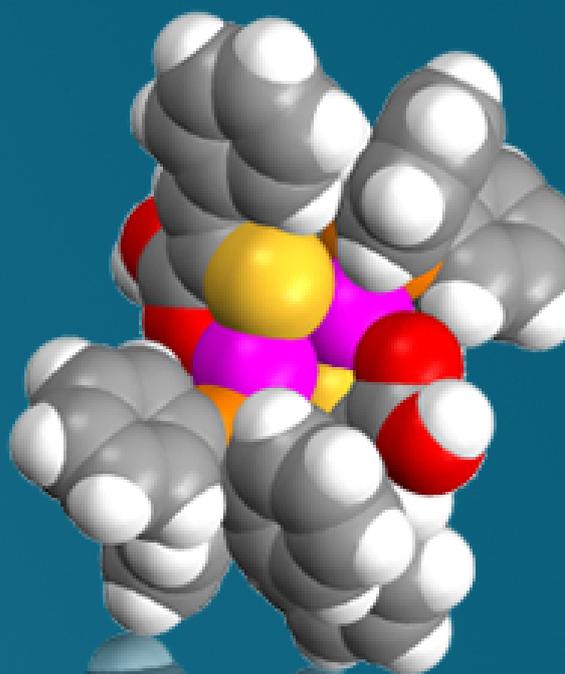


Universidad de Santiago de Compostela

Facultad de Farmacia

Departamento de Química Inorgánica



*3(aryl)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con
potencial actividad farmacológica*

Elena Barreiro Magdaleno

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



*3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de
plata y oro con potencial actividad
farmacológica*

Elena Barreiro Magdaleno

Memoria presentada por la graduada
Elena Barreiro Magdaleno para obtener el
Grado de Doctora en Química por la
Universidad de Santiago de Compostela.

Santiago de Compostela, Julio de 2007



UNIVERSIDADE DE
SANTIAGO DE COMPOSTELA

Departamento de Química Inorgánica

JOSÉ SORDO RODRÍGUEZ Y JOSÉ MARÍA VARELA RIAL, PROFESORES DOCTORES DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA,

HACEN CONSTAR:

Que el trabajo de investigación titulado “3-(aril)-2-sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica” ha sido realizado bajo su dirección en el laboratorio de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia por la graduada en Química Dña. Elena Barreiro Magdaleno, y autorizan su presentación como Tesis Doctoral para la obtención del Grado de Doctor en Química por parte de la interesada.

Y para que así conste donde sea necesario firman el presente, conjuntamente con la interesada, en Santiago de Compostela, a 28 de marzo de 2007.

Elena Barreiro Magdaleno

José Sordo Rodríguez

José María Varela Rial

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría expresar mi agradecimiento a los directores de esta memoria, José Sordo Rodríguez y José María Varela Rial, por haberme aceptado en su grupo de investigación, por toda la ayuda y el apoyo prestados a lo largo de estos años en la realización de la misma, por su amistad y por los buenos momentos que nada tienen que ver con la química.

Muy especialmente a la Dra. Delma Couce por dedicarme parte de su tiempo, por su colaboración, interés y el constante ánimo y apoyo recibido.

A la Dra. Claire Carmalt, por haberme permitido trabajar en su laboratorio del University College (U.K), y a las personas que me ayudaron a que esos meses de estancia fueran más llevaderos.

A todos aquellos que de un modo u otro han contribuido a la realización de esta memoria y en especial a Ezequiel Vázquez-López por su ayuda con las estructuras cristalinas, a la profesora M^a Ángeles Gato, al profesor Rafael Seoane y a Rocío Piña por las diversas pruebas biológicas realizadas, a Ramón y a Mencha por los experimentos de RMN.

A los profesores y a todos los compañeros que a lo largo de estos años han ido pasando por el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia.

Al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de una beca F.P.I. durante los años 2003-2007.

A toda esa gente que fuera del mundo de la química me ha dado su apoyo y cariño.

A mis padres, sin los cuales la realización de este trabajo hubiese sido totalmente imposible y a los cuales nunca llegaré a recompensar su apoyo constante.

Muy especialmente a Luís, por su ánimo, su apoyo y su ayuda inestimable en todo momento, simplemente gracias por estar ahí.

A mis padres

ÍNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

1.1. Consideraciones generales	2
1.1.1. Elementos del grupo 11: Cu, Ag y Au	2
1.1.2. Propiedades Químicas	3
1.1.3. Química de coordinación de Ag(I) y Au(I)	5
1.1.4. Plata y oro en medicina	5
1.1.4.1. La plata en medicina	6
1.1.4.2. El oro en medicina: Crisoterapia	9
1.1.4.2.1. Artritis Reumatoide	9
1.1.4.2.1.1. Mecanismo de acción	12
1.1.4.2.1.2. Distribución de los fármacos <i>in vivo</i>	13
1.1.4.2.1.3. Reacciones con enzimas	14
1.1.4.2.2. Cáncer	14
1.1.4.2.3. Enfermedades bacterianas y víricas	15
1.1.4.2.4. Asma	16
1.1.4.2.4. Malaria	17
1.2. Objetivos y plan de trabajo	18
1.3. Ácidos sulfanilpropenoicos	20
1.4. Revisión de sulfanilcarboxilatos como ligandos	22
Bibliografía	80

CAPÍTULO 2.

2.1. Disolventes y reactivos	94
2.1.1. Disolventes	94
2.1.2. Reactivos	94
2.2. Síntesis	96
2.2.1. Síntesis de los derivados de rodanina	98
2.2.2. Síntesis de los Ácidos Sulfanilpropeoicos y Sulfaniletenoicos (H ₂ L)	102
2.3. Técnicas experimentales	107
2.3.1. Determinación de puntos de fusión	107
2.3.2. Análisis químico	107
2.3.3. Solubilidad	107
2.3.4. Espectrometría de de masas	108
2.3.5. Espectroscopia IR	108

2.3.6. Espectroscopia Raman	109
2.3.7. Espectroscopia de RMN	109
2.3.8. Difracción de rayos X	109
2.4. Discusión de resultados	113
2.4.1. Derivados de Rodanina	113
2.4.1.1. Descripción de las estructuras	113
2.4.1.1.1. Estructuras que contienen un anillo (CONH) ₂ plano	118
2.4.1.1.2. Unidades dimeras basadas en enlaces hidrógeno N-H···O que dan lugar a un anillo (CONH) ₂ no plano	128
2.4.1.1.3. Unidad dímica basada en enlaces hidrógeno N-H···O y O-H···O que originan un anillo C ₂ N ₂ O ₂ H ₃	132
2.4.1.2. Espectroscopia de IR y Raman	134
2.4.1.3. Espectroscopia de RMN	134
2.4.2. H ₂ L	135
2.4.2.1. Descripción de las estructuras	138
2.4.2.1.1. Descripción de la estructura de H ₂ Clpspa	138
2.4.2.1.2. Descripción de la estructura de H- <i>o</i> -hptcspa·H ₂ O	140
2.4.2.1.3. Descripción de la estructura de (Htspa) ₂ ·Me ₂ CO	143
2.4.2.1.4. Descripción de la estructura de Cl ₂ H ₂ dpytdca·3H ₂ O	145
2.4.2.2. Espectroscopia IR y Raman	147
2.4.2.3. Espectroscopia de RMN	150
2.4.2.3.1. Espectros de RMN de ¹ H	150
2.4.2.3.2. Espectros de RMN de ¹³ C	153
2.5. Estudio de la actividad biológica	156
2.5.1. Estudio “ <i>in vitro</i> ” de la actividad citotóxica	156
2.5.1.1. Líneas celulares y condiciones de cultivo	156
2.5.1.2. Estudio de la citotoxicidad de los compuestos	156
2.5.1.3. Análisis y expresión de los resultados	158
2.5.1.4. Resultados	159
2.5.1.4.1. HeLa-229	159
2.5.1.4.2. A2780, A2780cis	160
2.5.2. Estudio de la actividad antiinflamatoria “ <i>in vivo</i> ”	161
2.5.2.1. Realización del ensayo	161
2.5.2.2. Análisis y expresión de los resultados	162
2.5.2.3. Resultados	163
2.5.3. Estudio preliminar de la actividad antimicrobiana	164
2.5.3.1. Realización del ensayo	164
2.5.3.2. Resultados	164

Bibliografía	165
--------------	-----

CAPÍTULO 3.

3.1. Disolventes y reactivos.	170
3.1.1. Disolventes	170
3.1.2. Reactivos	170
3.2. Síntesis.	171
3.2.1. Síntesis de los complejos [(AuPPh ₃)(HL)].	171
3.2.2. Síntesis de los complejos [(AuPPh ₃) ₂ L]	174
3.3. Técnicas experimentales	178
3.3.1. Determinación de puntos de fusión	178
3.3.2. Análisis químico	178
3.3.3. Solubilidad	178
3.3.4. Espectrometría de de masas	178
3.3.5. Espectroscopia IR	178
3.3.6. Espectroscopia Raman	178
3.3.7. Espectroscopia de RMN	179
3.3.8. Difracción de rayos X	180
3.4. Discusión de resultados	185
3.4.1. Complejos [Au(PPh ₃)(HL)]	185
3.4.1.1. Descripción de las estructuras	185
3.4.1.1.1. [Au(PPh ₃)(HClpspa)] (30)	185
3.4.1.1.2. [Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -mpspa)] (31)	187
3.4.1.1.3. [Au(PPh ₃)(H- <i>p</i> -mpspa)]· ² / ₃ C ₃ H ₆ O (32· ² / ₃ C ₃ H ₆ O)	189
3.4.1.1.4. [Au(PPh ₃)(Hfspa)] (36)	192
3.4.1.2. Espectroscopia IR y Raman	195
3.4.1.3. Espectroscopia de RMN	198
3.4.1.3.1. Espectros de RMN de ¹ H	198
3.4.1.3.2. Espectros de RMN de ¹³ C	199
3.4.1.3.3. Espectros de RMN de ³¹ P	200
3.4.2. Complejos [(AuPPh ₃) ₂ L]	201
3.4.2.1. Descripción de las estructuras	202
3.4.2.1.1. [(AuPPh ₃) ₂ pspa]·2MeOH (40·2MeOH)	202
3.4.2.1.2. [(AuPPh ₃) ₂ Clpspa] (41)	206
3.4.2.1.3. [(AuPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -hpspa] (44)	208
3.4.2.1.4. [(AuPPh ₃) ₂ - <i>p</i> -hpspa]·MeOH (45·MeOH)	210
3.4.2.1.5. [(AuPPh ₃) ₂ -diBr- <i>o</i> -hpspa] (46)	214

3.4.2.1.6. [(AuPPh ₃) ₂ fspa] (47)	216
3.4.2.1.7. [(AuPPh ₃) ₂ tspa]·MeOH (48·MeOH)	219
3.4.2.1.8. [(AuPPh ₃) ₂ cpa] (50)	222
3.4.2.2. Espectroscopia IR y Raman	224
3.4.2.3. Espectroscopia de RMN	226
3.4.2.3.1. Espectros de RMN de ¹ H	226
3.4.2.3.2. Espectros de RMN de ¹³ C	227
3.4.2.3.3. Espectros de RMN de ³¹ P	228
3.5. Pruebas Biológicas	240
3.5.1. Análisis y expresión de los resultados	240
3.5.2. Resultados 240	
3.5.2.1. Resultados HeLa-229	240
3.5.2.2. Resultados A2780, A2780cis	249
3.6. Estudio de la interacción con glutatona (GSH)	260
3.6.1. Reacción de GSH con [Au(PPh ₃)(Hpspa)] seguida por RMN	261
3.6.1.1. Adición de GSH sobre [Au(PPh ₃)(Hpspa)]	261
3.6.1.2. Adición de [Au(PPh ₃)(Hpspa)] sobre GSH	263
3.6.2. Reacción de GSH con [Au(PPh ₃)(Hpspa)] seguida por electrospray	265
Bibliografía	266

CAPÍTULO 4.

4.1. Disolventes y reactivos	270
4.1.1. Disolventes	270
4.1.2. Reactivos	270
4.2. Síntesis	271
4.2.1. Síntesis de los complejos de tipo [HQ][Au(PPh ₃)(L)]	271
4.2.2. Síntesis de los complejos de tipo [HP][Au(PPh ₃)(L)]	275
4.3. Técnicas experimentales	279
4.3.1. Determinación de puntos de fusión	279
4.3.2. Análisis químico	279
4.3.3. Solubilidad	279
4.3.4. Espectrometría de de masas	279
4.3.5. Espectroscopia IR	279
4.3.6. Espectroscopia Raman	279
4.3.7. Espectroscopia de RMN	280
4.3.8. Difracción de rayos X	281
4.4. Discusión de resultados	283

4.4.1. Complejos del tipo [HQ][Au(PPh ₃)(L)]	283
4.4.1.1. Descripción de las estructuras de [HQ][Au(PPh ₃)(pspa)] (51), [HQ][Au(PPh ₃)(Clpspa)] (52) y [HQ][Au(PPh ₃)(-o-mpspa)] (53)	283
4.4.1.1.1. [HQ][Au(PPh ₃)(pspa)] (51)	283
4.4.1.1.2. [HQ][Au(PPh ₃)(Clpspa)] (52)	286
4.4.1.1.3. [HQ][Au(PPh ₃)(-o-mpspa)] (53)	288
4.4.1.2. Espectroscopia IR y Raman	290
4.4.1.3. Espectroscopia de RMN	293
4.4.1.3.1. Espectros de RMN de ¹ H	293
4.4.1.3.2. Espectros de RMN de ¹³ C	294
4.4.1.3.3. Espectros de RMN de ³¹ P	295
4.4.2. Complejos del tipo [HP][Au(PPh ₃)(L)]	296
4.4.2.1. Espectroscopia IR y Raman	296
4.4.2.2. Espectroscopia de RMN	299
4.4.2.2.1. Espectros de RMN de ¹ H	299
4.4.2.2.2. Espectros de RMN de ¹³ C	301
4.4.2.2.3. Espectros de RMN de ³¹ P	302
4.5. Pruebas Biológicas	314
4.5.1. Análisis y expresión de los resultados	314
4.5.2. Resultados	314
4.5.2.1. Resultados HeLa-229	314
4.5.2.2. Resultados A2780, A2780cis	323
Bibliografía	334

CAPÍTULO 5.

5.1. Disolventes y reactivos	336
5.1.1. Disolventes	336
5.1.2. Reactivos	336
5.2. Síntesis	337
5.2.1. Síntesis de AuPEt ₃ Cl	337
5.2.2. Síntesis de los complejos [Au(PEt ₃)(HL)]	337
5.2.3. Síntesis de los complejos [(AuPEt ₃) ₂ L]	341
5.3. Técnicas experimentales	345
5.3.1. Determinación de puntos de fusión	345
5.3.2. Análisis químico	345
5.3.3. Solubilidad	345
5.3.4. Espectrometría de de masas	345

5.3.5. Espectroscopia IR	345
5.3.6. Espectroscopia Raman	345
5.3.7. Espectroscopia de RMN	346
5.3.8. Difracción de rayos X	347
5.4. Discusión de resultados	349
5.4.1. Complejos del tipo [Au(PEt ₃)(HL)]	349
5.4.1.1. Espectroscopia IR y Raman	349
5.4.1.2. Espectroscopia de RMN	352
5.4.1.2.1. Espectros de RMN de ¹ H	352
5.4.1.2.2. Espectros de RMN de ¹³ C	353
5.4.1.2.3. Espectros de RMN de ³¹ P	354
5.4.2. Complejos del tipo [(AuPEt ₃) ₂ L]	355
5.4.2.1. Descripción de las estructuras	355
5.4.2.1.1. [(AuPEt ₃) ₂ pspa]·3H ₂ O (84·3H ₂ O), [(AuPEt ₃) ₂ - <i>p</i> -hpspa]·3H ₂ O (89·3H ₂ O) y [(AuPEt ₃) ₂ tspa]·3H ₂ O (92·3H ₂ O)	355
5.4.2.1.2. [(AuPEt ₃) ₂ - <i>o</i> -hpspa] (88)	367
5.4.2.2. Espectroscopia IR y Raman	370
5.4.2.3. Espectroscopia de RMN	372
5.4.2.3.1. Espectros de RMN de ¹ H	372
5.4.2.3.2. Espectros de RMN de ¹³ C	373
5.4.2.3.3. Espectros de RMN de ³¹ P	374
5.5. Pruebas Biológicas	386
5.5.1. Resultados	386
Bibliografía	389

CAPÍTULO 6.

6.1. Disolventes y reactivos	392
6.1.1. Disolventes	392
6.1.2. Reactivos	392
6.2. Síntesis	393
6.2.1. Síntesis de los complejos de tipo [Ag(PPh ₃)(HL)]	393
6.2.2. Síntesis de los complejos de tipo [(AgPPh ₃) ₂ L]	397
6.3. Técnicas experimentales	402
6.3.1. Determinación de puntos de fusión	402
6.3.2. Análisis químico	402
6.3.3. Solubilidad	402
6.3.4. Espectrometría de de masas	402

6.3.5. Espectroscopia IR	402
6.3.6. Espectroscopia Raman	402
6.3.7. Espectroscopia de RMN	403
6.3.8. Difracción de rayos X	404
6.4. Discusión de resultados	409
6.4.1. Complejos de tipo [Ag(PPh ₃)(HL)]	409
6.4.1.1. Descripción de las estructuras	409
6.4.1.1.1. [Ag(PPh ₃)(Hpspa)] (95)	409
6.4.1.1.2. [Ag(PPh ₃)(Htspa)] (103)	413
6.4.1.2. Espectroscopia IR y Raman	417
6.4.1.3. Espectroscopia de RMN	418
6.4.1.3.1. Espectros de RMN de ¹ H	418
6.4.1.3.2. Espectros de RMN de ¹³ C	419
6.4.1.3.3. Espectros de RMN de ³¹ P	420
6.4.1.3.4. Espectros de RMN de ¹⁰⁸ Ag	420
6.4.2. Complejos de tipo [(AgPPh ₃) ₂ L]	421
6.4.2.1. Descripción de las estructuras	422
6.4.2.1.1. [(AgPPh ₃) ₂ (xspa)] (106, 107, 108, 109·(CH ₃) ₂ CO, 110·MeOH, 113·(CH ₃) ₂ CO y 116·(CH ₃) ₂ CO).	422
6.4.2.1.2. [(AgPPh ₃) ₂ (diBr- <i>o</i> -hpspa)] (112)	429
6.4.2.1.3. [Ag ₃ (PPh ₃) ₄ - <i>o</i> -hpspa][NO ₃] (118)	431
6.4.2.1.4. [(AgPPh ₃) ₃ (cpa)(NO ₃)] (119)	433
6.4.1.2. Espectroscopia IR y Raman	436
6.4.2.3. Espectroscopia de RMN	437
6.4.2.3.1. Espectros de RMN de ¹ H	437
6.4.2.3.2. Espectros de RMN de ¹³ C	438
6.4.2.3.3. Espectros de RMN de ³¹ P	439
6.4.2.3.4. Espectros de RMN de ¹⁰⁹ Ag	440
Bibliografía	452

CAPÍTULO 7.

7.1. Disolventes y reactivos	456
7.1.1. Disolventes	456
7.1.2. Reactivos	456
7.2. Síntesis	457
7.3. Técnicas experimentales	460
7.3.1. Determinación de puntos de fusión	460

7.3.2. Análisis químico	460
7.3.3. Solubilidad	460
7.3.4. Espectrometría de de masas	460
7.3.5. Espectroscopia IR	460
7.3.6. Espectroscopia Raman	460
7.3.7. Espectroscopia de RMN	461
7.3.8. Difracción de rayos X	461
7.4. Discusión de resultados	463
7.4.1. Descripción de la estructura de [HQ][Ag(PPh ₃)(pspa)] (120)	463
7.4.2. Espectroscopia IR y Raman	467
7.4.3. Espectroscopia de RMN	469
7.4.3.1. Espectros de RMN de ¹ H	469
7.4.3.2. Espectros de RMN de ¹³ C	470
7.4.3.3. Espectros de RMN de ³¹ P	471
Bibliografía	483

CAPÍTULO 8.

8.1. Disolventes y reactivos	486
8.1.1. Disolventes	486
8.1.2. Reactivos	486
8.2. Síntesis	487
8.2.1. Síntesis del precursor [Ag(PPh ₃) ₃ (NO ₃)]	487
8.2.2. Síntesis de los complejos [Ag(PPh ₃) ₃ (HL)]	487
8.3. Técnicas experimentales	491
8.3.1. Determinación de puntos de fusión	491
8.3.2. Análisis químico	491
8.3.3. Solubilidad	491
8.3.4. Espectrometría de de masas	491
8.3.5. Espectroscopia IR	491
8.3.6. Espectroscopia Raman	491
8.3.7. Espectroscopia de RMN	492
8.3.8. Difracción de rayos X	492
8.4. Discusión de resultados	496
8.4.1. Descripción de las estructuras	496
8.4.1.1. Estructuras con unidades discretas	496
8.4.1.2. Estructuras poliméricas	502
8.4.2. Espectroscopia IR y Raman	506

8.4.3. Espectroscopia de RMN	507
8.4.3.1. Espectros de RMN de ^1H	507
8.4.3.2. Espectros de RMN de ^{13}C	508
8.4.3.3. Espectros de RMN de ^{31}P	509
Bibliografía	520

CAPÍTULO 9.

9.1. Disolventes y reactivos	522
9.1.1. Disolventes	522
9.1.2. Reactivos	522
9.2. Síntesis	523
9.2.1. Reacciones de $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HL})$ con compuestos de Ag	523
9.2.2. Incorporación de Ti y Nb	526
9.3. Técnicas experimentales	529
9.3.1. Determinación de puntos de fusión	529
9.3.2. Análisis químico	529
9.3.3. Solubilidad	529
9.3.4. Espectrometría de masas	529
9.3.5. Espectroscopia IR	529
9.3.6. Fluorescencia de RX	530
9.3.7. Espectroscopia de RMN	530
9.3.8. Difracción de rayos X	530
9.4. Discusión de resultados	534
9.4.1. Fluorescencia de RX	534
9.4.2. Descripción de las estructuras	534
9.4.2.1. $[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{pspa}]$ (141)	534
9.4.2.2. $[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{-}p\text{-mpspa}] \cdot 2/3\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (144·2/3C ₃ H ₆ O)	536
9.4.2.3. $[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{cpa}]$ (148)	538
9.4.2.4. $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_3\text{tspa}]$ (147a) y (147b·MeOH·H ₂ O)	541
9.4.3. Espectroscopia IR y Raman	543
9.4.4. Espectroscopia de RMN	544
9.4.4.1. Espectros de RMN de ^1H	544
9.4.4.2. Espectros de RMN de ^{13}C	545
9.4.4.3. Espectros de RMN de ^{31}P	546
Bibliografía	555

CAPÍTULO 10.

10.1. Disolventes y reactivos	558
10.1.1. Disolventes	558
10.1.2. Reactivos	558
10.2. Síntesis	559
10.2.1. Síntesis de los complejos de tipo [Au(HL)]	559
10.2.2. Síntesis de los complejos de tipo [HQ][Au(L)]	561
10.2.3. Síntesis de los complejos de tipo Na[Au(L)]·H ₂ O	563
10.2.4. Síntesis de los complejos de tipo [Au ₂ L]	565
10.3. Técnicas experimentales	566
10.3.1. Determinación de puntos de fusión	566
10.3.2. Análisis químico	566
10.3.3. Solubilidad	566
10.3.4. Espectroscopia IR	566
10.3.5. Espectroscopia Raman	566
10.3.6. Espectroscopia de RMN	566
10.4. Discusión de resultados	568
10.4.1. Complejos [Au(HL)]	568
10.4.1.1. Espectroscopia IR y Raman	568
10.4.1.2. Espectroscopia de RMN	569
10.4.1.2.1. Espectros de RMN de ¹ H	569
10.4.1.2.2. Espectros de RMN de ¹³ C	570
10.4.2. Complejos [HQ][Au(L)]	570
10.4.2.1. Espectroscopia IR y Raman	570
10.4.2.2. Espectroscopia de RMN	571
10.4.2.2.1. Espectros de RMN de ¹ H	571
10.4.2.2.2. Espectros de RMN de ¹³ C	572
10.4.3. Complejos Na[Au(L)]	572
10.4.3.1. Espectroscopia IR y Raman	572
10.4.3.2. Espectroscopia de RMN	573
10.4.3.2.1. Espectros de RMN de ¹ H	573
10.4.3.2.2. Espectros de RMN de ¹³ C	574
Bibliografía	587

CAPÍTULO II.

11.1. Disolventes y reactivos	590
11.1.1. Disolventes	590
11.1.2. Reactivos	590
11.2. Síntesis	591
11.2.1. Síntesis de los complejos de tipo [Ag(HL)]	591
11.2.2. Síntesis de los complejos de tipo [HQ][Ag(L)]	594
11.2.3. Síntesis de los complejos Na[Ag(L)]·nH ₂ O	596
11.2.4. Síntesis de los complejos [(Ag) ₂ L]	599
11.3. Técnicas experimentales	601
11.3.1. Determinación de puntos de fusión	601
11.3.2. Análisis químico	601
11.3.3. Solubilidad	601
11.3.4. Espectroscopia IR	601
11.3.5. Espectroscopia Raman	601
11.3.6. Espectroscopia de RMN	602
11.3.7. Difracción de rayos X	603
11.4. Discusión de resultados	606
11.4.1. Complejos [Ag(HL)]	606
11.4.1.1. Espectroscopia IR y Raman	606
11.4.1.2. Espectroscopia de RMN	607
11.4.1.2.1. Espectros de RMN de ¹ H	607
11.4.1.2.2. Espectros de RMN de ¹³ C	608
11.4.2. Complejos [HQ][Ag(L)]	608
11.4.2.1. Descripción de las estructuras	608
11.4.2.1.1. [HQ][Ag(pspa)] (195)	608
11.4.2.1.2. [HQ][Ag(Clpspa)] (196)	614
11.4.2.1.3. [HQ][Ag(-p-mpspa)] (198)	617
11.4.2.1.4. [HQ][Ag(cpa)] (206)	620
11.4.2.2. Espectroscopia IR y Raman	624
11.4.2.3. Espectroscopia de RMN	625
11.4.2.3.1. Espectros de RMN de ¹ H	625
11.4.2.3.2. Espectros de RMN de ¹³ C	626
11.4.3. Complejos Na[Ag(L)]·nH ₂ O	627
11.4.3.1. Espectroscopia IR y Raman	627
11.4.3.2. Espectroscopia de RMN	628
11.4.3.2.1. Espectros de RMN de ¹ H	628

11.4.3.2.2. Espectros de RMN de ^{13}C	629
11.4.4. Complejos $[(\text{Ag})_2\text{L}]$	629
11.4.4.1. Espectroscopia IR y Raman	629
11.4.4.2. Espectroscopia de RMN	630
11.5. Estudio preliminar de la actividad antimicrobiana	643
Bibliografía	647
CONCLUSIONES.	651

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

1.1. Consideraciones generales	2
1.1.1. Elementos del grupo 11: Cu, Ag y Au	2
1.1.2. Propiedades Químicas	3
1.1.3. Química de coordinación de Ag(I) y Au(I)	5
1.1.4. Plata y oro en medicina	5
1.1.4.1. La plata en medicina	6
1.1.4.2. El oro en medicina: Crisoterapia	9
1.1.4.2.1. Artritis Reumatoide	9
1.1.4.2.1.1. Mecanismo de acción	12
1.1.4.2.1.2. Distribución de los fármacos <i>in vivo</i>	13
1.1.4.2.1.3. Reacciones con enzimas	14
1.1.4.2.2. Cáncer	14
1.1.4.2.3. Enfermedades bacterianas y víricas	15
1.1.4.2.4. Asma	16
1.1.4.2.4. Malaria	17
1.2. Objetivos y plan de trabajo	18
1.3. Ácidos sulfanilpropenoicos	20
1.4. Revisión de sulfanilcarboxilatos como ligandos	22
Bibliografía	80

I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años los químicos inorgánicos han dedicado un considerable esfuerzo al diseño de nuevos agentes terapéuticos y de diagnóstico, al conocimiento de la influencia de los iones metálicos en el tratamiento con fármacos orgánicos y a la comprensión de los mecanismos por los que se producen ciertas enfermedades. Se configura así una nueva área de la química que podría denominarse “*química inorgánica biomédica*”.

Muchos descubrimientos recientes en este área^[1] y que afectan ya a la práctica médica, tienen que ver con complejos de metales. Así, en el campo de la terapia: *i)* análogos de la superóxido-dismutasa ofrecen nuevas posibilidades para el tratamiento de inflamaciones o isquemia de miocardio; *ii)* se ensayan derivados de V(IV) y V(V) como miméticos de la insulina; *iii)* se dedica una creciente atención al efecto de los derivados de Bi(III) sobre *Helicobacter Pylori*; *iv)* se ensayan complejos de porfirinas y de ftalocianinas para el desarrollo de nuevas terapias sono- y fotodinámicas; *v)* se utilizan compuestos de Li en el tratamiento de trastornos bipolares de la personalidad; *vi)* complejos de ligandos macrocíclicos se comportan como inhibidores del virus del SIDA, existiendo un interés considerable en el papel de las proteínas de Zn en el ciclo de dicho virus; *vii)* se ha revalorizado el papel de los compuestos de Ag(I) como agentes antimicrobianos a la vista de la resistencia de ciertos microorganismos a fármacos orgánicos; y *viii)* los tiolatos de Au(I) inyectables y un complejo oral que contiene tiolato y fosfina se emplean ampliamente para el tratamiento de la artritis reumatoide:

Además, se han producido avances en el diseño de suplementos minerales para convertirlos en más efectivos, por ejemplo, el control del potencial redox del hierro evita los efectos colaterales asociados al exceso de Fe(II) en la suplementación parental, y cada vez se emplean más complejos de Gd(III) o ^{99m}Tc como elementos de contraste en radioimagen y diagnóstico.

Con ánimo de aportar nuevos conocimientos a esta interesante área se ha planteado la síntesis de *compuestos de Au(I) y Ag(I) con ligandos sulfanilcarboxílicos y el análisis de su potencial actividad farmacológica*. Esta memoria recoge los resultados obtenidos.

I.1 CONSIDERACIONES GENERALES

I.1.1 ELEMENTOS DEL GRUPO II: Cu, Ag y Au

El cobre, la plata y el oro, forman el grupo 11 de la Tabla Periódica, también llamado grupo de los “metales de acuñar” por su empleo tradicional en la fabricación de monedas. Fueron, casi con total certeza, los tres primeros metales conocidos por el ser humano y así, por ejemplo.^[2]

- en la Edad de Piedra, el oro era ya empleado con propósitos ornamentales.
- en Egipto, en el año 3400 A.C., ya se usaban monedas de oro.
- en el año 3000 A.C., la adición de estaño al cobre para obtener bronce (más duro y resistente) dio lugar al inicio de la Edad del Bronce.
- el acuñamiento de la plata fue de crucial importancia económica para las civilizaciones clásicas mediterráneas (griegos, romanos, etc.).

* El nombre *cobre* y su símbolo Cu, derivan de *aes cyprium* (más tarde, Cuprum), ya que fue en Chipre (Cyprus) dónde los romanos obtuvieron este metal por primera vez.

* La palabra *plata* deriva del latín *plattus* o *platus* (llano), que deriva del griego *πλάτος*. Su símbolo químico (Ag) deriva también del latín, aunque su origen es distinto: *argentum*, que a su vez proviene del griego *ἀργός*, *argos*: brillante o blanco.

* Tanto la voz *oro* como su símbolo Au, proceden del latín *aurum*.

Las abundancias relativas de los tres metales en la corteza terrestre (Cu 68 ppm, Ag 0'08 ppm, Au 0'004 ppm) son comparables a las de la tríada precedente Ni, Pd y Pt.^[3]

El cobre se encuentra fundamentalmente como sulfuro (calcocita: Cu₂S), óxido (cuprita: Cu₂O) o carbonato (malaquita: Cu₂CO₃(OH)₂), aunque su mena más común es la piritita de Cu o calcopiritita (CuFeS₂), que constituye el 50% de los depósitos existentes de este metal. La plata está ampliamente distribuida en menas sulfurosas, de las cuales la más importante es la argentita (Ag₂S). Por su parte, el oro se distribuye en su forma nativa y asociado con cuarzo y piritita.

En cuanto a sus propiedades atómicas y físicas:^[3]

- El oro sólo tiene un isótopo estable (^{197}Au), mientras que cobre y plata presentan dos: ^{63}Cu y ^{65}Cu ; ^{107}Ag y ^{109}Ag .
- El oro es el más electronegativo de todos los metales: su valor de 2.4 (escala Pauling) iguala al del Se y se aproxima al del S y I.
- La afinidad electrónica aumenta al bajar en el grupo: Cu 87, Ag 97 y Au 193 kJ/mol.
- Sus colores y brillo son tan característicos que los nombres de los tres metales se utilizan como adjetivo: cobrizo, dorado y plateado.
- Los tres presentan estructura fcc en estado sólido, al igual que sus predecesores en la tabla Ni, Pd y Pt.
- Son enormemente dúctiles y maleables, sobre todo el oro, que es el más dúctil y maleable de los metales: un cm^3 de este metal puede “convertirse” en una lámina de 18 m^2 .
- Las conductividades eléctrica y térmica de los tres son excepcionales. En este caso, los mayores valores son los de la plata.

1.1.2 PROPIEDADES QUÍMICAS

Estas propiedades están directamente relacionadas con la configuración electrónica $(n-1)d^{10}ns^1$ que presentan los tres metales. La influencia de la carga nuclear sobre la envolvente electrónica, cuya parte más externa está poco apantallada, provoca un volumen de esta envolvente semejante al de los metales alcalinos, pero con valores de los primeros potenciales de ionización, mucho más altos (por ejemplo, Cu 7,726 eV; K 4,339 eV), con lo que el número de compuestos covalentes que forman es muy alto.^[4]

La reactividad de Cu, Ag y Au disminuye al bajar en el grupo; el comportamiento inerte del oro recuerda al de los metales del grupo del Pt.^[3]

Son posibles estados de oxidación +II y +III porque una capa d llena pierde electrones más fácilmente que una capa p completa, por lo que las segundas y terceras energías de ionización de estos metales son menores que las equivalentes de los metales alcalinos.

Esta diferencia de comportamiento se da también entre Cu, Ag y Au sin que exista explicación para muchas de las diferencias que presentan.^[5] Las similitudes “horizontales” con sus vecinos de la Tabla Periódica son más notables que las verticales,

lo que se debe a varios factores, de los cuales el tamaño es, posiblemente, el de mayor importancia.^[3]

Algunas características de los estados de oxidación habituales se comentan a continuación:

Estados de oxidación^[3-7]

- Estado de oxidación cero $(n-1)d^{10}ns^1$: Los compuestos de Cu(0), son normalmente inestables aunque obtienen una estabilidad adicional por medio de interacciones metal-metal. El estado de oxidación (0) no está presente en compuestos de plata u oro, aunque algunos que contienen al metal en un estado de oxidación fraccionario (<1), especialmente para el oro, han despertado recientemente un gran interés.^[3]

- Estados de oxidación (I) y (II) $(n-1)d^{10}$ y $(n-1)d^9$: Son los estados de oxidación más frecuentes del cobre, presentando este elemento en su e.o. (II) su química más conocida y extensa, en estado sólido y en disolución. Sus propiedades magnéticas, con un paramagnetismo correspondiente a un electrón desapareado ($3d^9$), permiten su fácil diferenciación de los diamagnéticos ($3d^{10}$) de Cu(I). La importancia del estado de oxidación +II disminuye con el aumento del número atómico, y muchos compuestos que se creían de Au(II) se formulan actualmente con una valencia mixta Au(I)/Au(III); por ejemplo $Au^I Au^{III}(SO_4)_2$.

Los compuestos de Ag(II) son más familiares y son, en general, planocuatros y paramagnéticos, si bien para este elemento el estado +I es el más conocido; existen muchas sales de Ag^+ con diversos cationes y es un estado de oxidación estable en disolución acuosa. Estas disoluciones son inestables en el caso de Au(I) sufriendo procesos de desproporción.

- Estado de oxidación (III) $(n-1)d^8$: El Cu(III) es poco común, aunque ha recibido atención reciente por su aparente importancia en algunos procesos biológicos. Ag(III) tiene un comportamiento similar al del Cu(III), y sólo para el Au se conocen compuestos estables en este estado de oxidación, siendo, de hecho, el estado más estable de este elemento en disolución.

Los compuestos de Au(III) son diamagnéticos y la gran mayoría planocuatros (se asemejan estructuralmente a los de Pt(II) con el que Au(III) es isoelectrónico) aunque se conocen algunos con número de coordinación 5 ó 6;

- Estado de oxidación (IV) $(n-1)d^7$: Aparte de un único fluoro-complejo de Cu(IV) ($Cs_2[Cu^{IV}F_6]$), ni cobre ni plata presentan estados de oxidación superiores a +III, e incluso

el oro, sólo lo hace en unos pocos complejos (también con flúor) como AuF_5 y sales del anión octaédrico $[\text{AuF}_6]^-$.^[3]

La química organometálica del grupo no es muy extensa, aunque los alquilos de oro fueron los primeros complejos ligando orgánico-metal de transición preparados. Precisamente los compuestos de Au(III) son los más estables. Los metales univalentes proporcionan ejemplos con índice de coordinación dos, lo que no es muy frecuente en los metales de transición si se excluyen Zn, Cd y Hg, siendo este número de coordinación el más típico para Ag(I). Existen una amplia variedad de complejos lineales con ligandos N-P- y S-dadores, algunos de ellos de gran importancia práctica, y con números de coordinación mayores, que rara vez son superiores a seis.

Ya que el contenido de esta memoria se refiere a compuestos de Ag y Au, las referencias que siguen se circunscribirán también a estos dos metales.

1.1.3 QUÍMICA DE COORDINACIÓN DE Ag(I) y Au(I)

La química de coordinación de estos dos iones ha sido objeto de una revisión reciente.^[8] Se analiza en casi doscientas páginas de forma exhaustiva y ordenada la enorme y variada química de coordinación de los dos elementos en sus estados de oxidación usuales, por lo que no tiene sentido insistir aquí. Únicamente se describirán al final de este primer capítulo aquellos complejos de Ag(I) y Au(I) que guardan una relación más directa con los sistemas estudiados en este trabajo.

1.1.4 PLATA Y ORO EN MEDICINA

Desde el punto de vista biológico, el Cu es un elemento esencial. En los seres vivos forma parte de numerosas proteínas y sus funciones están asociadas, generalmente, con la transferencia electrónica o con el transporte y activación del dioxígeno, existiendo un fuerte paralelismo entre sus funciones biológicas y las del hierro.^[9] En la bibliografía se describen metaloproteínas que son *transferasas electrónicas*, como las pequeñas proteínas azules, que participan en la fotosíntesis de plantas y bacterias; la *hemocianina*, un transportador de dioxígeno presente en la hemolinfa de moluscos y artrópodos; la *Cu, Zn-SOD*, que participa en la eliminación del anión radical superóxido y un gran número de metaloproteínas que presentan actividad enzimática, como las oxidasas, monooxigenasas y dioxigenasas, relacionadas con el metabolismo del dioxígeno.

Por el contrario, para los otros dos elementos del grupo 11, Ag y Au, no se ha descrito ninguna función biológica natural. Sin embargo, ambos presentan interés terapéutico, siendo éste limitado desde el punto de vista del diagnóstico, ya que aunque el ^{198}Au es un emisor β que se utiliza para la visualización del hígado y del bazo su aplicación es limitada porque forma fácilmente coloides *in vivo* y las dosis absorbidas por el paciente pueden ser excesivas.^[10]

1.1.4.1 LA PLATA EN MEDICINA

La plata ha sido utilizada durante siglos para prevenir, y luchar contra diversas enfermedades. Para prevenirlas, los antiguos Griegos, al igual que otras muchas culturas en todo el mundo, recubrían con plata sus platos y vasos y ya hace 1900 años que los médicos recomendaban a sus pacientes comer en vajillas de plata si querían mantenerse sanos. Durante el siglo XIV, aproximadamente el 25 % de la población europea falleció a causa de la peste bubónica y las familias pudientes daban a sus hijos cucharas de plata para chupar y combatir así la plaga. Del mismo modo, los pioneros del oeste americano solían poner una moneda de plata en las jarras de leche para mantenerla fresca sin necesidad de refrigeración. En oriente, la medicina ayurvédica, utiliza la plata desde hace miles de años en forma de ceniza, contra enfermedades hepáticas e infecciosas. En odontología, tiene una doble finalidad: profiláctica y cosmética. Resulta ideal para implantes, coronas, amalgamas y piezas postizas e incluso hay personas que, como signo de status, se han hecho extraer piezas dentales con el simple propósito de realizarse un implante de plata en la boca.

Recientemente, además de resaltar por su actividad antimicrobiana,^[11-33] los complejos de plata han atraído la atención debido a su actividad anticancerígena,^[34-42] y antiviral,^[43-45] así como por el posible uso en radioterapia del isótopo ^{111}Ag .^[46]

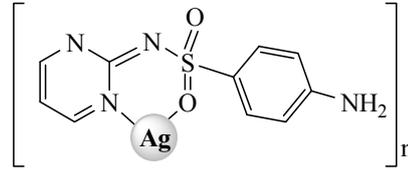
Como agentes **antimicrobianos**, la *plata* y sus compuestos han sido utilizados desde hace mucho tiempo y todavía se utilizan en el tratamiento de infecciones locales.

A principios del siglo XX era frecuente la práctica^[11,12] de lavar los ojos de los recién nacidos con una disolución de AgNO_3 al 1% para prevenir la oftalmia neonatal, algo común todavía en algunos países.^[13] Este AgNO_3 se utiliza también como componente en preparados farmacéuticos debido a su carácter antiséptico y astringente dermatológico. El ión Ag^+ ha demostrado una actividad apreciable frente a bacterias Gram-negativas y moderada frente a bacterias Gram-positivas, si bien es inactivo frente a levaduras y mohos.^[14] Está indicado para el tratamiento cáustico y cicatrizante del tejido de granulación, en úlceras, aftas bucales, fungosidades de fondo del oído, al 2% resulta útil para tratar el eccema húmedo, etc.^[15] Es normal emplearlo como antiséptico local en

3-(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

pomadas que contienen 15% de plata coloidal y hasta hace poco era frecuente hallarlo en las farmacias en forma de lápiz o barra para eliminar verrugas y mezquinos en la piel.

La *sulfadiazina de plata*, que se representa en la figura, actúa como bactericida frente a la mayoría de las bacterias Gram-positivas, Gram-negativas así como frente a levaduras. Es especialmente activa frente a *P. Aeruginosa*, *E. Aerogenes*, *K. Pneumoniace*, *E. Coli*, *P. Vulgaris*, *S. Aureus*, *C. Albicans* y *C. Perfringens*.^[15] Se trata de un compuesto polimérico insoluble que libera plata lentamente y que se aplica en forma de crema como fungicida y antimicrobiano para evitar infecciones en casos de quemaduras severas,^[16] en úlceras y/o en heridas.



La búsqueda de nuevos complejos y de nuevos materiales capaces de incrementar la capacidad biocida del ion Ag^+ haciéndolo biodisponible es actualmente un área de investigación activa.^[17,18]

Así, se ha estudiado la actividad antibacteriana y/o antifúngica de: $[\text{Ag}(\text{tetz})]_n$ (Htetz = tetraazol), que resultó activo frente a bacterias Gram-positivas, Gram-negativas y frente a la levadura *C. Albicans*, mientras que el ligando libre no presenta ésta actividad.^[19] $[\text{Ag}(\text{imd})]_n$ y $[\text{Ag}(\text{Himd})_2][\text{NO}_3]$ (Himd = imidazol) muestran un amplio espectro de actividad antimicrobiana contra bacterias, levaduras y, particularmente, mohos.^[20] $[\text{Ag}(1,2,4\text{-triz})]_n$ (Htriz = triazol) es activo frente a bacterias y levaduras, pero no frente a mohos, mientras que $[\text{Ag}(1,2,3\text{-triz})]_n$ y el ligando libre no presentan ninguna actividad.^[21] Polímeros de Ag(I) con los aminoácidos ácido aspártico, glicina y asparagina, que establecen uniones Ag-N y Ag-O, muestran efectividad a bajas concentraciones.^[22] Compuestos con enlaces Ag-O como $[\text{Ag}(\text{hino})]_2$ (Hhino = hinokitiol $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$)^[23] y $[\text{Ag}_2(\text{salH})_2]$ ^[24] y enlaces Ag-O/Ag-N como $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_2(\text{salH})_2]$ ^[24] presentan actividad frente a *C. Albicans*. El compuesto 2[4,6-di(*tert*-butil)-2,3-dihidroxifenilsulfanil]acético Ag(I) contiene enlaces Ag-O y presenta una actividad moderada frente a bacterias Gram-positivas, Gram-negativas y frente a la levadura *C. Albicans*.

Sin embargo, estos compuestos presentan algunos problemas de aplicación práctica, por ejemplo, son insolubles en agua, como $[\text{Ag}(\text{imd})]_n$, y/o son inestables frente a la luz, como $[\text{Ag}(\text{Himd})_2][\text{NO}_3]$.

Se describen en la bibliografía diversos trabajos que están enfocados a solventar estos problemas de aplicación. Así, por ejemplo: $\{[\text{Ag}(\text{Hhis})] \cdot 0.2\text{EtOH}\}_2$ (H_2his = L-histidina; entorno Ag_2N_4)^[25] y $\{[\text{Ag}(\text{S-Hpyrrld})]_2\}_n$, $\{[\text{Ag}(\text{R-Hpyrrld})]_2\}_n$ y $[\text{Ag}_2(\text{S-Hpyrrld})(\text{R-Hpyrrld})]_n$ (H_2pyrrld = ácido 2-pirrolidona-5-carboxílico; entorno Ag_2O_4)^[26] son solubles en agua, estables a la luz y muestran elevada actividad antibacteriana y antifúngica frente a *C. Albicans* y *S. Cerevisae*; los ligandos libres no presentan éstas

3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

actividades. $\{[Ag(S\text{-othf})]_2\}_n$, $\{[Ag(R\text{-othf})]_2\}_n$ y $\{[Ag_2(R\text{-othf})(S\text{-othf})]\}_n$ (Hothf = ácido 5-oxo-2-tetrahidrofuranocarboxílico, sólo tiene oxígenos como átomos dadores), son solubles en agua y presentan una alta actividad antimicrobiana.^[27] $\{[Ag_2-(R\text{-ca})]_2\}_n$, $\{[Ag_2-(S\text{-ca})]_2\}_n$, $\{[Ag_2(R\text{-ca})(S\text{-ca})]\}_n$, $\{[Ag_2(R\text{-ca})_2-(R\text{-Hca})]_2\}_n$, $\{[Ag_2(S\text{-ca})_2-(S\text{-Hca})]_2\}_n$, aquiral $\{[Ag_2(ca)_2-(Hca)]_2\}_n$ (Hca = ácido campánico),^[28] que presentan enlaces Ag-O, son solubles en agua y exhiben una moderada actividad antimicrobiana.

Por otra parte, los complejos que contienen enlaces Ag-S muestran una excelente actividad frente a bacterias, hongos y mohos si bien el intervalo de actividad antimicrobiana es menor que el mostrado por los complejos con enlaces Ag-N y Ag-O. Algunos ejemplos relevantes son: $\{Na[Ag(Htma)] \cdot 0.5H_2O\}_n$ (H_3tma = ácido tiomálico),^[29] $\{Na[Ag(mba)] \cdot H_2O\}_n$, $[Ag(Hmba)]_n$ (H_2mba = ácido 2-mercaptobenzóico),^[30] $\{Na[Ag(mba)] \cdot H_2O\}_n$, $[Ag(Hmba)]_n$ (H_2mna = ácido 2-mercaptonicotínico),^[31] compuestos que poseen una actividad significativa e incluso en el caso de $\{Na[Ag(mba)] \cdot H_2O\}_n$ uso comercial.^[30b]

Compuestos que contienen *enlaces* Ag-N y Ag-P como $[Ag(tetz)(PPh_3)]$, $[Ag(tetz)(PPh_3)_2]_n$ ($Htetz$ = tetraazol),^[19] $[Ag(imd)(PPh_3)_3]$ ($Himd$ = imidazol)^[32] o $[Ag(1,2,4\text{-triz})(PPh_3)_2]_n$ ($Htriz$ = triazol)^[21] no muestran ninguna actividad antimicrobiana. Tampoco la presentan compuestos con entorno $AgSP_2$ o $AgSP_3$, como por ejemplo $[Ag(Hmna)(PPh_3)_n]$, (H_2mna = ácido mercaptonicotínico; $n = 1$ ó 2).^[14]

No resulta fácil sistematizar toda esta información estructural y relacionarla con la actividad antimicrobiana pero parece que uno de los factores que condiciona tanto la actividad como el espectro de aplicación es el tipo de átomo dador coordinado a la plata(I); asimismo, la forma en que ambos átomos se enlazan es más importante que el grado de polimerización, la neutralidad o no del ligando,^[20] su solubilidad^[22] o la quiralidad o no de las estructuras poliméricas que se originan en estado sólido.^[27]

En esta línea, Nomiya y col. proponen que la moderada fortaleza del enlace Ag-N juega un importante papel en el espectro de actividad antimicrobiana. Si el mismo átomo de Ag tiene otros enlaces adicionales con elementos como S o P pueden inhibirse algunas reacciones de intercambio del ligando con ligandos biológicos con S o P como átomos dadores, lo que bloquea la actividad de los compuestos.^[19-21,32]

Esta hipótesis se ve también corroborada por el hecho de que complejos con enlace Ag-O son más activos que otros con enlaces Ag-P o Ag-S (Ag-O es un enlace más débil que Ag-P y Ag-S).^[25,27]

Aunque el mecanismo de la actividad antimicrobiana para todos los complejos de Ag(I) preparados no se conoce, sí se ha propuesto que el ión Ag(I) en disolución acuosa, actúa a través de:^[28,33]

- i) interferencia con el transporte electrónico.
- ii) unión al ADN.
- iii) interacción con la membrana celular.
- iv) interacción con el grupo tiol de ciertas enzimas, inhibiéndolas.

1.1.4.2 EL ORO EN MEDICINA: CRISOTERAPIA

Aunque fue usado en forma de amuletos y medallones para salvaguardar de los desastres y los malos espíritus y como metal en polvo fue utilizado en medicina desde los tiempos de las antiguas dinastías chinas y por varias culturas, incluyendo las tempranas civilizaciones egipcias, la que puede considerarse la primera aplicación moderna de sus compuestos se debe a Koch y es el uso de $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ para enfrentarse al bacilo de la tuberculosis.^[47] Esta aplicación provocó que se hiciese extensivo en Francia en los años 20-30 el uso de compuestos sulfurados de Au(I) en ensayos clínicos y aunque no resultaron eficaces contra la tuberculosis, los ensayos permitieron a Forrestier^[48] observar que pacientes con síntomas de tuberculosis y de artritis encontraban alivio en estos últimos pero no en los primeros.

Más adelante, en 1945, Black llevó a cabo un doble ensayo con tiomolato sódico de Au(I) y observó que era efectivo frente a la artritis reumatoide^[49] aplicándose desde entonces compuestos de oro en el tratamiento de esta enfermedad.

En estos momentos se llevan a cabo investigaciones, también prometedoras, en lo que se refiere a la utilización de estos compuestos en el tratamiento del cáncer, asma, malaria y SIDA.

1.1.4.2.1 Artritis reumatoide

La artritis reumatoide es una enfermedad, 2-3 veces más frecuente en mujeres que en hombres,^[50] que afecta aproximadamente al 1% de la población mundial, y se caracteriza por una inflamación crónica del tejido sinovial, que se extiende a lo largo de la parte superior del hueso, y produce un daño articular irreparable; es erosiva y proliferativa, apareciendo y desapareciendo periódicamente a lo largo de toda la vida de los afectados.

No se conoce una causa única desencadenante de la enfermedad, sinó que se cree que factores como la herencia, estrés físico, virus, accidentes, etc. pueden, aislados o conjuntamente, tomar parte en sus comienzos. La enfermedad en sí misma es sistémica, afectando a la mayoría de las articulaciones como un proceso autoinmune, en el que la presencia durante largos períodos de tiempo de un gran número de glóbulos blancos y

macrófagos en el tejido sinovial llega a destruirlo. Las actividades de muchas enzimas se ven modificadas por la inflamación y así, la producción del colágeno y el grado de entrecruzamiento de éste se ven afectados; se afecta asimismo la colagenasa, una enzima involucrada en el entrecruzamiento, y el propio colágeno dañado puede, por sí mismo, producir una inflamación que origina grandes cantidades de fluido en las articulaciones, lo que produce hinchazón y dolor.

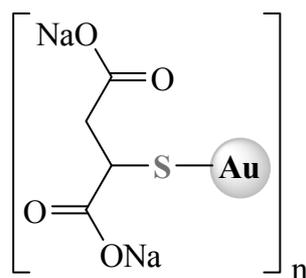
No existe cura conocida pero la enfermedad no es mortal y, en algunos casos, los menos, ocurre una remisión espontánea. En los primeros años de control de la actividad de la enfermedad debe iniciarse una terapia agresiva en los pacientes.

Los medicamentos que más se utilizan en la actualidad son compuestos de oro, penicilamina, cloroquina y salazopirina y de estos, los tres últimos, curiosamente, no fueron diseñados para su uso en la artritis. Así, la penicilamina empezó a usarse como un agente quelatante para el tratamiento de la enfermedad de Wilson, en la cual el cobre no se metaboliza correctamente y se acumula en el cuerpo; la cloroquina es un fármaco contra la malaria y la salazopirina, fue diseñada como un agente para tratar inflamaciones crónicas. Todos ellos son modificadores de la enfermedad, afectan a su bioquímica, pero su capacidad para reparar las articulaciones es muy limitada. Sin embargo, continúan usándose ya que producen, al menos, una remisión de los síntomas en muchos pacientes.

En el caso de los compuestos de oro los fármacos utilizados son de dos tipos: a) Inyectables; b) Administrados oralmente.

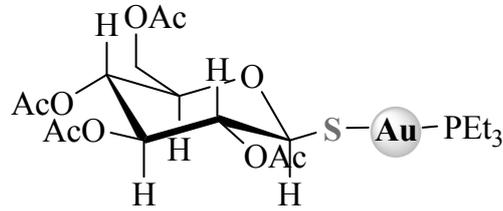
El inyectable más utilizado es la miocrisina (tiomalato sódico de oro (I)) y el único medicamento aprobado para administración oral es el auranofín (tetraacetiltiogluco-sa-trietilfosfina de oro (I)).

La miocrisina es un polímero con estructura de cadena abierta, en la que el ligando actúa como puente a través del átomo de S entre átomos de Au, que están coordinados linealmente; la ruptura del polímero se facilita por la adición de ligandos como cianuro o tioles.



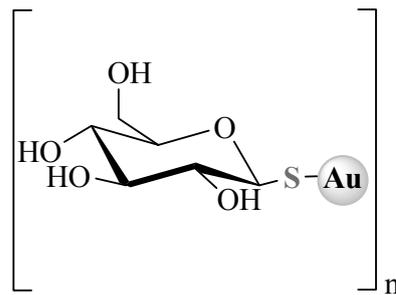
Tiomalato sódico de Au(I)
(MIOCRISINA)

El auranofin es un complejo monómero en el que la fosfina y el tioazúcar se coordinan al Au(I) en una disposición lineal; parece que la molécula intacta no se absorbe a través del intestino, sino que, probablemente, se deacetila enzimáticamente, y el metabolito que se origina, es el que se absorbe por el intestino.

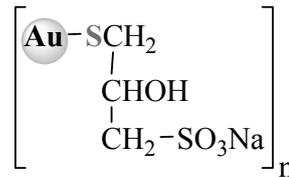


Tetraacetiltioglucosa-trietilfosfina Au(I)
(AURANOFIN)

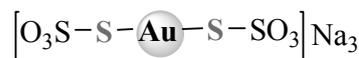
Otros tiolatos de oro (I) utilizados en menor extensión son la aurotioglucosa (Solganol), el aurotiopropanol sulfonato de sodio (Alocrisina), el aurotiosulfato sódico (Sanocrisina) y el complejo de oro (I) con el ácido 4-amino-2-mercaptobenzóico (Krysolgan); estos tiolatos son poliméricos en estado sólido y evolucionan en disolución formando anillos o cadenas.



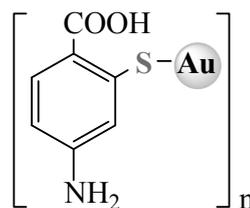
Aurotioglucosa
(SOLGANOL)



Aurotiopropanol sulfonato de sodio
(ALOCRISINA)



Aurotiosulfato sódico
(SANOCRISINA)



Complejo de Au(I) con ácido
4-amino-2-mercaptobenzóico
(KRISOLGAN)

1.1.4.2.1.1 Mecanismo de acción

A nivel inmunológico, cuando se desarrolla la enfermedad, alguna forma o estado de la articulación o del tejido sinovial produce antígenos que atraen a los macrófagos a la zona y estos destruyen a los antígenos utilizando para ello el ión superóxido, iones hidroxilo, radicales orgánicos y cloro, alguno de los cuales, puede salir de la célula.

Una vez que el proceso termina, los macrófagos pueden desaparecer y el dolor y la hinchazón asociados a la respuesta inmune deberían cesar, pero por alguna razón, esto no ocurre en la artritis. En lugar de esto, las células forman grupos con un macrófago en el centro y con células inmunológicas T y B rodeándolo, generándose una sustancia que ataca a cuerpos extraños de los tejidos. En el caso de la artritis parece que este proceso se mantiene demasiado tiempo y perjudica a la articulación, bien por la liberación de los radicales anteriormente citados o bien por la liberación de ciertas enzimas.

El oro es absorbido en la membrana donde puede actuar como capturador de radicales libres^[53-58] tales como el oxígeno excitado singlete,^[59] o peroxinitrito, (ONOO⁻). Debido a la rápida interacción de NO, O₂ y O₂ con los complejos de oro (I) estos pueden inhibir la formación de ONOO⁻ tan pronto como se forma mediante una reacción producida por una transferencia de electrones.^[58]

Aunque se han propuesto numerosas vías para explicar los efectos terapéuticos de los compuestos de Au(I) no se comprende muy bien su base molecular; lo más probable es que su actividad sea debida a una combinación de efectos biológicos.^[60] Así, el oro puede reemplazar al Zn(II) en el enzima colagenasa de neutrófilo inhibiendo así la proteína,^[61] o puede interferir con la homeostasis del ion Cu(I) uniéndose a los factores de transcripción sensibles a Cu(I) y a otras proteínas transportadoras de Cu(I).^[62] Además, el oro también puede inhibir la proliferación de células T y modular el sistema inmune,^[63] modificar la permeabilidad de la membrana mitocondrial,^[64] inhibe la osteoclastia,^[65] inhibe la activación del factor de transcripción NF-κB responsable de la formación de TNF^α y otra serie de citoquinas claves en la inflamación,^[66] así como la actividad de las cisteinas, una familia de homólogos de enzimas dependientes de cisteína que están implicadas en la inflamación y en la destrucción de las articulaciones.^[60]

1.1.4.2.1.2 Distribución de los fármacos *IN-VIVO*

La diferencia en el sistema de administración, miocrisina se suministra en inyecciones de 50 mg una vez por semana, y auranofin en dosis orales diarias de 500 mg, y la diferente reacción inicial puede propiciar una distinta distribución del oro en el cuerpo.

La inyección de *miocrisina* introduce al fármaco directamente en el músculo, lo que permite que el metal llegue rápidamente al torrente sanguíneo. La mayoría se encuentra inicialmente libre pero interacciona rápidamente con la albúmina (se encontró que esta unión se localiza en la cys34)^[67] y otras proteínas (estudios *in vitro* concluyen que el oro puede reaccionar con grupos disulfuro presentes en las proteínas).^[51] Aproximadamente el 80% del oro se encuentra en la albúmina y el 20% restante se distribuye entre otras proteínas, mayoritariamente en la gammaglobulina.

Un aspecto interesante en relación con la distribución del metal en el organismo está relacionado con el hábito de fumar del paciente tratado. En los no fumadores se confina principalmente en la membrana celular pero en los fumadores se transfiere al citosol en cantidades significativas.^[68] La cantidad transferida está relacionada con el número de cigarrillos fumados, por lo que se cree que los elevados niveles de ion cianuro e ion tiocianato que poseen los fumadores favorecen la formación de oro-complejos, los cuales pueden ser fácilmente transportados a través de la membrana.^[69]

Por su parte el *auranofin* se administra de forma oral, así que su entrada se produce a través del sistema intestinal y parece que el grupo trietilfosfina es particularmente efectivo para lograr una absorción eficaz.

Estudios con cerdos de Guinea^[69] revelan que la mucosa de la membrana estomacal se hincha y la membrana almacena concentraciones de metal muy altas, las cuales alcanzan un máximo cinco horas después de su administración y desaparecen en su mayoría tras veinticuatro horas. Además, el oro puede entrar al sistema a través de los intestinos, donde también existe una concentración significativa. Se espera que algo de oro reaccione en el tubo digestivo con la metalotioneína, una proteína almacenadora, rica en grupos sulfidrilo y que también se une a otros metales como Cu y Zn; sin embargo, la mayor parte del oro pasa rápidamente al torrente sanguíneo ya que la unión Au-metalotioneína no lo retiene.

La mayor diferencia entre miocrisina y auranofin es que la concentración de oro en sangre es mucho más alta en las células tras la terapia con auranofin, tanto para fumadores como para no fumadores, aunque el nivel de concentración en fumadores continúa siendo mayor. Estudios radioactivos de estos compuestos indican que los ligandos se encuentran parcialmente reemplazados y así, la trietilfosfina se reemplaza rápidamente por glutatona. En los glóbulos rojos, que son las células predominantes de la

sangre, hay una concentración 2000 μM de glutatona, por lo que lo más probable es que la trietilfosfina no esté unida ya significativamente al oro en este medio.

1.1.4.2.1.3 Reacciones con enzimas

Los compuestos de oro parecen inhibir la actividad de varios sistemas enzimáticos, especialmente los que poseen grupos sulfidrilo. Se han llevado a cabo estudios sobre los principales objetivos de acción y entre los más realistas están la glutatona peroxidasa, la glutatona-s-transferasa (se ve significativamente afectada por los compuestos de oro en el hígado de rata), enzimas lisosómicos, enzimas que afectan al ión superóxido y la colagenasa.

Cualquiera de estos enzimas u otros todavía no investigados en detalle podrían, en principio, ser responsables de efectos importantes en la utilización de oro-complejos en el tratamiento de la artritis pero son necesarios estudios en detalle que tengan en cuenta la naturaleza crónica de la artritis reumatoide y no la confundan con una respuesta inflamatoria aguda.

1.1.4.2.2 Cáncer

La investigación de la actividad antitumoral de compuestos de oro se desarrolló a lo largo de los últimos años^[70-72] y se basó en:

- 1). Analogías entre los complejos planocuadrados de Pt (II) y Au (III), ambos iones d^8 . Para ellos se supone un mecanismo de acción similar al de cisplatino, es decir, interacción con el ADN y disrupción de los procesos celulares normales.^[73]
- 2). Efectos inmunomoduladores de los compuestos antiartríticos de Au (I) y,
- 3). Complejación de Au (I) y Au (III) con agentes antitumorales conocidos para formar nuevos compuestos con actividad incrementada.

Así, por ejemplo, se descubrió que auranofín poseía actividad frente a la línea celular HeLa *in vitro* y frente a la leucemia P388 *in vivo*, lo que llevó al desarrollo de análogos de auranofín pero su espectro de actividad fue limitado. Por otra parte, complejos de Au(I) han mostrado propiedades citotóxicas frente a numerosas líneas celulares, y alguno de ellos es efectivo, en líneas celulares resistentes al cisplatino.^[71,72]

Aunque se ha documentado que algunos complejos de Au(I) interaccionan con el ADN o con ADN polimerasas, estos, deben además interaccionar con otros sitios celulares y la mitocondria parece ser la mejor candidata.^[74] Estudios recientes^[74-76] muestran la actividad antimitocondrial de estos compuestos así como la capacidad inhibitoria, en concentraciones del orden de nanomolar, de la actividad de la tioredoxina

reductasa,^[77,78] objetivo muy específico de la mitocondria y, en algunos casos, se ha comprobado la inhibición de la glutatona reductasa;^[78] estos datos abren nuevas posibilidades para el desarrollo de compuestos antitumorales ya que pueden usarse para potenciar su actividad citotóxica y también para prevenir el desarrollo de la resistencia a los fármacos.^[79]

Entre los compuestos de Au(I), los tiolatos de Au(I) con fosfinas son más activos que los correspondientes tiolatos de oro, lo que indica la importancia del ligando fosfina en la actividad. Se han preparado un considerable número de complejos que contienen el fragmento S-Au-P y se han realizado estudios sobre su citotoxicidad,^[71] pero sólo un número limitado de ellos, [Au(PR₃)(HL)] (HL = 2,3 y 4-sulfanilbenzoato; R = Cy, Et, Ph)^[72,80] contienen en el ligando, un grupo ácido carboxílico como segundo grupo dador además del átomo de S. El estudio de la citotoxicidad *in vitro* de estos compuestos frente a un panel de siete líneas celulares cancerígenas humanas muestra una actividad moderada-alta y, en todos ellos, una alta actividad y una potencia mucho mejor que la de cisplatino y que la de otros tioles de Au(I).^[71]

1.1.4.2.3 Enfermedades bacterianas y víricas

La actividad antimicrobiana de los derivados de oro se conoce desde finales del siglo XIX, cuando se observó que el cianuro de oro era activo contra *M. tuberculosis*.^[10,47]

Algunos de los complejos de Au(I) de los que se ha estudiado su **actividad antimicrobiana** son:

[Au(SCN)(PMe₃), que] presenta actividad contra bacterias Gram-positivas y frente a *C. Albicans*.^[81] [Au(cis-PPh₂-(CH=CH)(PPh₂)₂)]Cl y [Au(PPh₂(CH₂)(PPh₂)₂)]Cl, ambos complejos tetraédricos con un entorno AuP₄, muestran actividad moderada frente a *S. Aureus* y a *C. Albicans*, pero no muestran actividad frente a *E. Coli* y *P. Aeruginosa*.^[35] [Au(tetz)(PPh₃)] (Htetz = tetraazol) presenta poca actividad frente a bacterias Gram-positivas.^[19] [Au(Hmna)(PPh₃)] (H₂mna = ácido mercaptonicotínico; entorno AuSP), es activo frente a bacterias Gram-positivas pero no frente a Gram-negativas.^[14] [Au(1,2,4-triz)(PPh₃)₂] (Htriz = triazol), [Au(pz)(PPh₃)] (Hpz = pirazol) y [Au(imd)(PPh₃)] (Himd = imidazol), muestran buena actividad y selectividad frente a *B. Subtilis* y *S. Aureus*, baja actividad frente a *S. Cerevisiae* o *C. Albicans* y son inactivos frente a bacterias Gram-negativas y mohos.^[82] [Au(1,2,3-triz)(PPh₃)] y [Au(1,2,4-triz)(PPh₃)₂] muestran buena actividad frente a bacterias Gram-positivas, moderada frente a hongos y nula frente a bacterias Gram-negativas.^[83]

La selectividad comúnmente mostrada por estos compuestos con enlaces Au-PPh₃ frente a bacterias Gram-positivas y levaduras es digna de mención. Sin embargo,

3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

complejos similares como $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{tsa})_2]$ (H_2tsa = ácido tiosalicílico) y $\text{H}[\text{Au}(\text{Hmna})_2]$ (H_2mna = ácido mercaptonicotínico), ambos con un entorno AuS_2 y sin una fosfina como coligando, sólo muestran actividad antibacteriana.^[82]

Novelli y col. han establecido que la actividad antimicrobiana de los complejos de Au(I) frente a bacterias Gram-positivas y hongos observadas en siete complejos con entornos AuSP no sólo está relacionada con el contenido en este metal, sino también con la naturaleza de los ligandos fosfina y aminotiol a los cuales está unido el oro.^[84]

Como se ha indicado en el apartado 1.1.4.1, la mayor o menor facilidad de reemplazamiento del ligando de coordinación por ligandos biológicos determina la actividad antimicrobiana de los complejos de Ag(I). En el caso del Au(I), el reemplazamiento del ligando en complejos con entornos AuSP y AuNP (formación de un nuevo enlace Au-S o Au-N y retención del enlace Au-P) está altamente relacionado con la actividad observada frente a bacterias Gram-positivas y la facilidad de dicho reemplazamiento, lo está con la intensidad de ésta actividad.^[85]

Algunos compuestos de oro han sido recientemente ensayados *in vitro* frente al **virus de inmunodeficiencia humana (HIV)**.^[86] El interés de utilizar la crisoterapia contra el SIDA se incrementó por el hecho de que pacientes con esta enfermedad que no toleran los medicamentos estandar anti-HIV experimentan un aumento en las células T+CD4 cuando son tratados con auranofín para combatir la artritis psoriásica, en contraste con el irreversible decrecimiento de estas células en los pacientes no tratados.^[87]

Por otra parte, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ inhibe la proliferación del HIV en cultivos de células T₉ (CD4 + cél.T) a niveles bajísimos y podría usarse para tratar el SIDA combinándolo con otros medicamentos.

1.1.4.2.4 Asma

Experimentos llevados a cabo en Japón sugieren que la crisoterapia (en particular el tratamiento con aurotioglucosa) puede ser un tratamiento efectivo frente a esta enfermedad; al igual que en la artritis reumatoide, una proporción significativa de pacientes presentan efectos secundarios, si bien muchos pueden continuar el tratamiento tras descansar por un tiempo.^[88-90]

1.1.4.2.5 Malaria

Muchos medicamentos contra la malaria exhiben efectos farmacológicos similares a los de los compuestos de oro que normalmente se usan para tratar la artritis reumatoide, lo que sugiere que deben existir coincidencias en el mecanismo de acción antiartrítico y antimalaria. El complejo de trifenílfosfina oro (I) con cloroquina (CQ), $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{CQ})]$ muestra una actividad prometedora contra dos tipos de malaria, por ello, el papel del oro como potenciador de la actividad antimalaria está siendo estudiado.^[91-94]

1.2 OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

Los comentarios anteriores ponen de manifiesto el amplio abanico de actividad farmacológica que pueden desplegar los elementos plata y oro.

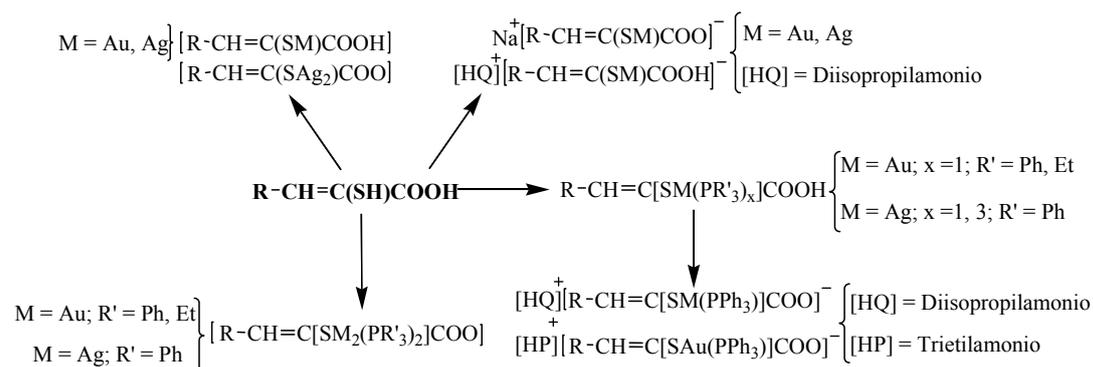
Con el ánimo de contribuir, por una parte, a la síntesis de nuevos compuestos de estos metales que pudieran presentar actividad antiartrítica, antitumoral o antimicrobiana y, por otra, generar una colección de compuestos que permitiera un análisis futuro de la relación estructura-actividad se planteó en este trabajo la preparación de nuevos tiolatos de Au(I) y Ag(I). Ya que en su introducción en el organismo juega un importante papel la presencia de grupos que contribuyan a mejorar la solubilidad de los compuestos, se ha seleccionado un grupo de ligandos tiolato en los cuales es posible introducir de forma sencilla diferentes grupos R que pueden originar una amplia variabilidad estructural. Estos ligandos contienen asimismo un segundo grupo dador, ácido carboxílico, que podría ser desprotonado y permitir la incorporación de diferentes cationes y, además, podría permitir la formación de compuestos dinucleares.

Se pretende, pues, la preparación de una serie de compuestos de Ag(I) y Au(I) derivados de los ácidos 3(aril)-2-sulfanilpropenóicos (1) (H₂L) que puedan presentar un potencial interés terapéutico.



La investigación se llevó a cabo siguiendo el plan de trabajo que se describe a continuación:

- Preparación y caracterización de cada uno de los ligandos.
- Preparación y caracterización de los complejos que se detallan en el siguiente esquema:



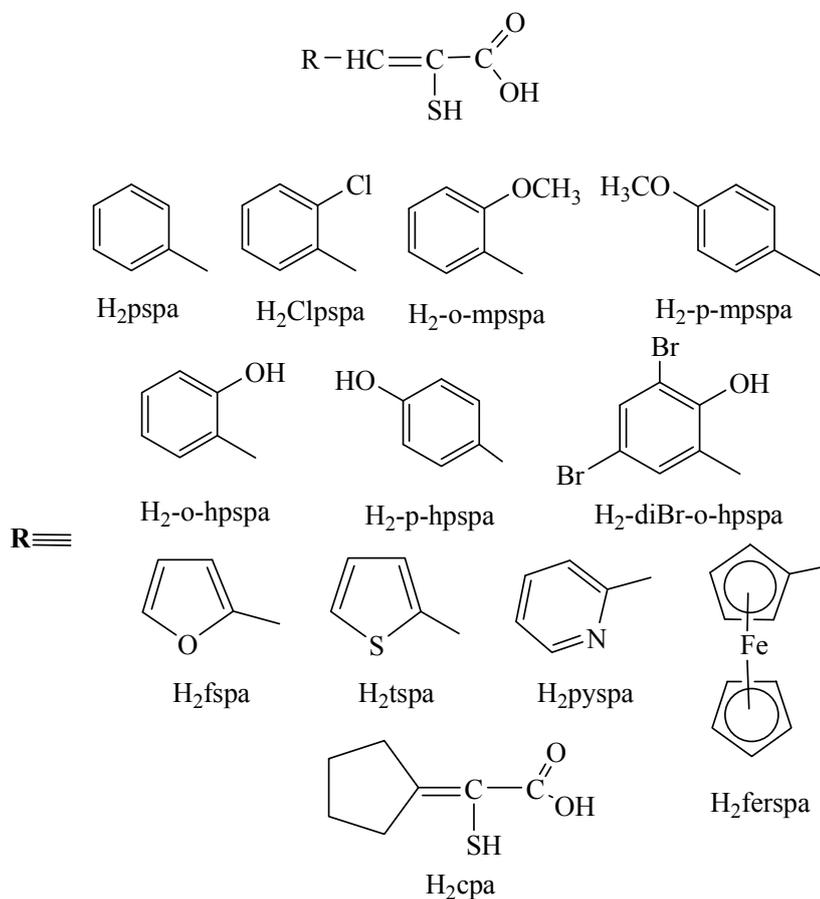
3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

- Análisis químico y estudio de las características físicas de los complejos aislados.
- Estudio estructural de los complejos en estado solido:
 - Espectrometría de Masas
 - Espectroscopia vibracional, IR y Raman.
 - Difracción de rayos X.
- Estudio en disolución
 - Solubilidades en medios de diferente constante dieléctrica.
 - Espectroscopia de RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{109}Ag).
- Análisis preliminar de la actividad citostática *in vitro* frente a las líneas celulares HeLa, A2780 y A2780cis de los complejos de oro que contienen trifenilfosfina.
 - Análisis preliminar de la actividad antiinflamatoria *in vivo* de los complejos de oro que contienen trietilfosfina.
 - Análisis preliminar de la actividad antimicrobiana de los complejos de plata.

A continuación se describen algunas características de los ligandos seleccionados y se presenta una panorámica estructural de compuestos relacionados.

1.3 ÁCIDOS SULFANILPROPENÓICOS

Los ligandos elegidos para el desarrollo del trabajo son los ácidos 3-aryl-2-sulfanilpropenóicos que se recogen en el esquema:



Se incorpora, además, el ácido 2-(ciclopentiliden)-2-sulfaniletenoico (H_2cpa) como el único ejemplo que se ha logrado sintetizar de una serie que pretendía incorporar diferentes anillos directamente enlazados al átomo de C que contiene los grupos SH y COOH.

Como puede apreciarse, se trata de una amplia variedad de ligandos en los que el grupo R incorpora elementos o grupos que pudieran propiciar, por una parte, interacciones inter o intramoleculares adicionales a las establecidas a través de los grupos sulfanil o carboxilato presentes en la estructura sulfanilcarboxílica. Por otra parte, alguno

de estos constituyentes o grupos pueden aportar a los compuestos preparados características de hidro o lipofilia interesantes.

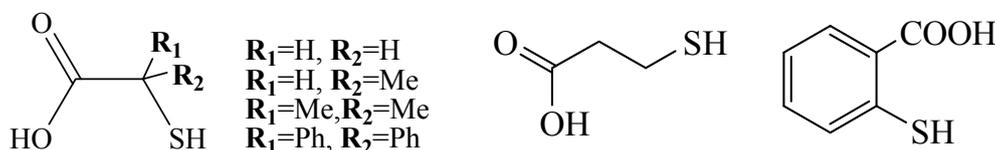
Los ácidos sulfanil propenóicos presentan capacidad inhibidora de la actividad enzimática^[95] y además, son especies que presentan gran interés como potenciales antídotos frente a las intoxicaciones por metales pesados debido a su habilidad quelatante.^[96-98] Los agentes quelatantes que contienen grupos tiol pueden competir con los ligandos biológicos por los iones metálicos e invertir la acción tóxica de dichos metales.

Estudios realizados por Izquierdo y col.^[99] demuestran que la presencia de un grupo R-aril confiere mayor estabilidad a los complejos con respecto a los formados con los ácidos α -sulfanilpropenoicos, debido a que el grupo aril influye en la ionización tanto del grupo tiol como en la del grupo carboxilo. Además, la presencia de un doble enlace en la molécula confiere una mayor estabilidad a los complejos con respecto a los derivados de ácidos 3-aril-2-sulfanilpropanoicos.^[100]

1.4 REVISIÓN ESTRUCTURAL DE SULFANILCARBOXILATOS COMO LIGANDOS

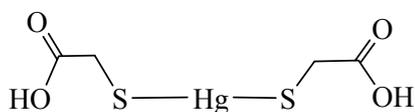
Una revisión estructural de todos los complejos con ligandos que poseyeran los grupos sulfanil y carboxilato tendría una enorme complejidad ya que incorporaría, por ejemplo, toda la química de coordinación de aminoácidos como cisteína o penicilamina, glutatona y especies aún más complejas. Por ello, se ha decidido circunscribir la revisión a aquellos ligandos más próximos estructuralmente a los utilizados en este trabajo. Así, se seleccionaron aquellos que contienen únicamente un grupo SH y un grupo COOH con una separación entre ambos de 1 ó 2 átomos de C.

Se describen en lo que sigue complejos de los siguientes ligandos:

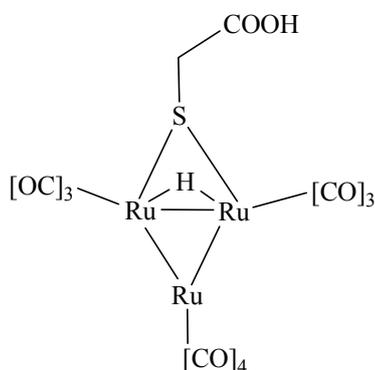


Empleando los criterios siguientes:

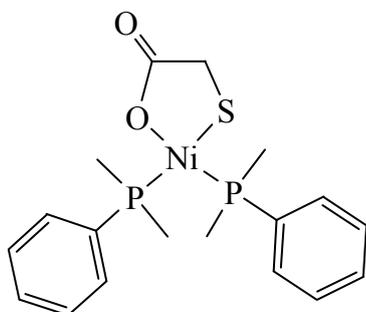
- Respetar, siempre que fue posible, la formulación y nomenclatura que figuran en el artículo original.
- Reservar el término ligando para el sulfanilcarboxilato aunque en la estructura coexista con otro u otros ligandos adicionales.
- Agrupar al final de la revisión los complejos de Ag y Au con estos ligandos.



Dos ligandos se enlazan a un átomo de Hg a través del átomo de S [S-Hg: 2.339(2) Å]; se forman, además, interacciones S-Hg intermoleculares, (S-Hg': 3.378 Å), que originan una estructura en zig-zag. El grupo ácido carboxílico, no desprotonado, establece interacciones de enlace hidrógeno con moléculas vecinas.



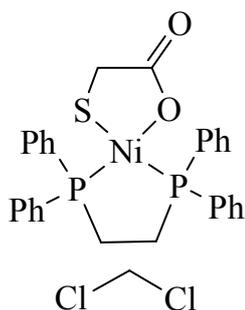
El átomo de S del ligando se enlaza a dos fragmentos $\text{Ru}(\text{CO})_3$ [S-Ru: 2.387(6) y 2.388(3) Å]. El grupo ácido carboxílico no establece ningún tipo de interacción.



El ligando mercaptoacetato quelata al átomo de Ni mediante los átomos de S y de O [Ni-S: 2.171(1) y Ni-O: 1.891(3) Å]. No existen interacciones entre las unidades aisladas.

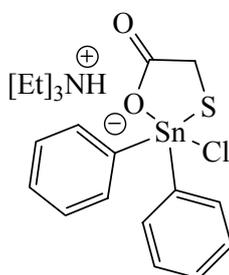
(MOYTID) $[\text{Ni}(\text{OOCCH}_2\text{S}-\mu^2\text{O,S})(\text{dppe})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ^[103]

(dppe = difenilfosfinoetano)



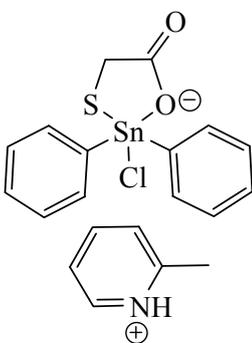
El ligando mercaptoacetato quelata al átomo de Ni mediante los átomos de S y de O [Ni-S: 2.167(1) y Ni-O: 1.888(2) Å]. No existen interacciones entre las unidades aisladas.

(GURRAM01) $\{[\text{Ph}_2\text{SnCl}(\mu^2\text{-SCH}_2\text{COO})][\text{HNEt}_3]\}$ ^[104]

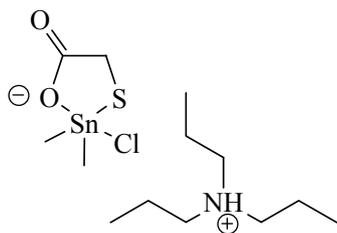


El ligando se encuentra bidesprotonado y se enlaza al átomo de Sn a través de los átomos de S [Sn-S: 2.399(2) Å] y de O [Sn-O: 2.228(4) Å] actuando como bidentado quelato. El átomo de O no coordinado del grupo carboxilato interacciona mediante un enlace hidrógeno con el ion trietilamonio.

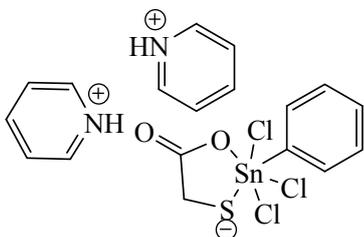
(RASZUH) $\{[\text{Ph}_2\text{SnCl}(\mu^2\text{-SCH}_2\text{COO})][\alpha\text{metilpiridinium}]\}$ ^[105]



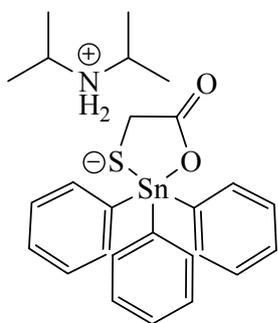
En la unidad asimétrica del cristal hay dos moléculas con parámetros ligeramente diferentes; en ambas, el ligando se enlaza al átomo de Sn a través de los átomos de S [Sn-S: 2.396(6), 2.402(6) Å] y de O [Sn-O: 2.247(8), 2.181(9) Å] actuando como bidentado quelato. El átomo de O no coordinado del grupo carboxilato interacciona mediante un enlace hidrógeno con el ion metilpiridinium.



El ligando se enlaza al átomo de Sn a través de los átomos de S [Sn-S: 2.4026(12) Å] y de O [Sn-O: 2.213(2) Å] actuando como bidentado quelato. El átomo de O no coordinado del grupo carboxilato interacciona mediante enlace hidrógeno con el ion tripropilamonio.

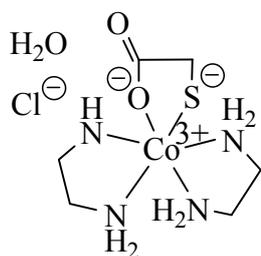


El ligando se encuentra bidesprotonado y se enlaza al átomo de Sn a través de los átomos de S [Sn-S: 2.413(14) Å] y de O [Sn-O: 2.174(3) Å] actuando como bidentado quelato. El átomo de O no coordinado del grupo carboxilato interacciona mediante enlace hidrógeno con uno de los iones piridinium; el otro ion establece un enlace hidrógeno con uno de los átomos de cloro coordinados al átomo de Sn.



El ligando mercaptoacetato quelata al átomo de Sn mediante los átomos de S y de O [Sn-S: 2.432(1) y Sn-O: 2.608(3) Å]. El grupo carboxilato interacciona mediante enlaces hidrógeno con dos iones diisopropilamonio que, a su vez, interaccionan con otro anión [Sn(C₂H₂O₂S)-(C₆H₅)₃]⁻ formando así un dímero.

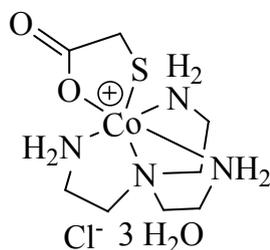
(MCENCO) [Co(en)₂(SCH₂COO)]Cl·H₂O^[109] (en = etilendiamina)



El ligando bidentado quelata al átomo de Co a través de los átomos de S [Co-S: 2.243(2) Å] y de O [Co-O: 1.918(3) Å]. Un átomo de O del grupo carboxilato interacciona mediante enlace hidrógeno con un átomo de N de otro catión y está próximo a otros dos átomos de N; además, el otro átomo de O interacciona con otro átomo de N de una molécula vecina.

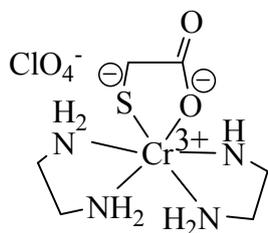
(NIQHEA) t-[Co(ma)(tren)]Cl·3H₂O^[110]

(ma = 2-mercaptoacetato, tren = tris(2-aminoetil)amina tetradentada)

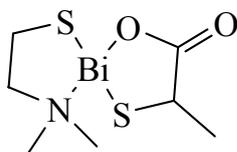


El ligando se une al átomo de Co a través de los átomos de S [Co-S: 2.232(4) Å] y de O [Co-O: 1.919(4) Å]. Existen interacciones de enlace hidrógeno entre un átomo de O del grupo carboxilato y las moléculas de agua presentes en el cristal.

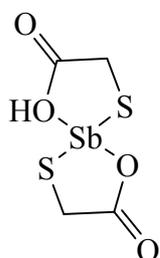
(MCENCR) [Cr(en)₂(SCH₂COO)]ClO₄^[109]



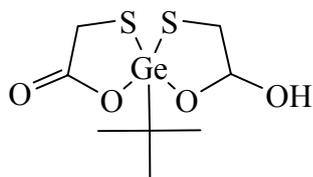
El ligando quelata al átomo de Cr a través de los átomos de S [Cr-S: 2.337(2) Å] y de O [Cr-O: 1.966(3) Å]. Un átomo de O del grupo carboxilato interacciona mediante enlace hidrógeno con dos átomos de N de un catión vecino y el otro átomo de O forma un enlace hidrógeno, el más corto encontrado en el cristal, con otro átomo de N de una unidad vecina [O(1)···H(48)-N(4), O-H 2.1 Å, O-N 2.98 Å].



El ligando se une al átomo de Bi a través de los átomos de S y de O [2.548(7) y 2.30(2) Å, respectivamente] actuando como bidentado quelato.

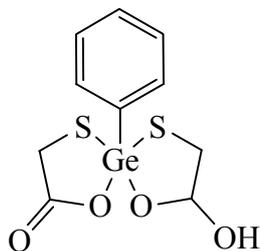


Dos ligandos, uno bidesprotonado y otro monoprotonado, se coordinan al átomo de Sb por 2 átomos de S y dos átomos de O (Sb-S: 2.426, 2.431 Å y Sb-O: 2.304, 2.255 Å). Se originan así dos anillos de cinco miembros en torno al metal. En (SBHTGL10) se establecen interacciones de enlace hidrógeno entre los grupos carboxilato de moléculas vecinas formando una estructura en forma de cadena; en (SBHTGL11) el carboxilato además de este enlace establece un enlace hidrógeno con el átomo de S de uno de los ligandos de una molécula vecina lo que origina una lámina.



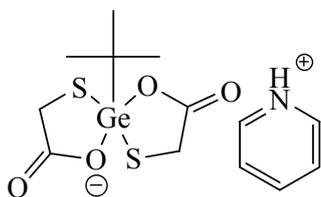
Dos ligandos mercaptoacetato, uno monoprotonado y otro no, se enlazan a un átomo de Ge actuando como bidentados quelato [Ge-S: 2.2191(5), Ge-O: 2.045(1) Å; Ge-S: 2.2143(5), Ge-O: 2.043(1) Å]; se establecen enlaces hidrógeno intermoleculares entre el fragmento C-OH de una molécula y el C=O de otra.

(OMEPUR) [PhGe(SCH₂CO₂)₂H]^[115]



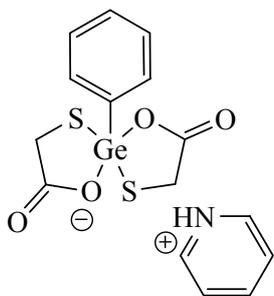
Al igual que en el caso anterior los dos ligandos tiolato se enlazan al átomo de Ge [Ge-S: 2.2036(6), Ge-O: 2.095(1)Å; Ge-S: 2.2143(5), Ge-O: 2.1982(6) Å]. De nuevo, se forman enlaces hidrógeno entre el fragmento C-OH de una molécula y el C=O de la vecina formando una cadena.

(OMEQEC) [^tBuGe(SCH₂CO₂)₂][C₆H₅NH]^[115]



Los dos ligandos tiolato se enlazan al átomo de Ge adoptando una disposición *trans* uno respecto al otro. Ambos actúan como bidentados quelato con distancias Ge-S 2.222(1) Å en ambos ligandos y distancias Ge-O 2.009(3) y 2.1969(3). El átomo de O no coordinado del grupo carboxilato de uno de los ligandos forma enlaces hidrógeno con el ion piridinium.

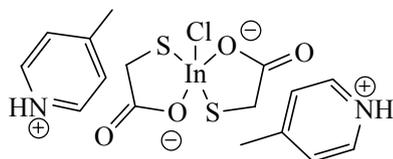
(OMEQAY) [PhGe(SCH₂CO₂)₂][C₆H₅NH]^[115]



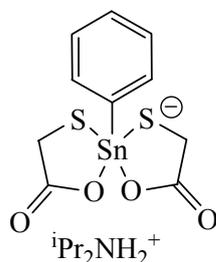
En este caso los dos ligandos tiolato se disponen también con una geometría *trans* en torno al átomo metálico uniéndose a él a través del átomo de S y del de O. Las distancias Ge-S son 2.2202(5) y 2.2135(5) Å y las Ge-O 1.9463(11) y 2.0330(11) Å. Uno de los ligandos establece un enlace de hidrógeno con el ion piridinium a través del átomo de O no coordinado



(4-Mepy = 4-metilpiridina)



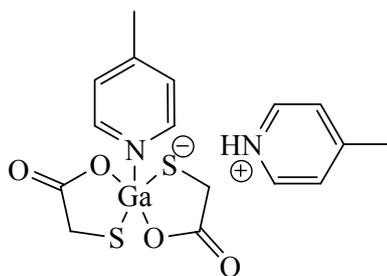
Los dos ligandos actúan como bidentados quelatando al átomo metálico. Las distancias In-S son 2.407(2) y 2.409(2) Å y las In-O 2.210(4) y 2.233(4) Å. Ambos ligandos se disponen de nuevo en una geometría *trans* en torno al átomo de In y se establecen enlaces hidrógeno entre el fragmento C-O no coordinado de cada ligando y la amina protonada.



Los dos ligandos tiolato quelatan al átomo de Sn mediante el átomo de S y el de O.

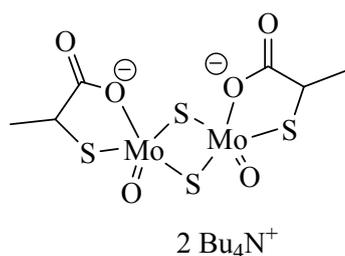


(4-Mepy = metilpiridina)



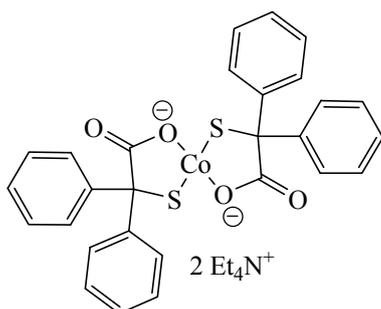
Los ligandos actúan como bidentado quelato adoptando una disposición *trans*. Una de las distancias Ga-O es mayor que la otra [2.039(3) frente a 1.969(3) Å], lo que se atribuye a la existencia de un enlace hidrógeno entre la amina protonada y el O con la distancia de enlace Ga-O.

(REFSUR) [$n\text{Bu}_4\text{N}$] $_2$ [$\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{SCOO})_2$] $^{[119]}$



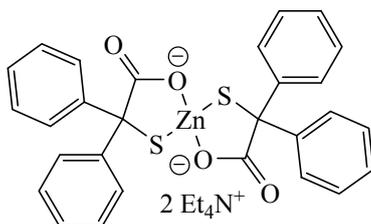
La estructura está compuesta por dos cationes tetrabutilamonio y el complejo aniónico dinuclear $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{SCOO})_2]^{2-}$ en el que los ligandos se coordinan al átomo de Mo a través de los átomos de S y de O.

(QALBAG) (NEt_4) $_2$ [$\text{Co}\{\text{Ph}_2\text{C}(\text{S})\text{COO}\}_2$] $^{[120]}$



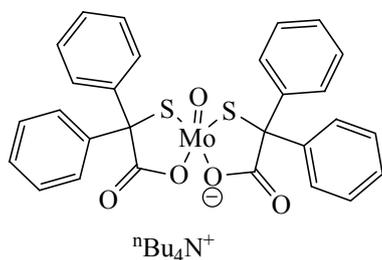
Los ligandos actúan como bidentados quelato coordinándose al metal a través del átomo de S y de un átomo de O del grupo carboxilato, [Co-S: 2.283(2) y 2.2483(15) Å y Co-O: 1.958(4) y 1.980(3) Å].

(QAKZUX) (NEt_4) $_2$ [$\text{Zn}\{\text{Ph}_2\text{C}(\text{S})\text{COO}\}_2$] $^{[120]}$

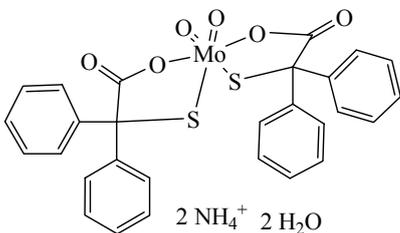


Los ligandos actúan como bidentados quelato coordinándose al metal a través del átomo de S y de un átomo de O del grupo carboxilato, [Zn-S: 2.288(2) y 2.2584(15) Å y Zn-O: 1.976(4) y 1.998(3) Å].

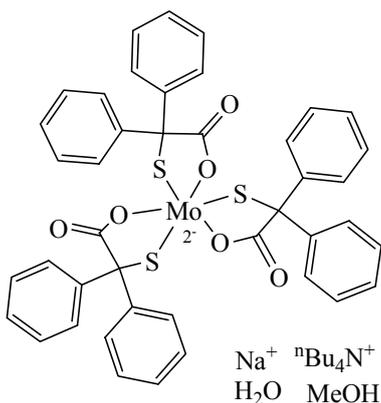
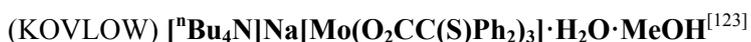
(SOLCIF) ($n\text{Bu}_4\text{N}$)[$\text{MoO}(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2$] $^{[121]}$



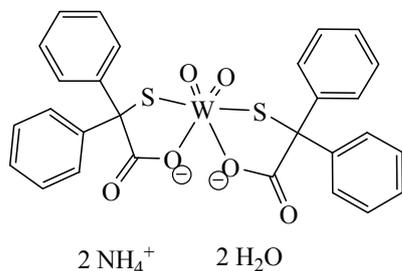
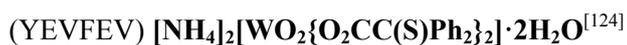
Los ligandos se enlazan al metal a través del átomo de S y de uno de los átomos de O del grupo carboxilato actuando como bidentados quelato [Mo-S: 2.342(3) Å y Mo-O 1.999(6) Å].



