

CETONIL-COMPLEJOS DE Au (III)

Tesis Doctoral

M^a Pilar Carrillo Hontoria

Junio, 1991

CETONIL-COMPLEJOS DE Au (III)

Memoria presentada en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Murcia, para optar al grado de Doctor en Ciencias, sección Químicas, por la Licenciada M^a Pilar Carrillo Hontoria.

José Vicente Soler, Catedrático de Química Inorgánica y
M^a Dolores Bermúdez Olivares, Profesora Titular del Dpto. de
Química Aplicada e Ingeniería Metalúrgica de la E.U.P. de
Cartagena.

Certifican:

Que la presente Memoria, titulada "Cetonil-Complejos de
Au (III)", ha sido realizada en el Departamento de Química
Inorgánica en la Facultad de Ciencias Químicas de la
Universidad de Murcia bajo su dirección, autorizando su
presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Murcia, 14 de Junio de 1991

Fdo. : Prof. Dr. José Vicente

Dra. M^a Dolores Bermúdez

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento:

Al Prof. Dr. José Vicente Soler por haberme acogido desde el primer día en este grupo, permitiéndome realizar la Tesis Doctoral bajo su tutela; y a la Dra. M^a Dolores Bermúdez Olivares por los consejos y el apoyo ofrecido.

A mis compañeras del laboratorio, Cristina, Carmina, Viki e Isabel; así, como al resto de los miembros del grupo, Maite, Aurelia y Antonio, por su entusiasmo y colaboración.

Al Prof. Jones por la resolución de las estructuras cristalinas, así como al Prof. Lahuerta y a Isabel por la realización de los espectros de r.m.n. a temperatura variable.

A mis padres y hermanos, Victor y Eloy, porque cada uno a su manera, me ha apoyado y a pesar de la distancia física, han mostrado entusiasmo con mi trabajo.

A Jose, por haber estado siempre conmigo y haber conseguido soportar lo insoportable.

A Julio, por haber sabido escuchar cuando más lo necesitaba.

A Pepe y a M^a Carmen, por haberme facilitado el último tramo de la Tesis.

0

Retociones de...

**A mis Padres, Hermanos,
y a Jose.**

INDICE	Pag
Introducción	1
Discusión de resultados	15
-Síntesis	
Nuevos Cetonil-complejos de Au (III)	19
Reacciones de sustitución	45
Reacciones de adición	47
Cetonil-derivados catiónicos	58
-Estructura	
Espectroscopía	
1. Infrarroja	63
2. Resonancia Magnética Nuclear	75
Conductividad	94
Difracción de rayos X	97
Parte experimental	
1. Análisis	117
2. Técnicas estructurales	118
3. Preparación de productos de partida	120
Síntesis de:	
[Au(Az)ClI] (I)	123
[Au(Azt)Cl ₂] (II)	124
[Au(Azt){CH ₂ C(O)Me}Cl] (III)	126
[Au(Azt)(C-acac)Cl] (IV)	129
[Au(Az){CH ₂ C(O)Et}Cl] (V)	131
[Au(Az){CH ₂ C(O)Pr}Cl] (VI)	134
[Au(Az){CH ₂ C(O) ⁱ Pr}Cl] (VII)	137

[Au(Az){CH ₂ C(O) ⁱ Bu}Cl] (VIII)	140
[Au(Az){CH ₂ C(O)C ₆ H ₂ (OMe) ₃ }Cl] (IX)	143
[Ag{NH ₂ C ₆ H ₄ C(O)Me-2}(OC1O ₃)] (X)	145
[Au(Az)(DMSO) ₂](ClO ₄) ₂ (XI)	147
[Au(Az){CH ₂ C(O)Me}{O(O)CMe}] (XII)	149
[Au(Azt){CH ₂ C(O)Me}{O(O)CMe}] (XIII)	151
[Au(Az){CH ₂ C(O)Me}I] (XIV)	153
[Au(Az){CH ₂ C(O)Me}Br] (XV)	155
[Au(Az){CH ₂ C(O)Me}Cl(PPh ₃)] (XVI)	157
[Au(Az){CH ₂ C(O)Me}Cl{P(MeC ₆ H ₄) ₃ }] (XVII)	159
[Au(Azt){CH ₂ C(O)Me}Cl(PPh ₃)] (XVIII)	161
[Au(Az){CH ₂ C(O)Et}Cl(PPh ₃)] (XIX)	163
[Au(Az){CH ₂ C(O)C ₆ H ₂ (OMe) ₃ }Cl(PPh ₃)] (XX)	165
[Au(Az)(C-acac)Cl(PPh ₃)] (XXI)	167
[Au(Az){CH ₂ C(O)Me}CN(PPh ₃)] (XXII)	169
[Au(Az){CH ₂ C(O)Me}(dpe)] ₂ Cl ₂ (XXIII)	171
[Au(Az){CH ₂ C(O)Me}(dpe)] ₂ (ClO ₄) ₂ (XXIV)	173
[Au(Az){CH ₂ (NPh)Me}Cl] (XXV)	175
[Au(Azt){CH ₂ C(O)Me}(py)]ClO ₄ (XXVI)	177
[Au(Azt){CH ₂ C(O)Me}(bipy)]ClO ₄ (XXVII)	180
[Au(Az)(CH ₂ C(OMe))]ClO ₄ (XXVIII)	183
[Au(Az)(CH ₂ C(OMe))]OSO ₂ CF ₃ (XXIX)	185
[Au(Az)(O-acac)]ClO ₄ (XXX)	187
[Au(Bz)(O-acac)]ClO ₄ (XXXI)	189
Conclusiones	193
Bibliografía	195

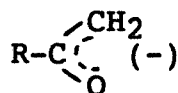
ABREVIATURAS

acac	Acetilacetato
AcO	Acetato
AsPh ₃	Trifenilarsina
Az	2-(fenilazo)fenilo
Azt	5-metil-2-[(4'-metilfenil)azo]fenilo
bipy	2,2'bipiridilo
Bz	2-(N,N-dimetilamino)metilfenilo
Cp	Ciclopentadienilo
Cp*	Pentametilciclopentadienilo
DMSO	Dimetilsulfóxido
dpe	1,2-bis(difenilfosfino)etano
i.r.	Infrarrojo
phen	1,10-fenantrolina
ppm	Partes por millón
PR ₃	Fosfina terciaria
py	Piridina
r.m.n.	Resonancia magnética nuclear
SbPh ₃	Trifenilestibina
THF	Tetrahidrofurano
tht	Tetrahidrotiofeno
TMS	Tetrametilsilano

Este ligando presenta un número de registro

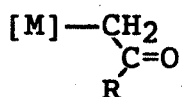
INTRODUCCION

En la presente Memoria se recogen los resultados del estudio de síntesis de complejos con el ligando cetonuro $[\text{RC}(\text{O})\text{CH}_2]^-$:

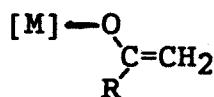


Cetonuro

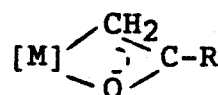
Este ligando presenta distintos modos de coordinación según se enlace al centro metálico a través del átomo de carbono, de oxígeno, o de ambos. En el primer caso a los correspondientes complejos los denominaremos "cetonilos", en el segundo "enolatos", y en el tercero "cetonilos quelato":



Cetonilo



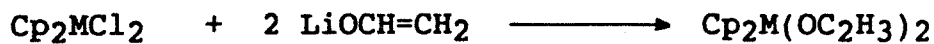
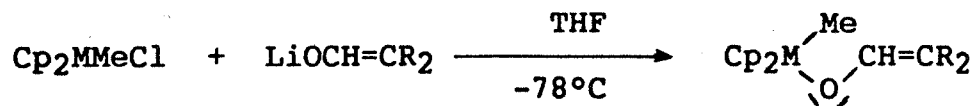
Enolato



Cetonilo quelato

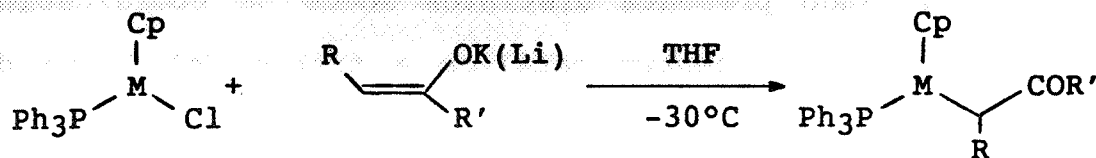
SINTESIS DE CETONURO-COMPLEJOS

1- Una vía frecuente en la síntesis de complejos de metales de transición con el ligando cetonuro es la que parte del halo-complejo correspondiente por reacción con enolatos de litio o de potasio; de esta forma se han preparado enolatos de zirconio (IV) y titanio (IV) (1).



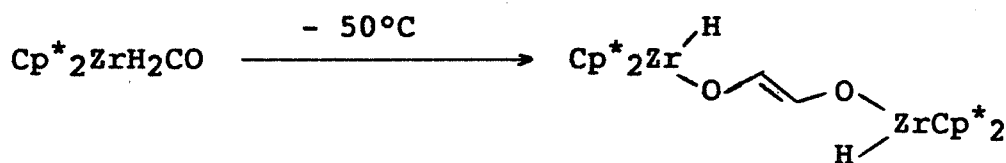
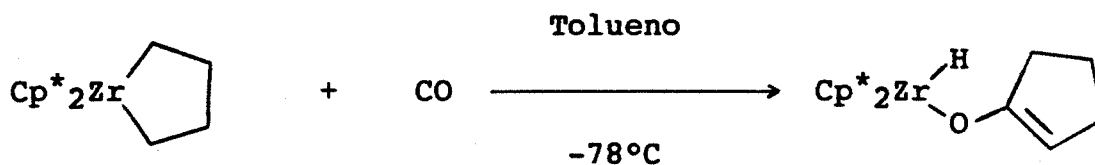
R = Me, H; M = Ti, Zr.

y cetonilos de níquel (II) y paladio (II) (2):



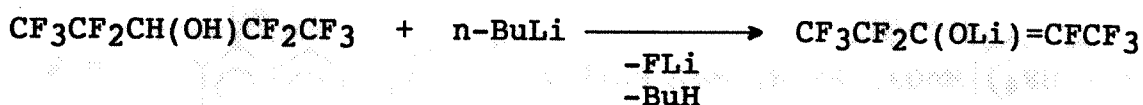
M = Ni, Pd; R = H, Me; R' = *t*Bu, Ph, O*t*Bu.

2- Por reacción con monóxido de carbono (3):



3- A partir de alcoholes⁽⁴⁾:

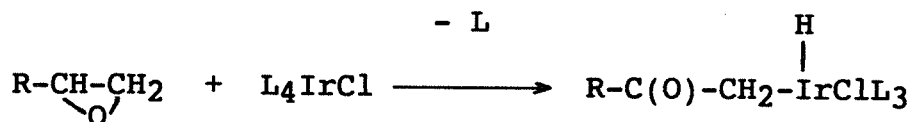
Se han preparado perfluoro-enolatos de litio o de potasio de manera regio y estereoselectiva a partir de un alcohol con n-BuLi (1:2.2) o KH y n-BuLi (1:1.2:1.1) respectivamente:



De los posibles isómeros, el Z es el que se obtiene normalmente en mayor proporción, siendo de un 100 % cuando el disolvente empleado es Et₂O; comprobándose que a medida que aumenta la capacidad coordinativa del disolvente, aumenta la proporción de isómero E, así cuando se usa THF/HMPA (4:1), se obtiene un 60 % del mismo.

[HMPA = (Me₂N)₃PO]

4- Cetonilos de iridio (III)⁽⁵⁾ se han obtenido por reacciones de adición oxidativa de epóxidos a complejos de iridio (I), estos procesos se efectúan a baja temperatura, y bajo nitrógeno:



L = PMe₃

5- Es frecuente la obtención de cetonilos por alfa metalación de cetonas; sin embargo estos procesos normalmente requieren un gran carácter básico de las especies de partida (a, b):



(a)

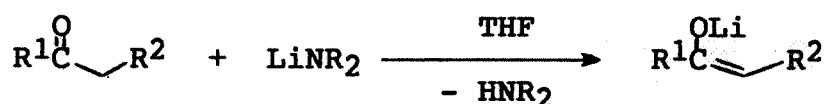
[X = BF₄, MnO₄; R = H, Me, Ph](6)



(b)

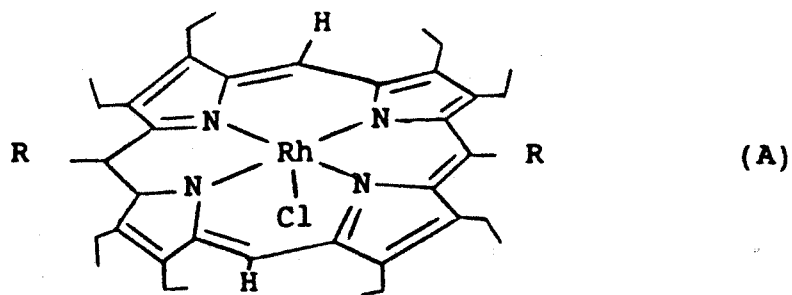
[R = Me, Ph, C₆H₉, CH₂CN; L₂ = Ligando bidentado; X = CH₂COME, CH₂NO₂](7)

La desprotonación de un compuesto carbonílico por un amiduro de litio da lugar a un enolato litiado(8):



El amiduro normalmente empleado es diisopropilamiduro de litio (LDA).

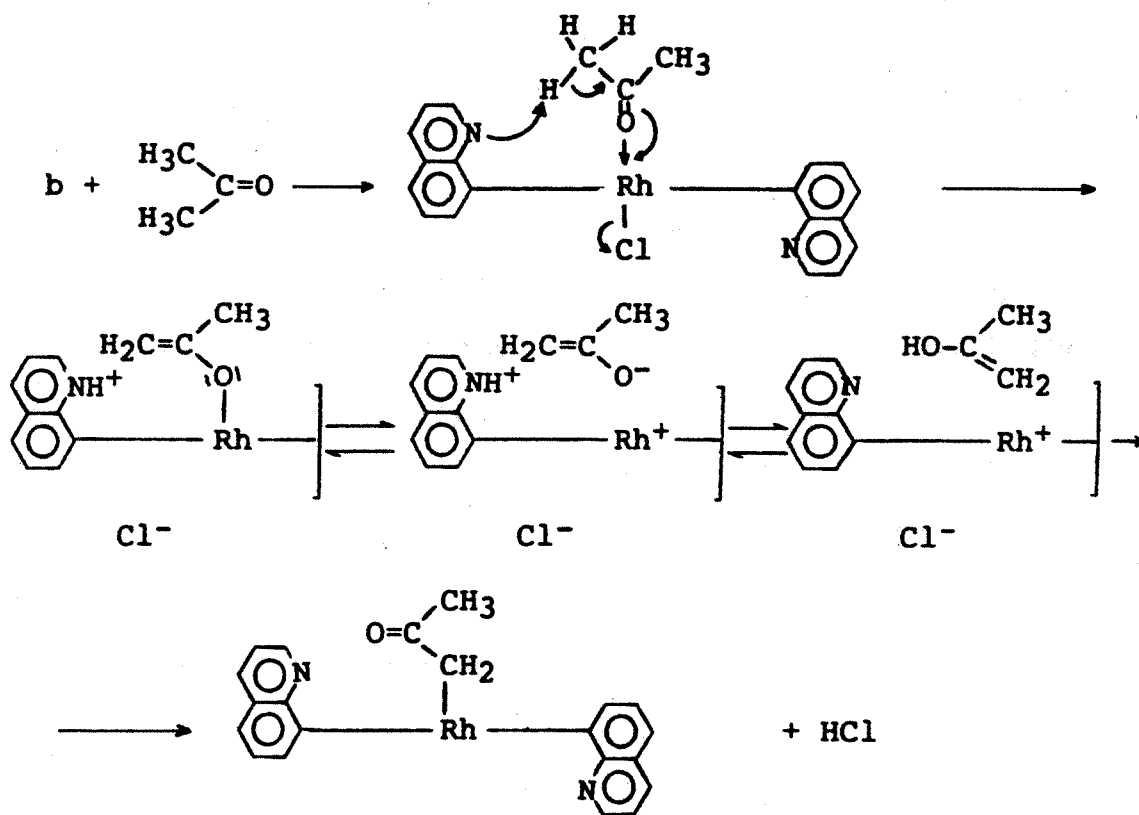
Recientemente(9) se ha descrito la metalación de metilcetonas en condiciones más suaves (50°C, 6 h.) a partir de porfirino-complejos de Rh (III) del tipo (A):



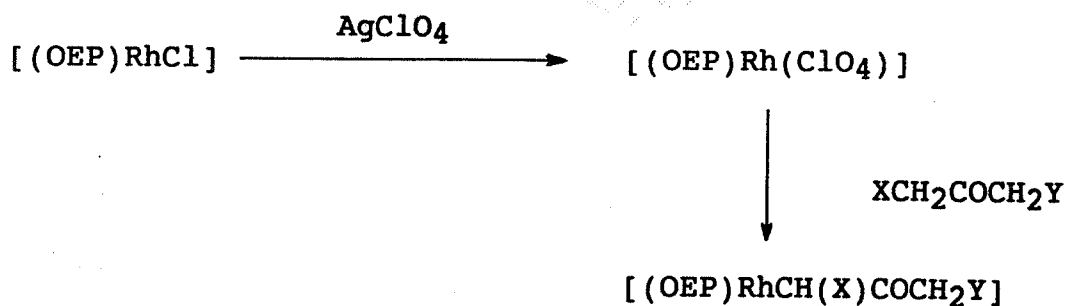
1a-trans 1b-trans 1c 1d 1e
 1a-cis



para dar los correspondientes cetoni-complejos,
 $[Rh\{CH_2C(O)Me\}(porfirina)]$, según un proceso que se supone
 ocurre a través de las siguientes etapas:



La presencia de un grupo hidroxilo fenólico o de un nitrógeno quinoleínico en el ligando macrocíclico es esencial para promover la enolización de la acetona en cooperación con el átomo de Rh (III) cuando se parte de complejos del tipo (A), ya que cuando los sustituyentes R no tienen estos grupos, los compuestos no muestran ninguna reactividad frente a acetona; a no ser que el ligando cloro sea desplazado del átomo de Rh (III) por uso de AgClO_4 (10):



(X= H, COMe, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Me}$; Y= H, Me).

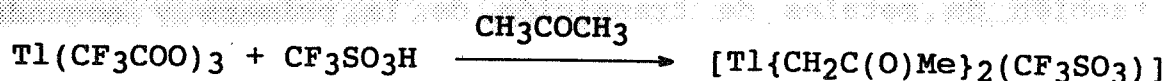
(OEP= octaetilporfirinato)

En 1951(11), se describió la obtención de $[\text{Hg}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}\}_2\text{I}]$ (R = Me, $i\text{Pr}$) por reacción de HgO con CaSO_4 y $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ en la cetona correspondiente, y adición de IK.

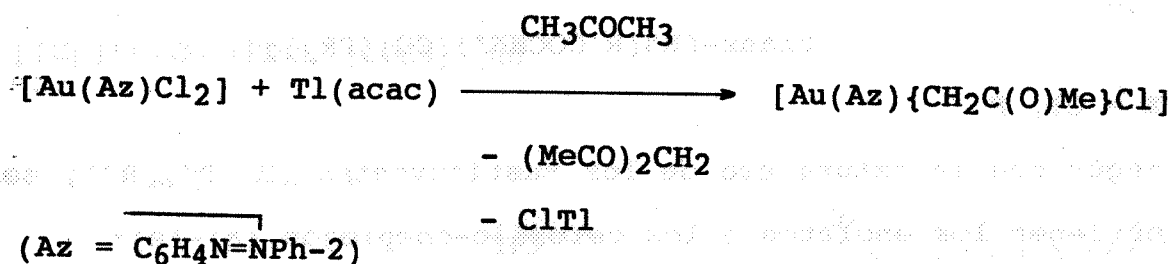
En 1978 se describió la síntesis del diacetoni-complejo $[\text{Hg}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3\}_2]$, por reacción de $[\text{Hg}\{\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})_2\}]_2$ con acetona(12). Posteriormente (1988) se comprobó por resonancia magnética nuclear de ^1H , y de ^{199}Hg , que por adición a acetona de una disolución ácida de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ se

obtienen los nueve acetoniolos posibles de Hg, en equilibrio entre sí, productos de la mono, poli y permercuriación(13) de la acetona.

Recientemente se ha preparado en nuestro departamento el primer diacetoniolo de talio (I)(14); la obtención del mismo requiere un medio ácido que favorece la enolización y posterior protonación de la acetona:



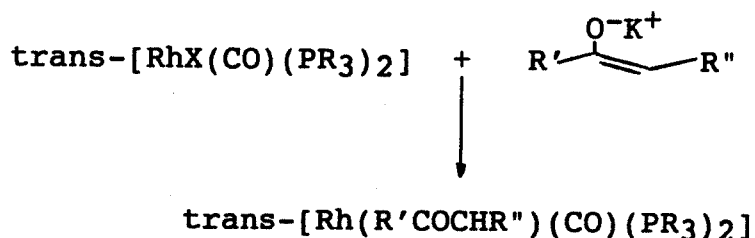
Por último, cabe destacar la preparación del primer acetoniolo de Au (III)(15), también por nuestro grupo de investigación, en unas condiciones de reacción muy suaves (temperatura ambiente, 15 min.):



De este proceso hablaremos con más detalle posteriormente ya que constituye el primer paso para el inicio del trabajo recogido en la presente Memoria.

TIPOS DE COORDINACION DEL LIGANDO CETONURO

Como ya hemos dicho con anterioridad, el ligando cetonuro puede coordinarse de distintas formas al metal, obteniéndose cetonilo o enolato-complejos; la formación de uno u otro, depende de una gran diversidad de factores, tales como la naturaleza del centro metálico y de los distintos ligandos; en general podemos decir que es más frecuente encontrar enolatos de elementos representativos y también de metales de transición de la primera y segunda serie; sin embargo, es posible obtener cetonil y enolato-complejos de un mismo metal dependiendo únicamente de los ligandos, o de los radicales de los mismos. Así, en la siguiente reacción(16):

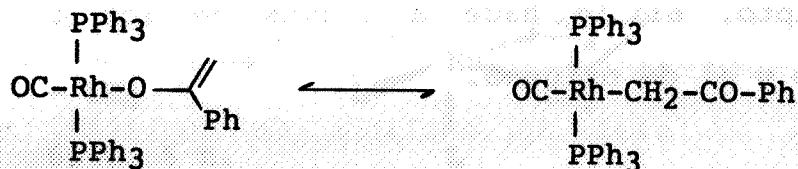


X = Cl, F

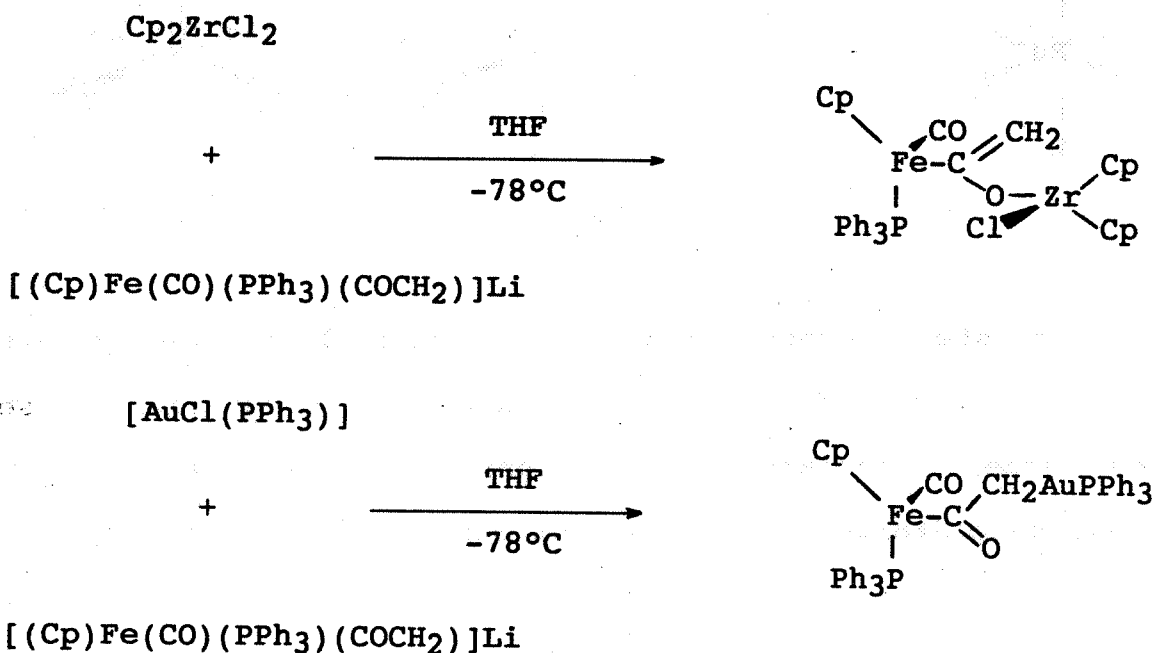
según sea la naturaleza de los sustituyentes (R, R', R''), se obtienen los enolatos o los cetonilo-complejos (a)-(e):

	R	R'	R''
(a)	Me	Ph	H
(b)	Me	Ph	Me
(c)	Me	^t Bu	Me
(d)	Ph	Ph	H
(e)	Me	Mes	Me

Los datos espectroscópicos de (a), (b) y (c) indican un 100% de la forma enolato, mientras que para (d) y (e) se demuestra la existencia, en equilibrio, de las formas enolato y cetonilo:



Un ejemplo en el que se aprecia la influencia del centro metálico en el modo de coordinación, lo constituyen los siguientes procesos:

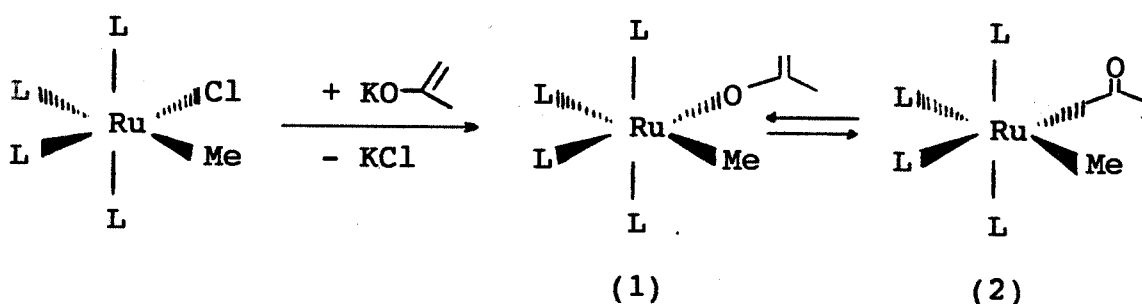


En el primer caso, zirconio (IV) prefiere unirse al átomo de oxígeno, mientras que en el segundo, oro (I)

prefiere hacerlo al de carbono(17).

El ligando cetonuro, puede desprotonarse formándose el dianión $[\text{CH}_2\text{COCH}_2]^{-2}$; éste puede ser bidentado, si se coordina al metal a través de los grupos metileno, o tetrahapto, si lo hace a través de los tres átomos de carbono y el de oxígeno.

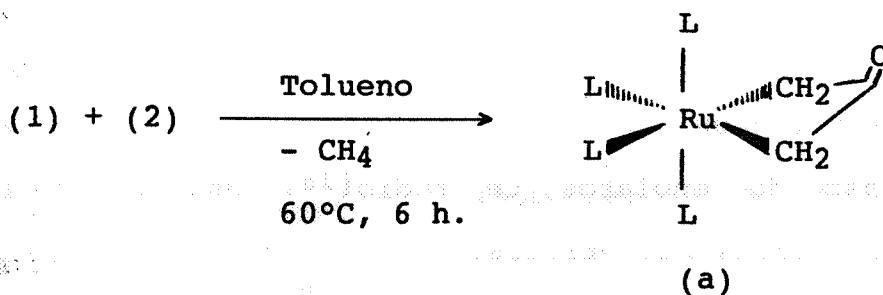
Recientemente se han sintetizado complejos de rutenio (II)(18) con este dianión en los que se muestran los dos tipos de coordinación.



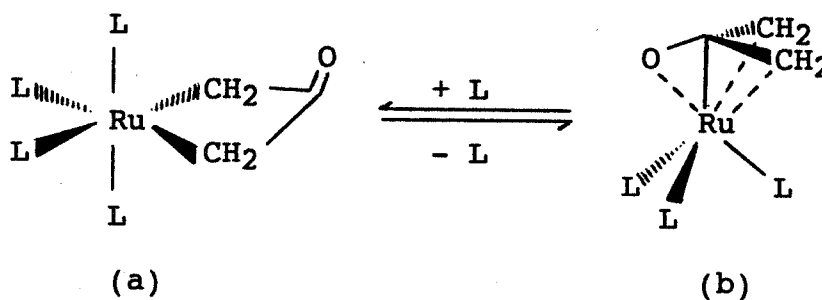
En este proceso, por reacción de un halo-complejo con un enolato de litio se obtiene una mezcla en equilibrio de los isómeros enolato (1) y cetonilo (2); este equilibrio puede desplazarse a la izquierda aumentando la temperatura, pero en cualquier caso, siempre es mayor la proporción de la forma enolato (1).

Si la mezcla de estos dos complejos (1 y 2) se agita en tolueno a 60°C durante 6 horas, se desprotona el ligando

cetonuro y se libera metano, obteniéndose un complejo en el que el dianión se une al centro metálico a través de los grupos metileno (a):



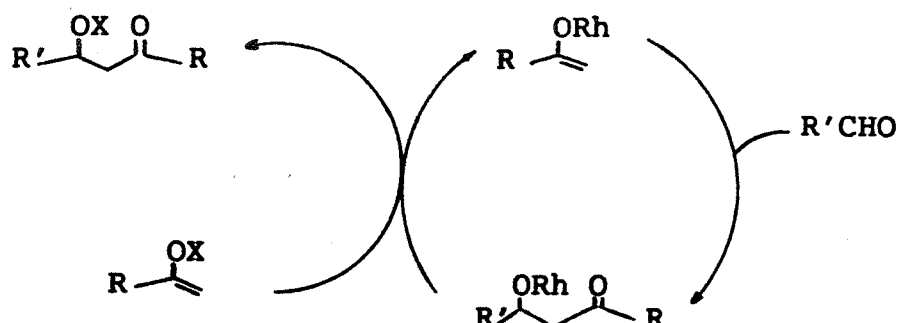
Este complejo es estable a baja temperatura, sin embargo, un incremento de la misma facilita la pérdida de uno de los ligandos neutros (L), lo que hace que exista un equilibrio entre el complejo resultado de la dicoordinación del anión, y el de la tetracoordinación.



APLICACIONES DE LOS CETONURO-COMPLEJOS

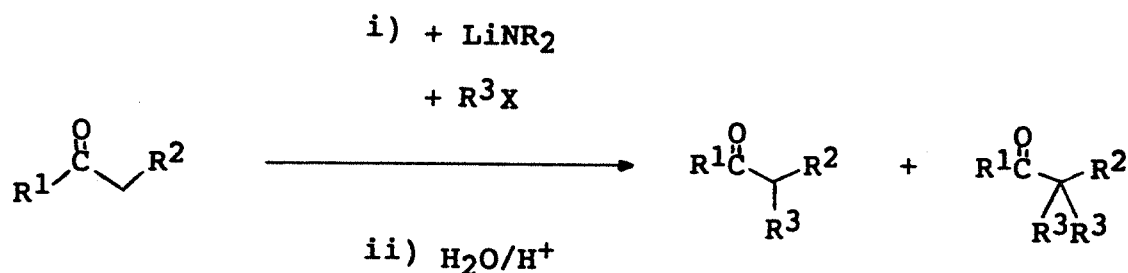
Los enolato-complejos son muy interesantes por su empleo en Síntesis Orgánica. A continuación se recogen algunas de estas aplicaciones.

1- Son eficientes catalizadores en reacciones redox, tal es el caso de enolatos de rodio(16) usados en la preparación de aldoles asimétricos:



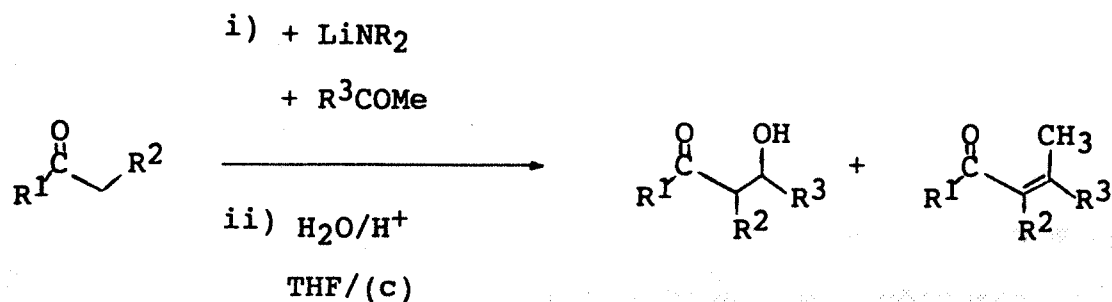
(X = Me₃Si)

2- Frecuentemente se pueden usar enolatos de litio para alquilar cetonas o aldehídos(8):



3- Condensación aldólica de un enolato litiado con un

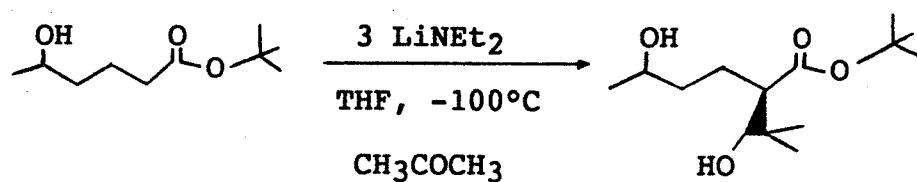
compuesto carbonílico(8).



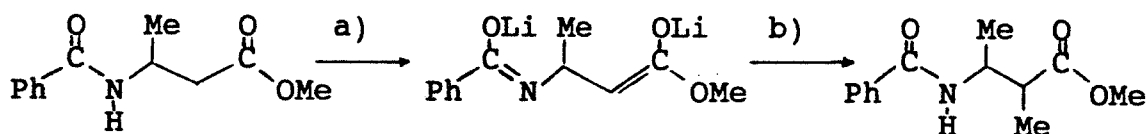
Isómeros: D y L E y Z

(c) es un agente complejante

De una forma similar se produce la condensación aldólica entre un δ -hidroxiéster y la acetona:



4- A partir de la formación de enolatos litiados es posible α -metilar derivados de β -aminoácidos(8):

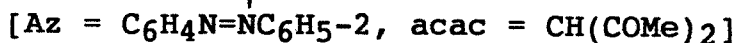
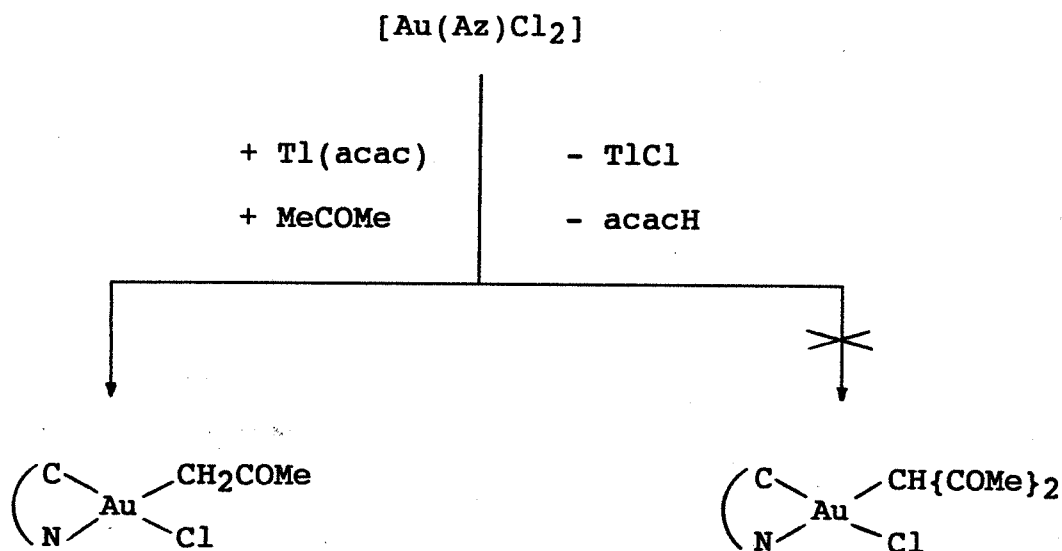


a) 2.2 LDA (diisopropil amiduro de litio), THF, -75°C

b) 2 MeI

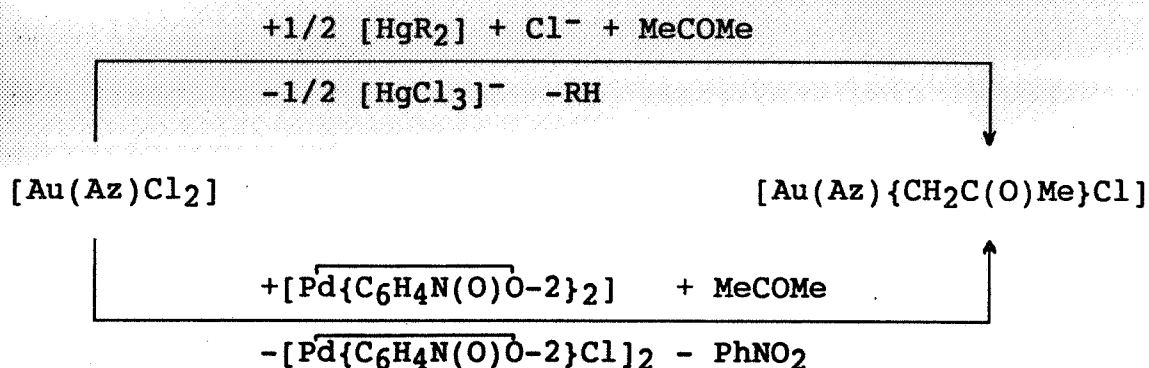
CETONILCOMPLEJOS DE ORO(III). ANTECEDENTES.

Con anterioridad al inicio de este trabajo se había preparado el primer acetoniil-derivado de Au (III), producto de la metalación de acetona, obtenido en el desarrollo de la química de los 2-(fenilazo)fenilcomplejos de Au (III). Así por reacción de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5-2)\text{Cl}_2]$ con $\text{Tl}(\text{acac})$ en acetona, (15 min., temperatura ambiente), se aisló, en lugar del acetilacetonato complejo de oro esperado, la especie $[\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5-2)\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}]$ (1):



Esta reacción constituye el primer ejemplo de activación de un enlace C-H, no arílico, por Au (III)(15). La formación de este complejo no es un hecho aislado, ya que

al intentar obtener especies del tipo $[\text{Au}(\text{Az})\text{RCl}]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ ó $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-2$) por reacción entre $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ y $[\text{HgR}_2]$ en presencia de cloruro (2:1:2; 48 h., temperatura ambiente, acetona) o entre $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ y $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{O})\text{O}-2\}_2]$ (1:1; 40 h., temperatura ambiente, acetona) el único complejo de Au (III) que se aísla es (1):



OBJETIVOS

Con estos antecedentes, se inició el trabajo experimental que se recoge en la presente Memoria. Para la realización del mismo nos propusimos alcanzar, entre otros los siguientes objetivos:

1- Estudiar la posibilidad de extender el proceso de metalación a otras cetonas.

2- Estudiar la reactividad de los nuevos cetonil-derivados de Au (III), así como de sus precursores con

ligandos neutros y aniónicos, incluyendo la reactividad del grupo carbonilo del ligando cetonuro.

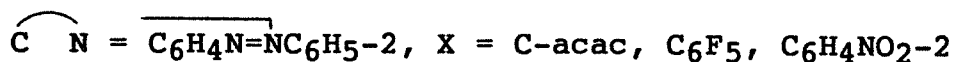
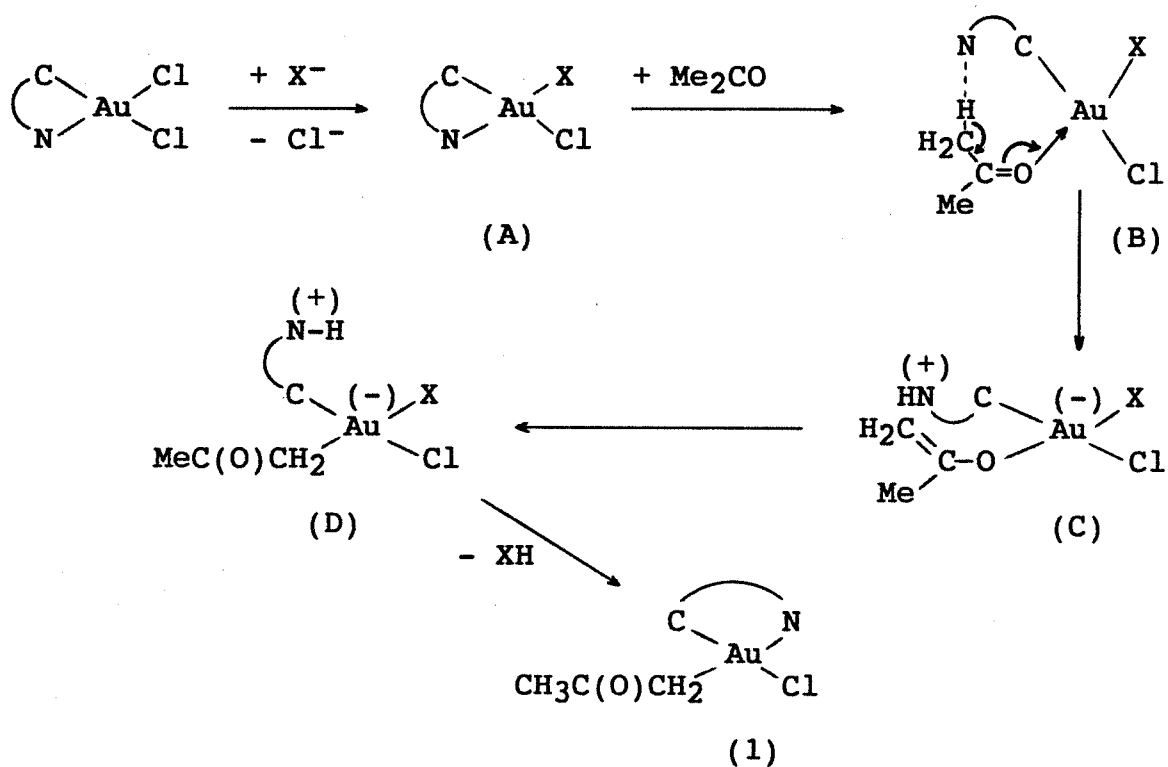
3- Ampliar el proceso de activación de enlaces C-H, de las cetonas a otros reactivos relacionados.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

NUEVOS CETONIL-COMPLEJOS DE Au (III).

Preparación

Como ya hemos visto en la Introducción, la formación del acetonoilo $[\overline{\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5-2)}\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}]$ (1) producto de la desprotonación y posterior metalación de la acetona, constituye un hecho singular en la química de Au (III); era, por tanto, necesario un estudio más amplio para conocer más detalles del mecanismo de la reacción y de la naturaleza de estos complejos. Para la formación de (1) parece razonable proponer las etapas que se recogen en el Esquema 1:



Esquema 1

La primera etapa, es decir, la formación del intermedio (A) es esencial, dado que $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ (a partir de ahora, llamaremos Az al ligando $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5-2$), no reacciona con acetona (93 horas, temperatura ambiente ó 3 horas a reflujo). Este intermedio se ha aislado, a partir de $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$, para el caso de $\text{X} = \text{C-acac}$, por reacción con $\text{Tl}(\text{acac})$ en diclorometano a temperatura ambiente o en acetona (0°C)⁽¹⁵⁾; y para $\text{X} = \text{C}_6\text{F}_5$ y $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-2$, por reacción con los correspondientes R_2Hg en cloroformo a reflujo⁽¹⁹⁾. Si el complejo con $\text{X} = \text{acac}$ se agita en acetona a temperatura ambiente 15 horas, se aísla el acetonilcomplejo (1) con un rendimiento del 90 %. Este proceso no es reversible, ya que (1) no reacciona con acacH en exceso (24 horas, temperatura ambiente) para dar el acetilacetонатocomplejo de partida. Por el contrario, los complejos con $\text{X} = \text{C}_6\text{F}_5$ y $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-2$ no reaccionan con acetona para dar (1). Este hecho no excluye que los diarilcomplejos no sean intermedios en la formación de (1), ya que bien pudiera ser que alguno de los subproductos de la reacción (por ejemplo los RHgCl ó R_2Hg) actuaran como catalizadores en el proceso de formación de (1) y que su ausencia determinara la no reacción con acetona.

La estructura, basándonos en los espectros infrarrojos, de los intermedios de tipo (A) con $\text{X} = \text{acac}$, C_6F_5 , y $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-2$, es la supuesta en el Esquema 1. Además, ha sido resuelta la estructura cristalina del complejo con $\text{X} =$

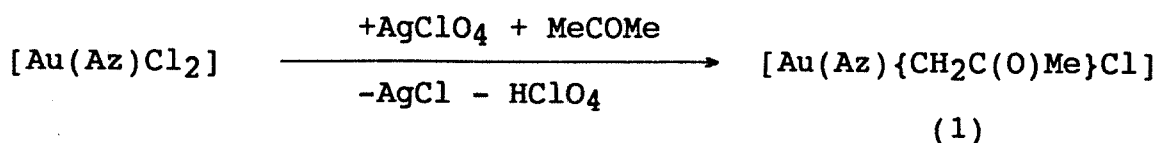
acac y $\overset{\curvearrowright}{\text{C}}\text{N} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{Me}-4')-2,\text{Me}-5$ (al que llamaremos Azt) y es también la propuesta en el Esquema 1.

Como la influencia y el efecto trans de los ligandos carbono dadores (C-acac, C_6F_5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$) son mayores que los del ligando cloro parece razonable postular que ésta sea la razón por la que el enlace Au-N se labiliza y la acetona pueda coordinarse para dar B cuando X es alguno de los ligandos C-dadores, mientras que esto no ocurre cuando X es cloro.

El siguiente proceso es la enolización para pasar de B a C como resultado de la cooperación entre el centro metálico ácido y uno de los dos nitrógenos básicos del grupo azo. Esta etapa es semejante a la que se propone para justificar la activación de acetona por los complejos de rodio (III), $[\text{RhCl}(\text{porfirina})]$ ⁽⁹⁾, así como los procesos de enolización catalizados por metaloenzimas tales como aldolasas⁽²⁰⁾.

El proceso se completa finalmente cuando el catión azonio D, transfiere el protón al ligando X, para liberar HX restableciéndose la estructura quelato.

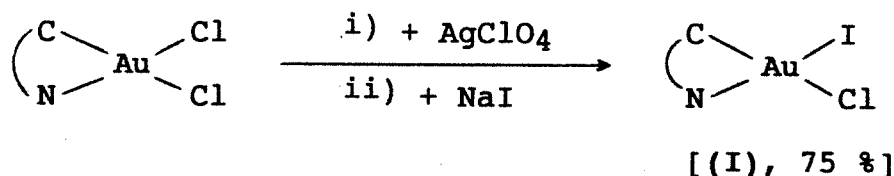
El complejo (1) puede obtenerse también, con alto rendimiento, cuando se hace reaccionar $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ con AgClO_4 (1:1) en acetona⁽²¹⁾:



El proceso debe transcurrir a través de un intermedio del tipo $[\text{Au}(\overline{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NPh-2}})\text{Cl}(\text{OClO}_3)]$ resultado de la sustitución de uno de los ligandos cloro por el grupo perclorato, del mismo modo que se propone para las reacciones de $[\text{RhCl}(\text{porfirina})]$ ⁽¹⁰⁾ con AgClO_4 ya expuestas en la Introducción. Sin embargo, no parece lógico suponer que el mecanismo de este proceso sea el sugerido anteriormente cuando la activación se produce al sustituir el ligando cloro por acac, C_6F_5 ó $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-2}$, ya que siendo ClO_4^- un ligando muy lábil es de esperar que sea en su posición de coordinación donde se produzca la entrada de la cetona, y no en trans a él.

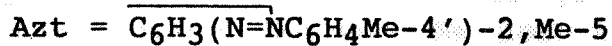
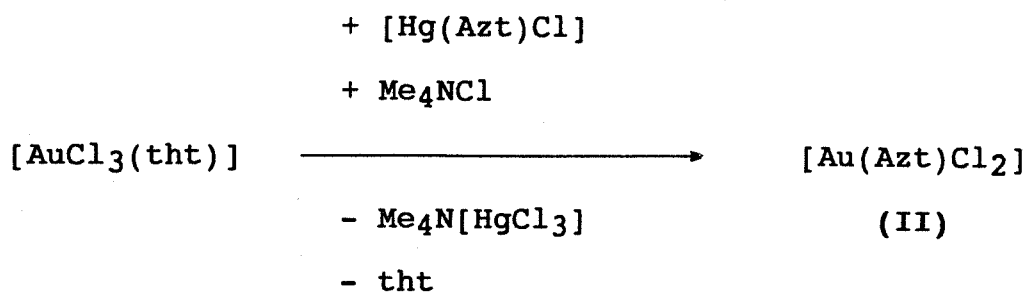
Con el fin de obtener un mejor conocimiento de este proceso intentamos aislar este perclorato complejo $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}(\text{OClO}_3)]$, al que a partir de ahora llamaremos perclorato intermedio. Para ello, añadimos AgClO_4 (1:1) a una disolución de $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ en un disolvente con escasa capacidad coordinativa, como diclorometano. Después de cuatro horas, se consiguió aislar un producto amarillo cuyo espectro i.r. nos reveló la existencia del ligando perclorato coordinado, pero en el que no se observa

claramente la banda asignada a la frecuencia de tensión Au-Cl, por lo que el objetivo de dilucidar la posición de coordinación del ligando cloro y, por tanto, la del perclorato, no se consiguió. En otra experiencia, añadimos AgClO_4 a una disolución de $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ en diclorometano y, después de cuatro horas, eliminamos el AgCl precipitado, y a la disolución le añadimos INa ; de esta forma obtuvimos el yodo cloro derivado (I), en cuyo espectro i.r. aparece una banda a 300 cm^{-1} asignable al enlace Au-Cl trans a carbono.



Con el ánimo de alcanzar un mejor conocimiento del proceso de sustitución de cloro por perclorato, decidimos preparar los derivados con el ligando $\text{Azt} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{Me}-4')-2,\text{Me}-5$; ya que la presencia de los grupos metilo podría facilitar la caracterización de los complejos por resonancia magnética nuclear.

En primer lugar se preparó $[\text{Au}\{\overline{\text{C}_6\text{H}_3(\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{Me}-4')-2,\text{Me}-5}\}\text{Cl}_2]$ (II), cuya síntesis se realiza de forma similar a la de $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ (22):

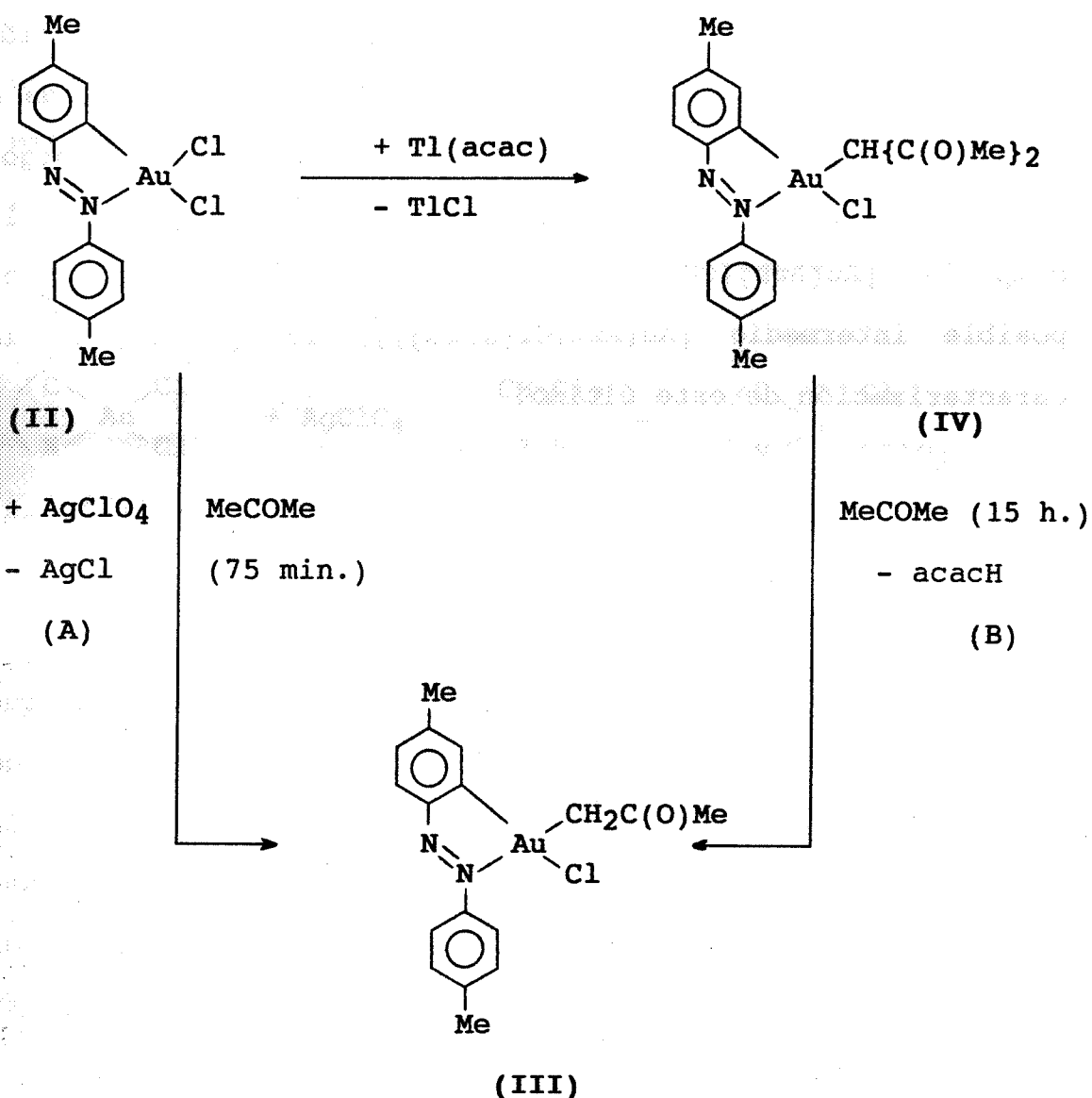


La síntesis se realiza en acetona, alcanzándose un rendimiento del 80 % en 12 horas.

El cetonil-derivado $[\text{Au}(\text{Azt})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}]$ (III) se puede obtener casi cuantitativamente por dos métodos:

i) Vía $[\text{Au}(\text{Azt})(\text{C-acac})\text{Cl}]$ (19) (IV) obtenido a partir de $[\text{Au}(\text{Azt})\text{Cl}_2]$ (II) por reacción equimolecular con $\text{Tl}(\text{acac})$ en diclorometano con un rendimiento del 86 %. La agitación de una disolución de $[\text{Au}(\text{Azt})(\text{C-acac})\text{Cl}]$ (IV) en acetona durante 15 h. permite obtener $[\text{Au}(\text{Azt})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}]$ (III) con un rendimiento del 80 %.

ii) Por reacción con AgClO_4 . La adición de éste a una disolución de $[\text{Au}(\text{Azt})\text{Cl}_2]$ (II) en acetona da lugar a $[\text{Au}(\text{Azt})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}]$ (III) en un 92 % y en tan sólo 15 min.



