3$ Hz], -155.4 (t) [$J(\text{Fp-Fm}) = 19.5$ Hz] y -156.5 (t) ppm [$J(\text{Fp-Fm}) = 20$ Hz], correspondientes a los átomos de flúor de los grupos C_6F_5 unidos al centro de oro(III) *trans* entre sí, al del grupo C_6F_5 *trans* a fósforo y al del grupo C_6F_5 unido a oro(I) respectivamente.

Su espectro de RMN de ^1H muestra un pseudo-triplete a 3.54 ppm [$J(\text{H-P}) = 9.3$ Hz], correspondiente al protón del carbono metilínico acoplado con los dos átomos de fósforo, con constantes de acoplamiento de similar orden de magnitud.

Por su parte, el espectro de RMN de ^{19}F de **53**, de nuevo se complica por la existencia de varios isómeros en disolución. Este hecho se pone de manifiesto en la región de los átomos de flúor *para*, que muestran tres tripletes a -154.8, -156.7 y -158.3 ppm, cuya integración relativa es 1:1:1, y otras tres de integración relativa también 1:1:1 a -154.4, -158.1 y -158.2 ppm, que corresponden a los dos isómeros indicados en la figura 20. La integración relativa entre ambos grupos de señales es 0.8:1, que indica la proporción relativa entre ambos isómeros.

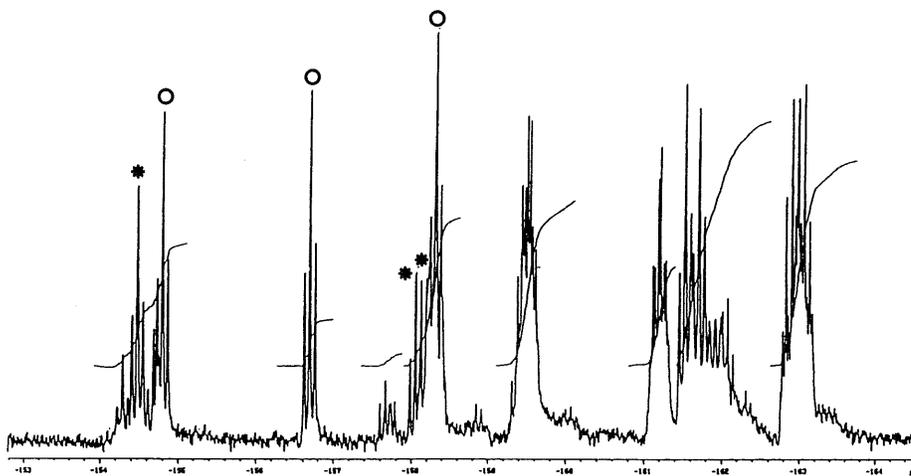
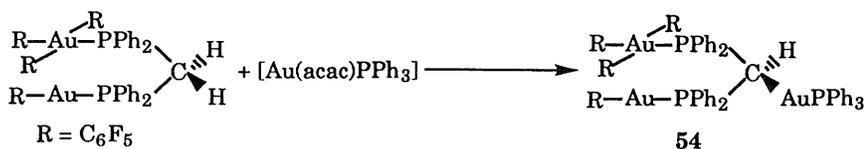


Fig. 20. ^{19}F RMN de $\text{PPN}[(\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{CHPPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}_2\text{Au})]$ (53)

En su espectro de RMN de ^1H también aparecen dos pseudo-tripletes a 4.4 [$J(\text{H-P}) = 9.3$ Hz] y 3.7 ppm [$J(\text{H-P}) = 10.1$ Hz], correspondientes a los protones metilínicos de ambos isómeros.

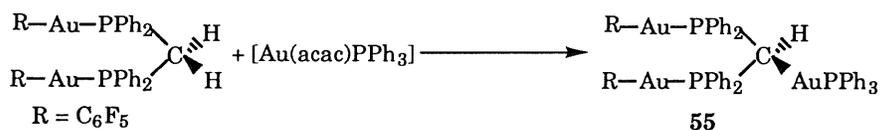
Por otro lado, la reacción entre alguno de los derivados dinucleares oro(III)-oro(I) mencionados anteriormente con $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$ debe transcurrir con desprotonación. Así, la reacción entre cantidades equimoleculares de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{-Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ y el acetilacetato complejo de oro, permite la sustitución de uno de los protones metilínicos por un grupo AuPPh_3 , según se observa en la ecuación 76.



(ecuación 76)

Desgraciadamente, cuando se ensaya la misma reacción con cantidades molares de los reactivos en proporción 1:2 o incluso con exceso del complejo de oro(I), la reacción no progresa y, en todos los casos, se obtiene al mismo derivado **54**, cuya preparación acabamos de describir.

Parecido resultado se obtiene en la reacción entre $[Au(acac)PPh_3]$ y el derivado dinuclear de oro(I) $[Au(C_6F_5)(PPh_2CH_2PPh_2)Au(C_6F_5)]$, tanto en proporciones equimoleculares como cuando se utiliza un exceso de 2.5:1 del complejo mononuclear.



(ecuación 77)

Los nuevos complejos trinucleares **54** y **55** son sólidos blancos, estables frente al aire y la humedad por tiempo indefinido tanto en estado sólido como en disolución. Son solubles en diclorometano, cloroformo, acetona (en el que se comportan como no conductores) y éter dietílico e insolubles en hexano.

Sus espectros IR muestran, entre otras, bandas a 965 (vs) y 952 (vs) cm^{-1} (**54**), debidas a los grupos C_6F_5 unidos a oro(III) y oro(I) respectivamente, o a 954 (vs) cm^{-1} para el complejo **55**, debido a que en este caso únicamente existen centros de oro(I).

Ambos presentan una banda a 537 (s) cm^{-1} , característica del ligando PPh_3 , lo que confirma la sustitución del protón por grupos $AuPPh_3$. Este último hecho también se desprende de la existencia de una banda a 591 (m) (**54**) y 587 (m) cm^{-1} (**55**), correspondiente a la

vibración de tensión $\nu(\text{Au-C})$.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **54** muestra tres resonancias a 39.2 ("t"), 36.8 (m) y 22.3 (m) ppm. La primera de ellas, que corresponde al fósforo del grupo AuPPh_3 , resuena como pseudo-triplete por acoplamiento con los otros dos átomos de fósforo, con constantes de acoplamiento del mismo orden de magnitud. Las otras dos aparecen como multipletes y corresponden al fósforo unido al centro de oro(I) y al unido a oro(III) respectivamente.

Su espectro de RMN de ^1H muestra un multiplete centrado a 3.6 ppm, correspondiente al protón del grupo CH.

Por último, el ^{19}F muestra en la zona correspondiente a los átomos de flúor en posición *para* tres tripletes a -157.9 (t) [$J(\text{Fp-Fm}) = 20.6$ Hz], -158.2 (t) [$J(\text{Fp-Fm}) = 20.6$ Hz] y -159.2 (t) ppm [$J(\text{Fp-Fm}) = 19.3$ Hz], de intensidades relativas 1:2:1, correspondientes a los grupos C_6F_5 unidos a oro(III) los dos primeros y a oro(I) el tercero.

En el caso del complejo **55**, su espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra dos resonancias a 40.8 (t) [$J(\text{P-P}) = 14.5$ Hz] y a 36.8 (d) ppm, correspondientes al átomos de fósforo del grupo AuPPh_3 y los del ligando difosfino metanuro respectivamente.

Su espectro de ^1H muestra un triplete de dobletes centrado a 3.9 ppm como consecuencia del acoplamiento con los dos átomos de fósforo del difosfino metanuro [$J(\text{H-P}) = 14.4$ Hz] y con el átomo de fósforo del grupo AuPPh_3 [$J(\text{H-P}) = 7.1$ Hz].

Su espectro de ^{19}F muestra tres resonancias correspondientes a los átomos de flúor *orto*, *para* y *meta* respectivamente, lo que indica la equivalencia de los dos grupos C_6F_5 existentes en la molécula.

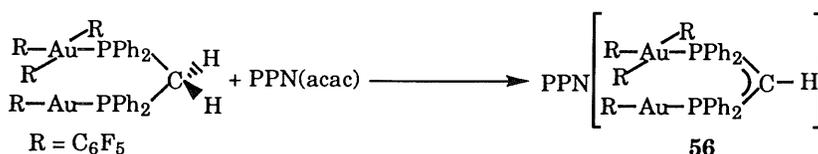
Por último, hemos ensayado la reacción entre el complejo dinuclear $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ y $\text{PPN}(\text{acac})$. Así,

cuando se adiciona PPN(acac) sobre una disolución del complejo dinuclear en éter dietílico en proporción molar 1:1.2, se observa la lenta disolución de la sal y la simultánea aparición de un color amarillo en la disolución. Tras dos horas de agitación, se filtra el exceso de PPN(acac) y se lleva a sequedad la disolución, con lo que se obtiene un aceite amarillo intenso, que no hemos conseguido cristalizar.

El espectro IR de este aceite muestra la banda a 536 cm^{-1} característica del catión, así como una banda de intensidad media a 1184 cm^{-1} , que asignamos al sistema metanuro.

Su espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un singlete a 21.7 ppm, correspondiente al catión, así como dos señales a 31.1 (m) y 18.5 (m) ppm, lo que está de acuerdo con la existencia de dos átomos de fósforo diferentes en el complejo.

Así pues, pensamos que el proceso que tiene lugar es el representado en la ecuación 78, aunque, no habiendo sido posible cristalizar el metanuro complejo aniónico **56**, éste se encuentra insuficientemente caracterizado.



(ecuación 78)

Este complejo presenta un carbono metanúrico insaturado, que, como en otras ocasiones, puede actuar como ligando desplazando a otros de escasa capacidad coordinativa, por reacción de una disolución recién preparada del mismo con los sustratos de oro adecuados en cada caso.

molécula.

Su espectro de RMN de ^1H muestra un pseudo-triplete a 3.55 ppm, correspondiente al protón del carbono metanúrico, que se acopla con los dos átomos de fósforo, con constantes de acoplamiento del mismo orden de magnitud [$J(\text{H-P}) = 9.4 \text{ Hz}$].

Por último, su espectro de ^{19}F en la región correspondiente a los átomos de flúor *para*, muestra cuatro tripletes de intensidades relativas 1:2:1:1, lo que confirma la existencia de cuatro tipos de grupos C_6F_5 en la molécula.

En el esquema 8 se muestra, de manera resumida, las reacciones recogidas en este apartado.

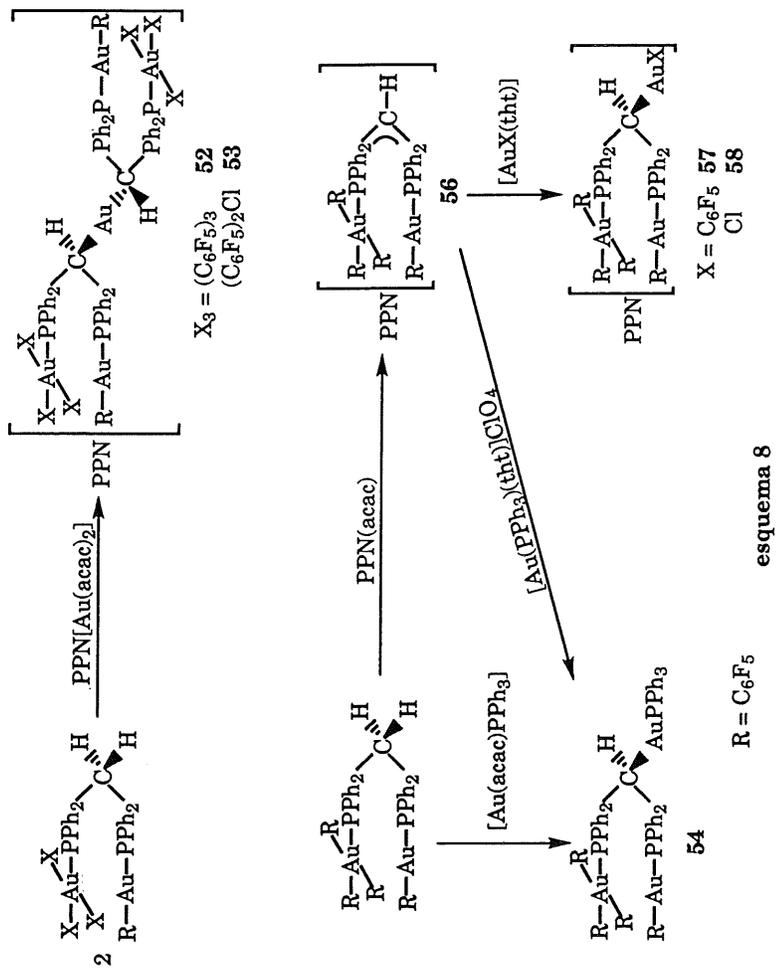


TABLA 35. DATOS ANALITICOS Y PROPIEDADES DE LOS COMPLEJOS 52-58

Compuesto	Rdto (%)	Pto. Fusión (°C)	% C	Análisis ^a		Λ_m^b
				% H	% N	
52 PPN[Au(C ₆ F ₅) ₃ (PPh ₂ CHPPh ₂)Au(C ₆ F ₅) ₂ Au]	64	86	44.55 (44.4)	1.85 (2.0)	0.35 (0.4)	113
53 PPN[[Au(C ₆ F ₅) ₂ Cl(PPh ₂ CHPPh ₂)Au(C ₆ F ₅) ₂ Au]	80	114 (d)	43.9 (43.5)	2.3 (2.15)	0.65 (0.4)	147
54 [Au(C ₆ F ₅) ₃ (PPh ₂ CH(AuPPh ₃)PPh ₂)Au(C ₆ F ₅)]	50	140 (d)	41.5 (42.2)	2.0 (1.9)		10
55 [Au(C ₆ F ₅) ₃ (PPh ₂ CH(AuPPh ₃)PPh ₂)Au(C ₆ F ₅)]	68	130 (d)	41.1 (42.05)	2.7 (2.3)		4
57 PPN[Au(C ₆ F ₅) ₃ (PPh ₂ CH(AuC ₆ F ₅)PPh ₂)Au(C ₆ F ₅)]	70	75 (d)	46.6 (46.55)	2.4 (2.2)	0.5 (0.6)	81
58 PPN[Au(C ₆ F ₅) ₃ (PPh ₂ CH(AuCl)PPh ₂)Au(C ₆ F ₅)]	75	63 (d)	45.8 (46.05)	2.35 (2.3)	0.4 (0.6)	c

^a Valores calculados entre paréntesis

^b En acetona, ohm⁻¹cm²mol⁻¹

^c Descompone endisolución acetónica

TABLA 36. DATOS DE RMN DE ^1H Y ^{31}P (^1H) DE LOS COMPLEJOS 52-57

Compuesto	^1H RMN (δ)		^{31}P (^1H) RMN (δ)		
	CH		P-Au(III)	P-Au(I)	Au-PPh ₃
52 PPN[$\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CHPPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Au}\}$ *]	3.54 ("t") [J(H-P) = 9.3 Hz]		11.3 (m)	28.0 (m)	
53 PPN[$\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{CHPPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Au}\}$ *]	4.4 ("t") [J(H-P) = 9.3 Hz] 3.7 ("t") [J(H-P) = 10.1 Hz]		17.8 (m)	28.5 (m)	
54 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\text{PPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$	3.6 (m)		22.3 (m)	36.8 (m)	39.2 ("t") [J(P-P) = 9.8 Hz]
55 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\text{PPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$	3.9 (td) [J(H-P ₁) = 14.4 Hz] [J(H-P ₂) = 7.1 Hz]			36.8 (d) [J(P-P) = 14.5 Hz]	40.8 (t)
57 PPN[$\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuC}_6\text{F}_5)\text{PPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)$] *]	3.55 ("t") [J(H-P) = 9.4 Hz]		22.4 (m)	39.4 (m)	

* La señal correspondiente al catión PPN⁺ en el RMN de ^{31}P (^1H) de estos complejos aparece a 21.7 (s) ppm.

TABLA 37. DATOS DE RMN DE ^{19}F DE LOS COMPLEJOS 52-57

Compuesto	<i>o</i> -F	<i>p</i> -F	<i>m</i> -F
52 PPN[$\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CHPPPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Au}$]	-114.9 (m)	-154.3 (t) [J(F-F) = 19.3 Hz]	-158.7 (m)
	-119.1 (m)	-155.4 (t) [J(F-F) = 19.5 Hz]	-159.6 (m)
	-120.3 (m)	-156.5 (t) [J(F-F) = 20 Hz]	-161.1 (m)
	-113.8 (m)	-154.8 (t) [J(F-F) = 19.2 Hz]	-159.6 (m)
53 PPN[$\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{CHPPPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Au}$]	-114.9 (m)	-156.7 (t) [J(F-F) = 19.3 Hz]	-161.2 (m)
	-120.6 (m)	-158.1 (t) [J(F-F) = 19.3 Hz]	-161.6 (m)
	-121.4 (m)	-158.3 (t) [J(F-F) = 20 Hz]	-163.0 (m)
	-116.1 (m)	-157.9 (t) [J(F-F) = 20.6 Hz]	-161.1 (m)
54 $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\text{PPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$	-118.7 (m)	-158.2 (t) [J(F-F) = 20.6 Hz]	-161.8 (m)
	-121.5 (m)	-159.2 (t) [J(F-F) = 19.3 Hz]	-163.1 (m)
	-115.3 (m)	-160.8 (t) [J(F-F) = 19.6 Hz]	-164.2 (m)
	-115.2 (m)	-159.3 (t)	-162.4 (m)
57 PPN[$\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuC}_6\text{F}_5)\text{PPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$	-116.2 (m)	-159.5 (t) [J(F-F) = 20.2 Hz]	-163.5 (m)
	-118.1 (m)	-160.4 (t) [J(F-F) = 20.3 Hz]	-164.2 (m)
	-120.2 (m)	-159.5 (t) [J(F-F) = 21.7 Hz]	-164.7 (m)
	-118.1 (m)	-160.4 (t) [J(F-F) = 20.3 Hz]	-164.2 (m)

III. Experimental

III-1. ANALISIS CUANTITATIVO

En todos los productos descritos en la presente Memoria hemos realizado los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno. Estos se han realizado en un microanalizador Perkin-Elmer 240B.

La presencia de flúor en las muestras es problemática para la realización de estos análisis^[70] 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 mismos 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 (m) cm^{-1} , y la colocación de la suspensión homogénea de este sólido entre dos láminas de polietileno que, así mismo, presenta bandas a 729 (s) y 719 (s) cm^{-1} .

III-2-2. Espectros de resonancia magnética nuclear

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

tetrametilsilano para ^1H , H_3PO_4 para $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ y CFCl_3 para ^{19}F .

III-2-3. Medidas de conductividad

Estas medidas se han realizado con un puente de conductividades Jenway 4010 digital, con una célula de constante 0.99, utilizando acetona como disolvente y en concentraciones del orden de 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 llevado a cabo en un espectrofotómetro V. G. Autoespec, mediante la técnica de FAB y utilizando alcohol 3-nitrobencílico (nba) como matriz.

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. Peter G. Jones de la Universidad de Braunschweig (Alemania).

Las distancias y ángulos de enlace para los compuestos a los que se ha realizado dicha determinación se recogen en la discusión de resultados de la presente Memoria.

III-3. PREPARACION DE PRODUCTOS DE PARTIDA

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

Compuesto	Ref.
[Au(acac)PPh ₃]	[71]
PPN[AuCl ₂]	[72]
[HC(Ph ₂ PAuPPh ₂) ₂ CH]	[12,a]
[Au(C ₆ F ₅)(tht)]	[73]
[AuCl(tht)]	[74]
[Au(PPh ₃)(tht)]ClO ₄	[75]
[Au(tht) ₂]ClO ₄	[75]
Tl(acac)	[76]
[Ag(OCIO ₃)PPh ₃]	[77]
[Au(CH ₂ PPh ₃)(tht)]ClO ₄	[78]
[(Ph ₃ PAg)HC(Ph ₂ PAuPPh ₂) ₂ CH(AgPPh ₃)](ClO ₄) ₂	[12]
[ClAuHC(Ph ₂ PAuPPh ₂) ₂ CHAuCl]	[12]
[ClAu(Ph ₂ PCH ₂ PPh ₂)AuCl]	[79]
[Au(C ₆ F ₅) ₂ (PPh ₂) ₂ CH ₂]ClO ₄	[66]
[Au(C ₆ F ₅) ₃ (PPh ₂ CH ₂ PPh ₂)]	[59]
[Au(PPh ₃) ₂]ClO ₄	[80]
[Ag(PPh ₃) ₂]ClO ₄	[81]
[Au(acac)(C ₆ F ₅) ₂]	[53,b]
[Au(C ₆ F ₅) ₂ (OEt ₂) ₂]ClO ₄	[60]
[Ag(OCIO ₃)(tht)]	[82]
[Au(C ₆ F ₅) ₃ (tht)]	[59]
[Au(μ-Cl)(C ₆ F ₅) ₂]	[83]
[Au(C ₆ F ₅) ₂ (PPh ₂) ₂ CH]	[5,c]
[Au(C ₆ F ₅) ₂ (PPh ₂) ₂ CHAu(C ₆ F ₅)]	[5]
[{Au(C ₆ F ₅) ₂ (PPh ₂) ₂ CH} ₂ Au]ClO ₄	[5]
[Au(C ₆ F ₅) ₂ (SPPPh ₂ CHPPh ₂ S)]	[67,c]
[Au(C ₆ F ₅) ₂ (SPPPh ₂) ₂ CH ₂]ClO ₄	[67]
[Au(C ₆ F ₅)(PPh ₂ CH ₂ PPh ₂ CH ₃)]ClO ₄	[69]
[Au(C ₆ F ₅)(PPh ₂ CHPPh ₂ CH ₃)]	[69,c]
[Au(C ₆ F ₅) ₃ (PPh ₂ CH ₂ PPh ₂ CH ₃)]ClO ₄	[69]
[Au(C ₆ F ₅) ₂ Cl{PPh ₂ CH ₂ PPh ₂ CH ₃ }]ClO ₄	[69]
[Au(C ₆ F ₅) ₃ (PPh ₂ CHPPh ₂ CH ₃)]	[69,c]
[Au(C ₆ F ₅) ₂ Cl{PPh ₂ CHPPh ₂ CH ₃ }]	[69,c]
[Au(C ₆ F ₅) ₃ (PPh ₂ CH ₂ PPh ₂)Au(C ₆ F ₅)]	[59]
[Au(C ₆ F ₅) ₂ Cl{PPh ₂ CH ₂ PPh ₂ }Au(C ₆ F ₅)]	[59]
[Au(C ₆ F ₅)(PPh ₂ CH ₂ PPh ₂)Au(C ₆ F ₅)]	[84]

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 los procedimientos alternativos que

se exponen a continuación:

[a]: Sobre una disolución de $\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (0.38 g., 1 mmol) en éter dietílico y bajo atmósfera de nitrógeno, se adiciona $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$ (0.55 g., 1 mmol). Inmediatamente empieza a aparecer un precipitado amarillo intenso. Tras dos horas de agitación a temperatura ambiente, la precipitación es total, separando el sólido por filtración. Rendimiento: 95%.

[b]: A una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{OEt}_2)_2]\text{ClO}_4$ recién preparado según lo indicado en la referencia 60, se adiciona la cantidad equimolecular de $\text{NBu}_4(\text{acac})$. Conforme pasa el tiempo, se observa la disolución de la sal, insoluble en el medio de reacción (éter dietílico) a la par que aparece un precipitado blanco de NBu_4ClO_4 , que tras dos horas de reacción se filtra sobre una capa de tierra de diatomeas. Por evaporación del filtrado a sequedad se obtiene $[\text{Au}(\text{acac})(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ como un sólido blanco. Rendimiento: 85%.

[c]: Los metanuro complejos indicados se pueden sintetizar de modo general añadiendo $\text{NBu}_4(\text{acac})$ sobre disoluciones de los fosfino derivados de partida $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2\}]\text{ClO}_4$, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{SPPH}_2)_2\text{CH}_2\}]\text{ClO}_4$, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{CH}_3\}]\text{ClO}_4$, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{CH}_3\}]\text{ClO}_4$ y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{CH}_3\}]\text{ClO}_4$ en diclorometano y bajo atmósfera de nitrógeno en proporciones equimoleculares. Tras dos horas de reacción, el disolvente se evapora a sequedad y se añaden unos 15 ml. de éter dietílico, precipitando así el NBu_4ClO_4 formado, que se elimina por filtración, también bajo nitrógeno, sobre una capa de 1 cm. de tierra de diatomeas. Por evaporación del filtrado a pequeño volumen (5 ml.) y adición de 20 ml. de hexano, cristalizan los

complejos indicados con rendimientos prácticamente cuantitativos.

III-4. PREPARACION DE LOS NUEVOS COMPLEJOS

Describimos a continuación los métodos que nos han conducido a la preparación de los complejos que describimos en la presente Memoria.

Todos los disolventes han sido previamente deshidratados. Excepto cuando se especifique lo contrario, todas las reacciones han sido llevadas a cabo a temperatura ambiente. En los casos en que interviene alguna sal o complejo de plata el matraz se ha protegido de la acción de la luz.

III-4-1. Preparación de $[\text{Ph}_2\text{PC}(\text{Ph}_2\text{PAuPPH}_2)_2\text{CPh}_2]$ **(1)**

Su preparación se ha realizado por cuatro métodos diferentes.

Método 1:

A una disolución en éter dietílico de $(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{CH}$ (0.284 g., 0.5 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 0.279 g. (0.5 mmol) de $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPH}_3]$. Al poco tiempo empieza a aparecer un precipitado amarillo, cuya formación tras dos horas de agitación a temperatura ambiente no es total. La evaporación del disolvente y adición de unos mililitros de hexano (20 ml.) completa su precipitación como un sólido amarillo intenso. El rendimiento obtenido es del 87%.

Método 2:

Sobre una disolución de $(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{CH}$ (0.284 g., 0.5 mmol) en éter dietílico y bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 0.75 mmol de hexametilformamida y se tiene agitando la mezcla durante 15 minutos. Posteriormente se adicionan 0.75 mmol de LiBu y la

disolución cambia su tonalidad de incoloro a amarillo. Tras media hora de agitación a temperatura ambiente se añaden 0.20 g (0.25 mmol) de PPN[AuCl₂], con lo que se observa un cambio de aspecto en el residuo insoluble, que indica la aparición de un nuevo precipitado. Tras media hora de agitación, se filtra bajo nitrógeno, lavando el sólido con varias porciones de éter dietílico (5 x 15 ml.). Este filtrado se evapora hasta unos 5 ml. y se añaden 20 ml. de hexano, que se incorporan al filtrado, obteniéndose **1** como un sólido amarillo intenso. El rendimiento obtenido es del 40%.

Método 3:

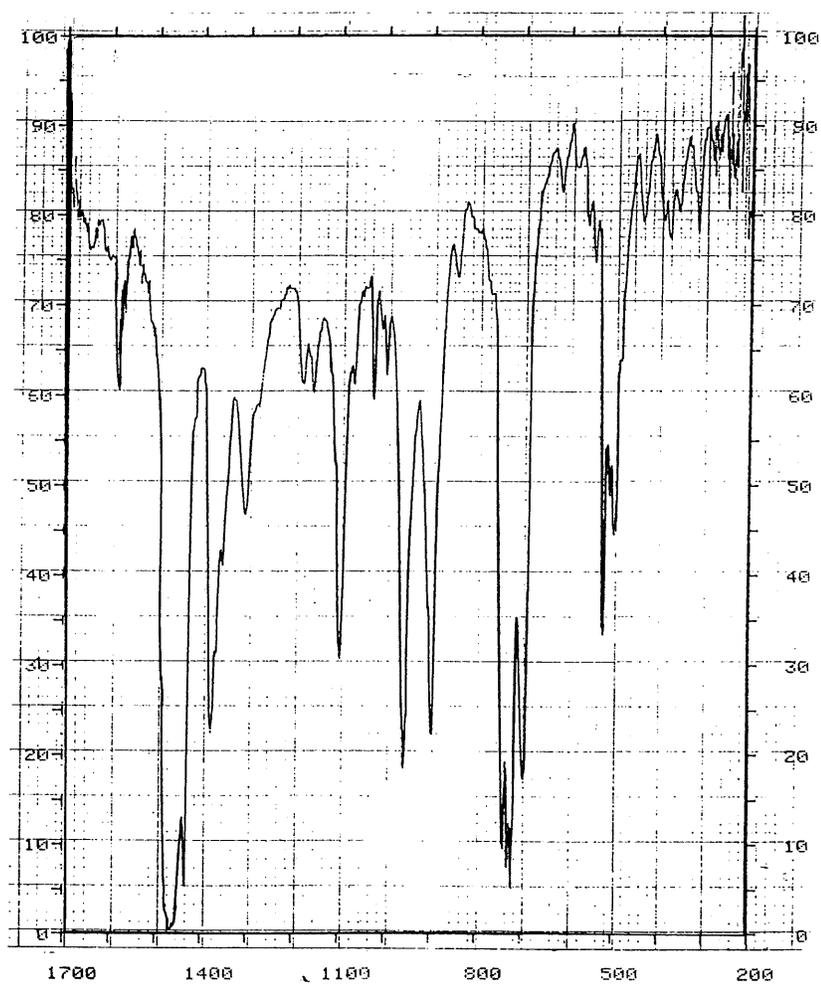
A una suspensión en diclorometano y bajo nitrógeno de [HC(Ph₂PAuPPh₂)₂CH] (0.232 g., 0.2 mmol) se adicionan 0.2272 g. (0.4 mmol) de (Ph₂P)₃CH. Inmediatamente se observa la desaparición del producto de partida blanco y la aparición de un precipitado amarillo muy voluminoso.

La mezcla se mantiene en agitación magnética durante dos horas, transcurridas las cuales, por evaporación del disolvente y adición de unos mililitros de hexano (20 ml.), se obtiene **1** como un sólido amarillo intenso con un 90% de rendimiento.

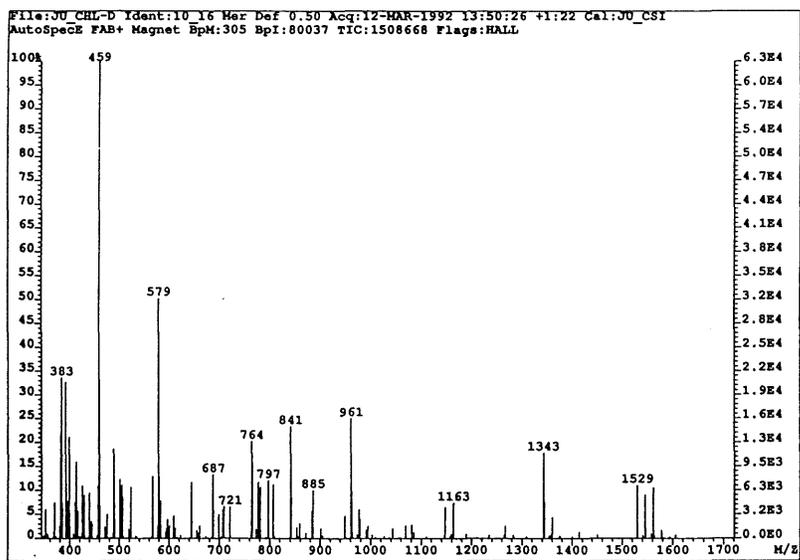
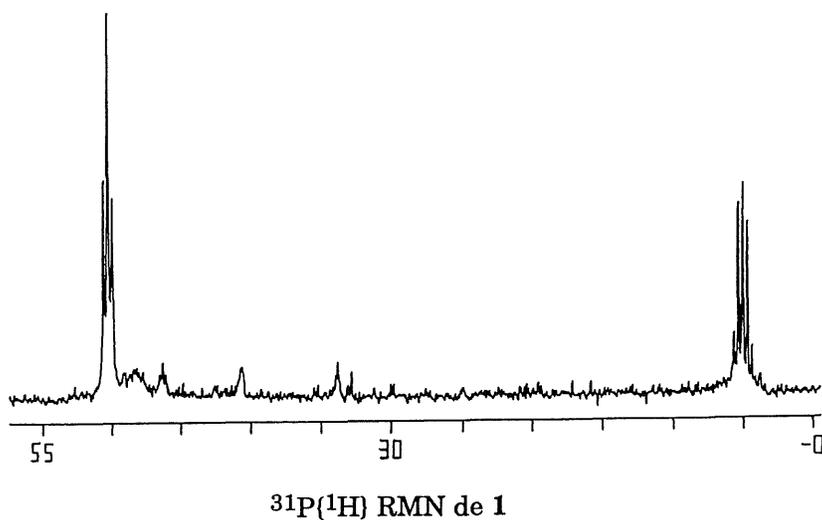
Método 4:

A una suspensión en éter dietílico de [Ph₂PCH(Ph₂PAuPPh₂)₂CHPPh₂](ClO₄)₂ (**6**) (0.432 g., 0.25 mmol) y bajo nitrógeno se adicionan 0.7 mmol de Q(acac) (Q=PPN, 0.44 g.), (Q=NBu₄, 0.24 g.). La mezcla se mantiene en agitación magnética durante tres horas, transcurridas las cuales se filtra el exceso de sal Q(acac) y QClO₄ formado, sobre una capa de 1 cm de tierra de diatomeas.

El filtrado amarillo se evapora a pequeño volumen, con lo que empieza a precipitar **1**. La adición de unos mililitros de hexano (15 ml.) completa la precipitación de éste como un sólido amarillo intenso. Rendimiento: 70%.

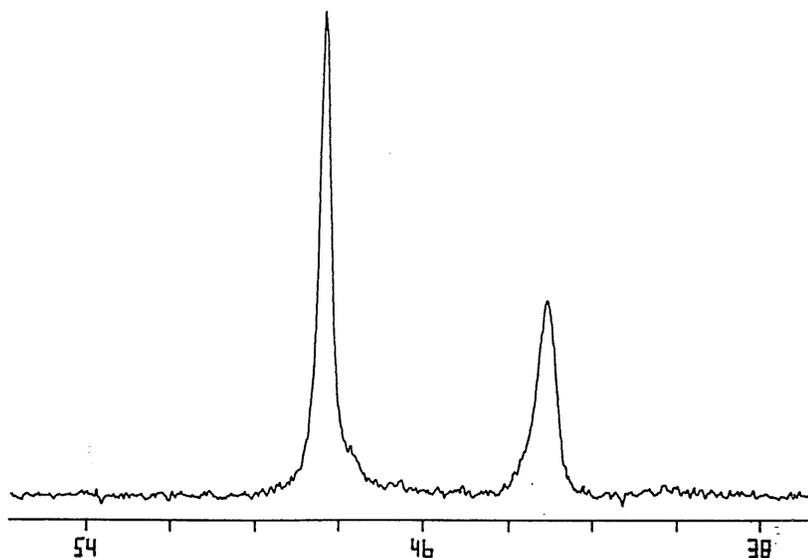


Espectro IR de **1**

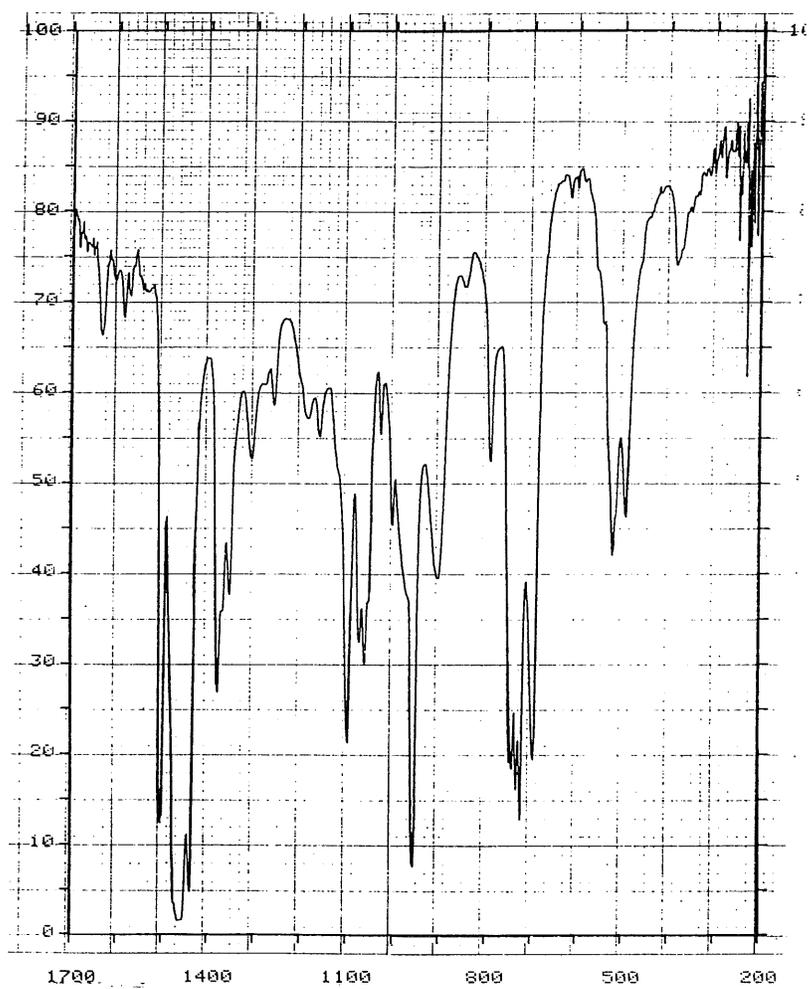


III-4-2. Preparación de $[(C_6F_5)AuPh_2PC-(Ph_2PAuPPh_2)_2CPh_2Au(C_6F_5)]$ (2)

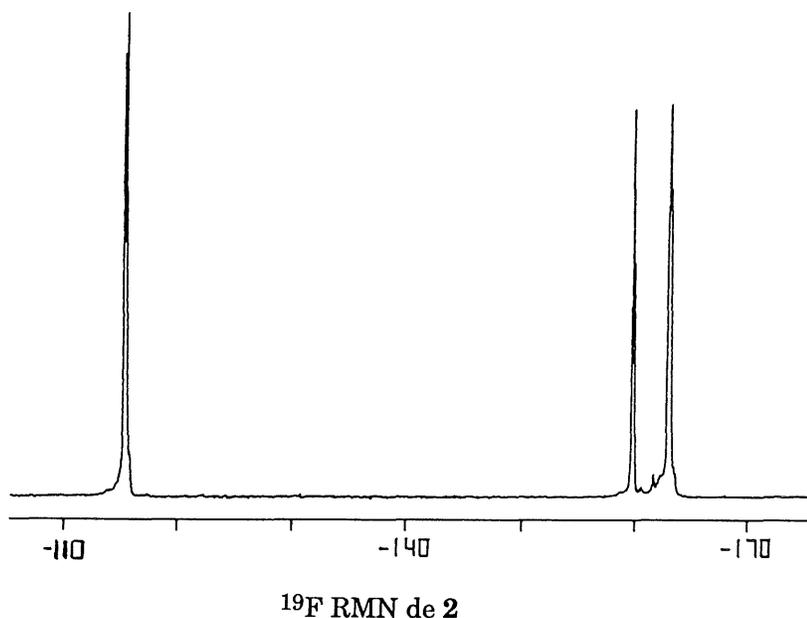
A una disolución de $[Ph_2PC(Ph_2PAuPPh_2)_2CPh_2]$ (1) (0.39 g., 0.25 mmol) en diclorometano y bajo nitrógeno se adicionan 0.226 g. (0.5 mmol) de $[Au(C_6F_5)(tht)]$. Inmediatamente se observa una decoloración de la disolución. Se mantiene la agitación durante una hora, transcurrida la cual se evapora el disolvente a vacío hasta 5 ml. Por adición de 20 ml. de hexano se obtiene **2** como un sólido amarillo pálido. Rendimiento: 60%.



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

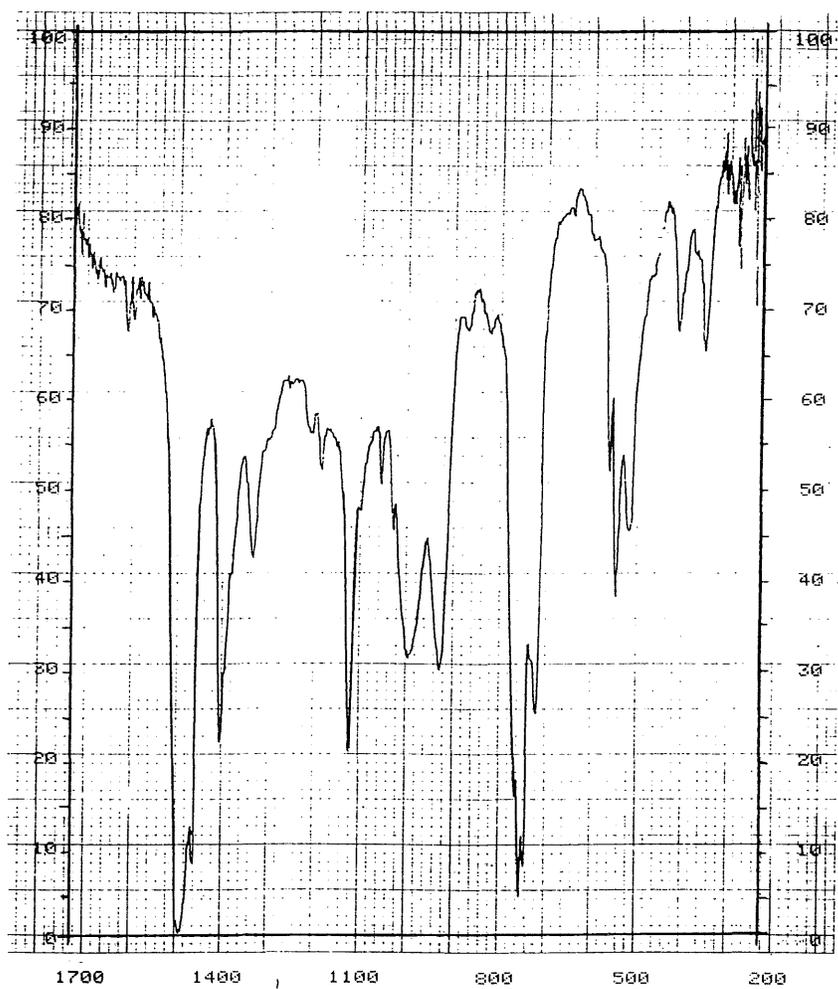


Espectro IR de 2

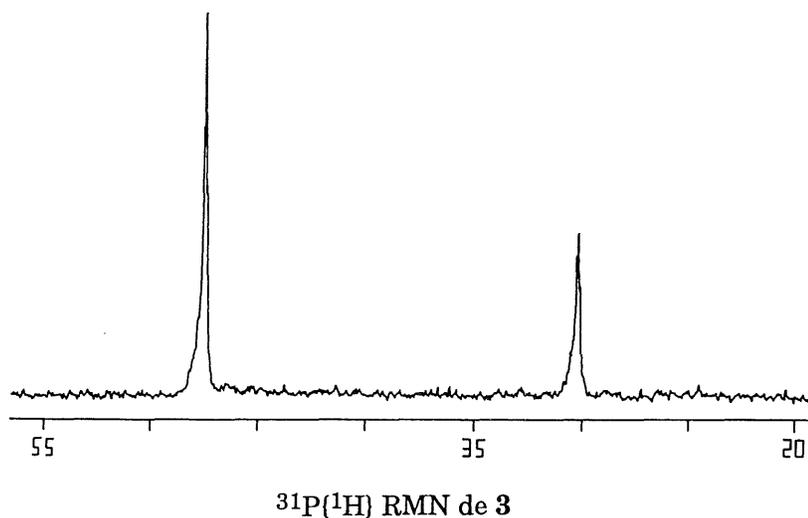


III-4-3. Preparación de $[\text{ClAuPh}_2\text{PC}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CPh}_2\text{AuCl}]$ (3)

Sobre una disolución de $[\text{Ph}_2\text{PC}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CPh}_2]$ (1) (0.39 g., 0.25 mmol) en diclorometano y en atmósfera de nitrógeno se adicionan 0.16 g. (0.5 mmol) de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$, observándose una parcial decoloración de la disolución. La mezcla se mantiene en agitación magnética durante media hora. Por evaporación del disolvente hasta 5 ml y adición de unos mililitros de hexano (20 ml.) se obtiene el compuesto **3** como un sólido amarillo pálido. Rendimiento: 74%.



Espectro IR de 3



III-4-4. Preparación de [Ph₃PAuPh₂P(Ph₂PAuPPh₂)₂-CPh₂AuPPh₃](ClO₄)₂(4)

Su preparación se ha realizado por los siguientes métodos.

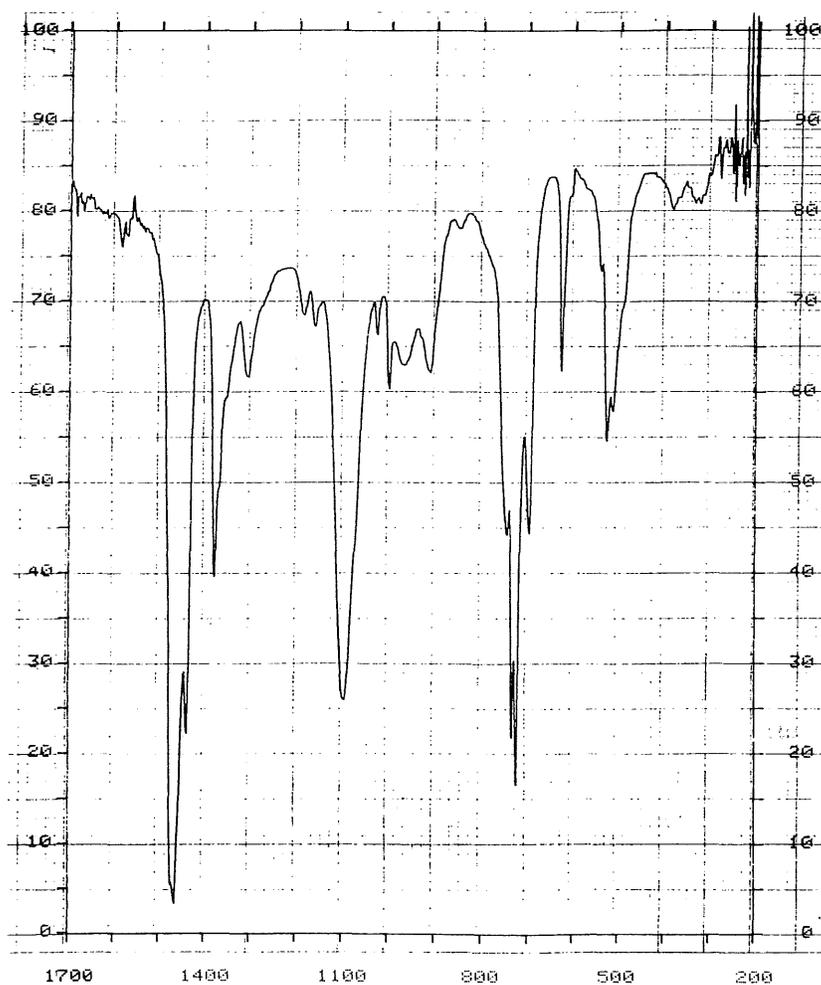
Método 1:

A una disolución de [Ph₂PC(Ph₂PAuPPh₂)₂CPh₂] (1) (0.39 g., 0.25 mmol) en diclorometano y bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 0.32 g. (0.5 mmol) de [Au(tht)(PPh₃)]ClO₄. Tras agitar media hora la disolución, se observa una decoloración parcial de la misma. Se evapora el disolvente a vacío hasta 5 ml aproximadamente y se adicionan 20 ml. de éter dietílico, con lo que se obtiene el compuesto 4 como un sólido amarillo pálido. Rendimiento: 80%.

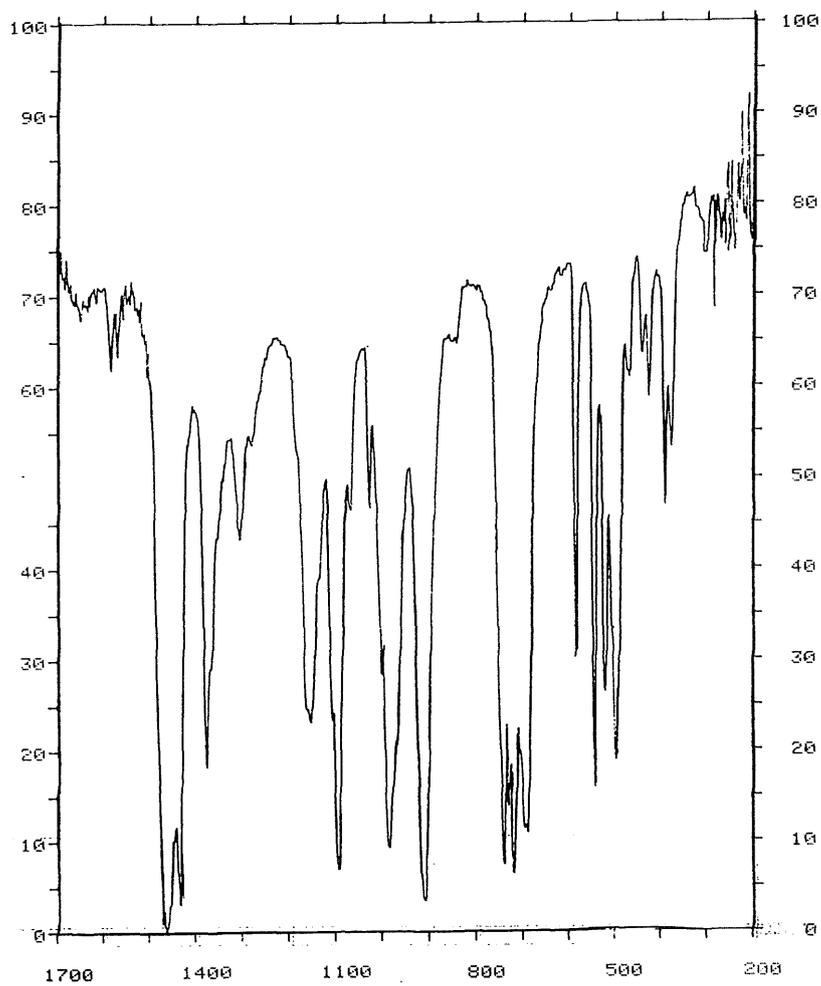
Método 2:

A una suspensión de [Ph₂PCH(Ph₂PAuPPh₂)₂CHPPh₂](ClO₄)₂ (6) (0.432 g., 0.25 mmol) en diclorometano y bajo atmósfera de

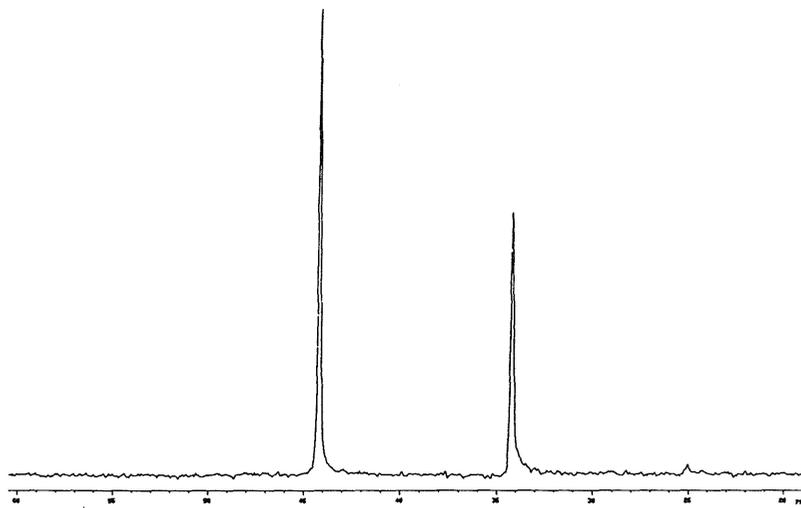
nitrógeno se añaden 0. 279 g. (0.5 mmol) de $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$. Al poco tiempo se empieza a observar una leve coloración amarilla y la simultánea disolución del producto de partida. Tras media hora de agitación magnética se filtra sobre diatomeas y bajo atmósfera de nitrógeno una ligera turbidez. Por evaporación a vacío del filtrado hasta 5 ml. y adición de éter dietílico se obtiene **4** como un sólido amarillo pálido. Rendimiento: 65%.



Espectro IR de 4



Espectro IR de 5

 $^{31}\text{P}(^1\text{H})$ RMN de 5

III-4-6. Preparación de $[\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHPPh}_2](\text{ClO}_4)_2$ (6)

Su preparación se ha realizado por dos métodos diferentes.

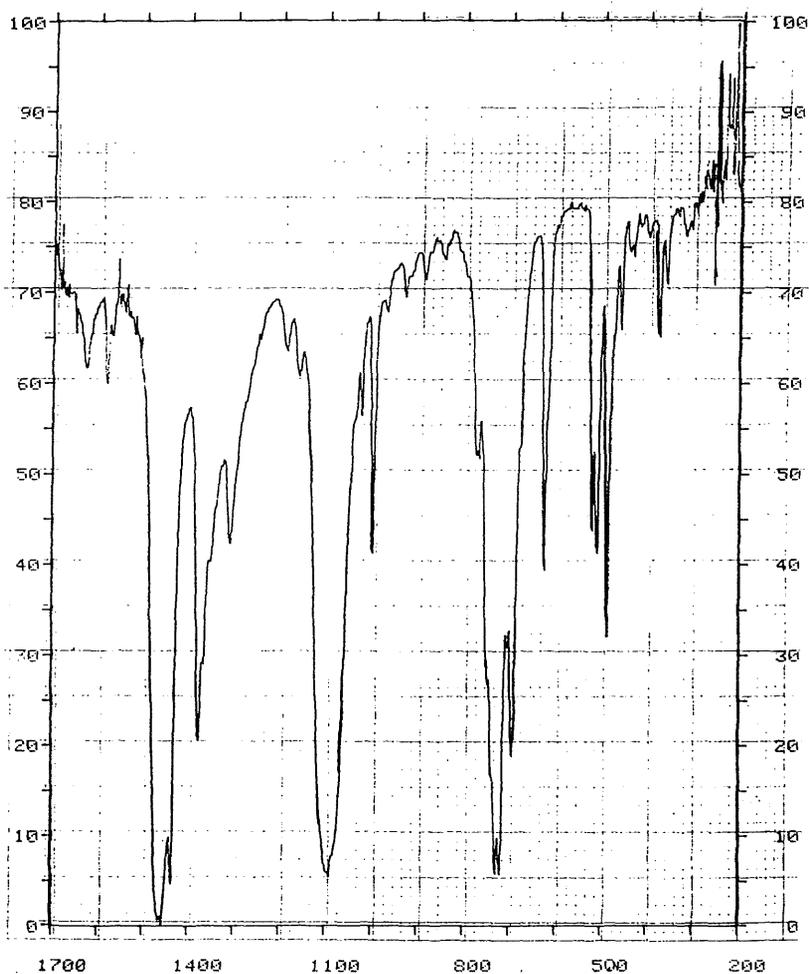
Método 1:

Sobre una disolución de $[\text{Ph}_2\text{PC}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CPh}_2]$ (1) (0.39 g., 0.25 mmol) en diclorometano se adiciona 1 gota de HClO_4 (aq., 60%), produciéndose la inmediata decoloración de la disolución. Se mantiene en agitación magnética durante 30 minutos, transcurridos los cuales se filtra la disolución sobre una capa de sulfato magnésico anhidro. Por evaporación del disolvente hasta 5 ml. aproximadamente y adición de unos mililitros de éter dietílico cristaliza **6** como un sólido blanco. Rendimiento: 80%.