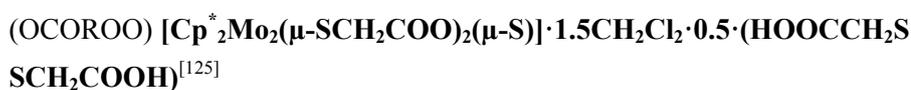
Los aniones presentes en el cristal contienen 2 ligandos coordinados al átomo de Mo a través de los átomos de S y de O, actuando como bidentados quelato en disposición *cis*. En el cristal existen interacciones de enlace hidrógeno entre el ion amonio y el átomo de oxígeno no coordinado de los ligandos mercaptobenzoato; además, cada uno de los átomos de O del grupo carboxilato se enlaza a una molécula de agua formando así una estructura polimérica.



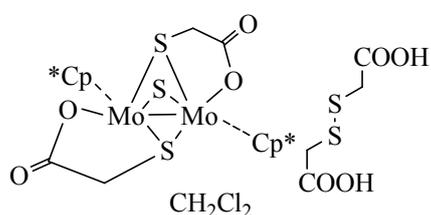
El cristal está formado por el anión, un catión sodio, un catión tetrabutilamonio y una molécula de agua y otra de metanol. La estructura del anión puede describirse como un complejo mononuclear de Mo(IV) donde éste está hexacoordinado y unido a un átomo de O y al átomo de S de tres ligandos tiolato que actúan como bidentados quelato. Las distancias medias Mo-O y Mo-S son 2.076(9) y 2.291(4) Å respectivamente. El poliedro formado por MoS_3O_3 concuerda con una geometría de coordinación prisma-trigonal siendo el valor medio de los ángulos de torsión entre los planos de los 3 átomos de S y los 3 átomos de O de 4.7°, valor este más cercano al límite de la geometría prisma-trigonal (0°) que al valor para una geometría octaédrica (60°). El valor del ángulo diedro entre esos mismos planos (0.62°) indica que son prácticamente paralelos. Los iones Na^+ ocupan posiciones entre los complejos aniónicos coordinándose a tres grupos carboxilato y poseen una coordinación de prisma-trigonal con los 3 átomos de O del grupo carboxilato ocupando una cara y dos moléculas de agua y una de metanol ocupando la otra.



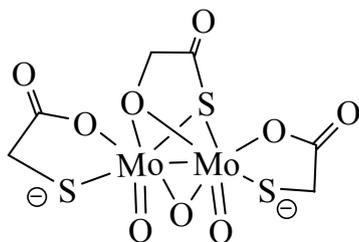
La estructura está compuesta por cationes amonio, moléculas de agua y un anión complejo en el que el átomo de W posee un entorno octaédrico distorsionado, coordinándose a dos ligandos bidesprotonados que actúan como bidentado quelato [W-O: 2.140(7) y W-S: 2.419(4) Å]. Los átomos de S están en disposición *cis* respecto a los grupos oxo coordinados al W. Existen interacciones de enlace hidrógeno entre los átomos de O del grupo carboxilato, las moléculas de agua y los cationes amonio, lo que origina una estructura polimérica.



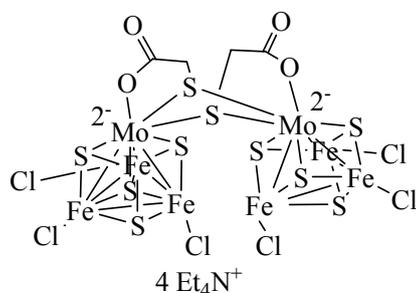
(Cp* = pentametilciclopentadienilo)



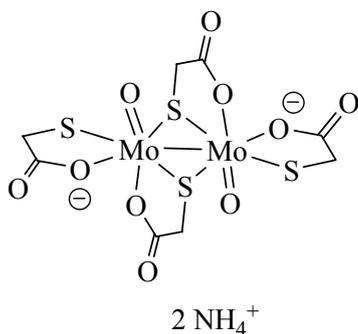
En la estructura está presente un ligando bidesprotonado por cada átomo de Mo. Este ligando actúa como quelato uniéndose al metal a través del átomo de S y de un átomo de O del grupo carboxilato. El átomo de S se une además a otro centro metálico de Mo de otra unidad $\text{Cp}^*\text{Mo}(\mu\text{-SCH}_2\text{COO})$ formando un dímero que contiene un núcleo Mo_2S_2 de 4 miembros. El puente sulfuro Mo-S-Mo debe provenir necesariamente de la ruptura del enlace C-S de un ligando tiolato. Además, en la estructura está presente la especie $\text{HOOCCH}_2\text{SSCH}_2\text{COOH}$ que contiene una unión S-S y se formó como resultado de la oxidación del ligando.



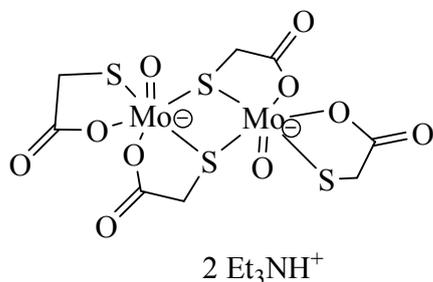
El cristal está formado por un anión dímero de Mo y cationes tetrabutilamonio, además de una molécula de agua por átomo de Mo. En el anión, cada Mo está coordinado a un ligando bidesprotonado que actúa como quelato a través del átomo de S y de un átomo de O del grupo carboxilato. La geometría octaédrica distorsionada de cada Mo se completa con la coordinación de un grupo oxo terminal, un grupo oxo puente y un nuevo ligando que actúa como un doble puente a través del átomo de S y de uno de los átomos de O del grupo carboxilato. En el complejo, cada ligando establece enlaces hidrógeno entre el átomo de O no coordinado y dos moléculas de agua localizadas entre las unidades dimeras que, a su vez, se unen entre sí mediante estos enlaces formándose una cadena infinita de aniones, manteniéndose los cationes tetrabutilamonio sin participar.



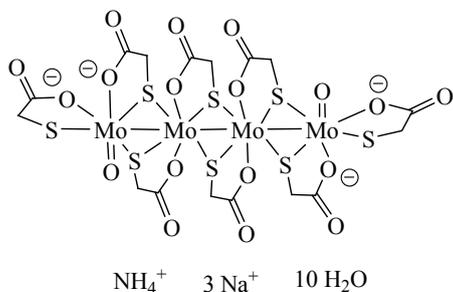
El cristal está formado por dos fragmentos tipo cubano con subunidades MoFe_3S_4 puenteadas por dos átomos de S [Mo-S^{\cdot} : 2.577(3) Å] de ligandos mercaptoacetato que, además, quelatan al Mo [Mo-S : 2.523(3) y Mo-O : 2.096(7) Å]. Estos ligandos mercaptoacetato se disponen en *cis* uno respecto al otro.



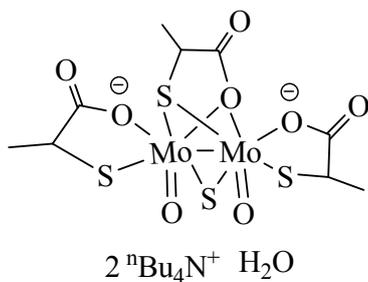
El cristal está formado por aniones dinucleares $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{CO}_2)_2(\text{SCH}_2\text{COO})_2]^{2-}$ y cationes amonio. Los ligandos mercaptoacetato presentan dos modos de coordinación diferenciados: **a)** quelato terminal, donde actúan como quelato a través de los átomos de S y de un átomo de O del grupo carboxilato y **b)** quelato y puente, con el átomo de S enlazado a los dos átomos de Mo y el átomo de O sólo a uno de ellos. Ambos ligandos son esencialmente planos y perpendiculares entre sí con un ángulo diedro de 86.3° . Los cationes amonio establecen enlaces hidrógeno con los grupos carboxilato de los aniones generando una estructura polimérica.



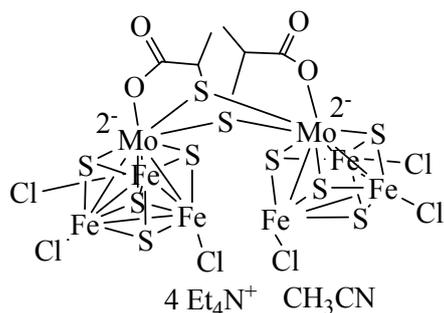
El cristal está formado por aniones dinucleares $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{SCH}_2\text{COO})_4]^{2-}$ y cationes trietilamonio. El anión posee un centro de simetría en el centro de la distancia Mo-Mo. Como ocurría en OHAFIM los ligandos mercaptoacetato presentan dos modos de coordinación, quelato terminal, a través de los átomos de S y de un átomo de O del grupo carboxilato y quelato-puente, a través de nuevo, de S y de O pero, además, con el átomo de S actuando de puente entre los dos átomos de Mo. El ligando quelato terminal es plano pero, sin embargo, en el ligando puente el átomo de S está a 0.44 \AA del plano CCOO. Cada uno de los cationes trietilamonio presentes en la estructura establece enlaces hidrógeno con el átomo de O no coordinado de los ligando mercaptoacetato puente.



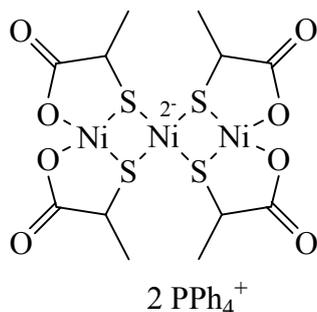
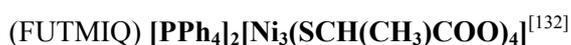
La estructura contiene unidades aniónicas tetranucleares $[\text{Mo}_4\text{O}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{COO})_6(\text{SCH}_2\text{COO})_2]^{4-}$ unidas a través de cationes Na^+ mediante enlaces hidrógeno, lo que da lugar a una estructura tridimensional. Cada unidad tetranuclear contiene un puente $\text{Mo}_4(\mu_2\text{-S})_6$ donde los átomos $\mu_2\text{-S}$ forman parte de un ligando mercaptoacetato bidesprotonado. Cada átomo de Mo terminal se une a un ligando oxo terminal y a un ligando mercaptoacetato terminal que actúa como bidentado quelato a través del átomo de S y de un átomo de O del grupocarboxilato. La coordinación octaédrica se completa con dos especies $\mu_2\text{-S}$ de dos ligandos mercaptoacetato puente. Los átomos de Mo centrales se coordinan a cuatro ligandos mercaptoacetato a través de los átomos de O del grupo carboxilato y de los átomos de S que actúan como puente.



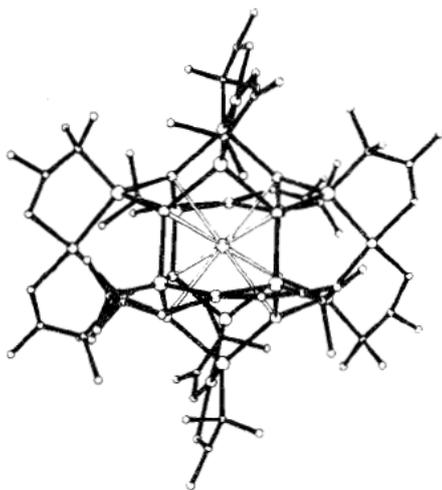
El cristal está formado por un anión dímero de Mo, cationes tetrabutilamonio y una molécula de agua que se une mediante enlace hidrógeno a uno de los átomos de oxígeno de uno de los grupos carboxilato. En el anión, cada Mo está coordinado a un ligando tiolato terminal bidesprotonado que actúa como quelato a través del átomo de S y de un átomo de O del grupo carboxilato. La geometría octaédrica distorsionada de cada átomo de Mo se completa con la coordinación de un grupo oxo terminal, de un puente sulfuro y del átomo de S y de uno de los átomos de O del grupo carboxilato de un ligando doblemente puente.



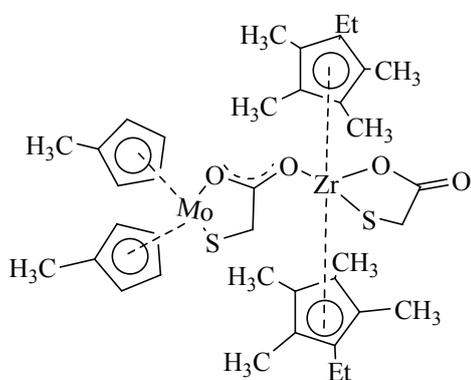
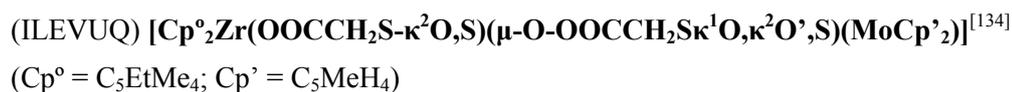
Al igual que ocurría en ZALKIG el cristal está formado por dos fragmentos tipo cubano con subunidades MoFe₃S₄ puenteadas por los átomos de S [Mo-S': 2.581(3) Å] de ligandos tiolactato que, además, quelatan al átomo de Mo [Mo-S: 2.523(5) y Mo-O: 2.098(10) Å].



La geometría de coordinación en torno a cada uno de los átomos de Ni es pseudo plana cuadrada. El átomo central de Ni, que se sitúa en el centro de simetría del anión, está coordinado por 4 átomos de S [Ni-S: 2.228 (2) Å]. Cada uno de los dos átomos de Ni restantes se coordina a dos átomos de O, [Ni-O: 1.875 (5) Å], y a 2 átomos de S, [Ni-S: 2.139 (2) Å]. El plano formado por NiS₄ y los dos planos NiS₂O₂ establecen una conformación tipo silla, colocándose los dos planos NiS₂O₂ de forma paralela. El ángulo entre el plano NiS₄ y los planos NiS₂O₂ es de 115°.



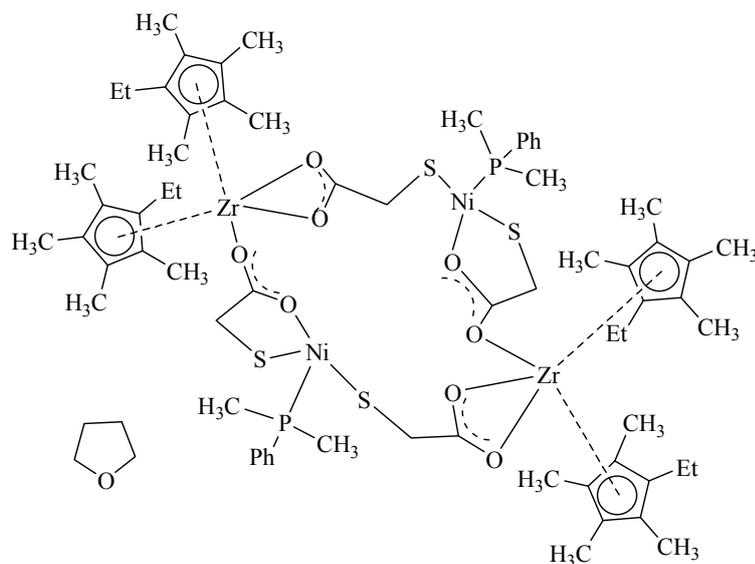
La estructura está formada por clusters de aniones rodeados de moléculas de agua e iones Ti^+ . Los clusters se unen entre si mediante enlaces Ti-O . Los clusters $[\text{Cu}_{14}\{\text{SC}(\text{CH}_3)_2\text{COO}\}_{12}\text{Cl}]^{5-}$ están constituidos por un átomo de Cl en el centro de un cubo formado por ocho átomos de Cu^{I} que se inscribe en un icosaedro de 12 átomos de S . Los átomos de S actúan como puente entre dos átomos de Cu^{I} y un Cu^{II} . Los átomos de Cu^{I} están tricoordinados por tres átomos de S . Los átomos de Cu^{II} están unidos a dos átomos de S y a dos átomos de O de dos ligandos tiolato en disposición *cis* que actúan como bidentados quelato



En la estructura están presentes dos ligandos mercaptobenzoato que se coordinan a los átomos metálicos de forma diferente. Uno se coordina al átomo de Zr actuando como bidentado quelato a través del átomo de S y de uno de los átomos de O del grupo carboxilato [Zr-S : 2.599(2); Zr-O : 2.161(5)]. El segundo se enlaza al átomo de Mo actuando como bidentado quelato a través del átomo de S y de un átomo de O del grupo carboxilato [Mo-S : 2.432(3); Mo-O : 2.156(5) Å] y, además, se enlaza al átomo de Zr a través del átomo de O no coordinado del grupo carboxilato [$\text{Zr-O}'$: 2.252(5) Å]. Así, uno de los ligandos actúa como bidentado O,S quelato y el otro como tridentado O,S quelato y O' puente.

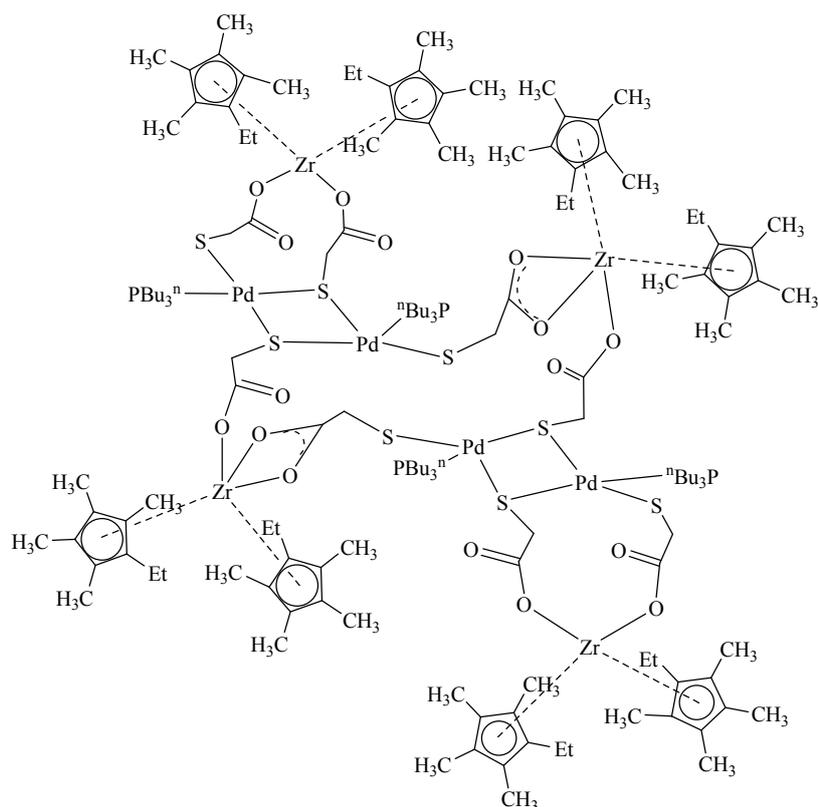


(Cp^o = C₅EtMe₄; THF = tetrahidrofurano)

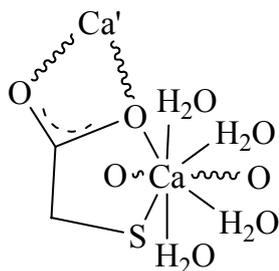


La estructura muestra una molécula centrosimétrica en la que los átomos de Zr están coordinados a un átomo de O de un ligando mercaptoacetato (L₁) monodentado [Zr-O: 2.133(3) Å], y a los dos átomos de O del grupo carboxilato [Zr-O: 2.248(3), 2.235(3) Å] de otro ligando (L₂) bidentado quelato. El átomo de S de este ligando L₂ se une a un átomo de Ni, [Ni-S: 2.182(2), 2.179(1) Å] y, el segundo átomo de O de L₁ [Ni-O: 1.925(3) Å], y su átomo de S se coordinan a otro átomo de Ni.

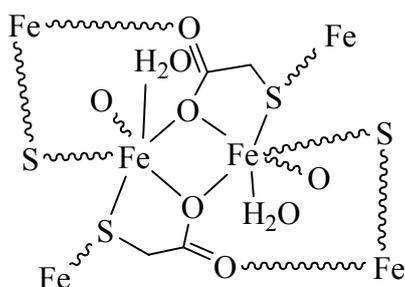
(ADIYAN) $[\text{Cp}^{\circ}_8\text{Zr}_4(\text{OOCCH}_2\text{S})_8\{\text{Pd}(\text{}^n\text{Bu}_3\text{P})\}_4]^{[135]}$ ($\text{Cp}^{\circ} = \text{C}_5\text{EtMe}_4$)



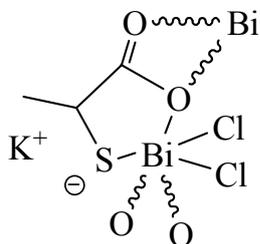
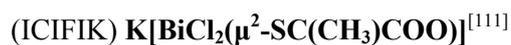
El cristal está formado por una molécula octanuclear centrosimétrica. Dos de los átomos de Zr están coordinados a un ligando mercaptoacetato (L_1) que actúa como monodentado a través de un átomo de O del grupo carboxilato, $[\text{Zr-O}: 2.073(6) \text{ \AA}]$, y a otro mercaptoacetato (L_2) que actúa como quelato a través de los átomos de O del grupo carboxilato $[\text{Zr-O}: 2.303(6), 2.262(6) \text{ \AA}]$. Los otros dos átomos de Zr están coordinados a dos ligandos mercaptoacetato que actúan como monodentados a través de uno de los átomos de O del grupo carboxilato $[\text{Zr-O}: 2.020(6), 2.035(6) \text{ \AA}]$. Los átomos de S de cada ligando se enlazan a uno o a dos átomos de Pd, de forma que cada Pd posee un entorno de coordinación plano cuadrado del tipo PdPS_3 .



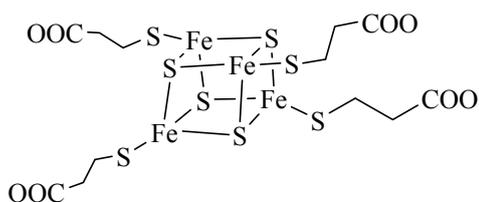
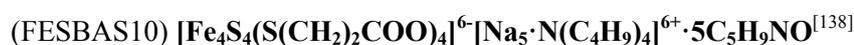
En el cristal cada ion Ca^{2+} está octacoordinado enlazándose a los átomos de O de 4 moléculas de agua al átomo de S y a un átomo de O del grupo carboxilato de un ligando mercaptoacetato y a dos átomos de O de grupos carboxilato de unidades vecinas. El ligando mercaptoacetato actúa así como puente entre dos átomos de Ca a través del grupo carboxilato; el puente Ca-O-Ca' es asimétrico [Ca-O: 2.458 Å y Ca'-O: 2.549 Å].



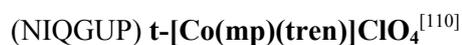
En la estructura, el ligando mercaptoacetato utiliza ampliamente su capacidad coordinativa. En concreto, quelata un átomo de Fe, al que se enlaza a través del átomo de S y de un átomo de O del grupo carboxilato, pero ese O actúa a su vez como puente entre 2 átomos de Fe; el átomo de O que permanece sin coordinar se enlaza a un nuevo átomo de Fe de una unidad vecina así como lo hace el átomo de S, originando todo ello una estructura polimérica.



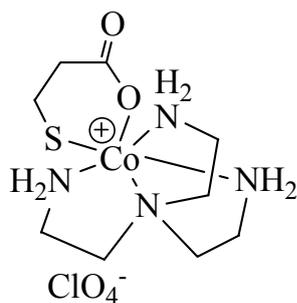
El ligando tiopropionato quelata al átomo de Bi a través del átomo de S [Bi-S: 2.509(7) Å] y de uno de los átomos de O del grupo carboxilato [Bi-O: 2.45(2) Å]; este grupo carboxilato establece además interacciones intermoleculares con el átomo de Bi quelatado de otra unidad [Bi-O': 2.56(2), 2.73(2) Å]. Estas interacciones junto con los dos átomos de Cl que mantiene enlazados le confieren al Bi un entorno hexacoordinado en el marco de una estructura polimérica.



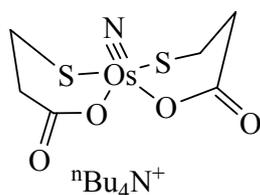
Los ligandos se unen a una estructura tipo cubano con átomos de Fe mediante el átomo de S (distancias Fe-S entre 2.246-2.252 Å); los grupos carboxilato se orientan hacia los iones Na⁺ que se disponen en el cristal formando una columna



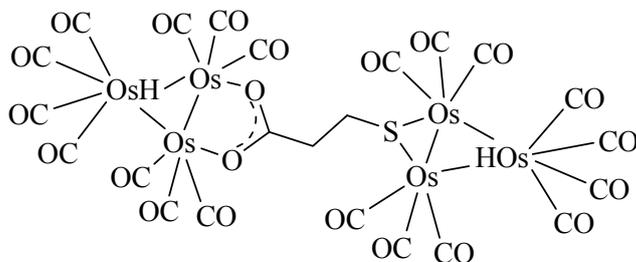
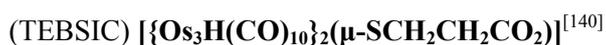
(mp = 3-mercaptopropionato)



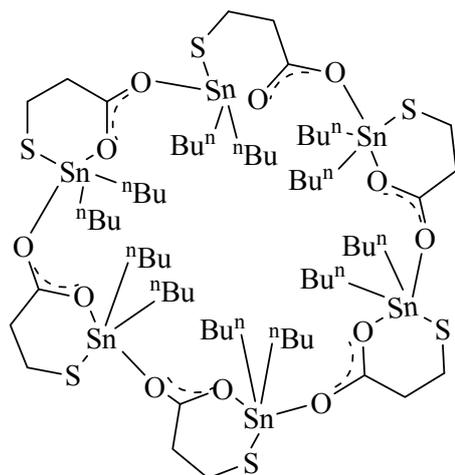
El ligando se une al átomo de Co a través de los átomos de S [Co-S: 2.236(2) Å] y de O [Co-O: 1.929(4) Å]. Existen interacciones de enlace hidrógeno entre un átomo de O del grupo carboxilato y 2 N de una molécula vecina, lo que origina una cadena polimérica.



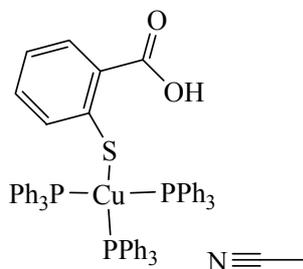
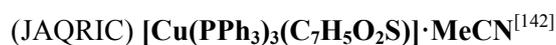
Los ligandos se enlazan en disposición *cis* al átomo de Os mediante el átomo de S y un átomo de O del grupo carboxilato [Os-S: 2.289(2), 2.285(2) Å y Os-O: 2.045(5) y 2.020(5) Å+.



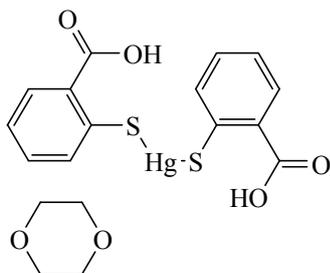
El ligando mercaptopropionato se une a dos átomos de Os de uno de los fragmento $\text{Os}_3\text{H}(\text{CO})_{10}$ presentes en la estructura a través de los átomos de oxígeno del grupo carboxilato actuando éste como bidentado puente [Os-O: 2.113(18), 2.075(17) Å]; además el átomo de S del ligando se une al segundo fragmento $\text{Os}_3\text{H}(\text{CO})_{10}$ actuando como puente entre dos átomos de Os [Os-S: 2.410(6), 2.402(5) Å].



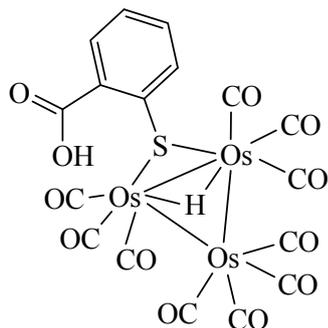
La estructura está formada por hexámeros cíclicos. El anillo puede describirse como una asociación de monómeros donde el ligando se enlaza al Sn a través del átomo de S y de un átomo de O del grupo carboxilato, quelatándolo, y el átomo de O del grupo carboxilato no coordinado actúa como puente uniéndose a un átomo de Sn de un monómero vecino.



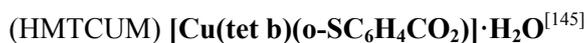
El ligando actúa como monodentado enlazándose al átomo de Cu a través del átomo de S [Cu-S: 2.369(1) Å]. El grupo CO₂H forma un enlace de hidrógeno intramolecular con el átomo de S (O-H...S: 1.91 Å).



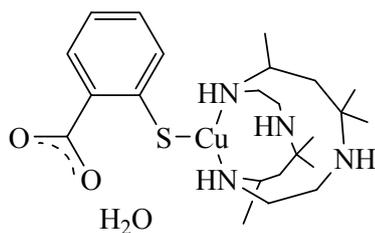
El átomo de Hg se enlaza a dos átomos de S de dos ligandos distintos (S-Hg: 2.363 Å). Los grupos CO₂H establecen interacciones de enlace de hidrógeno con moléculas vecinas así como con el dioxano generando una estructura polimérica.



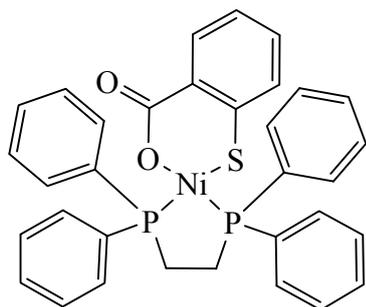
El átomo de S del ligando se enlaza a dos fragmentos $\text{Os}(\text{CO})_3$ [S-Os: 2.407(8) y 2.413(7) Å]. El grupo CO_2H establece interacciones de enlace hidrógeno con otro CO_2H de una molécula vecina formando dímeros.



(tet b = rac 5,7,7,12,14,14-Hexametil-1,4,8,11-tetraazociclotetradecano)



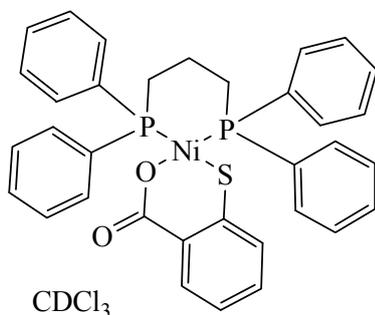
El ligando actúa como monodentado coordinándose al átomo de Cu a través del átomo de S [Cu-S: 2.359 (4) Å]. Ni el grupo carboxilato ni la molécula de H_2O presente en la estructura interaccionan con el átomo de Cu. Se establecen interacciones de enlace hidrógeno intramoleculares entre el átomo de oxígeno O1 del grupo carboxilato y uno de los grupos NH de tet b y enlaces hidrógeno intermoleculares entre los dos átomos de O del grupo carboxilato y la molécula de H_2O y, además, entre O2 y 2 grupos NH de una molécula vecina, lo que origina una cadena polimérica.



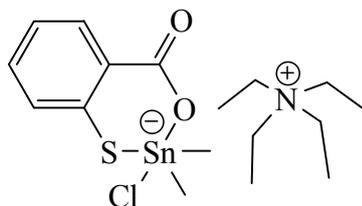
El tiosalicilato actúa como ligando bidentado quelato uniéndose al átomo de Ni a través del átomo de S y de un átomo de O del grupo carboxilato [Ni-S: 2.168 y Ni-O: 1.843 Å].



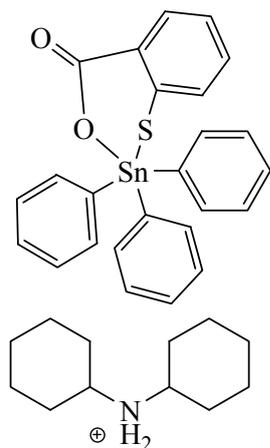
(dppp = difenilfosfinopropano)



El ligando actúa como bidentado quelato uniéndose átomo de Ni a través de los átomos de S [2.1686(9) Å] y de un átomo de O del grupo carboxilato [1.877(2) Å].



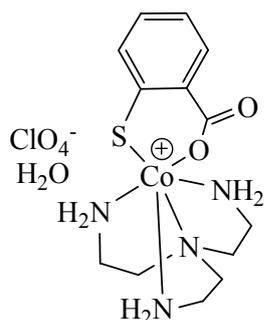
El ligando se une al átomo de Sn a través de los átomos de S y de O [2.432(2) y 2.145(6) Å, respectivamente]. El grupo carboxilato no está implicado en otro tipo de interacción.



El ligando se une al átomo de Sn a través de los átomos de S y de O (Sn-S y Sn-O 2.426 y 2.704 Å, respectivamente). El átomo de O no coordinado del grupo carboxilato interacciona mediante enlaces hidrógeno con dos cationes dicitohexilamonio formando unidades dimeras

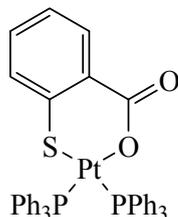


(Tsal = tiosalicilato)

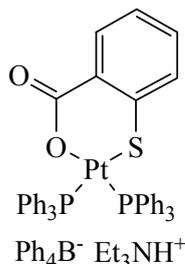


La estructura contiene cationes $[Co(tren)(Tsal)]^+$, aniones ClO_4^- y moléculas de agua enlazadas por una red de enlaces hidrógeno de tipo $N-H \cdots O$ y $O-H \cdots O$ generando una estructura polimérica.

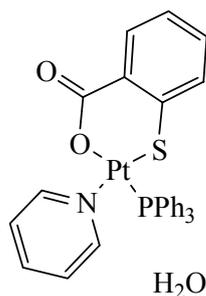
En el catión, el ligando tiosalicilato actúa como bidentado quelato a través de los átomos de S y de un átomo de O del grupo carboxilato [Co-S y Co-O, 2.2207(7) y 1.925(2) Å, respectivamente].



El ligando tiosalicilato quelata al átomo de Pt *via* el átomo de S [Pt-S: 2.322(2) Å] y uno de los átomos de O del grupo carboxilato [Pt-O: 2.109(3) Å]. El ángulo formado por el plano del ligando tiosalicilato y el plano formado por el entorno (PtP₂SO) de coordinación del metal es de 45.9°. La distancia S···O del “bite” es de 2.99 Å.



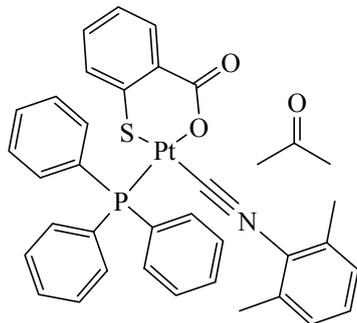
De nuevo, el ligando tiosalicilato actúa como bidentado quelato. La diferencia más notable entre esta estructura y la descrita previamente en NIHBOV, es la existencia de enlaces hidrógeno entre los grupos NH y el grupo carbonilo del ligando tiosalicilato. Esto modifica el ángulo formado por el plano del ligando tiosalicilato y el del entorno de coordinación del Pt, que ahora es 26.75(7)°. En este caso los enlaces Pt-O 2.069(2) Å y Pt-S 2.296(1) Å son ligeramente más cortos que en NIHBOV (*vide supra*).



El átomo de Pt del complejo posee la esperada coordinación plano cuadrada con el ligando tiosalicilato actuando como quelato a través del átomo de S [Pt-S: 2.255(3) Å] y de uno de los átomos de O del grupo carboxilato [Pt-O: 2.054(9) Å].



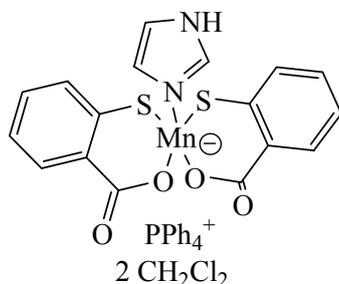
(Xy = 2,6-xilil)



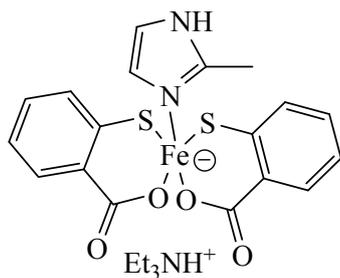
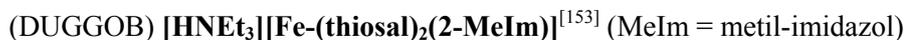
En la unidad asimétrica del cristal existen 2 moléculas $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)(\text{PPh}_3)(\text{XyNC})]$ con parámetros ligeramente diferentes. En ambos casos el ligando actúa como bidentado quelato a través del átomo de S y de uno de los átomos de O del grupo carboxilato [Pt-S: 2.3490(8), 2.3395(9) Å y Pt-O: 2.024(2), 2.057(2) Å].



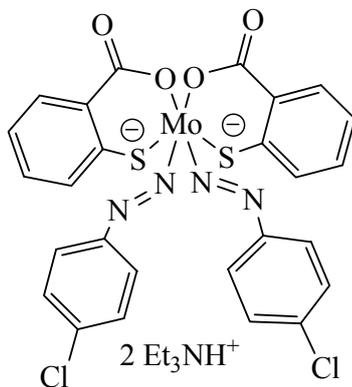
(thiosal = tiosalicilato; HIm = imidazol)



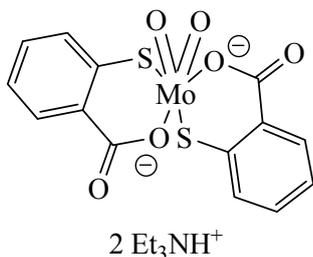
Los ligandos actúan como bidentados quelato en disposición *cis*. [Mn-S: 2.2913(24), 2.2752(25) y Mn-O: 1.948(5), 1.932(5)]. Se establece una interacción de enlace hidrógeno entre los átomos de O del grupo carboxilato y el grupo NH del anillo imidazol de moléculas vecinas.



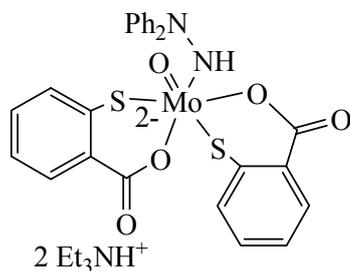
Los ligandos tiolato actúan como bidentado quelato y adoptan una disposición *cis* [Fe-S: 2.2897(14), 2.3010(14) y Fe-O: 1.976(3), 1.954(3)]. Se establece una interacción de enlace hidrógeno entre el átomo de O no coordinado del grupo carboxilato de uno de los ligandos y el catión trietilamonio, mientras que los dos O del grupo carboxilato del otro ligando interactúan con el grupo NH del metil-imidazol de un anión vecino formando un dímero $\{[\text{HNEt}_3][\text{Fe}(\text{thiosal})_2(2\text{-MeIm})]\}_2$.



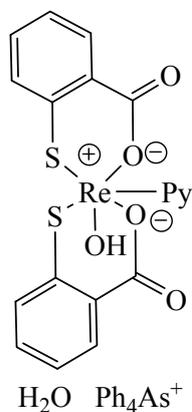
El complejo cristaliza en dos unidades monómeras independientes en la unidad asimétrica, cada una de las cuales está compuesta por un dianión complejo y dos cationes trietilamonio. Cada uno de estos cationes interacciona con el átomo de O no coordinado de un grupo carboxilato del ligando *o*-mercaptobenzoato, formando enlaces hidrógeno. Los ligandos *o*-mercaptobenzoato se enlazan al Mo a través del átomo de S y de uno de los O del grupo carboxilato actuando como bidentados quelato.



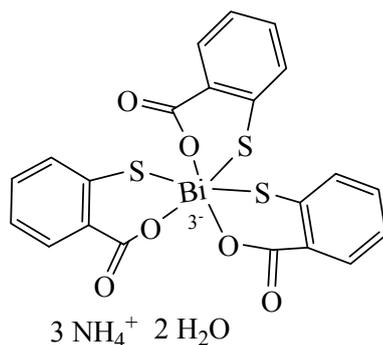
La estructura está compuesta por la especie dianiónica $[\text{MoO}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{COO})_2]^{2-}$ y dos cationes trietilamonio. Las unidades dianiónicas están formadas por dos ligandos mercaptobenzoato coordinados al átomo de Mo a través de los átomos de S y de O, actuando como bidentados quelato. En la estructura existen enlaces hidrógeno entre el grupo NH del cation trietilamonio y el átomo de O no coordinado de los ligandos mercaptobenzoato.



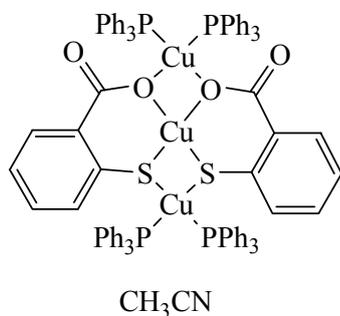
La estructura está compuesta por dos cationes trietilamonio y el complejo dianiónico de Mo $[\text{MoO}(\text{NHNPh}_2)(\text{SC}_6\text{H}_4\text{COO})_2]^{2-}$. Los ligandos tiosalicilato se coordinan al Mo a través de los átomos de S y de O en una disposición *trans*. Los cationes trietilamonio interactúan mediante el grupo NH con el átomo de O no coordinado del grupo carboxilato.



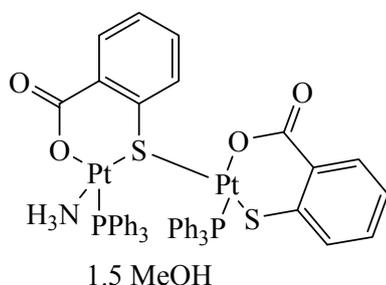
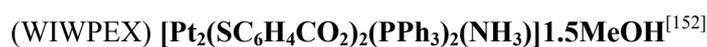
El átomo de Re posee un entono de coordinación octaédrico coordinándose a dos ligandos tiosalicilato en disposición *cis* que actúan como bidentados quelato, a una molécula de piridina y a un ligando hidroxilo que se sitúa *trans* a uno de los átomos de O del grupo carboxilato. La molécula de agua presente en el cristal establece un enlace hidrógeno con el átomo de O no coordinado de uno de los ligandos.



Los tres ligandos tiosalicilato presentes en la estructura actúan como bidentados quelato coordinándose al átomo de Bi a través del átomo de S y de uno de los átomos de O del grupo carboxilato. El anión, los cationes amonio y las moléculas de agua establecen interacciones intermoleculares generando una red tridimensional.



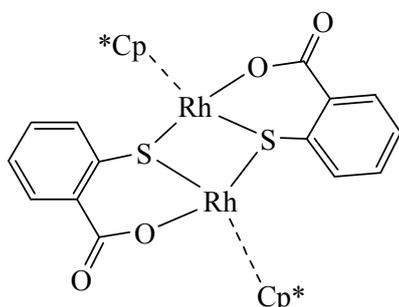
La estructura está formada por una molécula neutra discreta, con 3 átomos de Cu, y una molécula de acetonitrilo. La estequiometría de la molécula y la geometría de coordinación en torno a los átomos de Cu son consistentes con un estado de oxidación +II para el átomo de Cu central y +I para los dos átomos de Cu laterales. Los ligandos tiosalicilato dianiónicos se coordinan al Cu(II) central como bidentados en una disposición *cis*, originando un entorno de coordinación plano cuadrado distorsionado S₂O₂. Los átomos de O y de S también actúan como puente entre los átomos de Cu(I) y Cu(II) siendo los enlaces Cu(II)–S y Cu(II)–O unos 0.2 Å más cortos que los enlaces Cu(I)–S y Cu(I)–O.



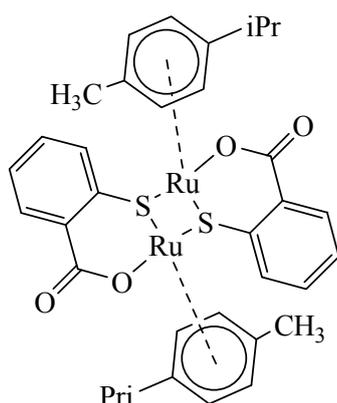
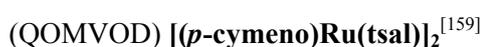
La estructura puede describirse admitiendo que el complejo mononuclear [Pt(SC₆H₄CO₂)(PPh₃)(NH₃)] tiene su átomo de S coordinado a una entidad [Pt(SC₆H₄CO₂)(PPh₃)]. Así, el átomo de S del ligando actúa como puente entre los dos complejos de Pt. En ambos complejos los átomos de S de los ligandos tiosalicilato se disponen *cis* a los ligandos PPh₃, los cuales, a su vez, se sitúan *trans* a los átomos de O de los grupos carboxilato. El puente tiolato que une a los dos átomos de Pt no es simétrico, lo que sugiere una coordinación primaria del ligando como quelato al átomo de Pt enlazado a NH₃.



(Cp* = pentametilciclopentadienilo; tsal = tiosalicilato)

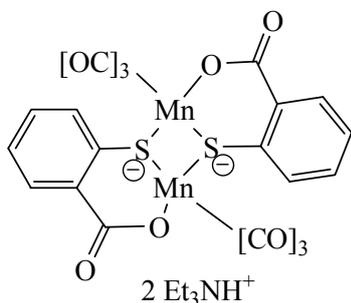


El ligando tiosalicilato actúa como quelato mediante la unión al átomo de Rh a través del átomo de S [Rh-S: 2.350(1) Å] y de un átomo de O del grupo carboxilato [Rh-O: 2.084(2) Å]. El átomo de S se une, además, a otro átomo de Rh [Rh-S': 2.406(1) Å] originando así un dímero que contiene un núcleo central Rh₂S₂ de 4 miembros.

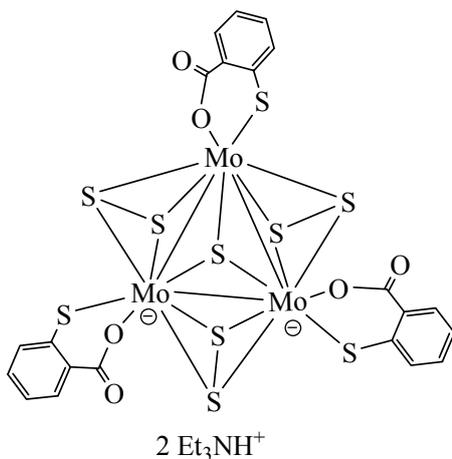


Como ocurre en QOMVIX los ligandos tiosalicilato se unen al átomo de Ru a través del átomo de S [Ru-S: 2.3848(4) Å] y de un átomo de O del grupo carboxilato [Ru-O: 2.0930(12) Å]. El átomo de S se une, además, a otro centro metálico de Ru [Ru-S': 2.4177(4) Å] formando un dímero que contiene un núcleo Ru₂S₂ de 4 miembros.

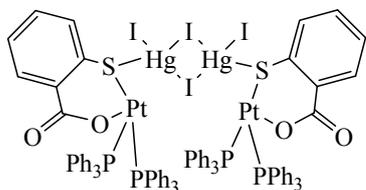
Una diferencia significativa entre las estructuras QOMVIX (*vide supra*) y QOMVOD se refiere a la planaridad del ligando. El valor del ángulo formado por el grupo carboxilato respecto al plano del anillo fenilo es 41.7(3)° para el complejo de Ru y 31.4(5)° para el de Rh. Las interacciones estéricas entre los diferentes ligandos p-hidrocarbano y tiosalicilato pueden ser la causa de esas diferencias.



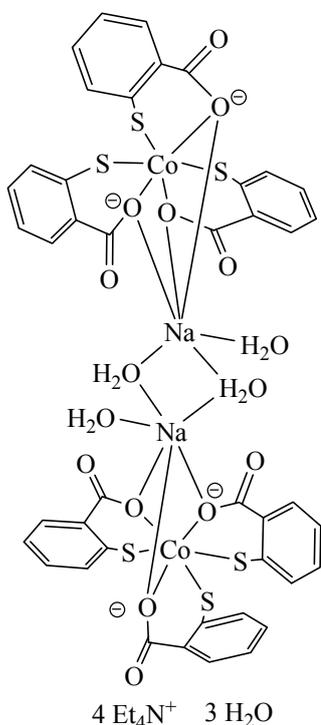
El ligando tiosalicilato se une al Mn a través del átomo de S (Mn–S: 2.350 Å) y de un átomo de O del grupo carboxilato (Mn–O: 2.032 Å). El átomo de S se une, además, a otro centro metálico de Mn (Mn–S' 2.406 Å) formando así un dímero que contiene un núcleo Mn_2S_2 de 4 miembros. El ion trietilamonio presente en el cristal establece enlaces hidrógeno con el átomo de O no coordinado del grupo carboxilato.



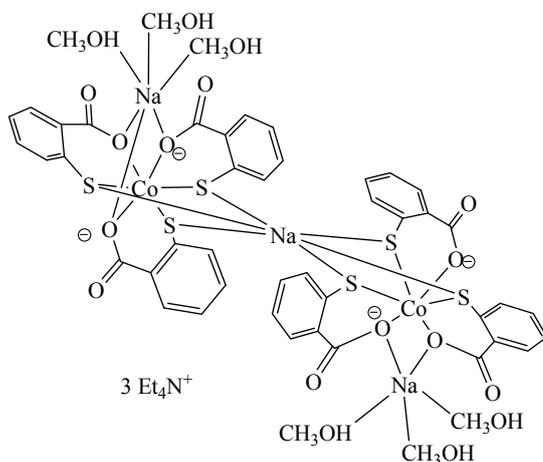
En el cristal están presentes aniones $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_3(\text{mba})_3]^{2-}$ y cationes trietilamonio. En el anión existe un núcleo Mo_3S_7 donde los 3 átomos de Mo forman un triángulo aproximadamente equilátero, con una distancia media Mo–Mo de 2.744 Å. El triángulo está coronado por un átomo de S de tipo $\mu_3\text{-S}$ y todos los enlaces Mo–Mo están puenteados por 3 grupos disulfuro. Los 3 ligandos mercaptobenzoato quelato se orientan de forma prácticamente perpendicular al plano Mo_3 . En el cristal las unidades $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_3(\text{mba})_3]$ se organizan en parejas; el grupo COO de una molécula se asocia con los 3 átomos de S axiales de una segunda unidad y viceversa. Los otros dos grupos COO de la molécula se asocian con los cationes Et_3NH^+ mediante enlaces de hidrógeno.



El complejo $[\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ reacciona con HgI_2 formando un complejo tetrametálico con un núcleo central $\text{IHg}(\mu\text{-I})_2\text{HgI}$ con dos átomos de S de dos complejos de Pt coordinando a cada átomo de Hg. El ligando tiosalicilato se enlaza al átomo de Pt actuando como bidentado quelato [Pt-S: 2.3159(14); Pt-O: 2.076(3) Å].



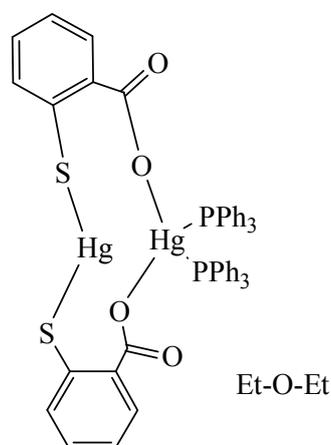
En el cristal de este complejo existen aniones discretos $[\text{Na}\{\text{Co}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_2\}]_2^{4-}$, cationes Et_4N^+ desordenados y moléculas de agua. El anión puede describirse como un dímero tetranuclear Co_2Na_2 centrosimétrico con un núcleo $\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{S}\cap\text{O})_3\}\text{Na}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2\text{-Na}\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{S}\cap\text{O})_3\}$ que, a su vez, puede considerarse formado por dos unidades $\{\text{Co}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{COO})_3\}^{3-}$ que se unen a sendos iones Na^+ de la unidad central $\text{Na}(\mu\text{-H}_2\text{O})_2\text{Na}$. En cada unidad el Co está octaédricamente coordinado por tres ligandos mercaptobenzoato que actúan como bidentados quelato uniéndose al átomo metálico a través del átomo de S (distancia media Co-S: 2.20 Å) y de uno de los átomos de O del grupo carboxilato (distancia media Co-O: 1.96 Å). El ángulo formado por el “bite” en los 3 ligandos está próximo a 90°. El ion Na^+ está coordinado por 6 átomos de O. Tres de los átomos de O pertenecen a los grupos carboxilato de los ligandos $-\text{SC}_6\text{H}_4\text{COO}-$, dos átomos de O más pertenecen a dos moléculas de agua que actúan como puente entre los dos iones Na^+ , y el último átomo de O lo proporciona una molécula de agua que actúa como ligando terminal.



La estructura de este complejo contiene aniones discretos $[\text{Na}_3\{\text{Co}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{COO})_3\}_2 \cdot (\text{MeOH})_6]^{3-}$ y cationes Et_4N^+ . El anión puede considerarse formado por dos fragmentos dinucleares $[\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{SNO})_3\}\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_3]$ unidos a un ion central Na^+ que se localiza en el centro de inversión cristalográfico. Si se considera que los complejos de Co actúan como ligandos de los iones Na^+ el anión puede describirse como formado por 2 metaloligandos CoS_3O_3 y 3 iones Na^+ que poseen distinta conectividad en la estructura. Uno de ellos conecta a los dos metaloligandos CoS_3O_3 y cada metaloligando está a su vez unido a un Na^+ que completa su esfera de coordinación con 3 moléculas de metanol. La geometría del átomo de Co(III) en las unidades $\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{SNO})_3\}$ es octaédrica, unido a tres átomos de S y tres de O que pertenecen a 3 ligandos $-\text{SC}_6\text{H}_4\text{COO}-$ bidesprotonados quelatos.

(IYIPUB) $[\text{Hg}_2(\text{tsal})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}^{[163]}$

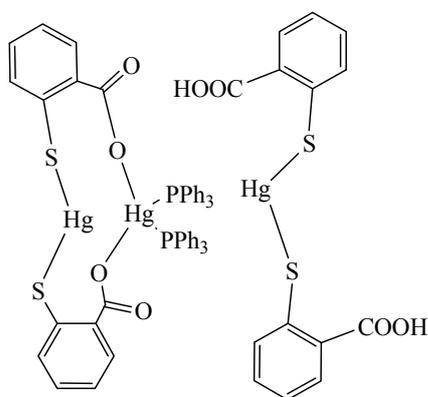
(tsal = tiosalicilato)



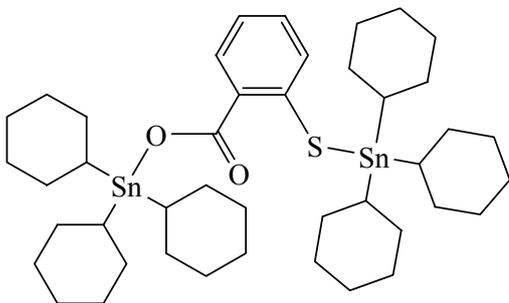
En la unidad asimétrica del cristal hay dos complejos independientes de fórmula $[\text{Hg}_2(\text{tsal})_2(\text{PPh}_3)_2]$ junto con una molécula de dietileter de cristalización.

Cada uno de los átomos de Hg posee un modo de coordinación diferente. Uno está coordinado por dos átomos de P de dos ligandos PPh_3 y dos átomos de O de los dos grupos carboxilato desprotonados (Hg-O media: 2.44 Å), situándose otros dos a una distancia mayor (Hg-O: 2.80 Å). El otro está sólo coordinado por los dos átomos de S de los ligandos mercaptobenzoato y situándose los dos átomos de O coordinados al otro átomo de Hg a 2.69 Å.

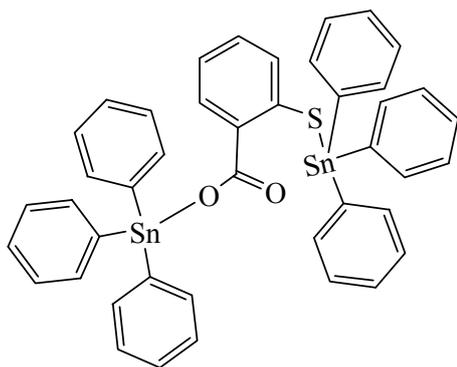
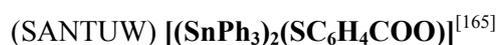
(IYIQAI) $[\text{Hg}_2(\text{tsal})_2(\text{PPh}_3)_2] [\text{Hg}(\text{Htsal})_2]^{[163]}$



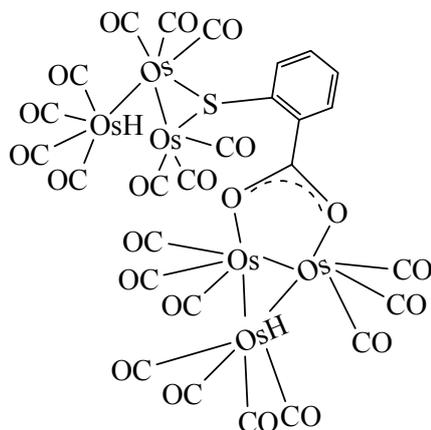
En el cristal están presentes dos especies diferentes que cocrystalizan, una de estequiometría $[\text{Hg}_2(\text{tsal})_2(\text{PPh}_3)_2]$ y la otra $[\text{Hg}(\text{Htsal})_2]$. De este modo en la estructura se reúnen 3 modos de coordinación diferentes para el átomo de Hg. Las dos especies que forman el cristal se unen mediante enlaces de hidrógeno entre los grupos ácido carboxílico de una especie y los grupos carboxilato de la otra. La estructura de la especie $[\text{Hg}_2(\text{tsal})_2(\text{PPh}_3)_2]$ posee el mismo modo de coordinación que el encontrado en IYIPUB (*vide supra*) aunque con parámetros ligeramente diferentes. Por su parte, $[\text{Hg}(\text{Htsal})_2]$ posee el mismo modo de coordinación y parámetros similares a los encontrados en BINMIU (*vide supra*); la diferencia más notable es que en este caso, los anillos fenilo adoptan una disposición *cisoides* y existen interacciones débiles $\text{Hg}\cdots\text{O}$ (2.66 Å).



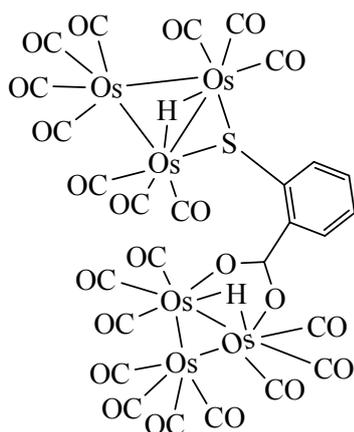
La estructura contiene dos átomos de Sn unidos cada uno a 3 anillos ciclohexil y a un átomo del ligando mercaptobenzoato que actúa como bidentado puente. Un átomo de Sn se une al átomo de S del ligando (Sn-S: 2.451 Å) y el otro se une a uno de los átomos de O del grupo carboxilato (Sn-O: 2.078 Å). El átomo de O no coordinado del grupo carboxilato se encuentra a 3.051 Å del Sn unido al S y a 2.856 Å del Sn unido al O.



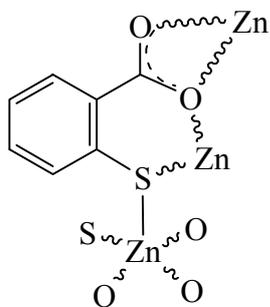
La estructura contiene dos átomos de Sn unidos cada uno a 3 anillos fenilo y a un átomo del ligando mercaptobenzoato que actúa como bidentado puente. Un átomo de Sn se une al átomo de S del ligando [Sn-S: 2.414(1) Å] y el otro se une a uno de los átomos de O del grupo carboxilato [Sn-O: 2.079(3) Å]. El átomo de O no coordinado del grupo carboxilato se encuentra a 3.015 Å del Sn unido al S y a 2.766 Å del Sn unido al O.



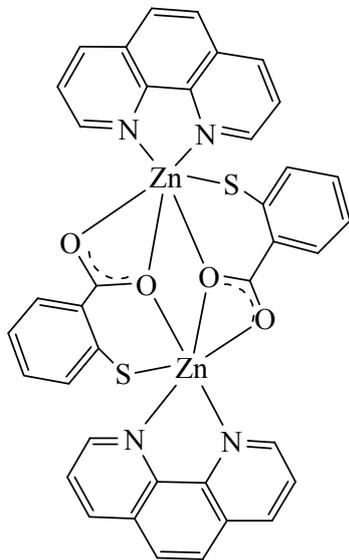
En este caso, el ligando mercaptobenzoato actúa como tridentado. Por un lado se une a dos átomos de Os de un fragmento $\text{Os}_3\text{H}(\text{CO})_{10}$ mediante los dos átomos de O del grupo carboxilato, que actúa como bidentado puente, [Os-O: 2.146(7), 2.108(8) Å] y, a su vez, el átomo de S actúa como puente entre dos átomos de Os de la segunda unidad $\text{Os}_3\text{H}(\text{CO})_{10}$ [Os-S: 2.429(3), 2.407(3) Å].



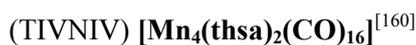
El ligando mercaptobenzoato actúa en este caso como tridentado. El átomo de S actúa como puente entre dos átomos de Os de un fragmento $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}$ [Os-S: 2.430(6), 2.407(6) Å] y el ligando se une a otros dos átomos de Os de otro fragmento $\text{Os}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}$ mediante los dos átomos de O del grupo carboxilato, que actúa así como bidentado puente [Os-O: 2.16(2), 2.14(2) Å].



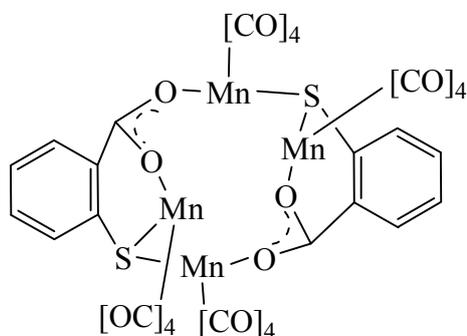
En el cristal, el átomo de Zn posee un entorno de coordinación de bipirámide trigonal distorsionada probablemente debido al grupo carboxilato del ligando mercaptobenzoico que actúa como quelato con un ángulo O-Zn-O $57.01(11)^\circ$, siendo una de las distancias Zn-O considerablemente más corta que la otra [Zn-O: $1.997(3)$ vs $2.481(3)$ Å]. El ligando actúa asimismo como quelato con otro átomo de Zn a través de uno de los O coordinados del grupo carboxilato y del átomo de S, por lo que el átomo de O actúa como puente entre el Zn O,O quelatado y el Zn O,S quelatado. El átomo de S se une a su vez a un nuevo átomo de Zn de una molécula vecina por lo que, junto con los átomos de O, permite al ligando actuar como quelato y puente.



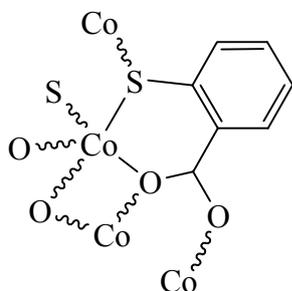
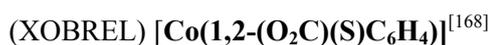
La estructura está formada por un dímero centrosimétrico con una distancia $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ $3.580(1)$ Å. Cada átomo de Zn está coordinado por 3 átomos de O y un átomo de S de ligandos mercaptobenzoato [Zn-O: $2.161(2)$ – $2.329(2)$; Zn-S: $2.3034(12)$ Å]. Cada ligando actúa como O,S y O,O quelato y además uno de los átomos de O del grupo carboxilato actúa como puente entre dos átomos de Zn.



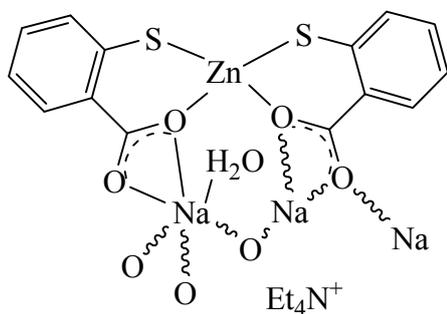
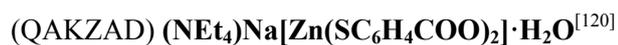
(thsa = tiosalicilato)



El cristal contiene moléculas centrosimétricas con 4 fragmentos $\text{Mn}(\text{CO})_4$ que se unen mediante dos ligandos tiosalicilato. El núcleo central está formado por un anillo de doce miembros $\text{Mn}_4\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Cada ligando quelata a un átomo de Mn a través de los átomos de S y de un átomo de O del grupo carboxilato; adicionalmente, el átomo de S y el átomo de O no coordinado se unen a los restantes átomos de Mn de forma que el S de un ligando y el grupo carboxilato de otro actúan como puente entre dos Mn.

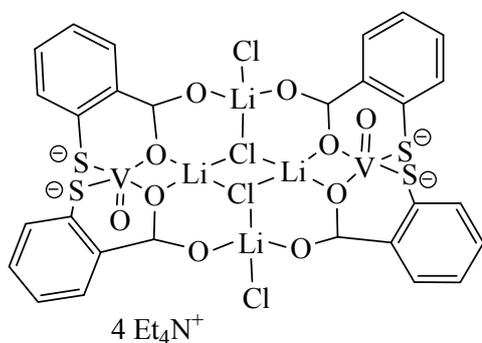


El átomo de Co posee un entorno S_2O_3 bipiramidal trigonal que proviene de cuatro ligandos mercaptobenzoato distintos. Los átomos de O y S de un ligando quelato ocupan las posiciones apical (S) y ecuatorial (O) formando un anillo de seis miembros estando las otras posiciones ocupadas por átomos de S y O de unidades vecinas. Cada ligando mercaptobenzoato está coordinado a cuatro átomos metálicos $[\text{Co-S-Co}: 97.38(3)^\circ; \text{Co-O-Co}: 101.90(8)^\circ]$ generando una estructura polimérica.

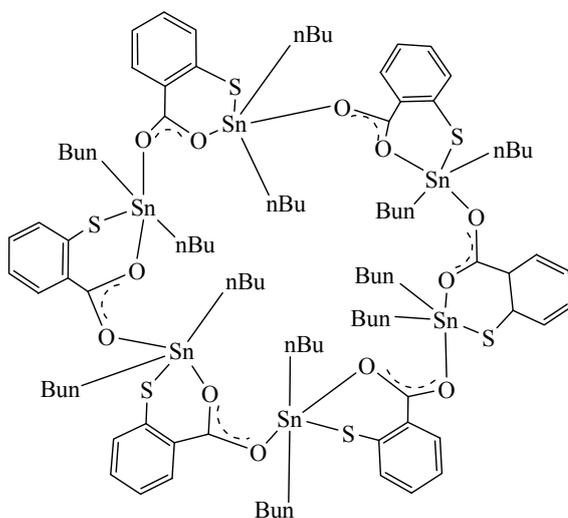
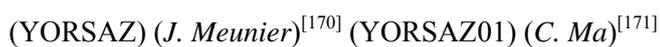


La estructura puede describirse a partir de aniones $[\text{Na}\{\text{Zn}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{COO})_2\}(\text{H}_2\text{O})]^-$ y cationes NEt_4^+ .

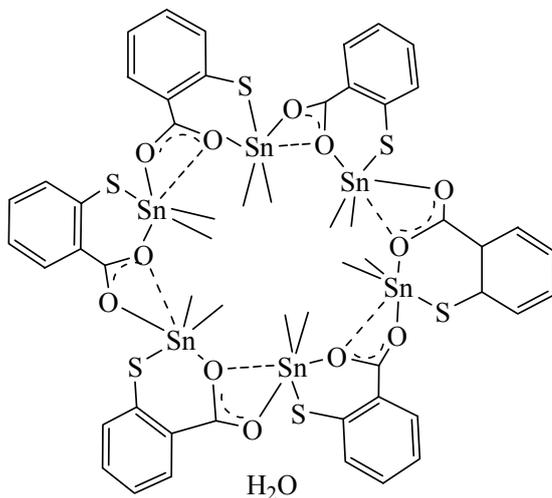
Los aniones forman una estructura polimérica que puede considerarse como cadenas infinitas de fragmentos ZnS_2O_2 y NaO_6 consecutivos o, de forma alternativa, formada por fragmentos $[\text{Zn}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{COO})_2]^{2-}$ que se unen a fragmentos $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})]^+$. Las cadenas se disponen paralelas unas a otras y están separadas por los cationes NEt_4^+ . La coordinación en torno al átomo de Zn es tetraédrica distorsionada, la distorsión se debe esencialmente al modo de coordinación O,S quelato de los ligandos mercaptobenzoato, [distancias medias Zn-S y Zn-O 2.268 y 1.974 Å, con ángulos S-Zn-O 94.53(8)° y 98.70(8)°]; además, cada grupo carboxilato quelata a un ion Na^+ diferente. Este ion alcanza la hexacoordinación a expensas de 5 átomos de O de 3 grupos carboxilato de 3 unidades $[\text{Zn}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{COO})_2]^{2-}$ (Na-O: 2.338-2.576 Å) y a un átomo de O de la molécula de agua presente en el cristal. El modo de coordinación de los grupos carboxilato que rodean a un ion Na^+ es diferente; un grupo COO^- actúa como quelato, otro es quelato y puente y el último actúa como monodentado y puente.



El anión contiene dos fragmentos $[\text{VO}(\text{mba})_2]$ (mba = mercaptobenzoato) unidos mediante un fragmento $[\text{Li}_4\text{Cl}_4]$ que actúa como puente. Los ligandos mercaptobenzoato actúan como bidentados quelato uniéndose al átomo de vanadio a través del átomo de S y de un átomo de O del grupo carboxilato; adicionalmente, los dos átomos de O del grupo carboxilato actúan como un doble puente entre dos átomos de Li del fragmento $[\text{Li}_4\text{Cl}_4]$ y entre un átomo de V y un átomo de Li.



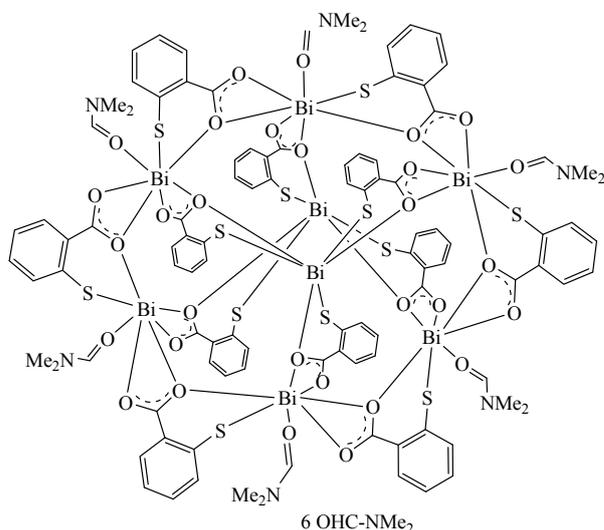
La estructura está formada por hexámeros cíclicos que se mantienen unidos mediante los grupos carboxilato de los ligandos mercaptobenzoato que actúan como puente. En el complejo, cada átomo de Sn está esencialmente pentacoordinado por la unión a dos átomos de C de dos grupos ${}^n\text{Bu}$, a un átomo de S y a dos átomos de O de dos grupos carboxilato. Así, el ligando mercaptobenzoato actúa como tridentado, O,S quelato y O' puente.



El cristal contiene unidades $[\text{Me}_2\text{Sn}(o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)]_6$ formadas por seis fragmentos Me_2Sn unidos a través de 6 ligandos puente $[o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CO}_2]_6$ formando un macrociclo hexanuclear Sn_6O_{12} . Este macrociclo se mantiene unido a través de enlaces covalentes Sn-O. En el complejo, cada átomo de Sn está esencialmente pentacoordinado por la unión a dos átomos de C de dos grupos Me, a dos átomos de oxígeno de dos grupos carboxilato y a un átomo de S; la geometría en torno a cada átomo de Sn puede definirse como bipirámide trigonal distorsionada con las posiciones apicales ocupadas por los átomos de O (O-Sn-O: 174.13°). Además, existe una sexta interacción bastante débil entre el Sn y el átomo de O no coordinado a él de una molécula vecina. No se han encontrado interacciones entre $[\text{Me}_2\text{Sn}(o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)]_6$ y la molécula de agua presente en el cristal.

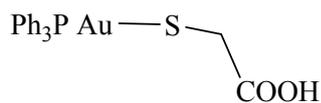
(YUNGOD) $[\text{Bi}_8(\text{tsal})_{12}(\text{DMF})_6] \cdot (\text{DMF})_6$ [172]

(H_2tsal = ácido tiosalicílico, DMF = N,N'-dimetilformamida)



La estructura octanuclear se basa en un núcleo Bi_8O_{12} en el que los átomos de O que actúan como puente entre los átomos de Bi provienen de los grupos carboxilato del ligando tiosalicilato. La unidad asimétrica está constituida por dos átomos de Bi, 2 ligandos tiosalicilato y dos moléculas de DMF una de las cuales está coordinada a uno de los átomos de Bi. Los ligandos tiosalicilato quelatan al átomo de Bi a través del átomo de S y de un átomo de O del grupo carboxilato mientras que los dos átomos de O de ese mismo carboxilato quelatan a otro átomo de Bi, haciendo así de puente entre dos Bi.

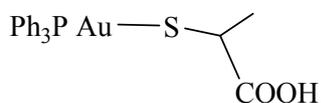
(PUDBAR) $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{H})]$ [173]



El átomo de S del ligando se enlaza al átomo de Au [S-Au: 2.308(2) Å]; se establecen además interacciones S-Au intermoleculares, [S-Au': 3.131(2) Å], que originan dímeros. Estas interacciones, junto con los enlaces hidrógeno que establecen los grupos CO_2H con cada molécula vecina dan lugar a una estructura polimérica.

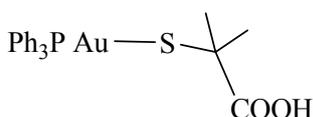
(BAPMUB) $[\text{Au}(\text{2-Hmpa})(\text{PPh}_3)]^{[85]}$

(2-H₂mpa = ácido 2-mercaptopropionico)



El átomo de S del ligando se enlaza al átomo de Au [S-Au: 2.297(2) Å]. Los grupos CO₂H establecen enlaces hidrógeno con moléculas vecinas dando lugar a dímeros.

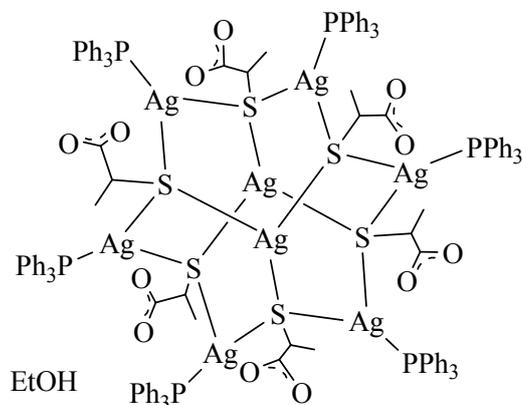
(PUDVEB) $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{SCMe}_2\text{CO}_2\text{H})]^{[171]}$



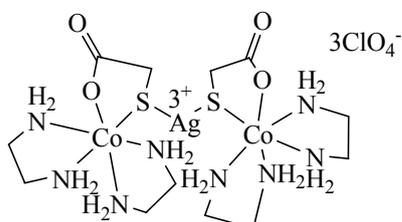
El átomo de S del ligando se enlaza al átomo de Au [S-Au: 2.2896(14) Å]. Los grupos CO₂H establecen enlaces hidrógeno con moléculas vecinas dando lugar a dímeros.

(MUMQUC) $[\text{H}_4\text{Ag}_8(\text{2-mpa})_6(\text{PPh}_3)_6] \cdot \text{EtOH}^{[174]}$

(2-H₂mpa = ácido 2-mercapto propionico)

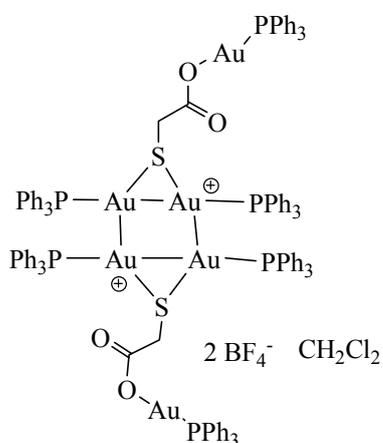


El ligando actúa como monodentado, el átomo de S se une a varios átomos metálicos formando un cluster con 8 átomos de Ag de forma que el S de cada ligando está puenteando a 3 átomos de Ag. Las 6 Ag del anillo exterior son del tipo $\text{Ag}(\mu_3\text{-S})_2$ [Ag-S: 2.497(1) y Ag-S': 2.460(1) Å] mientras que las 2 Ag interiores son del tipo $\text{Ag}(\mu_3\text{-S})_3$ [Ag-S: 2.487(1), Ag-S'': 2.487(1) y Ag-S''': 2.487(1) Å]. El grupo carboxilato se encuentra desordenado, por lo que no se ha podido estudiar la existencia de interacciones en las que participe.



La misma estructura se describe en dos referencias. Ya que ambas (**I** y **II**) poseen parámetros sólo ligeramente diferentes se comentarán conjuntamente.

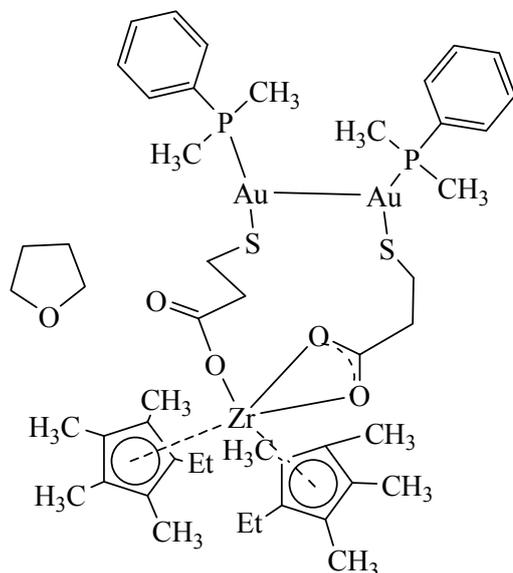
El grupo mercaptoacetato se coordina al átomo de Co a través del átomo de S y de uno de los átomos de O del grupo carboxilato actuando como bidentado quelato [Co-S: 2.2458(10) **I**, 2.247(1) **II**; Co-O: 1.897(2) **I**, 1.906(3) **II** Å]. En la estructura está presente un ion Ag⁺ que actúa como puente entre dos fragmentos (en)₂Co(SCH₂COO) uniéndose al átomo de S del mercaptoacetato [Ag-S: 2.3954(10) Å **I** y 2.370(1) Å **II**; S-Ag-S: 169.34° **I**, 169° **II**]. La estructura se estabiliza por numerosos enlaces hidrógeno de tipo N-H···O.



La estructura contiene moléculas de disolvente, CH₂Cl₂, independientes, aniones tetrafluoroborato y cationes dímeros tetranucleares que pueden considerarse formados a partir de unidades monómeras dinucleares. Los átomos de S de cada una de estas unidades monómeras están unidos a dos átomos de Au [Au-S: 2.337(1), 2.341(1) Å], mientras que uno de los oxígenos del grupo carboxilato se une a un único átomo de Au [Au-O: 2.057(4) Å]. Así, el ligando actúa como puente entre tres grupos AuPPh₃. La formación de dímeros tiene lugar por la interacción de los átomos de Au de los grupos sulfonio terminales, con la correspondiente formación de un cuadrado prácticamente regular de átomos de Au. No existen interacciones que den lugar a anillos o cadenas a través de los átomos de Au enlazados a los grupos carboxilato, probablemente debido a factores estéricos.

OGEQOG $[\text{Cp}^{\circ}_2\text{Zr}\{\kappa^1\text{O-OOC}(\text{CH}_2)_2\text{S-Au}(\text{PMe}_2\text{Ph})\}\{\kappa^2\text{O,O}'\text{-OOC}(\text{CH}_2)_2\text{-SAu}(\text{PMe}_2\text{Ph})\}]\cdot\text{THF}^{[176]}$

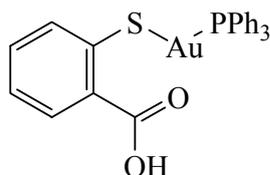
($\text{Cp}^{\circ} = \text{C}_5\text{EtMe}_4$; THF = tetrahidrofurano)



En la estructura están presentes dos ligandos mercaptopropionato que se coordinan a los átomos metálicos de forma diferente. Uno se coordina al átomo de Zr actuando como bidentado quelato a través de los 2 átomos de O del grupo carboxilato [Zr-O: 2.352(4), 2.213(4)], y se une además a un grupo Au(PMe₂Ph) a través del átomo de S. El segundo se enlaza al átomo de Zr a través de un átomo de O del grupo carboxilato [Zr-O: 2.067(4) Å] y además, a través del átomo de S se coordina a un grupo Au(PMe₂Ph). Así, uno de los ligandos actúa como bidentado O,S puente y el otro como tridentado O,O' quelato y S puente.

(DAVHIR)^[80] (D. de Vos) (1) (DAVHIR01)^[179] (Nomiya) (2)

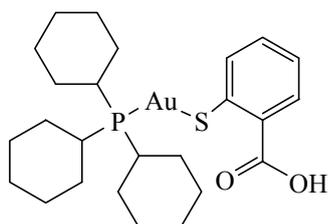
[Au(PPh₃)(2-mba)] (2-mba = 2-mercaptopbenzoato)



El átomo de S del ligando se enlaza al átomo de Au [S-Au: 2.298(3) (1) y 2.292(4) (2) Å]. Los grupos CO₂H establecen enlaces hidrógeno con moléculas vecinas dando lugar a dímeros.

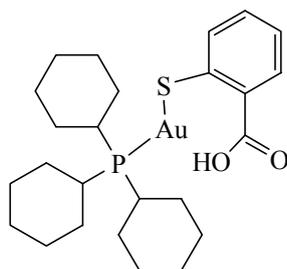
(PIKTOS) (Cookson) [$\text{Cy}_3\text{PAu}(2\text{-Hmba})$]^[180]

(2-Hmba = ácido 2-mercaptobenzoico)



El átomo de S del ligando se enlaza al átomo de Au (S-Au: 2.313(1) Å). El grupo CO_2H establece enlaces hidrógeno con otros grupos CO_2H de moléculas vecinas dando lugar a dímeros.

(PIKTOS01) (Smyth) [$\text{Cy}_3\text{PAu}(2\text{-Hmba})$]^[181]



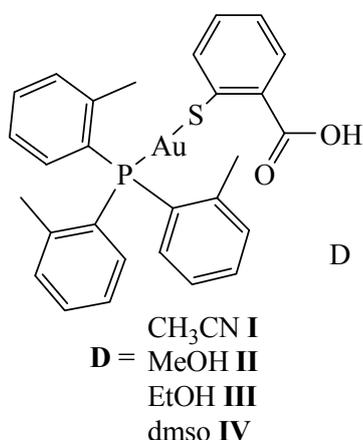
Se describen 4 formas cristalinas diferentes para el 2-mercaptobenzoato(triciclohexilfosfina)Au(I) (**I-IV**). Todas las formas poseen una geometría P-Au-S lineal [S-Au: 2.313(1) **I**, 2.325(1) **II**, 2.311(1) **III**, 2.306(2) y 2.311(3) Å para la molécula A y B, respectivamente, de **IV**]. Frente a la estructura descrita previamente en PIKTOS, donde los grupos CO_2H se asocian entre si para formar dímeros (**I**), en las otras tres estructuras se forma un enlace intramolecular $\text{O-H}\cdots\text{S}$ (**II-IV**). Ambos motivos estructurales pueden obtenerse bajo las mismas condiciones de cristalización lo que indica que existe una diferencia energética muy pequeña entre ellos. Las estructuras **II** y **III** son monoclinicas ($P21/n$), y cada una cristaliza con una única molécula en la unidad asimétrica. La forma **IV** es triclinica ($P-1$) y cristaliza con dos moléculas independientes en la unidad asimétrica.

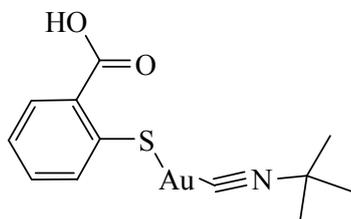


Se estudian 4 estructuras polimórficas (**I-IV**) de [(*o*-Tol)₃PAu(2-Hmba)] que cristalizan con diferentes moléculas de disolvente y tienen una disposición estructural diferente.

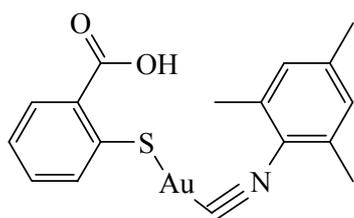
En todos los casos el ligando actúa como monodentado mediante la unión del átomo de S del ligando al átomo de Au [Au-S: 2.3100(1) **I**, 2.305(2) **II**, 2.3145(17) **III**, 2.294(2) y 2.289(2) **IV**].

En **I** no existe ninguna interacción entre la molécula de disolvente, CH₃CN, y [(*o*-Tol)₃PAu(2-Hmba)] pero existen interacciones S-Au intermoleculares, [S-Au': 3.4035(14) Å]. Esta interacción, junto con los enlaces hidrógeno que establece el grupo con otro grupo CO₂H de moléculas vecinas, da lugar a la formación de una cadena. En **II** el grupo CO₂H interacciona con una molécula de metanol que a su vez interacciona con el átomo de S. De esta forma el H carboxílico está conectado al átomo de S unido al Au mediante el grupo OH del disolvente lo que origina un anillo de 16 miembros. La estructura que contiene EtOH, **III**, es esencialmente igual a la descrita previamente para **II** pero ahora las dos moléculas [(*o*-Tol)₃PAu(2-Hmba)] se conectan *via* dos moléculas de etanol. En la unidad asimétrica de **IV** hay dos moléculas independientes de [(*o*-Tol)₃PAu(2-Hmba)] y dos moléculas de dmsó. Cada molécula se asocia a través del grupo CO₂H con una molécula de dmsó mediante una interacción de tipo O-H···O. En resumen, el estudio cristalográfico muestra diferencias significativas en el empaquetamiento de las moléculas, con formación de cadenas en **I**, de unidades dinucleares en **II** y **III** y, finalmente, de una estructura mononuclear en **IV**.

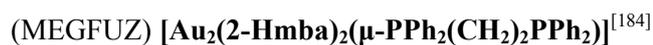


(REKVUY) 2-[(*tert*-butil-NC)AuSC₆H₄COOH]^[183]

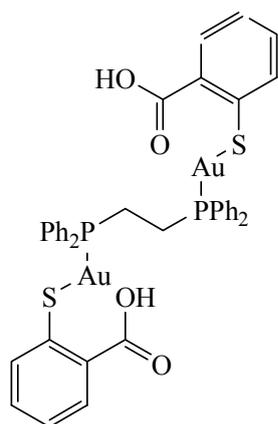
En la unidad asimétrica están presentes dos moléculas con parámetros ligeramente diferentes; en ambos casos el átomo de S del ligando se enlaza al átomo de Au [S-Au: 2.278(5) y 2.274(9) Å]. El grupo CO₂H establece enlaces hidrógeno con otros grupos CO₂H de moléculas vecinas dando lugar a dímeros. La existencia de estos enlaces y de interacciones Au···Au' hacen que el cristal pueda considerarse constituido por agregados tetranucleares.

(REKWAF) 2-[(*mesitol*-NC)AuSC₆H₄COOH]^[183]

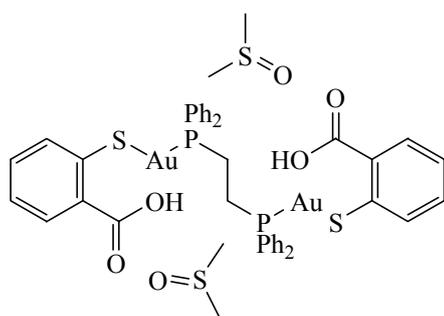
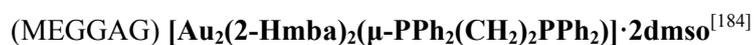
En la unidad asimétrica está presente una única molécula. El ligando actúa como monodentado, con el átomo de S enlazado al átomo de Au [S-Au: 2.273(1) Å]. Las moléculas se asocian en dímeros mediante interacciones Au···Au' de tipo “cabeza-cola” y estos dímeros interaccionan con otros mediante enlaces hidrógeno a través de los grupos CO₂H, generando así polímeros unidimensionales.



(2-Hmba = ácido 2-mercaptobenzoico)



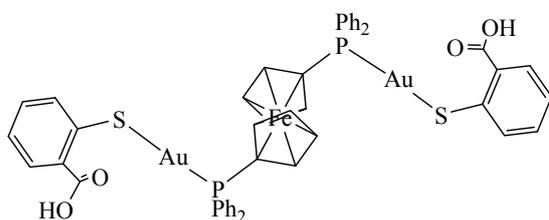
El ligando actúa como monodentado, uniéndose a cada átomo de Au del fragmento $\text{AuPPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{Au}$ a través del átomo de S [Au-S: 2.308(2) Å]; asimismo, existen interacciones S-Au intermoleculares, [S-Au': 3.341(2) Å], que dan lugar a la formación de rectángulos $(\text{Au-S})_2$. Cada molécula establece enlaces de hidrógeno a través de los 2 grupos CO_2H formándose así una cadena. Estas interacciones, junto con las S-Au intermoleculares, dan lugar a una estructura 2D apilada a lo largo del eje b. Las distancias entre los anillos tiolato de pares centrosimétricos (3.35 Å) son indicativas de la existencia de interacciones $\pi \cdots \pi$ entre los mismos. Para cada unidad dinuclear se establece una interacción de este tipo en cada lado de la molécula. Adicionalmente, existen interacciones de tipo C-H $\cdots \pi$ entre los anillos del ligando y los de la fosfina de distintas capas



De nuevo, el ligando actúa como monodentado, uniéndose a un átomo de Au del fragmento $\text{AuPPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{Au}$ a través del átomo de S [Au-S: 2.307(3) y 2.309(3) Å]; existen también interacciones S-Au intermoleculares, [S-Au': 3.349(3) y 3.683(2) Å]. En este caso cada uno de los grupos CO_2H forma enlaces hidrógeno con una molécula de dmsso generándose unidades $\{[\text{Au}_2(\text{2-Hmba})_2(\mu\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)] \cdot 2\text{dmsso}\}_2$.

(BAKCIA) $[(\text{AuSC}_6\text{H}_4\text{C(=O)OH})_2(\mu\text{-dppf})]^{[185]}$

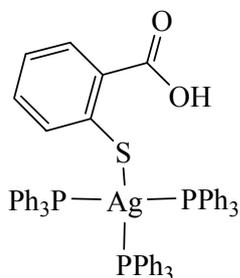
(dppf = difenilfosfino ferroceno)



El ligando actúa como monodentado, uniéndose a cada átomo de Au del fragmento AudppfAu a través del átomo de S $[\text{Au-S: } 2.286(3) \text{ \AA}]$. Los grupos CO_2H permanecen protonados y forman enlaces hidrogeno con moléculas vecinas, lo que da lugar a una estructura en cadena.

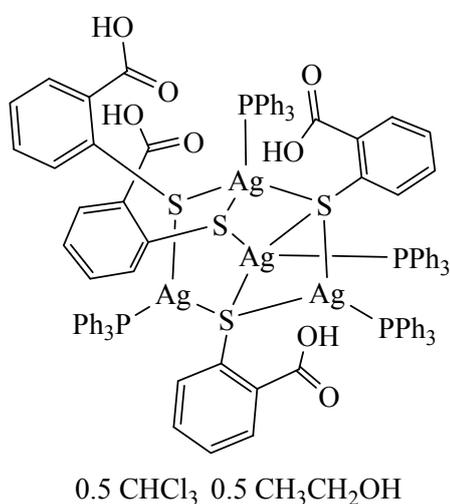
(QPTEK) $[\text{Ag}(\text{Htsa})(\text{PPh}_3)_3]^{[179]}$

($\text{H}_2\text{tsa} = o\text{-HS}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CO}_2\text{H}$)

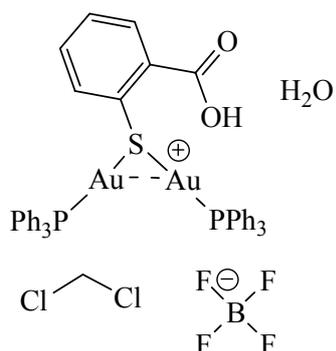


El ligando actúa como monodentado enlazándose al átomo de Ag a través del átomo de S $[\text{Ag-S: } 2.608(7) \text{ \AA}]$. El grupo CO_2H no interacciona ni intramolecular ni intermolecularmente.

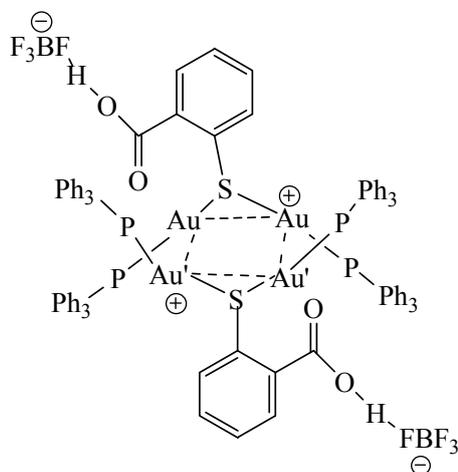
(HAXLUO) $[\text{Ag}(2\text{-Hmba})(\text{PPh}_3)]_4 \cdot 0.5\text{CHCl}_3 \cdot 0.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^{[186]}$



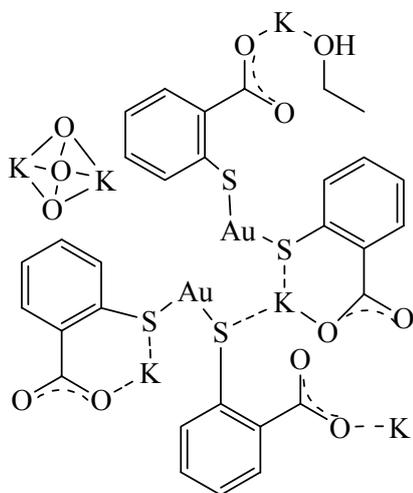
En la estructura el ligando actúa como monodentado enlazándose a tres átomos de Ag a través del S lo que lleva a la formación de la estructura tetranuclear $[\text{Ag}(2\text{-Hmba})(\text{PPh}_3)]_4$. Se establecen enlaces hidrógeno intramoleculares que unen uno de los oxígenos del grupo CO_2H y el átomo de S, existen enlaces hidrógeno entre los grupos CO_2H de moléculas vecinas y entre el grupo CO_2H y la molécula de etanol presente en el cristal.



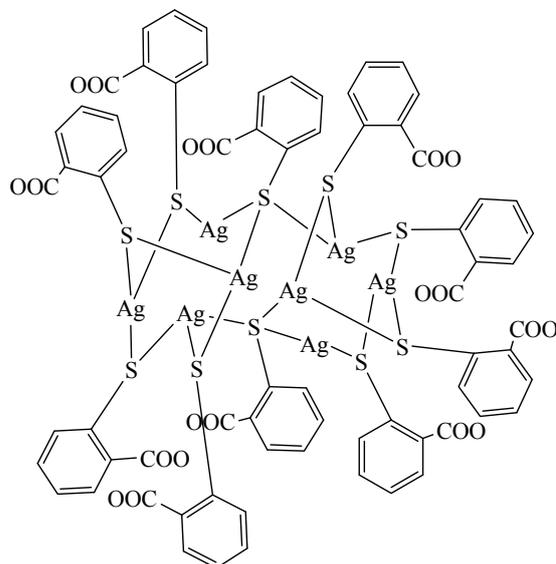
El átomo de S del ligando se enlaza a dos fragmentos AuPPh_3 actuando como monodentado puente [S-Au: 2.332(1) y 2.340(1) Å]. La distancia $\text{Au}\cdots\text{O}$ es de 3.079 Å. El grupo CO_2H forma enlaces hidrógeno con una molécula de H_2O presente en el cristal.



El átomo de S del ligando se enlaza a dos fragmentos AuPPh_3 actuando como monodentado puente [S-Au: 2.348(1) y 2.353(1) Å]. La existencia de interacciones $\text{Au}\cdots\text{Au}'$ [3.1270(5) Å], da lugar a la formación de especies tetranucleares. Uno de los átomos de Au se encuentra a 2.778 Å de un átomo de O del grupo CO_2H . este grupo establece interacciones con el anión BF_4^- .



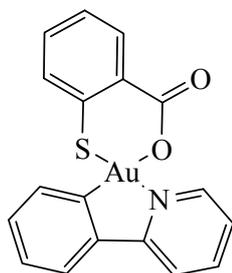
La estructura contiene un núcleo de tipo $(AuS_2)_2$ debido a una débil interacción $Au \cdots Au'$ [3.1555(7) Å]. En el dímero cada átomo de oro posee una geometría de tipo T siendo las distancias Au-S: 2.288(3), 2.277(3), 2.276(3) y 2.285(3) Å. Las unidades díméricas discretas no forman enlaces hidrógeno ni establecen interacciones de tipo π -stacking con otros dímeros. Existen, sin embargo, interacciones electrostáticas entre los iones K^+ , los grupos carboxilato y los grupos tiolato que podrían contribuir a la estabilización de las interacciones aurofílicas [distancias $K \cdots O$: 2.52(1)-3.52(1) Å, distancias K-S: 3.228(4)-3.591(4) Å].