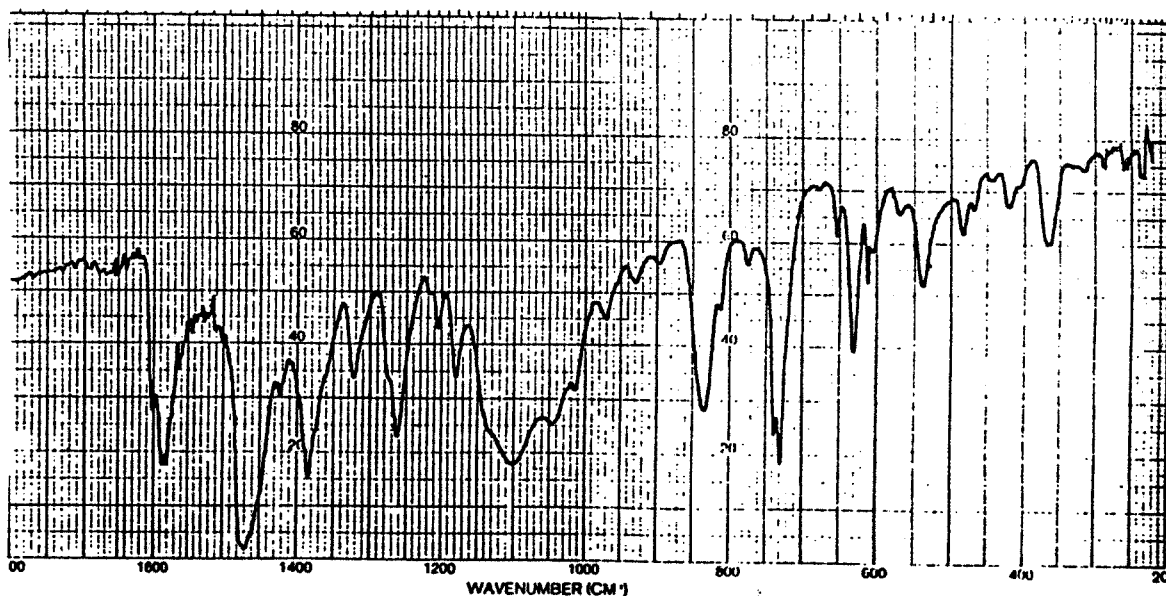
Así, de los dos procesos expuestos (A y B) para la síntesis del acetonilo $[\text{Au}(\text{Azt})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}]$ (III), el uso de AgClO_4 (A) es más favorable por ser más directo, mayor el rendimiento (92 frente a 80 %) y menor el tiempo de reacción.

Con el objetivo de aislar alguna especie intermedia en este proceso (A) llevamos a cabo las siguientes

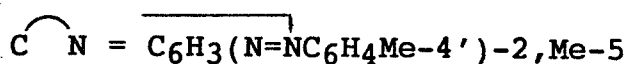
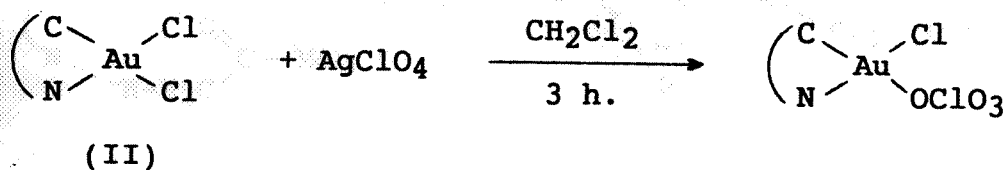
experiencias:

- En un primer intento añadimos AgClO_4 en proporción equimolecular a una disolución de $[\text{Au}(\text{Azt})\text{Cl}_2]$ en acetona a 0°C , la suspensión así formada se agitó 5 min., sin embargo, incluso en estas condiciones, se obtiene el acetoni-complejo $[\text{Au}(\text{Azt})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}]$ (III) mezclado con el posible intermedio $[\text{Au}(\text{Azt})\text{Cl}(\text{OClO}_3)]$, lo que impide la caracterización de este último.

- En un segundo intento se añadió AgClO_4 (1:1), a una disolución de $[\text{Au}(\text{Azt})\text{Cl}_2]$ en diclorometano. Después de 3 h. se consigue aislar un complejo de color teja cuyo espectro i.r. (en el que aparecen bandas similares a las que aparecían en el i.r. del perclorato intermedio) está de acuerdo con una formulación del tipo $[\text{Au}(\text{Azt})\text{Cl}(\text{OClO}_3)]$. La escasa estabilidad de esta especie impidió obtener una muestra analíticamente pura, así como su estudio por resonancia magnética nuclear; sin embargo su espectro i.r. revela algunos datos de interés.

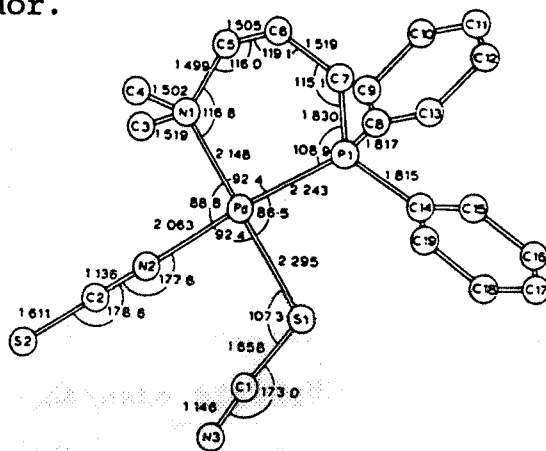


Por una parte, el claro desdoblamiento de las bandas correspondientes al anión perclorato alrededor de 1100 y 630 cm^{-1} sugieren la coordinación de dicho grupo al centro metálico. Además, la banda que aparece a 365 cm^{-1} asignable a un modo de tensión Au-Cl, está de acuerdo con la posición del ligando cloro trans al átomo de nitrógeno.



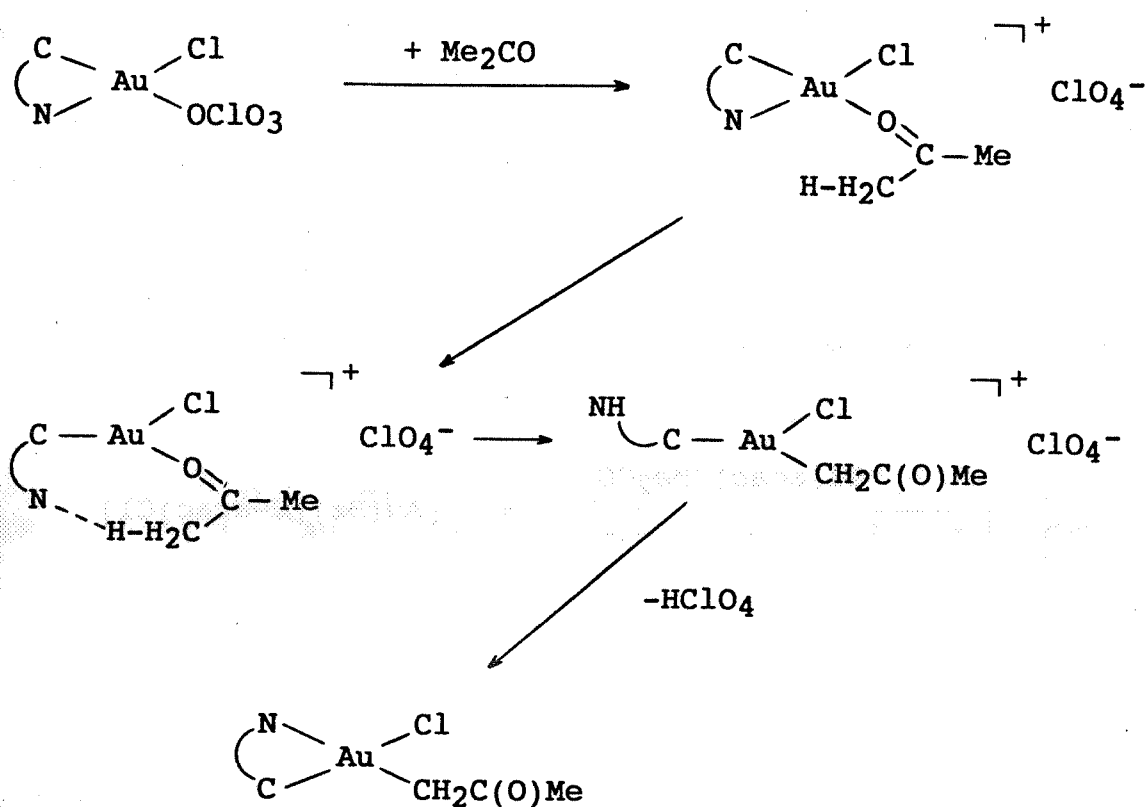
Cabe concluir, de la reacción anterior, que la sustitución de cloruro por perclorato en $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ y $[\text{Au}(\text{Azt})\text{Cl}_2]$ (II), tiene lugar en la posición trans al átomo de carbono y la sustitución de yoduro por perclorato se produce con isomerización. Esta isomerización se justifica como consecuencia del denominado, comportamiento antisimbiótico(23) y que supone que dos ligandos blandos en posición mutuamente trans deben presentar un efecto desestabilizante mutuo, cuando se enlacen a átomos metálicos de clase b. Un buen ejemplo lo suministra la síntesis del complejo(24) $[\text{Pd}(\text{P} \curvearrowright \text{N})(\text{NCS})(\text{SCN})]$, donde $\text{P} \curvearrowright \text{N}$ es 1-difenilfosfino-3-dimetilaminopropano, su estructura es la que se predice según lo anteriormente visto; el ligando duro (SCN^-) se sitúa trans al ligando blando fósforo dador, mientras que el

ligando blando (NCS^-) se sitúa trans al ligando duro nitrógeno dador.



En nuestro caso, el ligando duro perclorato tiende a coordinarse trans al menos duro de los átomos dadores del ligando quelato, carbono, mientras que cloro se sitúa trans a nitrógeno. Por otra parte la sustitución de perclorato por ligandos más blandos que cloruro, por ejemplo yoduro, provoca la isomerización, para que éste se sitúe trans al átomo dador más duro, nitrógeno.

Finalmente, cabe decir que, como anticipamos, el proceso de activación a través del perclorato intermedio debe seguir un camino distinto al que se propuso para aquel en el que el intermedio es un C-acac, C_6F_5 , ó $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2-2$ derivado, ya que la sustitución con perclorato ocurre en diferente posición. Puesto que ésta es la más próxima al nitrógeno del grupo Az ó Azt, parece razonable suponer un efecto cooperativo similar al propuesto para el otro proceso, según el camino de reacción recogido en el Esquema 2:

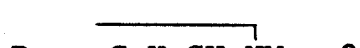
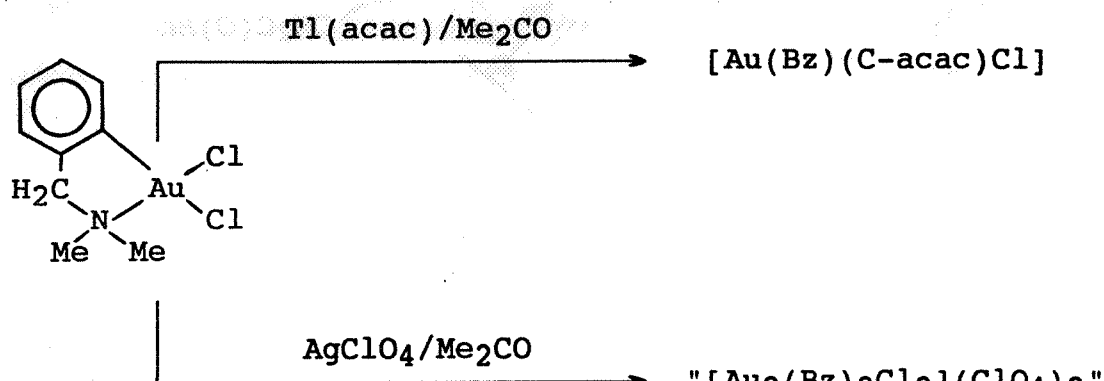


Esquema 2

La necesaria ruptura del enlace N-Au, para que tenga lugar la propuesta de activación cooperativa del enlace C-H, requiere la formación de intermedios tricoordinados de Au (III) a partir de los cuales resulta fácil justificar el proceso de isomerización que debe tener lugar para que los ligandos carbono dadores se sitúen mutuamente cis como consecuencia del efecto antisimbiótico.

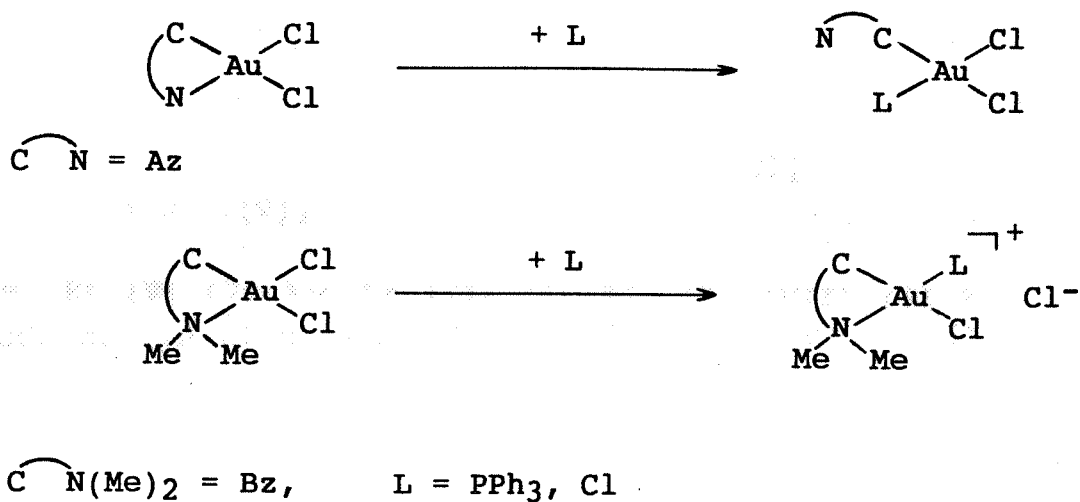
En los procesos en los que la activación ha tenido lugar, se ha comprobado la presencia de HClO_4 en el medio por medida del pH.

En contraste con lo observado para los Az, y Azt complejos, cuando Tl(acac) ó AgClO₄ se hacen reaccionar en acetona con [Au(Bz)Cl₂] (Bz = $\overline{\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2-2$), se obtienen los esperados productos de sustitución, del tipo $[\overline{\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2-2)\text{XCl}}](21)$ sin que tenga lugar ningún proceso de activación C-H.



Este comportamiento puede interpretarse como una consecuencia de la mayor fortaleza del enlace N-Au en los Bz-complejos que en los Az y Azt-complejos, por lo que no se produce la coordinación de la acetona tal y como se sugiere en los mecanismos propuestos para el proceso de activación en los Az y Azt-complejos. Dicha mayor fortaleza ya se había puesto de manifiesto anteriormente al hacer reaccionar [Au(Az)Cl₂] y [Au(Bz)Cl₂] con distintos ligandos; mientras que el primero reacciona con ligandos neutros(22) para dar las especies que resultan de la ruptura del enlace N-Au,

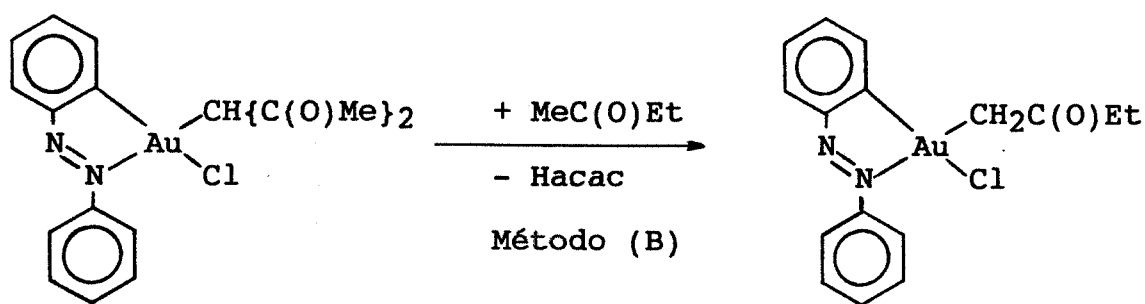
todos los intentos realizados sobre $[\text{Au}(\text{Bz})\text{Cl}_2]$ para romper el correspondiente enlace N-Au (incluso por exceso de ligandos neutros y aniónicos) han sido infructuosos.



Otro de los objetivos que nos propusimos al comienzo de este trabajo fue comprobar si era posible extender el proceso de activación de enlaces C-H de acetona a otras cetonas a partir de 2-(fenilazo)fenil complejos de Au (III), por los dos métodos (A y B) anteriormente descritos.

La primera cetona que estudiamos fue la metiletiletona que suponía el siguiente paso en cuanto a requerimiento estérico de los radicales unidos al grupo carbonilo.

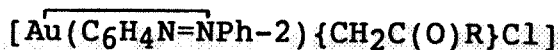
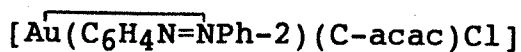
Si se agita $[\text{Au}(\text{Az})(\text{C-acac})\text{Cl}]$ en MeCOEt a temperatura ambiente 66 horas, se consigue, como en el caso de la acetona, la liberación de acetilacetona, dando lugar al cetonil-complejo correspondiente.



[(V), 70 %]

Si la reacción se detiene después de 48 h., se obtiene una mezcla del cetonilo (V) y del complejo de partida sin reaccionar, lo que significa que el proceso de activación se va ralentizando respecto del que tiene lugar con acetona, ya que con ésta el proceso se completa en 15 horas.

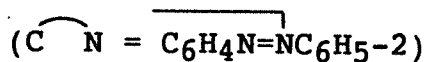
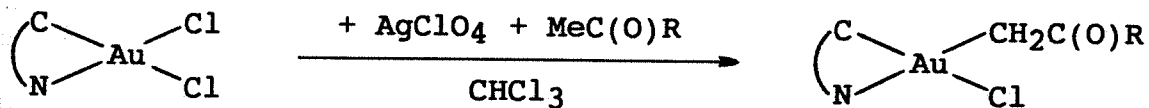
Una vez comprobada la metalación de esta nueva cetona, se estudió el comportamiento de diversas cetonas: metilpropil, metilisopropil y metilisobutil cetona; observándose que a medida que aumenta el requerimiento estérico del grupo unido al carbono carbonílico aumenta también el tiempo de reacción. Esto se comprobó viendo que la reacción de cada una de las cetonas no era completa en el tiempo en el que lo había sido la cetona de un carbono menos. Para alcanzar una conversión total es necesario agitar la mezcla de reacción durante 80 horas para MeCOⁱPr y MeCOⁱPr y 90 para MeCOⁱBu. Ensayos hechos a menos tiempo (72 h.) demostraron que las reacciones no eran completas.



[R = Et (V) (70 %), Pr (VI) (60 %), *i*Pr (VII) (65 %), *i*Bu (VIII) (70 %)]

A pesar de la mayor lentitud, la desprotonación de estas cetonas se produce con buen rendimiento (60-70 %).

Estos cetonil-derivados se obtienen también, por adición de AgClO_4 (método A) a disoluciones de $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ en cloroformo/cetona. Aunque el rendimiento es generalmente menor (50-60 %), este método resulta más directo.



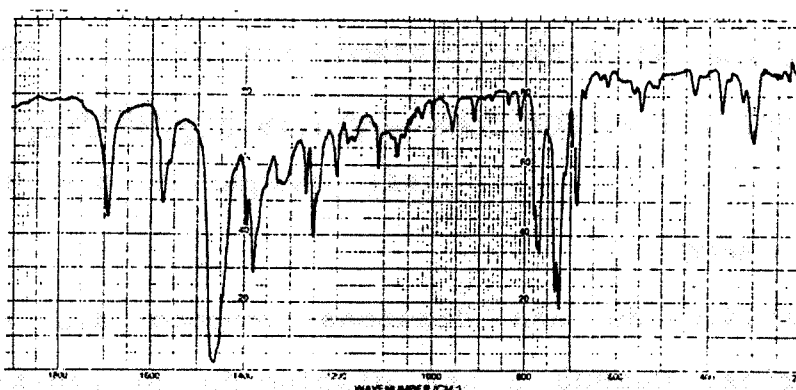
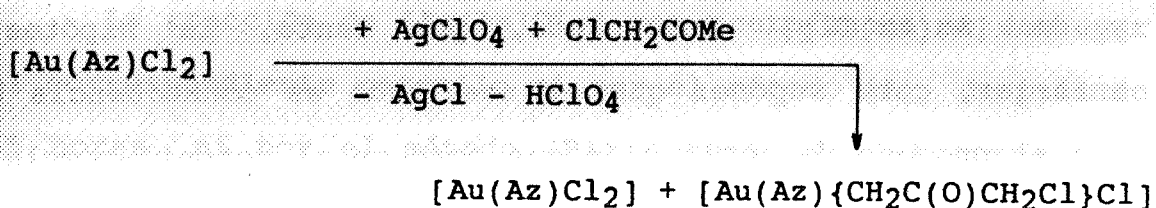
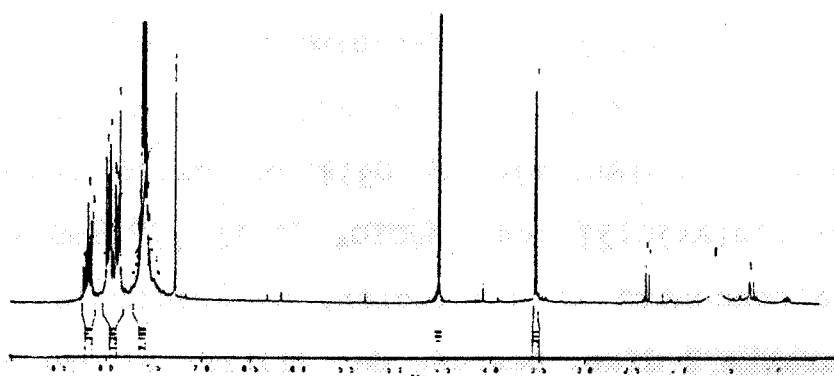
El uso de cloroformo en estas reacciones como disolvente, se debe a que $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ es poco soluble en las

cetonas.

Puesto que quedó demostrado que efectos cinéticos gobernaban el proceso de activación, nos propusimos estudiar la influencia que sobre el mismo podrían tener efectos de tipo electrónico. Para ello se planearon experiencias en las que, manteniendo la fórmula general $RC(O)Me$, se modificara el sistema electrónico del grupo carbonilo. Se ensayaron cetonas con $R = ClCH_2, MeCO, CH_2=CH, PhCH=CH, Ph, C_6H_2(OMe)_{3-3,4,5}, C_6H_4NH_2-2$:

a) $R = ClCH_2$

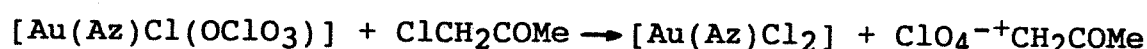
$[Au(Az)(C-acac)Cl]$ se recupera sin reaccionar después de ser agitado durante 110 horas en cloroacetona. Por otra parte, cuando se añade $AgClO_4$ (1:1) a una disolución de $[Au(Az)Cl_2]$ en cloroformo/cloroacetona se aísla (después de 72 horas) una mezcla en cuyo espectro i.r. aparece una banda a 1690 cm^{-1} asignable a la frecuencia de tensión CO , y tres bandas en la región de $300-400\text{ cm}^{-1}$ que pueden corresponder a $[Au(Az)Cl_2]$, las de mayor energía, y al cetonilo-complejo, la de 300 cm^{-1} . Además, en su espectro de r.m.n. de 1H se observan dos singletes, a 3.53 y a 4.54 ppm que pudieran asignarse, respectivamente, a CH_2-Au y $ClCH_2$ del cetonilo-complejo.



La banda que en el i.r. se observa a 300 cm^{-1} sugiere que el cetónil-complejo posee la misma estructura que (1).

Parece sorprendente el resultado por cuanto se recupera parte de $[\text{Au(Az)Cl}_2]$ sin reaccionar a pesar de usar la cantidad precisa de AgClO_4 para convertirlo totalmente en $[\text{Au(Az)Cl(OCLO}_3\text{)}]$. Puesto que supusimos que AgClO_4 se consumía parcialmente en otro proceso como, por ejemplo,

reaccionando con ClCH_2COME , decidimos llevar a cabo una segunda experiencia en dos etapas. En la primera, se preparó una disolución de $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}(\text{OClO}_3)]$ en diclorometano por reacción de $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ con AgClO_4 (1:1) y, tras eliminar el AgCl , se concentró la disolución, se añadió la cetona y se agitó durante 3 días. Después de filtrar el oro metálico producido, se aisló también una mezcla del cetonilo esperado y de $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$. Descartada, por tanto, la hipótesis anterior, cabe suponer que el resultado es consecuencia de que al proceso de activación que conduce al cetonil-complejo se superpone un proceso paralelo, que bien pudiera ser el siguiente:



b) $\text{R} = \text{MeCO}$.

El estudio de una dicetona tampoco dió resultados satisfactorios. Cuando a una disolución de $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ en cloroformo y MeCOCOME , se añade sólido AgClO_4 y se agita durante 94 horas se aísla AgCl y, de la disolución, $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}(\text{OClO}_3)]$.

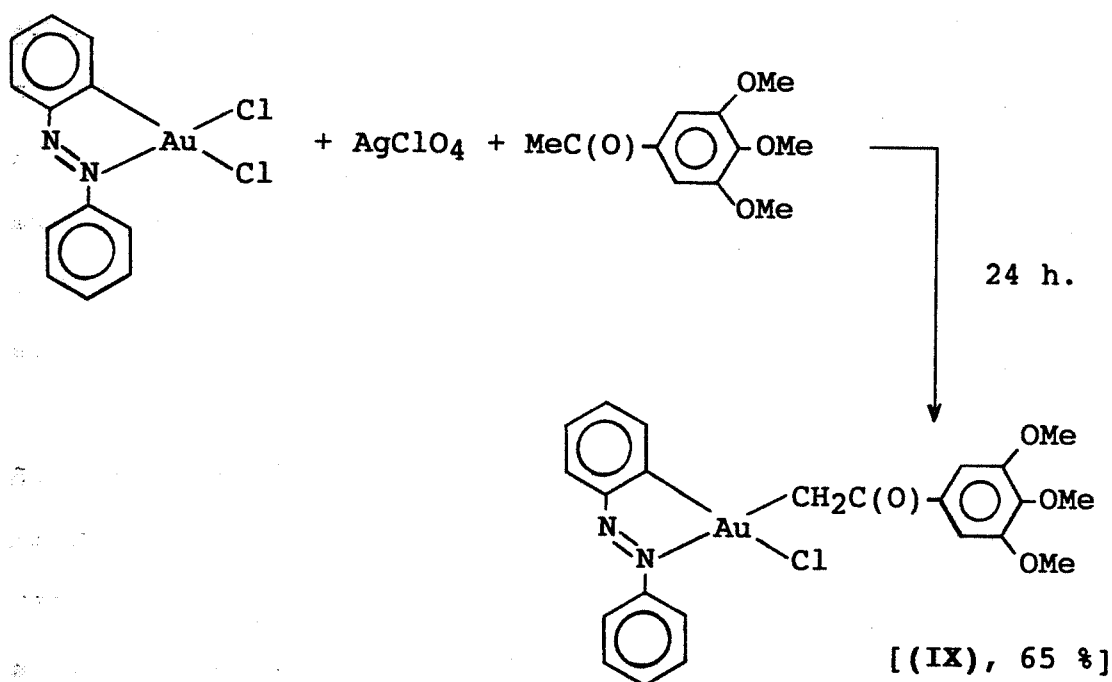
c) $\text{R} = \text{CH}=\text{CHR}'$ [$\text{R}' = \text{H}, \text{Ph}$ (trans)].

Cuando a una disolución de $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ en diclorometano se añade AgClO_4 (1:1) en presencia de dichas cetonas y se agita 24 horas se obtiene, como en el caso anterior, un sólido amarillo cuyo i.r. corresponde a

[Au(Az)Cl(OClO₃)]. Empleamos condiciones más energéticas con PhCH=CHC(O)Me, haciendo la reacción a reflujo en xileno durante 2 horas, después de las cuales, y debido a la descomposición a oro metálico, no se consiguió aislar complejo alguno.

d) R = Ar (Ar = Ph, C₆H₂(OMe)_{3-3,4,5}, C₆H₄NH₂₋₂).

La reacción de [Au(Az)Cl₂] con acetofenona no da lugar al correspondiente cetonilo ni por el método (A), después de 65 horas, ni por el método (B), después de 111 horas. Sin embargo, 3,4,5-trimetoxiacetofenona se metala cuando se añade en exceso sobre una disolución de [Au(Az)Cl₂] en cloroformo, a la que posteriormente se adiciona AgClO₄ [(1:1) con respecto a oro], sintetizándose después de 24 horas, el cetonil-complejo (IX).

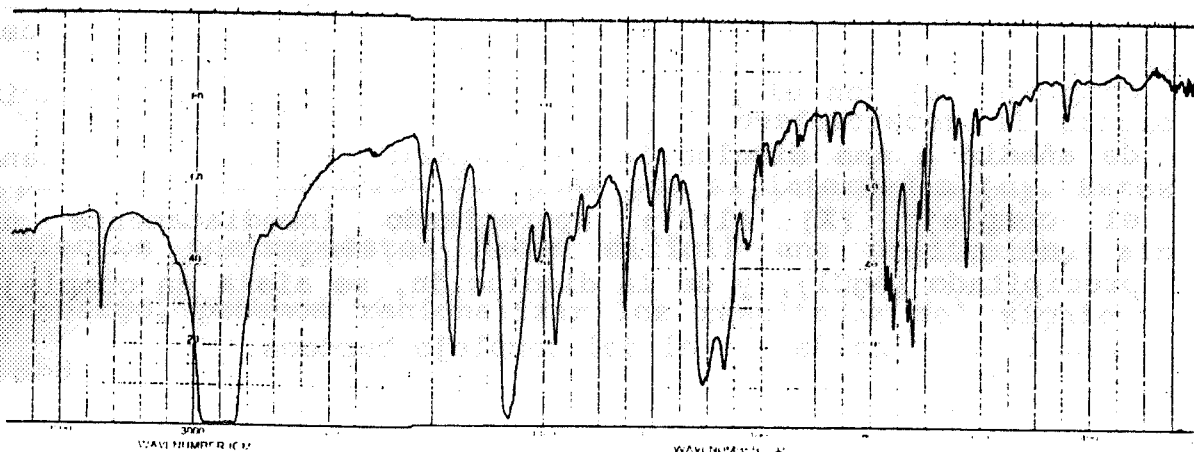


El comportamiento de la 2-aminoacetofenona, resultó diferente al de todas las demás cetonas ensayadas. Así, cuando a una suspensión de $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ en diclorometano se añaden 0.25 ml. de la cetona y a la disolución así obtenida, se agrega AgClO_4 (1:1), inmediatamente aparece un precipitado muy oscuro. La suspensión se concentró a sequedad, se extrajo con acetona (90 ml.) y posteriormente se filtró sobre MgSO_4 (anh.) con lo que separamos el AgCl ; el filtrado se concentró hasta 30 ml. precipitando un complejo de color burdeos, y recuperándose de la disolución un 50 % de $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ sin reaccionar. En posteriores ocasiones, se hizo la reacción (1:2), comprobándose que en tales casos el grado de conversión de la reacción era total.

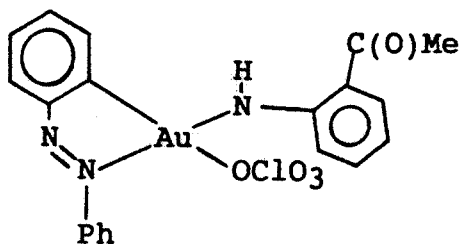
Desgraciadamente, el complejo es insoluble en todos los disolventes, por este motivo no han podido realizarse los espectros de ^1H ni de ^{13}C r.m.n. en CDCl_3 , CD_2Cl_2 , CD_3COCD_3 y CD_3SOCD_3 .

En el espectro i.r. de esta especie, se aprecia una banda, asignable a la frecuencia de tensión CO , a 1615 cm^{-1} . Aparecen también, señales desdobladas a 620 y 1100 cm^{-1} que ponen de manifiesto la presencia de un grupo ClO_4^- covalente. A 3320 cm^{-1} se encuentra una banda aguda que asignamos al grupo amino que, o bien se ha desprotonado, o si no lo ha hecho, al coordinarse, la banda ha descendido 170 cm^{-1} hasta coincidir con las del Nujol. Por último, es

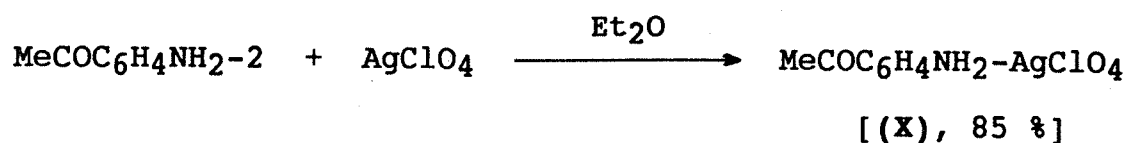
importante decir que en la región de $400-200\text{ cm}^{-1}$ no aparece señal alguna, lo que estaría de acuerdo con la ausencia de ligandos cloro.



Los análisis elementales encontrados (los expresados entre paréntesis) para este complejo, [C:39.26(39.46), H:2.80(2.85), N:6.86(6.60)] se ajustan a una estructura en la que el átomo de oro se encuentra unido al ligando Az quelatado, al grupo amino, desprotonado, y a un grupo ClO_4^- , que a pesar de ser covalente, en disolución de acetona hace que el complejo, se comporte como un electrolito (1:1).



La 2-aminoacetofenona, reacciona con AgClO_4 , dando un aducto. Así, si a una disolución de AgClO_4 en éter etílico se añade cetona en exceso, precipita cuantitativamente el complejo blanco (X).



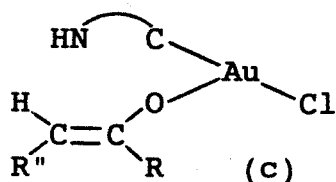
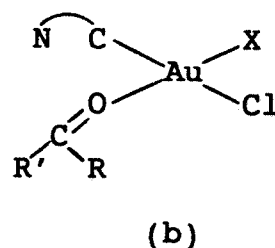
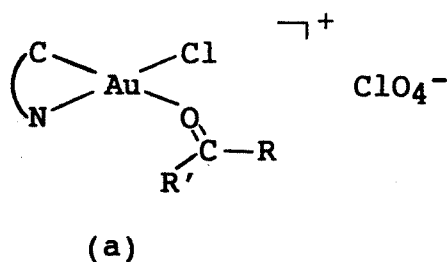
Con el objeto de conocer la posible relación del complejo (X) con el producto burdeos hicimos la experiencia de añadir a una disolución de $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ en diclorometano el complejo (X) (1:2); apareciendo inmediatamente un precipitado (AgCl), y de la disolución, se aísla un complejo cuyo i.r. coincide con el del complejo burdeos.

Hasta ahora todas las cetonas estudiadas son metilcetonas, y la desprotonación siempre se efectúa en el grupo metilo, por ello se quiso también probar qué sucedía con otras cetonas.

Cuando se hace la reacción añadiendo $\text{ClCH}_2\text{COCH}_2\text{Cl}$ y AgClO_4 estequiométricamente a una disolución de $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ en diclorometano, no se obtiene el producto de activación de la cetona, sino $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}(\text{OClO}_3)]$ y la reacción transcurre con mucha descomposición a oro metálico, lo mismo sucede cuando la cetona empleada es la 2-metilciclohexanona.

Por otro lado, si se agita $[\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NPh-2})(\text{C-acac})\text{Cl}]$ en la dietilcetona durante 2 días, se recupera el producto de partida.

Las reacciones hasta ahora comentadas ponen en evidencia la importancia de factores electrónicos en el proceso de activación que estamos estudiando. Si aceptamos como modelo el mecanismo propuesto, sustituyentes con efecto +I deben favorecer la formación del aducto, con la cetona, ya sea por el método (A) ó (B) y desfavorecer el propio proceso de activación que pasa por el intermedio (c). Estos efectos contrapuestos hacen difícil una predicción, sin embargo, podemos racionalizar los resultados del siguiente modo:



Para que la activación se produzca, uno de los sustituyentes debe ser metilo (efecto inductivo +I) y el otro alquílico (+I) o con efecto inductivo (-I), como ClCH₂. En el primer caso, se favorece la formación del aducto, y en el segundo, la activación. Es probable que razones estéricas determinen la preferencia por la activación del grupo metilo en lugar de ClCH₂, cuyos protones son más ácidos. Es posible

también, que por la misma razón, el grupo que se activa debe ser un grupo metilo, lo que explicaría que no reaccionen Et_2CO , 2-metilciclohexanona ó $(\text{ClCH}_2)_2\text{CO}$. En este último caso los dos sustituyentes poseen efecto (-I), lo que dificulta la formación del aducto.

Cuando el otro sustituyente de una metil cetona posee efecto (-I), como MeCO , $\text{RCH}=\text{CH}$ ó Ph , la activación no se observa aunque estos grupos puedan ceder densidad electrónica π al grupo carbonilo. Sin embargo, cuando este flujo de densidad electrónica se ve incrementado por la presencia de tres grupos metóxido en el anillo fenílico, la activación sí se produce.

En la Tabla 1., se resumen comparativamente los métodos A y B para las cetonas que dan lugar a la activación C-H.

Tabla 1

Cetona	Método			
	(A)		(B)	
MeC(O)R	Tiempo	Rendimiento	Tiempo	Rendimiento
R	(h.)	(%)	(h.)	(%)
Me (III)	1/4	92	15	80
Et (V)	40	60	66	70
Pr (VI)	40	52	80	60
<i>i</i> Pr (VII)	40	52	80	65
<i>i</i> Bu (VIII)	80	50	90	70
$\text{C}_6\text{H}_2(\text{OMe})_3$ (IX)	24	65	---	---

Intentos de activación C-H de otros reactivos.

Era de interés constatar si otros reactivos conteniendo grupos metilo activados presentaban una reactividad similar; sin embargo de todos los intentos que se hicieron no se produjo activación C-H en ninguno de ellos.

Se llevó a cabo la reacción con un éster, MeCOOEt. [Au(Az)(C-acac)Cl] se recupera sin reaccionar después de ser agitado 96 horas en MeCOOEt.

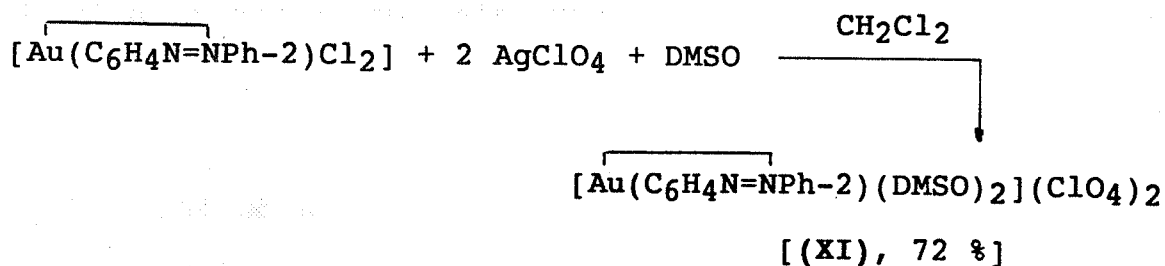
Cuando se añade AgClO₄ a una disolución de [Au(Az)Cl₂] en cloroformo en presencia de MeCOOEt, MeCONH₂, ó MeCN, y se agita durante dos días, el único complejo que se aísla es [Au(Az)Cl(OClo₃)] sin que haya, por tanto, activación.



[(a) = MeCOOCH₂Me, MeCONH₂, MeCN]

Por último, se intentó la activación de dimetilsulfóxido, sin embargo [Au(Az)(C-acac)Cl] se recupera sin reaccionar después de agitar una disolución de esta especie en dimetilsulfóxido (DMSO) durante tres días, a temperatura ambiente. Por otro lado, si se añade AgClO₄ (1:1) a una disolución de [Au(Az)Cl₂] en diclorometano, en

presencia de exceso de DMSO (0.1 ml., 5 minutos), se obtiene un complejo dicatiónico (XI), fruto de la precipitación de los dos cloruros del complejo de partida como AgCl, recuperándose el 50 % del $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$. La especie dicatiónica puede obtenerse cuantitativamente si se hace reaccionar $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ con AgClO_4 (1:2) en diclorometano en presencia de DMSO.

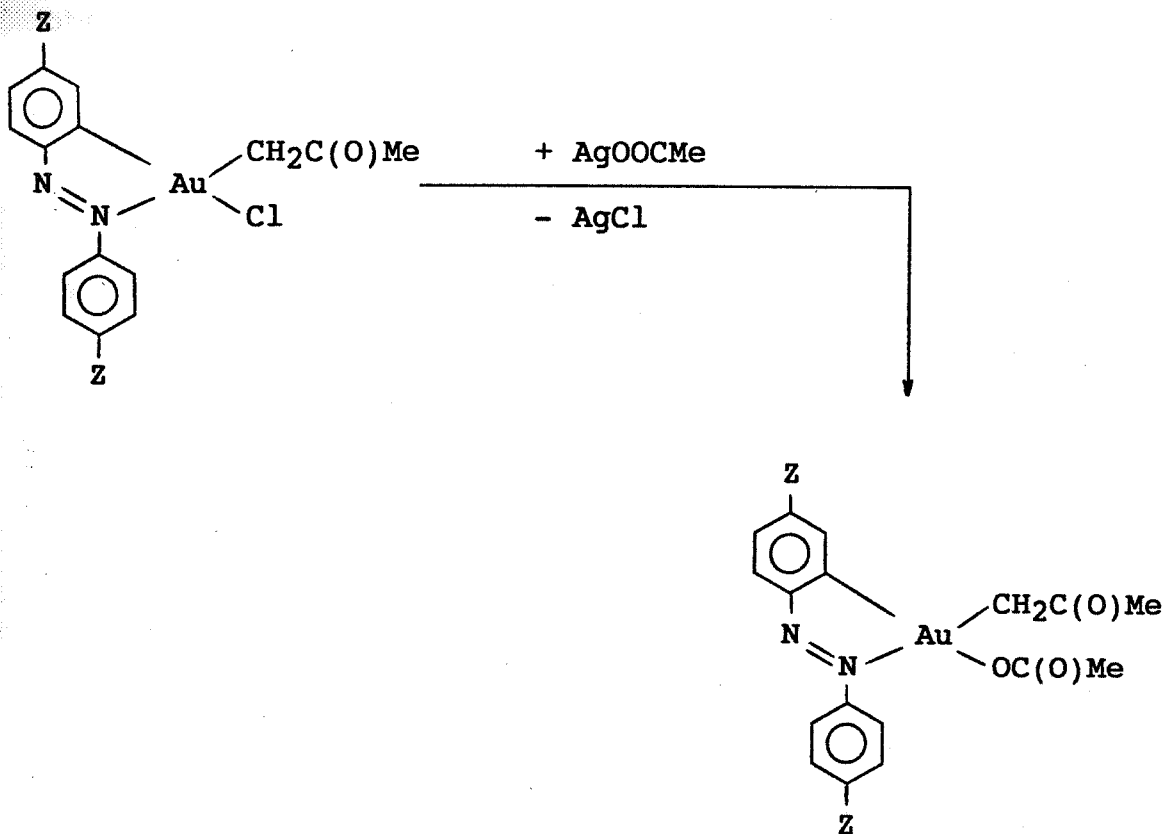


Por tanto, en este caso, no tiene lugar la metalación sino que se obtiene el aducto con dos moléculas de DMSO actuando como ligandos neutros.

REACCIONES DE SUSTITUCION DE LOS CETONIL-COMPLEJOS

Síntesis de especies del tipo $[Au(C \curvearrowright N)\{CH_2C(O)Me\}X]$.

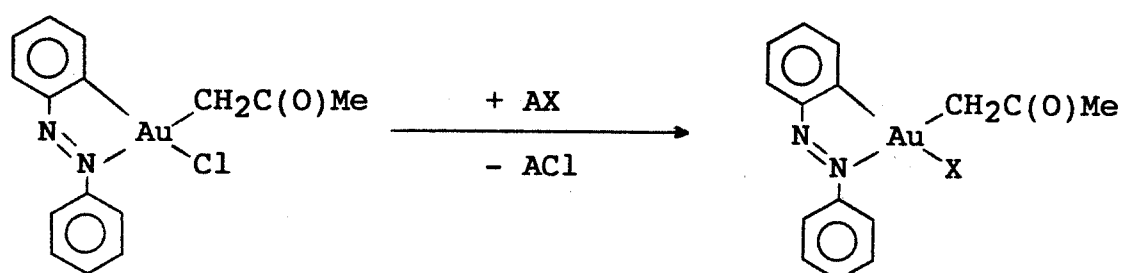
Si a una disolución de $[Au(C \curvearrowright N)\{CH_2C(O)Me\}Cl]$ se añade $AgOOCMe$ (1:1) y se agita 5 horas, precipita $AgCl$ y se aísla de manera cuantitativa el acetato-complejo correspondiente:



[Z = H (XII) (70 %), Me (XIII) (86 %)]

De una manera similar se preparan el yodo (usando NaI)

y el bromo derivados (usando KBr) y, sin embargo, estas reacciones son mucho más lentas que la anterior. Ensayos hechos en proporción equimolecular requieren demasiado tiempo, produciéndose descomposición parcial del complejo y obteniéndose rendimientos bajos; por este motivo se procedió a efectuar las reacciones con gran exceso del haluro, formándose el yodo-derivado inmediatamente y el bromo-derivado después de 14 horas, sin duda, debido a la menor solubilidad de KBr en el medio de reacción.



[AX = NaI (XIV) (80 %) , KBr (XV) (82%)]

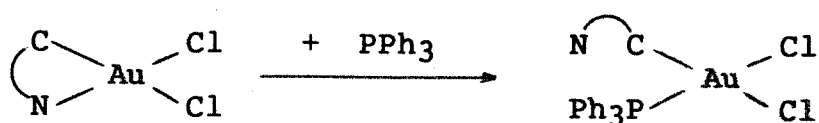
REACCIONES DE ADICION DE LOS CETONIL-COMPLEJOS DE Au (III).

Adición de fosfinas terciarias

Uno de los objetivos que nos propusimos al comienzo de este Trabajo, fue estudiar la reactividad de los nuevos cetoni-complejos frente a distintos ligandos; en este capítulo vamos a analizar con detenimiento los resultados obtenidos con ligandos neutros y más concretamente con fosfinas terciarias, como trifenilfosfina (PPh_3) y triparatolilfosfina [$\text{P}(\text{p-MePh})_3$].

La reacción de los cetoni-complejos ya descritos, con este tipo de ligandos da lugar a la formación de los aductos neutros, en los que el ligando Az, ó Azt, inicialmente dicoordinados, pasan a estar unidos a oro sólo a través del átomo de carbono, por ruptura del enlace nitrógeno-oro. Estos procesos son inmediatos, observándose un característico cambio de color en la disolución que, siendo inicialmente amarilla, pasa a naranja-rojo.

Este era un hecho ya conocido para el precursor de los cetoni-complejos(22), $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$:

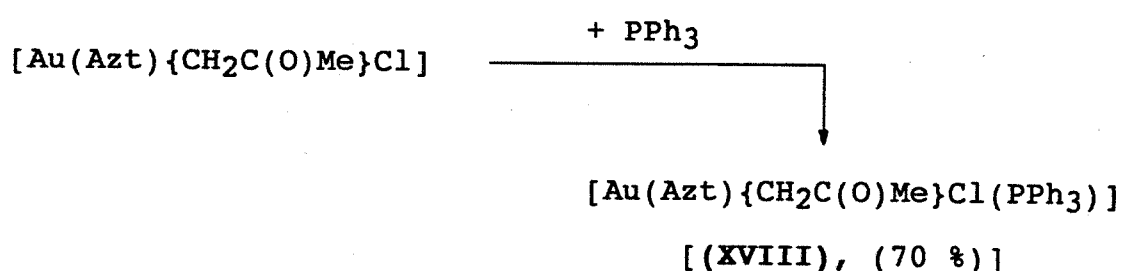


Estos procesos se realizan en unas condiciones de reacción muy suaves y con buenos rendimientos.



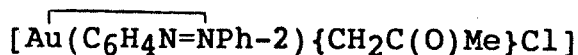
[R = (XVI) Ph (86 %), (XVII) p-MePh (79 %)]

Un proceso similar se produce cuando el complejo de partida es $[\text{Au}(\text{Azt})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}]$ (III):

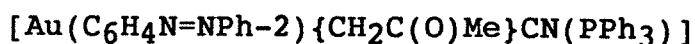


En este caso la reacción también transcurre en una hora, aunque el rendimiento es algo menor (70 %) por ser el complejo formado muy soluble.

Se han obtenido complejos de este tipo, partiendo de otros cetonilos:

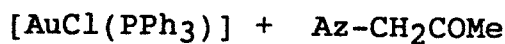


i) PPh₃
ii) KCN



(XXII)

La especie (XVI) es inestable en disolución, descomponiéndose a $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$, y formándose el producto orgánico de acoplamiento Az-CH₂COMe.



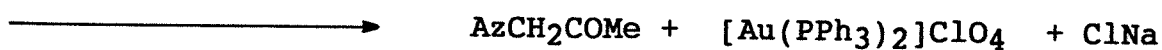
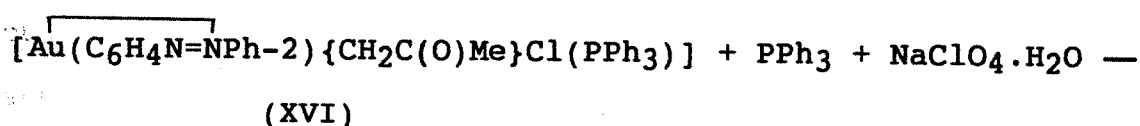
Así, si la reacción se detiene después de tres horas en vez de una, se obtiene el complejo de Au (III) impurificado con $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$, y las aguas madres quedan coloreadas debido al producto orgánico formado.

Por este motivo, cuando se preparan monocristales de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NPh}-2)\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XVI), mediante el procedimiento de difusión líquida [CH_2Cl_2 / n-hexano (1:5), 24 h.] se obtienen éstos (de color naranja) y los de $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ (de color blanco).

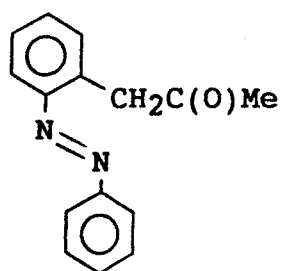
Este proceso de descomposición, si bien es relativamente lento, se observa al realizar los espectros de r.m.n de ^1H , ^{13}C ó ^{31}P , de manera que se obtienen señales debidas a todas las especies presentes en la disolución.

Esta inestabilidad en disolución puede ser aprovechada para la síntesis del 2-acetonilazobenceno. Este proceso de formación de un enlace C-C, se puede hacer de manera prácticamente cuantitativa de la siguiente forma:

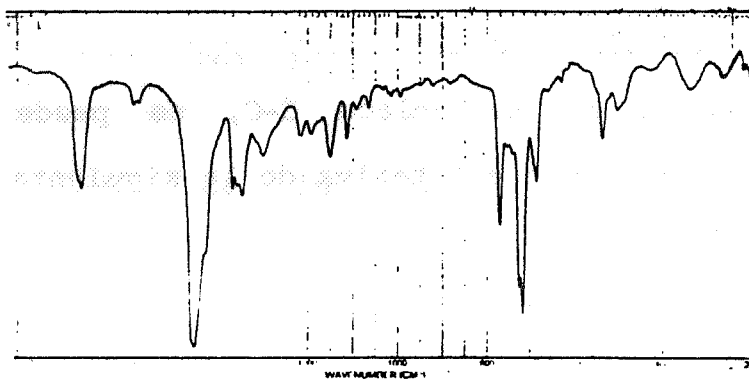
A una disolución de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NPh}-2)\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XVI) en acetona se añaden sólidos, PPh_3 y $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1:1:1). Se agita a temperatura ambiente durante 85 horas, después de este tiempo se concentra la disolución y por adición de éter etílico precipita $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ (85 %) como un sólido blanco, mientras el producto orgánico queda disuelto.



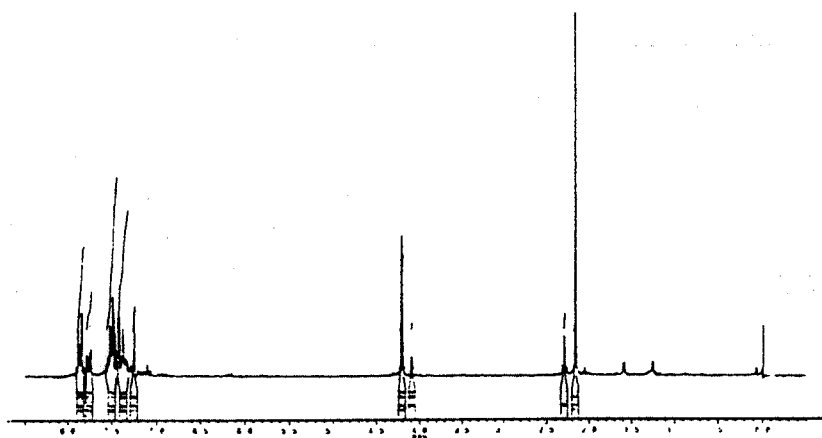
Se comprueba que ésta es la especie existente en disolución por sus espectros i.r. y de r.m.n de ^1H y ^{13}C .



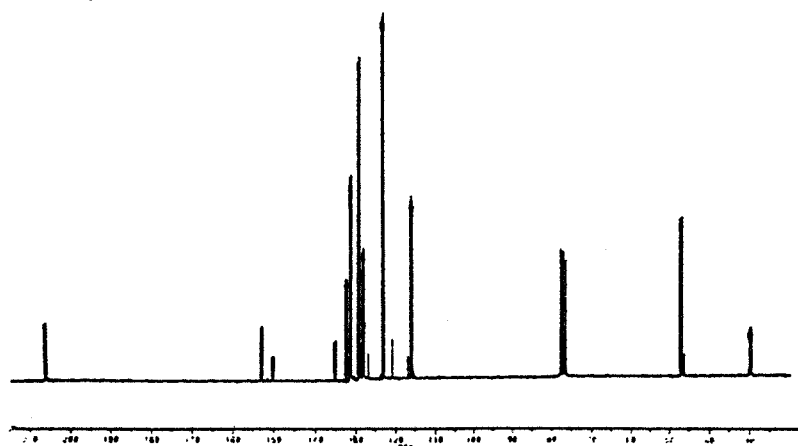
Espectro i.r.



^1H r.m.n.



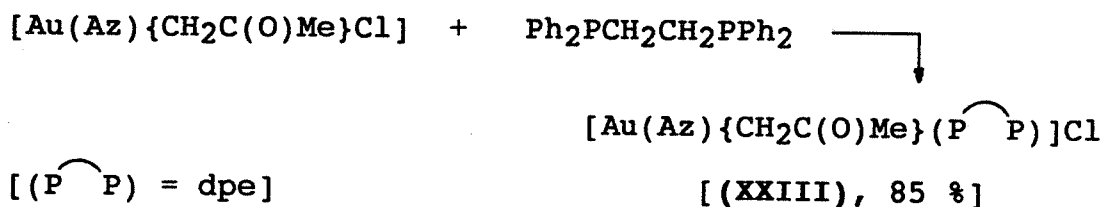
^{13}C r.m.n.