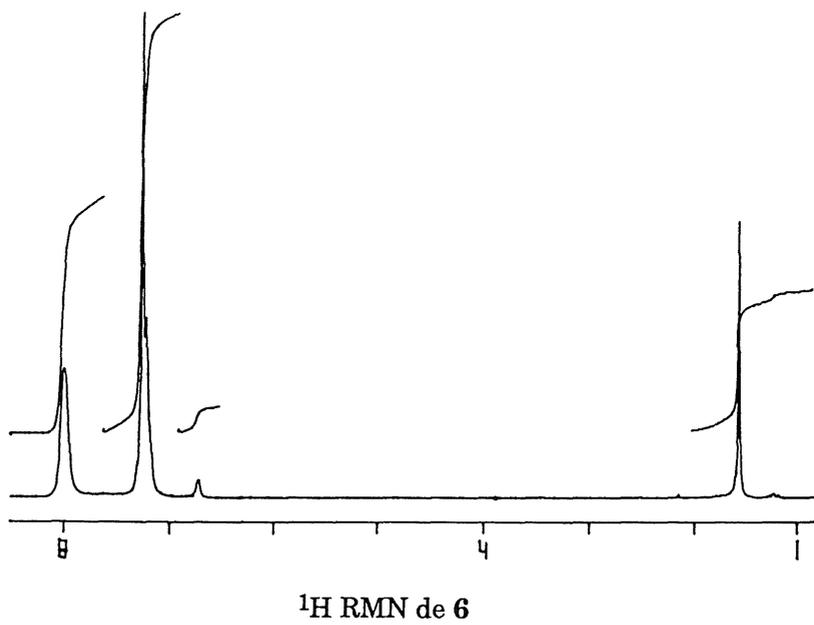
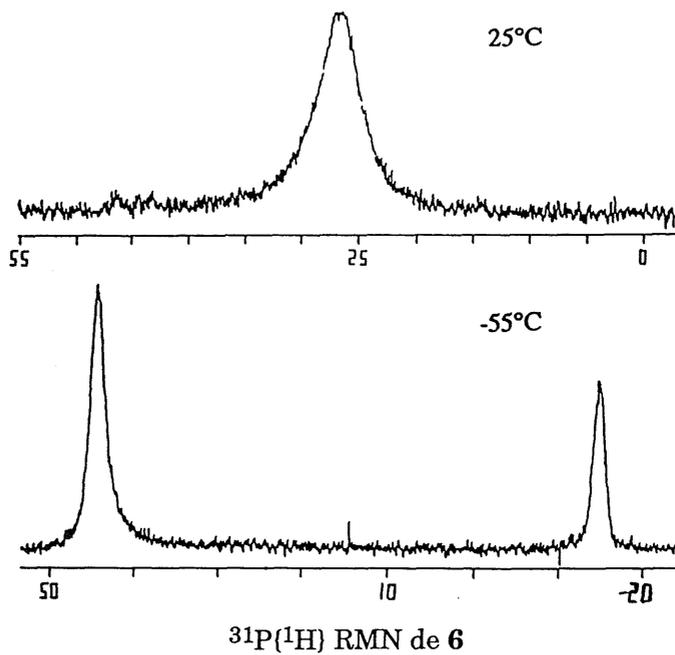
Método 2:

A una disolución en diclorometano de $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$ (0.236

g., 0.5 mmol) se añaden 0.28 g. (0.5 mmol) de $(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{CH}$. La mezcla se mantiene en agitación magnética durante una hora. Por evaporación del disolvente hasta 5 ml. y adición de unos 20 ml. de éter dietílico se obtiene **6** como un sólido blanco y cristalino. Rendimiento: 95%.

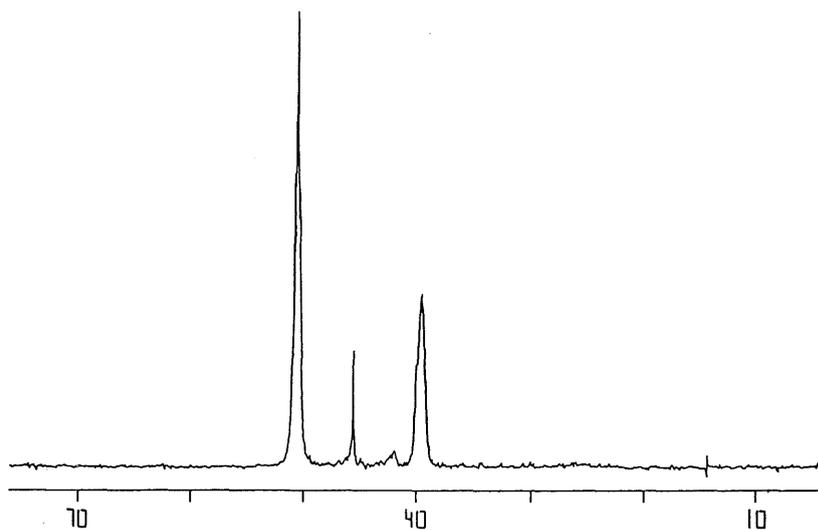


Espectro IR de **6**

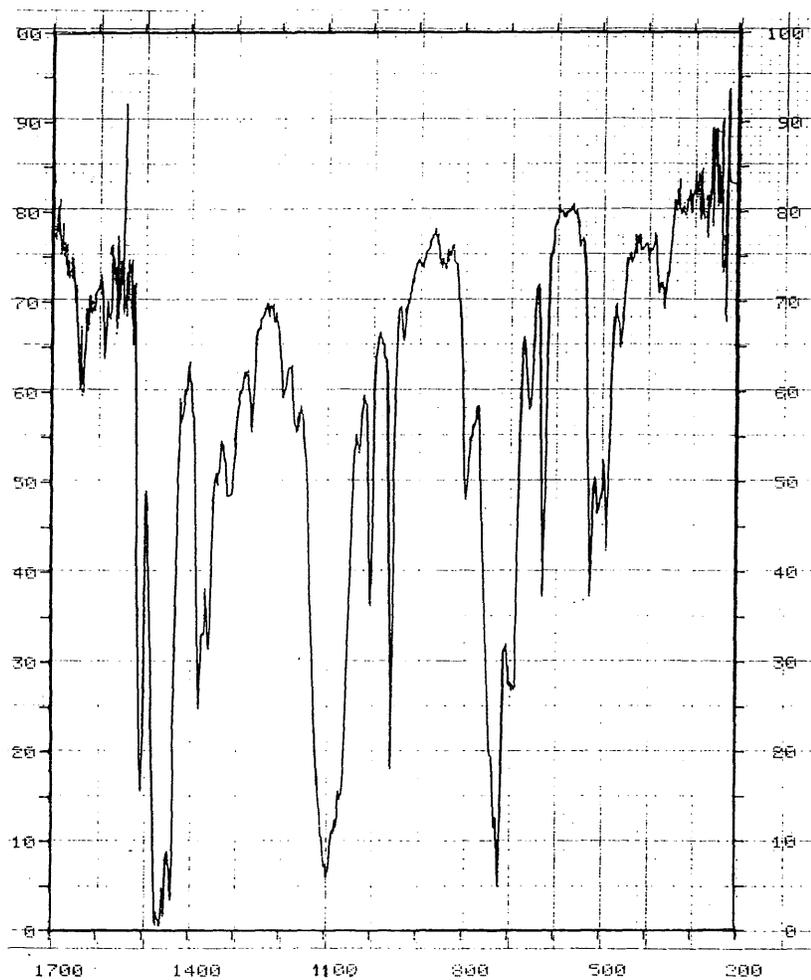


III-4-7. Preparación de $[(C_6F_5)AuPh_2PCH-(Ph_2PAuPPh_2)_2CHPPh_2Au(C_6F_5)](ClO_4)_2$ (7)

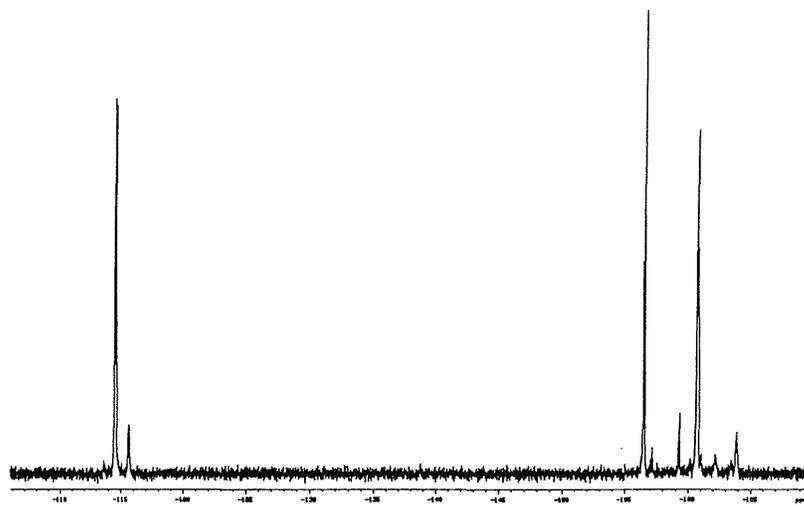
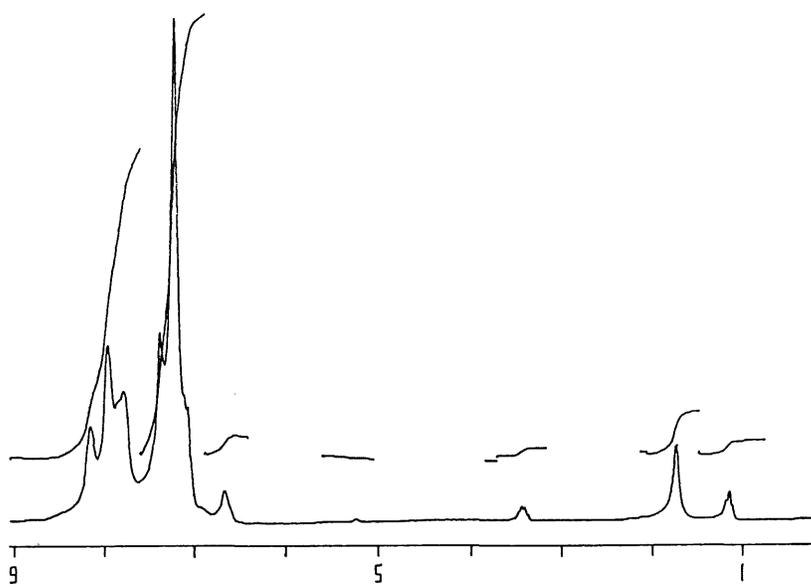
A una suspensión de $[Ph_2PCH(Ph_2PAuPPh_2)_2CHPPh_2](ClO_4)_2$ (6) (0.432 g., 0.25 mmol) en 20 ml. de diclorometano se adicionan 0.226 g. (0.5 mmol) de $[Au(C_6F_5)(tbt)]$. La disolución incolora resultante se mantiene en agitación magnética durante una hora, transcurrida la cual se evapora el disolvente a vacío hasta 5 ml. La adición de 20 ml. de éter dietílico permite obtener 7 como un sólido blanco. Rendimiento: 85%.



$^{31}P\{^1H\}$ RMN de 7



Espectro IR de 7

 ^{19}F RMN de 7 ^1H RMN de 7

III-4-8. Preparación de $[\text{CH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_3\text{CH}](\text{ClO}_4)_3$
(8)

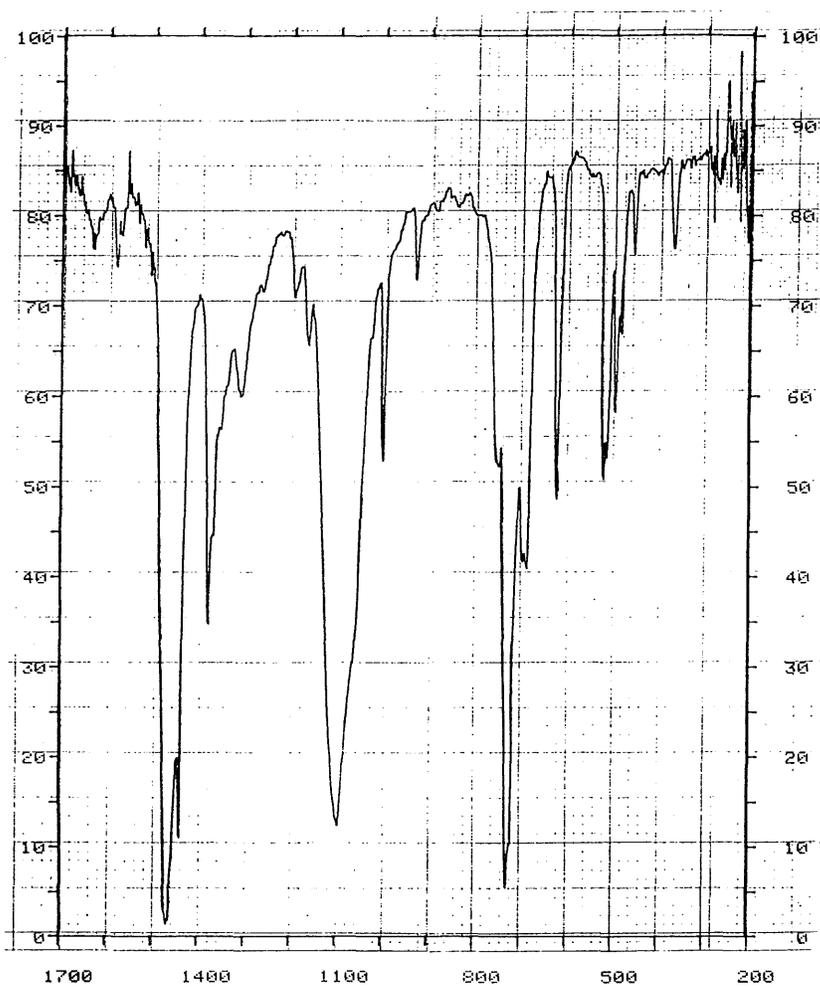
Se ha realizado por los siguientes procedimientos:

Método 1:

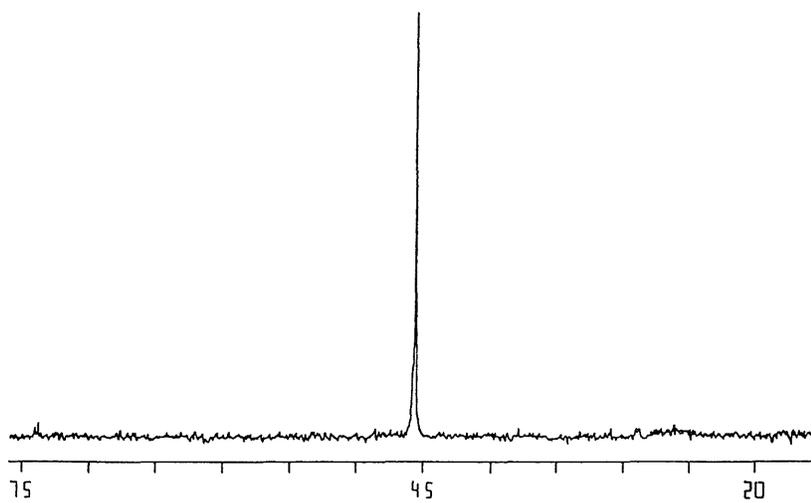
Sobre una suspensión en diclorometano de $[\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHPPh}_2](\text{ClO}_4)_2$ (**6**) (0.432 g., 0.25 mmol) se adiciona $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$ (0.118 g., 0.25 mmol). Inmediatamente se disuelve totalmente el sólido en suspensión, apareciendo posteriormente un precipitado blanco de **8**, cuya precipitación se completa añadiendo unos mililitros de éter dietílico. Rendimiento: 93%.

Método 2:

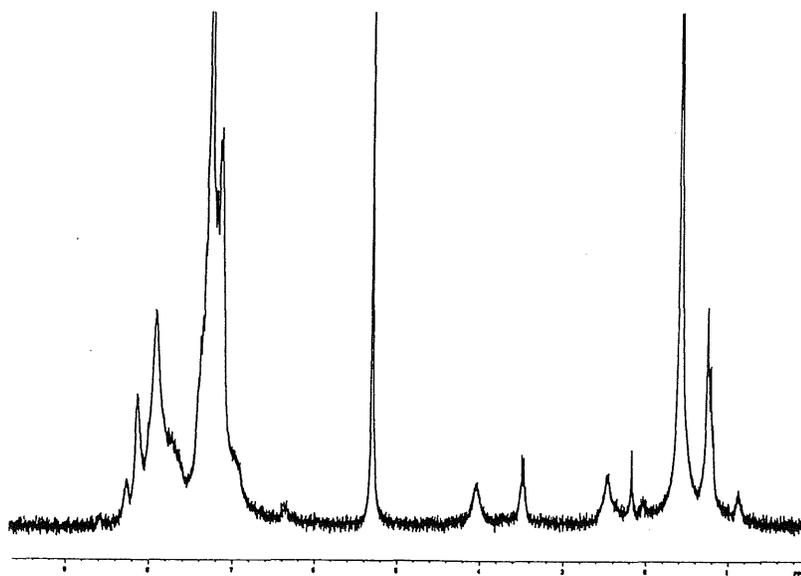
A una disolución en diclorometano de $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$ (0.354 g., 0.75 mmol) se añade $(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{CH}$ (0.28 g., 0.5 mmol). Después de agitar la mezcla durante 30 minutos, la evaporación parcial del disolvente permite la obtención de una primera fracción de **8**. La adición de unos mililitros de éter dietílico concluye la precipitación de **8** como un sólido blanco. Rendimiento: 93%.



Espectro IR de 8



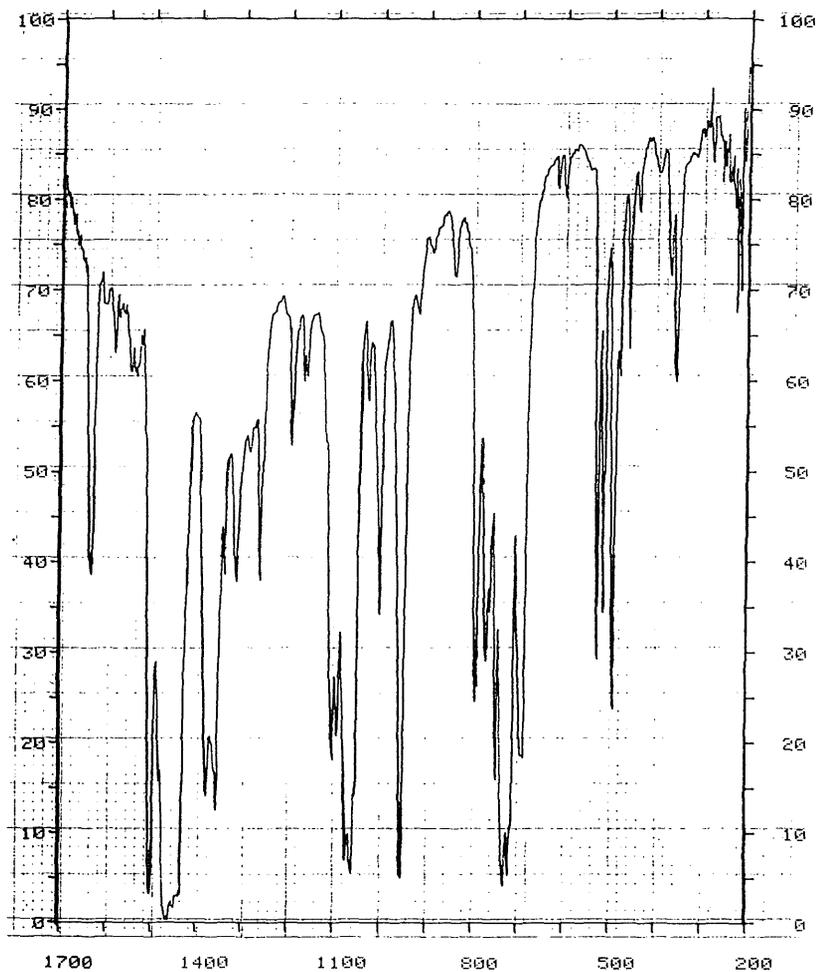
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de 8



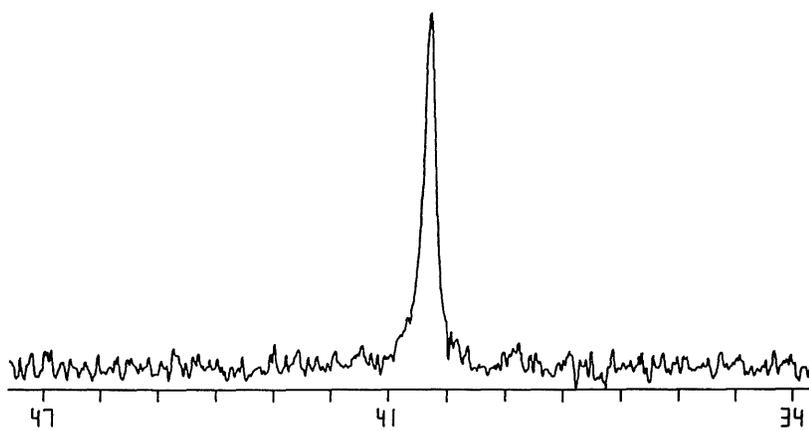
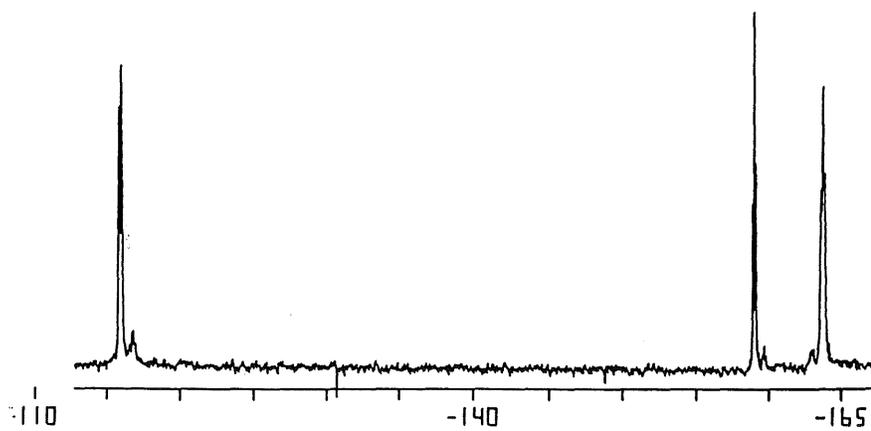
^1H RMN de 8

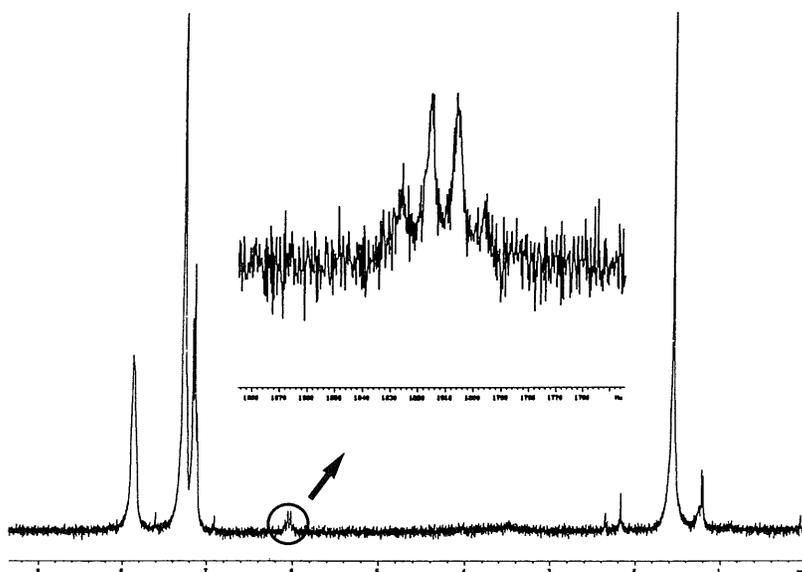
III-4-9. Preparación de $[\text{CH}(\text{Ph}_2\text{PAu}(\text{C}_6\text{F}_5))_3]$ (9)

Sobre una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$ (0.407 g., 0.9 mmol) en éter dietílico se añade $(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{CH}$ (0.17 g., 0.3 mmol). Al poco tiempo empieza a aparecer un precipitado blanco y cristalino. Tras agitar la mezcla durante una hora, se obtiene **9** como un sólido blanco que se separa por filtración. Rendimiento: 83%.



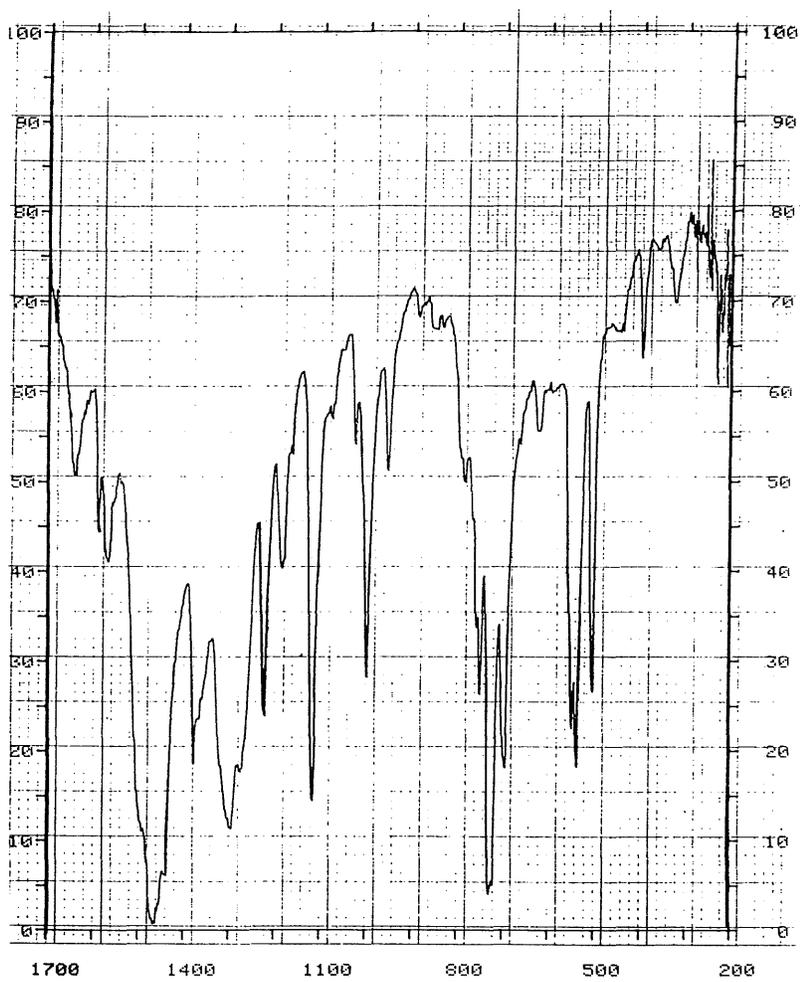
Espectro IR de **9**

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **9** ^{19}F RMN de **9**

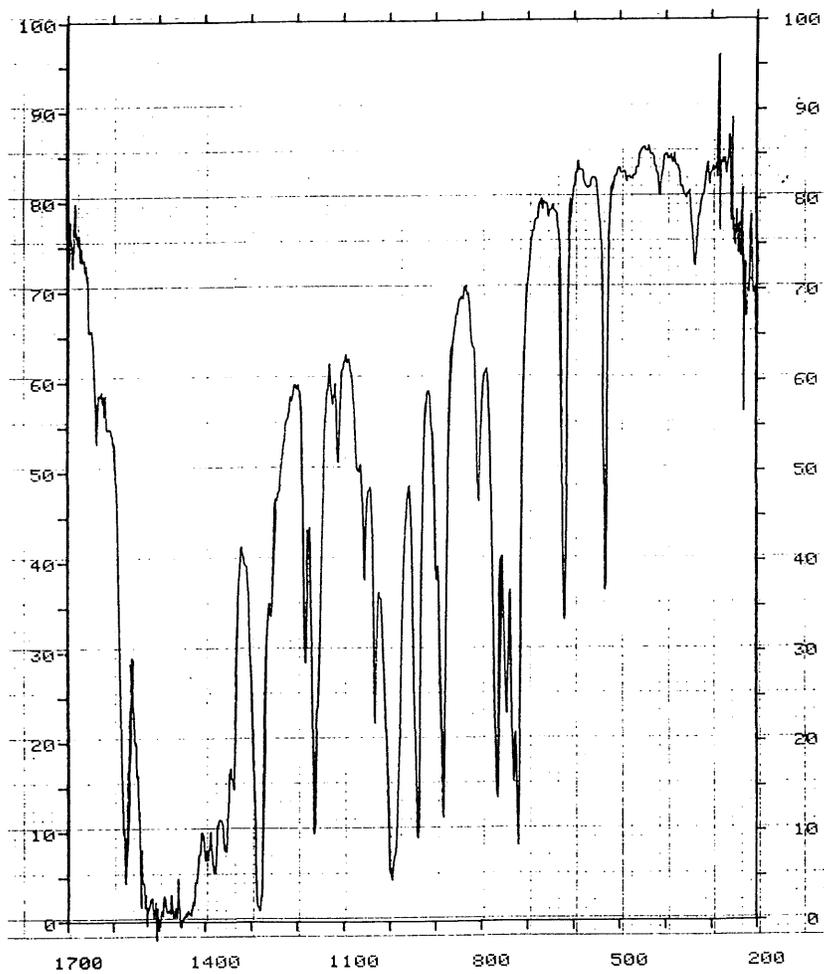
 ^1H RMN de **9**

III-4-10. Preparación de Q(acac) (Q = PPN, NBu₄)

Sobre una disolución de QCl (0.574 g. (PPN); 0.227 g. (NBu₄), 1 mmol) en etanol se añade Tl(acac) (0.30 g., 1 mmol). Tras agitar la mezcla durante ocho horas, se filtra el TlCl formado sobre una capa de tierra de diatomeas; por evaporación del filtrado a pequeño volumen y adición de éter dietílico se obtiene Q(acac) como un sólido blanco, que se separa por filtración. Rendimiento: 92%.

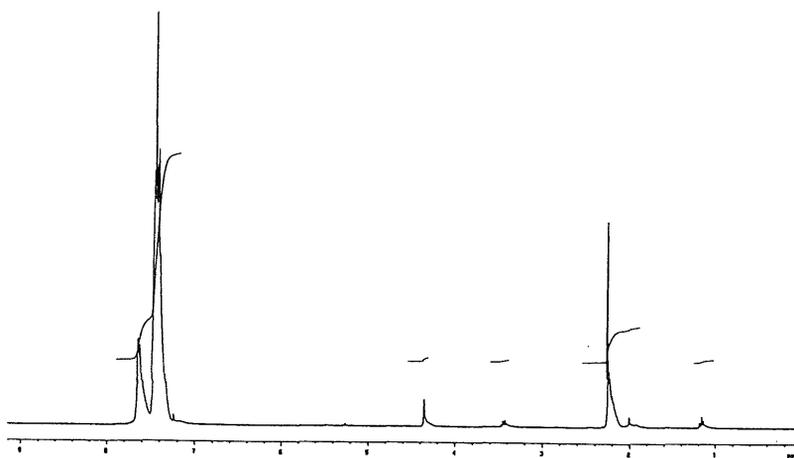


Espectro IR de PPN(acac)

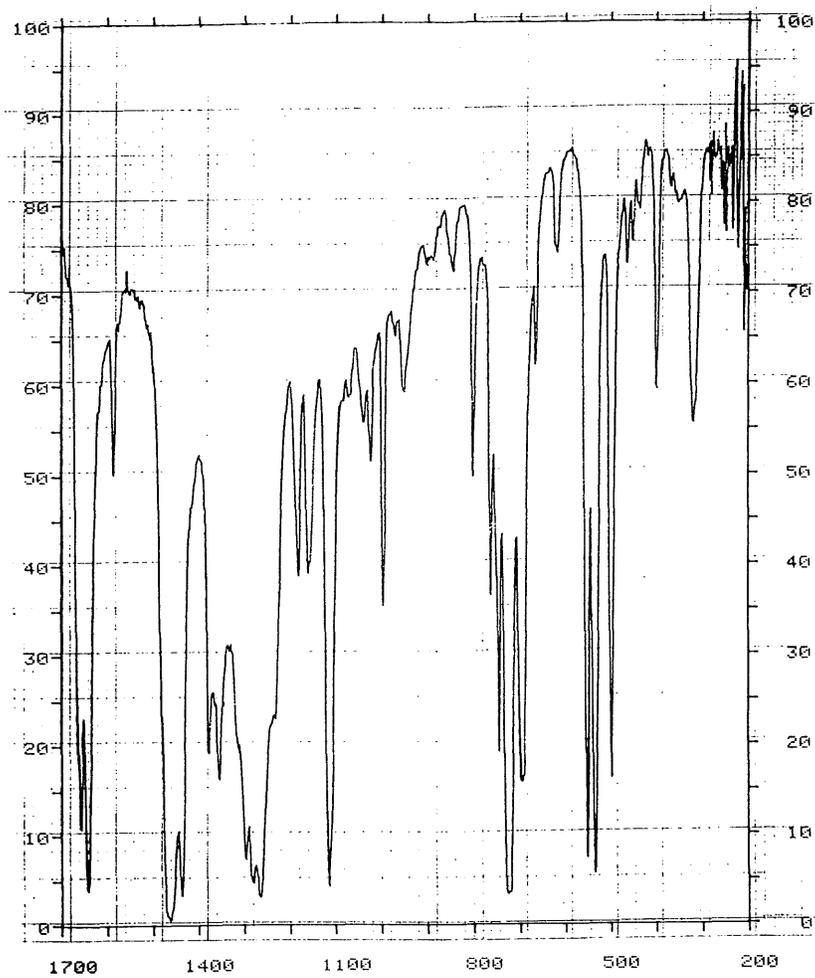
Espectro IR de $\text{NBu}_4(\text{acac})$

III-4-11. Preparación de Q[Au(acac)Cl] [Q = PPN (10), NBu₄ (11)].

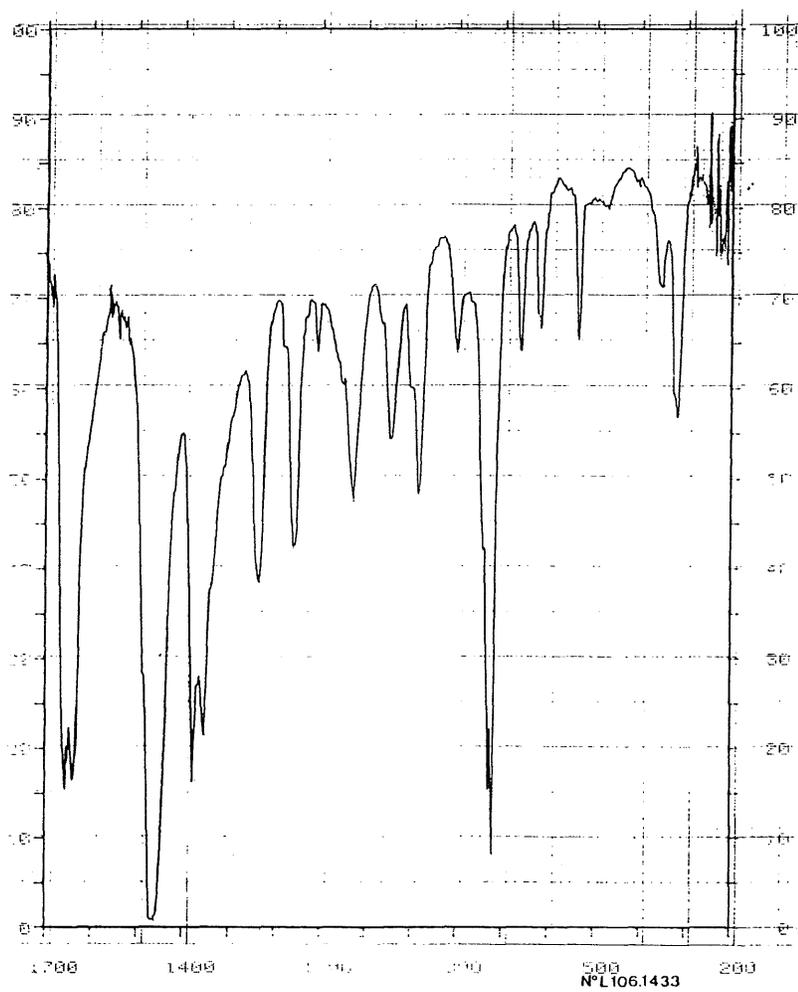
Sobre una disolución de Q(acac) (0.63 g. (PPN); 0.34 g. (NBu₄), 1 mmol) en diclorometano se añade [AuCl(tht)] (0.32 g.; 1 mmol). A continuación se agita la disolución durante media hora, con lo que se produce una leve descomposición a oro metálico que se elimina por filtración sobre una capa de tierra de diatomeas. Por evaporación del disolvente a sequedad y adición de éter dietílico se obtiene Q[Au(acac)Cl] como un sólido blanco, que se separa por filtración. Rendimiento: 75% (PPN), 70% (NBu₄).



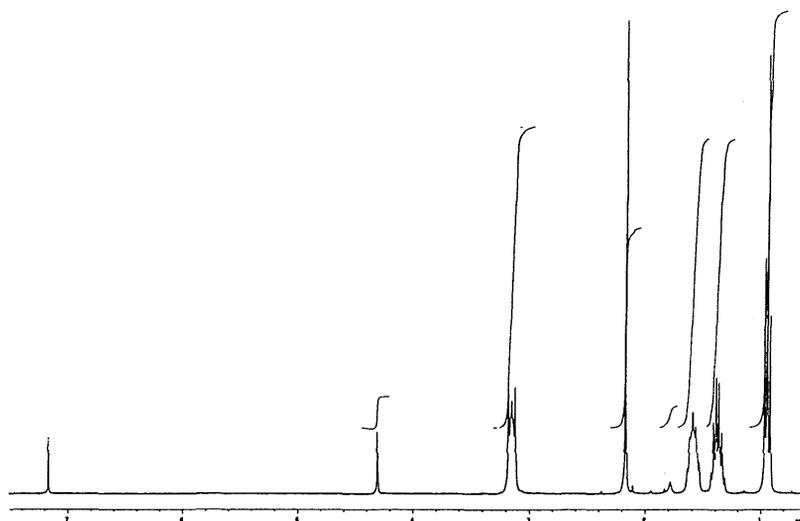
¹H RMN de 10



Espectro IR de 10



Espectro IR de 11

 ^1H RMN de **11**

III-4-12. Preparación de $\text{Q}[\text{Au}(\text{acac})_2]$ [$\text{Q} = \text{PPN}$ (12**), NBu_4 (**13**)].**

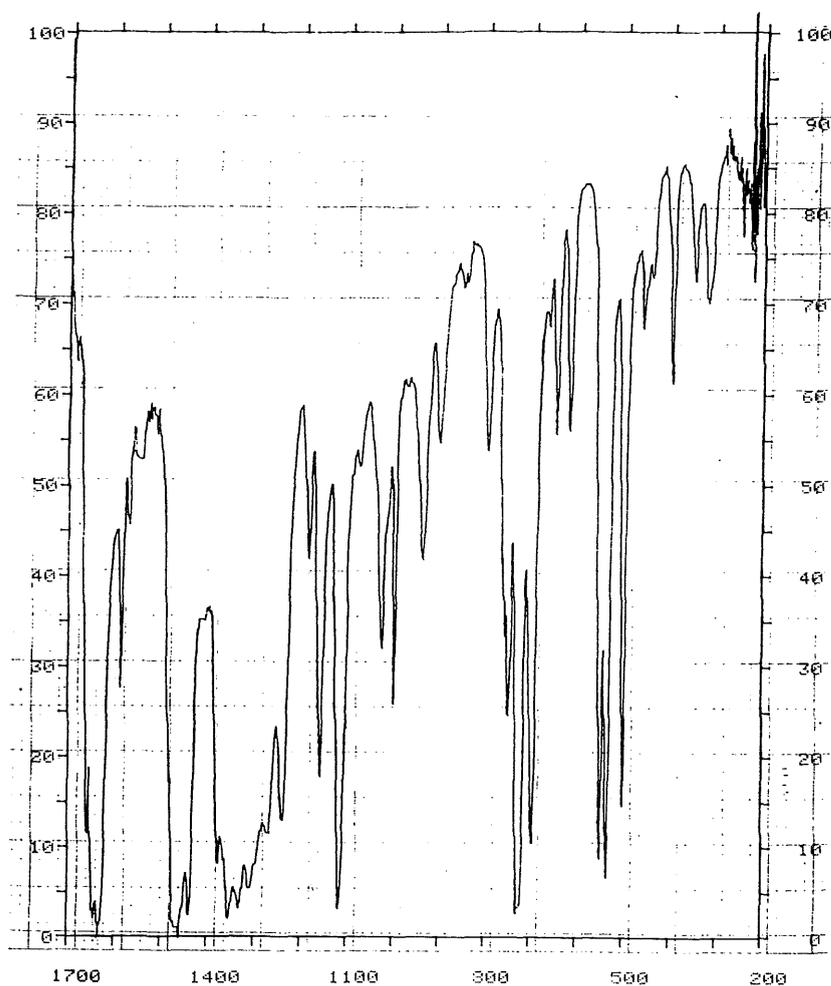
Su preparación se ha realizado mediante los dos métodos siguientes:

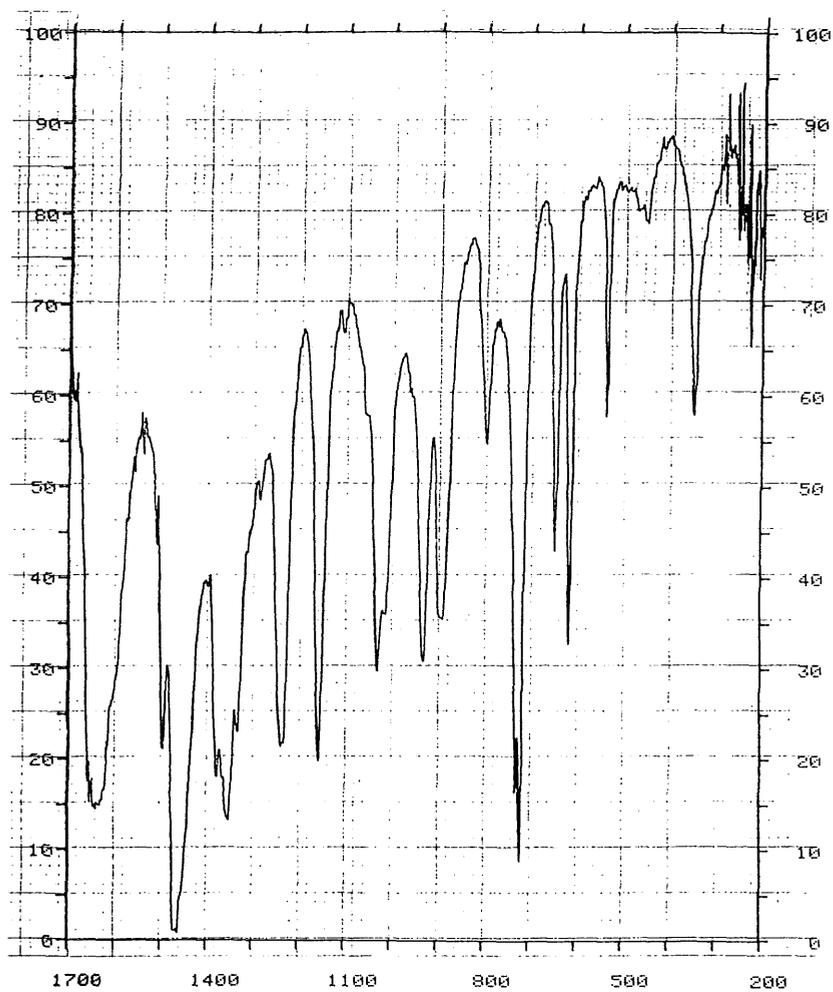
Método 1:

A una disolución de $\text{Q}[\text{Au}(\text{acac})\text{Cl}]$ [$\text{Q} = \text{PPN}$ (**10**), NBu_4 (**11**)] (0.87 g. (PPN); 0.573 g. (NBu_4), 1 mmol) en diclorometano y bajo atmósfera de nitrógeno, se añade 0.30 g. (1 mmol) de $\text{Tl}(\text{acac})$. Tras agitar dos horas la disolución, se filtra sobre una capa de tierra de diatomeas el TlCl formado y se lleva la disolución a sequedad. Se adicionan 20 ml. de éter dietílico, con lo que se obtienen los compuestos **12** y **13** como sólidos blancos. Rendimiento: 82% (**12**) y 80% (**13**).

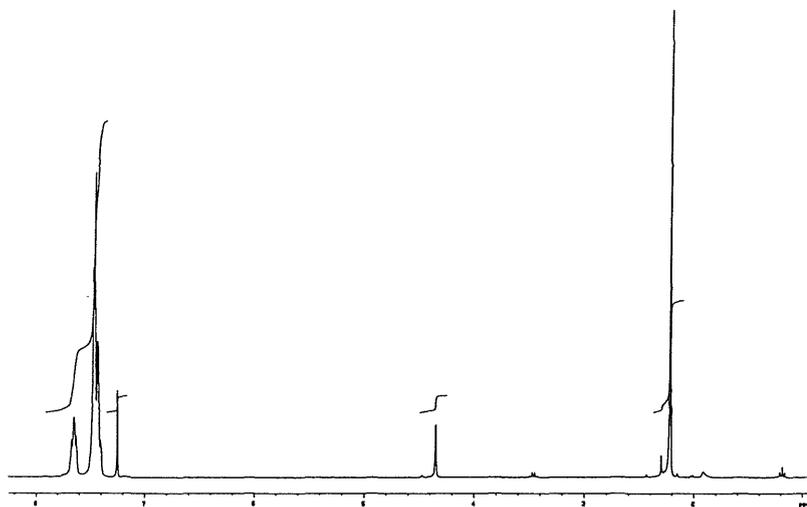
Método 2:

A una disolución de $Q[AuCl_2]$ (0.806 g. (PPN); 0.51 g. (NBu_4), 1 mmol) en diclorometano y bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 0.60 g. (2 mmol) de $Tl(acac)$. Tras agitar dos horas la mezcla, se filtra sobre una capa de tierra de diatomeas el $TlCl$ formado y se evapora el filtrado a pequeño volumen y se adiciona éter dietílico, con lo que precipitan los compuestos **12** y **13** como sólidos blancos. Rendimiento: 85% (**12**) y 82% (**13**).

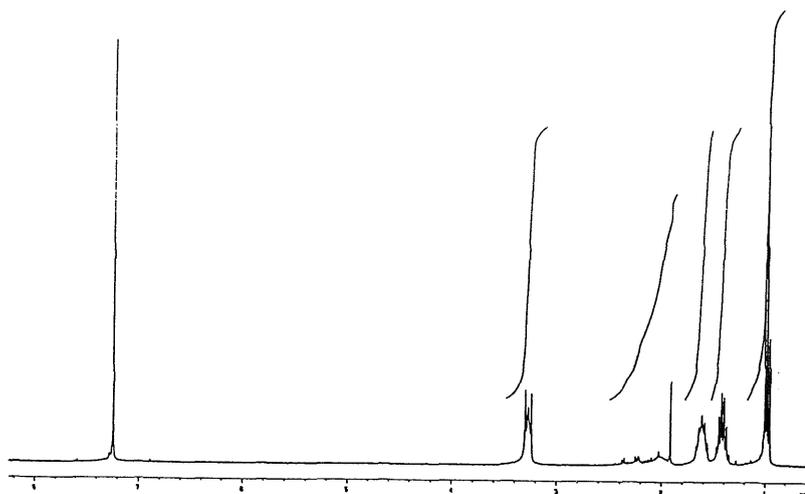
Espectro IR de **12**



Espectro IR de 13



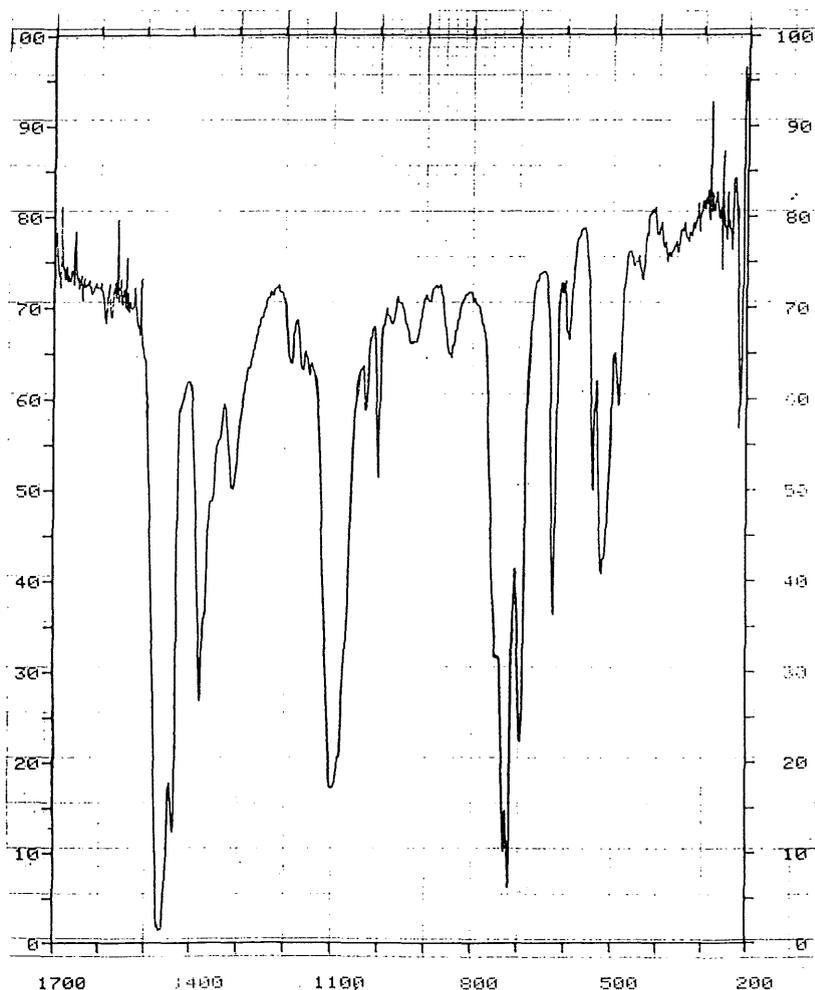
^1H RMN de 12



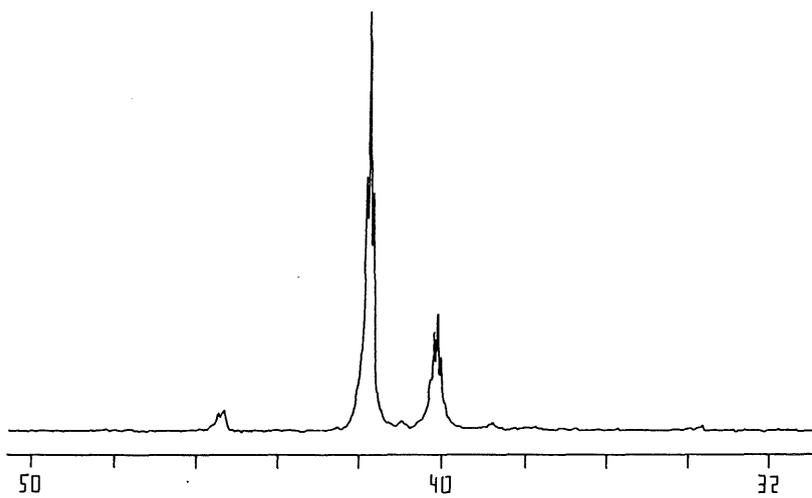
^1H RMN de 13

III-4-13. Preparación de $[\text{Ph}_3\text{PAuCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{-CHAuPPh}_3](\text{ClO}_4)_2$ (14)

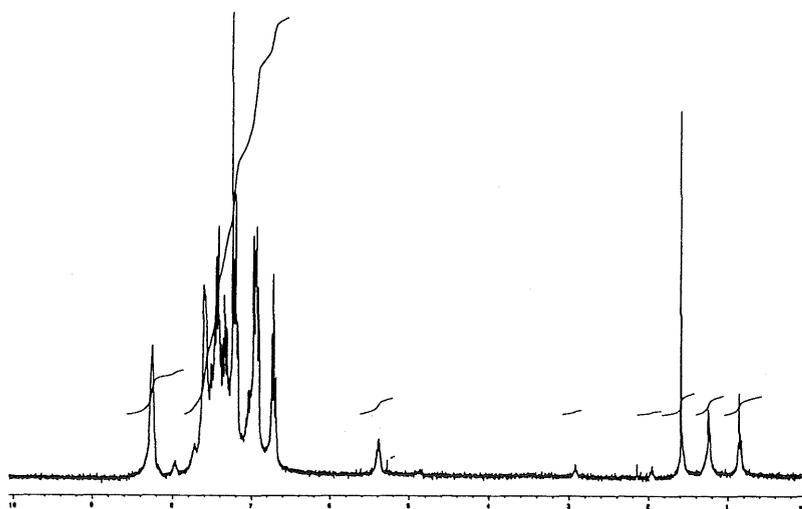
A una suspensión de $[\text{CH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CH}]$ (0.116 g., 0.1 mmol) en diclorometano se añaden 0.129 g. (0.2 mmol) de $[\text{Au}(\text{tht})(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$. Tras agitar media hora la mezcla, se observa la disolución total del producto de partida. Se evapora el disolvente a vacío hasta 5 ml aproximadamente y se adicionan 20 ml. de éter dietílico, con lo que se obtiene el compuesto **14** como un sólido blanco. Rendimiento: 90%.