La estructura consiste en un monómero discreto formado por un cluster aniónico octanuclear $[Ag_8(mba)_{10}]^{12-}$, que está formado por dos núcleos Ag_4S_4 en forma de mariposa. En el núcleo Ag_4S_4 , hay cuatro átomos de S de cuatro ligandos actuando como puente, (μ_2 -S), entre dos átomos de Ag. Los dos núcleos Ag_4S_4 se unen mediante dos átomos de S de dos ligandos mba²⁻ que se enlazan con 3 Ag, (μ_3 -S). Ninguno de los grupos carboxilato participa en la coordinación al átomo de Ag

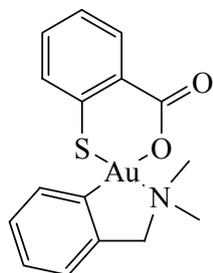
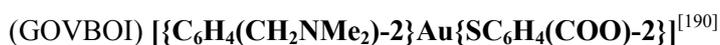


(ppy = 2-fenilpiridina, tsc = tiosalicilato)

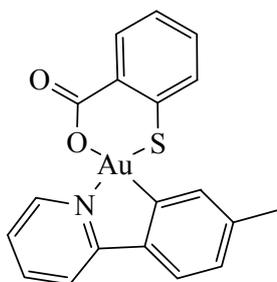


1.5 H₂O

El ligando tiosalicilato se une al átomo de Au a través del átomo de S [Au-S: 2.276(2) Å] y de uno de los átomos de O del grupo carboxilato [Au(1)-O(1): 2.057(6) Å]. Mientras que el ligando ppy es coplanar con el plano de coordinación del Au (SOCN), el anillo fenilo del ligando tsc forma un ángulo de 28.7(6)° con este plano.



En la unidad asimétrica del cristal están presentes dos moléculas independientes. En ambas el ligando tiosalicilato se encuentra bidesprotonado y actúa como bidentado quelato frente al átomo de Au(III). El fragmento Au-tiosalicilato no es plano siendo los ángulos entre el fragmento SAuO y el anillo quelato del ligando SC₃O (excluyendo el átomo de Au) 30.1(8) y 37.8(6)° para las moléculas 1 y 2 respectivamente.



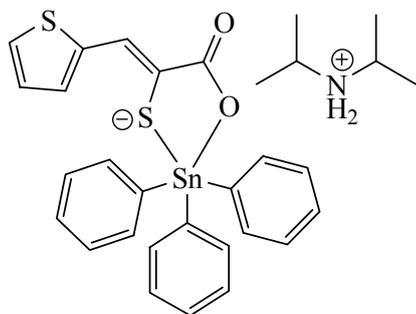
El ligando tiosalicilato se encuentra bidesprotonado y actúa como bidentado quelato frente al átomo de Au(III) [Au-O(1): 2.076(2); Au-S: 2.2776(8) Å].

El hecho más destacable es la no planaridad del fragmento Au-tiosalicilato, siendo valor del ángulo formado por el plano del anillo fenilo del ligando y el plano de coordinación del Au(III) (OSNC) 59.6 °.

En lo que respecta a los complejos de los ligandos usados en este trabajo existen en la bibliografía un número muy limitado de estructuras descritas y se corresponden con trabajos de nuestro grupo de investigación.



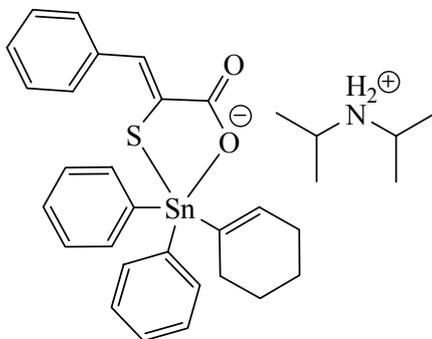
(tspa = 3-(2-tienil)-2-sulfanilpropenoato)



La estructura está formada por aniones $\text{SnPh}_3(\text{tspa})$ y cationes ${}^i\text{Pr}_2\text{NH}_2$ que forman dímeros centrosimétricos mediante la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos NH_2 y COO . El ligando actúa como bidentado quelato uniéndose al átomo de Sn a través del átomo de S y de un átomo de O del grupo carboxilato [Sn-S: 2.4532(10), Sn-O: 2.390(2) Å].



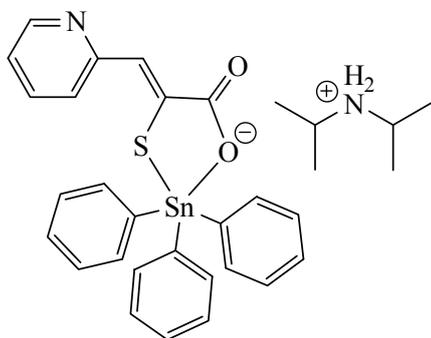
(pspa = 3-(2-fenil)-2-sulfanilpropenoato Q = catión diisopropilamonio)



La estructura está formada por aniones $\text{SnPh}_3(\text{pspa})$ y cationes diisopropilamonio que forman dímeros centrosimétricos mediante la formación de enlaces hidrógeno $\text{N-H}\cdots\text{O}$. El ligando actúa como bidentado quelato uniéndose al átomo de Sn a través del átomo de S y de un átomo de O del grupo carboxilato [Sn-S: 2.4371(7), Sn-O: 2.383(2) Å]. El ligando pspa es prácticamente plano, siendo el ángulo formado por el anillo fenilo y el plano definido por el anillo quelato SnSC_2O 11.89°.

(UFEPUK) [Q][SnPh₃(pyspa)]^[193]

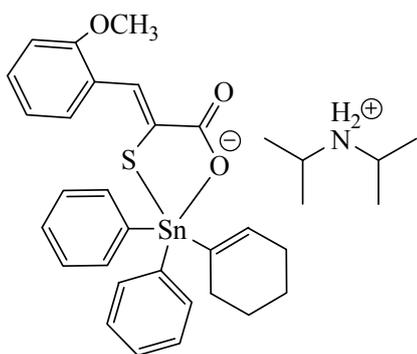
(pyspa = 3-(2-piridin)-2-sulfanilpropenoato)



La estructura contiene aniones [SnPh₃(pyspa)]⁻ y cationes diisopropilamonio que forman dímeros centrosimétricos mediante enlaces hidrógeno N-H···O. El átomo de Sn se coordina a los átomos de S y a un O del grupo carboxilato del ligando pyspa [Sn-S: 2.4422(9), Sn-O: 2.366(2) Å]. El ligando pyspa es prácticamente planar, el anillo SnOC₂S forma un ángulo de 5.95° con el anillo piridina.

[HQ][SnPh₃(o-mpspa)]^[194]

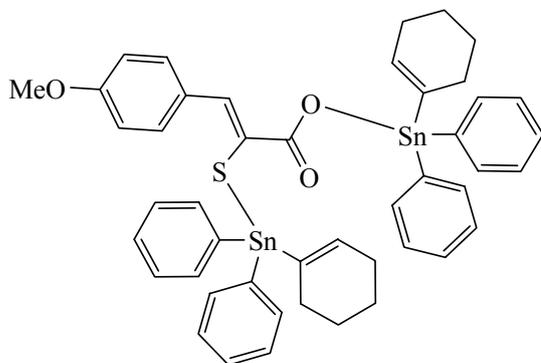
(o-mpspa = 3-(2-metoxifenil)-2-sulfanilpropenoato, HQ = catión diisopropilamonio)



La unidad asimétrica está formada por dos complejos [HQ][SnPh₃(o-mpspa)] que poseen parámetros ligeramente diferentes. Los aniones [SnPh₃(o-mpspa)]⁻ y los cationes diisopropilamonio forman dímeros centrosimétricos mediante enlaces hidrógeno N-H···O. El átomo de Sn se coordina a los átomos de S y a un O del grupo carboxilato del ligando o-mpspa [Sn-S: 2.419(3), 2.439(3); Sn-O: 2.435(7), 2.379(7) Å].

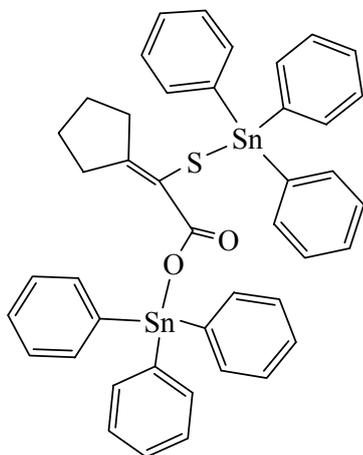
(PEBXUQ) [(SnPh₃)₂(p-mpspa)]^[195]

(p-mpspa = 3-(4-metoxifenil)-2-sulfanilpropenoato)



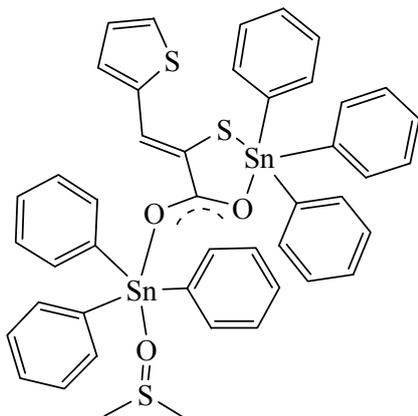
La unidad asimétrica del cristal contiene dos grupos SnPh₃ unidos a través del ligando p-mpspa que actúa como bidentado puente. Un átomo de Sn, Sn(1), se une al átomo de S del ligando [Sn(1)-S: 2.441(4) Å] y el otro, Sn(2) se une a uno de los átomos de O del grupo carboxilato [Sn(2)-O: 2.064(8) Å]. El átomo de O no coordinado del grupo carboxilato se encuentra a 2.556(9) Å de Sn(1) y a 2.914(9) Å de Sn(2); aunque estas distancias no pueden considerarse cortas si lo son lo suficiente como para que éste átomo de O condicione la geometría encontrada en este caso.

(PEPYAX) [(SnPh₃)₂(cpa)]^[195] (cpa = 2 ciclopentiliden-2-sulfanilacetato)



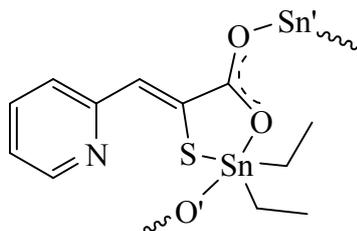
En la unidad asimétrica están presentes dos átomos de Sn, cada uno de ellos rodeados por 3 átomos de C de tres anillos Ph y un átomo del ligando bidentado puente cpa; Sn(1) se enlaza al átomo de S [Sn-S: 2.432(2) Å] y Sn(2) a uno de los átomos de O del grupo carboxilato. Como ocurría en PEBXUQ (*vide supra*) el átomo de O no coordinado del ligando cpa juega un importante papel en la geometría encontrada en torno a los dos átomos de Sn [Sn(1)-O(2): 2.743(5); Sn(2)-O(2): 2.824(5) Å].

(PEBXOK) $[(\text{SnPh}_3)_2(\text{tspa})(\text{dmsso})]^{[195]}$ (tspa = 3-(2-tienil)-2-sulfanilpropenoato)



La unidad asimétrica del cristal contiene dos centros metálicos, cada uno de ellos rodeado por 5 átomos en un entorno bipiramide trigonal distorsionado. El ligando tspa actúa como puente entre los dos átomos de Sn; se une a uno a través de un átomo de O del grupo carboxilato y al segundo a través del átomo de S y del átomo de O sin coordinar actuando como quelato.

(NUDZIV) $[\text{SnEt}_2(\text{pyspa})]^{[196]}$ (pyspa = 2-piridil-2-sulfanilpropenoato)



En el cristal, cada átomo de Sn esta coordinado a dos C de dos grupos etilo, al átomo de S y a un átomo de O del grupo carboxilato de un ligando pyspa y al átomo O' de una molécula vecina lo que configura un entorno de bipiramide trigonal distorsionado en una estructura polimera. El ligando pyspa es prácticamente plano, el anillo piridina forma un ángulo diedro de 5.65° con el plano formado por SnOCC y su disposición es prácticamente perpendicular (83.4°) al plano ecuatorial del poliedro de coordinación formado por Sn, S y dos átomos de C de dos grupos etilo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Z. Guo y P. J. Sadler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 1512.
2. R. F. Tylecote, “*History of metallurgy*”, The Metals Society, London, 1976.
3. N. N. Greenwood y A. Earshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford, U.K., 1997.
4. L. Beyer y V. Fernández Herrero, “*Química Inorgánica*”, Ed. Ariel, Barcelona, 2000.
5. F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo y M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6^a ed., John Wiley & Sons, N.Y., 1999.
6. C. E. Housecroft y A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 1st Ed., Pearson Ed. Limited, 2001.
7. A. G. Massey, N. R. Thompson y B. F. G. Johnson, en “*Comprehensive Inorganic Chemistry*”, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1973.
8. M. C. Gimeno y A. Laguna, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, Oxford 2004, **6**, 911.
9. J. S. Casas, V. Moreno, A. Sánchez, J. L. Sánchez y J. Sordo, *Química Bioinorgánica*, Editorial Síntesis, Madrid, 2002.
10. T.L. Lemke, W.O. Foye y D.A. Williams, *Inorganic elements in the chemistry of Life*, 4th Ed., Lippincott, Philadelphia, 1995.
11. J. L. Clement y P. S. Jarrett, *Metal-based drugs*, 1994, **1**, 467
12. S. Silver, *FEMS Microb. Rev.*, 2003, **27**, 341.
13. M. Vallet, J. Fans, E. García-España y J. Moratal, “*Introducción a la Química Bioinorgánica*”, Ed. Síntesis, Madrid, 2003.
14. K. Nomiya, R. Noguchi, T. Shigeta, J. Kondoh, K. Tsuda, K. Ohsawa, N. Chikaraishi-Kasuga y M. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2000, **73**, 1143.
15. “*Catálogo de Especialidades Farmacéuticas*”, Ed. Einsa, Madrid, 2002.
16. P. J. Sadler, en “*Lectures in Bioinorganic Chemistry*”, M. Nicolini y L. Sindellari (Eds.), Cortina Internacional, Verona, 1991.
17. M. A. M. Abu-Yousset, V. Langer y L. Öhrström, *Dalton Trans.*, 2006, 2542.
18. V. Sambhy, M. M. MacBride, B. R. Peterson y A. Son, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9798.
19. K. Nomiya, R. Noguchi y M. Oda, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **298**, 24.
20. K. Nomiya, K. Tsuda, T. Sudoh y M. Oda, *J. Inorg. Biochem.*, 1997, **68**, 39.

21. K. Nomiya, K. Tsuda y N. C. Kasuga, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 1653.
22. K. Nomiya y H. Yokoyama, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 2483.
23. K. Nomiya, A. Yoshizawa, K. Tsukagoshi, N. C. Kasuga, S. Hirakawa y J. Watanabe, *J. Inorg. Biochem.*, 2004, **98**, 46.
24. B. S. Creaven, D. A. Egan, K. Kavanagh, U. Mc Cann, M. Mahon, A. Noble, B. Thati y M. Walsh, *Polyhedron*, 2005, **24**, 949.
25. K. Nomiya, S. Takahashi, R. Noguchi, S. Nemoto, T. Takayama y M. Oda, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 3301.
26. K. Nomiya, S. Takahashi y R. Noguchi, *J. Chem Soc., Dalton Trans.*, 2000, 4369.
27. K. Nomiya, S. Takahashi y R. Noguchi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2000, 1343.
28. N. C. Kasuga, A. Sugie y K. Nomiya, *Dalton Trans.*, 2004, 3732. Y sus referencias.
29. K. Nomiya, K. Onoue, Y. Kondoh, N. C. Kasuga, H. Nagano, M. Oda, y S. Sakuma, *Polyhedron*, 1995, **14**, 1359. Ibid, *Polyhedron*, 1996, **15**, 2303.
30. a) K. Nomiya, Y. Kondoh, K. Onoue, N. C. Kasuga, H. Nagano, M. Oda, T. Sudoh y S. Sakuma, *J. Inorg. Biochem.*, 1995, **58**, 255; b) M. Oda, H. Itoh, T. Sudo, S. Sakuma, K. Nomiya, Y. Suzuki, Y. Jyonoshita, A. Kikuchi y Y. Takabatake, PTC. WO95/12602, 1995.
31. K. Nomiya, S. Takahashi y R. Noguchi, *J. Chem Soc., Dalton Trans.*, 2000, 2091.
32. K. Nomiya, K. Tsuda, Y. Tanabe y H. Nagano, *J. Inorg. Biochem*, 1998, **69**, 9.
33. R. B. Thurman y C. P. Gerba, *Crit. Rev. Environ. Control*, 1989, **18**, 295.
34. M. J. McKeage, P. Papathanasiou, G. Salem, A. Sjaarda, G. F. Swiegers, P. Waring y S. B. Wild; *Met.-Based Drugs*, 1998, **5**, 217.
35. S. J. Berners-Price, R. K. Johnson, A. J. Giovenella, L. F. Faucette, C. K. Mirabelli y P. J. Sadler; *J. Inorg. Biochem.*, 1988, **33**, 285.
36. H.-L. Zhu, X.-M. Zhang, X.-Y. Liu, X.-J. Wang, G.-F. Liu, A. Usman, y H.-K. Fun, *Inorg. Chem. Comm.*, 2003, **6**, 1113.
37. B. Coyle, M. McCann, K. Kavanagh, M. Devereux, V. McKee, N. Kayal, D. Egan, C. Deegan y G. J. Finn, *J. Inorg. Biochem.*, 2004, **98**, 1361.
38. H.-L. Zhu, X.-M. Zhang, G.-F. Liu y D.-Q. Wang, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2003, **629**, 1059.
39. M. McCann, B. Coyle, S. McKay, P. McCormack, K. Kavanagh, M. Devereux, V. McKee, P. Kinsella, R. O'Connor y M. Clynes, *BioMetals*, 2004, **17**, 635.
40. P. C. Zachariadis, S. K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, S. Skoulika, A. Michaelides, J. Balzarini y E. De Clercq, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, 1420.

41. Z.-D. Liu, Z.-L. You, H.-L. Zhu y M.-Y. Tan, *Inorg. Chem. Comm.*, 2004, **7**, 1292.
42. X.-Y. Liu y H.-L. Zhu, *Synth. React. Inorg., Metal-Org. Nano-Metal Chem.*, 2005, **35**, 325.
43. P. C. Zachariadis, S. K. Hadjikakou, N. Hadjiliadis, A. Michaelides, S. Skoulika, Y. Ming, y X. Yu, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **343**, 361.
44. R. W.-Y. Sun, R. Chen, N. P.-Y. Chung, C.-M. Ho, C.-L. S. Lin y C.-M. Che, *Chem. Commun.*, 2005, 5059.
45. J. L. Elechiguerra, J. L. Burt, J. R. Morones, A. Camacho-Bragado, X. Gao, H. H. Lara y M. J. Yacaman, *J. Nanobiotech.*, 2005, **3**, 6.
46. P. A. Schubiger, R. Alberto y A. Smith, *Bioconjugate Chem.*, 1996, **7**, 165.
47. J. W. Sigler, B. G. Bluhm, H. Duncan, T. T. Sharp, D. C. Ensing y W. R. McCurry, *Arthritis Rheum.*, 1972, **15**, 125.
48. J. Forrestier, *J. Lab. Clin. Med.*, 1935, **28**, 27.
49. Empire Rheumatism Council, *Ann. Rheum. Dis.*, 1961, **16**, 756.
50. N. G. Moore y T. L. Zuckner, *J. Am. Geriatr. Soc.*, 1991, **39**, 284.
51. W. E. Smith y J. Reglinski, *Perspectives of Bioinorganic Chemistry*, 1991, **1**, 183.
52. L. Messori y G. Marcon, *Gold Complexes in the treatment of rheumatoid arthritis, Metal ions in biological systems*, Vol. 41, Ed. Astrid Sigel, Helmut Sigel, 2004.
53. S. Humad, E. Zorling, M. Clapper y J. Skoseey, *Free Rad. Res. Commun.*, 1988, **5**, 101.
54. C. K. Mirabelli, C. P. Sung, D. H. Pickers, C. Barnard, P. Hydes. y A. M. Badger, *Rheumatol.*, 1988, **15**, 1064.
55. A. M. Finkelstein, J. Ladizesky, M. Borinsky, R. E. Khan y Ginsberg, *J. Inflammation*, 1988, **12**, 383.
56. G. Pergiacomi, A. A: Giulietti, S. Mutti, F. Silveri y C. Z. Cervini, *Rheumatol.*, 1988, **47**, 151.
57. A. O. Muijsers, R. A. Cuperies y R. Weber; *Top Aging Res. Eur.*, 1986, 191.
58. J. P. Fackler, Jr. Z. Assefa, J. M. Forward y T. A. Grant, *Metal-Based Drugs*, 1995, **6**, 223.
59. E. J. Carey, M. M. Mehrotra y A. U. Khan, *Science*, 1987, **236**, 68.
60. Gunatilleke S. S. and Barrios A. M., *J. Med. Chem.*, 2006, **49**, 3933.
61. Mallya S. K. and Van Hart H. E., *J. Biol. Chem.*, 1989, **264**, 1594.
62. Stoyanov J. V. and Brown N. L., *J. Biol. Chem.*, 2003, 278, 1407.

63. Hashimoto K., Whitehurst C. E., Matsubara T., Hirohata K. and Lipsky P. E., *J. Clin. Invest.*, 1992, **89**, 1839.
64. Rigobello M. P., Scutari G., Boscolo R. and Bindoli A., *Br. J. Pharm.*, 2002, **136**, 1162.
65. Hall T. J., Jeker H., Nyugen H. and Schaeublin M., *Inflammation Res.*, 1996, **45**, 230.
66. Jeon K. I., Byun M. S. and Jue D. M., *Exp. Mol. Med.*, 2003, **35**, 61.
67. C. F. Shaw III, *Com. Inorg. Chem.*, 1989, **8**, 233.
68. G. G. Graham, T. M. Avista, M. M. Jones y G. D. Champion, *Biochem. Pharmacol.*, 1984, **33**, 1257.
69. H. Kamel, D. H. Brown, J. M. Ottaway, J. W. E. Smith, J. Cottney y A. J. Lewis, *Inflamm. Res.*, 1978, **8**, 546.
70. C. F. Shaw III, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2589.
71. E. R. T. Tiekink, *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 2002, **42**, 225.
72. E. R. T. Tiekink, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2003, **1**, 53.
73. S. Carotti, G. Marcon, M. Marussich, T. Mazzei, L. Messori, E. Mini y P. Orioli, *Chem.-Biol. Inter.*, 2000, **125**, 29.
74. M. J. McKeage, L. Maharaj y S. J. Berners-Price, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **232**(1-2), 127.
75. P. J. Barnard, M. V. Baker, S. J. Berners-Price y D. A. Day, *J. Inorg. Biochem.*, 2004, **98**, 1642.
76. M. V. Baker, P. J. Barnard, S. J. Berners-Price, S. K. Brayshaw, J. L. Hickey, B. W. Skelton y A. H. White, *Dalton Trans.*, 2006, 3708.
77. M. P. Rigobello, L. Messori, G. Marcon, M. A. Cinellu, M. Bragadin, A. Folda, G. Scutari y A. Bindoli, *J. Inorg. Biochem.*, 2004, **98**, 1634.
78. S. Urig, K. Fritz-Wolf, R. Rean, C. Herold-Mende, K. Toth, E. Daviond Charvet y K. Becker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 1881.
79. K. Becker, C. Herold-Mende, J. J. Park, G. Lowe y R. Heiner Schirmer, *J. Med. Chem.*, 2001, **44**, 2784.
80. D. de Vos, P. Clements, S. M. Pyke, D. R. Smyth y E. R. T. Tiekink, *Met.-Based Drugs*, 1999, **6**, 31.
81. A. M. Elsome, J. M. T. Hamilton-Miller, W. Brumfitt y W. C. Noble, *J. Antimicrob. Chemother.*, 1996, **37**, 911

82. K. Nomiya, R. Noguchi, K. Ohsawa, K. Tsuda y M. Oda, *J. Inorg. Biochem.*, 2000, **78**, 363.
83. R. C. Elder y M. K. Eidsness, *Chem. Rev.*, 1987, **87**, 1027.
84. F. Novelli, M. Recine, F. Sparatore y C. Juliano, *Farmaco*, 1999, **54**, 232.
85. K. Nomiya, S. Yamamoto, R. Noguchi, H. Yokoyama, N. C. Kasuga, K. Ohya y C. Kato, *J. Inorg. Biochem.*, 2003, **95**, 208.
86. R. W. Y. Sun, W. Y. Yu, H. Sun y C. M. Che, *Chem. Biochem.*, 2004, **5**, 1293.
87. D. L. Shapiro y J. R. Masci, *J. Rheumatol.*, 1996, **23**, 1818.
88. M. Muranaka, K. Nakajima y S. Suzuki, *J. Allergy Clin. Immunol.*, 1981, **67**, 350.
89. Y. Okatani, *J. Asthma Res.*, 1980, **17**, 165.
90. M. Muranaka, T. Miyamoto, T. Shida, J. Kabe, S. Makino, H. Okumura, K. Takeda, S. Suzuki y Y. Moriuchi, *Ann. Allergy*, 1978, **40**, 132.
91. M. Navarro, H. Pérez y R. A. Sánchez-Delgado; *J. Med. Chem.*, 1997, **40**, 1937.
92. M. Navarro, E. J. Cisneros-Fajardo, T. Lehmann, R. A. Sánchez-Delgado, R. Atencio, P. Silva, R. Lira y J. A. Urbina, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 6879.
93. M. Navarro, F. Vázquez, R. A. Sánchez-Delgado, H. Pérez, V. Sinou y J. Schrével, *J. Med. Chem.*, 2004, **47**, 5204.
94. M. A.L. Blackie, P. Beagley, K. Chibale, C. Clarkson, J. R. Moss y P. J. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **688**, 144. *Ibid J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**, 1865.
95. T. H. Haskefe, P. E. Peterson, D. Watson, N. R. Plessas y E. T. Culbertson, *J. Med. Chem.*, 1970, **13**, 697.
96. S. K. Tandon, B. L. Sharma y D. N. Kachru, *Pharm. Toxicol.*, 1989, **64**, 380.
97. B. L. Sharma, S. Khandelwal, D- N- Kachru, S. Sing y S. K. Tandon, *Japan J. Pharmacol.*, 1987, **45**, 295.
98. a) E. Giroux y P.J. Lachmann, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1983, **67**, 178. b) D. N. Kachru, S. Khandelmal, B. L. Sharma y S. K. Tandon, *Pharm. Toxicol.*, 1989, **64**, 182.
99. E. Cassas, M. Filella, A. Izquierdo, M. D. Prat y R. Rodríguez, *Polyhedron*, 1985, **41**, 1951.
100. a) A. Izquierdo, L. García-Puignon y J. Guasch, *Polyhedron*, 1986, **5**, 1253.
b) M. Filella, N. Garriga y A. Izquierdo, *J. Chim. Phys.*, 1987, **84**, 93.
101. J. M. Bramlett, H.-J. Im, X.-H. Yu, T. Chen, H. Cai, L. E. Roecker, C. E. Barnes, S. Dai y Z.-L. Xue, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 243.
102. S. Jeannin, Y. Jeannin y G. Lavigne, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 2103.

103. B. Wenzel, P. Lonneck, M. Stender y E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2002, **628**, 1925.
104. X. Q. Song, Q. L. Xie y X. N. Fang, *Chin. Chem. Lett.*, 1998, **9**, 977.
105. X. Song, G. Zhong, Q. Xie y G. Eng, *Inorg. Chem. Commun.*, 2005, **8**, 725.
106. G. Zhong, Q. Liu, X. Song, G. Eng y Q. Xie, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 3405.
107. G.-Y. Zhong, H.-B. Song, L.-J. Sun y Q.-L. Xie, *Appl. Organomet. Chem.*, 2005, **19**, 388.
108. S. W. Ng, V. G. K. Das, G. Yap y A. L. Rheingold, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1996, **52**, 1369.
109. R. C. Elder, L. R. Florian, R. E. Lake y A. M. Yacynych, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 2690.
110. T. Yonemura, K. Shibuya, K.-I. Okamoto, T. Ama, H. Kawaguchi y T. Yasui, *Inorg. Chim. Acta*, 1997, **260**, 119.
111. G. G. Briand, N. Burford, M. D. Eelman, N. Aumeerally, L. Chen, T. S. Cameron y K. N. Robertson, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 6495.
112. I. Hansson, *Acta Chem. Scand.*, 1968, **22**, 509.
113. G.-Q. Zhong, Y.-C. Guo, Y.-R. Chen, X.-S. Zang y S.-R. Luan, *Huaxue Xuebao (Chin.) (Acta Chim. Sinica)*, 2001, **59**, 1599.
114. Y. Takeuchi, K. Tanaka, K. Tanaka, M. Ohnishi-Kameyama, A. Kalman y L. Parkanyi, *Chem. Commun.*, 1998, 2289.
115. Y. Takeuchi, L. Parkanyi, A. Kalman, M. Nishikawa, K. Tanaka, W. Mori y M. Kinoshita, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **687**, 33.
116. K. K. Banger, S. A. Duraj, P. E. Fanwick, D. G. Hehemann, A. F. Hepp y R. A. Martuch, *J. Coord. Chem.*, 2002, **55**, 1427.
117. G.-Y. Zhong, H.-B. Song, Q.-L. Xie y L.-J. Sun, *Chem. Res. Chin. Univ.*, 2004, **20**, 274.
118. K. K. Banger, S. A. Duraj, P. E. Fanwick, A. F. Hepp y R. A. Martuch, *J. Coord. Chem.*, 2003, **56**, 307.
119. M. Liu-González, F. Sanz-Ruiz, P. Palanca, V. Sanz, M. Pérez-Priede, S. García-Granda y E. García-Rodríguez, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.*, 2005, **220**, 641.
120. N. Durán, W. Clegg, L. Cucurull-Sánchez, R. A. Coxall, H. R. Jiménez, J.-M. Moratal, F. Lloret y P. González-Duarte, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 4821.
121. V. Sanz, T. Picher, P. Palanca, P. Gómez-Romero, E. Llopis, J. A. Ramírez, D. Beltrán y A. Cervilla, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 3113.

122. P. Palanca, T. Picher, V. Sanz, P. Gómez-Romero, E. Llopis, A. Domenech y A. Cervilla, *Chem. Commun.*, 1990, 531.
123. A. Cervilla, E. Llopis, A. Domenech, A. Ribera, P. Palanca y P. Gómez-Romero, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 1005.
124. A. Cervilla, E. Llopis, A. Ribera, A. Doménech y E. Sinn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 3511.
125. F. Demirhan, G. Taban, M. Baya, C. Dinoi, J.-C. Daran y R. Poli, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 648.
126. A. Cervilla, E. Llopis, J. A. Ramírez, A. Domenech, P. Palanca, M. R. Picher, C. A. Ghilardi y A. Orlandini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 175.
127. K. D. Demadis y D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 3658.
128. W. Yang, C. Lu, S. Lu y H. Zhuang, *Helv. Chim. Acta*, 2002, **85**, 2417.
129. L. Ma, S. Liu, H. Zhu y J. Zubieta, *Polyhedron*, 1989, **8**, 669.
130. M. Liu-González, F. Sanz-Ruíz, P. Palanca, V. Sanz, M. Pérez-Priede, S. García-Granda y E. García-Rodríguez, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.*, 2005, **220**, 637.
131. K. D. Demadis y D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 4195.
132. S. G. Rosenfield, M. L. Y. Wong, D. W. Stephen y P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 4119.
133. P. J. M. W. L. Birker, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 3502.
134. B. Wenzel, P. Lonnecké y E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2003, **629**, 1596.
135. B. Wenzel, P. Lonnecké, M. Stender y E. Hey-Hawkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 478.
136. B. Guillaume, S. Cendrowski-Guillaume y M. Nierlich, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.*, 2002, **217**, 441.
137. S. Jeannin, Y. Jeannin y G. Lavigne, *J. Organomet. Chem.*, 1972, **40**, 187.
138. H. L. Carrell, J. P. Glusker, R. Job y T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 3683.
139. J. J. Schwab, E. C. Wilkinson, S. R. Wilson y P. A. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 6124.
140. E. W. Ainscough, A. M. Brodie, R. K. Coll, A. J. A. Mair y J. M. Waters, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **509**, 259.
141. T. P. Lockhart, *Organometallics*, 1988, **7**, 1438.
142. R. C. Bott, P. C. Healy y D. S. Sagatys, *Chem. Commun.*, 1998, 2403.

143. B. M. Alsaadi y M. Sandstrom, *Acta Chem. Scand. A*, 1982, **36**, 509.
144. S.-M. Lee, K. K. Cheung y W.-T. Wong, *J. Cluster Sci.*, 1996, **7**, 435.
145. J. L. Hughey, T. G. Fawcett, S. M. Rudich, R. A. Lalancette, J. A. Potenza y H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 2617.
146. B.-S. Kang, Z.-N. Chen, H.-R. Gao, Z.-Y. Zhou, B.-M. Wu, T. M. C. Mak y Z. Lin, *Huaxue Xuebao (Chin.) (Acta Chim. Sinica)*, 1998, **56**, 58.
147. L. J. McCaffrey, W. Henderson, B. K. Nicholson, J. E. Mackay y M. B. Dinger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 2577.
148. J. F. Vollano, R. O. Day y R. R. Colmes, *Organometallics*, 1984, **3**, 750.
149. S. W. Ng y V. G. K. Das, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, 1993, **23**, 925.
150. K. M. A. Malik, S. Mitra y R. K. B. Singh, *J. Chem. Crystallogr.*, 1999, **29**, 877.
151. W. Henderson y B. K. Nicholson, *Inorg. Chim. Acta*, 2003, **346**, 7.
152. W. Henderson, L. J. McCaffrey y B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 2753.
153. J. S. Bashkin, J. C. Fuman y G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 5038.
154. J. Li-Kao, D. Carrillo, A. Vega y M. T. Garland, *Bol. Soc. Chil. Quim.*, 2002, **47**, 5.
155. J. Li-Kao, O. González, R. F. Baggio, M. T. Garland y D. Carrillo, *Acta Crystallogr., Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, 1995, **51**, 575.
156. J. Li-Kao, O. González, R. Mariezcurrena, R. Baggio, M. T. Garland y D. Carrillo, *Acta Crystallogr., Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, 1995, **51**, 2486.
157. M. Sokolov, N. Fyodorova, N. Pervukhina y V. Fedorov, *Inorg. Chem. Commun.*, 2001, **4**, 261.
158. D. S. Sagatys, G. Smith, R. C. Bott y P. C. Healy, *Aust. J. Chem.*, 2003, **56**, 941.
159. W. Henderson, B. K. Nicholson, A. G. Oliver y C. E. F. Richard, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **625**, 40.
160. C. V. Depree, L. Main, B. K. Nicholson y K. Roberts, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **517**, 201.
161. K. Hegetschweiler, T. Keller, M. Baumle, G. Rihs y W. Schneider, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 4342.
162. L. J. McCaffrey, W. Henderson y B. K. Nicholson, *Polyhedron*, 1998, **17**, 221.
163. W. Henderson y B. K. Nicholson, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 2231.
164. D. J. Clarke, D. Dakternieks y E. R. T. Tiekink, *Main Group Metal Chemistry*, 2001, **24**, 309.

165. S. W. Ng, K. L. Chin, C. Wei, V. G. K. Das y T. C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **365**, 207.
166. S. M. Humphrey, R. A. Mole, J. M. Rawson y P. T. Wood, *Dalton Trans.*, 2004, 1670.
167. Y.-M. Dai, J.-F. Huang y H.-Y. Shen, *Acta Crystallogr., Sect. E Struct. Rep. Online*, 2005, **61**, m2491.
168. D. Cave, J.-M. Gascon, A. D. Bond, S. J. Teat y P. T. Wood, *Chem. Commun.*, 2002, 1050.
169. G. B. Karet, S. L. Castro, K. Foltling, J. C. Bollinger, R. A. Heintz y G. Christou, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 67.
170. J. Meunier-Piret, M. Boualam, R. Willem y M. Gielen, *Main Group Met. Chem.*, 1993, **16**, 329.
171. C. Ma, Q. Zhang, R. Zhang y D. Wang; *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 420.
172. E. Asato, K. Katsura, T. Arakaki, M. Mikuriya y T. Kotera, *Chem. Lett.*, 1994, 2123.
173. P. Bishop, P. Marsh, A. K. Brisdon, B. J. Brisdon y M. F. Mahon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 675.
174. K. Nomiya, H. Yokoyama, R. Noguchi y K. Machida, *Chem. Lett.*, 2002, 922.
175. N. Yoshinari, A. Igashira-Kamiyama y T. Cono, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2006, **62**, m1229.
176. M. J. Heeg, R. C. Elder y E. Deutsch, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 554.
177. A. Sladek, W. Schneider, K. Angermaier, A. Bauer y H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.*, 1996, **51**, 765.
178. B. Wenzel, P. Lonnecke y E. Hey-Hawkins, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2002, 1761.
179. K. Nomiya, N. C. Kasuga, I. Takamori y K. Tsuda, *Polyhedron*, 1998, **17**, 3519.
180. P. D. Cookson y E. R. T. Tiekink, *J. Coord. Chem.*, 1992, **26**, 313.
181. D. R. Smyth, B. R. Vincent y E. R. T. Tiekink, *Cryst. Growth Des.*, 2001, **1**, 113.
182. S.-S. Yun, J.-K. Kim, J.-S. Jung, C. Park, J.-G. Kang, D. R. Smyth y E. R. T. Tiekink, *Cryst. Growth Des.*, 2006, **6**, 899.
183. W. Schneider, A. Bauer y H. Schmidbaur, *Organometallics*, 1996, **15**, 5445.
184. D. R. Smyth, B. R. Vincent y E. R. T. Tiekink, *Cryst. Eng. Comm.*, 2000, **2**, 115.
185. D. R. Smyth, J. Hester, V. G. Young Junior y E. R. T. Tiekink, *Cryst. Eng. Comm.*, 2002, **4**, 517.

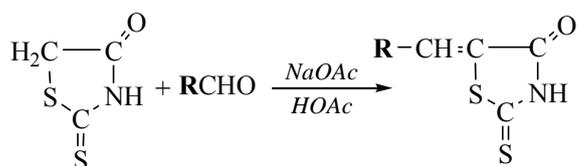
186. R. Noguchi, A. Hara, A. Sugie, S. Tanabe y K. Nomiya, *Chem. Lett.*, 2005, **34**, 578.
187. K. Nomiya, R. Noguchi y T. Sakurai, *Chem. Lett.*, 2000, 274.
188. K. Nomiya, R. Noguchi y C. Kato, *Chem. Lett.*, 2000, 162.
189. D. Fan, C.-T. Yang, J. D. Ranford, J. J. Vittal y P. F. Lee, *Dalton Trans.*, 2003, 3376.
190. M. B. Dinger y W. Henderson, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **560**, 233.
191. W. Henderson, B. K. Nicholson, S. J. Faville, D. Fan y J. D. Ranford, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **631**, 41.
192. J. S. Casas, M. D. Couce, A. Sánchez, J. Sordo, J. M. Varela y E. M. Vázquez-López, *Appl. Organomet. Chem.*, 2004, **18**, 421.
193. J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. D. Couce, M. L. Jorge, U. Russo, A. Sánchez, R. Seoane, J. Sordo y J. M. Varela, *Appl. Organomet. Chem.*, 2000, **14**, 421.
194. P. Álvarez-Boo, J. S. Casas, E. E. Castellano, M. D. Couce, R. Farto, E. Freijanes y J. Sordo, *Appl. Organomet. Chem.*, 2007, **21**, 49.
195. P. Álvarez-Boo, J. S. Casas, M. D. Couce, R. Farto, V. Fernández-Moreira, E. Freijanes, J. Sordo y E. M. Vázquez-López, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 45.
196. J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. D. Couce, N. Playá, U. Russo, A. Sánchez, J. Sordo y J. M. Varela, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 1513.

CAPÍTULO 2.

2.1. Disolventes y reactivos	94
2.1.1. Disolventes	94
2.1.2. Reactivos	94
2.2. Síntesis	96
2.2.1. Síntesis de los derivados de rodanina	98
2.2.2. Síntesis de los Ácidos Sulfanilpropeoicos y Sulfaniletenoicos (H ₂ L)	102
2.3. Técnicas experimentales	107
2.3.1. Determinación de puntos de fusión	107
2.3.2. Análisis químico	107
2.3.3. Solubilidad	107
2.3.4. Espectrometría de de masas	108
2.3.5. Espectroscopia IR	108
2.3.6. Espectroscopia Raman	109
2.3.7. Espectroscopia de RMN	109
2.3.8. Difracción de rayos X	109
2.4. Discusión de resultados	113
2.4.1. Derivados de Rodanina	113
2.4.1.1. Descripción de las estructuras	113
2.4.1.1.1. Estructuras que contienen un anillo (CONH) ₂ plano	118
2.4.1.1.2. Unidades dímeras basadas en enlaces hidrógeno N-H···O que dan lugar a un anillo (CONH) ₂ no plano	128
2.4.1.1.3. Unidad dímera basada en enlaces hidrógeno N-H···O y O-H···O que originan un anillo C ₂ N ₂ O ₂ H ₃	132
2.4.1.2. Espectroscopia de IR y Raman	134
2.4.1.3. Espectroscopia de RMN	134
2.4.2. H ₂ L	135
2.4.2.1. Descripción de las estructuras	138
2.4.2.1.1. Descripción de la estructura de H ₂ Clpspa	138
2.4.2.1.2. Descripción de la estructura de H- <i>o</i> -hptcspa·H ₂ O	140
2.4.2.1.3. Descripción de la estructura de (Htspa) ₂ ·Me ₂ CO	143
2.4.2.1.4. Descripción de la estructura de Cl ₂ H ₂ dpytdca·3H ₂ O	145
2.4.2.2. Espectroscopia IR y Raman	147
2.4.2.3. Espectroscopia de RMN	150
2.4.2.3.1. Espectros de RMN de ¹ H	150
2.4.2.3.2. Espectros de RMN de ¹³C	153
2.5. Estudio de la actividad biológica	156
2.5.1. Estudio “ <i>in vitro</i> ” de la actividad citotóxica	156
2.5.1.1. Líneas celulares y condiciones de cultivo	156
2.5.1.2. Estudio de la citotoxicidad de los compuestos	156
2.5.1.3. Análisis y expresión de los resultados	158
2.5.1.4. Resultados	159
2.5.1.4.1. HeLa-229	159
2.5.1.4.2. A2780, A2780cis	160
2.5.2. Estudio de la actividad antiinflamatoria “ <i>in vivo</i> ”	161
2.5.2.1. Realización del ensayo	161
2.5.2.2. Análisis y expresión de los resultados	162
2.5.2.3. Resultados	163
2.5.3. Estudio preliminar de la actividad antimicrobiana	164
2.5.3.1. Realización del ensayo	164
2.5.3.2. Resultados	164
Bibliografía	165

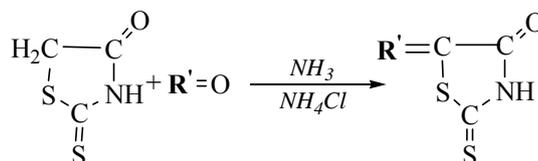
En este capítulo se describe la síntesis y estudio espectroscópico de los ligandos que serán utilizados en la preparación de los complejos y de sus precursores. Las reacciones llevadas a cabo pueden esquematizarse:

Síntesis de precursores

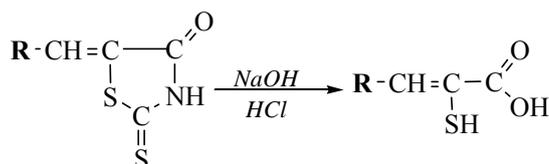


Compuesto	R
1	Fenil
2	2-Clorofenil
3	2-Metoxifenil
4	4- Metoxifenil
5	2-Hidroxifenil
6	4-Hidroxifenil
7	3,5diBr-2-Hidroxifenil
8	Furano
9	Tiofeno
10	2-Piridin
11	3-Piridin
12	Ferroceno

Compuesto	R'
13	Ciclopentanona
14	Ciclohexanona
15	Cicloheptanona

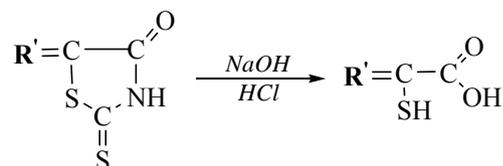


Síntesis de ligandos



Compuesto	R
16	Fenil
17	2-Clorofenil
18	2-Metoxifenil
19	4- Metoxifenil
20	2-Hidroxifenil
21	4-Hidroxifenil
22	3,5diBr-2-Hidroxifenil
23	Furano
24	Tiofeno
25	2-Piridin
26	Ferroceno

Compuesto	R'
27	Ciclopentanona

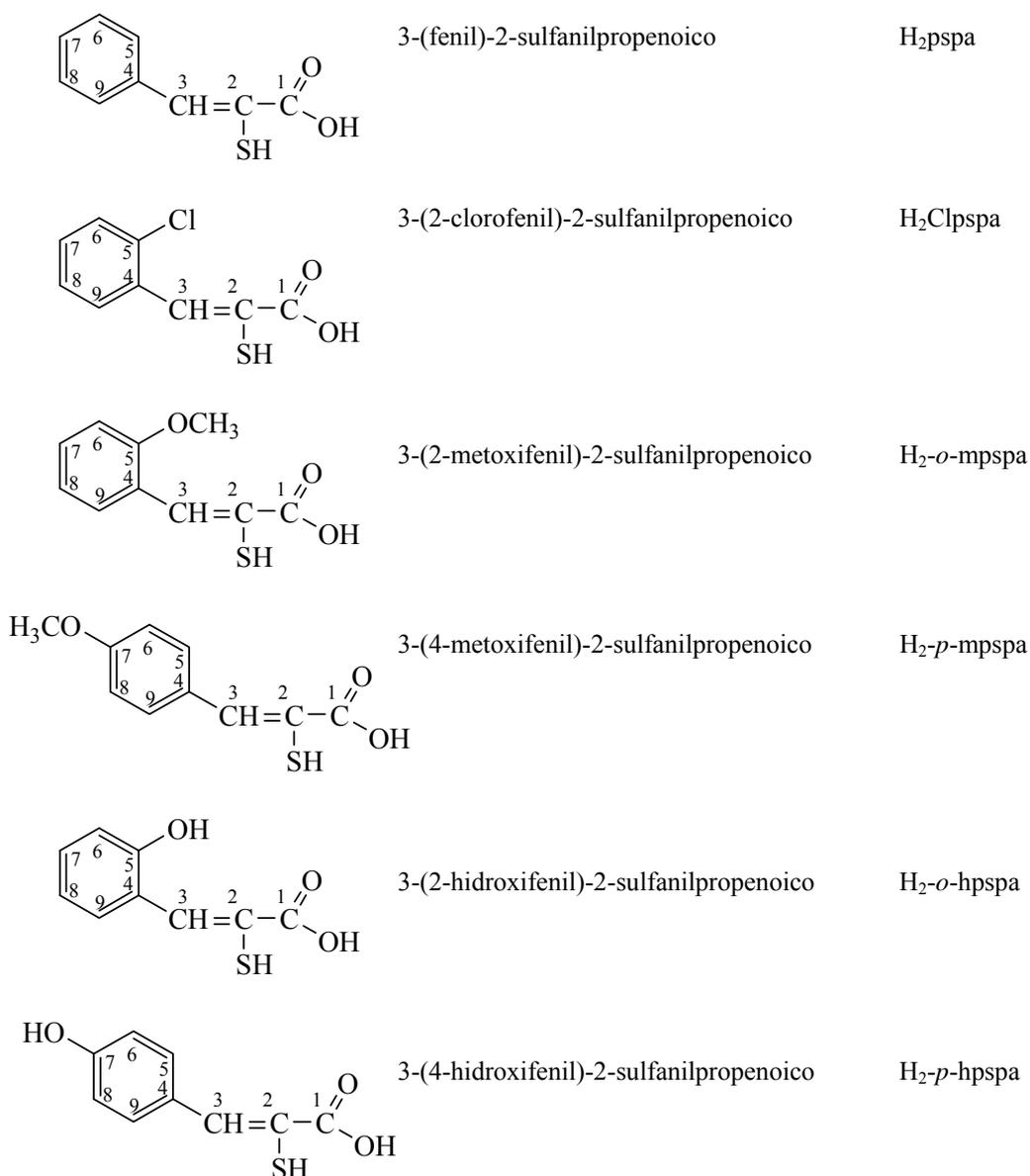


3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

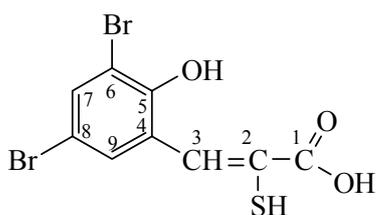
Se describe, asimismo, el estudio estructural de alguno de estos ligandos, de sus precursores y de algún producto secundario generado en las reacciones de síntesis.

Por último, se describe el procedimiento experimental empleado para determinar la actividad citotóxica “*in vitro*”, la actividad antimicrobiana y antiinflamatoria de alguno de los ligandos preparados, así como los resultados obtenidos en estos ensayos.

La numeración que será empleada a lo largo de la memoria para referirse a los átomos de cada uno de los ligandos es la siguiente:

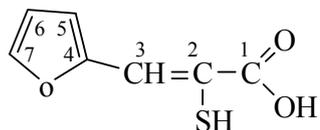


3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica



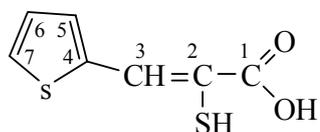
3-(3,5-dibromo-2-hidroxifenil)-2-sulfanilpropenoico

H₂-diBr-*o*-hpspa



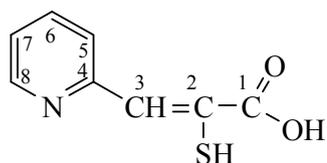
3-(2-furil)-2-sulfanilpropenoico

H₂fspa



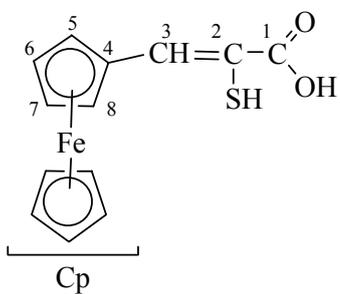
3-(2-tienil)-2-sulfanilpropenoico

H₂tspa



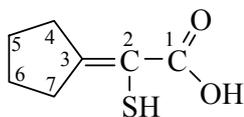
3-(2-piridil)-2-sulfanilpropenoico

H₂-*o*-pyspa



3-(ferrocenil)-2-sulfanilpropenoico

H₂ferspa



2-(ciclopentiliden)-2-sulfaniletenoico

H₂cpa

3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

2.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS

2.1.1 Disolventes

Metanol 99.5% (Panreac)
Etanol absoluto (Panreac)
Agua Destilada
Éter dietílico 99.5% (Panreac)
Ácido acético glacial 99.5% (Panreac)
Acetona 99.5% (Panreac)
Dimetil sulfóxido deuterado (SDS)
Dimetil sulfóxido (Scharlau)
Cloroformo (Normasolv)
Cloroformo deuterado (SDS)
Dimetilformamida (Normasolv)
Acetonitrilo 99.8% (J. T. Baker)

2.1.2 Reactivos

Rodanina 97% (Aldrich)
Benzaldehído 98% (Probus)
2-Clorobenzaldehído 98% (Aldrich)
2-Metoxibenzaldehído 98% (Aldrich)
4-Metoxibenzaldehído 98% (Aldrich)
2-Hidroxibenzaldehído 98% (Aldrich)
4-Hidroxibenzaldehído 98% (Aldrich)
3,5-Dibromo-2-hidroxibenzaldehído 98% (Aldrich)
Furfural-2-carboxaldehído 98% (Aldrich)
Tiofeno-2-carboxaldehído 98% (Aldrich)
2-Piridinaldehído 99% (Aldrich)
3-Piridinaldehído 98% (Aldrich)

3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

Ferrocenoaldehído 98% (Aldrich)
Ciclopentanona 99% (Aldrich)
Ciclohexanona 99% (Aldrich)
Cicloheptanona 99% (Aldrich)
Acetato Sódico (Scharlau)
Hidróxido Sódico 98% (lentejas) (Analema)
Ácido Clorhídrico 37% (Normasolv)
Amoníaco 30% (Panreac)
Cloruro Amónico (Probus)

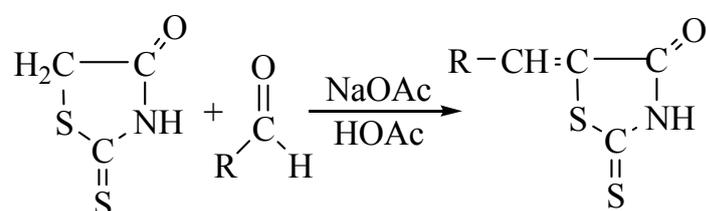
3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

2.2 SÍNTESIS

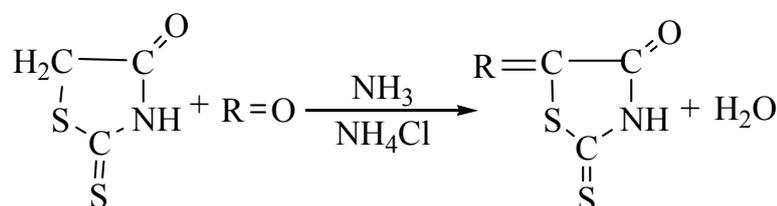
En 1922 el químico suizo Gränacher^[1] constató que los productos de condensación de aldehídos con rodanina y su posterior hidrólisis con NaOH daba lugar a los ácidos β-aryl-α-sulfanilpropenoicos.

Con posterioridad se precisaron las condiciones de la condensación y el método aconsejado por varios autores^[2,3] consiste en calentar a reflujo rodanina con el correspondiente aldehído o cetona en un tampón ácido acético (HOAc)/acetato sódico (NaOAc), aunque M. L. Girard^[4] sugiere realizar la síntesis en una disolución hidroalcohólica en un medio ligeramente alcalino, tampón NH₃/NH₄Cl.

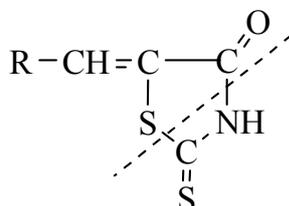
Así, la síntesis de los derivados de rodanina con los aldehídos utilizados en esta memoria puede esquematizarse como sigue:



Mientras que la reacción de condensación de rodanina con las diferentes cetonas aquí utilizadas se llevó a cabo siguiendo a Brown y col.^[5]

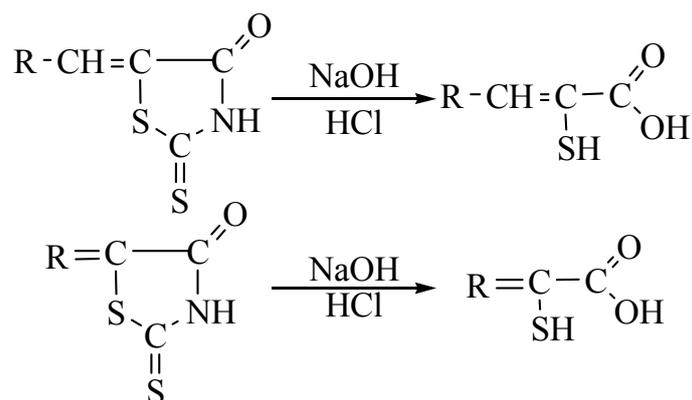


La posibilidad de la ruptura hidrolítica del ciclo permite la síntesis de numerosas especies. Esta se produce en un medio alcalino y provoca la ruptura^[4] en dos partes, como se presenta en el siguiente esquema.

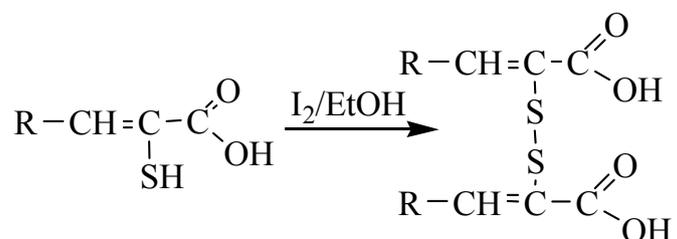


Esta reacción fue utilizada por M. L. Girard para la síntesis de diversos ácidos α -tiocetónicos a partir de rodanina sustituida en diferentes posiciones. Conviene indicar que, en ocasiones, la ruptura en medio alcalino es delicada, debido a la presencia de reacciones secundarias, lo que se refleja en bajos rendimientos del producto deseado.

En 1956 Campaigne y Cline^[6] sintetizaron y caracterizaron un amplio número de compuestos entre los que se encuentran los ácidos H₂pspa, H₂tspa y H₂fspa empleados en este trabajo. La síntesis de los ligando 3-(4-metoxifenil)- y 3-(4-hidroxifenil)-2-sulfanilpropenoicos fue descrita por Bew y Clemo^[7a] en 1954, en 1958 Bhargava y col.^[7b] realizaron la de los ácidos 3-(2-clorofenil)- y 3-(4-hidroxifenil)-2-sulfanilpropenoicos y Ferrier y Campbell^[7c] sintetizaron el ligando 3-(2-piridil)-2-sulfanilpropenoico.



Además, Campaigne y Cline^[6] sintetizaron los disulfuros de los ligandos comentados anteriormente; para ello oxidaron el correspondiente ácido sulfanilpropenoico con yodo en presencia de etanol:

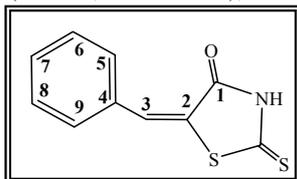


A continuación se describen en detalle las condiciones experimentales, basadas, en lo esencial, en los procedimientos descritos previamente.^[1,5-7]

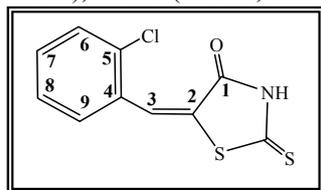
2.2.1 Síntesis de los derivados de rodanina

Los derivados de rodanina se prepararon por condensación de este reactivo con el correspondiente aldehído o cetona. Se tomaron cantidades equimoleculares de los reactivos, la mezcla se mantuvo 30 minutos a reflujo obteniéndose un sólido que se filtró, se lavo con agua y secó a vacío.

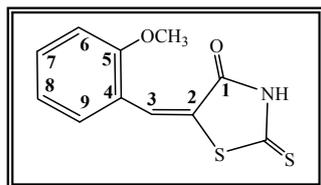
Rod-p (1). Rodanina (5 g, $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles), benzaldehído (3.82 cm³, $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles), HOAc (50 cm³, 0.87 moles), NaOAc (3.5 g, $8.5 \cdot 10^{-2}$ moles), sólido amarillo. Rendimiento: 60 %. Punto de fusión: 199° C. (Encontrado: C, 54.4; H, 3.1; N, 6.4; S, 28.7; Calculado para C₁₀H₇NOS₂: C, 54.3; H, 3.2; N, 6.3; S, 28.9%). FAB señales a *m/z*: 221 (14 %) [M]⁺; 164 (10) [C₉H₈OS]⁺; 136 (70) [C₃H₅OS₂N]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): ν(NH) 3157 m; ν(C=S) 1074 m; ν(C=C) 1589 f, 1591 mf (R); ν(C=O) 1702 mf. RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 7.63 (C(3)H, s, 1H), 7.53 (C(5)H, C(6)H, C(7)H, C(8)H, C(9)H, m, 5H), 13.9 (NH, s, 1H); ¹³C, δ 170 C(1), 126 C(2), 133 C(3), 132 C(4), 130 C(5) y C(9), 131 C(6) y C(8), 131 C(7), 196 (C=S). La lenta evaporación de una disolución del compuesto en acetona dio lugar a cristales aptos para su determinación estructural mediante difracción de RX.



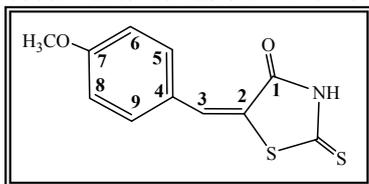
Rod-Clp (2). Rodanina (5 g, $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles) 2-clorobenzaldehído (4.23 cm³, $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles), HOAc (50 cm³, 0.87 moles), NaOAc (3.5 g, $8.5 \cdot 10^{-2}$ moles), sólido amarillo. Rendimiento: 78%. Punto de fusión: 175° C. (Encontrado: C, 46.4; H, 2.3; N, 5.5; S, 25.2; Calculado para C₁₀H₆OS₂NCl: C, 47.0; H, 2.3; N, 5.5; S, 25.1%). FAB señales a *m/z*: 255 (30 %) [M]⁺; 196 (1) [C₉H₅OSCl]⁺; 168 (4) [C₈H₅SCI]⁺; 136 (64) [C₈H₅Cl]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): ν(NH) 3152 m; ν(C=S) 1197 mf; ν(C=C) 1589 f, 1585 mf (R); ν(C=O) 1701 mf. RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 7.76 (C(3)H, s, 1H), 7.64 (C(6)H, C(9)H), m, 2H), 7.54 (C(7)H, C(8)H, m, 2H), 13.97 (NH, s, 1H); ¹³C, δ 170 C(1), 127 C(2), 136 C(3), 133 C(4), 132 C(5), 130 C(6), 131 C(7), 128 C(8), 130 C(9), 196 (C=S).



Rod-o-mp (3). Rodanina (5 g, $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles) 2-metoxibenzaldehído (4.56 cm³, $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles), HOAc (50 cm³, 0.87 moles), NaOAc (3.5 g, $8.5 \cdot 10^{-2}$ moles), sólido amarillo. Rendimiento: 55%. Punto de fusión: >240° C. (Encontrado: C, 51.8; H, 3.8; N, 6.0; S, 26.2; Calculado para C₁₁H₉NO₂S₂: C, 52.5; H, 3.6; N, 5.6; S, 25.5%). FAB señales a *m/z*: 251 (3 %) [M]⁺; 192 (1) [C₁₀H₈O₂S]⁺; 164 (6) [C₉H₈OS]⁺; 164 (4) [C₉H₈OS]⁺; 154 (100) [C₈H₉OS]⁺; 133 (63) [C₃H₅OS₂N]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): ν(NH) 3145 d; ν(C=S) 1074 m; ν(C=C) 1580 f, 1581 mf (R); ν(C=O) 1708 mf. RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 6.96 (C(3)H, s, 1H), 6.55 (C(6)H, d, 1H), 6.26 (C(7)H), st, 1H), 6.66 (C(8)H, st, 1H), 6.31 (C(9)H, d, 1H), 12.31 (NH, s, 1H), 3.43 (C(OCH₃), s, 3H); ¹³C, δ 170 C(1), 122 C(2), 134 C(3), 122 C(4), 159 C(5), 113 C(6), 130 C(7), 126 C(8), 127 C(9), 197 (C=S), 56 (OCH₃).

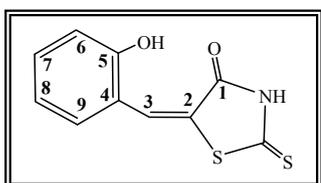


Rod-*p*-mp (4). Rodanina (5 g, $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles) 4-metoxibenzaldehído (4.56 cm³, $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles), HOAc (50 cm³, 0.87 moles), NaOAc (3.5 g, $8.5 \cdot 10^{-2}$ moles), sólido naranja. Rendimiento: 73%. Punto de fusión: >240° C. (Encontrado: C, 52.6; H, 3.5; N, 5.4; S, 26.4; Calculado para



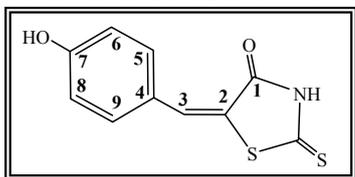
$C_{11}H_9NO_2S_2$: C, 52.5; H, 3.6; N, 5.6; S, 25.5%). FAB señales a m/z : 251 (10 %) $[M]^+$; 192 (1) $[C_{10}H_8O_2S]^+$; 164 (6) $[C_9H_8OS]^+$; 154 (100) $[C_8H_9OS]^+$; 133 (71) $[C_3H_3OS_2N]^+$. IR y Raman (R) (cm⁻¹): $\nu(NH)$ 3134 d; $\nu(C=S)$ 1071 m; $\nu(C=C)$ 1566 f, 1560 f (R); $\nu(C=O)$ 1680 mf. RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.60 (C(3)H, s, 1H), 7.10 (C(5)H, C(9)H, d, 2H), 7.50 (C(6)H, C(8)H, d, 2H), 14.00 (NH, s, 1H), 3.75 (OCH₃, s, 3H); ¹³C, δ 169 C(1), 133 C(2), 124 C(3), 130 C(4), 127 C(5) y C(9), 115 C(6) y C(8), 160 C(7), 195 (C=S), 57 (OCH₃). La lenta evaporación de una disolución del compuesto en acetona dio lugar a cristales aptos para su determinación estructural mediante difracción de RX.

Rod-*o*-hp (5). Rodanina (5 g, $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles) 2-hidroxibenzaldehído (3.60 cm³, $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles), HOAc (50 cm³, 0.87 moles), NaOAc (3.5 g, $8.5 \cdot 10^{-2}$ moles), sólido rojo. Rendimiento 84%. Punto de fusión: 205° C. (Encontrado: C, 51.2; H 3.0; N, 6.0; S, 27.3; Calculado para



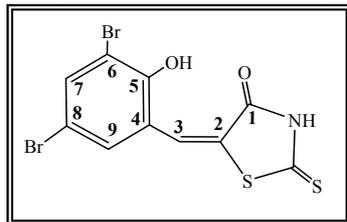
$C_{10}H_7NO_2S_2$: C, 50.6; H, 3.0; N, 5.9; S, 27.0%). FAB señales a m/z : 237 (75 %) $[M]^+$; 178 (7) $[C_9H_6O_2S]^+$; 154 (100) $[C_8H_{10}OS]^+$; 133 (64) $[C_3H_3OS_2N]^+$; 107 (23) $[C_7H_7O]^+$. IR y Raman (R) (cm⁻¹): $\nu(NH)$ 3169 m; $\nu(C=S)$ 1085 m; $\nu(C=C)$ 1584 m, 1586 mf (R); $\nu(C=O)$ 1711 mf. RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.84 (C(3)H, s, 1H), 10.67 (C(5)OH, s, 1H), 6.94 (C(6)H, d, 1H), 7.31 (C(7)H), m, 1H), 6.92 (C(8)H, m, 1H), 7.32 (C(9)H, d, 1H), 13.7 (NH, s, 1H); ¹³C, δ 170 C(1), 120 C(2), 133 C(3), 124 C(4), 158 C(5), 116 C(6), 129 C(7), 120 C(8), 128 C(9), 196 (C=S). La lenta evaporación de una disolución del compuesto en dms_o-d₆ dio lugar a cristales aptos para su determinación estructural mediante difracción de RX que resultaron ser Rod-*o*-hp·0.5Me₂SO (**5·0.5Me₂SO**).

Rod-*p*-hp (6). Rodanina (5 g, $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles) 4-hidroxibenzaldehído (4.21 g, $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles), HOAc (50 cm³, 0.87 moles), NaOAc (3.5 g, $8.5 \cdot 10^{-2}$ moles), sólido naranja. Rendimiento: 50%. Punto de fusión: >240° C. (Encontrado: C, 49.8; H 3.3; N, 5.7; S, 27.3; Calculado para



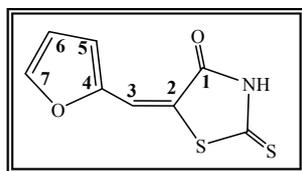
$C_{10}H_7NO_2S_2$: C, 50.6; H, 3.0; N, 5.9; S, 27.0%). FAB señales a m/z : 237 (32 %) $[M]^+$; 178 (2) $[C_9H_6O_2S]^+$; 154 (100) $[C_8H_{10}OS]^+$; 133 (62) $[C_3H_3OS_2N]^+$; 107 (19) $[C_7H_7O]^+$. IR y Raman (R) (cm⁻¹): $\nu(NH)$ 3161 m; $\nu(C=S)$ 1084 f; $\nu(C=C)$ 1569 mf, 1567 mf (R); $\nu(C=O)$ 1689 mf. RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.54 (C(3)H, s, 1H), 7.44 (C(5)H, C(9), d, 2H), 6.90 (C(6)H, C(8)H, d, 2H), 10.40 (C(7)OH, s, 1H), 13.30 (NH, s, 1H); ¹³C, δ 169 C(1), 121 C(2), 133 C(3), 124 C(4), 133 C(5) y C(9), 117 C(6) y C(8), 160 C(7), 195 (C=S). La lenta evaporación de una disolución del compuesto en dms_o-d₆ dio lugar a cristales aptos para su determinación estructural mediante difracción de RX que resultaron ser Rod-*p*-hp·0.5Me₂SO (**6·0.5Me₂SO**).

Rod-diBr-o-hp (7). Rodanina (2.36 g, $1.77 \cdot 10^{-2}$ moles) 3,5 dibromo-o-salicilaldehído (5g, $1.77 \cdot 10^{-2}$ moles), HOAc (25 cm³, 0.435 moles), NaOAc (1.75 g, $4.25 \cdot 10^{-2}$ moles), sólido amarillo. Rendimiento: 96%. Punto de fusión: 205° C. (Encontrado: C, 31.0; H, 1.6; N, 3.3; S, 15.7;



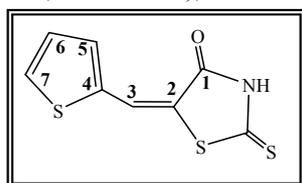
Calculado para C₁₀H₅NO₂S₂Br₂: C, 31.6; H, 1.3; N, 3.7; S, 16.9%). FAB señales a *m/z*: 395 (5 %) [M]⁺; 338 (9) [C₉H₆O₂SBr₂]⁺; 308 (43) [C₈H₄OSBr₂]⁺; 154 (100) [C₈H₁₀OS]⁺; 107 (21) [C₇H₇O]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): ν(NH) 3082 m; ν(C=S) 1066 f; ν(C=C) 1593 f, 1592 mf (R); ν(C=O) 1663 f. RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.70 (C(3)H, s, 1H), 11.50 (C(5)OH, s, 1H), 7.87 (C(7)H, s, 1H), 7.39 (C(9)H, s, 1H) 13.90 (NH, s, 1H); ¹³C, δ 169 C(1), 125 C(2), 138 C(3), 125 C(4), 156 C(5), 113 C(6), 131 C(7), 114 C(8), 128 C(9), 195 (C=S). La lenta evaporación de una disolución del compuesto en acetona dio lugar a cristales aptos para su determinación estructural mediante difracción de RX que resultaron ser Rod-diBr-o-hp·Me₂CO (**7·Me₂CO**).

Rod-f (8). Rodanina (5 g, $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles), furfural (3.10 cm³, $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles), HOAc (50 cm³, 0.87 moles), NaOAc (3.5 g, $8.5 \cdot 10^{-2}$ moles), sólido naranja.



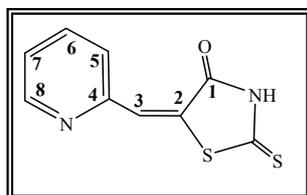
Rendimiento: 59%. Punto de fusión: 229° C. (Encontrado: C, 44.8; H, 2.2; N 6.3; S, 29.5; Calculado para C₈H₅NO₂S₂: C, 45.5; H, 2.4; N, 6.6; S, 30.3%). FAB señales a *m/z*: 211 (18 %) [M]⁺; 151 (7) [C₇H₄O₂S]⁺; 119 (10) [C₇H₄O₂]⁺; 107 (19) [C₆H₄O₂]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): ν(NH) 3146 m; ν(C=S) 1086 m; ν(C=C) 1600 mf, 1600 mf (R); ν(C=O) 1690 mf. RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.48 (C(3)H, s, 1H), 7.16 (C(5)H, d, 1H), 6.76 (C(6)H), m, 1H), 8.10 (C(7)H), d, 1H), 13.70 (NH, s, 1H); ¹³C, δ 169 C(1), 120 C(2), 123 C(3), 150 C(4), 114 C(5), 118 C(6), 149 C(7), 197 (C=S).

Rod-t (9). Rodanina (5 g, $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles), tiofeno (3.50 cm³, $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles), HOAc (50 cm³, 0.87 moles), NaOAc (3.5 g, $8.5 \cdot 10^{-2}$ moles), sólido naranja. Rendimiento: 76%. Punto de fusión: 214° C. (Encontrado: C, 42.1; H, 2.13; N 6.0; S, 43.2;



Calculado para C₈H₅NOS₃: C, 42.3; H, 2.2; N, 6.2; S, 42.3%). FAB señales a *m/z*: 227 (14 %) [M]⁺; 168 (4) [C₇H₄OS₂]⁺; 136 (64) [C₇H₄OS]⁺; 120 (11) [C₇H₄S]⁺; 107 (20) [C₆H₄S]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): ν(NH) 3160 m; ν(C=S) 1082 f; ν(C=C) 1584 mf, 1583 mf (R); ν(C=O) 1712 mf. RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.92 (C(3)H, s, 1H), 7.70 (C(5)H, d, 1H), 7.30 (C(6)H), m, 1H), 8.07 (C(7)H), d, 1H), 13.75 (NH, s, 1H); ¹³C, δ 169 C(1), 123 C(2), 129 C(3), 137 C(4), 134 C(5), 125 C(6), 135 C(7), 195 (C=S).

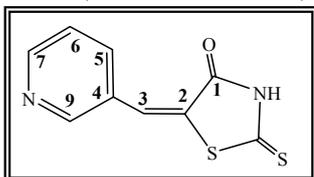
Rod-o-py (10). Rodanina (5 g, $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles) 2-piridinaldehído (3.57 cm³, $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles), HOAc (50 cm³, 0.87 moles), NaOAc (3.5 g, $8.5 \cdot 10^{-2}$ moles), sólido verde. Rendimiento: 95%.



Punto de fusión: 230° C. (Encontrado: C, 48.4; H 2.9; N, 12.4; S, 29.1; Calculado para C₉H₆N₂OS₂: C, 48.6; H, 2.7; N, 12.6; S, 28.8%). FAB señales a *m/z*: 223 (12%) [M]⁺; 176 (7) [C₉H₅NOS]⁺; 163 (1) [C₈H₅NOS]⁺; 134 (8) [C₃H₄S₂NO]; 115 (4) [C₈H₅N]. IR y Raman (R) (cm⁻¹): ν(NH) 3084 d; ν(C=S) 1071 mf; ν(C=C) 1597 m, 1560 f (R); ν(C=O) 1716 mf. RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.67 (C(3)H, s, 1H), 7.93 (C(5)H, d, 1H), 7.91 (C(6)H, m, 1H), 7.43 (C(7)H, m, 1H), 8.77 (C(8)H, d, 1H), 13.65 (NH, s, 1H); ¹³C, δ 170 C(1), 130

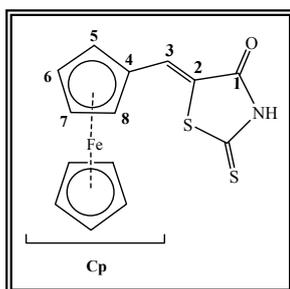
C(2), 129 C(3), 151 C(4), 124 C(5), 138 C(6), 128 C(7), 150 C(8), 202 (C=S). RMN (dms o -d $_6$): ^{13}C , δ 178 C(1), 71 C(2), 60 C(3), 160 C(4), 123 C(5), 137 C(6), 121 C(7), 148 C(8), 205 (C=S).

Rod-m-py (11). Rodanina (5 g, $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles) 3-piridinaldehído (3.57 cm 3 , $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles), HOAc (50 cm 3 , 0.87 moles), NaOAc (3.5 g, $8.5 \cdot 10^{-2}$ moles), sólido amarillo. Rendimiento: 89%.



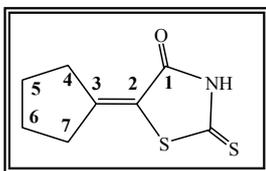
Punto de fusión: $>240^\circ C$. (Encontrado: C, 47.5; H 2.2; N, 11.8; S, 28.3; Calculado para C $_9$ H $_6$ N $_2$ OS $_2$: C, 48.6; H, 2.7; N, 12.6; S, 28.8%). FAB señales a m/z : 223 (3%) [M] $^+$; 164 (5) [C $_8$ H $_5$ OSN] $^+$; 136 (63) [C $_7$ H $_5$ SN] $^+$. IR y Raman (R) (cm $^{-1}$): ν (NH) 3050 d; ν (C=S) 1064 m; ν (C=C) 1587 m, 1587 mf (R); ν (C=O) 1708 mf. RMN (dms o -d $_6$): 1H , δ 7.62 (C(3)H, s, 1H), 7.93 (C(5)H, d, 1H), 7.56 (C(6)H, m, 1H), 8.62 (C(7)H, d, 1H), 8.82 (C(9)H, s, 1H), 11.95 (NH, s, 1H); ^{13}C , δ 172 C(1), 127 C(2), 136 C(3), 133 C(4), 129 C(5), 124 C(6), 150 C(7), 151 C(9), 201 (C=S).

Rod-fer (12). Rodanina (2.5 g, $1.87 \cdot 10^{-2}$ moles) ferrocenoaldehído (4.01 g, $1.87 \cdot 10^{-2}$ moles), HOAc (25 cm 3 , 0.43 moles), NaOAc (1.75 g, $4.2 \cdot 10^{-2}$ moles), sólido violeta. Rendimiento: 70%. Punto de fusión: $>240^\circ C$. (Encontrado: C, 50.7; H 3.5; N, 4.2; S, 19.3; Calculado para C $_{14}$ H $_{12}$ NOS $_2$ Fe: C, 51.0; H, 3.6; N, 4.2; S, 19.4%). FAB señales a m/z : 329 (9%) [M] $^+$; 270 (2) [C $_{13}$ H $_{10}$ OSFe] $^+$; 242 (2) [C $_{12}$ H $_{10}$ SFe] $^+$; 134 (8) [C $_3$ H $_4$ S $_2$ NO].



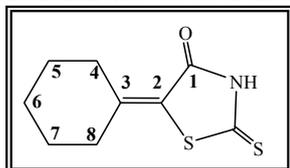
IR y Raman (R) (cm $^{-1}$): ν (NH) 3157 m; ν (C=S) 1184 f; ν (C=C) 1587 mf; ν (C=O) 1680 mf. RMN (dms o -d $_6$): 1H , δ 7.35 (C(3)H, s, 1H), 4.59 (C(5)H, C(6)H, C(7)H, C(8)H, m, 4H), 4.17 (Cp, s, 5H), 13.52 (NH, s, 1H); ^{13}C , δ 167 C(1), 130 C(2), 132 C(3), 75 C(4), 69 C(5) y C(8), 71 C(6) y C(7), 68 C(Cp), 194 (C=S).

Rod-cp (13). Rodanina (5 g, $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles) ciclopentanona (3.30 cm 3 , $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles), NH $_3$ (1.30 cm 3 , $2 \cdot 10^{-2}$ moles), NH $_4$ Cl (2.5 g, $4.76 \cdot 10^{-2}$ moles), etanol (25 cm 3), sólido dorado. Rendimiento: 46.6%. Punto de fusión: $192^\circ C$. (Encontrado: C, 48.5; H, 4.7; N, 7.2; S, 34.9; Calculado para C $_8$ H $_9$ NOS $_2$: C, 48.2; H, 4.5; N, 7.0; S, 32.2%). FAB señales a m/z : 200 (100 %) [M] $^+$; 167 (6) [C $_8$ H $_{10}$ OS] $^+$; 154 (60) [C $_7$ H $_8$ OSN] $^+$; 140 (10) [C $_7$ H $_8$ OS] $^+$; 133 (9) [C $_3$ H $_3$ OS $_2$] $^+$; 113 (23) [C $_6$ H $_9$ S] $^+$; 107 (24) [C $_7$ H $_7$ O] $^+$.



IR y Raman (R) (cm $^{-1}$): ν (NH) 3139 d; ν (C=S) 1071 m, 1071 m (R); ν (C=C) 1617 f, 1619 mf (R); ν (C=O) 1689 mf, 1678 d (R); ν_{asym} (CH $_2$) 2968 m; ν_{sym} (CH $_2$) 2858 m, 2873 f (R). RMN (dms o -d $_6$): 1H , δ 2.80 (C(4)H, t, 2H), 1.74 (C(5)H, C(6)H, m, 4H), 2.34 (C(7)H, t, 2H) 13.36 (NH, s, 1H); ^{13}C , δ 167 C(1), 119 C(2), 161 C(3), 37 C(4), 27 C(5), 25 C(6), 34 C(7), 196 (C=S). La lenta evaporación de una disolución del compuesto en acetona dio lugar a cristales aptos para su determinación estructural mediante difracción de RX.

Rod-chx (14). Rodanina (5g, $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles), ciclohexanona (3.90 cm 3 , $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles), NH $_3$ (1.30 cm 3 , $2 \cdot 10^{-2}$ moles), NH $_4$ Cl (2.5 g, $4.76 \cdot 10^{-2}$ moles), etanol (25 cm 3), sólido amarillo. Rendimiento 83%. Punto de fusión: $160^\circ C$. (Encontrado: C, 51.0; H, 5.3; N, 6.7; S, 30.7; Calculado para C $_8$ H $_9$ NOS $_2$: C, 50.7; H, 5.2; N, 6.6; S, 30.1). FAB señales a m/z : 213 (100 %) [M] $^+$; 182 (12) [C $_9$ H $_{12}$ ONS] $^+$; 169 (2) [C $_8$ H $_{11}$ OSN] $^+$; 155 (8) [C $_8$ H $_{11}$ OS] $^+$; 133 (9) [C $_3$ H $_3$ OS $_2$] $^+$; 127 (12) [C $_7$ H $_{11}$ S] $^+$; 123 (20) [C $_8$ H $_{11}$ O] $^+$.

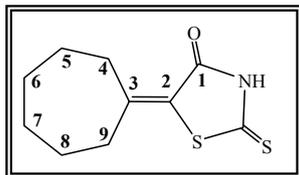


IR y Raman (R) (cm $^{-1}$): ν (NH) 3151 d; ν (C=S) 1077 m, 1071 m (R); ν (C=C) 1593 mf, 1597 mf (R);

3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

$\nu(\text{C}=\text{O})$ 1683 mf, 1666 d (R); $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$ 2944 m, 2944 f (R); $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$ 2856 m, 2857 m (R). RMN (dms o - d_6): ^1H , δ 3.00 (C(4)H, t, 2H), 1.63 (C(5)H, C(6)H, C(7)H, m, 6H), 2.20 (C(8)H, t, 2H), 13.34 (NH, s, 1H); ^{13}C , δ 168 C(1), 120 C(2), 158 C(3), 37 C(4), 28 C(5), 25 C(6), 26 C(7), 29 C(8), 195 (C=S). La lenta evaporación de una disolución del compuesto en acetona dio lugar a cristales aptos para su determinación estructural mediante difracción de RX.

Rod-chp (15). Rodanina (5g, $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles), cicloheptanona (4.40 cm^3 $3.75 \cdot 10^{-2}$ moles), NH_3 (1.30 cm^3 , $2 \cdot 10^{-2}$ moles), NH_4Cl (2.5 g, $4.76 \cdot 10^{-2}$ moles), etanol (25 cm^3), sólido amarillo. Rendimiento 71%. Punto de fusión: 130° C . (Encontrado: C, 52.7; H, 5.8; N, 6.5; S, 29.0;

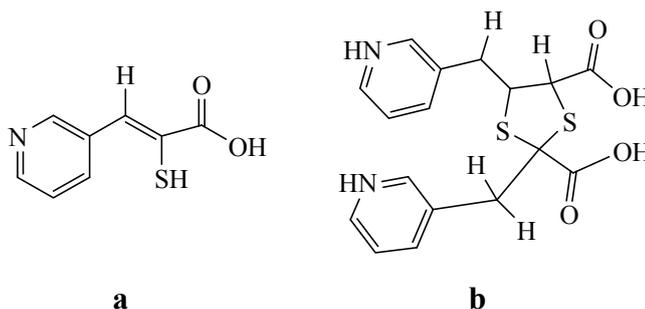


Calculado para $\text{C}_8\text{H}_9\text{NOS}_2$: C, 52.8; H, 5.8; N, 6.1; S, 28.2). FAB señales a m/z : 227 (100 %) $[\text{M}]^+$; 195 (4) $[\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{OSN}]^+$; 168 (2) $[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{OS}]^+$; 140 (8) $[\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}]^+$; 133 (7) $[\text{C}_3\text{H}_3\text{OS}_2]^+$. IR y Raman (R) (cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$ 3146 d; $\nu(\text{C}=\text{S})$ 1073 d, 1072 d (R); $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1590 f, 1593 mf (R); $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1686 mf, 1678 d (R); $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$ 2923 m, 2924 f (R); $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$ 2855 m, 2853 m (R). RMN (dms o - d_6): ^1H , δ 3.01 (C(4)H, t, 2H), 1.64 (C(5)H, C(8)H, m, 4H), 1.47 (C(6)H, C(7)H, m, 4H), 2.34 (C(9)H, t, 2H) 13.35 (NH, s, 1H); ^{13}C , δ 167 C(1), 122 C(2), 160 C(3), 39 C(4), 29 C(5), 26 C(6), 25 C(7), 29 C(8), 31 C(9), 195 (C=S). La lenta evaporación de una disolución del compuesto en metanol dio lugar a cristales aptos para su determinación estructural mediante difracción de RX que resultaron ser Rod-chpa \cdot 0.5MeOH (**15 \cdot 0.5MeOH**).

2.2.2 Síntesis de los Ácidos Sulfanilpropenoicos y Sulfaniletenoicos (H_2L)

Los ligandos del tipo H_2L se prepararon por hidrólisis del correspondiente derivado de rodanina. Se tomaron 10^{-2} moles del derivado de rodanina, se añadieron 50 cm^3 de NaOH 1M ($5 \cdot 10^{-2}$ moles), (NaOH 2M en el caso de Rod-Clp, Rod-*o*-mp, Rod-*o*-hp, Rod-*p*-hp y Rod-fer) y se mantuvo a reflujo la mezcla durante 30 minutos. Se enfrió (en baño de hielo) y se neutralizó con 50 cm^3 de HCl 1M (HCl 2M en el caso de Rod-Clp, Rod-*o*-mp, Rod-*o*-hp, Rod-*p*-hp y Rod-fer). Se obtuvo un sólido que se filtró y secó a vacío, excepto en los casos de:

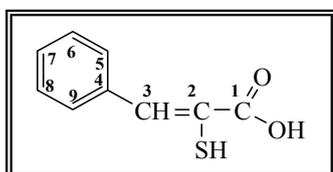
- Rod-*m*-py **11**, donde no se obtuvo ningún sólido en la hidrólisis por lo que se eliminó todo el disolvente y se extrajo el producto con una mezcla etanol/éter dietílico para eliminar el cloruro sódico presente. La evaporación lenta del extracto dio como resultado la formación de cristales adecuados para la resolución de su estructura mediante difracción de RX. El estudio reveló que, en vez del ácido esperado (H_2 -*m*-pyspa), (**a**, Esquema 2.1), se había obtenido el ácido ($\text{Cl}_2\text{H}_2\text{dpytdca} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) **28**, (**b**, Esquema 2.1).



Esquema 2.1.

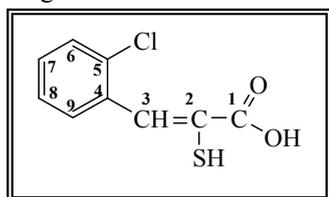
- Rod-chx **14**, donde los diferentes intentos de hidrólisis no condujeron a la obtención de ningún producto caracterizable.
- Rod-chp **15**, donde, al igual que en el caso anterior, no fue posible obtener un producto caracterizable.

H₂pspa (16). Rod-p (2.21 g, 10⁻²moles), NaOH 1M (50 cm³), HCl 1M (50 cm³), sólido



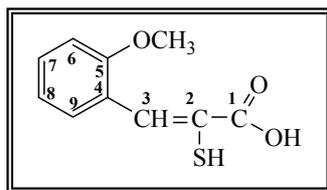
amarillo. Rendimiento: 70%. Punto de fusión: 123° C. (Encontrado: C, 59.4; H, 4.4; S, 17.5; Calculado para C₉H₈O₂S: C, 60.0; H, 4.4; S, 17.8%). IR y RAMAN (R) (cm⁻¹): 1670 mf, ν(C=O); 1416 f, δ(OH); 1266 mf, ν(C—O); 2567 m 2570 d (R), ν(S—H). IE señales a m/z: 180 (9 %) [M]; 162 (5) [C₉H₆OS]; RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 12.6 (sa, 1H, C(1)OH), 5.22 (sa, 1H, C(2)SH), 7.73 (s, 1H, C(3)H), 7.68 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 7.47 (t, 2H, C(6)H, C(8)H), 7.39 (m, 1H, C(7)H_p); ¹³C, δ 167.1 C(1), 129.5 C(2), 145.6 C(3), 134.4 C(4), 131.3 C(5) y C(9), 129.4 C(6) y C(8), 130.8 C(7).

H₂Clpspa (17). Rod-Clp (2.554 g, 10⁻²moles), NaOH 2M (50 cm³), HCl 2M (50 cm³), sólido



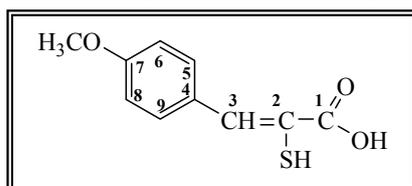
beigé. Rendimiento: 81%. Punto de fusión: 125° C. (Encontrado: C, 50.4; H, 3.2; S, 14.7; Calculado para C₉H₇O₂SCl: C, 50.4; H, 3.3; S, 14.9%). IE m/z: 214 (9%) [M]; 196 (5) [C₉H₅OSCl]; 168 (100) [C₈H₅SCl]. IR y RAMAN (R) (cm⁻¹): 1638 mf, ν(C=O); 1437 m, δ(OH); 1259 f, ν(C—O); 2561 m 2564 m (R), ν(S—H). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 13.30 (sa, 1H, C(1)OH), 7.93 (s, 1H, C(3)H), 7.37 (m, 4H, C(6)H, C(7)H, C(8)H, C(9)H). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 9.49 (sa, 1H, C(1)OH), 4.46 (sa, 1H, C(2)SH), 8.14 (s, 1H, C(3)H), 7.46 (d, 1H, C(6)H), 7.34 (m, 2H, C(7)H, C(8)H), 7.82 (d, 1H, C(9)H); ¹³C, δ 170.6 C(1), 125.5 C(2), 135.1 C(3), 134.6 C(4), 133.5 C(5), 130.3 C(6), 130.8 C(7), 127.2 C(8), 130.1 C(9). A partir de una disolución del compuesto en CDCl₃ se obtuvieron cristales aptos para la resolución mediante difracción de RX.

H₂-o-mpspa (18). Rod-*o*-mp (2.51 g, 10⁻² moles), NaOH 2M (50 cm³), HCl 2M (50 cm³),



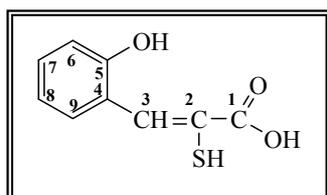
sólido amarillo. Rendimiento: 49%. Punto de fusión: 130° C. (Encontrado: C, 56.5; H, 4.6; S, 15.7; Calculado para C₁₀H₁₀O₃S: C, 57.1; H, 4.8; S, 15.2%). IE m/z: 210 (27%) [M]; 192 (4) [C₁₀H₈O₂S]; 164 (100) [C₉H₈OS]. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1664 mf, ν(C=O); 1481 f, δ(OH); 1282 mf, ν(C-O); 2560 m 2561 d (R), ν(S-H). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 13.00 (sa, 1H, C(1)OH), 5.01 (sa, 1H, C(2)SH), 7.92 (s, 1H, C(3)H), 7.70 (d, 1H, C(6)H), 7.02 (st, 1H, C(7)H) 7.40 (st, 1H, C(8)H) 7.08 (d, 1H, C(9)H) y 3.82 (s, 3H, OCH₃); ¹³C, δ 166.2 C(1), 128.9 C(2), 139.5 C(3), 119.9 C(4), 157.6 C(5), 111.1 C(6), 131.6 C(7), 122.4 C(8), 130.4 C(9), 55.6 (OCH₃).

H₂-*p*-mpspa (19). Rod-*p*-mp (2.51 g, 10⁻² moles), NaOH 1M (50 cm³), HCl 1M (50 cm³),



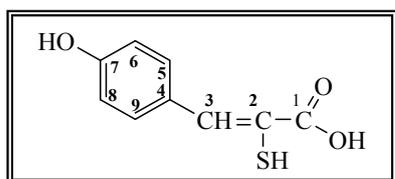
color sólido naranja. Rendimiento: 67%. Punto de fusión: 160° C. (Encontrado: C, 56.9; H, 5.1; S, 15.0; Calculado para C₁₀H₁₀O₃S: C, 57.1; H, 4.8; S, 15.2%). IE m/z: 210 (16%) [M]; 192 (1) [C₁₀H₈O₂S]; 164 (100) [C₉H₈OS]. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1662 mf, ν(C=O); 1427 m, δ(OH); 1259 mf, ν(C-O); 2570 m 2570 d (R), ν(S-H). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 12.90 (sa, 1H, C(1)OH), 7.90 (s, 1H, C(3)H), 7.82 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.94 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 3.79 (s, 3H, OCH₃); ¹³C, δ 167.0 C(1), 125.6 C(2), 145.3 C(3), 126.7 C(4), 133.5 C(5) y C(9), 114.2 C(6) y C(8), 161.2 C(7), 55.7 (OCH₃)).

H₂-*o*-hpspa (20). Rod-*o*-hp (2.44 g, 10⁻² moles), NaOH 2M (50 cm³), HCl 2M (50 cm³),



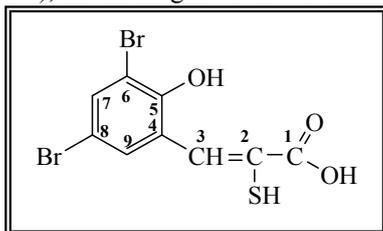
sólido naranja. Rendimiento: 62%. Punto de fusión: 118° C. (Encontrado: C, 55.1; H, 4.1; S, 16.0; Calculado para C₉H₈O₃S: C, 55.1; H, 4.1; S, 16.3%). IE m/z: 196 (16%) [M]; 178 (40) [C₉H₆O₂S]; 150 (100) [C₈H₆OS]. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1682 mf, ν(C=O); 1452 mf, δ(OH); 1264 mf, ν(C-O); 2569 m, ν(S-H). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 13.29 (sa, 1H, C(1)OH), 5.02 (sa, 1H, C(2)SH), 7.98 (s, 1H, C(3)H), 10.02 (s, 1H, C(5)OH), 6.90 (d, 1H, C(6)H), 7.20 (st, 1H, C(7)H), 6.92 (d, 1H, C(8)H), 7.67 (d, 1H, C(9)H); ¹³C, δ 166.5 C(1), 118.8 C(2), 130.3 C(3), 122.5 C(4), 155.9 C(5), 115.4 C(6), 129.0 C(7), 121.8 C(8), 128.5 C(9). La lenta evaporación de una disolución de **20** en acetona dio lugar a cristales de H-*o*-hptcspa·H₂O **20a** aptos para su determinación estructural mediante difracción de RX.

H₂-*p*-hpspa (21). Rod-*p*-hp (2.44 g, 10⁻² moles), NaOH 2M (50 cm³), HCl 2M (50 cm³),



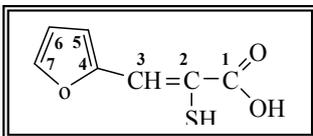
sólido marrón claro. Rendimiento: 48%. Punto de fusión: 165° C. (Encontrado: C, 54.9; H, 4.0; S, 15.9; Calculado para C₉H₈O₃S: C, 55.1; H, 4.1; S, 16.3%). IE m/z: 196 (15%) [M]; 178 (3) [C₉H₆O₂S]; 150 (100) [C₈H₆OS]. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1686 mf, ν(C=O); 1443 mf, δ(OH); 1256 mf, ν(C-O); 2580 m, ν(S-H). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 12.80 (sa, 1H, C(1)OH), 5.12 (sa, 1H, C(2)SH), 7.66 (s, 1H, C(3)H), 7.55 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.86 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 9.96 (s, 1H, C(7)OH); ¹³C, δ 169.9 C(1), 118.9 C(2), 132.7 C(3), 127.2 C(4), 129.2 C(5) y C(9), 115.9 C(6) y C(8), 157.5 C(7).

H₂diBr-*o*-hpspa (22). Rod-diBr-*o*-hp (3.79 g, 10⁻² moles), NaOH 1M (50 cm³), HCl 1M (50 cm³), sólido beige. Rendimiento: 95%. Punto de fusión: 120° C. (Encontrado: C, 30.7; H, 1.5; S, 8.8; Calculado para C₉H₆O₃SBr₂: C, 31.9; H, 1.8; S, 9.4%).