También se puede preparar el producto orgánico a partir de $[\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NPh}-2)\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}]$ (1), directamente, por adición de PPh_3 y $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1:2:1). Después de agitar a temperatura ambiente durante 67 horas, el disolvente (acetona) se evapora a sequedad y el residuo se cromatografía sobre alúmina eluyendo con n-hexano/diclorometano (1:1). El rendimiento en AzCH_2COMe es del 75%.

Un comportamiento similar se había observado en los diarilcomplejos de oro (III) a partir de los cuales se obtienen bifenil-derivados con alto rendimiento(25).

La reacción de $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}]$ (1) con 1,2-bis-(difenilfosfino)etano (dpe) (1:1) da lugar después de 40 min. al complejo catiónico (XXIII) producto de la apertura del anillo de cinco miembros por coordinación de uno de los átomos de fósforo de la dpe y del desplazamiento del ligando cloro por coordinación del otro fósforo:



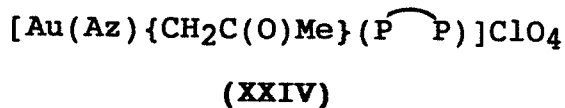
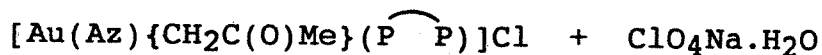
Cuando la reacción se lleva a cabo con 1/2 mol de dpe por mol de acetonoilo, se obtiene una mezcla del acetonoilo de

partida y el complejo (XXIII).

Este comportamiento contrasta con el de $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ (26) sobre el que la adición de dpe en proporción molar 2:1, conduce a la formación de un complejo neutro, en el que el fósforo no desplaza al ligando cloro:



Con el fin de obtener cristales de $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}(\text{P} \text{---} \text{P})]^+$ aptos para el estudio por difracción de rayos X, se cambió el anión Cl^- por ClO_4^- ; así, por adición de $\text{ClO}_4\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ a una disolución de $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}(\text{P} \text{---} \text{P})]\text{Cl}$ (XXIII) en acetona, se obtiene en 50 min. el complejo catiónico (XXIV):

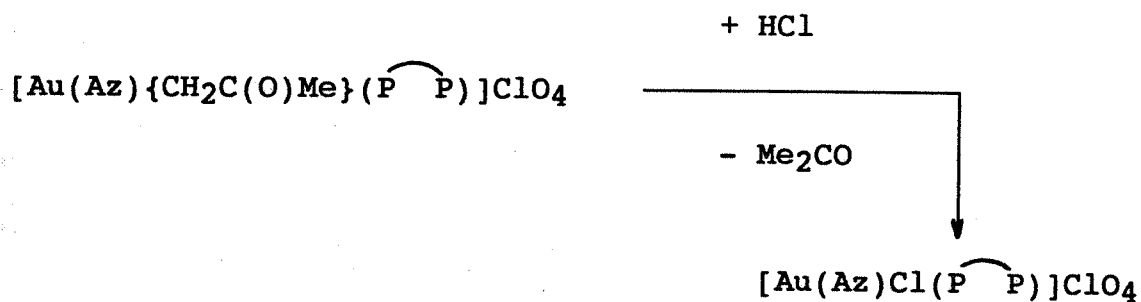


Anteriormente (26), se había descrito la reacción de $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ con dpe y NaClO_4 (1:1:1):



Es decir, la dpe por sí sola rompe el enlace N-Au en $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$, pero no es capaz de desplazar al ligando cloro, como sucede en nuestros acetnilos, para que esto sea posible, es necesario añadir NaClO_4 que deja la posición del cloro vacante permitiendo la unión del segundo fósforo de la dpe.

Cuando una disolución de $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}(\text{P}-\text{P})]\text{ClO}_4$ (XXIV) en acetona se trata con HCl (1:1) se obtiene el complejo mencionado en la reacción anterior de $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ con dpe y ClO_4Na :

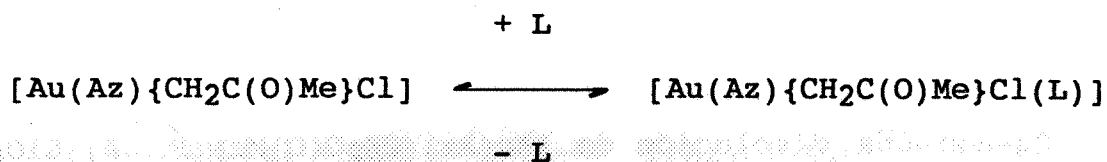


Reacciones con otros ligandos neutros

En los ensayos realizados con ligandos neutros de menor capacidad coordinativa para Au (III) que las fosfinas terciarias, como trifenilarsina o piridina, se observó que las reacciones tienen lugar; ya que la adición del ligando conduce a un cambio de color (de amarillo a naranja) de la disolución del acetnilo (1) en acetona; sin embargo, todos los intentos de aislar los aductos neutros $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{AsPh}_3, \text{SbPh}_3, \text{Py}$) dieron como

resultado la recuperación del producto de partida.

Esto puede deberse a la existencia de un equilibrio del tipo siguiente:



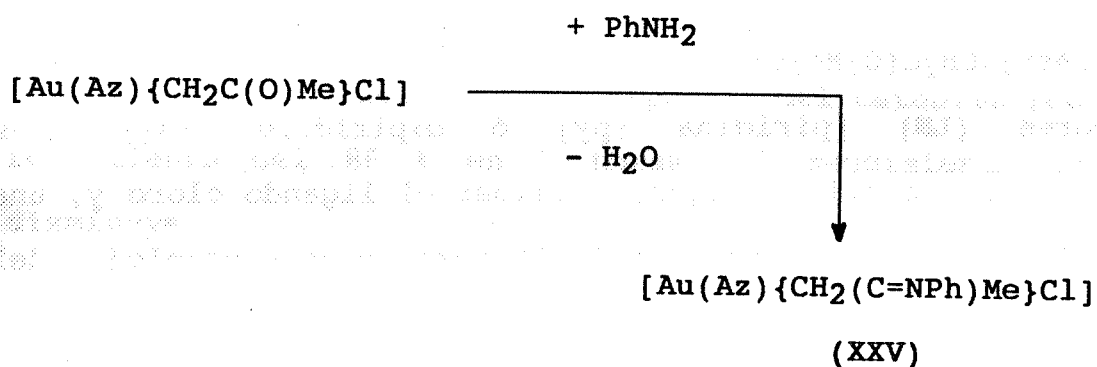
Este equilibrio se desplaza a la izquierda cuando se intenta precipitar el aducto.

El $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$, precursor de los cetonil-complejos, presentaba un comportamiento similar al anterior cuando se trataba de py o tetrahidrotiofeno, aunque sí fue posible obtener el aducto con trifenilarsina (AsPh_3) (22).

Como ya hemos dicho anteriormente, con el objeto de estudiar una posible activación C-H con otros reactivos relacionados con cetonas, hicimos reacciones con acetamida y con acetonitrilo comprobando que la activación no tenía lugar; de igual forma comprobamos que dichos reactivos tampoco eran capaces de coordinarse al centro metálico.

Se intentaron condensar aminas primarias con el grupo carbonilo para sintetizar las correspondientes bases de Schiff; sin embargo, sólo obtuvimos resultados

satisfactorios cuando la amina usada fue la anilina; para facilitar este proceso añadimos al medio "molecular sheaves" como desecante, de esta forma conseguimos sintetizar $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2(\text{C}=\text{NPh})\text{Me}\}\text{Cl}]$ (XXV).

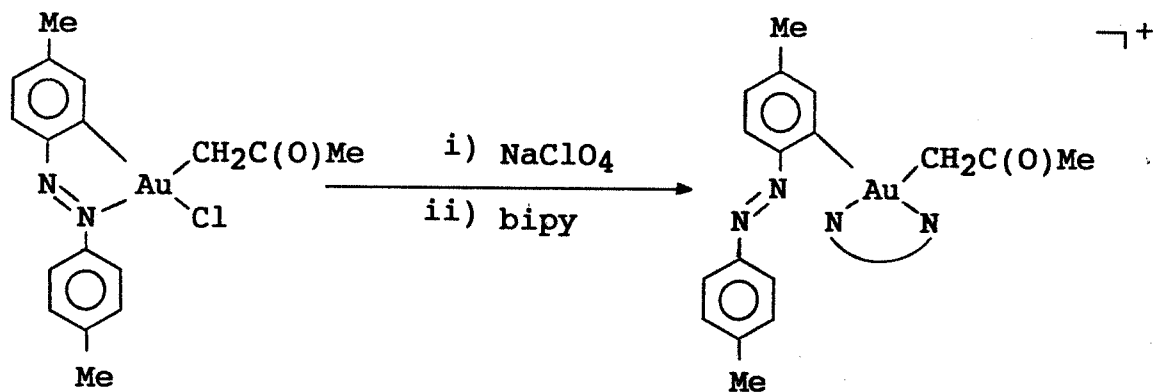
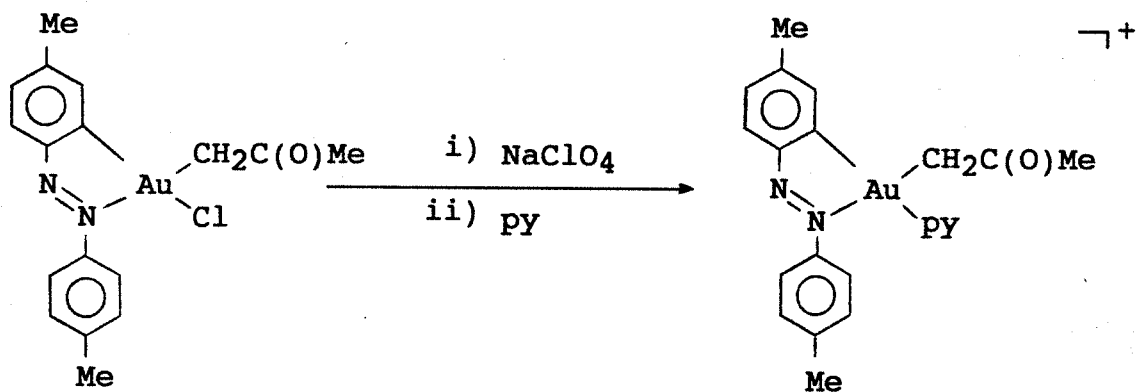


Intentos hechos con otras aminas no dieron resultados satisfactorios, así al añadir MeNH_2 ó p-aminotolueno a una disolución del acetoniolo (1), aunque inicialmente se aprecia un cambio brusco en el color de la disolución, se recupera el producto de partida.

CETONIL-DERIVADOS CATIONICOS.

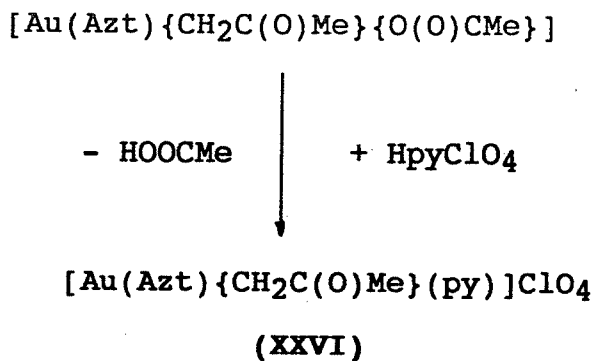
Preparación

Como ya hemos comentado en el capítulo anterior, Au (III) no se coordina fácilmente a nitrógeno. Para que $[\text{Au}(\text{Azt})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}]$ reaccione con ligandos nitrogenados (LN) [piridina (py) ó bipyridilo (bipy)] es necesario, en primer lugar, eliminar el ligando cloro y, una vez formada la vacante, añadir LN para obtener complejos del tipo $[\text{Au}(\text{Azt})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}(\text{LN})]^+$ [LN = (XXVI) py (75 %), (XXVII) Bipy (87 %)].



El complejo (XXVI) puede prepararse también con un rendimiento del 88 %, a partir del acetato-complejo (XIII) por reacción con ClO_4Hpy , liberándose ácido acético.

A pesar de que en este segundo método el rendimiento es mayor, si tenemos en cuenta que previamente hay que sintetizar el acetato-complejo a partir del cetono (con un rendimiento del 86 % en 5 horas) el rendimiento global disminuye.



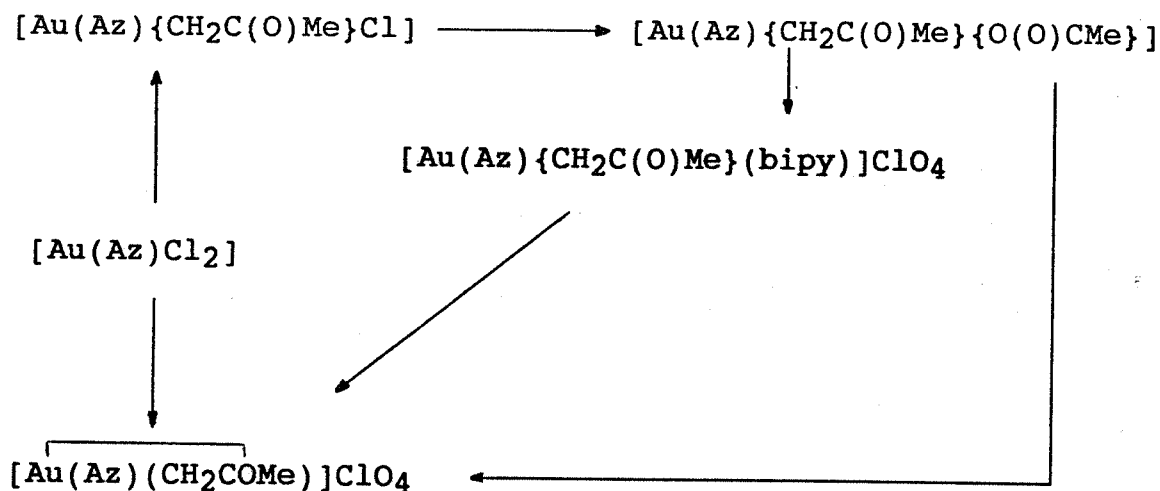
Se han caracterizado también complejos en los que el ligando cetono debe actuar como quelato.

A partir de $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ por reacción con AgClO_4 (1:2) en acetona, se obtiene el complejo $[\text{Au}(\text{Az})(\text{CH}_2\text{COMe})]\text{ClO}_4$ (XXVIII).

Este complejo puede prepararse también a partir del acetato complejo (XII) por reacción con ácido perclórico, liberándose ácido acético.

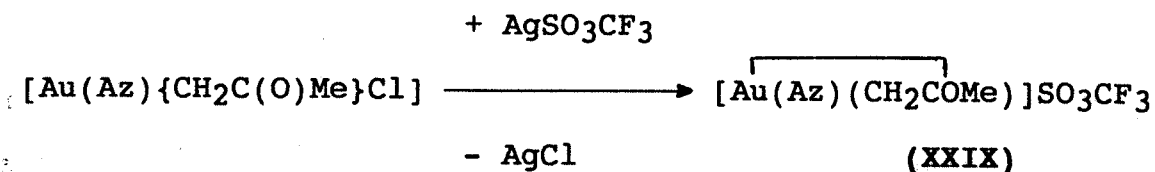
Sin embargo, este procedimiento carece de utilidad sintética por ser indirecto y por tener un rendimiento del 50 % frente a un 75 % del método anterior.

También por adición de AgClO_4 a una disolución en diclorometano de $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}(\text{bipy})]\text{ClO}_4$ (21) se aísla (XXVIII) en un 65 %, ; por el mismo motivo dado anteriormente el método más eficaz es el primero.

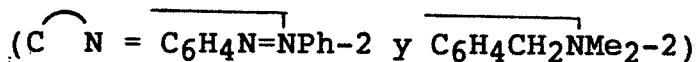
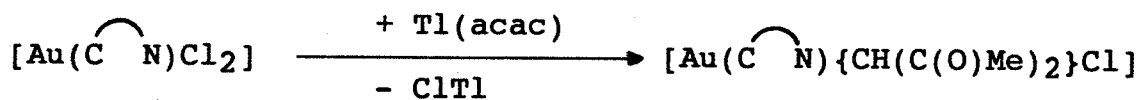


Aunque, como veremos más adelante, el espectro i.r. de (XXVIII) parece indicar el carácter quelato del ligando cetonilo, su espectro de r.m.n. no pudo realizarse debido a la inestabilidad de (XXVIII), por este mismo motivo, no se obtuvieron cristales aptos para su estudio por difracción de rayos X. Con el ánimo de conseguir un estudio más exhaustivo de este tipo de coordinación del ligando cetonuro, se sintetizó el complejo $\boxed{[\text{Au}(\text{Az})(\text{CH}_2\text{COME})]}\text{SO}_3\text{CF}_3$ (XXIX), que se

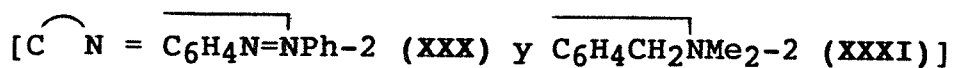
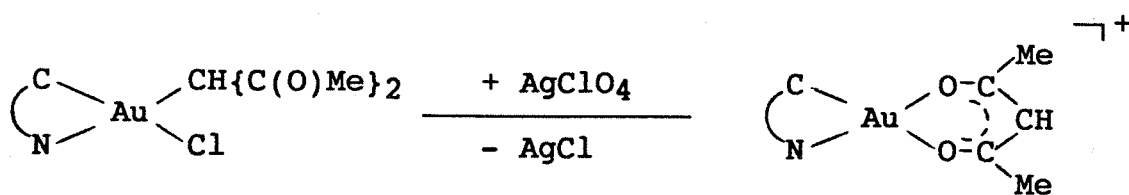
prepara por reacción de $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}]$ con AgSO_3CF_3 (1:1) en acetona:



Se han sintetizado acetilacetato-complejos catiónicos del tipo $[\text{Au}(\text{C}^{\frown}\text{N})(\text{acac})]\text{ClO}_4$ [$\text{C}^{\frown}\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NPh}-2$ (XXX) y $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Me}_2-2$ (XXXI)]. Como comentamos con anterioridad los acetilacetato complejos se preparan a partir de $[\text{Au}(\text{C}^{\frown}\text{N})\text{Cl}_2]$ ($\text{C}^{\frown}\text{N} = \text{Az}, \text{Bz}$) por reacción con $\text{Tl}(\text{acac})$ en diclorometano o acetona a 0°C , cuando $\text{C}^{\frown}\text{N} = \text{Az}$ (15), y en cualquier disolvente (incluso acetona a temperatura ambiente) cuando $\text{C}^{\frown}\text{N} = \text{Bz}$ (21).



Por adición equimolecular de AgClO_4 a una disolución de estos complejos se obtienen los derivados catiónicos producto de la eliminación del ligando cloro como AgCl y en los que el ligando acetilacetato debe actuar como quelato.



La síntesis de (XXX) debe hacerse en diclorometano para evitar la formación del acetoniol-derivado. Sin embargo, aunque se añada AgClO_4 a una disolución $[\overline{\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{-2})\{\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{Me})_2\}\text{Cl}}$] en acetona, la única especie que se aísla es $[\overline{\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{-2})(\text{acac})}\text{ClO}_4$ (XXX), sin que se observe la formación de ningún cetonil-derivado.

ESPECTROSCOPIA

1. INFRARROJA

A continuación pasamos a discutir los espectros infrarrojos de los complejos recogidos en este Trabajo, tratando por separado las bandas asociadas a los distintos ligandos presentes en ellos.

Frecuencias de tensión asociadas a ligandos arílicos.

Estas absorciones son indicativas de la presencia de los grupos arílicos, y aparecen en distintas regiones:

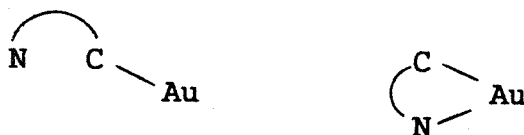
Entre 680 y 850 cm^{-1} se encuentran las asociadas al tipo de sustitución del anillo aromático. El valor de 680 cm^{-1} es asignable a anillos aromáticos monosustituídos como se observa en complejos con el ligando Az; entre 800 y 850 cm^{-1} aparecen las bandas asociadas a los p-disustituídos, como es el caso del anillo libre del ligando Azt. Los valores intermedios son asignables a los aromáticos o-disustituídos (anillo orto-metalado del ligando Az) o trisustituídos (anillo orto-metalado del grupo Azt).

Entre 1575 y 1600 cm^{-1} se hallan las bandas asociadas a los enlaces C-C, siendo también el valor más alto el

encontrado en los complejos con el ligando Azt.

La señal debida al enlace doble N-N no se aprecia porque además de ser débil, aparece en la zona del Nujol.

Es interesante destacar la presencia de una banda a 1250 cm^{-1} indicativa del carácter quelato de los ligandos Az y Azt, que desaparece en los espectros infrarrojos de aquellos complejos en los que dichos ligandos se encuentran monodentados.



Frecuencias de tensión asociadas a enlaces carbono oxígeno.

- Ligando cetonilo

La activación del enlace C-H y posterior metalación de las cetonas debe debilitar el enlace C=O dado que se observa una disminución de la frecuencia de tensión (CO) en los cetonil-complejos con respecto a las cetonas libres, que en el caso de acetona es de 30 cm^{-1} .

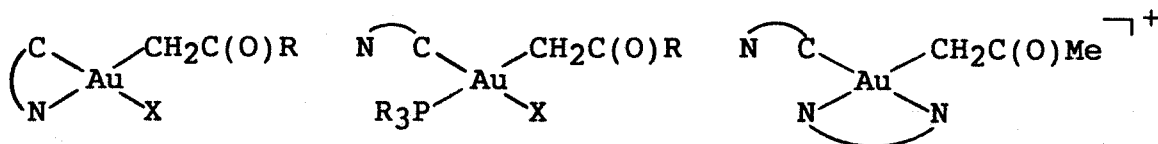
Las bandas asociadas al enlace C=O aparecen alrededor

de 1675 cm^{-1} , comprobándose un leve descenso a medida que aumenta la ramificación del radical unido al grupo MeCO- , de igual forma que se produce en las cetonas libres. La aparición de esta banda en el rango indicado es de vital importancia para determinar la coordinación del ligando cetonilo, en estado sólido, a través del átomo de carbono metilénico.

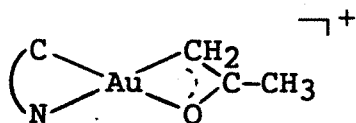
En los complejos en los que la cetona activada es $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2(\text{OMe})_{3-3,4,5}$, como $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2(\text{OMe})_3\}\text{Cl}]$ (XI) y $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2(\text{OMe})_3\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XX), la banda CO aparece a menor frecuencia (1630 y 1635 cm^{-1} , respectivamente). Esto es debido al efecto +M que posee todo el grupo arílico, al que hay que sumar el que procede de la presencia de tres grupos metoxilo; estos efectos se aprecian también al comparar las frecuencias de tensión de una cetona alifática como acetona (1710 cm^{-1}), con la acetofenona (1692 cm^{-1}) y con la trimetoxiacetofenona (1682 cm^{-1}) y avalan el razonamiento que hicimos para justificar que la 3,4,5-trimetoxiacetofenona se coordinara a Au (III) mejor que la acetofenona y por ello se metalara.

La banda CO no sufre cambios apreciables en los distintos tipos de complejos, ya sean neutros, catiónicos o aductos con fosfina; por lo que, al menos en estado sólido en todos ellos, el ligando cetonuro se encuentra coordinado a través del átomo de carbono. Algunos de estos complejos,

como veremos más adelante, se han determinado estructuralmente mediante difracción de rayos X, coincidiendo su estructura con las aquí propuestas:



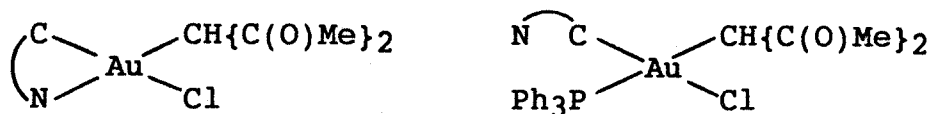
En los complejos catiónicos $[\text{Au}(\text{Az})(\text{CH}_2\text{COMe})]^+\text{X}^-$ [$\text{X} = \text{ClO}_4$ (XXVIII), SO_3CF_3 (XXIX)], el átomo de oxígeno del ligando cetonilo debe interactuar con el centro metálico, ya que la frecuencia de tensión C-O aparece a 1580 cm^{-1} .



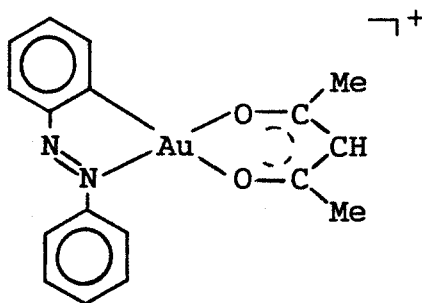
Por lo tanto, el valor de la frecuencia de tensión carbono-oxígeno es de gran valor estructural.

- Ligando acetilacetato

En los complejos con el ligando acetilacetato, la presencia de dos bandas hacia 1680 cm^{-1} revela la unión de dicho ligando al centro metálico, a través del átomo de carbono.



Por el contrario, la presencia de bandas a 1565 y 1510 cm^{-1} , pone en evidencia que en el complejo catiónico (XXX) el ligando acetilacetato se encuentra unido a través de los átomos de oxígeno; esta coordinación provoca que el enlace carbono-oxígeno se debilite y con ello disminuya la frecuencia de tensión CO. La separación de 55 cm^{-1} entre las dos señales debe ser consecuencia de la diferente naturaleza de los ligandos en trans.



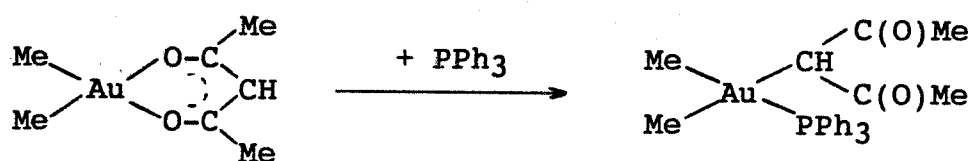
(XXX)

Son muy escasos los ejemplos de acac complejos de Au (III), pero se conocen algunos precedentes como $[\text{AuMe}_2(\text{acac})]$ (27) y $[(\text{Ph}_4\text{C}_4)\text{Au}(\text{acac})]$ (28), que presentan este tipo de coordinación, encontrándose las frecuencias de

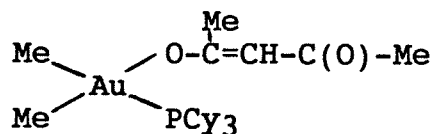
tensión carbono-oxígeno entre 1555 y 1520 cm^{-1} .

En el espectro infrarrojo del complejo $[\text{Au}(\text{Bz})(\text{O-acac})]\text{ClO}_4$ (XXXI), se mantiene la banda de 1685 cm^{-1} que aparecía en el complejo de partida $[\text{Au}(\text{Bz})(\text{C-acac})\text{Cl}]$, mientras que la que este último presentaba a 1665 cm^{-1} , desaparece para dar lugar en (XXXI), a una nueva banda intensa a 1600 cm^{-1} . Todo ello parece indicar que al menos uno de los grupos carbonilo sigue siendo terminal, estando el segundo unido a oro a través del átomo de oxígeno.

En $[\text{AuMe}_2(\text{acac})]$ se ha descrito un comportamiento frente a fosfinas terciarias⁽²⁷⁾, según el cual existe un equilibrio entre los C-acac y los O-acac complejos, viéndose favorecida la primera forma de coordinación por la adición de fosfinas terciarias, que al ocupar una posición, obliga al ligando acac a la monocoordinación:



Cuando la fosfina empleada es triciclohexilfosfina (de gran requerimiento estérico), la estructura quelato también se rompe, pero esta vez para dar una especie donde el ligando acac se encuentra coordinado sólo a través de uno de los átomos de oxígeno:



- Ligando acetato

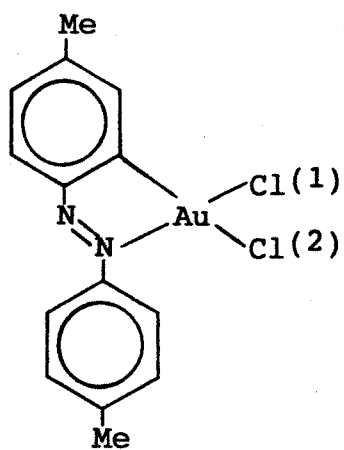
La banda correspondiente a la frecuencia de tensión simétrica (C-O) de los ligandos acetato en los complejos $[\text{Au}(\overset{\curvearrowright}{\text{C}}\text{N})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\{\text{O}(\text{O})\text{CMe}\}]$ [$\overset{\curvearrowright}{\text{C}}\text{N} = \text{Az}$ (XII), Azt (XIII)] aparece a 1300 cm^{-1} y la correspondiente a la frecuencia de tensión asimétrica (CO_2) a 1625 cm^{-1} . La diferencia entre ambas, pone de manifiesto la mono-coordinación del ligando, ya que de no ser así, la diferencia sería menor.

Frecuencias de tensión asociadas al enlace Au-Halógeno

Las bandas asociadas a los enlaces Au-I y Au-Br o aparecen por debajo de 200 cm^{-1} , la primera; o es muy débil en la segunda, por lo que poseen escaso valor estructural.

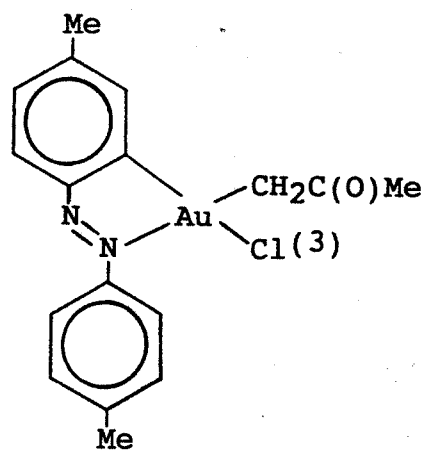
Sin embargo, resulta muy interesante el estudio de la frecuencia de tensión Au-Cl; la aparición de una banda entre 290 y 305 cm^{-1} es indicativa de que el ligando cloro se encuentra en trans a un átomo de carbono. La presencia de un átomo con menos influencia trans que carbono, (fósforo o nitrógeno), provoca un fortalecimiento del enlace Au-Cl, y

el desplazamiento de esta banda a la región de 330 a 370 cm^{-1} . Por lo tanto, este dato nos va a facilitar mucha información a la hora de determinar el entorno del átomo de oro. Así, en el espectro i.r. de $[\text{Au}(\text{Azt})\text{Cl}_2]$ (II), aparecen dos bandas asociadas a los enlaces Au-Cl, una a 350 cm^{-1} debida al átomo de cloro trans a nitrógeno, y la otra, a 300 cm^{-1} asociada al ligando cloro trans al carbono aromático. Cuando sustituimos uno de los ligandos cloro por el grupo cetonilo, $[\text{Au}(\text{Azt})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}]$ (III), la única señal que se encuentra en el espectro i.r. de este complejo, aparece a 300 cm^{-1} , lo que revela que de los dos átomos de cloro iniciales, el que se encontraba trans a nitrógeno ha sido sustituido por el ligando cetonilo.



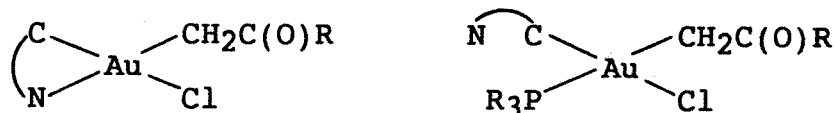
$$\text{Au-Cl}(1) = 350 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Au-Cl}(2) = 300 \text{ cm}^{-1}$$



$$\text{Au-Cl}(3) = 300 \text{ cm}^{-1}$$

Tanto en los cetonil-complejos, como en los aductos neutros con fosfina, caracterizados en este Trabajo; la banda Au-Cl aparece alrededor de 300 cm^{-1} , lo que implica la posición trans a un átomo de carbono.

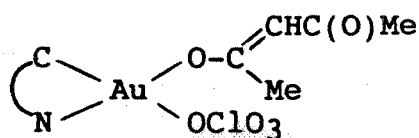


Frecuencias de tensión asociadas al anión perclorato.

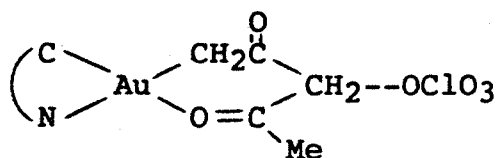
El grupo ClO_4^- presenta dos bandas intensas, una fina a 620 y otra ancha a 1100 cm^{-1} ; cuando el anión perclorato se encuentra coordinado al centro metálico, estas bandas se desdoblan como consecuencia del descenso de simetría, de la T_d , en el ión libre, a la C_{3v} , cuando está coordinado.

En el espectro i.r. del complejo $[\text{Au}(\text{Bz})(\text{acac})]\text{ClO}_4$ (XXXI), del que anteriormente habíamos discutido la coordinación de sólo uno de los átomos de oxígeno del ligando acac, se aprecian las bandas asociadas al anión perclorato desdobladas; este hecho, no se observa en $[\text{Au}(\text{Az})(\text{O-acac})]\text{ClO}_4$ (XXX). Caben dos interpretaciones para explicar tanto el descenso de la frecuencia de tensión carbono-oxígeno, como el desdoblamiento de las bandas correspondientes al anión perclorato:

1- Es posible que el ligando acac se encuentre enlazado sólo por uno de los átomos de oxígeno, y que el perclorato ocupe la cuarta posición de coordinación:



2- El ligando acac puede actuar como quelato usando un átomo de oxígeno y otro de carbono; el desdoblamiento de las bandas del anión perclorato puede ser debido a alguna interacción de este ligando con el acac coordinado:



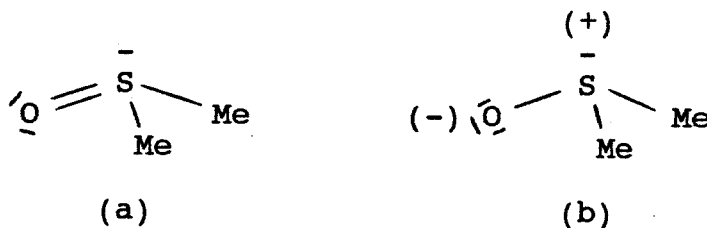
En el espectro i.r. del complejo $[\text{Au}(\text{Az})(\text{CH}_2\text{COMe})]\text{ClO}_4$ (XXVIII) hemos comentado anteriormente la presencia de una banda a 1580 cm^{-1} que refleja el carácter quelato del ligando cetonilo. Como consecuencia de la tetracoordinación de Au (III) en este complejo, el anión perclorato debe encontrarse fuera de la esfera de coordinación; este hecho está de acuerdo con la ausencia de desdoblamiento de las bandas a 620 y 1100 cm^{-1} .

Frecuencias de tensión asociadas a fosfinas.

Los ligandos fosfina presentan absorciones entre 540 y 490 cm^{-1} , así como una banda intensa a 1100 cm^{-1} . Las debidas a los anillos aromáticos monosustituídos aparecen alrededor de 750 cm^{-1} , mientras que los para-sustituídos (XVII), aparecen sobre 800 cm^{-1} .

Frecuencias de tensión asociadas al ligando DMSO

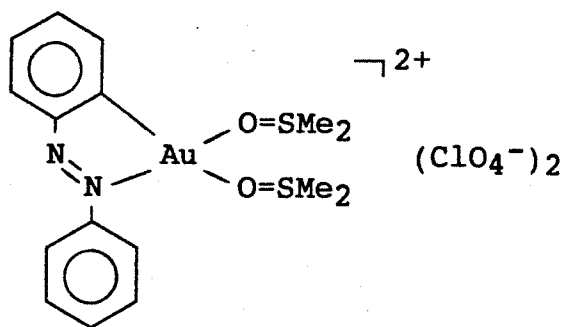
La frecuencia de tensión ($\text{S}=\text{O}$) aparece en el dimetilsulfóxido libre a 1100-1055 cm^{-1} . Cuando se encuentra coordinado, puede estar unido al centro metálico por el átomo de azufre o por el de oxígeno, debido a la existencia en ambos átomos de pares electrónicos solitarios. Podemos considerar la distribución electrónica de la molécula como un híbrido de resonancia entre la estructura (a), que es la más importante, y la (b).



Si la coordinación tiene lugar a través del átomo de oxígeno, la contribución de la forma (b) aumenta de importancia y, por tanto, la frecuencia de tensión ($\text{S}=\text{O}$)

desciende ($1008-915\text{ cm}^{-1}$); si la coordinación tiene lugar a través del átomo de azufre, la contribución de la forma (a) aumenta, lo que debe dar lugar a un incremento de la frecuencia de tensión ($\text{S}=\text{O}$) (1160 cm^{-1}) (29).

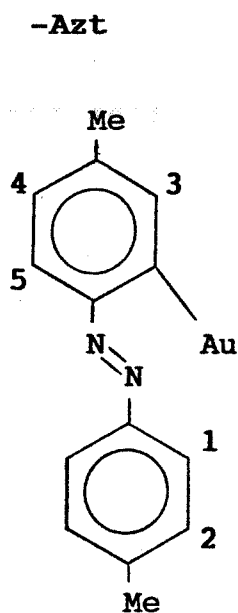
En el espectro i.r del complejo $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{DMSO})_2]$ (30), complejo en el que el ligando DMSO está unido a paladio a través del átomo de azufre, aparece la frecuencia de tensión ($\text{S}=\text{O}$) a 1116 cm^{-1} , esto hace pensar que en nuestro complejo, $[\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NPh}-2)(\text{DMSO})_2](\text{ClO}_4)_2$ (XI), donde se observan dos bandas a 900 y 925 cm^{-1} , la coordinación del DMSO se efectúa a través del átomo de oxígeno.



2. RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

 ^1H r.m.n.

Resonancias asociadas a los protones aromáticos



Las resonancias asociadas a estos protones no siempre se pueden asignar ya que en algunos casos son muy complejas; sin embargo, en $[\text{Au}(\text{Azt})(\text{C-acac})\text{Cl}]$ (IV) se aprecia claramente la resonancia debida a cada

protón. Así, por comparación con los valores encontrados al aplicar la regla de la aditividad en compuestos aromáticos, asignamos:

4+2- Aparente doblete [7.34 ppm, $J(\text{HH}) = 8.4$ Hz]

3- s [7.58 ppm]

1- d [7.81 ppm, $J(\text{HH}) = 8.4$ Hz]

5- d [8.04 ppm, $J(\text{HH}) = 7.8$ Hz]

Resonancias asociadas a los grupos metilo del ligando
Azt

Estas señales apenas varían de un complejo a otro, estando su valor próximo a 2.4 y 2.5 ppm respectivamente.

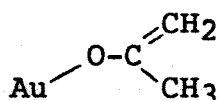
Resonancias asociadas al ligando cetonilo. (Au-CH₂COR)

-CH₂

La sustitución de un protón de la cetona por el centro metálico provoca un desplazamiento a menor campo de prácticamente todas las señales; este desplazamiento es más acusado en los protones más próximos al metal; es decir, en los protones del grupo metileno. Así, en las cetonas $\delta(\text{CH}_3)$ se encuentra alrededor de 2 ppm, mientras que en los complejos, $\delta(\text{CH}_2\text{-Au})$ se observa entre 3.2 y 4 ppm; lo que debe ser consecuencia de la mayor capacidad del centro metálico con respecto al protón, para atraer la densidad electrónica de los enlaces C-H.

En todos los cetonilos alquílicos del tipo $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}\}\text{X}]$ y en los catiónicos $[\text{Au}(\overset{\curvearrowright}{\text{C}}\text{N})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}(\text{L})]\text{ClO}_4$ [$\overset{\curvearrowright}{\text{C}}\text{N} = \text{Azt}$ y $\text{L} = \text{py}$, (XXVI); $\overset{\curvearrowright}{\text{C}}\text{N} = \text{Azt}$ y $\text{L} = \text{bipy}$, (XXVII)], el grupo metileno unido a oro da lugar a un singlete entre 3.24 y 3.7 ppm; esta señal aparece a menor campo, 3.98 ppm, en el cetonilo $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2(\text{OMe})_3\}\text{Cl}]$ (IX).

El hecho de que esta resonancia aparezca como un singlete demuestra que el ligando está unido al centro metálico por el átomo de carbono, ya que de no ser así, se observaría como un sistema AB:



Los cetónil-complejos $[\text{Au}(\text{Az})(\text{CH}_2\text{COME})]\text{X}$ [$\text{X} = \text{ClO}_4$ (XXVIII), SO_3CF_3 (XXIX)], se descomponen rápidamente en disolución, por lo que sólo pudo realizarse el espectro de r.m.n. de ^1H del más estable (XXIX). La señal asociada al grupo metileno, aparece, de igual forma que en el resto de los cetónilos, a 3.5 ppm; lo que demuestra que en disolución, el ligando cetónilo está unido por el átomo de carbono; si además lo está por el de oxígeno, como parece que ocurre en estado sólido, es difícil de decir. Una situación quelato como ésta, se postula para el complejo $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XVI) en disolución y a baja temperatura, sin que se aprecie un cambio substancial que no pueda ser debido a la diferente naturaleza de los ligandos en trans.

En los complejos del tipo $[\text{Au}(\overset{\text{N}}{\text{C}})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}\}\text{X}(\text{PR}'_3)]$, en los que el grupo metileno posee en trans un átomo de fósforo, la resonancia asociada a dicho grupo aparece como

una señal ancha, hacia 3.2, típica de situaciones fluxionales. En el espectro de ^1H de $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2(\text{OMe})_{3-3,4,5}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XX) aparece un singlete a 3.72 ppm, es decir, no se aprecia acoplamiento con fósforo; por el contrario en el de $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{CN}(\text{PPh}_3)]$ (XXII) si existe tal acoplamiento, ya que aparece un doblete. Para entender el comportamiento de estas especies en disolución, se efectuó un estudio a temperatura variable, al que nos referiremos más adelante.

- R = Me

La señal debida al metilo en los acetoniolos neutros aparece como un singlete entre 2.27 y 2.42 ppm, desplazándose a campo mayor en los acetoniolos catiónicos, encontrándose en el complejo $[\text{Au}(\text{Azt})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}(\text{bipy})]\text{ClO}_4$ (XXVII) a un valor de 1.82 ppm.

Para los demás complejos con R = Et, Pr, *i*Pr, *i*Bu y $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OMe})_3$, las señales encontradas en sus espectros de protón son las esperadas para estos tipos de radicales.

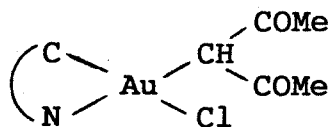
En algunos casos en los que el ligando cetoniolo posee más de un grupo metileno, la asignación se ha hecho estudiando el efecto ejercido por la irradiación en un grupo determinado.

Resonancias asociadas al ligando acetilacetato

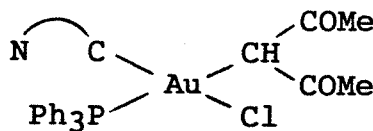
- C-acac complejos:

En el espectro de ^1H de $[\text{Au}(\text{Azt})(\text{C-acac})\text{Cl}]$ (IV), se observan dos singletes, a 4.72 y a 2.39 ppm, correspondientes al protón metínico y a los grupos metilo del ligando acetilacetato.

Una situación diferente se da en el complejo $[\text{Au}(\text{Az})(\text{C-acac})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XXI), en cuyo espectro de ^1H se encuentran dos singletes asociados a los grupos metilo a 2.01 y 2.15 ppm, que se hacen inequivalentes probablemente como consecuencia de no tener posibilidad de giro el enlace Au-Az. La señal correspondiente al metino aparece como un doblete por acoplamiento con el átomo de fósforo en trans [4.86 ppm ; $J(\text{HP}) = 15.6$ ppm].



(IV)



(XXI)

- O-acac complejos:

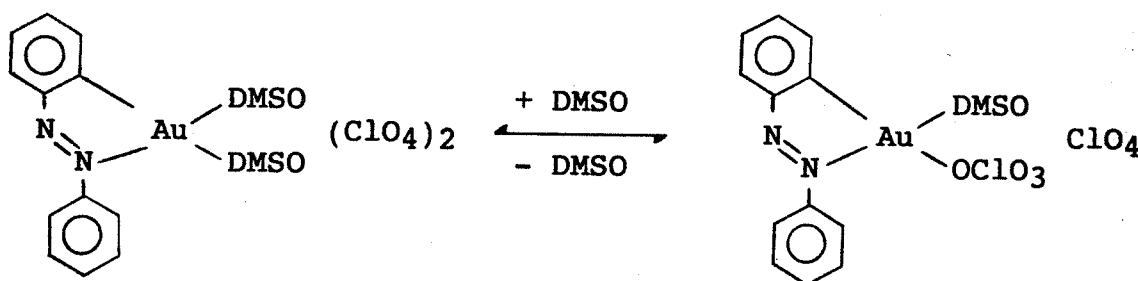
Cuando el ligando acac se encuentra como quelato, unido al centro metálico por los átomos de oxígeno, $[\text{Au}(\text{Az})(\text{O-acac})]\text{ClO}_4$ (XXX), el protón metínico se vuelve mucho más ácido, resonando ahora a campo más bajo, 5.79 ppm. La señal

asociada a los grupos metilo aparece como dos singletes a 2.25 y 2.36 ppm.

Como ya hemos comentado, el espectro de ^1H del complejo $[\text{Au}(\text{Bz})(\text{acac})]\text{ClO}_4$ hubiera sido de gran valor para establecer el tipo de coordinación del ligando acac en este complejo en disolución; sin embargo, debido a su inestabilidad, el espectro no pudo realizarse.

Resonancias debidas al ligando DMSO

En el espectro de r.m.n de ^1H en d^6 -acetona del complejo $[\text{Au}(\text{Az})(\text{DMSO})_2](\text{ClO}_4)_2$ (XI) resuenan a 3.00 ppm, como un singlete, los 12 protones debidos a los cuatro grupos metilo de los ligandos DMSO. En principio eran de esperar dos singletes, de 6 protones cada uno, asignables a los metilos de cada ligando DMSO; la existencia de un singlete único induce a pensar en un equilibrio



que en el tiempo de observación del espectro, hace

equivalentes a ambas moléculas, con lo cual, la señal que se observa es un promedio entre las dos situaciones límite y la del ligando libre. Un estudio a baja temperatura podría poner de manifiesto la existencia de los tres singletes.

En los complejos hasta ahora conocidos con DMSO como ligando, se ha observado que, cuando la coordinación se efectúa a través del átomo de oxígeno, en el espectro de r.m.n de ^1H el singlete debido a los metilos del ligando aparece a un campo aproximadamente igual que en el DMSO libre (2.53 ppm), variando como máximo 0.5 ppm; mientras que en complejos en los que la unión al centro metálico se efectúa a través del átomo de azufre, la señal de los metilos varía más, apareciendo a campos más bajos (1 ppm)(31). El espectro de ^1H r.m.n de $[\text{Au}(\text{Az})(\text{DMSO})_2](\text{ClO}_4)_2$ (XI), así como su espectro infrarrojo, hace pensar en una estructura en la que los ligandos DMSO estuvieran unidos al oro a través del oxígeno, aunque es conocida la mayor afinidad de Au (III) por ligandos azufre dadores que por oxígeno dadores. Los intentos llevados a cabo hasta ahora para obtener monocristales han sido infructuosos.

^{13}C r.m.n.

Resonancias asociadas a ligandos arílicos

No es fácil asignar todas las señales encontradas en los espectros de ^{13}C , ya que de un complejo a otro varían sensiblemente.

Las resonancias observadas a mayor campo (alrededor de 125 ppm) son las más intensas y probablemente sean debidas a los carbonos terciarios de los anillos; sobre 150 ppm aparecen las señales asociadas a los carbonos unidos a nitrógeno; y a campo menor, sobre 160 ppm, la señal debida al carbono unido a oro.

Resonancias asociadas a los grupos metilo del ligando

Azt.

En los complejos con el ligando Azt, las señales debidas a los metilos de éste, aparecen sobre 21 ppm, estando separadas entre 0.2 y 1.2 ppm..

Resonancias asociadas al ligando cetonilo. $\{\text{AuCH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}\}$

- Carbono carbonílico.

Las señales debidas al carbono carbonílico en los cetonil-complejos aparecen entre 198 y 214 ppm, a campo muy similar al encontrado en las cetonas libres; este hecho está

de acuerdo con la naturaleza cetónica del ligando en estos complejos; ya que si se tratase de enolato-complejos la señal aparecería sobre 100 ppm⁽²¹⁾.

- Grupo metileno.

El grupo metileno aparece entre 31 y 38 ppm; la variación de este desplazamiento con respecto al metilo de las cetonas oscila entre 6 y 11 ppm, y se justifica fácilmente si tenemos en cuenta la unión del grupo a un centro ácido como es oro (III). Estos valores también están de acuerdo con la coordinación del ligando a través del átomo de carbono.

En el complejo $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CHMe}_2\}\text{Cl}]$ (IX), la asignación de la señal debida al CH_2 coordinado a oro no podía efectuarse sin hacer previamente una correlación que diferenciara dicho metileno del presente en el radical isobutilo; de esta forma, podemos asegurar que el CH_2 unido a oro resuena a 38.28 ppm. En los otros complejos que poseen más de un metileno, la asignación se ha hecho comparativamente.

- Grupo metilo. R = Me.

La resonancia debida al grupo metilo apenas varía con respecto a la acetona libre, apareciendo alrededor de 31 ppm.

- R = Et, Pr, *i*Pr, *i*Bu, C₆H₂(OMe)_{3-3,4,5}.

En el espectro de ¹³C de los complejos con R distinto a metilo aparecen las señales previstas; variando muy poco con respecto a las cetonas libres.

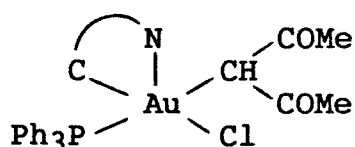
Resonancias asociadas al ligando acetilacetonato

Han podido ser realizados los espectros de ¹³C r.m.n. de los complejos con este ligando unido por el átomo de carbono; sin embargo, como ya dijimos al discutir el ¹H r.m.n., los O-acac complejos son muy inestables en disolución lo que no ha permitido su estudio por ¹³C.

En este Trabajo se han sintetizado dos C-acac complejos; [Au(Azt)(C-acac)Cl] (IV) en el que el ligando se encuentra trans a un átomo de nitrógeno, y [Au(Az)(C-acac)Cl(PPh₃)] (XXI), en el que el ligando está trans a un átomo de fósforo:

- En el primero de los casos, se observan resonancias 31.59, 61.2 y 203.81 ppm, correspondientes a los carbonos metílicos, metínico y carbonílicos.

- En el complejo [Au(Az)(C-acac)Cl(PPh₃)] (XXI), como consecuencia del no giro del enlace Au-Az, puesto ya de manifiesto en el espectro de ¹H; se observan dos señales a 31.18 y 31.79 ppm correspondientes a los grupos metilo,



otras dos, a 203.89 y 203.73 ppm debidas a los grupos carbonilo y un doblete a 67.6 ppm [$J(PC) = 86.05$ Hz] debido al carbono metínico acoplado a fósforo.

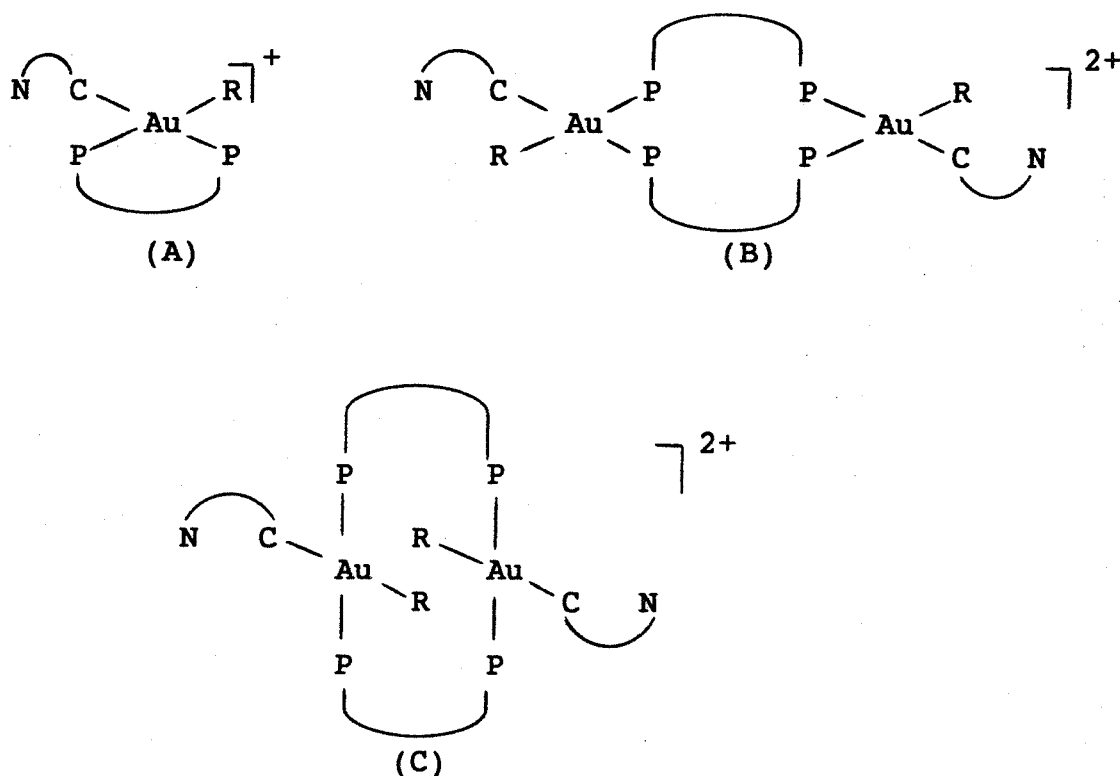
^{31}P r.m.n.

Se han realizado los espectros de ^{31}P r.m.n. de los complejos del tipo $[\text{Au}(\overset{\curvearrowright}{\text{C}}\text{N})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}\}\text{X}(\text{PPh}_3)]$, $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{Me})_2\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XXI) y $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}(\overset{\curvearrowright}{\text{P}}\text{P})]\text{Y}$.

En el espectro de los complejos del primer tipo, $[\text{Au}(\overset{\curvearrowright}{\text{C}}\text{N})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}\}\text{X}(\text{PPh}_3)]$ y $[\text{Au}(\text{Az})(\text{C-acac})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XXI) aparecen dos señales; una de ellas, debida a la fosfina del complejo entre 28.96 ppm, para $[\overset{\curvearrowright}{\text{C}}\text{N} = \text{Az}, \text{R} = \text{Me}$ y $\text{X} = \text{CN}$, (XXII)] y 34.92 ppm para $[\overset{\curvearrowright}{\text{C}}\text{N} = \text{Az}, \text{R} = \text{C}_6\text{H}_2(\text{OMe})_{3-3,4,5}, \text{X} = \text{Cl}$, (XX)]; y la otra, a 30.5 ppm, asignada al complejo de oro (I) $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$. La formación de esta especie está motivada por la reducción de estos complejos de Au (III) dando $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ y el producto orgánico de acoplamiento. Si se registra el espectro después de 24 horas, se observa que la señal debida a $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ ha aumentado considerablemente; por otra parte, el sólido que se recupera después de efectuado el estudio de r.m.n. posee un i.r. que

demuestra también la presencia de $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$.