Espectro IR de 14



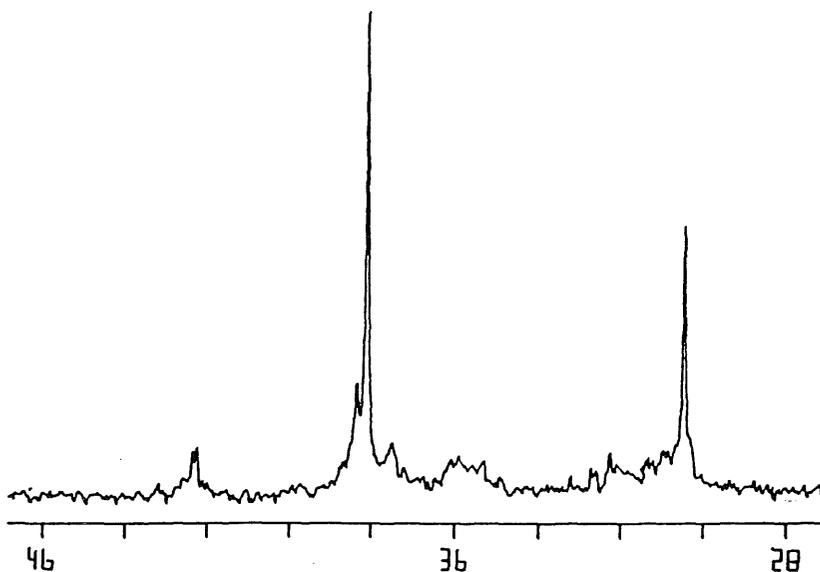
$^{31}\text{P}(^1\text{H})$ RMN de 14



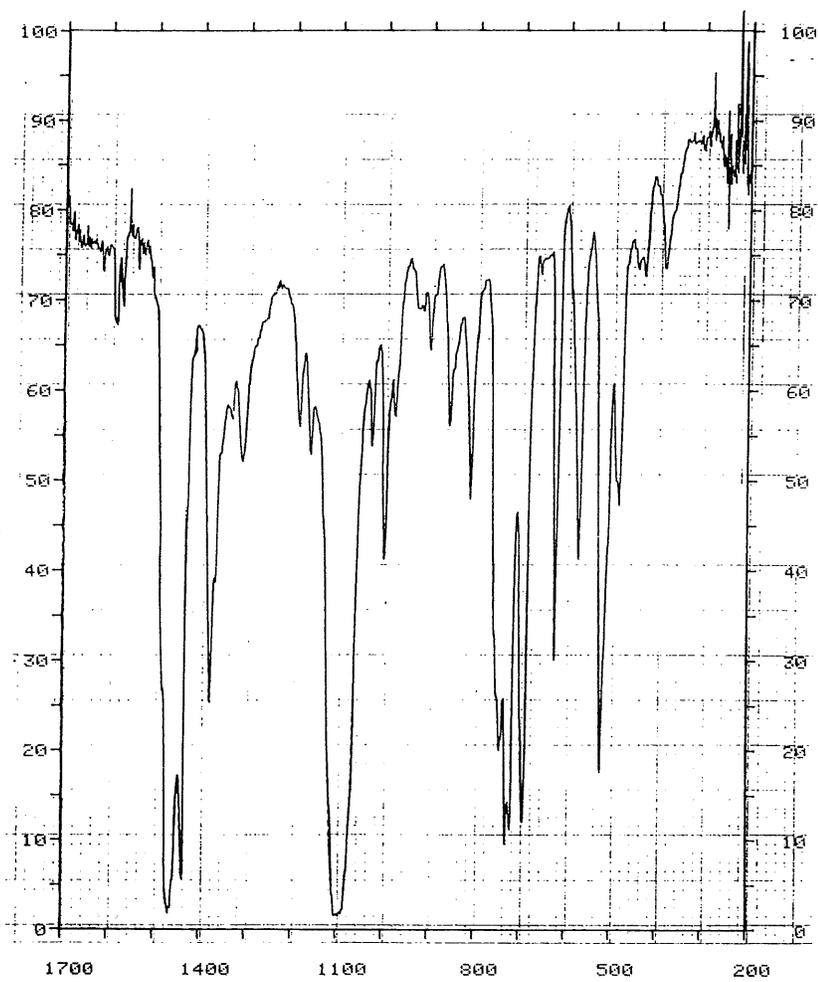
^1H RMN de 14

III-4-14. Preparación de $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{AuCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHAuCH}_2\text{PPh}_3](\text{ClO}_4)_2$ (15)

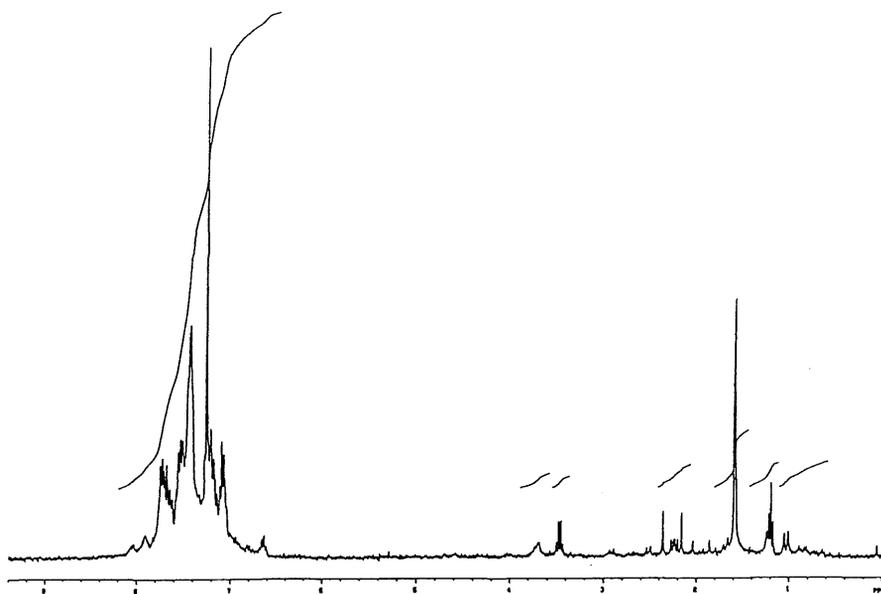
A una suspensión de $[\text{CH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CH}]$ (0.116 g., 0.1 mmol) en diclorometano se añaden 0.132 g. (0.2 mmol) de $[\text{Au}(\text{tht})(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$. Tras agitar media hora la mezcla, se observa la decoloración y disolución total del producto de partida. Se evapora el disolvente a pequeño volumen y se adicionan unos mililitros (20 ml.) de éter dietílico, con lo que se obtiene el compuesto **15** como un sólido blanco. Rendimiento: 89%.



^{31}P (^1H) RMN de **15**



Espectro IR de 15

 ^1H RMN de **15**

III-4-15. Preparación de $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{C}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2](\text{ClO}_4)_2$ (16**)**

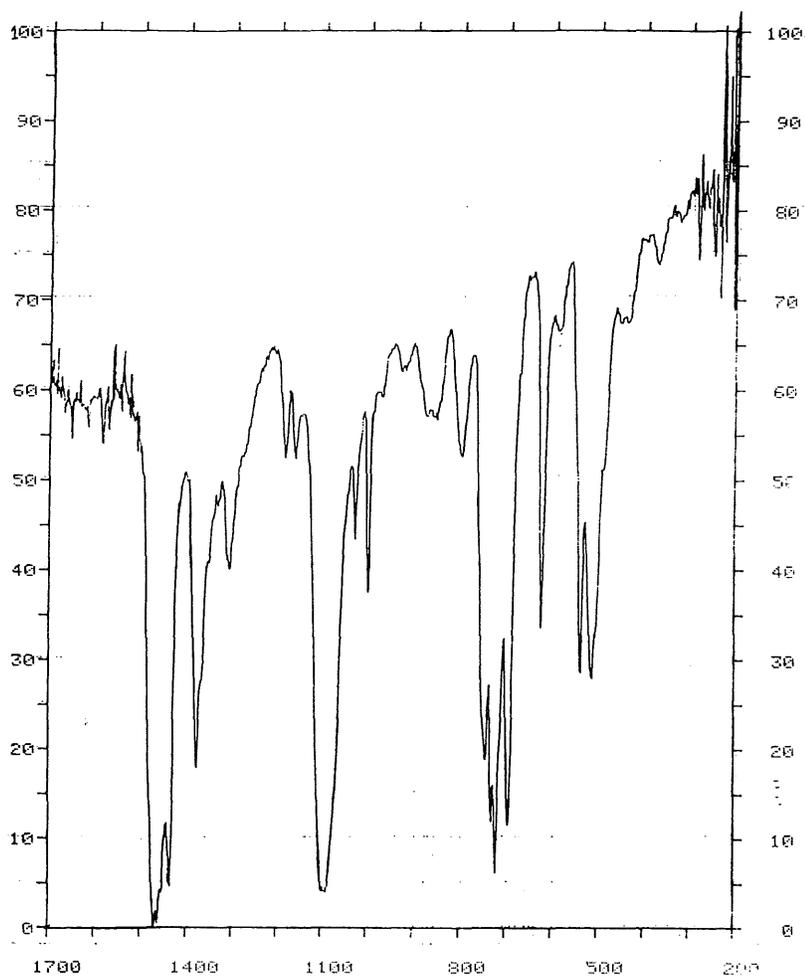
Su síntesis se ha llevado a cabo por diferentes métodos.

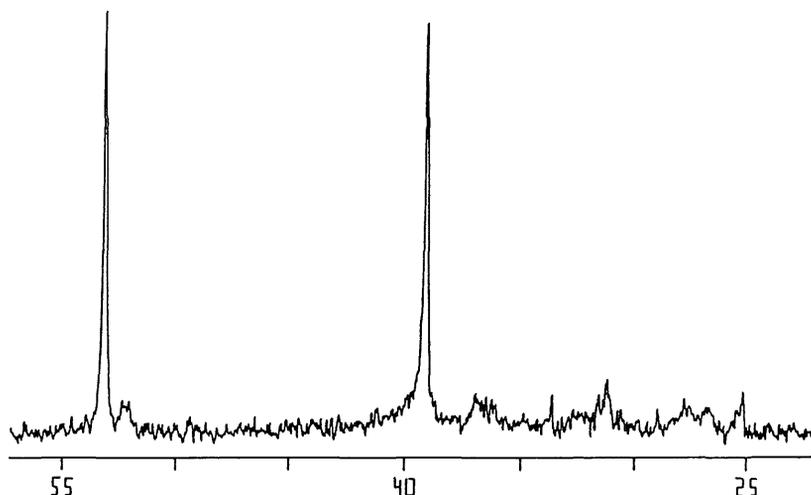
Método 1:

A una disolución de $[\text{Ph}_3\text{PAuCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHAuPPh}_3](\text{ClO}_4)_2$ (**14**) (0.228 g., 0.1 mmol) en diclorometano y bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 0.111 g. (0.2 mmol) de $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$. La disolución se mantiene en agitación magnética durante diez días, observándose un paulatino cambio de color de la misma, de incoloro a amarillo. Tras ese tiempo, se evapora el disolvente a vacío hasta 5 ml aproximadamente y se adicionan 20 ml. de éter dietílico, con lo que se obtiene el compuesto **16** como un sólido amarillo. Rendimiento: 87%.

Método 2:

A una disolución en diclorometano y bajo atmósfera de nitrógeno de $[(\text{acac})\text{AuCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHAu}(\text{acac})]$ (**17**) (0.175 g., 0.1 mmol) se añaden 0.164 g. (0.2 mmol) de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$. La disolución se agita durante ocho horas, transcurridas las cuales se evapora la disolución amarilla así obtenida hasta 5 ml aproximadamente y se adiciona éter dietílico, con lo que se obtiene el compuesto **16** como un sólido amarillo. Rendimiento: 75%.

Espectro IR de **16**



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

III-4-16. Preparación de [(acac)AuCH(Ph₂PAuPPh₂)₂CHAu(acac)] (17)

Su preparación se ha realizado por tres métodos diferentes.

Método 1:

A una suspensión de [ClAuCH(Ph₂PAuPPh₂)₂CHAuCl] (0.16 g., 0.1 mmol) en diclorometano se le añaden 0.11 g. (0.2 mmol) de [Au(acac)(PPh₃)]. La reacción se mantiene en agitación bajo atmósfera de nitrógeno durante cinco horas, transcurridas las cuales se filtra una leve descomposición sobre tierra de diatomeas. Por evaporación y adición de 20 ml. de éter dietílico, se obtiene el compuesto **17** como un sólido amarillo pálido, que se lava varias veces con porciones de éter dietílico (3 x 5 ml.) para eliminar [AuCl(PPh₃)] formado. Rendimiento: 91%.

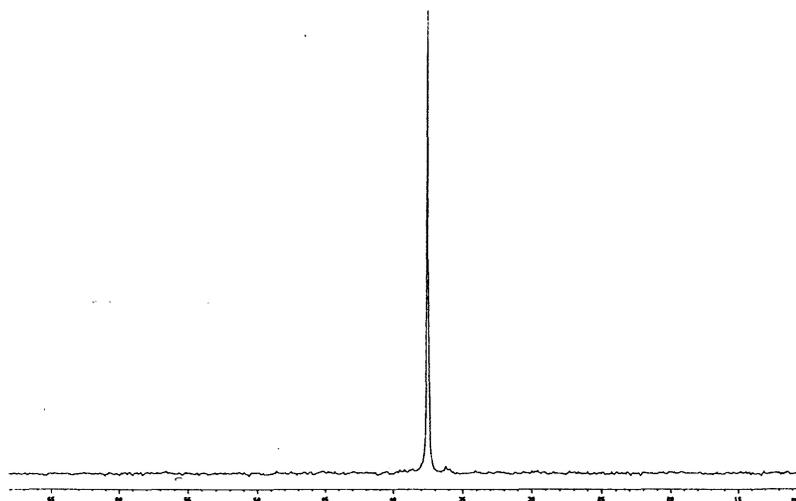
Método 2:

Sobre una suspensión en diclorometano de

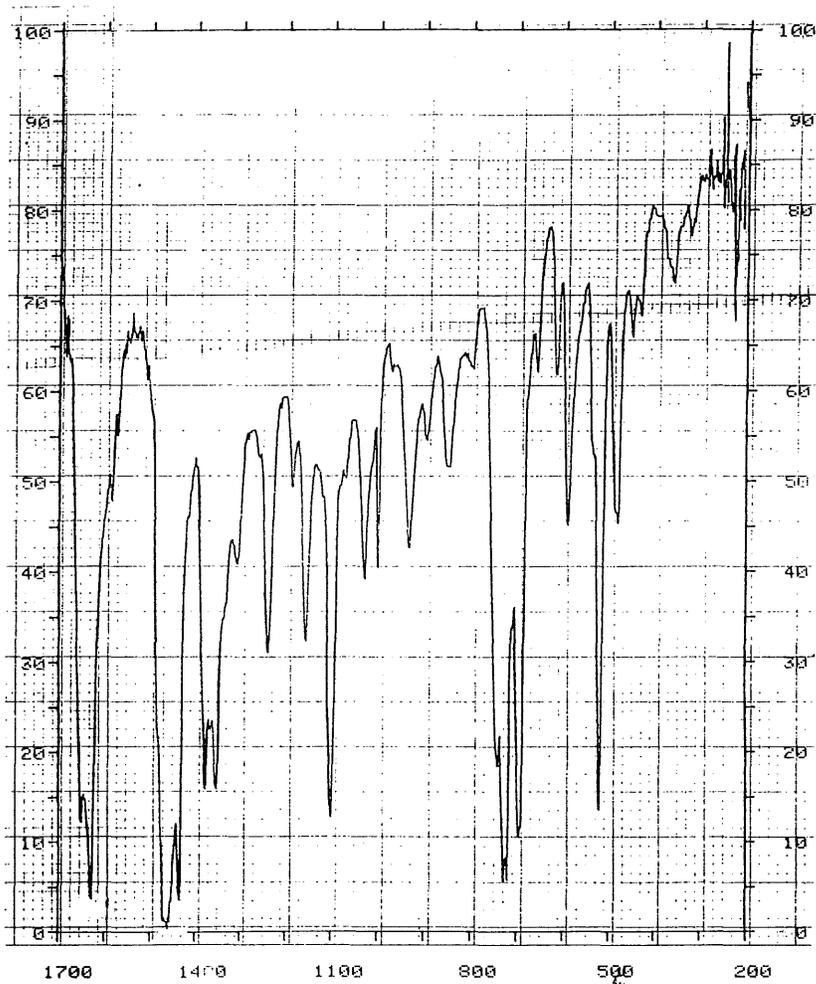
[ClAuCH(Ph₂PAuPPh₂)₂CHAuCl] (0.16 g., 0.1 mmol) se añaden 0.06g. (0.2 mmol) de Tl(acac). Tras cuatro horas de agitación a temperatura ambiente se filtra el TlCl formado sobre una capa de 1 cm. de tierra de diatomeas. Por evaporación del disolvente hasta unos 5 ml y adición de éter dietílico, se obtiene el compuesto **17** como un sólido amarillo pálido. Rendimiento: 85%.

Método 3:

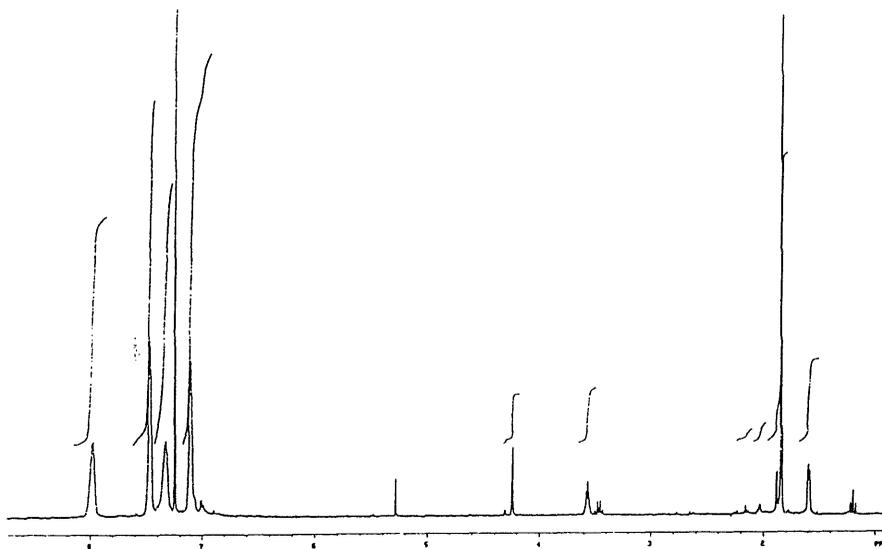
A una disolución de [ClAu(Ph₂PCH₂PPh₂)AuCl] (0.084 g., 0.1 mmol) en diclorometano se añaden 0.06g. (0.2 mmol) de Tl(acac). Tras cinco horas de reacción, el TlCl formado se retira por filtración sobre una capa de tierra de diatomeas. Por evaporación del disolvente a pequeño volumen y adición de éter dietílico, se obtiene el compuesto **17** como un sólido amarillo pálido. Rendimiento: 87%.



³¹P(¹H) RMN de **17**

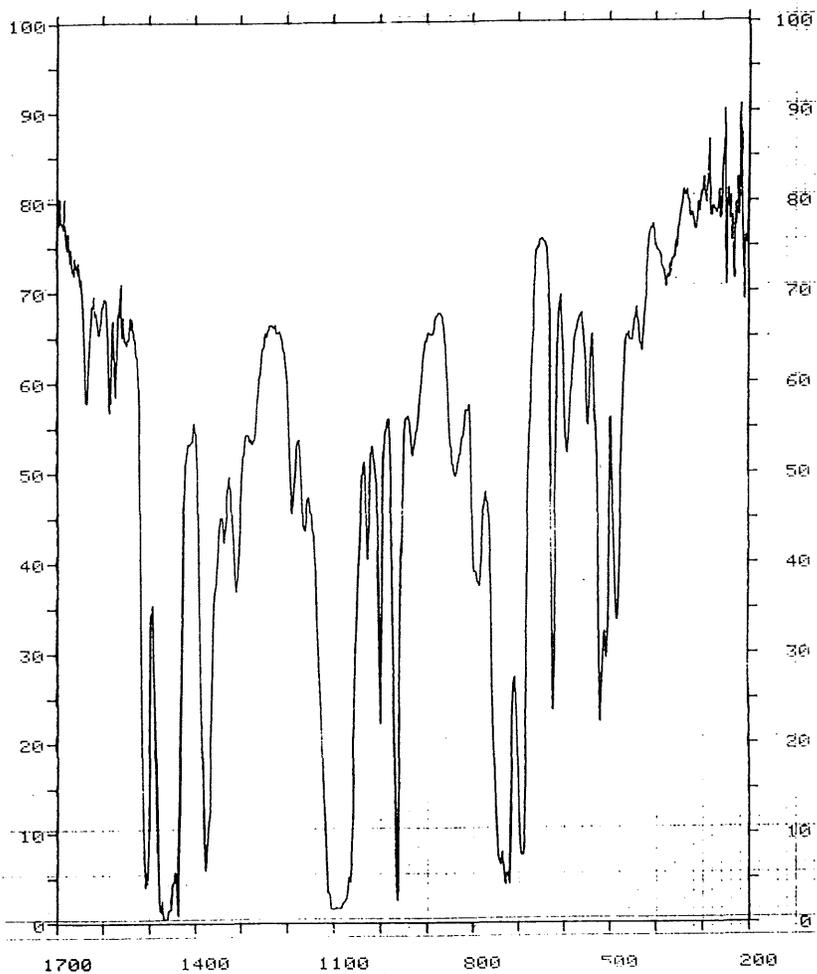


Espectro IR de 17

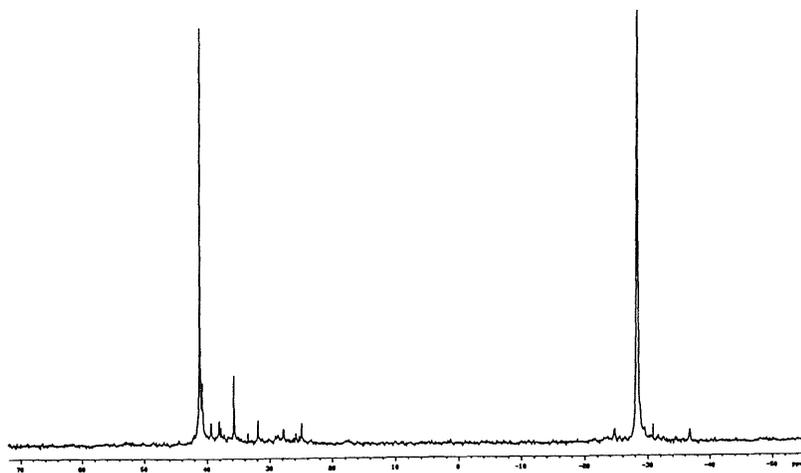
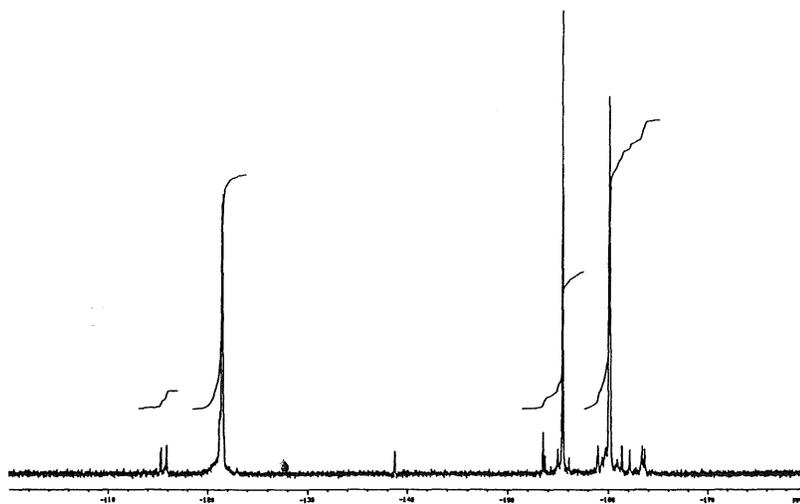
 ^1H RMN de 17

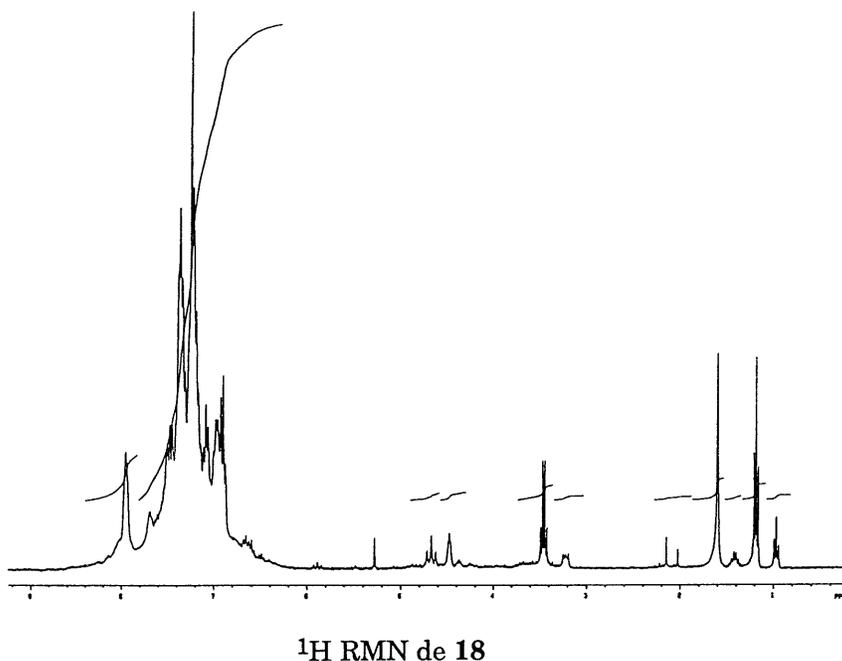
III-4-17. Preparación de $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Au}(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}]\text{AuCH}[\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2]_2\text{CHAu}[\text{CH}(\text{PPh}_2)_2]\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2](\text{ClO}_4)_2$ (18)

A una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2]\text{ClO}_4$ (0.20 g., 0.2 mmol) en diclorometano y bajo atmósfera de nitrógeno se añade $[(\text{acac})\text{AuCH}(\text{Ph}_2\text{PAuPPh}_2)_2\text{CHAu}(\text{acac})]$ (17) (0.175 g., 0.1 mmol). Tras dos horas de reacción, la disolución amarilla inicial se decolora totalmente a la par que aparece cierta turbidez. Se filtra ésta sobre diatomeas y se evapora la disolución hasta 5 ml. La adición de éter dietílico conduce a la obtención de 18 como un sólido blanco. Rendimiento: 65%.



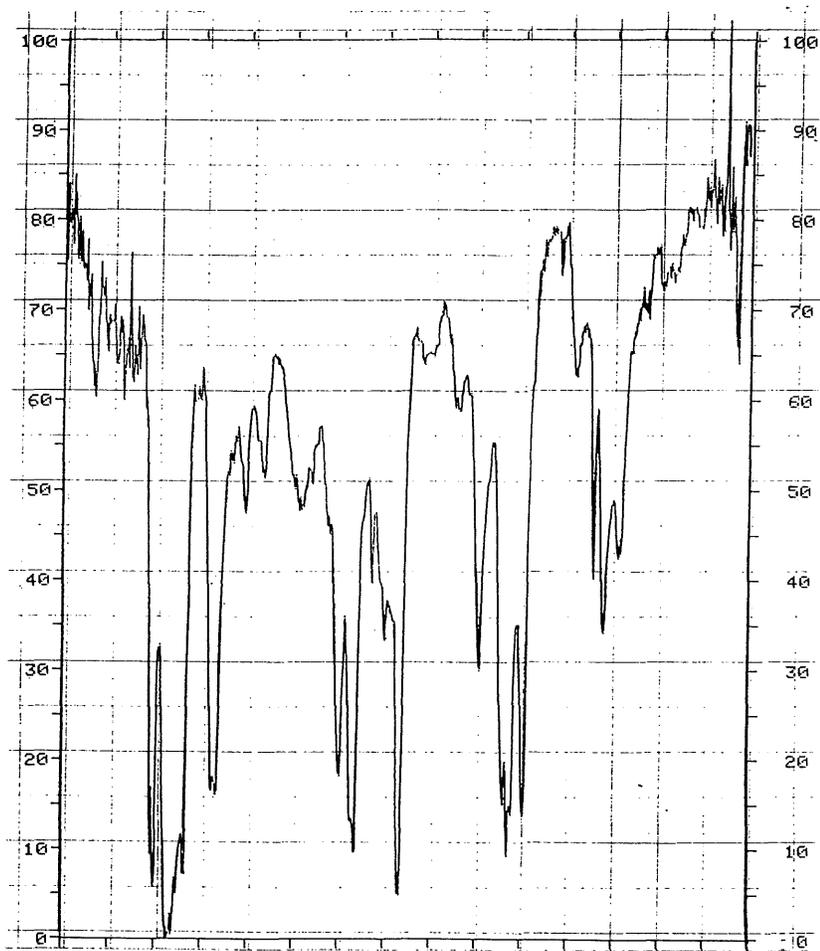
Espectro IR de 18

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de 18 ^{19}F RMN de 18



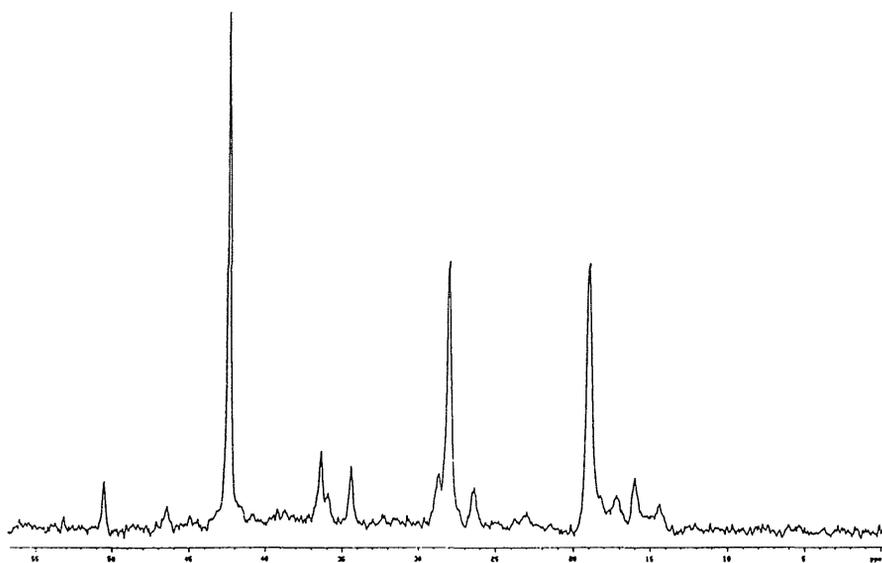
III-4-18. Preparación de $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Au}\{\text{Ph}_2\text{PCHPPH}_2\}-\text{AuCH}\{\text{Ph}_2\text{PAuPPH}_2\}_2\text{CHAu}\{\text{Ph}_2\text{PCHPPH}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ (19)

A una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$ (0.21 g., 0.2 mmol) en diclorometano y bajo nitrógeno, se añade $[(\text{acac})\text{AuCH}\{\text{Ph}_2\text{PAuPPH}_2\}_2\text{CHAu}(\text{acac})]$ (17) (0.175 g., 0.1 mmol). Transcurrida una hora de reacción, la disolución amarilla resultante se evapora a pequeño volumen (5 ml.). La adición de hexano permite cristalizar **19** como un sólido amarillo intenso, que se separa por filtración. Rendimiento: 73%.

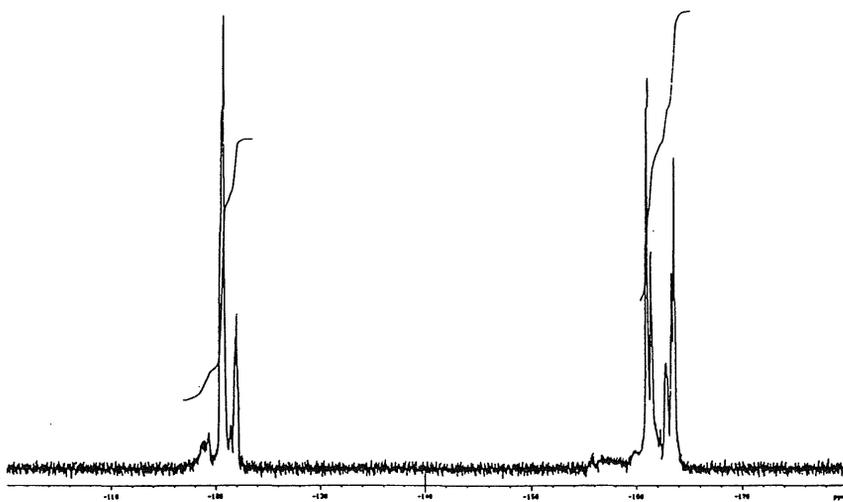


Espectro IR de 19

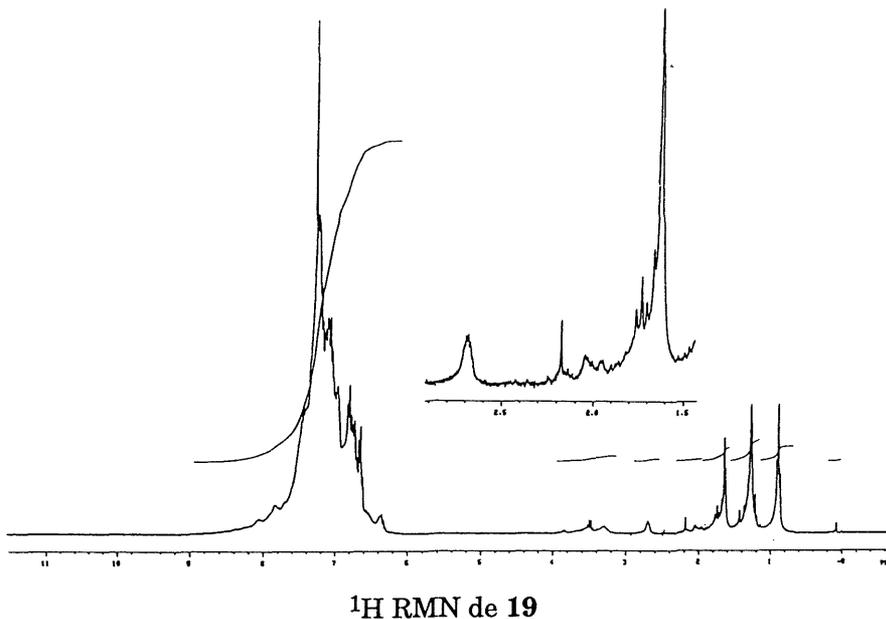
TEKONOMIC



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



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



III-4-19. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{Cl}]$ (20)

Este complejo se ha preparado por los siguientes métodos:

Método 1:

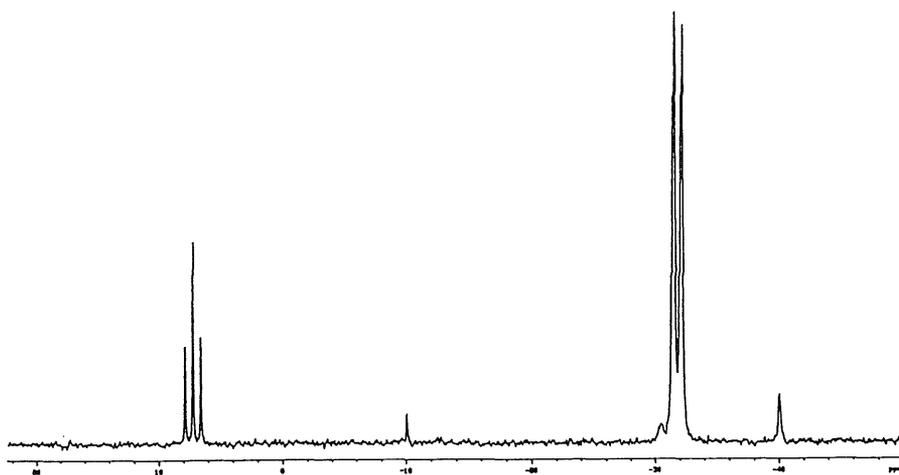
Sobre una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{acac})]$ (0.63 g., 1 mmol) en éter dietílico recién destilado y bajo nitrógeno, se adicionan 0.568 g. (0.1 mmol) de $(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{CH}$. Inmediatamente empieza a aparecer una coloración amarilla intensa a la par que un precipitado amarillo cristalino. La mezcla se mantiene en agitación magnética durante dos horas, transcurridas las cuales, por evaporación del disolvente y adición de unos mililitros de hexano, se completa la precipitación de **20** como un sólido amarillo intenso cristalino. Rendimiento: 92%.

Método 2:

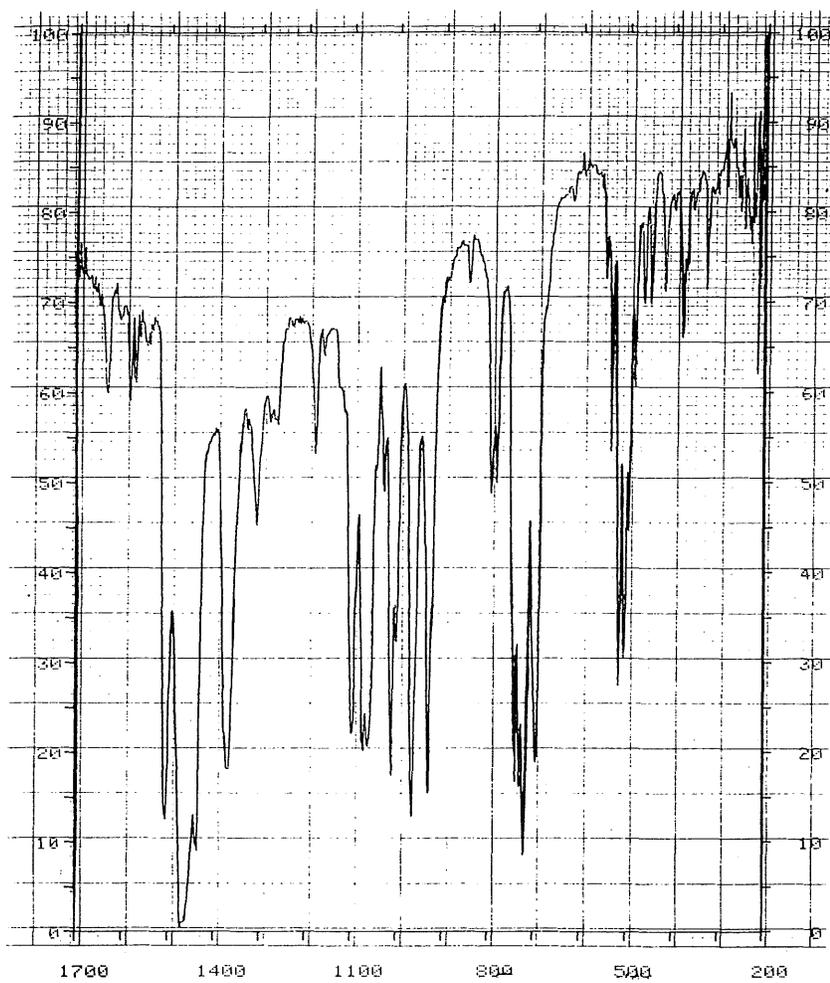
Sobre una disolución de $(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{CH}$ (0.284 g., 0.5 mmol) en

éter dietílico y bajo atmósfera de nitrógeno se añaden (0.75 mmol) de hexametilformamida y se tiene agitando la mezcla durante 15 minutos. Posteriormente se adicionan 0.46 ml. (0.75 mmol) de disolución de LiBu en hexano (1.6 M) y la disolución cambia su tonalidad de incoloro a amarillo.

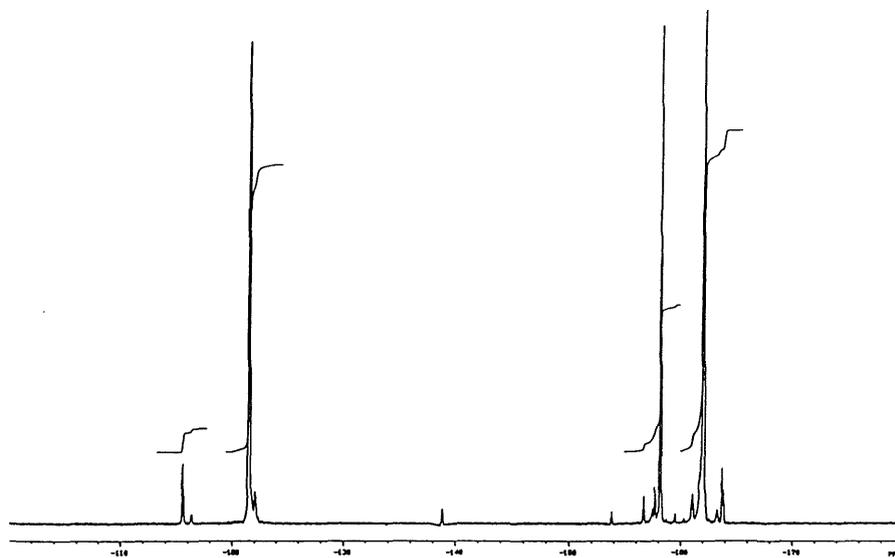
Tras media hora de agitación a temperatura ambiente se añaden (0.5 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{OEt}_2)_2]\text{ClO}_4$ preparado anteriormente bajo nitrógeno. La mezcla se mantiene en agitación magnética durante dos horas, transcurridas las cuales se filtra el precipitado de LiClO_4 formado, bajo nitrógeno y sobre una capa de tierra de diatomeas. Por evaporación del disolvente, empieza a aparecer un precipitado amarillo intenso, cuya precipitación se completa añadiendo unos mililitros de hexano. El rendimiento obtenido es del 40%.



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

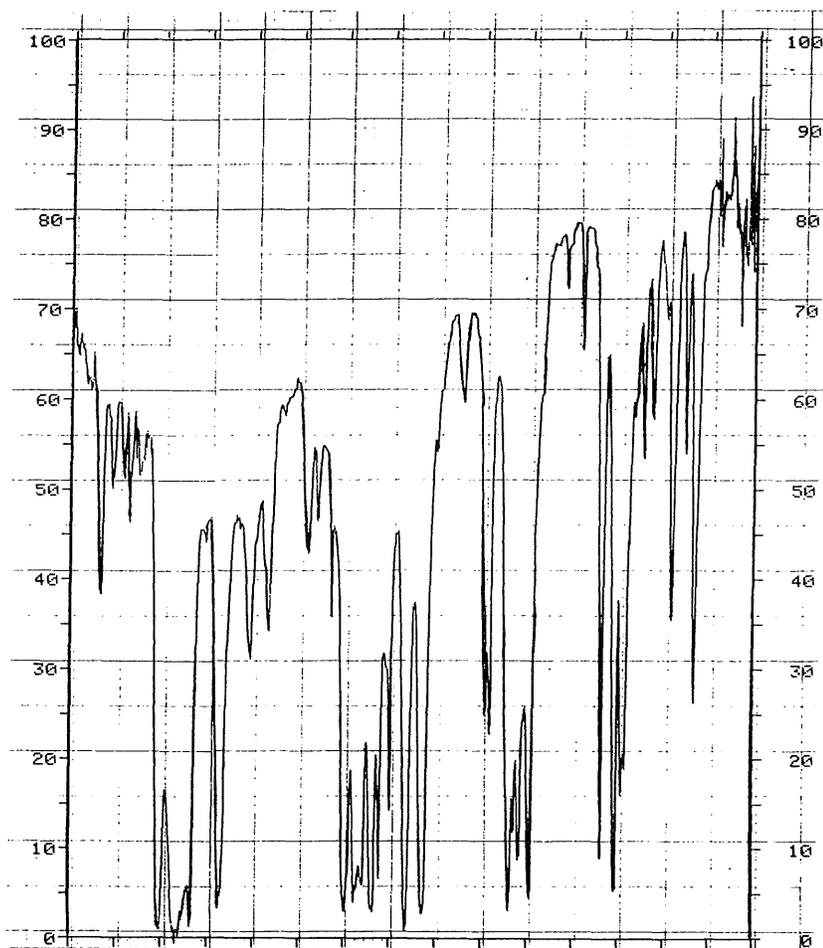


Espectro IR de 20

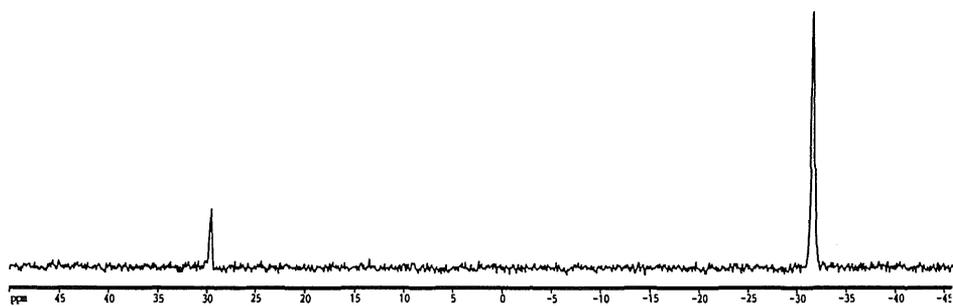
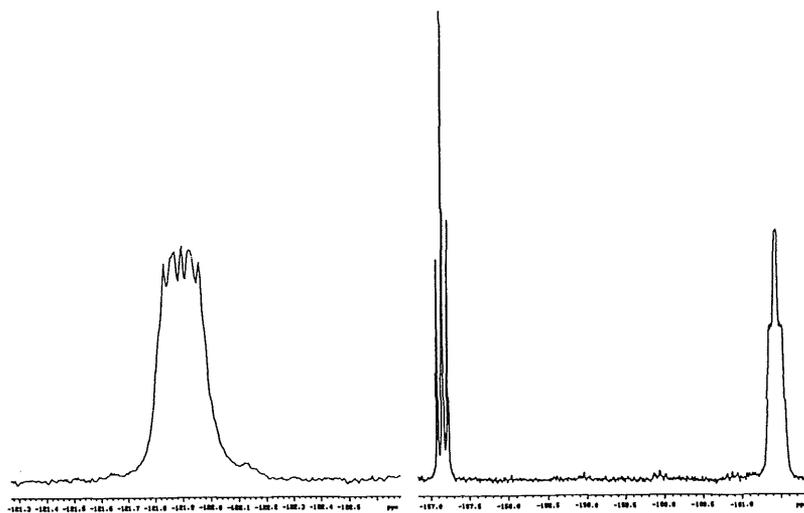
 ^{19}F RMN de **20**

III-4-20. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}-\text{PPh}_2\text{AuCl}]$ (21**)**

Sobre una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{C}]$ (**20**) (0.549 g., 0.5 mmol) en diclorometano y bajo nitrógeno se adicionan 0.16 g. (0.5 mmol) de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$, observándose una parcial decoloración de la disolución de amarillo intenso a pálido. La mezcla se mantiene en agitación magnética durante media hora. Por evaporación del disolvente hasta 5 ml. y adición de unos mililitros de hexano (20 ml.) se obtiene el compuesto **21** como un sólido amarillo pálido. Rendimiento: 90%.

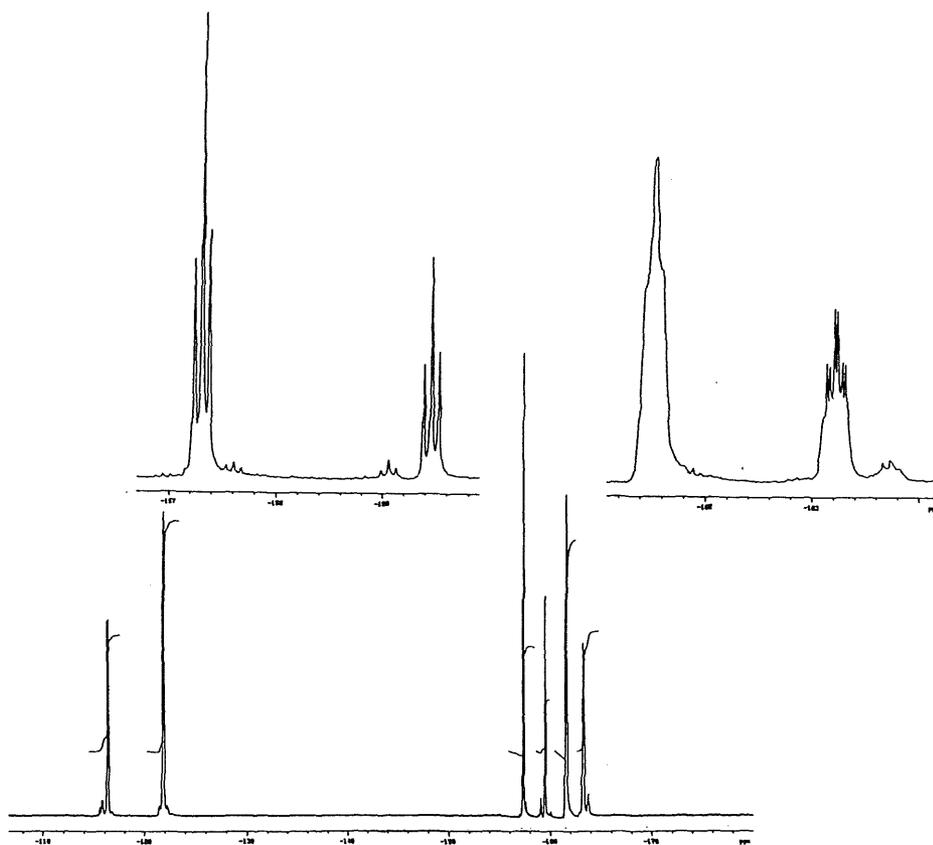


Espectro IR de 21

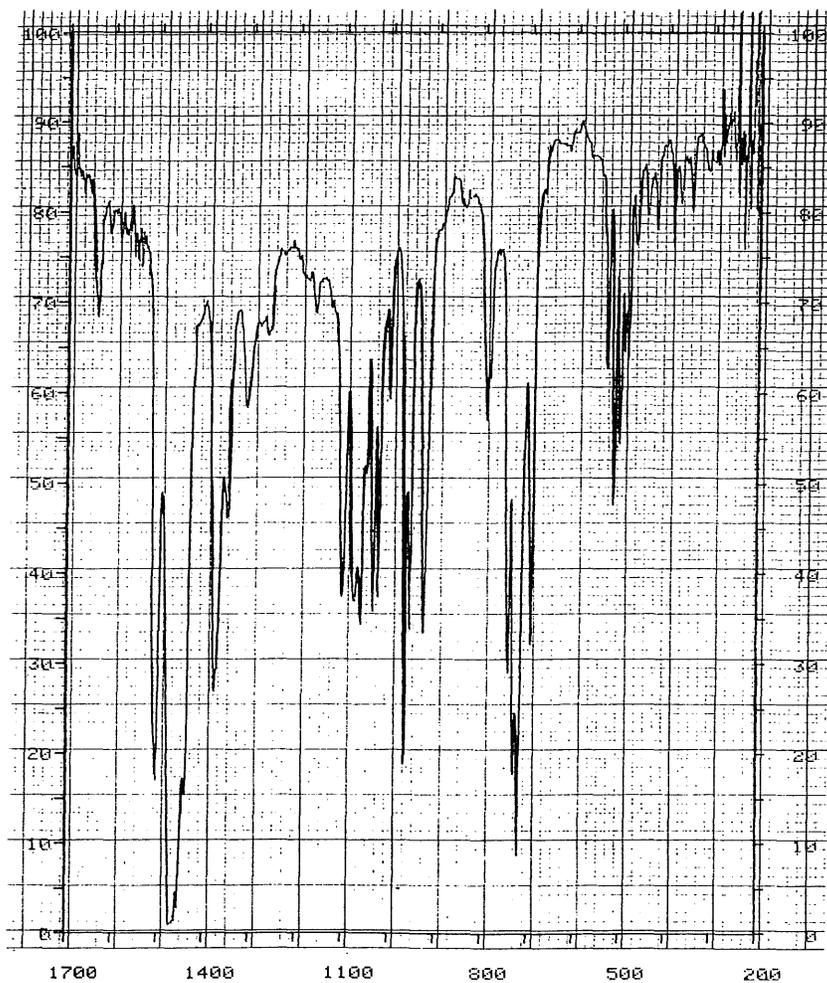
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de 21 ^{19}F RMN de 21

III-4-21. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}-\text{PPh}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$ (22**)**

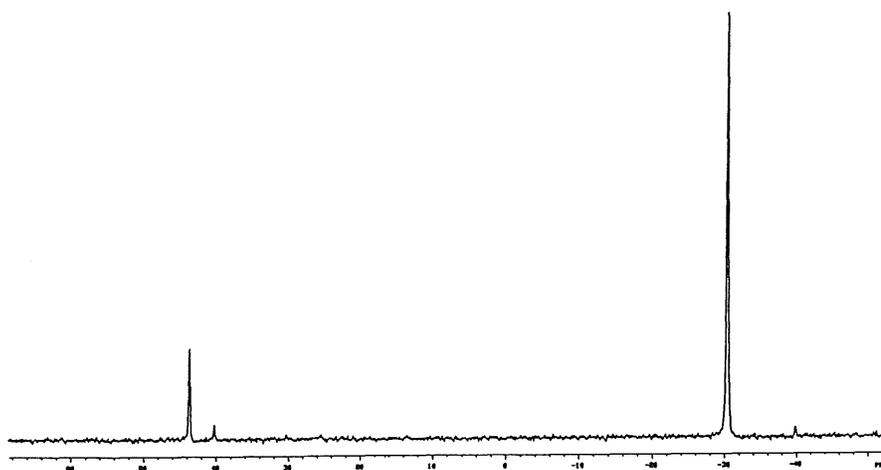
A una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{C}\}]$ (**20**) (0.549 g., 0.5 mmol) en diclorometano y bajo nitrógeno se adicionan 0.226 g. (0.5 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$, decolorando parcialmente la disolución. La mezcla se agita durante media hora. La posterior evaporación del disolvente a pequeño volumen y adición de unos 20 ml. de hexano conducen a la obtención de **22** como un sólido amarillo pálido. Rendimiento: 75%.