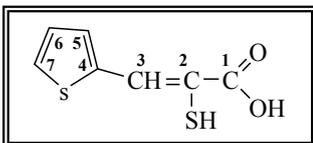
IE m/z: 335 (64) [C₉H₅O₂SBr₂]; 309 (18) [C₈H₅OSBr₂]; 276 (17) [C₈H₄OBr₂]; 194 (18) [C₉H₆O₃S]. FAB señales a m/z: 1064 (4%) [M₃]⁺; 354 (4) [M]⁺; 338 (2) [C₉H₅O₂SBr₂]; 309 (2) [C₈H₅SOBr₂]; 276 (2) [C₈H₄OBr₂]; 274 (2) [C₉H₆O₃SBr₂]. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1682 mf, ν(C=O); 1449 f, δ(OH); 1278 mf, ν(C-O); 2565 m 2565 d (R), ν(S-H). RMN (dmsd-d₆): ¹H, δ 11.39 (sa, 1H, C(1)OH), 10.06 (s, 1H, C(3)H), 9.86 (sa, 1H, C(5)OH), 8.07 (d, 1H, C(7)H), 7.88 (d, 1H, C(9)H); ¹³C, δ 169.3 C(1), 124.2 C(4), 155.9 C(5), 111.2 C(6), 140.4 C(7), 113.3 C(8), 132.9 C(9). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 9.81 (s, 1H, C(3)H), 11.51 (s, 1H, C(5)OH), 7.91 (d, 1H, C(7)H), 7.67 (d, 1H, C(9)OH); ¹³C, δ 118.3 C(2), 121.9 C(4), 157.3 C(5), 112.5 C(6), 142.0 C(7), 111.4 C(8), 134.9 C(9).

H₂fspa (23). Rod-f (2.11 g, 10⁻² moles), NaOH 1M (50 cm³), HCl 1M (50 cm³), sólido marrón claro. Rendimiento: 64%. Punto de fusión: 109° C. (Encontrado: C, 49.1; H, 3.7; S, 18.9; Calculado para C₇H₆O₃S: C, 49.4; H, 3.5; S, 18.8%).



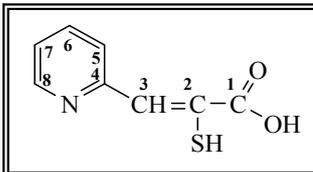
IE m/z: 170 (23%) [M]; 152 (4) [C₇H₄O₂S]; 124 (100) [C₆H₄OS]. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1673 mf, ν(C=O); 1417 f, δ(OH); 1266 f, ν(C-O); 2568 m, ν(S-H). RMN (dmsd-d₆): ¹H, δ 12.82 (sa, 1H, C(1)OH), 7.60 (s, 1H, C(3)H), 7.22 (d, 1H, C(5)H), 6.67 (t, 1H, C(6)H), 7.87 (d, 1H, C(7)H); ¹³C, δ 166.4 C(1), 124.5 C(2), 132.0 C(3), 149.9 C(4), 118.8 C(5), 113.4 C(6), 146.8 C(7). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 4.71 (sa, 1H, C(2)SH), 7.75 (s, 1H, C(3)H), 6.90 (d, 1H, C(5)H), 6.58 (t, 1H, C(6)H), 7.61 (d, 1H, C(7)H); ¹³C, δ 170.5 C(1), 118.8 C(2), 124.3 C(3), 150.7 C(4), 116.4 C(5), 112.7 C(6), 144.7 C(7).

H₂tspa (24). Rod-t (2.27 g, 10⁻² moles), NaOH 1M (50 cm³), HCl 1M (50 cm³), sólido marrón claro. Rendimiento: 76%. Punto de fusión: 140° C. (Encontrado: C, 45.3; H, 3.3; S, 34.7; Calculado para C₇H₆O₂S₂: C, 45.2; H, 3.2; S, 34.4%).



IE m/z: 186 (12) [M]; 168 (8) [C₇H₄OS₂]; 140 (100) [C₆H₄S₂]. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1665 mf, ν(C=O); 1408 f, δ(OH); 1270 mf, ν(C-O); 2563 m 2564 d (R), ν(S-H). RMN (dmsd-d₆): ¹H, δ 12.87 (sa, 1H, C(1)OH), 8.18 (s, 1H, C(3)H), 7.66 (d, 1H, C(5)H), 7.15 (t, 1H, C(6)H), 7.87 (d, 1H, C(7)H); ¹³C, δ 166.6 C(1), 123.4 C(2), 140.8 C(3), 138.0 C(4), 140.8 C(5), 127.5 C(6), 134.6 C(7). La lenta evaporación de una disolución del compuesto en acetona dio lugar a cristales de (Htspa)₂·Me₂CO **24a** aptos para su determinación estructural mediante difracción de RX.

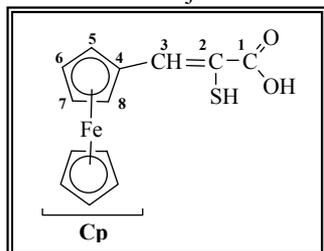
H₂-*o*-pyspa (25). Rod-*o*-py (2.22 g, 10⁻² moles), NaOH 1M (50 cm³), HCl 1M (50 cm³), sólido naranja. Rendimiento: 32%. Punto de fusión: 123° C.



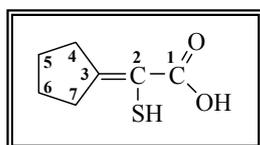
(Encontrado: C, 52.6; H, 4.1; N 7.7; S, 17.0; Calculado para C₈H₇O₃SN: C, 52.9; H, 3.9; N 7.7; S, 17.6%). IE m/z: 181 (3%) [M]; 164 (7) [C₈H₆OSN]; 136 (31) [C₇H₆SN]; 106 (100) [C₇H₈NS]; 103 (41) [C₇H₅N]; 91 (6) [C₆H₅N]; 78 (90) [C₅H₅N]. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1627 mf, ν(C=O); 1445 m, δ(OH); 1250 m, ν(C-O); 2538 d, ν(S-H). RMN (dmsd-d₆): ¹H, δ 17.85 (sa, 1H, NH), 12.80 (sa, 1H, C(1)OH), 7.30 (s, 1H, C(3)H), 7.70 (d, 1H, C(5)H), 8.15 (st, 1H, C(6)H),

7.50 (t, 1H, C(7)H), 8.52 (d, 1H, C(8)H); ^{13}C , δ 167.6 C(1), 167.8 C(2), 113.1 C(3), 151.7 C(4), 126.2 C(5), 142.1 C(6), 121.0 C(7), 135.7 C(8).

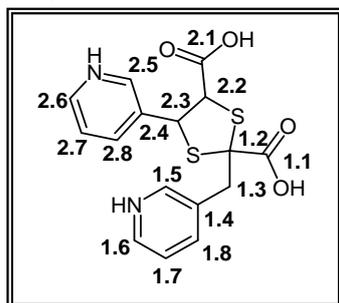
H₂-ferspa (26). Rod-fer (0.90 g, 2.7 $\cdot 10^{-3}$ moles), NaOH 2M (50 cm³), HCl 2M (50 cm³), sólido violeta-rojizo. Rendimiento: 83%. Punto de fusión: 157° C. (Encontrado: C, 54.1; H, 4.1; S, 10.0; Calculado para C₁₃H₁₂O₂SFe: C, 54.2; H, 4.5; S, 11.1%). IE m/z: 288 (3%) [M]; 242 (25) [C₁₂H₁₀SFe]; 121 (100) [C₅H₅Fe]; 56 (22) [Fe]. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1679 mf, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1412 f, $\delta(\text{OH})$; 1264 f, $\nu(\text{C}-\text{O})$; 2530 d, $\nu(\text{S}-\text{H})$. RMN (dms_o-d₆): ^1H , δ 12.65 (sa, 1H, C(1)OH), 5.70 (sa, 1H, C(2)SH), 7.72 (s, 1H, C(3)H), 4.50 (s, 2H, C(5)H, C(8)H), 4.88 (s, 2H, C(6)H, C(7)H), 4.16 (s, 5H, Cp); ^{13}C , δ 165.6 C(1), 131.6 C(2), 147.1 C(3), 71.7 C(4), 70.2 C(5) y C(8), 70.5 C(6) y C(7), 68.9 C(Cp).



H₂cpa (27). Rod-cp (2.00g, 10⁻² moles), NaOH 1M (50 cm³), HCl 1M (50 cm³), sólido marrón claro. Rendimiento: 66%. Punto de fusión: 113° C. (Encontrado: C, 53.0; H, 6.4; S, 20.6; Calculado para C₇H₁₀O₂S: C, 53.2; H, 6.3; S, 20.2%). IE m/z: 158 (17%) [M]; 140 (8) [C₇H₈OS]; 112 (100) [C₆H₈S]; 106 (100) [C₇H₈NS]. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1659 mf, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1425 f, $\delta(\text{OH})$; 1283 mf, $\nu(\text{C}-\text{O})$; 2578 m, 2579 f (R), $\nu(\text{S}-\text{H})$; 2869 m, $\nu(\text{CH}_2)_s$; 2957 m, $\nu(\text{CH}_2)_a$. RMN (dms_o-d₆): ^1H , δ 12.50 (sa, 1H, C(1)OH), 2.66 (m, 2H, C(4)H₂), 1.66 (m, 2H, C(5)H₂), 1.56 (m, 2H, C(6)H₂), 2.55 (t, 2H, C(7)H₂); ^{13}C , δ 171.8 C(1), 120.2 C(2), 166.9 C(3), 36.5 C(4), 27.0 C(5), 25.5 C(6), 35.6 C(7).



Cl₂H₂dpytdca·3H₂O (28). Rod-*m*-py (2.22 g, 10⁻² moles), NaOH 1M (50 cm³), HCl 1M (50 cm³), sólido amarillo claro. Rendimiento: 10%. Punto de fusión: 127° C. (Encontrado: C, 39.0; H, 4.4; N 5.6; S, 12.8; Calculado para C₁₆H₂₂O₇S₂N₂Cl₂: C, 39.3; H, 4.5; N 5.7; S, 13.1 %). IE m/z: 316 (5) [C₁₅H₁₁O₂S₂N₂]; 298 (10) [C₁₅H₁₁OS₂N₂]; 283 (18) [C₁₅H₁₁S₂N₂]; 271 (20) [C₁₄H₁₁S₂N₂]; 239 (26) [C₁₄H₁₁SN₂]; 227 (9) [C₁₃H₁₁SN₂]; 181 (18%) [C₈H₇O₂SN]; 164 (11) [C₈H₆OSN]; 136 (100) [C₇H₆SN]; 103 (12) [C₇H₅N]; 91 (23) [C₆H₅N]; 78 (6) [C₅H₅N]. FAB señales a m/z: 724 (4%) [(C₁₆H₁₄N₂O₄S₂)₂]⁺; 362 (100) [C₁₆H₁₄N₂O₄S₂]⁺; 316 (4) [C₁₅H₁₂O₂S₂N₂]⁺; 181 (18) [C₈H₇O₂SN]⁺; 136 (61) [C₇H₆SN]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1720 mf, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1466 m, $\delta(\text{OH})$; 1270 m, $\nu(\text{C}-\text{O})$. RMN (dms_o-d₆): ^1H , δ 5.07 (st, 1H, C(2.2)H), 3.80 (m, 2H, C(1.3)H), 5.43 (st, 1H, C(2.3)H), 8.84-8.94 (m, 4H, C(1.5)H, C(2.5)H, C(1.6)H, C(2.6)H), 7.82-8.03 (m, 2H, C(1.7)H, C(2.7)H), 8.42-8.77 (m, 2H, C(1.8)H, C(2.8)H); ^{13}C , δ 170.8 C(1.1), 169.1 (2.1), 68.2 C(1.2), 60.2 C(2.2), 55.1 C(1.3), 56.2 C(2.3), 140.5 C(1.4) y C(2.4), 147.7 y 147.5 C(1.5) y C(2.5), 144.2 y 144.0 C(1.6) y C(2.6), 126.6 y 126.2 C(1.7) y C(2.7), 135.9 y 135.5 C(1.8) y C(2.8).



8.94 (m, 4H, C(1.5)H, C(2.5)H, C(1.6)H, C(2.6)H), 7.82-8.03 (m, 2H, C(1.7)H, C(2.7)H), 8.42-8.77 (m, 2H, C(1.8)H, C(2.8)H); ^{13}C , δ 170.8 C(1.1), 169.1 (2.1), 68.2 C(1.2), 60.2 C(2.2), 55.1 C(1.3), 56.2 C(2.3), 140.5 C(1.4) y C(2.4), 147.7 y 147.5 C(1.5) y C(2.5), 144.2 y 144.0 C(1.6) y C(2.6), 126.6 y 126.2 C(1.7) y C(2.7), 135.9 y 135.5 C(1.8) y C(2.8).

2.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.3.1 Determinación de puntos de fusión

Los puntos de fusión se determinaron utilizando aparatos Büchi y Gallenkamp MBF-595. Los valores obtenidos se indican en la síntesis de cada compuesto.

2.3.2 Análisis químico

El porcentaje de C, H, N y S se determinó mediante los analizadores Perkin-Elmer 240 B y Carlo Erba EA1108 de la Unidad de Análisis Elemental de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela. Los resultados experimentales obtenidos, junto con los valores teóricos que se requieren para las distintas estequiometrías propuestas, se reflejan en la síntesis de cada compuesto.

2.3.3 Solubilidad

Una vez caracterizados los compuestos, se estudió su solubilidad en disolventes de diferente constante dieléctrica. Los resultados se recogen en las Tablas 2.1 y 2.2.

Tabla 2.1. Solubilidad de los compuestos **1-15** en algunos disolventes comunes.

Compuesto	Agua	MeOH	EtOH	Acetona	DMSO	CHCl ₃	Et ₂ O
Rod-p	I	S	S	S	S	S	S
Rod-Clp	I	S	S	S	S	S	S
Rod-o-mp	I	S	S	S	S	S	PS
Rod-p-mp	I	S	S	S	S	S	PS
Rod-o-hp	I	S	S	S	S	S	S
Rod-p-hp	I	S	S	S	S	S	PS
Rod-diBr-o-hp	I	S	S	S	S	S	PS
Rod-f	I	S	S	S	S	S	PS
Rod-t	I	S	S	S	S	S	PS
Rod-o-py	I	S	S	S	S	S	PS
Rod-m-py	I	S	PS	S	S	S	PS
Rod-fer	I	PS	S	S	S	S	PS
Rod-cp	I	S	S	S	S	S	S
Rod-chx	I	S	S	S	S	S	S
Rod-chp	I	S	S	S	S	S	S

I = insoluble; S = soluble; PS = Parcialmente soluble.

Tabla 2.2. Solubilidad de los compuestos **16-27** en algunos disolventes comunes.

Compuesto	Agua	MeOH	EtOH	Acetona	DMSO	CHCl ₃	Et ₂ O
H ₂ pspa	I	S	S	S	S	S	S
H ₂ Clpspa	I	S	S	S	S	S	S
H ₂ - <i>o</i> -mpspa	I	S	S	S	S	S	S
H ₂ - <i>p</i> -mpspa	I	S	S	S	S	S	S
H ₂ - <i>o</i> -hpspa	I	S	S	S	S	S	S
H ₂ - <i>p</i> -hpspa	I	S	S	S	S	S	S
H ₂ diBr- <i>o</i> -hpspa	I	S	S	S	S	S	S
H ₂ fspsa	I	S	S	S	S	S	S
H ₂ tspas	I	S	S	S	S	S	S
H ₂ - <i>o</i> -pyspsa	I	S	S	S	S	S	S
H ₂ -ferspsa	I	S	S	S	S	S	S
H ₂ cpsa	I	S	S	S	S	S	S

I = insoluble; S = soluble; PS = Parcialmente soluble.

2.3.4 Espectrometría de de masas

Los espectros de masas se registraron en un espectrómetro Hewlett Packard HP 5972-A conectado a un sistema DS90 y operando bajo condiciones de I.E. (introducción directa de muestra, 70 ev, 250 °C); los espectros FAB de ion positivo se registraron en un espectrómetro Micromass Autospec, empleando como matriz 3-nitrobenzil alcohol (MNBA). Los espectros se obtuvieron en la Unidad de Espectrometría de Masas de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela.

Los resultados obtenidos se especifican en la síntesis de cada compuesto y los espectros se recogen en el apéndice.

2.3.5 Espectroscopia IR

Los espectros IR se registraron (en KBr o Nujol) en un espectrómetro FT-IR Bruker IFS-66v en el Servicio de Espectroscopia Vibracional de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela. Los datos de mayor significación se indican en el apartado de síntesis utilizando para la intensidad de las bandas las abreviaturas **mf** = muy fuerte; **f** = fuerte; **m** = media; **d** = débil; **h** = hombro y **a** = ancha. Estos espectros se recogen en el apéndice.

2.3.6 Espectroscopia Raman

Se registraron en el módulo FRA 106 del espectrómetro IFS-66v en el Servicio de Espectroscopia Vibracional de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela. Las muestras policristalinas se introdujeron en tubos capilares para el registro de cada espectro. Los datos de mayor significación se indican en el apartado de síntesis, la intensidad de las bandas se abrevia como en IR y los espectros se recogen en el apéndice.

2.3.7 Espectroscopia de RMN

Los espectros de RMN de ^1H se registraron en un espectrómetro BRUKER AMX-300 a 300.141 MHz y los desplazamientos químicos, en ppm, fueron referidos a TMS usando la señal del disolvente (2.49 ppm, dms o - d_6 y 7.26 ppm, cloroformo- d_3). Los espectros de RMN de ^{13}C se registraron a 75.46 ó 125.76 MHz y los desplazamientos químicos, en ppm, se refirieron también a TMS usando la señal del disolvente (39.50 ppm para dms o - d_6 y 77.0 ppm cloroformo- d_3) como referencia externa. Los registros espectrales se llevaron a cabo en la Unidad de Resonancia Magnética Nuclear de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela. Los resultados obtenidos se indican en la síntesis de cada compuesto y los espectros se recogen en el apéndice.

2.3.8. Difracción de rayos X

Se realizó un análisis estructural de los compuestos **1**, **4**, **5·0.5 Me₂SO**, **6·0.5 Me₂SO**, **7·Me₂CO**, **13**, **14**, **15·0.5MeOH**, **17**, **20a**, **24a** y **28** por difracción de rayos X, para lo cual se utilizó un difractómetro Bruker Smart CCD1000 (Servicios CACTI de la Universidad de Vigo). Los datos fueron recogidos a 293 K (173 K para **7·Me₂CO**) usando radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Se realizaron correcciones para los efectos de Lorentz, polarización^[8] y absorción.^[9]

Las estructuras se resolvieron por métodos directos.^[10] Todos los átomos se refinaron anisotrópicamente excepto los átomos de hidrógeno que se refinaron isotrópicamente. Para los compuestos **1**, **4**, **6·0.5Me₂SO**, **7·Me₂CO**, **13**, **14** y **15·0.5MeOH** N1-H se refinó isotrópicamente en posiciones identificadas previamente en el mapa de Fourier. La molécula de acetona de (Htspa) $_2$ ·Me $_2$ CO **24a** está desordenada, y no fue posible encontrar un modelo para el desorden por lo que se utilizó el programa SQUEEZE^[11] para corregir los datos de las reflexiones debidas al mismo.

Un resumen de los datos cristalográficos y de refinamiento más relevantes se muestra en las Tablas 2.3, 2.4 y 2.5.

Tabla 2.3. Datos cristalográficos para Rod-*p* (1), Rod-*p*-mp (4), Rod-*o*-hp·0.5 Me₂SO (5·0.5 Me₂SO), Rod-*p*-hp·0.5 Me₂SO (6·0.5 Me₂SO) y Rod-diBr-*o*-hp·Me₂CO (7·Me₂CO).

Compuesto	(1)	(4)	(5·0.5 Me ₂ SO)	(6·0.5 Me ₂ SO)	(7·Me ₂ CO)
Fórmula empírica	C ₁₀ H ₇ NOS ₂	C ₁₁ H ₉ NO ₂ S ₂	C ₁₁ H ₁₃ NO _{2.5} S _{2.5}	C ₂₁ H ₇ NO _{2.5} S _{2.5}	C ₁₃ H ₁₁ Br ₂ NO ₃ S ₂
Masa molecular	221.29	251.31	279.33	273.33	453.17
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P2/n	P2(1)/c	C2/c	C2/c	P-1
a (Å)	11.7926(9)	5.1827(7)	21.264(3)	35.062(2)	9.1964(7)
b (Å)	7.1528(5)	10.5154(16)	6.3290(8)	8.2816(6)	9.4261(8)
c (Å)	23.8166(17)	20.731(3)	18.977(2)	18.1147(13)	9.7147(8)
β (°)	100.5380(10)	92.494	106.507(2)	106.9410(10)	81.9080(10)
Volumen (Å ³)	1975.0(2)	1128.7(3)	2448.7(5)	5031.8(6)	792.92(11)
Z	8	4	8	16	2
Densidad calculada (Mg/m ³)	1.488	1.479	1.483	1.443	1.898
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.500	0.454	0.510	0.497	5.382
Tamaño del cristal (mm ³)	0.15 x 0.29 x 0.39	0.44 x 0.06 x 0.33	0.16 x 0.22 x 0.63	0.20 x 0.20 x 0.56	0.35 x 0.24 x 0.18
Intervalo de θ para los datos (°)	1.74-28.01	1.97-27.99	2.00-28.03	2.31-28.02	2.22-27.97
Intervalo de los índices	-14 ≤ h ≤ 15, -5 ≤ k ≤ 9, -30 ≤ l ≤ 31	-6 ≤ h ≤ 6, -13 ≤ k ≤ 9, -26 ≤ l ≤ 27	-27 ≤ h ≤ 25, -7 ≤ k ≤ 8, -22 ≤ l ≤ 24	-40 ≤ h ≤ 45, -9 ≤ k ≤ 10, -23 ≤ l ≤ 22	-12 ≤ h ≤ 11, -9 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 12
Reflexiones medidas	11188	6311	7013	14391	4934
Reflexiones únicas, R	4526[R(int)=0.0343]	2548[R(int)=0.0559]	2840[R(int)=0.0512]	5709[R(int)=0.0381]	3445[R(int)=0.0186]
Final R1, wR2 [I > 2 σ (I)]	0.0391, 0.0778	0.0445, 0.0734	0.0627, 0.1637	0.0444, 0.1272	0.0303, 0.0704
(Todos los datos)	0.0875, 0.0878	0.1240, 0.0893	0.0959, 0.1771	0.0713, 0.1419	0.0377, 0.0721

Tabla 2.4. Datos cristalográficos para Rod-cp (13), Rod-chx (14) y Rod-chp·0.5MeOH (15·0.5MeOH).

Compuesto	(13)	(14)	(15·0.5MeOH)
Fórmula empírica	C ₈ H ₉ NOS ₂	C ₉ H ₁₁ NOS ₂	C _{10.5} H ₁₅ NO _{1.5} S ₂
Masa molecular	199.28	213.31	243.36
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/n	C2/c	C2/c
a (Å)	6.0546(7)	19.299(2)	23.485(3)
b (Å)	21.357(2)	5.2501(6)	26.550(3)
c (Å)	7.3517(8)	19.850(2)	7.9344(10)
β (°)	107.167(2)	97.379(3)	97.379(3)
Volumen (Å ³)	916.32(9)	2009.6(4)	4906.3(10)
Z	4	8	16
Densidad calculada (Mg/m ³)	1.457	1.410	1.318
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.535	0.488	0.412
Tamaño del cristal (mm ³)	0.23 x 0.21 x 0.13	0.69 x 0.16 x 0.15	0.15 x 0.07 x 0.06
Intervalo de θ para los datos (°)	1.91 to 27.99	1.16-28.04	2.05-28.04
Intervalo de los índices	-7 ≤ h ≤ 7, -24 ≤ k ≤ 28, -9 ≤ l ≤ 9	-24 ≤ h ≤ 25, -6 ≤ k ≤ 6, -26 ≤ l ≤ 17	-30 ≤ h ≤ 30, -20 ≤ k ≤ 34, -10 ≤ l ≤ 10
Reflexiones medidas	5370	5839	13306
Reflexiones únicas, R	2090[R(int)=0.0582]	2337[R(int)=0.0346]	5531[R(int)=0.0744]
Final R1, wR2 [I > 2 σ (I)]	0.0445, 0.0907	0.0414, 0.0824	0.0483, 0.0673
(Todos los datos)	0.0770, 0.1013	0.0763, 0.0912	0.2642, 0.1015

Tabla 2.5. Datos cristalográficos para H₂Clpspa (**17**), H-*o*-hptcspa·H₂O (**20a**) (Htspa)₂·Me₂CO (**24a**) y Cl₂H₂dpytdca·3H₂O (**28**).

Compuesto	(17)	(20a)	(24a)	(28)
Fórmula empírica	C ₉ H ₇ ClO ₂ S	C ₁₈ H ₁₄ O ₆ S ₂	C ₁₇ H ₁₆ O ₅ S ₄	C ₁₆ H ₂₂ S ₂ O ₇ N ₂ Cl ₂
Masa molecular	214.66	520.55	428.54	489.38
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/c	P1 21/n 1	P2/n	P2(1)/c
a (Å)	3.9264(10)	7.920(3)	7.3669(7)	16.6525(17)
b (Å)	17.826(4)	13.830(5)	17.7955(17)	8.8974(9)
c (Å)	13.237(3)	15.907(6)	14.8798(15)	15.7424(17)
β (°)	94.663(5)	98.786(6)	96.630(2)	112.779(2)
Volumen (Å ³)	923.4(4)	1721.8(11)	1937.7(3)	2150.5(4)
Z	4	4	4	4
Densidad calculada (Mg/m ³)	1.544	1.506	1.469	1.511
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.599	0.343	0.515	0.537
Tamaño del cristal (mm ³)	0.34 x 0.26 x 0.19	0.38 x 0.18 x 0.17	0.24 x 0.14 x 0.12	0.11 x 0.07 x 0.03
Intervalo de θ para los datos (°)	1.92-28.04	1.96-28.04	1.79-28.05	2.60-28.03
Intervalo de los índices	-5 ≤ h ≤ 4, -23 ≤ k ≤ 21, -16 ≤ l ≤ 17	-10 ≤ h ≤ 9, -18 ≤ k ≤ 9, -20 ≤ l ≤ 18	-9 ≤ h ≤ 9, -23 ≤ k ≤ 22, -19 ≤ l ≤ 11	-31 ≤ h ≤ 14, -11 ≤ k ≤ 11, -18 ≤ l ≤ 20
Reflexiones medidas	5984	7204	10907	10890
Reflexiones únicas, R	2203	3762	4453	4687
Final R1, wR2 [I > 2 σ (I)]	[R(int)=0.1490]	[R(int)=0.0813]	[R(int)=0.0576]	[R(int)=0.1102]
(Todos los datos)	0.1225, 0.3067	0.0472, 0.0684	0.0576, 0.1228	0.0582, 0.0657
	0.1951, 0.3451	0.1596, 0.0874	0.1732, 0.1459	0.2479, 0.0949

2.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.4.1 Derivados de Rodanina

La condensación de los correspondientes aldehídos o cetonas con rodanina en las condiciones experimentales comentadas en el epígrafe 2.2.1 permite la obtención con un rendimiento razonable de sólidos que, una vez recristalizados, se identifican por análisis químico y espectrometría de masas.

En todos los espectros se observa la señal del ión molecular $[M]^+$, que varía entre 200 unidades de masa para Rod-cp hasta 395 para Rod-diBr-*o*-hp, lo cual nos indica la presencia de los compuestos deseados. Seguidamente se localiza la señal M^+-87 , debido a la ruptura del anillo de rodanina,^[12] dando lugar a CO y HNCS, por tanto, quedan como fragmentos los anillos doblemente enlazados al grupo C=S, para cada uno de los condensados.

En el proceso de recristalización se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de los compuestos Rod-p (**1**), Rod-*p*-mp (**4**), Rod-*o*-hp·0.5 Me₂SO (**5·0.5 Me₂SO**), Rod-*p*-hp·0.5 Me₂SO (**6·0.5 Me₂SO**) y Rod-diBr-*o*-hp·Me₂CO (**7·Me₂CO**), Rod-cp (**13**), Rod-chx (**14**) y Rod-chpa·0.5MeOH (**15·0.5MeOH**).

2.4.1.1 Descripción de las estructuras

Los cristales contienen moléculas que en todos los casos interactúan entre sí a través del anillo rodanina. Por ello, una forma de describir las estructuras es atender en primer lugar a esta interacción y analizar a continuación otras que puedan estar presentes en cada caso concreto.

Atendiendo inicialmente a la interacción rodanina-rodanina de dos moléculas vecinas las estructuras se dividen en las que contienen:

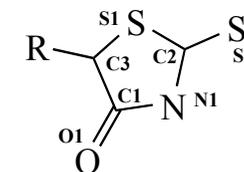
1. Anillos planos (CONH)₂ basados en interacciones N-H···O.
2. Anillos no planos (CONH)₂ basados en interacciones N-H···O.
3. Anillos C₂N₂O₃H₃ basados en las interacciones N-H···O y O-H···O.

Conviene indicar, antes de discutir cada estructura por separado, que el tipo de interacción que se establece no modifica apreciablemente los parámetros del anillo rodanina.

Las Tablas 2.6 y 2.7 contienen los valores de las distancias y ángulos de enlace más relevantes para este anillo en las distintas especies (una información más completa se incluye en el apéndice). Cuando se comparan estos parámetros con los descritos previamente^[13] para rodanina cabe destacar las diferentes distancias C3-S1, 1.82 Å para rodanina y del orden de 1.75 Å en estos compuestos, y C1-C3, con un valor de 1.51 Å en el caso de la rodanina y entre 1.463-1.487 Å en estos compuestos, siendo probablemente debida la diferencia al efecto de la condensación del correspondiente aldehído o cetona por el carbono C3. El resto de los parámetros determinados son análogos a los descritos para rodanina.

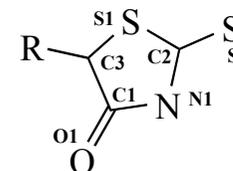
Además, todas las especies contienen un elemento común que es la interacción intramolecular de tipo C-H...S cuyos parámetros se reflejan en la Tabla 2.8. La naturaleza e influencia estructural de esta interacción en estos sistemas fue discutida recientemente.^[14]

Tabla 2.6. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) más relevantes del fragmento rodanina para Rod-p (**1**), Rod-*p*-mp (**4**), Rod-*o*-hp·0.5 Me₂SO (**5·0.5 Me₂SO**), Rod-*p*-hp·0.5 Me₂SO (**6·0.5 Me₂SO**)y Rod-diBr-*o*-hp·Me₂CO (**7·Me₂CO**).



Compuesto	Rod-p		Rod- <i>p</i> -mp	Rod- <i>o</i> -hp·0.5 Me ₂ SO	Rod- <i>p</i> -hp·0.5 Me ₂ SO		Rod-diBr- <i>o</i> -hp·Me ₂ CO
	A	B			A	B	
S(1)-C(2)	1.745(2)	1.739(2)	1.746(3)	1.743(3)	1.749(2)	1.742(2)	1.758(3)
S(1)-C(3)	1.7532(19)	1.7533(19)	1.751(3)	1.747(3)	1.752(2)	1.754(2)	1.753(3)
O(1)-C(1)	1.217(2)	1.223(2)	1.226(3)	1.222(4)	1.223(3)	1.223(2)	1.218(3)
N(1)-C(2)	1.359(3)	1.363(2)	1.363(3)	1.361(4)	1.360(3)	1.361(3)	1.359(3)
N(1)-C(1)	1.385(3)	1.373(2)	1.373(3)	1.371(4)	1.379(3)	1.380(3)	1.373(4)
C(1)-C(3)	1.469(3)	1.473(3)	1.463(3)	1.474(4)	1.466(3)	1.478(3)	1.487(4)
C(2)-S(2)	1.628(2)	1.622(2)	1.626(3)	1.630(3)	1.632(2)	1.629(2)	1.629(3)
C(2)-S(1)-C(3)	92.51(9)	92.62(9)	92.47(13)	92.69(15)	92.33(11)	92.82(10)	92.73(13)
C(2)-N(1)-C(1)	117.91(18)	117.97(17)	118.0(2)	118.2(3)	118.2(2)	117.74(19)	118.5(2)
O(1)-C(1)-N(1)	123.19(18)	123.76(17)	123.1(2)	123.5(3)	123.6(2)	123.20(19)	124.2(3)
O(1)-C(1)-C(3)	126.89(19)	126.18(18)	126.6(3)	126.5(3)	126.6(2)	126.6(2)	125.8(3)
N(1)-C(1)-C(3)	109.91(18)	110.05(17)	110.3(2)	110.0(3)	109.81(19)	110.24(18)	110.0(2)
N(1)-C(2)-S(2)	126.40(16)	126.25(16)	125.8(2)	126.3(2)	126.35(18)	126.36(18)	126.3(2)
N(1)-C(2)-S(1)	110.06(15)	109.95(14)	109.66(19)	109.8(2)	109.75(17)	110.15(17)	109.5(2)
S(2)-C(2)-S(1)	123.54(13)	123.79(13)	124.51(17)	123.9(2)	123.90(15)	123.49(14)	124.16(17)
C(1)-C(3)-S(1)	109.62(14)	109.18(13)	109.57(19)	109.4(2)	109.86(16)	109.04(15)	109.0(2)

Tabla 2.7. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) más relevantes del fragmento rodanina para Rod-cp (**13**), Rod-chx (**14**) y Rod-chp·0.5MeOH·(15·0.5MeOH)



Compuesto	Rod-cp	Rod-chx	Rod-chp·0.5MeOH	
			A	B
S(1)-C(2)	1.743(2)	1.732(2)	1.719(4)	1.729(4)
S(1)-C(3)	1.7563(2)	1.7713(18)	1.772(4)	1.766(4)
O(1)-C(1)	1.209(3)	1.223(2)	1.195(5)	1.209(4)
N(1)-C(2)	1.359(3)	1.366(2)	1.374(4)	1.364(5)
N(1)-C(1)	1.384(3)	1.374(2)	1.398(5)	1.392(5)
C(1)-C(3)	1.461(3)	1.479(3)	1.477(5)	1.481(5)
C(2)-S(2)	1.621(2)	1.627(2)	1.629(4)	1.623(4)
C(2)-S(1)-C(3)	92.76(11)	93.42(9)	93.37(19)	93.9(2)
C(2)-N(1)-C(1)	119.0(2)	118.94(18)	119.1(4)	119.8(4)
O(1)-C(1)-N(1)	123.4(2)	122.43(18)	123.1(4)	123.3(5)
O(1)-C(1)-C(3)	127.3(2)	127.51(18)	128.5(4)	128.0(4)
N(1)-C(1)-C(3)	109.3(2)	110.05(17)	108.3(4)	108.7(4)
N(1)-C(2)-S(2)	126.50(19)	125.86(16)	125.2(3)	126.4(3)
N(1)-C(2)-S(1)	109.11(17)	109.30(14)	109.5(3)	108.8(3)
S(2)-C(2)-S(1)	124.39(15)	124.84(12)	125.3(3)	124.9(3)
C(1)-C(3)-S(1)	109.82(16)	108.27(14)	109.6(3)	108.8(3)

Tabla 2.8. Parámetros de la interacción intramolecular C–H...S (Å/°).

Compuesto	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
Rod-p (1)	C(6A)-H(6A)...S(1A)	0.93	2.57	3.282(8)	133.2
	C(6B)-H(6B)...S(1B)	0.93	2.52	3.236(2)	133.9
Rod- <i>p</i> -mp (4)	C(10)-H(10)...S(1)	0.93	2.58	3.286(3)	133.0
Rod- <i>o</i> -hp·0.5 Me ₂ SO (5·0.5 Me ₂ SO)	C(10)-H(10)...S(1)	0.93	2.61	3.317(3)	133.1
Rod- <i>p</i> -hp·0.5 Me ₂ SO (6·0.5 Me ₂ SO)	C(6A)-H(6A)...S(1A)	0.93	2.64	3.339(2)	132.1
	C(6B)-H(6B)...S(1B)	0.93	2.57	3.270(2)	132.7
Rod-diBr- <i>o</i> -hp·Me ₂ CO (7·Me ₂ CO)	C(10)-H(10)...S(1)	0.95	2.56	3.279(3)	132.9
Rod-cp (13)	C(8)-H(8B)...S(1)	0.97	2.93	3.189(2)	96.6
Rod-chx (14)	C(9)-H(9A)...S(1)	0.97	2.55	3.104(2)	116.1
Rod-chp (15·MeOH)	C(5A)-H(5A2)...S(1A)	0.97	2.57	3.089(4)	113.9
	C(5B)-H(5B2)...S(1B)	0.97	2.64	3.030(4)	104.3

2.4.1.1.1 Estructuras que contienen un anillo (CONH)₂ plano

Pertenece a esta clase las estructuras de **5·0.5Me₂SO**, **7·Me₂CO**, **4**, **13** y **14**. A continuación se discute cada una en detalle pero previamente se analiza comparativamente el anillo (CONH)₂, generado por un centro de inversión, que poseen todas ellas. Se trata de un anillo que en la nomenclatura de Allen^[15] puede ser designado como R₂²(8) ya que está constituido por 8 miembros, con dos donadores y dos aceptores.

La Tabla 2.9 recoge los parámetros que describen el enlace de hidrógeno N-H···O que sustenta el anillo. Como puede apreciarse en la tabla el menor valor de (D-H) corresponde a **4** (2.805(3) Å) y el mayor a **14** (2.862(2) Å). El valor correspondiente a rodanina, que se organiza en el cristal formando un anillo similar es de 2.85 Å,^[13] próximo al valor mayor encontrado en **14**.

La estructura de **5·0.5 Me₂SO** está formada por unidades Rod-*o*-hp que se enlazan mediante enlaces de hidrógeno entre los grupos N-H y el átomo de oxígeno del grupo CO de una molécula vecina, originando un dímero (Tabla 2.9) (**Fig. 2.1a**). Los anillos de rodanina de ambas moléculas se sitúan en un plano y ya que los ángulos de torsión S(1)C(3)C(4)C(5) y C(3)C(4)C(5)C(10) toman valores de 2.14 y 4.29° respectivamente, cabe concluir que el dímero es prácticamente planar.

En la estructura también se detecta una interacción por enlace hidrógeno entre el grupo OH del anillo bencilideno, el átomo de O de una molécula de dms_o-d₆ desordenada [O(2)-H(2)...O(1D); O(2)-H(2): 0.82, H(2)...O(1D): 1.92, O(2)- O(1D): 2.685(3), O-H-O: 154.2] y el átomo de S de la misma molécula [O(2)-H(2)...S(1D); O(2)-H(2): 0.82, H(2)-S(1D): 2.64, O(2)- S(1D): 3.445(3), O-H-S: 167.6), formando una cadena como la que se muestra en la figura 1b. Existe, asimismo, una interacción C(7)-H(7)···S(1D) [0.93, 2.88, 3.592(2) Å, 134.9°]. El ángulo entre los planos que contienen al anillo R₂²(8) de dos dímeros unidos por la molécula de dimetilsulfóxido es de 60.77(12)°.

La asociación de los dímeros recuerda a una hélice orientada en dirección al eje *c*, una visión de la cual se representa en la **Fig. 2.1c**. Las cadenas se empaquetan en el cristal tal y como se indica en la **Fig. 2.1d**.

Tabla 2.9. Parámetros de enlace hidrógeno más representativos.

Compuesto	D-H...A	Operación de Simetría i	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
Rod-p (1)	N(1A)-H(1A)...O(1A)		0.90(2)	1.96(2)	2.846(2)	169.4(18)
	N(1B)-H(1B)...O(1B)		0.838(19)	2.069(19)	2.891(2)	166.6(18)
Rod-p-mp (4)	N(1)-H(1)...O(1) ⁱ	-x+1, -y+1, -z	0.93(3)	1.89(3)	2.805(3)	170(2)
Rod-o-hp·0.5 Me ₂ SO (5·0.5 Me ₂ SO)	N(1)-H(1)...O(1) ⁱ	-x+1, -y+1, -z	0.86	2.00	2.841(4)	167.2
Rod-p-hp·0.5 Me ₂ SO (6·0.5 Me ₂ SO)	N(1A)-H(1A)...O(1B)		0.76(3)	2.17(3)	2.923(2)	170(3)
	N(1B)-H(1B)...O(1B)		0.85(3)	1.94(3)	2.788(2)	178(2)
Rod-diBr-o-hp·Me ₂ CO (7·Me ₂ CO)	N(1)-H(1)...O(1) ⁱ	-x+2, -y+1, -z+1	0.80(3)	2.04(3)	2.835(3)	173(3)
Rod-cp (13)	N(1)-H(1)...O(1)	-x-1, -y, -z+1	0.81(3)	2.03(3)	2.830(3)	169(2)
Rod-chx (14)	N(1)-H(1)...O(1) ⁱ	-x+1/2, -y-1/2, -z+1	0.84(2)	2.03(2)	2.862(2)	171.2(19)
Rod-chp (15·MeOH)	N(1B)-H(1B)...O(1A)		0.81(3)	2.00(3)	2.801(5)	172(4)
	N(1A)-H(1A)...O(1M)		0.86	1.86	2.701(5)	164.7
	O(1M)-H(1M)...O(1B)		0.82	1.90	2.719(4)	172(4)

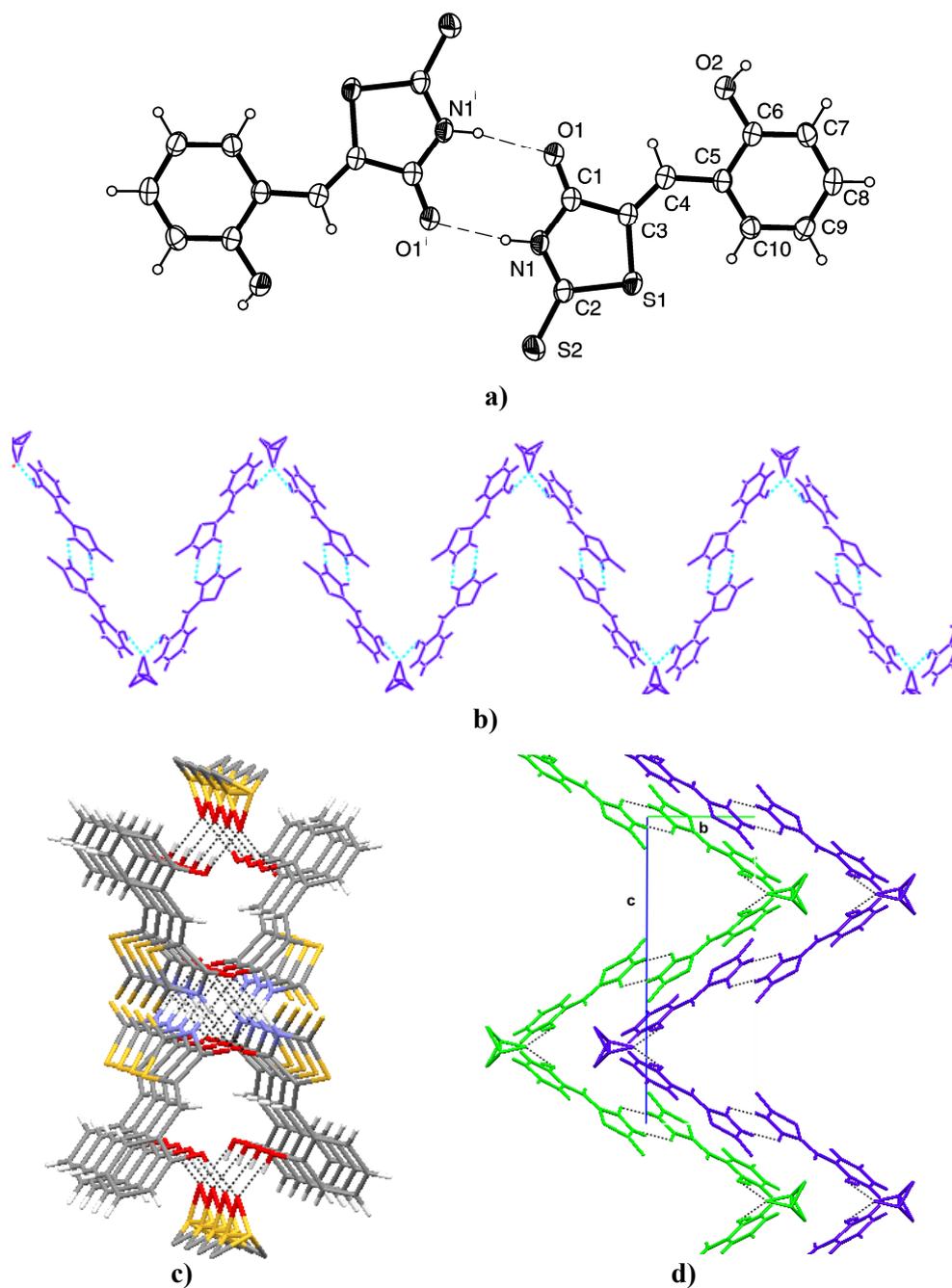


Fig. 2.1. (5·0.5 Me₂SO) a) Esquema de numeración e interacción de enlace hidrógeno entre dos moléculas vecinas que forman un dímero; b) formación de cadenas por interacción de los dímeros con dmsO-d₆; c) visión de la cadena desde el eje c; d) empaquetamiento de las cadenas en el cristal.

En Rod-diBr-*o*-hp·Me₂CO (**7·Me₂CO**), (**Fig. 2.2a**), dos moléculas de Rod-diBr-*o*-hp se mantienen también unidas mediante enlaces de hidrógeno entre los grupos N-H y los átomos de oxígeno de los grupos CO de una molécula vecina (Tabla 2.9). El anillo central y los anillos de rodanina de ambas moléculas se encuentran en un plano. Los ángulos de torsión S(1)C(3)C(4)C(5) y C(3)C(4)C(5)C(10) 2.4(5) y 5.0(5)°, respectivamente, reflejan que el dímero es prácticamente planar, como sucede en el caso anterior.

La molécula de acetona presente en el cristal se encuentra unida al grupo OH por medio de un enlace hidrógeno [O(2)-H(2)...O(3A): 0.81, 1.93(4), 2.656(3) Å, 184(4)°] y sus átomos se sitúan a 1.263(8) (C2A), 0.989(9) (C3A) y 0.793(6) Å (O3A) del plano del anillo bencénico.

Existe, además, un enlace hidrógeno intramolecular entre el grupo OH y uno de los átomos de Br del anillo bencénico [O(2)-H(2)...Br(1): 0.81, 2.64(4), 3.131(2) Å, 120(4)°]. La distancia entre este átomo de Br y el átomo de O de la molécula de acetona [Br(1)-O(3A) 3.329(2) Å] sugiere una débil interacción entre ambos grupos.

El átomo de Br(2), no enlazado a la molécula de acetona, establece una interacción de corta distancia con el átomo de S de un dímero vecino (Br...S#1: 3.5707(8) Å, #1 = -x+2, -y, -z), más corta que la encontrada en otros sistemas^[16] y considerablemente inferior a la suma de radios de Van der Waals (3.60-3.80 Å).^[17] Esta interacción conduce a la formación de un anillo de 18 átomos y permite enlazarse a los dímeros entre sí para formar una cadena. Las cadenas se sitúan paralelas unas a otras y configuran una lámina prácticamente plana (**Fig. 2.2b**).

Las láminas se apilan unas sobre otras a distancias de 3.50 Å. Nótese la posición alternada de las moléculas de acetona con respecto a la lámina (**Fig. 2.2c**).

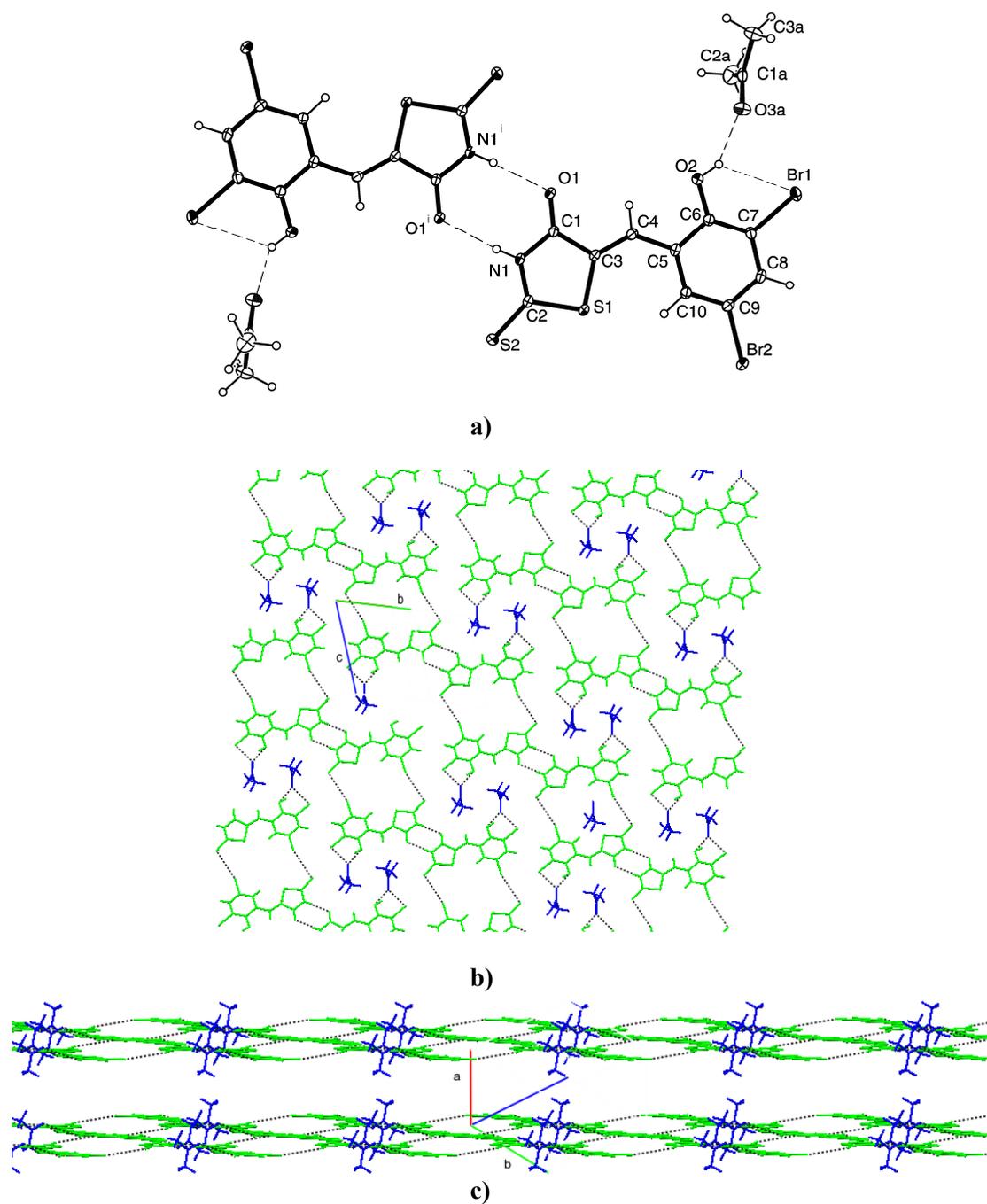


Fig. 2.2. (7-Me₂CO) **a)** Esquema de numeración e interacción de enlace hidrógeno en dos unidades moleculares que forman un dímero; **b)** formación de láminas; **c)** disposición de las moléculas de acetona con respecto a las láminas.

La **Fig. 2.3a** muestra la estructura de Rod-*p*-mp. Como puede apreciarse dos moléculas están unidas mediante enlaces de hidrógeno entre el grupo N-H y el grupo CO de una molécula vecina, (Tabla 2.9). La disposición de los dos anillos de rodanina es planar y, el anillo (CONH)₂ también es planar. Ya que los ángulos de torsión C(3)C(4)C(5)C(10) y S1C(3)C(4)C(5) presentan, respectivamente, valores de 3.9(5)° y 2.0(5)° y el fragmento OCH₃ del anillo benciliden está prácticamente en el plano definido por dicho anillo puede definirse esta especie dímera como prácticamente planar.

Los dímeros interaccionan entre sí a través de un contacto C(9)-H(9)⋯S(2)#2 [0.93, 3.19, 3.676(3) Å, 122.3°; #2: -x,-y+2,-z] que da lugar a la formación de cadenas cuya posición en el cristal concuerda con la descrita previamente por Delgado y col.,^[14] aunque los parámetros de la interacción son ligeramente diferentes. Existe además, una interacción C-H⋯O en la que está implicado el grupo metil y el átomo de oxígeno del grupo C=O [C(11)-H(11A)⋯O(2)#3: 0.96, 2.65, 3.386(3) Å, 134.4°; #3: -x+1,y+1/2,-z+1/2]. Estos parámetros indican que la interacción se sitúa muy próxima al límite de operatividad considerado con anterioridad por otros autores.^[17,18]

Si ambas interacciones se tienen en cuenta se podría describir la estructura como laminar no planar, siendo el ángulo entre los planos definidos por los anillos de rodanina de dímeros contiguos 42.96°. Las láminas se apilan como se indica en la **Fig 2.3b** situándose a 3.192 Å una de otra, como se refleja en la **Fig. 2.3c**.

Nótese que en 5-benciliden-2,4 tiazolidiendiona,^[19] que a diferencia de este compuesto contiene un átomo de O en la posición de S1, la interacción entre las moléculas vecinas se lleva a cabo a través de un enlace hidrógeno N-H⋯O en el que el átomo de O pertenece al grupo OCH₃.

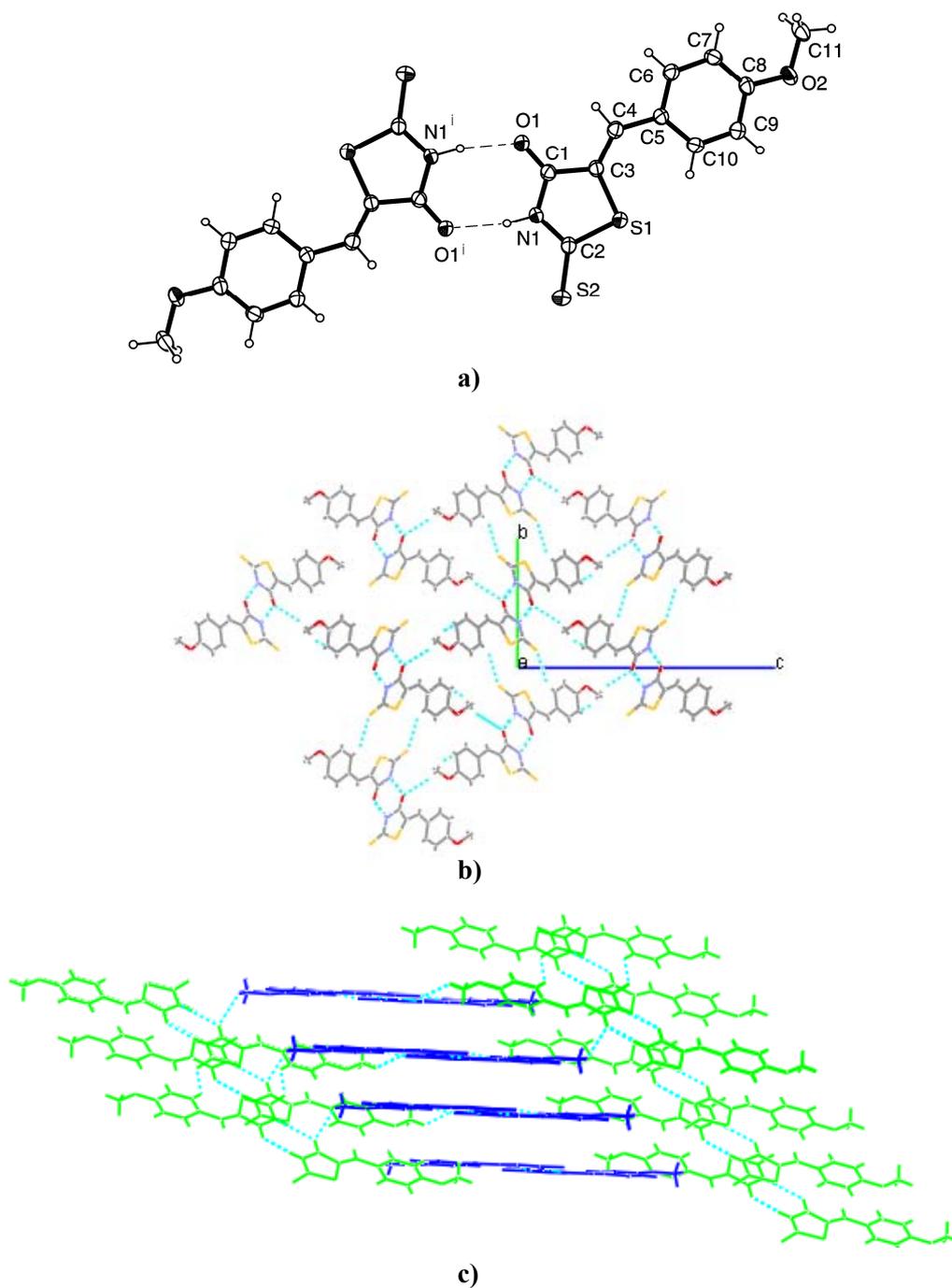


Fig. 2.3. (4) a) Estructura de Rod-*p*-mp y enlaces hidrógeno entre dos moléculas vecinas; **b)** apilamiento de las láminas a lo largo del eje a; **c)** orientación relativa de los dímeros en cada lámina y separación entre ellos.

La **Fig. 2.4a** muestra el esquema de numeración empleado en Rod-cp (**13**), una representación de su estructura y la interacción de enlace hidrógeno entre dos moléculas vecinas.

Al igual que en el caso anterior, las moléculas se unen a través de enlaces hidrogeno entre los grupos N-H y el átomo de oxígeno del grupo CO de una molécula vecina (Tabla 2.9) formando dímeros. Los anillos rodanina del dímero son planos y se sitúan en el mismo plano que (CONH)₂. Los átomos C(4), C(5), C(6), C(7) y C(8) del anillo ciclopentiliden se sitúan a 0.137, 0.070, 0.115, 0.901 y 0.385 Å respectivamente de este plano.

Además de la interacción que forma los dímeros se detecta la presencia de otras interacciones entre las moléculas del tipo C-H...O y C-H...S: [C(8)-H(8B)...O(1)#3: 0.97, 2.58, 3.490(3) Å, 157.1°; #3: x+1,y,z] [C(5)-H(5A)...S(2)#2: 0.97, 2.98, 3.771(3) Å, 139.2°; #2: -x,-y,-z+1]. Aunque en ambos casos se describen en la bibliografía interacciones de este tipo de mayor significación,^[20] parámetros equivalentes se consideraron recientemente como elementos relevantes para la organización del cristal en derivados de tiourea.^[21]

Si estas interacciones se tienen en cuenta, los dímeros se organizan apilándose en columnas a lo largo del eje c, estableciéndose las interacciones entre dímeros de cada columna como indica la **Fig 2.4b**. Una visión alternativa de estas columnas se representa en la *Fig. 2.4c* en la que se representa una especie dímera y la inmediatamente inferior para hacer patente el desplazamiento necesario para establecer la interacción. En estas columnas dos dímeros contiguos se sitúan a una distancia de 3.442 Å entre los planos de los anillos de rodanina y se orientan de forma distinta respecto a los ejes (**Fig. 2.4d**) formando estos planos un ángulo de 25.55°

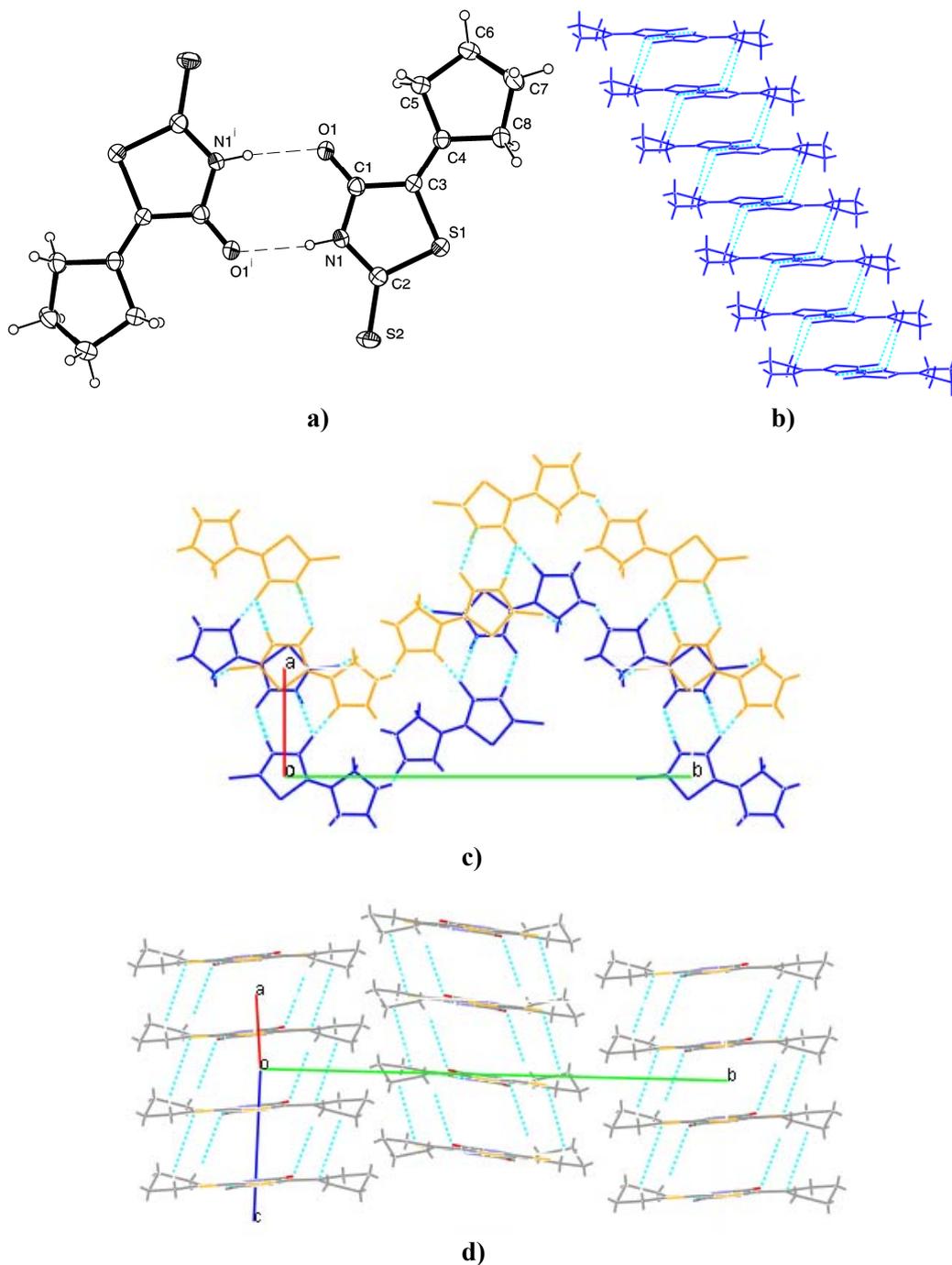


Fig. 2.4. (13) a) Esquema de numeración e interacciones de dos moléculas vecinas en Rod-cp; b) Interacciones entre los dímeros de cada columna; c) Apilamiento a lo largo del eje c; d) Orientación relativa de los dímeros en el cristal y separación entre ellos.

En el cristal de Rod-chx existen moléculas Rod-chx unidas mediante enlaces hidrógeno entre los grupos N-H y los átomos de oxígeno del grupo CO de una molécula vecina (Tabla 2.9). Los anillos de rodanina que forman el dímero se disponen en un plano y los átomos C(4), C(5), C(6), C(7), C(8) y C(9) del anillo ciclohexilideno se encuentran a 0.081, 0.050, 1.210, 1.276, 1.359 y 0.196 Å, respectivamente, de este plano.

La estructura se forma por el apilamiento de los dímeros a lo largo del eje b, siendo la distancia entre dímeros de 3.300 Å. Una visión de este apilamiento se representa en la **Fig. 2.5b**, donde se aprecia que no existe el desplazamiento señalado en el caso anterior. Se establecen dos tipos de columnas que se visualizan en la **Fig. 2.5c**. El ángulo entre los planos de los anillos rodanina en ambas columnas es de 81.71°.

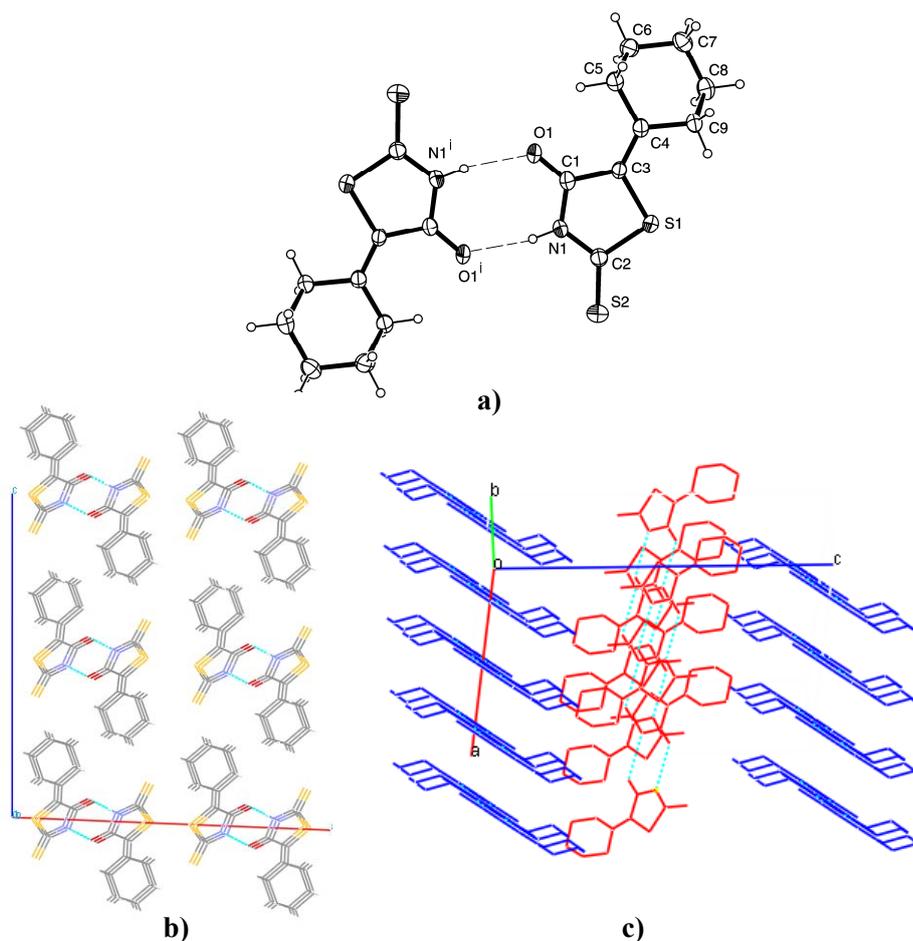


Fig. 2.5. (14) a) Estructura cristalina e interacción de enlace hidrógeno entre dos moléculas de Rod-chx; b) Apilamiento a lo largo del eje b; c) Orientación relativa de los dímeros en el cristal y separación entre ellos.

2.4.1.1.2 Unidades dimeras basadas en enlaces hidrógeno N-H...O que dan lugar a un anillo (CONH)₂ no plano

En el cristal de Rod-p (**1**) existen dos moléculas con parámetros estructurales ligeramente diferentes (Tabla 2.6) que se enlazan también entre sí, tal y como se muestra en la **Fig. 2.6a**, mediante enlaces hidrógeno entre los grupos N-H y los átomos de O del grupo CO de una unidad vecina. Si bien esta interacción da lugar a un anillo R₂²(8) (CONH)₂, a diferencia de los casos discutidos con anterioridad los dos enlaces hidrógeno son ligeramente diferentes aunque sus parámetros (Tabla 2.9) no difieren significativamente entre sí ni con los de los ejemplos anteriores. Sin embargo, a pesar de esta similitud, la interacción conduce a un anillo que, en este caso, no es plano.

Los dos anillos de rodanina que interactúan se sitúan en planos diferentes con un ángulo de 32.33(4)° entre ellos (**Fig. 2.6b**). Además, las dos moléculas que forman este dímero presentan un diferente grado de planaridad como indican los ángulos de torsión C(3)C(4)C(5)C(6) [C(3A)C(4A)C(5A)C(6A): 2.1(4)°; C(3B)C(4B)C(5B)C(6B): 5.2(4)°] y S(1)C(3)C(4)C(5) [S(1A)C(3A)C(4A)C(5A): 2.7(4)°; S(1B)C(3B)C(4B)C(5B): 4.9(3)°].

Estos dímeros se organizan en el cristal apilándose a lo largo del eje b tal y como se muestra en la **Fig. 2.6c**. Este tipo de organización resulta compatible con la interacción de tipo C-H- π que fue ampliamente discutida para este compuesto.^[14]

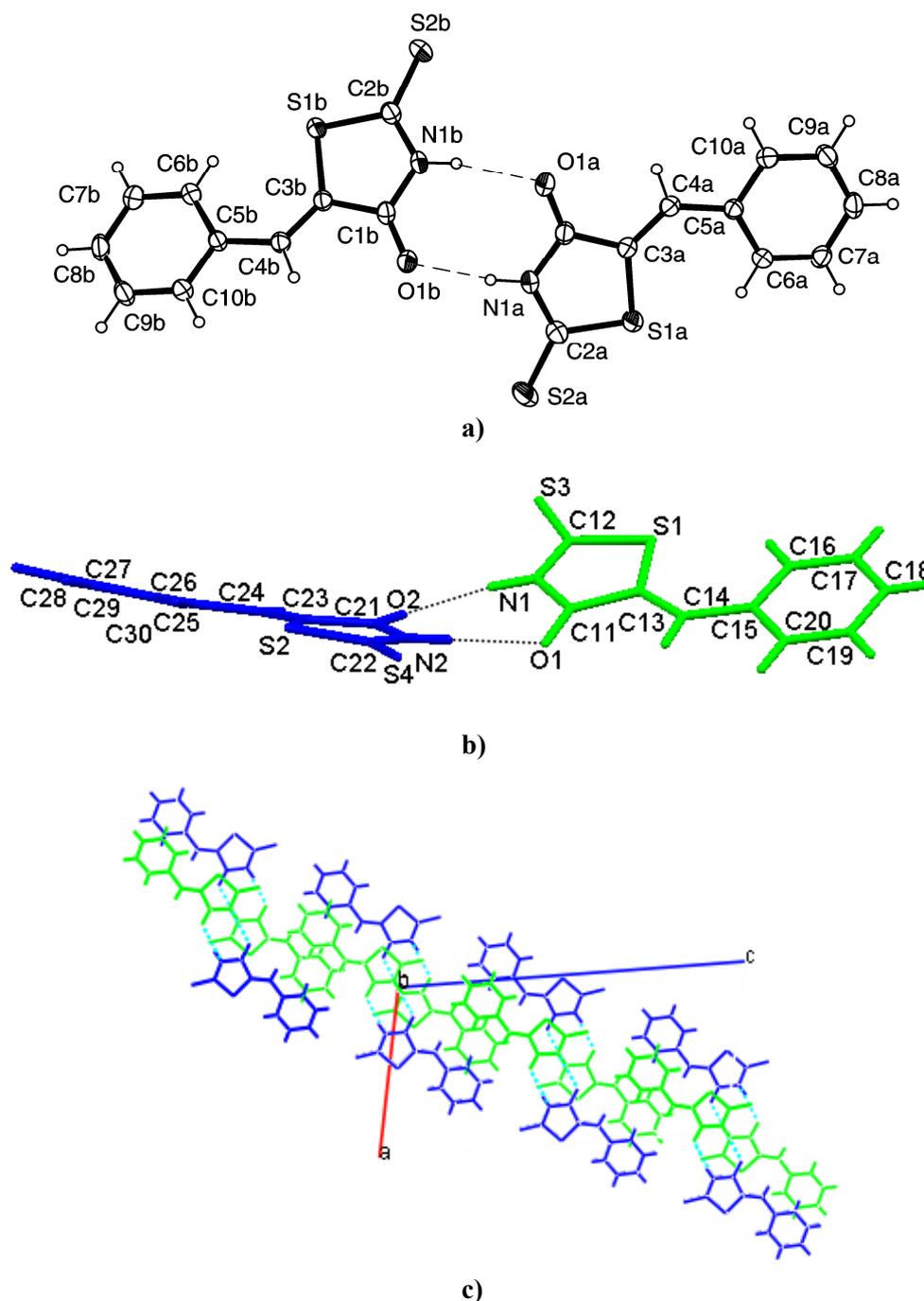


Fig. 2.6. (1) a) Estructura cristalina e interacción de enlace hidrógeno entre dos moléculas de Rod-p; **b)** Ángulo formado por dos moléculas Rod-p; **c)** Apilamiento a lo largo del eje b.

En el cristal de Rod-*p*-hp·0.5 Me₂SO (**6·0.5 Me₂SO**) también existen dos moléculas Rod-*p*-hp (Tabla 2.6) con parámetros ligeramente diferentes y, de nuevo, estas moléculas se enlazan mediante enlaces hidrógeno entre los grupos N-H y los átomos de O de los grupos CO de moléculas vecinas (Tabla 2.9). Los dos enlaces hidrógeno son, de nuevo, ligeramente diferentes y los anillos rodanina de las dos moléculas no están en el mismo plano, siendo el ángulo entre ambos de 16.0(1)°. Además, el grado de planaridad de las dos moléculas también es distinto, aunque muy elevado, como indican los ángulos de torsión C(3)C(4)C(5)C(6) [C(3A)C(4A)C(5A)C(6A): 1.5(4)°; C(3B)C(4B)C(5B)C(6B): -0.1(4)°] y S(1)C(3)C(4)C(5) [S(1A)C(3A)C(4A)C(5A): 0.5(4)°; S(1B)C(3B)C(4B)C(5B): -1.3(4)°].

El grupo OH del anillo Ph está unido mediante enlaces de hidrógeno a otro grupo OH de una molécula vecina [O(2A)-H(2A)...O(2B)#1: 0.77(3), 1.94(3), 2.696(3) Å, 170(4)°] formando una cadena como la que se indica en la figura 2.7b. A los grupos OH de esta cadena se unen moléculas de dms_o-d₆ [O(2B)-H(2B)...O(31): 0.71(4), 1.86(4), 2.551(3) Å, 166(4)° y O(2B)-H(2B)...S(3B): 0.71(4), 2.93(4), 3.587(3) Å, 155(4)°] situándose todas hacia el mismo lado de la cadena (**Fig. 2.7b**).

Estas cadenas se apilan en el cristal encontrándose una con respecto a la siguiente girada 180° y ligeramente desplazada tal y como se muestra en la **Fig. 2.7c**. La forma en que estos apilamientos se entrecruzan se muestra en la **Fig. 2.7d**, a distancias definidas por la interacción S2A...H6A 3.444 Å (verde) y S(2B)...H(8B) 3.180 Å (azul).

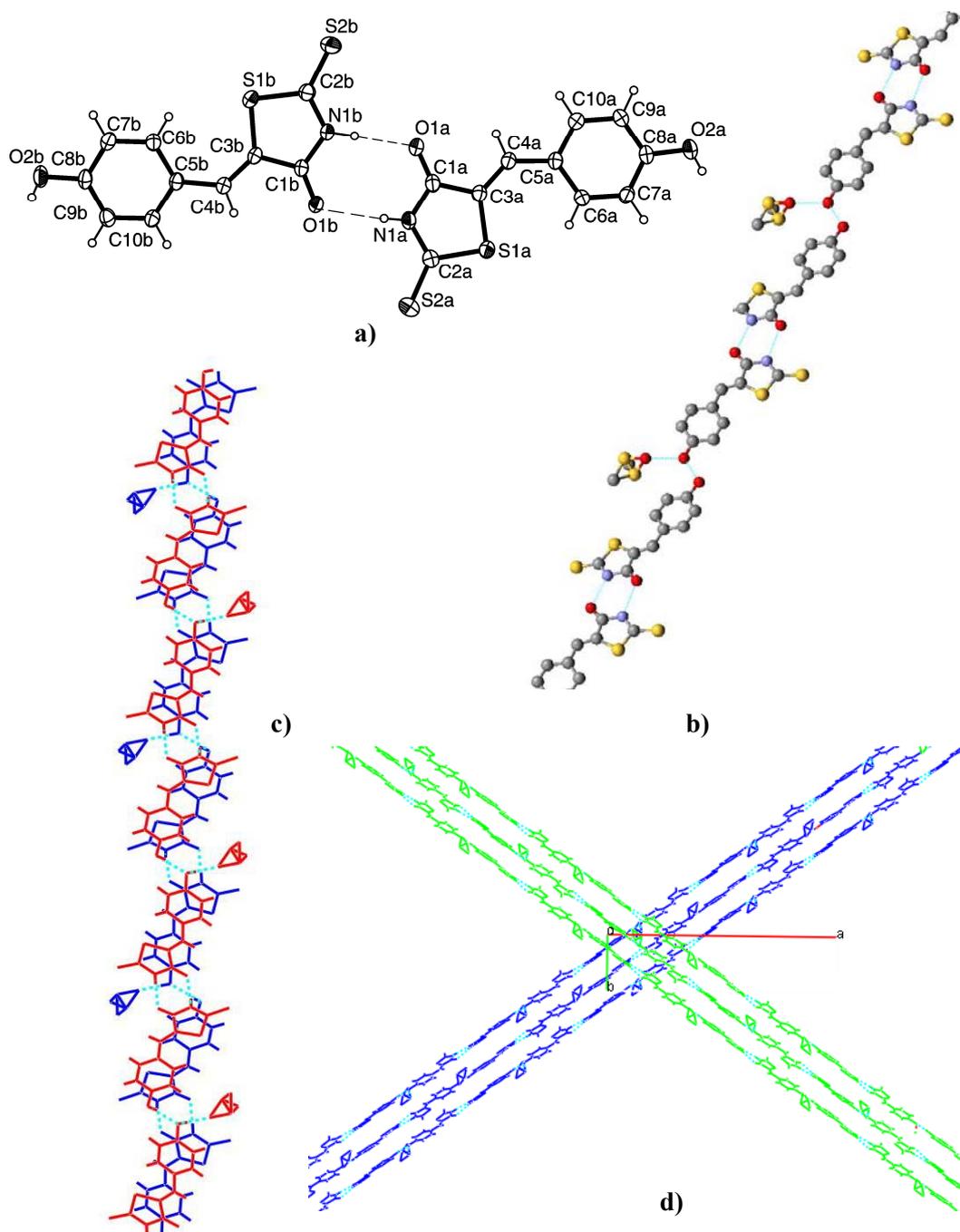


Fig. 2.7. (6·0.5 Me₂SO) a). Estructura cristalina e interacción de enlace de hidrógeno entre dos moléculas de Rod-*p*-hp; b) Estructura polimérica; c) Apilamiento de las cadenas; d) Empaquetamiento visto desde el eje c.

2.4.1.1.3 Unidad dímica basada en enlaces hidrógeno N-H...O y O-H...O que originan un anillo C₂N₂O₂H₃

En el cristal de Rod-chp·0.5MeOH (**15·0.5MeOH**) están presentes dos moléculas de Rod-chp con parámetros ligeramente diferentes (**Fig. 2.8a**; Tabla 2.7). Las moléculas se unen mediante enlaces hidrógeno de tres tipos: i) entre los grupos N-H y los átomos de O de un grupo C=O de la molécula vecina ii) entre el grupo N-H y el átomo de O del grupo OH de una molécula de metanol y iii) entre el grupo OH de la molécula de metanol y el átomo de oxígeno del grupo C=O de la molécula cuyo grupo N-H interacciona con el C=O en el enlace i) (Tabla 2.9). Se forma así un anillo R₃³(10).

Las distancias de los átomos C(4A), C(4B), C(5A), C(5B), C(6A), C(6B), C(7A), C(7B), C(8A), C(8B), C(9A), C(9B), C(10A) y C(10B), respecto del plano formado por los átomos N1A-C1A-O1A-N1B-C1B-O1B-O1M y los dos anillos rodanina son 0.022, 0.094, 0.028, 0.125, 1.418, 0.286, 1.709, 1.663, 1.655, 1.700, 0.303, 1.326, 0.010 y 0.058 Å respectivamente.

Las unidades así formadas se apilan a lo largo del eje c; una unidad determinada gira 180° en el plano con respecto a la inmediatamente superior e inferior de una columna como muestra la **Fig. 2.8b**.

La **Fig. 2.8c** refleja la disposición de estas columnas en el cristal. La distancia del centroide de uno de los anillos al plano formado por un anillo C₂N₂O₂H₃ vecino es 3.55 Å.

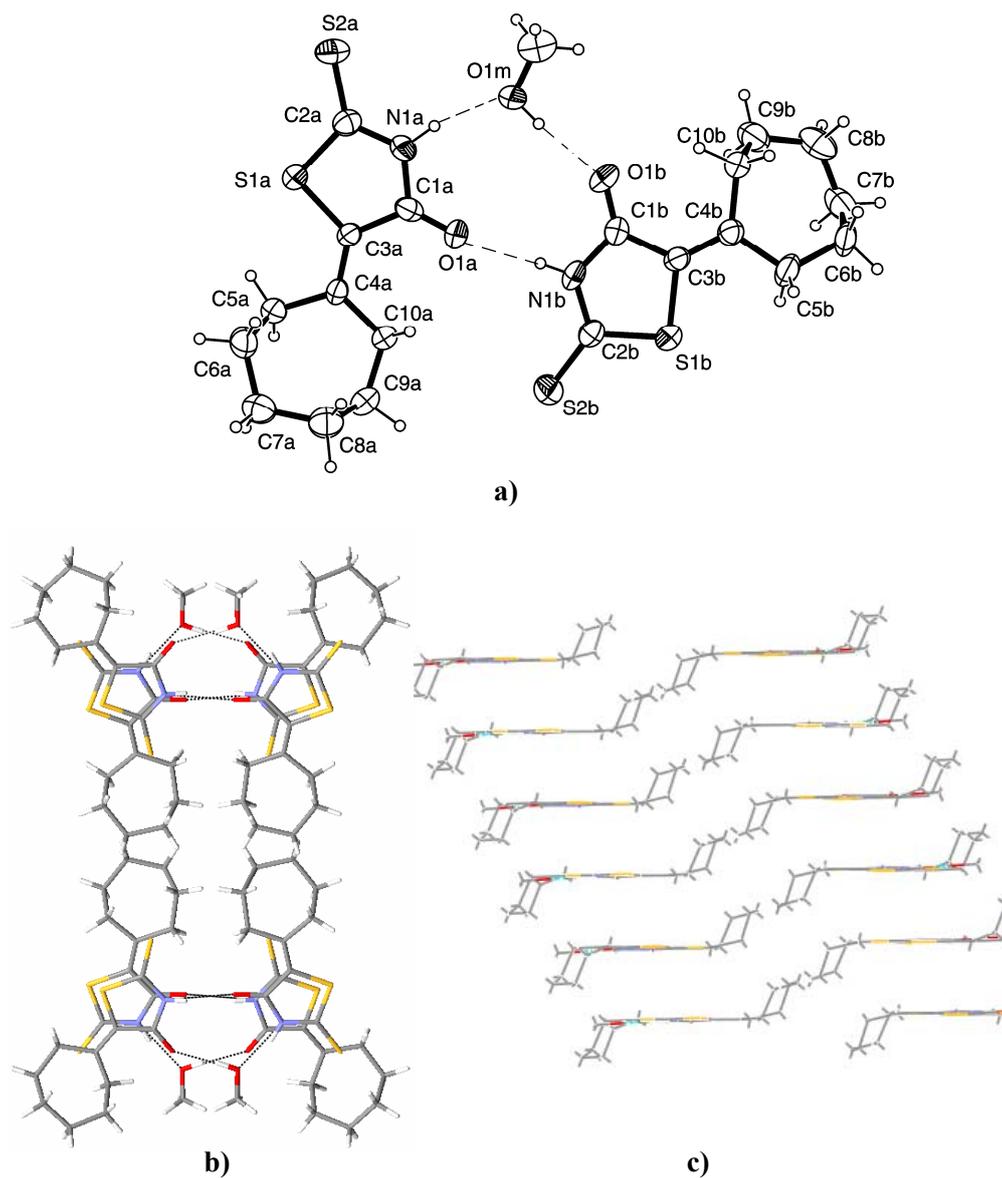


Fig. 2.8. (15·0.5MeOH) a) Estructura cristalina e interacción de enlace de hidrógeno entre dos moléculas de Rod-chp y MeOH; b) Apilamiento de las unidades a lo largo del eje c; c) Distribución de las unidades según el eje b.

2.4.1.2 Espectroscopia de IR y Raman

Este tipo de espectroscopia se emplea como una técnica de apoyo en la identificación de los productos de condensación.

En los espectros IR de los compuestos **1-15** se observa la banda de tensión típica del grupo NH, de intensidad media a débil, en torno a 3100 cm^{-1} ; también se aprecia la banda C=O, de intensidad muy fuerte en torno a 1690 cm^{-1} , la banda de tensión del doble enlace C=C, de intensidad media en IR y muy fuerte en Raman, en torno a 1570 cm^{-1} para los compuestos **1-12** y en torno a 1600 cm^{-1} para **13-15**, y la banda C=S de intensidad media en IR y Raman en torno a 1070 cm^{-1} . En los espectros de los compuestos **13-15** aparecen las bandas de vibración asimétrica y simétrica correspondientes a los grupos CH₂ de los anillos que se encuentran en torno a 2950 y 2860 cm^{-1} respectivamente, presentando intensidades medias.

2.4.1.3 Espectroscopia de RMN

Los datos de RMN de ¹H y ¹³C para los compuestos sintetizados se recogen en el apartado de síntesis para cada uno de ellos.

En los espectros de RMN de ¹H de todos los compuestos la señal correspondiente al grupo NH se sitúa en torno a 13.5 ppm como un singlete bien definido. Para los compuestos **1-12** se observa un singlete entre 7.92-6.96 ppm correspondiente al protón C(3)H, y las señales de los protones aromáticos se sitúan entre 6.26-8.82 ppm. Para los compuestos **5-7** la señal correspondiente al grupo OH se localiza entre 10.40-11.50 ppm. La señal correspondiente a OCH₃ de los compuestos **3** y **4** se localiza en torno a 3.50 ppm. Las señales correspondientes a los anillos ciclopentadienilo del compuesto **12** se localizan a 4.17 ppm en el caso del anillo no sustituido y a 4.59 ppm en el caso del ciclopentadienilo sustituido.

Para los compuestos **13-15** las señales de los protones de los anillos más próximos al doble enlace aparecen como tripletes a campo más bajo (2.2-3.0 ppm) que el resto de los protones del anillo (1.5-1.7 ppm).

En los espectros de RMN de ¹³C se observa una señal en torno a 195 ppm correspondiente al C del grupo C=S, en torno a 169 ppm se sitúa la señal correspondiente a C(1) del grupo carbonilo. En los compuestos **1-12** las señales correspondientes al carbono C(2) se sitúan entre 120-133 ppm mientras que las correspondientes a C(3) se localizan entre 123-138 ppm.

Para los compuestos **13-15** las señales correspondientes a C(2) aparecen a 118.8, 120.3 y 122.6 ppm y para C(3) a 161.0, 157.6 y 159.72 ppm respectivamente. De nuevo, se observa mayor desapantallamiento de los carbonos del anillo próximos al doble enlace mientras que el resto de los carbonos aparecen a campo más alto.

2.4.2 H₂L

La hidrólisis del producto de condensación del correspondiente aldehído o cetona con rodanina y la subsiguiente ruptura del anillo en las condiciones experimentales comentadas en el epígrafe 2.2.2 permite la obtención, con un rendimiento razonable, de sólidos que, una vez recristalizados, se identifican inicialmente como H₂L por análisis químico y espectrometría de masas.

En todos estos espectros se observa la señal del ion molecular [M]⁺ que varía entre 158 unidades de masa para H₂cpa hasta 354 para H₂diBr-*o*-hpspa.

En la **Fig 2.9** se representa el espectro de masas del ligando H₂pspa.

La existencia del grupo carboxílico queda confirmada por la presencia de la fragmentación característica^[12] de dicho grupo funcional, en la que se genera una señal equivalente a la pérdida de 45 unidades de masa [M⁺-45], excepto en el caso de H₂cpa donde en vez de perderse 45 unidades se pierden 46 unidades de masa quedando un fragmento [M⁺-46] con la máxima intensidad. Probablemente tiene lugar una fragmentación del siguiente tipo,^[22] debido a las posiciones contiguas de los grupos ácido carboxílico y tiol y la estabilización del producto resultante:

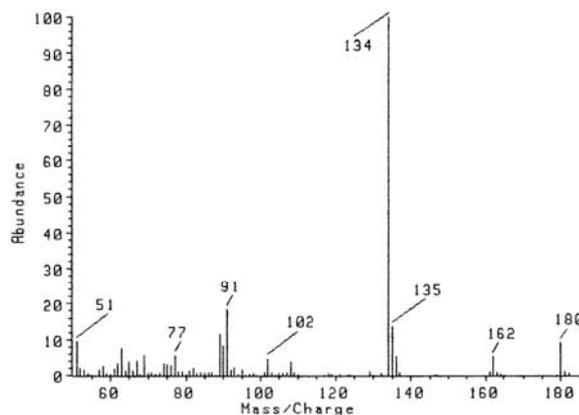
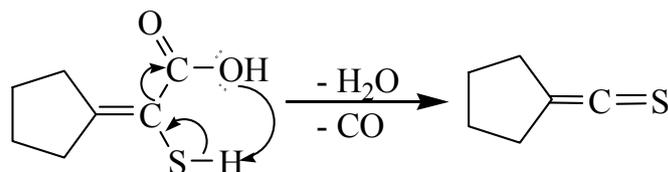
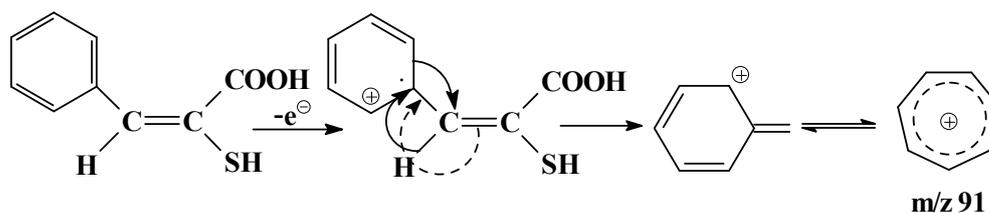


Figura 2.9. Espectro I.E. del ligando H₂pspa

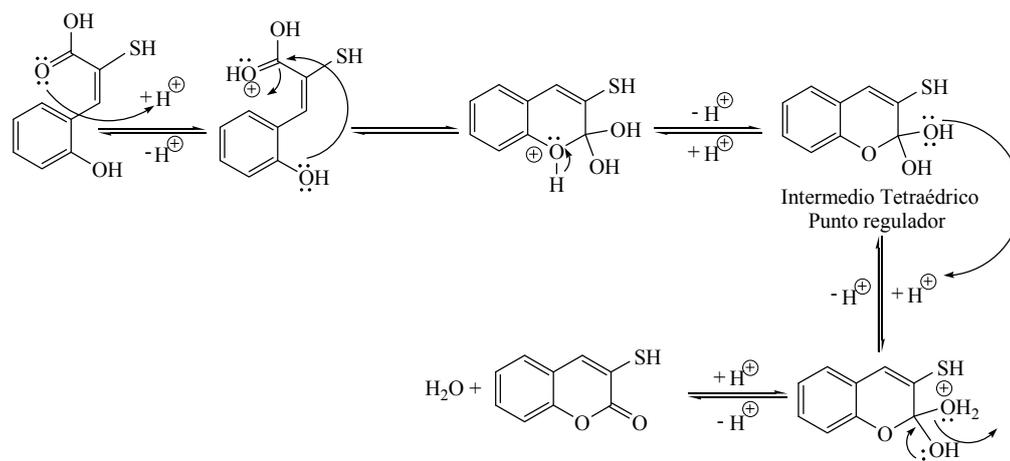


Se aprecia asimismo la pérdida de una masa equivalente a una molécula de H_2O , que se debe producir por un proceso puramente térmico en todos los ligandos excepto en el caso del derivado de ferroceno. Los fragmentos que corresponden a una masa equivalente a la suma de la masa del anillo y de un grupo CH se observan por rotura del doble enlace, debido al efecto de la presencia de anillos aromáticos.^[22]

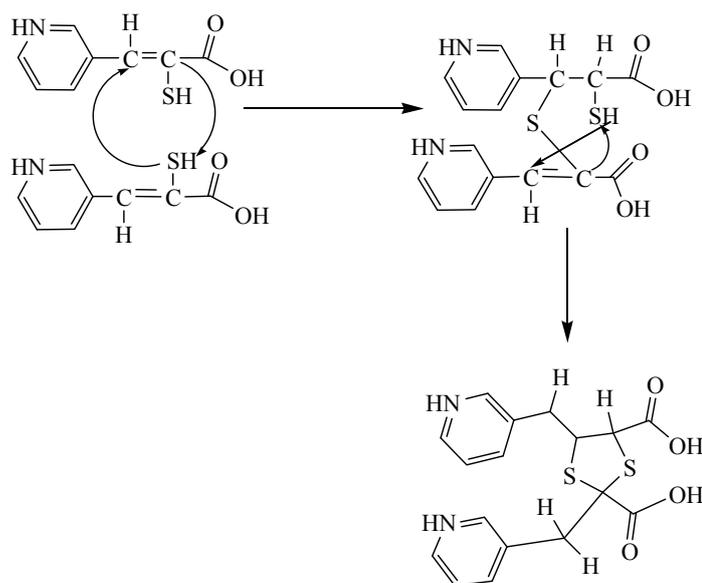


Aunque en el proceso de recristalización se obtienen sólidos con aspecto cristalino, los únicos cristales adecuados para su difracción de rayos X resultaron ser, el ácido H_2Clpspa **17**, el producto de la oxidación y ciclación del ácido $\text{H}_2\text{-}o\text{-hpspa}$, **20a**, $(\text{Htspa})_2 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$, producto resultante de la oxidación del ácido H_2tspa , además de los cristales obtenidos en la hidrólisis de $\text{Rod-}m\text{-pyspa}$ **11** que resultaron ser un ditiolato, $\text{H}_2\text{dpytdca}$ **28**. La formación del producto de oxidación es fácilmente explicable en un proceso de cristalización lento en presencia del oxígeno del aire. La formación de tiocoumarina se había detectado previamente en los derivados de los ácidos 3-(2-hidroxifenil)-2-sulfanilpropenoico ($\text{H}_2\text{-}o\text{-hpspa}$), 3-(2-hidroxi-5-bromofenil)-2-sulfanilpropenoico ($\text{H}_2\text{-}5\text{-Br-}o\text{-hpspa}$), y 3-(2-hidroxi-3,5-bromofenil)-2-sulfanilpropenoico ($\text{H}_2\text{-}3,5\text{-diBr-}o\text{-hpspa}$), en presencia de PPh_3SnOH ^[23] y podría esquematizarse:

Esterificación Intramolecular catalizada por ácidos con formación de lactonas



Por otra parte, la formación del compuesto **28** se atribuye a una reacción de doble adición electrófila espontánea entre dos moléculas del ácido 3-(3-piridín)-2-mercaptopropenoico (**a**, Esquema 2.1). Los dos pasos de la adición (Esquema 2.2) cumplen la regla de Markovnikov.^[24]



Esquema 2. 2

A continuación se describen las estructuras de estos compuestos.

2.4.2.1 Descripción de las estructuras

2.4.2.1.1 Descripción de la estructura de H₂Clpspa

La Fig. 2.10 muestra el esquema de numeración empleado y una representación de la estructura del ligando H₂Clpspa 17 en donde se puede observar la existencia del grupo COOH y SH. Las distancias y ángulos principales se recogen en la Tabla 2.10.

La molécula no es plana; el plano formado por los átomos C(3)C(2)S(1)C(1)O(2)O(1) y el plano del anillo fenilo C(4)C(5)C(6)C(7)C(8)C(9) forman un ángulo de 32.83°. La configuración en torno al enlace C(2)-C(3) es tipo Z.

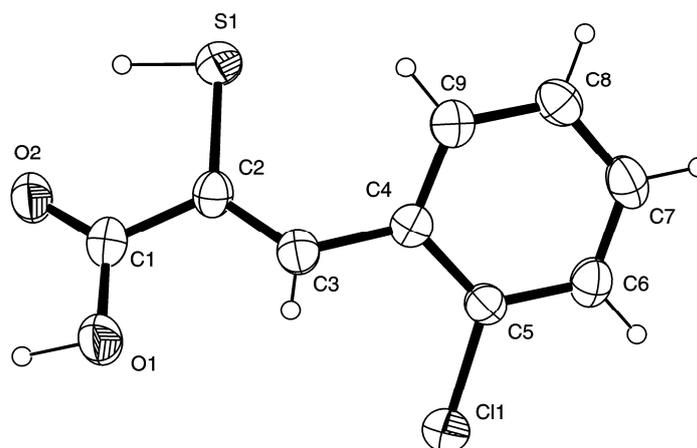


Fig. 2.10. Estructura cristalina de H₂Clpspa.

La distancia C(2)-S(1) (1.766(7) Å) es del orden de la encontrada en ligandos que poseen un grupo tiol. Así, para el ácido H₂pspa,^[25] el ácido 2-sulfanil-nicotínico,^[26] el ácido 2, 2'-disulfanildibenzoico^[27] y el aducto del ácido meso-2,3-dimercaptosuccínico con dimetilformamida^[28] se encontraron valores de 1.748(3), 1.704(3), 1.780(3) y 1.839(3) Å, respectivamente.