En los complejos del tipo $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]\text{X}$ [$\text{X} = \text{Cl}$ (XXIII), ClO_4 (XXIV)], el ligando bidentado ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) se comporta inicialmente como los demás ligandos fosforo-dadores vistos hasta ahora, es decir, rompe el enlace N-Au coordinándose por uno de los átomos de fósforo; de esta forma existen distintas estructuras posibles:



$\text{R} = \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$

$\text{C} \text{---} \text{N} = \text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5-2$

De cada una de las formas dimeras (B) y (C), son posibles

dos isómeros.

Hasta ahora, los datos de que disponíamos no excluían ninguna de las propuestas; en el espectro de ^1H la aparición de dos señales, una debida al metilo y la otra al metileno, es indicativa, de que en el caso de que se tratara de un dímero, la molécula debería tener planos o ejes de simetría que hicieran a los metilos equivalentes entre sí, y lo mismo les sucedería a los metilenos; sin embargo esto no excluye ninguna de las estructuras anteriormente expuestas.

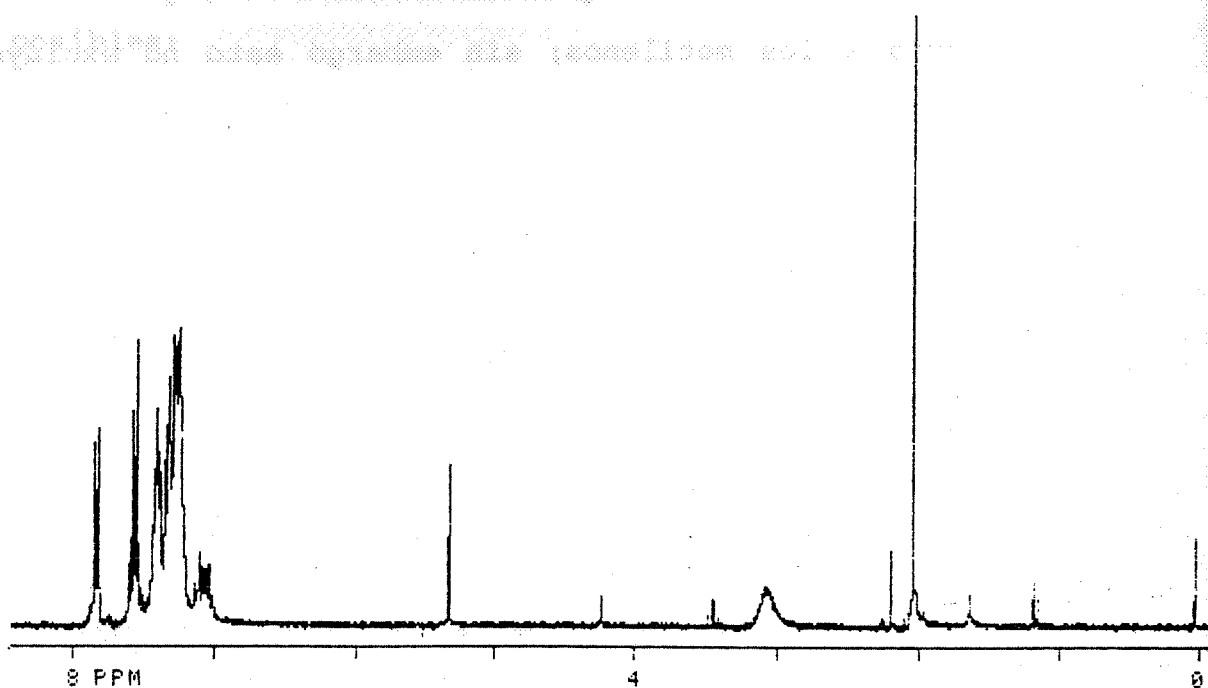
En los espectros de ^{31}P r.m.n. de estos complejos, aparecen dos señales, una a 51.6 y la otra a 48.6 ppm, este hecho excluye las dos estructuras trans (C), ya que en éstas, la existencia de dos planos o un plano y un eje de simetría haría equivalentes a los cuatro átomos de fósforo.

La no formación de los isómeros (C) está de acuerdo con el efecto antisimbiótico⁽²³⁾ ya que los átomos dadores de fósforo, que son los más blandos, no deben situarse en trans.

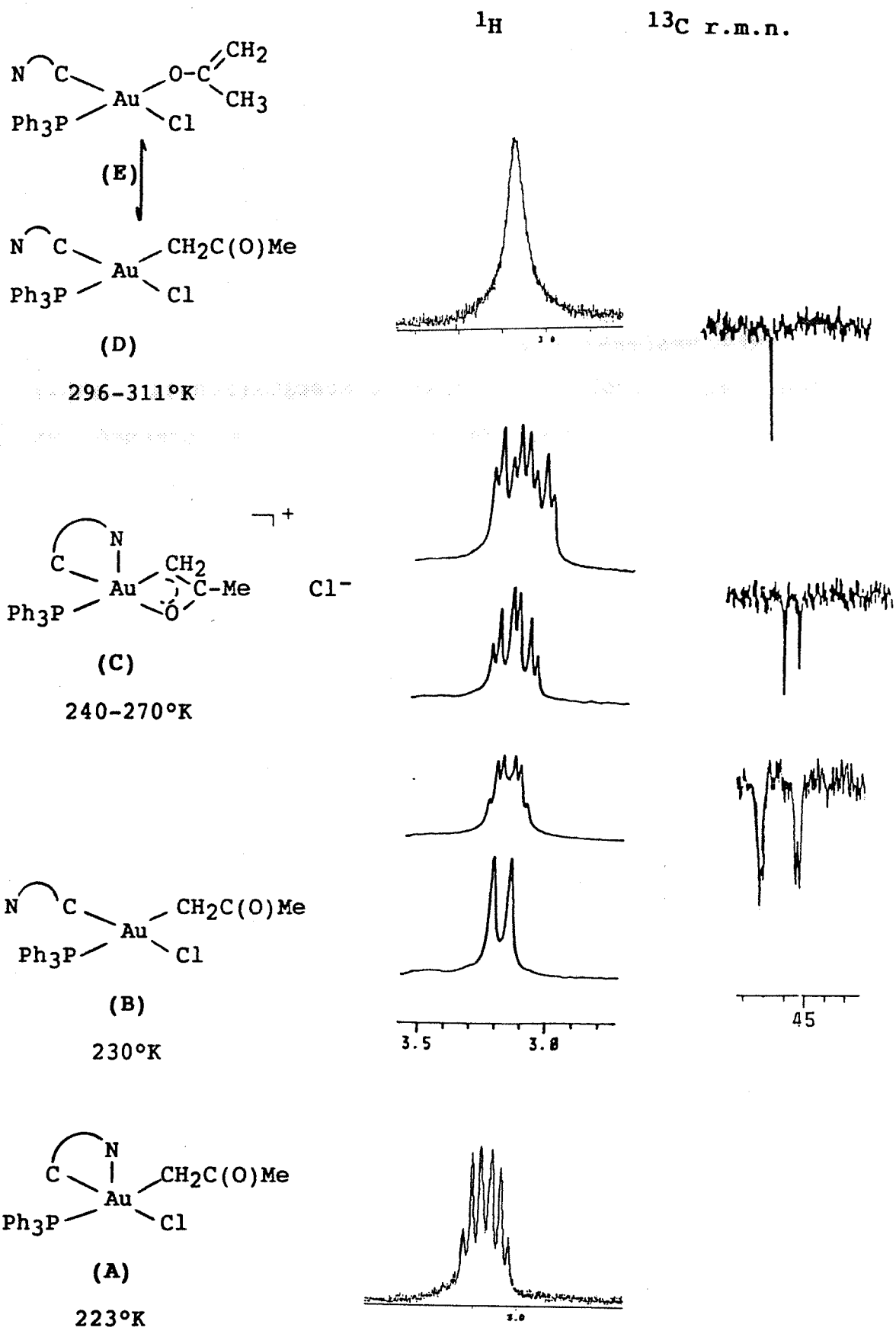
Para poder discernir entre las estructuras (A) y (B), es necesario un estudio de conductividades que ponga de manifiesto el carácter de monómero o dímero de estos complejos; este estudio será comentado más adelante.

ESTUDIO DEL COMPLEJO $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XVI) A
TEMPERATURA VARIABLE

- En el espectro de ^1H de este complejo a temperatura ambiente, la resonancia asociada al grupo metileno unido a oro, aparece como una señal ancha, típica de situaciones fluxionales;

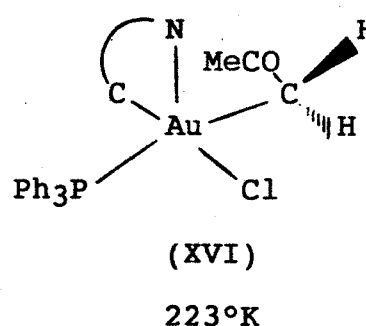
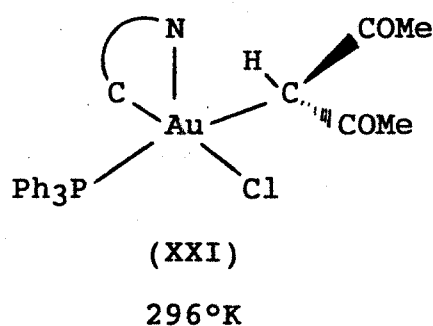


sin embargo, la aparición de una señal única en el espectro de ^{31}P , a 29.9 ppm, en el intervalo de temperaturas estudiado (296-223°K), pone en evidencia dos aspectos importantes; por un lado, la existencia de un único isómero en disolución y por otro que el ligando trifenilfosfina no interviene en el proceso fluxional.



A 223°K suponemos que el átomo de oro se encuentra pentacoordinado, con el ligando Az quelato (A), esto significa que los dos protones del grupo CH₂ son inequivalentes y su acoplamiento con fósforo determina el desdoblamiento del sistema AB que se observa.

Esta estructura pentacoordinada (A), debe ser la que posee el complejo [Au(Az)(C-acac)Cl(PPh₃)] (XXI) a temperatura ambiente. Ya que, como se comentó en la discusión de ¹H y ¹³C r.m.n., el espectro de este complejo presenta dos señales asociadas a los grupos metilo; esta inequivalencia está motivada por el carácter quelato del ligando Az.



La inequivalencia de los grupos metilo en (XXI), a temperatura ambiente, 296°K, es comparable a la existente en los protones metilénicos del complejo (XVI) a 223°K. Probablemente, en un estudio de r.m.n. a temperatura variable del complejo (XXI), se observase para éste un

comportamiento similar al encontrado para (XVI), aunque en un rango distinto de temperaturas. Es de esperar que al elevar la temperatura los grupos metilo se vuelvan equivalentes; situación que como veremos a continuación en el complejo (XVI), se produce a 230°K.

A 230°K, suponemos que se rompe el enlace N-Au, y que el ligando Az, gira alrededor del enlace C-Au; de manera que ahora, los dos protones metilénicos se hacen equivalentes (B), y de ahí, que observemos un doblete por acoplamiento de estos protones con el átomo de fósforo; el valor de $J(\text{PH}) = 14 \text{ Hz}$, está de acuerdo con la geometría que proponemos.

En el espectro de ^{13}C r.m.n. a 235°K, se observa además de la señal debida al metilo, a 31.2 ppm, un doblete de dobletes a 46.18 ppm [$J(\text{CP}) = 98.54 \text{ Hz}$] asignable al grupo metileno; esta resonancia está de acuerdo con las estructuras expuestas, ya que siendo 235°K una temperatura intermedia entre 230 y 240°K, (temperaturas a las que está hecho el ^1H r.m.n.) en el espectro de ^{13}C se observan las señales debidas a las estructuras (B) y (C).

El valor de la constante de acoplamiento $J(\text{CP}) = 98.54 \text{ Hz}$, es semejante al encontrado en otros complejos de Au (III), tal es el caso de $[\text{Au}(\text{Az})(\text{C-acac})\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XXI) cuyo carbono metínico resuena a 67.62 ppm, siendo la constante de acoplamiento $J(\text{CP}) = 86.4 \text{ Hz}$.

Al subir la temperatura, en el rango 240-270°K, suponemos que el ligando cetonilo, desplaza al átomo de cloro, y con ello convierte al centro metálico en un ácido más duro, lo que provoca de nuevo, la coordinación del átomo de nitrógeno del grupo Az (C) y la transformación de los protones metilénicos en otro sistema AB muy similar al observado a 223°K.

Un comportamiento similar se ha observado para especies de Au (III) con el ligando⁽³²⁾ C₆H₄NMe₂-2.

El desplazamiento del ligando cloro está favorecido por el fuerte efecto trans del grupo arilo y la naturaleza quelato del ligando cetonilo.

En el ¹³C r.m.n. a 250°K se observa la señal debida al grupo metilo a 31.2 ppm, y un doblete debido al metileno, acoplado con fósforo, a 46.07 ppm. A esta temperatura se observan únicamente las señales debidas a la estructura (C).

Finalmente, al elevar la temperatura, el sistema AB se transforma en una señal ancha, a temperatura ambiente, que por encima de ésta (311°K) evoluciona a otra que, prácticamente es un singlete y que interpretamos como consecuencia de que el enlace C-Au interviene en el proceso fluxional rompiéndose y reformándose, de modo que desaparece el acoplamiento con fósforo (D y E).

En el ^{13}C r.m.n. a temperatura ambiente, se observa la señal asociada al metilo, y a 46.91 un singlete debido al metileno cuyo acoplamiento con fósforo no se observa, debido a la rápida conversión entre las formas (D) y (E).

El comportamiento singular de este complejo puede entenderse como una consecuencia del efecto antisimbiótico⁽²³⁾, ya que el ligando trifenilfosfina, base blanda, prefiere situarse trans al átomo de oxígeno, que es más duro que carbono [Forma (E)]. Sin embargo, esta situación no es la más estable para Au (III), ya que éste prefiere coordinarse al átomo de carbono. El resultado de ambos efectos contrapuestos es la fluxionalidad que se observa.

Al sustituir Cl por CN (en el complejo $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{CN}(\text{PPh}_3)]$ (XXII), el espectro de protón a temperatura ambiente corresponde al que $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XVI) presenta a 230°K (B), es decir un doblete a 3.22 ppm [$J(\text{HP}) = 13.09$ Hz]. Sin duda, la mayor fortaleza del enlace Au-CN impide que se produzca la disociación de este ligando.

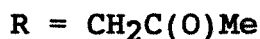
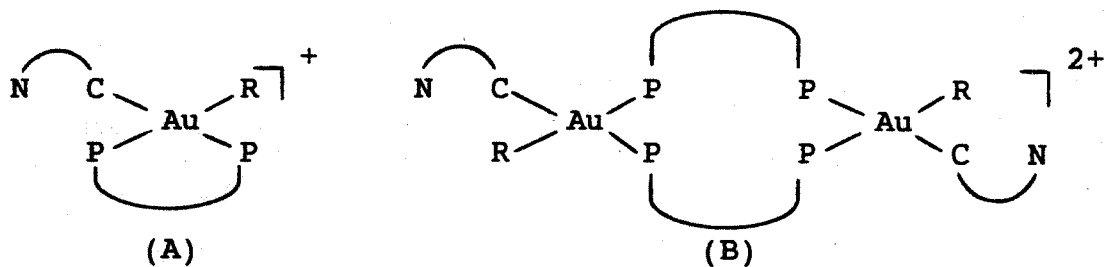
En el complejo $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2(\text{OMe})_{3-3,4,5}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XX), la señal asociada a los protones del grupo metileno aparecen sin acoplar a fósforo, esto puede explicarse suponiendo que este complejo a temperatura ambiente presenta un equilibrio similar al propuesto para $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XVI) a 311°K.

CONDUCTIVIDAD

La conductividad de los complejos caracterizados en este Trabajo, está de acuerdo con la estructura propuesta para cada uno de ellos.

Gracias a la realización del estudio de conductividades del complejo $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]\text{ClO}_4$ (XXIV), se ha podido determinar la naturaleza dímica del mismo, así como la de su precursor $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]\text{Cl}$ (XXIII).

Con los datos hasta ahora vistos no era posible distinguir entre las formas, monómera (A) o dímica (B);



y la medida de una sola conductividad no basta, ya que el valor de la conductividad molar depende del peso molecular del complejo; así, un peso molecular doble llevaría a una conductividad molar doble.

Este tipo de problemas se resuelve haciendo uso de la ecuación que representa la conductividad equivalente como una función de la concentración equivalente⁽³³⁾:

$$\Lambda_e = \Lambda_o - B\sqrt{c}$$

Donde, Λ_e es la conductividad equivalente, Λ_o es la conductividad equivalente a dilución infinita, c la concentración equivalente y B una constante que depende del disolvente y del tipo de electrolito.

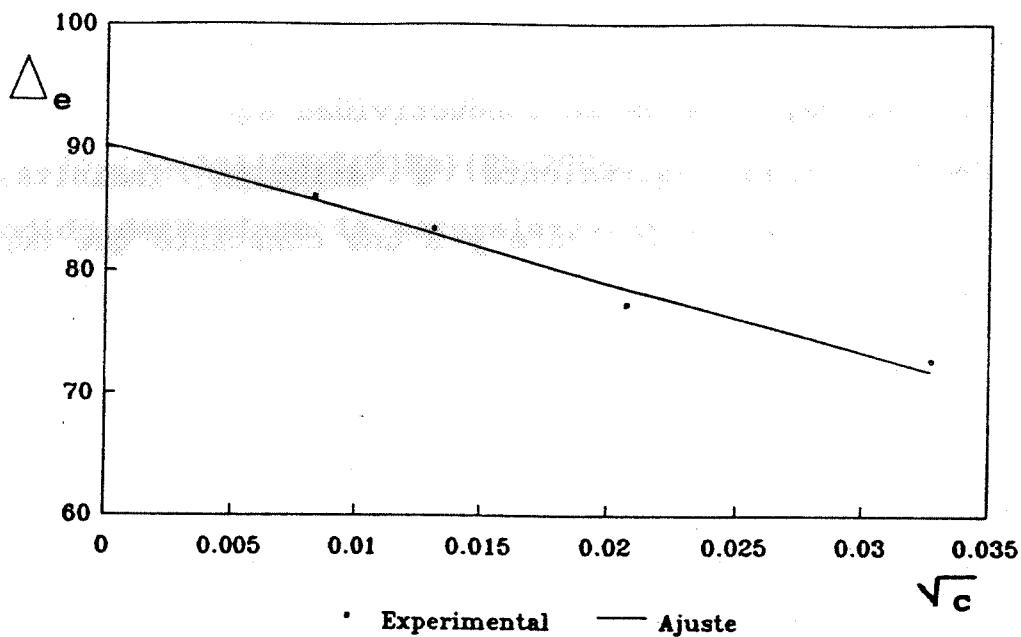
Desde un punto de vista operativo, basta con determinar valores de la conductividad equivalente correspondientes a disoluciones de distinta concentración y establecer la pendiente de la recta que resulta de representar conductividad equivalente, frente a la raíz cuadrada de la concentración.

Para ello, preparamos 4 disoluciones en nitrometano, de distinta concentración del complejo $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]\text{ClO}_4$ (XXIV), y representamos los valores encontrados de la conductividad equivalente a cada concentración, frente a la raíz cuadrada de ésta.

La ecuación de la recta que resulta en este caso y se representa en la gráfica siguiente, es:

$$\Delta e = 89.9 - 558.19 \sqrt{c}$$

Coefficiente de regresión : -0.986



Con el valor de la pendiente de la recta obtenida, (558) llegamos a la conclusión de que estos complejos son dímeros, por lo tanto, los podemos representar según la estructura (B).

ESTUDIO POR DIFRACCION DE RAYOS X

Todas las estructuras cristalinas resueltas en este Trabajo, han sido determinadas por el Prof. P.G. Jones de la Universidad de Braunschweig (Alemania).

Estructura cristalina de $[\text{Au}(\text{Azt})\text{Cl}_2]$ (II)

Se ha determinado por difracción de rayos X la estructura del complejo $[\text{Au}(\text{Azt})\text{Cl}_2]$ (II), Figura 1; los valores de los ángulos de enlace, así como de las distancias, se recogen en la tabla 2.

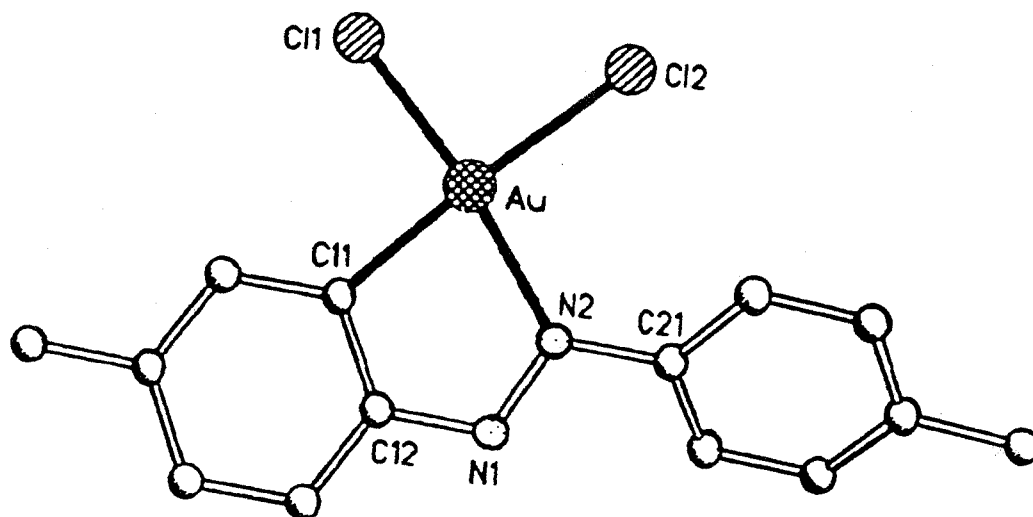


Figura 1. Estructura cristalina de $[\text{Au}(\text{Azt})\text{Cl}_2]$ (II)

Tabla 2. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°)

Au-Cl(1)	2.274 (1)	Au-Cl(2)	2.347 (1)
Au-N(2)	2.069 (4)	Au-C(11)	2.021 (5)
N(1)-N(2)	1.283 (5)	N(1)-C(12)	1.388 (7)
N(2)-C(21)	1.415 (7)	C(11)-C(12)	1.428 (6)
C(11)-C(16)	1.347 (8)	C(12)-C(13)	1.401 (6)
C(13)-C(14)	1.383 (8)	C(14)-C(15)	1.385 (7)
C(15)-C(16)	1.402 (7)	C(15)-C(17)	1.515 (9)
C(21)-C(22)	1.403 (8)	C(21)-C(26)	1.396 (8)
C(22)-C(23)	1.381 (8)	C(23)-C(24)	1.389 (8)
C(24)-C(25)	1.390 (8)	C(24)-C(27)	1.507 (8)
C(25)-C(26)	1.385 (8)		
Cl(1)-Au-Cl(2)	89.9(1)	Cl(1)-Au-N(2)	171.1(1)
Cl(2)-Au-N(2)	98.5(1)	Cl(1)-Au-C(11)	91.4(2)
Cl(2)-Au-C(11)	177.5(2)	N(2)-Au-C(11)	80.1(2)
N(2)-N(1)-C(12)	114.3(4)	Au-N(2)-N(1)	116.2(3)
Au-N(2)-C(21)	128.5(3)	N(1)-N(2)-C(21)	114.8(4)
Au-C(11)-C(12)	109.1(4)	Au-C(11)-C(16)	132.3(3)
C(12)-C(11)-C(16)	118.5(4)	N(1)-C(12)-C(11)	120.1(4)
N(1)-C(12)-C(13)	118.9(4)	C(11)-C(12)-C(13)	121.0(5)
C(12)-C(13)-C(14)	118.3(4)	C(13)-C(14)-C(15)	120.9(4)
C(14)-C(15)-C(16)	119.8(5)	C(14)-C(15)-C(17)	120.0(5)
C(16)-C(15)-C(17)	120.2(4)	C(11)-C(16)-C(15)	121.4(4)
N(2)-C(21)-C(22)	119.3(4)	N(2)-C(21)-C(26)	120.1(5)
C(22)-C(21)-C(26)	120.5(5)	C(21)-C(22)-C(23)	118.9(5)
C(22)-C(23)-C(24)	121.7(5)	C(23)-C(24)-C(25)	118.4(5)
C(23)-C(24)-C(27)	119.8(5)	C(25)-C(24)-C(27)	121.8(5)
C(24)-C(25)-C(26)	121.7(5)	C(21)-C(26)-C(25)	118.8(5)

Aunque se conocen algunos complejos de oro (III) pentacoordinados⁽²¹⁾, e incluso se ha determinado estructuralmente alguno de ellos⁽³⁴⁾; en la mayoría de los complejos de Au (III), ión d⁸, el entorno del átomo central es plano cuadrado; de esta forma en el complejo (II) se encuentra el ligando Az dicoordinado, y los átomos de cloro mutuamente en cis.

La distancia Au-C_{ar} [2.021(5) Å] es similar a la

encontrada en otros complejos en los que el C_{ar} se halla trans a un ligando cloro; tal es el caso de $[Au(Az)Cl_2(PPh_3)]^{(19)}$ [2.033(5) Å].

La longitud de enlace Au-N [2.069(4) Å] es menor a la encontrada en otros complejos con el ligando Az, Azt ó Bz, quelato y con el átomo de nitrógeno trans a un ligando carbono dador^(19, 35), lo que pone de manifiesto la menor influencia trans de cloro con respecto a carbono.

La longitud del enlace oro-cloro trans a nitrógeno [Au-Cl(1)], es menor que la oro-cloro trans a carbono [Au-Cl(2)]; 2.274(1) y 2.347(1) Å, respectivamente; esto es debido a la distinta naturaleza de los ligandos en trans. Así, el enlace oro-cloro trans a carbono, Au-Cl(2), debe estar más debilitado que el Au-Cl(1) como consecuencia de la mayor influencia trans de los ligandos carbono dadores respecto a los nitrógeno dadores. Por otra parte, en complejos con ligandos fósforo dadores, como $[Au(Az)Cl_2(PPh_3)]^{19}$, la distancia de enlace oro-cloro, trans a fósforo, tiene un valor intermedio [2.325(2) Å] a las que acabamos de comentar; esto permite hacer una estimación de la influencia trans de los ligandos, que en orden creciente sería $N < P < C$.

La distancia encontrada para el enlace nitrógeno nitrógeno del ligando Azt, 1.283(5) Å, que está de acuerdo

con los valores encontrados para otros complejos de Au (III) con este ligando⁽¹⁹⁾ o con Az⁽³⁶⁾ es, sin embargo, mayor que las encontradas en azobenceno libre y sus derivados 1.255 (16)⁽³⁷⁾.

Los ángulos de enlace Cl-Au-N y N-Au-C se separan bastante del valor teórico (90°) como consecuencia del pequeño bocado del ligando Azt, N-Au-C = $80.1(2)^\circ$; este hecho obliga a abrirse al ángulo oro-nitrógeno-cloro, Cl(2)-Au-N(2) hasta $98.5(1)^\circ$.

Los otros dos ángulos, Cl-Au-Cl y Cl(1)-Au-C(11) son prácticamente de 90° [$89.9(1)$ y $91.4(2)$, respectivamente].

Estructura cristalina de $[\text{Au}(\text{Azt})\{\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{Me})_2\text{Cl}]$ (IV)

La estructura cristalina de este complejo⁽¹⁹⁾, Figura 2, muestra al centro metálico en un entorno plano-cuadrado, en el que el ligando Azt se encuentra dicoordinado, a través de los átomos de carbono y de nitrógeno. El ligando acetilacetato, se encuentra unido a oro a través del átomo de carbono metínico, y en posición trans al nitrógeno del ligando Azt.

Los valores de las distancias de enlace, así como los ángulos, se recogen en la tabla 3.

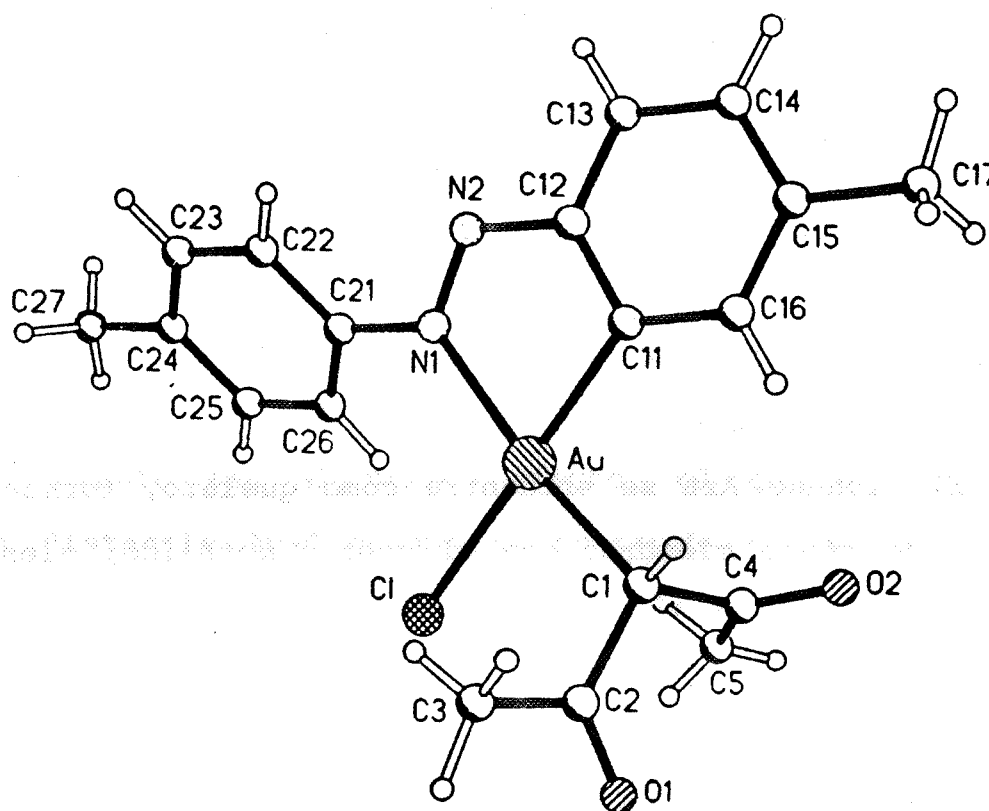


Figura 2. Estructura cristalina de $[Au(Azt)\{CH(C(O)Me)_2\}Cl]$

Tabla 3. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°)

Au-Cl	2.349(2)	Au-N(1)	2.158(3)
Au-C(1)	2.083(4)	Au-C(11)	2.026(4)
N(1)-N(2)	1.261(5)	N(1)-C(21)	1.439(6)
N(2)-C(12)	1.404(6)	C(1)-C(2)	1.521(5)
C(1)-C(4)	1.507(5)	C(2)-C(3)	1.504(5)
C(2)-O(1)	1.215(5)	C(4)-C(5)	1.494(7)
C(4)-O(2)	1.215(6)	C(11)-C(12)	1.412(5)
C(11)-C(16)	1.382(6)	C(12)-C(13)	1.391(6)
C(13)-C(14)	1.387(7)	C(14)-C(15)	1.394(5)
C(15)-C(16)	1.401(6)	C(15)-C(17)	1.504(7)
C(21)-C(22)	1.403(5)	C(21)-C(26)	1.378(6)
C(22)-C(23)	1.378(7)	C(23)-C(24)	1.398(7)
C(24)-C(25)	1.393(5)	C(24)-C(27)	1.502(7)
C(25)-C(26)	1.387(6)		
Cl-Au-N(1)	98.7(1)	Cl-Au-C(1)	90.0(1)
N(1)-Au-C(1)	171.1(2)	Cl-Au-C(11)	176.6(1)
N(1)-Au-C(11)	78.8(1)	C(1)-Au-C(11)	92.6(2)
Au-N(1)-N(2)	115.2(3)	Au-N(1)-C(21)	130.6(3)
N(2)-N(1)-C(21)	113.9(3)	N(1)-N(2)-C(12)	114.4(3)
Au-C(1)-C(2)	114.0(3)	Au-C(1)-C(4)	109.1(2)
C(2)-C(1)-C(4)	112.0(3)	C(1)-C(2)-C(3)	118.8(3)
C(1)-C(2)-O(1)	119.5(3)	C(3)-C(2)-O(1)	121.3(3)
C(1)-C(4)-C(5)	119.4(4)	C(1)-C(4)-O(2)	119.3(4)
C(5)-C(4)-O(2)	121.3(3)	Au-C(11)-C(12)	110.4(3)
Au-C(11)-C(16)	131.2(3)	C(12)-C(11)-C(16)	118.3(4)
N(2)-C(12)-C(11)	121.1(4)	N(2)-C(12)-C(13)	117.2(3)
C(11)-C(12)-C(13)	121.6(4)	C(12)-C(13)-C(14)	118.5(3)
C(13)-C(14)-C(15)	121.2(4)	C(14)-C(15)-C(16)	119.2(4)
C(14)-C(15)-C(17)	119.5(4)	C(16)-C(15)-C(17)	121.2(3)
C(11)-C(16)-C(15)	121.0(3)	N(1)-C(21)-C(22)	119.7(4)
N(1)-C(21)-C(26)	119.7(3)	C(22)-C(21)-C(26)	120.6(4)
C(21)-C(22)-C(23)	118.9(4)	C(22)-C(23)-C(24)	121.5(4)
C(23)-C(24)-C(25)	118.3(4)	C(23)-C(24)-C(27)	121.2(4)
C(25)-C(24)-C(27)	120.6(4)	C(24)-C(25)-C(26)	121.1(4)
C(21)-C(26)-C(25)	119.6(3)		

El valor encontrado para la distancia oro-cloro [2.349(2) Å], es el usual para un enlace en el que el ligando cloro se encuentra trans a un átomo de carbono arílico. Como acabamos de comentar en la estructura de [Au(Azt)Cl₂] (II), la distancia debida al enlace oro-cloro trans a carbono, posee un valor similar, 2.347(1) Å.

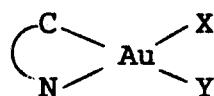
El ligando Azt se encuentra como quelato, formando un anillo de cinco miembros con el centro metálico; siendo la distancia entre el átomo de oro y el de carbono, Au-C(11) = 2.026(4) Å; y entre el átomo de oro y el de nitrógeno, Au-N(1) = 2.158(3) Å. Al comparar estas distancias con las similares, encontradas en el complejo anterior, se observa que las C-Au son semejantes (en ambos complejos, el ligando en trans, es un átomo de cloro); mientras que el enlace Au-N es sensiblemente mayor en (IV) que en (II) [2.158(3), 2.069(4) Å, respectivamente], este hecho está totalmente de acuerdo con la escala de influencia trans encontrada anteriormente, en la que un ligando carbono dador posee mayor influencia trans que un nitrógeno dador, por lo que debilita más el enlace.

(IV) es uno de los pocos C-acac complejos de oro (III) aislados⁽¹⁵⁾ y el primero caracterizado estructuralmente, siendo la distancia C-Au 2.083(4) Å. Las longitudes de enlace encontradas para C-O, están de acuerdo con las existentes para C_{sp}²=O en cetonas⁽³⁷⁾.

Resulta interesante comparar las distancias Au-C arílico y Au-C metínico [2.026(4) y 2.083(4) Å, respectivamente], observándose que ésta última es la mayor. Este hecho está motivado por dos efectos; por un lado, el distinto tipo de hibridación de los átomos de carbono, sp^2 para los primeros y sp^3 para el metino; el segundo factor, es la distinta naturaleza de los ligandos en trans. Probablemente sea el primer efecto, el que provoque una mayor distancia Au-C cuando se trata de metino (C_{sp^3}); ya que, según se observa en la tabla 4, la influencia trans de ligandos cloro y nitrógeno, es muy similar:

Tabla 4

Distancias Au-Car. (Å)



	Y	Cl	N
	2.026(4)		2.00(2)
	2.033(5)		2.033(17)
	2.033(11)		2.021(16)
	2.020(6)		2.033(11)

De igual forma que sucedía en el complejo anterior, y por norma general siempre que los ligandos Az o Azt se encuentren quelatados, el ángulo de enlace carbono-oro-nitrógeno de estos ligandos va a ser menor que el ideal, siendo en este caso de $78.8(1)^\circ$, y como consecuencia de ello, otro de los ángulos que forman la distribución plano cuadrada será mayor de 90° ; $N-Au-Cl = 98.7(1)^\circ$.

Los otros dos ángulos, Cl-Au-C del ligando acac y C-Au-C son respectivamente 90.0(1) y 92.6(2)°.

Estructuras cristalinas de complejos del tipo $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ R = Me (XVI), $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OMe})_{3-3,4,5}$ (XX).

Después de estudiar el comportamiento de estas especies en disolución, nos pareció interesante el estudio por difracción de rayos X, con el fin de conocer su estructura en estado sólido.

Con este objetivo, se prepararon monocristales de $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XVI) y de $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2(\text{OMe})_{3-3,4,5}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XX).

Aunque la estructura de (XVI) presenta problemas para su resolución ha podido determinarse cuál es el entorno del átomo de oro, coincidiendo con el establecido espectroscópicamente.

Resulta difícil sin embargo, establecer la forma de coordinación del anión cetonuro, ya que no resulta fácil distinguir el grupo metileno, del átomo de oxígeno.

Una vez comprobado que no era posible mayor resolución en la estructura de $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XVI) como consecuencia del desorden térmico del ligando acetono,

tanto a temperatura ambiente como a -95°C ; afortunadamente se pudieron obtener monocristales de $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2(\text{OMe})_{3-3,4,5}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XX) adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

La estructura de $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2(\text{OMe})_{3-3,4,5}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XX), Figura 3, se determinó con exactitud, y las distancias C-Au y C-O demuestran claramente que se trata de un cetónil-complejo.

La estructura cristalina de este complejo presenta dos modificaciones cristalográficas, ambas con distancias y ángulos de enlace muy similares.

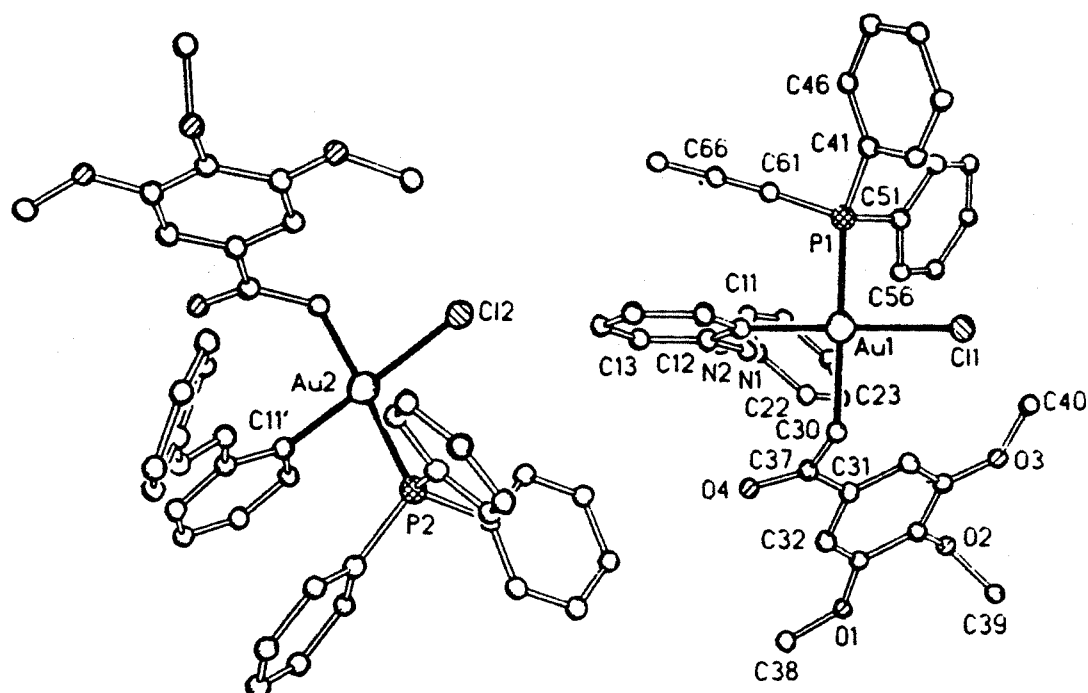


Figura 3. Estructura cristalina de $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2(\text{OMe})_{3-3,4,5}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XX)

En la tabla 5 se recogen las distancias de enlace existentes en este complejo.

Au(1)-Cl(1)	2.382 (1)	Au(1)-P(1)	2.386 (2)
Au(1)-C(11)	2.020 (6)	Au(1)-C(30)	2.100 (6)
P(1)-C(41)	1.808 (6)	P(1)-C(51)	1.812 (6)
P(1)-C(61)	1.811 (6)	C(11)-C(12)	1.406 (8)
C(11)-C(16)	1.391 (8)	C(12)-C(13)	1.407 (8)
C(12)-N(1)	1.427 (8)	C(13)-C(14)	1.366 (10)
C(14)-C(15)	1.373 (9)	C(15)-C(16)	1.387 (8)
N(1)-N(2)	1.248 (7)	N(2)-C(21)	1.448 (9)
C(21)-C(22)	1.359 (10)	C(21)-C(26)	1.401 (11)
C(22)-C(23)	1.394 (11)	C(23)-C(24)	1.370 (12)
C(24)-C(25)	1.375 (12)	C(25)-C(26)	1.364 (12)
C(30)-C(37)	1.489 (8)	C(31)-C(32)	1.400 (9)
C(31)-C(36)	1.388 (8)	C(31)-C(37)	1.503 (9)
C(32)-C(33)	1.380 (10)	C(33)-C(34)	1.384 (9)
C(33)-O(1)	1.370 (8)	C(34)-C(35)	1.404 (8)
C(34)-O(2)	1.385 (7)	C(35)-C(36)	1.385 (9)
C(35)-O(3)	1.359 (7)	C(37)-O(4)	1.222 (7)
C(38)-O(1)	1.430 (8)	C(39)-O(2)	1.421 (9)
C(40)-O(3)	1.425 (7)	C(41)-C(42)	1.400 (9)
C(41)-C(46)	1.392 (9)	C(42)-C(43)	1.387 (10)
C(43)-C(44)	1.372 (11)	C(44)-C(45)	1.376 (10)
C(45)-C(46)	1.378 (9)	C(51)-C(52)	1.385 (9)
C(51)-C(56)	1.376 (9)	C(52)-C(53)	1.403 (10)
C(53)-C(54)	1.343 (11)	C(54)-C(55)	1.388 (10)
C(55)-C(56)	1.401 (10)	C(61)-C(62)	1.381 (10)
C(61)-C(66)	1.412 (10)	C(62)-C(63)	1.376 (11)
C(63)-C(64)	1.325 (14)	C(64)-C(65)	1.398 (14)
C(65)-C(66)	1.418 (11)	Au(2)-Cl(2)	2.372 (1)
Au(2)-P(2)	2.390 (2)	Au(2)-C(11')	2.020 (5)
Au(2)-C(30')	2.114 (6)	P(2)-C(41')	1.824 (6)
P(2)-C(51')	1.807 (6)	P(2)-C(61')	1.817 (6)
C(11')-C(12')	1.378 (8)	C(11')-C(16')	1.402 (8)
C(12')-C(13')	1.393 (8)	C(12')-N(1')	1.429 (8)
C(13')-C(14')	1.361 (9)	C(14')-C(15')	1.392 (9)
C(15')-C(16')	1.390 (8)	N(1')-N(2')	1.255 (7)
N(2')-C(21')	1.426 (8)	C(21')-C(22')	1.386 (9)
C(21')-C(26')	1.365 (10)	C(22')-C(23')	1.385 (10)
C(23')-C(24')	1.405 (12)	C(24')-C(25')	1.365 (11)
C(25')-C(26')	1.395 (11)	C(30')-C(37')	1.487 (9)
C(31')-C(32')	1.398 (8)	C(31')-C(36')	1.388 (8)
C(31')-C(37')	1.489 (9)	C(32')-C(33')	1.391 (9)
C(33')-C(34')	1.402 (8)	C(33')-O(1')	1.378 (7)
C(34')-C(35')	1.392 (8)	C(34')-O(2')	1.380 (7)
C(35')-C(36')	1.394 (8)	C(35')-O(3')	1.361 (7)
C(37')-O(4')	1.229 (7)	C(38')-O(1')	1.432 (8)
C(39')-O(2')	1.382 (9)	C(40')-O(3')	1.423 (7)
C(41')-C(42')	1.382 (10)	C(41')-C(46')	1.391 (9)
C(42')-C(43')	1.353 (11)	C(43')-C(44')	1.380 (12)
C(44')-C(45')	1.400 (13)	C(45')-C(46')	1.374 (11)
C(51')-C(52')	1.386 (9)	C(51')-C(56')	1.412 (9)
C(52')-C(53')	1.385 (10)	C(53')-C(54')	1.371 (12)
C(54')-C(55')	1.387 (12)	C(55')-C(56')	1.385 (10)
C(61')-C(62')	1.381 (9)	C(61')-C(66')	1.391 (9)
C(62')-C(63')	1.381 (10)	C(63')-C(64')	1.365 (11)
C(64')-C(65')	1.375 (11)	C(65')-C(66')	1.381 (10)

Tabla 6. Angulos de enlace presentes en el complejo (XX).

Cl(1)-Au(1)-P(1)	91.2(1)	Cl(1)-Au(1)-C(11)	174.1(2)
P(1)-Au(1)-C(11)	92.2(2)	Cl(1)-Au(1)-C(30)	90.8(2)
P(1)-Au(1)-C(30)	174.9(2)	C(11)-Au(1)-C(30)	86.2(2)
Au(1)-P(1)-C(41)	118.3(2)	Au(1)-P(1)-C(51)	107.8(2)
C(41)-P(1)-C(51)	107.3(3)	Au(1)-P(1)-C(61)	115.1(2)
C(41)-P(1)-C(61)	104.4(3)	C(51)-P(1)-C(61)	102.6(3)
Au(1)-C(11)-C(12)	121.5(4)	Au(1)-C(11)-C(16)	119.0(4)
C(12)-C(11)-C(16)	119.4(5)	C(11)-C(12)-C(13)	119.4(6)
C(11)-C(12)-N(1)	116.1(5)	C(13)-C(12)-N(1)	124.5(5)
C(12)-C(13)-C(14)	119.5(6)	C(13)-C(14)-C(15)	121.9(6)
C(14)-C(15)-C(16)	119.5(6)	C(11)-C(16)-C(15)	120.4(5)
C(12)-N(1)-N(2)	113.5(5)	N(1)-N(2)-C(21)	112.3(5)
N(2)-C(21)-C(22)	123.8(7)	N(2)-C(21)-C(26)	115.5(6)
C(22)-C(21)-C(26)	120.7(7)	C(21)-C(22)-C(23)	119.3(7)
C(22)-C(23)-C(24)	119.9(8)	C(23)-C(24)-C(25)	120.6(8)
C(24)-C(25)-C(26)	120.2(8)	C(21)-C(26)-C(25)	119.3(7)
Au(1)-C(30)-C(37)	112.1(4)	C(32)-C(31)-C(36)	119.6(6)
C(32)-C(31)-C(37)	116.9(5)	C(36)-C(31)-C(37)	123.5(5)
C(31)-C(32)-C(33)	120.3(6)	C(32)-C(33)-C(34)	120.1(6)
C(32)-C(33)-O(1)	125.1(6)	C(34)-C(33)-O(1)	114.7(6)
C(33)-C(34)-C(35)	120.0(6)	C(33)-C(34)-O(2)	119.8(5)
C(35)-C(34)-O(2)	120.0(5)	C(34)-C(35)-C(36)	119.7(5)
C(34)-C(35)-O(3)	114.8(5)	C(36)-C(35)-O(3)	125.5(5)
C(31)-C(36)-C(35)	120.3(5)	C(30)-C(37)-C(31)	120.2(5)
C(30)-C(37)-O(4)	120.6(6)	C(31)-C(37)-O(4)	119.2(5)
C(33)-O(1)-C(38)	116.9(5)	C(34)-O(2)-C(39)	114.4(5)
C(35)-O(3)-C(40)	119.5(5)	P(1)-C(41)-C(42)	120.2(5)
P(1)-C(41)-C(46)	121.6(5)	C(42)-C(41)-C(46)	118.1(6)
C(41)-C(42)-C(43)	120.4(6)	C(42)-C(43)-C(44)	120.9(7)
C(43)-C(44)-C(45)	118.5(6)	C(44)-C(45)-C(46)	121.9(7)
C(41)-C(46)-C(45)	120.0(6)	P(1)-C(51)-C(52)	121.1(5)
P(1)-C(51)-C(56)	119.5(5)	C(52)-C(51)-C(56)	119.0(6)
C(51)-C(52)-C(53)	119.4(6)	C(52)-C(53)-C(54)	121.5(7)
C(53)-C(54)-C(55)	119.9(7)	C(54)-C(55)-C(56)	119.1(7)
C(51)-C(56)-C(55)	121.0(6)	P(1)-C(61)-C(62)	122.0(5)
P(1)-C(61)-C(66)	117.9(5)	C(62)-C(61)-C(66)	120.0(6)
C(61)-C(62)-C(63)	120.4(7)	C(62)-C(63)-C(64)	121.2(8)
C(63)-C(64)-C(65)	121.3(8)	C(64)-C(65)-C(66)	119.4(8)
C(61)-C(66)-C(65)	117.8(7)	Cl(2)-Au(2)-P(2)	91.8(1)
Cl(2)-Au(2)-C(11')	176.3(2)	P(2)-Au(2)-C(11')	90.9(2)
Cl(2)-Au(2)-C(30')	90.9(2)	P(2)-Au(2)-C(30')	177.3(2)
C(11')-Au(2)-C(30')	86.4(2)	Au(2)-P(2)-C(41')	111.1(2)
Au(2)-P(2)-C(51')	114.9(2)	C(41')-P(2)-C(51')	104.1(3)
Au(2)-P(2)-C(61')	112.7(2)	C(41')-P(2)-C(61')	108.4(3)
C(51')-P(2)-C(61')	105.0(3)	Au(2)-C(11')-C(12')	120.1(4)
Au(2)-C(11')-C(16')	119.8(4)	C(12')-C(11')-C(16')	119.9(5)
C(11')-C(12')-C(13')	120.0(6)	C(11')-C(12')-N(1')	116.0(5)
C(13')-C(12')-N(1')	123.8(6)	C(12')-C(13')-C(14')	120.6(6)
C(13')-C(14')-C(15')	120.1(5)	C(14')-C(15')-C(16')	120.2(6)
C(11')-C(16')-C(15')	119.2(6)	C(12')-N(1')-N(2')	114.7(5)
N(1')-N(2')-C(21')	115.6(5)	N(2')-C(21')-C(22')	123.2(6)
N(2')-C(21')-C(26')	116.3(6)	C(22')-C(21')-C(26')	120.5(6)
C(21')-C(22')-C(23')	119.8(7)	C(22')-C(23')-C(24')	118.9(7)
C(23')-C(24')-C(25')	120.9(7)	C(24')-C(25')-C(26')	119.1(8)
C(21')-C(26')-C(25')	120.5(7)	Au(2)-C(30')-C(37')	111.7(4)
C(32')-C(31')-C(36')	120.0(6)	C(32')-C(31')-C(37')	122.9(5)

C(36')-C(31')-C(37')	117.1(5)	C(31')-C(32')-C(33')	120.2(6)
C(32')-C(33')-C(34')	119.5(5)	C(32')-C(33')-O(1')	124.6(5)
C(34')-C(33')-O(1')	115.8(5)	C(33')-C(34')-C(35')	120.2(5)
C(33')-C(34')-O(2')	119.2(5)	C(35')-C(34')-O(2')	120.5(5)
C(34')-C(35')-C(36')	119.9(5)	C(34')-C(35')-O(3')	115.5(5)
C(36')-C(35')-O(3')	124.5(5)	C(31')-C(36')-C(35')	120.1(5)
C(30')-C(37')-C(31')	120.9(5)	C(30')-C(37')-O(4')	119.2(6)
C(31')-C(37')-O(4')	119.9(6)	C(33')-O(1')-C(38')	116.7(5)
C(34')-O(2')-C(39')	114.9(5)	C(35')-O(3')-C(40')	116.9(5)
P(2)-C(41')-C(42')	119.1(5)	P(2)-C(41')-C(46')	121.3(5)
C(42')-C(41')-C(46')	119.2(6)	C(41')-C(42')-C(43')	120.4(7)
C(42')-C(43')-C(44')	121.4(8)	C(43')-C(44')-C(45')	118.9(8)
C(44')-C(45')-C(46')	119.7(7)	C(41')-C(46')-C(45')	120.4(7)
P(2)-C(51')-C(52')	122.7(5)	P(2)-C(51')-C(56')	118.4(5)
C(52')-C(51')-C(56')	118.7(6)	C(51')-C(52')-C(53')	120.6(7)
C(52')-C(53')-C(54')	120.5(7)	C(53')-C(54')-C(55')	120.1(7)
C(54')-C(55')-C(56')	120.1(7)	C(51')-C(56')-C(55')	120.0(7)
P(2)-C(61')-C(62')	119.8(5)	P(2)-C(61')-C(66')	121.2(5)
C(62')-C(61')-C(66')	119.0(6)	C(61')-C(62')-C(63')	119.8(6)
C(62')-C(63')-C(64')	120.9(7)	C(63')-C(64')-C(65')	120.0(7)
C(64')-C(65')-C(66')	119.7(7)	C(61')-C(66')-C(65')	120.5(6)

El valor encontrado para la distancia de enlace Au-Cl [2.382(1) y 2.372(1) Å para cada una de las modificaciones cristalográficas] son las usuales para un enlace Au-Cl trans a carbono, tal y como hemos comentado en las estructuras anteriores.

Las distancias Au-C arílico en las dos modificaciones son 2.020 (5) y (6) Å. Estos valores son similares a los hallados en las estructuras cristalinas anteriormente comentadas, en las que el carbono arílico también se encuentra trans un átomo de cloro.

Al comparar estas distancias, con las encontradas para el enlace entre el átomo de oro y el carbono del ligando cetonilo [Au(1)-C(30) y Au(2)-C(30'), 2.100(6) y 2.114(6) Å,

respectivamente], observamos que éstas últimas son mayores, este hecho puede justificarse fácilmente si tenemos en cuenta la distinta naturaleza de los ligandos situados en trans, así como el distinto tipo de hibridación que poseen los átomos de carbono. Este hecho corrobora la escala de influencias trans al comprobarse una vez más la mayor influencia de fósforo frente a cloro.

Si comparamos las distancias Au-C del ligando cetonilo en los complejos (IV) y (XX) [2.083(4) y 2.114(6)-2.100(6) Å respectivamente], observamos que en (XX) esta distancia es mayor; este hecho sólo puede ser justificado ahora, en base a la distinta naturaleza de los ligandos en trans (ya que ambos carbonos poseen la misma hibridación, sp^3) y está de acuerdo con lo hasta ahora dicho, por tener fósforo mayor influencia trans que nitrógeno.

Las distancias entre los átomos de nitrógeno del ligando Az, N(1)-N(2) y N(1')-N(2') [1.248(7) y 1.255(7) Å respectivamente] son similares al valor medio de las longitudes de enlace N-N en azobenceno y sus derivados⁽³⁷⁾ 1.255(16) Å; sin embargo, son menores a las que poseen los ligandos azo cuando se encuentran coordinados como quelatos⁽³⁶⁾.

Las distancias encontradas entre el átomo de carbono carbonílico y el grupo metileno unido a oro, así, como la

distancia oxígeno-carbono carbonílico, en el ligando cetonilo, son las normales para las cetonas libres(37).