^{19}F RMN de **22**

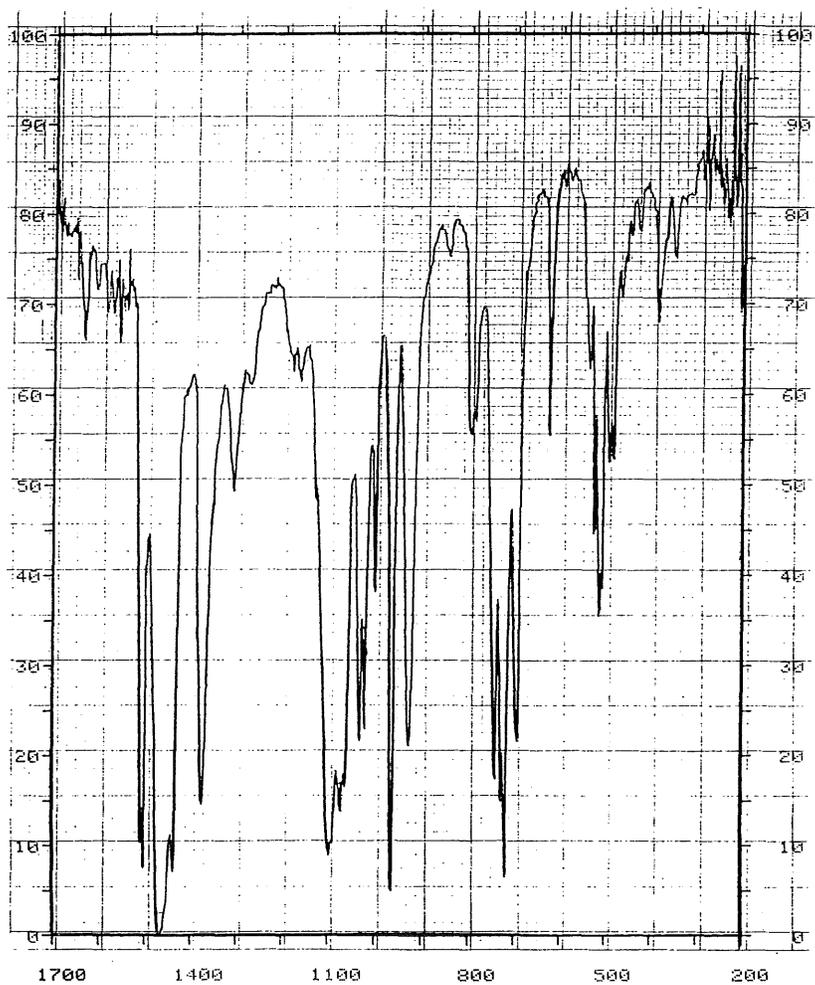


Espectro IR de 22

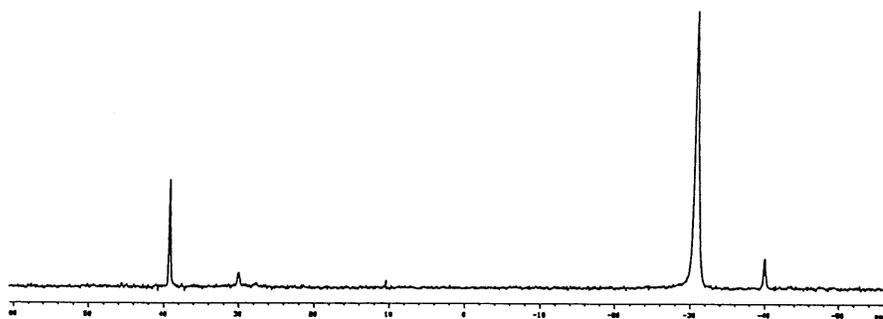
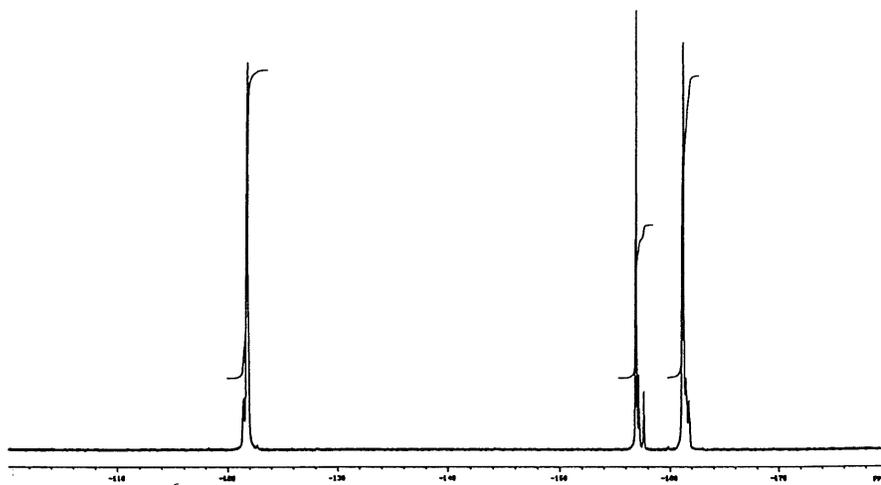
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **22**

III-4-22. Preparación de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}-\text{PPh}_2\}]_2\text{Au}[\text{ClO}_4$ (23**)**

A una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{C}\}]$ (**20**) (0.549 g., 0.5 mmol) en diclorometano y bajo nitrógeno se adicionan 0.118 g. (0.25 mmol) de $[\text{Au}(\text{tht})_2]\text{ClO}_4$, con lo que se observa un cambio inmediato de color de amarillo a incoloro. Se mantiene la agitación magnética durante media hora, tras la cual se evapora el disolvente a pequeño volumen y por adición de 20 ml. de éter dietílico se obtiene el compuesto **23** como un sólido blanco. Rendimiento: 70%.

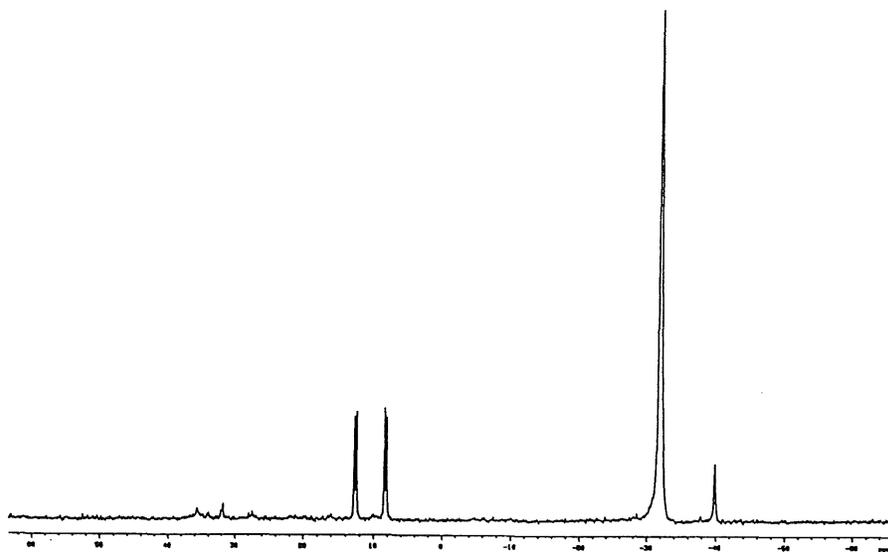


Espectro IR de 23

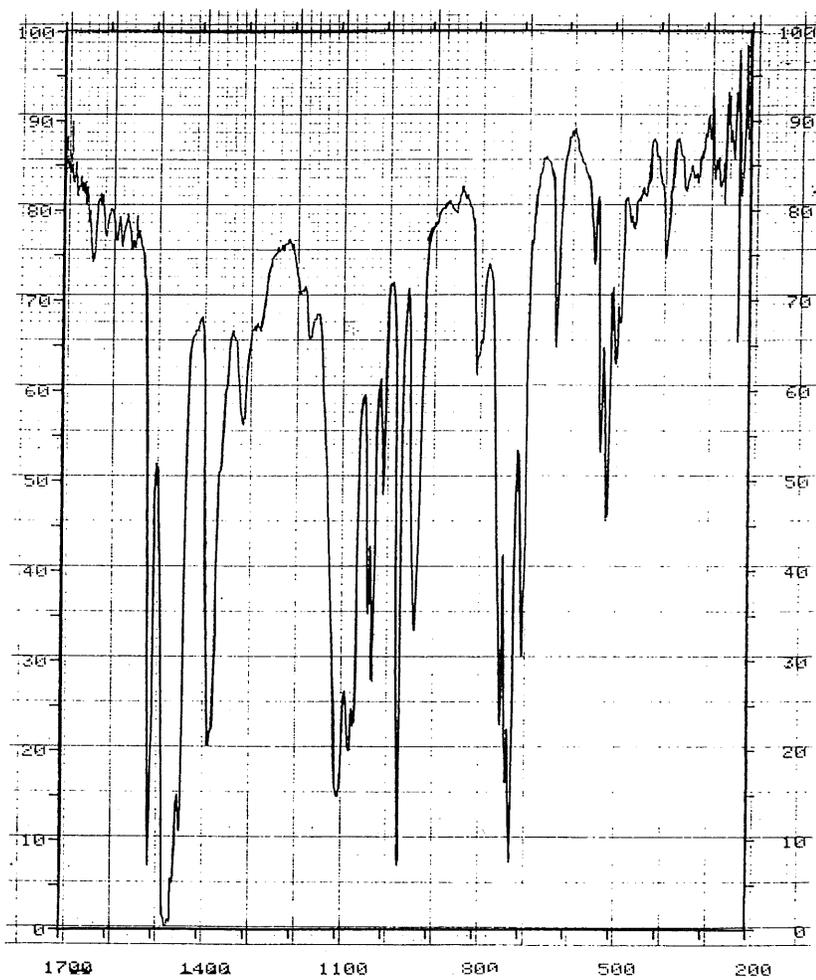
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de 23 ^{19}F RMN de 23

III-4-23. Preparación de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}-\text{PPh}_2\}]_2\text{Ag}[\text{ClO}_4]$ (24)

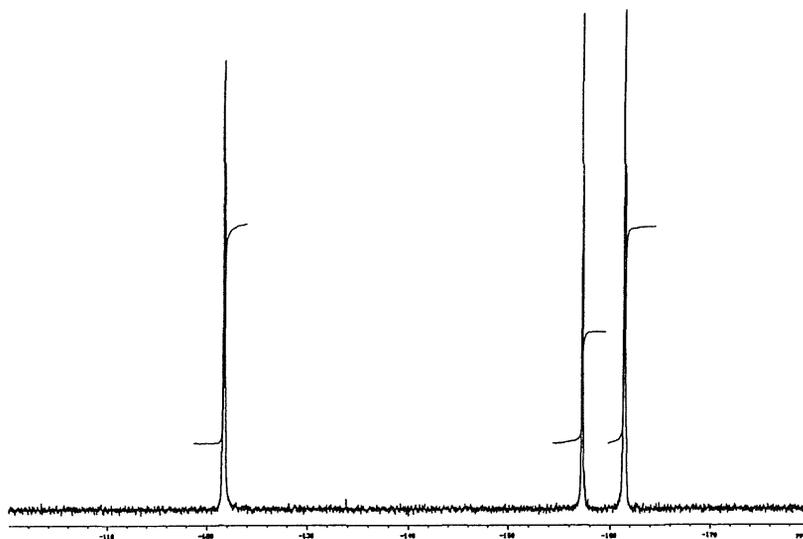
A una suspensión de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{C}]$ (**20**) (0.549 g., 0.5 mmol) en éter dietílico y bajo nitrógeno se adicionan 0.051 g. (0.25 mmol) de AgClO_4 . Inmediatamente se observa la disolución del sólido amarillo de partida y la simultánea aparición de un nuevo precipitado blanco y cristalino. La mezcla se mantiene en agitación durante dos horas, transcurridas las cuales se obtiene el compuesto **24** como un sólido blanco que se separa por filtración. Rendimiento: 75%.



^{31}P (^1H) RMN de **24**

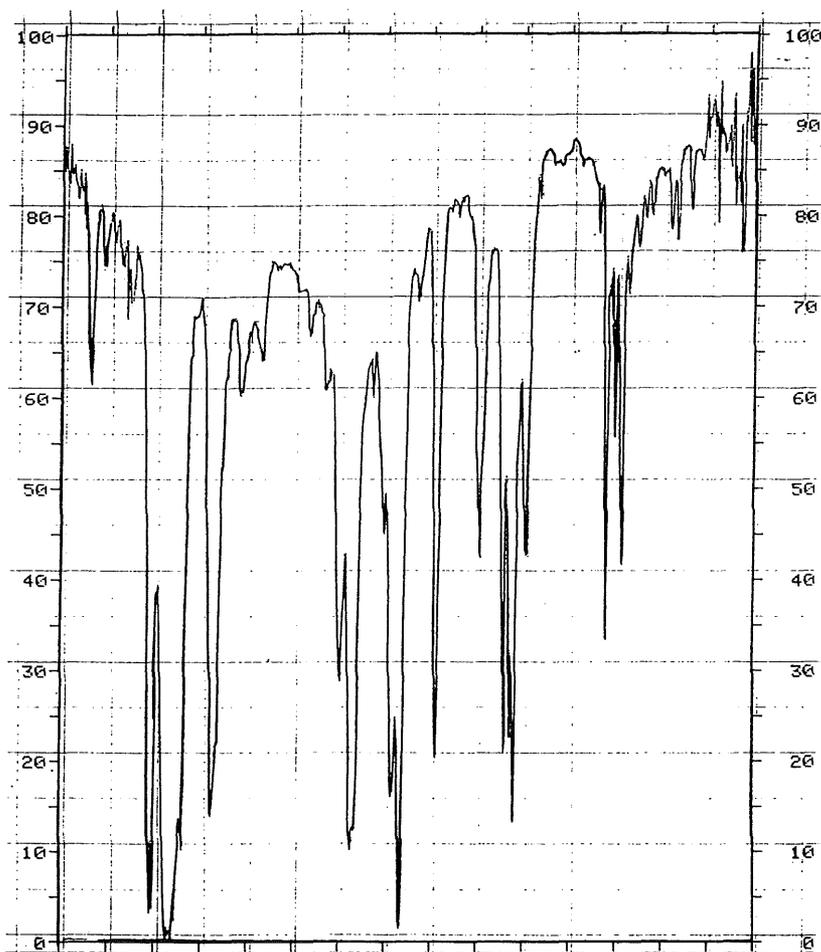


Espectro IR de 24

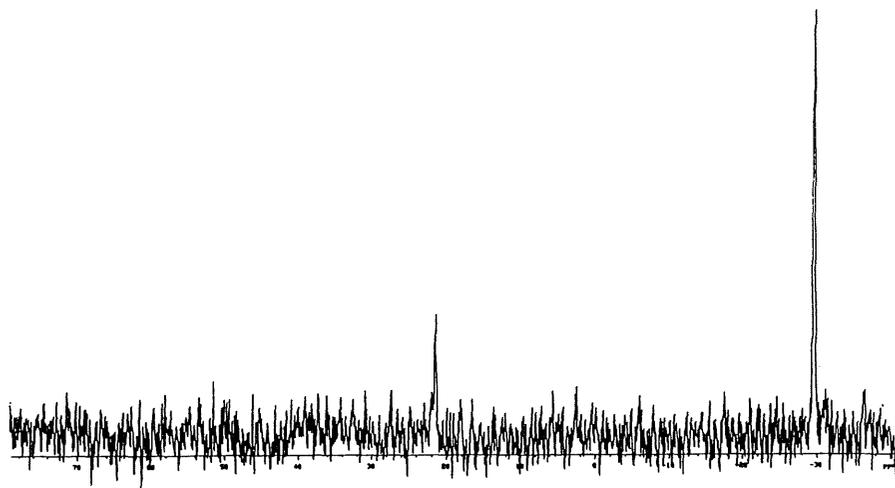
 ^{19}F RMN de **24**

III-4-24. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}-\text{PPh}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}]$ (**25**)

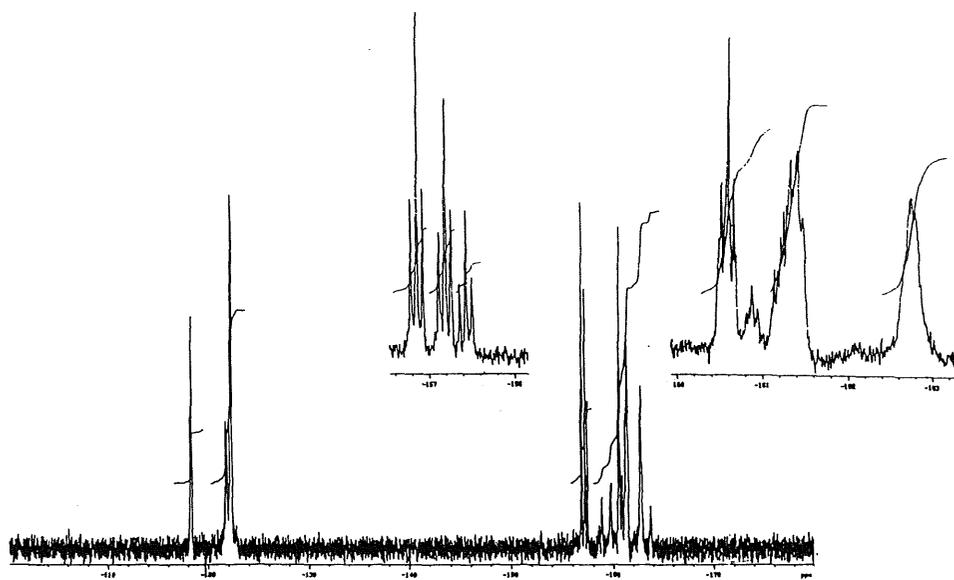
A una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{C}\}]$ (**20**) (0.549 g., 0.5 mmol) en diclorometano y bajo atmósfera de nitrógeno se adicionan 0.386 g. (0.5 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{OEt}_2)]$, decolorándose totalmente la disolución. La mezcla se agita durante media hora. La posterior evaporación del disolvente a pequeño volumen y adición de unos 20 ml. de hexano conducen a la obtención de **25** como un sólido blanco. Rendimiento: 85%.



Espectro IR de 25



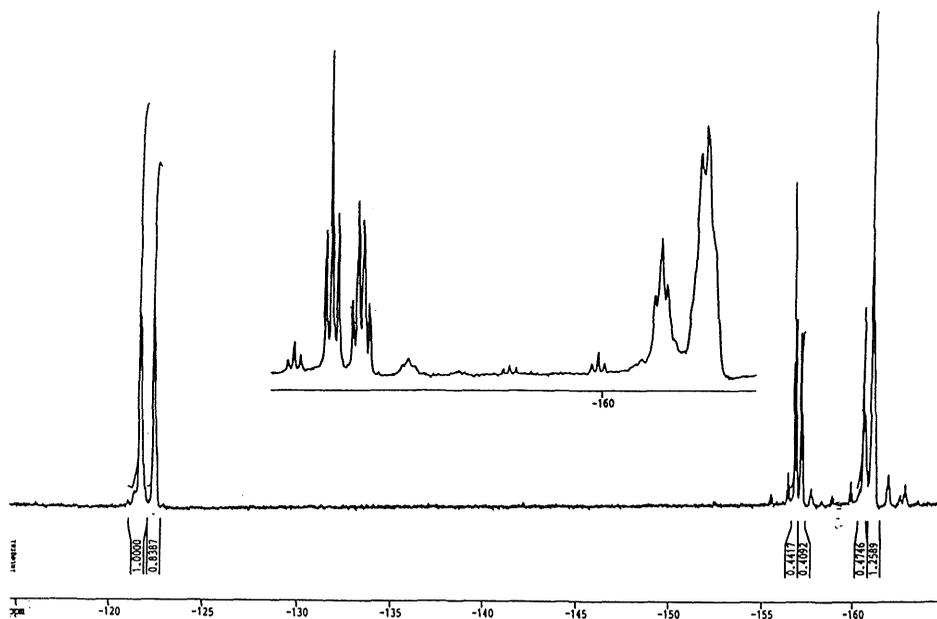
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de 25



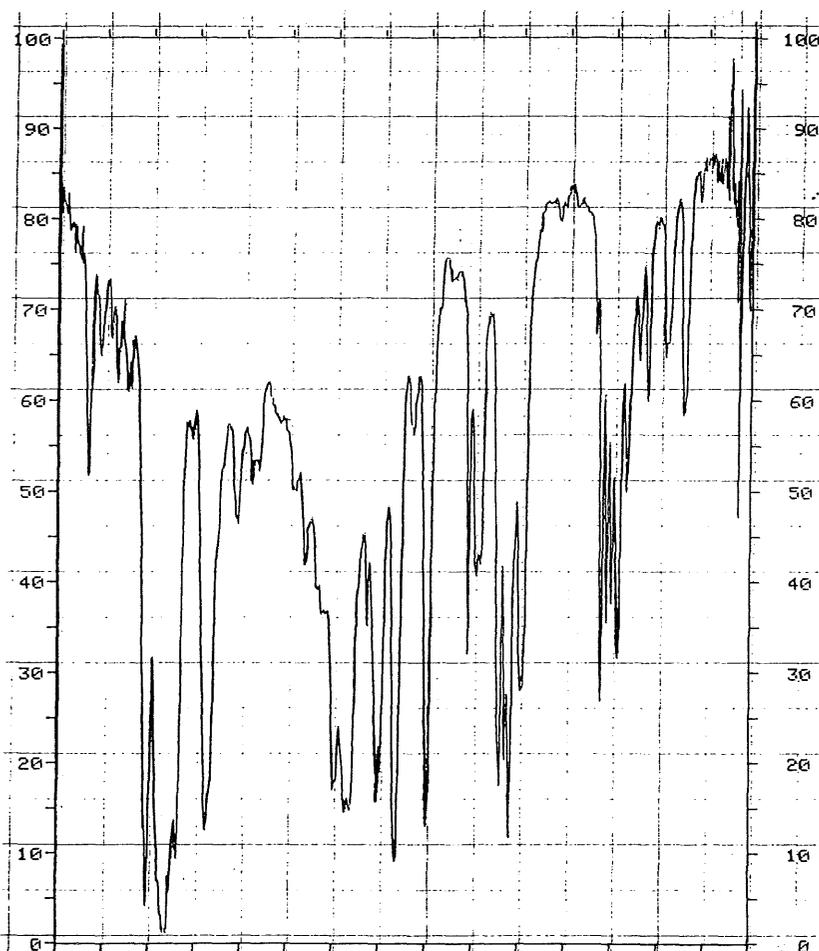
^{19}F RMN de 25

III-4-25. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}-\text{PPh}_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]\}$ (26)

Sobre una disolución en diclorometano de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{C}]$ (**20**) (0.549 g., 0.5 mmol) y bajo atmósfera de nitrógeno se adicionan 0.283 g. (0.25 mmol) de $[\text{Au}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$. La mezcla se agita durante media hora, transcurrida la cual se observa la total decoloración de la disolución. La posterior evaporación del disolvente y adición de unos mililitros de hexano conducen a la obtención de **26** como un sólido blanco. Rendimiento: 45%.



^{19}F RMN de **26**

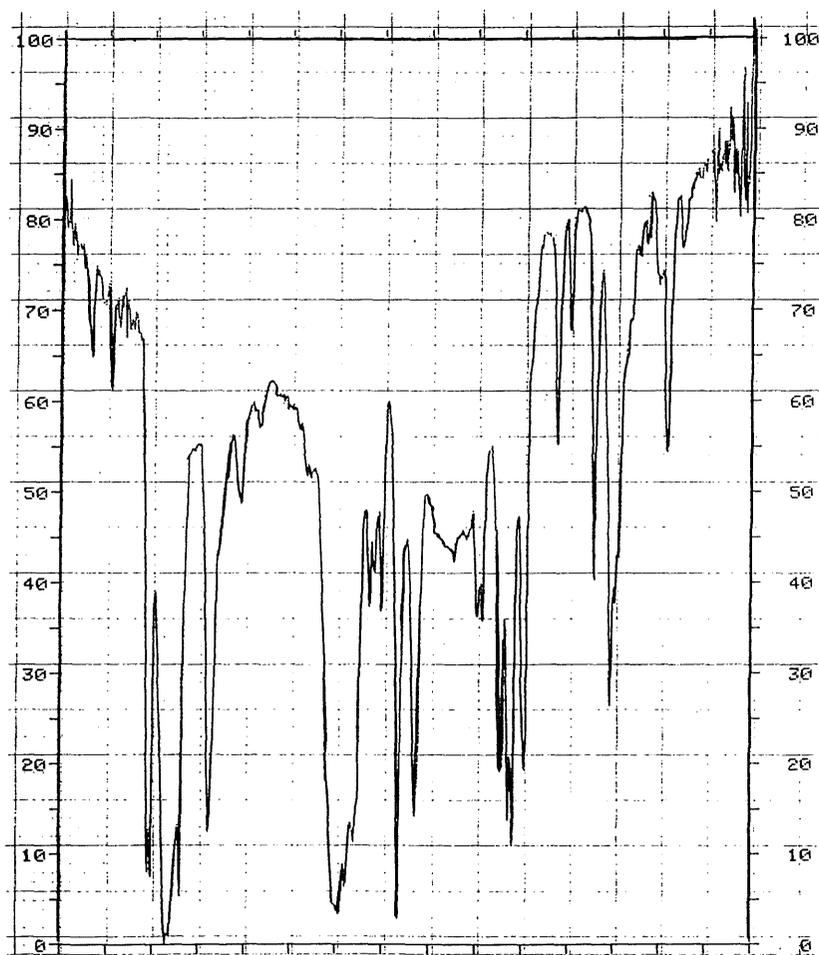


Espectro IR de 26

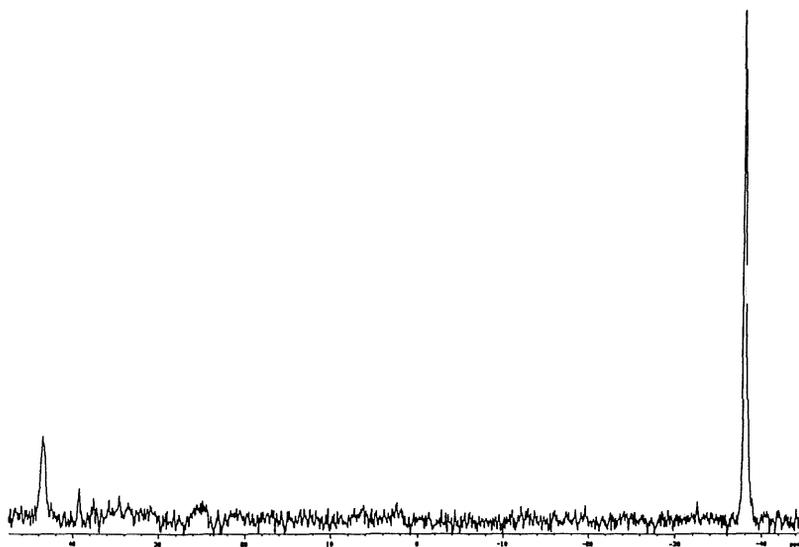
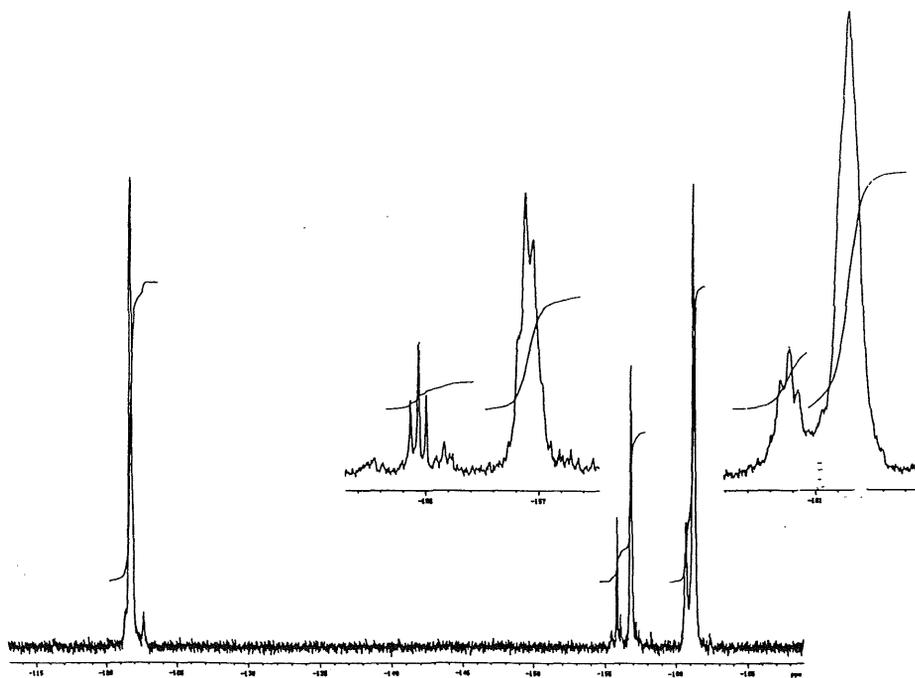
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **26**

III-4-26. Preparación de $[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}-\text{PPh}_2\}]_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2[\text{ClO}_4]$ (**27**)

Sobre una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{OEt}_2)_2]\text{ClO}_4$ (0.25 mmol) en éter dietílico se adiciona $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{C}]$ (**20**) (0.549 g., 0.5 mmol). Este compuesto es parcialmente soluble en éter dietílico, por lo que una parte del mismo se disuelve, originando una disolución amarilla, y otra queda como un residuo amarillo en suspensión. Tras media hora de agitación a temperatura ambiente se observa un cambio de aspecto en el sólido en suspensión, de amarillo a blanco cristalino y, simultáneamente, la decoloración de la disolución. Se mantiene la agitación magnética durante dos horas más, tras las cuales se obtiene el compuesto **27** como un sólido blanco, que se separa por filtración. Rendimiento: 50%.

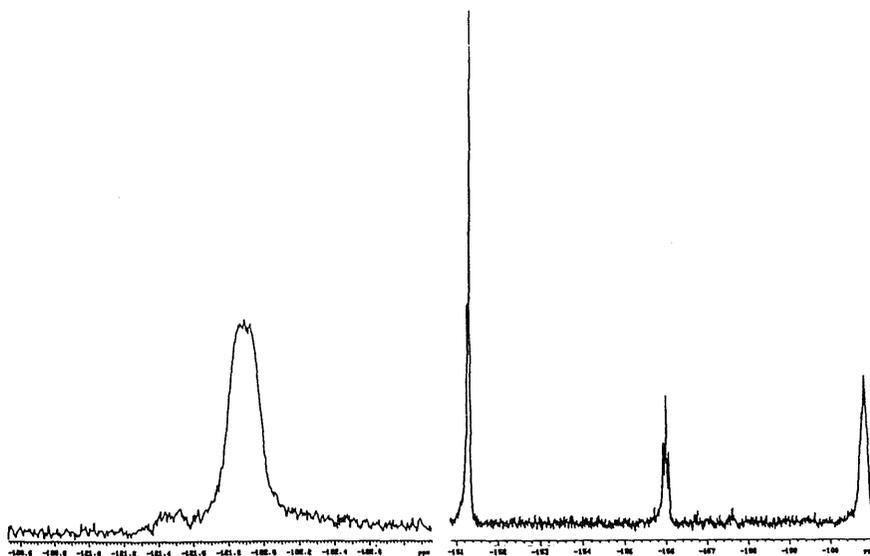


Espectro IR de 27

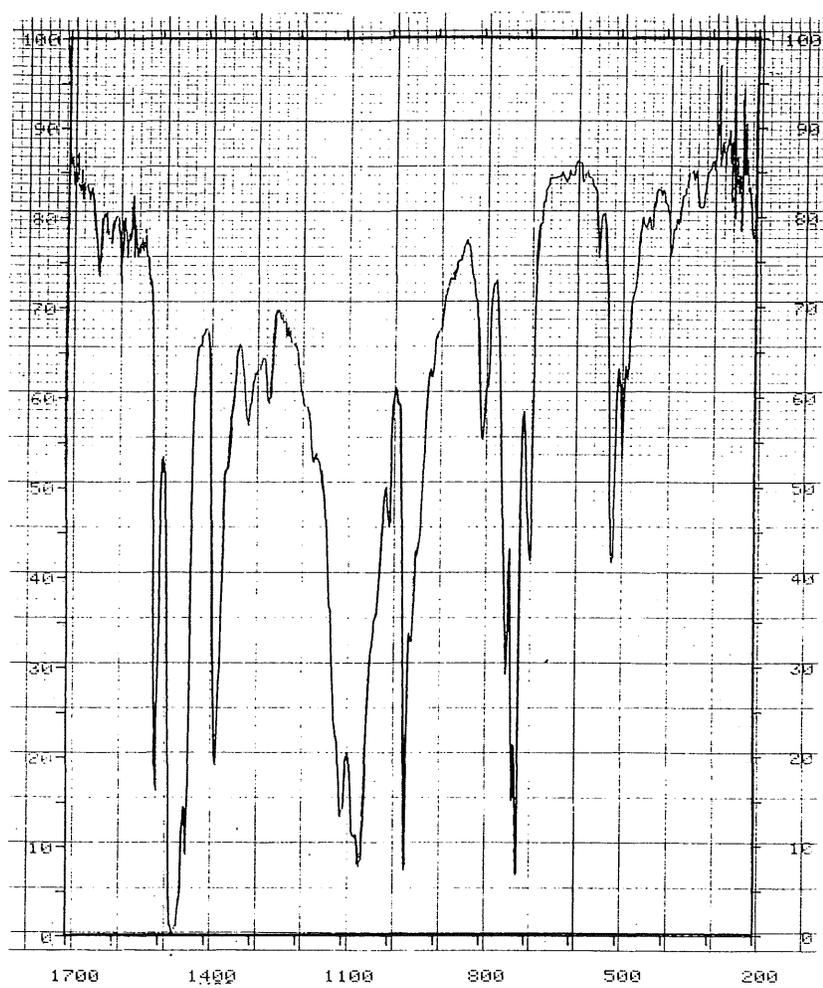
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de 27 ^{19}F RMN de 27

**III-4-27. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CHPh}_2]$
 BF_4 (28)**

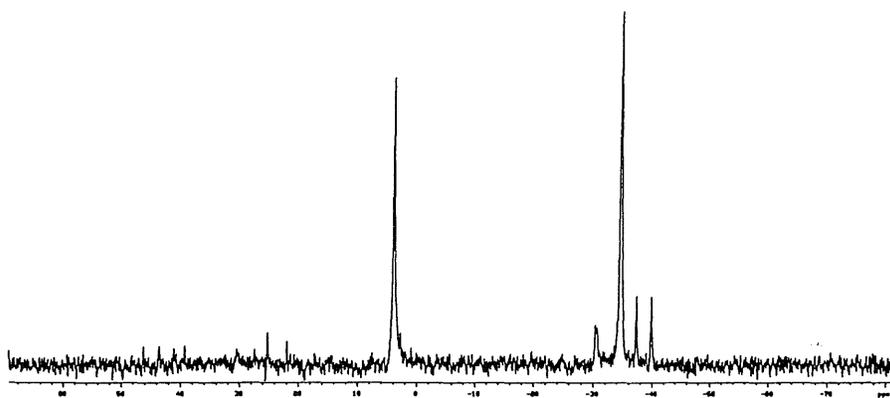
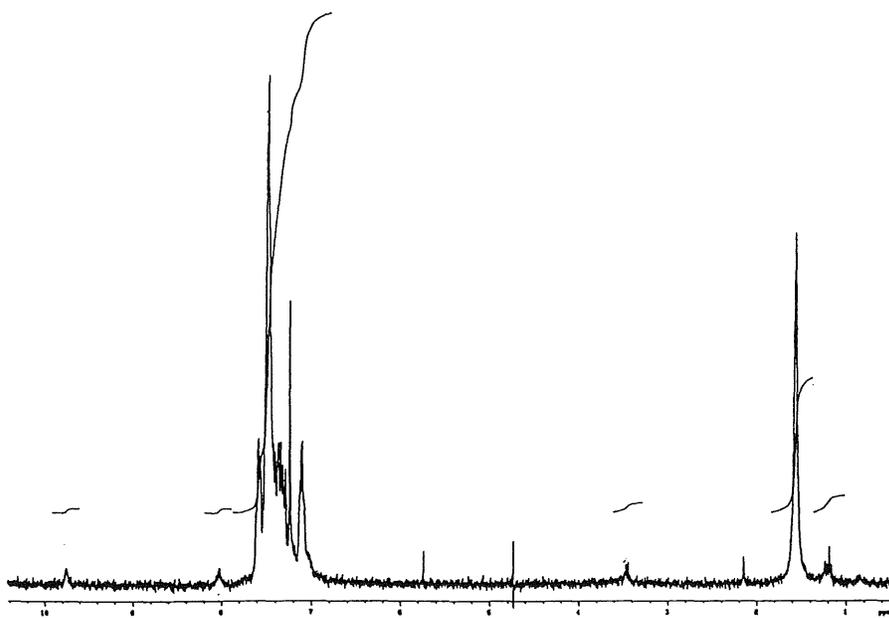
Sobre una mezcla de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Ph}_2\text{P})_3\text{C}]$ (20) (0.549 g., 0.5 mmol) y ~50 ml. de éter dietílico se adicionan 0.068 ml. (0.5 mmol) de HBF_4 disuelto en éter dietílico (54%). El compuesto de partida es parcialmente soluble, por lo que queda sólido sin disolver en el seno de la disolución amarilla. Tras la adición del ácido se observa la decoloración y aparición de un nuevo precipitado blanco de 28, que se separa por filtración. Rendimiento: 80%.



^{19}F RMN de 28



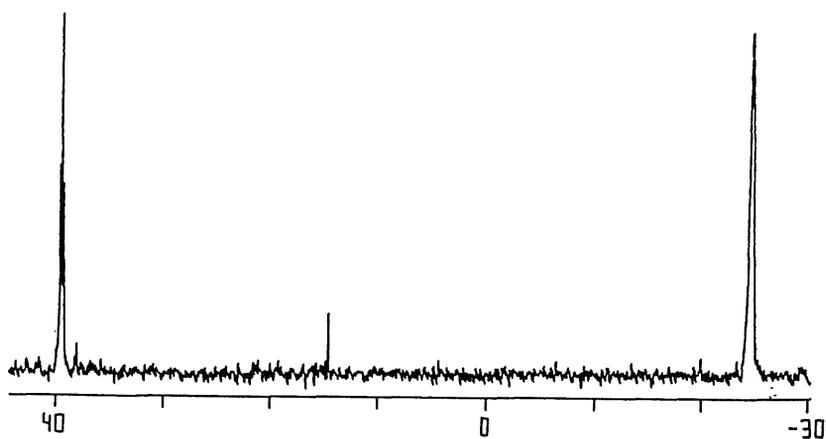
Espectro IR de 28

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de 28 ^1H RMN de 28

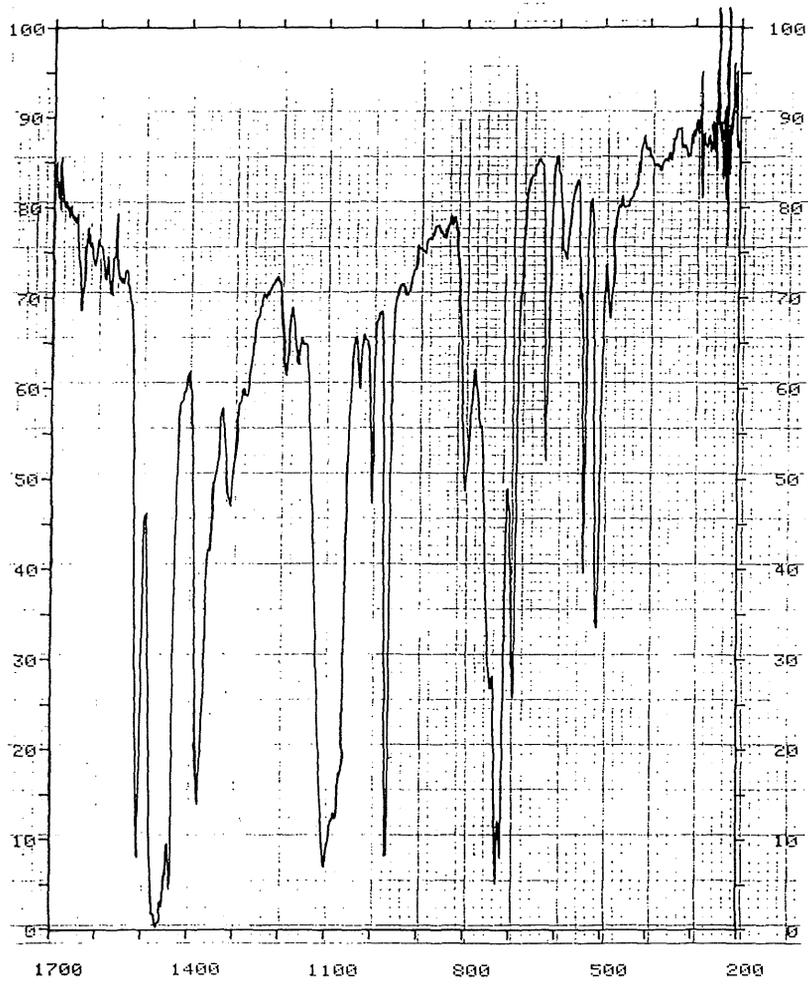
III-4-28. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\}]\text{ClO}_4$ (29**)**

Sobre una disolución de 0.091 g. (0.1 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}\}]$ en 20 ml. de diclorometano se añaden 0.064 g. (0.1 mmol) de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tht})]\text{ClO}_4$, lo que provoca la inmediata decoloración de la disolución amarilla inicial. Se mantiene en agitación durante media hora. Se evapora parcialmente el disolvente hasta 5 ml. y se adicionan 20 ml. de éter dietílico, obteniéndose **29** como un sólido blanco, que se retira por filtración.

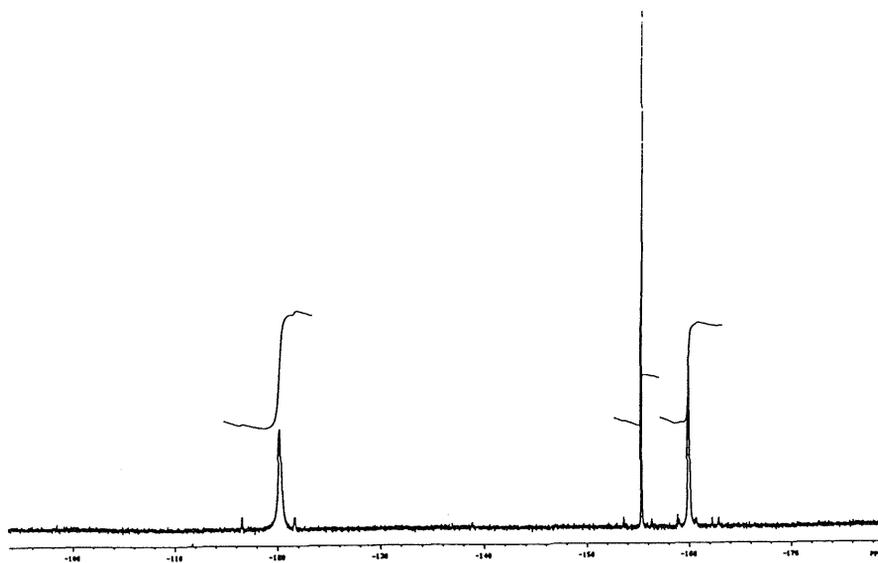
De la disolución resultante se puede obtener una segunda fracción por evaporación del filtrado y adición de 15 ml. de hexano. Rendimiento total: 88%.



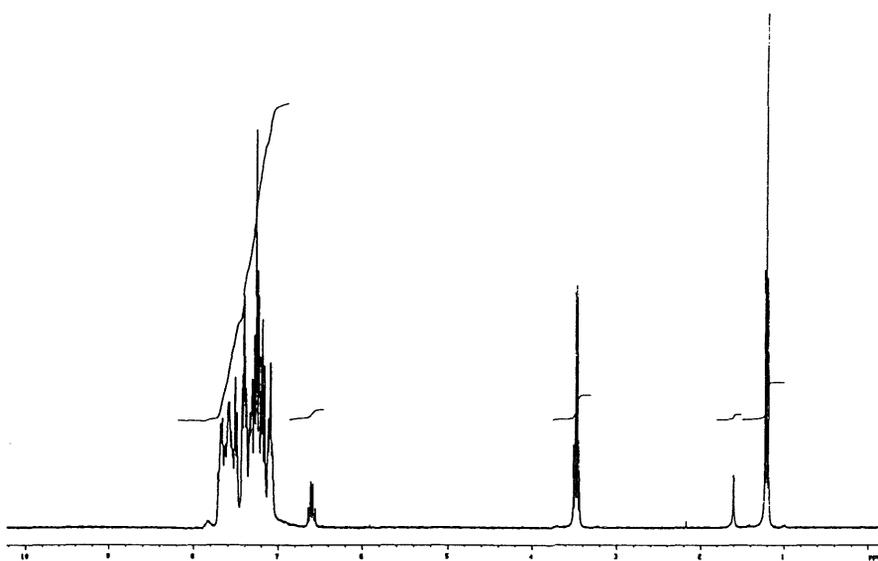
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **29**



Espectro IR de 29



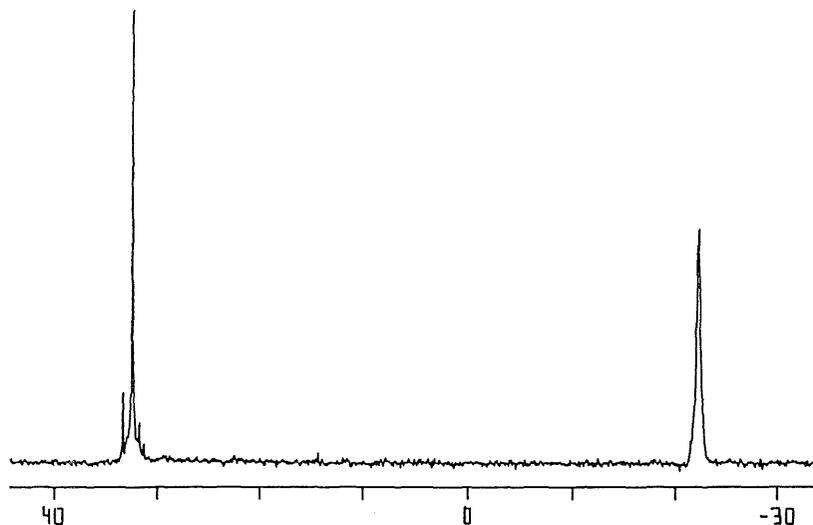
^{19}F RMN de 29



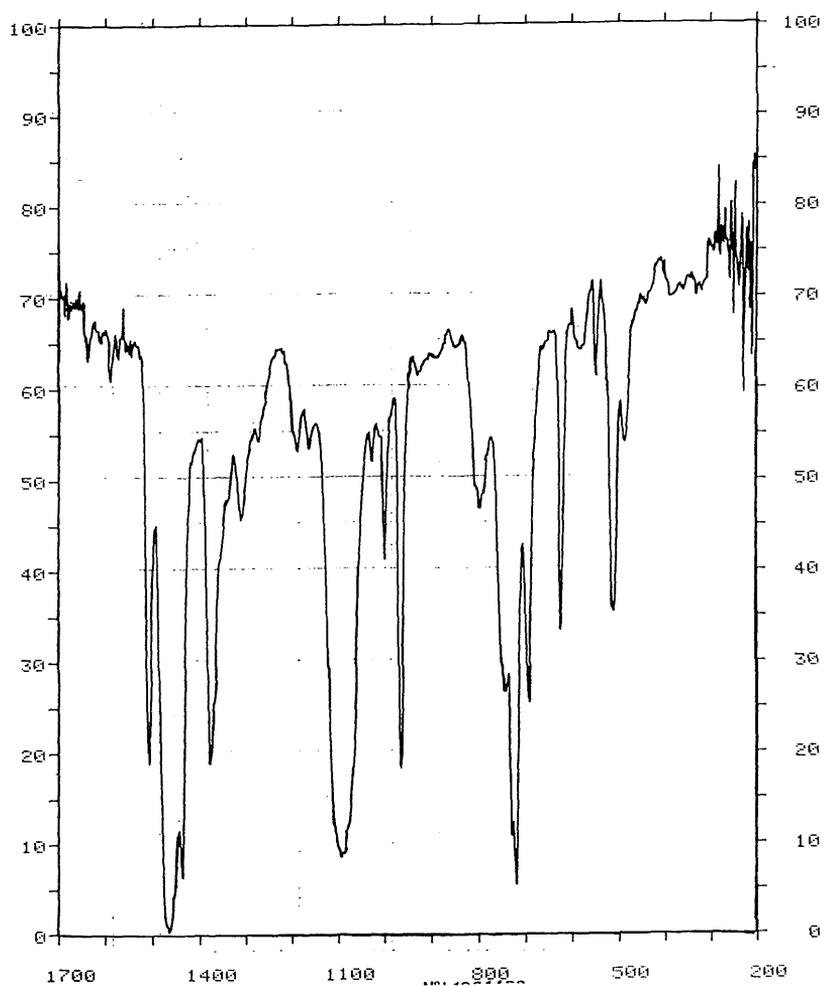
^1H RMN de 29

III-4-29. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}-(\text{AuCH}_2\text{PPh}_3)\}]\text{ClO}_4$ (30)

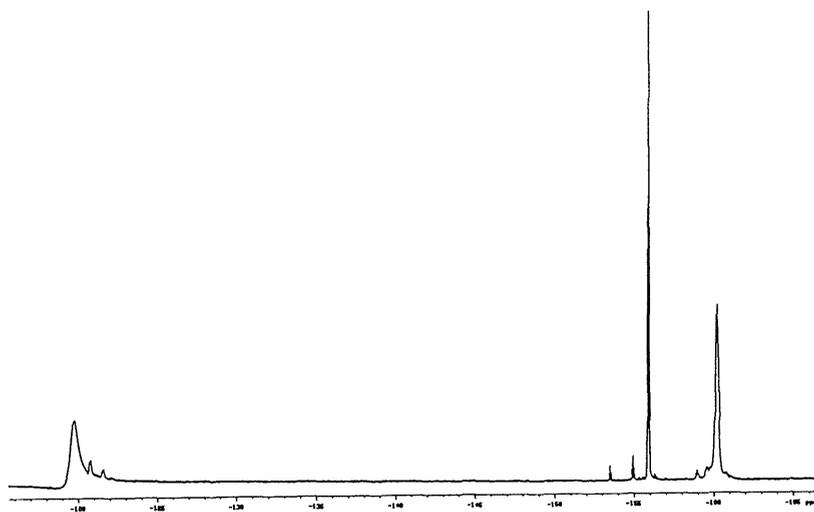
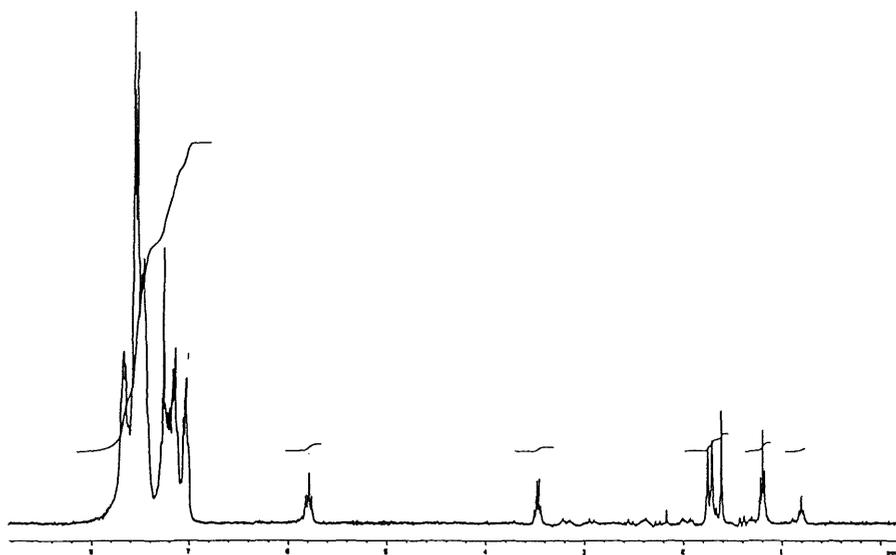
Se adicionan 0.066 g. (0.1 mmol) de $[\text{Au}(\text{CH}_2\text{PPh}_3)(\text{tbt})]\text{ClO}_4$ sobre una disolución que contiene 0.091 g. (0.1 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}\}]$ en 20 ml. de diclorometano. Inmediatamente la disolución, inicialmente amarilla, se vuelve incolora. Tras 30 minutos de agitación se evapora parcialmente el disolvente y se añaden 20 ml. de éter dietílico, con lo que precipita el compuesto buscado como un sólido blanco. Rendimiento: 70%.