Las distancias correspondientes al grupo COOH son también similares a las encontradas en la bibliografía,^[27,28] en la que se citan valores de 1,215(3) y 1,205(3) Å para la distancia C(1)-O(1) y 1,306(3) y 1,310(3) Å para C(1)-O(2). El ángulo O(1)-C(1)-O(2), 122.0(7)°, es igual al encontrado en el cristal del ácido 2, 2'-disulfanildibenzoico^[27] (122.3(2)°). En la Fig. 2.11 se representan los enlaces hidrógeno que tienen lugar. Uno de ellos, intramolecular: [S(1)-H(1A)···O(2): 1.27(8), 2.09(8), 2.952(5) Å, 120(5)°]; y el otro intermolecular, que mantiene unidas a dos moléculas H₂Clpspa formando un dímero:

[O(1)-H(1B)...O(2)#1: 1.06(9), 1.64(9), 2.646(7) Å, 157(8)°; #1 = -x,-y+1,-z], tal y como ocurre en el caso del ligando H₂pspa.^[25]

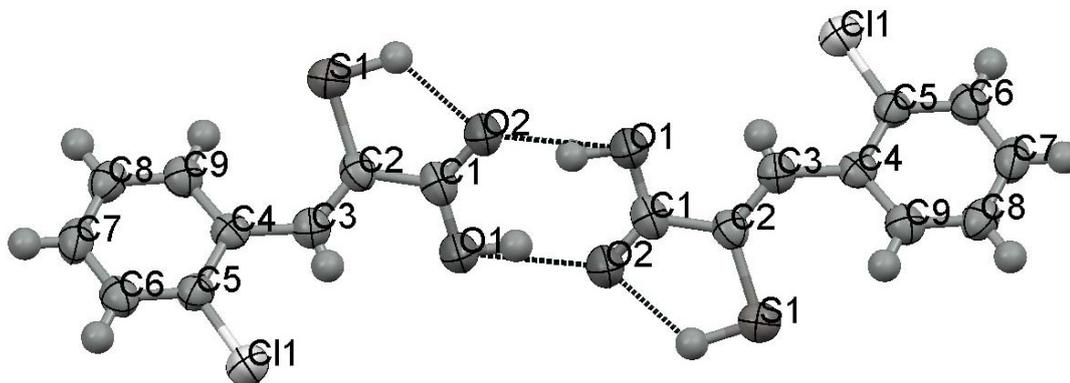


Fig. 2.11. Enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares presentes en H₂Clpspa.

Tabla 2.10. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para H₂Clpspa 17.

S(1)-C(2)	1.766(7)	O(1)-C(1)-O(2)	122.0(7)
O(1)-C(1)	1.312(9)	O(2)-C(1)-C(2)	123.2(7)
O(2)-C(1)	1.206(8)	O(1)-C(1)-C(2)	114.8(6)
C(1)-C(2)	1.467(10)	C(3)-C(2)-C(1)	120.4(7)
C(2)-C(3)	1.324(9)	C(3)-C(2)-S(1)	123.8(6)
C(3)-C(4)	1.461(10)	C(1)-C(2)-S(1)	115.6(5)
		C(2)-C(3)-C(4)	131.4(7)
		C(5)-C(4)-C(3)	120.3(6)

2.4.2.1.2 Descripción de la estructura de H-*o*-hptcspa·H₂O

Los cristales, obtenidos por la lenta evaporación de una disolución de H₂-*o*-hpspa en acetona, contienen especies formadas por la oxidación del grupo SH del ácido y la condensación parcial de H₂-*o*-hpspa, lo que origina el compuesto que se muestra en la Fig. 2.12. Como puede apreciarse, coexisten en la estructura un fragmento sulfanilpropenoico y otro derivado de su ciclación para dar una 3-sulfanilcoumarina. Las distancias y ángulos principales se recogen en la Tabla 2.11.

En cada molécula, los dos fragmentos están unidos por un puente disulfuro que posee una distancia S-S de 2.0358(13) Å próxima a la suma del radio covalente de dos átomos de S, 2.04 Å,^[17] y también próxima a las encontradas en las especies que pueden considerarse equivalentes (H-*o*-mpspa)₂^[25] y (H-*p*-mpspa)₂^[25] 2,0671(10) y 2,0620(15) Å respectivamente.

Los parámetros de cada fragmento son normales. Los del ácido sulfanilpropenoico son similares a los encontrados previamente en unidades equivalentes^[25] y los de la sulfanil coumarina son análogos a los descritos para complejos de estaño con coumarinas.^[23]

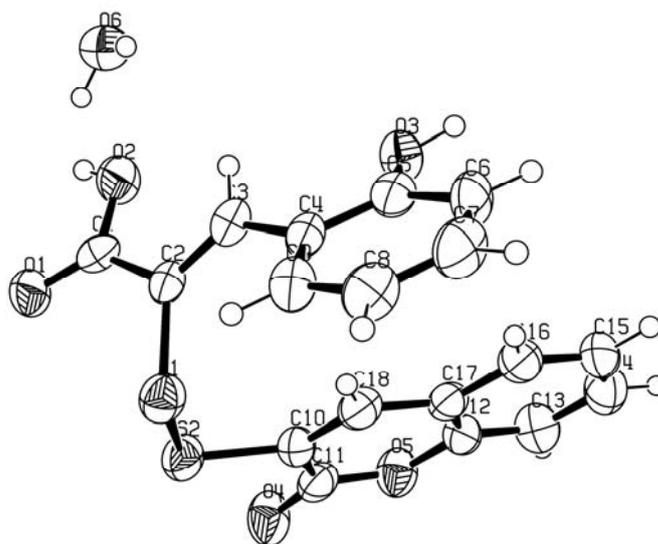


Fig. 2.12. Estructura de H-*o*-hptcspa·H₂O 20a.

Las moléculas se asocian mediante enlaces de hidrógeno entre sus grupos ácido carboxílico; los parámetros geométricos de dichas interacciones [0.72(4), 1.93(4), 2.638(4) Å, 174(3)° para O(2)-H(2O)...O(1)] están en concordancia con las longitudes de

enlace C–O de cada grupo ácido carboxílico y se sitúan dentro de los intervalos normales (1.21-1.25 Å para C=O, y 1.31-1.35 Å para C–OH).^[29]

En el cristal existe, además, una molécula de agua que establece interacciones de enlace hidrógeno con el átomo O1 del grupo ácido carboxílico, el grupo OH del anillo benciliden y el grupo C=O de la coumarina, [0.88(3), 2.04(3), 2.899(4) Å, 169(4)° para O6...H1W-O1, 0.73(6), 2.13(7), 2.843(4) Å, 166(7)° para O6...H2W-O4 y 0.89(3), 1.79(3), 2.678(4) Å, 173(3)° para O3-H3O...O6], generando una estructura polimérica.(Fig. 2.13).

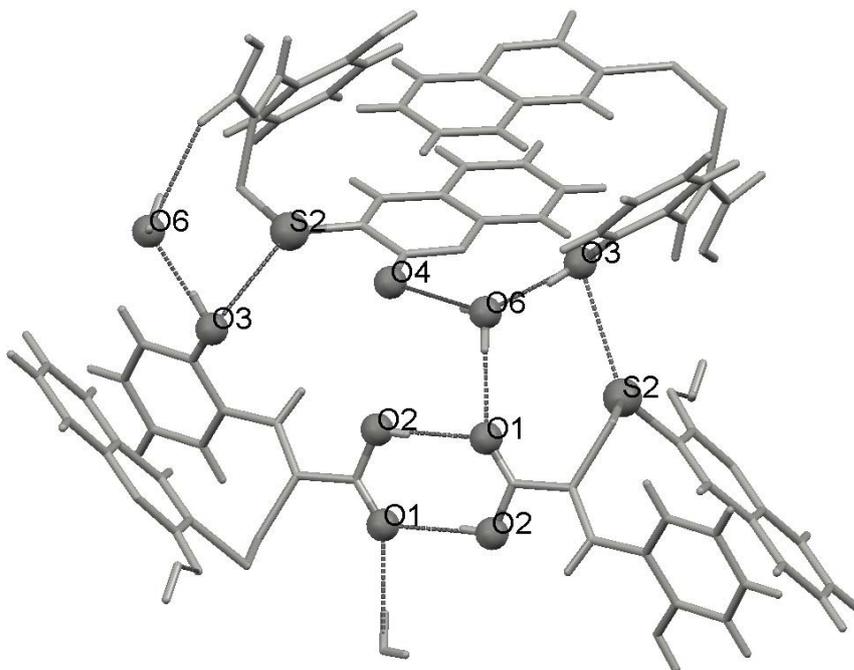


Fig. 2.13. Interacciones de enlace hidrógeno en H-*o*-hptcspa·H₂O 20a.

Tabla 2.11. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para H-*o*-hptcspa·H₂O **20a**.

S(1)-C(2)	1.760(3)	O(5)-C(11)	1.348(4)
S(1)-S(2)	2.0358(13)	O(5)-C(12)	1.388(3)
S(2)-C(10)	1.752(3)	C(10)-C(11)	1.456(4)
O(1)-C(1)	1.214(4)	C(12)-C(13)	1.356(4)
O(2)-C(1)	1.308(4)	C(13)-C(14)	1.371(4)
C(1)-C(2)	1.469(4)	O(4)-C(11)	1.208(3)
C(2)-C(3)	1.339(4)	C(14)-C(15)	1.370(4)
C(3)-C(4)	1.457(4)	C(10)-C(11)	1.456(4)
C(2)-S(1)-S(2)	101.40(11)	C(10)-S(2)-S(1)	103.82(11)
O(1)-C(1)-O(2)	122.0(3)	C(11)-O(5)-C(12)	122.7(3)
O(1)-C(1)-C(2)	124.2(3)	C(18)-C(10)-C(11)	120.0(3)
O(2)-C(1)-C(2)	113.8(3)	C(18)-C(10)-S(2)	128.5(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119.6(3)	C(11)-C(10)-S(2)	111.5(2)
C(3)-C(2)-S(1)	123.3(3)	C(13)-C(12)-O(5)	117.2(3)
C(1)-C(2)-S(1)	117.1(2)	C(17)-C(12)-O(5)	119.8(3)
C(2)-C(3)-C(4)	128.2(3)	O(4)-C(11)-O(5)	118.1(3)
C(5)-C(4)-C(3)	118.7(3)	O(4)-C(11)-C(10)	124.2(4)
		O(5)-C(11)-C(10)	117.7(3)
		C(17)-C(12)-O(5)	119.8(3)

2.4.2.1.3 Descripción de la estructura de $(\text{Htspa})_2 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$

Los cristales, obtenidos por la lenta evaporación de una disolución de H_2tspa en acetona, están compuestos de dímeros $(\text{Htspa})_2$ formados por la oxidación del ácido. El compuesto $(\text{Htspa})_2 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ cristaliza en el inusual grupo espacial monoclinico P2/n. La unidad asimétrica contiene dos medias moléculas cristalográficamente independientes que por simetría generan dos moléculas dimeras (nombradas como moléculas A y B) las cuales se unen mediante interacciones de enlaces de hidrógeno tal y como se muestra en la Fig. 2.14. Las distancias y ángulos principales se recogen en la Tabla 2.12.

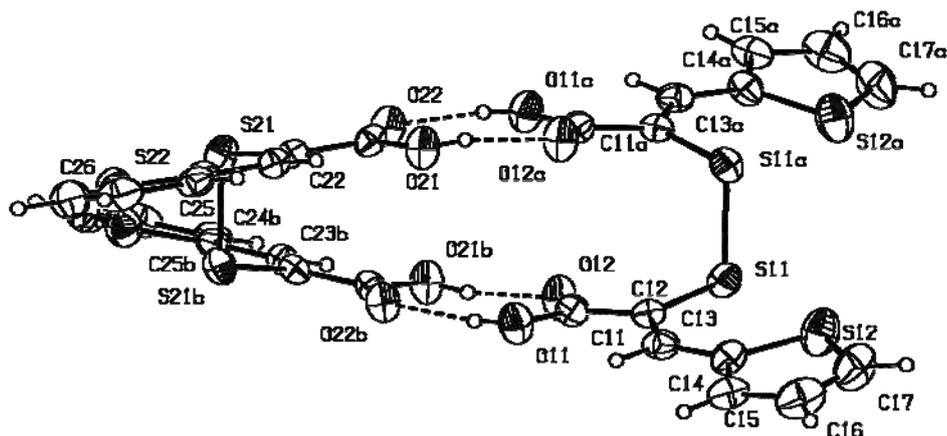


Fig. 2.14. Interacciones de enlace hidrógeno entre dos unidades $(\text{Htspa})_2$.

En cada molécula, las dos unidades Htspa están unidas por un puente disulfuro que posee una distancia S-S (2.070(2) y 2.069(2) Å para las moléculas A y B respectivamente; la suma del radio covalente de dos átomos de S es 2.04 Å^[17] también próxima a las encontradas en las especies equivalentes $(\text{H-}o\text{-mpspa})_2$ ^[25] y $(\text{H-}p\text{-mpspa})_2$ ^[25] 2,0671(10) y 2,0620(15) Å respectivamente y en **20a**. Las unidades Htspa son esencialmente planares, con una configuración Z en torno al enlace C(12)-C(13) y con el átomo de S del anillo tiofeno en *cis* respecto al átomo de S del grupo sulfanil; el ángulo entre sus planos es de 9.7(3)° para A y 16.9(2)° para B.

Las moléculas A y B se asocian mediante enlaces de hidrógeno entre sus grupos ácido carboxílico; los parámetros geométricos de dichas interacciones [0.77(4), 1.87(4), 2.630(4) Å, 170(6)° para O(11)-H(11)...O(22); 0.82(4), 1.82(4), 2.635(4) Å, 173(5)° para O(21)-H(21)...O(12)] están en concordancia con las longitudes de enlace C–O de cada grupo ácido carboxílico, y se sitúan dentro de los intervalos normales (1.21-1.25 Å para C=O, y 1.31-1.35 Å para C–OH).^[29]

La comparación de la estructura de $(\text{Htspa})_2 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ con la de $(\text{H-}o\text{-mpspa})_2$ ^[25] y $(\text{H-}p\text{-mpspa})_2$ ^[25] permite apreciar la flexibilidad existente en torno al enlace S-S en estos sistemas. Esta flexibilidad permite orientaciones en la que los dos grupos COOH de una molécula se sitúen eclipsados como en este caso, o alternados como en el caso de los derivados de *o*- y *p*-metoxibenzaldehído; la formación de enlaces hidrógeno entre los grupos COOH de unidades vecinas lleva a la formación de una cadena polimérica en los metoxi derivados, en contraste con la formación de dímeros descrita aquí.

Tabla 2.12. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para $(\text{Htspa})_2 \cdot \text{Me}_2\text{CO}$ **24a**.

<i>Molecula A</i>		<i>Molecula B</i>	
S(11)-C(12)	1.772(4)	S(21)-C(22)	1.765(4)
S(11)-S(11)#1	2.070(2)	S(21)-S(21)#	2.069(2)
S(12)-C(17)	1.712(5)	S(22)-C(27)	1.713(5)
S(12)-C(14)	1.719(4)	S(22)-C(24)	1.722(4)
O(11)-C(11)	1.325(4)	O(21)-C(21)	1.324(4)
O(12)-C(11)	1.213(4)	O(22)-C(21)	1.217(4)
C(11)-C(12)	1.458(5)	C(21)-C(22)	1.458(5)
C(12)-C(13)	1.348(5)	C(22)-C(23)	1.346(5)
C(13)-C(14)	1.423(5)	C(23)-C(24)	1.439(5)
C(12)-S(11)-S(11)#1	103.11(13)	C(22)-S(21)-S(21)#1	102.72(12)
O(12)-C(11)-O(11)	122.6(4)	O(22)-C(21)-O(21)	122.1(4)
O(12)-C(11)-C(12)	123.6(4)	O(22)-C(21)-C(22)	123.4(4)
O(11)-C(11)-C(12)	113.9(4)	O(21)-C(21)-C(22)	114.5(4)
C(13)-C(12)-C(11)	121.4(4)	C(23)-C(22)-C(21)	121.4(4)
C(13)-C(12)-S(11)	122.5(3)	C(23)-C(22)-S(21)	122.4(3)
C(11)-C(12)-S(11)	116.1(3)	C(21)-C(22)-S(21)	116.2(3)
C(12)-C(13)-C(14)	132.8(4)	C(22)-C(23)-C(24)	131.8(4)
C(15)-C(14)-C(13)	123.1(4)	C(25)-C(24)-C(23)	122.8(4)

#1 $-x+3/2, y, -z+3/2$

2.4.2.1.4 Descripción de la estructura de $\text{Cl}_2\text{H}_2\text{dpydttdca} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Las distancias y ángulos más representativos se listan en la Tabla 2.13. La Fig. 2.15 muestra la estructura con el esquema de numeración empleado.

La estructura está formada por el catión 2-(3-metilpiridonio)-5-(3-piridonio)-1,3-ditiolano-2,4 ácido dicarboxílico, dos aniones cloruro y tres moléculas de agua de cristalización.

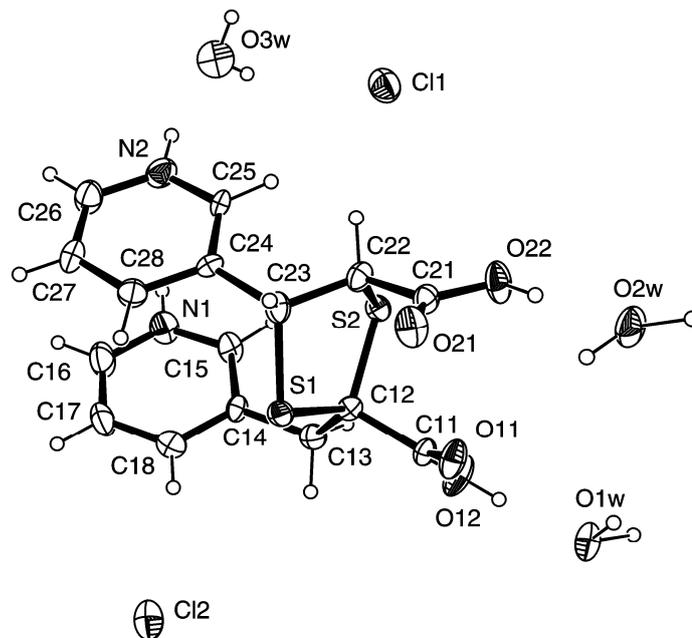


Fig. 2.15. Estructura de $\text{Cl}_2\text{H}_2\text{dpydttdca} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Las distancias C-S del anillo ditiolano son indicativas de enlaces sencillos, 1.812-1.842 Å. La distancia S1-C23 es ligeramente mayor que la distancia S2-C22, probablemente porque el átomo S1 está más cerca del anillo de piridina que S2, y está más afectado por la repulsión entre el sistema π de la piridina y sus pares electrónicos solitarios. Las distancias de los grupos carboxilato también difieren ligeramente, 1.190 y 1.309 para C(11)-O(11) y C(11)-O(12) respectivamente y 1.224 y 1.304 para C(21)-O(21) y C(21)-O(22) respectivamente.

En la estructura están presentes enlaces de hidrógeno entre los grupos NH de los anillos piridina y los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato de otro catión $\text{H}_2\text{dpydttdca}$ [N(1)-H(1)...O(11)#1, 0.88, 2.23, 2.753(6) Å, 118.1° y N(1)-H(1)...O(21)#1, 0.88, 2.45, 3.118(6) Å, 133.1°]; además, el grupo NH(1) interacciona con el átomo S(1)

de ese nuevo catión [N(1)-H(1)...S(1)#1, 0.88, 2.89, 3.667(5) Å, 147.4°]. El grupo NH(2) interacciona, además, con una de la tres moléculas de agua presentes en el cristal [N(2)-H(2)...O(3W), 0.88, 1.86, 2.715(5) Å, 165.0°] y asimismo, esta molécula de agua interacciona con el átomo de cloro Cl(1) y con el oxígeno O(21) del grupo carboxilato de un nuevo catión H₂dpytdca presente en el cristal [O(3W)-H(7)...Cl(1), 0.68, 2.9420(16), 3.3128(16) Å, 117.80(3)°, O(3W)-H(6)...O(21)#3, 0.85, 2.512(4), 3.363(4) Å, 179.83(10)°]. Los grupos ácido carboxílico forman enlaces hidrogeno con las otras dos moléculas de agua presentes en la estructura. Además, la molécula de agua O(1W) interacciona con el anión Cl(2) de otra unidad vecina [O(1W)-H(4)...Cl(2)#2, 1.112(4), 1.9990(14), 3.109(4) Å, 176.0(2)°].

Tabla 2.13. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para Cl₂H₂dpytdca·3H₂O **28**.

S(1)-C(23)	1.828(5)	O(11)-C(11)	1.190(5)
S(1)-C(12)	1.841(5)	C(11)-O(12)	1.309(5)
N(1)-C(16)	1.310(7)	C(11)-C(12)	1.526(7)
N(1)-C(15)	1.333(6)	O(21)-C(21)	1.224(6)
S(2)-C(22)	1.812(5)	C(21)-O(22)	1.304(6)
S(2)-C(12)	1.842(5)	C(21)-C(22)	1.536(7)
N(2)-C(26)	1.327(6)	C(12)-C(13)	1.552(6)
N(2)-C(25)	1.342(6)	C(22)-C(23)	1.500(6)
C(23)-S(1)-C(12)	98.5(2)	C(13)-C(12)-S(1)	112.0(3)
C(16)-N(1)-C(15)	124.4(6)	C(11)-C(12)-S(2)	106.4(4)
C(22)-S(2)-C(12)	94.5(3)	C(13)-C(12)-S(2)	109.0(4)
C(26)-N(2)-C(25)	123.9(6)	N(1)-C(16)-C(17)	119.2(7)
N(1)-C(15)-C(14)	119.4(6)	O(21)-C(21)-O(22)	125.0(6)
O(11)-C(11)-O(12)	123.7(5)	O(21)-C(21)-C(22)	122.9(6)
O(11)-C(11)-C(12)	123.5(5)	O(22)-C(21)-C(22)	112.1(5)
O(12)-C(11)-C(12)	112.6(5)	C(23)-C(22)-C(21)	112.1(5)
C(11)-C(12)-C(13)	111.7(4)	C(23)-C(22)-S(2)	107.6(4)
S(1)-C(12)-S(2)	107.9(3)	C(21)-C(22)-S(2)	115.4(4)
C(11)-C(12)-S(1)	109.6(4)	C(22)-C(23)-S(1)	105.8(4)

2.4.2.2 Espectroscopia IR y Raman

Este tipo de espectroscopia se empleará en el caso de los ligandos H_2L , en combinación con otras técnicas, para averiguar su modo de coordinación, analizando la variación que sufren las bandas de sus espectros IR y Raman cuando se desprotonan y unen al correspondiente metal.

A estos efectos coordinativos los espectros de los ácidos 3-aril-2-sulfanilpropenoicos libres se analizarán teniendo en cuenta las bandas generadas por el grupo carboxílico y el grupo sulfanil. Para la identificación del grupo $COOH$ ^[30] se hace uso de la banda derivada de la vibración de tensión del grupo $C=O$, que se sitúa en el intervalo de $1730-1680\text{ cm}^{-1}$, de la flexión en el plano del grupo OH (entre $1440-1395\text{ cm}^{-1}$) y, finalmente, de la tensión del grupo $C-O$ (intervalo $1320-1210$).

Para la identificación del grupo sulfanil^[31] se hace uso de la banda típica de tensión del grupo $S-H$, generalmente de intensidad débil, que se localiza entre $2590-2560\text{ cm}^{-1}$

En el espectro IR del ligando H_2pspa (Fig. 2.16), se identifica la tensión del grupo $C=O$ como una banda a 1670 cm^{-1} de intensidad muy fuerte, la flexión en el plano del grupo OH se localiza en 1416 cm^{-1} , la banda que procede del grupo $C-O$ se sitúa en 1266 y la de tensión del grupo SH en 2567 cm^{-1} .

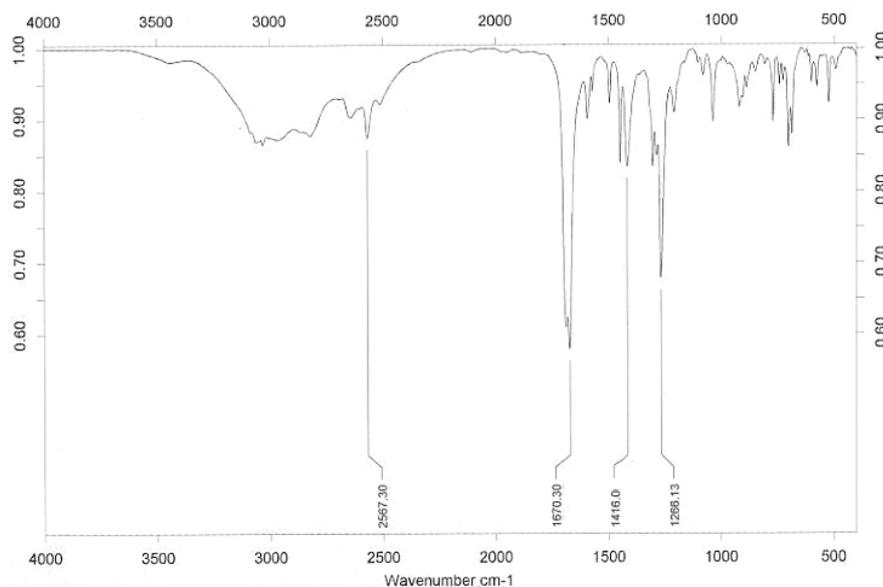


Fig. 2.16. Espectro IR de H_2pspa .

Los espectros del resto de los ligandos, $H_2Clpspa$, $H_2-o-mpspa$, $H_2-p-mpspa$, $H_2-o-hpspa$, $H_2-p-hpspa$, $H_2diBr-o-hpspa$, H_2fspa , H_2tspa , $H_2-o-pyspa$ y $H_2ferspa$, muestran la banda típica del grupo SH alrededor de 2565cm^{-1} , siendo de intensidad media-débil en IR y Raman. Esta banda, que es de gran utilidad para determinar la coordinación a través del átomo de azufre, emerge en el centro de una banda de combinación y armónicos que surgen del grupo COOH. Para este grupo ácido carboxílico se identificaron la típica banda del grupo C=O, situada alrededor de 1675cm^{-1} , de intensidad muy fuerte en IR; la banda que procede de la flexión en el plano del grupo OH que es de intensidad fuerte en IR y se sitúa en torno a 1415cm^{-1} excepto para los ligandos $H_2Clpspa$, $H_2-o-mpspa$, $H_2-o-hpspa$, $H_2diBr-o-hpspa$ y $H_2-o-pyspa$ que se sitúa en 1437 , 1481 , 1452 , 1448 y 1445cm^{-1} , respectivamente. Por último, se identificó la banda de tensión del grupo C-O alrededor de 1260cm^{-1} excepto para $H_2-o-mpspa$, $H_2diBr-o-hpspa$ y $H_2-o-pyspa$ que se sitúa en 1282 , 1277 y 1250cm^{-1} , una banda cuya intensidad varía de fuerte a muy fuerte en IR. Conviene indicar que estas dos últimas bandas son asignadas a estas vibraciones ya que constituyen el componente mayoritario, pero están participadas por otras vibraciones procedentes del grupo.^[30b]

En cuanto al ligando H_2cpa los espectros muestran la banda típica del grupo SH alrededor de 2578cm^{-1} , siendo de intensidad media en IR y fuerte en Raman. Para el grupo ácido carboxílico se identificaron las siguientes bandas: la del grupo C=O situada alrededor de 1660cm^{-1} , de intensidad muy fuerte en IR, la banda de flexión en el plano del grupo OH, que es de intensidad fuerte en IR y se sitúa a 1425cm^{-1} y por último la banda de tensión del grupo C-O alrededor de 1280cm^{-1} , muy fuerte en IR. Asimismo, se recogen las bandas de vibración asimétrica y simétrica correspondientes a los grupos CH_2 del anillo que se encuentran a 2957 y 2870cm^{-1} respectivamente, presentando intensidades fuertes en IR; ambas bandas se identificaron también en Raman presentando una intensidad fuerte y muy fuerte respectivamente.

En el caso de los dímeros cuyas estructuras fueron determinadas por difracción de rayos X, $H-o-hptcsa \cdot H_2O$ (**Fig. 2.12** y **2.13**), $(Htspa)_2 \cdot Me_2CO$ (**Fig. 2.14**) y $Cl_2H_2dpytdca \cdot 3H_2O$, (**Fig. 2.15**), se observa en los tres casos la desaparición de la banda característica del grupo S-H debido a la formación de un enlace S-S en el caso de $H-o-hptcsa \cdot H_2O$ y $(Htspa)_2$ y a la formación de enlaces C-S en $Cl_2H_2dpytdca \cdot 3H_2O$.

En el compuesto $H-o-hptcsa \cdot H_2O$ la banda de tensión del grupo C=O se observa a 1687cm^{-1} , la banda de flexión del grupo OH se sitúa en 1411cm^{-1} y, por último, se identifica la banda de tensión del grupo C-O a 1268cm^{-1} .

En el compuesto $(Htspa)_2 \cdot Me_2CO$ la banda de tensión del grupo C=O se observa a 1677cm^{-1} , la banda de flexión del grupo OH se sitúa en 1408cm^{-1} y, por último, se identifica la banda de tensión del grupo C-O a 1284cm^{-1} .

Para el compuesto $\text{Cl}_2\text{H}_2\text{dpytdca}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la banda de tensión del grupo C=O se observa a 1720 cm^{-1} , la banda de flexión del grupo OH se sitúa en 1466 cm^{-1} y, por último, se identifica la banda de tensión del grupo C-O a 1270 cm^{-1} .

Las Tablas 2.14 y 2.15 resumen los valores de mayor significación para cada ligando, tomados del apartado de síntesis.

Tabla 2.14. Frecuencias IR (cm^{-1}) más significativas para los ligandos

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{OH})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{S}-\text{H})$	$\nu_s(\text{O}-\text{CH}_3)$	$\nu_a(\text{CH}_2)$	$\nu_s(\text{CH}_2)$
H₂pspa	1670 mf*	1416 f	1266 mf	2567 m	—	—	—
H₂Clpspa	1683 mf	1437 m	1259 f	2561 m	—	—	—
H₂-o-mpspa	1664 mf	1481 f	1282 mf	2560 m	2835 m	—	—
H₂-p-mpspa	1662 mf	1412 m	1259 mf	2570 m	2836 m	—	—
H₂-o-hpspa	1682 mf	1452 mf	1264 mf	2569 m	—	—	—
H₂-p-hpspa	1686 mf	1443 mf	1256 mf	2580 m	—	—	—
H₂diBr-o-hpspa	1682 mf	1449 f	1278 mf	2565 m	—	—	—
H₂fspa	1673 mf	1417 f	1266 f	2568 m	—	—	—
H₂tspa	1665 mf	1408 f	1270 mf	2563 m	—	—	—
H₂-o-pyspa	1627 mf	1445 m	1250 m	2538 d	—	—	—
H₂ferspa	1679 mf	1412 m	1264 f	2530 d	—	—	—
H₂cpa	1659 mf	1425 f	1283 mf	2578 m	—	2957 m	2869 m

* mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil.

Tabla 2.15. Frecuencias Raman (cm^{-1}) más significativas para ligandos

Compuesto	$\nu(\text{S}-\text{H})$	$\nu_s(\text{O}-\text{CH}_3)$	$\nu_a(\text{CH}_2)$	$\nu_s(\text{CH}_2)$
H₂pspa	2570m*	—	—	—
H₂Clpspa	2565m	—	—	—
H₂-o-mpspa	2561d	2847d	—	—
H₂-p-mpspa	2570d	2837d	—	—
H₂-o-hpspa	—	—	—	—
H₂-p-hpspa	—	—	—	—
H₂diBr-o-hpspa	2565d	—	—	—
H₂fspa	—	—	—	—
H₂tspa	2564d	—	—	—
H₂-o-pyspa	—	—	—	—
H₂ferspa	—	—	—	—
H₂cpa	2579f	—	2954m	2868m

* mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil.

2.4.2.3 Espectroscopia de RMN

Los datos de RMN de ^1H y ^{13}C para cada uno de los ligandos sintetizados, se recogen en el apartado de síntesis. Como disolventes se utilizaron $\text{dms}\text{-d}_6$ y CDCl_3 .

Conviene indicar, en primer lugar, que cuando se registraron los espectros de los ácidos $\text{H}_2\text{p}\text{spa}$, $\text{H}_2\text{Cl}\text{p}\text{spa}$, $\text{H}_2\text{-o-hp}\text{spa}$, $\text{H}_2\text{-p-hp}\text{spa}$ y $\text{H}_2\text{diBr-o-hp}\text{spa}$, se observó la pronta aparición de un gran número de señales, lo que pone de manifiesto la rápida evolución de estas especies en $\text{dms}\text{-d}_6$; por ello, se tuvieron que realizar las medidas inmediatamente después de la preparación de las muestras. En el caso de los ligandos $\text{H}_2\text{Cl}\text{p}\text{spa}$ y $\text{H}_2\text{diBr-o-hp}\text{spa}$ el registro se llevó a cabo también en CDCl_3 ya que en este disolvente se aprecia una evolución menor.

2.4.2.3.1 Espectros de RMN de ^1H

Los datos obtenidos para este núclido aportan información relativa a los ligandos utilizados. La asignación de los espectros se llevó a cabo teniendo en cuenta los datos obtenidos previamente en nuestro grupo de investigación y los descritos en la bibliografía.^[25,32,33]

El espectro del ligando $\text{H}_2\text{p}\text{spa}$, muestra un señal ancha a 12.60 ppm correspondiente al protón del grupo C(1)OH; a 7.73 ppm se sitúa un singlete que corresponde al protón del grupo C(3)H. Las señales de los protones aromáticos C(5)H y C(9)H, C(6)H y C(8)H, y C(7)H se localizan a 7.68, 7.47 y 7.39 ppm, respectivamente. La señal debida al protón del grupo C(2)SH se localiza a 5.22 ppm.

El espectro del ligando $\text{H}_2\text{Cl}\text{p}\text{spa}$ en $\text{dms}\text{-d}_6$, muestra una señal ancha a 13.30 ppm correspondiente al protón C(1)OH, otra a 7.93 ppm corresponde al protón C(3)H, y las señales de los protones aromáticos C(6)H, C(7)H, C(8)H y C(9)H se localizan como un multiplete a 7.37 ppm. En este caso, no se observa la señal del protón C(2)SH debido al intercambio con deuterio del disolvente. El espectro registrado en CDCl_3 muestra una señal ancha a 9.49 ppm correspondiente al protón C(1)OH, otra a 8.14 ppm corresponde al protón C(3)H, y las señales de los protones aromáticos C(6)H, C(7)H, C(8)H y C(9)H se localizan a 7.46, 7.34, 7.34 y 7.82 ppm respectivamente. La señal debida al protón del grupo C(2)SH se localiza a 4.46 ppm.

En el espectro del ligando $\text{H}_2\text{-o-mp}\text{spa}$, la señal ancha a 13.00 ppm se asigna al protón del grupo C(1)OH, el singlete a 7.92 ppm corresponde a C(3)H, y las señales de los protones aromáticos C(6)H, C(7)H, C(8)H, y C(9)H se sitúan a 7.70, 7.02, 7.40 y 7.08

ppm respectivamente. La señal de los protones correspondientes al grupo metoxi se localiza a 3.82 ppm. La señal de C(2)SH se localiza a 5.01 ppm.

En el espectro del ligando **H₂-p-mpspa**,^[34] la señal ancha a 12.90 ppm se asigna al protón del grupo C(1)OH, el singlete a 7.90 ppm corresponde a C(3)H, y las señales de los protones aromáticos C(5)H y C(9)H, y C(6)H y C(8)H se sitúan a 7.82 y 6.94 ppm respectivamente. La señal de los protones correspondientes al grupo metoxi se localiza a 3.79 ppm. En el espectro no se observa la señal de C(2)SH debido al intercambio con deuterio del disolvente.

En el espectro del ligando **H₂-o-hpspa**, la señal ancha a 13.29 ppm se asigna al protón del grupo C(1)OH, la señal correspondiente al protón C(2)SH se sitúa a 5.02 ppm como un singlete ancho, el singlete a 7.98 ppm corresponde al C(3)H, y las señales de los protones aromáticos C(6)H, C(7)H, C(8)H y C(9)H se sitúan a 6.90, 7.20, 6.92 y 7.67 ppm respectivamente. La señal del protón correspondiente al grupo C(5)OH se localiza a 10.02 ppm.

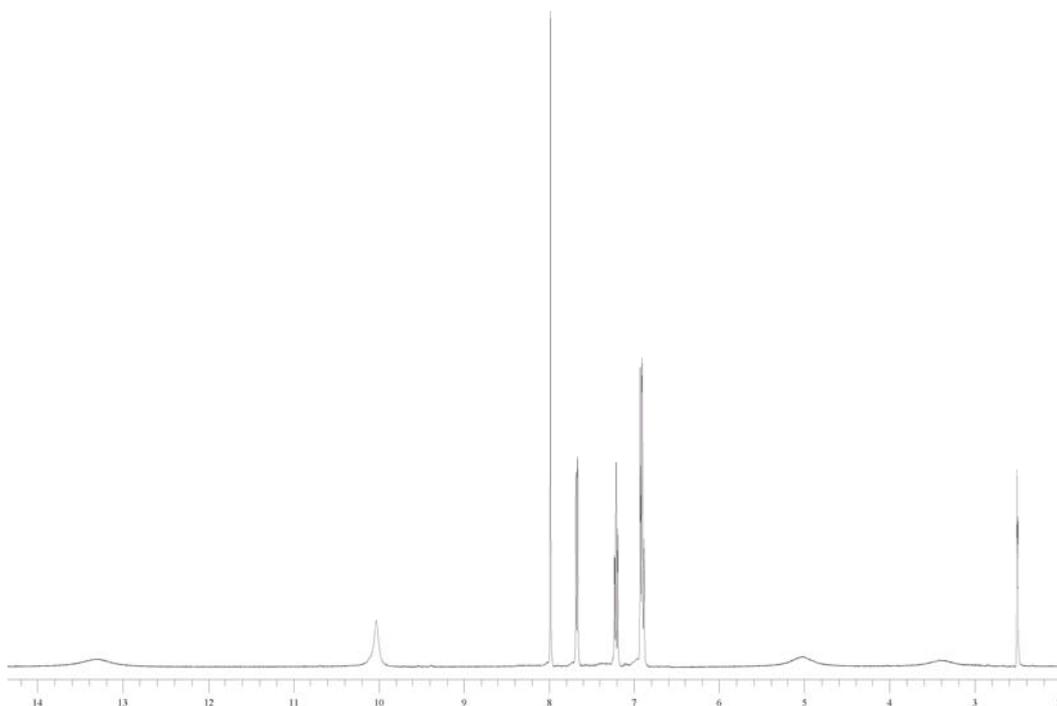


Fig. 2.17. Espectro de RMN de ¹H de H₂-o-hpspa.

En el espectro del ligando **H₂-p-hpspa**, la señal ancha a 12.80 ppm se asigna al protón del grupo C(1)OH, el singlete a 7.66 ppm corresponde a C(3)H, y las señales de

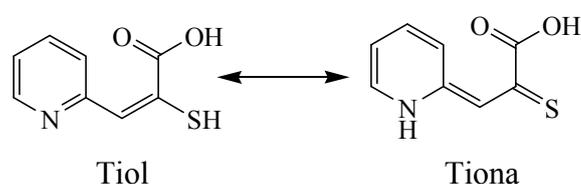
los protones aromáticos C(5)H y C(9)H, y C(6)H y C(8)H se sitúan a 7.55 y 6.86 ppm respectivamente. La señal de los protones correspondientes al grupo C(7)OH se localiza a 9.96 ppm. La señal del protón C(2)SH se localiza a 5.12 ppm.

El espectro del ligando **H₂diBr-*o*-hpspa** en dms_o-d₆, presenta una señal a 10.06 ppm correspondiente al protón C(3)H, los protones aromáticos C(7)H y C(9)H se localizan a 8.07 y 7.88 ppm respectivamente, y el protón correspondiente al grupo C(5)OH aparece a 9.86 ppm. La señal correspondientes a C(1)OH se localiza a 11.39 ppm. No se detecta la señal de C(2)SH debido al intercambio con deuterio del disolvente. En el espectro registrado en CDCl₃ no aparecen las señales correspondientes a C(2)SH y C(1)OH debido al intercambio con el deuterio del disolvente. La señal correspondiente al protón C(3)H se localiza a 9.81 ppm, los protones aromáticos C(7)H y C(9)H a 7.91 y 7.67 ppm respectivamente, y el protón correspondiente al grupo C(5)OH se detecta a 11.51 ppm.

En el espectro de **H₂fspa**, la señal ancha a 12.82 ppm se asigna al protón del grupo C(1)OH, el singlete a 7.60 ppm corresponde a C(3)H, y las señales de los protones aromáticos C(5)H, C(6)H y C(7)H se sitúan en 7.22, 6.67 y 7.87 ppm respectivamente. En este espectro no se detecta la señal de C(2)SH debido al intercambio con deuterio del disolvente.

En el espectro del ligando **H₂tspa**, la señal ancha a 12.87 ppm se asigna al protón del grupo C(1)OH, el singlete a 8.18 ppm corresponde a C(3)H, y las señales de los protones aromáticos C(5)H, C(6)H y C(7)H se sitúan en 7.66, 7.15 y 7.87 ppm respectivamente. En este espectro no se detecta la señal de C(2)SH debido al intercambio con deuterio del disolvente.

En el espectro del ligando **H₂-*o*-pyspa**, la presencia de una señal ancha a 17.85 ppm es coherente con la protonación del nitrógeno piridínico, lo que junto con la presencia de un único protón correspondiente a C(3)H sugiere que el compuesto está en la forma tiona en disolución y no en la forma ene-tiol como el resto de ligandos; la señal ancha a 12.80 ppm se asigna al protón del grupo C(1)OH, el singlete a 7.30 ppm corresponde a C(3)H, y las señales de los protones aromáticos C(5)H, C(6)H, C(7)H, y C(8)H se sitúan a 7.70, 8.15, 7.50 y 8.52 ppm respectivamente.



En el caso del ligando **H₂ferspa**, la señal a 12.65 ppm se asigna al protón del grupo C(1)OH, el singlete a 7.72 ppm corresponde a C(3)H, las señales de los protones C(5)H y C(8)H, y C(6)H y C(7)H se sitúan a 4.50 y 4.88 ppm respectivamente. La señal correspondiente a los protones del anillo ciclopentadienilo, Cp, se localiza a 4.16 ppm. La señal de C(2)SH se localiza a 5.70 ppm.

Para el ligando **H₂cpa**, se observa un singlete ancho a 12.50 ppm correspondiente al protón C(1)OH. Las señales correspondientes al anillo [C(4)H, C(5)H, C(6)H, C(7)H] se localizan a 2.66, 1.66, 1.56 y 2.55 ppm respectivamente. La señal del protón C(2)SH no se aprecia debido al intercambio con el disolvente.

2.4.2.3.2 Espectros de RMN de ¹³C

En el espectro de **H₂pspa**, la señal más desapantallada, a 167.1 ppm, se asigna al carbono del grupo carboxílico C(1), localizándose las de C(2), C(3) y C(4) a 129.5 ppm, 145.6 y 134.4 ppm respectivamente. Las señales de los carbonos aromáticos C(5) y C(9), C(6) y C(8) y C(7) se sitúan a 131.3, 129.4 y 130.8 ppm respectivamente.

Para el ligando **H₂Clpspa**, en el espectro registrado en CDCl₃, la señal más desapantallada, a 170.6 ppm, se asigna al carbono del grupo carboxílico C(1), localizándose las de C(2), C(3) y C(4) a 125.5, 135.1 y 134.6 ppm respectivamente. Las señales de los carbonos aromáticos C(5), C(6), C(7), C(8) y C(9) se sitúan a 133.5, 130.3, 130.8, 127.2 y 130.1 ppm, respectivamente. Debido a su rápida evolución en disolución no se pudo obtener el espectro de ¹³C para este ligando en dmsd-d₆.

En el espectro de **H₂-o-mpsapa**, la señal más desapantallada, a 166.2 ppm, se asigna al carbono del grupo carboxílico C(1) y las situadas a 128.9, 139.5 y 119.9 ppm a C(2), C(3) y C(4), respectivamente. Las señales de los carbonos aromáticos C(5), C(6), C(7), C(8) y C(9) se observan a 157.6, 111.1, 131.6, 122.4 y 130.4 ppm respectivamente. La señal más apantallada se asigna al carbono del grupo OCH₃, a 55.6 ppm.

En el espectro de **H₂-p-mpsapa**, la señal más desapantallada, a 167.0 ppm, se asigna al carbono del grupo carboxílico C(1) y las de 125.6, 145.3 y 126.7 ppm se asignan a C(2), C(3) y C(4) respectivamente. Las señales de los carbonos aromáticos C(5) y C(9), C(6) y C(8) y C(7) se observan a 133.5, 114.2 y 161.2 ppm respectivamente. La señal más apantallada se asigna al carbono del grupo OCH₃ a 55.7 ppm.

Para el ligando **H₂-o-hpsapa**, la señal más desapantallada, a 166.5 ppm, se asigna al carbono del grupo carboxílico C(1) y las situadas a 118.8, 130.3 y 122.4 ppm a C(2), C(3) y C(4), respectivamente. Las señales de los carbonos aromáticos C(5), C(6), C(7), C(8) y C(9) se observan a 155.9, 115.4, 129.0, 121.8 y 128.5 ppm respectivamente.

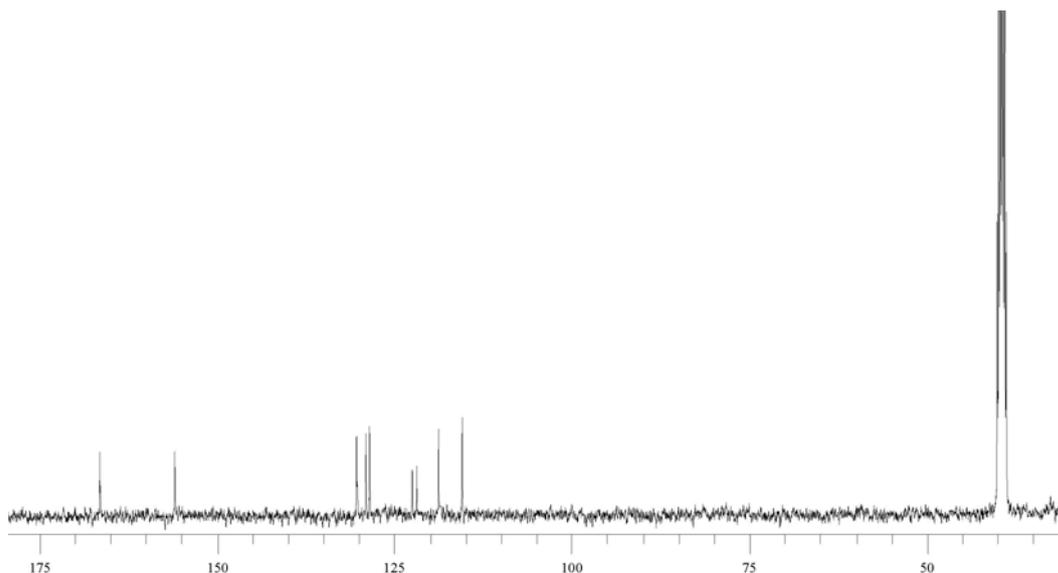


Fig. 2.18. Espectro de RMN de ^{13}C para $\text{H}_2\text{-}o\text{-hpspa}$.

En el espectro de **$\text{H}_2\text{-}p\text{-hpspa}$** , la señal más desapantallada, 169.9 ppm, se asigna al carbono del grupo carboxílico C(1) y las de 118.9, 132.7, 127.2 ppm se asignan a C(2), C(3) y C(4) respectivamente. Las señales de los carbonos aromáticos C(5) y C(9), C(6) y C(8) y C(7) se observan a 129.2, 115.9 y 157.5 ppm respectivamente.

Para el ligando **$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}$** , la rápida evolución del compuesto en los disolventes utilizados dificulta la interpretación de los espectros y la asignación rigurosa de las señales; así, para el espectro registrado en $\text{dms}\text{-}d_6$ la señal más desapantallada, a 169.3 ppm, se asigna al carbono del grupo carboxílico C(1), las señales correspondientes a C(2) y C(3) no han podido ser determinadas y la señal a 124.2 ppm corresponde C(4). Las señales de los carbonos aromáticos C(5), C(6), C(7), C(8) y C(9) se observan a 155.9, 111.2, 140.4, 113.3 y 132.9 ppm respectivamente. Para el espectro registrado en CDCl_3 , no se han podido determinar las señales correspondientes a C(1) y C(3). Las señales a 118.3 y 121.9 ppm corresponden a C(2) y C(4) respectivamente y las señales de los carbonos aromáticos C(5), C(6), C(7), C(8) y C(9) se observan a 157.3, 112.5, 142.0, 111.4 y 134.9 ppm respectivamente.

Para el ligando **H_2fspa** , la señal más desapantallada corresponde al carbono C(1), a 166.4 ppm, la señal a 124.5 ppm se asigna al carbono C(2) y la de 132.0 ppm a C(3). Las señales a 149.9, 118.8, 113.4 y 146.8 ppm corresponden a C(4), C(5), C(6) y C(7) respectivamente.

Para **H_2tspa** , la señal más desapantallada corresponde al carbono C(1), a 166.6 ppm. La señal más apantallada se asigna al carbono C(2), a 123.4 ppm. Las señales de C(3) y

C(4) se localizan a 140.8 y 138.0 ppm respectivamente y las de los carbonos aromáticos C(5), C(6) y C(7) a 140.8, 127.5 y 134.6 ppm respectivamente.

En el espectro de **H₂-o-pyspa**, la señal más desapantallada, a 167.8 ppm, se asigna al carbono C(2), esta señal está claramente desapantallada respecto a su posición en el resto de ligandos; en este caso, la señal se localiza en una posición cercana a la encontrada en compuestos como 2-furanotiocarboxihidrazida [H₃C₄O-C(S)-NH-NH₂]^[35] que se encuentra en la forma tiona. La señal a 167.6 ppm, se asigna al carbono del grupo carboxílico C(1) y las de 113.2, 151.7, 126.2, 142.1, 121.0 y 135.7 ppm se asignan a C(3), C(4), C(5), C(6), C(7) y C(8) respectivamente.

Para **H₂ferspa**, la señal más desapantallada corresponde a C(1), 165.6 ppm. Las señales correspondientes a C(2) y C(3) se localizan a 131.6 y 147.1 ppm respectivamente. Las señales procedentes del anillo ciclopentadienilo sustituido se localizan a 70.2 y 70.5 ppm mientras que el anillo no sustituido se localiza como un singlete a 68.9 ppm.

En el espectro de **H₂cpa**, la señal a 171.8 ppm corresponde a C(1), la de C(2) se localiza a 120.2 ppm y las señales correspondientes al anillo se localizan a 166.9, 36.5, 27.0, 25.5 y 35.6 ppm para C(3), C(4), C(5), C(6) y C(7) respectivamente.

2.5 ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD BIOLÓGICA

Como se comentó previamente, al describir los objetivos de este trabajo, se pretende preparar, a partir de estos ligandos, una serie de complejos de metales y analizar, en cada caso y según proceda, su actividad antitumoral, antimicrobiana o antiartrítica. Para poder analizar con posterioridad la influencia de cada metal en la generación de actividad se estudiaron, desde esta perspectiva, una serie de ligandos significativos.

2.5.1 Estudio “*in vitro*” de la actividad citotóxica

2.5.1.1 Líneas celulares y condiciones de cultivo

Los estudios de citotoxicidad de los compuestos se llevaron a cabo en las líneas celulares HeLa-229 (células de carcinoma de cérvix humano), proporcionadas por la Dra. Guadalupe Mengod (CSIC-IDIBAPS, Barcelona), y A2780 y A2780cis (células de carcinoma de ovario humano), procedentes de la European Collection of Cell Cultures a través de Sigma-Aldrich. Las células de tipo HeLa-229 se cultivaron con medio de crecimiento DMEM (Dulbecco Modified Eagle's Medium) suplementado con un 10% de FCS (Fetal Calf Serum) y L-Glutamina (2 mM) en una atmósfera de 95% de O₂ y 5% de CO₂, a una temperatura de 37° C, mientras que las líneas celulares A2780 y A2780cis se cultivaron con medio de crecimiento RPMI 1640 suplementado con un 10% de FBS (Fetal Bovine Serum) y L-Glutamina (2 mM) en una atmósfera de 95% de O₂ y 5% de CO₂, a una temperatura de 37° C.

Las células se expandieron una vez por semana a placas de 150 mm de diámetro.

2.5.1.2 Estudio de la citotoxicidad de los compuestos

La inhibición del crecimiento celular inducida por los compuestos se evaluó usando un sistema basado en una tinción celular por cristal violeta y su posterior acetilación.^[36]

Las células se sembraron en una placa estéril de 96 pocillos a una densidad de 4000 células/pocillo en 100 µl de medio y se incubaron durante 4-6 horas (HeLa-229) o 24 horas (A2780 y A2780cis) en medio de crecimiento. Posteriormente se añadieron los compuestos disueltos en etanol en un intervalo de concentraciones de 0 a 50 µM, manteniendo la misma proporción de etanol en cada pocillo (1%). Al cabo de 48 horas (HeLa-229) o 96 horas (A2780 y A2780cis) (a 37° C y en una atmósfera de 5% de

CO₂/95% de O₂) se procede a la fijación de las células a la placa con 10 µl de una solución de glutaraldehído al 11%, manteniendo bajo agitación a temperatura ambiente, durante 15 minutos. Una vez fijadas se retira el medio y se lavan 3-4 veces con agua destilada.

A continuación se procede a la tinción de las células con 100 µl de una disolución de cristal violeta 0.1%. Esta disolución se prepara diluyendo 0.1g de cristal violeta en 100 ml de tampón compuesto por: ácido fosfórico 200 mM, ácido fórmico 200 mM y ácido 2-(N-morfolino)-etanosulfónico (MES) 200 mM a pH=6. Se mantiene la placa con agitación a temperatura ambiente durante 15 minutos. Se retira el colorante, se lava 3-4 veces con agua destilada y se procede a su secado. Posteriormente se añaden 100 µl de ácido acético al 10% y se mantienen bajo agitación durante 15 minutos, a temperatura ambiente, para que la coloración sea homogénea en todos los pocillos. Finalmente se realiza una lectura de absorbancia en un espectrofotómetro de placa a una longitud de onda de 595 nm (BioRad Microplate Reader 3550-UV) para HeLa-229 y (Tecan Ultra Evolution) para A2780 y A2780cis.

El intervalo de medida de absorbancias se valoró entre 1 punto (cuadruplicado) que contenía 4000 células en DMEM (HeLa-229) o 4000 células en RPMI 1640 (A2780, A2780cis), en ausencia de factores de crecimiento (se mantiene estable la concentración celular) y otro punto (cuadruplicado) que contenía el medio de crecimiento habitual (que permite medir el crecimiento máximo a las 48h para las células HeLa-229 o a las 96h para las A2780 y A2780cis).

Se incluyó en todos los experimentos un control con el etanol en el que van disueltos los compuestos, en el que se observó una inhibición del crecimiento del 10% (HeLa-229) y del 8-10% (A2780, A2780cis), con respecto a un control en el que las células se encuentran en medio de crecimiento sin etanol.

Los compuestos se adicionaron a las placas tras ser filtrados a través de una membrana con un tamaño de poro de 0.20 µm para garantizar la esterilidad.

2.5.1.3 Análisis y expresión de los resultados

Los experimentos se realizaron por cuadruplicado. Los datos se expresaron como el % de inhibición del crecimiento. Este % de inhibición se calculó en base a la fórmula:

$$\% \text{ inhibición} = 100 - ((AO * 100) / AT)$$

donde AO es la absorbancia observada en los pocillos con el compuesto objeto de estudio y AT es la absorbancia observada en los pocillos con etanol.

En ninguno de los ligandos (a excepción de H₂tspa para HeLa-229) se observó una inhibición del crecimiento celular dependiente de la concentración.

Se evaluó la potencia inhibitoria de H₂tspa mediante el cálculo de la curva concentración-% inhibición del mismo y se ajustó a la ecuación:

$$y = \frac{E_{\max}}{1 + \left(\frac{IC_{50}}{x} \right)^n}$$

donde **y** es el efecto observado a una concentración **x**, **E_{max}** se corresponde con el efecto máximo; **IC₅₀** es la concentración a la cual se obtiene una inhibición del crecimiento del 50% y **n** es la pendiente de la curva. Este ajuste no lineal se realizó con el programa de regresión GraphPad Prism Versión 2.01, 1996 (GraphPad Software Inc.).

Los parámetros utilizados para la evaluación del compuesto fueron la potencia inhibitoria (la inversa de la IC₅₀) y la eficacia (expresada como el % máximo de inhibición alcanzado por el compuesto).

Estos ensayos, y los que se describen en capítulos posteriores, se llevaron a cabo en la Unidad de Evaluación de Actividades Farmacológicas de Compuestos Químicos (USEF) de la RIAIDT, (Universidade de Santiago de Compostela).

2.5.1.4 Resultados

2.5.1.4.1 HeLa-229

Los compuestos H₂pspa, H₂-Clpspa, H₂-*o*-mpspa, H₂-*p*-mpspa, H₂-*o*-hpspa, H₂-*p*-hpspa, H₂-diBr-*o*-hpspa, H₂fspa, H₂-*o*-pyspa y H₂cpa no presentaron una actividad inhibitoria elevada (Tabla 2.16), por lo que no se realizaron curvas de inhibición del crecimiento celular.

Tabla 2.16. Porcentaje de inhibición del crecimiento celular.

Compuesto	Concentración (μM)	% Inhibición del crecimiento
H ₂ pspa	50	2
H ₂ Clpspa	50	7
H ₂ - <i>o</i> -mpspa	50	19
H ₂ - <i>p</i> -mpspa	50	29
H ₂ - <i>o</i> -hpspa	50	2
H ₂ - <i>p</i> -hpspa	50	3
H ₂ -diBr- <i>o</i> -hpspa	50	32
H ₂ fspa	50	34
H ₂ - <i>o</i> -pyspa	50	2
H ₂ cpa	50	1

Tabla 2.17. Eficacia y potencia inhibitoria del crecimiento celular para H₂tspa.

Compuesto	E _{max} (% inhibición)	IC ₅₀ (μM)
H ₂ tspa	71 (4)*	19 (0.5)
Cisplatino	84 (6)	0.53 (0.06)

* Entre paréntesis se representa el error estándar de la media

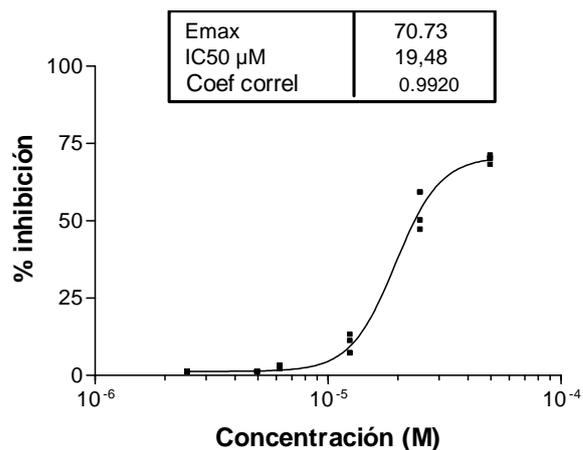


Fig 2.19. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por el compuesto H₂tspa.

2.5.1.4.2 A2780, A2780cis

Ninguno de los ligandos ensayados presentó una actividad inhibitoria elevada (Tabla 2.18), por lo que no se llevaron a cabo curvas de inhibición del crecimiento celular.

Tabla 2.18. Porcentaje de inhibición del crecimiento celular

Compuesto	A2780	A2780cis
	% inhibición, (50 μ M)	% inhibición, (50 μ M)
H ₂ pspa	25 \pm 5	17 \pm 4
H ₂ Clpspa	37 \pm 6	30 \pm 5
H ₂ - <i>o</i> -mpspa	19 \pm 5	12 \pm 5
H ₂ - <i>p</i> -mpspa	42 \pm 4	41 \pm 3
H ₂ - <i>o</i> -hpspa	8 \pm 3	1 \pm 2
H ₂ - <i>p</i> -hpspa	9 \pm 3	1 \pm 1
H ₂ -diBr- <i>o</i> -hpspa	9 \pm 4	1 \pm 2
H ₂ fspace	45 \pm 5	17 \pm 4
H ₂ tspac	19 \pm 6	15 \pm 5
H ₂ - <i>o</i> -pyspac	13 \pm 4	1 \pm 1
H ₂ cpac	6 \pm 4	3 \pm 2

2.5.2 Estudio de la actividad antiinflamatoria “*in vivo*”

Se llevó a cabo para tres de los ligandos sintetizados, H₂pspa, H₂fspace y H₂tspac.

2.5.2.1 Realización del ensayo

Este ensayo consiste en inducir en animales de experimentación (ratas Sprague-Dawley) una reacción inflamatoria local en una de sus patas posteriores, empleando para ello una estimulación química con un agente irritante, la lambda-carragenina (solución al 1% en cloruro sódico 0.9%), y siguiendo el método propuesto por Winte y col.^[37] en el que se realiza una medida de la diferencia de volumen de la pata posterior derecha antes y después de inducir la inflamación en presencia y en ausencia del antiinflamatorio.

Se realizaron dos tipos de ensayos: control y problema. En el primero, los animales empleados recibieron una mezcla de polietilenglicol/agua (2:3) además de la carragenina y en el segundo los animales recibieron los compuestos a estudiar, H₂pspa, H₂fspa y H₂tspa disueltos en la mezcla control.

La solución de lambda-carragenina al 1% se inyectó por vía subcutánea en la aponeurosis plantar de la pata posterior derecha de cada rata a razón de 0.05 ml/animal.

La administración de los productos a estudiar se realizó por vía intraperitoneal (2.5 y 5 mg/Kg) (además de 10 mg/Kg para H₂tspa) 30 minutos antes de provocar el proceso inflamatorio con la administración de la carragenina. La medida del efecto sobre este proceso edematoso se efectuó cuatro horas después de esta administración, ya que estudios preliminares destinados a observar el comportamiento de los animales frente al edema, mostraron que a este tiempo se alcanzaron valores adecuados de inflamación.^[38] Las medidas de los volúmenes de las patas se realizaron con un pletismómetro de agua (Ugo-Basile 7140).

2.5.2.2 Análisis y expresión de los resultados

Los resultados obtenidos se expresan, para cada animal, en función del porcentaje de inflamación a las 4 horas de la administración de la carragenina en presencia y ausencia del compuesto a ensayar

$$\% \text{ Inflamación} = \frac{V_f - V_i}{V_i} \times 100$$

donde V_f es el volumen de la pata de cada rata medido a las 4 horas de la administración de la carragenina y V_i es el volumen inicial de la pata de la rata medido antes de la inyección del agente antiinflamatorio.

La actividad antiinflamatoria se expresa como el porcentaje de reducción del edema en las ratas tratadas con respecto a los testigos según la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Reducción} = \frac{PI_c - PI_t}{PI_c} \times 100$$

donde PI_c es el % de inflamación medio alcanzado en los animales de control y PI_t es el % de inflamación medio alcanzado en los animales tratados.

Los datos se expresaron como la media \pm e.s.m. (error estándar de la media). Para la realización del contraste estadístico se empleó el test "T" de Student, considerándose estadísticamente significativos valores de $p < 0.05$.

Estos ensayos, y los que se describen en capítulos posteriores, se llevaron a cabo en colaboración con el Departamento de Farmacología de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Santiago de Compostela.

2.5.2.3 Resultados

Los resultados obtenidos en la determinación de la actividad antiinflamatoria de los ligandos H₂pspa, H₂fspa y H₂tspa se recoge en la Tabla 2.19.

Tabla 2.19. Efecto antiinflamatorio sobre el edema plantar inducido por carragenina para los ligandos ensayados.

	Dosis	Nº Animales	% Inflamación	% Reducción	P
Control		12	32.77 \pm 1.89		
H₂pspa	2.5	9	22.76 \pm 2.00*	30.52 \pm 6.10	0.0016
	5	9	19.60 \pm 1.60*	40.10 \pm 4.80	6.80E ⁻⁵
H₂fspa	2.5	9	24.00 \pm 2.22*	26.74 \pm 6.79	0.0072
	5	9	39.25 \pm 3.35	-19.77 \pm 10.23	0.0859
H₂tspa	2.5	8	20.20 \pm 1.26*	38.33 \pm 3.85	1.08E ⁻⁴
	5	8	7.51 \pm 3.12*	77.02 \pm 9.56	7.85E ⁻⁷

* Significativo respecto al control ($P \leq 0.05$)

Los resultados muestran que el ligando H₂pspa posee un efecto antiinflamatorio significativo a las dos dosis ensayadas. El valor del factor de significancia que obtenemos al comparar la dosis de 2.5 con la dosis de 5 mg/Kg, es de 0.2390, por lo que, estadísticamente, no existe diferencia entre ambas dosis.

En el caso del ligando H₂fspa nos encontramos con que la dosis de 2.5 mg/Kg es significativa respecto al control mientras que la dosis de 5 mg/Kg posee un nulo efecto antiinflamatorio.

El ligando H₂tspa muestra un elevado efecto antiinflamatorio a las dosis ensayadas presentando el mejor valor como antiinflamatorio a la dosis de 5 mg/kg. El valor del factor de significancia que obtenemos al comparar la dosis de 2.5 con la dosis de 5 mg/Kg, es de 0.00207, por lo que, estadísticamente, existe diferencia entre ambas dosis.

2.5.3 Estudio preliminar de la actividad antimicrobiana

Se realizaron ensayos preliminares para evaluar la actividad antimicrobiana de todos los ligandos frente a cinco cepas bacterianas: dos Gram-positivas, *Staphylococcus aureus* (ATCC29213) y *Bacillus subtilis* (ATCC6633), y tres Gram-negativas, *Escherichia coli* (ATCC25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC27853) y *Pseudomonas aeruginosa resistente*. La actividad antifúngica fue ensayada frente a *Candida albicans* (ATCC10231).

2.5.3.1 Realización del ensayo

Se prepararon inicialmente disoluciones de los ligandos en etanol.

A partir de la disolución inicial de cada producto se prepararon diluciones seriadas en caldo de cultivo Müller-Hinton (GIBCO) y los experimentos se llevaron a cabo en placas de poliestireno de 96 pocillos (100 µl/pocillo), siendo las concentraciones finales de producto ensayadas 200, 100, 50, 25, 12.5 y 6.25 µg/mL. Se realizaron controles de crecimiento microbiano en ausencia de inhibidor y de esterilidad de las disoluciones de producto preparadas, sin que se observase en ningún caso contaminación microbiana.

Se añadieron en cada pocillo 10 µl de una suspensión bacteriana (1 MacFarland), conteniendo aproximadamente $3 \cdot 10^7$ unidades formadoras de colonias y se incubaron las placas a 37° C. Se valoró la presencia o ausencia de crecimiento bacteriano a las 24 y a las 48 horas.

Estos ensayos, y los que se describen en los capítulos posteriores se llevaron a cabo en colaboración con el Departamento de Microbiología de la Facultad de Medicina de la Universidad de Santiago de Compostela.

2.5.3.2 Resultados

Ninguno de los ligandos ensayados presentó actividad antibacteriana o antifúngica por lo que no se pudo determinar la Concentración Mínima Inhibitoria (CMI).

Bibliografía

1. C. Gränacher, *Helv. Chim. Acta*, 1922, **5**, 610.
2. R. Andreasch, *monatsh. Chem.*, 1908, **29**, 399.
3. C. Gränacher y A. Mahal, *Helv. Chim. Acta.*, 1923, **6**, 467.
4. M. L. Girard y C. Dreux, *Bull. Soc. Chim. De France*, 1968, **8**, 3461.
5. F. C. Brown, K. Bradsher, S. G. McCallum y M. Potter, *J. Org. Chem.*, 1950, **15**, 174.
6. E. Campaigne y R. E. Cline, *J. Org. Chem.*, 1956, **21**, 32.
7. a) D. G. Bew y G. R. Clemo, *J. Chem. Soc., Abstracts*, 1954, 1150. b) P. N. Bhargava, K. N. Permeswaran y S. Venkataraman, *J. Ind. Chem. Soc.*, 1958, **35**, 161. c) B. M. Ferrier y N. Campbell, *Chem. Ind.*, 1958, 1089.
8. Bruker Analytical Instrumentation, *SAINT:SAX Area Detector Integration*, 1996.
9. N.W. Alcock, *Cryst. Computing*, 1970, 271; G. M. Sheldrick, SADABS, Version 2.03, University of Göttingen, Germany, 2002; A.C.T. North, D.C. Phillips, F.S. Mathews, *Acta Crystallogr.*, **A24**, 1968, 351.
10. G.M. Sheldrick. *SHELXS-97* and *SHELXL-97* Programas para la resolución y refinamiento de estructuras cristalinas. Universidad de Göttingen, Alemania, 1997.
11. A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A46*, 1990, 194-201.
12. R. Davis, M. Frearson, “*Mass Spectrometry*” *Analitical Chem. By Open Learning*, Ed. Wiley, London, 1987, pags.310, 381.
13. Van Der Helm D., Lessor A. E. and Merritt L. L.; *Acta Crystallogr.*, 1962, **15**, 1227.
14. P. Delgado, J. Quiroga, J. Cobo, J. N. Low and C. Glidewell, *Acta Crystallogr.*, 2005, **C61**, o447.
15. F. H. Allen, W. D. Samuel Motherwell, P. R. Raithby, G. P. Shields and R. Taylor, *New J. Chem.* 1999, 25.
16. N. Bricklebank, P. J. Skabora, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse and K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 3007.
17. a) J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter, *Harper Collins*, 4th Ed., 1993, p. 292. b) R. Scott Rowland and R. Taylor, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 7384.
18. D. Henschel, T. Hamann, O. Moers, P. G. Jones and A. Blaschette, *Z. Naturforsch.*, 2005, **60b**, 645.

19. M. Okazaki, N. Uchino, M. Ishihara, H. Fukunaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1998, **71**, 1713.
20. a) T. Steiner, *J. Mol. Struct.*, 1998, **447**, 39. b) J. R. Anaconda, J. Gómez and D. Loroño, *Acta Crystallogr .Section C*, 2003, **C59**, o277. c) Z. L. You, *Acta Crystallogr .Section C*, 2005, **C61**, m406. d) H. Insuasty, M. Estrada, J. Cobo, J. N. Low and C. Glidewell, *Acta Crystallogr .Section C*, 2006, **C62**, o122. e) Q. Zhang and Y. H. Jiao, *Acta Crystallogr .Section C*, 2006, **C62**, o2062.
21. a) Q. Li, H. Y. Hu, C. K. Lam and T. C. W. Mak, *J. Supramol. Chem.*, 2002, **2**, 473. b) N. Kaminsky, D. R. Kelman, J. M. Giesen, K. I. Goldberg, K. A. Claborn, L. F. Szczepura and D. X. West, *J. Mol. Struct.*, 2002, **616**, 79. c) J. M. Giesen, R. A. Claborn, I. Goldberg, W. Kaminsky and D. X. West, *J. Mol. Struct.*, 2002, **613**, 223.
22. J. Seibl, *Espectrometría de masas*, 1ª Edición, editorial Alambra, Madrid, 1973, pags. 63, 128 y 168.
23. P. Álvarez-Boo, J. S. Casas, M. D. Couce, V. Fernández-Moreira, E. Freijanes, E. García-Martínez, J. Sordo, E. Vázquez-López, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, **21**, 4425.
24. A. Castiñeiras, M. Gil, P. Sevillano, *J. Mol. Struct.*, 2000, **522**, 193.
25. M. Garcia Vega, *Los ácidos 3-aril-2-sulfanilpropenoicos y su interacción con Zn(II), Cd(II) y Hg(II): Aspectos coordinativos y toxicológicos*, Tesis Doctoral, Facultad de Química. Universidad de Santiago de Compostela, Julio 2005.
26. P. C. Zachariadis, S. K. Hadjkakou, N. Hadjiliadis, A. Michaelides, S. Skoulika, Y. Ming y Y. Xiaolin, *Inorg. Chim. Acta.*, 2003, **343**, 361.
27. S. M. Humphrey y P. T. Wood, *Acta Cryst.*, 2003, **E59**, o1364.
28. G. J. Pyrka, N. Scott y Q. Fernando, *Acta Cryst.*, 1992, **C48**, 2007.
29. B. M. Kariuki, C. L. Bauer, K. D. M. Harris and S. J. Tat, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 4485 y referencias citadas.
30. a) Infrared spectral interpretation, a systematic approach, Brian Smith, pág. 100. b) N. B. Colthup, L. H. Daly y S. E. Wiberley, *Introduction to infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, London, 3rd Ed. 1990, pág. 315.
31. a) Infrared spectral interpretation, a systematic approach, Brian Smith, pag. 155. b) N. B. Colthup, L. H. Daly y S. E. Wiberley, *Introduction to infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, London, 3rd Ed. 1990, pág. 371.
32. J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. D. Couce, N. Playá, U. Russo, A. Sánchez, J. Sordo y J. M. Varela, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1998, 1513.

33. P. Álvarez-Boo, J. S. Casas, M. D. Couce, R. Farto, V. Fernández-Moreira, E. Freijanes, J. Sordo, E. Vázquez-López, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 45.
34. A. Izquierdo y J. Carrasco, *Analyst*, 1984, **109**, 605.
35. J. S. Casas, A. Castiñeiras, A. Macías, M. C. Rodríguez Argüelles, A. Sánchez y J. Sordo, *Inorg. Chim. Acta*, 1992, **197**, 163.
36. W. Kueng, E. Silber y U. Eppenberger, Quantification of cells cultured on 96-well plates. *Anal. Biochem.*, 1989, 16-9, 182.
37. C. A. Winter, E. A. Risley y G. W. Nuss, *Proc. Soc. Ext. Biol. Med.*, 1962, **111**, 544.
38. E. Cano, *Estudio de la actividad farmacológica de diversos ácidos arilalcanoicos como potenciales agentes antiinflamatorios*. Tesis Doctoral, Santiago de Compostela, 1985.

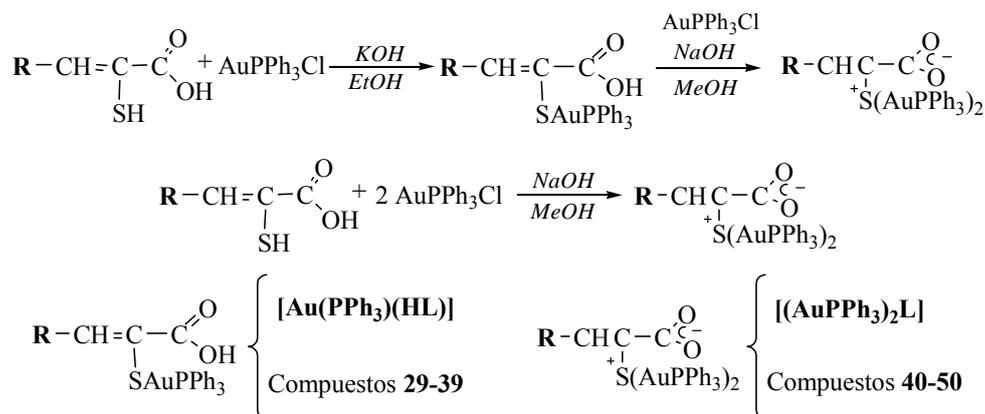
CAPÍTULO 3.

3.1. Disolventes y reactivos.	170
3.1.1. Disolventes	170
3.1.2. Reactivos	170
3.2. Síntesis.	171
3.2.1. Síntesis de los complejos [(AuPPh ₃)(HL)].	171
3.2.2. Síntesis de los complejos [(AuPPh ₃) ₂ L]	174
3.3. Técnicas experimentales	178
3.3.1. Determinación de puntos de fusión	178
3.3.2. Análisis químico	178
3.3.3. Solubilidad	178
3.3.4. Espectrometría de de masas	178
3.3.5. Espectroscopia IR	178
3.3.6. Espectroscopia Raman	178
3.3.7. Espectroscopia de RMN	179
3.3.8. Difracción de rayos X	180
3.4. Discusión de resultados	185
3.4.1. Complejos [Au(PPh ₃)(HL)]	185
3.4.1.1. Descripción de las estructuras	185
3.4.1.1.1. [Au(PPh₃)(HClpspa)] (30)	185
3.4.1.1.2. [Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -mpspa)] (31)	187
3.4.1.1.3. [Au(PPh ₃)(H- <i>p</i> -mpspa)] · 2/3 C ₃ H ₆ O (32 · 2/3 C ₃ H ₆ O)	189
3.4.1.1.4. [Au(PPh ₃)(Hfspsa)] (36)	192
3.4.1.2. Espectroscopia IR y Raman	195
3.4.1.3. Espectroscopia de RMN	198
3.4.1.3.1. Espectros de RMN de ¹ H	198
3.4.1.3.2. Espectros de RMN de ¹³ C	199
3.4.1.3.3. Espectros de RMN de ³¹ P	200
3.4.2. Complejos [(AuPPh ₃) ₂ L]	201
3.4.2.1. Descripción de las estructuras	202
3.4.2.1.1. [(AuPPh ₃) ₂ pspa] · 2MeOH (40 · 2MeOH)	202
3.4.2.1.2. [(AuPPh ₃) ₂ Clpspa] (41)	206
3.4.2.1.3. [(AuPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -hpspa] (44)	208
3.4.2.1.4. [(AuPPh ₃) ₂ - <i>p</i> -hpspa] · MeOH (45 · MeOH)	210
3.4.2.1.5. [(AuPPh ₃) ₂ -diBr- <i>o</i> -hpspa] (46)	214
3.4.2.1.6. [(AuPPh ₃) ₂ fspsa] (47)	216
3.4.2.1.7. [(AuPPh ₃) ₂ tspsa] · MeOH (48 · MeOH)	219
3.4.2.1.8. [(AuPPh ₃) ₂ cpsa] (50)	222
3.4.2.2. Espectroscopia IR y Raman	224
3.4.2.3. Espectroscopia de RMN	226
3.4.2.3.1. Espectros de RMN de ¹ H	226
3.4.2.3.2. Espectros de RMN de ¹³ C	227
3.4.2.3.3. Espectros de RMN de ³¹ P	228
3.5. Pruebas Biológicas	240
3.5.1. Análisis y expresión de los resultados	240
3.5.2. Resultados	240
3.5.2.1. Resultados HeLa-229	240
3.5.2.2. Resultados A2780, A2780cis	249
3.6. Estudio de la interacción con glutationa (GSH)	260
3.6.1. Reacción de GSH con [Au(PPh ₃)(Hpspa)] seguida por RMN	261
3.6.1.1. Adición de GSH sobre [Au(PPh ₃)(Hpspa)]	261
3.6.1.2. Adición de [Au(PPh ₃)(Hpspa)] sobre GSH	263
3.6.2. Reacción de GSH con [Au(PPh ₃)(Hpspa)] seguida por electrospray	265
Bibliografía	266

En este capítulo se describe la síntesis, estudio espectroscópico y estructural de los productos resultantes de la reacción de AuPPh₃Cl con los ligandos descritos en el Capítulo 2 de esta memoria. Los complejos obtenidos son de los tipos R-CH=C(SAuPPh₃)-COOH y R-CH=C(SAuPPh₃)₂⁺-COO⁻, que pueden etiquetarse genéricamente como [Au(PPh₃)(HL)] o [(AuPPh₃)₂L]. En algunos casos se obtienen sólidos que contienen moléculas de disolvente.

Se describe asimismo, el estudio de la citotoxicidad de estos compuestos “*in vitro*”, empleando para ello las líneas celulares HeLa (células de carcinoma de cervix humano), A2780 y A2780cis, (células de carcinoma de ovario humano, la segunda resistente a cis-Platino).

Las reacciones empleadas en su preparación pueden esquematizarse:



Compuesto		R
RCH=C(SAuPPh ₃)COOH	RCH=C(SAuPPh ₃) ₂ ⁺ COO ⁻	
29	40	Fenil
30	41	2-Clorofenil
31	42	2-Metoxifenil
32	43	4- Metoxifenil
33	44	2-Hidroxifenil
34	45	4-Hidroxifenil
35	46	3,5diBr-2-Hidroxifenil
36	47	Furano
37	48	Tiofeno
38	49	2-Piridin
39 ^a	50 ^b	Ciclopentanona
^a R=C(SAuPPh ₃)-COOH	^b R=C(SAuPPh ₃) ₂ ⁺ -COO ⁻	

3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

3.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS

3.1.1 Disolventes

Metanol 99.5% (Panreac)
Etanol absoluto (Panreac)
Agua Destilada
Éter dietílico 99.5% (Panreac)
Acetona 99.5% (Panreac)
Dimetil sulfóxido deuterado (SDS)
Dimetil sulfóxido (Scharlau)
Cloroformo (Normasolv)
Cloroformo deuterado (SDS)
Dimetilformamida (Normasolv)
Acetona Deuterada (SDS)

3.1.2 Reactivos

Hidróxido Sódico 98% (lentejas) (Analema)
Hidróxido Potásico 90% (escamas) (Panreac)
Cloruro de trifenilfosfina oro (I) 99.9% (Aldrich)
Glutathiona Reducida [GSH], 98% (Avocado, Panreac Synthesis)
Fosfato Sódico 98% (Fluka)

3.2 SÍNTESIS

3.2.1 Síntesis de los complejos [(AuPPh₃)(HL)]

Los compuestos de tipo [(AuPPh₃)(HL)] se prepararon añadiendo AuPPh₃Cl disuelto en etanol, en relación molar 1:1, sobre la correspondiente disolución del ácido sulfanilcarboxílico (H₂L) y KOH en agua/etanol. Después de agitar 24 h a temperatura ambiente se eliminó el disolvente en el rotavapor obteniéndose un sólido que se lavó con agua destilada y se secó a vacío.

[Au(PPh₃)(Hpspa)] (29). H₂pspa (0.036 g, 2.0·10⁻⁴ moles), AuPPh₃Cl (0.100 g 2.0·10⁻⁴ moles), etanol (8 cm³), KOH (0.011g, 2.0·10⁻⁴ moles), H₂O (2 cm³), sólido amarillo claro. Rendimiento: 84 %. Punto de fusión: 160° C. (Encontrado: C 50.4, H 3.8, S 5.2 %. Calc. para C₂₇H₂₂O₂SPAu: C 50.8, H 3.3, S 5.0 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (11 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1097 (82), [(AuPPh₃)₂pspa]⁺; 721 (34), [Au(PPh₃)₂]⁺; 638 (12), [M]⁺; y 459 (100), [(AuPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1663 f, ν(C=O); 1437 mf, δ(OH); 1274 m, ν(C-O); 1481 m, 1437 mf, ν(PPh₃). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 12.60 (s, 1H, C(1)OH), 7.51 (s, 1H, C(3)H), 8.10 (d, 2H, C(5)H, C(9)H) 7.36 (t, 2H, C(6)H, C(8)H), 7.22 (m, 1H, C(7)H), 7.52-7.65 (m, 15H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 171.1 C(1), 127.8 C(2), 136.5 C(3), 134.4 C(4), 130.3 C(5) y C(9), 127.6 C(6) y C(8), 128.6 C(7), 133.8 (d, C_o(Ph₃), J = 13.8), 129.5 (d, C_m(Ph₃), J = 10.9), 131.9 (d, C_p(Ph₃), J = 2.9). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 8.03 (s, 1H, C(3)H), 8.20 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 7.32-7.52 (m, 18H, H(PPh₃), C(6)H, C(7)H, C(8)H); ¹³C, δ 168.7 C(1), 127.5 C(2), 140.3 C(3), 136.2 C(4), 131.3 C(5) y C(9), 127.9 C(6) y C(8), 128.8 C(7), 134.1 (d, C_o(Ph₃), J = 13.8), 129.2 (d, C_m(Ph₃), J = 11.6), 131.8 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 35.3(s).

[Au(PPh₃)(HClpspa)] (30). H₂Clpspa (0.043 g, 2.0·10⁻⁴ moles), AuPPh₃Cl (0.1 g, 2.0·10⁻⁴ moles), etanol (8 cm³), KOH (0.011 g, 2.0·10⁻⁴ moles), H₂O (2 cm³), sólido amarillo claro. Rendimiento 89 %. Punto de fusión: 159° C. (Encontrado: C 48.3, H 2.9, S 4.4 %. Calc. para C₂₇H₂₁O₂SClPAu: C 48.2, H 3.1, S 4.8 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (15 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1131 (48), [(AuPPh₃)₂Clpspa]⁺; 721 (33), [Au(PPh₃)₂]⁺; 672 (4), [M]⁺; y 459 (100), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1663 mf, ν(C=O); 1436 mf, δ(OH); 1254 m, ν(C-O); 1479 m, 1436 mf, ν(PPh₃). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 12.90 (sa, 1H, C(1)OH), 7.67 (s, 1H, C(3)H), 7.39 (d, 1H, C(6)H), 7.31 (st, 1H, C(7)H), 7.19 (st, 1H, C(8)H), 8.49 (d, 1H, C(9)H) y 7.46-7.62 (m, 15H, H(PPh₃)). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 12.90 (sa, 1H, C(1)OH), 8.15 (s, 1H, C(3)H), 7.25 (d, 1H, C(6)H), 7.09 (st, 1H, C(7)H), 7.03 (m, 1H, C(8)H), 8.48 (d, 1H, C(9)H) y 7.32-7.56 (m, 15H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 168.6 C(1), 125.6 C(2), 134.9 C(3), 136.2 C(4), 134.8 C(5), 129.5 C(6), 131.3 C(7) 126.4 C(8), 128.9 C(9), 133.9 (d, C_o(Ph₃), J = 13.8), 129.1 (d, C_m(Ph₃), J = 11.5), y 131.7 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 35.5(s). Se obtuvieron cristales aptos para su resolución mediante difracción de RX por la lenta evaporación de una disolución del complejo en acetona.

[Au(PPh₃)(H-*o*-mpspa)] (31). H₂-*o*-mpspa (0.042 g, 2.0·10⁻⁴ moles), AuPPh₃Cl (0.1 g, 2.0·10⁻⁴ moles), etanol (8 cm³), KOH (0.011 g, 2.0·10⁻⁴ moles), H₂O (2 cm³), sólido amarillo. Rendimiento 80 %. Punto de fusión: 143° C. (Encontrado: C 50.0, H 3.5, S 4.3 %. Calc. para C₂₈H₂₄O₃SPAu: C 50.3, H 3.6, S 4.8 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (2 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1127 (28), [(AuPPh₃)₂-*o*-mpspa]⁺; 721 (8), [Au(PPh₃)₂]⁺; 668 (16), [M]⁺; y 459 (100), [(AuPPh₃)]⁺. IR y

Raman (R) (cm^{-1}): 1668 f, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1436 mf, $\delta(\text{OH})$; 1244 mf, $\nu(\text{C}-\text{O})$; 2834 d, $\nu_s(\text{OCH}_3)$; 1480 f 1436 mf, $\nu(\text{PPh}_3)$. RMN ($\text{dms}\text{-d}_6$): ^1H , δ 12.60 (sa, 1H, C(1)OH), 7.81 (s, 1H, C(3)H), 8.59 (d, 1H, C(6)H), 6.92 (st, 1H, C(7)H), 7.20 (st, 1H, C(8)H), 6.96 (d, 1H, C(9)H), 3.79 (s, 3H, OCH_3) y 7.45-7.60 (m, 15H, H(PPh_3)); ^{13}C , δ 171.2 C(1), 129.0 C(2), 132.9 C(3), 125.2 C(4), 157.1 C(5), 110.6 C(6), 130.3 C(7), 119.5 C(8), 129.3 C(9), 55.5 C(OCH_3), 133.8 (d, $\text{C}_o(\text{Ph}_3)$, $J = 13.7$), 129.6 (d, $\text{C}_m(\text{Ph}_3)$, $J = 10.7$), y 132.0 $\text{C}_p(\text{Ph}_3)$ RMN (CDCl_3): ^1H , δ 10.93 (sa, 1H, C(1)OH), 8.34 (s, 1H, C(3)H), 8.80 (d, 1H, C(6)H), 6.96 (st, 1H, C(7)H), 7.19 (st, 1H, C(8)H), 6.80 (d, 1H, C(9)H), 3.79 (s, 3H, OCH_3) y 7.32-7.52 (m, 15H, H(PPh_3)); ^{13}C , δ 169.3 C(1), 127.8 C(2), 135.1 C(3), 125.6 C(4), 158.4 C(5), 110.4 C(6), 130.3 C(7), 119.8 C(8), 129.9 C(9), 55.8 C(OCH_3), 134.3 (d, $\text{C}_o(\text{Ph}_3)$, $J = 13.8$), 129.4 (d, $\text{C}_m(\text{Ph}_3)$, $J = 11.5$) y 131.9 (d, $\text{C}_p(\text{Ph}_3)$, $J = 2.9$); ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, δ 36.5 (s). La lenta evaporación de una disolución del complejo en acetona originó cristales aptos para su resolución mediante difracción de RX.

[Au(PPh_3)(H-*p*-mpspa)] (32). H_2 -*p*-mpspa (0.042 g, $2.0 \cdot 10^{-4}$ moles), AuPPh_3Cl (0.1 g, $2.0 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (8 cm^3), KOH (0.011 g, $2.0 \cdot 10^{-4}$ moles), H_2O (2 cm^3), sólido amarillo. Rendimiento 45 %. Punto de fusión: 85°C . (Encontrado: C 49.9, H 3.6, S 4.7 %. Calc. para $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{SPAu}$: C 50.3, H 3.6, S 4.8 %). MS (FAB): m/z 1409 (14 %), $[(\text{AuPPh}_3)_3\text{S}]^+$; 1127 (60), $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-p-mpspa}]^+$; 721 (28), $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$; 668 (26), $[\text{M}]^+$; y 459 (100), $[(\text{AuPPh}_3)]^+$. IR y Raman (R) (cm^{-1}): 1667 f, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1436 mf, $\delta(\text{OH})$; 1251 mf, $\nu(\text{C}-\text{O})$; 2833 d, $\nu_s(\text{OCH}_3)$; 1479 m, 1436 mf, $\nu(\text{PPh}_3)$. RMN ($\text{dms}\text{-d}_6$): ^1H , δ 12.40 (sa, 1H, C(1)OH), 8.08 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.91 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 3.72 (s, 3H, OCH_3), y 7.47-7.63 (m, 16H, C(3)H, H(PPh_3)); ^{13}C , δ 170.9 C(1), 116.0 C(2), 134.7 C(3), 127.4 C(4), 131.1 C(5) y C(9), 113.2 C(6) y C(8), 158.6 C(7), 55.0 C(OCH_3), 133.6 (d, $\text{C}_o(\text{Ph}_3)$, $J = 13.8$), 129.3 (d, $\text{C}_m(\text{Ph}_3)$, $J = 11.5$) y 131.8 (d, $\text{C}_p(\text{Ph}_3)$, $J = 2.3$). RMN (CDCl_3) ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, δ 35.1 (s). Se obtuvieron cristales aptos para su resolución por RX de la lenta evaporación de una disolución del compuesto en acetona que resultaron ser $[(\text{AuPPh}_3)(\text{H-}p\text{-mpspa})] \cdot \frac{2}{3}\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**32**· $\frac{2}{3}\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).

[Au(PPh_3)(H-*o*-hpspa)] (33). H_2 -*o*-hpspa (0.039 g, $2.0 \cdot 10^{-4}$ moles), AuPPh_3Cl (0.1 g, $2.0 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (8 cm^3), KOH (0.011 g, $2.0 \cdot 10^{-4}$ moles), H_2O (2 cm^3), sólido naranja. Rendimiento 78 %. Punto de fusión: 105°C . (Encontrado: C 49.4, H 3.3, S 5.0 %. Calc. para $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{SPAu}$: C 49.5, H 3.4, S 4.9 %). MS (FAB): m/z 1409 (56 %), $[(\text{AuPPh}_3)_3\text{S}]^+$; 721 (28), $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$; 654 (1), $[\text{M}]^+$; y 459 (100), $[(\text{AuPPh}_3)]^+$. IR y Raman (R) (cm^{-1}): 1666 mf, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1437 mf, $\delta(\text{OH})$; 1251 mf, $\nu(\text{C}-\text{O})$; 1480 f, 1436 mf, $\nu(\text{PPh}_3)$. RMN ($\text{dms}\text{-d}_6$): ^1H , δ 12.01 (sa, 1H, C(1)OH), 7.68 (s, 1H, C(3)H), 8.20 (s, 1H, C(5)OH), 6.70 (d, 1H, C(6)H), 7.10 (st, 1H, C(7)H), 6.94 (st, 1H, C(8)H), 7.70 (d, 1H, C(9)H) y 7.48-7.63 (m, 15H, H(PPh_3)); ^{13}C , δ - C(1), 124.5 C(2), 129.1 C(3), 126.0 C(4), 151.5 C(5), 115.7 C(6), 126.9 C(7) 120.2 C(8), 128.7 C(9), 133.5 (d, $\text{C}_o(\text{Ph}_3)$, $J = 13.8$), 129.3 (d, $\text{C}_m(\text{Ph}_3)$, $J = 10.9$) y 131.8 (d, $\text{C}_p(\text{Ph}_3)$, $J = 1.7$). RMN(CDCl_3): ^1H , δ 7.99 (s, 1H, C(3)H), 8.11 (s, 1H, C(5)OH), 6.98 (d, 1H, C(6)H), 7.05 (st, 1H, C(7)H), 6.72 (st, 1H, C(8)H), 7.68 (d, 1H, C(9)H) y 7.41-7.60 (m, 15H, H(PPh_3)); ^{13}C , δ 168.6 C(1), 120.1 C(2), 125.5 C(3), 123.9 C(4), 153.7 C(5), 115.9 C(6), 127.5 C(7) 119.3 C(8), 128.8 C(9), 134.0 (d, $\text{C}_o(\text{Ph}_3)$, $J = 13.8$), 129.1 (d, $\text{C}_m(\text{Ph}_3)$, $J = 11.5$) y 131.7 $\text{C}_p(\text{Ph}_3)$; ^{31}P $\{^1\text{H}\}$, δ 36.1 (s).

[Au(PPh_3)(H-*p*-hpspa)]· H_2O (34· H_2O). H_2 -*p*-hpspa (0.039 g, $2.0 \cdot 10^{-4}$ moles), AuPPh_3Cl (0.1 g, $2.0 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (8 cm^3), KOH (0.011 g, $2.0 \cdot 10^{-4}$ moles), H_2O (2 cm^3), sólido naranja. Rendimiento 88 %. Punto de fusión: 110°C . (Encontrado: C 48.0, H 3.3, S 5.0 %. Calc. para $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{SPAu}$: C 48.2, H 3.6, S 4.8 %). MS (FAB): m/z 1409 (39 %), $[(\text{AuPPh}_3)_3\text{S}]^+$; 1113 (68), $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-p-hpspa}]^+$; 721 (25), $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$; 654 (25), $[\text{M}]^+$; y 459 (100), $[(\text{AuPPh}_3)]^+$. IR y Raman (R) (cm^{-1}): 1685 m, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1435 mf, $\delta(\text{OH})$; 1236 f, $\nu(\text{C}-\text{O})$; 1480 m, 1435 mf, $\nu(\text{PPh}_3)$.

3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

RMN (dms -d_6): ^1H , δ 12.30 (sa, 1H, C(1)OH), 8.00 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.77 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 9.70 (s, 1H, C(7)OH) y 7.47-7.63 (m, 16H, C(3)H, H(PPh $_3$)); ^{13}C , δ 171.0 C(1), 116.1 C(2), 127.1 C(3), 135.5 C(4), 130.9 C(5) y C(9), 114.6 C(6) y C(8), 157.2 C(7), 133.6 (d, C $_o$ (Ph $_3$), J = 13.8), 129.4 (d, C $_m$ (Ph $_3$), J = 10.9) y 131.9 (d, C $_p$ (Ph $_3$), J = 2.3). RMN (CDCl $_3$) ^{31}P { ^1H }, δ 35.3 (s).