La estructura cristalina de este complejo pone en evidencia la naturaleza cetonílica del ligando cetonuro, y es de esperar que el complejo $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XVI) y en general los aductos con fosfina estudiados, posean la misma estructura.

Los ángulos de enlace en este complejo se apartan poco del teórico (90°), ya que en este caso el ligando Az al no estar quelatado, no distorsiona el entorno plano-cuadrado del átomo de oro.

La desviación mayor (entre 3.6 y 3.8 grados), se produce en los ángulos entre los átomos de carbono y el oro; y probablemente sea debido a que el mayor requerimiento estérico del ligando trifenilfosfina obligue al acercamiento de los grupos azo y cetonilo.

Estructura cristalina de $[\text{Au}(\text{Azt})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}(\text{py})]\text{ClO}_4$ (XXVI)

Era interesante estudiar el ligando cetonilo en complejos catiónicos, con el fin de establecer alguna diferencia con los complejos neutros hasta ahora vistos.

Fue resuelta la estructura cristalina del complejo catiónico (XXVI), Figura 4. La existencia en este complejo, del ligando Azt quelato, provoca una distorsión en el entorno plano-cuadrado del centro metálico. Este hecho ya había sido comentado con anterioridad, y es atribuible al pequeño bocado del ligando Azt. Así, la mayor desviación se encuentra en los ángulos C-Au-N del ligando Azt y carbono cetónico-oro-nitrógeno piridínico [78.6(2) y 96.3(2)° respectivamente].

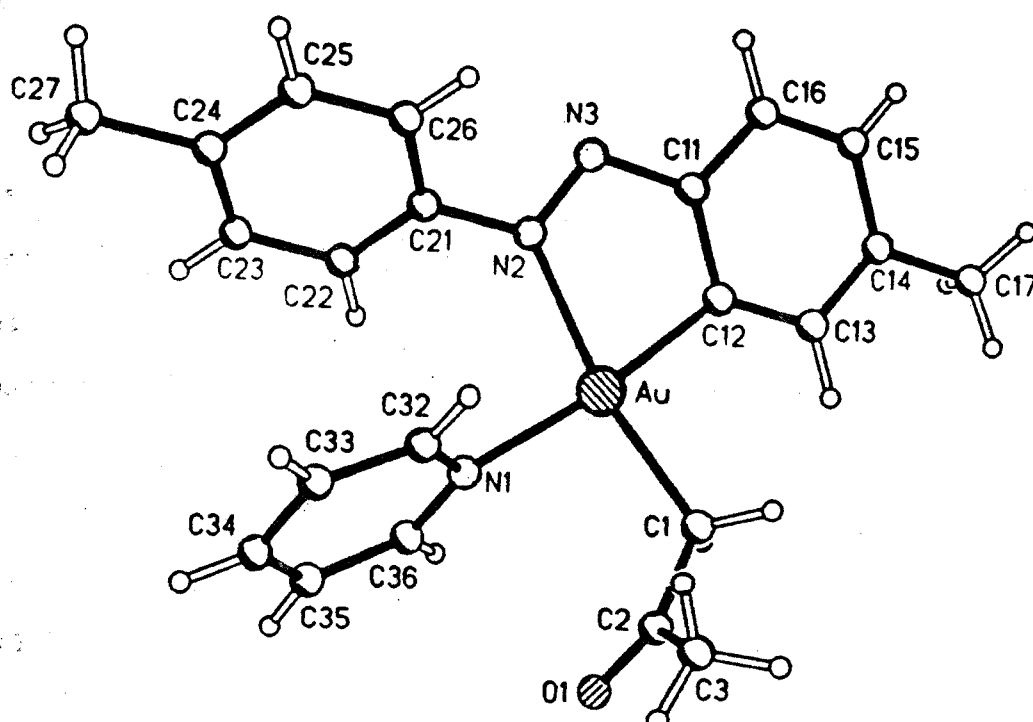


Figura 4. Estructura cristalina del catión $[\text{Au}(\text{Azt})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}(\text{py})]^+$ del complejo (XXVI)

Tabla 7. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) presentes en el complejo [Au(Azt){CH₂C(O)Me}(py)]ClO₄ (XXVI)

Au-C(12)	2.011 (5)	Au-N(2)	2.120 (4)
Au-N(1)	2.112 (4)	Au-C(1)	2.061 (6)
C(11)-C(12)	1.407 (8)	C(11)-C(16)	1.388 (7)
C(11)-N(3)	1.412 (7)	C(12)-C(13)	1.359 (8)
C(13)-C(14)	1.411 (7)	C(14)-C(15)	1.393 (8)
C(14)-C(17)	1.499 (8)	C(15)-C(16)	1.361 (9)
N(2)-N(3)	1.264 (6)	N(2)-C(21)	1.440 (7)
C(21)-C(22)	1.368 (7)	C(21)-C(26)	1.395 (8)
C(22)-C(23)	1.395 (7)	C(23)-C(24)	1.384 (8)
C(24)-C(25)	1.390 (8)	C(24)-C(27)	1.501 (8)
C(25)-C(26)	1.367 (8)	N(1)-C(32)	1.340 (7)
N(1)-C(36)	1.342 (7)	C(32)-C(33)	1.380 (8)
C(33)-C(34)	1.372 (8)	C(34)-C(35)	1.395 (8)
C(35)-C(36)	1.375 (8)	C(1)-C(2)	1.481 (7)
C(2)-C(3)	1.486 (8)	C(2)-O(1)	1.217 (7)
Cl-O(2)	1.401 (5)	Cl-O(3)	1.443 (5)
Cl-O(4)	1.420 (6)	Cl-O(5)	1.417 (5)
C(12)-Au-N(2)	78.6(2)	C(12)-Au-N(1)	172.4(2)
N(2)-Au-N(1)	93.8(2)	C(12)-Au-C(1)	91.2(2)
N(2)-Au-C(1)	169.5(2)	N(1)-Au-C(1)	96.3(2)
C(12)-C(11)-C(16)	121.2(5)	C(12)-C(11)-N(3)	120.5(4)
C(16)-C(11)-N(3)	118.3(5)	Au-C(12)-C(11)	110.6(4)
Au-C(12)-C(13)	131.4(4)	C(11)-C(12)-C(13)	117.9(5)
C(12)-C(13)-C(14)	121.7(5)	C(13)-C(14)-C(15)	118.8(5)
C(13)-C(14)-C(17)	120.3(5)	C(15)-C(14)-C(17)	120.9(5)
C(14)-C(15)-C(16)	120.4(5)	C(11)-C(16)-C(15)	119.9(5)
Au-N(2)-N(3)	116.4(3)	Au-N(2)-C(21)	126.5(3)
N(3)-N(2)-C(21)	116.4(4)	C(11)-N(3)-N(2)	112.9(4)
N(2)-C(21)-C(22)	118.7(4)	N(2)-C(21)-C(26)	120.6(5)
C(22)-C(21)-C(26)	120.8(5)	C(21)-C(22)-C(23)	119.2(5)
C(22)-C(23)-C(24)	121.0(5)	C(23)-C(24)-C(25)	118.2(5)
C(23)-C(24)-C(27)	121.3(5)	C(25)-C(24)-C(27)	120.6(5)
C(24)-C(25)-C(26)	121.7(5)	C(21)-C(26)-C(25)	119.1(5)
Au-N(1)-C(32)	120.2(3)	Au-N(1)-C(36)	120.1(3)
C(32)-N(1)-C(36)	118.9(4)	N(1)-C(32)-C(33)	122.4(5)
C(32)-C(33)-C(34)	119.0(5)	C(33)-C(34)-C(35)	118.5(5)
C(34)-C(35)-C(36)	119.7(5)	N(1)-C(36)-C(35)	121.4(5)
Au-C(1)-C(2)	114.5(4)	C(1)-C(2)-C(3)	116.9(5)
C(1)-C(2)-O(1)	122.2(5)	C(3)-C(2)-O(1)	120.9(5)
O(2)-Cl-O(3)	109.1(3)	O(2)-Cl-O(4)	111.3(4)
O(3)-Cl-O(4)	108.3(3)	O(2)-Cl-O(5)	109.3(3)
O(3)-Cl-O(5)	109.4(3)	O(4)-Cl-O(5)	109.4(4)

Como vemos en la tabla 7, las distancias entre el átomo

de oro y los dos átomos de nitrógeno, Au-N(1) y Au-N(2), son muy similares [2.112(4) y 2.120(4) Å respectivamente] debido, probablemente a la presencia del mismo tipo de ligando en trans, y a que estos dos átomos de nitrógeno poseen la misma hibridación (sp^2). Estos valores son similares al encontrado en [Au(Azt)(C-acac)Cl] (IV)(19) en el que también, el átomo de nitrógeno se encuentra trans a un ligando carbono-dador. Sin embargo, la distancia Au-N encontrada en [Au(Azt)Cl₂] (II) es sensiblemente menor, 2.069(4) Å, como consecuencia del menor efecto trans del ligando cloro.

Por otro lado, y como consecuencia del mismo tipo de ligando en trans (nitrógeno-dadores), se observa poca variación en las distancias de enlace Au-C [CH₂-Au y C_{ar}-Au 2.061(6) y 2.011(5) Å respectivamente].

Las distancias encontradas entre el átomo de carbono carbonílico y el metileno [C(1)-C(2) = 1.481(7) Å] y carbono carbonílico-oxígeno [C(2)-O(1) = 1.217(7) Å] son las normales para el ligando cetonilo.

Finalmente, la distancia de enlace entre los átomos de nitrógeno del ligando Azt [N(2)-N(3) = 1.264(6) Å] está de acuerdo con los valores encontrados para otros complejos con este ligando quelato, en complejos de Au (III)(19), o con el grupo Az en complejos de Au (III)(36) y Sn (IV)(38).

PARTE EXPERIMENTAL

1. ANALISIS

1- Análisis elemental de carbono, hidrógeno, y nitrógeno.

Los análisis de carbono, hidrógeno y nitrógeno de los complejos sintetizados se realizaron en un microanalizador Perkin-Elmer modelo 240C y en el Centro de Investigación y desarrollo de Barcelona.

2- Análisis de oro.

Los análisis de oro de todos los complejos se realizaron según el siguiente procedimiento:

En un crisol tarado previamente a pesada constante, se pesa una cantidad del compuesto que contenga aproximadamente 10 mg. de oro. A esta muestra se le añaden posteriormente, 3 ó 4 gotas de hidrato de hidracina y la mezcla se calienta intermitentemente por medio de un mechero, de manera que el desprendimiento de humos sea lento, y que no se proyecten partículas al exterior.

Cuando el desprendimiento de humos ha cesado, se calienta el crisol a la llama hasta el rojo, calcinándolo entonces en un horno a 900°C durante una hora, con lo que la muestra queda reducida a oro metálico.

Por diferencia de pesada, se conoce el contenido de oro del complejo.

2. TECNICAS ESTRUCTURALES

1- Medidas de conductividad.

Estas medidas se han efectuado utilizando un puente de conductividades Philips PW 9501/01, con una célula de constante 1.39 unidades, sobre disoluciones de concentraciones del orden 5×10^{-4} M.

Se han tomado como valores de referencia los recogidos por W.J. Geary⁽³⁹⁾:

Electrolito	Conductividad / Acetona (5×10^{-4} M)
1:1	100-140
2:1	160-200
3:1	270

2- Determinación de puntos de fusión

Los puntos de fusión de los compuestos se han determinado mediante un aparato Reichert, que consiste en un microscopio con una placa calefactora de temperatura regulable y con un termómetro incorporado, de manera que se

aumenta gradualmente la temperatura mientras que se observa la muestra al microscopio. Las medidas se han realizado al aire.

3- Espectros infrarrojos

Los espectros infrarrojos han sido efectuados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer-1430, que cubre la región 4000-200 cm^{-1} .

La preparación de la muestra se realiza colocando una suspensión de la sustancia en Nujol entre dos láminas de polietileno.

Las principales absorciones debidas al soporte Nujol/polietileno se encuentran a 2960-2840, 1455, 728 y 718 cm^{-1} .

4- Espectros de resonancia magnética nuclear

Los espectros de r.m.n de ^1H y ^{13}C han sido realizados, en un espectrofotómetro modelo Bruker 200 AC; sobre disoluciones de CDCl_3 , CD_2Cl_2 ó CD_3COCD_3 , utilizando TMS como referencia.

Los espectros de ^{31}P se realizaron en un espectrofotómetro modelo Varian FT 80, y el patrón interno

de referencia usado ha sido H_3PO_4 .

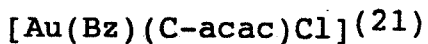
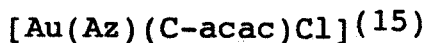
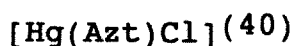
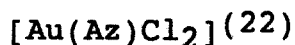
El estudio de temperatura variable, fue realizado en un espectrofotómetro Varian 300.

5- Difracción de rayos X

Las estructuras cristalinas recogidas en esta Memoria, han sido resueltas por el Profesor P.G. Jones y colaboradores, del Institut für Anorganische Chemie de la Universidad de Braunschweig (Alemania).

3. PREPARACION DE LOS PRODUCTOS DE PARTIDA

En la preparación de los productos de partida, se han seguido los métodos que figuran en la literatura y se recogen a continuación:



Salvo indicación en contra, las reacciones se han llevado a cabo con agitación magnética y a temperatura ambiente.

Las que han requerido algún reactivo con Ag^+ (AgClO_4 ó AgSO_3CF_3), han sido protegidas de la luz.

En todos los casos se han empleado disolventes previamente destilados, usando como soporte en la destilación de dichos disolventes:

Acetona	KMnO_4
Diclorometano	i) P_2O_5 ii) Na_2CO_3
Éter etílico	Na/benzofenona
Etanol y metanol	Mg
Hexano	Na_2CO_3

Los complejos preparados son en general, estables a la acción de la humedad y el oxígeno.

[Au(Az)ClI] (I)

A una disolución de [Au(Az)Cl₂] (50 mg., 0.1 mmol.) en diclorometano (40 ml.) se añade sólido AgClO₄ (23 mg., 0.1 mmol.) y la suspensión se agita 4 horas; después de este tiempo se filtra sobre celita y a la disolución se añade INa (20 mg., 0.2 mmol.). La reacción se deja 2 horas, después de las cuales se filtra sobre MgSO₄ (anh.) y se concentra hasta 1 ml., por posterior adición de n-hexano/éter etílico (1:1) precipita (I) como un sólido rojo-teja.

Rendimiento: 75 %

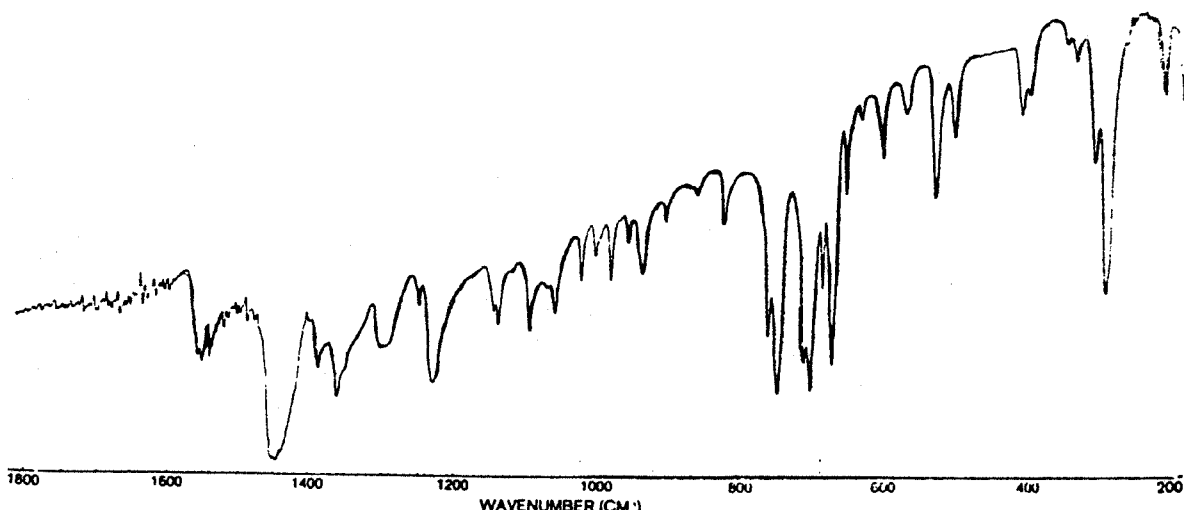
P.F. = 154°C

Conductividad molar = 0 $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

C₁₂H₉AuClIN₂ requiere C:26.66 H:1.68 N:5.18 Au:36.43

Análisis encontrado C:25.94 H:1.96 N:5.57 Au:36.13

Solubilidad: (I) es soluble en acetona y diclorometano, parcialmente soluble en éter etílico, e insoluble en n-hexano.



[Au(Azt)Cl₂] (II)

A una suspensión de [AuCl₃(tht)] (87.9 mg., 0.224 mmol.) y [Hg(Azt)Cl] (100 mg., 0.224 mmol.) en acetona (50 ml.) se añade como un sólido NMe₄Cl (24.6 mg., 0.224 mmol.) y se deja agitar durante 12 horas; después de este tiempo se concentra a sequedad, se añade diclorometano (50 ml.) y se filtra sobre MgSO₄ (anh.); se vuelve a concentrar hasta 1 ml. y por adición de éter etílico (30 ml.), precipita (II) como un sólido de color teja-naranja.

Rendimiento: 78 %

P.F. = 180°C

Conductividad molar = 0 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

C₁₄H₁₂N₂AuCl₂ requiere C:35.31 H:2.54 N:5.88 Au:41.37

Análisis encontrado C:35.62 H:2.87 N:6.02 Au:40.89

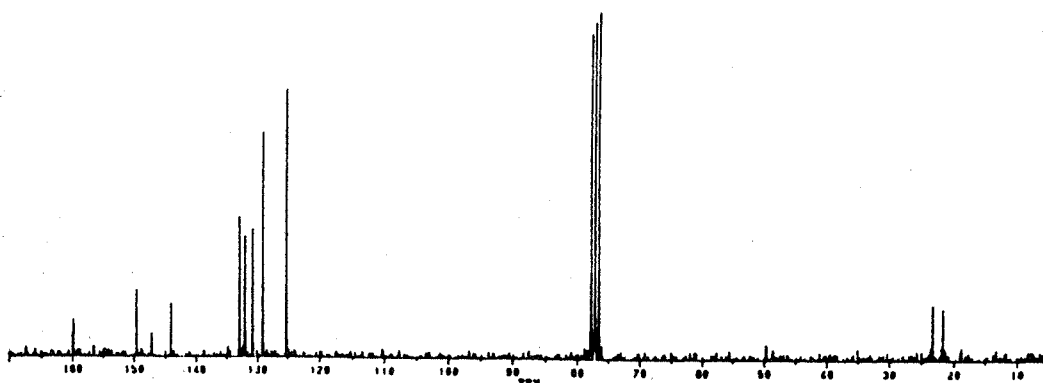
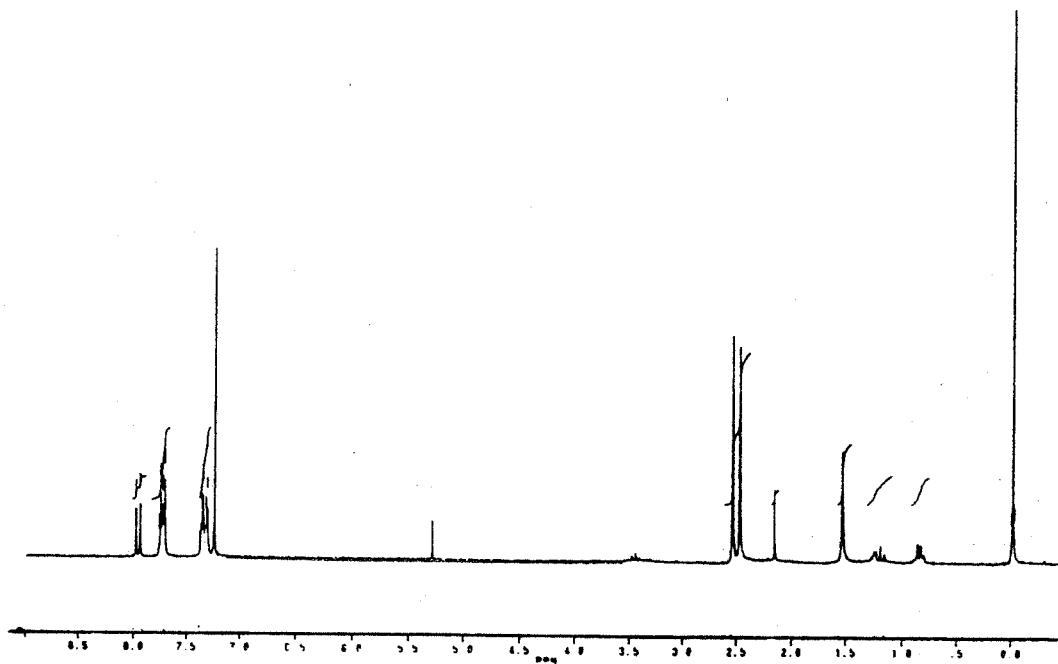
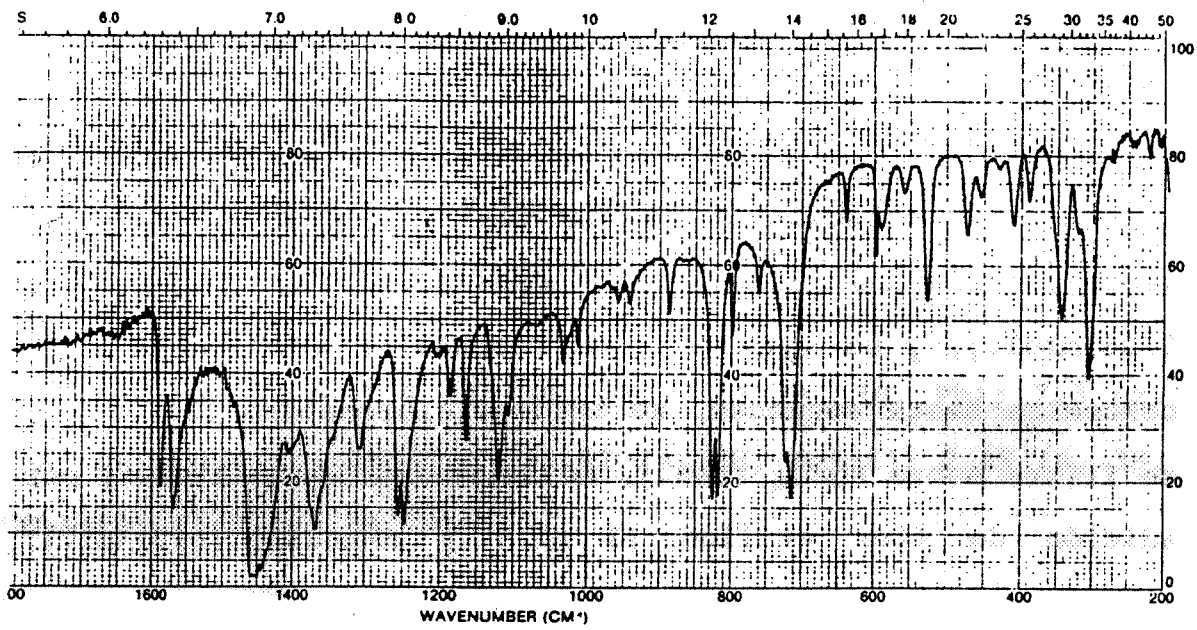
¹H r.m.n. (ppm)

8 (d, 1H, Ph); 7.7 (m, 3H, Ph); 7.3 (m, 3H, Ph); 2.5 (s, 3H, MeAzt); 2.4 (s, 3H, MeAzt).

¹³C r.m.n. (ppm)

23.3 (MeAzt); 21.7 (MeAzt).

Solubilidad : (II) es soluble en acetona y diclorometano e insoluble en éter etílico y en n-hexano.



[Au(Azt){CH₂C(O)Me}Cl] (III)**-Método A:**

A una disolución de [Au(Azt)Cl₂] (II) (31.20 mg., 0.06 mmol.), en acetona (35 ml.), se añade sólido AgClO₄ (13 mg., 0.06 mmol.), y se agita 75 min. Después de este tiempo, se concentra hasta sequedad, se añade diclorometano (25 ml.) y se filtra sobre MgSO₄ (anh.), se concentra hasta 1 ml. y por adición de éter etílico (1 ml.) y n-hexano (10 ml.), precipita (III) como un sólido amarillo, que se recristaliza de diclorometano/n-hexano.

Rendimiento: 92 %

-Método B:

Una disolución de [Au(Azt)(C-acac)Cl] (IV) (50 mg., 0.09 mmol.) en acetona (35 ml.) se agita 15 horas, transcurrido este tiempo, la disolución se concentra a sequedad y el residuo se extrae con diclorometano (20 ml.), filtrando sobre MgSO₄ (anh.). La disolución se concentra hasta 1 ml., y por adición de éter etílico y n-hexano, (1:2), precipita (III) como un sólido amarillo que es recristalizado de diclorometano/n-hexano.

Rendimiento: 80 %

P.F. = 189°C

Conductividad molar = 0 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

$C_{17}H_{18}N_2AuClO$ requiere C:40.94 H:3.63 N:5.62 Au:39.49
Análisis encontrado C:41.81 H:4.31 N:5.60 Au:39.06

En la asignación de las resonancias, se numera con el número 1 el carbono unido a oro.

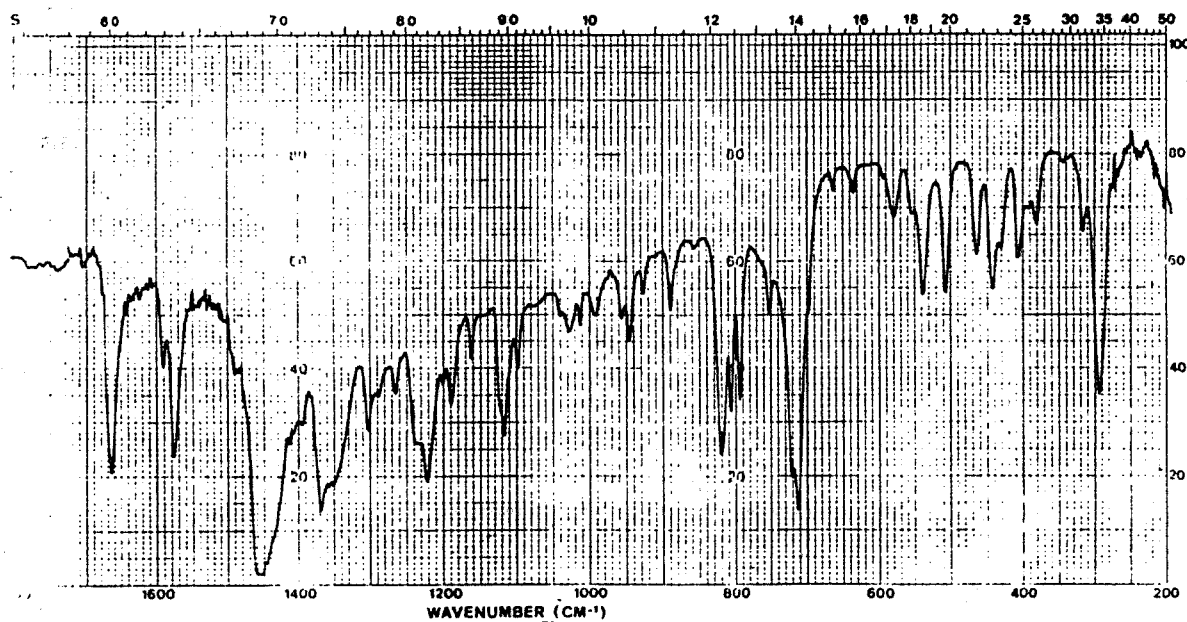
1H r.m.n (ppm).

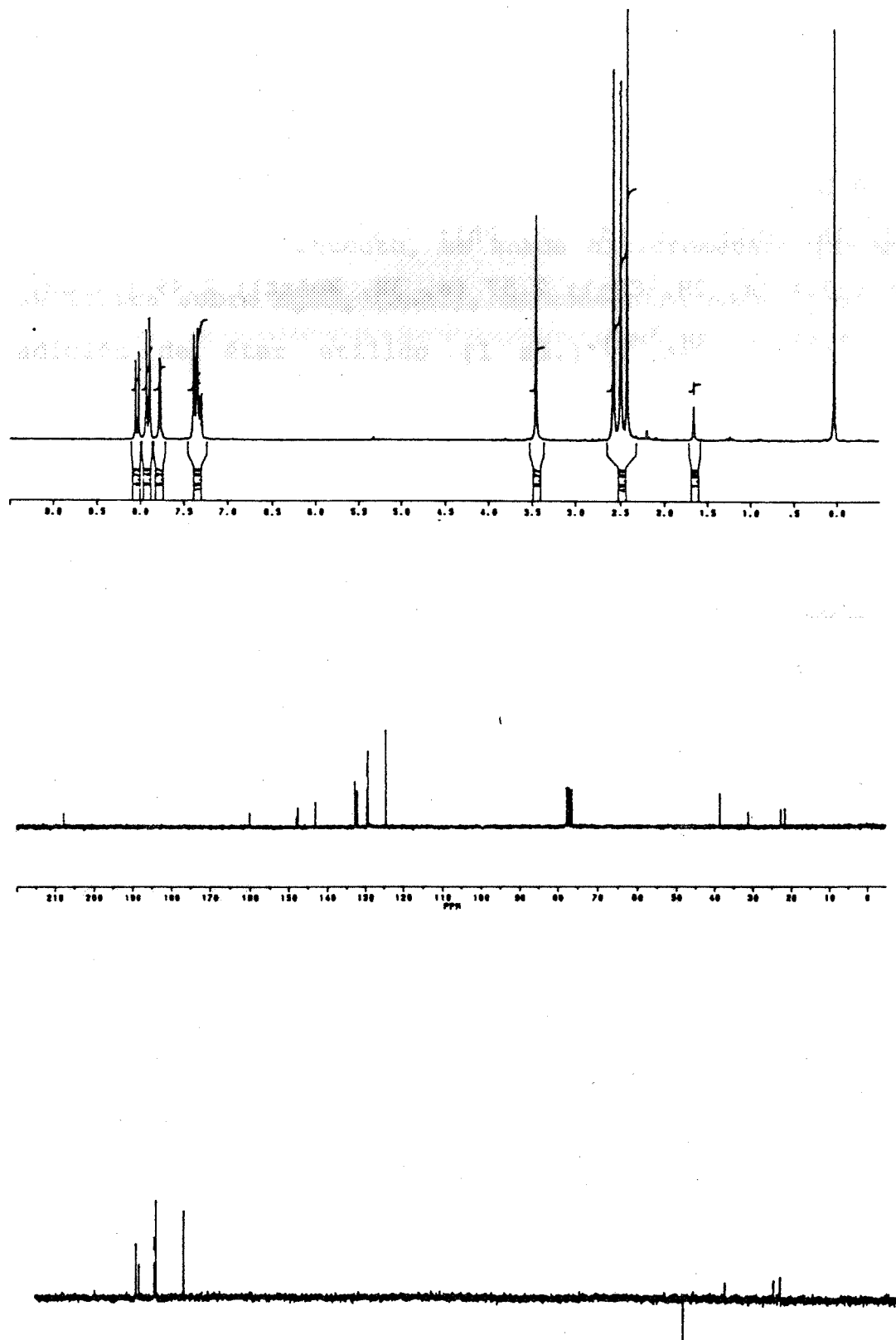
8.0 (d, 1H, Ph); 7.9 (d, 2H, Ph); 7.8 (s, 1H, Ph); 7.3 (m, 3H, Ph); 3.4 (s, 2H, 1CH_2); 2.57 (s, 3H, MeAzt); 2.49 (s, 3H, MeAzt); 2.42 (s, 3H, 3Me).

^{13}C r.m.n (ppm).

207.6 (2CO); 38.4 (1CH_2); 31.1(3Me); 22.6 (MeAzt), 21.5 (MeAzt).

Solubilidad: (III) es soluble en acetona y diclorometano, parcialmente soluble en éter etílico, e insoluble en n-hexano.





[Au(Azt)(C-acac)Cl] (IV)

A una disolución de [Au(Azt)Cl₂] (II) (127 mg., 0.26 mmol.) en diclorometano (15 ml.) se añade sólido Tl(acac) (80 mg., 0.26 mmol.), se agita durante 5 minutos, y se filtra sobre MgSO₄ (anh.), la disolución se concentra hasta 1 ml. y por adición de éter etílico (5 ml.) precipita (III) como un sólido amarillo-naranja (124 mg., 0.23 mmol.).

Rendimiento: 86 %

P.F. = 194°C (desc.)

Conductividad molar = 0 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

C₁₉H₂₀N₂AuClO₂ requiere	C:42.20	H:3.73	N:5.18	Au:36.42
Análisis encontrado	C:42.49	H:3.93	N:5.10	Au:37.09

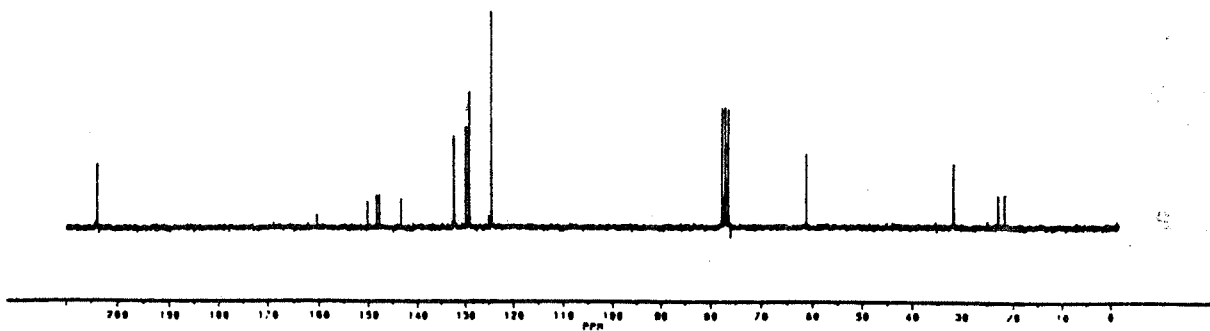
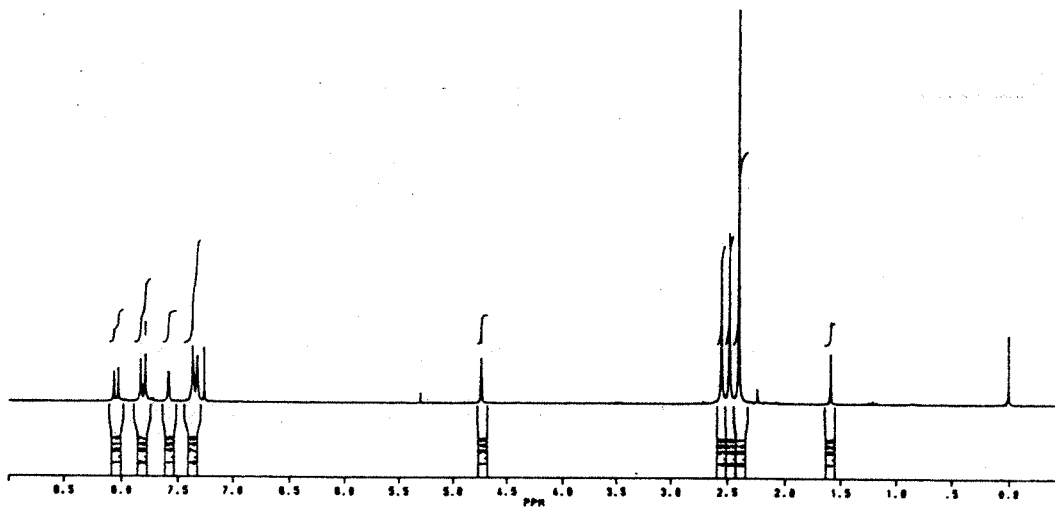
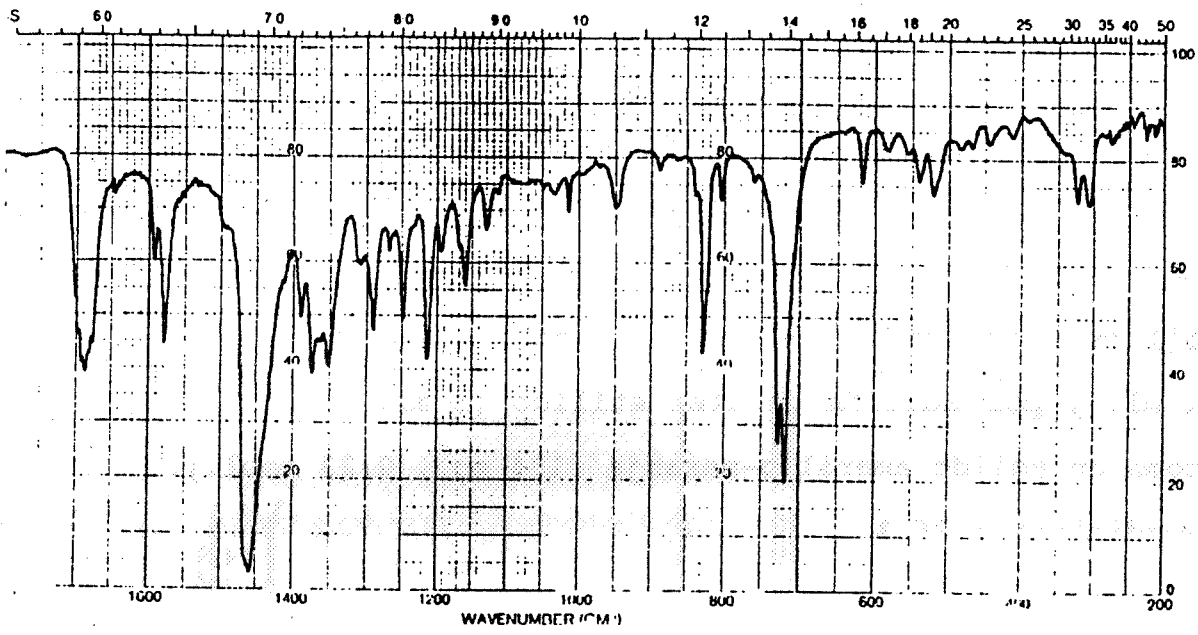
¹H r.m.n. (ppm)

8.1 (d, 1H, Ph); 7.8 (d, 2H, Ph); 7.6 (s, 1H, Ph); 7.3 (d+s, 3H, Ph); 2.5 (s, 3H, MeAzt); 2.4 (s, 3H, MeAzt); 2.39 [s, 6H, Me(acac)].

¹³C r.m.n. (ppm)

203.8 (²CO); 61.1 (¹CH); 31.6 [Me(acac)]; 22.7 (MeAzt); 21.5 (MeAzt).

Solubilidad : (IV) es soluble en acetona y diclorometano e insoluble en éter etílico y en n-hexano.



[Au(Az){CH₂C(O)Et}Cl] (V)**-Método A:**

A una disolución de [Au(Az)Cl₂] (100 mg., 0.22 mmol.) en cloroformo (15 ml.) y MeCOEt (8 ml.) se añade sólido AgClO₄ (46 mg., 0.22 mmol.), la suspensión así obtenida se agita durante 40 horas, transcurrido este tiempo se concentra a sequedad y se extrae con diclorometano, filtrando sobre MgSO₄ (anh.). La disolución se concentra hasta 1 ml., y adicionando n-hexano (5 ml.) precipita (V), que se recristaliza de diclorometano/n-hexano.

Rendimiento: 60 %

-Método B:

A una muestra sólida de [Au(Az)(C-acac)Cl] (50 mg., 0.10 mmol.) se añade MeCOEt (30 ml.), hasta su total disolución.

Dicha disolución es agitada durante 66 horas, después de este tiempo, se concentra a sequedad y el residuo se extrae con diclorometano, se filtra sobre MgSO₄ (anh.), y seguidamente se concentra hasta aproximadamente 1 ml.; la adición de n-hexano (5 ml.) determina la precipitación de (V) como un sólido amarillo, que se filtra y se recristaliza de diclorometano/n-hexano.

Rendimiento: 70 %

P.F. = 196°C (desc.)

Conductividad molar = $0 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{AuClO}$ requiere C:39.64 H:3.33 N:5.78 Au:40.63

Análisis encontrado C:39.27 H:3.22 N:5.15 Au:40.10

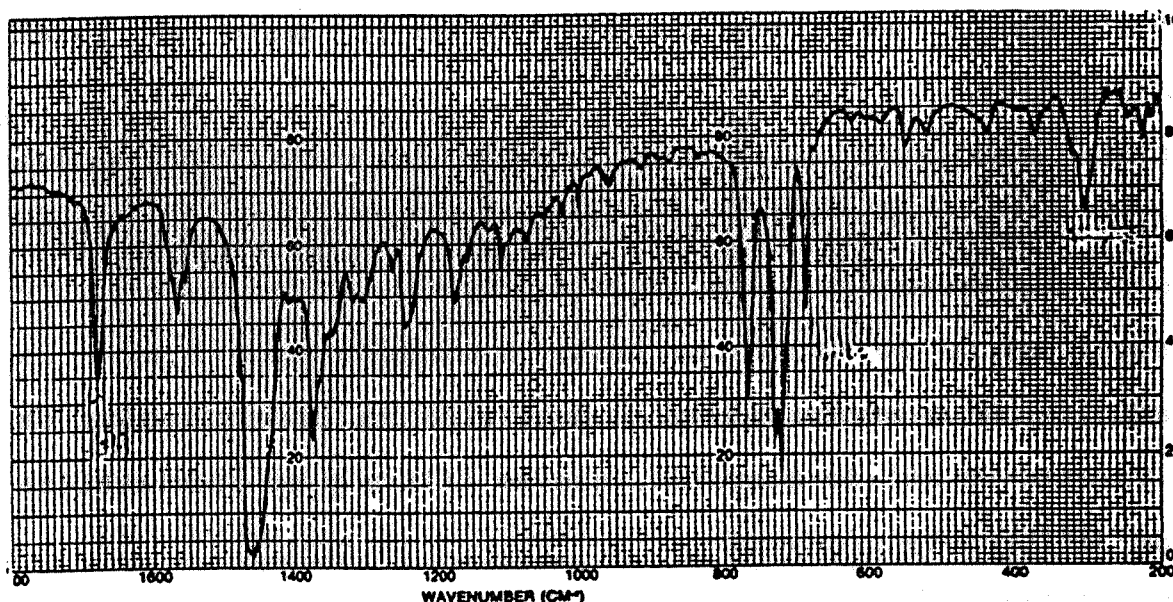
^1H r.m.n. (ppm)

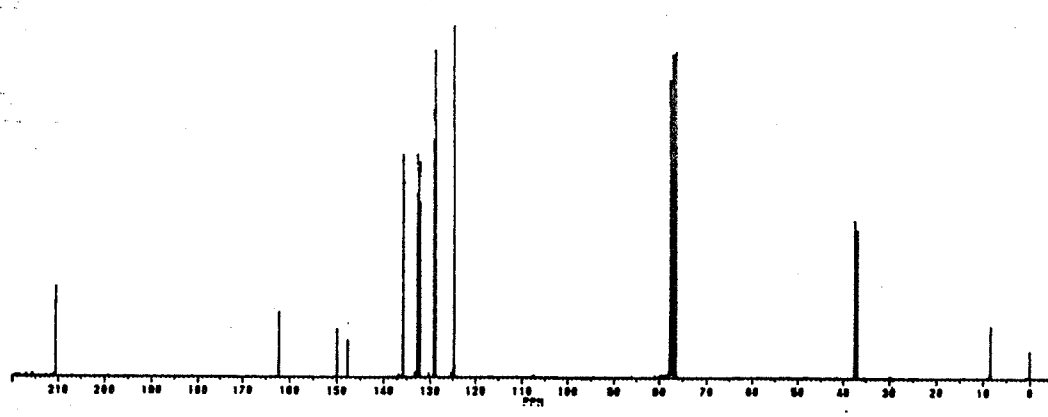
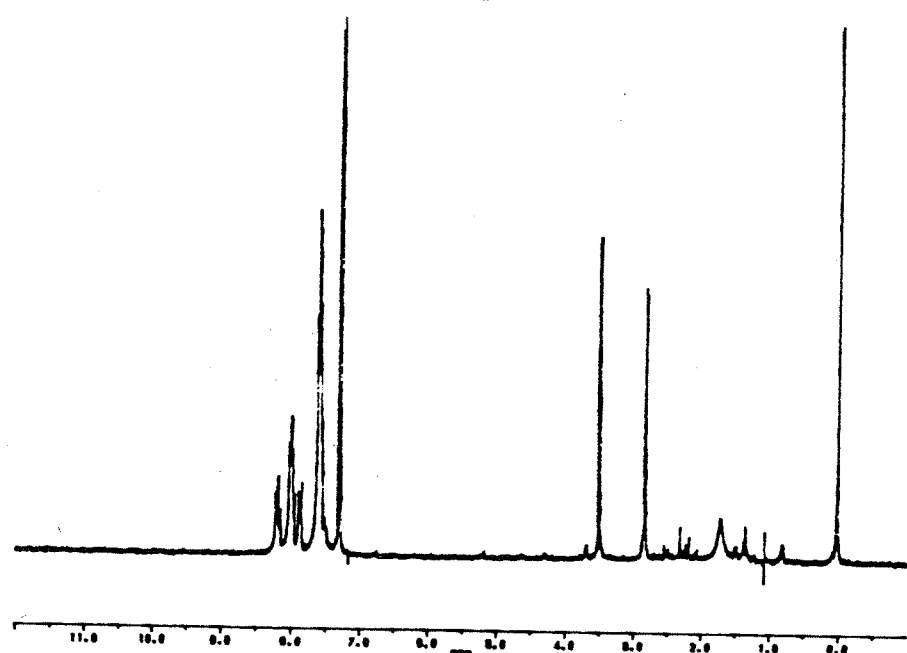
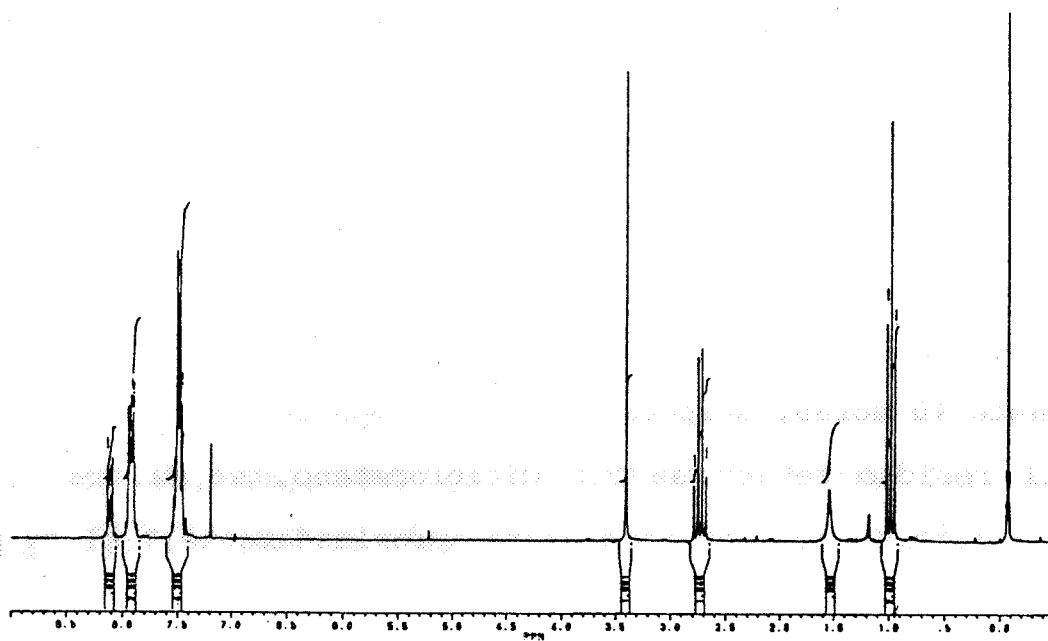
8.1 (m, 1H, Ph); 7.9 (m, 3H, Ph); 7.5 (m, 5H, Ph); 3.4 (s, 2H, $^1\text{CH}_2$); 2.7 (c, 2H, $^3\text{CH}_2$, $J_{3,4}7.3$); 1.0 (t, 3H, ^4Me).

^{13}C r.m.n. (ppm)

210.4 (^2CO); 37.3 ($^1\text{CH}_2$), 36.8 ($^3\text{CH}_2$); 8.4 (^4Me).

Solubilidad: (V) es soluble en acetona, diclorometano, éter etílico e insoluble en n-hexano.





$[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Pr}\}\text{Cl}]$ (VI)**-Método A:**

A una disolución de $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ (53.5 mg., 0.12 mmol.) en cloroformo (15 ml.) y MeCOPr (8 ml.), se añade sólido AgClO_4 (24.69 mg., 0.12 mmol.); la suspensión se agita durante 40 horas, después de este tiempo se lleva a sequedad y el residuo se extrae con diclorometano, se filtra sobre MgSO_4 (anh.), se concentra hasta aproximadamente 1 ml. y por adición de éter etílico/n-hexano (1:1), precipita (VI) como un sólido amarillo.

Rendimiento: 52 %

-Método B:

A una muestra sólida de $[\text{Au}(\text{Az})(\text{C-acac})\text{Cl}]$ (50 mg., 0.10 mmol.) se añade MeCOPr (30 ml.), hasta su total disolución.

Dicha disolución es agitada durante 80 horas, transcurrido este tiempo, se concentra a sequedad y el residuo se extrae con diclorometano, se filtra sobre MgSO_4 (anh.), y seguidamente se concentra hasta aproximadamente 1 ml.; la adición de n-hexano (5 ml.) determina la precipitación de (VI) como un sólido amarillo, que se filtra, es secado por succión y posteriormente se recristaliza de diclorometano/n-hexano.

Rendimiento: 60 %

P.F. = 138°C

Conductividad molar = $0 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{AuClO}$ requiere C:40.94 H:3.64 N:5.62 Au:39.49

Análisis encontrado C:39.94 H:3.27 N:5.61 Au:39.07

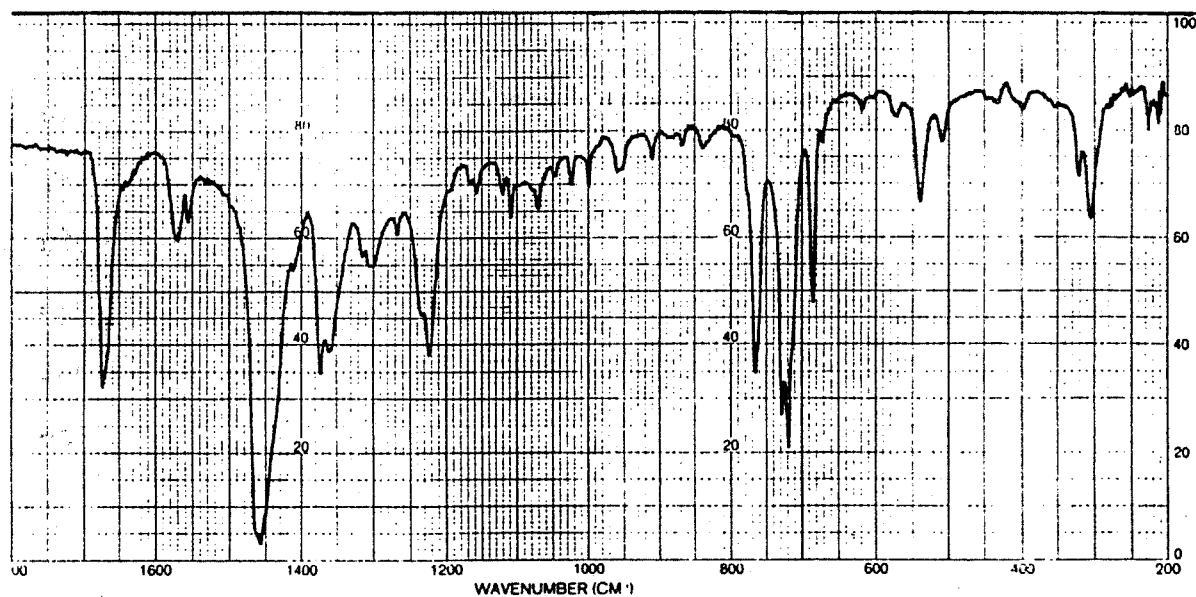
^1H r.m.n. (ppm)

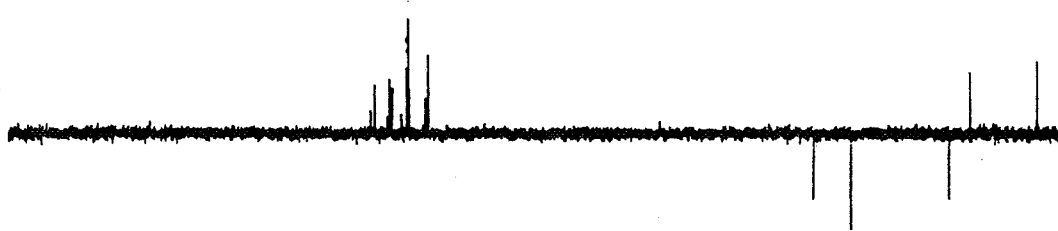
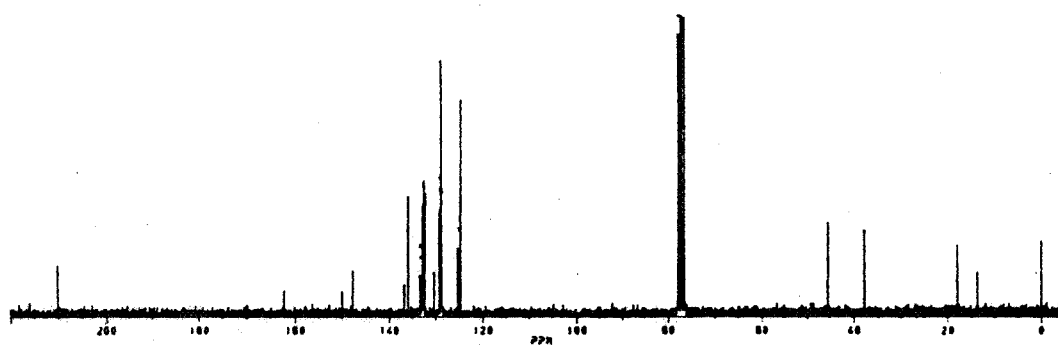
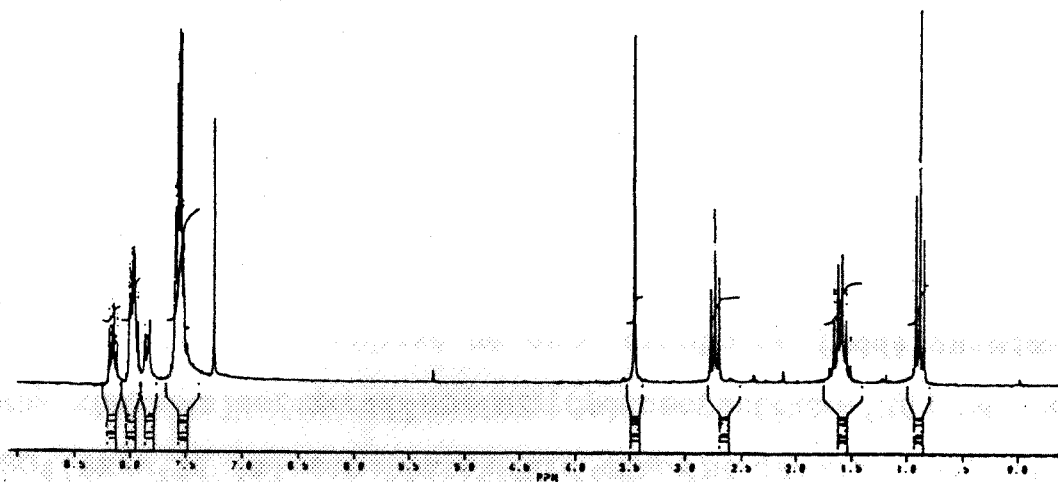
7.9 (m, 9H, Ph); 3.4 (s, 2H, $^1\text{CH}_2$); 2.7 (t, 2H, $^3\text{CH}_2$, $J_{3,4}7.4$); 1.6 (sx, 2H, $^4\text{CH}_2$, $J_{4,5}7.4$); 0.9 (t, 3H, ^5Me).