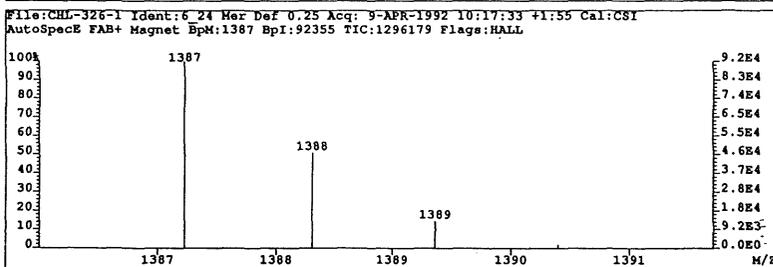
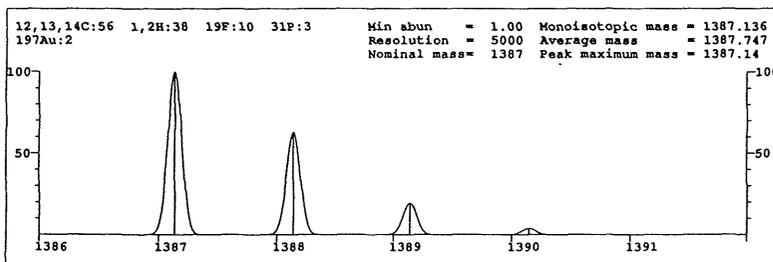
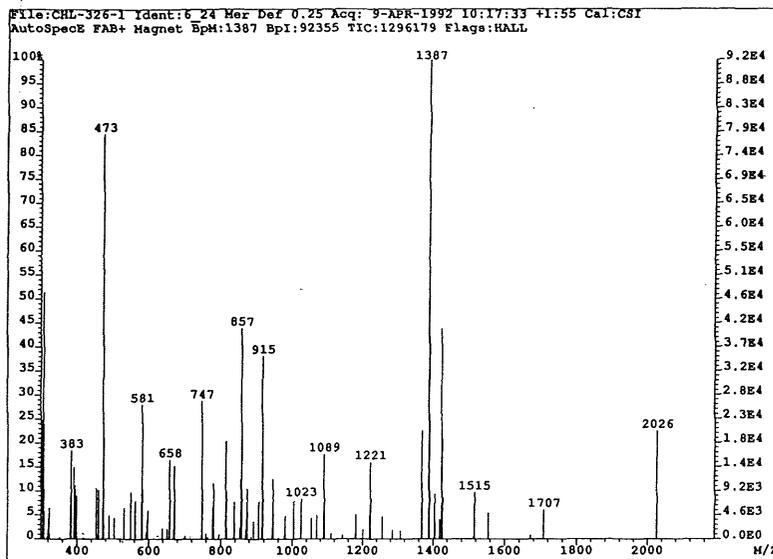


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de 30



Espectro IR de 30

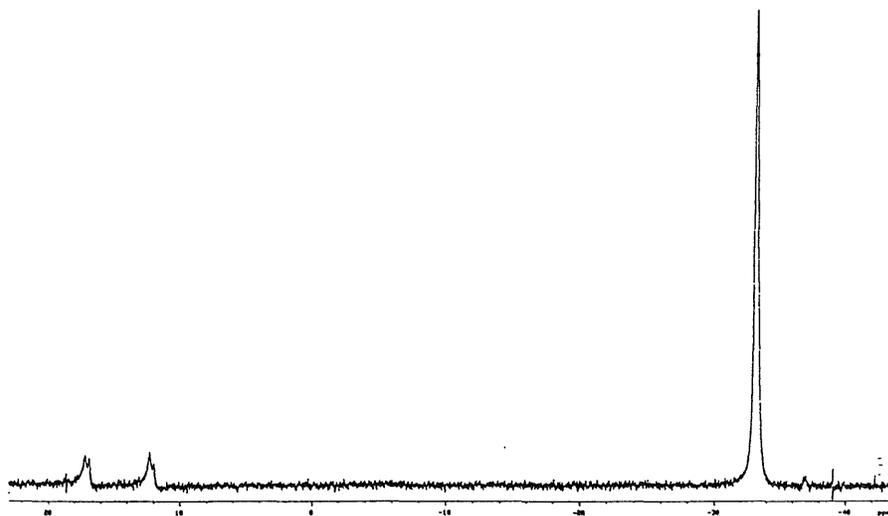
 ^{19}F RMN de 30 ^1H RMN de 30



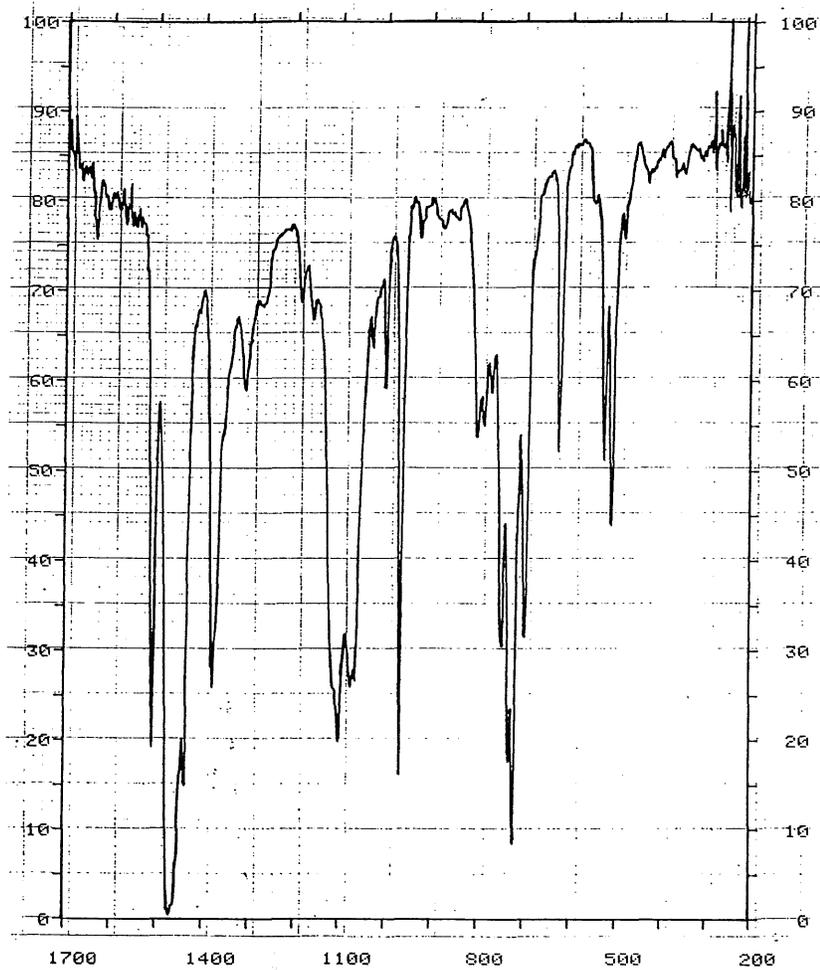
Espectro de masas de 30

III-4-30. Preparación de [Au(C₆F₅)₂(Ph₂P)₂CH-(AgPPh₃)]ClO₄ (31)

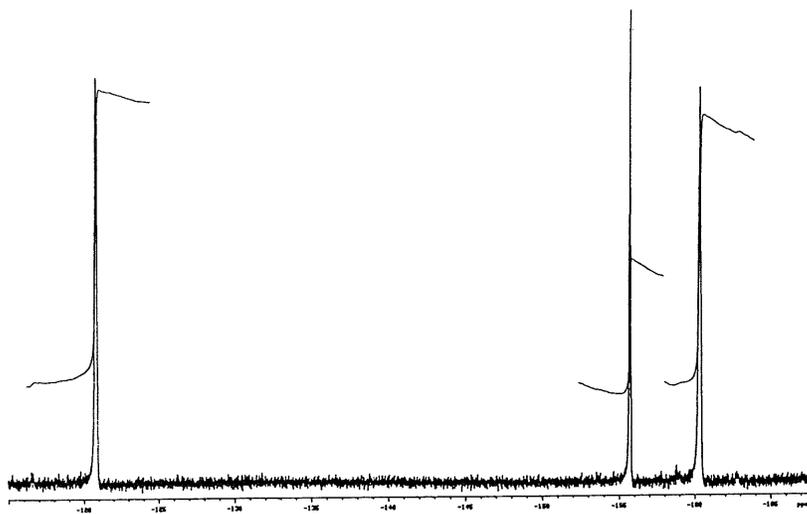
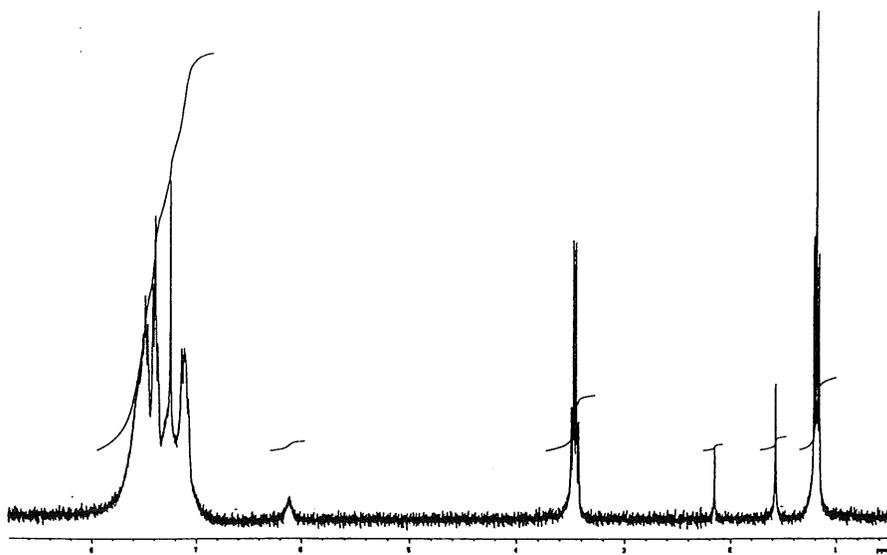
Sobre una disolución que contiene 0.091 g. (0.1 mmol) de [Au(C₆F₅)₂(Ph₂P)₂CH] en 20 ml. de diclorometano se añaden 0.047 g. (0.1 mmol) de [Ag(OCIO₃)(PPh₃)]. La disolución incolora resultante se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos, transcurridos los cuales se evapora parcialmente el disolvente y se añaden 20 ml. de éter dietílico, precipitando el compuesto **31** como un sólido blanco. Rendimiento: 91%.



³¹P{¹H} RMN de **31**



Espectro IR de 31

 ^{19}F RMN de **31** ^1H RMN de **31**

III-4-31. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}-(\text{AuPPh}_3)_2\}]\text{ClO}_4$ (32)

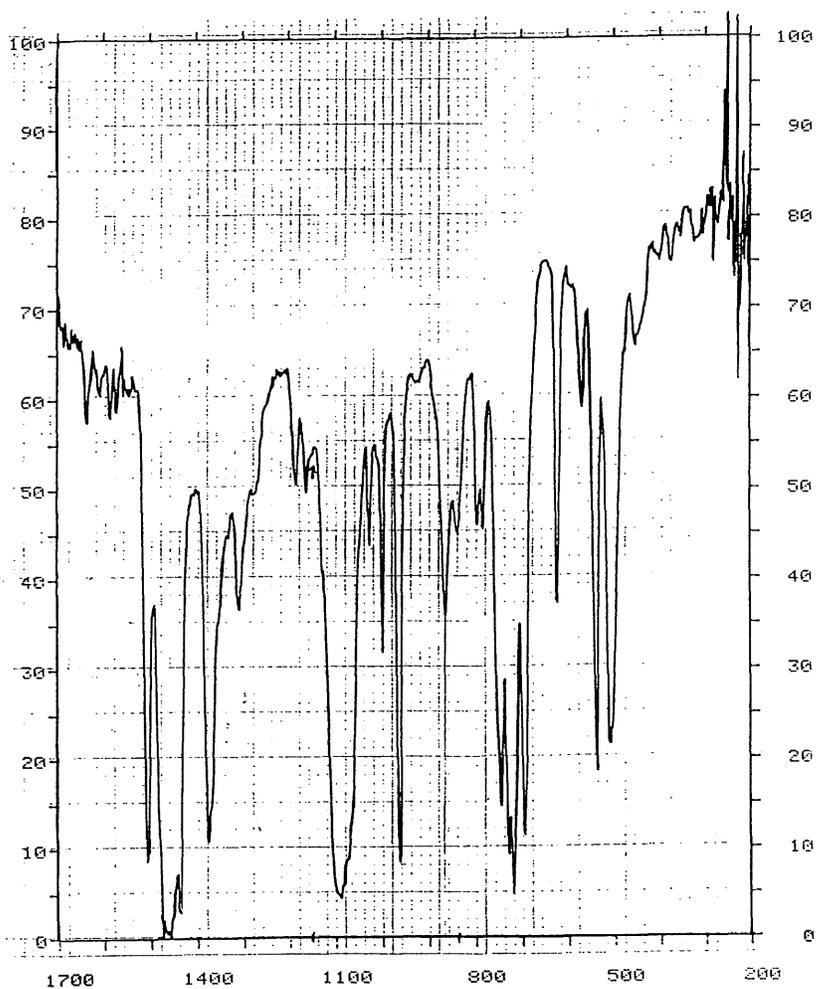
Su preparación se ha llevado a cabo mediante los siguientes procedimientos:

Método 1:

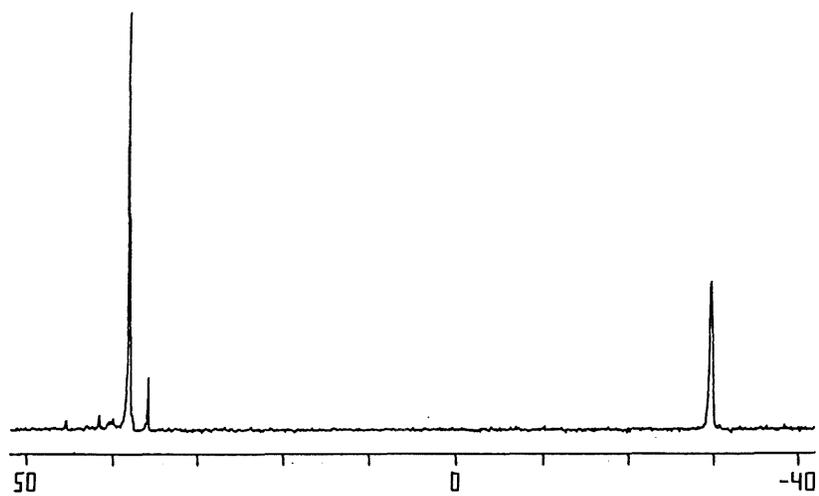
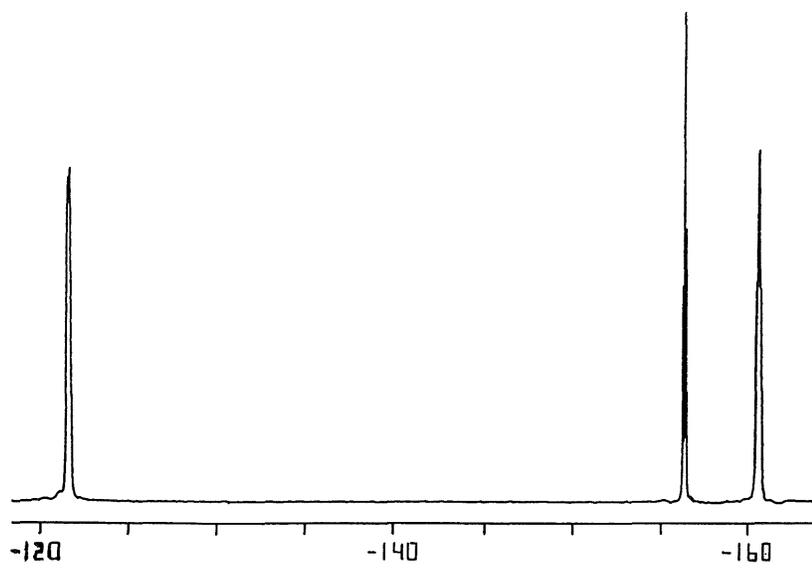
Sobre una disolución de 0.147 g. (0.1 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\}]\text{ClO}_4$ (29) en 20 ml. de diclorometano y bajo nitrógeno se añaden 0.056 g. (0.1 mmol) de $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$. La disolución toma una coloración amarilla. Se mantiene la reacción en agitación magnética durante una hora a temperatura ambiente. Se evapora el diclorometano hasta 5 ml. aproximadamente, se añaden 15 ml. de éter dietílico y precipita un sólido amarillo, que se separa por filtración. Rendimiento: 75%.

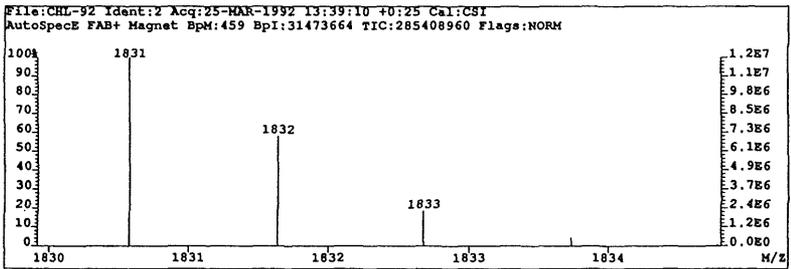
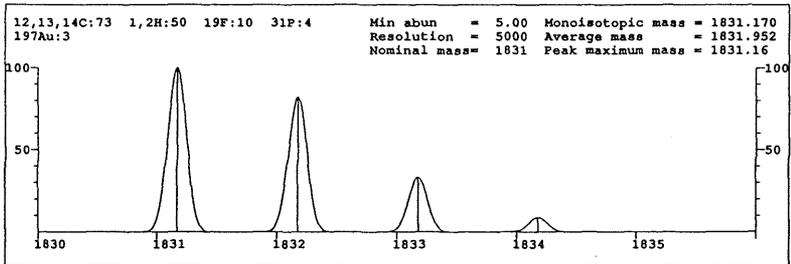
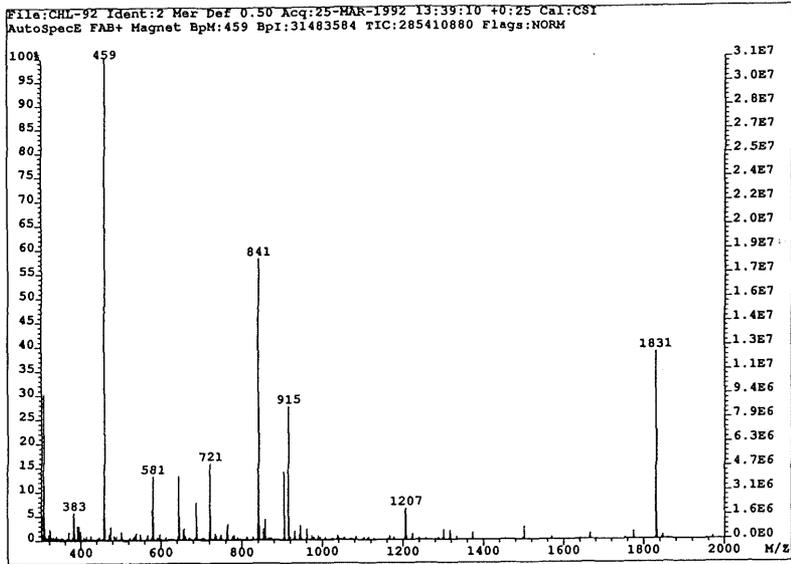
Método 2:

A una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2\}]\text{ClO}_4$ (0.101 g., 0.1 mmol) en diclorometano y bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 0.112 g. (0.2 mmol) de $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$. La disolución amarilla resultante se mantiene en agitación magnética durante una hora a temperatura ambiente. Se evapora el disolvente hasta 5 ml., se añade éter dietílico (15 ml.) y precipita el compuesto 32 como un sólido amarillo. Rendimiento: 75%.



Espectro IR de 32

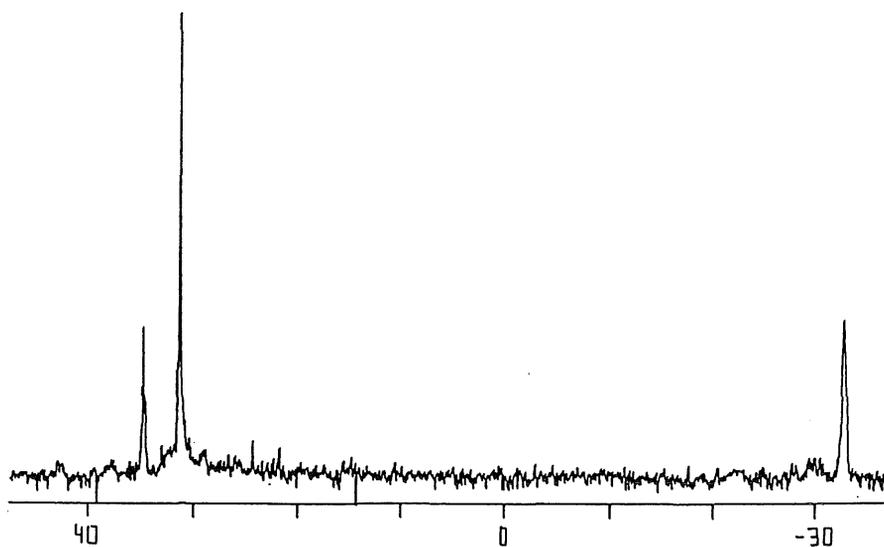
 ^{31}P (^1H) RMN de 32 ^{19}F RMN de 32



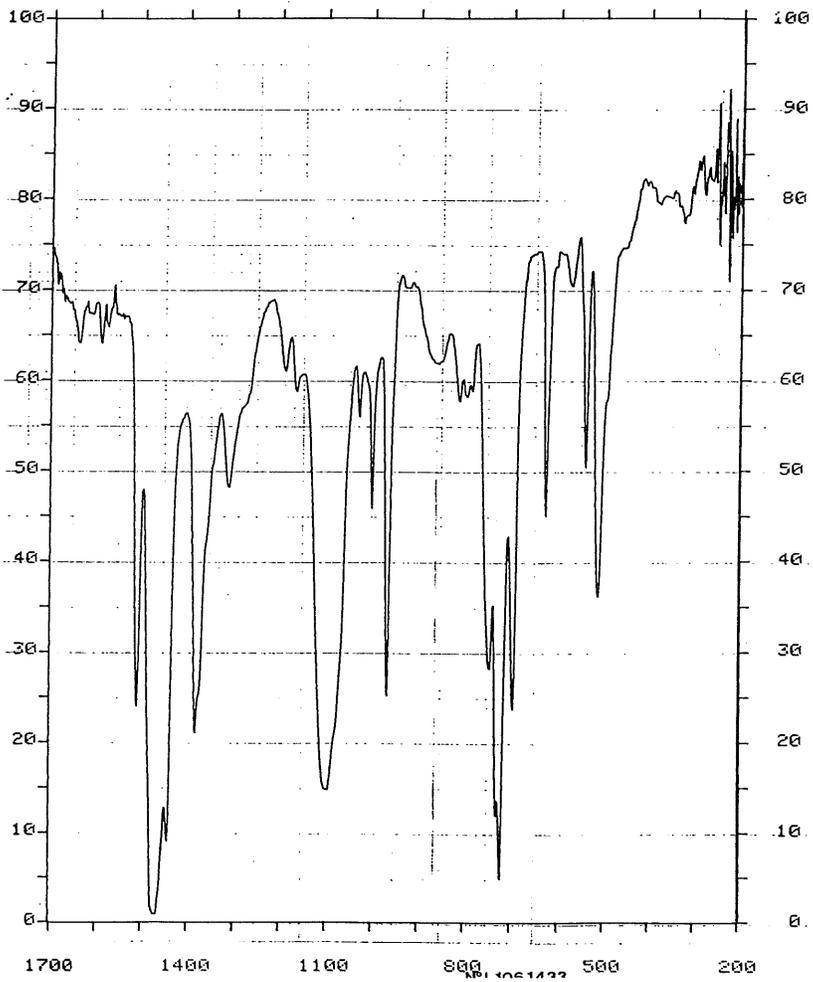
Espectro de masas de 32

III-4-32. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}(\text{AuCH}_2\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)]\text{ClO}_4$ (33**)**

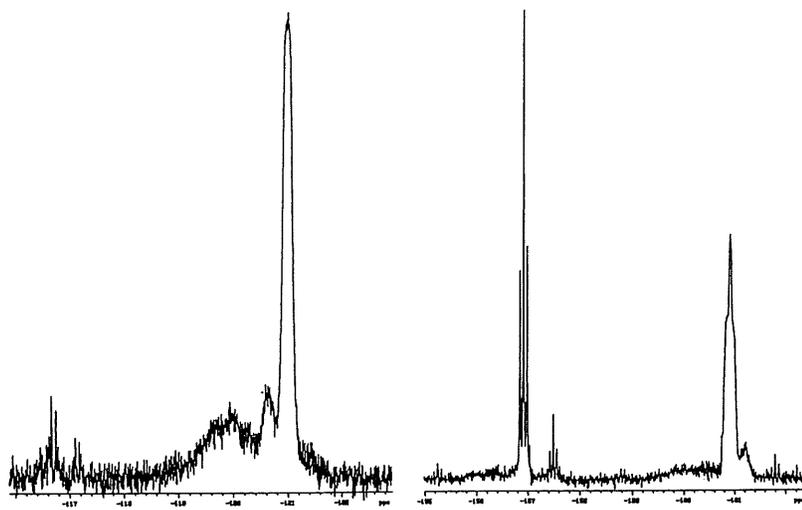
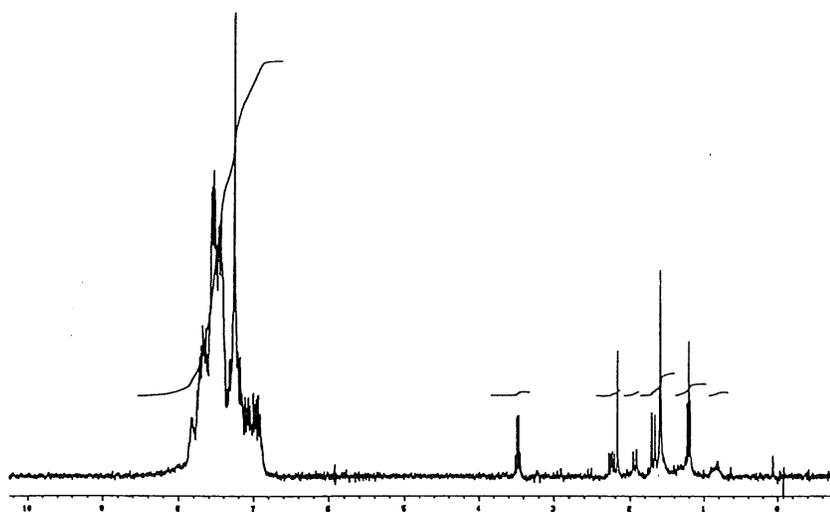
Sobre una disolución de 0.148 g. (0.1 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}(\text{AuCH}_2\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$ (**30**) en diclorometano previamente destilado sobre CaH_2 y bajo nitrógeno, se añaden 0.056 g. (0.1 mmol) de $[(\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$. Inmediatamente la disolución toma una coloración amarilla intensa. Esta se mantiene en agitación magnética durante una hora, transcurrida la cual, se evapora el disolvente hasta 3 ml. aproximadamente. Añadiendo 15 ml. de éter dietílico precipita **33** como un sólido amarillo intenso. Rendimiento: 65%.

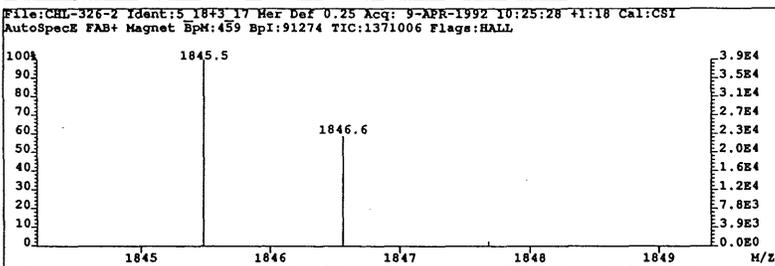
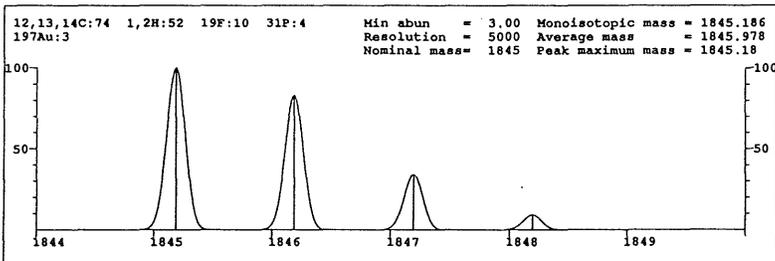
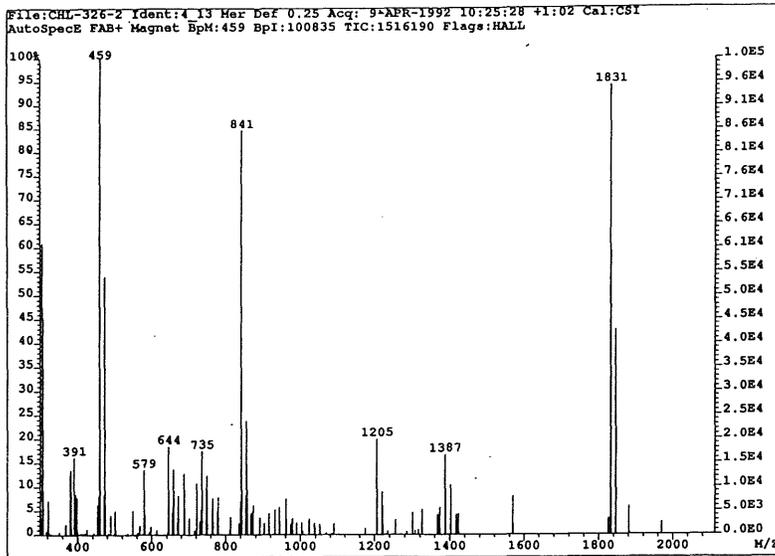


$^{31}\text{P}(^1\text{H})$ RMN de **33**



Espectro IR de 33

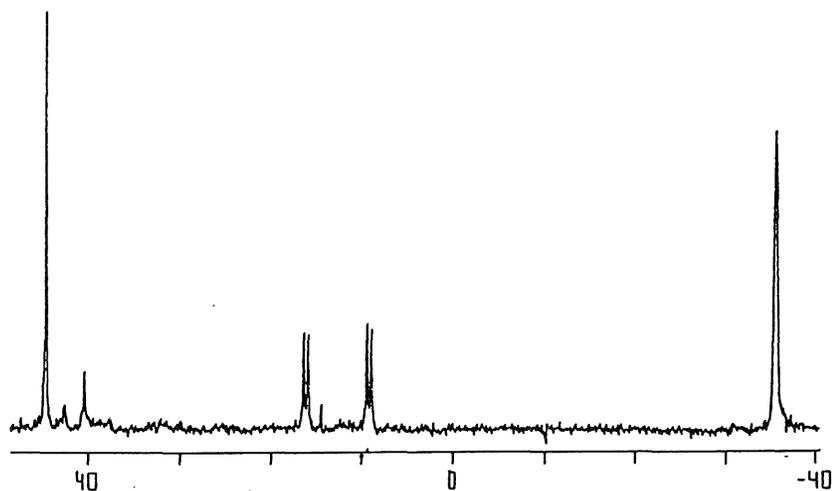
 ^{19}F RMN de 33 ^1H RMN de 33



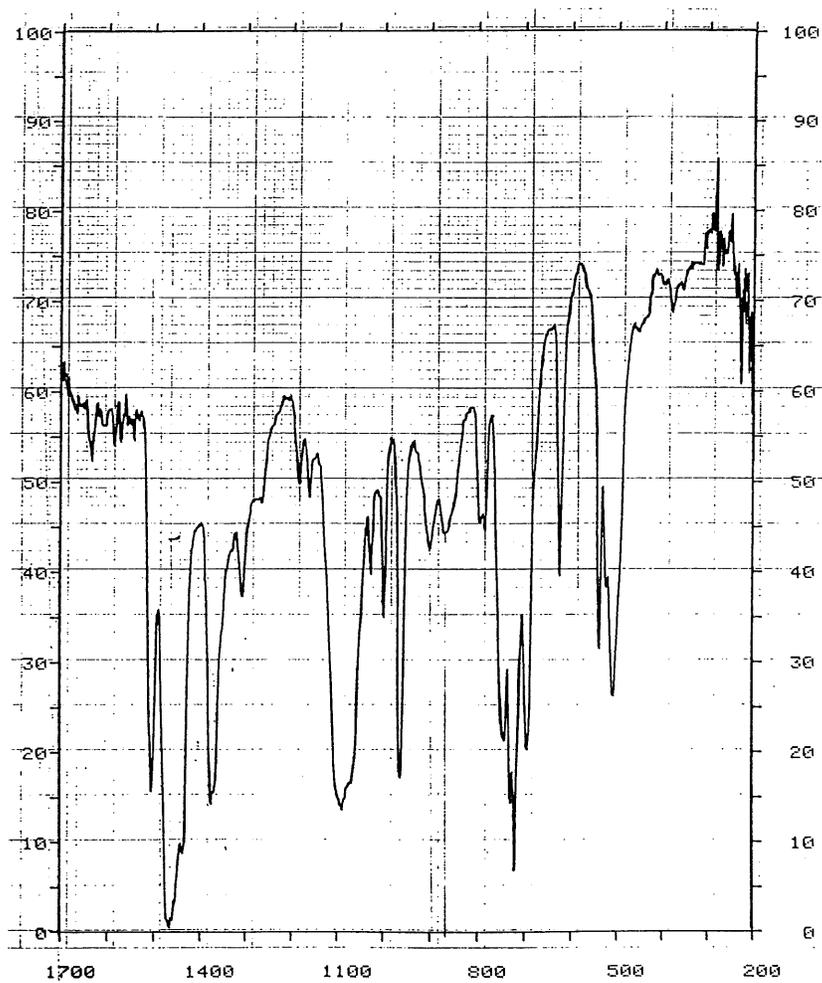
Espectro de masas de 33

III-4-33. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}-(\text{AgPPh}_3)(\text{AuPPh}_3)\}]\text{ClO}_4$ (34**)**

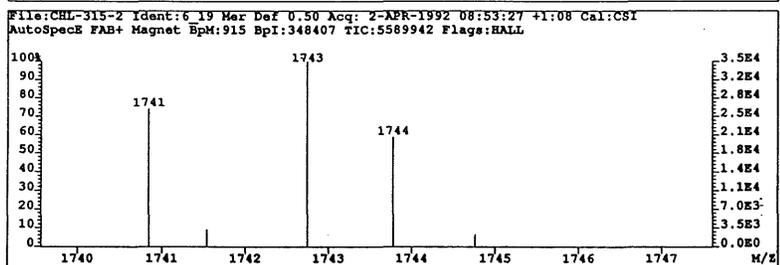
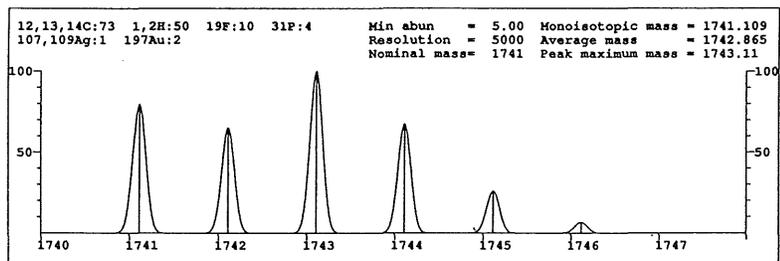
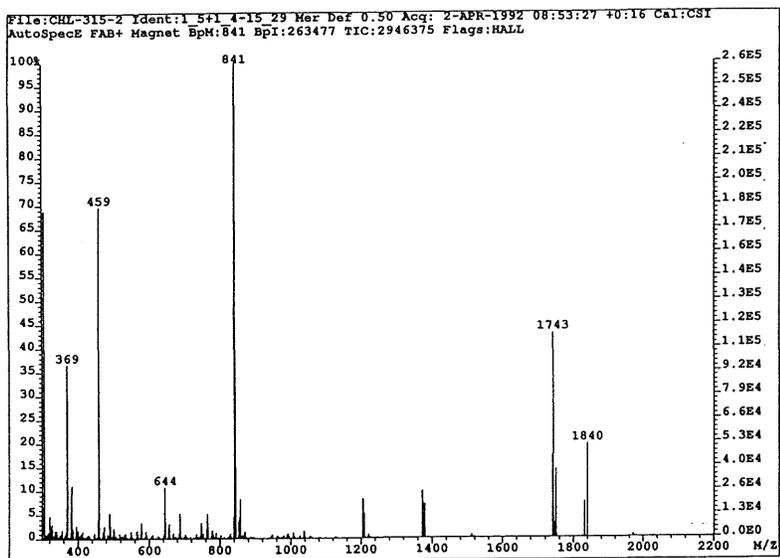
A una disolución de 0.138 g. (0.1 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}(\text{AgPPh}_3)\}]\text{ClO}_4$ (**31**) en diclorometano recién destilado y bajo nitrógeno se añaden 0.056 g. (0.1 mmol) de $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$. La disolución amarilla resultante se mantiene en agitación magnética durante una hora protegida de la luz. Se evapora el disolvente a vacío hasta unos 5 ml. y se añade éter dietílico (15 ml.), precipitando el complejo **34** como un sólido amarillo, que se separa por filtración. Rendimiento: 66%.



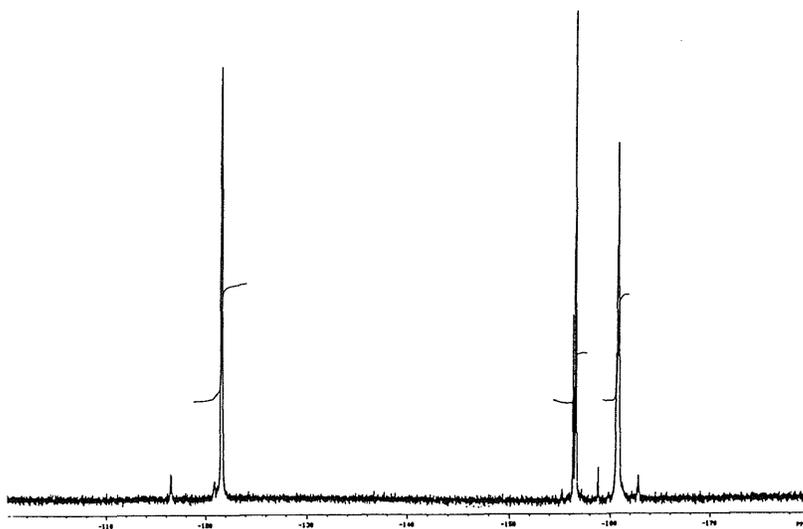
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **34**



Espectro IR de 34

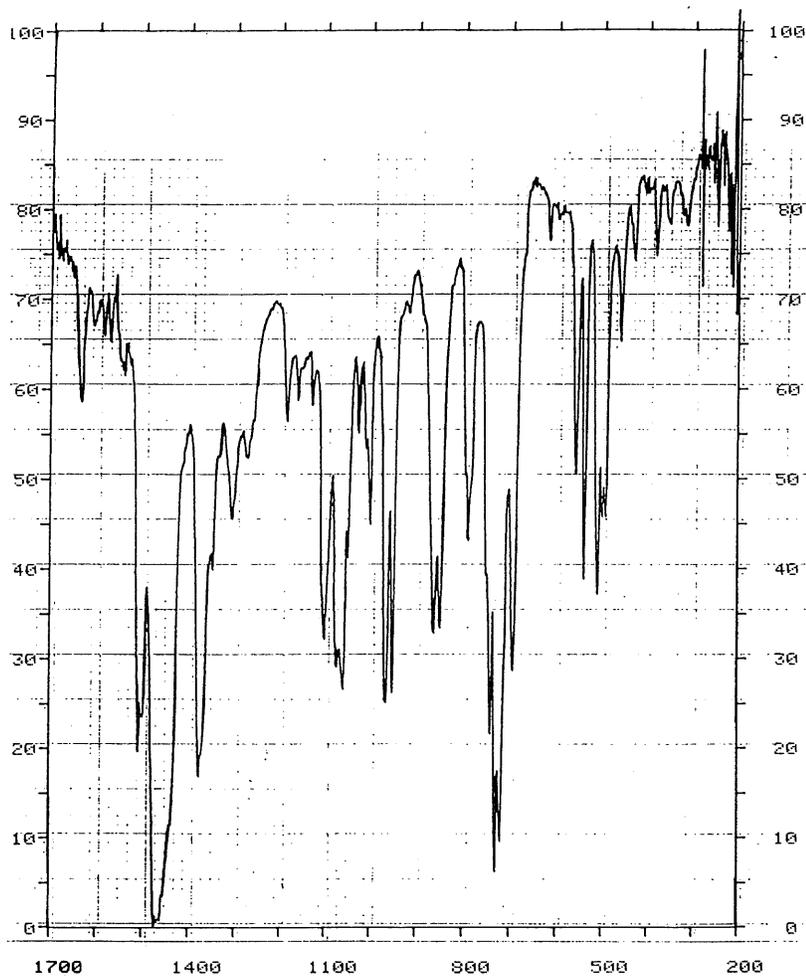


Espectro de masas de 34

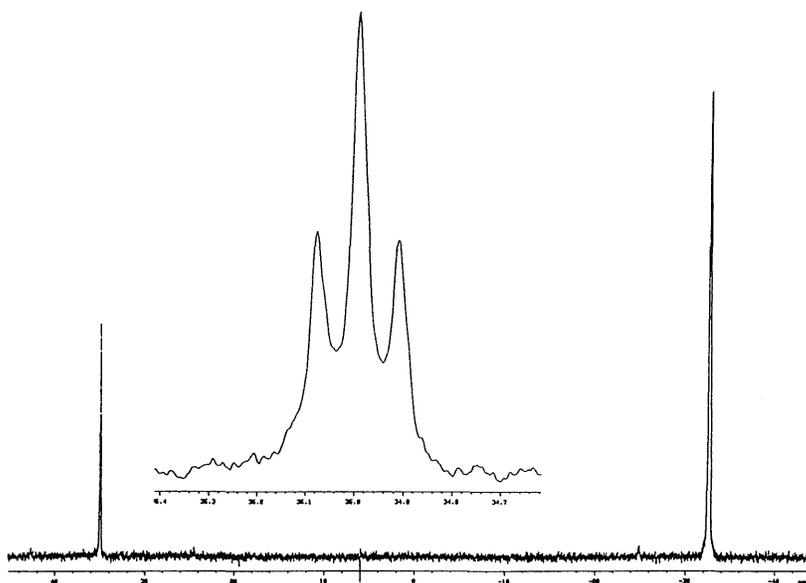
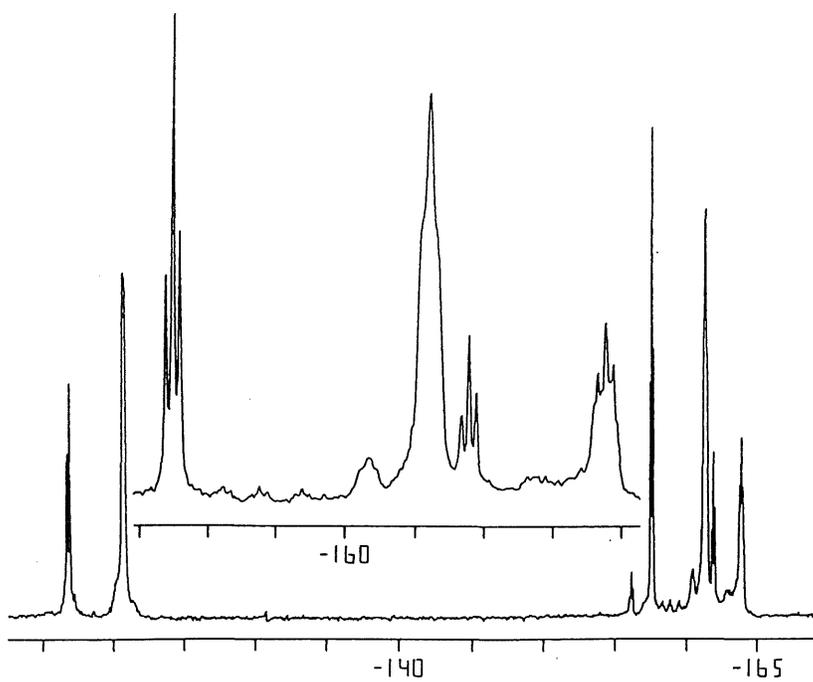
 ^{19}F RMN de **34**

III-4-34. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}-(\text{AuC}_6\text{F}_5)(\text{AuPPh}_3)\}]$ (**35**)

A una disolución que contiene de 0.128 g. (0.1 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}(\text{AuC}_6\text{F}_5)\}]$ en 20 ml. de diclorometano recién destilado y bajo nitrógeno se adicionan 0.056 g. (0.1 mmol) de $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$. Se mantiene la mezcla en agitación durante dos horas y la disolución amarilla resultante se evapora hasta aproximadamente 5 ml. Por adición de hexano se obtiene **36** como un sólido amarillo. Rendimiento: 69%.

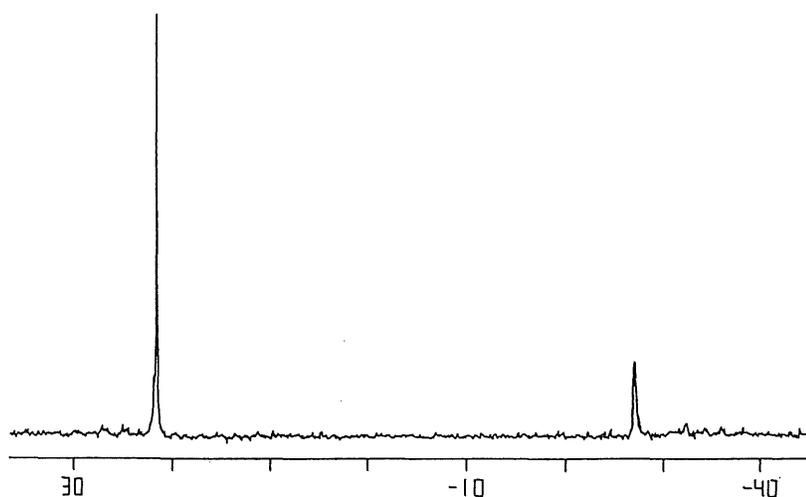


Espectro IR de 35

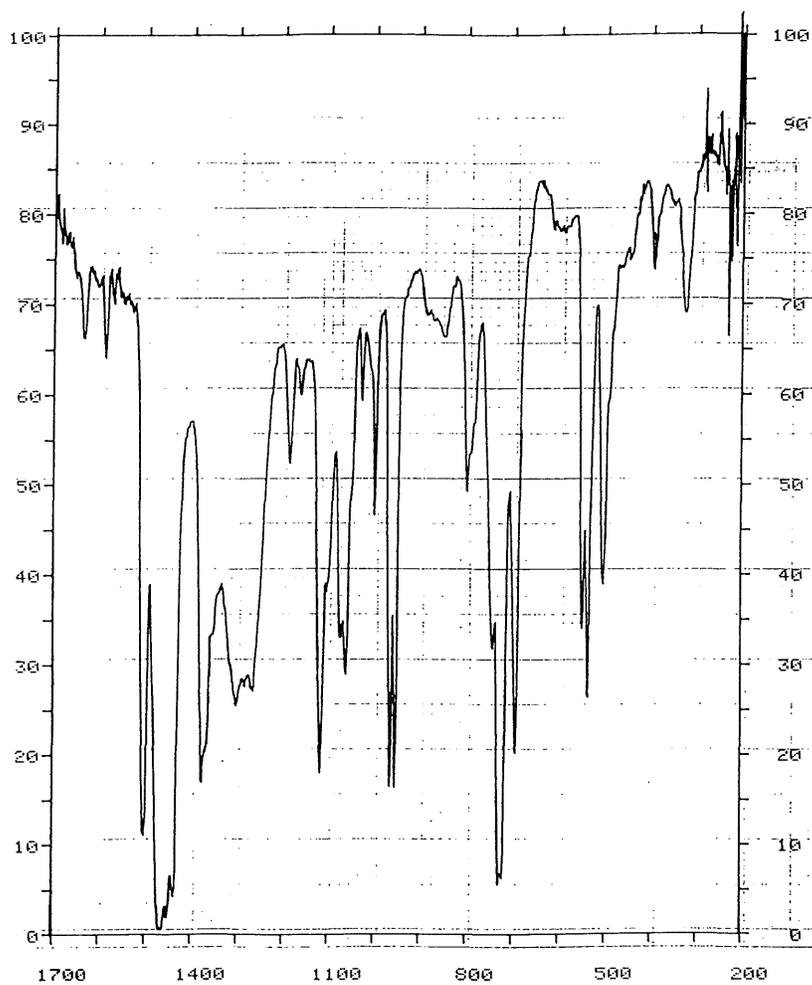
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de 35 ^{19}F RMN de 35

III-4-35. Preparación de PPN[Au(C₆F₅)₂{(Ph₂P)₂C-(AuC₆F₅)(AuCl)] (36)

Sobre una disolución de 0.128 g. (0.1 mmol) de [Au(C₆F₅)₂{(Ph₂P)₂CH(AuC₆F₅)}] en 20 ml. de diclorometano destilado y bajo atmósfera de nitrógeno se adicionan 0.087 g. (0.1 mmol) de PPN[Au(acac)Cl] (10). Instantáneamente la disolución toma una coloración amarilla a la vez que aparece una leve descomposición a oro metálico. Se mantiene la agitación magnética durante una hora y se filtra bajo nitrógeno sobre una capa de un centímetro de tierra de diatomeas. El filtrado se evapora hasta aproximadamente 5 ml y la adición de 15 ml. de hexano produce la precipitación del complejo 37 como un sólido amarillo. Rendimiento: 50%.



³¹P(1H) RMN de 36

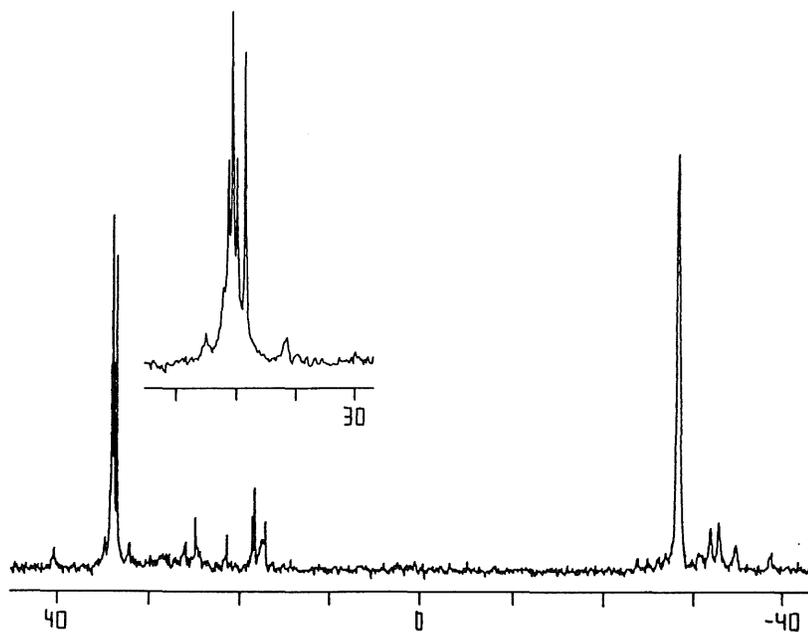


Espectro IR de 36

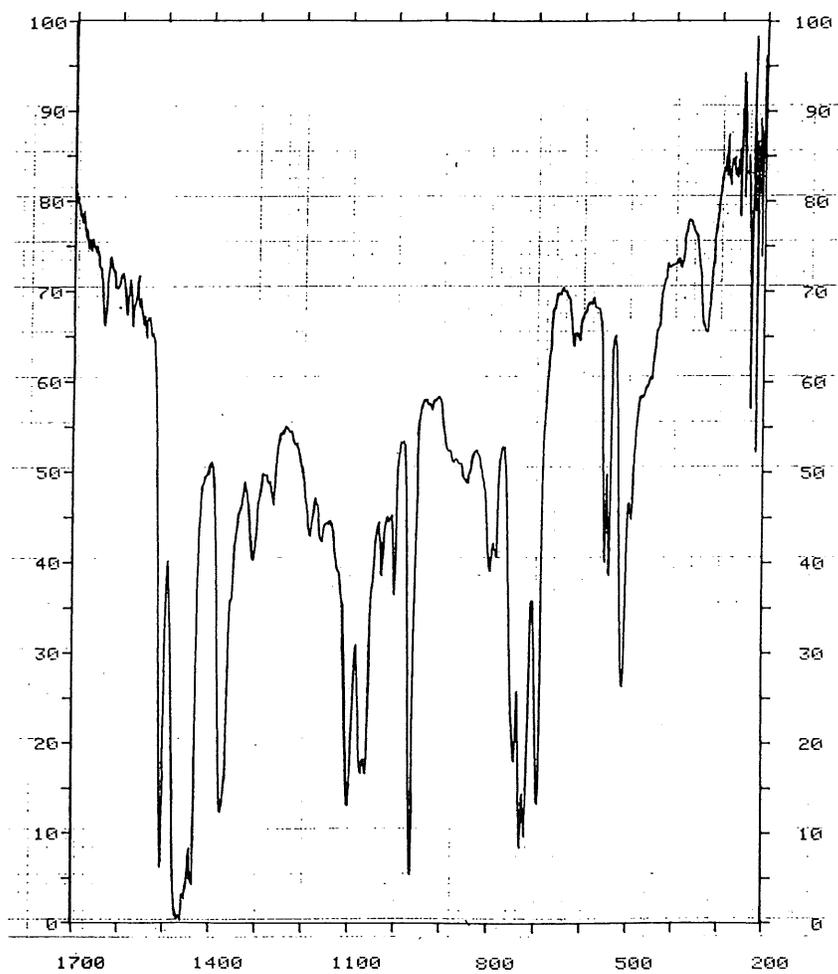
III-4-36. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}-(\text{AuCl})(\text{AuPPh}_3)\}]$ (37)

Sobre una disolución de 0.147 g. (0.1 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\}]\text{ClO}_4$ (29) en 20 ml. de diclorometano recién destilado y bajo nitrógeno se añaden 0.087 g. (0.1 mmol) de $\text{PPN}[\text{Au}(\text{acac})\text{Cl}]$ (10). La disolución se mantiene en agitación durante media hora. Se lleva a sequedad y se añaden 15 ml. de éter dietílico, obteniéndose un sólido blanco, de PPNClO_4 , que se separa por filtración bajo nitrógeno.

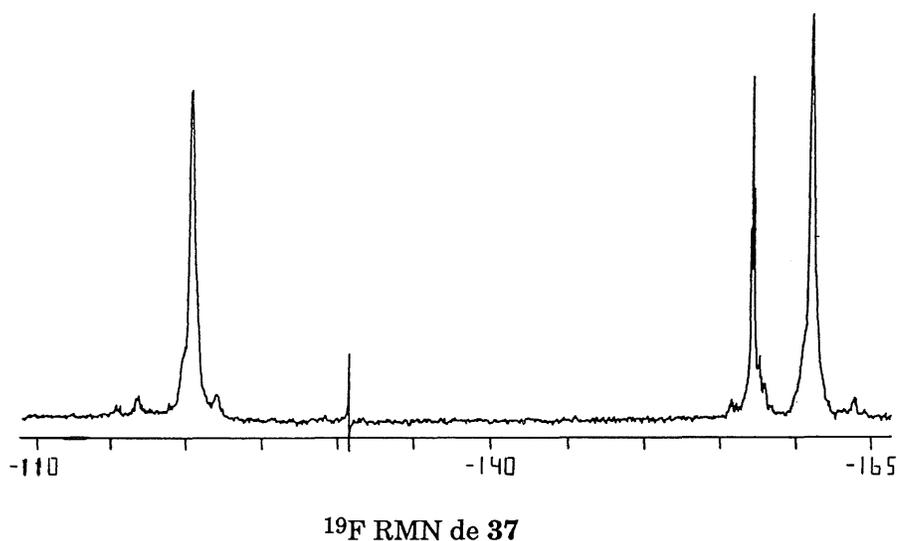
La disolución amarilla resultante se evapora a pequeño volumen y se añaden unos 15 ml. de hexano, con lo que precipita el compuesto 35 como un sólido amarillo intenso y cristalino. Rendimiento: 30%.