[Au(PPh $_3$)(H-diBr-*o*-hpspa)] (35). H $_2$ diBr-*o*-hpspa (0.10 g, 3.0.10 $^{-4}$ moles), AuPPh $_3$ Cl (0.15 g, 3.0.10 $^{-4}$ moles), etanol (12 cm 3), KOH (0.016 g, 3.10 $^{-4}$ moles), H $_2$ O (3 cm 3), sólido amarillo. Rendimiento 68 %. Punto de fusión: 95° C. (Encontrado: C 39.9, H 2.5, S 3.6 %. Calc. para C $_{27}$ H $_{22}$ O $_4$ SBr $_2$ PAu: C 40.0, H 2.5, S 3.9 %). MS (FAB): m/z 1409 (57 %), [(AuPPh $_3$) $_3$ S] $^+$; 1268 (1), [(AuPPh $_3$) $_2$ diBr-*o*-hpspa] $^+$; 721 (27), [Au(PPh $_3$) $_2$] $^+$; y 459 (100), [(AuPPh $_3$)] $^+$. IR y Raman (R) (cm $^{-1}$): 1661 f, ν (C=O); 1436 mf, δ (OH); 1283 f, ν (C-O); 1479 m, 1436 mf, ν (PPh $_3$). RMN (dms -d_6): ^1H , δ 8.06 (s, 1H, C(3)H), 9.66 (s, 1H, C(5)OH), 7.85 (s, 1H, C(7)H), 7.72 (d, 1H, C(9)H) y 7.47-7.69 (m, 15H, H(PPh $_3$)); ^{13}C , δ 170.5 C(1), 122.7 C(2), 133.2 C(3), 127.6 C(4), 160.9 C(5), 115.9 C(6), 136.5 C(7), 109.3 C(8), 134.7 C(9), 133.8 (d, C $_o$ (Ph $_3$), J = 12.9), 129.6 (d, C $_m$ (Ph $_3$), J = 12.9) y 132.2 (d, C $_p$ (Ph $_3$), J = 2.6) y 129.0 (d, C $_i$ (Ph $_3$), J = 56.8); ^{31}P { ^1H }, δ 38.2 (s). RMN (CDCl $_3$): ^1H , δ 7.92 (s, 1H, C(3)H), 9.79 (s, 1H, C(5)OH), 7.88 (d, 1H, C(7)H), 7.66 (d, 1H, C(9)H) y 7.35-7.60 (m, 15H, H(PPh $_3$)); ^{13}C , δ 169.3 C(1), 122.6 C(2), 134.3 C(3), 126.9 C(4), 157.0 C(5), 111.4 C(6), 136.6 C(7), 112.4 C(8), 135.2 C(9), 133.9 (d, C $_o$ (Ph $_3$), J = 13.8), 129.1 (d, C $_m$ (Ph $_3$), J = 12.1) 131.8 (d, C $_p$ (Ph $_3$), J = 2.9) y 132.4 (d, C $_i$ (Ph $_3$), J = 58.6); ^{31}P { ^1H }, δ 32.2 (s).

[Au(PPh $_3$)(Hfspa)] (36). H $_2$ fspa (0.034 g, 2.0.10 $^{-4}$ moles), AuPPh $_3$ Cl (0.100 g 2.0.10 $^{-4}$ moles), etanol (8 cm 3), KOH (0.011 g, 2.0.10 $^{-4}$ moles), H $_2$ O (2 cm 3), sólido marrón claro. Rendimiento 83 %. Punto de fusión: 171° C. (Encontrado: C 47.8, H 3.2, S 5.0 %. Calc. para C $_{25}$ H $_{21}$ O $_3$ SPAu: C 47.8, H 3.0, S 5.1 %). MS (FAB): m/z 1409 (10 %), [(AuPPh $_3$) $_3$ S] $^+$; 1087 (82), [(AuPPh $_3$) $_2$ fspa] $^+$; 721 (17), [Au(PPh $_3$) $_2$] $^+$; 628 (58), [M] $^+$; y 459 (100), [(AuPPh $_3$)] $^+$. IR (cm $^{-1}$): 1659 mf, ν (C=O); 1435 f, δ (OH); 1276 m, ν (C-O); 1475 m, 1435 f, ν (PPh $_3$). RMN (dms -d_6): ^1H , δ 12.68 (sa, 1H, C(1)OH), 7.49 (d, 1H, C(5)H), 6.63 (t, 1H, C(6)H) 7.72 (d, 1H, C(7)H), 7.52-7.63 (m, 16H, C(3)H, H(Ph $_3$)); ^{13}C , δ 170.1 C(1), 123.4 C(2), 128.8 C(3), 152.4 C(4), 113.9 C(5), 112.2 C(6), 142.9 C(7), 133.8 (d, C $_o$ (Ph $_3$), J = 13.7), 129.5 (d, C $_m$ (Ph $_3$), J = 12.2) y 131.9 C $_p$ (Ph $_3$). RMN (CDCl $_3$) ^{31}P { ^1H }, δ 35.6 (s). Se obtuvieron cristales aptos para su resolución por RX de la lenta evaporación de una disolución del compuesto en acetona.

[Au(PPh $_3$)(Htspa)]·H $_2$ O (37·H $_2$ O). H $_2$ tspa (0.034 g, 2.0.10 $^{-4}$ moles), AuPPh $_3$ Cl (0.100 g 2.0.10 $^{-4}$ moles), etanol (8 cm 3), KOH (0.011 g, 2.0.10 $^{-4}$ moles), H $_2$ O (2 cm 3), sólido marrón claro. Rendimiento: 89 %. Punto de fusión: 165° C. (Encontrado: C 45.7, H 3.0, S 9.1 %. Calc. para C $_{25}$ H $_{22}$ O $_3$ S $_2$ PAu: C 45.3, H 3.3, S 9.7 %). MS (FAB): m/z 1409 (1 %), [(AuPPh $_3$) $_3$ S] $^+$; 1103 (1), [(AuPPh $_3$) $_2$ tspa] $^+$; 721 (1), [Au(PPh $_3$) $_2$] $^+$; 644 (5), [M] $^+$; y 459 (10), [(AuPPh $_3$)] $^+$. IR (cm $^{-1}$): 1656 mf, ν (C=O); 1436 f, δ (OH); 1276 f, ν (C-O); 1480 m, 1436 f, ν (PPh $_3$). RMN (dms -d_6): ^1H , δ 12.68 (sa, 1H, C(1)OH), 7.98 (s, 1H, C(3)H), 7.45 (d, 1H, C(5)H), 7.13 (t, 1H, C(6)H), 7.50-7.62 (m, 16H, C(7)H, H(Ph $_3$)); ^{13}C , δ 170.1 C(1), 126.2 C(2), 131.6 C(3), 140.1 C(4), 131.5 C(5), 128.7 C(6), 130.2 C(7) 133.8 (d, C $_o$ (Ph $_3$), J = 15.2), 129.6 (d, C $_m$ (Ph $_3$), J = 12.2) y 132.0 (d, C $_p$ (Ph $_3$), J = 3.0). RMN (CDCl $_3$) ^{31}P { ^1H }, δ 36.2 (s).

[Au(PPh₃)(H-*o*-pyspa)] (38). H₂-*o*-pyspa (0.036 g, 2.0·10⁻⁴ moles), AuPPh₃Cl (0.1 g, 2.0·10⁻⁴ moles), etanol (8 cm³), KOH (0.011 g, 2.0·10⁻⁴ moles), H₂O (2 cm³), sólido naranja. Rendimiento: 89 %. Punto de fusión: 135° C. (Encontrado: C 48.1, H 3.5, N 2.2, S 4.8 %. Calc. para C₂₆H₂₁O₂SNPAu: C 48.8, H 3.3, N 2.2, S 5.0 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (7 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1098 (21), [(AuPPh₃)₂-*o*-pyspa]⁺; 721 (14), [Au(PPh₃)₂]⁺; 639 (41), [M]⁺; y 459 (100), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1685 f, ν (C=O); 1435 mf, δ(OH); 1258 m, ν(C-O); 1480 f, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 13.00 (s, 1H, C(1)OH), 6.72 (s, 1H, C(3)H), 8.53 (d, 1H, C(5)H), 7.78 (st, 1H, C(6)H), 7.17 (st, 1H, C(7)H), 8.71 (d, 1H, C(8)H), 7.46-7.62 (m, 15H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 171.2 C(1), 137.7 C(2), 135.6 C(3), 155.2 C(4), 149.2 C(5), 134.6 C(6), 122.0 C(7), 124.8 C(8) 133.6 (d, C_o(Ph₃), J = 13.8), 129.4 (d, C_m(Ph₃), J = 11.5) y 131.8 (d, C_p(Ph₃), J = 2.3); ³¹P {¹H}, δ 40.7 (s). RMN (CDCl₃) ³¹P {¹H}, δ 36.0 (s).

[Au(PPh₃)(Hcpa)] (39). H₂cpa (0.042 g, 3.0·10⁻⁴ moles), AuPPh₃Cl (0.15 g, 3.0·10⁻⁴ moles), etanol (12 cm³), KOH (0.016 g, 3.0·10⁻⁴ moles), H₂O (3 cm³), sólido marrón claro. Rendimiento: 78 %. Punto de fusión: 65° C. (Encontrado: C 48.2, H 3.8, S 4.9 %. Calc. para C₂₅H₂₄O₂SPAu: C 48.7, H 3.9, S 5.2 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (21 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1075 (74), [(AuPPh₃)₂cpa]⁺; 721 (71), [Au(PPh₃)₂]⁺ y 459 (100), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1662 f, ν(C=O); 1436 f, δ(OH); 1272 m, ν(C-O); 1479 m, 1436 f, ν(PPh₃); 2865 m, 2869 m (R), ν_s(CH₂); 2953 m, 2955 m (R) ν_a(CH₂) RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 12.30 (sa, 1H, C(1)OH), 3.32 (m, 2H, C(4)H₂), 1.61 (m, 2H, C(5)H₂), 1.61 (m, 2H, C(6)H₂), 3.32 (m, 2H, C(7)H₂), 7.46-7.61 (m, 15H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 171.1 C(1), 121.2 C(2), 151.8 C(3), 35.5 C(4), 27.3 C(5), 25.4 C(6), 34.0 C(7), 133.7 (d, C_o(Ph₃), J = 13.7), 129.5 (d, C_m(Ph₃), J = 12.2), 132.0 C_p(Ph₃), y 129.1 (d, C_i(Ph₃), J = 56.5). RMN (CDCl₃) ³¹P {¹H}, δ 35.5 (s).

3.2.2 Síntesis de los complejos [(AuPPh₃)₂L]

Los compuestos de tipo [(AuPPh₃)₂L] se prepararon por adición de la correspondiente disolución del ácido sulfanilcarboxílico y NaOH en H₂O/metanol sobre AuPPh₃Cl disuelto en metanol en relación molar 1:2. Tras 1 hora de agitación y reflujo se eliminó el disolvente en el rotavapor, o bien, se dejaron evaporar las aguas madres, obteniéndose un sólido que se lavó con H₂O destilada y se secó a vacío. Los complejos de este tipo también pueden prepararse añadiendo AuPPh₃Cl y NaOH a una disolución del correspondiente complejo 1:1 en metanol.

[(AuPPh₃)₂pspa]·2MeOH (40·2MeOH). H₂pspa (0.045 g, 2.5·10⁻⁴ moles), AuPPh₃Cl (0.250 g 5.0·10⁻⁴ moles), metanol (20 cm³), NaOH (0.020 g, 5.0·10⁻⁴ moles), H₂O (5 cm³), sólido amarillo claro. Rendimiento: 83 %. Punto de fusión: 130° C. (Encontrado: C 48.3, H 3.7, S 2.6 %. Calc. para C₄₇H₄₄O₄SP₂Au₂: C 48.6, H 3.8, S 2.8 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (6 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1097 (24), [M]⁺; 721 (68), [Au(PPh₃)₂]⁺; y 459 (100), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1581 f, 1585 f (R), ν_a(CO₂); 1480 m, 1436 f, ν(PPh₃). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 7.50 (s, 1H, C(3)H), 8.00 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 7.30 (t, 2H, C(6)H, C(8)H), 7.11 (m, 1H, C(7)H), 7.52-7.67 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 170.9 C(1), 127.4 C(2), 141.2 C(3), 138.9 C(4), 130.0 C(5), 125.1 C(6), 128.1 C(7) 133.8 (d, C_o(Ph₃), J = 13.7), 129.4 (d, C_m(Ph₃), J = 12.2) y 131.9 C_p(Ph₃). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 8.21 (s, 1H, C(3)H), 7.85 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 7.17 (m, 1H, C(7)H), 7.27-7.54 (m, 32H, H(PPh₃)); ¹³C, δ

171.8 C(1), 129.2 C(2), 140.2 C(3), 137.7 C(4), 131.0 C(5) y C(9), 129.0 C(6) y C(8), 130.0 C(7), 134.1 (d, C_o(Ph₃), J = 13.8), 129.1 (d, C_m(Ph₃), J = 11.6) y 131.6 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 31.6 (s); 30.9(s) (a baja T^a). De la lenta evaporación de las aguas madres se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción por RX.

[(AuPPh₃)₂Clpspa]·2H₂O (41·2H₂O). H₂Clpspa (0.032 g, 1.5·10⁻⁴ moles), AuPPh₃Cl (0.15 g, 3.0·10⁻⁴ moles), metanol (12 cm³), NaOH (0.012 g, 3.0·10⁻⁴ moles), H₂O (3 cm³), sólido amarillo claro. Rendimiento: 62 %. Punto de fusión: 100° C. (Encontrado: C 45.7, H 3.1, S 2.5 %. Calc. para C₄₅H₃₉O₄SCIP₂Au₂: C 46.3, H 3.4, S 2.7 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (10 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1130 (31), [M]⁺; 721 (71), [Au(PPh₃)₂]⁺ y 459 (100), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1591 m, 1586 mf (R), ν_a(CO₂); 1480 m, 1436 f, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.80 (s, 1H, C(3)H), 7.25 (d, 1H, C(6)H), 7.30 (st, 1H, C(7)H), 7.20 (m, 1H, C(8)H), 8.11 (d, 1H, C(9)H), 7.43-7.64 (m, 30H, H(PPh₃)). RMN (CDCl₃) ¹H, δ 8.20 (s, 1H, C(3)H), 7.20 (d, 1H, C(6)H), 7.17 (st, 1H, C(7)H), 7.03 (m, 1H, C(8)H), 8.06 (d, 1H, C(9)H), 7.24-7.47 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 169.8 C(1), 125.7 C(2), 136.4 C(3), 137.0 C(4), 133.8 C(5), 129.9 C(6), 132.5 C(7), 126.8 C(8), 128.0 C(9), 134.0 (d, C_o(Ph₃), J = 14.9), 129.1 (d, C_m(Ph₃), J = 11.5) y 131.5 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 32.02 (s); 31.6 (s) (Baja T^a). Se obtuvieron cristales de **[(AuPPh₃)₂Clpspa] (41)** aptos para la resolución de su estructura mediante difracción de RX por la lenta evaporación de una disolución del compuesto en acetona.

[(AuPPh₃)₂-*o*-mpspa]·H₂O (42·H₂O). H₂-*o*-mpspa (0.032 g, 1.5·10⁻⁴ moles), AuPPh₃Cl (0.15 g, 3.0·10⁻⁴ moles), metanol (12 cm³), NaOH (0.012 g, 3.0·10⁻⁴ moles), H₂O (3 cm³), sólido amarillo. Rendimiento: 48 %. Punto de fusión: 110° C. (Encontrado: C 47.7, H 3.5, S 2.6 %. Calc. para C₄₆H₄₀O₄SP₂Au₂: C 48.1, H 3.5, S 2.8 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (5 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1127 (59), [M]⁺; 721 (53), [Au(PPh₃)₂]⁺; 668 (1), [(AuPPh₃)H-*o*-mpspa] y 459 (100), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1599 f, 1585 mf (R), ν_a(CO₂); 2834 d, ν_s(OCH₃); 1480 f, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.86 (s, 1H, C(3)H), 8.09(d, 1H, C(6)H), 6.92 (st, 1H, C(7)H), 7.16 (st, 1H, C(8)H), 6.90 (d, 1H, C(9)H), 3.70 (s, 3H, OCH₃), 7.40-7.54 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 168.8 C(1), 128.2 C(2), 132.4 C(3), 125.3 C(4), 156.9 C(5), 110.6 C(6), 130.5 C(7), 119.4 C(8), 128.9 C(9), 55.4 C(OCH₃), 133.6 (d, C_o(Ph₃), J = 13.8), 129.3 (d, C_m(Ph₃), J = 11.5), 131.9 C_p(Ph₃) y 128.5 (d, C_i(Ph₃), J = 59.2). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 8.34 (s, 1H, C(3)H), 8.26(d, 1H, C(6)H), 6.92 (st, 1H, C(7)H), 7.14 (st, 1H, C(8)H), 6.76 (d, 1H, C(9)H), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 7.30-7.53 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, δ - C(1), - C(2), 135.6 C(3), - C(4), 158.1 C(5), 110.5 C(6), 131.5 C(7), 119.7 C(8), 128.9 C(9), 55.7 C(OCH₃), 134.3 (d, C_o(Ph₃), J = 13.8), 129.4 (d, C_m(Ph₃), J = 11.5), 131.9 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 33.0 (s).

[(AuPPh₃)₂-*p*-mpspa]·2H₂O (43·2H₂O). H₂-*p*-mpspa (0.032 g, 1.5·10⁻⁴ moles), AuPPh₃Cl (0.15 g, 3.0·10⁻⁴ moles), metanol (12 cm³), NaOH (0.012 g, 3.0·10⁻⁴ moles), H₂O (3 cm³), sólido marrón claro. Rendimiento: 81 %. Punto de fusión: 90° C. (Encontrado: C 46.6, H 3.6, S 2.4 %. Calc. para C₄₆H₄₂O₅SP₂Au₂: C 47.5, H 3.6, S 2.7 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (8 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1126 (50), [M]⁺; 721 (72), [Au(PPh₃)₂]⁺ y 459 (100), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1604 f, ν_a(CO₂); 2832 d, ν_s(OCH₃); 1479 m, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.58 (s, 1H, C(3)H), 7.88 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.86 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 3.38 (s, 3H, OCH₃), 7.37-7.54 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 170.9 C(1), 113.2 C(2), 136.5 C(3), 128.0 C(4), 131.2 C(5) y C(9), 113.0 C(6) y C(8), 157.4 C(7), 55.1 C(OCH₃), 133.5 (d, C_o(Ph₃), J = 13.8), 129.2 (d, C_m(Ph₃), J = 11.5), 131.6 (d, C_p(Ph₃), J = 2.3); ³¹P {¹H}, δ 38.2 (s). RMN (CDCl₃) ³¹P {¹H}, δ 31.5 (s), 30.8 (s) (Baja T^a).

3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

[(AuPPh₃)₂-*o*-hpspa] (44). H₂-*o*-hpspa (0.030 g, 1.5·10⁻⁴ moles), AuPPh₃Cl (0.15 g, 3.0·10⁻⁴ moles), metanol (12 cm³), NaOH (0.012 g, 3.0·10⁻⁴ moles), H₂O (3 cm³), sólido amarillo. Rendimiento: 65 %. Punto de fusión: 155° C. (Encontrado: C 48.0, H 3.4, S 2.7 %. Calc. para C₄₅H₃₆O₃SP₂Au₂: C 47.8, H 3.4, S 2.8 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (94 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1112 (8), [M]⁺; 721 (43), [(PPh₃)₂Au]⁺; 654 (1), [(AuPPh₃)(H-*o*-hpspa)]⁺ y 459 (100), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1572 f, 1585 f (R) ν_a(CO₂); 1480 m, 1437 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.98 (s, 1H, C(3)H), 9.87 (s, 1H, C(5)OH), 6.84 (d, 1H, C(6)H), 7.00 (st, 1H, C(7)H), 6.78 (st, 1H, C(8)H), 7.97 (d, 1H, C(9)H), 7.34-7.53 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 168.2 C(1), 123.6 C(2), 129.7 C(3), 128.5 C(4), 156.0 C(5), 115.2 C(6), 129.1 C(7) 118.0 C(8), 128.8 C(9), 133.6 (d, C_o(Ph₃), J = 13.7), 129.3 (d, C_m(Ph₃), J = 12.2), 131.9 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 37.2 (s). La lenta evaporación de las aguas madres dio como resultado cristales aptos para la resolución de su estructura mediante difracción de RX.

[(AuPPh₃)₂-*p*-hpspa]·MeOH (45·MeOH). H₂-*p*-hpspa (0.030 g, 1.5·10⁻⁴ moles), AuPPh₃Cl (0.15 g, 3.0·10⁻⁴ moles), metanol (12 cm³), NaOH (0.012 g, 3.0·10⁻⁴ moles), H₂O (3 cm³), sólido naranja. Rendimiento: 66 %. Punto de fusión: 135° C. (Encontrado: C 47.9, H 3.3, S 2.4 %. Calc. para C₄₆H₄₀O₄SP₂Au₂: C 48.2, H 3.5, S 2.8 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (99 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1112 (28), [M]⁺; 721 (64), [Au(PPh₃)₂]⁺; 654 (2), [(AuPPh₃)(H-*p*-hpspa)]⁺ y 459 (100), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1585 m, 1585 m (R) ν_a(CO₂); 1480 m, 1436 mf ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.60 (s, 1H, C(3)H), 7.82 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.70 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), - (s, 1H, C(7)OH), 7.49-7.63 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 171.9 C(1), 129.1 C(2), 130.0 C(3), 133.2 C(4), 132.1 C(5) y C(9), 114.5 C(6) y C(8), 155.5 C(7), 133.8 (d, C_o(Ph₃), J = 13.7), 129.5 (d, C_m(Ph₃), J = 12.2) y 131.9 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 38.6 (s). RMN (CDCl₃) ³¹P {¹H}, δ 32.6 (s). Se obtuvieron cristales aptos para la resolución de su estructura mediante difracción de RX por la lenta evaporación de las aguas madres.

[(AuPPh₃)₂-diBr-*o*-hpspa]·H₂O (46·H₂O). H₂diBr-*o*-hpspa (0.51 g, 1.5·10⁻⁴ moles), AuPPh₃Cl (0.15 g, 3.0·10⁻⁴ moles), metanol (12 cm³), NaOH (0.012 g, 3.0·10⁻⁴ moles), H₂O (3 cm³), sólido dorado. Rendimiento: 58 %. Punto de fusión: 117° C. (Encontrado: C 41.8, H 2.8, S 2.2 %. Calc. para C₄₅H₃₆O₄SBr₂P₂Au₂: C 42.0, H 2.5, S 2.5 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (100 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 721 (51), [Au(PPh₃)₂]⁺ y 459 (90), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1572 f, ν_a(CO₂); 1480 f, 1436 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.00 (s, 1H, C(3)H), 9.96 (s, 1H, C(5)OH), 7.82 (s, 1H, C(7)H), 7.66 (s, 1H, C(9)H), 7.16-7.54 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, δ - C(1), 123.6 C(2), - C(3), 114.9 C(4), 152.7, C(5), 104.1 C(6), - C(7), 106.2 C(8), 138.3 C(9), 133.6 (d, C_o(Ph₃), J = 13.1), 129.4 (d, C_m(Ph₃), J = 10.2), 132.0 C_p(Ph₃) y 128.4 (d, C_i(Ph₃), J = 56.7). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 8.52 (s, 1H, C(3)H), 7.70 (s, 1H, C(5)OH), 8.06 (s, 1H, C(7)H), 7.05 (s, 1H, C(9)H), 7.30-7.53 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, δ - C(1), - C(2), - C(3), 124.5 C(4), 152.2 C(5), - C(6), - C(7), 110.5 C(8), - C(9), 133.9 (d, C_o(Ph₃), J = 12.6), 129.2 (d, C_m(Ph₃), J = 10.9) y 131.9 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 31.5 (s), 30.2 (s) (Baja T^a). De la lenta evaporación de las aguas madres se obtuvieron cristales de [(AuPPh₃)₂-diBr-*o*-hpspa] (46) aptos para su determinación estructural mediante difracción de RX.

[(AuPPh₃)₂fspa]·2H₂O (47·2H₂O). H₂fspa (0.026 g, 1.5·10⁻⁴ moles), AuPPh₃Cl (0.150 g, 3.0·10⁻⁴ moles), metanol (12 cm³), NaOH (0.012 g, 3.0·10⁻⁴ moles), H₂O (3 cm³), sólido marrón claro. Rendimiento: 64 %. Punto de fusión: 120° C. (Encontrado: C 45.9, H 3.1, S 2.8 %. Calc. para C₄₃H₃₈O₅SP₂Au₂: C 46.0, H 3.4, S 2.8 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (9 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1087 (100), [M]⁺; 721 (71), [Au(PPh₃)₂]⁺; 627 (5), [(AuPPh₃)(Hfspa)]⁺; y 459 (94), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1581 m, 1585 m (R), ν_a(CO₂); 1478 m, 1478 m (R), 1436 f, ν(PPh₃). RMN

(dms_o-d₆): ¹H, δ 7.44 (s, 1H, C(3)H), 7.20 (d, 1H, C(5)H), 6.51 (t, 1H, C(6)H), 7.48-7.62 (m, 31H, C(7)H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 171.2 C(1), 118.7 C(2), 128.7 C(3), 154.4 C(4), 111.8 C(5), 110.0 C(6), 140.6 C(7), 133.8 (d, C_o(Ph₃), J = 13.7), 129.5 (d, C_m(Ph₃), J = 10.7), 132.0 C_p(Ph₃) y 129.0 (d, C_i(Ph₃), J = 59.5). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 7.20 (d, 1H, C(5)H), 6.42 (t, 1H, C(6)H), 8.07 (d, 1H, C(7)H), 7.25-7.53 (m, 31H, C(3)H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 170.7 C(1), - C(2), 129.5 C(3), 152.8 C(4), 113.4 C(5), 111.5 C(6), 142.4 C(7), 134.1 (d, C_o(Ph₃), J = 13.7), 129.1 (d, C_m(Ph₃), J = 12.2) y 131.6 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 32.0 (s). La lenta evaporación de una disolución metanólica del compuesto dio como resultado cristales de [(AuPPh₃)₂fspa] (47) aptos para la resolución de su estructura mediante difracción de RX.

[(AuPPh₃)₂tspa] (48). H₂tspa (0.026 g, 1.5·10⁻⁴ moles), AuPPh₃Cl (0.150 g 3.0·10⁻⁴ moles), metanol (12 cm³), NaOH (0.012 g, 3.0·10⁻⁴ moles), H₂O (3 cm³), sólido dorado. Rendimiento: 74 %. Punto de fusión: 105° C. (Encontrado: C 46.5, H 3.4, S 5.6 %. Calc. para C₄₃H₃₄O₂S₂P₂Au₂: C 46.0, H 3.2, S 5.7 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (1 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1103 (43), [M]⁺; 721 (69), [Au(PPh₃)₂]⁺; 644 (2), [(AuPPh₃)(Htspa)]⁺; y 459 (100), [(AuPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1571 m, ν_a(CO₂); 1478 d, 1434 m, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 8.18 (s, 1H, C(3)H), 7.18 (t, 1H, C(6)H), 7.70 (d, 1H, C(7)H), 7.34-7.58 (m, 31H, C(5)H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 168.4 C(1), 126.6 C(2), 134.3 C(3), 140.5 C(4), 132.1 C(5), 126.4 C(6), 131.5 C(7), 133.7 (d, C_o(Ph₃), J = 13.7), 129.2 (d, C_m(Ph₃), J = 12.2), 132.1 C_p(Ph₃) y 128.7 (d, C_i(Ph₃), J = 59.5). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 8.46 (s, 1H, C(3)H), 7.08 (t, 1H, C(6)H), 7.68 (d, 1H, C(7)H), 7.23-7.50 (m, 31H, C(5)H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 170.4 C(1), 126.7 C(2), 133.9 C(3), 141.0 C(4), 132.0 C(5), 128.3 C(6), 131.9 C(7), 134.0 (d, C_o(Ph₃), J = 13.8), 129.1 (d, C_m(Ph₃), J = 12.0), 131.5 (d, C_p(Ph₃), J = 2.3) y 128.7 (d, C_i(Ph₃), J = 59.5); ³¹P {¹H}, δ 32.6 (s). Se obtuvieron de la lenta evaporación de las aguas madres cristales de [(AuPPh₃)₂tspa]·2MeOH (48·2MeOH) aptos para su estudio estructural por difracción de RX.

[(AuPPh₃)₂-o-pyspa]·2H₂O (49·2H₂O). H₂-o-pypspa (0.18 g, 1.5·10⁻⁴ moles), AuPPh₃Cl (0.15 g, 3.0·10⁻⁴ moles), metanol (12 cm³), NaOH (0.012 g, 3.0·10⁻⁴ moles), H₂O (3 cm³), sólido naranja. Rendimiento: 64 %. Punto de fusión: 120° C. (Encontrado: C 46.4, H 3.1, N 1.4, S 3.0 %. Calc. para C₄₄H₄₅O₄SNP₂Au₂: C 46.6, H 3.5, N 1.2, S 2.8 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (18 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1098 (12), [M]⁺; 721 (68), [Au(PPh₃)₂]⁺; 639 (2), [(AuPPh₃)(H-o-pyspa)] y 459 (100), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1579 mf, 1585 f (R), ν_a(CO₂); 1479 f, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 6.26 (s, 1H, C(3)H), 8.44 (d, 1H, C(5)H), 7.69 (st, 1H, C(6)H), 7.00 (t, 1H, C(7)H), 8.68 (d, 1H, C(8)H), 7.43-7.60 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 172.1 C(1), 134.8 C(2), 123.3 C(3), 156.2 C(4), 148.0 C(5), 120.5 C(6), 118.9 C(7), 119.7 C(8), 133.7 (d, C_o(Ph₃), J = 13.8), 129.3 (d, C_m(Ph₃), J = 9.2), 131.7 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 38.8 (s). RMN (CDCl₃) ³¹P {¹H}, δ 32.4 (s).

[(AuPPh₃)₂cpa] (50). H₂cpa (0.024 g, 1.5·10⁻⁴ moles), AuPPh₃Cl (0.15 g, 3.0·10⁻⁴ moles), metanol (12 cm³), NaOH (0.012 g, 3.0·10⁻⁴ moles), H₂O (3 cm³), sólido blanco, rendimiento: 73 %. Punto de fusión: 156° C. (Encontrado: C 47.9, H 3.2, S 3.1 %. Calc. para C₄₃H₄₁O₂SP₂Au₂: C, 48.0; H, 3.6; S, 3.0 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (36 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1074 (28), [M]⁺; 721 (69), [Au(PPh₃)₂]⁺ y 459 (100), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1579 mf, 1585 f (R), ν_a(CO₂); 1481 m, 1436 f, ν(PPh₃); 2863 d, 2865 d (R), ν(CH₂)_s; 2956 m, 2956 d (R), ν(CH₂)_a. RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 3.00 (m, 2H, C(4)H₂), 1.68 (m, 2H, C(5)H₂), 1.68 (m, 2H, C(6)H₂), 2.80 (m, 2H, C(7)H₂) y 7.35-7.59 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, no determinado; ³¹P {¹H}, δ 36.8 (s). RMN (CDCl₃) ³¹P {¹H}, δ 31.9 (s), 31.1 (s) (Baja T^a). La lenta evaporación de las aguas madres dio como resultado cristales aptos para la resolución de su estructura mediante difracción de RX.

3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

3.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.3.1 Determinación de puntos de fusión

Los puntos de fusión se determinaron como se describe en el Capítulo 2 de esta memoria. Los resultados obtenidos se especifican en la síntesis de cada compuesto.

3.3.2 Análisis químico

Se determinaron de acuerdo con lo descrito en el Capítulo 2. Los resultados experimentales obtenidos, junto con los valores teóricos que se requieren para las distintas estequiometrías propuestas, se reflejan en la síntesis de cada compuesto.

3.3.3 Solubilidad

Una vez caracterizados, se estudió la solubilidad de los complejos en disolventes de diferente constante dieléctrica. Los resultados se recogen en la Tabla 3.1.

3.3.4 Espectros de masas

Los espectros FAB de ion positivo se registraron en un espectrómetro Micromass Autospec, empleando como matriz alcohol 3-nitrobenzil (MNBA). Para la identificación de los picos metalados se utilizó el isótopo ^{197}Au . Los espectros de Electrospray de ion positivo se registraron en un espectrómetro HP-Serie 1100-MSD empleando como tampón ácido fórmico. La muestra se inyecta directamente en una corriente de flujo, sin una separación previa en columna. Los resultados obtenidos se especifican en la síntesis de cada compuesto y los espectros se recogen en el apéndice.

3.3.5 Espectroscopia IR

Los espectros IR se registraron como se describe en el Capítulo 2. Los datos de mayor significación se indican en el apartado de síntesis utilizando para la intensidad de las bandas las abreviaturas **mf** = muy fuerte; **f** = fuerte; **m** = media; **d** = débil; **h** = hombro y **a** = ancha. Estos espectros se recogen en el apéndice.

3.3.6 Espectroscopia Raman

Los espectros se registraron como se describe en el Capítulo 2. Los datos de mayor significación se indican en el apartado de síntesis y los espectros se recogen en el apéndice.

Tabla 3.1. Solubilidad de los compuestos 29-50 en algunos disolventes comunes.

Compuesto	Agua	MeOH	EtOH	Acetona	DMSO	CHCl ₃	Et ₂ O
[Au(PPh ₃)(Hpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[Au(PPh ₃)(HClpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -mpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[Au(PPh ₃)(H- <i>p</i> -mpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -hpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[Au(PPh ₃)(H- <i>p</i> -hpspa)·H ₂ O]	I	S	S	S	S	S	I
[Au(PPh ₃)(H-diBr- <i>o</i> -hpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[Au(PPh ₃)(Hfspsa)]	I	S	S	S	S	S	I
[Au(PPh ₃)(Htspa)·H ₂ O]	I	PS	PS	PS	S	S	I
[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -pyspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[Au(PPh ₃)(Hcpa)]	I	S	S	S	S	S	I
[(AuPPh ₃) ₂ pspa]·2MeOH	I	S	S	S	S	S	I
[(AuPPh ₃) ₂ Clpspa]·2H ₂ O	I	S	S	S	S	S	I
[(AuPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -mpspa]·H ₂ O	I	S	S	S	S	S	I
[(AuPPh ₃) ₂ - <i>p</i> -mpspa]·2H ₂ O	I	S	S	S	S	S	I
[(AuPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -hpspa]	I	S	PS	S	S	S	I
[(AuPPh ₃) ₂ - <i>p</i> -hpspa]·MeOH	I	S	S	S	S	S	I
[(AuPPh ₃) ₂ -diBr- <i>o</i> -hpspa]·H ₂ O	I	S	PS	PS	PS	PS	I
[(AuPPh ₃) ₂ fspsa]·2H ₂ O	I	S	S	S	S	S	I
[(AuPPh ₃) ₂ tspa]	I	S	S	S	S	S	I
[(AuPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -pyspa]·2H ₂ O	I	S	S	S	S	S	I
[(AuPPh ₃) ₂ cpa]	I	S	PS	S	PS	S	I

I = insoluble; PS = parcialmente soluble; S = soluble.

3.3.7 Espectroscopia de RMN

Los espectros de RMN de ¹H se registraron en los espectrómetros BRUKER AMX-300 o Varian Mercury 300 a 300.141 MHz o bien en un espectrómetro Varian Inova 400 a 400 MHz y los desplazamientos químicos, en ppm, fueron referidos a TMS usando la señal del disolvente (2.49 ppm, dmsó-d₆ y 7.26 ppm, cloroformo-d₃). Los espectros de RMN de ¹³C se registraron a 75.46 ó 125.76 MHz y los desplazamientos químicos, en ppm, se refirieron también a TMS usando la señal del disolvente (39.50 ppm para dmsó-d₆ y 77.0 ppm CDCl₃) como referencia externa. Los espectros bidimensionales ¹H-¹H COSY y ¹H-¹³C HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) y HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence) utilizados para la correcta asignación de las señales se registraron en un espectrómetro Varian Inova 400 a

400 MHz. Los espectros de ^{31}P se registraron en un espectrómetro Bruker AMX 500 a 202.46 MHz en tubos de 5mm de diámetro y los desplazamientos químicos, en ppm, fueron referidos utilizando H_3PO_4 (85%) como referencia externa.

Los registros espectrales se llevaron a cabo en la Unidad de Resonancia Magnética Nuclear de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela. Los resultados obtenidos se indican en la síntesis de cada compuesto y los espectros se recogen en el apéndice.

3.3.8 Difracción de rayos X

Los datos cristalográficos de los compuestos $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HClpspa})]$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}o\text{-mpspa})]$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}p\text{-mpspa})] \cdot \frac{2}{3}\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hfspsa})]$, $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{pspa}] \cdot 2\text{MeOH}$, $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{Clpspa}]$, $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}o\text{-hpspa}]$, $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}p\text{-hpspa}] \cdot \text{MeOH}$, $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-diBr-}o\text{-hpspa}]$, $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{fspsa}]$, $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{tspsa}] \cdot 2\text{MeOH}$ y $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{cpsa}]$ se tomaron a 293 K en un difractómetro Bruker Smart CCD con radiación $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Las medidas se llevaron a cabo en la Unidad de Difracción de RX del CACTI de la Universidad de Vigo.

Un resumen de los datos cristalográficos y de refinamiento más relevantes se recoge en las Tablas 3.2 y 3.3. Se efectuaron correcciones para los efectos de Lorentz, polarización^[1] y absorción.^[2]

Excepto los casos en los que se especifican expresamente, la metodología general consistió en la aplicación de métodos directos^[2] para la resolución de la estructura. En el último ciclo de refinamiento se consideraron todos los átomos pesados con parámetros anisotrópicos de temperatura y, en el caso de los átomos de hidrógeno con parámetros geométricos y factores isotrópicos de temperatura dependientes del átomo pesado al que están unidos.^[3]

En $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HClpspa})]$ (**30**) los átomos de hidrógeno se calcularon geoméricamente excepto los unidos al grupo carboxilato que se refinaron isotrópicamente.

En $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}p\text{-mpspa})] \cdot \frac{2}{3}\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**32**· $\frac{2}{3}\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) el átomo de hidrógeno del grupo carboxilato está desordenado, este se modeló fijando un factor de ocupación del 50% para el átomo de hidrógeno en los dos oxígenos del grupo ácido carboxílico. Este modelo está en concordancia con la distancia C-O observada. Se utilizó el programa SQUEEZE^[4] para corregir los datos de reflexión de la dispersión difusa debida al desorden en las moléculas de disolvente. El número de moléculas de acetona se estimó en base al número de electrones excluidos por celdilla unidad en (**32**· $\frac{2}{3}\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).

Por otra parte, la estructura del complejo dinuclear $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{pspa}] \cdot 2\text{MeOH}$ (**40**·**2MeOH**), se resolvió por el método del átomo pesado. Todos los átomos pesados fueron refinados anisotrópicamente excepto el O2M y los grupos CH_3 (C2A y C2B: dos grupos con desorden) que se refinaron isotrópicamente. Además, el factor de temperatura de los dos grupos desordenados se refinó conjuntamente. Los átomos de hidrógeno se calcularon geoméricamente y posteriormente se refinaron usando el método “riding model” (HFIX 43) excepto los hidrógenos de los grupos alcohol que fueron localizados en el mapa de diferencias de Fourier y refinados isotrópicamente (H1ME) o se fijaron sus coordenadas (H2ME). Una de las moléculas de metanol (la unida débilmente por enlace de hidrógeno al O12) está desordenada. El desorden radica fundamentalmente en el grupo metilo y fue interpretado suponiendo que este grupo se sitúa en dos posiciones, cada una de ellas con un 50% de ocupación.

Para la resolución de la estructura del complejo $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{tspa}] \cdot \text{MeOH}$ (**48**·**2MeOH**), se utilizó el programa SQUEEZE^[4] para corregir los datos de reflexión de la dispersión difusa debida al desorden en la molécula de metanol. Los grupos fenilo se refinaron como hexágonos rígidos con distancias C-C de 1.39 Å, la mayoría de los átomos no H se trataron utilizando parámetros de temperatura anisotrópicos en el último ciclo de refinamiento. Los átomos de hidrógeno del MeOH se localizaron y refinaron isotrópicamente.

En el caso de la estructura de $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{cpa}]$ (**50**) los átomos de carbono C5 y C6 fueron refinados con un factor de temperatura común a los dos átomos.

Tabla 3.2. Datos cristalográficos para: [Au(PPh₃)(HCl)pspa] (**30**), [Au(PPh₃)(H-*o*-mpspa)] (**31**), [Au(PPh₃)(H-*p*-mpspa)]· $\frac{2}{3}$ C₃H₆O (**32**· $\frac{2}{3}$ C₃H₆O), y [Au(PPh₃)(Hfspa)] (**36**).

Compuesto	[Au(PPh ₃)(HCl)pspa] (30)	[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -mpspa)] (31)	[Au(PPh ₃)(H- <i>p</i> -mpspa)]· $\frac{2}{3}$ C ₃ H ₆ O (32· $\frac{2}{3}$ C ₃ H ₆ O)	[Au(PPh ₃)(Hfspa)] (36)
Fórmula empírica	C ₂₇ H ₂₁ AuClO ₂ PS	C ₂₈ H ₂₄ AuO ₃ PS	C ₃₀ H ₂₈ AuO _{3,67} PS	C ₂₅ H ₂₀ AuO ₃ PS
Masa molecular	672.88	668.47	707.19	628.41
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Ortorrómico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P-1	Pnna	P2(1)/n
a (Å)	9.0205(9)	9.3009(7)	15.1958(19)	11.2143(16)
b (Å)	9.0880(9)	10.8397(9)	34.417(5)	27.397(4)
c (Å)	16.3565(16)	13.0102(11)	11.2265(15)	15.353(2)
β (°)	75.345(2)	97.425(2)	90	91.373(3)
Volumen (Å ³)	1243.4(2)	1269.51(18)	5871.4(13)	4715.6(12)
Z	2	2	8	8
Densidad calculada (Mg/m ³)	1.797	1.749	1.600	1.770
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	6.194	5.967	5.167	6.419
Tamaño del cristal (mm ³)	0.31 x 0.28 x 0.21	0.27 x 0.24 x 0.19	0.28 x 0.26 x 0.11	0.18 x 0.10 x 0.9
Intervalo de θ para los datos (°)	2.34-28.00	1.58-28.04	2.33-28.05	1.49-28.02
Intervalo de los índices	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 10	-12 ≤ h ≤ 7, -14 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 17	-16 ≤ h ≤ 20, -45 ≤ k ≤ 44, -14 ≤ l ≤ 10	-13 ≤ h ≤ 14, -33 ≤ k ≤ 36, -19 ≤ l ≤ 20
Reflexiones medidas	7859	8030	32192	24394
Reflexiones únicas, R	5463 [R(int)= 0.0296]	5593 [R(int) = 0.0472]	7005 [R(int) = 0.1071]	10287[R(int)= 0.0944]
Final R1, wR2 [I>2 σ (I)]	0.0387, 0.0935	0.0433, 0.0839	0.0482, 0.1016	0.0566, 0.0743
(Todos los datos)	0.0458, 0.0960	0.0641, 0.0894	0.1029, 0.1115	0.2698, 0.1083

Tabla 3.3 Datos cristalográficos para: [(AuPPh₃)₂pspa]·2MeOH (**40·2MeOH**), [(AuPPh₃)₂Clpsa] (**41**), [(AuPPh₃)₂-*o*-hpsa] (**44**) [(AuPPh₃)₂-*p*-hpsa]·MeOH (**45·MeOH**).

Compuesto	[(AuPPh ₃) ₂ pspa]·2MeOH (40·2MeOH)	[(AuPPh ₃) ₂ Clpsa] (41)	[(AuPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -hpsa] (44)	[(AuPPh ₃) ₂ - <i>p</i> -hpsa]·MeOH (45·MeOH)
Fórmula empírica	C ₄₃ H ₃₄ Au ₂ O ₃ P ₂ S	C ₄₅ H ₃₅ Au ₂ ClO ₂ P ₂ S	C ₄₅ H ₃₇ Au ₂ O ₃ P ₂ S	C ₄₆ H ₃₉ Au ₂ O ₄ P ₂ S
Masa molecular	1160.76	1131.16	1113.68	1143.71
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/c	P2(1)/n	P2(1)/c	P2(1)/c
a (Å)	21.6565(12)	13.0049(16)	9.7924(10)	21.7949(18)
b (Å)	13.3177(7)	12.0584(14)	11.2529(12)	13.2101(12)
c (Å)	16.1638(9)	29.205(4)	37.813(4)	16.4099(14)
β (°)	110.8850(10)	92.979	95.957(3)	111.396(2)
Volumen (Å ³)	4356.8(4)	4573.7(9)	4144.2(8)	4399.0(7)
Z	4	4	4	4
Densidad calculada (Mg/m ³)	1.770	1.643	1.785	1.727
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	6.890	6.615	7.238	6.823
Tamaño del cristal (mm ³)	0.25 x 0.22 x 0.10	0.22 x 0.15 x 0.07	0.18 x 0.13 x 0.08	0.16 x 0.14 x 0.04
Intervalo de θ para los datos (°)	1.83-28.02	2.19- 28.09	1.89-28.11	1.84- 28.02
Intervalo de los índices	-24 ≤ h ≤ 28, -10 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 20	-17 ≤ h ≤ 17, -15 ≤ k ≤ 10, -38 ≤ l ≤ 38	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -30 ≤ l ≤ 49	-28 ≤ h ≤ 27, -15 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 21
Reflexiones medidas	24708	22784	22296	24150
Reflexiones únicas, R	9848 [R(int) = 0.0945]	10042 [R(int) = 0.1319]	9247 [R(int) = 0.1263]	9922 [R(int) = 0.1203]
Final R1, wR2 [I > 2 σ (I)]	0.0457, 0.0908	0.0615, 0.1054	0.0577, 0.1049	0.0691, 0.1389
(Todos los datos)	0.0882, 0.0992	0.2953, 0.1364	0.2137, 0.1376	0.2654, 0.1806

Tabla 3.3 (Continuación) Datos cristalográficos para:] [(AuPPh₃)₂-diBr-*o*-hpspa] (46), [(AuPPh₃)₂fspa] (47), [(AuPPh₃)₂tspa]·2MeOH (48·2MeOH) y [(AuPPh₃)₂cpa] (50).

Compuesto	[(AuPPh ₃) ₂ -diBr- <i>o</i> -hpspa] (46)	[(AuPPh ₃) ₂ fspa] (47)	[(AuPPh ₃) ₂ tspa]·2MeOH (48·2MeOH)	[(AuPPh ₃) ₂ cpa] (50)
Fórmula empírica	C ₄₅ H ₃₄ Au ₂ Br ₂ O ₃ P ₂ S	C ₄₃ H ₃₄ Au ₂ O ₃ P ₂ S	C ₄₅ H ₄₂ Au ₂ O ₄ P ₂ S ₂	C ₄₃ H ₃₈ Au ₂ O ₂ P ₂ S
Masa molecular	1270.48	1086.64	1166.78	1074.67
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P-1	P2(1)/c	P2(1)/c	P-1
a (Å)	13.175(9)	9.8209(8)	21.106(3)	12.4085(18)
b (Å)	13.730(10)	17.8496(15)	13.354(2)	12.5619(17)
c (Å)	14.817(11)	22.7002(19)	16.268(2)	13.9127(19)
β (°)	71.251(13)	92.495(2)	111.560(3)	74.162(3)
Volumen (Å ³)	2320(3)	3975.6(6)	4264.4(11)	1997.0(5)
Z	2	4	4	2
Densidad calculada (Mg/m ³)	1.819	1.815	1.817	1.787
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	8.188	7.543	7.087	7.505
Tamaño del cristal (mm ³)	0.19 x 0.15 x 0.04	0.47 x 0.30 x 0.15	0.06 x 0.06 x 0.05	0.17 x 0.09 x 0.06
Intervalo de θ para los datos (°)	1.47-26.42	1.45-28.11	1.84-28.05	1.55-28.12
	-16 ≤ h ≤ 16	-7 ≤ h ≤ 12	-26 ≤ h ≤ 27	-16 ≤ h ≤ 15
Intervalo de los índices	-17 ≤ k ≤ 17	-23 ≤ k ≤ 23	-17 ≤ k ≤ 17,	-13 ≤ k ≤ 16,
	-18 ≤ l ≤ 18	-29 ≤ l ≤ 30	-21 ≤ l ≤ 16	-17 ≤ l ≤ 18
Reflexiones medidas	25952	22785	21094	10946
Reflexiones únicas, R	9848 [R(int) = 0.0945]	9005 [R(int) = 0.0924]	9146 [R(int) = 0.1183]	7724 [R(int) = 0.0681]
Final R1, wR2 [I > 2 σ (I)]	0.0457, 0.0908	0.0590, 0.1365	0.0625, 0.1477	0.0554, 0.1172
(Todos los datos)	0.0882, 0.0992	0.1160, 0.1511	0.2542, 0.1821	0.1992, 0.1397

3.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.4.1 Complejos $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$

Estos complejos se prepararon añadiendo AuPPh_3Cl a una disolución del ácido sulfanilcarboxílico adecuado y KOH en etanol y se identificaron mediante análisis químico y espectrometría de masas.

Los espectros de masas FAB^+ de los complejos muestran la señal del ión molecular $[\text{M}]^+$ además de otros fragmentos, que, como en sistemas similares,^[5] son indicativos de la ruptura de los enlaces Au-S y Au-P.

En procesos de recristalización, se lograron obtener cristales adecuados para su difracción de rayos X para $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HClpspa})]$ (**30**), $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-o-mpspa})]$ (**31**), $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-p-mpspa})] \cdot \frac{2}{3}\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**32**· $\frac{2}{3}\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) y $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hfspa})]$ (**36**). A continuación se describen las estructuras de estos compuestos

3.4.1.1 Descripción de las estructuras

3.4.1.1.1 $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HClpspa})]$ (**30**)

La unidad asimétrica del cristal de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HClpspa})]$ (**30**) contiene dos moléculas que se unen mediante interacciones de enlace hidrógeno entre los grupos CO_2H . La **Fig. 3.1** muestra ambas moléculas y los parámetros estructurales más significativos se listan en la Tabla 3.4.

El átomo de Au está coordinado al átomo de S del grupo tiolato de HClpspa y al átomo de P de PPh_3 en una disposición prácticamente lineal ($\text{P-Au-S} = 174.73(5)^\circ$). Las distancias de enlace Au-S y Au-P son próximas a las encontradas en otros sistemas con fragmentos S-Au-P.^[6,7] La distancia Au-O(1) [2.786(4) Å] es menor que la suma de los radios de Van der Waals para Au y O (3.20 Å)^[8] y esto sugiere una débil interacción, que puede ser responsable de la pequeña desviación de la linealidad del ángulo P-Au-S.

En el fragmento HClpspa las distancias de enlace C-S son análogas a las encontradas en $(\text{Htspa})_2$ (ver Capítulo 2) y en complejos con ligandos similares^[6,9,10] y, además, están cerca de la distancia teórica para un enlace C-S sencillo, 1.81 Å.^[11] En ambas moléculas el fragmento HClpspa exhibe una configuración Z en torno al enlace C(2)-C(3), y el átomo de Cl del anillo se sitúa en *trans* con respecto al átomo de S.

Los parámetros de enlace hidrógeno para el enlace O(2)-H(2)...O(1)#1 son [0.97(9),

1.69(9), 2.663(6) Å, 173°]. Los valores de las distancias C-O (Tabla 3.4) para los grupos COOH comprometidos en este enlace están comprendidos en el margen de distancias típicas [C=O entre 1.21-1.25 Å y C-O entre 1.31-1.35 Å]^[12] para lo que se considera un puente ácido carboxílico ordenado, es decir, con enlaces C=O y C-OH.

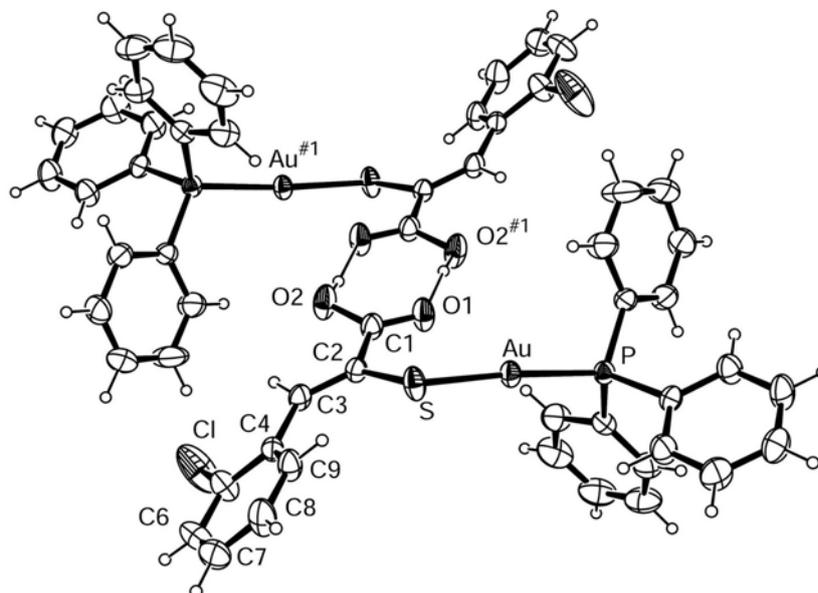


Fig. 3.1. Interacción de enlace hidrógeno entre las dos moléculas de la unidad asimétrica de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HCl})\text{pspa}]$.

Comparando la estructura con las de otros sulfanilcarboxilatos de trifenilfosfinaoro(I) que han sido caracterizados por difracción de RX $\{[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{SCH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{H})]^{[13]}$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{H})]^{[14]}$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{SCMe}_2\text{CO}_2\text{H})]^{[14]}$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})]^{[5]}$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(2\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})]^{[15,16]}$ y $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(6\text{-Hmna})]^{[13]}\}$ se aprecia que, si bien las distancias de enlace Au-S y Au-P son similares, existe una variedad considerable en cuanto a sus interacciones intermoleculares. En $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{SCH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{H})]^{[13]}$ y $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{SCMe}_2\text{CO}_2\text{H})]^{[14]}$ el átomo de oro está coordinado a átomos de S y P en una disposición P-Au-S esencialmente lineal; el enlace hidrógeno entre el grupo ácido carboxílico y una molécula vecina origina un dímero. En $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{H})]^{[14]}$ la interacción $\text{Au}\cdots\text{S}$ entre moléculas vecinas, junto con enlaces de hidrógeno entre grupos CO_2H originan una estructura polimérica. $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(6\text{-Hmna})]^{[13]}$ (6-H₂mna = ácido 6-sulfanilnicotínico) posee una estructura polimérica basada en interacciones π - π stacking y en enlaces hidrógeno.

Tabla 3.4. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) para [Au(PPh₃)(HClpspa)] (**30**).

(a). Entorno del átomo de Au

Au-P	2.2489(13)	P-Au-S	174.73(5)
Au-S	2.2957(14)	P-Au-O(1)	111.11(9)
Au-O(1)	2.786(4)	S-Au-O(1)	73.76(9)

(b). HClpspa

S-C(2)	1.751(5)	O(1)-C(1)-O(2)	120.7(5)
O(1)-C(1)	1.210(7)	O(1)-C(1)-C(2)	124.5(5)
O(2)-C(1)	1.315(7)	O(2)-C(1)-C(2)	114.9(5)
C(1)-C(2)	1.491(8)	C(3)-C(2)-C(1)	117.5(5)
C(2)-C(3)	1.335(7)	C(3)-C(2)-S	125.1(4)
C(3)-C(4)	1.470(7)	C(1)-C(2)-S	117.4(4)
		C(2)-C(3)-C(4)	130.3(5)

3.4.1.1.2 [Au(PPh₃)(H-*o*-mpspa)] (**31**)

La estructura es similar a la anterior. Como en ella, la unidad asimétrica del cristal de [Au(PPh₃)(H-*o*-mpspa)] (**31**) contiene dos moléculas que se unen mediante interacciones de enlace hidrógeno entre los grupos CO₂H. La **Fig. 3.2** muestra ambas moléculas y los parámetros estructurales más significativos se listan en la Tabla 3.5.

En ambas moléculas el átomo de Au se coordina a los átomos de S y P en una disposición que se desvía de la linealidad más de lo que ocurría en (**30**) (P-Au-S = 169.34(6)°). La distancia Au(1)-O(1) [2.902(4) Å] es ligeramente menor que la suma de los radios de Van der Waals del Au y O (3.20 Å)^[8] lo que, como en (**30**), sugiere una débil interacción que puede ser responsable de la desviación de la linealidad del ángulo P-Au-S. Las distancias Au-S y Au-P están próximas, de nuevo, a los valores encontrados en (**30**) y en otros compuestos con fragmentos S-Au-P.^[7]

En el fragmento H-o-mpsapa, como en (30), la distancia de enlace C-S se acerca a la de un enlace sencillo. En ambas moléculas, el fragmento H-o-mpsapa exhibe una configuración Z en torno al enlace C(2)-C(3).

Los parámetros de enlace de hidrógeno son [0.84, 1.77, 2.602(6) Å, 172.1°] para O(2)-H(2)...O(1)#1. Los valores de las distancias C-O en el grupo COOH (Tabla 3.5) sugieren, de nuevo que se trata de un fragmento ácido carboxílico dímmero ordenado.

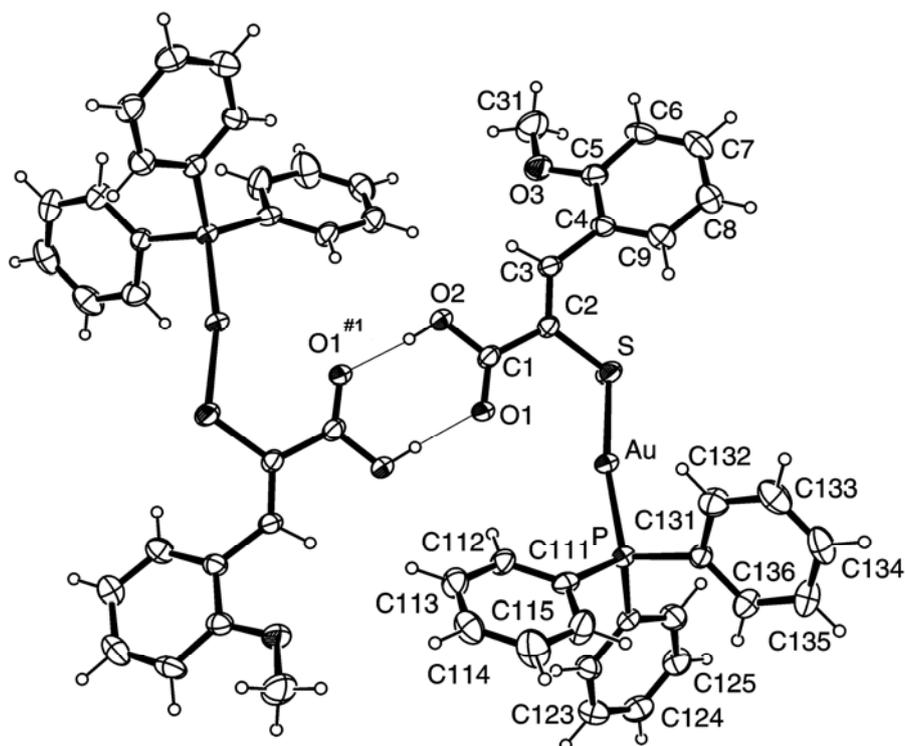


Fig. 3.2. Interacción de enlace hidrógeno en [Au(PPh₃)(H-o-mpsapa)].

Tabla 3.5. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) para [Au(PPh₃)(H-*o*-mpspa)] (31).

(a). Entorno del átomo de Au			
Au-P	2.2527(17)	P-Au-S	169.34(6)
Au-S	2.2961(19)	P-Au-O(1)	119.85(10)
Au-O(1)	2.902(4)	S-Au-O(1)	70.81(10)
(b). H- <i>o</i> -mpspa			
S-C(2)	1.753(6)	O(1)-C(1)-O(2)	121.2(6)
O(1)-C(1)	1.199(7)	O(1)-C(1)-C(2)	125.2(5)
O(2)-C(1)	1.326(7)	O(2)-C(1)-C(2)	113.6(6)
C(1)-C(2)	1.493(8)	C(3)-C(2)-C(1)	118.7(5)
C(2)-C(3)	1.327(8)	C(3)-C(2)-S	124.1(5)
C(3)-C(4)	1.481(8)	C(1)-C(2)-S	117.1(5)
		C(2)-C(3)-C(4)	128.9(6)

3.4.1.1.3 [Au(PPh₃)(H-*p*-mpspa)]·²/₃C₃H₆O (32·²/₃C₃H₆O)

El cristal de [Au(PPh₃)(H-*p*-mpspa)]·²/₃C₃H₆O (32·²/₃C₃H₆O) está formado por moléculas [Au(PPh₃)(H-*p*-mpspa)] que se unen mediante interacciones de enlace de hidrógeno entre los grupos CO₂H. La Fig. 3.3 muestra ambas moléculas, los parámetros estructurales más significativos se listan en la Tabla 3.6.

De nuevo, el átomo de Au, se coordina a los átomos de S y P en una disposición prácticamente lineal (P(1)-Au(1)-S(1) = 174.31(7)°). La distancia Au(1)-O(1) [3.014(5) Å] es ligeramente menor a la suma de los radios de Van der Waals para Au y O (3.20 Å)^[8] lo que, como en (30) y en (31) sugiere una débil interacción que puede ser responsable de la ligera desviación de la linealidad del ángulo P-Au-S. Las distancias AuS y Au-P están próximas, de nuevo, a los valores encontrados en (30), (31) y en otros compuestos con fragmentos S-Au-P.^[7]

En el fragmento H-*p*-mpspa, como en **(31)** la distancia de enlace C-S se acerca a la de un enlace sencillo. El fragmento H-*p*-mpspa exhibe una configuración Z en torno al enlace C(2)-C(3).

Los parámetros de enlace de hidrógeno para O(2)-H(2)...O(2)#1 (#1 $x, -y+1/2, -z+3/2$) son [0.82, 1.81, 2.610(10) Å, 164.7°]. Las longitudes de enlace C-O en cada grupo CO₂H (Tabla 3.6) son muy próximas y sugieren ahora que este dímero encaja en la categoría de desordenado.^[12]

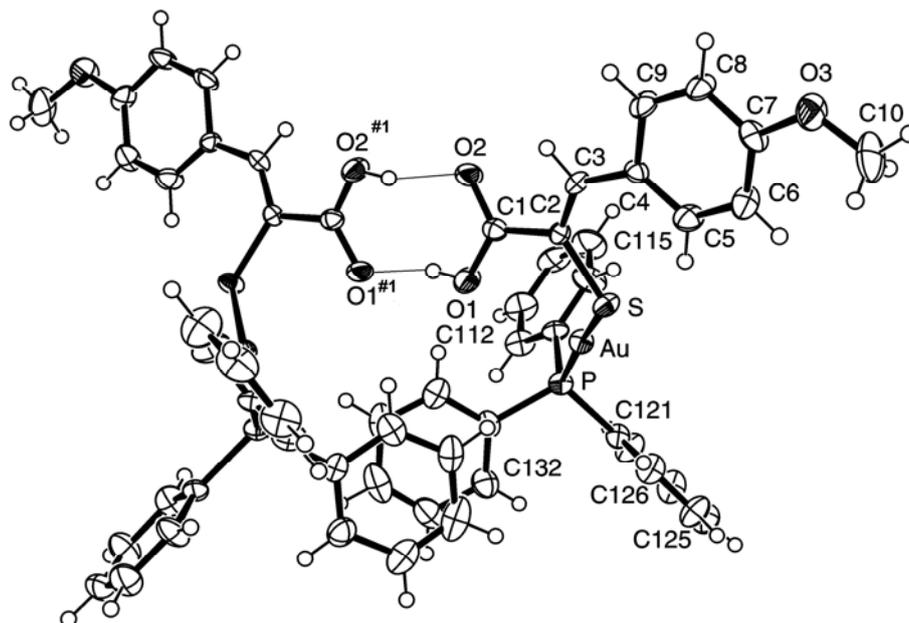


Fig. 3.3. Interacción de enlace hidrógeno en [Au(PPh₃)(H-*p*-mpspa)].

La existencia de una débil interacción de apilamiento π -stacking entre los anillos [C(131)-C(136)] y [C(131)-C(136)]#1 está apoyada por la distancia entre sus centros [3.68(12) Å] y por las cortas distancias interatómicas entre ellos [C(132)-C(133)#1 = 3.480(11) Å].

Comparando esta estructura con las de **(30)** y **(31)**, ésta, es la primera en la cual la estabilidad de la estructura dímera creada por los enlaces hidrógeno entre los grupos CO₂H parece reforzarse con la existencia de interacciones π -stacking, que pueden producirse por la rotación de un fragmento H-*p*-mpspa en torno al enlace C(1)-C(2). Pudiera pensarse que la menor distancia de enlace Au-O en **(30)** y **(31)** [2.786(4) Å para **(30)** y 2.902(4) Å para **(31)** vs. 3.014(5) Å para **(32·2/3C₃H₆O)**] se debe al distinto tipo de

fragmento ácido carboxílico dímero ordenado en **30** y **31** y desordenado en este caso. Si bien es cierto que la naturaleza del átomo de O cercano al átomo de Au es diferente en ambos casos no debe olvidarse el efecto que puede producir sobre esta distancia la inexistencia (**30**, **31**) o existencia (**32**· $\frac{2}{3}$ C₃H₆O) de la interacción π - π stacking.

Tabla 3.6. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) para [Au(PPh₃)(H-*p*-mpspa)]· $\frac{2}{3}$ C₃H₆O (**32**· $\frac{2}{3}$ C₃H₆O).

(a). Entorno del átomo de Au

Au(1)-P(1)	2.2608(18)	P-Au-S	174.31(7)
Au(1)-S(1)	2.3020(18)	P-Au-O(1)	115.20(11)
Au(1)-O(1)	3.014(5)	S-Au-O(1)	67.31(11)

(b). H-*p*-mpspa

S(1)-C(2)	1.769(7)	O(1)-C(1)-O(2)	121.6(6)
O(1)-C(1)	1.263(8)	O(1)-C(1)-C(2)	119.6(6)
O(2)-C(1)	1.276(8)	O(2)-C(1)-C(2)	118.8(6)
C(1)-C(2)	1.481(9)	C(3)-C(2)-C(1)	116.8(6)
C(2)-C(3)	1.335(9)	C(3)-C(2)-S	125.1(5)
C(3)-C(4)	1.469(9)	C(1)-C(2)-S	117.9(5)
		C(2)-C(3)-C(4)	131.8(6)

3.4.1.1.4 $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hfsp})]$ (36)

La unidad asimétrica de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hfsp})]$ (36) contiene dos moléculas con parámetros ligeramente diferentes, unidas por enlaces de hidrógeno establecidos entre los grupos CO_2H y una débil interacción de apilamiento (π -stacking) entre dos anillos fenilo de los dos grupos PPh_3 pertenecientes a moléculas vecinas. La Fig. 3.4 muestra ambas moléculas; los parámetros estructurales más significativos se listan en la Tabla 3.7.

En ambas moléculas el átomo de Au se coordina a los átomos de S y P en una disposición prácticamente lineal, como ocurría en (30) y $(32 \cdot \frac{2}{3}\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ ($\text{P}(1)\text{-Au}(1)\text{-S}(1) = 176.89(14)^\circ$; $\text{P}(2)\text{-Au}(2)\text{-S}(2) = 174.83^\circ$). Las distancias $\text{Au}(1)\text{-O}(11)$ y $\text{Au}(2)\text{-O}(22)$ [3.022(10) y 3.011(10) Å, respectivamente] son menores que la suma de los radios de Van der Waals del Au y O (3.20 Å)^[8] lo que, como en (30), (31) y $(32 \cdot \frac{2}{3}\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ sugiere una débil interacción que puede ser responsable de la ligera desviación de la linealidad del ángulo P-Au-S. Las distancias AuS y Au-P están próximas, de nuevo, a los valores encontrados en (30), (31) y en $(32 \cdot \frac{2}{3}\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ y en otros compuestos con fragmentos S-Au-P.^[7]

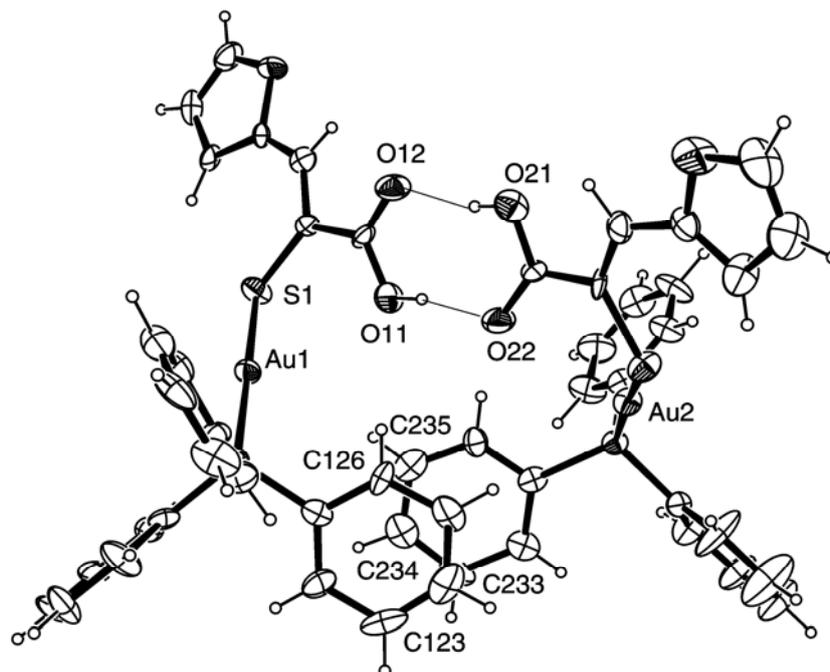


Fig. 3.4. Interacciones de enlace hidrógeno y π -stacking entre las dos moléculas de la unidad asimétrica de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hfsp})]$ (36).

Aunque los parámetros más significativos del fragmento Hfspa en ambas moléculas son similares, estos difieren ligeramente en cuanto a la planaridad del fragmento C(S)-COO, siendo los ángulos de torsión O(12)-C(11)-C(12)-S(1) y O(22)-C(21)-C(22)-S(2) – 166.0° y 16.1°, respectivamente. Como en **(30)** las distancias de enlace C-S se acercan a la de un enlace sencillo. En ambas moléculas, el fragmento Hfspa exhibe una configuración *Z* en torno al enlace C(12)-C(13) [o C(22)-C(23)], y el átomo de O del furano se sitúa en *trans* con respecto al átomo de S.

Los parámetros de enlace hidrógeno son [0.84, 1.78, 2.603(14) Å, 168°] para O(11)-H(11)...O(22); y [0.83, 1.79, 2.601(15) Å, 166°] para O(21)-H(21)...O(12)]. Las distancias de enlace C-O en cada grupo CO₂H (Tabla 3.7) sugieren que, de nuevo, este dímero encaja^[12] en la categoría de desordenado.

Como en **32**· $\frac{2}{3}$ C₃H₆O, existe una débil interacción π -stacking entre los anillos [C(231)-C(236)] y [C(121)-C(126)], que está apoyada por la distancia entre sus centros [3.829(5)Å] y por las cortas distancias interatómicas entre ellos [C(236)-C(125) = 3.539(19) Å]. También como en **32**· $\frac{2}{3}$ C₃H₆O, el átomo de Au se sitúa a una mayor distancia del átomo de O que en **30** y **31** [2.786(4) Å para **(30)** y 2.902(4) Å para **(31)** vs. 3.022(10) y 3.011(10) Å para las dos moléculas ligeramente distintas de **(36)**].

Tabla 3.7. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) para [Au(PPh₃)(Hfspa)] (36).

(a). Entorno del átomo de Au

Au(1)-P(1)	2.255(3)	P(1)-Au(1)-S(1)	176.89(14)
Au(1)-S(1)	2.301(3)	P(1)-Au(1)-O(11)	114.1(2)
Au(1)-O(11)	3.022(10)	S(1)-Au(1)-O(11)	67.9(2)
Au(2)-P(2)	2.258(4)	P(2)-Au(2)-S(2)	174.83
Au(2)-S(2)	2.320(4)	P(2)-Au(2)-O(22)	115.3(2)
Au(2)-O(22)	3.011(10)	S(2)-Au(2)-O(22)	67.8(2)

(b). Hfspa

S(1)-C(12)	1.738(12)	O(12)-C(11)-O(11)	119.5(15)
O(11)-C(11)	1.270(14)	O(12)-C(11)-C(12)	123.3(14)
O(12)-C(11)	1.244(16)	O(11)-C(11)-C(12)	116.8(16)
C(11)-C(12)	1.451(17)	C(13)-C(12)-C(11)	113.7(13)
C(12)-C(13)	1.351(14)	C(13)-C(12)-S(1)	123.0(11)
C(13)-C(14)	1.404(16)	C(11)-C(12)-S(1)	123.0(11)
		C(12)-C(13)-C(14)	128.1(14)
S(2)-C(22)	1.726(13)	O(22)-C(21)-O(21)	118.6(15)
O(21)-C(21)	1.279(14)	O(22)-C(21)-C(22)	123.4(15)
O(22)-C(21)	1.239(14)	O(21)-C(21)-C(22)	118.0(15)
C(21)-C(22)	1.427(17)	C(23)-C(22)-C(21)	116.5(13)
C(22)-C(23)	1.371(16)	C(23)-C(22)-S(2)	123.3(11)
C(23)-C(24)	1.445(19)	C(21)-C(22)-S(2)	120.0(11)
		C(22)-C(23)-C(24)	128.6(15)

3.4.1.2 Espectroscopia IR y Raman

Este tipo de espectroscopia se emplea como una técnica de apoyo para averiguar el tipo de coordinación que presentan los fragmentos HL, analizando la variación que sufren las bandas de los espectros IR y Raman de H₂L cuando se produce la desprotonación y coordinación. Debido a que los espectros Raman presentan, a veces, una calidad inferior a la deseada, no se especifican las posiciones de las bandas en todos los casos. La tabla 3.8 presenta un resumen de las bandas más significativas para los complejos [Au(PPh₃)(HL)] preparados.

En los espectros de todos ellos se observa la desaparición de la banda correspondiente al grupo SH, en consonancia con la desprotonación y coordinación del átomo de Au en esta posición. Las bandas asignadas en los ácidos libres a $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\delta(\text{OH})$ sufren ligeros desplazamientos, lo que sugiere que la interacción de enlace hidrógeno estudiada en los ácidos libres, que lleva a la formación de dímeros a través de los grupos CO₂H,^[6,17] sufre sólo ligeras modificaciones al formarse los complejos. En general, la banda C=O se desplaza a números de onda menores, ($\nu(\text{C}=\text{O}) = 1670, 1683, 1664, 1662, 1682, 1686, 1682, 1673, 1665, 1627, \text{ y } 1659 \text{ cm}^{-1}$ para H₂pspa, H₂-*o*-mpspa, H₂-*p*-mpspa, H₂-*o*-hpspa, H₂-*p*-hpspa, H₂-diBr-*o*-hpspa, H₂fspa, H₂tspa, H₂-*o*-pyspa y H₂cpa respectivamente), excepto para el caso de los complejos [Au(PPh₃)(H-*o*-pyspa)], localizada en 1685 cm⁻¹ y [Au(PPh₃)(Hcpa)], en 1662 cm⁻¹. La banda de flexión en el plano del grupo OH se sitúa en torno a 1436 cm⁻¹ y, por último, la banda de tensión del grupo C–O aparece en torno a 1260 cm⁻¹ excepto para los complejos [Au(PPh₃)(Hfspa)], [Au(PPh₃)(Htspa)] y [Au(PPh₃)(Hcpa)] situándose en torno a 1275 cm⁻¹ y para el complejo [Au(PPh₃)(H-diBr-*o*-hpspa)]·H₂O donde se sitúa a 1283 cm⁻¹.

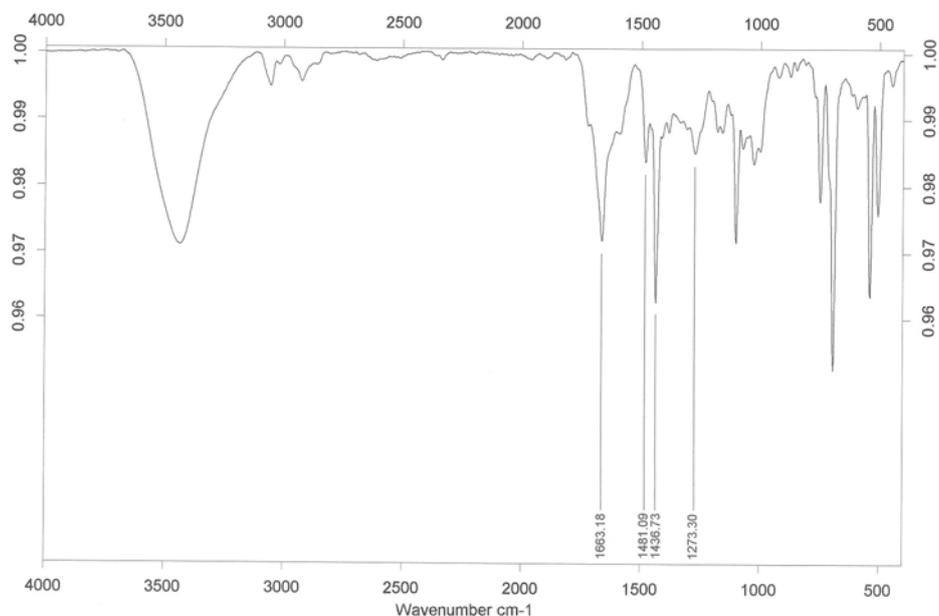


Fig. 3.5. Espectro IR de [Au(PPh₃)(Hpspa)].

La similitud espectral sugiere que en todos los complejos [Au(PPh₃)(HL)] los fragmentos HL presentan un comportamiento coordinativo similar y análogo al que muestran HClpspa, H-*o*-mpspa, H-*p*-mpspa y Hfspa en las estructuras resueltas por difracción de rayos X: [Au(PPh₃)(HClpspa)], [Au(PPh₃)(H-*o*-mpspa)], [Au(PPh₃)(H-*p*-mpspa)] y [Au(PPh₃)(Hfspa)] (ver apartado 3.4.1.1). Sin embargo, no hemos encontrado elementos para decidir, a partir de los datos de la espectroscopia vibracional, la existencia de otras interacciones entre las moléculas en estado sólido, que llevan a los diferentes empaquetamientos previamente discutidos.

Tabla 3.8. Frecuencias IR (cm⁻¹) más significativas para los complejos [Au(PPh₃)(HL)].

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{OH})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu_s(\text{O}-\text{CH}_3)$	$\nu_a(\text{CH}_2)$	$\nu_s(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{PPh}_3)$
[Au(PPh ₃)(Hpspa)]	1663 f*	1437 mf	1274 m	–	–	–	1481 m, 1437 mf
[Au(PPh ₃)(Hclpspa)]	1663 mf	1436 mf	1254 m	–	–	–	1479 m, 1436 mf
[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -mpspa)]	1668 f	1436 mf	1244 mf	2834 d	–	–	1480 f, 1436 mf
[Au(PPh ₃)(H- <i>p</i> -mpspa)]	1667 f	1436 mf	1251 mf	2833 d	–	–	1479 m, 1436 mf
[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -hpspa)]	1666 mf	1437mf	1251 mf	–	–	–	1480 f, 1436 mf
[Au(PPh ₃)(H- <i>p</i> -hpspa)]·H ₂ O	1685 m	1435 mf	1236 f	–	–	–	1480 f, 1435 mf
[Au(PPh ₃)(H-diBr- <i>o</i> -hpspa)]·H ₂ O	1661 f	1436 mf	1283 f	–	–	–	1479 f, 1436 mf
[Au(PPh ₃)(Hfspa)]	1659 mf	1435 f	1276 m	–	–	–	1475 m, 1436 f
[Au(PPh ₃)(Htspa)]·H ₂ O	1656 mf	1436 f	1276 f	–	–	–	1480 m, 1436 f
[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -pyspa)]	1685 f	1435 mf	1258 m	–	–	–	1480 f, 1435 mf
[Au(PPh ₃)(Hcpa)]	1662 f	1436 f	1272 m	–	2953 m	2865 m	1479 m, 1436 f

*mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil

3.4.1.3 Espectroscopia de RMN

Los datos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P , para cada uno de los complejos sintetizados, se recogen en el apartado de síntesis y para mejor comprensión se agrupan en las Tablas 3.19 a 3.29. Como disolventes se utilizaron $\text{dms}\text{-d}_6$ y CDCl_3 .

Estos datos aportan información acerca de la coordinación del ligando en las disoluciones estudiadas. La asignación de los espectros de ^1H se llevo a cabo mediante experimentos de ^1H y bidimensionales ^1H - ^1H COSY. La asignación de las señales de ^{13}C se llevo a cabo sobre la base de los datos de espectros unidimensionales (^{13}C , DEPT), bidimensionales (^1H - ^{13}C HMQC, (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation) y HMBC, (Heteronuclear Multiple Bond Correlation)) y en datos obtenidos previamente.^[6,9,10]

3.4.1.3.1 Espectros de RMN de ^1H

La existencia en prácticamente todos los espectros de una señal ancha en torno a 13 ppm, está en concordancia con la no desprotonación del grupo CO_2H ; esta señal no aparece en el espectro correspondiente al complejo $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, debido, probablemente, al intercambio con el deuterio del disolvente. Los espectros no presentan la señal correspondiente a C(2)SH, en concordancia con la desprotonación y unión del metal al átomo de S; en el caso de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}o\text{-pyspa})]$, no aparece la señal correspondiente al grupo NH lo que indicaría su desprotonación y la evolución del ligando a la forma tiol, con la correspondiente coordinación del metal en este grupo. Por efecto de la coordinación, las señales se ven desplazadas respecto a las señales de los ligandos libres. En todos los espectros, aparecen las señales correspondientes a PPh_3 , que se localizan como un multiplete en torno a 7.45-7.60 ppm, lo que dificulta en ocasiones la asignación de las señales correspondientes a otros protones. La característica común de todos los espectros de los complejos estudiados, excepto el derivado de H_2cpa , es el desplazamiento a campo alto, con respecto a su posición en el correspondiente ligando libre de la señal del protón C(3)H. Este comportamiento fue detectado previamente^[9,10] en otros sistemas en los que pudo ponerse de manifiesto que la S coordinación detectada en estado sólido se mantenía en disolución, por lo que esta retención de la coordinación se propone también aquí.

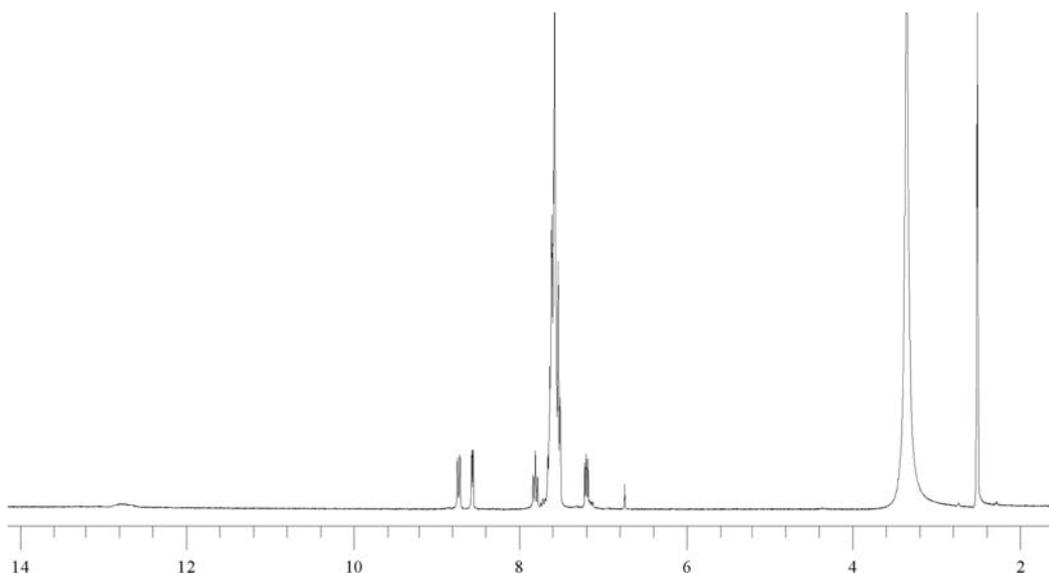


Fig. 3.6. Espectro de RMN de ^1H de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}o\text{-pyspa})]$.

3.4.1.3.2 Espectros de RMN de ^{13}C

En todos los espectros estudiados las posiciones de las señales sufren modificaciones respecto a los ligandos libres. En el caso particular de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}o\text{-pyspa})]$, la señal correspondiente a C(2) se apantalla de manera considerable mientras que C(3) se desapantalla como consecuencia de la evolución del ligando hacia la forma tiol y la coordinación del átomo de Au.

Para el resto de los espectros estudiados, excepto para $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hcpa})]$, la señal del carbono C(3) se desplaza a campo alto, (145.6, 135.1, 139.5, 145.3, 130.3, 132.7, 132.0 y 141.2 ppm en H_2spsa , $\text{H}_2\text{-}o\text{-mpspsa}$, $\text{H}_2\text{-}p\text{-mpspsa}$, $\text{H}_2\text{-}o\text{-hpspsa}$, $\text{H}_2\text{-}p\text{-hpspsa}$, H_2fspsa y H_2tspsa), y la señal del carbono (C1), se ve desplazada a campo bajo, (excepto para el derivado de $\text{H}_2\text{Clpspsa}$ registrado en CDCl_3); estos datos vendrían a corroborar la S-coordinación confirmada anteriormente. Esta coordinación se vería, asimismo, confirmada por la posición de las señales de los carbonos de la trifenilfosfina; estas señales están desplazadas a campo alto respecto a las señales de AuPPh_3Cl , lo que indicaría la coordinación del metal al átomo de S. Las señales aparecen, asimismo, desplazadas respecto a las de la fosfina libre lo que sería indicativo de que la trifenilfosfina permanece coordinada al átomo metálico en todos los casos.

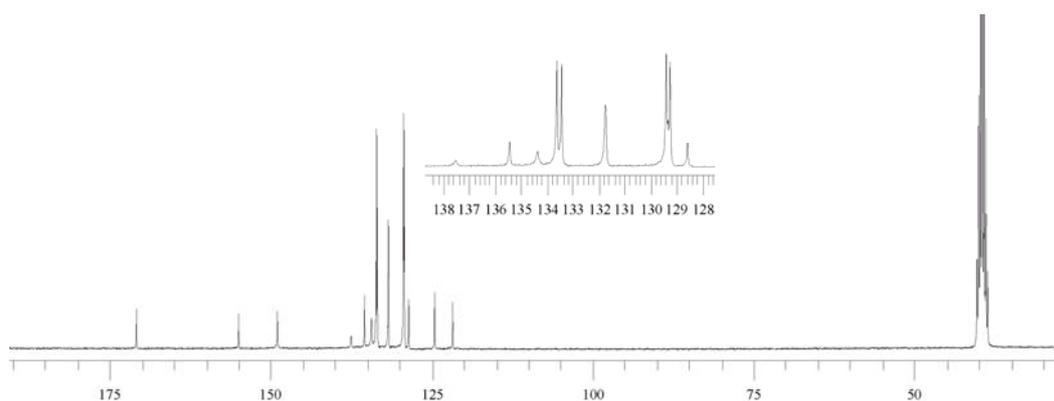


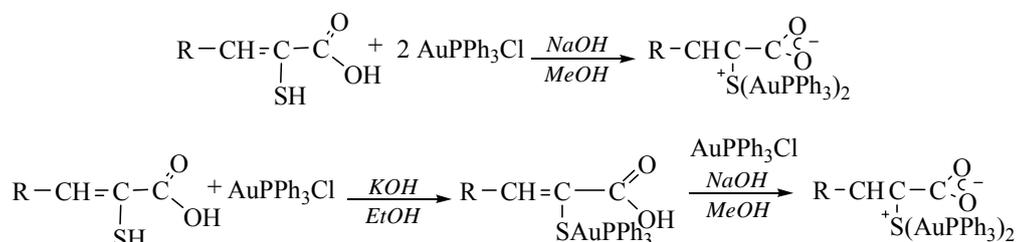
Fig. 3.7. Espectro de RMN de ^{13}C de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}o\text{-pyspa})]$.

3.4.1.3.3 Espectros de RMN de ^{31}P

Se registraron espectros en $\text{dms-}d_6$ y CDCl_3 para observar si el disolvente podía afectar al desplazamiento de las señales. Todos los complejos poseen una señal singlete en torno a 36 ppm que está próxima a la señal de trifenílfosfina de otros complejos con fragmento S-Au-P.^[5,13] En alguno de los espectros se observa una señal singlete en torno a 29 ppm, de intensidad débil, y que se corresponde con el óxido de trifenílfosfina. En ningún caso se observa la señal correspondiente a PPh_3 libre.

3.4.2 Complejos [(AuPPh₃)₂L]

Estos complejos se prepararon añadiendo una disolución de AuPPh₃Cl, en relación molar 2:1 sobre una disolución del ligando apropiado y NaOH en metanol, o bien, añadiendo AuPPh₃Cl a una disolución del correspondiente complejo [Au(PPh₃)(HL)] y NaOH (esquema 3.1).



Esquema 3.1

Los productos que figuran en el apartado de síntesis fueron obtenidos utilizando AuPPh₃Cl, en relación molar 2:1.

Al igual que en el caso de [Au(PPh₃)(HL)] los espectros de masas FAB⁺ de estos complejos muestran la señal del ión molecular [M]⁺, además de otros fragmentos, que, como en sistemas similares,^[5] son indicativos de la ruptura de los enlaces Au-S y Au-P.

Se lograron obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X para los compuestos [(AuPPh₃)₂pspa]·2MeOH (**40·2MeOH**), [(AuPPh₃)₂-*o*-hpspa] (**44**), [(AuPPh₃)₂-*p*-hpspa]·MeOH (**45·MeOH**), [(AuPPh₃)₂-diBr-*o*-hpspa] (**46**), [(AuPPh₃)₂fspsa] (**47**), [(AuPPh₃)₂tspa]·2MeOH (**48·2MeOH**) y [(AuPPh₃)₂cpa] (**50**). A continuación se describen las estructuras de estos compuestos.

3.4.2.1 Descripción de las estructuras

3.4.2.1.1 [(AuPPh₃)₂pspa]·2MeOH (40·2MeOH)

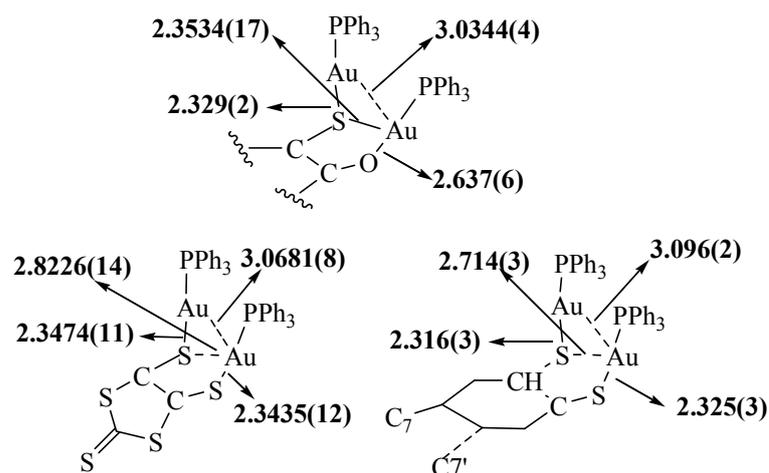
La Fig. 3.8 representa la estructura del solvato de [(AuPPh₃)₂pspa] con el esquema de numeración empleado y la Tabla 3.9 incluye las distancias (Å) y ángulos de enlace (°) más significativas. Como puede apreciarse en la figura, el cristal está constituido por moléculas [(AuPPh₃)₂pspa] y moléculas de metanol, unidas por enlaces hidrógeno a los átomos de O (O(11) y O(12)) del grupo carboxilato [O(1E)-H(1E)...O(11): 0.92(7), 1.83(8), 2.737(8) Å, 167(7)° y O(2E)-H(2E)...O(12): 0.841(14), 1.883(6), 2.723(15) Å, 177.0(9)°]

En la estructura de [(AuPPh₃)₂pspa] están presentes dos átomos de oro, Au(1) y Au(2), con entornos coordinativos diferentes. Mientras que Au(2) está unido al átomo de S del grupo sulfanil desprotonado y al átomo de P de PPh₃ el Au(1) está, además, coordinado a un átomo de O del grupo carboxilato con una distancia Au-O (2.637(6)Å) significativamente menor que la suma de los radios de Van der Walls (3.20 Å),^[8] menor que la encontrada previamente por otros autores (ver Introducción), y asimismo menor que la distancia Au-O presente en los complejos mononucleares descritos anteriormente. Todo ello indica una apreciable interacción, afectando ésta significativamente a los parámetros estructurales del entorno del metal. El más afectado por la interacción Au-O es el ángulo S-Au-P, 175.84(7)° para Au(2) y 164.37(7)° para Au(1), respectivamente.

Un último aspecto interesante de la estructura en lo que respecta al entorno del metal es la distancia Au...Au. El valor de 3.0344(4)Å es inferior a la suma de los radios de Van der Walls para este metal (3.70Å)^[8] e inferior a la distancia de 3.107(1)Å encontrada en el derivado dinuclear del ácido sulfanilbenzónico, en el cual el grupo ácido carboxílico está protonado y sólo existe una interacción Au-O de 3.079Å.^[18]

A pesar de que hasta donde nosotros sabemos no se ha detectado previamente un entorno como el encontrado aquí para el átomo Au(1) se puede comparar la situación coordinativa con la encontrada previamente en las estructuras de ciertos ditiolatos.^[19,20]

Como puede apreciarse en el esquema 3.2 la distancia Au-Au es similar en las tres estructuras pero, si bien en **40·2MeOH** los dos átomos de Au están unidos a un mismo átomo de S con enlaces de equivalente magnitud en los tiolatos cada átomo de Au se une a un átomo de S con este tipo de enlaces



Esquema 3.2.

Cuando se comparan los principales parámetros estructurales del ligando libre $H_2pspa^{[17]}$ con los obtenidos para el ligando bidesprotonado y coordinado en este complejo se observa que el enlace S-C(2) sufre sólo un ligero alargamiento [1.748(3) Å en H_2pspa y 1.758(8) Å en el complejo]. Por otra parte, en el grupo COOH libre los valores de 1.219(4) Å para O(1)-C(1) y 1.314(4) Å para O(2)-C(1) se transforman en el complejo en 1.251(9) Å para O(11)-C(1) y 1.225(10) Å para O(12)-C(1). Nótese la diferencia de valores, indicativa del efecto que la interacción Au-O ejerce sobre la distribución de carga del grupo carboxilato. Esta interacción pudiera ser también la responsable de la apertura del ángulo O-C-O, que pasa de 122.3(3)° para H_2L libre a 126.6(8)° [O(12)-C(1)-O(11)] en el complejo.

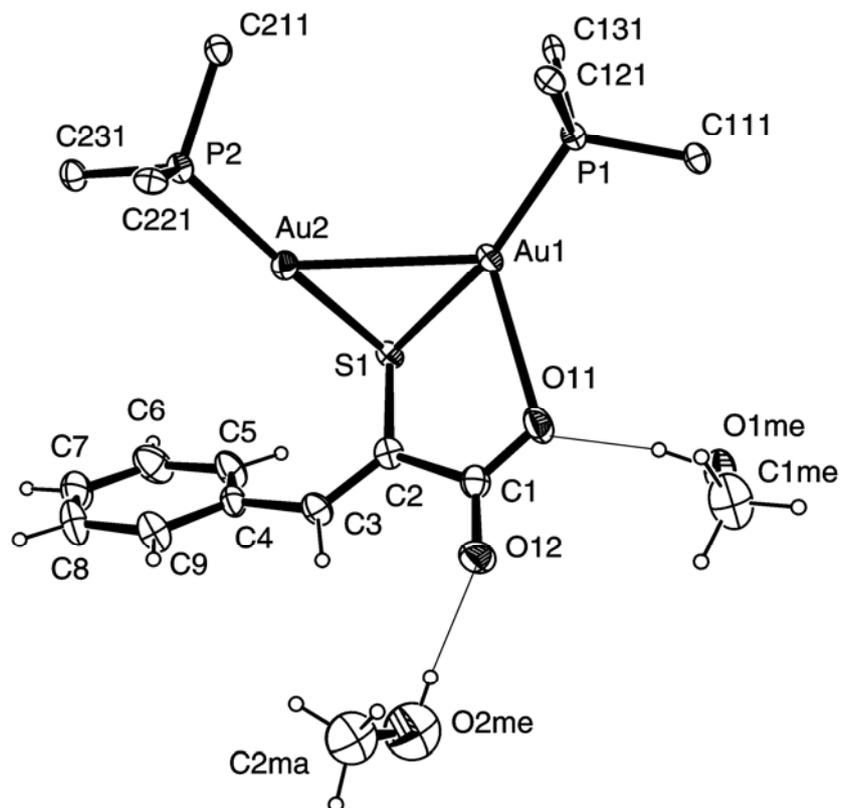


Figura 3.8. Representación de la estructura de $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{pspsa}] \cdot 2\text{MeOH}$ (Para mayor claridad sólo se representan los carbonos *ipso* de las trifenilfosfinas).

Tabla 3.9. Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para [(AuPPh₃)₂pspa]·2MeOH (**40·2MeOH**).

(a). Entorno de los átomos de Au

Au(1)-P(1)	2.2484(18)	P(1)-Au(1)-S	164.37(7)
Au(1)-S	2.3534(17)	P(1)-Au(1)-O(11)	122.61(12)
Au(1)-O(11)	2.637(6)	S-Au(1)-O(11)	72.06(12)
Au(1)-Au(2)	3.0344(4)	P(1)-Au(1)-Au(2)	124.38(5)
Au(2)-P(2)	2.252(2)	S-Au(1)-Au(2)	49.26(5)
Au(2)-S	2.329(2)	O(11)-Au(1)-Au(2)	103.56(11)
		C(2)-S-Au(1)	105.2(2)
		Au(2)-S-Au(1)	80.78(6)
		C(1)-O(11)-Au(1)	116.2(5)
		P(2)-Au(2)-S	175.84(7)
		P(2)-Au(2)-Au(1)	129.60(5)
		S-Au(2)-Au(1)	49.96(4)
		C(2)-S-Au(2)	102.8(3)

(b). pspa

S-C(2)	1.758(8)	O(12)-C(1)-O(11)	126.6(8)
O(11)-C(1)	1.251(9)	O(12)-C(1)-C(2)	118.6(7)
O(12)-C(1)	1.225(10)	O(11)-C(1)-C(2)	114.8(8)
C(1)-C(2)	1.537(10)	C(3)-C(2)-C(1)	118.3(8)
C(2)-C(3)	1.357(10)	C(3)-C(2)-S	122.7(6)
C(3)-C(4)	1.471(10)	C(1)-C(2)-S	119.0(6)

(c). Metanol

O(1E)-C(1E)	1.346(10)		
O(2E)-C(2A)	1.290(17)	C(2A)-O(2E)-C(2B)	43.6(16)
O(2E)-C(2B)	1.302(16)		

3.4.2.1.2 $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{Clpspa}]$ (41)

La Fig. 3.9 muestra la estructura de $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{Clpspa}]$ (41) y el esquema de numeración empleado; la Tabla 3.10 muestra los parámetros estructurales más significativos.