^{13}C r.m.n. (ppm)

210 (^2CO); 45.3 ($^3\text{CH}_2$); 37.7 ($^1\text{CH}_2$), 18 ($^4\text{CH}_2$); 13.7 (^5Me).

Solubilidad: (VI) es soluble en acetona, cloroformo y diclorometano, poco soluble en éter etílico e insoluble en n-hexano.





[Au(Az){CH₂C(O)ⁱPr}Cl] (VII)**-Método A:**

A una disolución de [Au(Az)Cl₂] (54 mg., 0.12 mmol.) en cloroformo (15 ml.), se añade 10 ml. de MeCOⁱPr y AgClO₄ sólido (24.7 mg., 0.12 mmol.), y se deja agitando 40 horas, después de este tiempo, se concentra a sequedad y el residuo se extrae con diclorometano y se filtra sobre MgSO₄ (anh.), se concentra hasta aproximadamente 1 ml., y por adición de éter etílico/n-hexano, precipita (VII) como un sólido amarillo.

Rendimiento: 52 %

-Método B:

A una muestra sólida de [Au(Az)(C-acac)Cl] (50 mg., 0.10 mmol.) se añade MeCOⁱPr (30 ml.), hasta su total disolución.

Dicha disolución es agitada durante 80 horas. Transcurrido este tiempo, se concentra a sequedad y el residuo se extrae con diclorometano, se filtra sobre MgSO₄ (anh.), y seguidamente se concentra hasta aproximadamente 1 ml.; la adición de n-hexano (5 ml.) determina la precipitación de (VII) como un sólido amarillo, que se filtra se seca por succión y se recristaliza de diclorometano/n-hexano.

Rendimiento: 65 %

P.F. = 108°C

Conductividad molar = $0 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{AuClO}$ requiere C:40.94 H:3.64 N:5.62 Au:39.49

Análisis encontrado C:40.97 H:3.56 N:6.20 Au:39.04

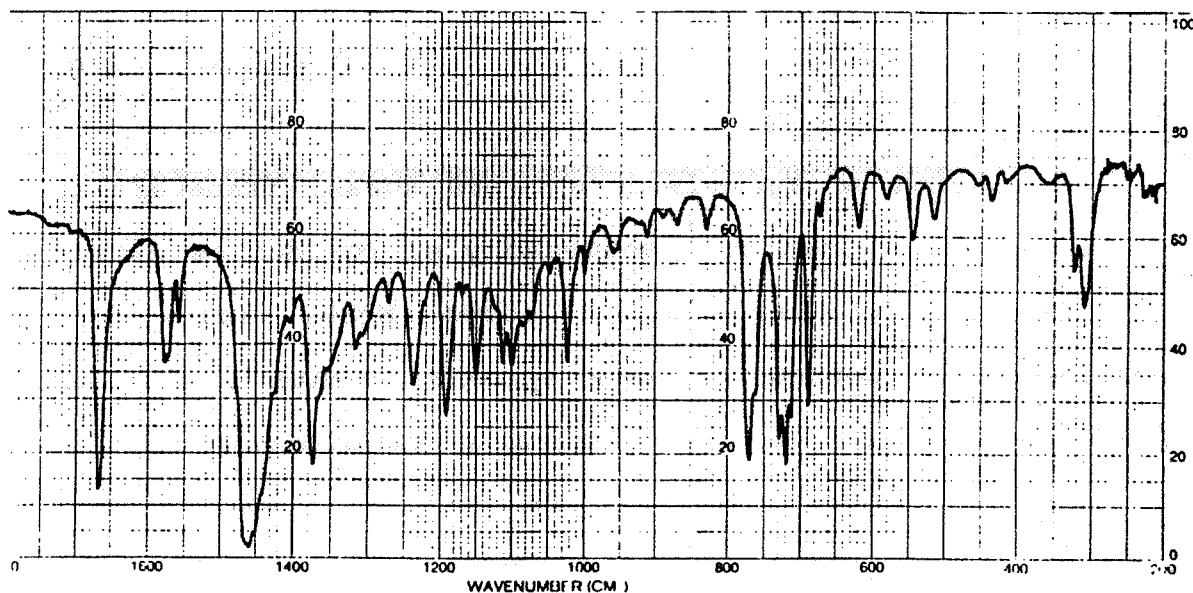
^1H r.m.n. (ppm)

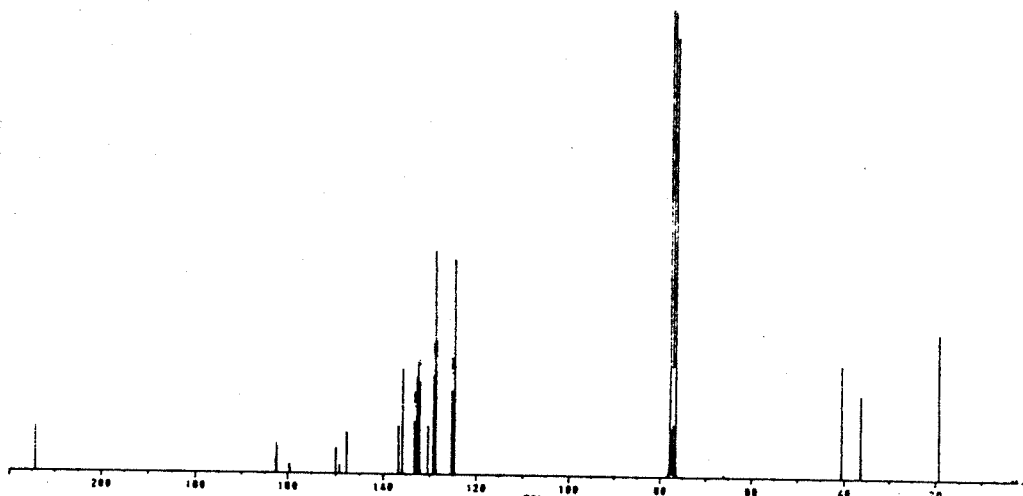
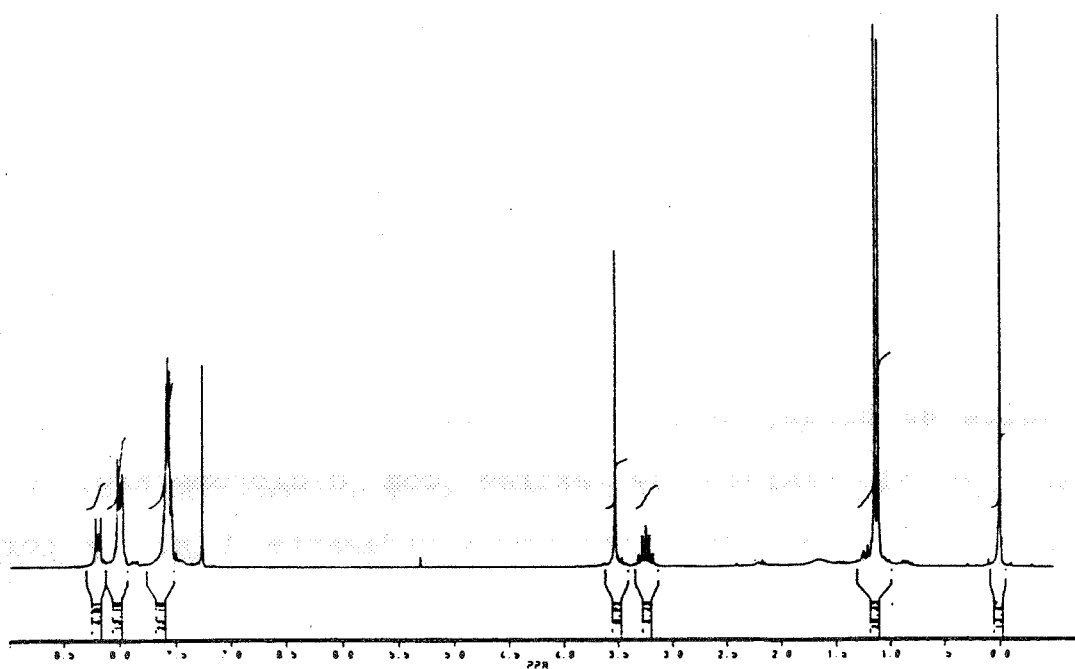
8.2 (m, 1H, Ph); 8.1 (m, 3H, Ph); 7.5 (m, 5H, Ph); 3.5 (s, 2H, $^1\text{CH}_2$); 3.2 (sp, 1H, ^3CH , $J_{3,4} 6.84 \text{ Hz}$); 1.1 (d, 6H, ^4Me).

^{13}C r.m.n. (ppm)

214 (^2CO); 40.3 (^3CH); 36.2 ($^1\text{CH}_2$), 19.2 (^4Me).

Solubilidad: (VII) es soluble en acetona y diclorometano, poco soluble en éter etílico e insoluble en n-hexano.





$[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})^i\text{Bu}\}\text{Cl}]$ (VIII)**-Método A:**

A una suspensión de $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ (50 mg., 0.1 mmol.) en cloroformo (15 ml.), se adiciona MeCO^iBut (10 ml.) hasta total disolución. Se añade sólido AgClO_4 (23 mg., 0.1 mmol.) y se agita 80 horas; después de este tiempo se concentra a sequedad y el residuo se extrae con diclorometano, el filtrado es concentrado hasta aproximadamente 1 ml. y por adición de n-hexano (5 ml.) precipita (VIII) como un sólido amarillo.

Rendimiento: 50 %

-Método B:

A una muestra sólida de $[\text{Au}(\text{Az})(\text{C-acac})\text{Cl}]$ (50 mg., 0.10 mmol.) se añade MeCO^iBut (30 ml.), hasta su total disolución.

Dicha disolución se agita durante 90 horas; transcurrido este tiempo, se concentra a sequedad y el residuo se extrae con diclorometano, se filtra sobre MgSO_4 (anh.), y seguidamente se concentra hasta aproximadamente 1 ml.; la adición de n-hexano (5 ml.) determina la precipitación de (VIII) como un sólido amarillo, que se filtra, se seca por succión y se recristaliza de diclorometano/n-hexano.

Rendimiento: 70 %

P.F. = 117°C (desc.)

Conductividad molar = $0 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{AuClO}$ requiere C:42.16 H:3.93 N:5.46 Au:38.41

Análisis encontrado C:41.23 H:3.87 N:4.80 Au:38.76

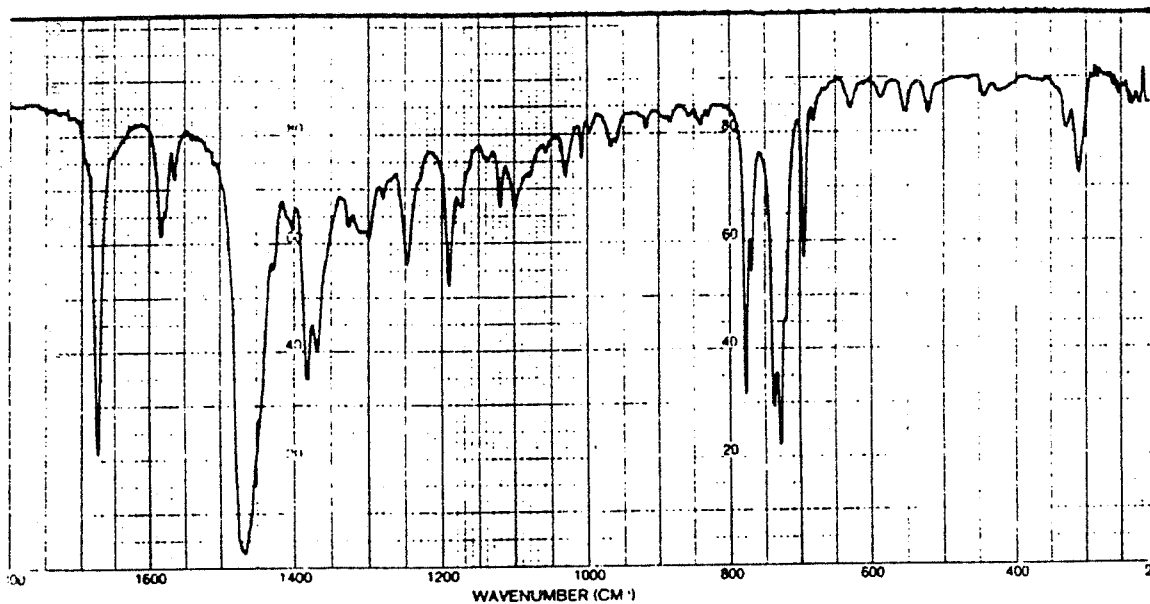
^1H r.m.n. (ppm)

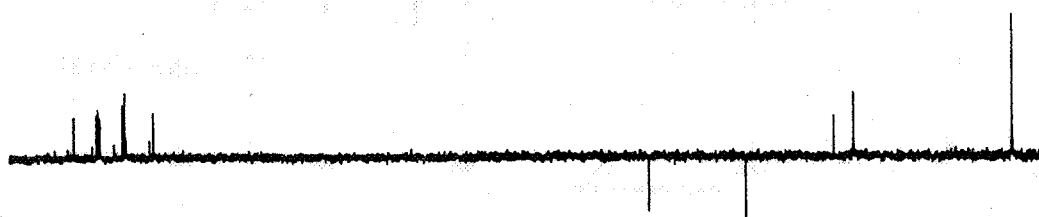
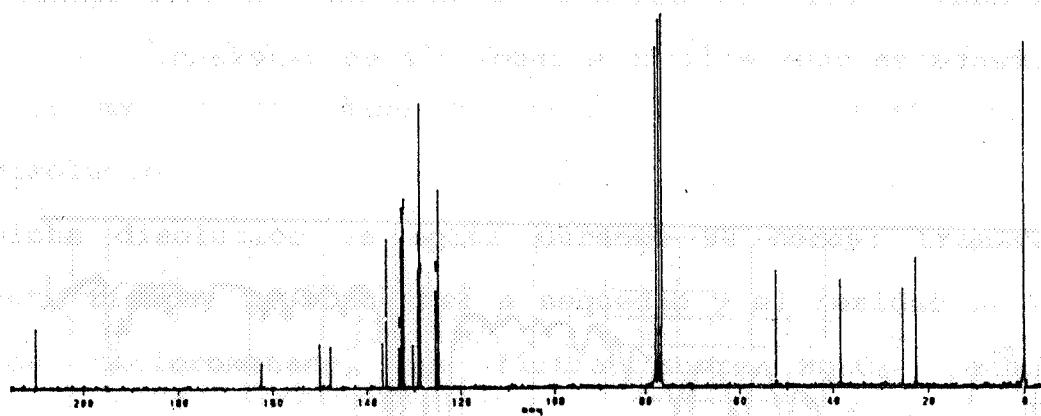
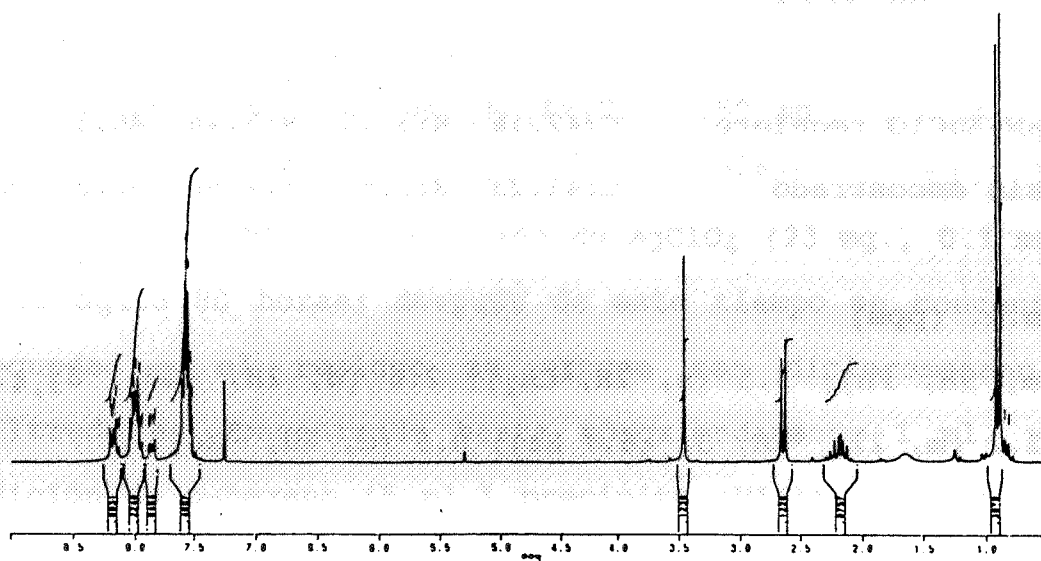
7.9 (m, 9H, Ph); 3.5 (s, 2H, $^1\text{CH}_2$); 2.6 (d, 2H, $^3\text{CH}_2$, $J_{3,4} 7$ Hz); 2.2 (m, 2H, ^4CH , $J_{4,5} 6.7$ Hz); 0.9 (d, 6H, ^5Me).

^{13}C r.m.n. (ppm)

209.7 (^2CO); 52.2 ($^3\text{CH}_2$); 38.3 ($^1\text{CH}_2$), 25.4 (^4CH); 22.5 (^5Me).

Solubilidad: (VIII) es soluble en acetona, diclorometano, parcialmente en éter etílico e insoluble en n-hexano.





$[Au(Az)\{CH_2C(O)C_6H_2(OMe)_{3-3,4,5}\}Cl]$ (IX)

A una disolución de $[Au(Az)Cl_2]$ (50 mg., 0.11 mmol.) en cloroformo (30 ml.) se añaden sólidos $MeCOC_6H_2(OMe)_{3-3,4,5}$ (117 mg., 0.55 mmol.) y $AgClO_4$ (23 mg., 0.11 mmol.); la disolución se agita 24 horas, después de las cuales se filtra sobre $MgSO_4$ (anh.) y por adición de éter etílico/n-hexano, precipita (IX) como un sólido amarillo; este precipitado es lavado con éter etílico para eliminar posible exceso de cetona libre.

Rendimiento: 65 %

P.F. = 167°C

Conductividad molar = $0 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$

$C_{23}H_{22}N_2AuClO_4$ requiere C:44.35 H:3.56 N:4.50 Au:31.62

Análisis encontrado C:43.58 H:3.91 N:4.41 Au:31.29

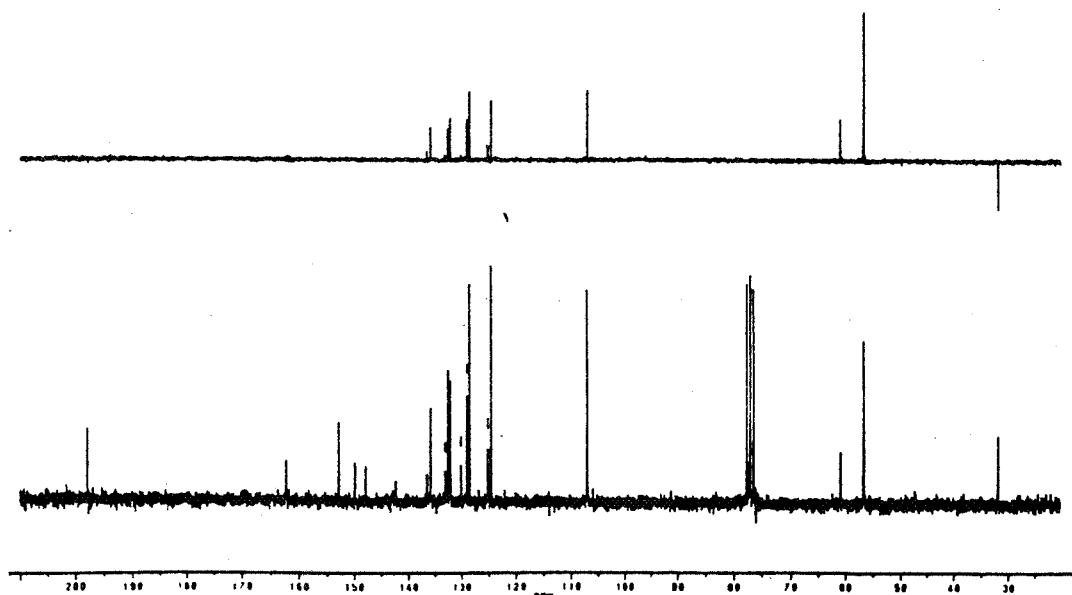
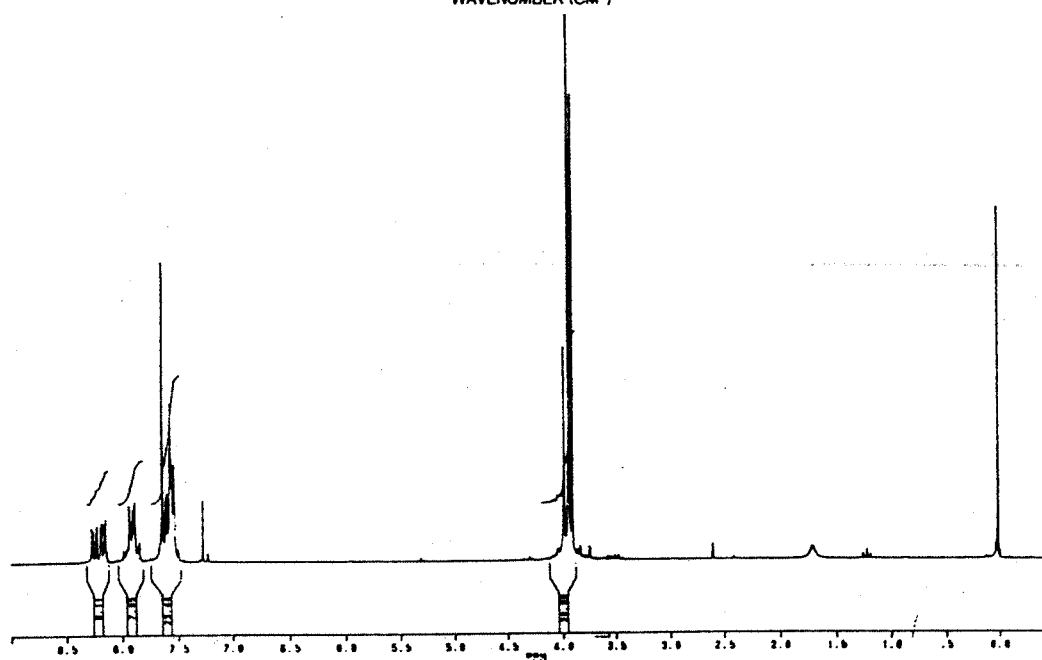
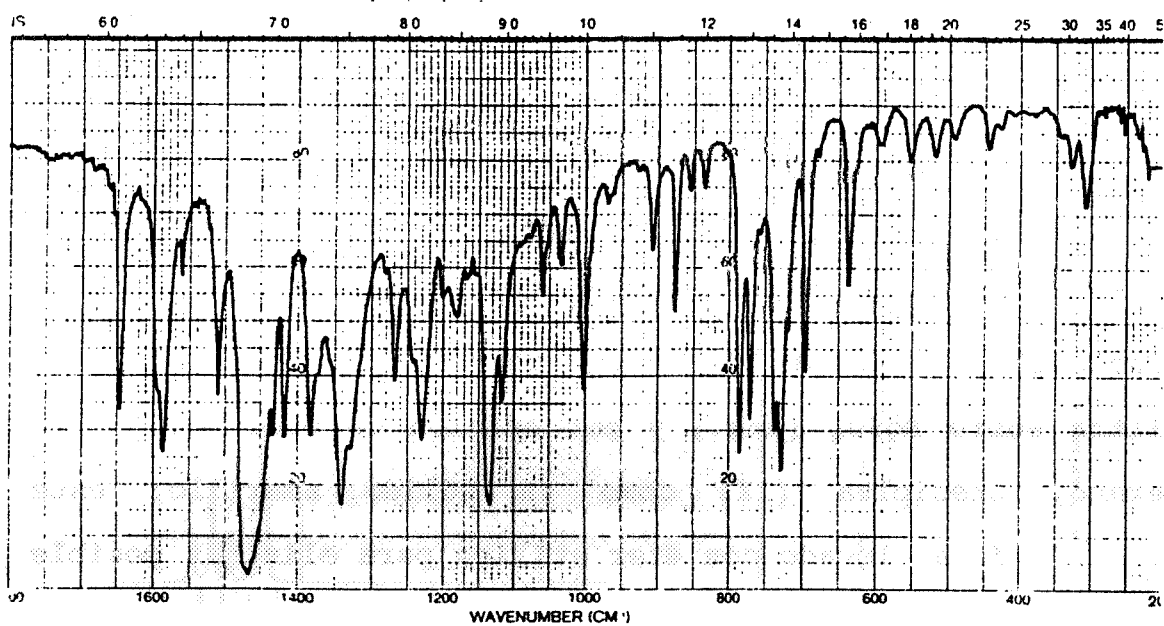
1H r.m.n. (ppm)

7.7 (m, 1H, Ph); 4 (s, 2H, 1CH_2); 3.9 (s, 6H, OMe); 3.9 (s, 3H, OMe).

^{13}C r.m.n. (ppm)

198 (2CO); 60.9 (2 OMe); 56.7 (1 OMe).

Solubilidad: (IX) es soluble en acetona y diclorometano, poco soluble en éter etílico e insoluble en n-hexano.



[Ag{NH₂C₆H₄C(O)Me-2}(OClO₃)] (X)

A una disolución de AgClO₄ (30 mg., 0.14 mmol.) en éter etílico (10 ml.) se añade 2 gotas de 2 aminoacetofenona, apareciendo instantáneamente un precipitado blanco que es filtrado y lavado con éter etílico (3x5 ml.) y secado por succión.

Rendimiento: 85 %

P.F. = 158°C

Conductividad molar = 145 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹ [5.6x10⁻⁴ M/Acetona]

C₈H₉NO₅AgCl requiere C:28.06 H:2.65 N:4.09

Análisis encontrado C:28.18 H:2.56 N:3.81

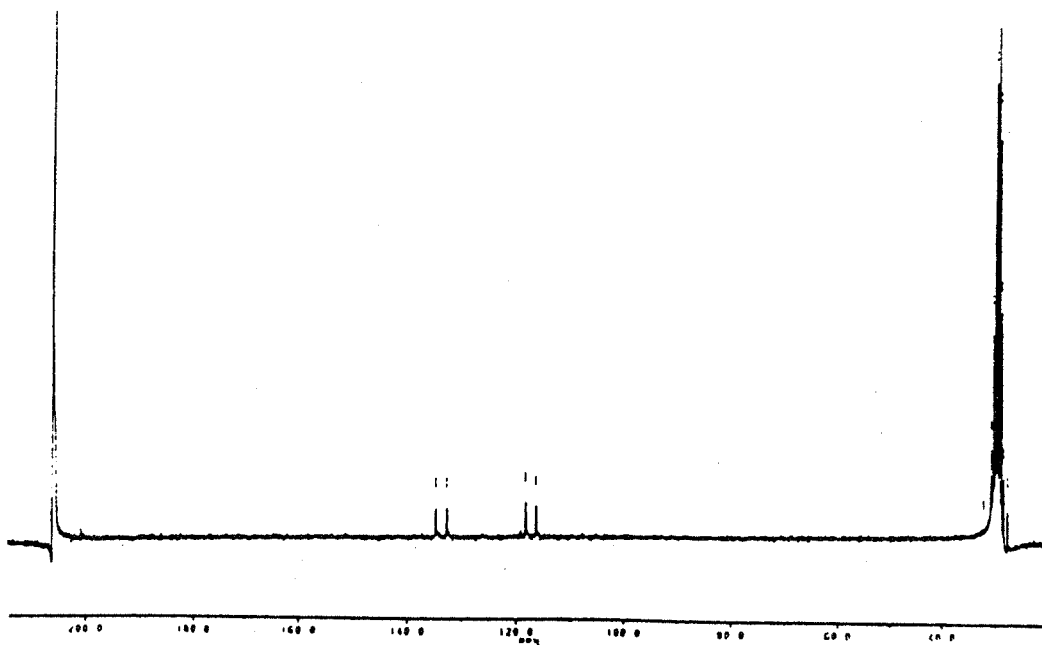
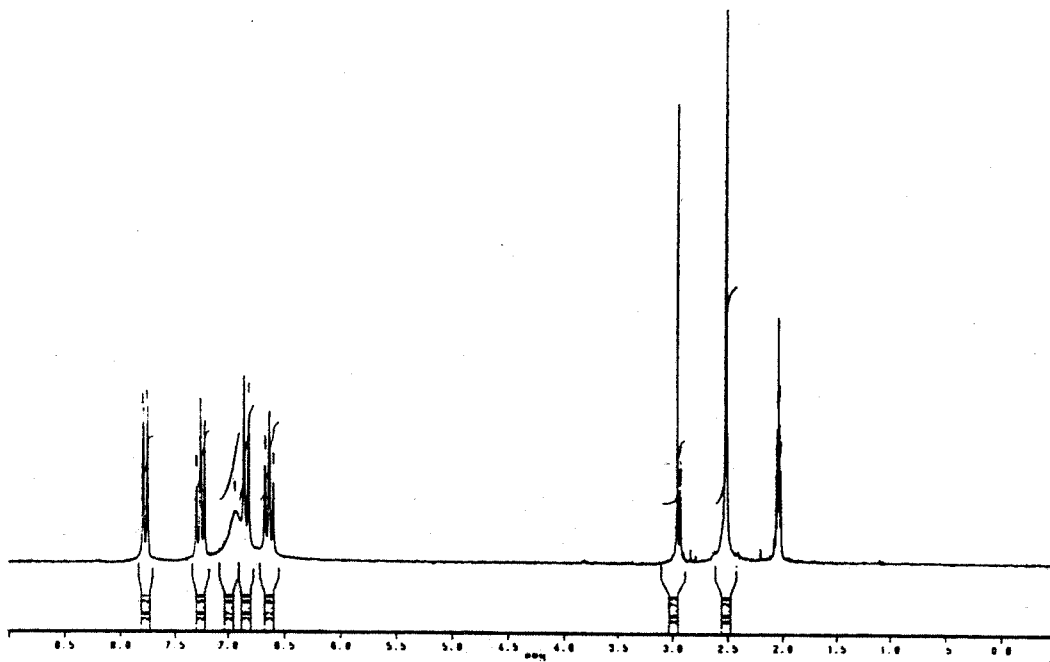
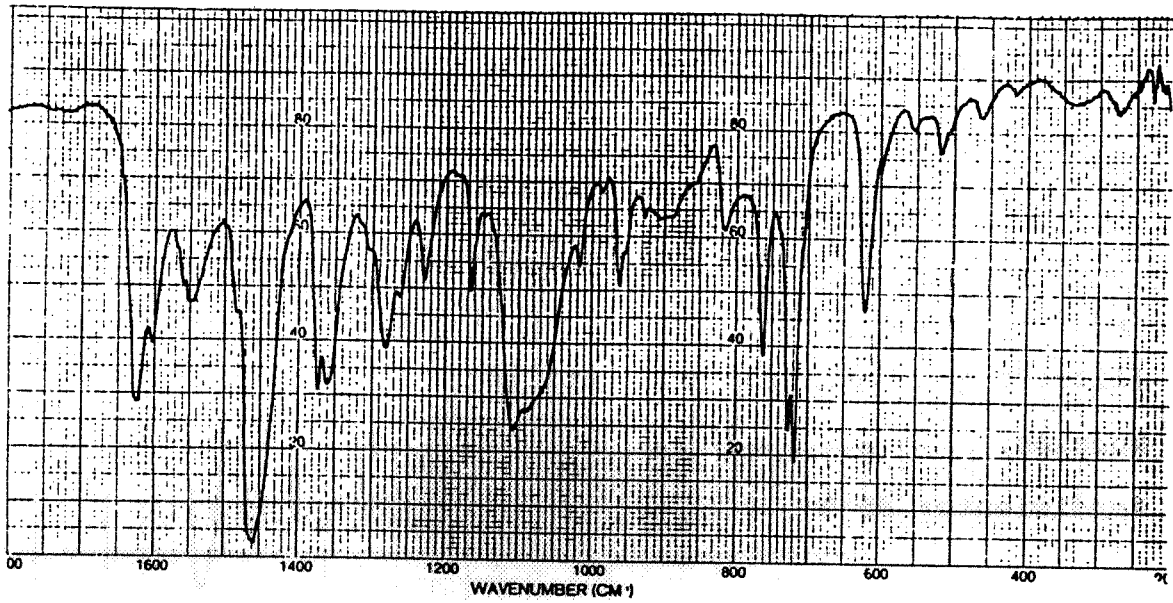
¹H r.m.n. (ppm)

7.8 (d, 1H, Ph); 7.3 (t, 1H, Ph); 6.9 (m, 2H, NH₂); 6.8 (d, 1H, Ph); 6.6 (t, 1H, Ph); 2.5 (s, 3H, Me).

¹³C r.m.n. (ppm)

206.2 (CO); 134.9 (C_{ar}); 132.8 (C_{ar}); 118.4 (C_{ar}); 116.4 (C_{ar}); 29.8 (Me).

Solubilidad : (X) es soluble en acetona e insoluble en éter etílico y en n-hexano.



$[\text{Au}(\text{Az})(\text{DMSO})_2](\text{ClO}_4)_2$ (XI)

A una suspensión de $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ (50 mg., 0.1 mmol.) en diclorometano (30 ml.) se añade una gota de DMSO y AgClO_4 sólido (46 mg., 0.22 mmol.), se deja agitar 5 minutos, y se filtra sobre MgSO_4 (anh.), concentrando seguidamente la disolución hasta 1 ml., la adición de éter etílico (30 ml.) determina la precipitación de (XI) como un sólido amarillo que se filtra y es secado por succión.

Rendimiento: 72 %

P.F. = 171°C

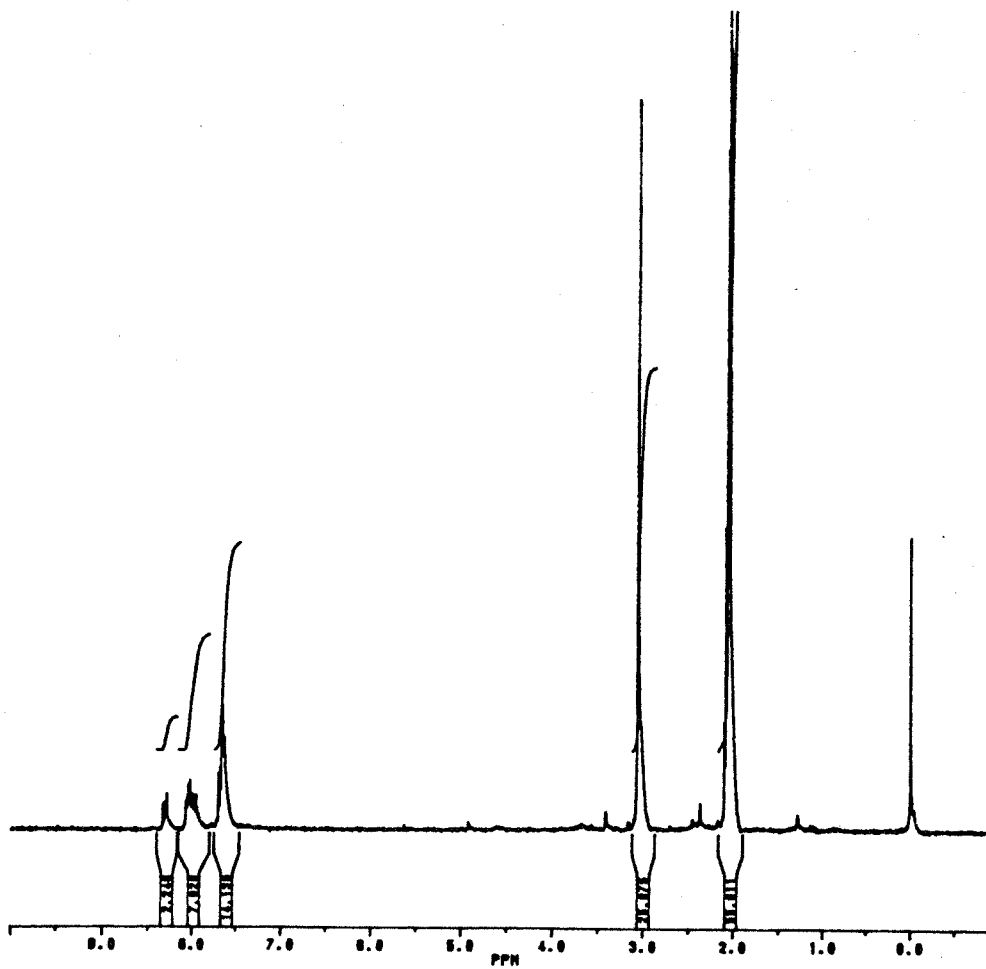
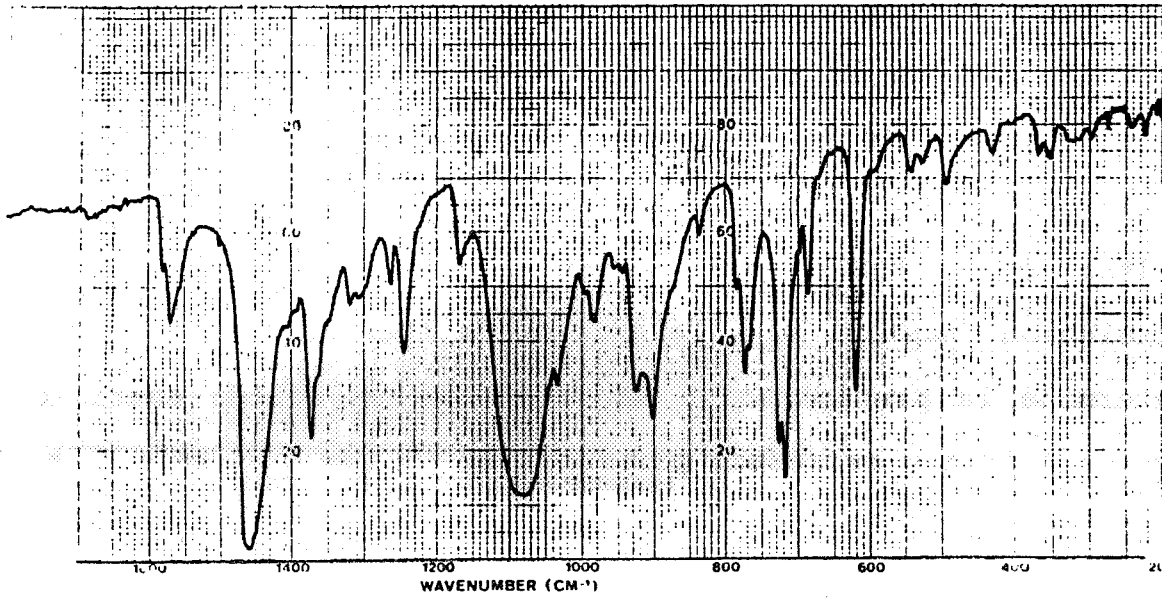
Conductividad molar = $182 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ [5.32×10^{-4} M/Acetona]

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{AuCl}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$ requiere	C:26.18	H:2.89	N:3.82	Au:26.85
Análisis encontrado	C:26.84	H:3.00	N:4.04	Au:26.40

^1H r.m.n. (ppm)

8 (m, 9H, Ph); 3 (s, 12H, Me)

Solubilidad : (XI) es soluble en dimetilsulfóxido (DMSO), poco soluble en acetona y diclorometano, e insoluble en cloroformo, éter etílico y n-hexano.



[Au(Az){CH₂C(O)Me}{O(O)CMe}] (XII)

A una disolución de [Au(Az){CH₂C(O)Me}Cl] (52 mg., 0.11 mmol.) en acetona se añade sólido MeCOOAg (18.5 mg., 0.11 mmol.) y se agita durante 5 horas y media. Después de este tiempo se lleva a sequedad, se adiciona diclorometano (10 ml.) y se filtra sobre MgSO₄ (anh.); el filtrado se concentra hasta 1 ml. y añadiendo éter etílico (5 ml.) y n-hexano (10 ml.), precipita (XII) como un sólido amarillo que es filtrado y secado por succión.

Rendimiento: 70 %

P.F. = 148°C

Conductividad molar = 0 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

C ₁₇ H ₁₇ N ₂ AuO ₃ requiere	C:41.31	H:3.47	N:5.67	Au:39.85
Análisis encontrado	C:41.37	H:3.97	N:5.92	Au:39.13

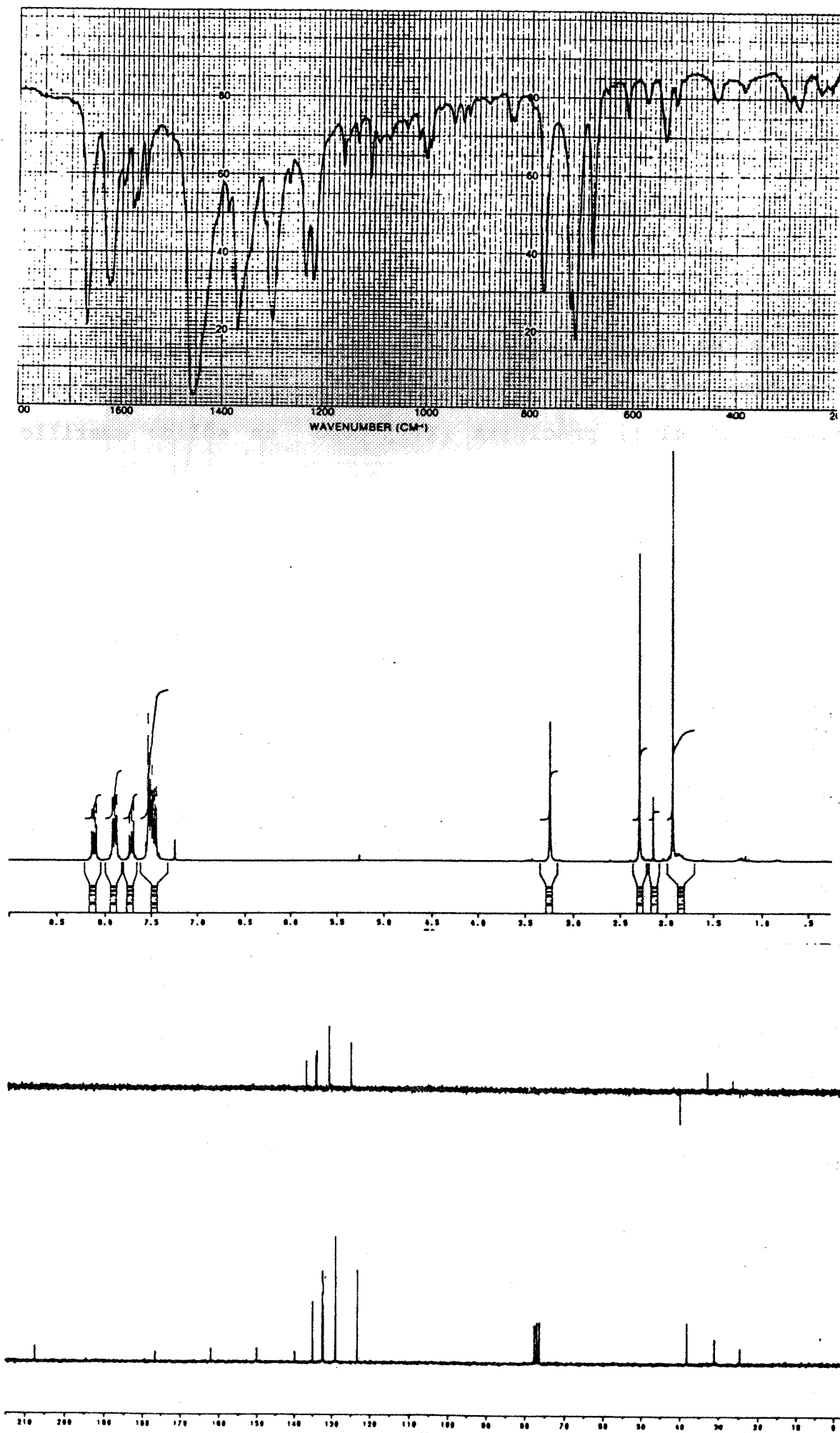
¹H r.m.n. (ppm)

7.7 (m, 9H, Ph); 3.2 (s, 2H, ¹CH₂); 2.3 (s, 3H, ³Me); 1.9 (s, 3H, OOCMe)

¹³C r.m.n. (ppm)

207.4 (²CO); 176.7 (OOC); 38.1 (¹CH₂), 31 (OOCMe); 24.6 (³Me).

Solubilidad: (XII) es soluble en acetona y diclorometano, bastante soluble en éter etílico y parcialmente soluble en n-hexano.



[Au(Azt){CH₂C(O)Me}{O(O)CMe}] (XIII)

A una disolución de [Au(Azt){CH₂C(O)Me}Cl] (113 mg, 0.226 mmol.) en diclorometano (15 ml), se adiciona AgOOCMe (40 mg, 0.226 mmol.); la suspensión se agita 5 horas, después de este tiempo, se filtra sobre MgSO₄ (anh.) y se concentra hasta 1 ml, añadiendo éter etílico/n-hexano (1:5) precipita (XIII) como un sólido amarillo.

Rendimiento: 86 %

P.F. = 170°C (desc.)

Conductividad molar = 0 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

C₁₉H₂₁N₂AuO₃ requiere C:43.69 H:4.05 N:5.36 Au:37.70

Análisis encontrado C:44.52 H:4.21 N:5.31 Au:38.30

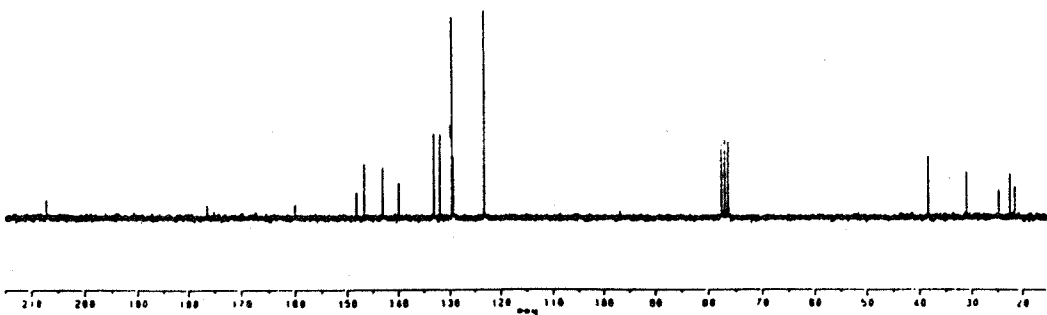
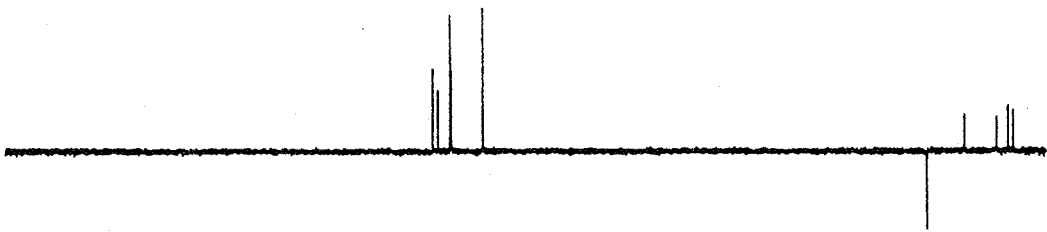
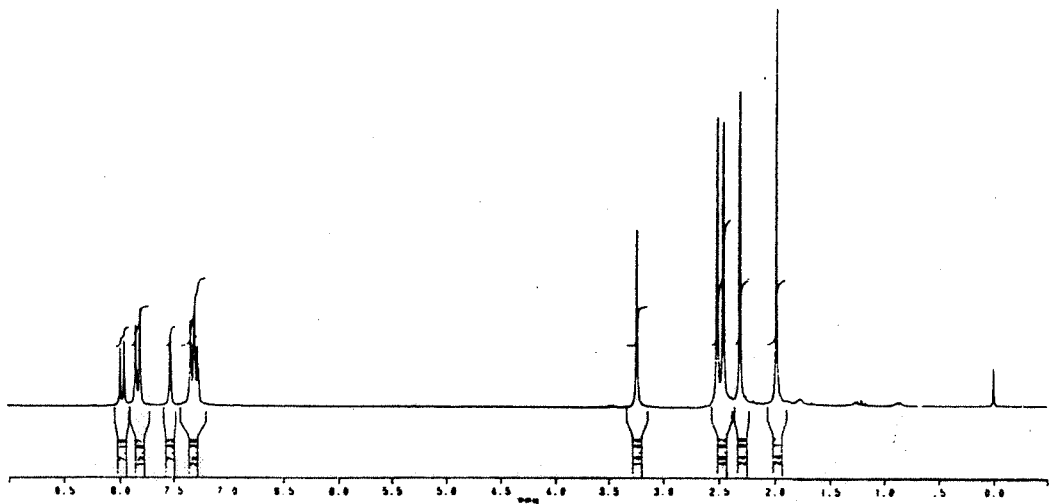
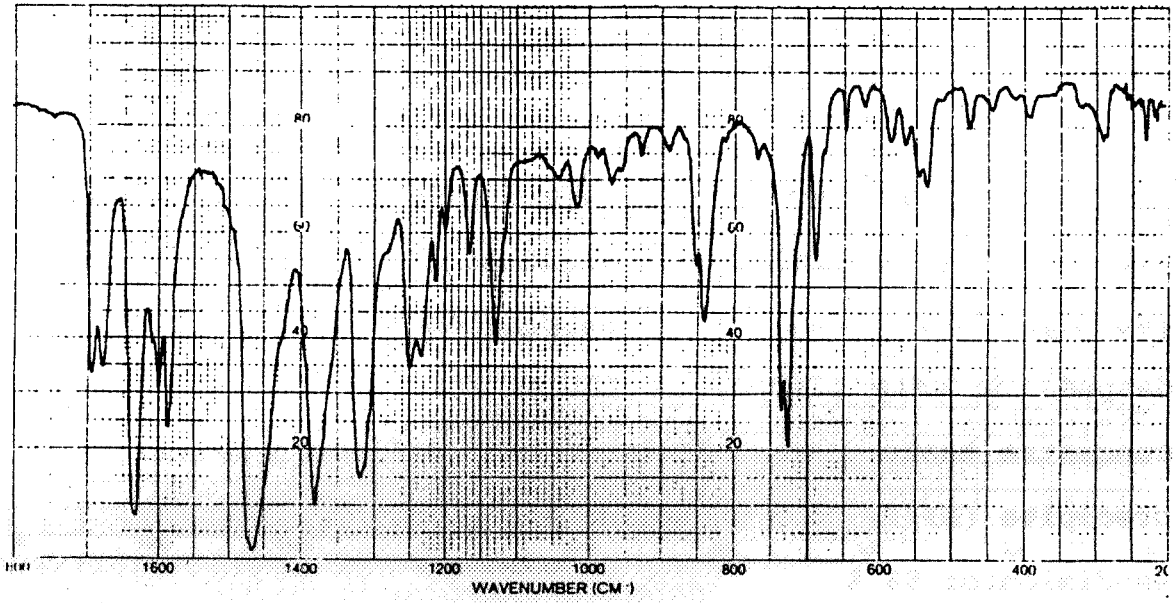
¹H r.m.n. (ppm)

7.9 (d, 1H, Ph); 7.8 (d, 2H, Ph); 7.5 (s, 1H, Ph); 7.3 (d+s, 3H, Ph); 3.2 (s, 2H, ¹CH₂); 2.5 (s, 3H, MeAzt); 2.4 (s, 3H, MeAzt); 2.3 (s, 3H, ³Me); 1.9 (s, 3H, OOCMe)

¹³C r.m.n. (ppm)

207.3 (²CO); 176.4 (OOC); 38.2 (¹CH₂), 31 (OOCMe); 24.6 (³Me); 22.4 (MeAzt); 21.4 (MeAzt).

Solubilidad: (XIII) es soluble en acetona y diclorometano, parcialmente soluble en éter etílico, e insoluble en n-hexano.



[Au(Az)(CH₂C(O)Me)I] (XIV)

A una disolución de [Au(Az){CH₂C(O)Me}Cl] (30 mg., 0.064 mmol.) en acetona se añade sólido INa (48 mg., 0.320 mmol.), y se deja agitar 5 minutos.

Después de este tiempo, se concentra la disolución hasta sequedad, se añade diclorometano (10 ml.) y se filtra sobre MgSO₄ (anh.), el filtrado se concentra hasta aproximadamente 1 ml., y por adición de éter etílico (5 ml.) y n-hexano (10 ml.), precipita (XIV) como un sólido amarillo.

Rendimiento: 79.5 %

P.F. = 150°C (desc.)