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

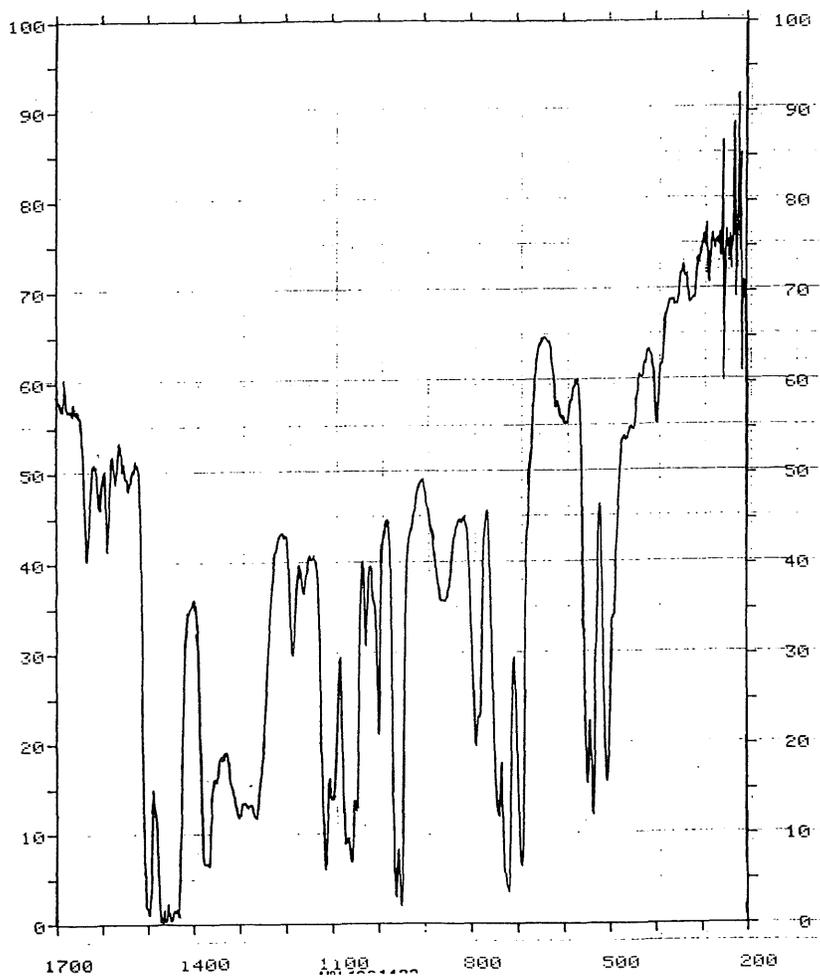


Espectro IR de 37

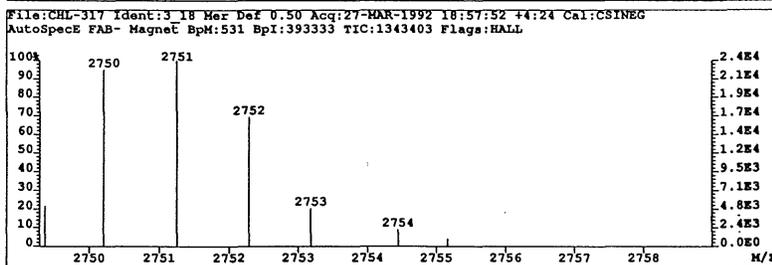
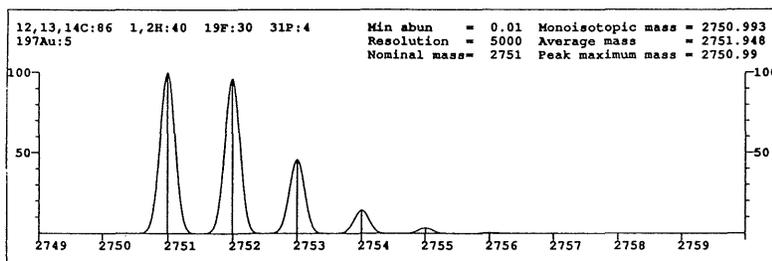
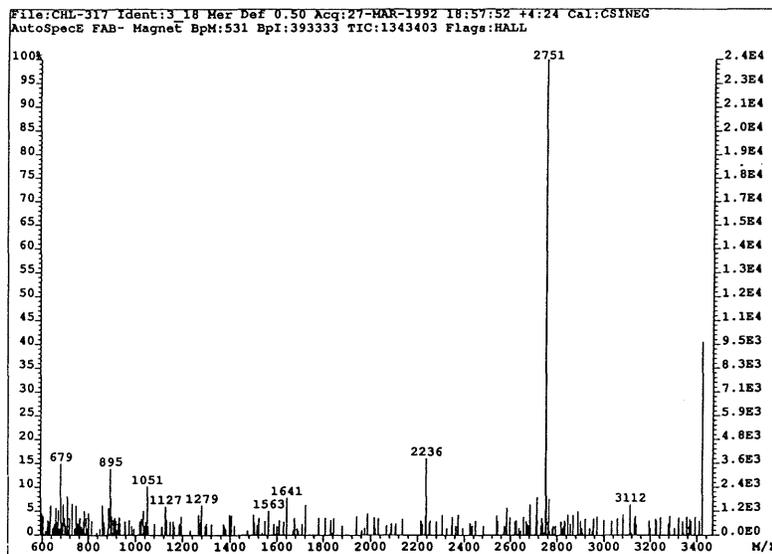


III-4-37. Preparación de $\text{PPN}[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{C}-(\text{AuC}_6\text{F}_5)\}]_2\text{Au}]$ (38**)**

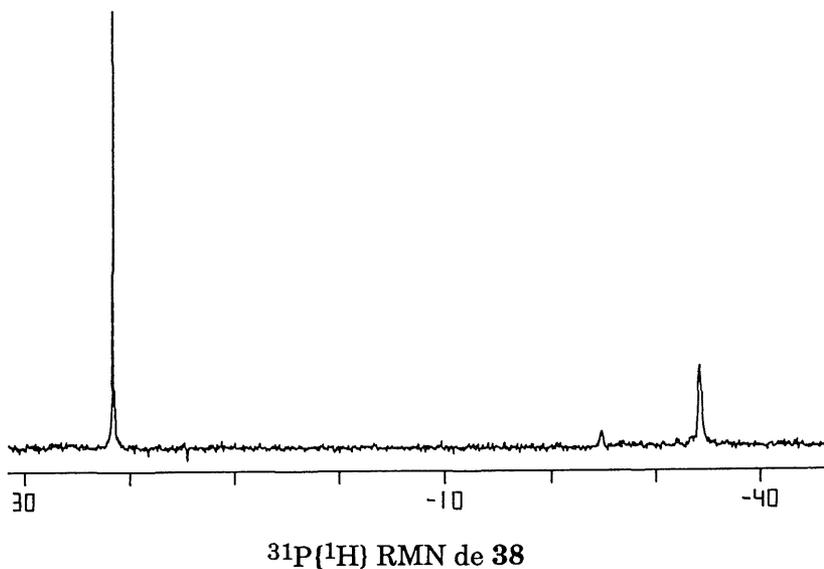
A una disolución que contiene 0.128 g. (0.1 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}(\text{AuC}_6\text{F}_5)\}]$ en 20 ml. de diclorometano destilado y bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 0.049 g. (0.05 mmol) de $\text{PPN}[\text{Au}(\text{acac})_2]$ (**12**). Se mantiene la mezcla en agitación magnética durante dos horas, transcurridas las cuales, la disolución naranja que se forma se evapora hasta unos 5 ml y se añade hexano (15 ml.), precipitando el complejo **38** como un sólido naranja intenso. Rendimiento: 94%.



Espectro IR de 38

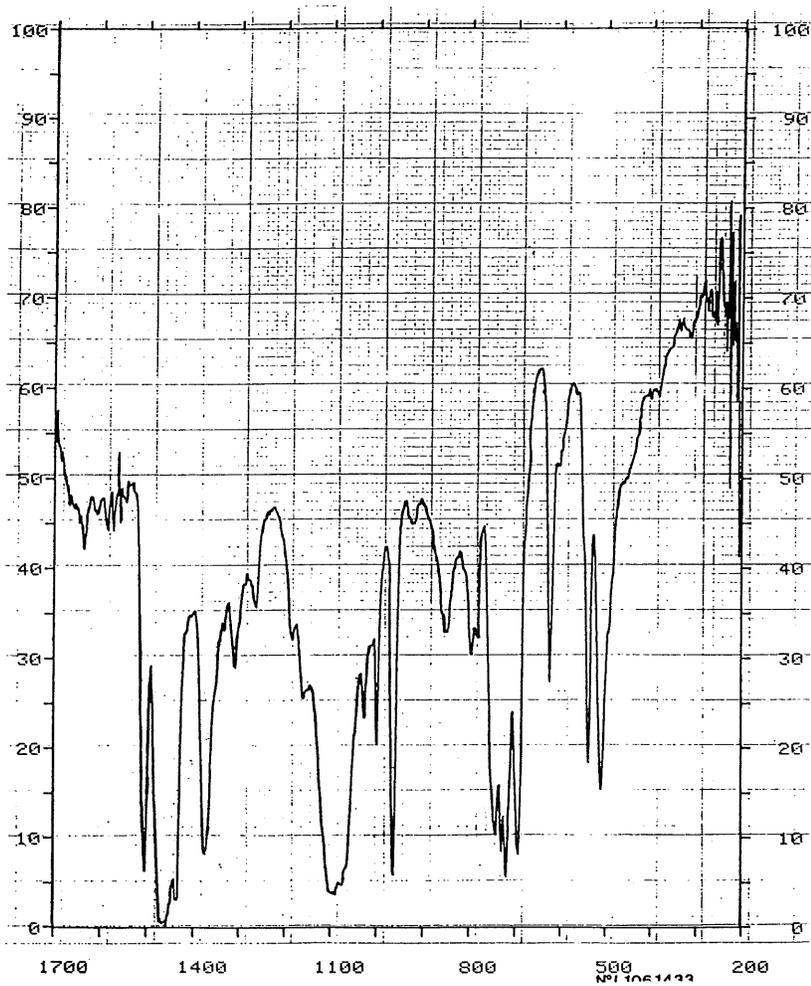


Espectro de masas de 38

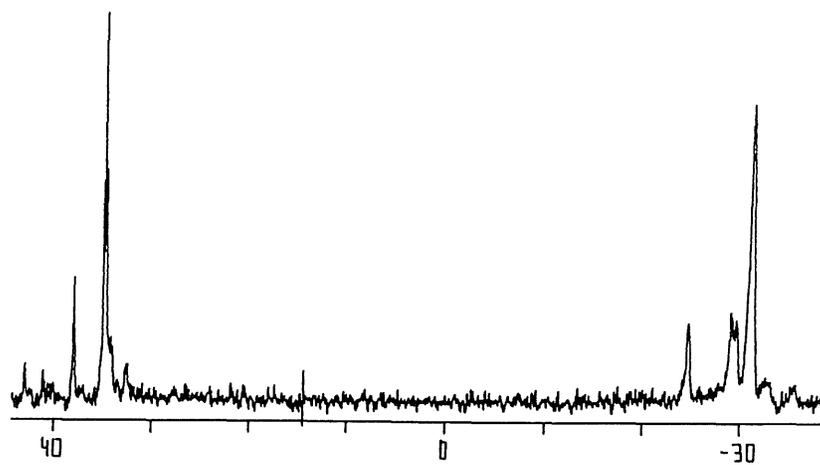
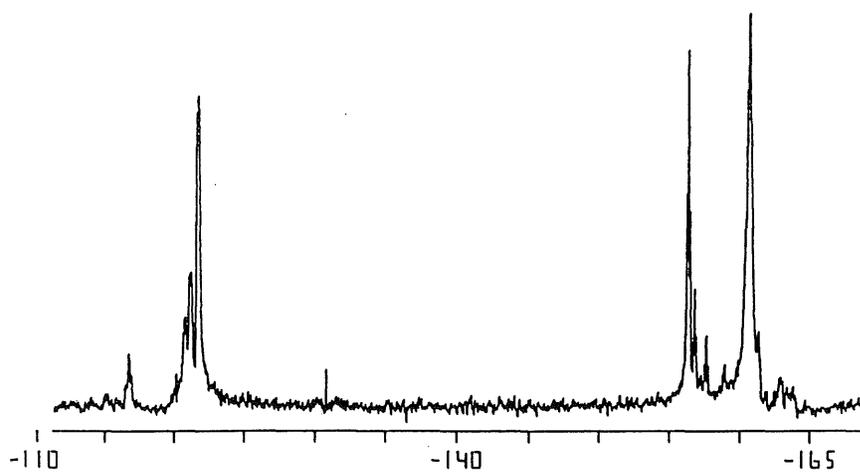


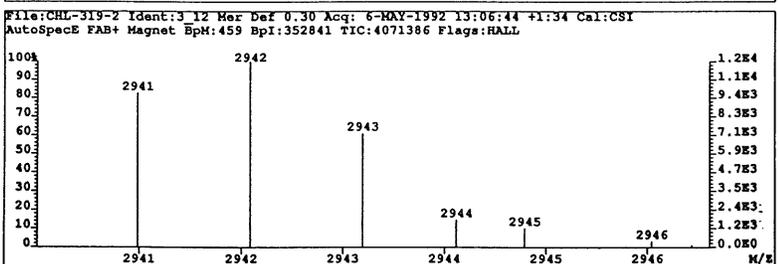
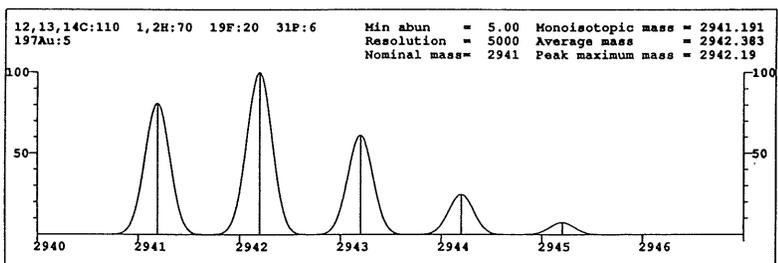
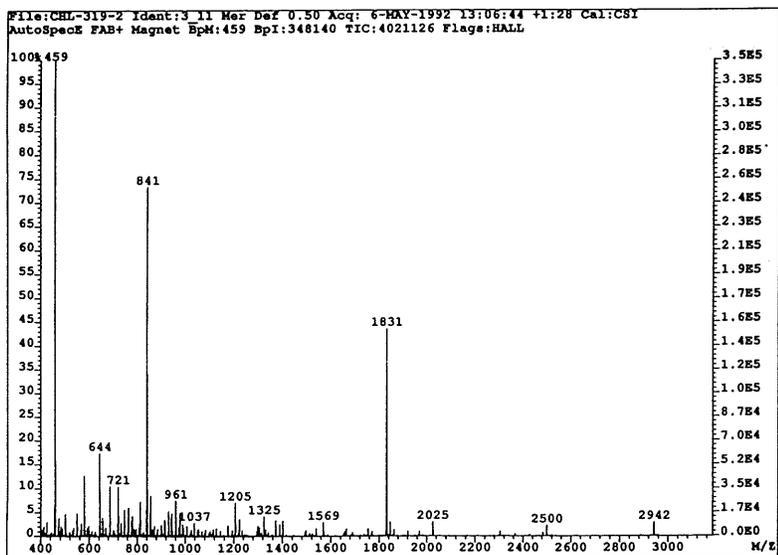
III-4-38. Preparación de $[\{Au(C_6F_5)_2\{(Ph_2P)_2C-(AuPPh_3)\}]_2Au\}ClO_4$ (39)

Se adicionan 0.112 g. (0.2 mmol) de $[Au(acac)(PPh_3)]$ sobre una disolución que contiene $[\{Au(C_6F_5)_2\{(Ph_2P)_2CH\}]_2Au\}ClO_4$ (0.21 g., 0.1 mmol) en 20 ml. de diclorometano destilado y bajo atmósfera de nitrógeno. La disolución se mantiene en agitación magnética a temperatura ambiente durante dos horas. Se filtra una leve turbidez que aparece sobre una capa de tierra de diatomeas bajo nitrógeno y el filtrado naranja se evapora hasta 5 ml aproximadamente. La acción de 15 ml. de éter dietílico permite obtener **39** como un sólido amarillo anaranjado, que se separa por filtración. Rendimiento: 50%.



Espectro IR de 39

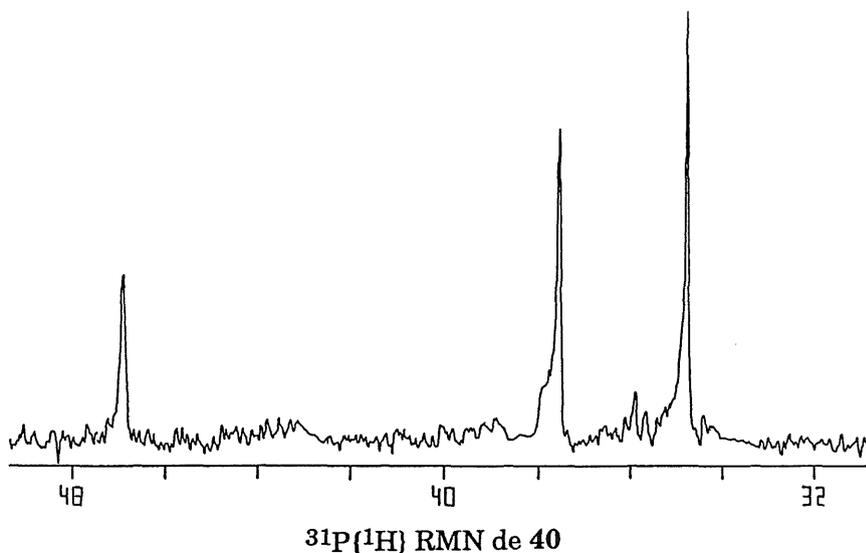
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **39** ^{19}F RMN de **39**

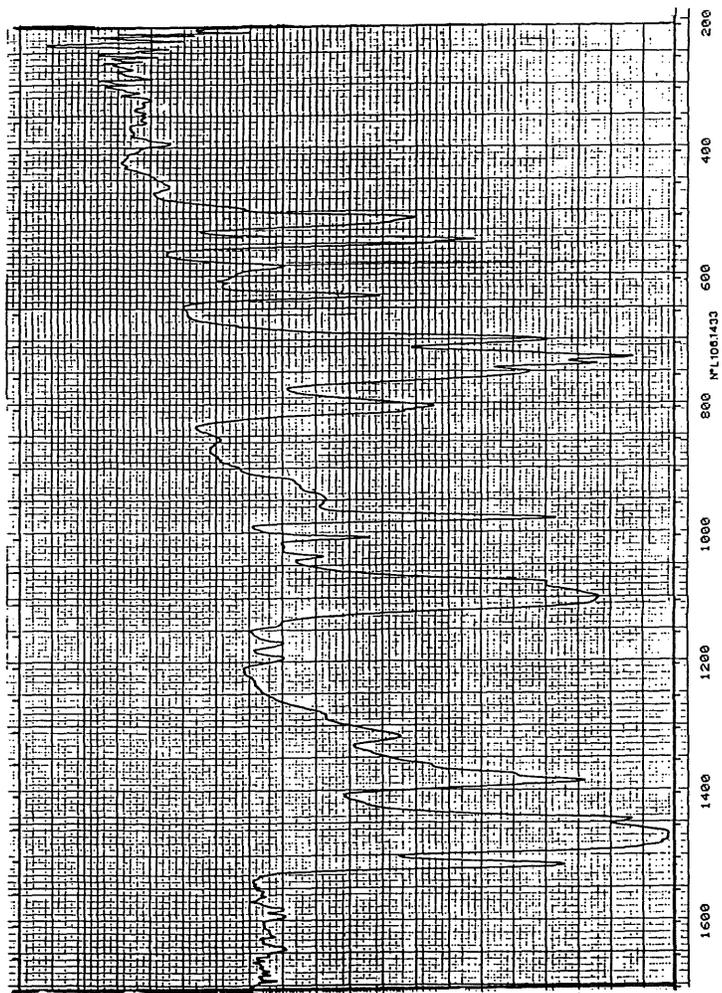


Espectro de masas de 39

III-4-39. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{SPPPh}_2)_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ (40)

A una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{SPPPh}_2)_2\text{CH}_2]\text{ClO}_4$ (0.107 g., 0.1 mmol) en diclorometano y bajo nitrógeno se añaden 0.112 g. (0.2 mmol) de $[\text{Au}(\text{acac})(\text{PPh}_3)]$. La disolución se mantiene en agitación magnética durante una hora. Se filtra una ligera turbidez sobre tierra de diatomeas y se evapora el disolvente hasta 5 ml. Por adición de éter dietílico (15 ml.) precipita el complejo **40** como un sólido de color amarillo pálido. Rendimiento: 80%.

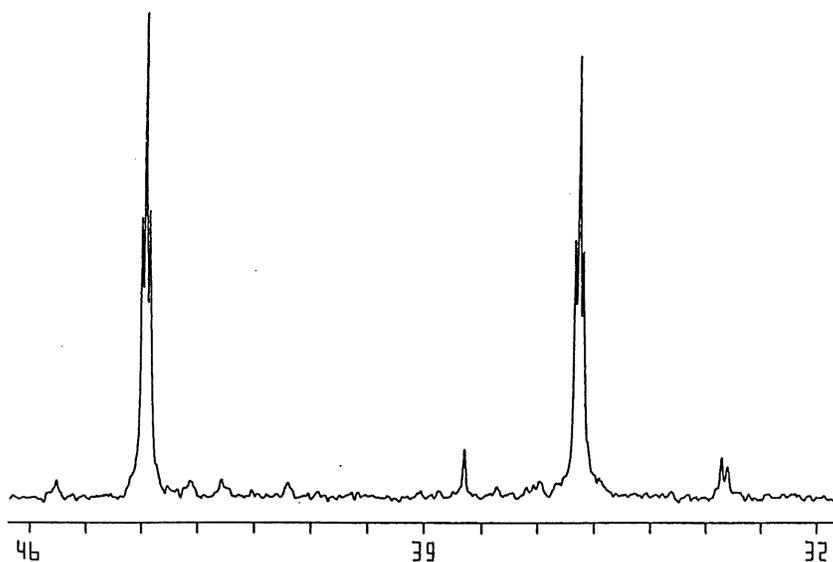




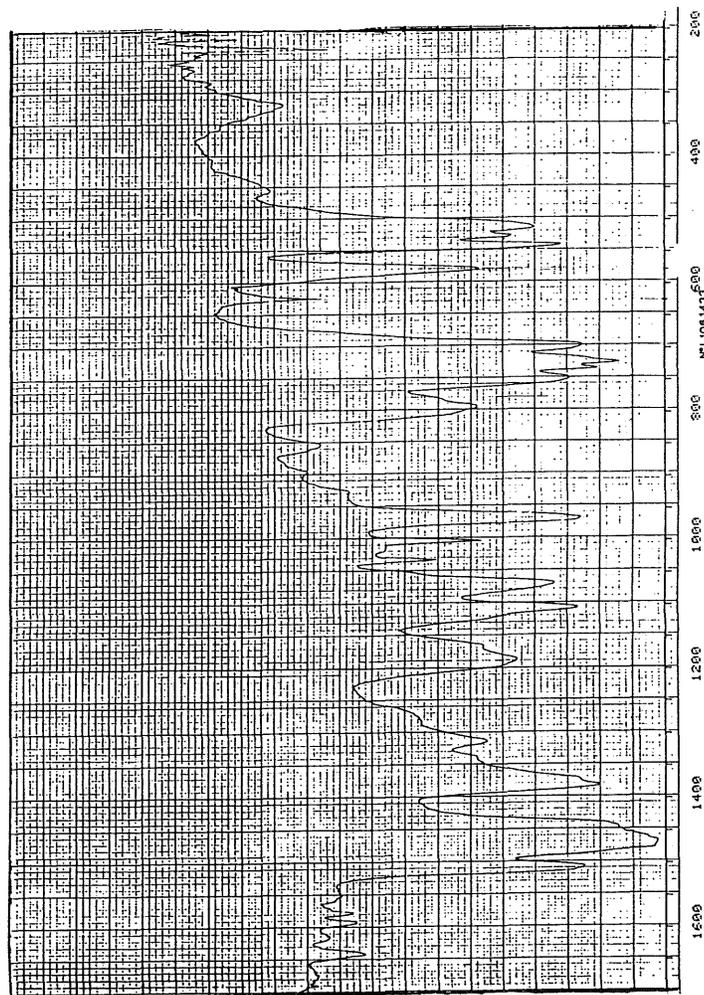
Espectro IR de 40

III-4-40. Preparación de [Au(C₆F₅)₂{SPPPh₂C-(AuPPh₃)Ph₂PS}] (41)

Se añaden 0.112 g. (0.2 mmol) de [Au(acac)(PPh₃)] a una disolución de [Au(C₆F₅)₂{SPPPh₂CHPh₂PS}] (0.195 g., 0.2 mmol) en diclorometano y bajo nitrógeno. La disolución se mantiene en agitación magnética durante una hora, transcurrida la cual se filtra una ligera turbidez sobre una capa de tierra de diatomeas. El filtrado amarillo resultante se evapora a pequeño volumen. Por adición de 20 ml. de hexano se obtiene el compuesto **41** como un sólido amarillo. Rendimiento: 53%.



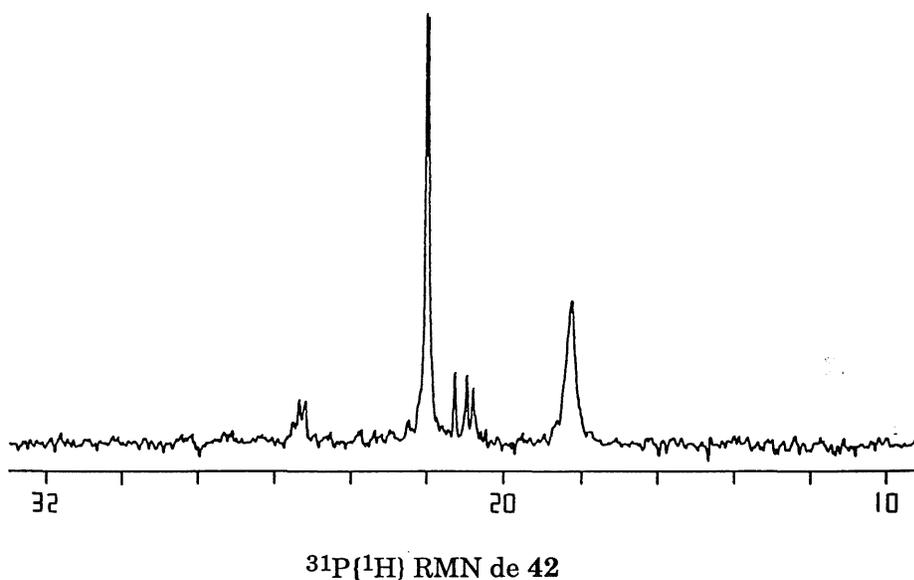
³¹P{¹H} RMN de 41

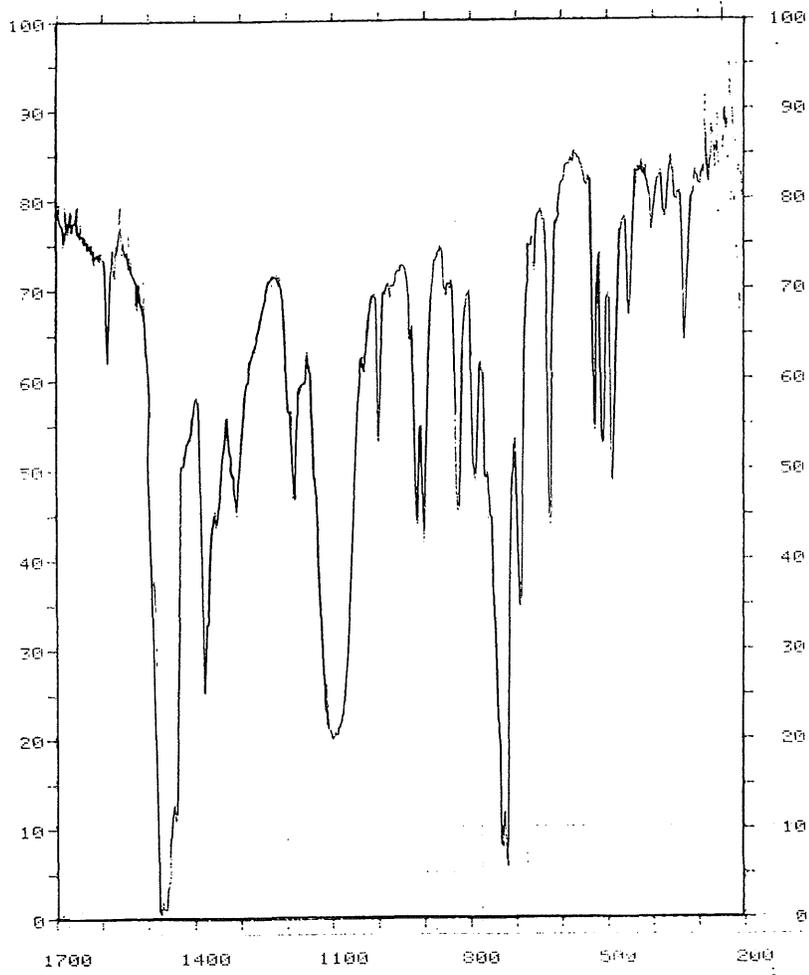


Espectro IR de 41

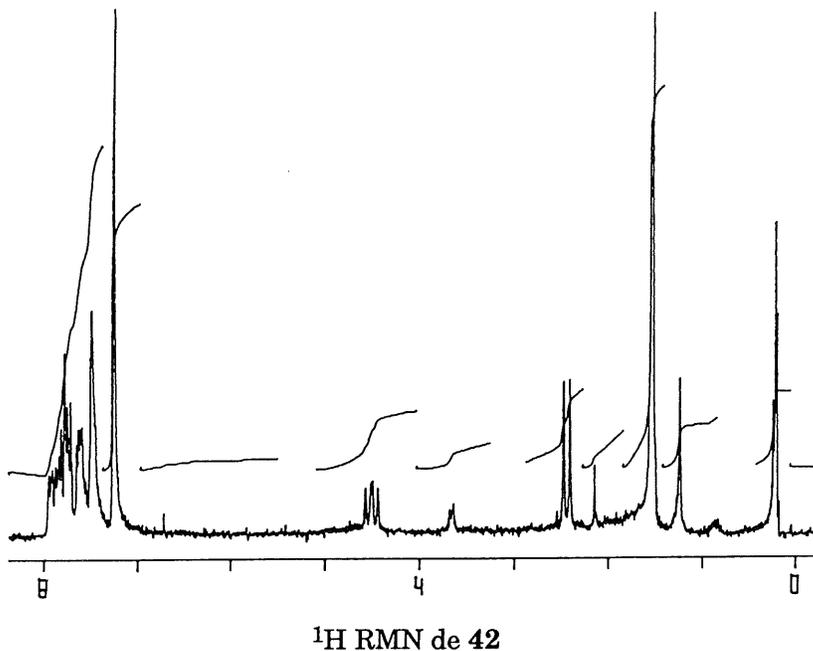
III-4-41. Preparación de [AuCl(PPh₂CH₂PPh₂CH₃)]ClO₄ (42)

Sobre una disolución de 0.032 g. (0.1 mmol) [AuCl(tht)] en 20 ml de diclorometano se añaden 0.049 g. (0.1 mmol) de (PPh₂CH₂PPh₂CH₃)ClO₄. La disolución se mantiene en agitación magnética durante media hora, transcurrida la cual se filtra una ligera turbidez sobre una capa de tierra de diatomeas. El filtrado se evapora a pequeño volumen y por adición de 20 ml. de éter dietílico se obtiene el compuesto **42** como un sólido blanco. Rendimiento: 80%.



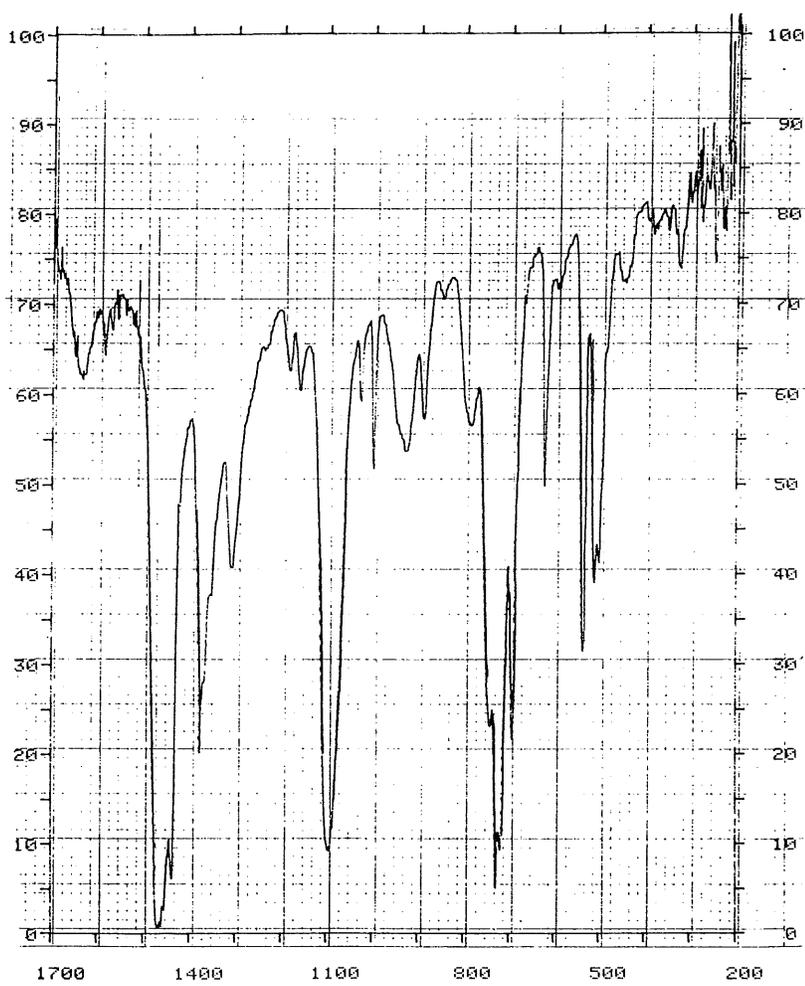


Espectro IR de 42

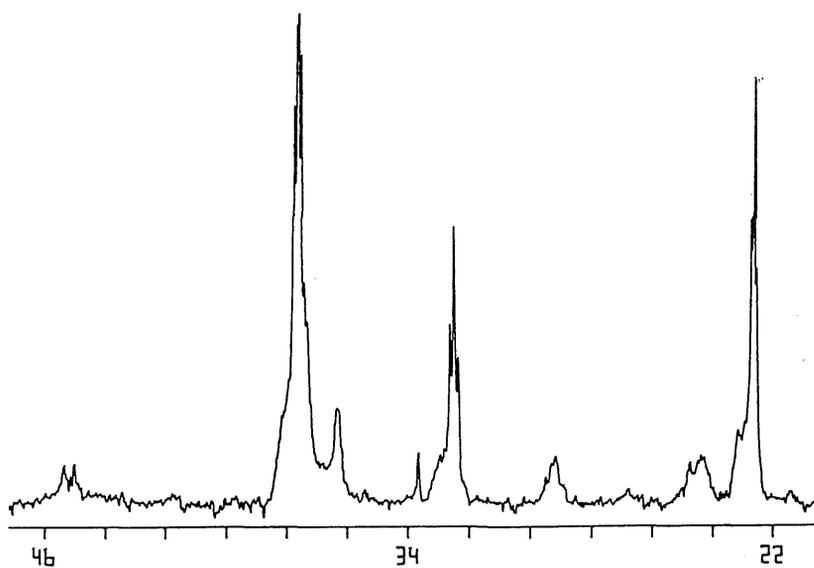
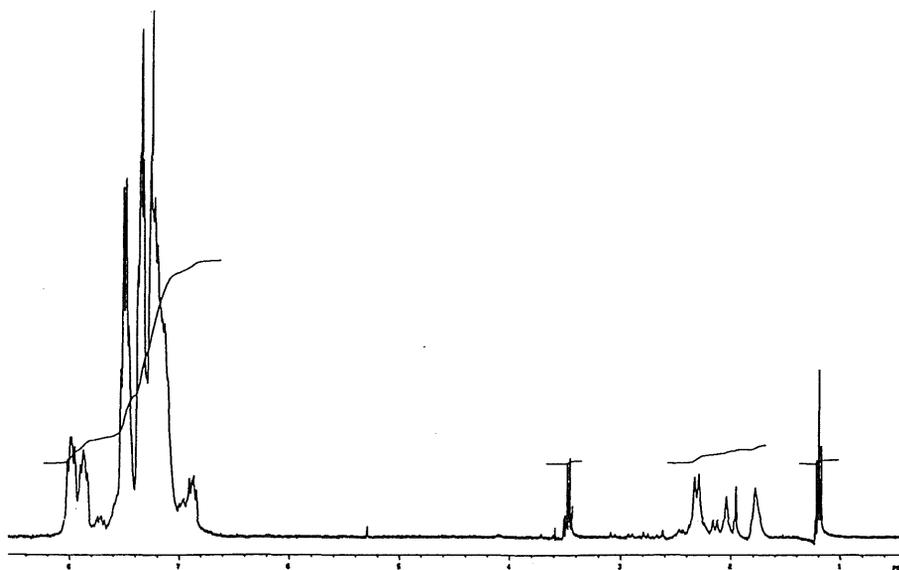


III-4-42. Preparación de $[\text{AuCl}(\text{PPh}_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2\text{-PPh}_2\text{CH}_3)]\text{ClO}_4$ (43).

A una disolución de $[\text{AuCl}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{ClO}_4$ (0.073 g., 0.1 mmol) en 20 ml de diclorometano y bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 0.110 g. (0.2 mmol) de $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$. La disolución se mantiene en agitación magnética durante dos horas, transcurridas las cuales se filtra una ligera turbidez sobre una capa de tierra de diatomeas. El filtrado se evapora a pequeño volumen y por adición de 20 ml. de éter dietílico se obtiene el compuesto **43** como un sólido de color blanco. Rendimiento: 70%.

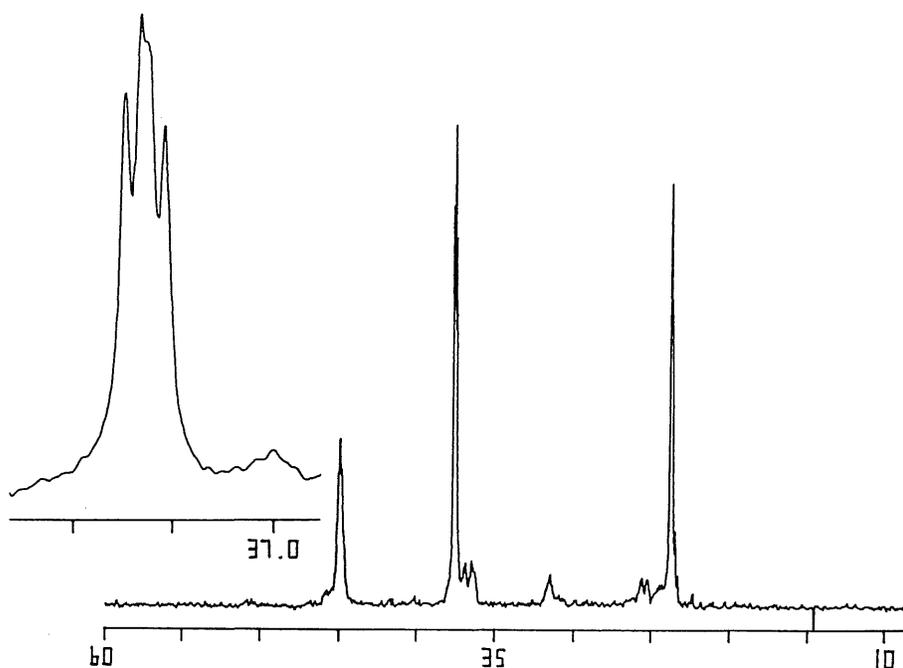


Espectro IR de 43

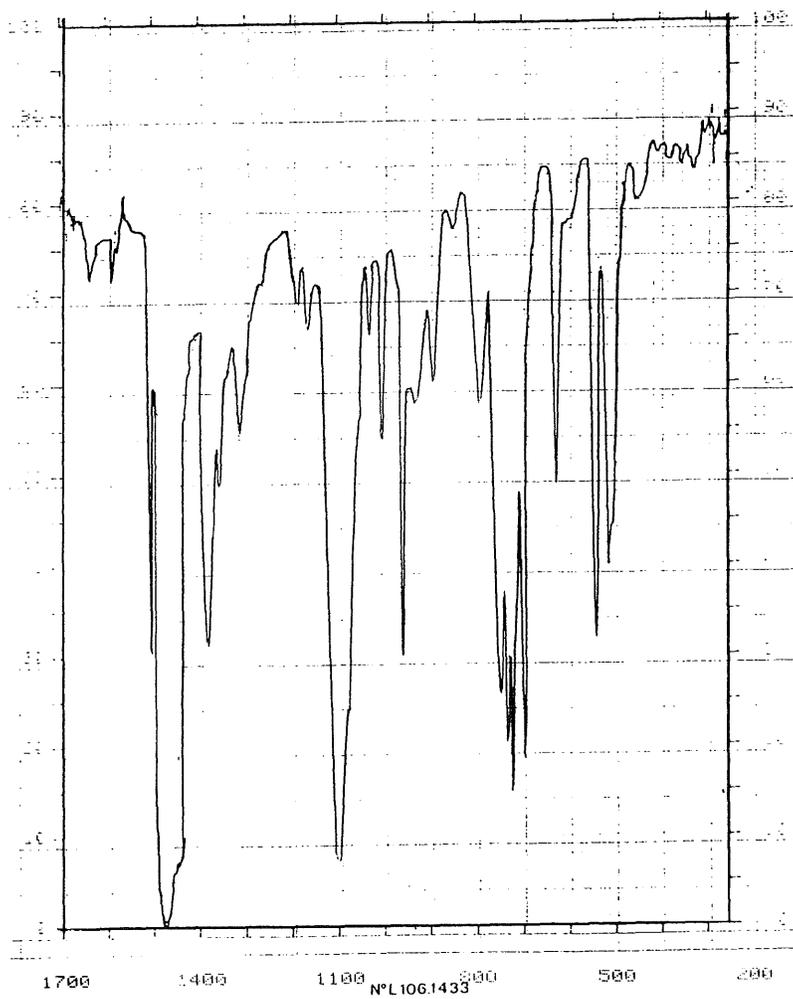
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de 43 ^1H RMN de 43

III-4-43. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{ClO}_4$ (44).

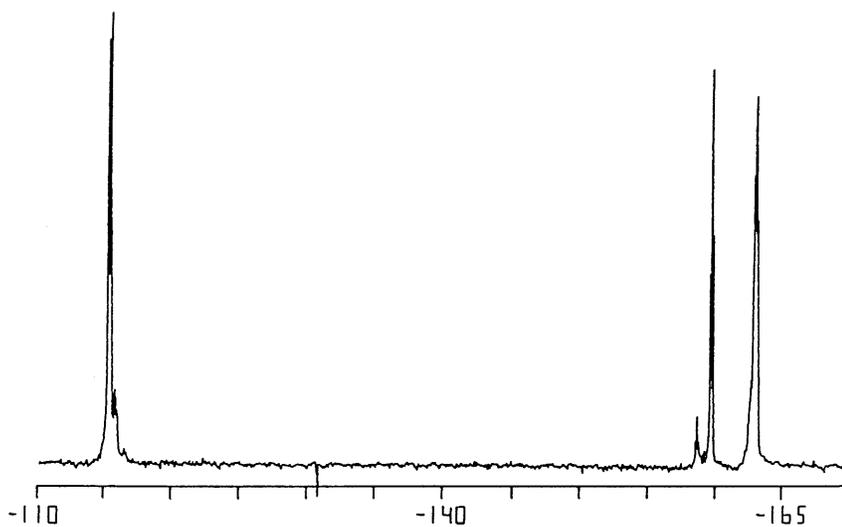
Sobre una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{ClO}_4$ (0.086 g., 0.1 mmol) en 20 ml de diclorometano y bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 0.110 g. (0.2 mmol) de $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$. Tras dos horas de reacción, se filtra una ligera turbidez sobre una capa de tierra de diatomeas. El filtrado se evapora a pequeño volumen y por adición de 20 ml. de éter dietílico se obtiene el compuesto 44 como un sólido de color blanco. Rendimiento: 85%.



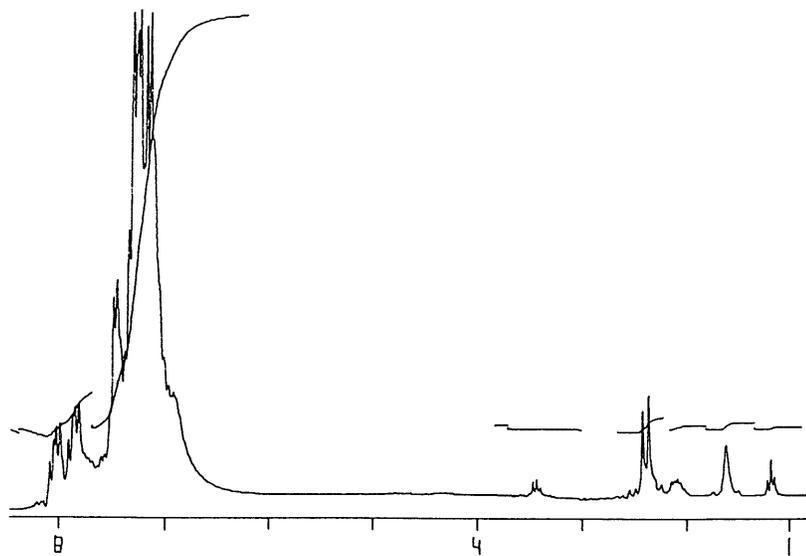
$^{31}\text{P}(\text{1H})$ RMN de 44



Espectro IR de 44



^{19}F RMN de 44



^1H RMN de 44

III-4-44. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\text{-PPh}_2\text{CH}_3\}]\text{ClO}_4$ (45).

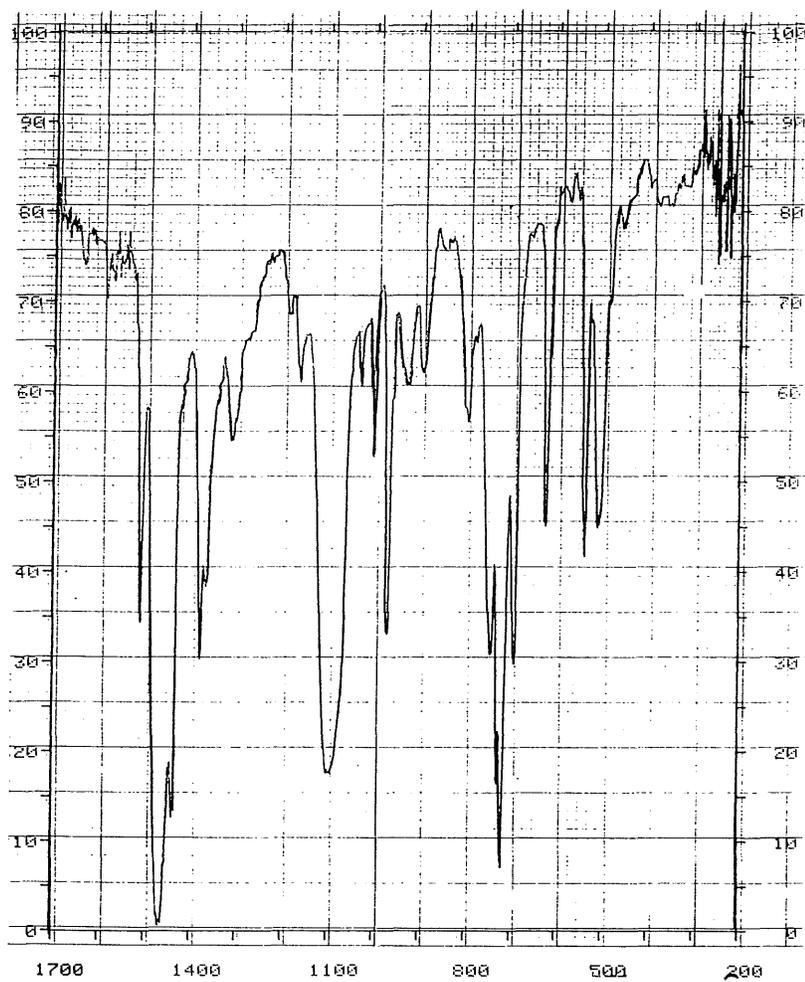
El compuesto **45** se ha obtenido mediante los siguientes procedimientos:

Método 1:

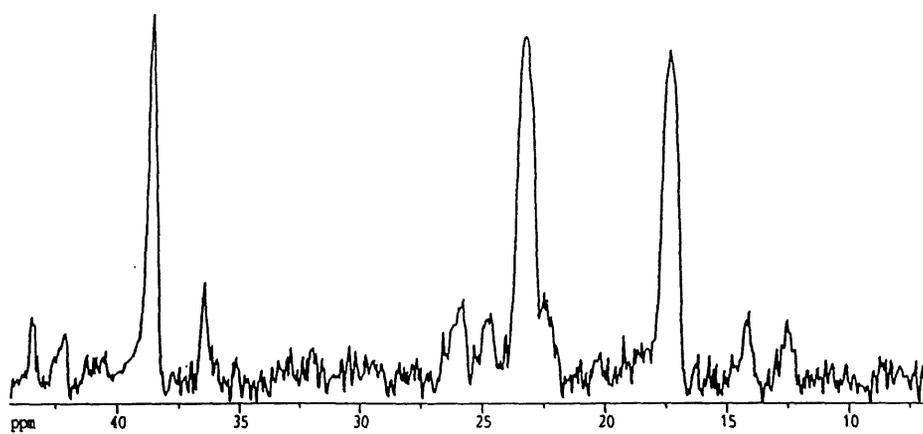
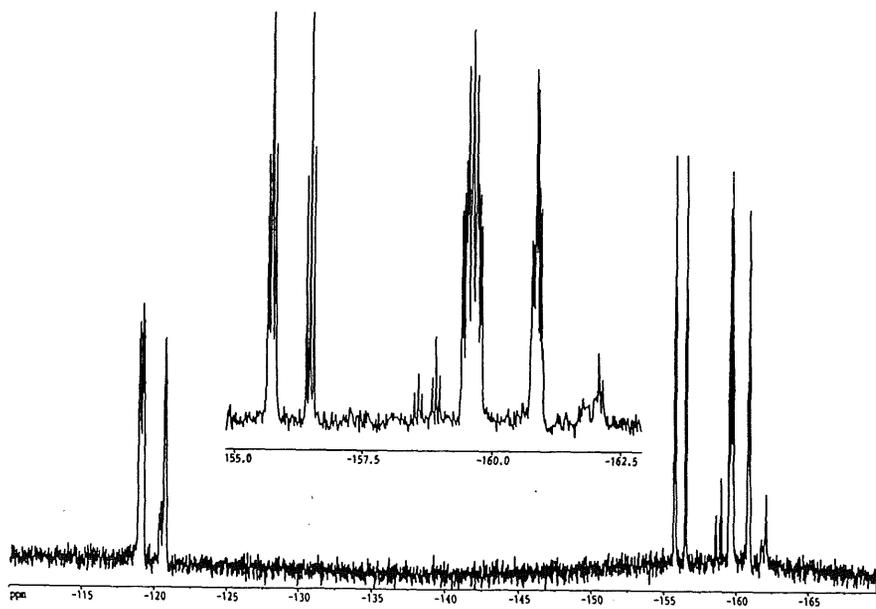
Sobre una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{ClO}_4$ (0.119 g., 0.1 mmol) en 20 ml de diclorometano y bajo atmósfera de nitrógeno se añaden 0.055 g. (0.1 mmol) de $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$. La mezcla se agita durante dos horas; se evapora el disolvente a vacío y por adición de éter dietílico cristaliza el compuesto **45** como un sólido blanco. Rendimiento: 65%.

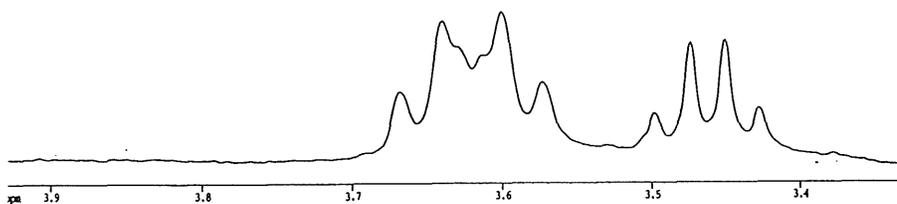
Método 2:

Sobre una disolución en diclorometano de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CHPPh}_2\text{CH}_3\}]$ (0.110 g., 0.1 mmol) se adiciona $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tht})]\text{ClO}_4$ (0.065 g., 0.1 mmol). Se mantiene la agitación magnética durante 30 minutos, evaporándose a continuación el disolvente a vacío hasta aproximadamente 5 mililitros. La posterior adición de unos 20 ml. de éter dietílico permite la obtención del derivado **45** como un sólido de color blanco. Rendimiento: 62%.