En la estructura están de nuevo presentes dos átomos de oro, Au(1) y Au(2), con entornos coordinativos diferentes. Mientras que Au(2) está unido al átomo de S del grupo sulfanil desprotonado y al átomo de P de PPh_3 el Au(1) está, además, coordinado a un átomo de O del grupo carboxilato. Merece destacarse ahora el valor de la distancia Au-O (2.877(12) Å), que también es menor que la suma de los radios de Van der Waals (3.20 Å)^[8] pero mayor que la encontrada en el complejo binuclear ya discutido, y mayor así mismo, que la distancia encontrada en el complejo mononuclear $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HClpspa})]$ (30) (2.786(4) Å). Los valores del ángulo S-Au-P, son 173.91(17)° para Au(2) y 169.22(16)° para Au(1), respectivamente.

Un último aspecto interesante de la estructura en lo que respecta al entorno del metal es la distancia Au...Au. El valor de 3.1671(10)Å es inferior a la suma de los radios de Van der Waals para este metal (3.70Å).^[8]

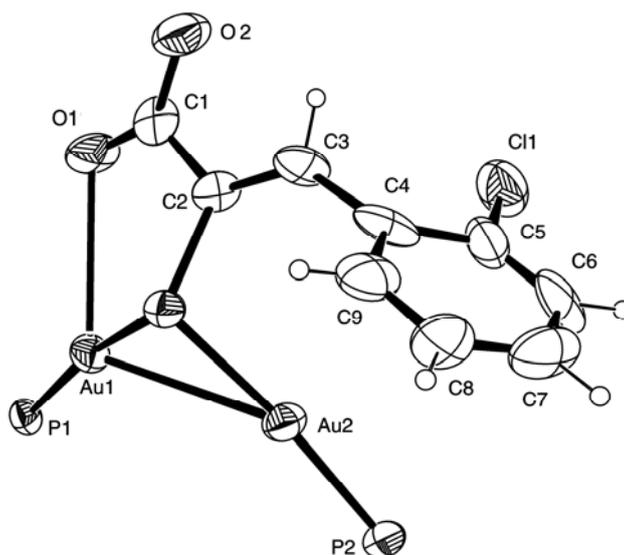


Figura 3.9. Estructura de $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{Clpspa}]$, (los anillos fenilo de los grupos trifenilfosfina se han eliminado para mayor claridad).

Tabla 3.10. Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para [(AuPPh₃)₂Clpspa] (41).

(a). Entorno de los átomos de Au

Au(1)-P(1)	2.247(5)	P(1)-Au(1)-S(1)	169.22(16)
Au(1)-S(1)	2.328(4)	S(1)-Au(1)-Au(2)	47.21(10)
Au(1)-Au(2)	3.1671(10)	P(1)-Au(1)-Au(2)	126.41(12)
Au(2)-P(2)	2.255(5)	C(2)-S(1)-Au(1)	109.7(6)
Au(2)-S(1)	2.331(4)	Au(2)-S(1)-Au(1)	85.66(14)
Au(2)-O(1)	2.877(12)	P(2)-Au(2)-S(1)	173.91(17)
		P(2)-Au(2)-Au(1)	130.77(14)
		S(1)-Au(2)-Au(1)	47.13(11)
		C(2)-S(1)-Au(2)	106.9(6)

(b). Clpspa

S(1)-C(2)	1.779(18)	O(2)-C(1)-O(1)	126(2)
O(1)-C(1)	1.214(19)	O(2)-C(1)-C(2)	114.8(17)
O(2)-C(1)	1.26(2)	O(1)-C(1)-C(2)	120(2)
C(1)-C(2)	1.53(3)	C(3)-C(2)-C(1)	121.6(19)
C(2)-C(3)	1.25(2)	C(3)-C(2)-S(1)	122.7(14)
C(3)-C(4)	1.49(2)	C(1)-C(2)-S(1)	115.8(15)
		C(2)-C(3)-C(4)	131.1(18)

3.4.2.1.3 [(AuPPh₃)₂-*o*-hpspa] (44)

La Fig. 3.10 muestra la estructura de [(AuPPh₃)₂-*o*-hpspa] (44) y el esquema de numeración empleado; la Tabla 3.11 muestra los parámetros estructurales más significativos.

De nuevo, están presentes dos átomos de oro, Au(1) y Au(2), con entornos coordinativos diferentes. La distancia Au-O (2.882(12) Å), es similar a la encontrada en el complejo 41, ya discutido, y mayor que la distancia encontrada en 30 (2.786(4) Å). Los ángulos S(1)-Au(2)-P(2) = 174.77(14)°, S(1)-Au(1)-P(1) = 174.07(14)° están próximos al valor encontrado anteriormente para 30; de nuevo, esta ligera desviación de la linealidad podría deberse a la débil interacción Au-O. La distancia Au····Au (3.0482 (9) Å) es prácticamente igual a la de 40·2MeOH.

La planaridad del fragmento *o*-hpspa es menor que la del fragmento pspa en 40·2MeOH. El fragmento C(1)O(1)O(2)C(2)C(3)S(1) no es plano, como indica el valor del ángulo de torsión O(1)C(1)C(2)S, 12(2)°. Esta pérdida de planaridad podría deberse, en parte, a que en la estructura el grupo O(3)-H(3) del anillo fenílico está unido mediante enlace de hidrógeno al átomo O(2) del grupo carboxilato de una molécula vecina, [O(3)-H(3)····O(2)#1: 0.82, 1.89, 2.701(15) Å, 169.2°] lo que lleva a una estructura polimérica (Fig 3.11). Esta interacción puede afectar también al valor de la distancia Au(1)-O(1).

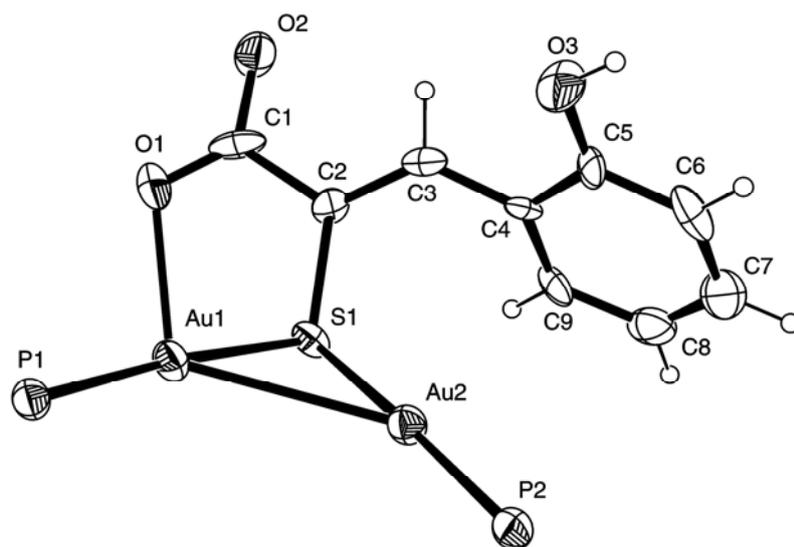


Figura 3.10. Representación de la estructura $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}o\text{-hpspa}]$, (los anillos fenílicos de la trifenilfosfina han sido omitidos para mayor claridad).

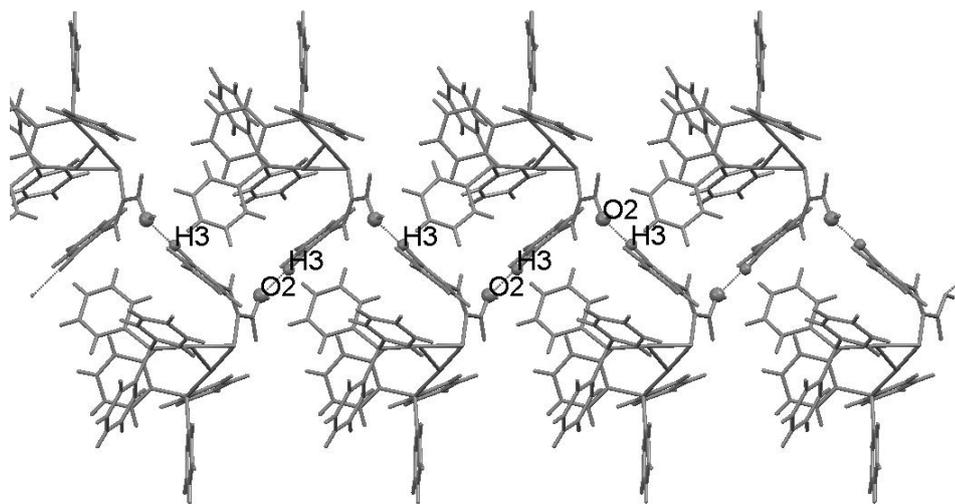


Fig. 3.11. Interacciones intermoleculares de $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}o\text{-hpspa}]$.

Tabla 3.11. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) más significativos para [(AuPPh₃)₂-o-hpspa] (**44**).

(a). Entorno de los átomos de Au

Au(1)-P(1)	2.246(4)	P(1)-Au(1)-S(1)	174.07(14)
Au(1)-S(1)	2.344(4)	P(1)-Au(1)-Au(2)	125.24(11)
Au(1)-Au(2)	3.0482(9)	S(1)-Au(1)-Au(2)	49.48(10)
Au(2)-S(1)	2.346(4)	Au(1)-S(1)-Au(2)	81.09(12)
Au(2)-P(2)	2.257(4)	C(2)-S(1)-Au(1)	99.4(5)
Au(1)-O(1)	2.882(12)	P(2)-Au(2)-S(1)	174.77(14)
		P(2)-Au(2)-Au(1)	132.96(10)
		S(1)-Au(2)-Au(1)	49.43(9)
		C(2)-S(1)-Au(1)	99.4(5)

(b). o-hpspa

S(1)-C(2)	1.790(14)	O(2)-C(1)-O(1)	126.7(17)
O(1)-C(1)	1.229(19)	O(2)-C(1)-C(2)	114.6(17)
O(2)-C(1)	1.261(16)	O(1)-C(1)-C(2)	118.7(14)
O(3)-C(5)	1.331(18)	C(3)-C(2)-C(1)	121.5(14)
C(1)-C(2)	1.50(2)	C(3)-C(2)-S(1)	123.6(11)
C(2)-C(3)	1.377(18)	C(1)-C(2)-S(1)	114.8(12)
C(3)-C(4)	1.433(19)	C(2)-C(3)-C(4)	129.0(13)

3.4.2.1.4 [(AuPPh₃)₂-p-hpspa]·MeOH (**45**·MeOH)

La Fig. 3.12 representa la estructura del complejo en [(AuPPh₃)₂-p-hpspa]·MeOH con el esquema de numeración empleado y la Tabla 3.12 muestra los parámetros estructurales más significativos. El cristal está formado por moléculas [(AuPPh₃)₂-p-hpspa] y una molécula de metanol unida mediante enlace de hidrógeno al oxígeno (O2) del grupo carboxilato [O(1M)-H(1M)...O(2)#1: 1.0, 1.8, 2.7(2) Å, 151°; #1 = x, -y+1/2, z+1/2].

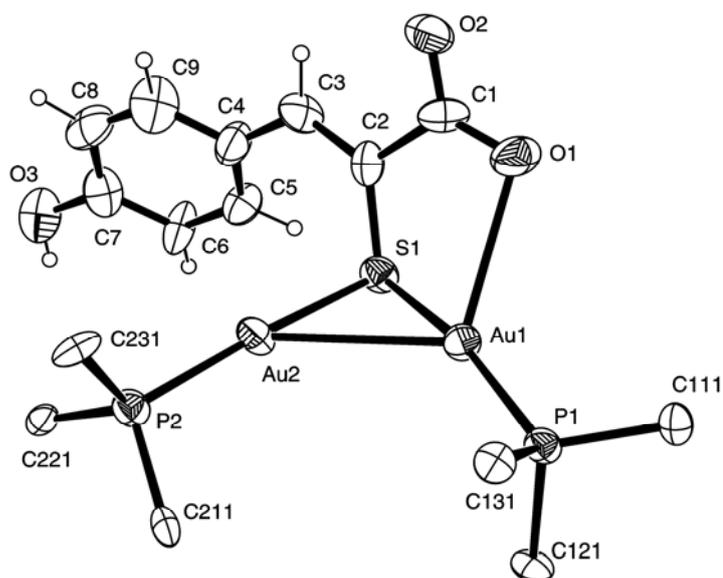


Figura 3.12. Representación de la estructura de $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}p\text{-hpspa}]$ en $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}p\text{-hpspa}]\cdot\text{MeOH}$, (los anillos fenílicos de la trifenilfosfina, excepto los carbonos *ipso*, han sido omitidos para mayor claridad).

Las características estructurales en la molécula $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}p\text{-hpspa}]$ son similares a las descritas; así, están presentes dos átomos de oro, Au(1) y Au(2), que poseen entornos coordinativos diferentes. La distancia Au-O (2.834(15) Å) es menor que la suma de los radios de Van der Waals (3.20 Å),^[8] mayor que la encontrada en **40**·2MeOH pero prácticamente igual al valor encontrado para **41** y **44**. El ángulo P2-Au2-S1 (166.33(18)°) es ligeramente mayor que en **40**·2MeOH, similar al de **41** pero bastante más pequeño al valor encontrado para **44**. La distancia Au···Au (3.0398(1) Å) es menor que la suma de los radios de Van der Waals para este metal (3.70 Å)^[8] y similar a las distancias obtenidas para **40**·2MeOH y **44**.

En cuanto a la planaridad, el fragmento C(1)O(1)O(2)C(2)C(3)S no es plano, como indica el valor del ángulo de torsión O(2)C(1)C(2)S, 11.90°. El ángulo del anillo fenílico C(4)-C(9) con el plano C(4)C(3)C(2)C(1)S es 29.9°; probablemente esta disminución de la planaridad está relacionado con la existencia de una interacción, ya detectada en la estructura de **44**. El grupo O(3)-H(3) del anillo fenílico está unido mediante enlace de hidrógeno al átomo O(1) del grupo carboxilato de una molécula vecina [O(3)-H(3)...O(1)#1: 0.82, 1.85, 2.66(2) Å, 176.6°], lo que lleva a una estructura polimérica en cadenas que se representa en la Fig. 3.13.

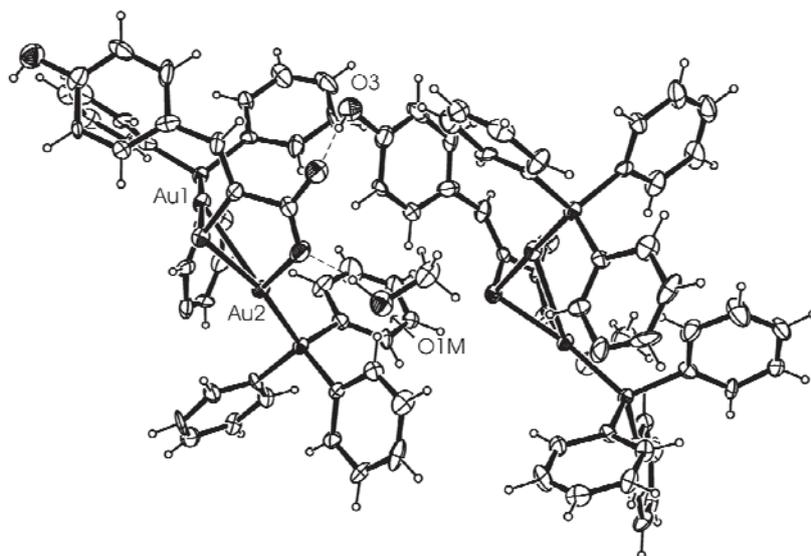


Fig. 3.13. Estructura polimérica de $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}p\text{-hpspa}]\cdot\text{MeOH}$.

Tabla 3.12. Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para [(AuPPh₃)₂-*p*-hpspa]·MeOH (45·MeOH).

(a). Entorno de los átomos de Au

Au(1)-P(1)	2.253(5)	P(1)-Au(1)-S(1)	166.34(18)
Au(1)-S(1)	2.354(5)	P(1)-Au(1)-Au(2)	126.81(13)
Au(1)-Au(2)	3.0398(11)	C(2)-S(1)-Au(1)	106.0(7)
Au(2)-P(2)	2.255(5)	P(2)-Au(2)-S(1)	176.66(19)
Au(2)-S(1)	2.324(5)	P(2)-Au(2)-Au(1)	128.97(13)
Au(1)-O(1)	2.835(15)	S(1)-Au(1)-O(1)	69.4(3)
		C(2)-S(1)-Au(2)	100.6(6)
		Au(1)-S(1)-Au(2)	81.06(15)

(b). *p*-hpspa

S(1)-C(2)	1.73(2)	O(1)-C(1)-O(2)	124(2)
O(1)-C(1)	1.24(2)	O(1)-C(1)-C(2)	118.2(19)
O(2)-C(1)	1.21(2)	O(2)-C(1)-C(2)	117(2)
C(1)-C(2)	1.55(3)	C(3)-C(2)-C(1)	117.6(19)
C(2)-C(3)	1.36(2)	C(3)-C(2)-S(1)	124.4(16)
C(3)-C(4)	1.44(3)	C(1)-C(2)-S(1)	118.0(14)
		C(2)-C(3)-C(4)	126(2)

3.4.2.1.5 $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-diBr-}o\text{-hpspa}]$ (46)

La utilización de un cristal maclado para la resolución de la estructura no permitió obtener todos los datos de distancias y ángulos con la suficiente precisión; sin embargo, son suficientes para comprender los aspectos de mayor relevancia. La Fig. 3.14 muestra la estructura de $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-diBr-}o\text{-hpspa}]$, la Tabla 3.13 lista las distancias y ángulos más significativos.

En este caso, los dos átomos de oro, Au(1) y Au(2), presentan los mismos entornos entornos coordinativos. Ambos se enlazan al átomo de S del ligando bidesprotonado [Au(1)-S(1): 2.341(5); Au(2)-S(1): 2.344(5) Å] y al P de PPh₃ [Au(1)-P(1): 2.249(6); Au(2)-P(2): 2.269(5)]. Los valores de los ángulos S(1)-Au(2)-P(2) y S(1)-Au(1)-P(1) son 176.49(19) y 178.39(19)° respectivamente, existe además una interacción Au⋯Au (3.075(2) Å).

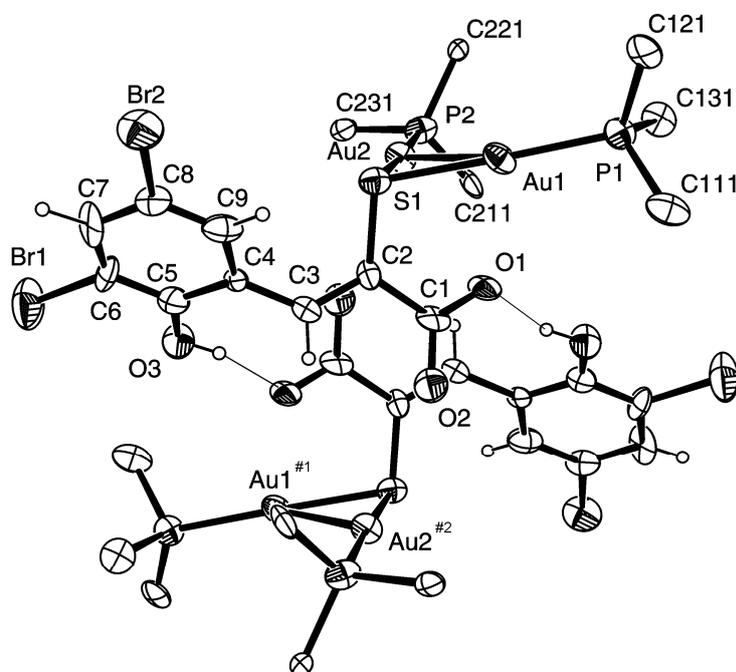


Fig. 3.14. Estructura de $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-diBr-}o\text{-hpspa}]$, los anillos fenílicos de la trifenilfosfina, excepto los carbonos *ipso*, han sido omitidos para mayor claridad.

En la estructura están presentes interacciones de enlace de hidrógeno entre el O(1) del grupo carboxilato y el grupo OH del anillo fenílico de una molécula vecina [O(3)-H(3O)...O(1)#1: 0.82, 1.78, 2.536(19) Å, 152.6°], en este caso y a diferencia de lo que ocurre en **44** y en **45·MeOH**, no se forma una estructura polimérica sino un dímero tal y como se muestra en la **Fig. 3.14**.

Tabla 3.13. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) más significativos para [(AuPPh₃)₂-diBr-*o*-hpspa] (**46**).

(a). Entorno de los átomos de Au

Au(1)-P(1)	2.249(6)	P(1)-Au(1)-S(1)	178.39(19)
Au(1)-S(1)	2.341(5)	P(1)-Au(1)-Au(2)	131.48(14)
Au(1)-Au(2)	3.075(2)	S(1)-Au(1)-Au(2)	49.00(12)
Au(2)-S(1)	2.344(5)	Au(1)-S(1)-Au(2)	82.06(17)
Au(2)-P(2)	2.269(5)	P(2)-Au(2)-S(1)	176.49(19)
		P(2)-Au(2)-Au(1)	131.75(15)
		S(1)-Au(2)-Au(1)	48.94(13)

(b). diBr-*o*-hpspa

S(1)-C(2)	1.758(19)	O(2)-C(1)-O(1)	124(2)
O(1)-C(1)	1.27(2)	O(2)-C(1)-C(2)	117.2(18)
O(2)-C(1)	1.28(2)	O(1)-C(1)-C(2)	119.0(19)
O(3)-C(5)	1.34(2)	C(3)-C(2)-C(1)	118.0(17)
C(1)-C(2)	1.51(3)	C(3)-C(2)-S(1)	121.3(15)
C(2)-C(3)	1.33(2)	C(1)-C(2)-S(1)	120.5(14)
C(3)-C(4)	1.44(2)	C(2)-C(3)-C(4)	129.1(18)

3.4.2.1.6 $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{fspa}]$ (47)

La Fig. 3.16 representa la estructura de $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{fspa}]$ con el esquema de numeración empleado y la Tabla 3.14 las distancias (Å) y ángulos de enlace (°) más significativos.

Como en las estructuras del tipo $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{L}]$ discutidas anteriormente, en el complejo están presentes dos átomos de oro con entornos coordinativos diferentes: Au(2), unido al átomo de S del grupo sulfanil desprotonado y al átomo de P de PPh_3 , y Au(1), que, además, está coordinado a un átomo de O del grupo carboxilato. La distancia Au-O, (2.499(9)Å), la más corta encontrada en todos los complejos discutidos hasta ahora en esta memoria indica una apreciable interacción, que afecta significativamente a los parámetros estructurales del entorno del metal; así, mientras que las distancias Au(1)-P(1) y Au(2)-P(2) son similares y cercanas al valor encontrado en el caso de la estructura mononuclear **36**, derivada del mismo ligando, las dos distancias Au-S son diferentes, siendo más larga la distancia Au(1)-S(1). El parámetro más afectado por la interacción Au-O es el ángulo S-Au-P, 171.33(11)° para Au(2) y 164.58(10)° para Au(1). La distancia Au...Au (2.9617(6)Å) es inferior a la suma de los radios de van der Waals (3.70Å) y de nuevo inferior a los valores encontrados en los complejos dinucleares ya comentados.

En cuanto al fragmento fspa, se observa que es esencialmente plano adoptando una conformación Z en torno al enlace C(2)-C(3); además, el átomo de oxígeno del anillo furano está en disposición trans respecto al átomo de S del grupo sulfanil.

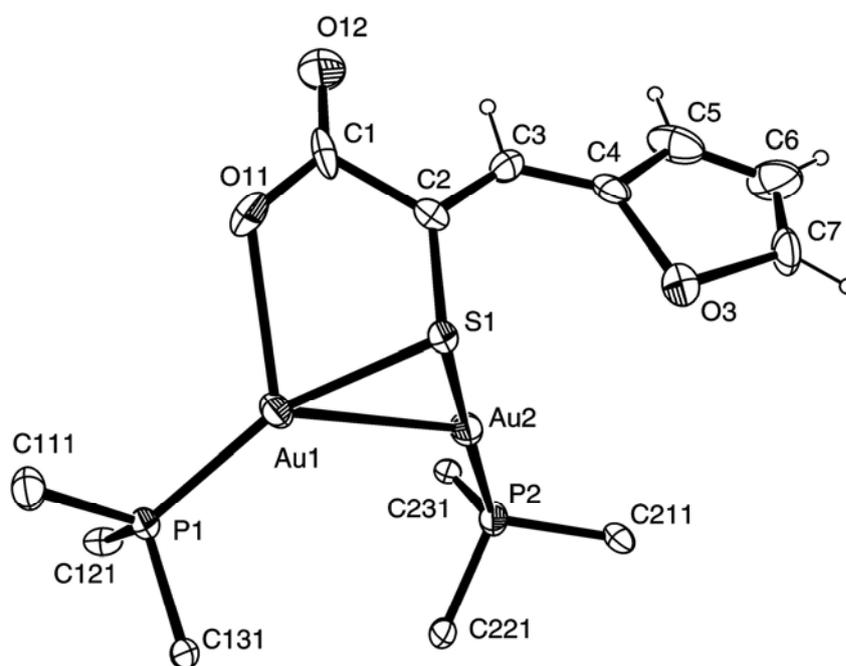


Fig. 3.16. Estructura de $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{fspa}]$, (los anillos fenílicos de la trifenilfosfina, excepto los carbonos *ipso*, han sido omitidos para mayor claridad).

Tabla 3.14. Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para [(AuPPh₃)₂fspa] (47).

(a). Entorno de los átomos de Au			
Au(1)-P(1)	2.248(3)	P(1)-Au(1)-S	164.58(10)
Au(1)-S	2.361(3)	P(1)-Au(1)-O(1)	118.7(2)
Au(1)-O(1)	2.499(9)	S-Au(1)-O(1)	76.5(2)
Au(1)-Au(2)	2.9617(6)	P(1)-Au(1)-Au(2)	118.93(7)
Au(2)-P(2)	2.262(3)	S-Au(1)-Au(2)	50.73(6)
Au(2)-S	2.344(3)	O(1)-Au(1)-Au(2)	102.1(2)
		P(2)-Au(2)-S	171.33(11)
		P(2)-Au(2)-Au(1)	136.43(8)
		S-Au(2)-Au(1)	51.25(7)
		C(2)-S-Au(2)	104.8(3)
		C(2)-S-Au(1)	103.3(4)
		Au(2)-S-Au(1)	78.02(8)
		C(1)-O(1)-Au(1)	117.9(8)
(b). fspa			
S-C(2)	1.767(11)	C(4)-O(3)-C(7)	103.5(13)
O(1)-C(1)	1.255(14)	O(2)-C(1)-O(1)	122.7(13)
O(2)-C(1)	1.238(14)	O(2)-C(1)-C(2)	119.5(12)
O(3)-C(4)	1.361(14)	O(1)-C(1)-C(2)	117.5(11)
O(3)-C(7)	1.438(19)	C(3)-C(2)-C(1)	118.3(10)
C(1)-C(2)	1.505(17)	C(3)-C(2)-S	120.9(9)
C(2)-C(3)	1.361(15)	C(1)-C(2)-S	120.5(8)
C(3)-C(4)	1.444(16)	C(2)-C(3)-C(4)	132.4(11)

3.4.2.1.7 $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{tspa}] \cdot \text{MeOH}$ ($48 \cdot \text{MeOH}$)

La Fig. 3.17 muestra la estructura de $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{tspa}] \cdot \text{MeOH}$ con el esquema de numeración empleado y la Tabla 3.15 las distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) más significativas. Como puede apreciarse en la figura, el cristal está constituido por moléculas $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{tspa}]$ y moléculas de metanol unidas por enlaces hidrógeno a los átomos de O del grupo carboxilato $[\text{O}(1\text{M})-\text{H}(1\text{M})\dots\text{O}(11)\#1: 0.82, 2.24, 2.77(2) \text{ \AA}, 122.6^\circ, \#1 = x, y-1, z]$

En $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{tspa}]$, como en todos los complejos dinucleares descritos, están presentes dos átomos de oro, Au(1) y Au(2), con entornos coordinativos diferentes. Cabe destacar, a efectos comparativos con estructuras descritas con anterioridad, la distancia Au-O, (2.584(15)Å), los ángulos $\text{S1-Au2-P2} = 175.5(2)^\circ$, $\text{S1-Au1-P1} = 162.13(19)^\circ$, y la distancia $\text{Au}\cdots\text{Au}$ (3.0326(12)Å).

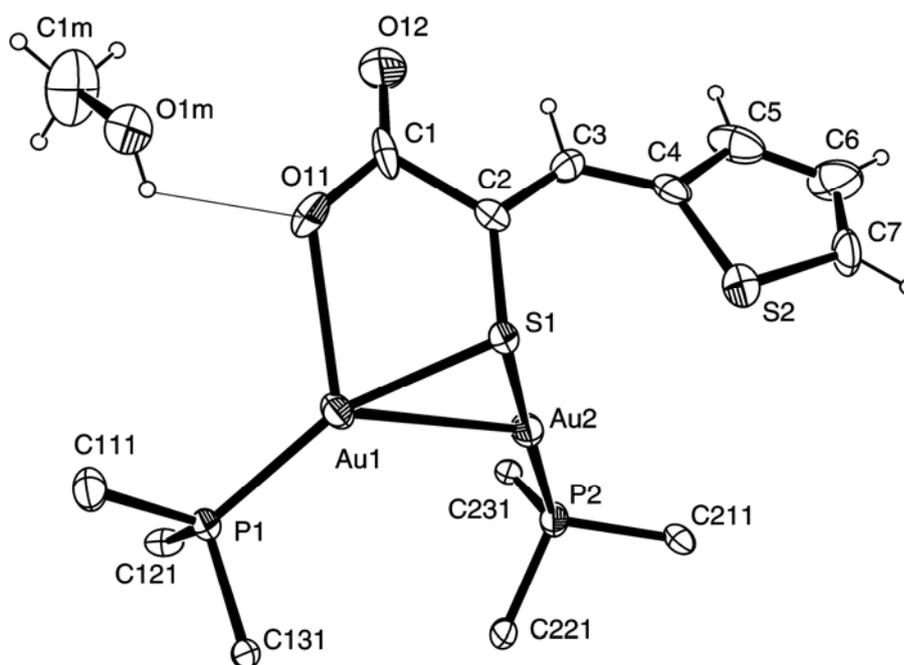


Fig. 3.17. Estructura de $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{tspa}] \cdot \text{MeOH}$.

En el fragmento *tspa* el anillo de tiofeno es esencialmente plano (rms: 0.0025) con un ángulo 17.9° con el fragmento C(1)O(11)O(12)C(2)C(3)S(1) también esencialmente plano (rms: 0.0484). El plano S(1)Au(1)Au(2), del cual los átomos P(1) y P(2) están desviados 0.6636 y 0.1729Å respectivamente, forma con este último fragmento un ángulo de 72.2°. De nuevo, el fragmento *tspa* adopta una conformación *Z* en torno al enlace C(2)-C(3), pero a diferencia de lo que ocurría en **47**, aquí el átomo de S del anillo tiofeno se sitúa en *cis* al átomo de S del grupo sulfanil.

Tabla 3.15. Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de [(AuPPh₃)₂tspa]·MeOH (**48·MeOH**).

(a). Entorno de los átomos de Au

S(1)-Au(1)	2.365(5)	C(2)-S(1)-Au(1)	105.2(8)
O(11)-Au(1)	2.584(15)	C(1)-O(11)-Au(1)	120.9(16)
Au(1)-P(1)	2.255(5)	Au(2)-S(1)-Au(1)	80.26(16)
Au(1)-Au(2)	3.0326(12)	P(1)-Au(1)-S(1)	162.13(19)
S(1)-Au(2)	2.340(5)	P(1)-Au(1)-O(11)	123.5(4)
Au(2)-P(2)	2.264(5)	S(1)-Au(1)-O(11)	73.5(4)
		P(1)-Au(1)-Au(2)	123.49(13)
		S(1)-Au(1)-Au(2)	49.52(13)
		O(11)-Au(1)-Au(2)	102.7(4)
		C(2)-S(1)-Au(2)	102.8(7)
		P(2)-Au(2)-S(1)	175.5(2)
		P(2)-Au(2)-Au(1)	130.84(14)
		S(1)-Au(2)-Au(1)	50.22(12)

(b). tspa

S(1)-C(2)	1.73(2)	C(4)-S(2)-C(7)	89.9(11)
S(2)-C(4)	1.73(2)	O(12)-C(1)-O(11)	131(2)
S(2)-C(7)	1.75(2)	O(12)-C(1)-C(2)	121(2)
O(11)-C(1)	1.34(2)	O(11)-C(1)-C(2)	107(2)
O(12)-C(1)	1.21(3)	C(3)-C(2)-C(1)	113.4(19)
C(1)-C(2)	1.60(3)	C(3)-C(2)-S(1)	123.1(18)
C(2)-C(3)	1.33(2)	C(1)-C(2)-S(1)	123.4(17)
C(3)-C(4)	1.43(3)	C(2)-C(3)-C(4)	132(2)

3.4.2.1.8 [(AuPPh₃)₂cpa] (50)

La Fig. 3.18 muestra la estructura de [(AuPPh₃)₂cpa] con el esquema de numeración empleado y la Tabla 3.16 las distancias (Å) y ángulos de enlace (°) más significativas.

Como en todos los complejos dinucleares descritos, están presentes dos átomos de oro, Au(1) y Au(2), con entornos coordinativos diferentes. La distancia Au-O, (2.513(14) Å), es la segunda más corta de la encontradas en estas estructuras, los valores de los ángulos S-Au-P son S-Au(2)-P(2) = 177.72(18)°, S-Au(1)-P(1) = 166.29 (18)°, y la distancia Au···Au (3.0345(11)Å).

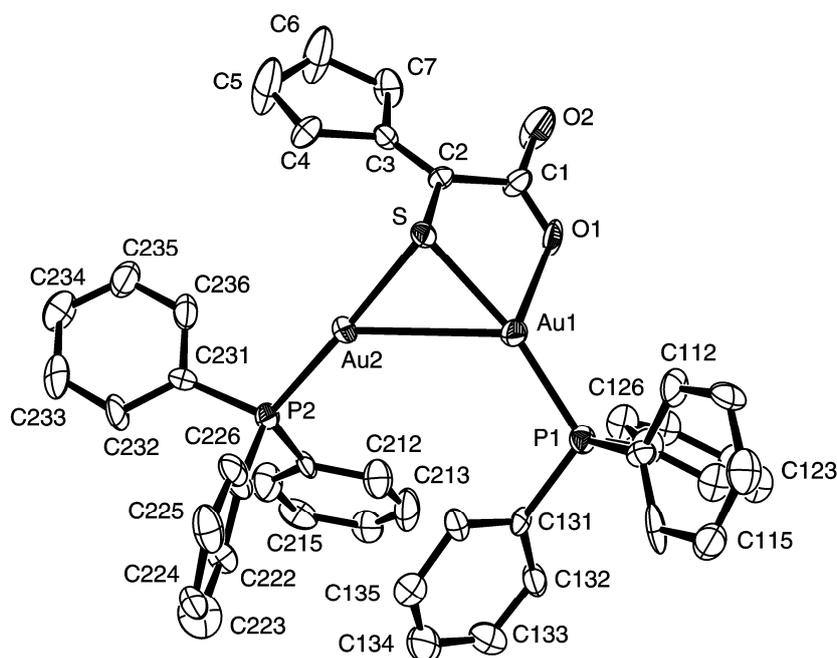


Fig. 3.18. Estructura de [(AuPPh₃)₂cpa].

Tabla 3.16. Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de [(AuPPh₃)₂cpa] (**50**).

(a). Entorno de los átomos de Au

S-Au(1)	2.356(5)	C(2)-S-Au(1)	103.8(6)
O(1)-Au(1)	2.513(14)	C(1)-O(1)-Au(1)	119.6(14)
Au(1)-P(1)	2.228(5)	Au(2)-S-Au(1)	80.66(14)
Au(1)-Au(2)	3.0345(11)	P(1)-Au(1)-S	166.29(18)
S-Au(2)	2.333(4)	P(1)-Au(1)-O(1)	117.1(3)
Au(2)-P(2)	2.259(5)	S(1)-Au(1)-O(1)	76.6(3)
		P(1)-Au(1)-Au(2)	123.32(12)
		S-Au(1)-Au(2)	49.34(10)
		O(1)-Au(1)-Au(2)	99.2(3)
		C(2)-S-Au(2)	105.2(6)
		P(2)-Au(2)-S	177.72(18)
		P(2)-Au(2)-Au(1)	132.17(13)
		S-Au(2)-Au(1)	50.00(11)

(b). cpa

S-C(2)	1.765(18)	O(2)-C(1)-O(1)	126(2)
O(1)-C(1)	1.19(2)	O(1)-C(1)-C(2)	117.4(19)
O(2)-C(1)	1.25(2)	O(2)-C(1)-C(2)	116.6(18)
C(1)-C(2)	1.55(2)	C(1)-C(2)-S	118.4(13)
C(2)-C(3)	1.33(2)	C(3)-C(2)-C(1)	123.7(18)
		C(3)-C(2)-S	117.9(14)
		C(2)-C(3)-C(4)	125.8(18)

3.4.2.2 Espectroscopia IR y Raman

Como ya se comentó previamente, este tipo de espectroscopia se emplea como una técnica de apoyo para averiguar el tipo de coordinación que presentan los fragmentos L, analizando la variación que sufren las bandas de los espectros IR y Raman de H₂L cuando se produce la desprotonación y coordinación. Debido a que los espectros Raman presentan, a veces, una calidad inferior a la deseada, no se especifican las posiciones de las bandas en todos los casos.

En los espectros de los compuestos de tipo [(AuPPh₃)₂L], desaparecen las bandas correspondientes al grupo SH y se aprecian además modificaciones en las bandas acordes con la desprotonación del grupo CO₂H y su transformación en grupo carboxilato. Así, se observa, la presencia de la banda procedente de la tensión asimétrica del grupo carboxilato, en torno a 1585 cm⁻¹. La complicación de los espectros en el intervalo de 1500-1300 cm⁻¹ hace imposible una asignación rigurosa de la banda que debe surgir de la vibración $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$, lo que impide el análisis del parámetro $\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{sim}}$ que ha sido útil para diagnosticar el modo de coordinación del grupo carboxilato en otros compuestos de estos ligandos.^[9,10,21]

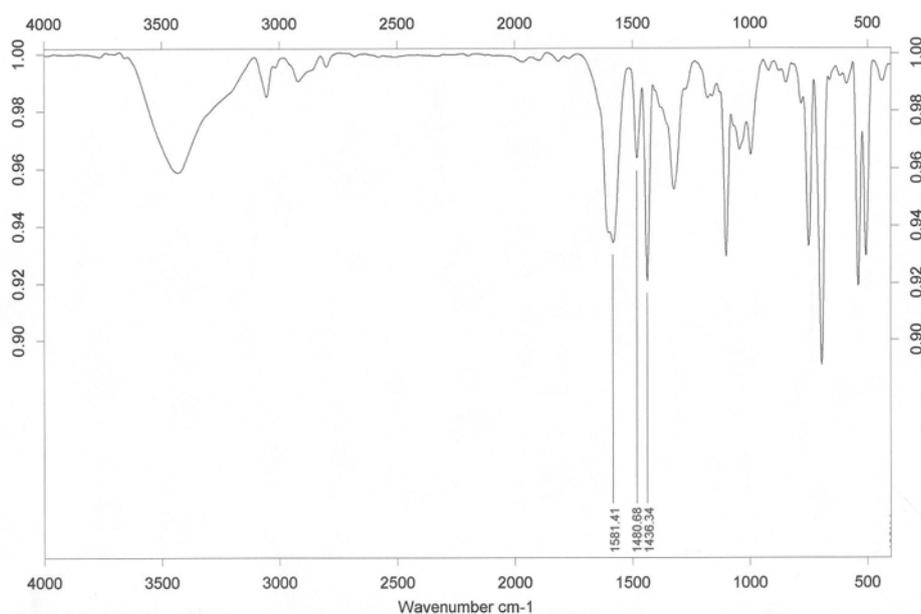


Fig. 3.19. Espectro IR de [(AuPPh₃)₂pspa]·2MeOH.

Afortunadamente ha sido posible resolver un considerable número de estructuras para complejos de este tipo, y en todas ellas el modo de coordinación del fragmento L es

similar, por lo que parece razonable concluir que la situación es la misma en todos los casos.

Tabla 3.17. Frecuencias IR (cm^{-1}) más significativas para los complejos $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{L}]$.

Compuesto	$\nu_s(\text{O}-\text{CH}_3)$	$\nu_a(\text{CO}_2)$	$\nu_a(\text{CH}_2)$	$\nu_s(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{PPh}_3)$
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{pspa}] \cdot 2\text{MeOH}$	–	1581 f	–	–	1480 m, 1436 f
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{Clpspa}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	1591 m	–	–	1478 d, 1434 m
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}o\text{-mpspa}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2834 d*	1599 f	–	–	1480 m, 1436 f
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}p\text{-mpspa}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2832 d	1604 f	–	–	1479 m, 1435 mf
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}o\text{-hpspa}]$	–	1572 f	–	–	1480 m, 1437 mf
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}p\text{-hpspa}] \cdot \text{MeOH}$	–	1585 m	–	–	1480 m, 1436 mf
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}di\text{Br-}o\text{-hpspa}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	–	1572 f	–	–	1480 f, 1436 mf
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{fspa}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	1581 f	–	–	1478 m, 1436 f
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{tspa}]$	–	1571 m	–	–	1478 d, 1434 m
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}o\text{-pypspa}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	1579 mf	–	–	1479 f, 1435 mf
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{cpa}]$	–	1579 mf	2956 m	2863 d	1481 m, 1436 f

*mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil.

Tabla 3.18. Frecuencias Raman (cm^{-1}) más significativas para los complejos $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{L}]$.

Compuesto	$\nu_a(\text{CO}_2)$	$\nu_a(\text{CH}_2)$	$\nu_s(\text{CH}_2)$
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{pspa}] \cdot 2\text{MeOH}$	1585 m*	–	–
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{Clpspa}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1586 mf	–	–
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}o\text{-mpspa}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1586 mf	–	–
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}p\text{-mpspa}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	–	–
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}o\text{-hpspa}]$	1585 mf	–	–
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}p\text{-hpspa}] \cdot \text{MeOH}$	1585 mf	–	–
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}di\text{Br-}o\text{-hpspa}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	–	–	–
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{fspa}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1585 m	–	–
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{tspa}]$	1585 f	–	–
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}o\text{-pypspa}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1585 f	–	–
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{cpa}]$	1585 f	2956 d	2865 d

*mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil.

3.4.2.3 Espectroscopia de RMN

Los datos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P para cada uno de los complejos sintetizados se recogen en el apartado de síntesis y para mejor comprensión se agrupan en las Tablas 3.19 a 3.29. Como disolventes se utilizaron $\text{dms}\text{-d}_6$ y CDCl_3 .

Los datos obtenidos aportan información acerca de la coordinación del ligando en las disoluciones estudiadas. Para la asignación de los espectros de ^1H se consideraron los datos obtenidos mediante experimentos de ^1H y bidimensionales ^1H - ^1H COSY. La asignación de las señales de ^{13}C se llevo a cabo sobre la base de los datos obtenidos mediante espectros unidimensionales (^{13}C , DEPT), bidimensionales (^1H - ^{13}C HMQC, (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation) y HMBC, (Heteronuclear Multiple Bond Correlation)) y en datos obtenidos previamente.^[6,9,10]

3.4.2.3.1 Espectros de RMN de ^1H

En todos los espectros de ^1H de estos complejos desaparece la señal correspondiente al grupo CO_2H debido a la desprotonación del ligando. Los espectros no presentan la señal correspondiente a $\text{C}(2)\text{SH}$ en concordancia con la desprotonación y metalación del átomo de S. De nuevo, y al igual que en el correspondiente complejo 1:1, en el caso de $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}o\text{-pyspa}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, no aparece la señal correspondiente al grupo NH lo que indicaría su desprotonación y la evolución del ligando a la forma tiol con la correspondiente S-coordinación del metal. En todos los espectros aparecen las señales correspondientes a los grupos PPh_3 , que se localizan como un multiplete en torno a 7.15-7.60 ppm. Otra característica común de todos ellos, excepto el derivado de H_2cpa y el de H_2Clpspa en CDCl_3 , es el desplazamiento a campo alto, con respecto a su posición en el correspondiente ligando libre de la señal del protón $\text{C}(3)\text{H}$, lo que, como en el caso de los complejos 1:1 estudiados previamente, sugiere que la S-coordinación detectada en estado sólido se mantiene también en disolución.

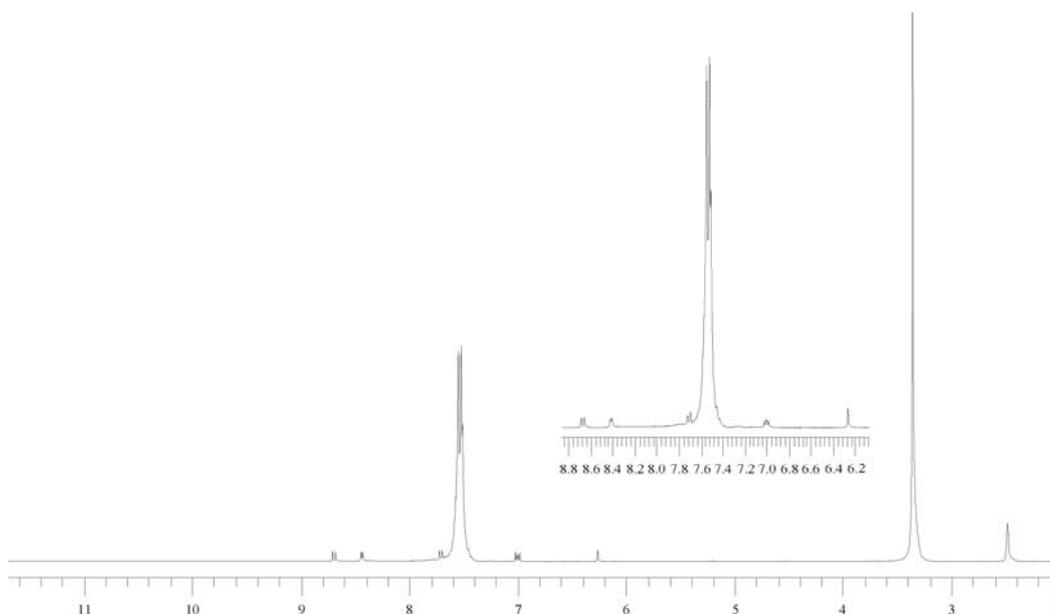


Fig. 3.20. Espectro de RMN de ^1H de $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}o\text{-pyspa}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3.4.2.3.2 Espectros de RMN de ^{13}C

Cabe destacar inicialmente que para $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-diBr-}o\text{-hpspa}]\cdot \text{H}_2\text{O}$, la asignación de las señales de ^{13}C , tanto en dmsO-d_6 como en CDCl_3 , se ve dificultada debido a la baja solubilidad del complejo y a la complejidad de los espectros. No se ha podido determinar la posición de las señales correspondientes a C(1) y a C(3), lo que no permite añadir información respecto a la obtenida por RMN de ^1H respecto al modo de coordinación del fragmento sulfanilcarboxilato. En el caso de $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}o\text{-pyspa}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y como ya ocurría con el complejo 1:1, la señal correspondiente a C(2) se apantalla de manera considerable mientras que C(3) se desapantalla como consecuencia de la evolución del ligando hacia la forma tiol y la coordinación del átomo de Au. Para $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{cpa}]$, no se ha podido registrar su espectro debido a la baja solubilidad del complejo.

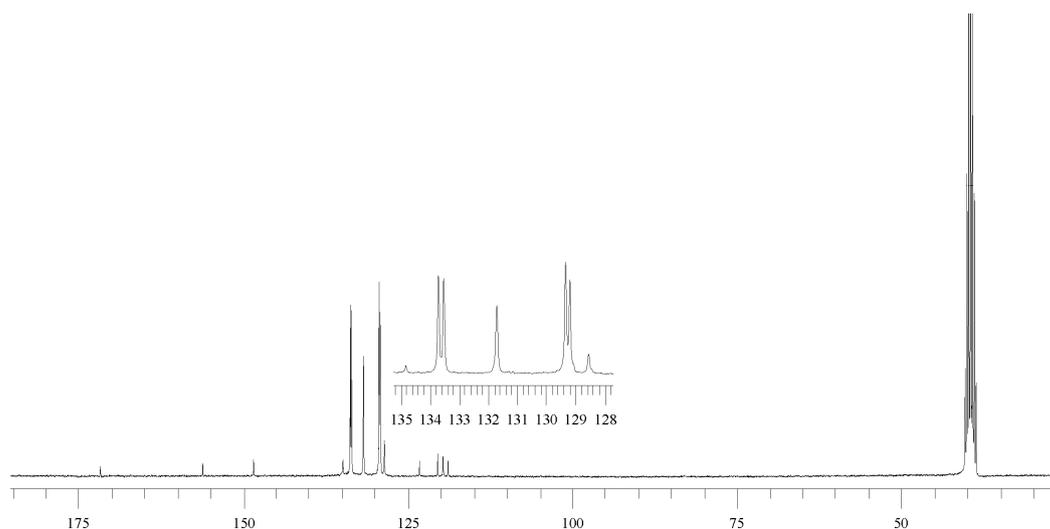
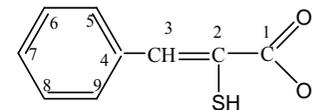


Fig. 3.21. Espectro de RMN de ^{13}C de $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}o\text{-pyspa}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

En los restantes casos, en general, y por efecto de la coordinación del metal las señales están ligeramente desplazadas respecto a las de los ligandos libres correspondientes. Las señales de los carbonos de trifenilfosfina se desplazan a campo alto respecto a las señales de AuPPh_3Cl y están, asimismo, desplazadas respecto a las de PPh_3 libre, lo que sería indicativo de que este ligando permanece coordinado en disolución. Los espectros muestran las señales correspondientes a C(1), en posiciones que se consideran^[9,22] típicas de grupos carboxilato monodentados lo que sugiere que la interacción $\text{Au}\cdots\text{O}$ se mantiene tanto en $\text{dms}\text{-}d_6$ como en CDCl_3 .

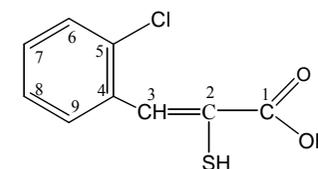
3.4.2.3.3 Espectros de RMN de ^{31}P

Las estructuras que han podido ser resueltas de estos complejos dinucleares indican la presencia de dos fragmentos Au-PPh_3 diferentes y, por otra parte, los datos de ^{13}C sugieren que no existe una apreciable disociación del ligando PPh_3 . Pese a ello, los espectros de ^{31}P consisten en una señal singlete, incluso a baja temperatura (-60°C), lo que se debe probablemente al comportamiento fluxional de estos fragmentos Au-PPh_3 en disolución, ya detectado en otros sistemas.^[20]

Tabla 3.19. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2pspa y sus complejos.

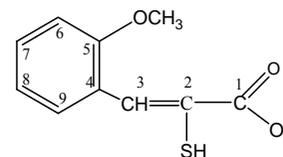
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H, C(9)H	C(6)H, C(8)H	C(7)H	PPh_3
^1H	H_2pspa	12.60(1)sa*	5.22(1)sa	7.73(1)s	–	7.68(2)d	7.47(2)t	7.39(1)m	–
	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$	12.60(1)sa	–	7.51(1)s	–	8.10(2)d	7.36(2)t	7.22(1)m	7.52-7.65(15)m
	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]^{\text{a}}$	–	–	8.03(1)s	–	8.20(2)d			7.32-7.52(18)m
	$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{pspa}] \cdot 2\text{MeOH}$	–	–	7.50(1)s	–	8.00(2)d	7.30(2)t	7.11(1)m	7.52-7.67(30)m
	$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{pspa}] \cdot 2\text{MeOH}^{\text{a}}$	–	–	8.21(1)s	–	7.85(2)d		7.17(1)m	7.27-7.54(32)m
^{13}C	H_2pspa	167.1	129.5	145.6	134.4	131.3	129.4	130.8	–
	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$	171.1	127.8	136.5	134.4	130.3	127.6	128.6	C_o , 133.8, d, J=13.8; C_m , 129.5, d, J=10.9; C_p , 131.9, d, J=2.9
	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]^{\text{a}}$	168.7	127.5	140.3	136.2	131.3	127.9	128.8	C_o , 134.1, d, J=13.8; C_m , 129.2, d, J=11.6; C_p , 131.8, s
	$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{pspa}] \cdot 2\text{MeOH}$	170.9	127.4	141.2	138.9	130.0	125.1	128.1	C_o , 133.8, d, J=13.7; C_m , 129.4, d, J=12.2; C_p , 131.9, s
	$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{pspa}] \cdot 2\text{MeOH}^{\text{a}}$	171.8	129.2	140.2	137.7	131.0	129.0	130.0	C_o , 134.1, d, J=13.8; C_m , 129.1, d, J=11.6; C_p , 131.6, s

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, m = multiplete. ^a CDCl_3

Tabla 3.20. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2Clpspa y sus complejos.

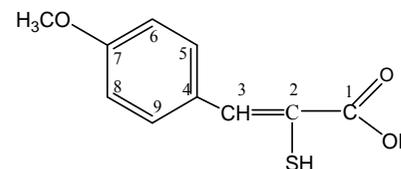
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	PPh_3
^1H	H_2Clpspa	13.30(1)sa*	–	7.93(1)s	–	–	7.37m	7.37m	7.37m	7.37m	–
	$\text{H}_2\text{Clpspa}^a$	9.49(1)sa	4.46(1)s	8.14(1)s	–	–	7.46(1)d	7.34m	7.34m	7.82(1)d	–
	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HClpspa})]$	12.90(1)sa	–	7.67(1)s	–	–	7.39(1)d	7.31(1)st	7.19(1)st	8.49(1)d	7.46-7.62(15)m
	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HClpspa})]^a$	12.90(1)sa	–	8.15(1)s	–	–	7.25(1)d	7.09(1)st	7.03(1)m	8.48(1)d	7.32-7.56(15)m
	$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{Clpspa}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	–	7.80(1)s	–	–	7.25(1)d	7.30(1)st	7.20(1)m	8.11(1)d	7.43-7.64(30)m
	$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{Clpspa}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^a$	–	–	8.20(1)s	–	–	7.20(1)d	7.17(1)st	7.03(1)m	8.06(1)d	7.24-7.47(30)m
^{13}C	$\text{H}_2\text{Clpspa}^a$	170.6	125.5	135.1	134.6	133.5	130.3	130.8	127.2	130.1	–
	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HClpspa})]^a$	168.6	125.6	134.9	136.2	134.8	129.5	131.3	126.4	128.9	$\text{C}_o, 133.9, d, J=13.8$ $\text{C}_m, 129.1, d, J=11.5$ $\text{C}_p, 131.7, s$
	$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{Clpspa}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^a$	169.8	125.7	136.4	137.0	133.8	129.9	132.5	126.8	128.0	$\text{C}_o, 134.0, d, J=14.9$ $\text{C}_m, 129.1, d, J=11.5$ $\text{C}_p, 131.5, s$

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, st = pseudo triplete, m = multiplete.^a CDCl_3

Tabla 3.21. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*o*-mpspa y sus complejos.

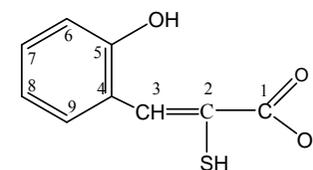
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	OCH ₃	PPh ₃
^1H	H_2 - <i>o</i> -mpspa	13.00(1)sa ^a	5.01(1)sa	7.92(1)s	–	–	7.70(1)d	7.02(1)t	7.40(1)t	7.08(1)d	3.82(3)s	–
	[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -mpspa)]	12.60(1)sa	–	7.81(1)s	–	–	8.59(1)d	6.92(1)st	7.20(1)st	6.96(1)d	3.79(3)s	7.45-7.60(15)m
	[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -mpspa)] ^a	10.93(1)sa	–	8.34(1)s	–	–	8.80(1)d	6.96(1)st	7.19(1)st	6.80(1)d	3.79(3)s	7.32-7.52(15)m
	[(AuPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -mpspa]·H ₂ O	–	–	7.86(1)s	–	–	8.09(1)d	6.92(1)st	7.16(1)st	6.90(1)d	3.70(3)s	7.40-7.54(30)m
	[(AuPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -mpspa]·H ₂ O ^a	–	–	8.34(1)s	–	–	8.26(1)d	6.92(1)st	7.14(1)st	6.76(1)d	3.73(3)s	7.30-7.53(30)m
^{13}C	H_2 - <i>o</i> -mpspa	166.2	128.9	139.5	119.9	157.6	111.1	131.6	122.4	130.4	55.6	–
	[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -mpspa)]	171.2	129.0	132.9	125.2	157.1	110.6	130.3	119.5	129.3	55.5	C _o ,133.8,d, J=13.7 C _m ,129.6,d, J=10.7 C _p ,132.0,s
	[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -mpspa)] ^a	169.3	127.8	135.1	125.6	158.4	110.4	130.3	119.8	129.9	55.8	C _o ,134.3,d,J=13.8 C _m ,129.4,d, J=11.5 C _p ,131.9,d,J=2.9
	[(AuPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -mpspa]·H ₂ O	168.8	128.2	132.4	125.3	156.9	110.6	130.5	119.4	128.9	55.4	C _i , 128.5,d,J=59.2 C _o ,133.6,d, J=13.8 C _m ,129.3,d,J=11.5 C _p ,131.9,d,J=2.3
	[(AuPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -mpspa]·H ₂ O ^a	–	–	135.6	–	158.1	110.5	131.5	119.7	128.9	55.7	C _o ,134.3,d, J=13.8 C _m ,129.4,d,J=11.5 C _p ,131.9,s

^a δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, st = pseudo triplete, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 3.22. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*p*-mpspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H, C(9)H	C(6)H, C(8)H	C(7)H	OCH ₃	PPh ₃
^1H	H_2 - <i>p</i> -mpspa	12.90(1)sa*	–	7.90(1)s	–	7.82(2)d	6.94(2)d	–	3.79(3)s	–
	[Au(PPh ₃)(H- <i>p</i> -mpspa)]	12.40(1)sa	–	–	–	8.08(2)d	6.91(2)d	–	3.72(3)s	7.47-7.63(16)m
	[(AuPPh ₃) ₂ - <i>p</i> -mpspa]·2H ₂ O	–	–	7.58(1)s	–	7.88(2)d	6.86(2)d	–	3.38(3)s	7.37-7.54(30)m
^{13}C	H_2 - <i>p</i> -mpspa	167.0	125.6	145.3	126.7	133.5	114.2	161.2	55.7	–
	[Au(PPh ₃)(H- <i>p</i> -mpspa)]	170.9	116.0	134.7	127.4	131.1	113.2	158.6	55.0	C _o , 133.6, d, J=13.8 C _m , 129.3, d, J=11.5 C _p , 131.8, d, J=2.3
	[(AuPPh ₃) ₂ - <i>p</i> -mpspa]·2H ₂ O	170.9	113.2	136.5	128.0	131.2	113.0	157.4	55.1	C _o , 133.5, d, J=13.8 C _m , 129.2, d, J=11.5 C _p , 131.6, d, J=2.3

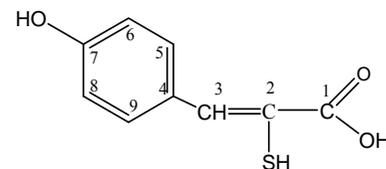
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 3.23. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*o*-hpspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)OH	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	PPh ₃
^1H	H_2 - <i>o</i> -hpspa	13.29(1)sa*	5.02(1)sa	7.98(1)s	–	10.02(1)s	6.90(1)d	7.20(1)st	6.92(1)st	7.67(1)d	–
	[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -hpspa)]	12.01(1)sa	–	7.68(1)s	–	8.20(1)s	6.70(1)d	7.10(1)st	6.94(1)st	7.70(1)d	7.48-7.63(15)m
	[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -hpspa)] ^a	–	–	7.99(1)s	–	8.11(1)s	6.98(1)d	7.05(1)st	6.72(1)st	7.68(1)d	7.41-7.60(15)m
	[(AuPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -hpspa]	–	–	7.98(1)s	–	9.87(1)s	6.84(1)d	7.00(1)st	6.78(1)st	7.97(1)d	7.34-7.53(30)m
^{13}C	H_2 - <i>o</i> -hpspa	166.5	118.8	130.3	122.5	155.9	115.4	129.0	121.8	128.5	–
	[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -hpspa)]	–	124.5	129.1	126.0	151.5	115.7	126.9	120.2	128.7	C _o ,133.5,d,J=13.8 C _m ,129.3,d, J=10.9 C _p ,131.8,d,J=1.7
	[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -hpspa)] ^a	168.6	120.1	125.5	123.9	153.7	115.9	127.5	119.3	128.8	C _o ,134.0,d,J=13.8 C _m ,129.1,d,J=11.5 C _p ,131.7,s
	[(AuPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -hpspa]	168.2	123.6	129.7	128.5	156.0	115.2	129.1	118.0	128.8	C _o ,133.6,d,J=13.7 C _m ,129.3,d,J=12.2 C _p ,131.9,s

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.^a CDCl₃

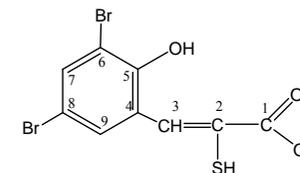
Tabla 3.24. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*p*-hpspa y sus complejos.



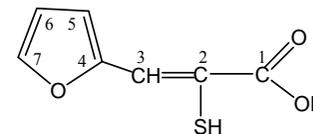
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H, C(9)H	C(6)H, C(8)H	C(7)OH	PPh ₃
^1H	H_2 - <i>p</i> -hpspa	12.80(1)sa *	5.12(1)sa	7.66(1)s	–	7.55(2)d	6.86(2)d	9.96(1)s	–
	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}i>p\text{-hpspa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	12.30(1)sa	–	–	–	8.00(2)d	6.77(2)d	9.70(1)s	7.47-7.63(16)m
	$[(\text{AuPPh}_3)_2-i>p\text{-hpspa}] \cdot \text{MeOH}$	–	–	7.60(1)s	–	7.82(2)d	6.70(2)d	–	7.49-7.63(30)m
^{13}C	H_2 - <i>p</i> -hpspa	169.9	118.9	132.7	127.2	129.2	115.9	157.5	–
	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}i>p\text{-hpspa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	171.0	116.1	127.1	135.5	130.9	114.6	157.2	C _o , 133.6, d, J=13.8 C _m , 129.4, d, J=10.9 C _p , 131.9, d, J=2.3
	$[(\text{AuPPh}_3)_2-i>p\text{-hpspa}] \cdot \text{MeOH}$	171.9	129.1	130.0	133.2	132.1	114.5	155.5	C _o , 133.8, d, J=13.7 C _m , 129.5, d, J=12.2 C _p , 131.9, s

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 3.25. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para $\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}$ y sus complejos.

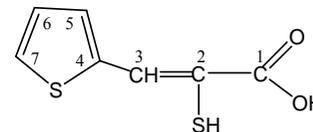


	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)OH	C(6)	C(7)H	C(8)	C(9)H	PPh ₃
^1H	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}$	11.39 sa*	–	10.06(1)s	–	9.86 sa	–	8.07(1)d	–	7.88(1)d	–
	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}^a$	–	–	9.81(1)s	–	11.51(1)s	–	7.91(1)d	–	7.67(1)d	–
	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})]$	–	–	8.06(1)s	–	9.66(1)s	–	7.85(1)s	–	7.72(1)d	7.47-7.69(15)m
	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})]^a$	–	–	7.92(1)s	–	9.79(1)s	–	7.88(1)d	–	7.66(1)d	7.35-7.60(15)m
	$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-diBr-}o\text{-hpspa}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	–	–	7.00(1)s	–	9.96(1)s	–	7.82(1)s	–	7.66(1)s	7.16-7.54(30)m
	$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-diBr-}o\text{-hpspa}] \cdot \text{H}_2\text{O}^a$	–	–	8.52(1)s	–	7.70(1)s	–	8.06(1)s	–	7.05(1)s	7.30-7.53(30)m
^{13}C	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}$	169.3	–	–	124.2	155.9	111.2	140.4	113.3	132.9	–
	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}^a$	–	118.3	–	121.9	157.3	112.5	142.0	111.4	134.9	–
	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})]$	170.5	122.7	133.2	127.6	160.9	115.9	136.5	109.3	134.7	C _i , 129.0, d, J=56.8 C _o , 133.8, d, J=12.9 C _m , 129.6, d, J=12.9 C _p , 132.2, d, J=2.6
	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})]^a$	169.3	122.6	134.3	126.9	157.0	111.4	136.6	112.4	135.2	C _i , 132.4, d, J=58.6 C _o , 133.9, d, J=13.8 C _m , 129.1, d, J=12.1 C _p , 131.8, d, J=2.9
	$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-diBr-}o\text{-hpspa}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	–	123.6	–	114.9	152.7	104.1	–	106.2	138.3	C _i , 128.4, d, J=56.7 C _o , 133.6, d, J=13.1 C _m , 129.4, d, J=10.2 C _p , 132.0, s
	$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-diBr-}o\text{-hpspa}] \cdot \text{H}_2\text{O}^a$	–	–	–	124.5	152.2	–	–	110.5	–	C _o , 133.9, d, J=12.6 C _m , 129.2, d, J=10.9 C _p , 131.9, s

Tabla 3.26. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2fspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	PPh_3
^1H	H_2fspa	12.82(1)sa*	–	7.60(1)s	–	7.22(1)d	6.67(1)dd	7.87(1)d	–
	H_2fspa^a	–	4.71(1)sa	7.75(1)s	–	6.90(1)d	6.58(1)t	7.61(1)d	–
	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hfspa})]$	12.68(1)sa	–	–	–	7.49(1)d	6.63(1)t	7.72(1)d	7.52-7.63(16)m
	$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{fspa}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	–	7.44(1)s	–	7.20(1)d	6.51(1)t	–	7.48-7.62(31)m
	$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{fspa}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^a$	–	–	–	–	7.20(1)d	6.42(1)t	8.07(1)d	7.25-7.53(31)m
^{13}C	H_2fspa	166.4	124.5	132.0	149.9	118.8	113.4	146.8	–
	H_2fspa^a	170.5	118.8	124.3	150.7	116.4	112.7	144.7	–
	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hfspa})]$	170.1	123.4	128.8	152.4	113.9	112.2	142.9	$\text{C}_o, 133.8, d, J=13.7$ $\text{C}_m, 129.5, d, J=12.2$ $\text{C}_p, 131.9, s$
	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hfspa})]^a$	–	–	–	152.6	115.2	111.6	142.8	$\text{C}_o, 133.7, d, J=13.1$ $\text{C}_m, 128.8, d, J=11.6$ $\text{C}_p, 131.5, s$
	$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{fspa}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	171.2	118.7	128.7	154.4	111.8	110.0	140.6	$\text{C}_i, 129.0, d, J=59.5$ $\text{C}_o, 133.8, d, J=13.7$ $\text{C}_m, 129.5, d, J=10.7$ $\text{C}_p, 132.0, s$
	$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{fspa}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^a$	170.7	–	129.5	152.8	113.4	111.5	142.4	$\text{C}_o, 134.1, d, J=13.7$ $\text{C}_m, 129.1, d, J=12.2$ $\text{C}_p, 131.6, s$

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, dd = doblete de dobletes, t = triplete, m = multiplete. ^a CDCl_3

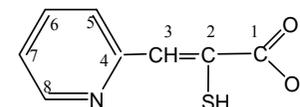
Tabla 3.27. Datos de RMN de ^1H para H_2tspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	PPh_3
^1H	H_2tspa	12.87(1)sa*	–	8.18(1)s	–	7.66(1)d	7.15(1)t	7.87(1)d	–
	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Htspa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	12.68(1)sa	–	7.98(1)s	–	7.45(1)d	7.13(1)t		7.50-7.62(16)m
	$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{tspa}]$	–	–	8.18(1)s	–		7.18(1)t	7.70(1)d	7.34-7.58(31)m
	$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{tspa}]^a$	–	–	8.46(1)s	–		7.08(1)t	7.68(1)d	7.23-7.50(31)m
^{13}C	H_2tspa	166.6	123.4	140.8	138.0	140.8	127.5	134.6	–
	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Htspa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	170.1	126.2	131.6	140.1	131.5	128.7	130.2	C_o , 133.8, d, J=15.2 C_m , 129.6, d, J=12.2 C_p , 132.0, d, J=3.0
	$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{tspa}]$	168.4	126.6	134.3	140.5	132.1	126.4	131.5	C_i , 128.7, d, J=59.5 C_o , 133.7, d, J=13.7 C_m , 129.2, d, J=12.2 C_p , 132.1, s
	$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{tspa}]^a$	170.4	126.7	133.9	141.0	132.0	128.3	131.9	C_i , 128.7, d, J=59.5 C_o , 134.0, d, J=13.8 C_m , 129.1, d, J=12.0 C_p , 131.5, d, J=2.3

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, m = multiplete.

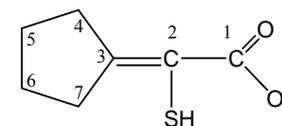
^a CDCl_3

Tabla 3.28. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*o*-pyspa y sus complejos.



	Compuesto	NH	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	PPh ₃
^1H	H_2 - <i>o</i> -pyspa	17.85(1)sa*	12.80(1)sa	–	7.30(1)s	–	7.70(1)d	8.15(1)st	7.50(1)t	8.52(1)d	–
	[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -pyspa)]	–	13.00(1)sa	–	6.72(1)s	–	8.53(1)d	7.78(1)st	7.17(1)t	8.71(1)d	7.46-7.62(15)m
	[(AuPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -pyspa]·2H ₂ O	–	–	–	6.26(1)s	–	8.44(1)d	7.69(1)st	7.00(1)t	8.68(1)d	7.43-7.60(30)m
^{13}C	H_2 - <i>o</i> -pyspa	–	167.6	167.8	113.1	151.7	126.2	142.1	121.0	135.7	–
	[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -pyspa)]	–	171.2	137.7	135.6	155.2	149.2	134.6	122.0	124.8	C _o , 133.6, d, J=13.8 C _m , 129.4, d, J=11.5 C _p , 131.8, d, J=2.3
	[(AuPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -pyspa]·2H ₂ O	–	172.1	134.8	123.3	156.2	148.0	120.5	118.9	119.7	C _o , 133.7, d, J=13.8 C _m , 129.3, d, J=9.2 C _p , 131.7, s

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, st = pseudo triplete, m = multiplete.

Tabla 3.29. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2cpa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)	C(4)H ₂	C(5)H ₂	C(6)H ₂	C(7)H ₂	PPh ₃
^1H	H_2cpa	12.50(1)sa*	–	–	2.66(2)m	1.66(2)m	1.56(2)m	2.55(2)t	–
	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hcpa})]$	12.30(1)sa	–	–	3.32(2)m	1.61(2)m	1.61(2)m	3.32(2)m	7.46-7.61(15)m
	$[(\text{AuPPh}_3)_2(\text{cpa})]$	–	–	–	3.00(2)m	1.68(2)m	1.68(2)m	2.80(2)m	7.35-7.59(30)m
^{13}C	H_2cpa	171.8	120.2	166.9	36.5	27.0	25.5	35.6	–
	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hcpa})]$	171.1	121.2	151.8	35.5	27.3	25.4	34.0	C _i , 129.1, d, J=56.5 C _o , 133.7, d, J=13.7 C _m , 129.5, d, J=12.2 C _p , 132.0, s
	$[(\text{AuPPh}_3)_2(\text{cpa})]$	Bastante insoluble no se pudo determinar el ^{13}C							

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, t = triplete, m = multiplete.

3.5 Pruebas Biológicas

Se llevaron a cabo estudios de citotoxicidad de los compuestos en las líneas celulares HeLa-229 (células de carcinoma de cérvix humano) y A2780 y A2780cis (células de carcinoma de ovario humano). Las condiciones de cultivo se describen en el apartado 2.5.1.1 (Capítulo 2), y el estudio de la citotoxicidad de los compuestos se describe en el apartado 2.5.1.2 (Capítulo 2).

3.5.1 Análisis y expresión de los resultados

Los experimentos se realizaron por cuadruplicado. Los datos se expresaron como el % de inhibición del crecimiento (ver apartado 2.5.1.3).

En todos los compuestos se observó una inhibición del crecimiento celular dependiente de la concentración. Se evaluó la potencia inhibitoria de los compuestos mediante el cálculo de las curvas concentración-% inhibición de los mismos.

Los parámetros utilizados para la evaluación de los compuestos fueron la potencia inhibitoria (la inversa de la IC_{50}) y la eficacia (expresada como el % máximo de inhibición alcanzado por los compuestos).

3.5.2 Resultados

3.5.2.1 Resultados HeLa-229

La Tabla 3.30 indica los valores de eficacia y potencia inbidora de los complejos descritos en este capítulo frente a la línea celular HeLa-229. Las **Fig. 3.22-3.44** representan el efecto sobre la división celular de diferentes concentraciones de cada complejo.

El orden de eficacia de los compuestos evaluados fue: $[Au(PPh_3)(Hpspa)] = [Au(PPh_3)(Hfspsa)] = [Au(PPh_3)(Htspa)] > [Au(PPh_3)(H-o-mpspa)] > [Au(PPh_3)(H-o-pyspa)] = \text{Cisplatino} > [(AuPPh_3)_2fspsa] = [(AuPPh_3)_2tspa] = [Au(PPh_3)(HClpspa)] = [Au(PPh_3)(Hcpa)] > [(AuPPh_3)_2pspa] > [Au(PPh_3)(H-p-mpspa)] = [(AuPPh_3)_2-p-mpspa] = [(AuPPh_3)_2-o-hpspa] = [(AuPPh_3)_2-o-pyspa] = [(AuPPh_3)_2cpa] > [(AuPPh_3)_2Clpspa] = [(AuPPh_3)_2-o-mpspa] > [Au(PPh_3)(H-diBr-o-hpspa)] > [(AuPPh_3)_2-diBr-o-hpspa] > [Au(PPh_3)(H-o-hpspa)] = [Au(PPh_3)(H-p-hpspa)] > [(AuPPh_3)_2-p-hpspa]$ (Tabla 3.27)

El orden de potencia de los compuestos evaluados fue: $\text{Cisplatino} > [(AuPPh_3)_2pspa] = [(AuPPh_3)_2-o-mpspa] = [(AuPPh_3)_2-p-hpspa] > [(AuPPh_3)_2cpa] > [(AuPPh_3)_2tspa] =$

$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}p\text{-mpspa}] > [(\text{AuPPh}_3)_2\text{fspa}] > [(\text{AuPPh}_3)_2\text{Clpspa}] > [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hfspa})] >$
 $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}o\text{-hpspa})] = [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}p\text{-hpspa})] > [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})] >$
 $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hcpa})] > [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}p\text{-mpspa})] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-diBr-}o\text{-hpspa}] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}$
 $o\text{-pyspa}] > [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HClpspa})] > [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}o\text{-mpspa})] > [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}o\text{-pyspa})] >$
 $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})] > [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Htspa})] > [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}o\text{-hpspa}]$ (Tabla 3.30).

Tabla 3.30. Eficacia inhibidora y potencia inhibidora del crecimiento celular.

Compuesto	Emax (% inhibición)	IC ₅₀ (μM)
[Au(PPh ₃)(Hpspa)]	88(2)*	3.9 (0.2)
[Au(PPh ₃)(HClpspa)]	83 (5)	5.8 (0.5)
[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -mpspa)]	85(1)	6.5 (0.3)
[Au(PPh ₃)(H- <i>p</i> -mpspa)]	80 (2)	4.9 (0.5)
[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -hpspa)]	76 (3)	3.7 (0.5)
[Au(PPh ₃)(H- <i>p</i> -hpspa)]	76 (3)	3.7 (0.4)
[Au(PPh ₃)(H-diBr- <i>o</i> -hpspa)]	78 (3)	7.4 (0.6)
[Au(PPh ₃)(Hfspa)]	88(3)	3.3 (0.2)
[Au(PPh ₃)(Htspa)]	88(2)	12.0 (2)
[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -pyspa)]	84 (4)	6.8 (0.4)
[Au(PPh ₃)(Hcpa)]	83 (5)	4.0 (0.5)
[(AuPPh ₃) ₂ pspa]	81 (2)	1.5 (0.2)
[(AuPPh ₃) ₂ Clpspa]	79 (2)	2.7 (0.4)
[(AuPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -mpspa]	79 (2)	1.5 (0.2)
[(AuPPh ₃) ₂ - <i>p</i> -mpspa]	80 (2)	2.4 (0.4)
[(AuPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -hpspa]	80 (3)	15.2 (0.3)
[(AuPPh ₃) ₂ - <i>p</i> -hpspa]	74 (4)	1.5 (0.3)
[(AuPPh ₃) ₂ -diBr- <i>o</i> -hpspa]	77 (3)	4.9 (0.3)
[(AuPPh ₃) ₂ fspa]	83 (2)	2.6 (0.3)
[(AuPPh ₃) ₂ tspa]	83 (3)	2.4 (0.3)
[(AuPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -pyspa]	80 (3)	4.9 (0.5)
[(AuPPh ₃) ₂ cpa]	80 (3)	2.2 (0.4)
Cisplatino	84 (6)	0.53 (0.06)

* Entre paréntesis se representa el error estándar de la media

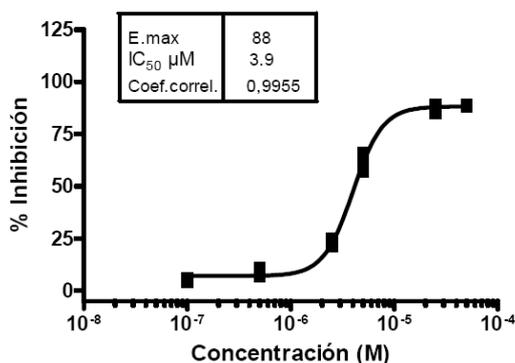


Fig. 3.22. Inhibición del crecimiento celular inducida por $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$.

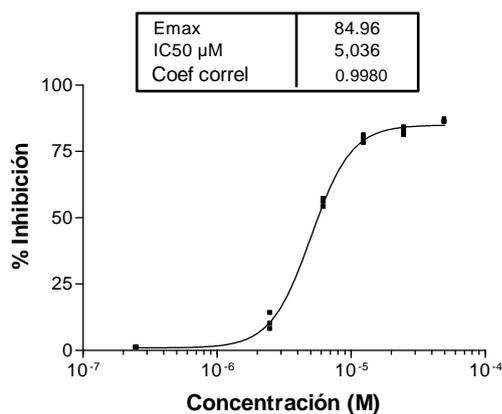


Fig. 3.23. Inhibición del crecimiento celular inducida por $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HClpspa})]$. Se muestra un experimento representativo de un total de 3 experimentos.

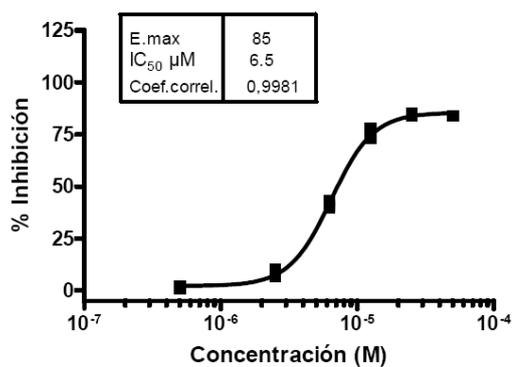


Fig. 3.24. Inhibición del crecimiento celular inducida por $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-o-mpspa})]$.

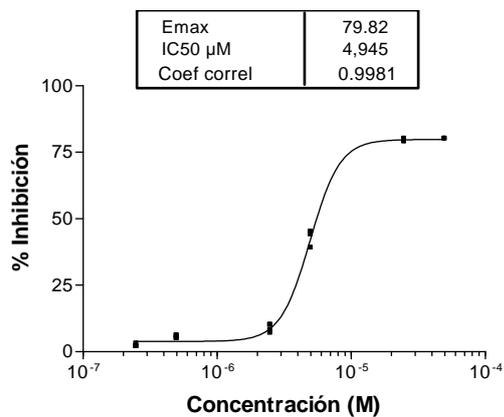


Fig. 3.25. Inhibición del crecimiento celular inducida por $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-p-mpspa})]$.

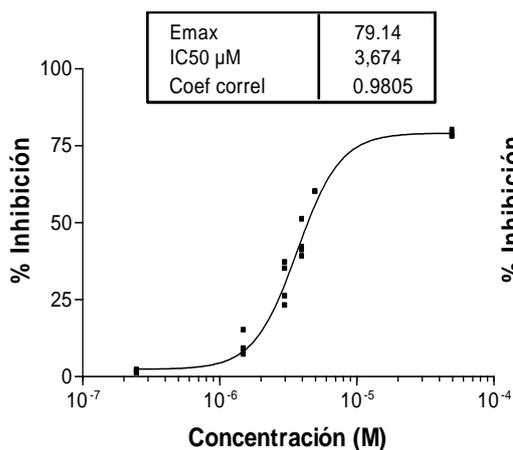


Fig. 3.26. Inhibición del crecimiento celular inducida por [Au(PPh₃)(H-*o*-hpspa)]. Se muestra un experimento representativo de un total de 2

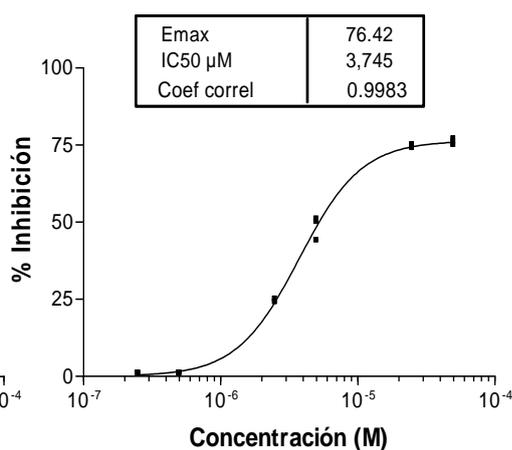


Fig. 3.27. Inhibición del crecimiento celular inducida por [Au(PPh₃)(H-*p*-hpspa)].

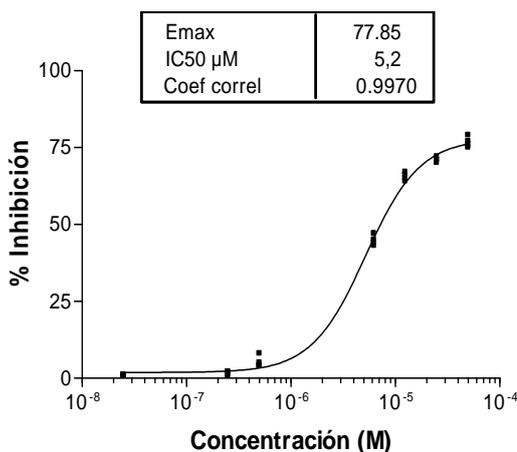


Fig. 3.28. Inhibición del crecimiento celular inducida por [Au(PPh₃)(H-diBr-*o*-hpspa)]. Se muestra un experimento representativo de un total de 2 experimentos.

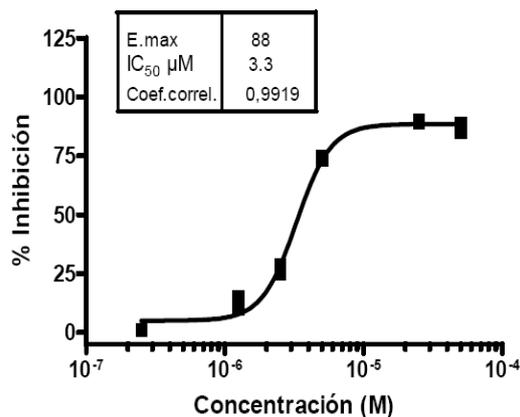


Fig. 3.29. Inhibición del crecimiento celular inducida por [Au(PPh₃)(Hfspa)].

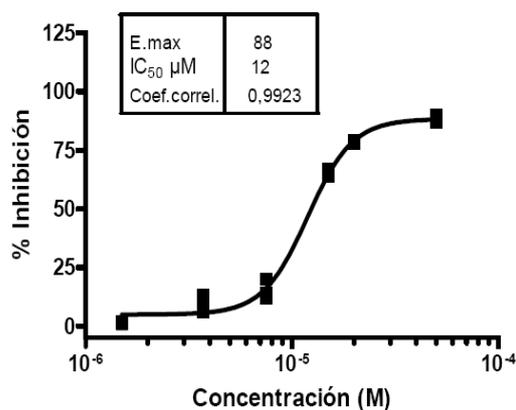


Fig. 3.30. Inhibición del crecimiento celular inducida por $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Htspa})]$.

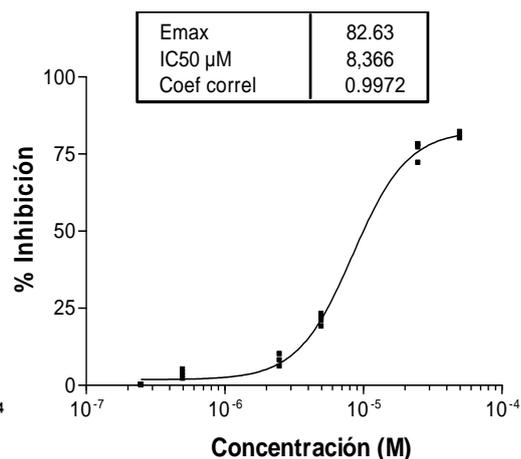


Fig. 3.31. Inhibición del crecimiento celular inducida por $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}o\text{-pyspa})]$. Se muestra un experimento representativo de un total de 2 experimentos

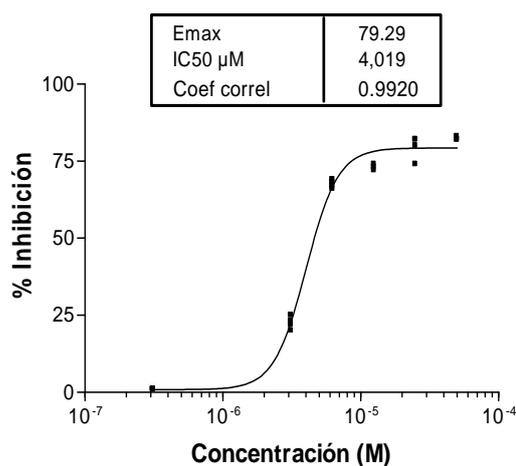


Fig. 3.32. Inhibición del crecimiento celular inducida por $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hcpa})]$. Se muestra un experimento representativo de un total de 2 experimentos.

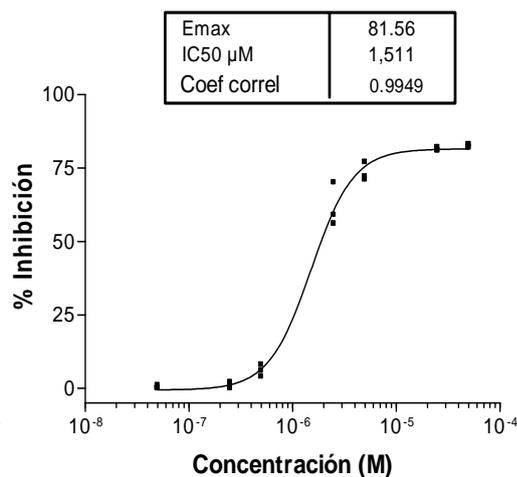


Fig. 3.33. Inhibición del crecimiento celular inducida por $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{pspa}]$.

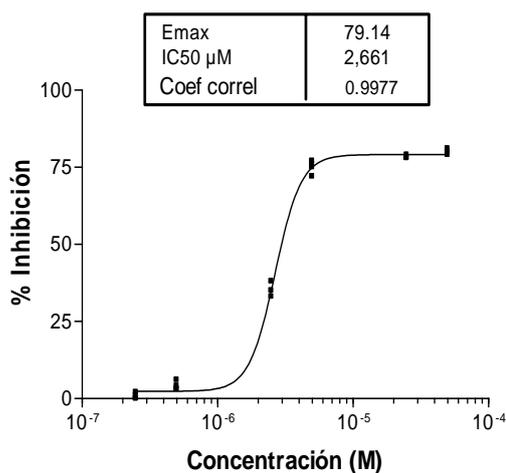


Fig. 3.34. Inhibición del crecimiento celular en la línea HeLa-229 inducida por $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{Clpspa}]$.

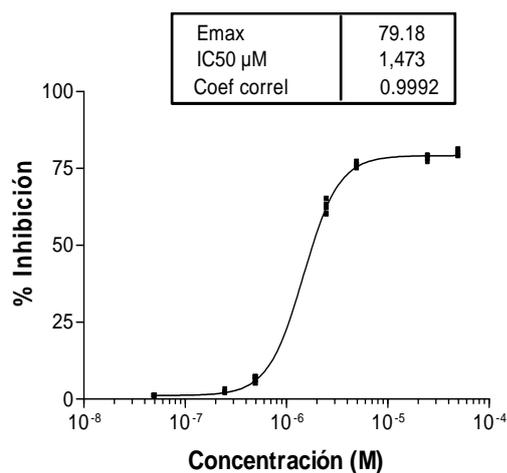


Fig 3.35. Inhibición del crecimiento celular inducida por $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-o-mpspa}]$.

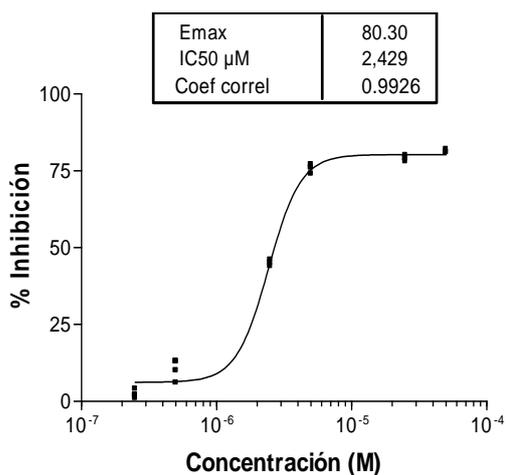


Fig. 3.36. Inhibición del crecimiento celular inducida por $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-p-mpspa}]$.

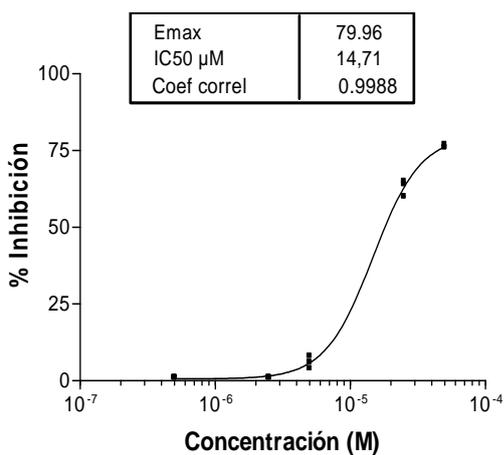


Fig. 3.37. Inhibición del crecimiento celular inducida por $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-o-hpspa}]$. Se muestra un experimento representativo de un total de 2 experimentos.

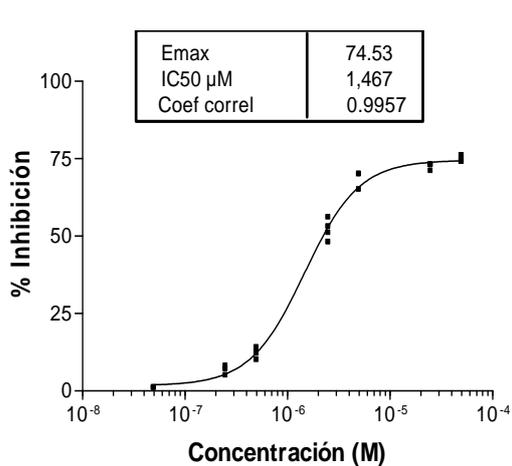


Fig. 3.38. Inhibición del crecimiento celular inducida por [(AuPPh₃)₂-*p*-hpspa].

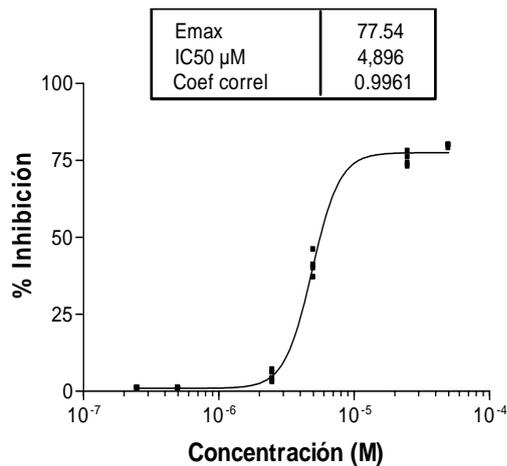


Fig. 3.39. Inhibición del crecimiento celular inducida por [(AuPPh₃)₂-diBr-*o*-hpspa].

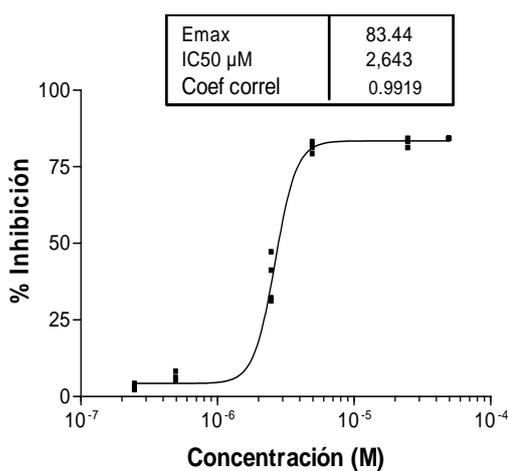


Fig. 3.40. Inhibición del crecimiento celular inducida por [(AuPPh₃)₂fspa].

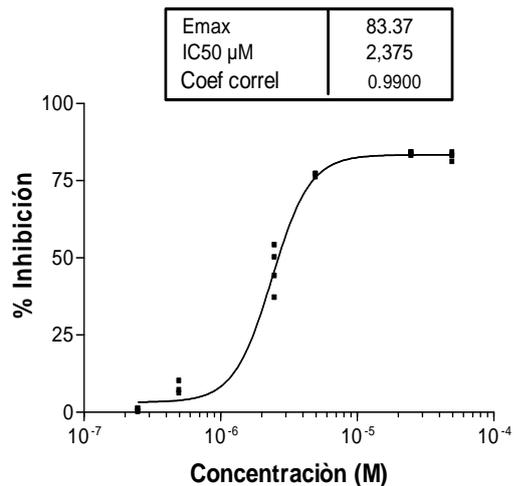


Fig. 3.41. Inhibición del crecimiento celular inducida por [(AuPPh₃)₂tspa].

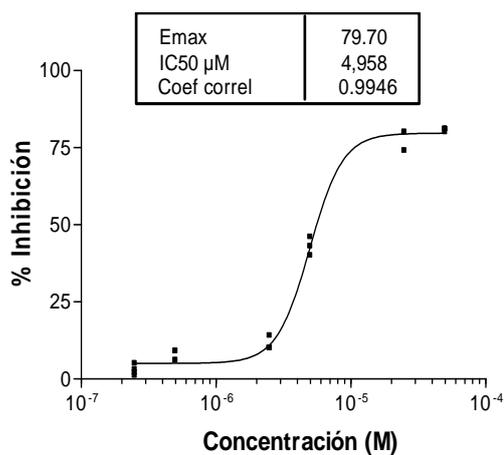


Fig. 3.42. Inhibición del crecimiento celular inducida por [(AuPPh₃)₂-o-pyspa].

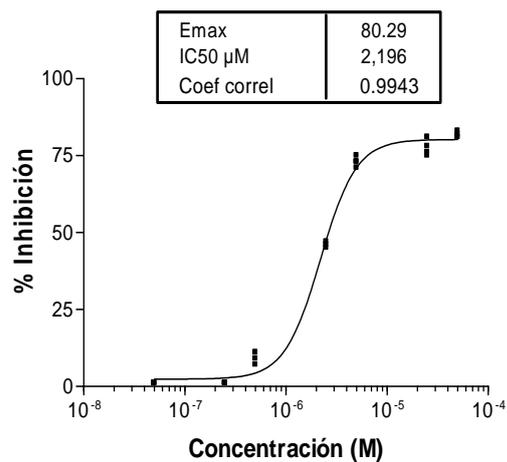


Fig. 3.43. Inhibición del crecimiento celular inducida por [(AuPPh₃)₂cpa].