Conductividad molar = 0 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

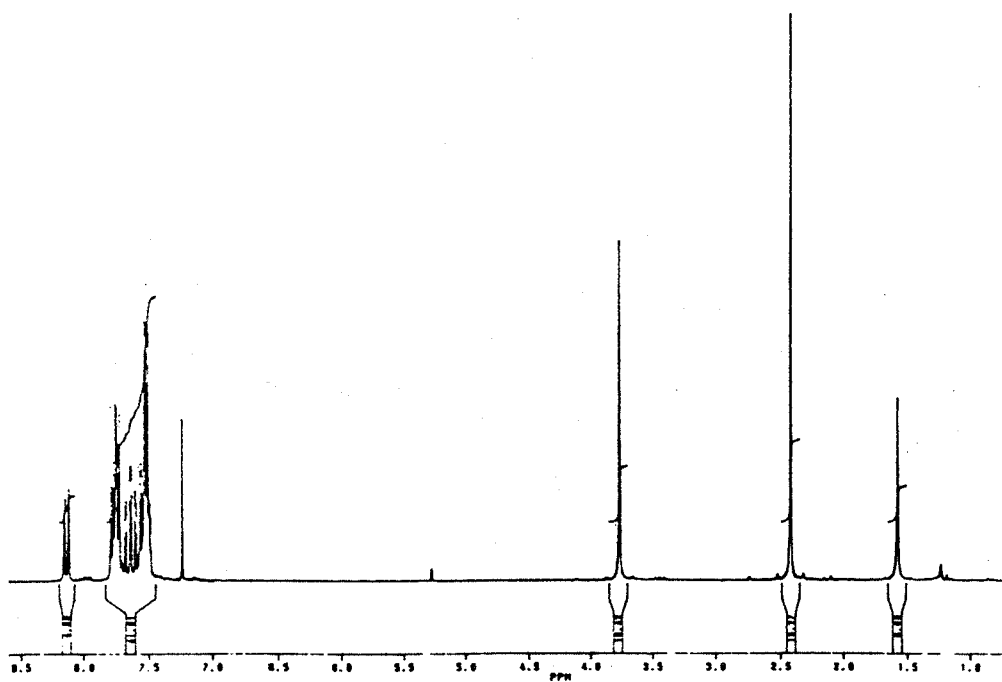
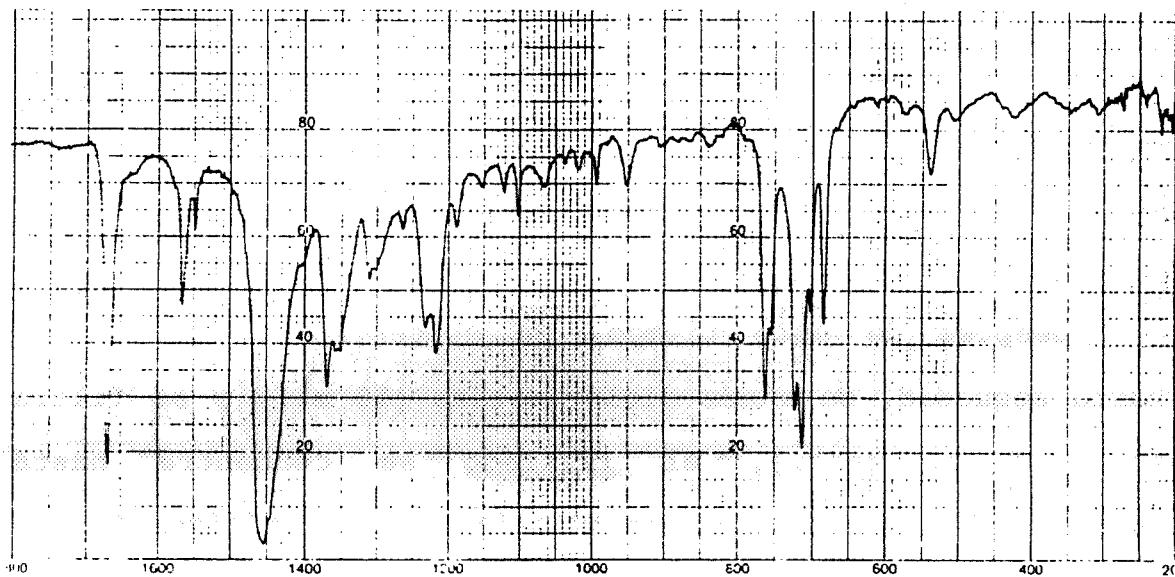
C₁₅H₁₄N₂AuI requiere C:32.05 H:2.51 N:4.98 Au:35.04

Análisis encontrado C:32.49 H:2.80 N:4.60 Au:34.56

¹H r.m.n. (ppm)

7.6 (m, 9H, Ph); 3.8 (s, 2H, ¹CH₂); 2.4 (s, 3H, ³Me).

Solubilidad: (XIV) es soluble en acetona y diclorometano, parcialmente soluble en éter etílico, e insoluble en n-hexano.



[Au(Az){CH₂C(O)Me}Br] (XV)

A una disolución de [Au(Az){CH₂C(O)Me}Cl] (38 mg, 0.081 mmol.) en acetona (15 ml) se adiciona como un sólido KBr (39 mg, 0.33 mmol.) y se deja agitar durante 14 horas; después de este tiempo se concentra a sequedad, se añade diclorometano (15 ml) y se filtra sobre MgSO₄ (anh.); se vuelve a concentrar hasta 1 ml y por adición de éter etílico (1 ml) y n-hexano (10 ml), precipita (XV) como un sólido amarillo.

Rendimiento: 82 %

P.F. = 151°C

Conductividad molar = 0 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

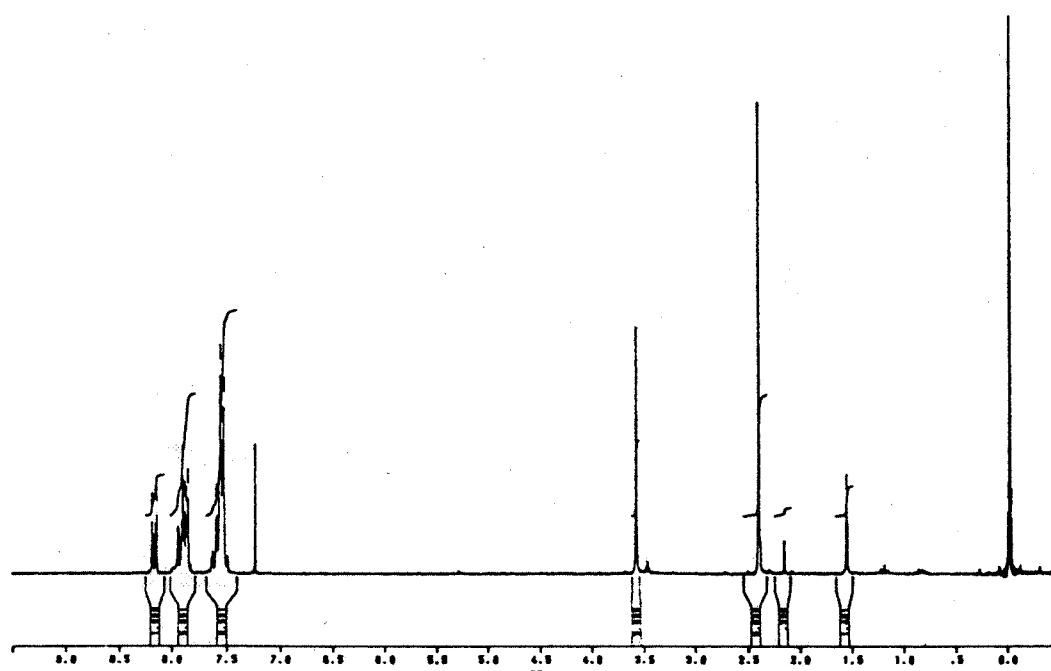
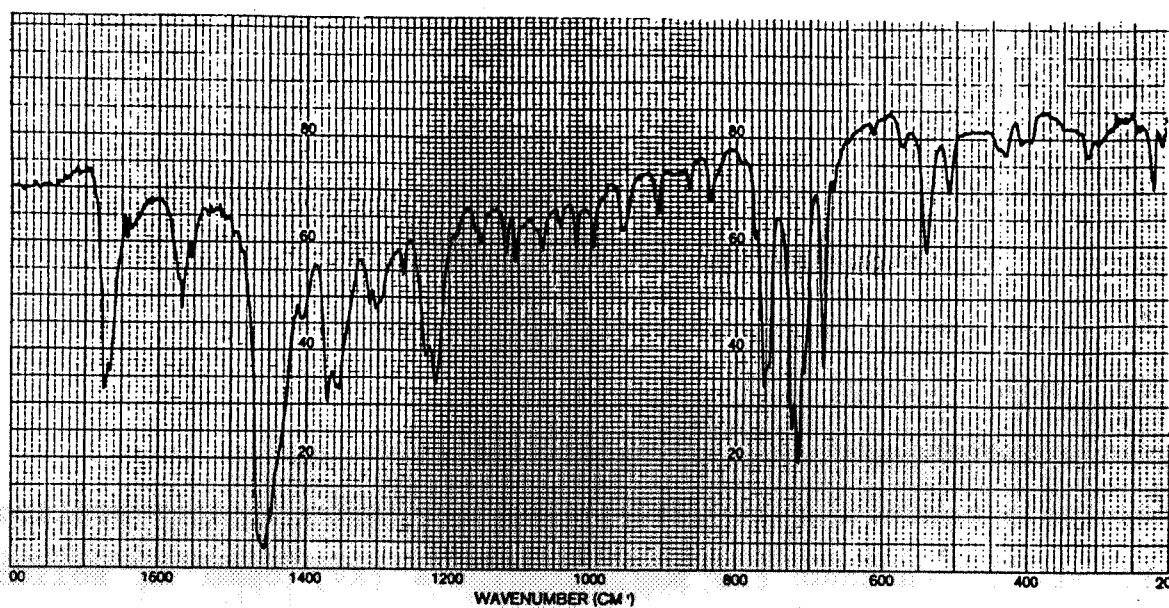
C₁₅H₁₄N₂AuBrO requiere C:34.97 H:2.74 N:5.40 Au:38.16

Análisis encontrado C:35.88 H:3.24 N:5.13 Au:38.18

¹H r.m.n. (ppm)

7.8 (m, 9H, Ph); 3.6 (s, 2H, ¹CH₂); 2.4 (s, 3H, ³Me).

Solubilidad: (XV) es soluble en acetona y diclorometano, parcialmente soluble en éter etílico e insoluble en n-hexano.



[Au(Az){CH₂C(O)Me}Cl(PPh₃)] (XVI)

A una disolución de [Au(Az){CH₂C(O)Me}Cl] (30 mg., 0.06 mmol.) en diclorometano (15 ml.) se añade sólida PPh₃ (16.7 mg., 0.06 mmol.).

La disolución naranja se agita durante una hora, concentrando hasta 0.5 ml. y añadiendo n-hexano (5 ml.), precipita (XVI) como un sólido naranja.

Rendimiento: 86 %

P.F. = 126°C

Conductividad molar = 0 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

C₃₃H₂₉N₂AuClOP requiere C:54.07 H:3.99 N:3.82 Au:26.87

Análisis encontrado C:53.68 H:3.67 N:3.42 Au:26.10

¹H r.m.n. (ppm)

7.5 (m, 24H, Ph); 3.2 (m, 2H, ¹CH₂); 2 (s, 3H, ³Me).

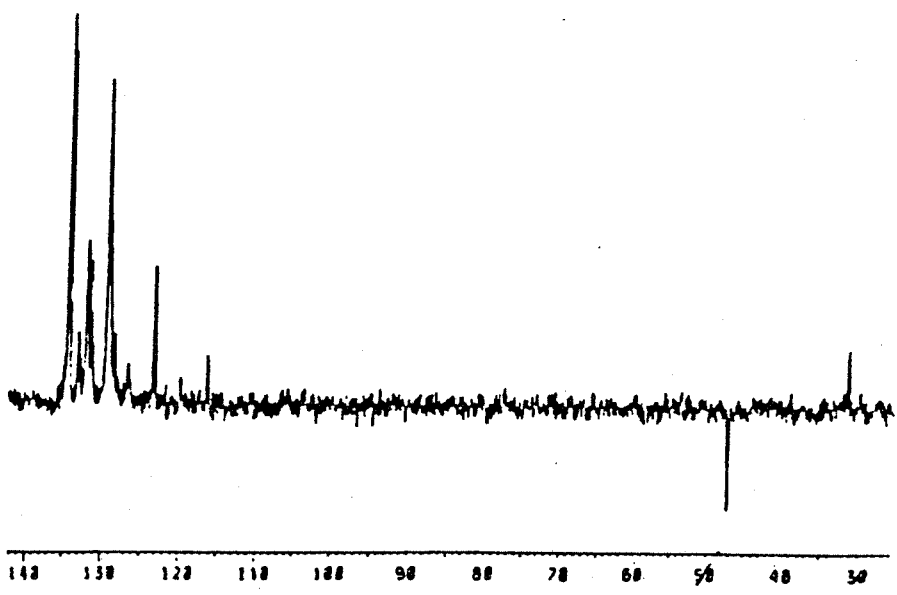
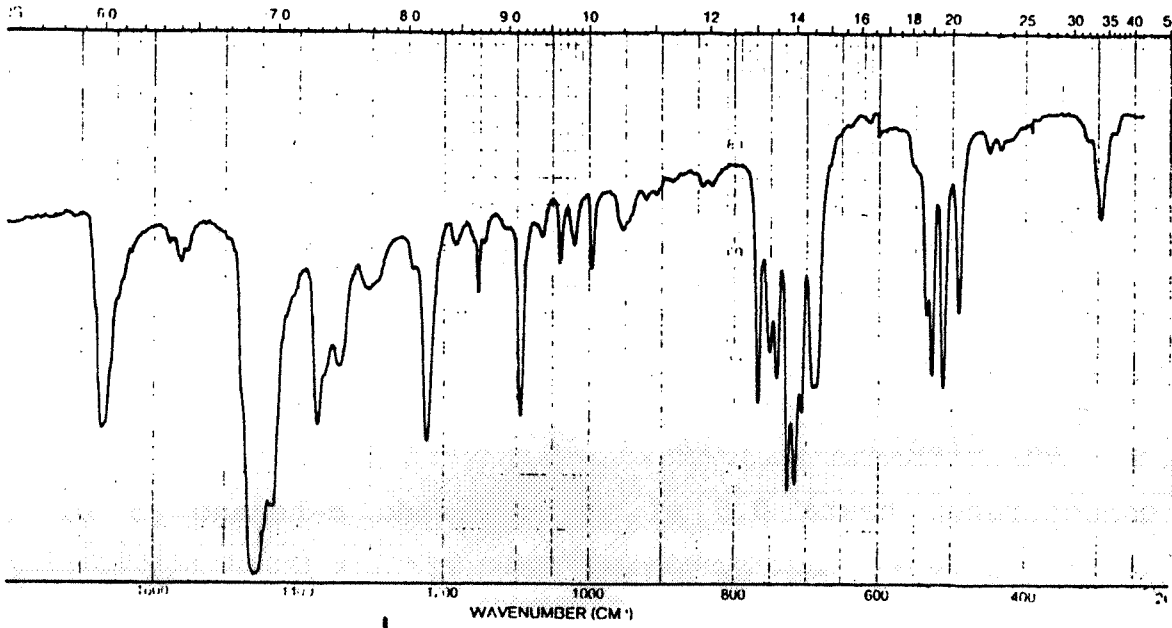
¹³C r.m.n. (ppm)

208 (²CO); 46.9 (¹CH₂), 31.2 (³Me).

³¹P r.m.n. (ppm)

30 (PPh₃).

Solubilidad: (XVI) es soluble en acetona, diclorometano y éter etílico, e insoluble en n-hexano.



[Au(Az){CH₂C(O)Me}Cl{P(p-MeC₆H₄)₃}] (XVII)

A una disolución de [Au(Az){CH₂C(O)Me}Cl] (40 mg., 0.085 mmol.), en diclorometano (15 ml.), se añade sólido (p-MeC₆H₄)₃P (26 mg., 0.085 mmol.); después de agitar media hora, se concentra hasta 1 ml., y por adición de éter etílico (0.5 ml.) y n-hexano (10 ml.) agitando a 0°C, precipita un complejo naranja (XVII).

Rendimiento: 79 %

P.F. = 124°C

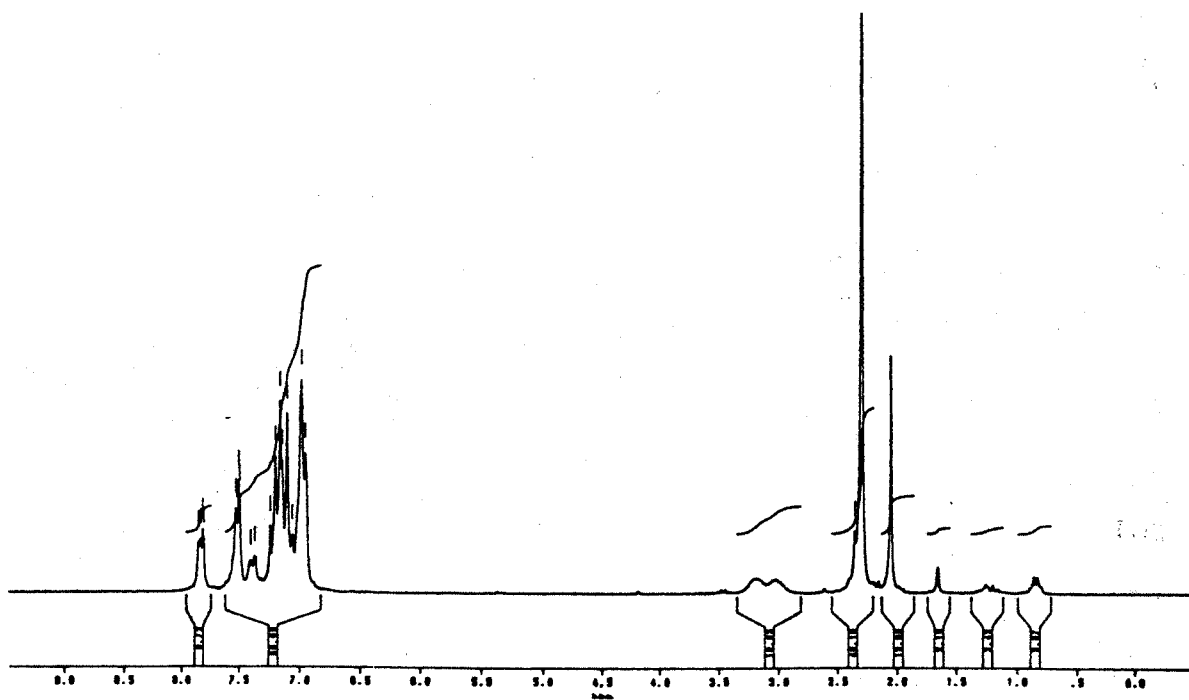
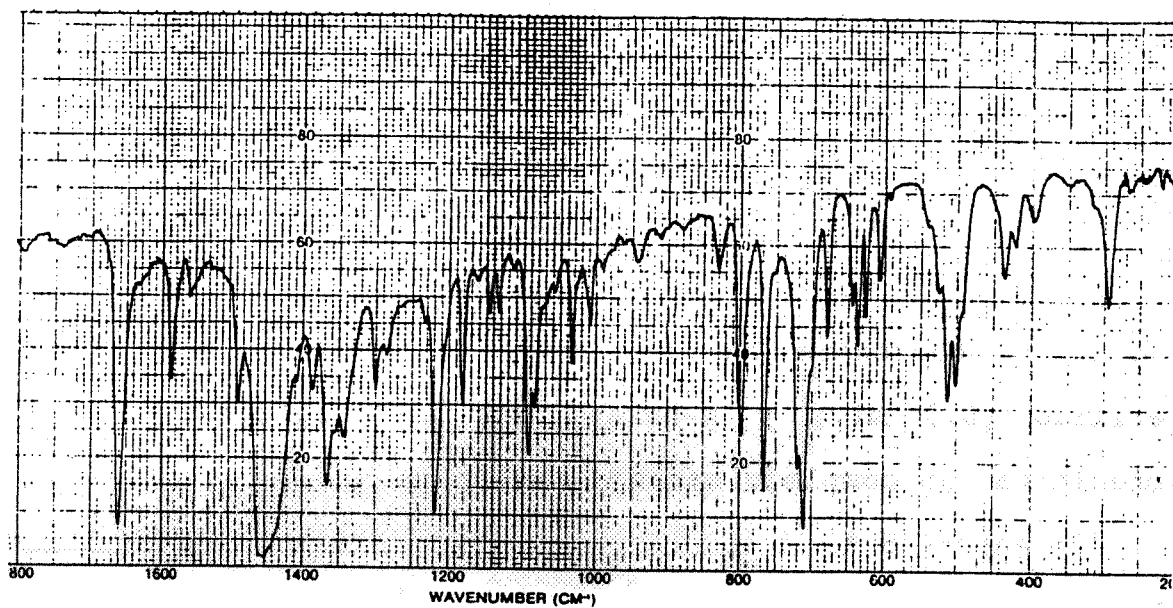
Conductividad molar = 0 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

C₃₆H₃₅N₂AuClOP requiere	C:55.78	H:4.55	N:3.61	Au:25.41
Análisis encontrado	C:55.28	H:4.91	N:2.82	Au:26.28

¹H r.m.n. (ppm)

7.2 (m, 21H, Ph); 3.2 (m, 2H, ¹CH₂); 2.3 (s, 9H, MePh); 2 (s, 3H, ³Me).

Solubilidad: (XVII) es soluble en acetona y diclorometano, bastante soluble en éter etílico y parcialmente soluble en n-hexano.



[Au(Azt){CH₂C(O)Me}Cl(PPh₃)] (XVIII)

A una disolución de [Au(Azt){CH₂C(O)Me}Cl] (15 mg, 0.03 mmol.) en acetona (20 ml.) se adiciona como un sólido PPh₃ (7.9 mg, 0.03 mmol.) y se agita durante 1 hora; después de este tiempo se concentra hasta 1 ml. y por adición de éter etílico (10 ml.) precipita (XVIII) como un sólido naranja.

Rendimiento: 70 %

P.F. = 120°C

Conductividad molar = 0 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

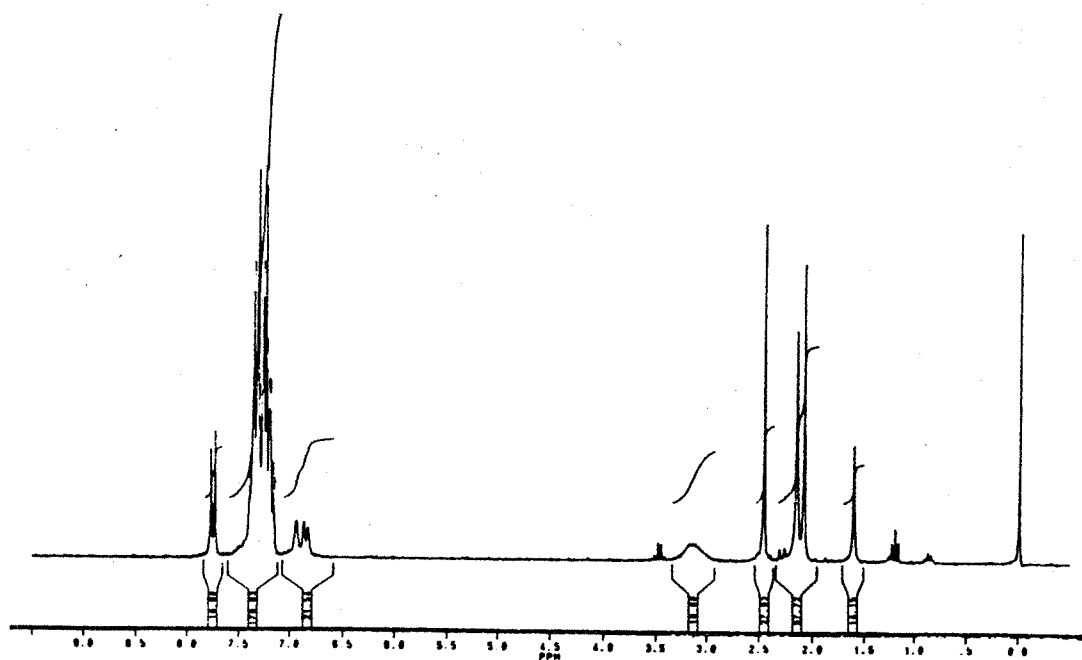
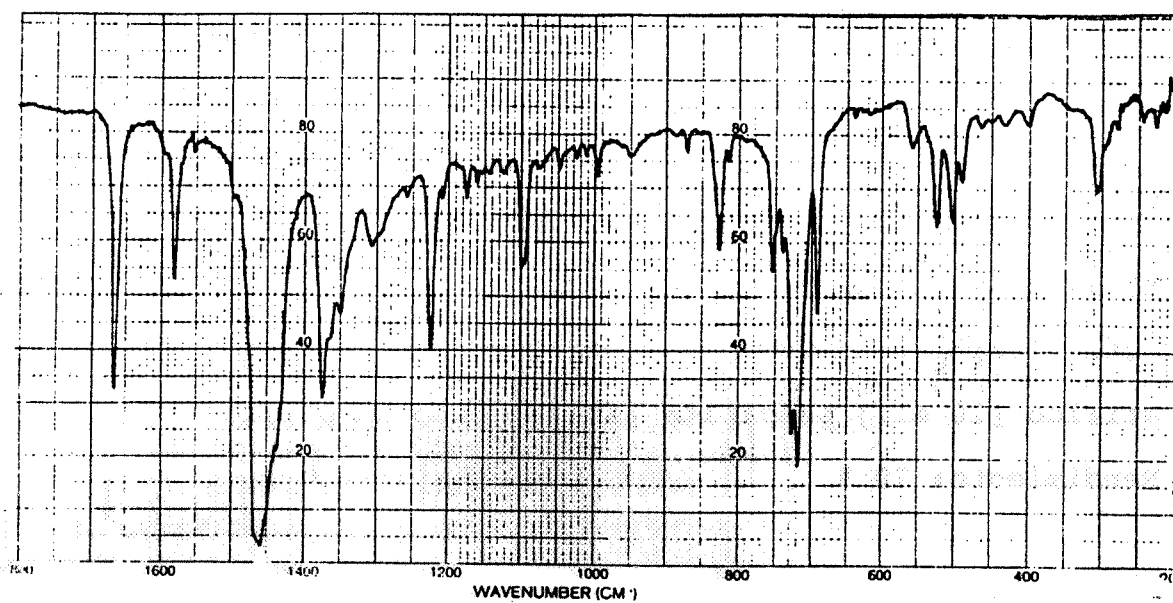
C₃₅H₃₃N₂AuClOP requiere C:55.24 H:4.37 N:3.68 Au:25.88

Análisis encontrado C:55.53 H:4.71 N:2.78 Au:25.77

¹H r.m.n. (ppm)

7.7 (d, 2H, Ph); 7.2 (m, 18H, Ph); 6.9 (s+d, 2H, Ph); 3.2 (s, 2H, ¹CH₂); 2.44 (s, 3H, ³Me); 2.1 (s, 3H, MeAzt); 2 (s, 3H, MeAzt).

Solubilidad: (XVIII) es soluble en acetona y diclorometano e insoluble en éter etílico y n-hexano.



[Au(Az){CH₂C(O)Et}Cl(PPh₃)] (XIX)

A una disolución de [Au(Az){CH₂C(O)Et}Cl] (30 mg., 0.06 mmol.) en diclorometano (15 ml.) se añade sólida PPh₃ (16.7 mg., 0.06 mmol.).

La disolución naranja se agita durante una hora, concentrando hasta 0.5 ml. y añadiendo n-hexano (5 ml.), precipita (XIX) como un sólido naranja.

Rendimiento: 92 %

P.F. = 95°C

Conductividad molar = 0 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

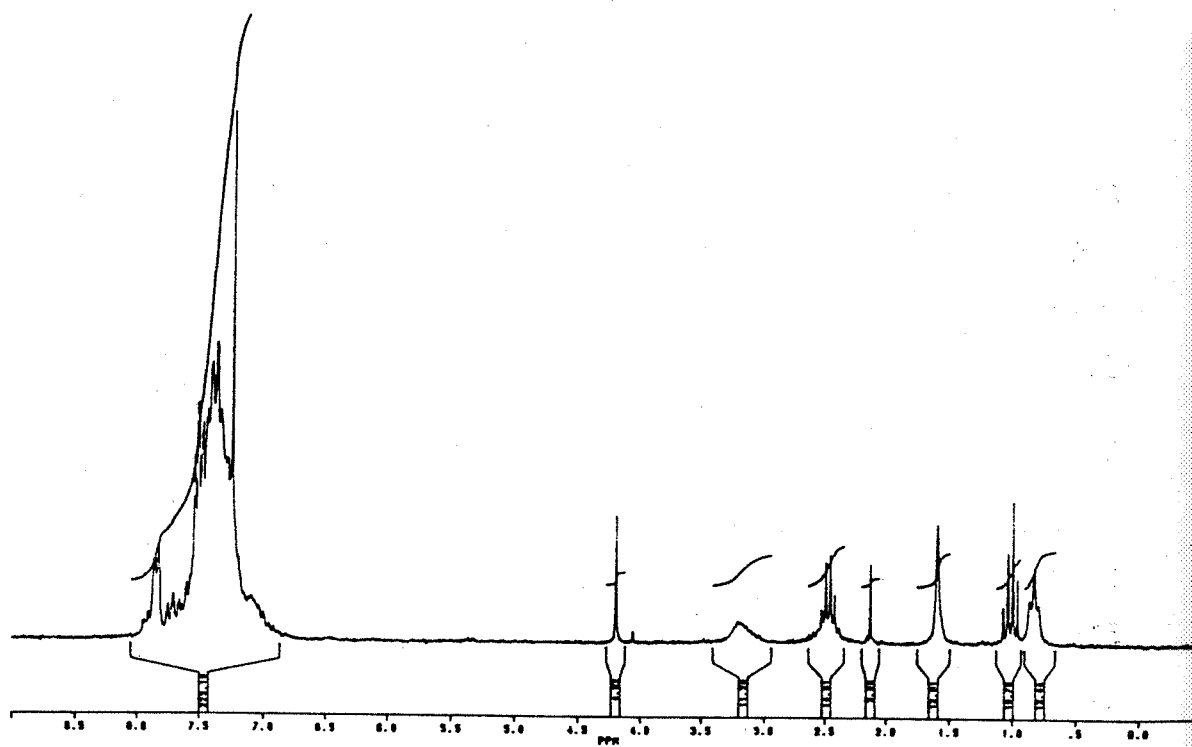
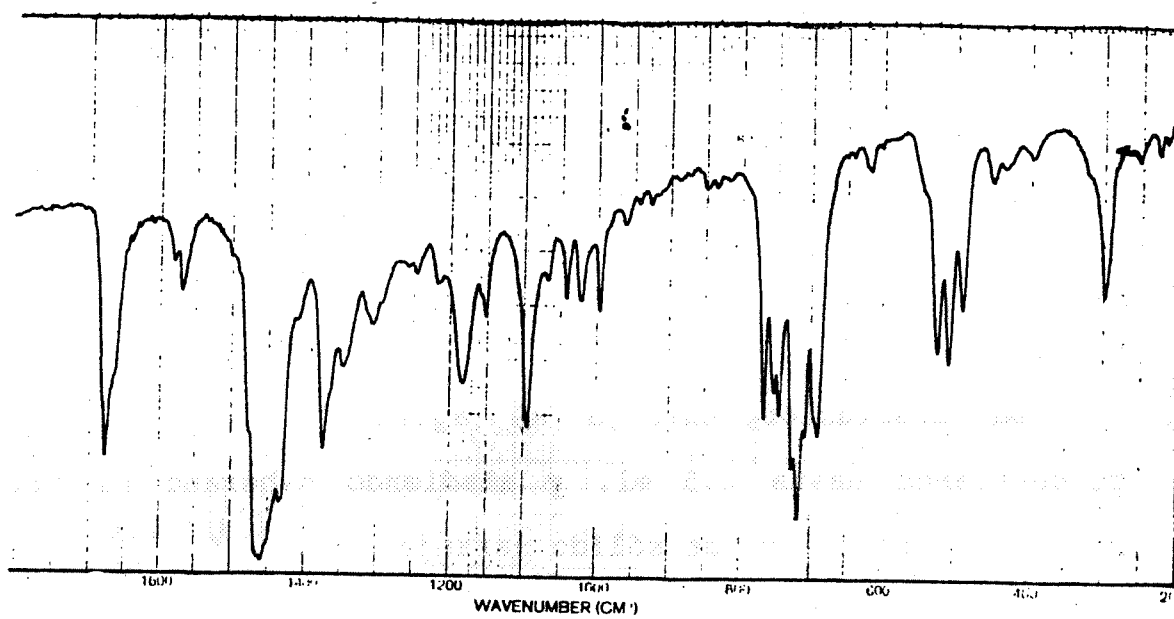
C₃₄H₃₁N₂AuClOP requiere C:54.66 H:4.18 N:3.75 Au:26.37

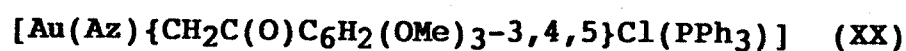
Análisis encontrado C:54.33 H:4.16 N:2.91 Au:27.00

¹H r.m.n. (ppm)

7.5 (m, 24H, Ph); 3.2 (m, 2H, ¹CH₂); 2.5 (c, 2H, 3CH₂, J_{3,4}7.2 Hz.); 0.8 (t, 3H, ⁴Me).

Solubilidad : (XIX) es soluble en acetona, diclorometano y éter etílico, e insoluble en n-hexano.





A una disolución de $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2(\text{OMe})_{3-3,4,5}\}\text{Cl}]$ (21 mg., 0.03 mmol.) en diclorometano (10 ml.) se añade sólida PPh_3 (8.84 mg., 0.03 mmol.), apreciándose un cambio brusco de color de amarillo-naranja, se agita 30 minutos y se concentra hasta 1 ml., por adición de éter etílico precipita (XX) como un sólido naranja.

Rendimiento: 85 %

P.F. = 138°C

Conductividad molar = $0 \cdot \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$

$\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{AuClPO}_4$ requiere C:55.63 H:4.21 N:3.16 Au:22.25

Análisis encontrado C:55.13 H:4.45 N:2.64 Au:23.07

^1H r.m.n. (ppm)

7.4 (m, 26H, Ph); 3.9 (s, 3H, 1 OMe); 3.8 (s, 6H, 2 OMe);
3.7 (s, 2H, $^1\text{CH}_2$).

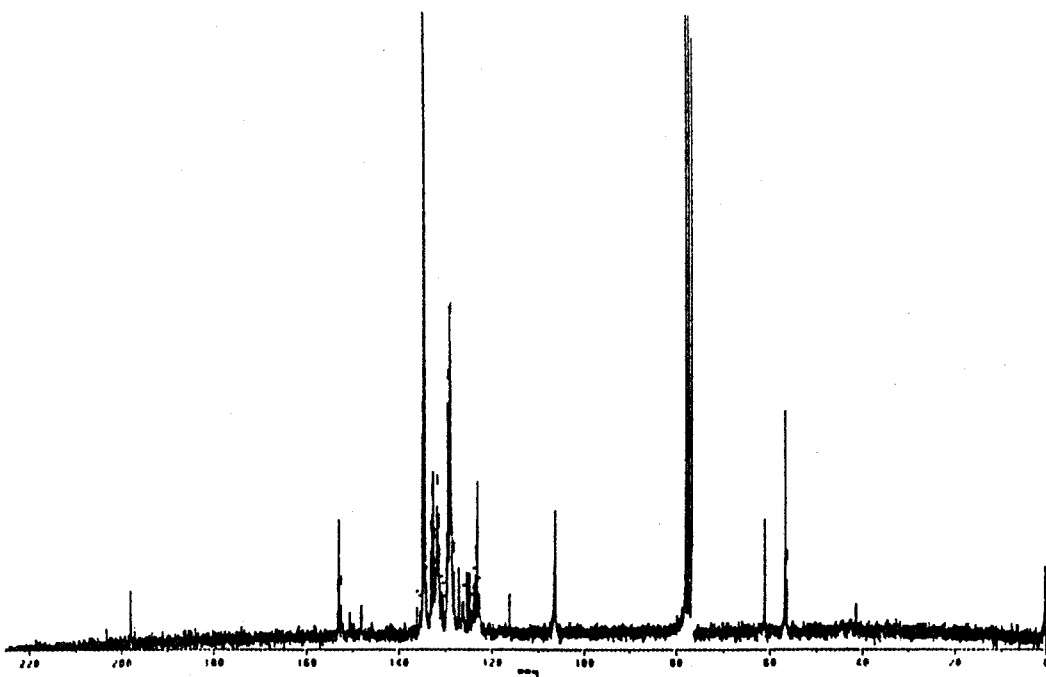
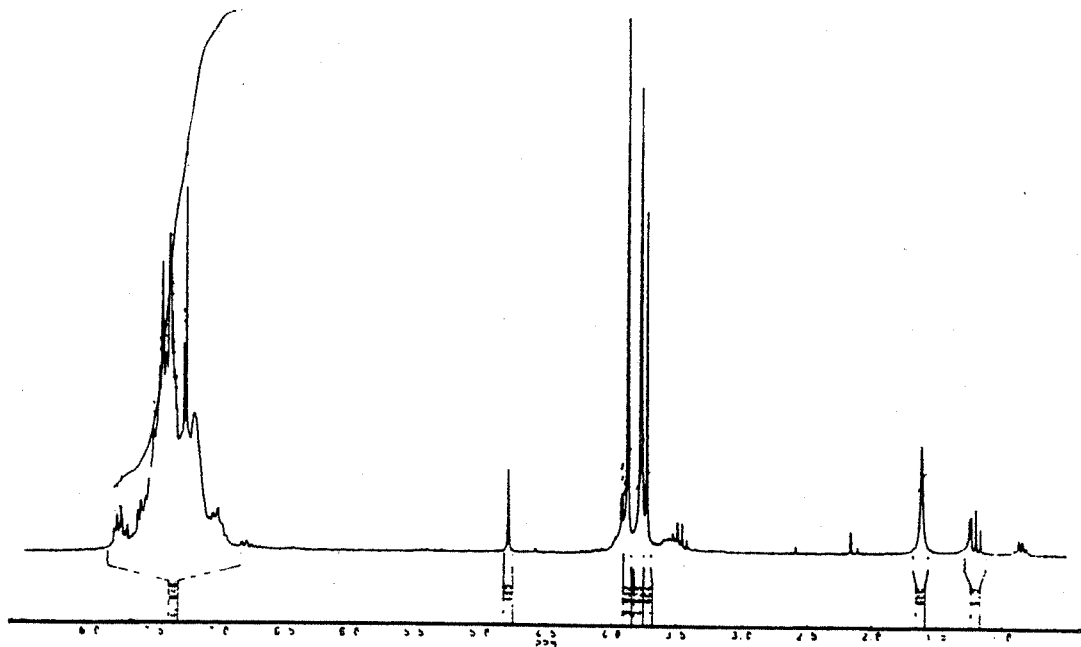
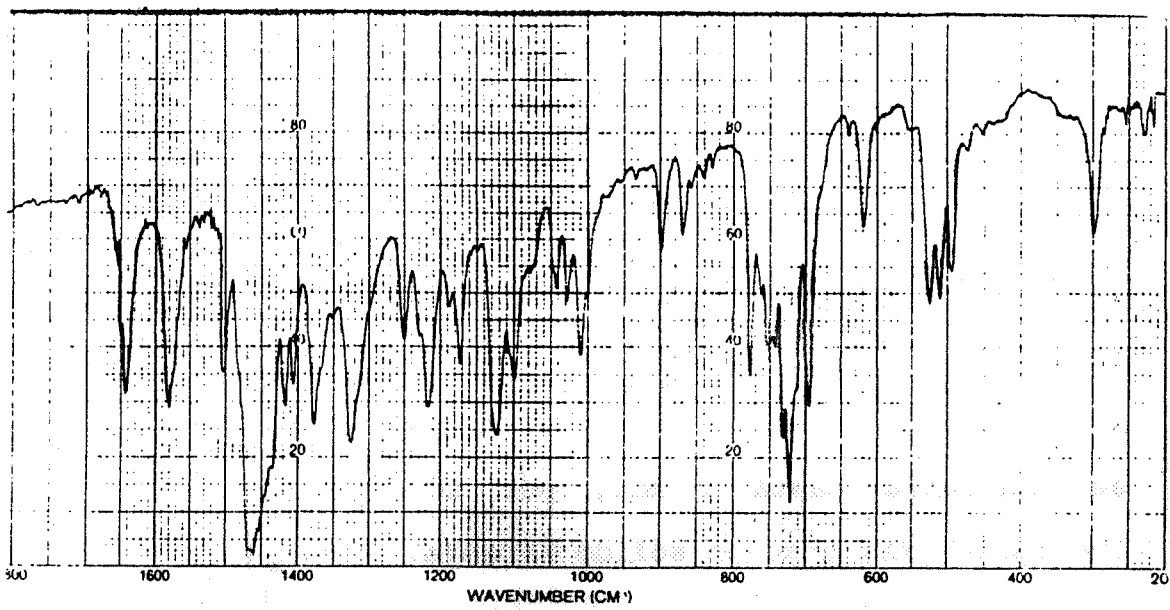
^{13}C r.m.n. (ppm)

198 (^2CO); 61 (1 OMe); 56 (2 OMe); 41.2 ($^1\text{CH}_2$).

^{31}P r.m.n. (ppm)

34.9 (PPh_3).

Solubilidad: (XX) es soluble en acetona y diclorometano e insoluble en éter etílico y n-hexano.



[Au(Az)(C-acac)Cl(PPh₃)] (XXI)

A una disolución de [Au(Az)(C-acac)Cl] (150 mg., 0.3 mmol.) en diclorometano (20 ml.) se adiciona sólido PPh₃ (77 mg., 0.3 mmol.); después de una hora de agitación se concentra hasta 1 ml. y por adición de éter etílico (5 ml.), precipita (XXI) como un sólido naranja.

Rendimiento: 88 %

P.F. = 154°C

Conductividad molar = 0 Ω^{-1} cm² mol⁻¹

C₃₅H₃₁N₂O₂PAuCl requiere C:53.64 H:4.53 N:3.63 Au:25.41

Análisis encontrado C:54.24 H:4.03 N:3.61 Au:25.50

¹H r.m.n. (ppm)

7.4 (m, 24H, Ph); 4.8 [d, 1H, ¹CH, J(HP) = 15.6 Hz]; 2.1 [s, 3H, Me(acac)]; 2 [s, 3H, Me(acac)].

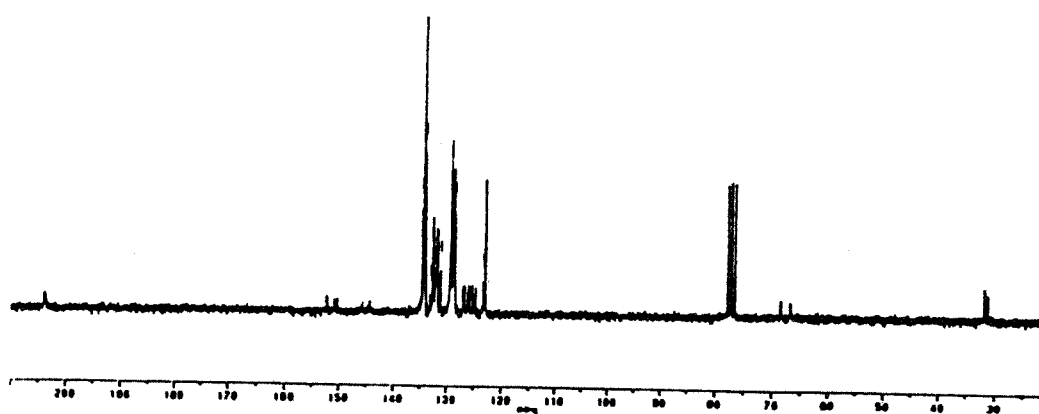
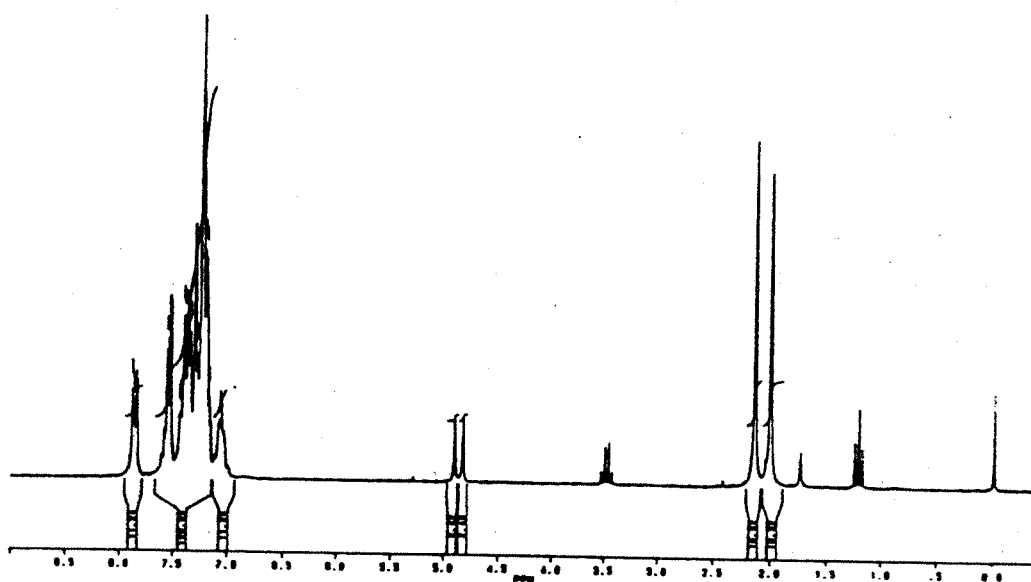
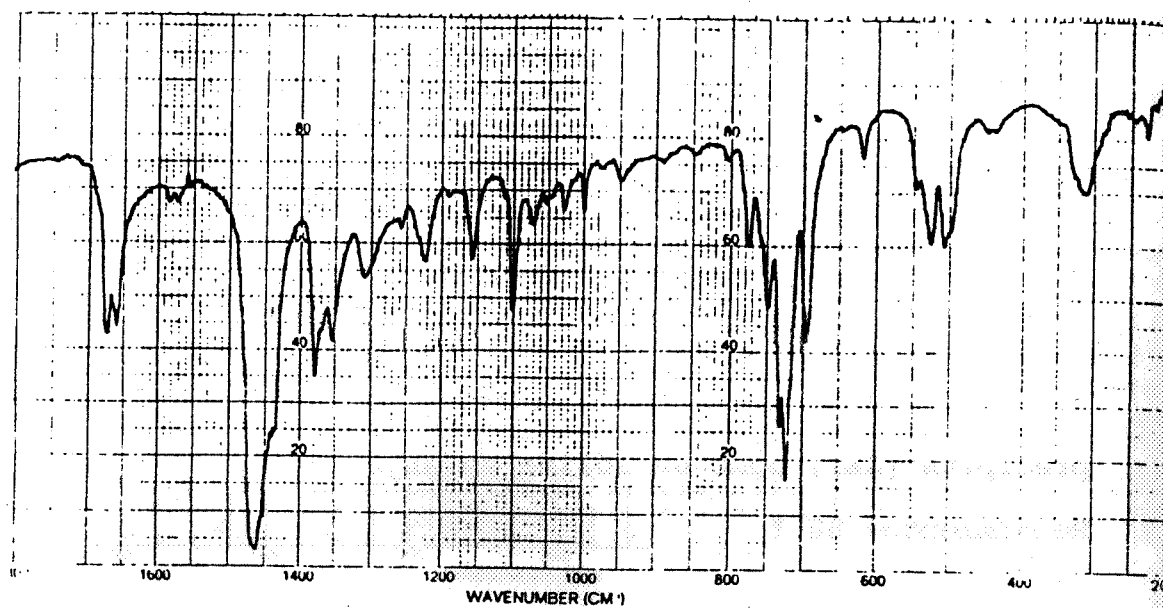
¹³C r.m.n. (ppm)

203.9 (²CO); 203.7 (²CO); 67.6 [¹CH, J(CP) = 86.4 Hz]; 31.8 [Me(acac)]; 31.2 [Me(acac)].

³¹P r.m.n. (ppm)

30.5 (PPh₃).

Solubilidad : (XXI) es soluble en acetona y diclorometano e insoluble en éter etílico y en n-hexano.



[Au(Az){CH₂C(O)Me}CN(PPh₃)] (XXII)

A una disolución de [Au(Az){CH₂C(O)Me}Cl] (80 mg., 0.17 mmol.), en acetona (20 ml.), se añade sólida PPh₃ (49 mg., 0.17 mmol.), y se agita 30 minutos; después de este tiempo se añade sólido KCN (11 mg., 0.17 mmol.) y se agita durante 52 horas; se lleva a sequedad y se extrae con diclorometano, filtrándose sobre MgSO₄ (anh.), se concentra hasta 1 ml. y por adición de n-hexano en frío, precipita (XXII) como un sólido naranja.

Rendimiento: 65 %

P.F. = 136°C

Conductividad molar = 0 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

C₃₄H₂₉N₃AuOP requiere C:56.44 H:4.04 N:5.81 Au:27.22

Análisis encontrado C:57.09 H:4.41 N:5.97 Au:27.32

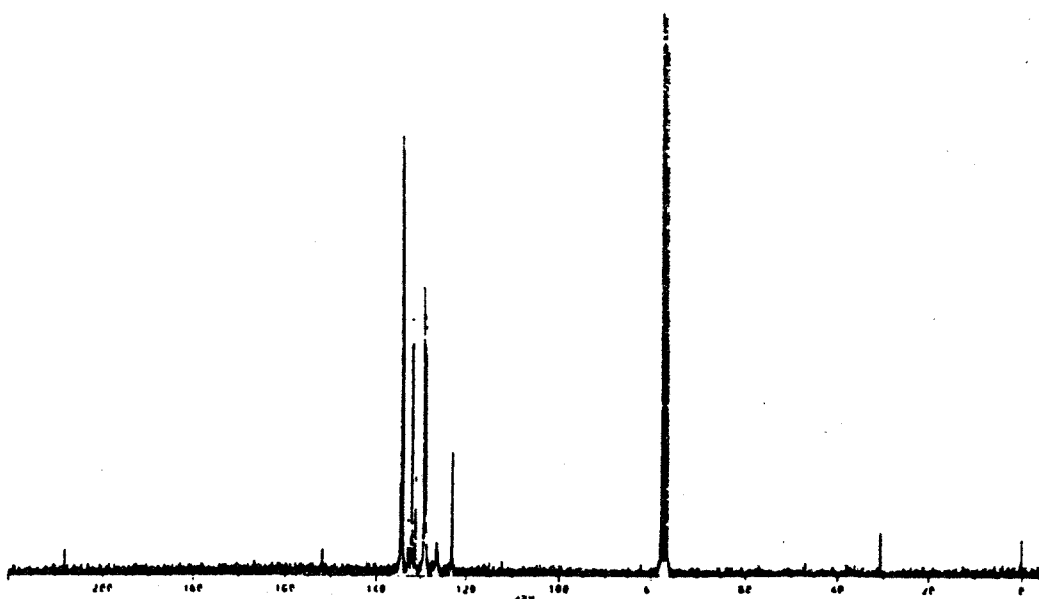
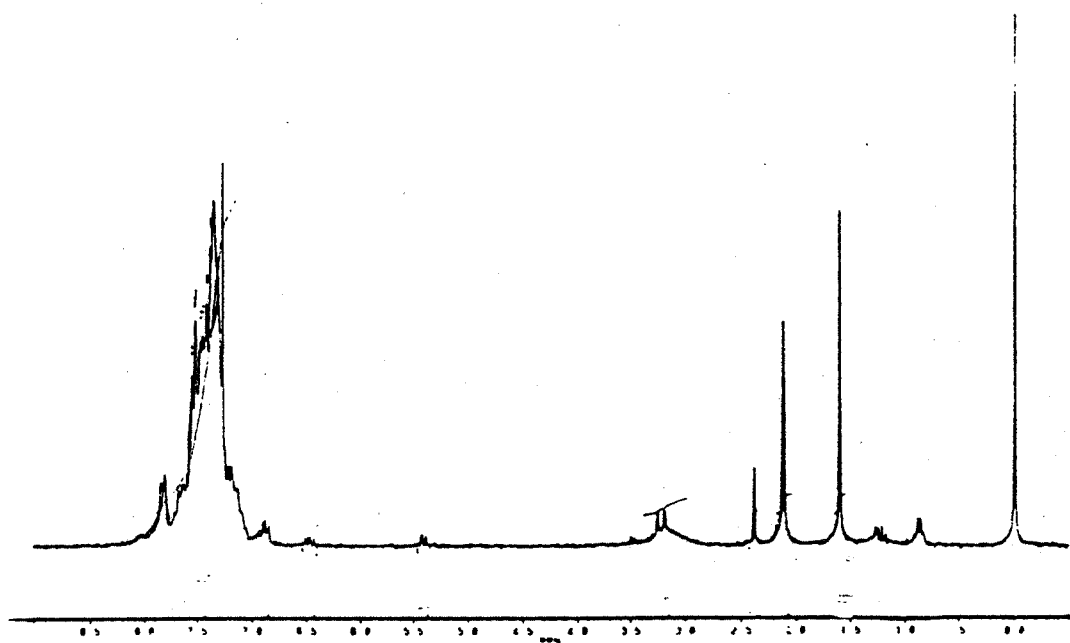
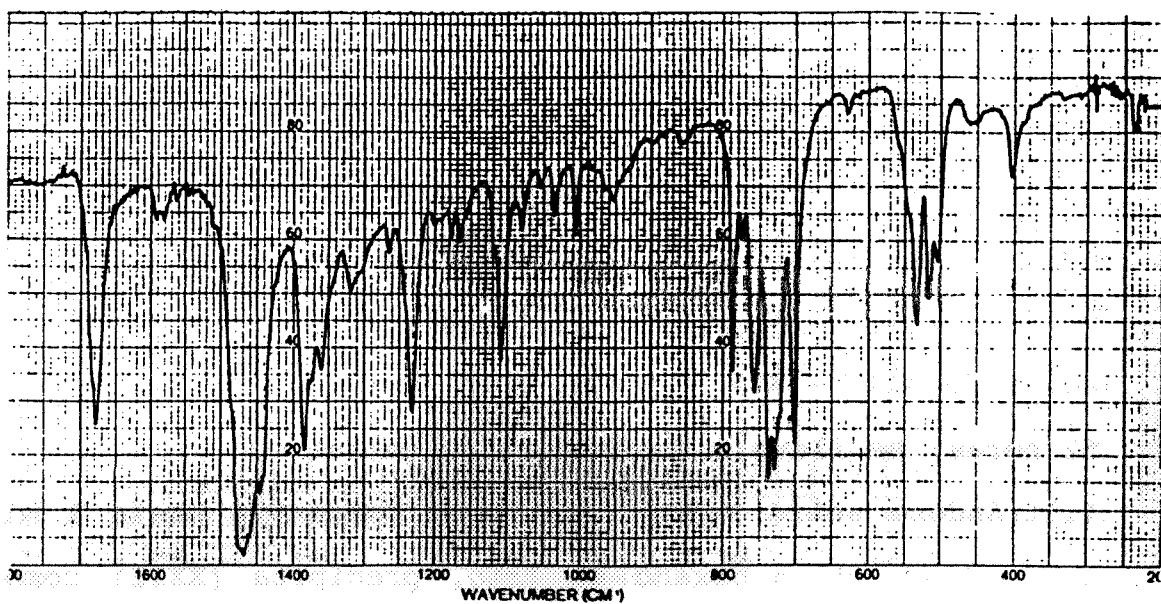
¹H r.m.n. (ppm)

7.4 (m, 24H, Ph); 3.2 [d, 2H, ¹CH₂, J(HP) = 14.7 Hz]; 2.1 (s, 3H, ³Me).

³¹P r.m.n. (ppm)

29.9 (PPh₃)

Solubilidad: (XXII) es soluble en acetona, diclorometano y éter etílico, y parcialmente soluble en n-hexano.



[Au(Az){CH₂C(O)Me}(dpe)]₂Cl₂ (XXIII)

A una disolución de [Au(Az){CH₂C(O)Me}Cl] (34.3 mg., 0.073 mmol.) en acetona (15 ml.), se añade sólido Ph₂PCH₂CH₂PPh₂ (29.28 mg., 0.073 mmol.); la disolución se agita durante 40 minutos, transcurrido este tiempo se concentra hasta 1 ml., y por adición de éter etílico (5 ml.), precipita (XXIII) como un sólido naranja. El producto se lava con éter etílico.