Espectro IR de 45

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

 ^1H RMN de **45**

III-4-45. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}\{\text{PPh}_2\text{CH}_2(\text{AuPPh}_3)\text{PPh}_2\text{CH}_3\}]\text{ClO}_4$ (46**).**

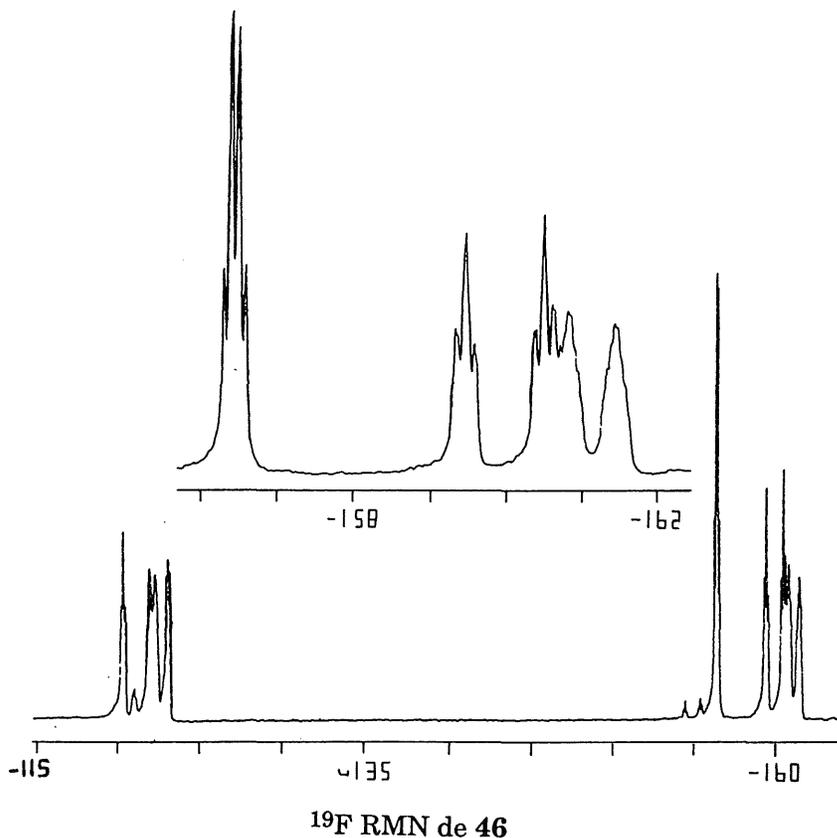
El compuesto **46** se ha obtenido mediante los siguientes métodos:

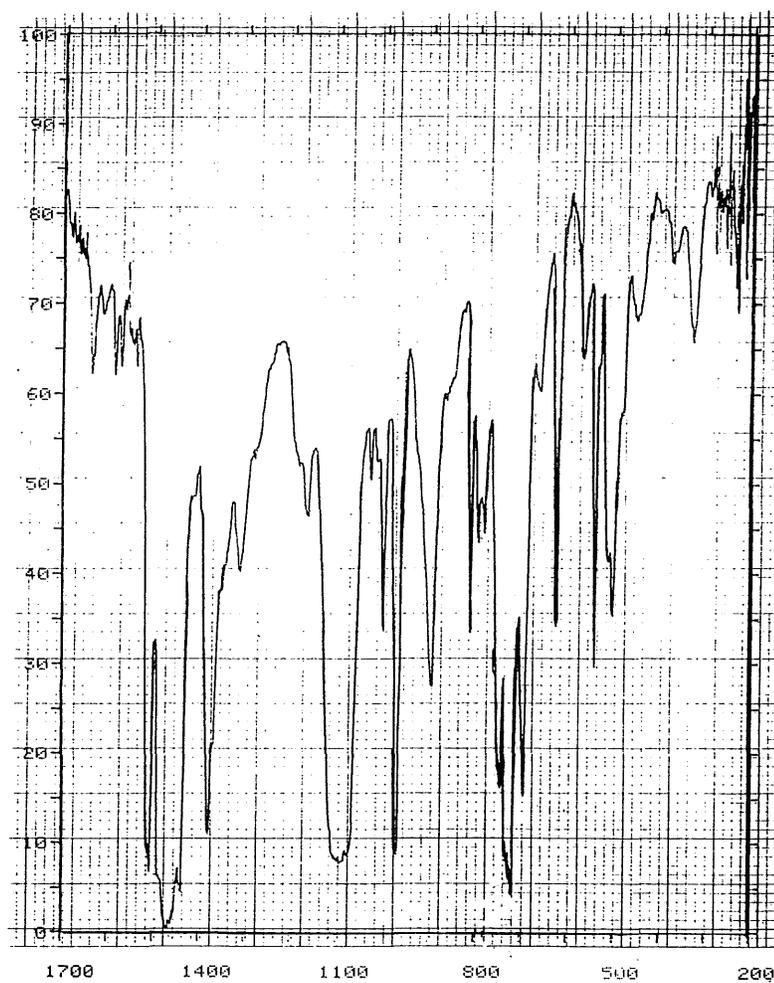
Método 1:

A una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{ClO}_4$ (0.106 g., 0.1 mmol) en 20 ml de diclorometano y bajo nitrógeno se adicionan 0.055 g. (0.1 mmol) de $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$. La mezcla se mantiene en agitación magnética durante dos horas, tras las cuales se evapora el disolvente a vacío. Por adición de éter dietílico cristaliza el compuesto **46** como un sólido blanco. Rendimiento: 90%.

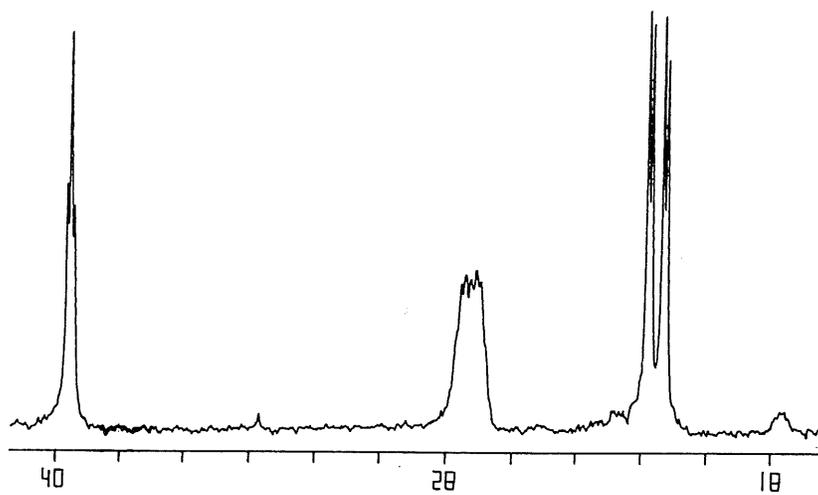
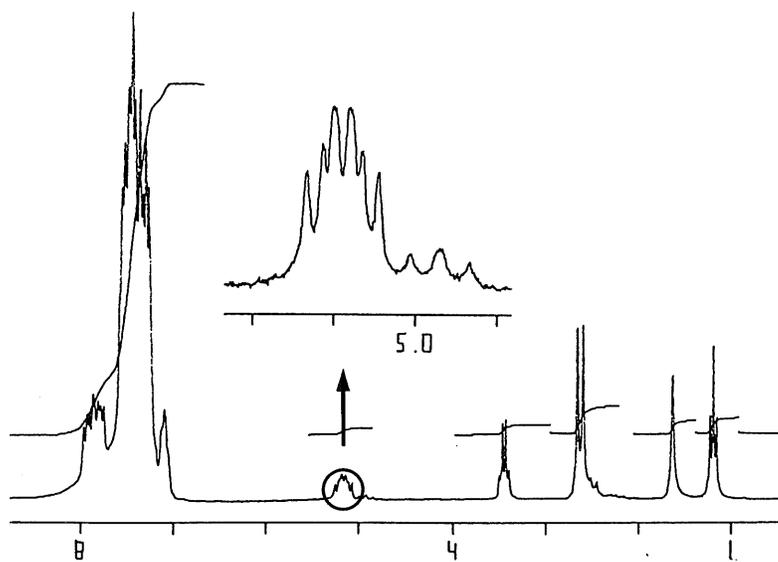
Método 2:

A una disolución en diclorometano de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}(\text{PPh}_2\text{CHPh}_2\text{CH}_3)]$ (0.096 g., 0.1 mmol) se adiciona $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tht})]\text{ClO}_4$ (0.065 g., 0.1 mmol). Se mantiene la agitación magnética durante 30 minutos y a continuación se evapora el disolvente hasta aproximadamente 5 mililitros. La posterior adición de unos 20 ml. de éter dietílico permite la obtención del derivado **46** como un sólido blanco. Rendimiento: 83%.



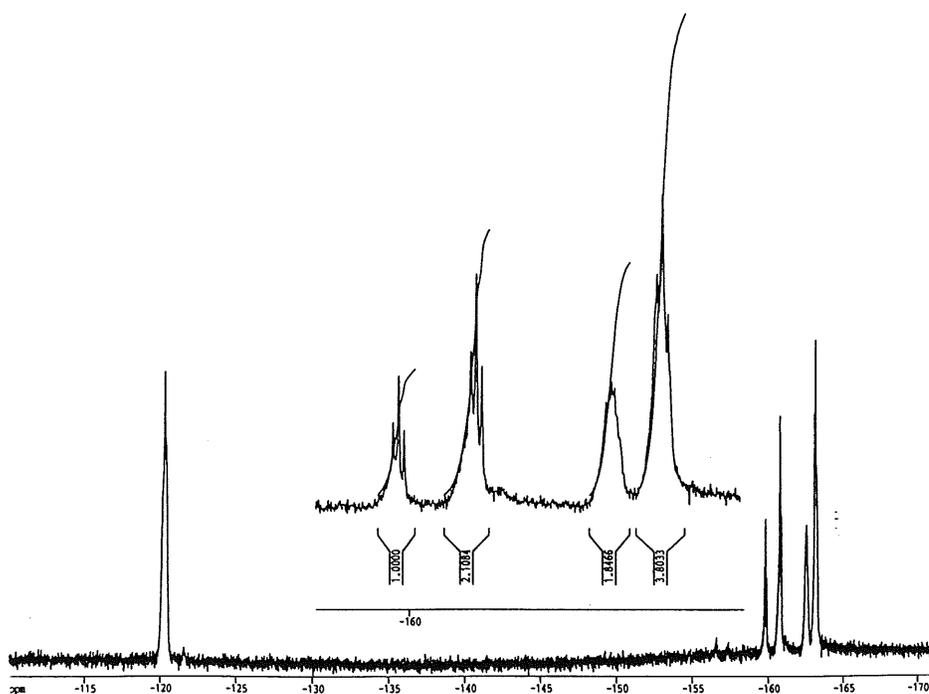


Espectro IR de 46

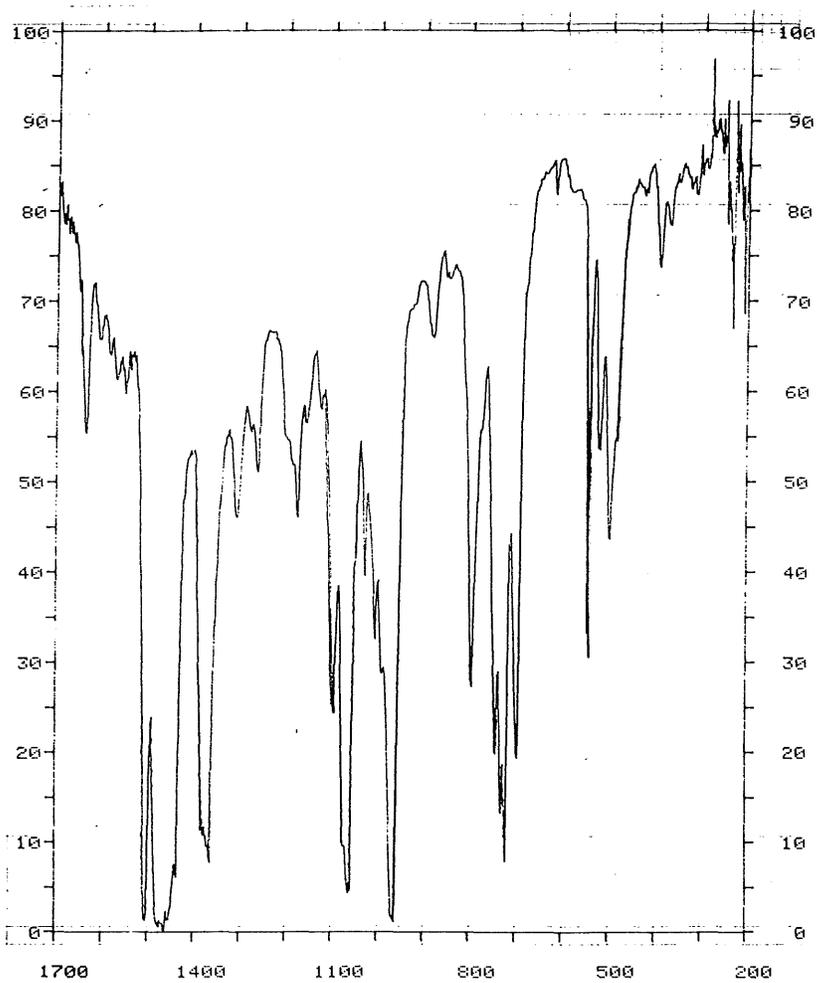
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de 46 ^1H RMN de 46

III-4-46. Preparación de $\text{NBu}_4[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]_2\text{Au}]$ (47).

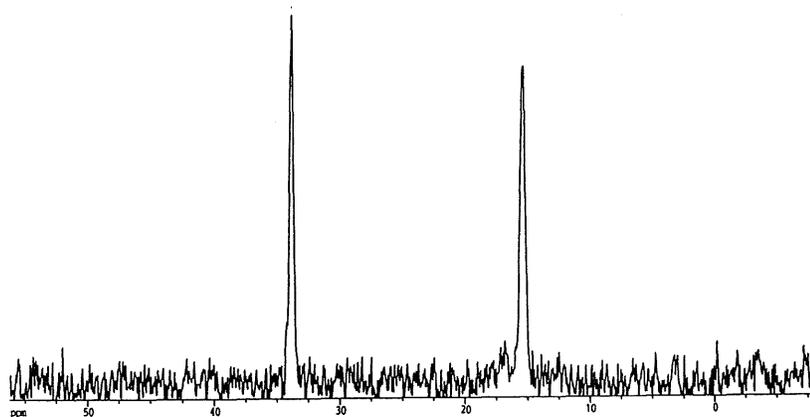
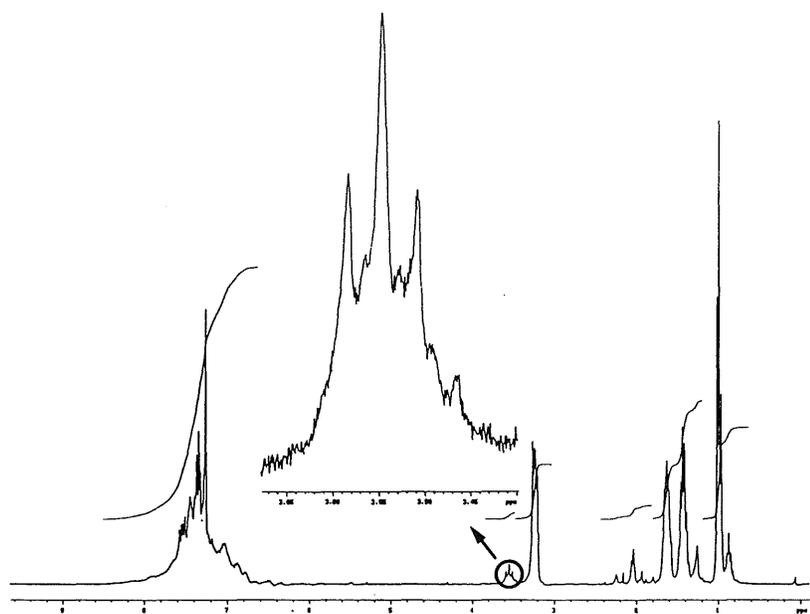
Sobre una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}]$ (0.216 g., 0.2 mmol) en 20 ml de éter dietílico recién destilado y bajo nitrógeno se adicionan 0.063 g. (0.1 mmol) de $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{acac})_2]$. Conforme pasa el tiempo se observa la disolución del acetilacetonato complejo de oro, insoluble en el medio de reacción, a la par que aparece un precipitado amarillo y cristalino. Tras dos horas de reacción por evaporación del disolvente y adición de unos mililitros de hexano, se completa la precipitación del complejo 47, que se separa por filtración. Rendimiento: 90%.



^{19}F RMN de 47

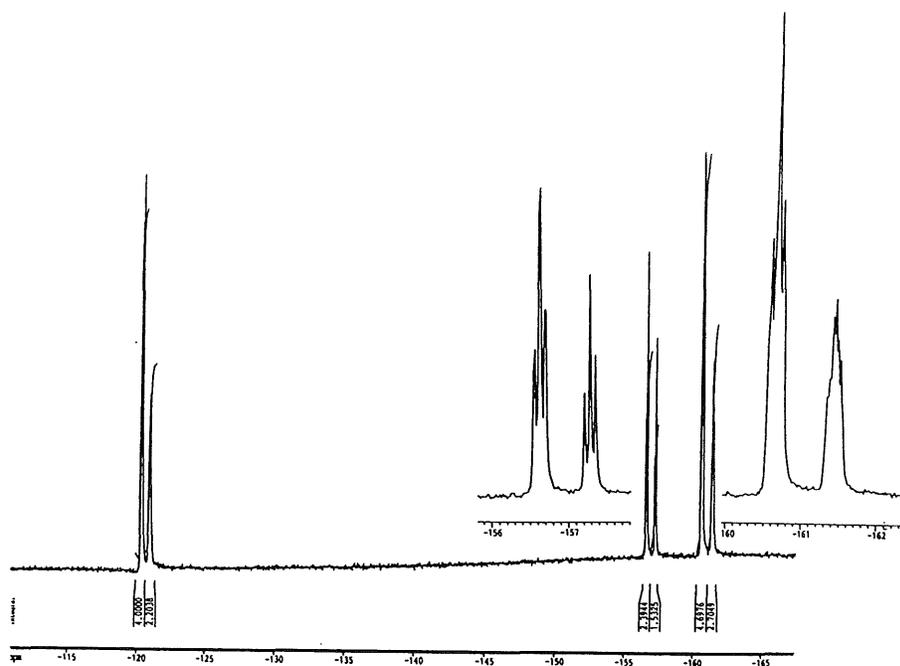


Espectro IR de 47

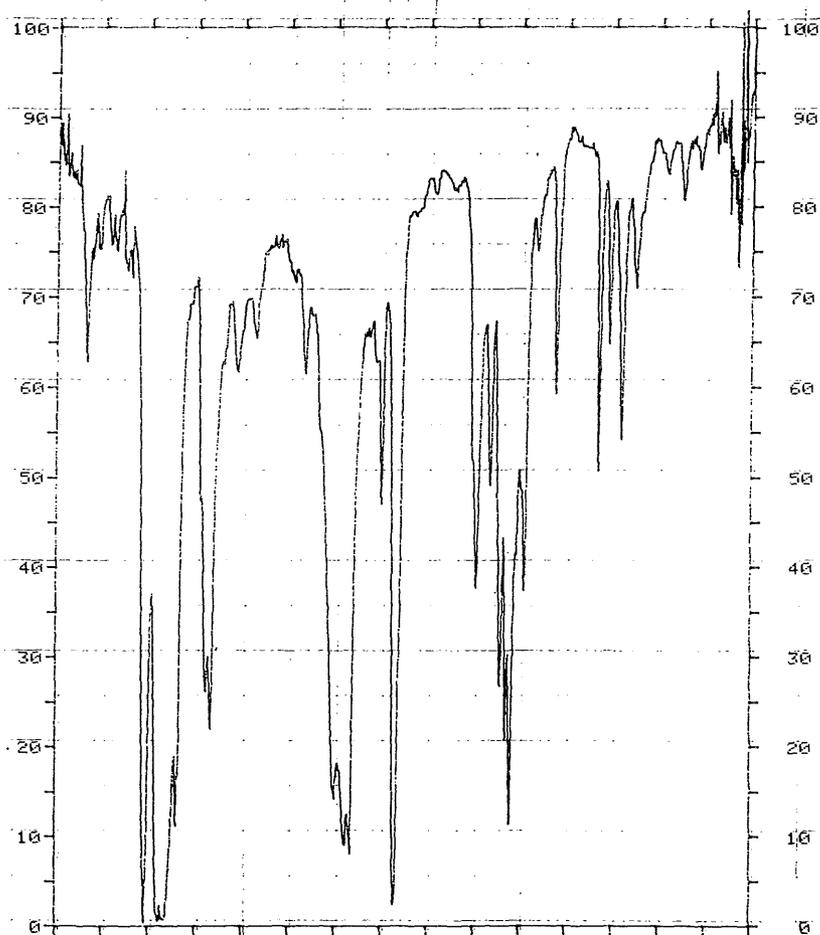
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de 47 ^1H RMN de 47

III-4-47. Preparación de $[\{Au(C_6F_5)_3(PPh_2CH_2PPh_2)\}_2Au]ClO_4$ (48).

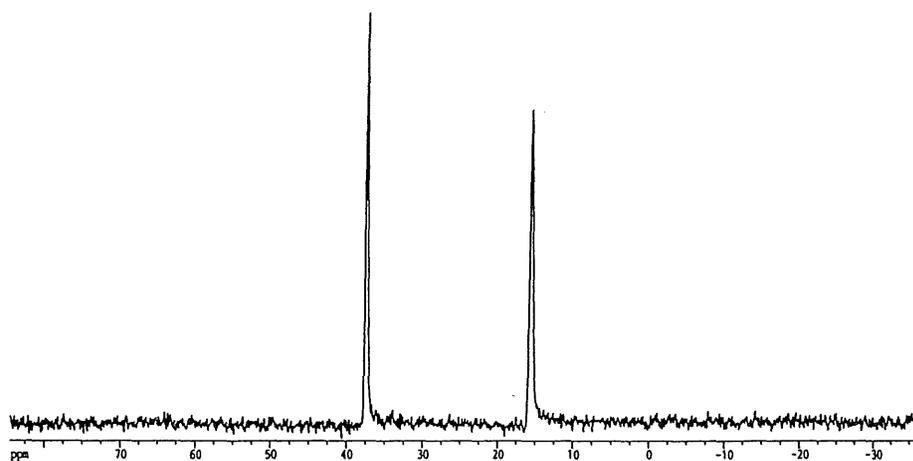
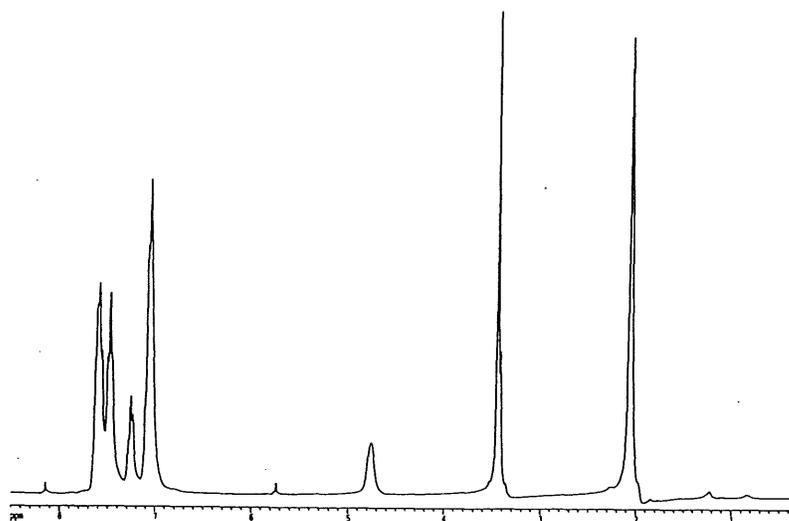
A una disolución en diclorometano (20 ml.) de $[Au(C_6F_5)_3(PPh_2CH_2PPh_2)]$ (0.216 g., 0.2 mmol) se adicionan 0.047 g. (0.1 mmol) de $[Au(tht)_2]ClO_4$. Tras pocos minutos de reacción se observa la aparición de un precipitado de color blanco. Se mantiene la mezcla en agitación durante media hora y por posterior evaporación del disolvente a vacío y adición de unos mililitros de éter dietílico se completa la cristalización del compuesto 48 como un sólido blanco, que se separa por filtración. Rendimiento: 85%.



^{19}F RMN de 48

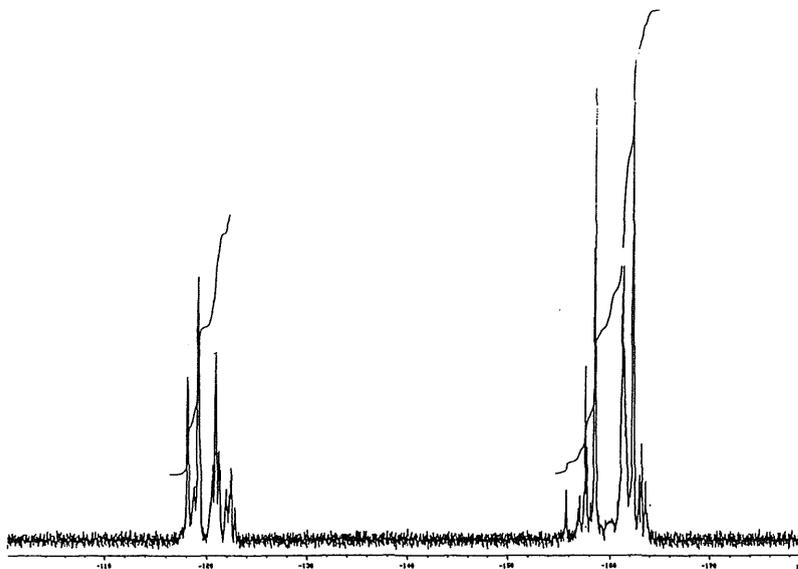


Espectro IR de 48

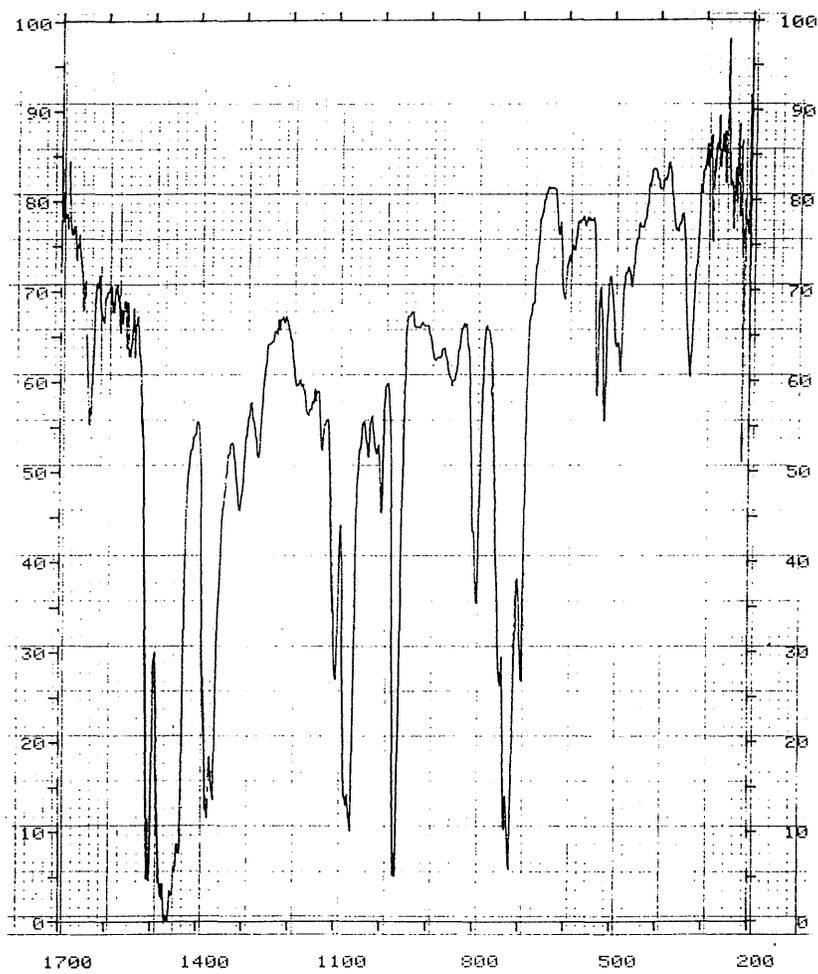
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de 48 ^1H RMN de 48

III-4-48. Preparación de $\text{NBu}_4[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuCl})\text{PPh}_2\}}_2\text{Au}]$ (49).

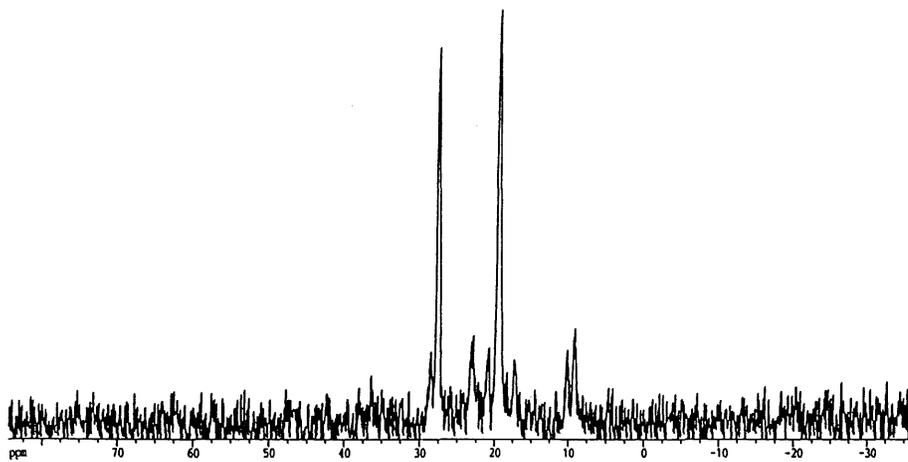
Sobre una disolución en diclorometano (20 ml.) de $\text{NBu}_4[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CHPPh}_2\}}_2\text{Au}]$ (47) (0.260 g., 0.1 mmol) se adicionan 0.064 g. (0.2 mmol) de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$. Al cabo de una hora de reacción, la disolución, inicialmente amarilla, se decolora totalmente. Por evaporación del disolvente y adición de unos 20 ml. de hexano, se obtiene el producto 49 como un sólido de color blanco. Rendimiento: 57%.



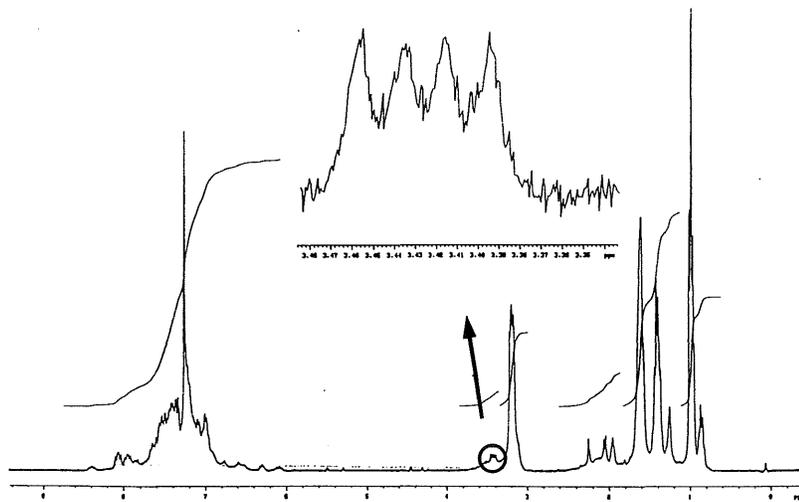
^{19}F RMN de 49



Espectro IR de 49



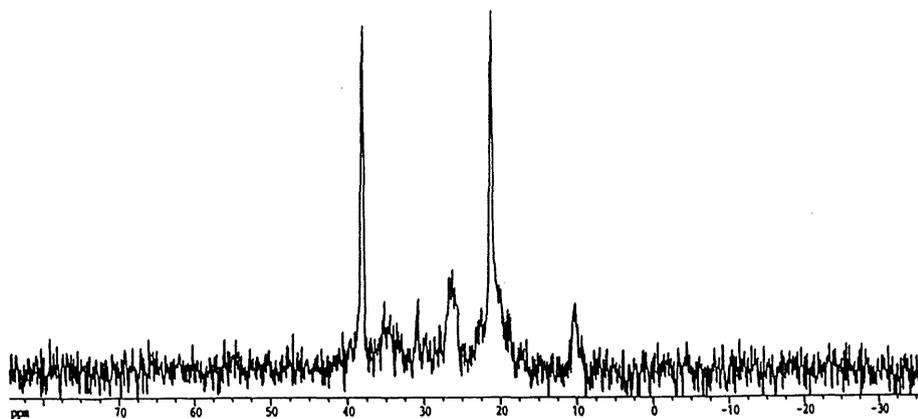
$^{31}\text{P}(^1\text{H})$ RMN de 49



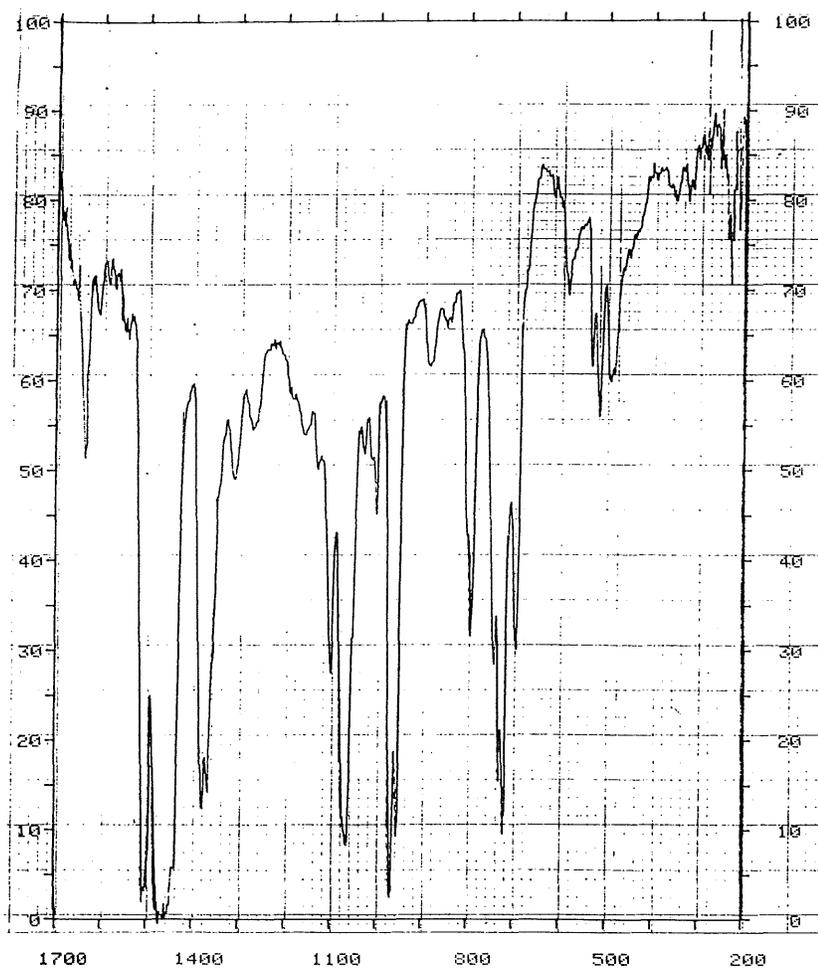
^1H RMN de 49

III-4-49. Preparación de $\text{NBu}_4[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuC}_6\text{F}_5)\text{PPh}_2)\}_2\text{Au}]$ (50).

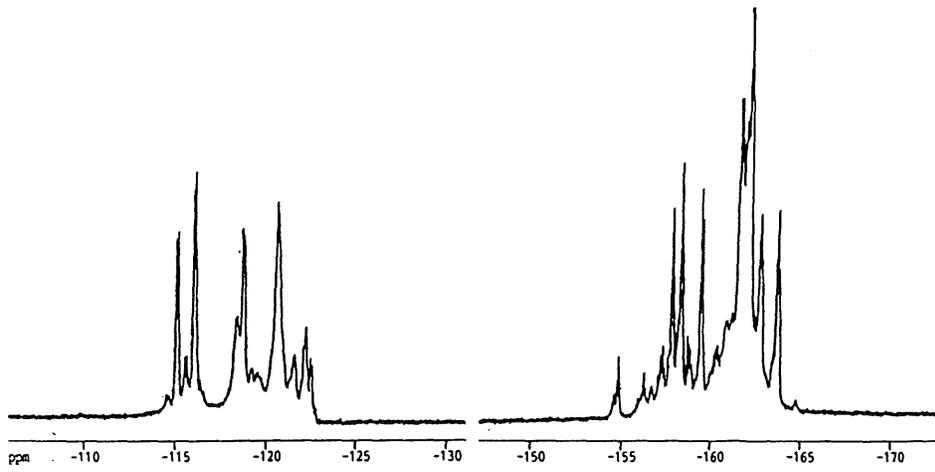
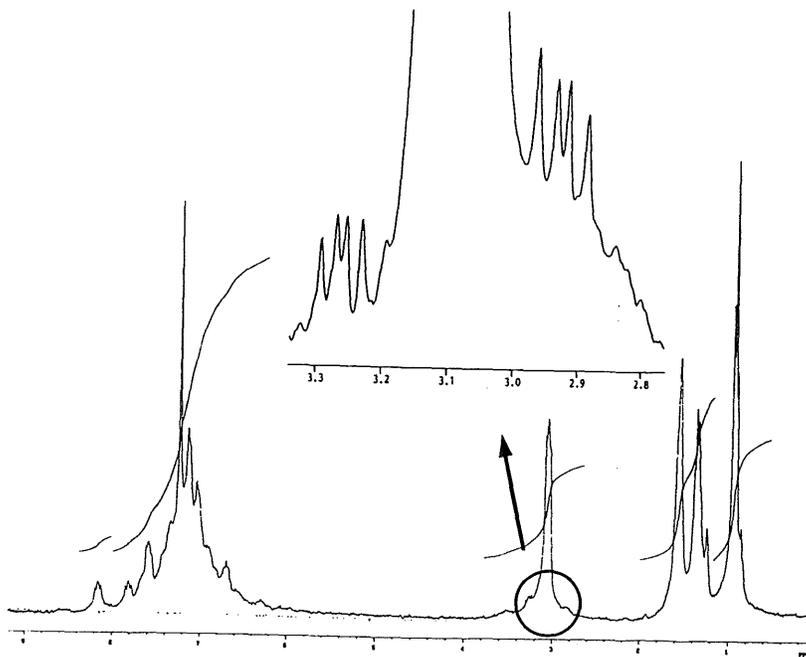
Sobre una disolución en 20 ml. de diclorometano de $\text{NBu}_4[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CHPPh}_2)\}_2\text{Au}]$ (47) (0.260 g., 0.1 mmol) se adicionan 0.090 g. (0.2 mmol) de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tht})]$. Tras una hora de reacción, la disolución se decolora completamente. Por evaporación del disolvente a vacío y adición de hexano (20 ml.), se obtiene el derivado 50 como un sólido blanco. Rendimiento: 60%.



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de 50

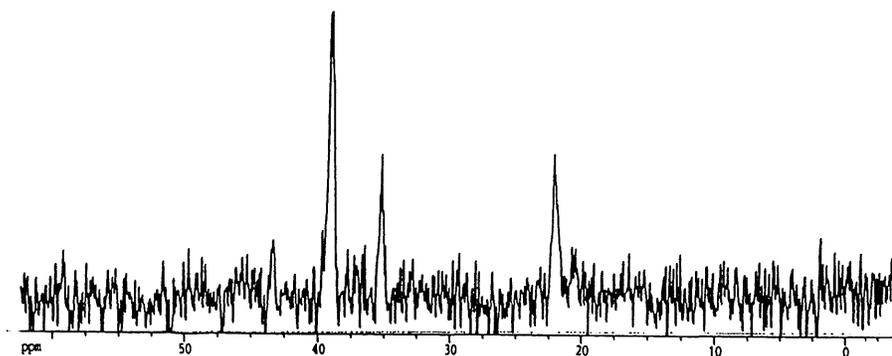


Espectro IR de 50

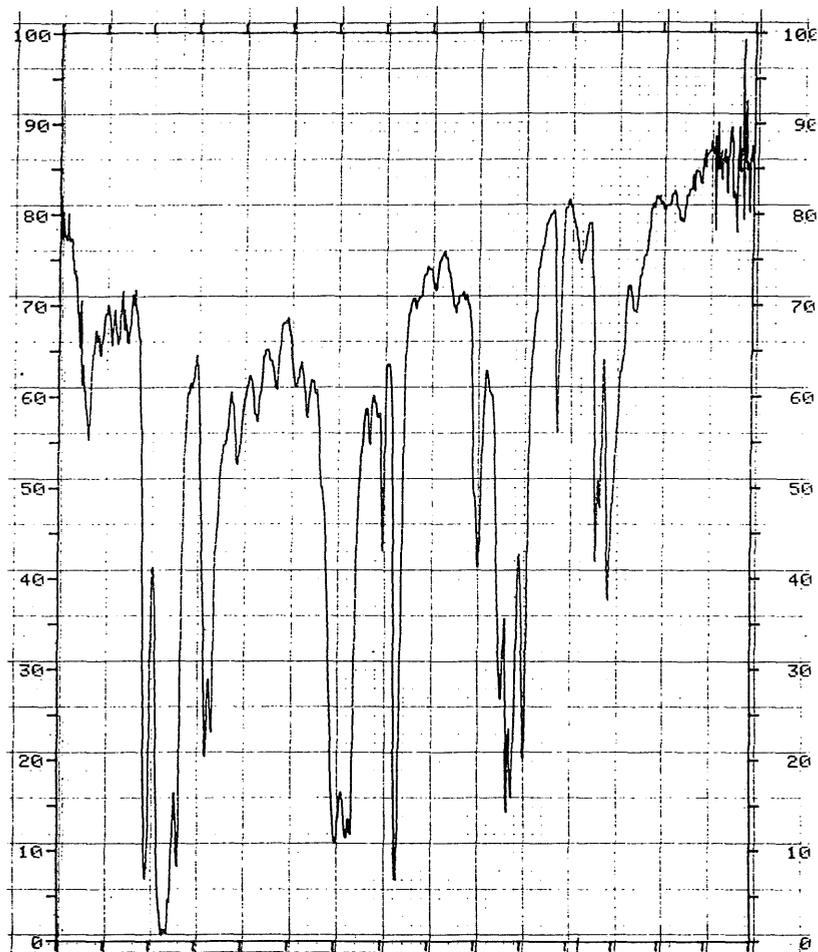
 ^{19}F RMN de 50 ^1H RMN de 50

III-4-50. Preparación de $[\{Au(C_6F_5)_3(PPh_2C-(AuPPh_3)_2PPh_2)\}_2Au]ClO_4$ (51).

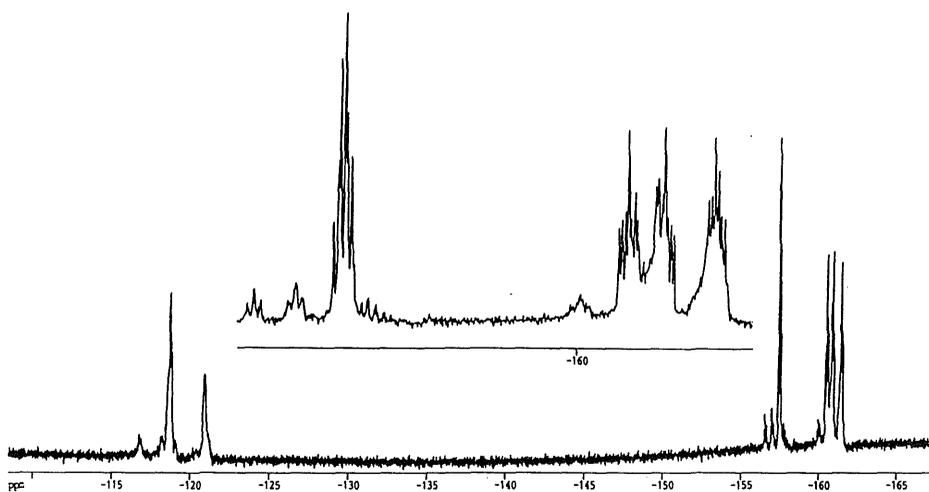
A una disolución de $[\{Au(C_6F_5)_3(PPh_2CH_2PPh_2)\}_2Au]ClO_4$ (48) (0.246 g., 0.1 mmol) en 20 ml. de diclorometano recién destilado y bajo nitrógeno, se añaden 0.223 g. (0.4 mmol) de $[Au(acac)PPh_3]$. La mezcla se mantiene en agitación magnética durante 48 horas, tras las cuales se filtra una ligera turbidez sobre una capa de aproximadamente un centímetro de tierra de diatomeas. Por evaporación del filtrado y adición de unos 20 ml. de éter dietílico, se obtiene una primera fracción de 51. La posterior evaporación y adición de hexano, completa su precipitación como un sólido blanco. Rendimiento total: 80%.



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

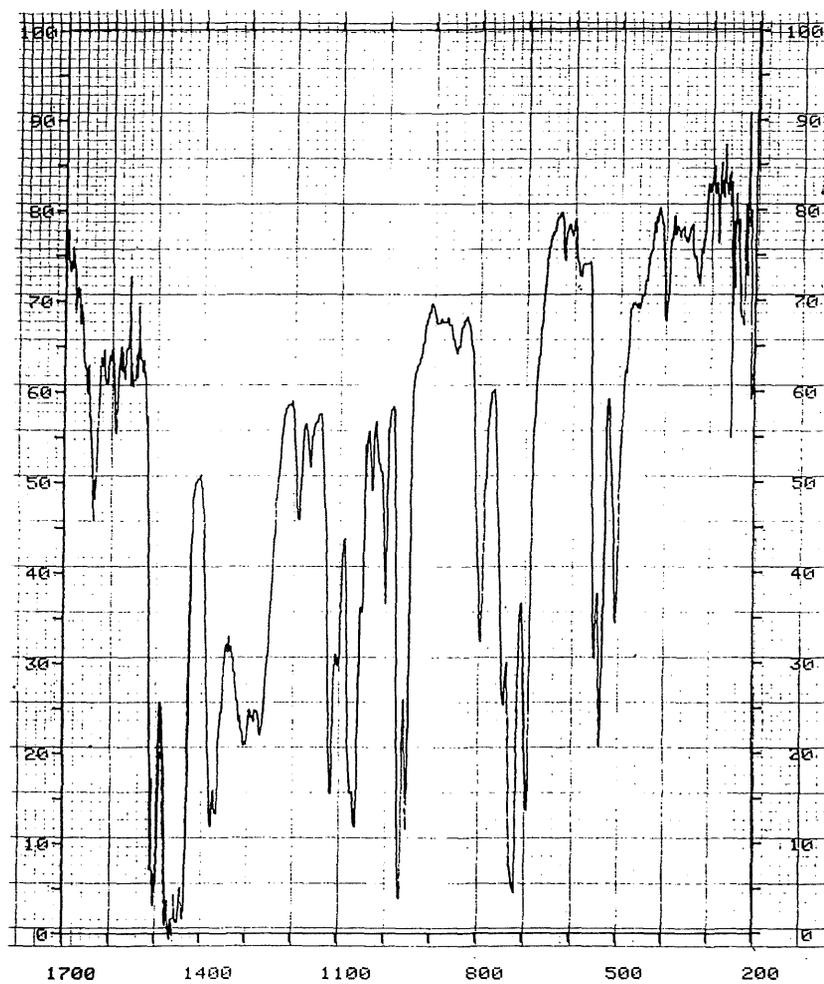


Espectro IR de 51

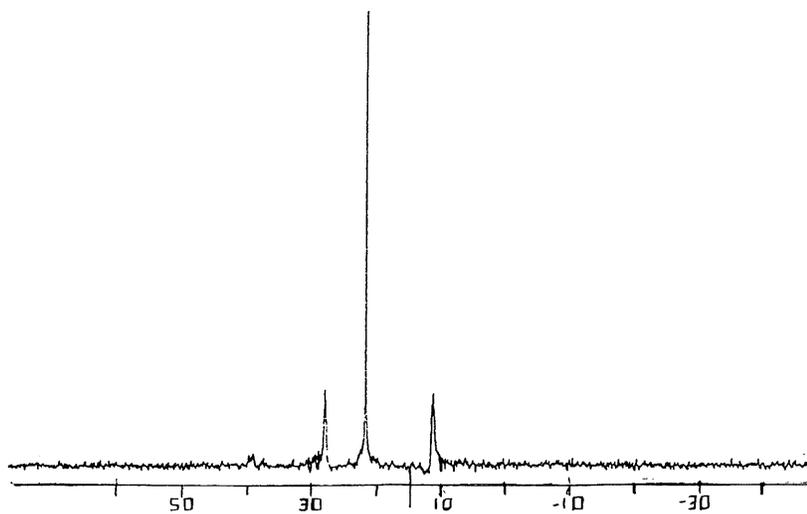
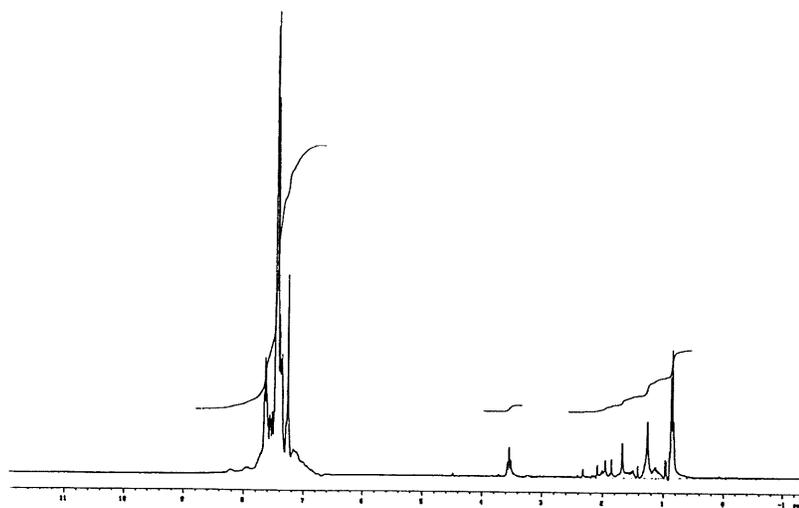
 ^{19}F RMN de **51**

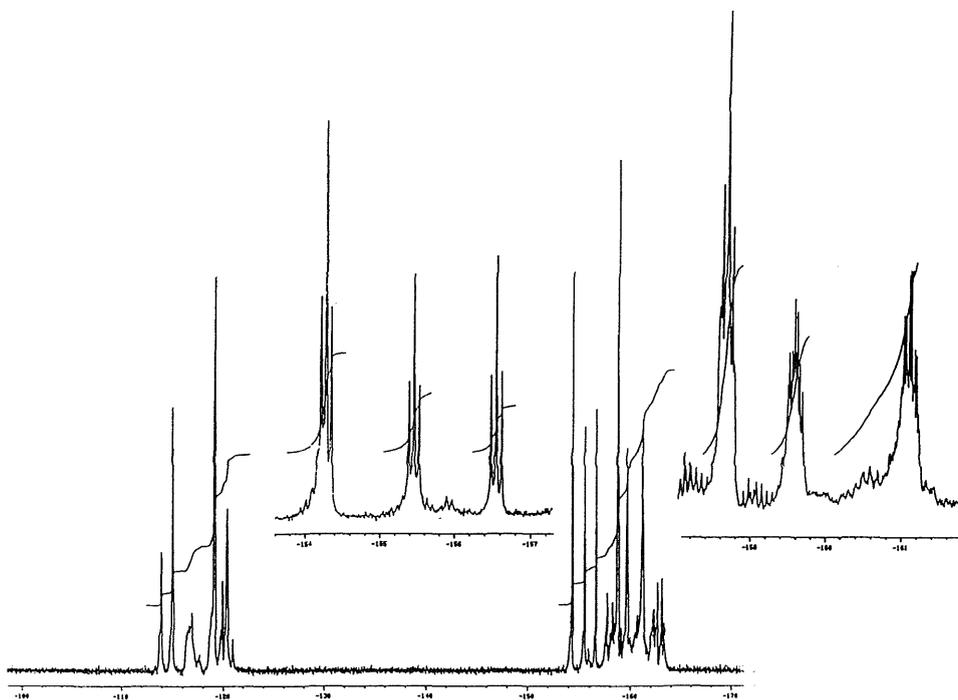
III-4-51. Preparación de $\text{PPN}[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)\}_2\text{Au}]$ (52**).**

Sobre una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (0.144 g., 0.1 mmol) en 20 ml. de diclorometano recién destilado y bajo nitrógeno, se adicionan 0.032 g. (0.05 mmol) de $\text{PPN}[\text{Au}(\text{acac})_2]$. Inmediatamente la disolución toma una coloración amarilla, que desaparece totalmente tras dos horas de reacción. Se filtra una turbidez sobre una capa de tierra de diatomeas y se evapora el filtrado a pequeño volumen (~5 ml.) y por adición de unos 20 ml. de hexano, se obtiene el complejo **52** como un sólido de color blanco. Rendimiento: 64%.



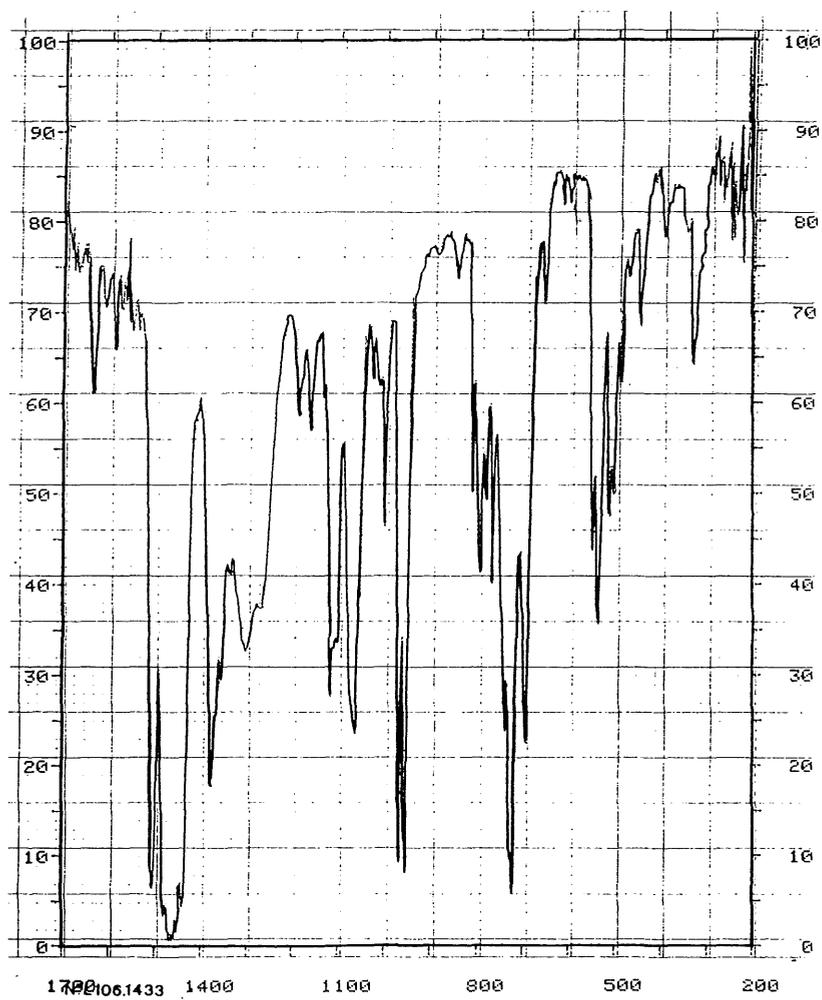
Espectro IR de 52

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **52** ^1H RMN de **52**

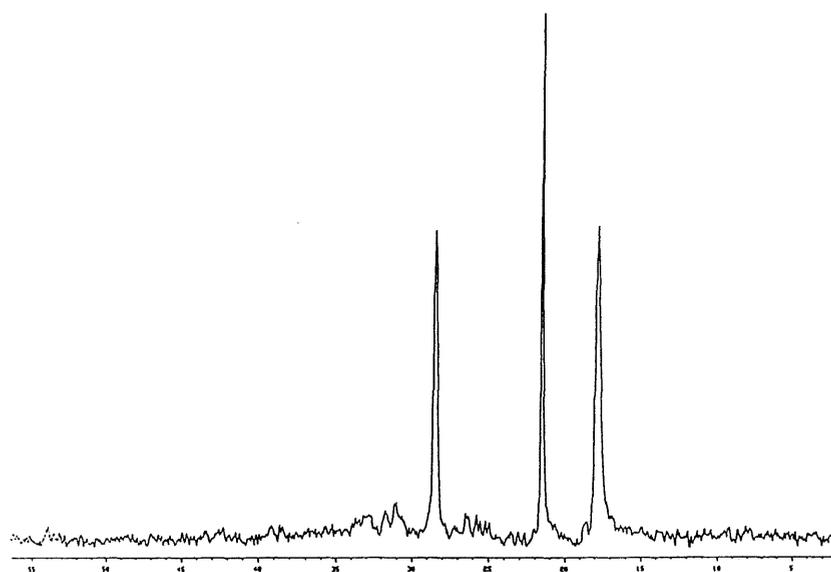
 ^{19}F RMN de **52**

III-4-52. Preparación de $\text{PPN}[\{\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}\text{Au}]\text{Cl}$ (53**).**

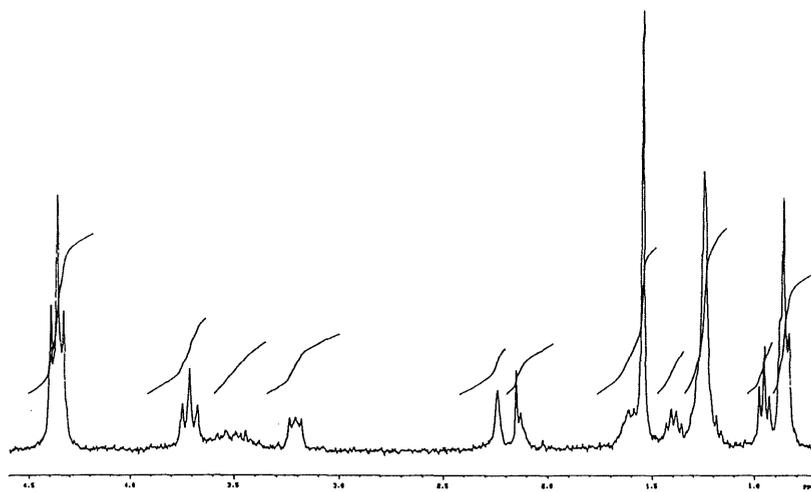
A una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (0.131 g., 0.1 mmol) en 20 ml. de diclorometano recién destilado y bajo nitrógeno, se añaden 0.032 g. (0.05 mmol) de $\text{PPN}[\text{Au}(\text{acac})_2]$. Inmediatamente la disolución toma una coloración amarilla, que desaparece por completo tras dos horas de reacción. Se filtra una turbidez sobre una capa de un centímetro de tierra de diatomeas y se evapora la disolución resultante a vacío hasta un volumen de ~5 mililitros. Por posterior adición de hexano (20 ml.), se obtiene el complejo **53** como un sólido blanco. Rendimiento: 80%.