Rendimiento: 85 %

P.F. = 282°C

Conductividad molar = 78 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹ [2.4x10⁻⁴ M/Acetona]

C₈₂H₇₆N₄Au₂Cl₂O₂P₄ requiere C:56.66 H:4.41 N:3.22 Au:22.66

Análisis encontrado C:55.86 H:4.61 N:2.81 Au:23.04

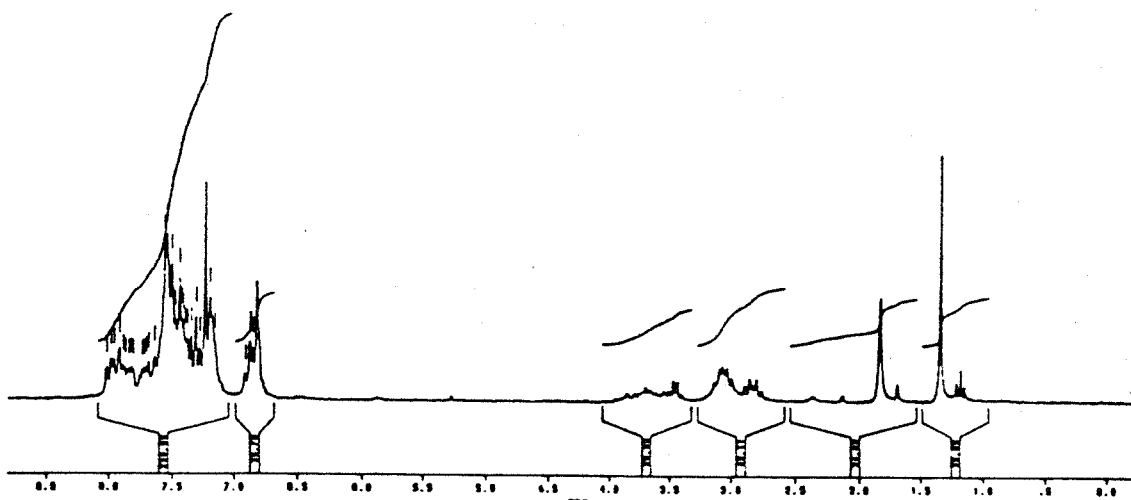
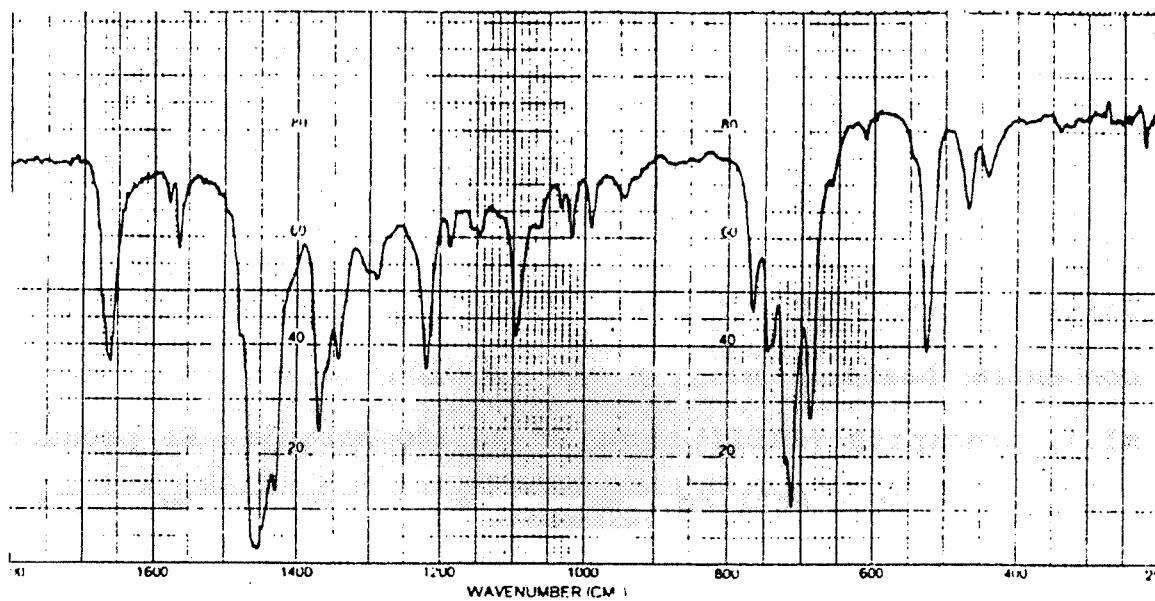
¹H r.m.n. (ppm)

7.5 (m, 29H, Ph); 3 [m, 6H, ¹CH₂+CH₂(dpe)]; 1.3 (s, 3H, ³Me).

³¹P r.m.n. (ppm)

51.6; 48.64.

Solubilidad: (XXIII) es soluble en acetona y diclorometano, e insoluble en éter etílico y n-hexano.



$[Au(Az)\{CH_2C(O)Me\}(dpe)]_2(ClO_4)_2$ (XXIV)

A una disolución de $[Au(Az)\{CH_2C(O)Me\}(dpe)]_2Cl_2$ (50 mg., 0.057 mmol.) en acetona (20 ml.), se adiciona $ClO_4Na \cdot H_2O$ (8 mg., 0.057 mmol.) y se deja agitando 50 minutos, después de este tiempo, se concentra hasta 1 ml. y por adición de éter etílico (5 ml.) precipita (XXIV) como un sólido naranja.

Rendimiento: 82 %

P.F. = 130°C

Conductividad molar = $56 \Omega^{-1} cm^2 mol^{-1}$ [$5.3 \times 10^{-4} M$ /Acetona]

$C_8H_7N_4Au_2Cl_2O_{10}P_4$ requiere C:52.77 H:4.10 N:3.00 Au:21.11

Análisis encontrado C:52.74 H:4.56 N:2.56 Au:21.32

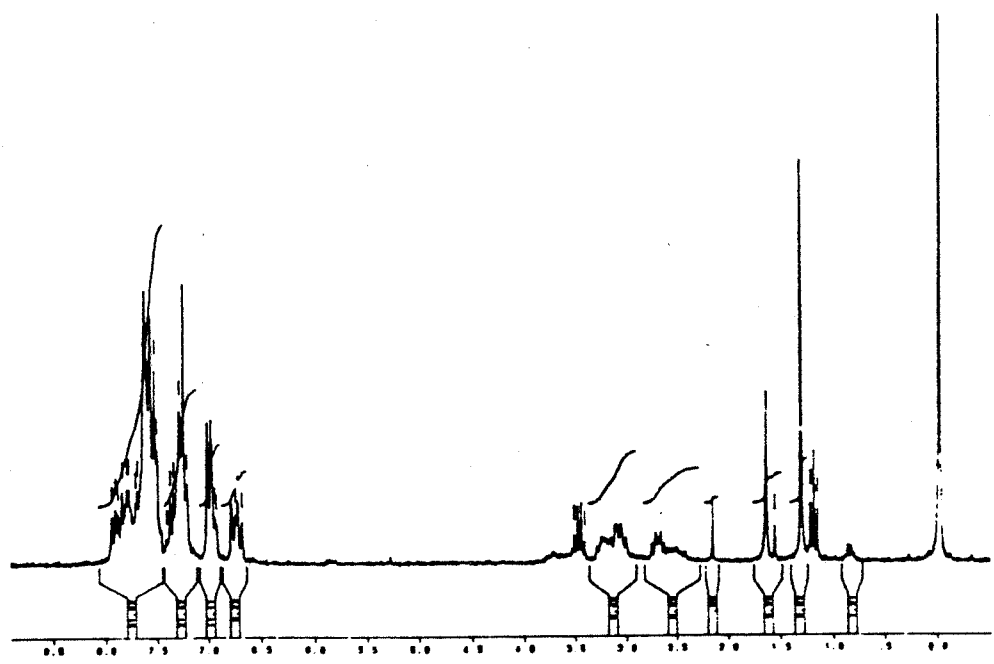
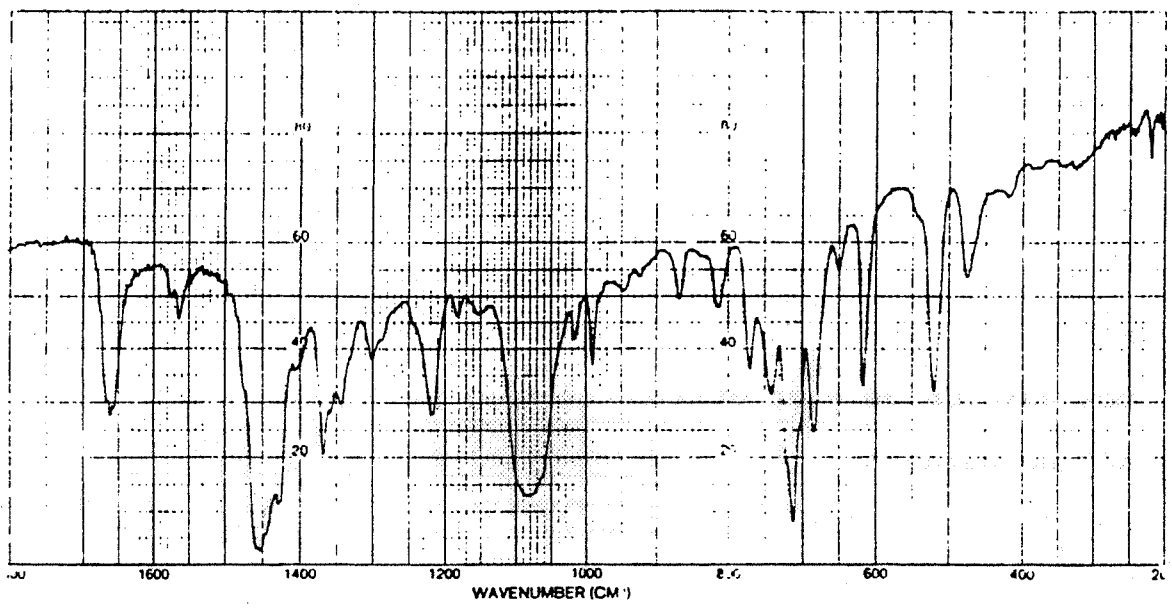
1H r.m.n. (ppm)

7 (m, 29H, Ph); 3 [m, 6H, $^1CH_2+CH_2(dpe)$]; 1.3 (s, 3H, 3Me).

^{31}P r.m.n. (ppm)

51.6; 48.

Solubilidad : (XXIV) es soluble en acetona y diclorometano, e insoluble en éter etílico y n-hexano.



[Au(Az){CH₂C(NPh)Me}Cl] (XXV)

A una disolución de [Au(Az){CH₂C(O)Me}Cl] (50 mg., 0.11 mmol.) en diclorometano (25 ml.) se añade 5 gotas de PhNH₂, en presencia de "molecular sheaves"; se aprecia un cambio brusco de color. La disolución se agita 1 hora, después se filtra sobre MgSO₄ (anh.), se concentra hasta 1 ml. y por la adición de n-hexano precipita (XXV) como un sólido amarillo.

Rendimiento: 62 %

P.F. = 123°C (desc.)

Conductividad molar = 0 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹

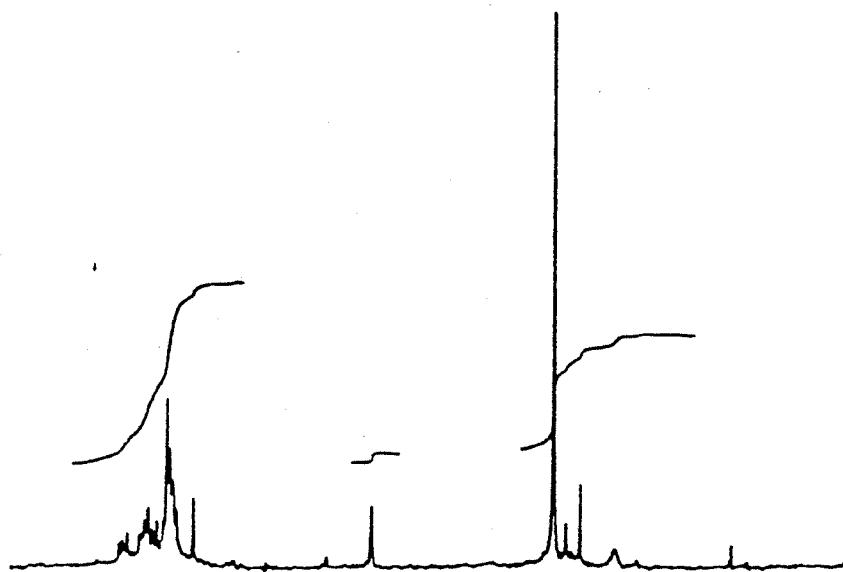
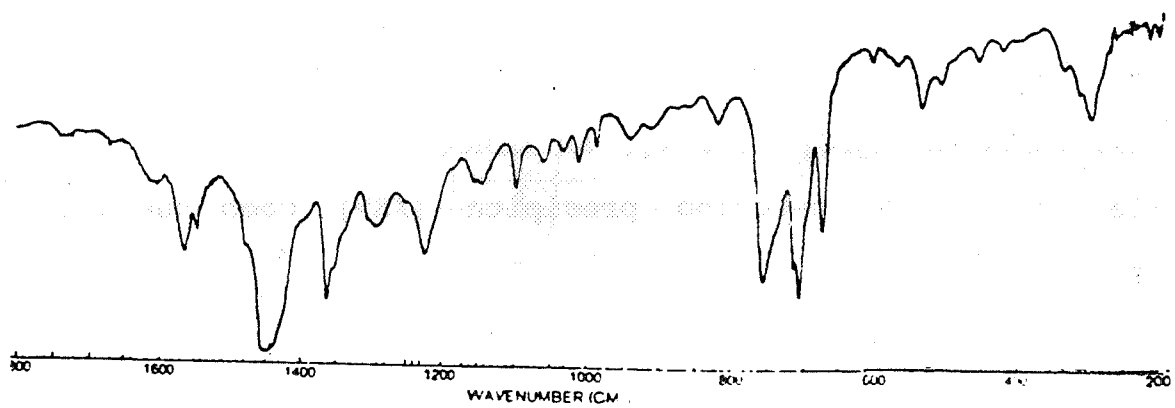
C₂₁H₁₉N₃AuCl requiere C:46.21 H:3.50 N:7.69 Au:36.09

Análisis encontrado C:45.58 H:3.14 N:7.43 Au:36.80

¹H r.m.n. (ppm)

(m, 14H, Ph); 4.85 (s, 2H, ¹CH₂); 2.4 (s, 3H, ³Me).

Solubilidad: (XXV) es soluble en acetona, diclorometano y cloroformo, e insoluble en éter etílico y en n-hexano.



$[\text{Au}(\text{Azt})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}(\text{py})]\text{ClO}_4$ (XXVI)**-Método A:**

A una disolución de $[\text{Au}(\text{Azt})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\{\text{O}(\text{O})\text{CMe}\}]$ (37.5 mg, 0.068 mmol.) en diclorometano (15 ml.) se adiciona ClO_4HPy (12.3 mg, 0.068 mmol.), se agita 4 horas, se concentra hasta 1 ml. y por adición de éter etílico precipita (XXVI) como un complejo amarillo-naranja.

Rendimiento: 88 %

-Método B:

A una disolución de $[\text{Au}(\text{Azt})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}]$ (46 mg., 0.09 mmol.) en acetona (20 ml.), se añade piridina (1 ml.) y $\text{ClO}_4\text{Na}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (13 mg., 0.09 mmol.) sólido, y se deja agitando 30 minutos, después de los cuales se concentra a sequedad y se extrae con diclorometano, filtrando sobre MgSO_4 (anh.), el filtrado se concentra hasta 1 ml. y por adición de éter etílico (5 ml.) precipita (XXVI)

Rendimiento: 75 %

P.F. = 187°C (desc.)

Conductividad molar = $141 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ [$3.61 \times 10^{-4} \text{ M/Acetona}$]

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{AuClO}_5$ requiere C:41.17 H:3.61 N:6.55 Au:30.69

Análisis encontrado C:41.92 H:4.01 N:6.05 Au:30.99

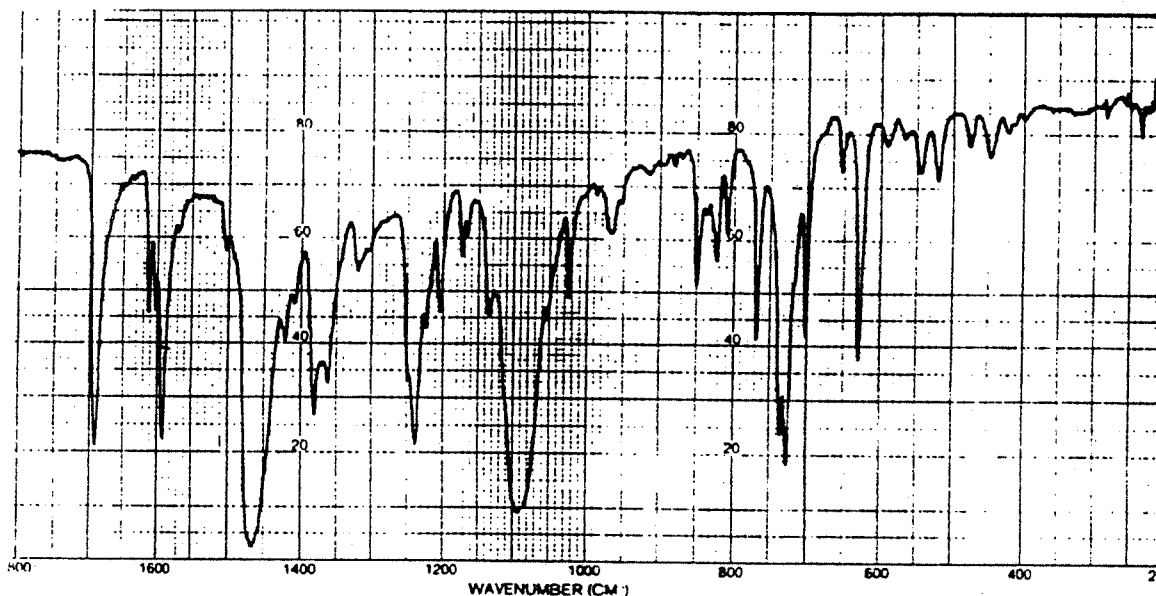
^1H r.m.n. (ppm)

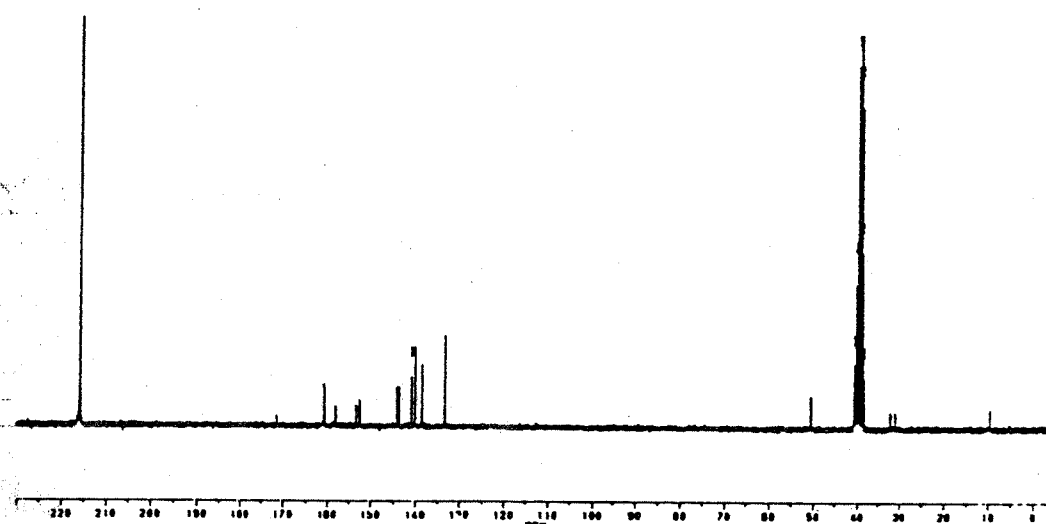
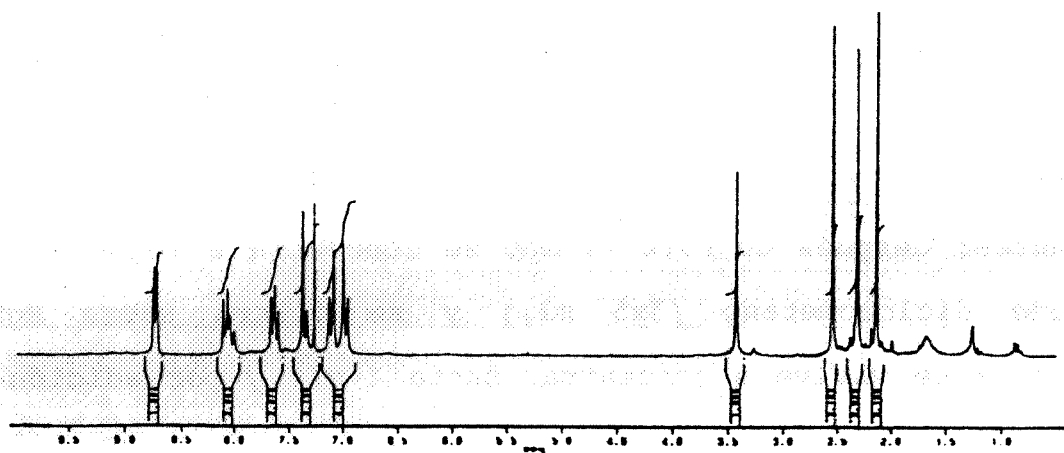
8.7 (d, 2H, Ph); 8.1 (m, 2H, Ph); 7.6 (t, 2H, Ph); 7.3 (s+d, 3H, Ph); 7 (m, 5H, Ph); 3.4 (s, 2H, $^1\text{CH}_2$); 2.5 (s, 3H, MeAzt); 2.3 (s, 3H, MeAzt); 2.1 (s, 3H, ^3Me).

^{13}C r.m.n. (ppm)

206.1 (^2CO); 40.9 ($^1\text{CH}_2$), 30 (^3Me); 22.4 (MeAzt); 21.2 (MeAzt).

Solubilidad : (XXVI) es soluble en acetona y diclorometano, e insoluble en éter etílico y n-hexano.





$$[\text{Au}(\text{Azt})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}(\text{bipy})]\text{ClO}_4 \quad (\text{XXVII})$$

A una disolución de $[\text{Au}(\text{Azt})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}]$ (40 mg., 0.08 mmol.) en acetona (10 ml.) se añaden sólidos, bipyridina (13 mg., 0.08 mmol.) y $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (11.3 mg., 0.08 mmol.); la suspensión naranja-rojo se agita durante 30 minutos; después de este tiempo se concentra a sequedad, se añade diclorometano (3x5 ml.) y se filtra sobre MgSO_4 (anh.); se vuelve a concentrar hasta 1 ml. y por adición de éter etílico (20 ml.) precipita (XXVII) como un sólido naranja.

Rendimiento: 87 %

P.F. = 147°C (desc.)

Conductividad molar = $130 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ [4.7×10^{-4} M/Acetona]

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{AuClO}_5$ requiere C:45.11 H:3.65 N:7.79 Au:27.40

Análisis encontrado C:45.68 H:3.21 N:7.62 Au:27.05

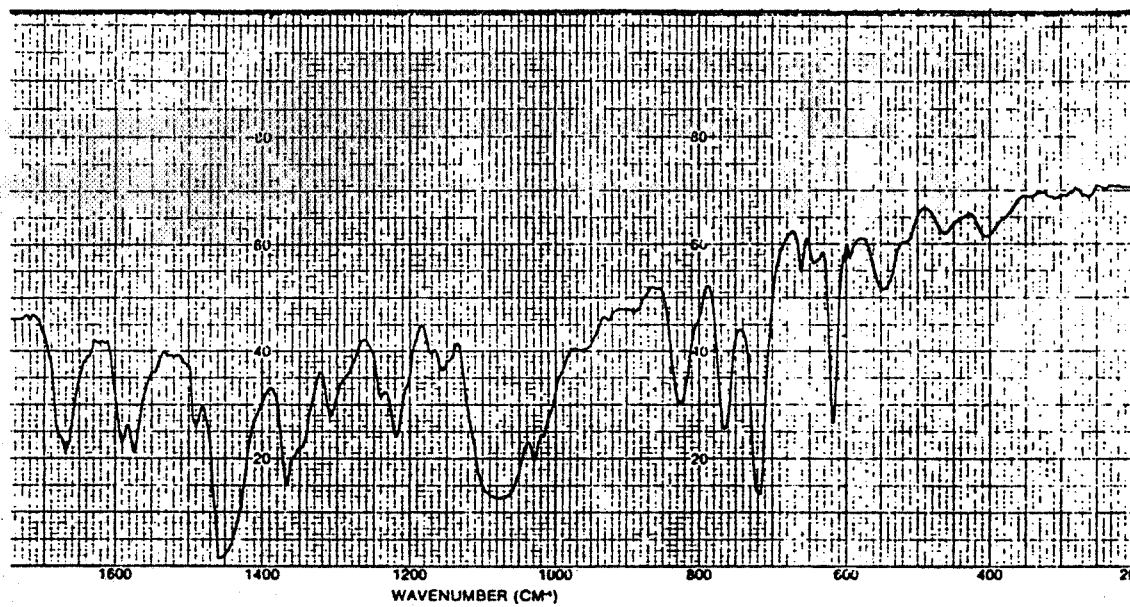
^1H r.m.n. (ppm)

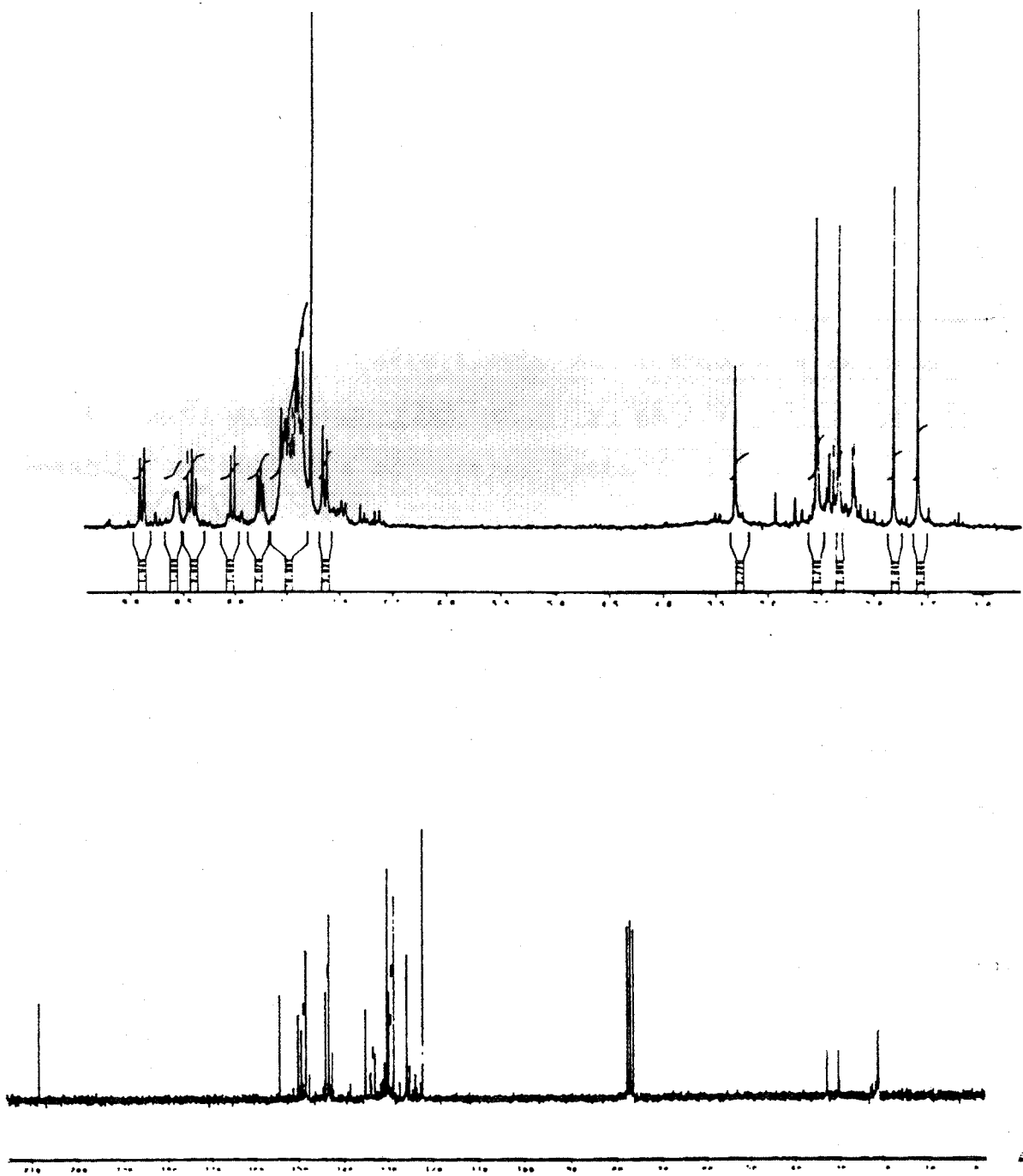
8.9 (d, 1H, Ph); 8.5 (d, 1H, Ph); 8.4 (t, 2H, Ph); 8 (d, 1H, Ph); 7.7 (t, 2H, Ph); 7.4 (m, 4H, Ph); 7.1 (d, 2H, Ph)
3.3 (s, 2H, $^1\text{CH}_2$); 2.5 (s, 3H, MeAzt); 2.4 (s, 3H, MeAzt);
1.8 (s, 3H, ^3Me).

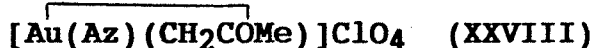
^{13}C r.m.n. (ppm)

208.3 (^2CO); 32.8 ($^1\text{CH}_2$); 30.3 (^3Me); 21.5 (MeAzt); 21.3 (MeAzt).

Solubilidad : (XXVII) es soluble en acetona y diclorometano e insoluble en éter etílico y en n-hexano.





**-Método A:**

A una disolución de $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$ (40 mg., 0.09 mmol.) en acetona (40 ml.) se adiciona sólido AgClO_4 (38 mg., 1.8 mmol.), y se deja agitando 30 min.. Después de este tiempo se concentra a sequedad y el residuo se extrae con diclorometano (15 ml.), se filtra sobre MgSO_4 (anh.) y se concentra hasta 2 ml. aproximadamente; por adición de éter etílico (7 ml.) precipita (XXVIII) como un sólido amarillo.

Rendimiento: 75 %

-Método B:

A una disolución de $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\{\text{O}(\text{O})\text{CMe}\}]$ (XII) (50 mg., 0.1 mmol.) en acetona (30 ml.) se añade HClO_4 en exceso y se agita 1 hora, tras la cual se concentra la disolución hasta 1 ml. y por adición de éter etílico, precipita (XXVIII) como un sólido amarillo que es filtrado y secado por succión.

Rendimiento: 50 %

-Método C:

A una disolución de $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}(\text{bipy})]\text{ClO}_4$ (50 mg., 0.07 mmol.) en acetona 40 ml., se añade sólido AgClO_4 (16 mg., 0.07 mmol.), precipitando en el medio $[\text{Ag}(\text{bipy})]\text{ClO}_4$. Después de 15 minutos la suspensión se filtra y la disolución resultante se concentra hasta

aproximadamente 5 ml., por adición de éter etílico precipita (XXVIII) como un sólido amarillo.

Rendimiento: 65 %

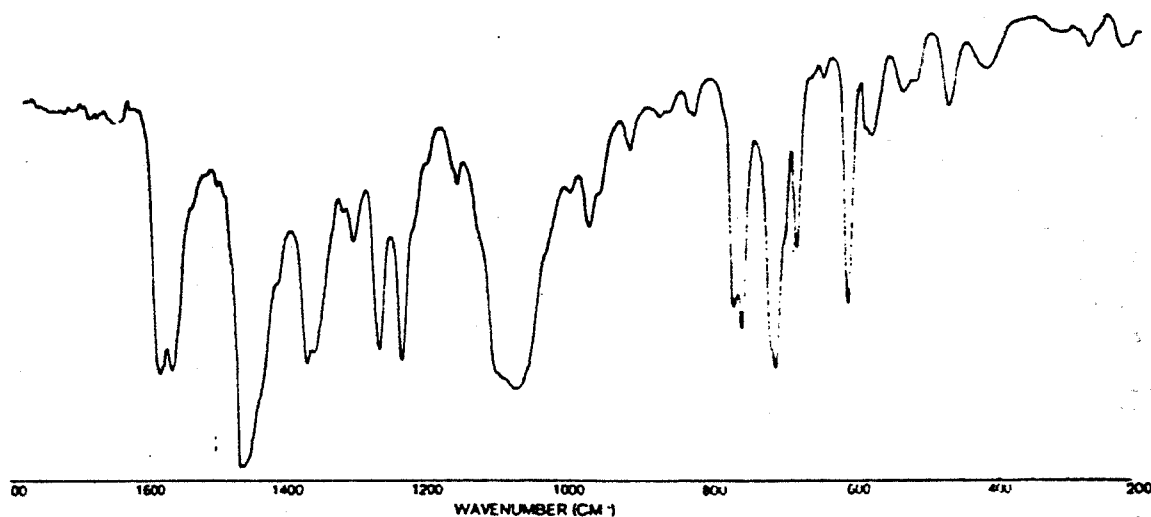
P.F = 135°C (desc.)

Conductividad molar = $134 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ [$2.54 \cdot 10^{-4} \text{ M/Acetona}$]

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{AuClO}_5$ requiere C:33.69 H:2.63 N:5.24 Au:36.84

Análisis encontrado C:34.32 H:2.65 N:4.61 Au:37.06

Solubilidad : (XXVIII) es soluble en acetona, parcialmente soluble en diclorometano e insoluble en éter etílico y n-hexano.



$$\overline{[\text{Au}(\text{Az})(\text{CH}_2\text{COMe})]}\text{SO}_3\text{CF}_3 \quad (\text{XXIX})$$

A una disolución de $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}]$ (84 mg, 0.18 mmol) en acetona (40 ml) se añade sólido $\text{Ag}(\text{F}_3\text{CSO}_3)$ (46 mg., 0.18 mmol), la suspensión se agita durante 1 hora; después de este tiempo se concentra a sequedad, se añade diclorometano (3x5 ml) y se filtra sobre celita; se vuelve a concentrar hasta 1 ml y por adición de éter etílico (10 ml) precipita (XXIX) como un sólido amarillo.

Rendimiento : 84 %

P.F. = 145°C (desc.)

Conductividad molar = 115 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ [$4.4 \times 10^{-4} \text{M}$ /Acetona]

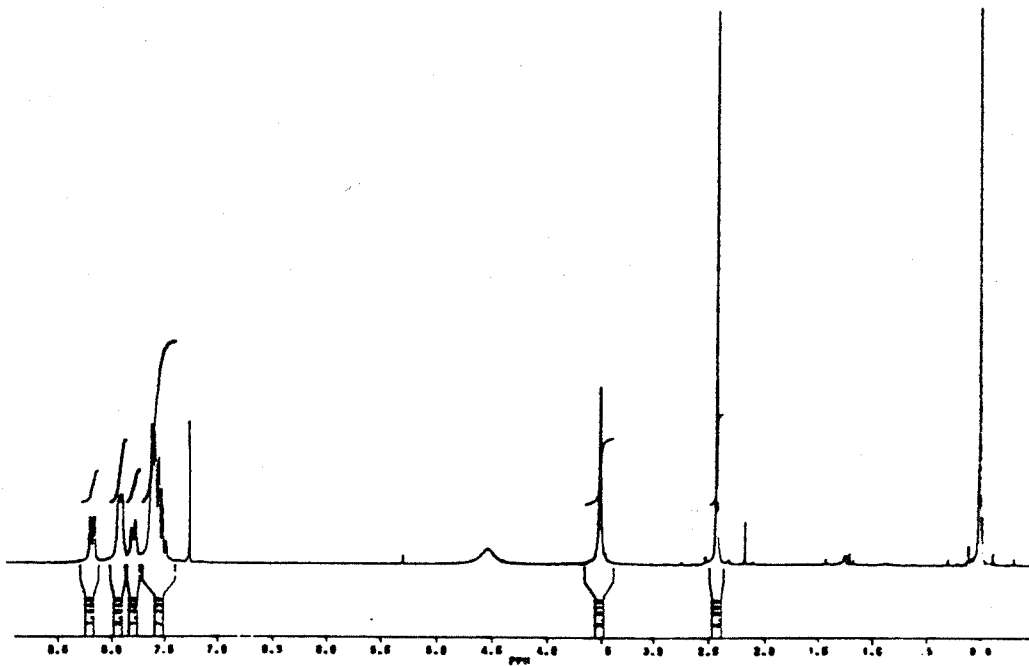
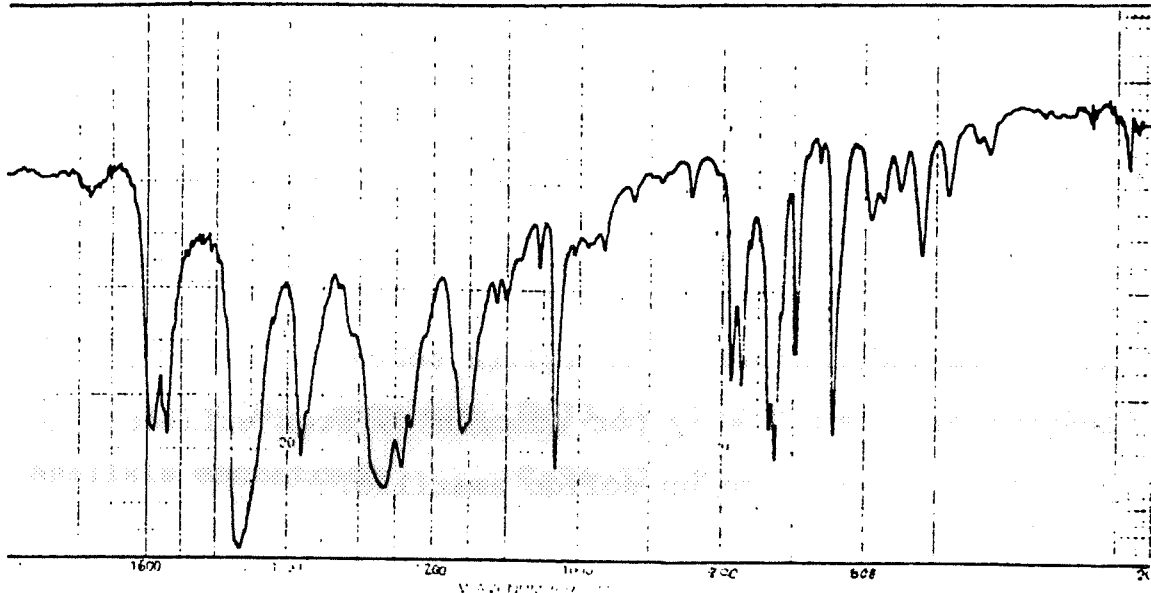
$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{AuF}_3\text{O}_4\text{S}$ requiere C:32.89 H:2.42 N:4.79 Au:33.71

Análisis encontrado C:33.49 H:2.67 N:4.19 Au:33.57

^1H r.m.n. (ppm)

8.2 (d, 1H, Ph); 7.9 (m, 2H, Ph); 7.8 (d, 1H, Ph); 7.5 (m, 5H, Ph); 3.5 (s, 2H, $^1\text{CH}_2$); 2.4 (s, 3H, ^3Me).

Solubilidad : (XXIX) es soluble en acetona parcialmente soluble en diclorometano e insoluble en éter etílico y en n-hexano.



[Au(Az)(O-acac)]ClO₄ (XXX)

A una disolución de [Au(Az)(C-acac)Cl] (50 mg., 0.1 mmol.) en diclorometano (15 ml.) se añade sólido AgClO₄ (21 mg., 0.1 mmol.) y se deja agitando 3 horas, transcurrido este tiempo, se filtra sobre MgSO₄ (anh.); la disolución se concentra hasta aproximadamente 1 ml. y por adición de éter etílico precipita (XXX) como un sólido amarillo.

Rendimiento: 91 %

P.F. = 150°C

Conductividad molar = 118 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹ [4x10⁻⁴ M/Acetona]

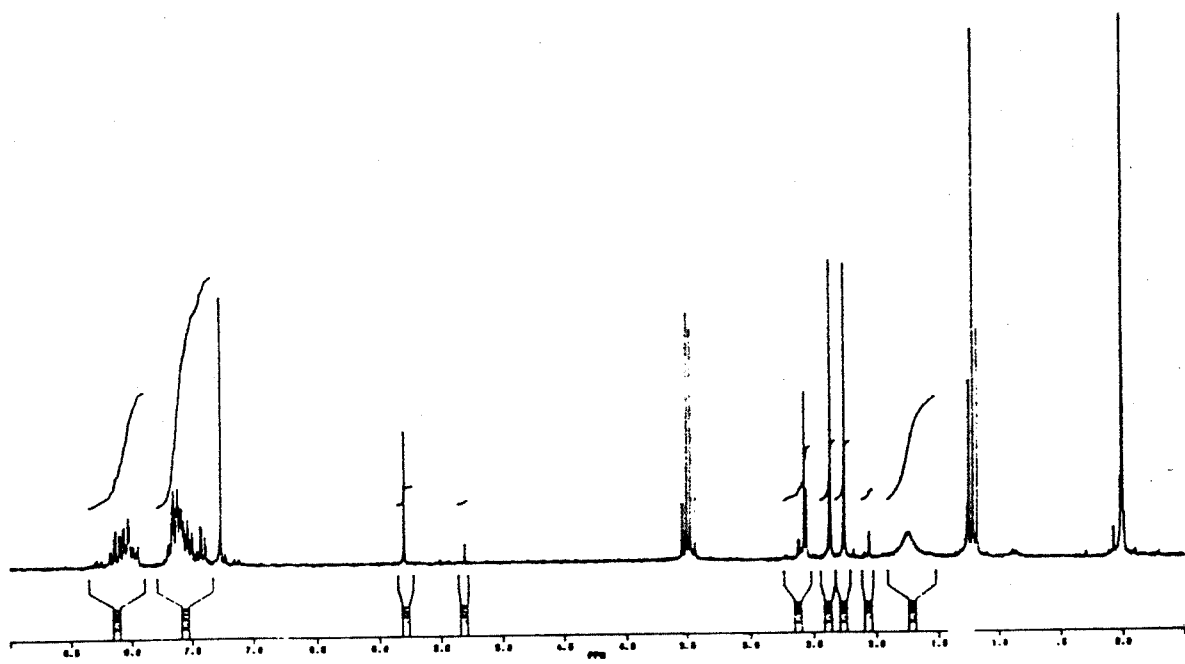
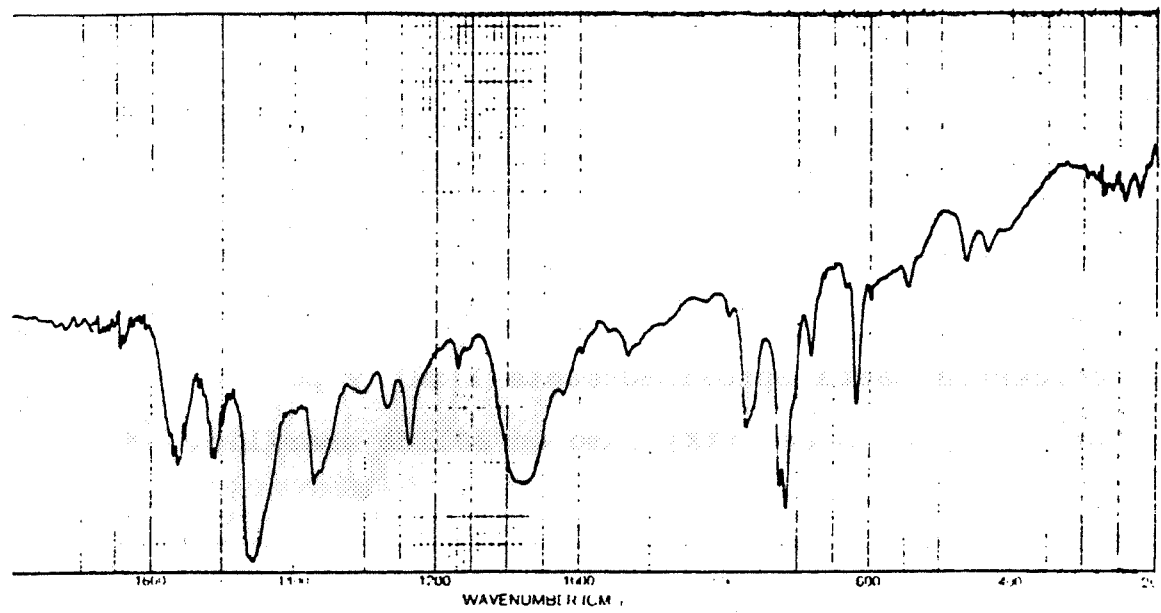
C₁₇H₁₆N₂AuClO₆ requiere C:35.40 H:2.79 N:4.86 Au:34.15

Análisis encontrado C:35.84 H:2.78 N:5.37 Au:35.00

¹H r.m.n. (ppm)

8.1 (m, 4H, Ph); 7.6 (m, 5H, Ph); 5.6 (s, 1H, ¹CH); 2.4 [s, 3H, Me(acac)]; 2.2 [s, 3H, Me(acac)].

Solubilidad : (XXX) es soluble en acetona y diclorometano e insoluble en éter etílico y en n-hexano.



[Au(Bz)(O-acac)]ClO₄ (XXXI)

A una disolución de [Au(Bz)(C-acac)Cl] (30 mg., 0.06 mml.) en acetona (30 ml.), se añade sólido AgClO₄ (13.3 mg., 0.06 mmol.); la reacción se deja 15 minutos después de los cuales se concentra a sequedad y el residuo se extrae con diclorometano (15 ml.), se filtra sobre MgSO₄ (anh.) y el filtrado se concentra hasta aproximadamente 1 ml., por adición de éter etílico (5 ml.) precipita (XXXI) como un sólido blanco.

Rendimiento: 73 %

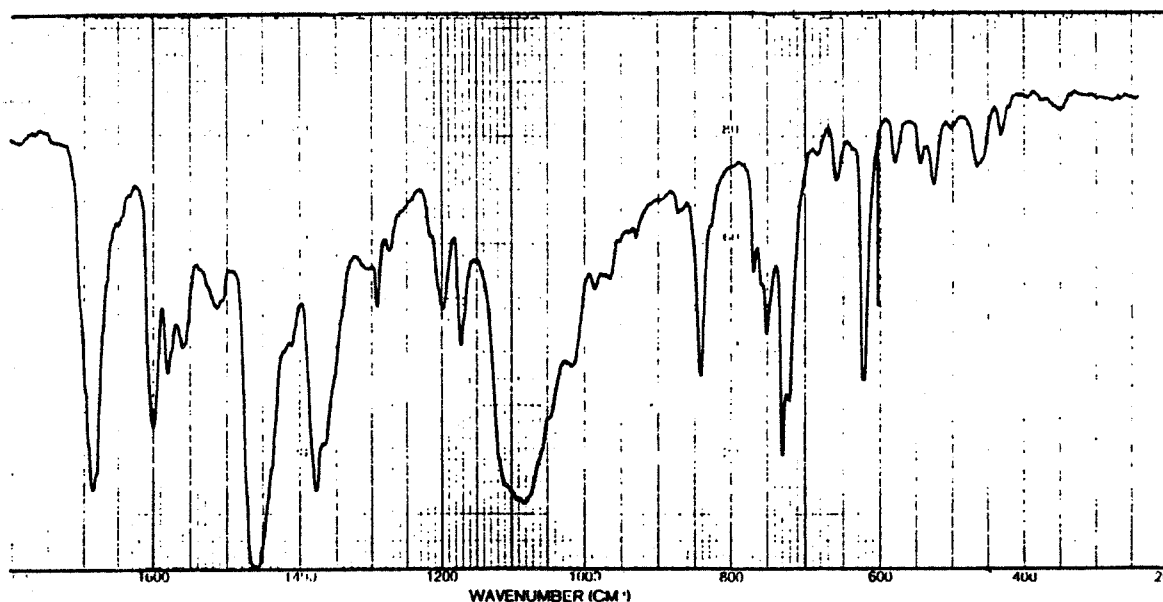
P.F. = 155°C

Conductividad molar = 112 Ω⁻¹ cm² mol⁻¹ [3x10⁻⁴/Acetona]

C₁₄H₁₉N₁AuClO₆ requiere C:31.74 H:3.61 N:2.64 Au:37.18

Análisis encontrado C:31.42 H:3.67 N:2.54 Au:36.30

Solubilidad : (XXXI) es parcialmente soluble en acetona, diclorometano y cloroformo e insoluble en éter etílico y en n-hexano.



Los organismos establecidos en el territorio nacional
deberán ser sometidos a un proceso de reorganización y

CONCLUSIONES

1. Se han estudiado y puesto a punto dos métodos alternativos para la activación C-H de metilcetonas.
2. Se hace un estudio comparativo de la activación de cetonas por parte de arilderivados de oro (III) del tipo $[\text{Au}(\widehat{\text{C}}\text{N})\text{Cl}_2]$, ($\widehat{\text{C}}\text{N} = \text{Az}, \text{Azt}, \text{Bz}$).
3. Los intentos de establecer las especies intermedias que intervienen en las dos vías de síntesis de cetoni-complejos dieron lugar a la obtención y determinación de la estructura del complejo $[\text{Au}(\text{Azt})\{\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{Me})_2\}\text{Cl}]$ (IV); mientras que la escasa estabilidad del perclorato intermedio impidió su caracterización estructural.
4. Se describe la síntesis de seis nuevos cetoni-complejos, derivados de cetonas, tanto alifáticas como aromáticas; así como la reactividad de estas especies frente a ligandos neutros y aniónicos.
5. El estudio de reactivos relacionados con las metilcetonas, como metilésteres, acetonitrilo, acetamida o dimetilsulfóxido, no dió lugar a procesos de activación; aunque en este último caso, se aisló una especie dicatiónica (XI) con dos moléculas de DMSO coordinadas a oro (III). El uso de cetonas sin grupos metilo en alfa, tampoco dió lugar a nuevos cetoni-derivados.

6. Se ha estudiado el comportamiento dinámico en disolución de la especie $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XVI); así como las estructuras cristalinas de éste y del complejo análogo $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_2(\text{OMe})_{3-3,4,5}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XX).

7. Los cloroacetonil-derivados dan lugar a especies dinucleares por desplazamiento del ligando cloro por 1,2-bis(difenilfosfino)etano que actúa como puente.

8. El complejo $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{Cl}(\text{PPh}_3)]$ (XVI) da lugar, por un proceso de eliminación reductiva, al compuesto orgánico de acoplamiento $\text{Az}-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}$.

9. Se han obtenido cetonil-complejos catiónicos con ligandos mono- y bidentados; caracterizándose estructuralmente la especie $[\text{Au}(\text{Azt})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}\}(\text{py})]\text{ClO}_4$ (XXVI).

10. Es posible obtener especies catiónicas donde el ligando cetonilo actúa como quelato. Por otra parte, la condensación con aminas primarias permite sintetizar el complejo $[\text{Au}(\text{Az})\{\text{CH}_2\text{C}(\text{NPh})\text{Me}\}\text{Cl}]$ (XXV).

BIBLIOGRAFIA

- (1)- M. David Curtis, S. Thanedar, y W. M. Butler. *Organometallics* 3, (1984), 1855.
- (2)- E. R. Burkhardt, R. G. Bergman y C. H. Heathcock. *Organometallics* 9, (1990), 30.
- (3)- J. M. Manríquez, D. R. McAlister y R. D. Sanner. *J. Am. Chem. Soc.* 100, (1978), 2716.
- (4)- Cheng-Ping Qian y Takeshi Nakai. *J. Am. Chem. Soc.*, 112, (1990), 4602.
- (5)- D. Milstein y J. C. Calabrese. *J. Am. Chem. Soc.* 104, (1982), 3773.
- (6)- H. Schmidbaur, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, "Organogold Compounds", Springer, Berlin, (1980), p25.
- (7)- D. P. Arnold y M. A. Bennett. *J. Organometallic Chemistry*, 199, (1980), 119.
- (8)- D. Seebach. *Angewandte Chemie*, 27, (1988), 1624.
- (9)- Y. Aoyama, A. Yamagishi, Y. Tanaka, H. Toi y H. Ogoshi. *J. Am. Chem. Soc.* 100, (1978), 7750.

- (10)- Y. Aoyama, Y. Tanaka, T. Yoshida, H. Toi y H. Ogoshi. *J. Organometallic Chemistry*, 39, (1987), 251.
- (11)- A. A. Morton y H. P. Penner. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, (1951), 3300.
- (12)- I. B. Fedot'eva, O. A. Kruglaya, B. V. Fedot'eva y N. S. Vyazankin, *Zh. Obskch. Khim.* 48, (1978), 2387; *Chem. Abstr.* 90, (1979), 72293d.
- (13)- F. A. Johnson y W. D. Perry. *Organometallics* 8, (1989), 2646.
- (14)- J. Vicente, J.A. Abad, G. Cara y P. G. Jones. *Angewandte Chemie*. 29, (1990), 1125.
- (15)- J. Vicente, M. D. Bermúdez, M. T. Chicote y M. J. Sánchez-Santano. *J. Chem. Soc., Chemical Communications*. (1989), 141.
- (16)- G. A. Slough, R. G. Bergman, y C. H. Heathcock. *J. Am. Chem. Soc.* 111, (1989), 938.
- (17)- I. Weinstock, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, y C. Guastini. *J. Am. Chem. Soc.* 108, (1986), 8298.
- (18)- J. F. Hartwig, R. A. Andersen, y R. G. Bergman. *J. Am.*

Chem. Soc., 112, (1990), 5670.

(19)- J. Vicente, M. D. Bermúdez, J. Escribano y M. P. Carrillo. J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1990), 3083.

(20)- E. T. Kaiser y T. Sugimoto, J. Am. Chem. Soc., 100, (1978), 7750.

(21)- J. Vicente, M. D. Bermúdez, M. T. Chicote y M. J. Sánchez-Santano. J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1990), 1945.

(22)- J. Vicente y M. T. Chicote. Inorganica Chim. Acta, 54, (1981), 259.

(23)- R. G. Pearson, Inorg. Chem. 12, (1973), 712.

(24)- G.R. Clark y G. J. Palenik. Inorg. Chem. 9, (1970), 2754.

(25)- J. Vicente, M. D. Bermúdez y J. Escribano. Organometallics, 1991, en prensa.

(26)- J. Vicente, M. T. Chicote y M. D. Bermúdez. Inorganica Chim. Acta, 63, (1982), 35.

(27)- S. Komiya y J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. 99, (1977), 3695.

- (28)- R. Usón, J. Vicente y M. T. Chicote, *J. Organomet. Chem.*, 209, (1981), 271.
- (29)- K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4ª Ed. 1986. J. Wiley. Nueva York.
- (30)- W. Kitching, C. J. Moore y Doddrell, *Inorg. Chem.*, 9, (1970), 541.
- (31)- J. A. Davies. *Advances in Inorg. Chem. and Radiochem*, 24, (1981), 116.
- (32)- J. Vicente, M. D. Bermúdez y M. J. Sánchez-Santano. *Inorg. Chim. Acta*, 174, (1990), 53.
- (33)- R. D. Feltham y R. G. Hayter, *J. Chem. Soc.*, (1964), 4587.
- (34)- J. Vicente, M. T. Chicote y M. D. Bermúdez. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986), 2361.
- (35)- J. Vicente, M. D. Bermúdez, M. T. Chicote y M. J. Sánchez-Santano. *J. Organometallic Chemistry*, 310, (1986), 401
- (36)- J. Vicente, M. T. Chicote y M. D. Bermúdez. *J. Chem.*

Soc. Dalton trans, (1984), 557.

(37)- F. H. Allen, O. Kennard y D. G. Watson. J. Chem. Soc. Perkin Trans II (1987), S1-S19.

(38)- J. Vicente, M. T. Chicote y M. C. Ramírez de Arellano. J. Chem. Soc. Dalton Trans, (1990), 279.

(39)- W. J. Geary, Coord. Chem. Rev., 7, (1971), 81.

(40)- V. I. Sokolov, L. L. Troitskaya y O. A. Reutov, J. Organomet. Chem., 93, (1975), C11.