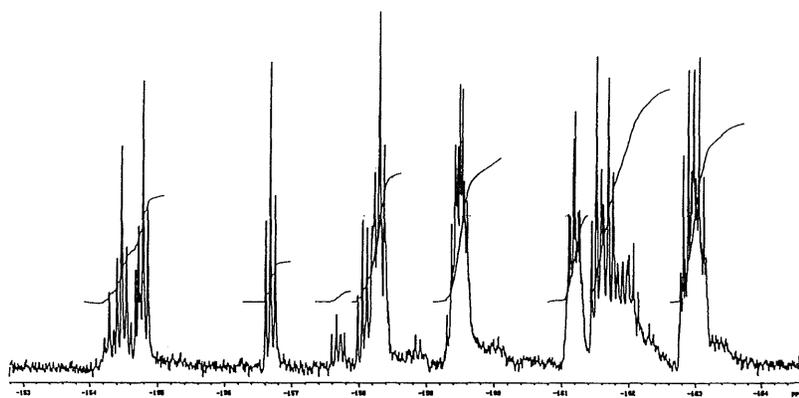
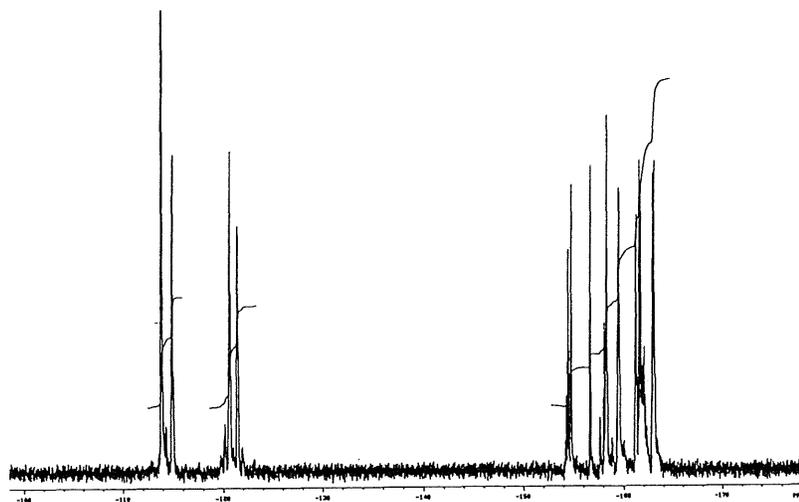
Espectro IR de 52



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de 53



^1H RMN de 53



^{19}F RMN de **53**

III-4-53. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}-(\text{AuPPh}_3)\text{PPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (54).

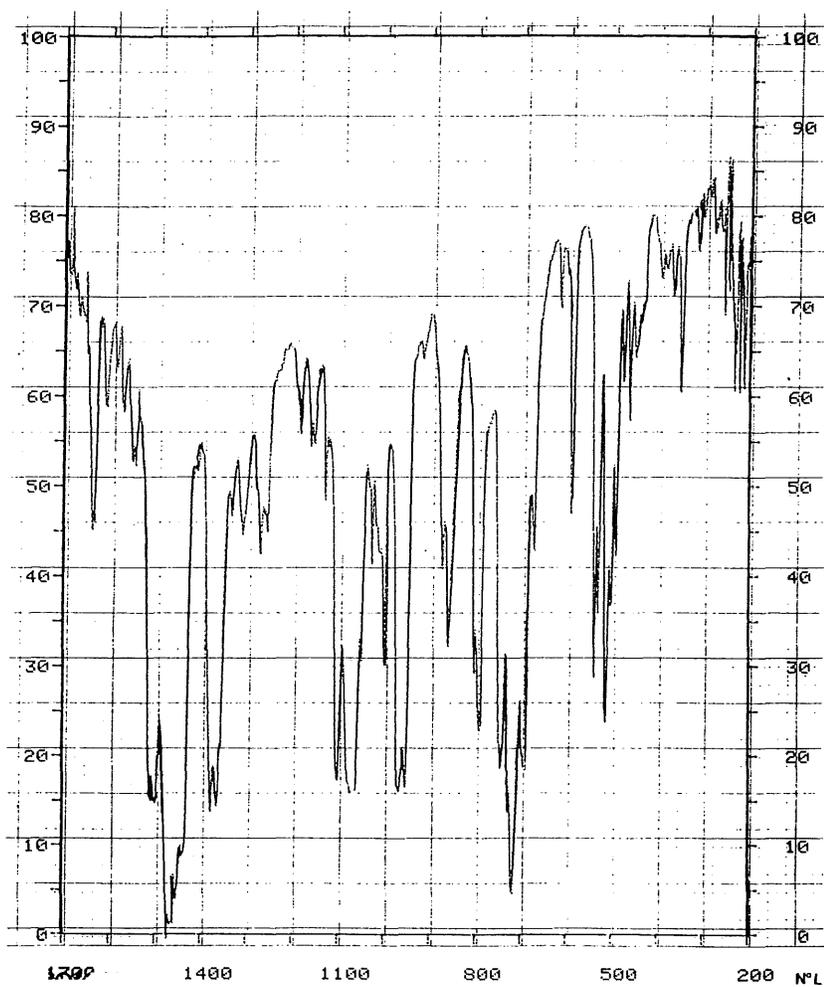
La síntesis de este derivado se ha realizado mediante los dos métodos siguientes:

Método 1:

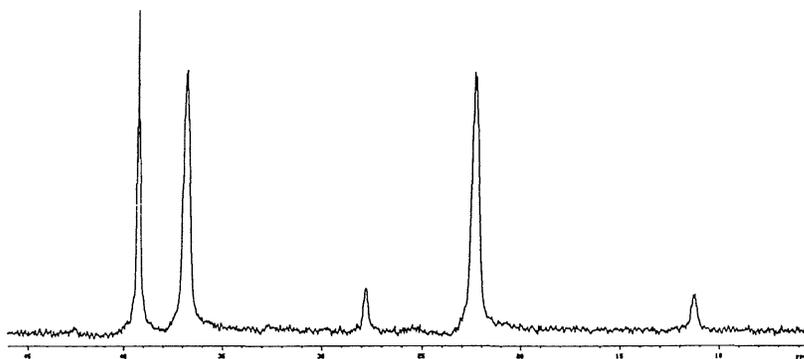
A una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (0.144 g., 0.1 mmol) en 20 ml. de diclorometano recién destilado y bajo atmósfera de nitrógeno, se adicionan 0.055 g. (0.1 mmol) de $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$. La mezcla se mantiene en agitación magnética durante dos horas, tras las cuales se filtra una turbidez sobre una capa de tierra de diatomeas. La posterior evaporación a pequeño volumen de la disolución y adición de unos 20 ml. de hexano conduce a la obtención del compuesto **54** como un sólido de color blanco. Rendimiento: 50%.

Método 2:

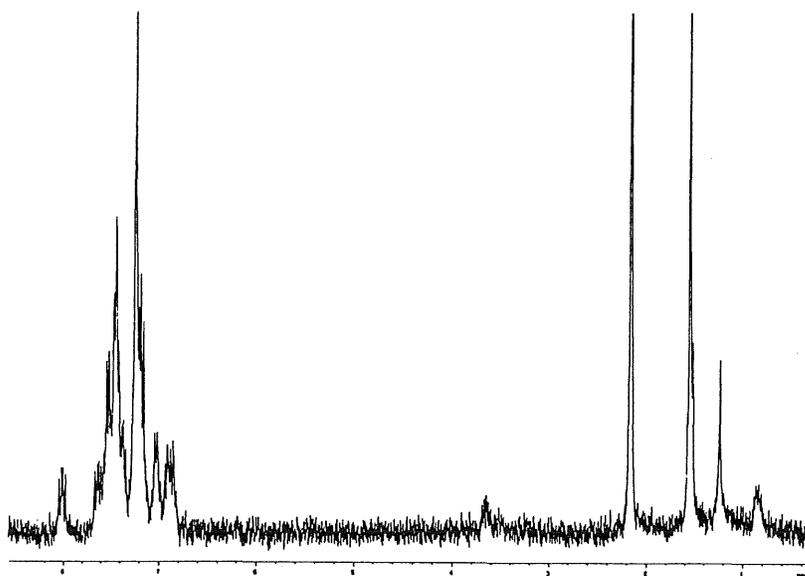
Sobre una disolución recién preparada de diclorometano, que contiene 0.1 mmol de $\text{PPN}[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CHPPH}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**56**) y mantenida bajo nitrógeno, se adicionan 0.065 g. (0.1 mmol) de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tht})]\text{ClO}_4$, observándose la decoloración total de la disolución, inicialmente amarilla, tras media hora de reacción. Se evapora el disolvente a sequedad y se añaden 15 ml. de éter dietílico, con lo que precipita PPNClO_4 , que se separa por filtración. La evaporación del filtrado a vacío y adición de 15 ml. de hexano conduce a la obtención de **54** como un sólido blanco. Rendimiento: 40%.



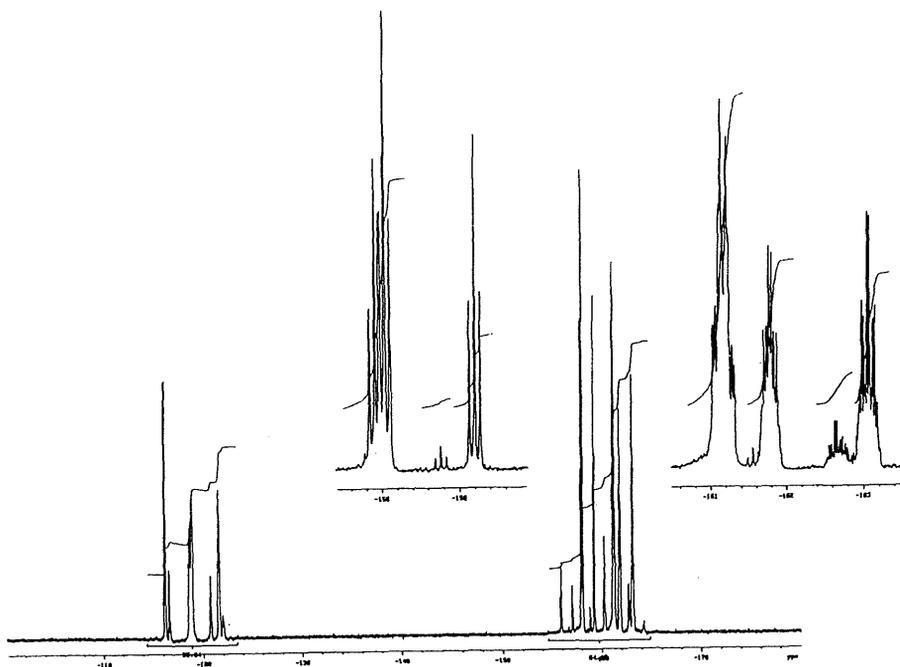
Espectro IR de 54



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de 54

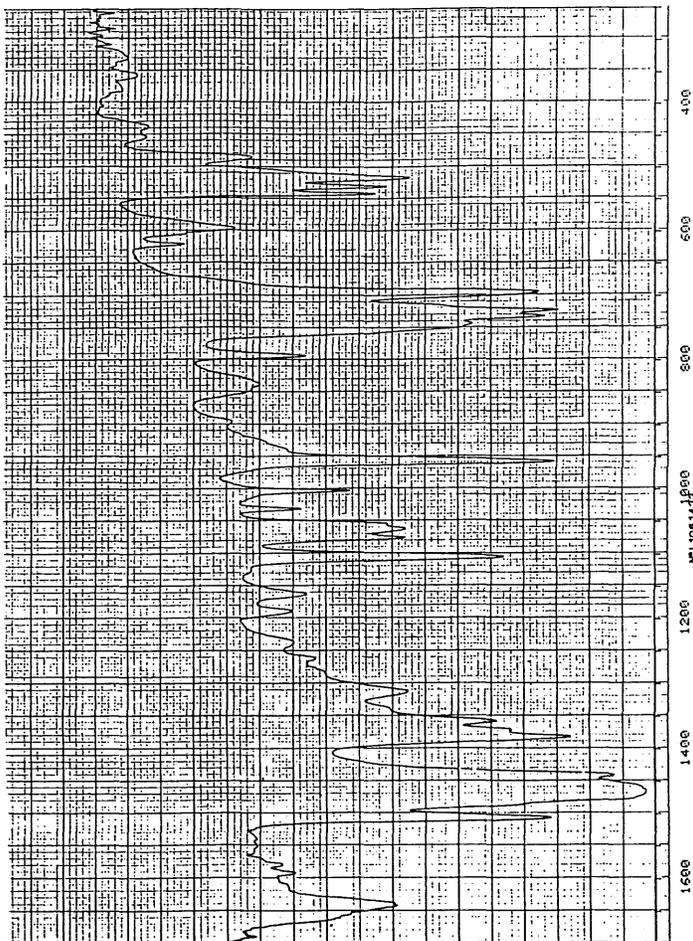


^1H RMN de 54

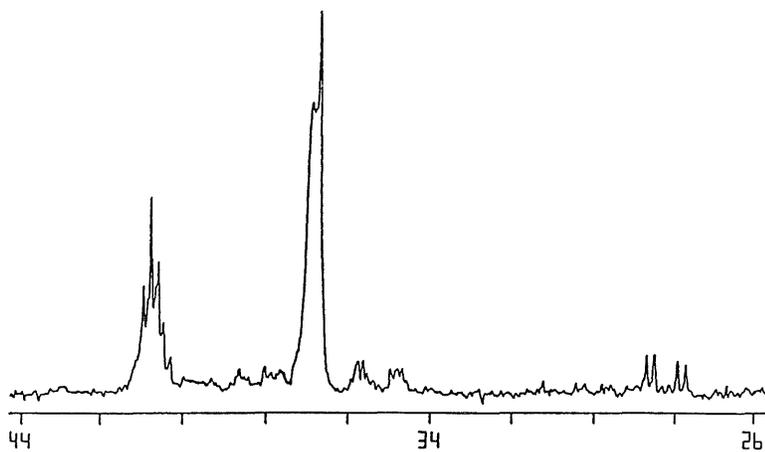
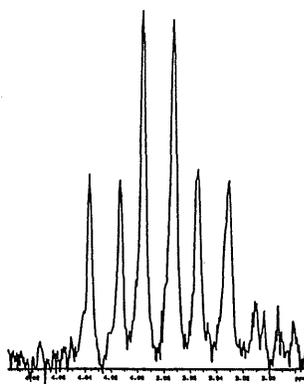
 ^{19}F RMN de 54

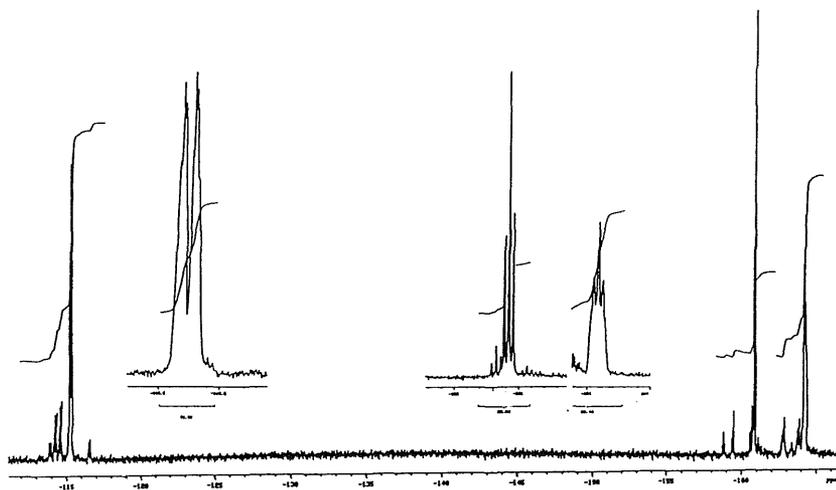
III-4-54. Preparación de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_2\text{CH}_2(\text{AuPPh}_3)\text{PPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (55).

Se adicionan 0.055 g. (0.1 mmol) de $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$ sobre una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (0.112 g., 0.1 mmol) en 20 ml. de diclorometano. La mezcla se mantiene en agitación magnética durante una hora, transcurrida la cual se filtra una turbidez sobre una capa de tierra de diatomeas. La evaporación del disolvente hasta 5 ml. y adición de unos 20 ml. de hexano, permite obtener el compuesto **55** como un sólido blanco. Rendimiento: 68%.



Espectro IR de 55

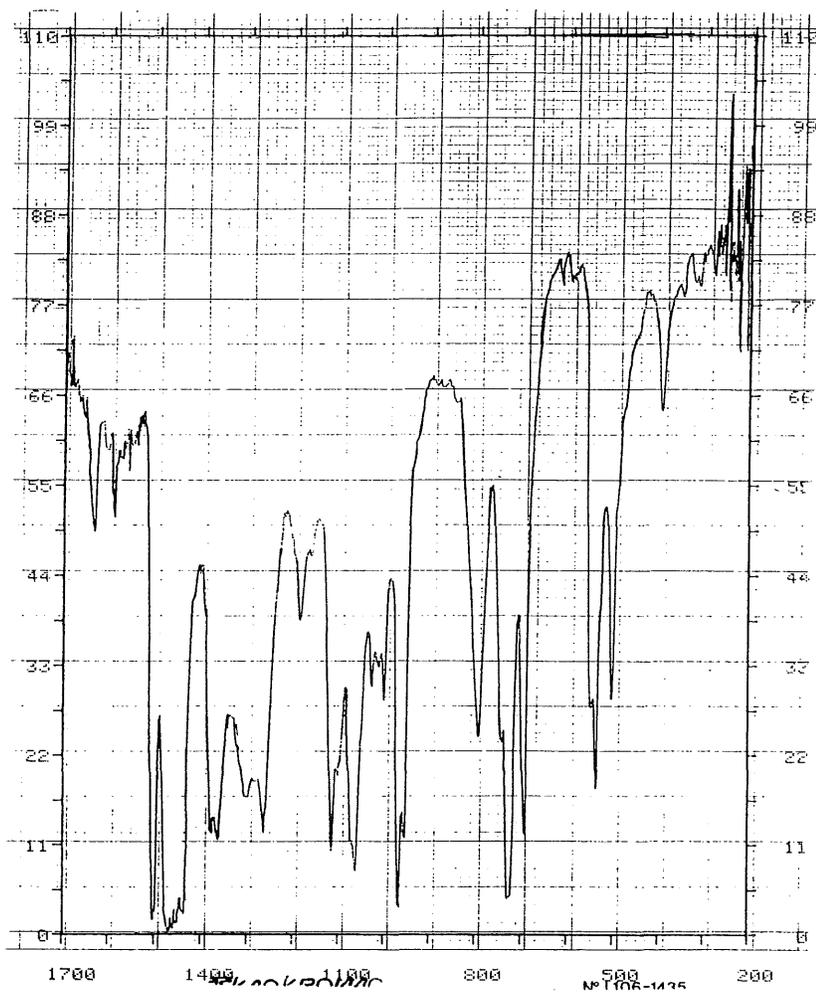
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de 55 ^1H RMN de 55



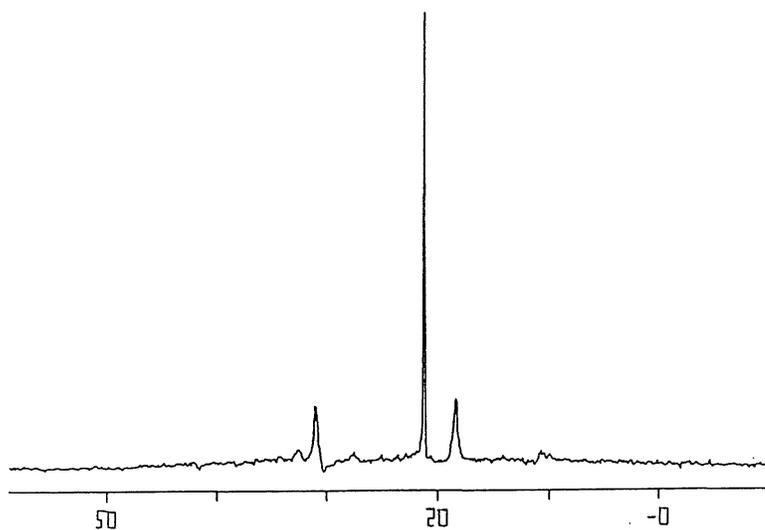
^{19}F RMN de 55

III-4-55. Preparación de $\text{PPN}[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (56).

Sobre una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (0.144 g., 0.1 mmol) en éter dietílico (20 ml.) y bajo atmósfera de nitrógeno, se añaden 0.076 g. (0.12 mmol) de PPN(acac), observándose la paulatina disolución de la sal, insoluble en este disolvente, a la par que la disolución toma una coloración amarilla intensa. Tras dos horas de agitación magnética, se filtra el exceso de PPN(acac) y el disolvente se evapora a sequedad, obteniéndose el complejo **56** como un aceite amarillo.



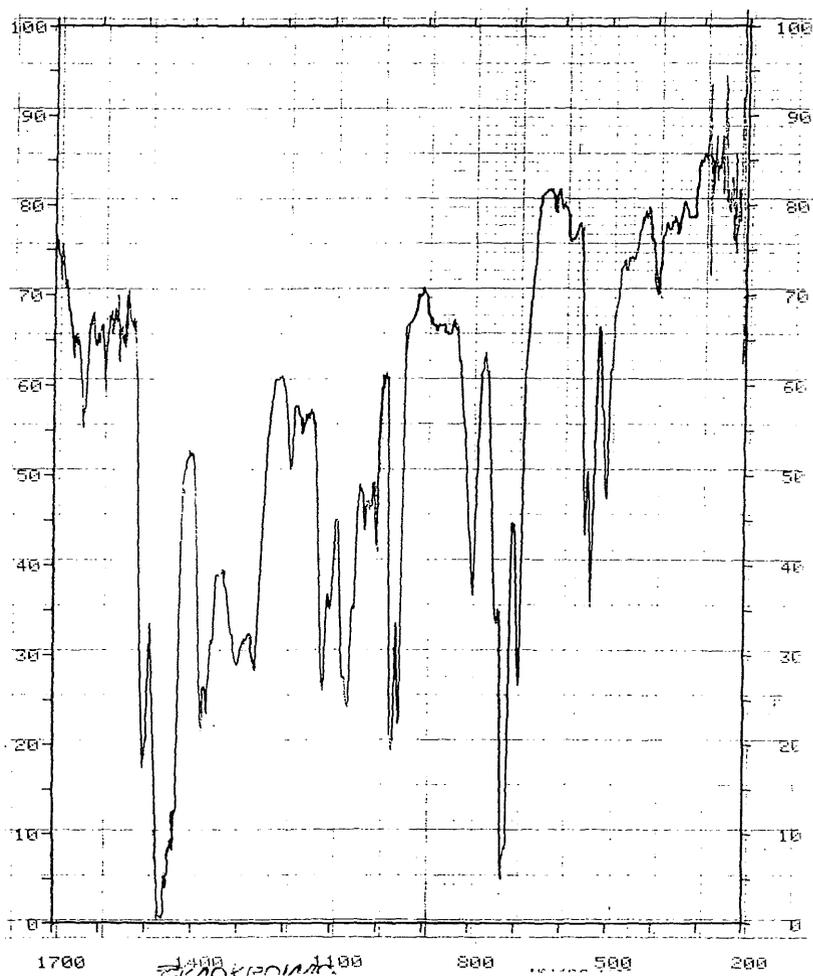
Espectro IR de 56



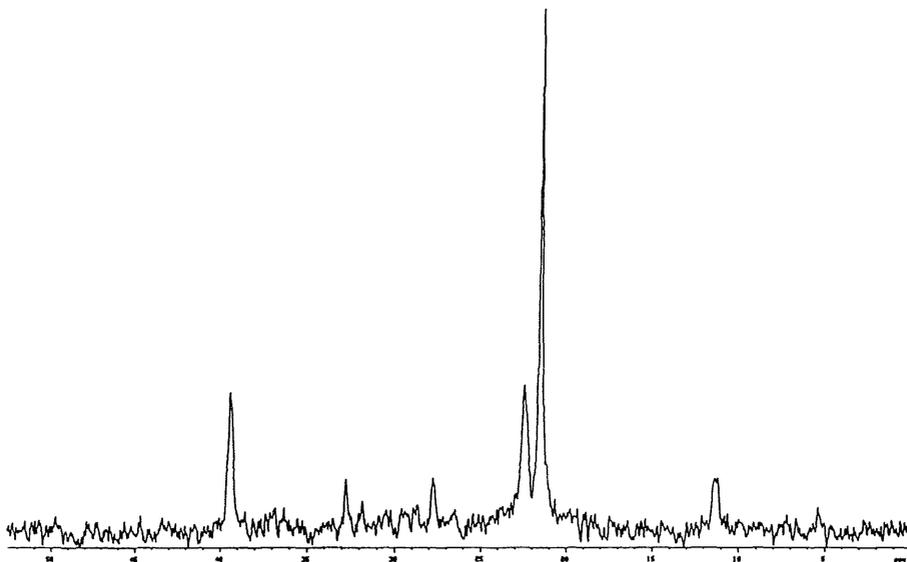
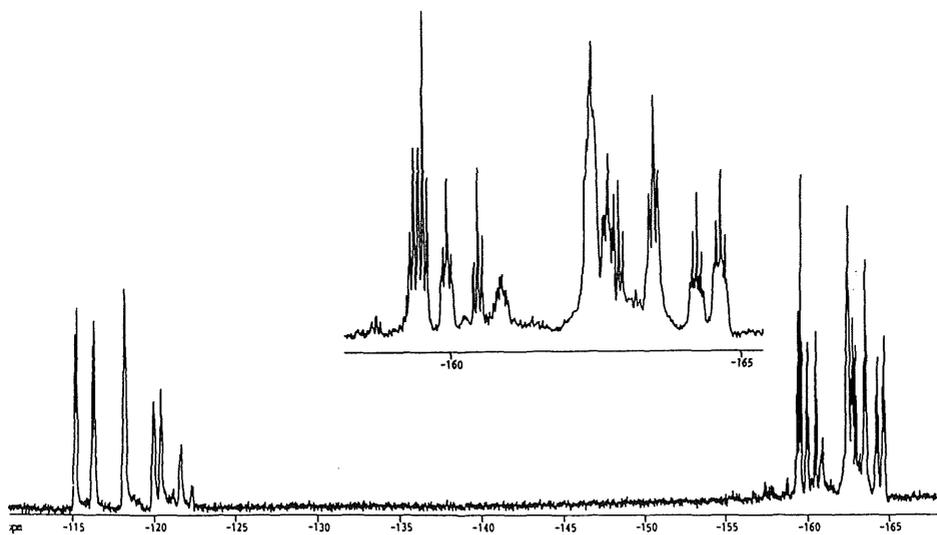
$^{31}\text{P}(^1\text{H})$ RMN de **56**

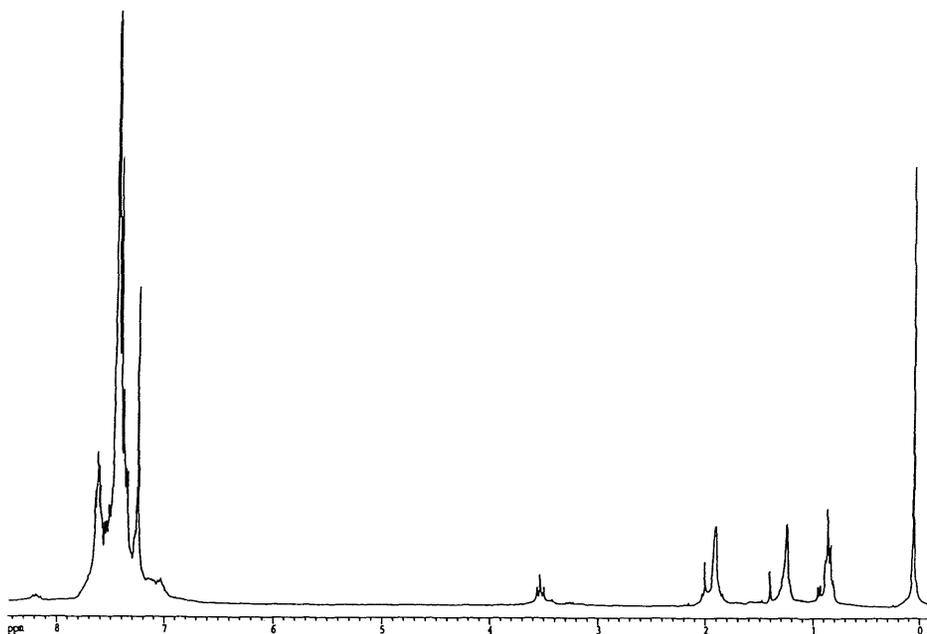
III-4-56. Preparación de PPN[Au(C₆F₅)₃{PPh₂CH-(AuC₆F₅)PPh₂]Au(C₆F₅)] (57).

Sobre una disolución que contiene 0.1 mmol de PPN[Au(C₆F₅)₃{PPh₂CHPPh₂}Au(C₆F₅)] (**56**) recién preparado en diclorometano y bajo nitrógeno, se adicionan 0.045 g. (0.1 mmol) de [Au(C₆F₅)(tbt)], observándose la decoloración total de la disolución, inicialmente amarilla, tras media hora de reacción. Por evaporación del disolvente a vacío y adición de 15 ml. de hexano, se obtiene el complejo **57** como un sólido blanco. Rendimiento: 70%.



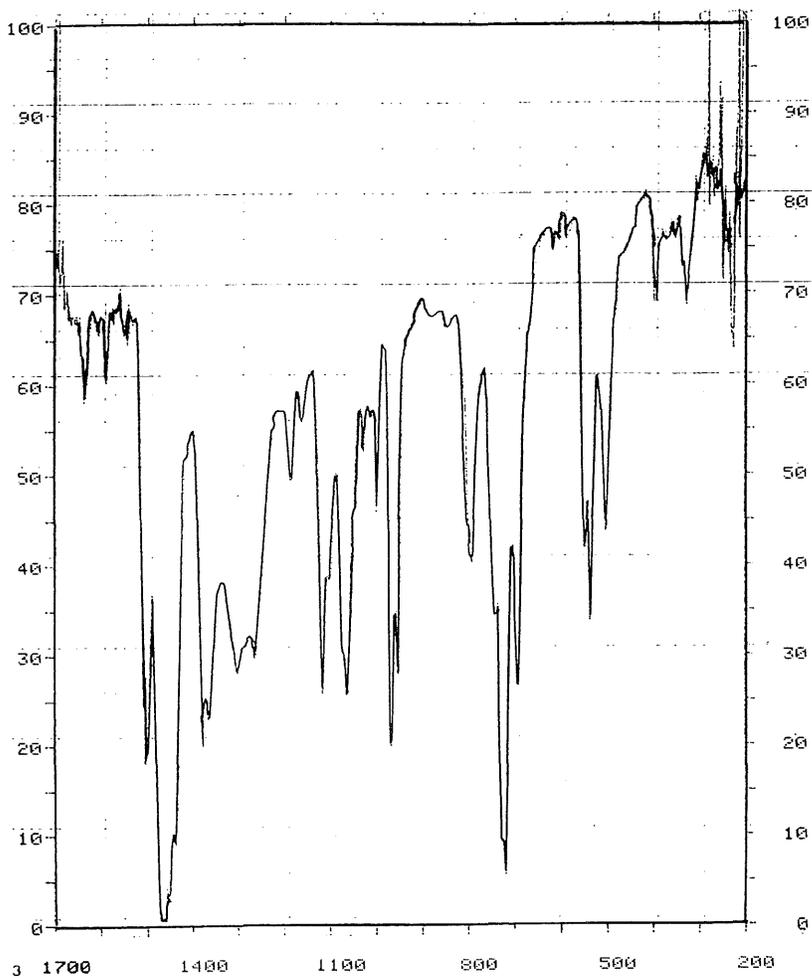
Espectro IR de 57

 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de 57 ^{19}F RMN de 57

 ^1H RMN de **57**

III-4-57. Preparación de $\text{PPN}[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuCl})\text{PPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (58**).**

A una disolución que contiene 0.1 mmol de $\text{PPN}[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\{\text{PPh}_2\text{CHPPh}_2\}\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ (**56**) recién preparado en diclorometano y bajo nitrógeno, se añaden 0.032 g. (0.1 mmol) de $[\text{AuCl}(\text{tht})]$, observándose la completa decoloración de la disolución, inicialmente de color amarillo, tras media hora de reacción. La evaporación del disolvente a vacío y adición de 15 ml. de hexano, permite la obtención del complejo **58** como un sólido de color blanco, que se separa por filtración. Rendimiento: 75%.



Espectro IR de 58

IV. Conclusiones

1.- Por reacción entre $(PPh_2)_3CH$ y $[Au(acac)PPh_3]$ se obtiene el metanuro complejo diauracíclico $[Ph_2PC(PPh_2AuPPh_2)_2CPh_2]$. Este derivado posee dos átomos de fósforo libres y puede reaccionar con otros complejos de oro(I), dando especies tetranucleares neutras o dicatiónicas $[M^*\{Ph_2PC(PPh_2AuPPh_2)_2CPh_2\}M^*]$ ($M^* = AuCl, Au(C_6F_5), AuPPh_3^+$) o con oxígeno, para dar el complejo $[(O)Ph_2PC(PPh_2AuPPh_2)_2CPh_2(O)]$.

Se ha determinado la estructura cristalina de este último complejo, que contiene un anillo de ocho átomos generando un contacto corto entre los dos centros de oro de 2.7639(11) Å.

2.- $(PPh_2)_3CH$ reacciona con $[Au(C_6F_5)(tht)]$ ó $[Au(tht)_2]ClO_4$ en proporción molar 1:3 ó 1:1.5 respectivamente, para dar los complejos trinucleares $[HC(PPh_2Au(C_6F_5))_3]$ y $[HC(PPh_2AuPPh_2)_3CH](ClO_4)_3$, o el dinuclear $[Ph_2PCH(PPh_2AuPPh_2)_2CHPPh_2](ClO_4)_2$, si se realiza la segunda de las reacciones en proporción molar 1:1.

Este último complejo presenta dos átomos de fósforo libres y puede reaccionar con $[Au(C_6F_5)(tht)]$, para dar el complejo tetranuclear $[(C_6F_5)AuPh_2PCH(PPh_2AuPPh_2)_2CHPPh_2Au(C_6F_5)](ClO_4)_2$.

La reacción entre el trifosfina complejo dinuclear mencionado y $[Au(acac)PPh_3]$ constituye una ruta alternativa para la síntesis del complejo tetranuclear $[Ph_3PAuPh_2PC(PPh_2AuPPh_2)_2CPh_2AuPPh_3](ClO_4)_2$.

3.- La reacción entre $(PPh_2)_2CH_2$ y $[Au(acac)PPh_3]$ conduce al metanuro complejo diauracíclico $[HC(PPh_2AuPPh_2)_2CH]$. Cada átomo de carbono metanúrico del mismo puede actuar como ligando, desplazando tht de complejos del tipo $[AuL(tht)]ClO_4$, con formación de los complejos tetranucleares $[LAuCH(PPh_2AuPPh_2)_2CHAuL](ClO_4)_2$

(L = PPh₃, CH₂PPh₃). Los intentos de desprotonar los anteriores con [Au(acac)PPh₃] no progresan si L = CH₂PPh₃, pero con L = PPh₃ permiten la preparación del complejo hexanuclear [(Ph₃PAu)₂C{PPh₂AuPPh₂}₂C(AuPPh₃)₂](ClO₄)₂, en el que el ligando bis(difenilfosfino)metanodiuro actúa como donador de ocho electrones y puente entre cuatro átomos metálicos, situación inédita hasta la fecha en la Química Organometálica de oro.

Se ha determinado la estructura cristalina de este complejo, y presenta tres pares de átomos de oro con interacciones oro-oro.

4.- Por reacción entre Q(acac) y los clorocomplejos adecuados, se obtienen los acetilacetonatos derivados de oro Q[Au(acac)Cl], Q[Au(acac)₂] (Q = PPN, NBu₄) y [(acac)AuCH{PPh₂AuPPh₂}₂CH-Au(acac)]. Este último complejo ha sido caracterizado estructuralmente por difracción de rayos X.

5.- Este bis(acetilacetonato) complejo actúa como reactivo desprotonante frente a complejos de oro(III) con bis(difenilfosfino)metano como ligando quelato, [Au(C₆F₅)₂-((PPh₂)₂CH₂)]ClO₄, o terminal, [Au(C₆F₅)₃{PPh₂CH₂PPh₂}], dando los complejos hexanucleares [(C₆F₅)₂Au((PPh₂)₂CH)M*(CH(PPh₂)₂)-Au(C₆F₅)₂](ClO₄)₂ ó [(C₆F₅)₃Au{PPh₂CHPPh₂}M*(PPh₂CHPPh₂)-Au(C₆F₅)₃] (M* = {AuCH{PPh₂AuPPh₂}₂CHAu}).

6.- Por reacción entre (PPh₂)₃CH y [Au(acac)(C₆F₅)₂], se obtiene [Au(C₆F₅)₂((PPh₂)₂CPh₂)]. A partir de él, y por reacción con [AuX(tht)], se obtienen los complejos dinucleares [Au(C₆F₅)₂((PPh₂)₂CPh₂AuX)] (X = C₆F₅, Cl). Por reacción con AgClO₄ ó [Au(tht)₂]ClO₄, se obtienen los derivados trinucleares [{Au(C₆F₅)₂((PPh₂)₂CPh₂)}₂M]ClO₄ (M = Au, Ag). Así mismo, este metanuro complejo es capaz de reaccionar con complejos de oro(III),

como $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{OEt}_2)_2]$ ó $[\text{Au}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_2$, para dar las especies dinucleares $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ ó $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}]$, o con $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{OEt}_2)_2]\text{ClO}_4$, para dar el complejo trinuclear $[[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2)]_2\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]\text{ClO}_4$.

Se han determinado las estructuras cristalinas por difracción de rayos X de los derivados $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2)]$ y $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{PPh}_2)_2\text{CPh}_2\text{AuCl})]$.

7.- $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{PPh}_2)_2\text{CH})]$ reacciona con complejos de oro(I) o plata(I) para dar los complejos catiónicos $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{PPh}_2)_2\text{CH}(\text{ML}))]^+$ ($\text{ML} = \text{AuPPh}_3^+$, $\text{AuCH}_2\text{PPh}_3^+$, AgPPh_3^+). El tratamiento de éstos con $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$ ó $\text{PPN}[\text{Au}(\text{acac})\text{Cl}]$ conduce a derivados trinucleares catiónicos, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{PPh}_2)_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)(\text{ML}))]^+$, ó neutro, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{PPh}_2)_2\text{C}(\text{AuCl})(\text{AuPPh}_3))]$, en los que el ligando bis(difenilfosfino) metanodiuro actúa como donador de ocho electrones.

Se ha determinado la estructura cristalina de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{PPh}_2)_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2)]\text{ClO}_4$ y presenta un ángulo agudo Au-C-Au de $85.4(7)^\circ$ y un contacto corto oro-oro de $2.826(2) \text{ \AA}$.

8.- $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$ es capaz también de desprotonar complejos con disulfuro de bis(difenilfosfino)-metano o -metanuro para dar complejos trinucleares o dinucleares, como $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{SPh}_2)_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2)]\text{ClO}_4$ ó $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2((\text{SPh}_2)_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)\text{PPh}_2\text{S})]$.

9.- La reacción de $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$ con complejos de oro(I) con ligandos fosfino-fosfonio, como $[\text{AuX}(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{ClO}_4$ ($\text{X} = \text{C}_6\text{F}_5$, Cl) transcurren con doble desprotonación y sustitución por grupos AuPPh_3 , obteniéndose los complejos trinucleares $[\text{AuX}(\text{PPh}_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{ClO}_4$.

La misma reacción con los complejos de oro(III)

$[\text{AuX}_3(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{ClO}_4$ ($\text{X}_3 = (\text{C}_6\text{F}_5)_3, (\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$) únicamente permite la sustitución de uno de los protones, obteniéndose los complejos dinucleares $[\text{AuX}_3(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\text{PPh}_2\text{CH}_3)]\text{ClO}_4$.

10.- $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$ reacciona con $[\text{Au}(\text{tth})_2]\text{ClO}_4$ en proporción molar 2:1 para dar el complejo trinuclear $[[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]_2\text{Au}]\text{ClO}_4$. La reacción de éste con $[\text{Au}(\text{acac})\text{PPh}_3]$ conduce al derivado heptanuclear $[[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2\text{PPh}_2)]_2\text{Au}]\text{ClO}_4$.

La reacción entre $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$ y $\text{NBu}_4[\text{Au}(\text{acac})_2]$ conduce al complejo trinuclear dimetanuro $\text{NBu}_4[[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CHPPh}_2)]_2\text{Au}]$. Este es el único ejemplo de metanuro aniónico aislado hasta la fecha. Su estructura se ha confirmado por difracción de rayos X. Los átomos de carbono metanúricos poseen densidad electrónica capaz de reaccionar con complejos de oro con ligandos fácilmente desplazables, como $[\text{AuCl}(\text{tth})]$ ó $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{tth})]$ para dar los complejos pentanucleares $\text{NBu}_4[[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuCl})\text{PPh}_2)]_2\text{Au}]$ ó $\text{NBu}_4[[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuC}_6\text{F}_5)\text{PPh}_2)]_2\text{Au}]$.

11.- A partir de $[\text{AuX}_3(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ ($\text{X}_3 = (\text{C}_6\text{F}_5)_3, (\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}$), y por reacción con $\text{PPN}[\text{Au}(\text{acac})_2]$ en proporción molar 2:1, se obtienen los metanuro complejos pentanucleares aniónicos $\text{PPN}[[\text{AuX}_3(\text{PPh}_2\text{CHPPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]_2\text{Au}]$.

La reacción entre $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ y $\text{PPN}(\text{acac})$ permite la preparación de $\text{PPN}[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CHPPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$. Este no puede ser aislado como sólido, pero reacciona en disolución con $[\text{AuX}(\text{tth})]$ ($\text{X} = \text{C}_6\text{F}_5, \text{Cl}$) ó $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tth})]\text{ClO}_4$, dando los complejos trinucleares $\text{PPN}[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuX})\text{PPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]$ ó $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{PPh}_2\text{CH}(\text{AuPPh}_3)\text{PPh}_2)\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)]\text{ClO}_4$.

V. Bibliografía

- [1]: H. Schmidbaur; *Pure and Appl. Chem* ; 50, 19, (1978).
- [2]: H. Schmidbaur; *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*; 22, 907, (1983).
- [3]: W. C. Kaska; *Coord. Chem. Rev.*; 48, 1, (1983).
- [4]: H. Schmidbaur; *Pure and Appl. Chem* ; 52, 1057, (1980).
- [5]: R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, B. Manzano, P G. Jones y G. M. Sheldrick; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 839, (1984).
- [6]: R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, B. Manzano, P G. Jones y G. M. Sheldrick; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 2417, (1985).
- [7]: Isabel Lázaro Salas; Tesis Doctoral; Zaragoza, (1987).
- [8]: A. Laguna y M. Laguna; *J. Organomet. Chem.*; 394, 743, (1990).
- [9]: H. H. Kasch; *Chem. Ber.*; 117, 783, (1984).
- [10]: H. H. Karch; *Angew. Chem, Int., Ed. Engl.*; 21, 311, (1982).
- [11]: 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).
- [12]: R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, M. C. Gimeno, P. G. Jones, C. Fittschen y G. M. Sheldrick; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 509, (1986).
- [13]: R. Usón, A. Laguna, M. Laguna y A. Usón; *Inorg. Chim. Acta*; 73, 63, (1983).
- [14]: R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, A. Usón y M. C. Gimeno; *Inorg. Chim. Acta*; 114, 91, (1986).
- [15]: R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, A. Usón y M. C. Gimeno; *Organometallics*; 6, 682, (1987).
- [16]: R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, A. Usón, P. G. Jones y C. F. Erdbrüger; *Organometallics*; 6, 1778, (1987).
- [17]: R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, M. C. Gimeno, A. de Pablo, P. G. Jones, K. Meyer-Base y C. F. Erdbrüger; *J. Organomet. Chem.*; 336, 461, (1987).
- [18]: R. Usón, A. Laguna, A. Usón, P. G. Jones, K. Meyer-Bäse; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 341, (1988).

- [19]: R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, A. Usón y M. C. Gimeno; *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*; **69**, (1988).
- [20]: R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, A. Usón y M. C. Gimeno; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; **701**, (1988).
- [21]: H. Hashimoto, Y. Nakamura y S. Okeya; *Inorg. Chim. Acta*; **120**, L-25, (1986).
- [22]: J. Vicente, M. T. Chicote, J. A. Cayuelas, J. Fernández-Baeza, P. G. Jones, G. M. Sheldrick y P. Espinet; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; **1163**, (1985).
- [23]: J. Vicente, M. T. Chicote, M. C. Lagunas y P. G. Jones; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; **2579**, (1991).
- [24]: J. Vicente, M. T. Chicote, J. Fernández-Baeza, J. Martín, I. Saura-Llamas, J. Turpin y P. G. Jones; *J. Organomet. Chem.*; **331**, 409, (1987).
- [25]: J. Vicente, M. T. Chicote, I. Saura-Llamas, J. Turpin y J. Fernández-Baeza; *J. Organomet. Chem.*; **333**, 129, (1987).
- [26]: J. Vicente, M. T. Chicote, I. Saura-Llamas, P. G. Jones, K Meyer-Bäse y C. F. Erdbrügger; *Organometallics*; **7**, 997, (1988).
- [27]: J. Vicente, M. T. Chicote y I. Saura-Llamas; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; **1941**, (1990).
- [28]: J. Vicente, M. T. Chicote, M. C. Lagunas y P. G. Jones; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; **1730**, (1991).
- [29]: S. O. Grim y E. D. Walton; *Inorg. Chem.*; **19**, 1982, (1980).
- [30]: N. E. Schore, S. J. Young, N. M. Olmtead y P. Hofmann; *Organometallics*; **2**, 1769, (1983).
- [31]: G. A. Carriedo, V. Riera, M. L. Rodríguez y J. C. Jeffery; *J. Organomet. Chem.*; **314**, 139, (1986).
- [32]: H. H. Karsch, H. F. Kleim y H. Schmidbaur; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*; **14**, 637, (1975).
- [33]: J. W. Rathke y E. L. Muetterties; *J. Am. Chem. Soc.*; **97**, 3272, (1975).
- [34]: H. Werner y J. Gotzig; *Organometallics*; **2**, 547, (1983).

- [35]: J. Gotzig, R. Werner y H. Werner; *J. Organomet. Chem.*; 285, 99, (1985).
- [36]: R. Usón, A. Laguna y J. Vicente; *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*; 31, 211, (1976).
- [37]: B. J. Hathaway y A. E. Underhill; *J. Chem. Soc.*; 3091, (1961).
- [38]: K. Nakamoto; "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*", *J. Willey and Sons*, 4^a ed.; 341, (1986).
- [39]: Y. Inoguchi, B. Milewski-Mahrla y H. Schmidbaur; *Chem. Ber.*; 115, 3085, (1982).
- [40]: C. M. Briant, K. P. Hall y D. M. P. Mingos; *J. Organomet. Chem.*; 229, C-5, (1982).
- [41]: J. D. Basil, H. H. Murray, B. Trezinska-Bancroft, H. Knachel, D. Dudis, T. J. De Lord y D. O. Moiler; *J. Am. Chem. Soc.*; 107, 6908, (1985).
- [42]: H. Schmidbaur, A. Stützer y E. Heidtweck; *Chem. Ber.*; 124, 1095, (1991).
- [43]: F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen y R. Taylor; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*; 2, (1987).
- [44]: Chi-Ming Che, Hon-Kay Yip, V. Wing-Wah Yam, Pik-Yuk Cheung, Ting-Fong Lai, Shen-Jye Shieh y Shie-Ming Peng; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 427, (1992).
- [45]: A Stützer, P. Bissinger y H. Schmidbaur; *Chem. Ber.*; 125, 367, (1992).
- [46]: K. Nakamoto; "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*", *J. Willey and Sons*, 4^a ed.; 264-265, (1986).
- [47]: J. Vicente, M. T. Chicote, I. Saura-Llamas y M. C. Lagunas; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 915, (1992).
- [48]: H. Schmidbaur y J. R. Mandl; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*; 16, 640, (1977).
- [49]: M. Luser y P. Peringer; *Organometallics*; 3, 1916, (1984).
- [50]: P. Braunstein, J. Lehner, D. Matt, A. Tiripichio y M. Tiripichio; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*; 23, 304, (1984).
- [51]: B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby y A. Sanders; *J. Organomet. Chem.*; 260, C-29, (1984).
- [52]: 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).
- [53]: R Usón, A. Laguna, M. Laguna y M. Abad; *J. Organomet. Chem.*; 249, 437, (1983).
- [54]: T. G. Appleton, M. A. Bennet y I. B. Tomkins; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 439, (1976).
- [55]: P. E. Garrou; *Chem. Rev.*; 81, 229, (1981).
- [56]: M. Laguna; *Comunicación Privada*.
- [57]: P. G. Jones; *Gold Bulletin*; 14, 102, (1981), 14, 159, (1981), 16, 114, (1983), 19, 46, (1986).
- [58]: G. B. Deacon y J. H. S. Green; *Spectrochim. Acta*; 24, 1125, (1968).
- [59]: R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, E. Fernández, P. G. Jones y G. M. Sheldrick; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 1971, (1982).
- [60]: R. Usón, A. Laguna y M. L. Arrese; *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*; 14(4), 557, (1984).
- [61]: K. Nakamoto; "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*", J. Willey and Sons, 4^a ed.; 132, (1986).
- [62]: V. Riera y J. Ruiz; *J. Organomet. Chem.*; 310, C-36, (1986).
- [63]: J. Ruiz, V. Riera y M. Vivanco; *Organometallics*; 11, 4077, (1992).
- [64]: S. I. Al-Resayes, P. B. Hitchcock y J. F. Nixon; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 1710, (1986).
- [65]: J. Ruiz, R. Arauz, V. Riera, M. Vivanco, S. García-Granda y E. Pérez-Carreño; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 740, (1993).
- [66]: 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).
- [67]: A. Laguna, M. Laguna, A. Rojo y M. N. Fraile; *J. Organomet. Chem.*; 315, 269, (1986).
- [68]: M. N. Fraile, Tesis Doctoral, Zaragoza, (1987).
- [69]: R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, I. Lázaro, A. Morata, P. G. Jones y G. M. Sheldrick; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 669, (1986).
- [70]: W. H. Throckmorton y C. Hutton; *Anal. Chem.*; 2003, (1952).
- [71]: D. Gibson, B. F. G. Johnson y J. Lewis; *J. Chem. Soc. A*; 367,

- (1970).
- [72]: G. J. Arsenault, L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, R. J. Puddephatt y I. Treurnicht; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*; 26, 86, (1987).
- [73]: R. Usón, A. Laguna y J. Vicente; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 353, (1976).
- [74]: E. A. Allen y W. Wilkinson; *Spectrochim. Acta*; 28A, 2257, (1972).
- [75]: R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, J. Jiménez, M. P. Gómez, A. Sáinz y P. G. Jones; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 3457, (1990).
- [76]: A. G. Lee; " *The Chemistry of Tallium*", *Elsevier*; 271, (1971).
- [77]: F. A. Cotton, L. R. Falvello, R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, J.M. Casas e I. Ara; *Inorg. Chem.*; 26, 1366, (1987).
- [78]: C. J. Aguirre, M. C. Gimeno, A. Laguna, M. Laguna, J. M. López de Luzuriaga y F. Puente; *Inorg. Chim. Acta*; 208, 31, (1993).
- [79]: H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. Wagner, O. Orama y G. Huttner; *Chem. Ber.*; 110, 1748, (1977).
- [80]: A. Laguna, M. Laguna, J. Jiménez, F. J. Lahoz y E. Olmos; *J. Organomet. Chem.*; 435, 235, (1992).
- [81]: A. Mendía, Tesis Doctoral, Universidad de La Rioja, (1994).
- [82]: R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, J. Jiménez y P. G. Jones; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 1361, (1991).
- [83]: R. Usón, A. Laguna, M. Laguna y A. Abad; *J. Organomet. Chem.*; 249, 437, (1983).
- [84]: R. Usón, A. Laguna, J. Vicente y J. García; *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*; 31, 77, (1976).