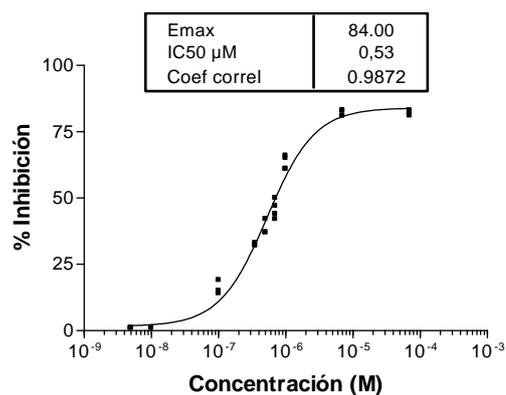


Fig. 3.44. Inhibición del crecimiento celular inducida por Cisplatino.

Un primer aspecto que debe resaltarse en el análisis de estos resultados es que la introducción de uno o dos fragmentos AuPPh_3 en H_2L hace que el compuesto resultante presente actividad inhibitoria frente a esta línea celular, lo que pone de manifiesto la actividad de este fragmento. Los complejos derivados de H_2tspa , poseen mejores valores que los de su ligando (ver Capítulo 2), que ya mostraba una cierta actividad. Los valores de IC_{50} de los complejos $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{L}]$ son mejores que la de los correspondientes complejos $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$, tal vez debido a la presencia de un átomo de oro adicional.

Los valores de IC_{50} de los complejos son aproximadamente 10 veces mayores al valor de cisplatino aunque la inhibición del crecimiento es similar (cercano al 80 %).

Tabla 3.30. Valores de IC_{50} en la línea celular HeLa-229 para los complejos 1:1 y 2:1.

Ligando (H_2L)	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$	$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{L}]$
H_2pspa	3.9	1.5
H_2Clpspa	5.8	2.7
$\text{H}_2\text{-o-mpspa}$	6.5	1.5
$\text{H}_2\text{-p-mpspa}$	4.9	2.4
$\text{H}_2\text{-o-hpspa}$	3.7	15.2
$\text{H}_2\text{-p-hpspa}$	3.7	1.5
$\text{H}_2\text{-diBr-o-hpspa}$	7.4	4.9
H_2fspa	3.3	2.6
H_2tspa	12.0	2.4
$\text{H}_2\text{-o-pyspa}$	6.8	4.9
H_2cpa	4.0	2.2
CisPt	0.53 (0.06)	

La influencia de los grupos R en la actividad frente a esta línea en el caso de los complejos $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$ no es muy considerable ya que los valores de IC_{50} son relativamente próximos. Pese a ello, nótese que cuando se comparan los valores para R = fenil, furano, tiofeno o piridina el mejor valor corresponde a furano y el peor a tiofeno. Por otra parte, la introducción de sustituyentes en el anillo fenilo mantiene, caso del grupo hidroxilo, o reduce ligeramente la actividad.

Para los complejos de tipo $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{L}]$ dentro del primer grupo el mejor valor corresponde a R = fenil y el peor a R = piridina. Por otra parte, la posición en la que se sitúa el sustituyente hidroxilo afecta notablemente a la actividad si bien ningún sustituyente consigue mejorarla sustancialmente.

3.5.2.2 Resultados A2780, A2780cis

La Tabla 3.31 incluye los datos de eficacia y potencia inhibitoria frente a estas líneas celulares y las Fig. 3.45-3.66 la representación del porcentaje de inhibición frente a la concentración de cada compuesto.

Como puede apreciarse en la Tabla 3.31 todos los compuestos evaluados presentaron una inhibición del crecimiento celular elevada.

El orden de eficacia de los compuestos evaluados fue:

En A2780: $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{pyspa}] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{tspa}] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})] = [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-p-hpspa})] = [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-diBr-o-hpspa})] = [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-o-pyspa})] = [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hcpa})] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{fspsa}] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Htspsa})] = [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hfspsa})] = [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-o-mpspa})] = [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-p-mpspa})] = [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-o-hpspa})] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-o-mpspa}] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-p-mpspa}] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-p-hpspa}] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HClpspa})] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-diBr-o-hpspa}] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{Clpspa}] \geq [(\text{AuPPh}_3)_2\text{cpa}] \geq \text{Cisplatino} \geq [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-o-pyspa}]$.

En A2780cis: $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-diBr-o-hpspa})] = [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HClpspa})] = [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hcpa})] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{fspsa}] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-o-mpspa}] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-o-hpspa}] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-p-mpspa})] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-p-mpspa}] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-p-hpspa})] = [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-o-pyspa})] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{cpa}] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Htspsa})] = [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hfspsa})] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{pyspa}] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{Clpspa}] \geq \text{Cisplatino} = [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-o-mpspa})] \geq [(\text{AuPPh}_3)_2\text{tspsa}] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspsa})] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-o-hpspsa})] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-p-hpspsa}] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-diBr-o-hpspsa}] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-o-pyspsa}]$.

El orden de potencia de los compuestos evaluados fue:

En A2780: $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{tspa}] \geq \text{Cisplatino} > [(\text{AuPPh}_3)_2\text{pspa}] > [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}p\text{-mpspa})] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}o\text{-mpspa})] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hcpa})] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HClpspa})] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}o\text{-hpspa})] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}p\text{-hpspa})] \geq [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-diBr-}o\text{-hpspa}] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}o\text{-pyspa}] \geq [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}o\text{-mpspa}] \geq [(\text{AuPPh}_3)_2\text{Clpspa}] \geq [(\text{AuPPh}_3)_2\text{cpa}] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}o\text{-pyspa})] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{fspsa}] \geq [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}p\text{-mpspa}] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspsa})] \geq [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}p\text{-hpspa}] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hfspsa})] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Htspsa})] \geq [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}o\text{-hpspa}].$

En A2780cis: $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{pspa}] > [(\text{AuPPh}_3)_2\text{tspa}] \geq [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}o\text{-mpspa}] \geq [(\text{AuPPh}_3)_2\text{fspsa}] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{cpa}] \geq [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}p\text{-mpspa}] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HClpspa})] \geq [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-diBr-}o\text{-hpspa}] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})] \geq [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}o\text{-pyspa}] \geq [(\text{AuPPh}_3)_2\text{Clpspa}] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Hcpa}] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}p\text{-mpspa})] = [\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{H-}o\text{-pyspa}] \geq \text{Cisplatino} = [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}p\text{-hpspa})] = [(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}p\text{-hpspa}] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hfspsa})] = [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}o\text{-mpspa})] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}o\text{-hpspa})] \geq [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Htspsa})] > [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspsa})] \geq [(\text{Au})\text{h}_3)_2\text{-}o\text{-hpspa}].$

Tabla 3.31. Eficacia inhibidora y potencia inhibidora del crecimiento celular.

Compuesto	A2780		A2780cis	
	Emax (% inhibición)	IC ₅₀ (μM)	Emax (% inhibición)	IC ₅₀ (μM)
[Au(PPh ₃)(Hpspa)]	97 (3)*	1.40 (0.5)	91 (4)	6.70 (0.5)
[Au(PPh ₃)(HClpspa)]	95 (2)	0.78 (0.09)	97 (3)	1.70 (0.5)
[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -mpspa)]	96 (3)	0.72 (0.1)	93 (2)	3.70 (0.4)
[Au(PPh ₃)(H- <i>p</i> -mpspa)]	96 (3)	0.70 (0.3)	96 (4)	3.50 (0.6)
[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -hpspa)]	96 (2)	0.81 (0.09)	90 (3)	4.02 (0.1)
[Au(PPh ₃)(H- <i>p</i> -hpspa)]	97 (3)	0.88 (0.1)	95 (4)	3.60 (0.5)
[Au(PPh ₃)(H-diBr- <i>o</i> -hpspa)]	97 (3)	0.94 (0.08)	97 (4)	2.20 (0.6)
[Au(PPh ₃)(Hfspa)]	96 (4)	2.80 (0.4)	94 (3)	3.70 (0.5)
[Au(PPh ₃)(Htspa)]	96 (2)	2.90 (0.4)	94 (3)	4.20 (0.6)
[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -pyspa)]	97 (2)	1.10 (0.5)	95 (4)	3.50 (0.5)
[Au(PPh ₃)Hcpa]	97 (3)	0.77 (0.1)	97 (2)	3.10 (0.6)
[(AuPPh ₃) ₂ pspa]	98 (2)	0.62 (0.08)	94 (3)	0.77 (0.09)
[(AuPPh ₃) ₂ Clpspa]	95 (4)	1.06 (0.08)	94 (3)	2.80 (0.5)
[(AuPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -mpspa]	96 (3)	1.01 (0.06)	97 (2)	1.20 (0.5)
[(AuPPh ₃) ₂ - <i>p</i> -mpspa]	96 (2)	1.30 (0.4)	96 (2)	1.60 (0.5)
[(AuPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -hpspa]	98 (2)	3.00 (2)	97 (3)	8.30 (0.6)
[(AuPPh ₃) ₂ - <i>p</i> -hpspa]	96 (3)	1.90 (0.5)	90 (4)	3.60 (0.7)
[(AuPPh ₃) ₂ -diBr- <i>o</i> -hpspa]	95 (4)	0.91 (0.07)	90 (2)	1.90 (0.4)
[(AuPPh ₃) ₂ fspa]	97 (3)	1.10 (0.3)	97 (2)	1.50 (0.4)
[(AuPPh ₃) ₂ tspa]	98 (2)	0.42 (0.06)	92 (4)	0.91 (0.1)
[(AuPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -pyspa]	92 (3)	0.94 (0.06)	90 (3)	2.60 (0.6)
[(AuPPh ₃) ₂ cpa]	94 (3)	1.09 (0.07)	95 (3)	1.51 (0.08)
Cisplatino	93 (3)	0.44 (0.06)	93 (3)	3.60 (0.5)

* Entre paréntesis se representa el error estándar de la media

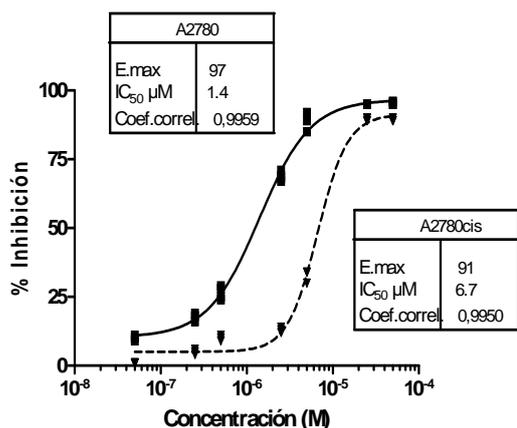


Fig. 3.45. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por $[\text{Au}(\text{Ph}_3)(\text{Hpspa})]$.

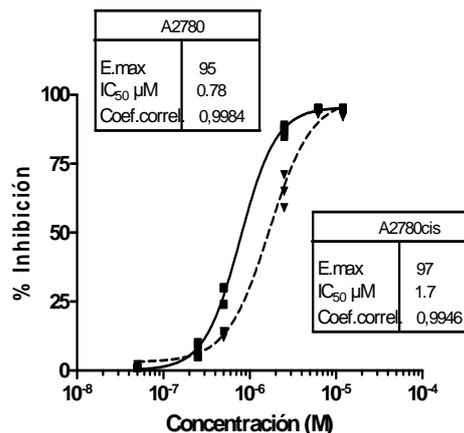


Fig. 3.46. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HClpspa})]$.

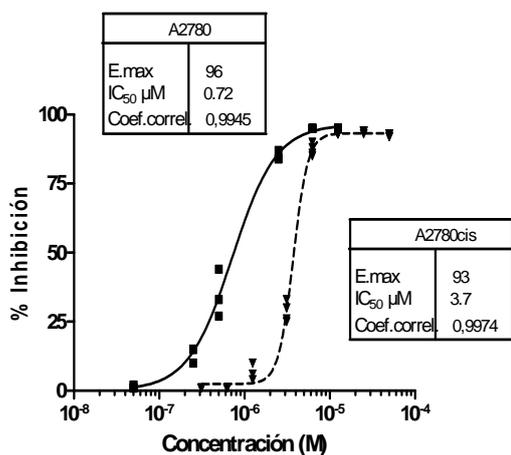


Fig. 3.47. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-o-mpspa})]$.

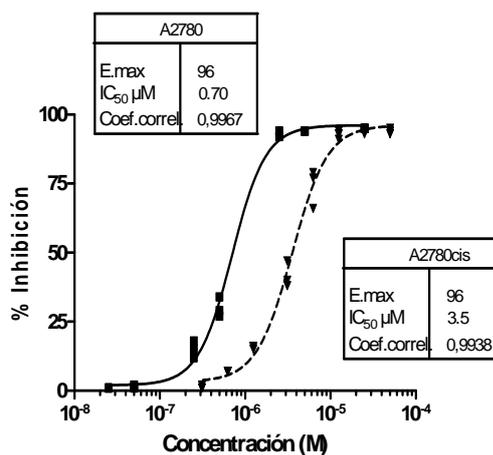


Fig. 3.48. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-p-mpspa})]$.

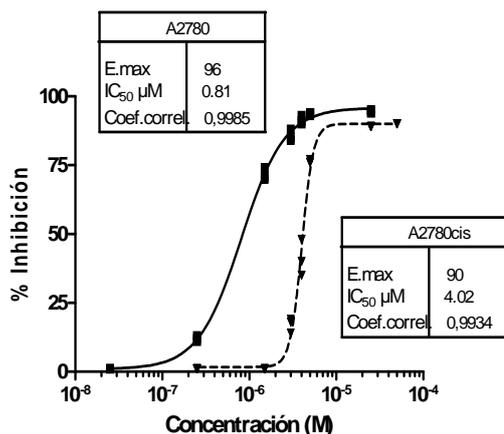


Fig. 3.49. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida [Au(PPh₃)(H-*o*-hpspa)].

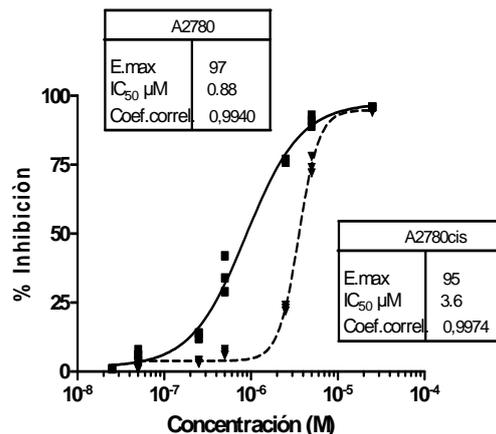


Fig. 3.50. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [Au(PPh₃)(H-*p*-hpspa)].

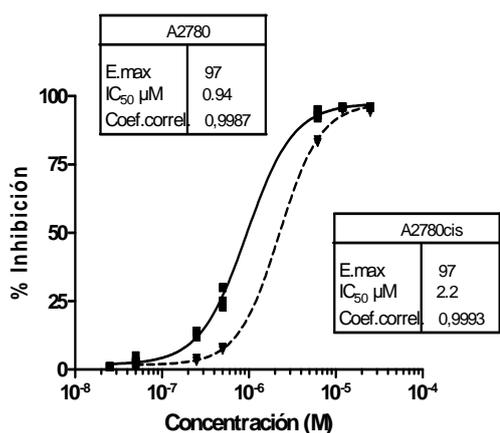


Fig. 3.51. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [Au(PPh₃)(H-diBr-*o*-hpspa)].

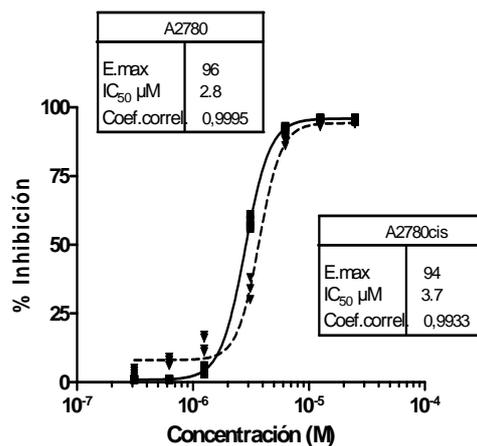


Fig. 3.52. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [Au(PPh₃)(Hfspa)].

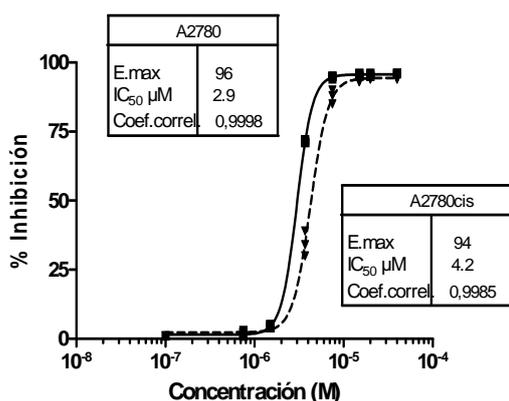


Fig. 3.53. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Htspa})]$.

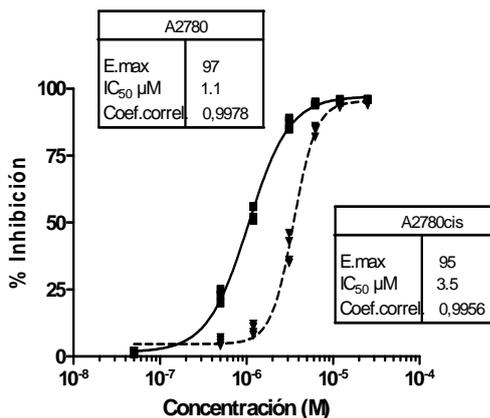


Fig. 3.54. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}o\text{-pyspa})]$.

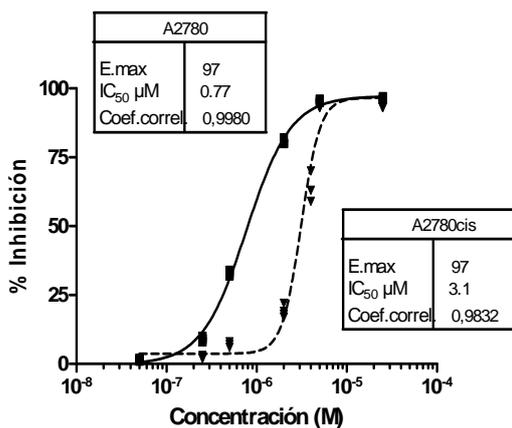


Fig. 3.55. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hcpa})]$.

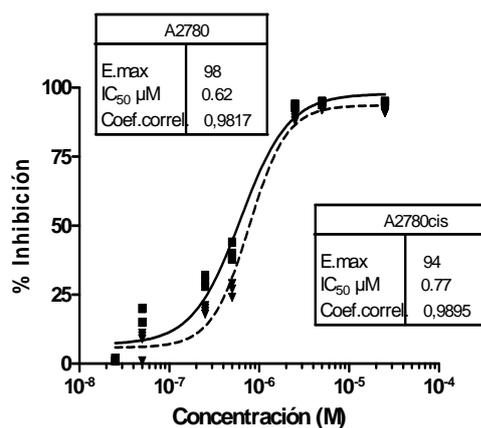


Fig. 3.56. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{pspa}]$.

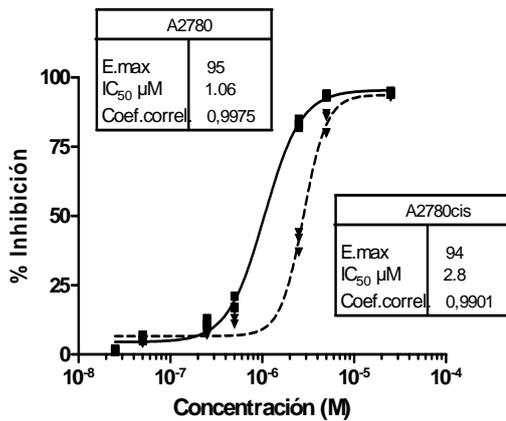


Fig. 3.57. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [(AuPPh₃)₂Cl]pspa].

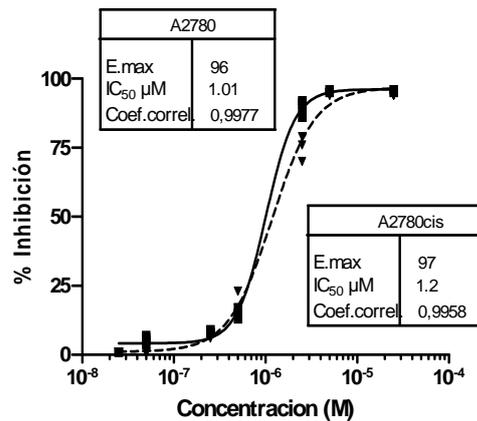


Fig. 3.58. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [(AuPPh₃)₂-o]mpspa].

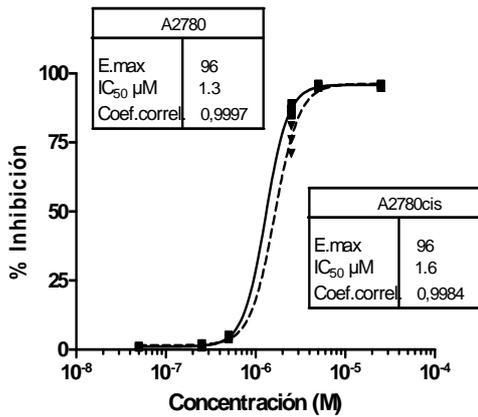


Fig. 3.59. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [(AuPPh₃)₂-p]mpspa].

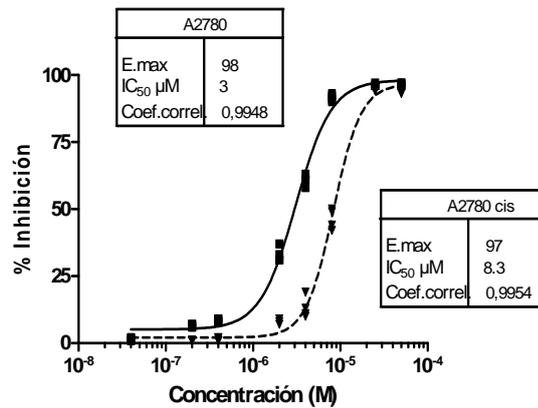


Fig. 3.60. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [(AuPPh₃)₂-o]hpspa].

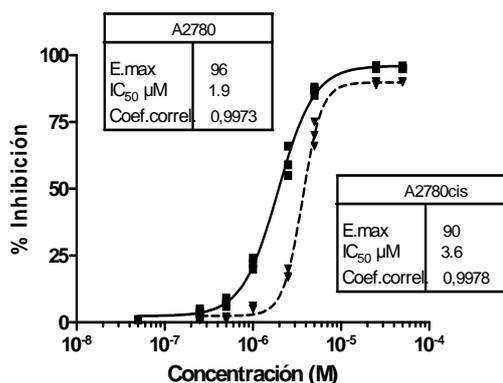


Fig. 3.61. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [(AuPPh₃)₂-p-hpsa].

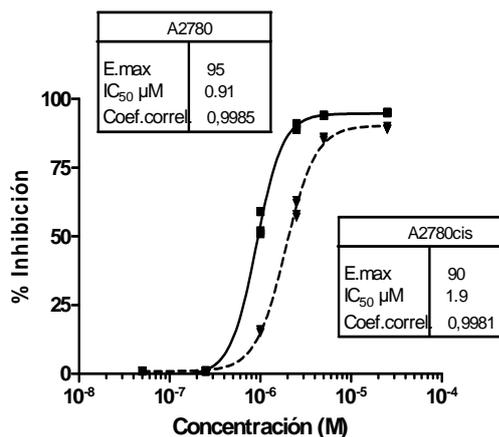


Fig. 3.62. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [(AuPPh₃)₂-diBr-o-hpsa].

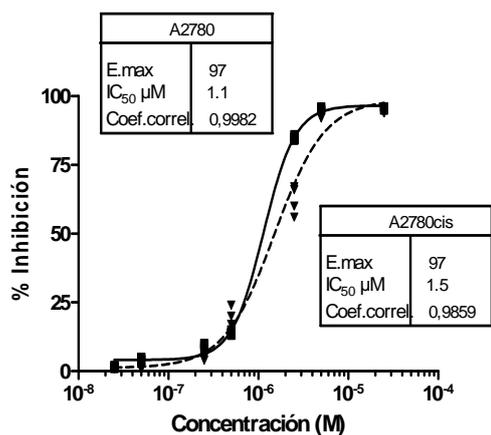


Fig. 3.63. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [(AuPPh₃)₂fspa].

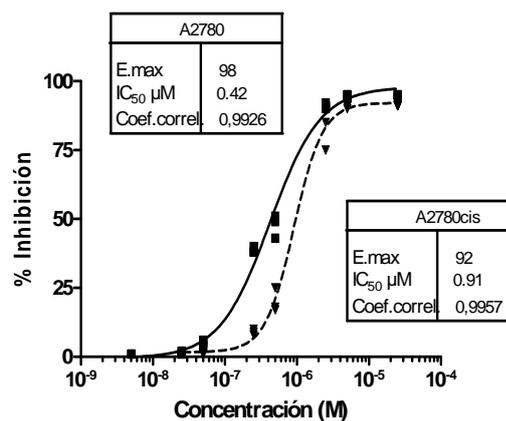


Fig. 3.64. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [(AuPPh₃)₂tspa].

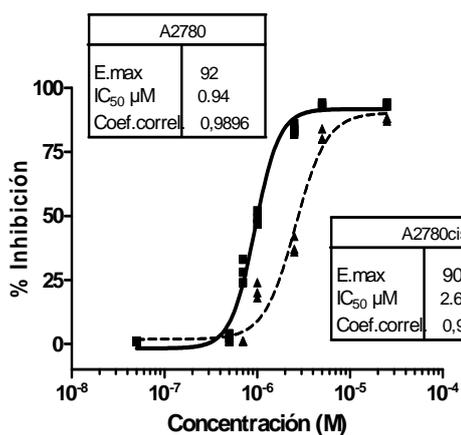


Fig. 3.65. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [(AuPPh₃)₂-o-pyspa].

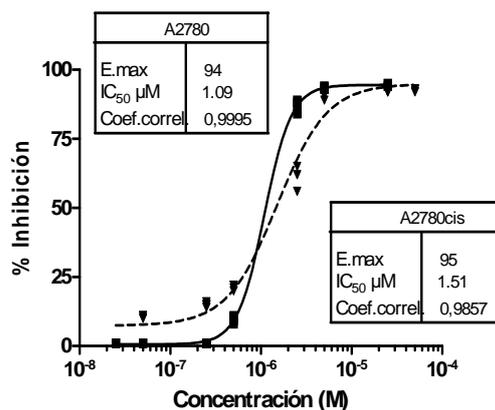


Fig. 3.66. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [(AuPPh₃)₂cpa].

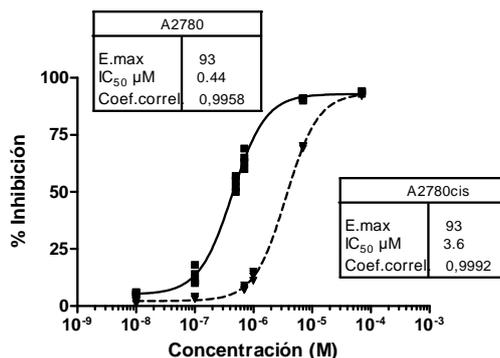


Fig. 3.67. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por Cisplatino.

En la línea celular A2780 los valores de IC_{50} de los complejos indican que estos se acercan más que en la línea anterior al cisplatino, e incluso el derivado [(AuPPh₃)₂tspa] (0.42 μ M) lo iguala (0.44 μ M).

En los complejos [Au(PPh₃)(HL)] se observa que en el grupo de compuestos que contienen anillos no sustituidos el mejor valor corresponde al derivado de Hcpa y por lo que respecta a la sustitución sobre el anillo fenilo se aprecia sólo un ligero incremento de actividad en todos los casos. La introducción de un segundo fragmento AuPPh₃ produce sólo incremento de actividad para los casos en los que R = fenilo, furano y tiofeno.

Para la línea celular A2780cis los valores de IC_{50} son, en el caso de los compuestos [Au(PPh₃)(HL)] equivalentes a cis-Pt mientras que en [(AuPPh₃)₂L] se produce un incremento de actividad que hace que, excepto en el o-hidroxo derivado, los valores sean iguales o mejores que los de cisplatino.

La resistencia a cisplatino de la línea A2780cis es multifactorial, una combinación de: disminución de la acumulación, incremento de la tolerancia en la reparación del ADN y niveles elevados de glutatona.^[19] La capacidad de alguno de los nuevos complejos de evitar la resistencia al cisplatino se refleja en que poseen valores para el factor de resistencia RF (el cociente de los valores de IC_{50} de la línea resistente y la parental) menores a 2.^[23] Los complejos [Au(PPh₃)(HL)] poseen peores valores de RF que los complejos [(AuPPh₃)₂L] los cuales, en general, son capaces de evitar la resistencia al cisplatino en las líneas celulares A2780/A2780cis.

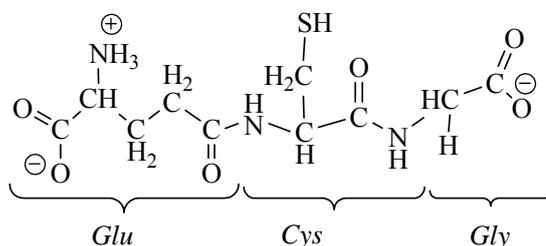
Tabla 3.32. Valores de IC₅₀ y RF de los complejos 1:1 y 2:1 en las líneas celulares A2780 y A2780cis.

Ligando (H ₂ L)	[Au(PPh ₃)(HL)]			[(AuPPh ₃) ₂ L]		
	A2780	A2780cis	RF	A2780	A2780cis	RF
H ₂ pspa	1.4(0.5)*	6.7 (0.5)	4.78	0.62(0.08)	0.77(0.09)	1.24
H ₂ Clpspa	0.78(0.09)	1.7(0.5)	2.18	1.06(0.08)	2.8(0.5)	2.64
H ₂ - <i>o</i> -mpspa	0.72 (0.1)	3.7 (0.4)	5.14	1.01(0.06)	1.2(0.5)	1.18
H ₂ - <i>p</i> -mpspa	0.7(0.3)	3.5(0.6)	5.00	1.3(0.4)	1.6(0.5)	1.23
H ₂ - <i>o</i> -hpspa	0.81(0.09)	4.02(0.1)	4.96	3(2)	8.3(0.6)	2.76
H ₂ - <i>p</i> -hpspa	0.88(0.1)	3.6(0.5)	4.09	1.9(0.5)	3.6(0.7)	1.89
H ₂ -diBr- <i>o</i> -hpspa	0.94(0.08)	2.2(0.6)	2.34	0.91(0.07)	1.9(0.4)	2.09
H ₂ fspsa	2.8(0.4)	3.7(0.4)	1.32	1.1(0.3)	1.5(0.4)	1.36
H ₂ tspa	2.9(0.4)	4.2(0.6)	1.45	0.42(0.06)	0.91(0.1)	2.16
H ₂ - <i>o</i> -pyspa	1.1(0.5)	3.5(0.5)	3.18	0.94(0.06)	2.6(0.6)	2.76
H ₂ cpsa	0.77(0.1)	3.1(0.6)	4.05	1.09(0.07)	1.51(0.08)	1.38
CisPt	0.44(0.06) (A2780) 3.6(0.5) (A2780cis) RF = 8.18					

* Entre paréntesis se representa el error estándar de la media

3.6 Estudio de la interacción con glutatona (GSH)

El tripéptido glutatona reducida (γ -Glu-Cys-Gly, GSH), se considera uno de los constituyentes normales y esenciales de los sistemas celulares (hígado, riñones, eritrocitos, sistema nervioso central y piel) en los cuales se encuentra en una concentración relativamente alta (0.1-10 mM) y, generalmente, se considera el tiol no proteico más abundante. Gracias a su amplia distribución y reactividad la glutatona está implicada en un gran número de procesos fisiológicos y metabólicos, entre los que destacan la protección de la hemoglobina frente a la oxidación y al mantenimiento de los grupos sulfidrilo de algunas enzimas en su estado reducido, lo que es esencial para su actividad.



GSH

Debido a la alta afinidad del azufre por diversos metales se cree que la GSH puede estar implicada en su captura y excreción; por tanto, es casi seguro que estará implicada en su química de coordinación intracelular. Así, la química de coordinación de GSH es de interés como un modelo simple para elucidar los enlaces de iones metálicos en péptidos grandes y proteínas que contienen azufre.

Por ello, con el fin de obtener información sobre el comportamiento de estos complejos en el medio biológico y vislumbrar las reacciones que pueden tener lugar en el organismo impidiendo que lleguen al blanco celular, se ha llevado a cabo un estudio preliminar de su interacción con GSH.

3.6.1 Reacción de GSH con $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$ seguida por RMN

Se siguió por RMN de ^1H y de ^{31}P la interacción entre el complejo $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$ y el tripéptido GSH. Aunque se registraron los espectros de RMN de ^{31}P y ^1H para cada una de las situaciones descritas a continuación no se profundizó en el estudio de estos últimos debido a la complejidad de los mismos y al hecho de que los espectros de ^{31}P , mucho más sencillos, proporcionan una información significativa.

Como disolventes se utilizaron agua deuterada (previamente desoxigenada por burbujeo con argón durante unos minutos con el fin de evitar la oxidación de GSH) con un tampón de fosfato sódico (6 ppm),^[24] acetona deuterada y dmsó deuterado.

Se realizaron por separado espectros del tampón fosfato, de GSH y de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$ en la mezcla de disolventes utilizada en los experimentos y a distintos tiempos con el fin de utilizarlos como patrones.

3.6.1.1 Adición de GSH sobre $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$

Sobre una disolución de 0.1 g de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$ disuelto en 0.45 ml de $(\text{CD}_3)_3\text{CO}-d_6$, se añade un equivalente de GSH (0.05 g) disuelto en 0.15 ml de D_2O conteniendo tampón fosfato e inmediatamente se forma un precipitado; se deja la mezcla aproximadamente 1 hora en agitación y se añaden 0.2 ml de $\text{dmsó}-d_6$ para disolver el precipitado formado, obteniéndose una disolución prácticamente transparente. Se registran los espectros de ^1H y ^{31}P . La mezcla se deja 24 h en agitación, tras lo cual se registran de nuevo los espectros. Se añade un nuevo equivalente de GSH, y se registran los espectros de ^1H y ^{31}P . La mezcla se deja reaccionando otras 24 h tras lo cual se registran los espectros correspondientes y se añade un nuevo equivalente de GSH; se registran inmediatamente los espectros, la mezcla se deja otras 24 h en agitación y, por último, se vuelven a registrar los espectros de ^1H y ^{31}P .

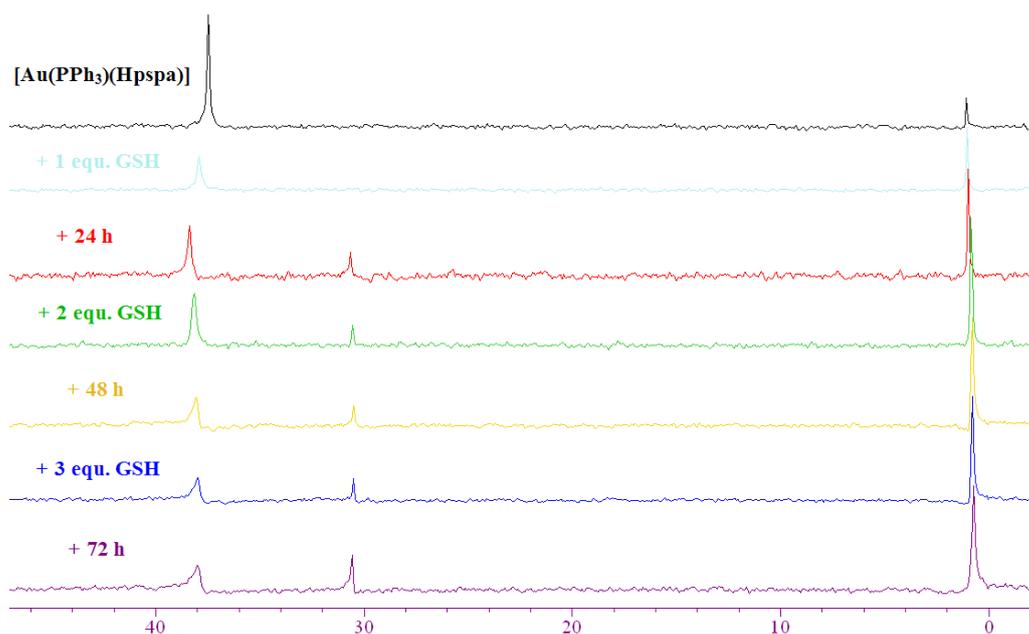


Figura 3.68. Espectros de RMN de ^{31}P para la reacción $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})] + x \text{ GSH}$.
 $x = (1-3 \text{ equivalentes})$

En la **Fig 3.68** se puede observar como a medida que transcurre el tiempo y se añaden equivalentes de GSH aparece una nueva señal a 30.5 ppm aproximadamente que va creciendo en intensidad al mismo tiempo que disminuye la señal correspondiente al complejo $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$. Esta señal se identifica como la correspondiente al óxido de trifenilfosfina ($\text{PPh}_3=\text{O}$). La señal próxima a 0 ppm aproximadamente corresponde al tampón fosfato utilizado.

El espectro de ^{31}P del complejo $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$ (**Fig. 3.68** y **Fig. 3.69**) presenta una única señal a 37.0 ppm. Esta señal se mantiene incluso tras una semana en el medio de reacción, lo que sugiere que la aparición de la señal a 30.5 ppm se debe a la presencia de GSH en el medio de reacción.

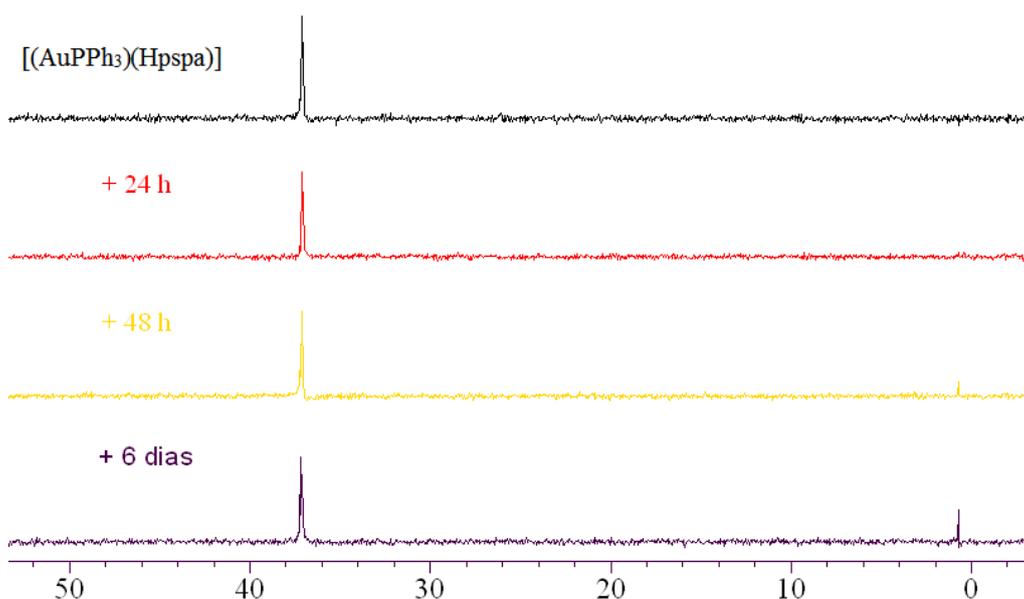


Figura 3.69. Espectros de RMN de ^{31}P para $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$.

3.6.1.2 Adición de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$ sobre GSH

Sobre una disolución de 0.05 g de GSH disuelta en 0.15 ml de D_2O con tampón fosfato se añade un equivalente de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$ (0.1 g) disuelto en 0.45 ml de $(\text{CD})_3\text{CO}-\text{d}_6$. Se forma un precipitado, se deja la mezcla aproximadamente 1 hora en agitación y se añaden 0.2 ml de $\text{dmsO}-\text{d}_6$ para disolver el precipitado formado. Se registran los espectros de ^1H y ^{31}P . La mezcla se deja 24 h en agitación, tras lo cual se registran los espectros, se añade un nuevo equivalente de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$ y se registran de nuevo los espectros de ^1H y ^{31}P . La mezcla se deja reaccionando otras 24 h tras lo cual se registran los espectros correspondientes y se añade un nuevo equivalente de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$; se registran inmediatamente los espectros tras lo cual se mantiene la agitación 24 h y, por último, se vuelven a registrar los espectros de ^1H y ^{31}P .

Como puede observarse en la **Fig. 3.70** el espectro registrado al añadir el primer equivalente de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$ es el mismo que se había obtenido en el caso anterior, apreciándose las señales del tampón fosfato y del átomo de P unido al de Au en el complejo.

A las 24 horas se observa la aparición de la señal a 30.5 ppm correspondiente a la presencia en el medio del óxido de trifenilfosfina ($\text{PPh}_3=\text{O}$).

En este caso observamos como a medida que transcurre el tiempo y añadimos equivalentes de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$ la señal a 37.0 ppm aumenta a medida que disminuyen las intensidades de las otras 2 señales presentes.

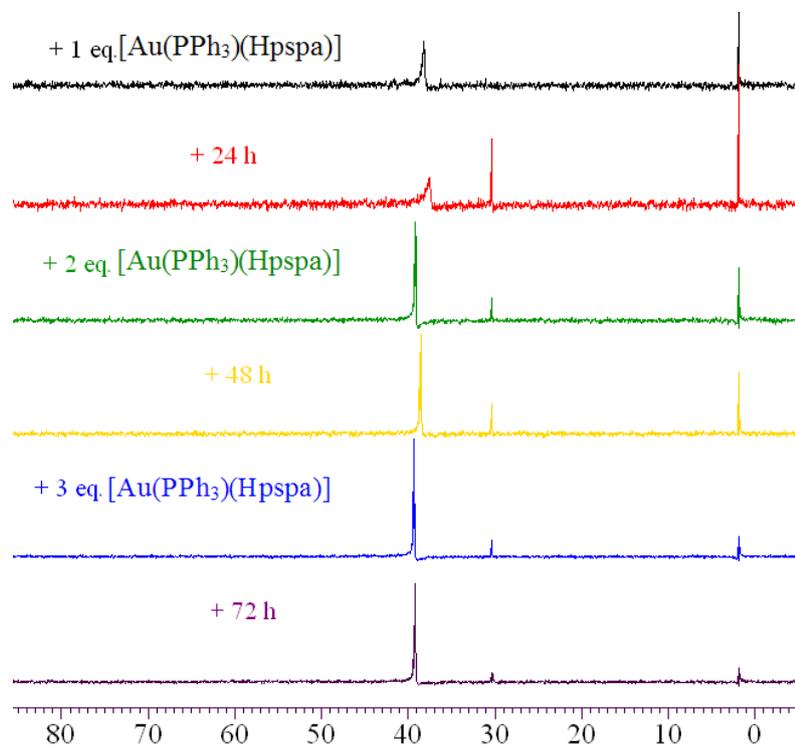


Figura 3.70. Espectros de RMN de ^{31}P para la reacción $\text{GSH} + x [\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$.
 $x = (1-3 \text{ equivalentes})$

3.6.2 Reacción de GSH con $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$ seguida por electrospray

Se añade lentamente un equivalente GSH sobre una disolución de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$ en etanol. Se registran los correspondientes espectros de electrospray a distintos tiempos (1 hora tras la mezcla, 3 horas, 24 horas y 48 horas) y con distintos fragmentadores (20, 40, 60, 80 y 100 V) con el fin de identificar la formación de nuevas especies en el medio de reacción. Se utiliza como tampón ácido fórmico al 1%.

Bajo estas condiciones se observan, en todos los casos, una serie de picos que pueden asignarse a:

Asignación (+ve)	M/z +ve
$[\text{GSH}+\text{H}]^+$	308
$[\text{GSH}-2\text{H}+\text{Na}+2\text{Au}]^+$	722
$[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$	721
$[\text{GS}+\text{AuPPh}_3]^+$	765
$[\text{GS}+4\text{Au}]^+$	1095
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{pspa}]$	1097
$[\text{GS}-2\text{H}+2\text{AuPPh}_3]^+$	1223
$\text{S}(\text{AuPPh}_3)_3$	1409

Se observa además, el pico correspondiente al complejo $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$ en los espectros correspondientes a 1 hora con los fragmentadores de 60 y 100 V, a las 3 horas con el fragmentador de 60 V y a las 48 horas con el de 20 V.

Además, el pico correspondiente al óxido de trifenilfosfina se observa a las 24 horas en los fragmentadores de 20 y 60 V y a las 48 horas con los fragmentadores de 40 y 100 V.

Estos datos sugieren la reacción de glutatona con el complejo de oro, la unión del metal al péptido, y, en algún caso, la pérdida de PPh_3 al producirse esta unión, hecho que se ve corroborado por los datos de RMN de ^{31}P , indicativos de que la presencia de GSH en el medio favorece la aparición de la señal correspondiente al óxido de trifenilfosfina.

Aunque de forma preliminar, los datos obtenidos a partir de ambas técnicas sugieren que se produce una interacción del complejo estudiado con el péptido glutatona, produciéndose la metalación de ésta.

Bibliografía

- 1 Bruker Analytical Instrumentation, *SAINT:SAX Area Detector Integration*, 1996.
- 2 G. M. Sheldrick, *SADABS, Version 2.03*, University of Göttingen, Germany, 2002.
- 3 G. M. Sheldrick, *SHELXS97 and SHELXL97, Programs for the solution and refinement of crystal structures*. University of Göttingen, Germany, 1997.
- 4 A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A46*, 1990, 194-201.
- 5 J. D. E. T. Wilton-Ely, A. Schier, N. W. Mitzel y H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 1058.
- 6 E. Barreiro, J. S. Casas, M. D. Couce, A. Sánchez, J. Sordo, J. M. Varela y E. M. Vázquez-López, *Dalton Trans.*, 2003, 4754.
- 7 K. Nunokawa, S. Onaka, T. Tatematsu, M. Ito y J. Sakai, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **322**, 56.
- 8 J. E. Huheey, E. A. Keiter y R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity* Harper Collins, 4th Ed. New York, 1993.
- 9 J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. D. Couce, M. L. Jorge, U. Russo, A. Sánchez, R. Seoane, J. Sordo y J. M. Varela; *App. Organomet. Chem.*, 2000, **14**, 421.
- 10 J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. D. Couce, N. Playá, U. Russo, A. Sánchez, J. Sordo y J. M. Varela, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 1513.
- 11 J. D. Curry y R. J. Jandacek, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 1120.
- 12 B. M. Kariuki, C. L. Bauer, K. D. M. Harris, S. J. Tat, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 200, **39**, 4485 y sus referencias.
- 13 K. Nomiya, S. Yamamoto, R. Noguchi, H. Yokoyama, N. Ch. Kasuga, K. Okyamaraand y Ch. Kato, *J. Inorg. Biochem.*, 2003, **95**, 208.
- 14 P. Bishop, P. Marsh, A. K. Brisdon, B. J. Brisdon y M. F. Mahon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 675.
- 15 K. Nomiya, N. Ch. Kasuga, I. Takamori y K. Tsuda, *Polyhedron*, 1998, **17**, 3519.
- 16 D. De Vos, P. Clements, S. M. Pike, D. R. Smyth y E. Tiekink; *Metal-Based Drugs*, 1999, **6**, 1.
- 17 M. García Vega, *Los ácidos 3-aril-2-sulfanilpropenoicos y su interacción con Zn(II), Cd(II) y Hg(II): Aspectos coordinativos y toxicológicos*, Tesis Doctoral, Facultad de Química. Universidad de Santiago de Compostela, Julio 2005.
- 18 A. Sladek, W. Scheneider, K. Angermaier, A. Bauer y H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch*, 1996, **51b**, 765.

- 19 M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna y R. Torroba, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 3932.
- 20 E. Cerrada, P.G. Jones, A. Laguna y M. Laguna, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 2995
- 21 E. Barreiro, J. S. Casas, M. D. Couce, A. Sánchez, J. Sordo, J. M. Varela y E. M. Vázquez-López, *Dalton Trans.*, 2005, 1707.
- 22 K. Gajda-Schranz, L. Nagy, E. Kuzmann, A. Vertes, J. Holecek y A. Lycka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 2201; J. Holecek, A. Lycka, M. Nadvornik y K. Handlir, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1991, **56**, 1908.
- 23 J. M. Pérez, L. R. Kelland, E. I. Montero, F. E. Boxall, M. A. Fuertes, C. Alonso, y C. Navarro-Ranniger, *Mol. Pharm.*, 2003, **63**, 933 y sus referencias.
- 24 S. Berger, S. Poraun, H. O. Kalinowski, *NMR Spectroscopy of the non-metallic elements*, John Willey and Sons, New York, pág.766.

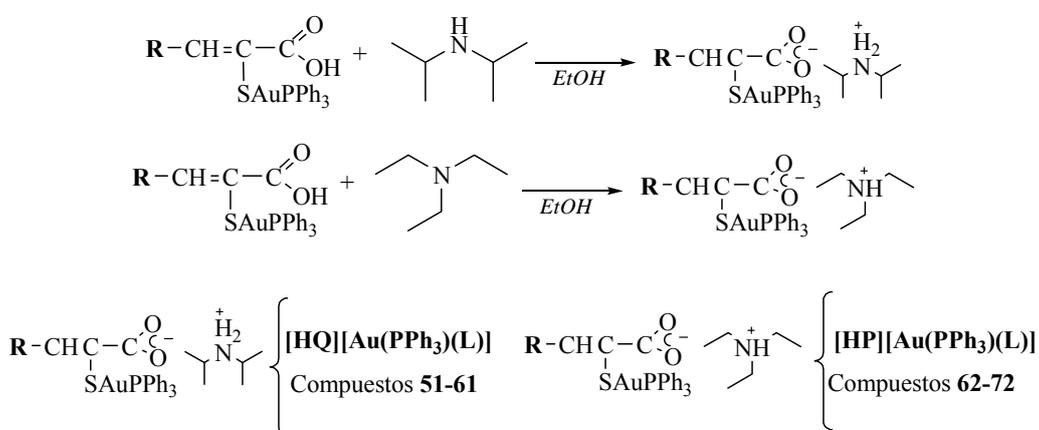
CAPÍTULO 4.

4.1. Disolventes y reactivos	270
4.1.1. Disolventes	270
4.1.2. Reactivos	270
4.2. Síntesis	271
4.2.1. Síntesis de los complejos de tipo [HQ][Au(PPh ₃)(L)]	271
4.2.2. Síntesis de los complejos de tipo [HP][Au(PPh ₃)(L)]	275
4.3. Técnicas experimentales	279
4.3.1. Determinación de puntos de fusión	279
4.3.2. Análisis químico	279
4.3.3. Solubilidad	279
4.3.4. Espectrometría de de masas	279
4.3.5. Espectroscopia IR	279
4.3.6. Espectroscopia Raman	279
4.3.7. Espectroscopia de RMN	280
4.3.8. Difracción de rayos X	281
4.4. Discusión de resultados	283
4.4.1. Complejos del tipo [HQ][Au(PPh ₃)(L)]	283
4.4.1.1. Descripción de las estructuras de [HQ][Au(PPh ₃)(pspa)] (51), [HQ][Au(PPh ₃)(Clpspa)] (52) y [HQ][Au(PPh ₃)(-o-mpspa)] (53)	283
4.4.1.1.1. [HQ][Au(PPh ₃)(pspa)] (51)	283
4.4.1.1.2. [HQ][Au(PPh ₃)(Clpspa)] (52)	286
4.4.1.1.3. [HQ][Au(PPh ₃)(-o-mpspa)] (53)	288
4.4.1.2. Espectroscopia IR y Raman	290
4.4.1.3. Espectroscopia de RMN	293
4.4.1.3.1. Espectros de RMN de ¹ H	293
4.4.1.3.2. Espectros de RMN de ¹³ C	294
4.4.1.3.3. Espectros de RMN de ³¹ P	295
4.4.2. Complejos del tipo [HP][Au(PPh ₃)(L)]	296
4.4.2.1. Espectroscopia IR y Raman	296
4.4.2.2. Espectroscopia de RMN	299
4.4.2.2.1. Espectros de RMN de ¹ H	299
4.4.2.2.2. Espectros de RMN de ¹³ C	301
4.4.2.2.3. Espectros de RMN de ³¹ P	302
4.5. Pruebas Biológicas	314
4.5.1. Análisis y expresión de los resultados	314
4.5.2. Resultados	314
4.5.2.1. Resultados HeLa-229	314
4.5.2.2. Resultados A2780, A2780cis	323
Bibliografía	334

En el Capítulo 3 se describieron los complejos de tipo [Au(PPh₃)(HL)]. Con ánimo de analizar el efecto que en la coordinación al metal y en la actividad biológica ejercía la desprotonación del grupo COOH se ensayó esta desprotonación utilizando como aceptores de protones las aminas diisopropilamina (Q) y trietilamina (P). En este capítulo se describe la síntesis, estudio estructural en estado sólido y en disolución y el análisis de la actividad antitumoral frente a las líneas celulares HeLa, A2780 y A2780cis de estos complejos. Este análisis permite un estudio comparativo con respecto al precursor sin desprotonar.

Los complejos obtenidos son del tipo R-CH=C(SAuPPh₃)-COO⁻A⁺, donde A es el catión de la amina correspondiente, (HQ) = diisopropilamonio, (HP) = trietilamonio, y pueden etiquetarse genéricamente como [HQ][Au(PPh₃)(L)], y [HP][Au(PPh₃)(L)].

Las reacciones empleadas en su preparación pueden esquematizarse



Compuesto		R
[HQ][Au(PPh ₃)(L)]	[HP][Au(PPh ₃)(L)]	
51	62	Fenil
52	63	2-Clorofenil
53	64	2-Metoxifenil
54	65	4- Metoxifenil
55	66	2-Hidroxifenil
56	67	4-Hidroxifenil
57	68	3,5diBr-2-Hidroxifenil
58	69	Furano
59	70	Tiofeno
60	71	2-Piridin
61 ^a	72 ^b	Ciclopentanona

^a[HQ][R=C(SAuPPh₃)COO] ^b[HP][R=C(SAuPPh₃)COO]

3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

4.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS

4.1.1 Disolventes

Metanol 99.5% (Panreac)
Etanol absoluto (Panreac)
Agua Destilada
Éter dietílico 99.5% (Panreac)
Acetona 99.5% (Panreac)
Dimetil sulfóxido deuterado (SDS)
Dimetil sulfóxido (Scharlau)
Cloroformo (Normasolv)
Cloroformo deuterado (SDS)
Dimetilformamida (Normasolv)

4.1.2 Reactivos

Hidróxido Potásico 90.0% (escamas) (Panreac)
Cloruro de trifenilfosfina oro (I) 99.9% (Aldrich)
Trietilamina 99.0% (Aldrich)
Diisopropilamina 99.0% (Aldrich)

4.2 SÍNTESIS

4.2.1 Síntesis de los complejos de tipo [HQ][Au(PPh₃)(L)]

Estos compuestos se prepararon añadiendo diisopropilamina a una disolución del correspondiente complejo [Au(PPh₃)(HL)] en etanol, en relación molar 1:1. Después de agitar 24 h a temperatura ambiente se eliminó el disolvente en el rotavapor obteniéndose un sólido que se lavó con agua destilada y se secó a vacío.

[HQ][Au(PPh₃)(pspa)] (51). [Au(PPh₃)(Hpspa)] (0.100 g, 1.5·10⁻⁴ moles), diisopropilamina (0.022 cm³), etanol (15 cm³), sólido blanco. Rendimiento: 55 %. Punto de fusión: 85° C. (Encontrado: C 53.3, H 5.0, S 4.6, N 1.7 %. Calc. para C₃₃H₃₇O₂SPAuN: C 53.0, H 5.0, S 4.3, N 1.9 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (10 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1097 (59), [(AuPPh₃)₂ppa]⁺; 740 (3), [M]⁺; 721 (34), [Au(PPh₃)₂]⁺; 638 (16), [(AuPPh₃)(Hpspa)]⁺ y 459 (100), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1593 f, ν(NH₂⁺); 1552 f, 1558 mf (R), ν_a(CO₂); 1336 f, ν_s(CO₂); 1480 f, 1437 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.47 (s, 1H, C(3)H), 7.98 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 7.29 (t, 2H, C(6)H, C(8)H), 7.14 (m, 1H, C(7)H), 7.51-7.62 (m, 15H, H(PPh₃)), 1.13 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.16 (m (solapada), 2H, [HQ]CH), 6.20 (sa, 1H, [HQ]NH₂⁺); ¹³C, δ 171.8 C(1), 127.6 C(2), 137.9 C(3), 136.9 C(4), 130.3 C(5) y C(9), 126.5 C(6) y C(8), 128.9 C(7), 46.3 CH[HQ], 20.3 CH₃[HQ], 133.6 (d, C_o(Ph₃), J = 14.9), 129.2 (d, C_m(Ph₃), J = 11.5), 131.6 (d, C_p(Ph₃), J = 2.3). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 7.61 (s, 1H, C(3)H), 8.04 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 7.22 (t, 2H, C(6)H, C(8)H), 7.05 (m, 1H, C(7)H), 7.35-7.46 (m, 15H, H(PPh₃)), 1.23 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.23 (m (solapada), 2H, [HQ]CH), 6.43 (sa, 1H, [HQ]NH₂⁺); ¹³C, δ 174.4 C(1), 127.6 C(2), 138.5 C(3), 138.0 C(4), 130.2 C(5) y C(9), 126.6 C(6) y C(8), 129.7 C(7), 46.1 CH[HQ], 19.8 CH₃[HQ], 134.2 (d, C_o(Ph₃), J = 13.8), 128.9 (d, C_m(Ph₃), J = 12.3), 131.3 (d, C_p(Ph₃), J = 2.9); ³¹P {¹H}, δ 35.7 (s). La lenta evaporación de una disolución del complejo en acetona permitió obtener cristales adecuados para la resolución de su estructura por difracción de rayos X.

[HQ][Au(PPh₃)(Clpspa)] (52). [Au(PPh₃)(HClpspa)] (0.085 g, 1.3·10⁻⁴ moles), diisopropilamina (0.018 cm³), etanol (15 cm³), sólido amarillo claro. Rendimiento: 65 %. Punto de fusión: 92° C. (Encontrado: C 51.0, H 4.3, S 4.0, N 1.6 %. Calc. para C₃₃H₃₆O₂SPAuNCl: C 51.2, H 4.6, S 4.1, N 1.8 %). MS (FAB): *m/z* 1589 (6 %), [(AuPPh₃)₃Clpspa]⁺; 1409 (39), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1131 (87), [(AuPPh₃)₂Clpspa]⁺; 774 (2), [M]⁺ 721 (68), [Au(PPh₃)₂]⁺; 673 (2), [(AuPPh₃)(Clpspa)]⁺ y 459 (100), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1614 m, ν(NH₂⁺); 1569 mf, 1554 m (R), ν_a(CO₂); 1332 f, 1330 m (R), ν_s(CO₂); 1480 f, 1436 mf, 1436 d (R), ν(PPh₃). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 7.77 (s, 1H, C(3)H), 7.12 (d, 1H, C(6)H), 7.15 (st, 1H, C(7)H), 6.88 (m, 1H, C(8)H), 8.44 (d, 1H, C(9)H), 7.38-7.50 (m, 15H, H(PPh₃)), 1.23 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.21 (m, 2H, [HQ]CH), 5.60 ([HQ]NH₂⁺); ¹³C, δ 176.2 C(1), 125.6 C(2), 135.9 C(3), 136.7 C(4), 134.5 C(5), 128.6 C(6), 131.9 C(7), 126.2 C(8), 127.9 C(9), 46.1 CH[HQ], 19.4 CH₃[HQ], 134.1 (d, C_o(Ph₃), J = 13.8), 129.0 (d, C_m(Ph₃), J = 10.7), 131.5 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 35.8(s). Se obtuvieron cristales aptos para el estudio por difracción de rayos X de la lenta evaporación de una disolución del complejo en acetona.

[HQ][Au(PPh₃)(-o-mpspa)] (53). [Au(PPh₃)(H-o-mpspa)] (0.233 g, 3.5·10⁻⁴ moles), diisopropilamina (0.042 cm³), etanol (30 cm³), sólido amarillo claro. Rendimiento: 50 %. Punto de fusión: 83° C. (Encontrado: C 53.3, H 5.0, S 4.1, N 1.8 %. Calc. para C₃₄H₃₉O₃SPAuN: C 53.0, H 5.1, S 4.2, N 1.8 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (11 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1127 (48), [(AuPPh₃)₂-o-mpspa]⁺; 770 (5), [M]⁺; 721 (17), [Au(PPh₃)₂]⁺; 669 (16), [(AuPPh₃)(H-o-mpspa)]⁺ y 459 (100), [Au(PPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1592 mf, ν(NH₂⁺); 1551 mf, 1559 f (R), ν_a(CO₂); 1340 f, 1321 m (R), ν_s(CO₂); 2834 d, ν_s(OCH₃); 1479 mf, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.73 (s, 1H, C(3)H), 8.56 (d, 1H, C(6)H) 6.92 (st, 1H, C(7)H), 7.13 (st, 1H, C(8)H), 6.90 (d, 1H, C(9)H), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 7.50-7.60 (m, 15H, H(PPh₃)), 1.11 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.14 (m, 2H, [HQ]CH), - ([Q]NH₂⁺); ¹³C, δ 172.1 C(1), 127.7 C(2), - C(3), 126.5 C(4), 156.6 C(5), 110.2 C(6), 129.8 C(7), 119.3 C(8), 128.6 C(9), 55.2 C(OCH₃), 45.4 CH[HQ], 19.7 CH₃[HQ], 133.8 (d, C_o(Ph₃), J = 14.5), 129.3 (d, C_m(Ph₃), J = 10.9), 131.7 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 36.9 (s). RMN (CDCl₃): ³¹P {¹H}, δ 32.5 (s). Se obtuvieron cristales aptos para el estudio por difracción de rayos X de la lenta evaporación de una disolución del complejo en acetona.

[HQ][Au(PPh₃)(-p-mpspa)] (54). [Au(PPh₃)(H-p-mpspa)] (0.100 g, 1.5·10⁻⁴ moles), diisopropilamina (0.011 cm³), etanol (15 cm³), sólido amarillo. Rendimiento: 65 %. Punto de fusión: 82° C. (Encontrado: C 52.8, H 4.9, S 4.1, N 1.7 %. Calc. para C₃₄H₃₉O₃SPAuN: C 53.0, H 5.0, S 4.2, N 1.8 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (13 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1127 (23), [(AuPPh₃)₂-p-mpspa]⁺; 770 (3), [M]⁺; 721 (16), [Au(PPh₃)₂]⁺; 668 (6), [(AuPPh₃)(H-p-mpspa)]⁺ y 459 (44), [Au(PPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1602 f, ν(NH₂⁺); 1563 f, 1562 m (R), ν_a(CO₂); 1329 f, ν_s(CO₂); 2833 d, ν_s(OCH₃); 1480 f, 1436 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 8.02 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.88 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 3.85 (s, 3H, OCH₃), 7.36-7.67 (m, 16H, H(PPh₃), C(3)H), 1.16 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.22 (m, 2H, [HQ]CH), 9.86 (s, 2H, [HQ]NH₂⁺); ¹³C, δ 172.0 C(1), 113.6 C(2), 133.1 C(3), 127.9 C(4), 130.3 C(5) y C(9), 113.2 C(6) y C(8), 158.1 C(7), 55.0 C(OCH₃), 45.8 CH[HQ], 19.0 CH₃[HQ], 133.7 (d, C_o(Ph₃), J = 13.7), 129.4 (d, C_m(Ph₃), J = 10.7), 131.9 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 38.6 (s).

[HQ][Au(PPh₃)(-o-hpspa)] (55). [Au(PPh₃)(H-o-hpspa)] (0.15 g, 2.3·10⁻⁴ moles), diisopropilamina (0.032 cm³), etanol (20 cm³), sólido naranja. Rendimiento: 85 %. Punto de fusión: 87° C. (Encontrado: C 52.3, H 4.7, S 4.4, N 1.7 %. Calc. para C₃₃H₃₇O₃SPAuN: C 52.4, H 5.0, S 4.2, N 1.8 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (37 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1113 (20), [(AuPPh₃)₂-o-hpspa]⁺; 756 (8), [M]⁺; 721 (10), [Au(PPh₃)₂]⁺; 654 (14), [(AuPPh₃)(H-o-hpspa)]⁺ y 459 (88), [Au(PPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1686 f, ν(NH₂⁺); 1542 f, 1542 f (R) ν_a(CO₂); 1352 f, 1325 m (R), ν_s(CO₂); 1480 f, 1436 mf, 1484 d (R), ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.76 (s, 1H, C(3)H), 8.16 (s, 1H, C(5)OH), 6.80 (d, 1H, C(6)H), 6.95 (st, 1H, C(7)H), 6.72 (st, 1H, C(8)H), 8.51 (d, 1H, C(9)H), 7.49-7.64 (m, 15H, H(PPh₃)), 1.11 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.14 (m, 2H, [HQ]CH), 9.39 (s, 2H, [HQ]NH₂⁺); ¹³C, δ 172.5 C(1), 124.2 C(2), 125.1 C(3), 126.1 C(4), 155.2 C(5), 114.9 C(6), 127.6 C(7), 117.9 C(8), 128.7 C(9), 45.5 CH[HQ], 19.8 CH₃[HQ], 133.7 (d, C_o(Ph₃), J = 13.7), 129.3 (d, C_m(Ph₃), J = 10.7), 131.7 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 40.4 (s).

[HQ][Au(PPh₃)(-p-hpspa)] (56). [Au(PPh₃)(H-p-mpsapa)] (0.15 g, 2.3·10⁻⁴ moles), diisopropilamina (0.032 cm³), etanol (20 cm³), sólido naranja. Rendimiento: 54 %. Punto de fusión: 125° C. (Encontrado: C 51.9, H 4.9, S 3.8, N 1.8 %. Calc. para C₃₃H₃₇O₃SPAuN: C 52.4, H 5.0, S 4.2, N 1.8 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (26 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1113 (313), [(AuPPh₃)₂-p-hpspa]⁺; 756 (5), [M]⁺; 721 (16), [Au(PPh₃)₂]⁺; 654 (33), [(AuPPh₃)(H-p-hpspa)]⁺ y 459 (73), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1605 f, ν(NH₂⁺); 1539 f, 1570 mf (R), ν_a(CO₂); 1393 f, 1329 m (R), ν_s(CO₂); 1480 f, 1436 mf, 1435 d (R), ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.45 (s, 1H, C(3)H), 7.87 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.72 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 7.46-7.60 (m, 15H, H(PPh₃)), 1.12 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.15 (m, 2H, [HQ]CH), - ([HQ]NH₂⁺); ¹³C, δ 172.3 C(1), 127.7 C(2), 128.9 C(3), 134.9 C(4), 130.1 C(5) y C(9), 114.4 C(6) y C(8), 156.0 C(7), 45.6 CH[HQ], 19.4 CH₃[HQ], 133.6 (d, C_o(Ph₃), J = 14.4), 129.1 (d, C_m(Ph₃), J = 10.9), 131.5 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 40.4 (s).

[HQ][Au(PPh₃)(-diBr-o-hpspa)] (57). [Au(PPh₃)(H-diBr-o-hpsapa)] (0.10 g, 1.3·10⁻⁴ moles), diisopropilamina (0.018 cm³), etanol (15 cm³), sólido marrón. Rendimiento: 74 %. Punto de fusión: 87° C. (Encontrado: C 42.9, H 3.8, S 3.2, N 1.5 %. Calc. para C₃₃H₃₅O₃SPAuNBr₂: C 43.4, H 3.9, S 3.5, N 1.5 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (82 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1271 (6), [(AuPPh₃)₂-diBr-o-hpsapa]⁺; 721 (36), [Au(PPh₃)₂]⁺ y 459 (100), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1644 f, ν(NH₂⁺); 1573 f, 1583 f (R), ν_a(CO₂); 1335 m, 1305 m (R), ν_s(CO₂); 1438 mf, ν(PPh₃). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 7.83 (s, 1H, C(3)H), 9.92 (s, 1H, C(5)OH), 7.79 (d, 1H, C(7)H), 7.59 (d, 1H, C(9)H), 7.36-7.50 (m, 15H, H(PPh₃)), 1.41 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.39 (m, 2H, [HQ]CH), - (s, 2H, [HQ]NH₂⁺); ¹³C, δ 168.9 C(1), 123.8 C(2), 133.4 C(3), 126.8 C(4), 154.6 C(5), 115.7 C(6), 141.2 C(7), 109.0 C(8), 137.2 C(9), 47.1 CH[HQ], 19.4 CH₃[HQ], 133.8 (d, C_o(Ph₃), J = 13.8), 129.2 (d, C_m(Ph₃), J = 12.1), 131.8 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 33.2 (s).

[HQ][Au(PPh₃)(fspa)] (58). [Au(PPh₃)(Hfspa)] (0.090 g, 1.5·10⁻⁴ moles), diisopropilamina (0.020 cm³), etanol (15 cm³), sólido marrón claro. Rendimiento: 48 %. Punto de fusión: 176° C. (Encontrado: C 50.7, H 4.8, S 4.3, N 2.0 %. Calc. para C₃₁H₃₅O₃SPAuN: C 51.0, H 4.8, S 4.4, N 1.9 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (30 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1087 (27), [(AuPPh₃)₂fspa]⁺; 729 (5), [M]⁺ 721 (11), [Au(PPh₃)₂]⁺; 628 (44), [(AuPPh₃)(Hfspa)]⁺ y 459 (100), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1614 f, ν(NH₂⁺); 1572 f, 1581 mf (R), ν_a(CO₂); 1340 mf, 1335 m (R), ν_s(CO₂); 1481 f, 1436 mf, 1481 f (R), ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.43 (s, 1H, C(3)H), 7.23 (d, 1H, C(5)H), 6.53 (m, 1H, C(6)H), 7.50-7.61 (m, 16H, H(PPh₃), C(7)H), 1.12 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.18 (m, 2H, [HQ]CH), 8.30 (s, 2H, [HQ]NH₂⁺); ¹³C, δ 171.2 C(1), 119.1 C(2), 128.7 C(3), 154.1 C(4), 111.8 C(5), 110.5 C(6), 141.0 C(7), 45.6 CH[HQ], 19.7 CH₃[HQ], 133.8 (d, C_o(Ph₃), J = 13.7), 129.3 (d, C_m(Ph₃), J = 10.7), 131.6 C_p(Ph₃). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 7.63 (s, 1H, C(3)H), 6.45 (m, 1H, C(6)H), 7.35-7.56 (m, 17H, H(PPh₃), C(5)H, C(7)H), 1.23 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.17 (m, 2H, [HQ]CH), 5.80 (s, 2H, [HQ]NH₂⁺); ¹³C, δ 173.0 C(1), 122.5 C(2), - C(3), 154.0 C(4), 112.1 C(5), 111.5 C(6), 140.8 C(7), 46.3 CH[HQ], 20.0 CH₃[HQ], 129.7 (d, C_i(Ph₃), j = 57.1), 134.0 (d, C_o(Ph₃), J = 13.2), 128.8 (d, C_m(Ph₃), J = 11.0), 131.2 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 36.1 (s).

[HQ][Au(PPh₃)(tspa)] (59). [Au(PPh₃)(Htspa)] (0.210 g, 3.2·10⁻⁴ moles), diisopropilamina (0.046 cm³), etanol (30 cm³), sólido marrón claro. Rendimiento: 55 %. Punto de fusión: 160° C. (Encontrado: C 49.3, H 4.4, S 7.9, N 1.6 %. Calc. para C₃₁H₃₅O₂S₂PAuN: C 49.9, H 4.7, S 8.6, N 1.9 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (3 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1103 (4), [(AuPPh₃)₂tspa]⁺; 721 (11), [Au(PPh₃)₂]⁺; 644 (1), [(AuPPh₃)(Htspa)]⁺ y 459 (20), [(AuPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1610 f, ν(NH₂⁺); 1560 f, ν_a(CO₂); 1330 mf, ν_s(CO₂); 1478 f, 1436 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.85 (s, 1H, C(3)H), 7.27 (d, 1H, C(5)H), 7.05 (t, 1H, C(6)H), 7.43 (d, 1H, C(7)H), 7.50-7.64 (m, 15H, H(PPh₃)), 1.15 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.18 (m, 2H, [HQ]CH), 7.95 (s, 2H, [HQ]NH₂⁺); ¹³C, δ 172.3 C(1), 127.3 C(2), 134.8 C(3), 143.5 C(4), 133.4 C(5), 127.3 C(6), 131.2 C(7), 46.5 CH[HQ], 20.1 CH₃[HQ], 135.2 (d, C_o(Ph₃), J = 14.0), 130.8 (d, C_m(Ph₃), J = 11.0), 133.3 C_p(Ph₃). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 8.11 (s, 1H, C(3)H), 7.30 (d, 1H, C(5)H), 7.05 (t, 1H, C(6)H), 7.65 (d, 1H, C(7)H), 7.35-7.65 (m, 15H, H(PPh₃)), 1.26 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.23 (m, 2H, [HQ]CH), 5.24 (s, 2H, [HQ]NH₂⁺); ¹³C, δ 172.3 C(1), 128.3 C(2), 134.1 C(3), 142.2 C(4), 132.0 C(5), 128.4 C(6), 130.2 C(7), 46.4 CH[HQ], 20.1 CH₃[HQ], 134.0 (d, C_o(Ph₃), J = 13.5), 129.0 (d, C_m(Ph₃), J = 11.2), 132.0 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 35.3 (s).

[HQ][Au(PPh₃)(-o-pyspa)] (60). [Au(PPh₃)(H-o-pyspa)] (0.210 g, 3.3·10⁻⁴ moles), diisopropilamina (0.046 cm³), etanol (30 cm³), sólido naranja. Rendimiento 45 %. Punto de fusión: 70° C. (Encontrado: C 51.6, H 4.8, S 4.1, N 3.7 %. Calc. para C₃₂H₃₆O₂SPAuN₂: C 51.9, H 4.9, S 4.3, N 3.8 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (14 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1098 (4), [(AuPPh₃)₂-o-pyspa]⁺; 721 (4), [Au(PPh₃)₂]⁺; 640 (32), [(AuPPh₃)(H-o-pyspa)]⁺ y 459 (34), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1613 f, ν(NH₂⁺); 1557 mf, 1567 f (R) ν_a(CO₂); 1341 f, ν_s(CO₂); 1480 f, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 6.40 (s, 1H, C(3)H), 8.48 (d, 1H, C(5)H), 7.70 (st, 1H, C(6)H), 7.06 (t, 1H, C(7)H), 8.72 (d, 1H, C(8)H), 7.46-7.63 (m, 15H, H(PPh₃)), 1.14 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.19 (m, 2H, [HQ]CH), - ([HQ]NH₂⁺); ¹³C, δ 172.6 C(1), 135.5 C(2), 135.2 C(3), 157.2 C(4), 148.8 C(5), 130.0 C(6), 120.3 C(7), 123.6 C(8), 45.6 CH[HQ], 19.0 CH₃[HQ], 133.8 (d, C_o(Ph₃), J = 15.2), 129.3 (d, C_m(Ph₃), J = 10.7), 131.7 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 40.5 (s).

[HQ][Au(PPh₃)(cpa)] (61). [Au(PPh₃)(Hcpa)] (0.10 g, 1.6·10⁻⁴ moles), diisopropilamina (0.022 cm³), etanol (15 cm³), sólido marrón. Rendimiento: 64 %. Punto de fusión: 50° C. (Encontrado: C 51.6, H 5.2, S 4.7, N 2.0 %. Calc. para C₃₁H₃₉O₂SPAuN: C 51.8, H 5.4, S 4.5, N 1.9 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (84 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1075 (3), [(AuPPh₃)₂cpa]⁺; 721 (28), [Au(PPh₃)₂]⁺; 616 (2), [(AuPPh₃)(Hcpa)]⁺ y 459 (100), [(AuPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1614 m, ν(NH₂⁺); 1589 m, 1586 m (R), ν_a(CO₂); 1353 m, ν_s(CO₂); 1479 f, 1436 mf, ν(PPh₃) 2861 f, ν(CH₂)_s; 2960 mf, ν(CH₂)_{as}. RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 3.31 (m, 2H, C(4)H₂), 1.60 (m, 2H, C(5)H₂), 1.60 (m, 2H, C(6)H₂), 3.31 (m, 2H, C(7)H₂), 7.35-7.65 (m, 15H, H(PPh₃)), 1.23 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.42 (m, 2H, [HQ]CH), 8.61 (sa, 2H, [HQ]NH₂⁺); ¹³C, δ 171.1 C(1), 121.3 C(2), 151.6 C(3), 35.5 C(4), 27.2 C(5), 25.4 C(6), 33.9 C(7), 46.1 CH[HQ], 18.7 CH₃[HQ], 133.7 (d, C_o(Ph₃), J = 13.7), 129.4 (d, C_m(Ph₃), J = 10.7), 131.9 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 35.1 (s).

4.2.2 Síntesis de los complejos de tipo [HP][Au(PPh₃)(L)]

Estos compuestos se prepararon añadiendo trietilamina a una disolución del correspondiente complejo [Au(PPh₃)(HL)] en etanol, en relación molar 1:1. Después de agitar 24 h a temperatura ambiente se eliminó el disolvente en el rotavapor obteniéndose un sólido (un aceite en el caso del derivado de H₂cpa), que se lavó con agua destilada y se secó a vacío.

[HP][Au(PPh₃)(pspa) (62). [Au(PPh₃)(Hpspa)] (0.115 g, 1.8.10⁻⁴ moles), trietilamina (0.025 cm³), etanol (15 cm³), sólido amarillo claro. Rendimiento: 58 %. Punto de fusión: 66° C. (Encontrado: C 53.4, H 4.8, S 4.3, N 1.6 %. Calc. para C₃₃H₃₇O₂SPAuN: C 53.6, H 5.0, S 4.3, N 1.9 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (100 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1097 (3), [(AuPPh₃)₂pspa]⁺; 740 (1), [M]⁺; 721 (18), [Au(PPh₃)₂Au]⁺; 638 (4), [(AuPPh₃)(Hpspa)]⁺ y 459 (60), [(AuPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1677 m, ν(NH⁺); 1561 m, ν_a(CO₂); 1331 m, ν_s(CO₂); 1480 f, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.60 (s, 1H, C(3)H), 8.07 (d, 2H, C(5)H, C(9)H) 7.31 (t, 2H, C(6)H, C(8)H), 7.18 (m, 1H, C(7)H), 7.35-7.58 (m, 15H, H(PPh₃)), 1.14 (t, 9H, [HP]CH₃), 3.02 (m, 6H, [HP]CH₂), - ([HP]NH⁺); ¹³C, δ 170.8 C(1), 127.2 C(2), 136.7 C(3), 135.0 C(4), 133.1 C(5) y C(9), 126.3 C(6) y C(8), 131.4 C(7), 45.5 CH₂[HP], 8.7 CH₃[HP], 133.5 (d, C_o(Ph₃), J = 13.8), 129.3 (d, C_m(Ph₃), J = 11.5), 131.7 (d, C_p(Ph₃), J = 1.7); ³¹P {¹H}, δ 38.7 (s).

[HP][Au(PPh₃)(Clpsa) (63). [Au(PPh₃)(HClpsa)] (0.100 g, 1.5.10⁻⁴ moles), trietilamina (0.021 cm³), etanol (15 cm³), sólido amarillo claro. Rendimiento: 70 %. Punto de fusión: 65° C. (Encontrado: C 59.9, H 4.5, S 3.7, N 1.7 %. Calc. para C₃₃H₃₆O₂SPAuNCl: C 51.2, H 4.7, S 4.1, N 1.8 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (16 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1131 (12), [(AuPPh₃)₂Clpsa]⁺; 774 (4), [M]⁺ 721 (8), [Au(PPh₃)₂]⁺; 673 (12), [(AuPPh₃)(HClpsa)]⁺ y 459 (54), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1665 h, ν(NH⁺); 1554 f, 1553 f (R), ν_a(CO₂); 1332 m, 1285 m (R), ν_s(CO₂); 1480 f, 1436 mf, 1435 d (R), ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.63 (s, 1H, C(3)H), 7.13 (d, 1H, C(6)H), 7.15 (st, 1H, C(7)H), 7.25 (st, 1H, C(8)H), 8.61 (d, 1H, C(9)H), 7.35-7.60 (m, 15H, H(Ph₃)), 1.05 (t, 9H, [HP]CH₃), 2.83 (m, 6H, [HP]CH₂), 4.04 (sa, 1H, [HP]NH⁺); ¹³C, δ 171.0 C(1), 125.9 C(2), 134.4 C(3), 135.1 C(4), 133.7 C(5), 127.5 C(6), 130.7 C(7), 126.3 C(8), 127.3 C(9), 45.0 CH₂[HP], 9.1 CH₃[HP], 133.5 (d, C_o(Ph₃), J = 13.8), 129.2 (d, C_m(Ph₃), J = 10.9), 131.7 (d, C_p(Ph₃), J = 2.3); ³¹P {¹H}, δ 38.7 (s). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 7.97 (s, 1H, C(3)H), 7.00 (d, 1H, C(6)H), 7.16 (st, 1H, C(7)H), 6.94 (st, 1H, C(8)H), 8.52 (d, 1H, C(9)H), 7.28-7.50 (m, 15H, H(Ph₃)), 1.18 (t, 9H, [HP]CH₃), 2.97 (m, 6H, [HP]CH₂), 5.20 (sa, 1H, [HP]NH⁺); ¹³C, δ 173.7 C(1), 125.5 C(2), 134.4 C(3), 135.7 C(4), 132.7 C(5), 129.3 C(6), 130.5 C(7), 126.5 C(8), 127.9 C(9), 44.9 CH₂[HP], 8.7 CH₃[HP], 133.9 (d, C_o(Ph₃), J = 13.8), 129.0 (d, C_m(Ph₃), J = 11.5), 131.6 (d, C_p(Ph₃), J = 2.3); ³¹P {¹H}, δ 34.7 (s).

[HP][Au(PPh₃)(-o-mpspa)] (64). [Au(PPh₃)(H-o-mpspa)] (0.10 g, 1.5·10⁻⁴ moles), trietilamina (0.021 cm³), etanol (15 cm³), sólido naranja claro. Rendimiento: 73 %. Punto de fusión: 65° C. (Encontrado: C 52.8, H 4.7, S 4.1, N 1.6 %. Calc. para C₃₄H₃₉O₃SPAuN: C 53.0, H 5.1, S 4.2, N 1.8 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (43 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1127 (25), [(AuPPh₃)₂-o-mpspa]⁺; 770 (4), [M]⁺; 721 (14), [Au(PPh₃)₂]⁺; 669 (13), [(AuPPh₃)(H-o-mpspa)]⁺ y 459 (97), [(AuPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1594 m, ν(NH⁺); 1566 h, 1557 mf (R) ν_a(CO₂); 1384 m, 1326 m (R), ν_s(CO₂); 2833d, ν_s(OCH₃); 1480 f, 1436 mf, 1436 d (R), ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.76(s, 1H, C(3)H), 8.57 (d, 1H, C(6)H) 6.89 (st, 1H, C(7)H), 7.15 (st, 1H, C(8)H), 6.92 (d, 1H, C(9)H), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 7.40-7.63 (m, 15H, H(PPh₃)), 1.00 (t, 9H, [HP]CH₃), 2.69 (m, 6H, [HP]CH₂), - ([HP]NH⁺); ¹³C, δ 171.3 C(1), 127.0 C(2), - C(3), 125.4 C(4), 156.7 C(5), 110.3 C(6), 130.0 C(7), 119.2 C(8), 128.5 C(9), 55.4 C(OCH₃), 45.2 CH₂[HP], 9.9 CH₃[HQ], 133.6 (d, C_o(Ph₃), J = 13.8), 129.3 (d, C_m(Ph₃), J = 11.5), 131.7 (d, C_p(Ph₃), J = 2.3); ³¹P {¹H}, δ 40.3 (s).

[HP][Au(PPh₃)(-p-mpspa)] (65). [Au(PPh₃)(H-p-mpspa)] (0.08 g, 1.2·10⁻⁴ moles), trietilamina (0.016 cm³), etanol (15 cm³), sólido amarillo. Rendimiento: 79 %. Punto de fusión: 70° C. (Encontrado: C 52.8, H 4.8, S 4.1, N 1.6 %. Calc. para C₃₄H₃₉O₃SPAuN: C 53.0, H 5.0, S 4.2, N 1.8 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (39 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1127 (26), [(AuPPh₃)₂-p-mpspa]⁺; 770 (2), [M]⁺; 721 (18), [Au(PPh₃)₂]⁺; 668 (38), [(AuPPh₃)(H-p-mpspa)]⁺ y 459 (100), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1602 f, ν(NH⁺); 1563 m, 1559 mf (R), ν_a(CO₂); 1332 f, 1334 m(R), ν_s(CO₂); 2833 d, ν_s(OCH₃); 1480 f, 1436 mf, 1415 d (R), ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.60 (s, 1H, C(3)H), 8.06 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.90 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 7.44-7.60 (m, 15H, H(PPh₃)), 1.12 (t, 9H, [HP]CH₃), 2.77 (m, 6H, [HP]CH₂), - ([HP]NH⁺); ¹³C, δ 171.2 C(1), 113.5 C(2), 134.1 C(3), 127.9 C(4), 130.6 C(5) y C(9), 113.6 C(6) y C(8), 158.5 C(7), 55.0 C(OCH₃), 45.3 CH₂[HP], 9.6 CH₃[HP], 133.6 (d, C_o(Ph₃), J = 13.8), 129.3 (d, C_m(Ph₃), J = 11.5), 131.8 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 40.2 (s).

[HP][(AuPPh₃)(-o-hpspa)] (66). [(AuPPh₃)(H-o-hpspa)] (0.10 g, 1.5·10⁻⁴ moles), trietilamina (0.021 cm³), etanol (15 cm³), sólido naranja. Rendimiento: 64 %. Punto de fusión: 76° C. (Encontrado: C 52.7, H 4.3, S 4.0, N 1.7 %. Calc. para C₃₃H₃₇O₃SPAuN: C 52.4, H 4.9, S 4.2, N 1.8 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (100 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1113 (4), [(AuPPh₃)₂-o-hpspa]⁺; 756 (1), [M]⁺; 721 (28), [Au(PPh₃)₂]⁺; 654 (2), [(AuPPh₃)(H-o-hpspa)]⁺ y 459 (74), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1688 f, ν(NH⁺); 1556 m, 1556 f (R) ν_a(CO₂); 1332 m, 1332 m (R), ν_s(CO₂); 1480 f, 1436 mf, 1485 m (R), ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.88 (s, 1H, C(3)H), 8.11 (s, 1H, C(5)OH), 6.83 (d, 1H, C(6)H), 7.02 (st, 1H, C(7)H), 6.76 (st, 1H, C(8)H), 8.61 (d, 1H, C(9)H), 7.26-7.66 (m, 15H, H(PPh₃)), 1.14 (t, 9H, [HP]CH₃), 2.99 (m, 6H, [HP]CH₂), 9.66 (sa, 1H, [HP]NH⁺); ¹³C, δ 171.4 C(1), 123.7 C(2), 124.6 C(3), 126.6 C(4), 155.7 C(5), 114.9 C(6), 127.7 C(7), 118.0 C(8), 128.9 C(9), 45.5 CH₂[HP], 8.7 CH₃[HP], 133.8 (d, C_o(Ph₃), J = 13.9), 129.6 (d, C_m(Ph₃), J = 11.4), 132.1 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 40.2 (s).

[HP][Au(PPh₃)(-p-hpspa)] (67). [Au(PPh₃)(H-p-mpsapa)] (0.07 g, 1.1.10⁻⁴ moles), trietilamina (0.015 cm³), etanol (15 cm³), sólido naranja. Rendimiento: 62 %. Punto de fusión: 92° C. (Encontrado: C 52.2, H 4.6, S 3.9, N 1.8 %. Calc. para C₃₃H₃₇O₃SPAuN: C 52.4, H 4.9, S 4.2, N 1.8 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (100 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1113 (12), [(AuPPh₃)₂-p-hpspa]⁺; 756 (1), [M]⁺; 721 (24), [Au(PPh₃)₂]⁺; 654 (6), [(AuPPh₃)(H-p-hpspa)]⁺ y 459 (74), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1604 f, ν(NH⁺); 1573 f, 1569 f (R), ν_a(CO₂); 1384 m, 1328 m (R), ν_s(CO₂); 1480 f, 1436 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.63 (s, 1H, C(3)H), 7.97 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.75 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 9.77 (s, 1H C(7)OH), 7.38-7.62 (m, 15H, H(PPh₃)), 1.01 (t, 9H, [HP]CH₃), 2.69 (m, 6H, [HP]CH₂), 9.67 (sa, 1H, [HP]NH⁺); ¹³C, δ 171.5 C(1), 127.9 C(2), 130.2 C(3), 134.9 C(4), 131.3 C(5) y C(9), 114.7 C(6) y C(8), 157.2 C(7), 45.4 CH₂[HP], 10.1 CH₃[HP], 131.8 (d, C_i(Ph₃), J = 25.9), 133.4 (d, C_o(Ph₃), J = 13.9), 129.1 (d, C_m(Ph₃), J = 11.3), 131.6 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 40.4 (s).

[HP][Au(PPh₃)(-diBr-o-hpspa)] (68). [Au(PPh₃)(H-diBr-o-hpsapa)] (0.10 g, 1.0.10⁻⁴ moles), trietilamina (0.018 cm³), etanol (15 cm³), sólido naranja. Rendimiento: 66 %. Punto de fusión: 65° C. (Encontrado: C 43.0, H 3.6, S 3.2, N 1.3 %. Calc. para C₃₃H₃₅O₃SPAuNBr₂: C 43.4, H 3.9, S 3.5, N 1.5 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (66 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1271 (4), [(AuPPh₃)₂-diBr-o-hpsapa]⁺; 721 (12), [Au(PPh₃)₂]⁺ y 459 (44), [Au(PPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1608 f, ν(NH⁺); 1575 f, 1526 mf (R), ν_a(CO₂); 1311 m, 1335 m (R), ν_s(CO₂); 1437 mf, 1441 m (R), ν(PPh₃). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 7.80 (s, 1H, C(3)H), 9.82 (s, 1H, C(5)OH), 7.84 (d, 1H, C(7)H), 7.66 (s, 1H, C(9)H), 7.26-7.65 (m, 15H, H(PPh₃)), 1.20 (t, 9H, [HP]CH₃), 2.96 (m, 6H, [HP]CH₂), - ([HP]NH⁺); ¹³C, δ 173.8 C(1), 124.9 C(2), 134.6 C(3), 126.6 C(4), 157.8 C(5), 116.5 C(6), 141.5 C(7), 109.8 C(8), 136.6 C(9), 45.3 CH₂[HP], 8.9 CH₃[HP], 133.7 (d, C_o(Ph₃), J = 13.7), 128.9 (d, C_m(Ph₃), J = 11.5), 131.5 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 33.6 (s).

[HP][Au(PPh₃)(fspa)] (69). [Au(PPh₃)(Hfspa)] (0.100 g, 1.6.10⁻⁴ moles), trietilamina (0.022 cm³), etanol (15 cm³), sólido marrón. Rendimiento: 65 %. Punto de fusión: 130° C. (Encontrado: C 50.0, H 4.5, S 4.2, N 1.7 %. Calc. para C₃₁H₃₄O₃SPAuN: C 51.0, H 4.7, S 4.4, N 1.9 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (52 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1087 (49), [(AuPPh₃)₂fspa]⁺; 721 (33), [Au(PPh₃)₂]⁺; 628 (18), [(AuPPh₃)(Hfspa)]⁺ y 459 (100), [(AuPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1668 m, ν(NH⁺); 1570 f, 1578 mf (R), ν_a(CO₂); 1330 m, ν_s(CO₂); 1480 f, 1435 mf, 1482 f (R), ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, 6.59 (t, 1H, C(6)H), 7.66 (d, 1H, C(7)H), 7.30-7.60 (m, 17H, H(PPh₃), C(3)H, C(5)H), 1.08 (t, 9H, [HP]CH₃), 2.85 (m, 6H, [HP]CH₂), 5.80 (sa, 1H, [HP]NH⁺); ¹³C, δ 170.7 C(1), 121.9 C(2), 128.7 C(3), 152.9 C(4), 112.7 C(5), 112.1 C(6), 142.2 C(7), 45.3 CH₂[HP], 9.4 CH₃[HP], 133.7 (d, C_o(Ph₃), J = 13.7), 129.4 (d, C_m(Ph₃), J = 12.2), 131.9 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 39.2 (s).

[HP][Au(PPh₃)(tspa)] (70). [Au(PPh₃)(Htspa)] (0.10 g, 1.6.10⁻⁴ moles), trietilamina (0.022 cm³), etanol (15 cm³), sólido marrón claro. Rendimiento: 80 %. Punto de fusión: 120° C. (Encontrado: C 49.6, H 4.3, S 8.9, N 1.6 %. Calc. para C₃₁H₃₄O₂S₂PAuN: C 50.0, H 4.6, S 8.6, N 1.9 %). MS (FAB): *m/z* 1561 (4 %), [(AuPPh₃)₃tspa]⁺; 1409 (58), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1103 (64), [(AuPPh₃)₂tspa]⁺; 745 (3), [M]⁺; 721 (59), [Au(PPh₃)₂]⁺; 644 (14), [(AuPPh₃)(Htspa)]⁺ y 459 (100), [(AuPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1657 m, ν(NH⁺); 1562 f, ν_a(CO₂); 1330 m, ν_s(CO₂); 1480 f, 1436 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.91 (s, 1H, C(3)H), 7.34 (d, 1H, C(5)H), 7.06 (t, 1H, C(6)H), 7.46-7.62 (m, 16H, H(PPh₃), C(7)H), 1.00 (t, 9H, [HP]CH₃), 2.69 (m, 6H, [HP]CH₂), 3.90 (sa, 1H, [HP]NH⁺); ¹³C, δ 170.6 C(1), 128.2 C(2), 131.1 C(3), 141.3 C(4), 130.6 C(5), 128.4 C(6), 129.7 C(7), 45.1 CH₂[HP], 9.9 CH₃[HP], 135.2 (d, C_o(Ph₃), J = 14.4), 130.8 (d, C_m(Ph₃), J = 11.5), 133.2 (d, C_p(Ph₃), J = 2.3); ³¹P {¹H}, δ 39.9 (s).

3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

[HP][Au(PPh₃)(-o-pyspa)] (71). [Au(PPh₃)(H-o-pyspa)] (0.08 g, 1.1·10⁻⁴ moles), trietilamina (0.018 cm³), etanol (15 cm³), sólido naranja. Rendimiento 48 %. Punto de fusión: 52° C. (Encontrado: C 51.7, H 4.6, S 4.2, N 3.6 %. Calc. para C₃₂H₃₆O₂SPAuN₂: C 51.9, H 4.9, S 4.3, N 3.8 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (28 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1098 (2), [(AuPPh₃)₂-o-pyspa]⁺; 721 (3), [Au(PPh₃)₂]⁺; 640 (7), [(AuPPh₃)(H-o-pyspa)]⁺ y 459 (13), [(AuPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1580 f, ν(NH⁺); 1559 mf, ν_a(CO₂); 1330 m, ν_s(CO₂); 1479 f, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ - (C(3)H, 8.47 (d, 1H, C(5)H), 7.70 (st, 1H, C(6)H), 7.09 (t, 1H, C(7)H), 8.69 (d, 1H, C(8)H), 7.41-7.60 (m, 15H, H(PPh₃)), 0.98 (t, 9H, [HP]CH₃), 2.63 (m, 6H, [HP]CH₂), - ([HP]NH⁺); ¹³C, δ 171.1 C(1), 135.5 C(2), 134.9 C(3), 155.9 C(4), 148.8 C(5), 130.8 C(6), 120.7 C(7), 124.0 C(8), 45.4 CH₂[HP], 10.3 CH₃[HP], 133.4 (d, C_o(Ph₃), J = 13.9), 129.2 (d, C_m(Ph₃), J = 11.4), 131.7 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 39.3(s).

[HP][Au(PPh₃)(cpa)] (72). [Au(PPh₃)(Hcpa)] (0.08 g, 1.3·10⁻⁴ moles), trietilamina (0.018 cm³), etanol (15 cm³), aceite marrón. Rendimiento: 71 %. (Encontrado: C 51.5, H 5.5, S 4.3, N 1.9 %. Calc. para C₃₁H₃₉O₂SPAuN: C 51.9, H 5.5, S 4.5, N 1.9 %). MS (FAB): *m/z* 1409 (100 %), [(AuPPh₃)₃S]⁺; 1075 (6), [(AuPPh₃)₂cpa]⁺; 721 (27), [Au(PPh₃)₂]⁺; 616 (2), [(AuPPh₃)(Hcpa)]⁺ y 459 (88), [(AuPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1591 f, ν(NH⁺); 1574 m, ν_a(CO₂); 1332 m, ν_s(CO₂); 1480 mf, 1436 mf, ν(PPh₃) 2867 f, ν(CH₂)_s; 2955 mf, ν(CH₂)_{as}. RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 3.33 (m, 2H, C(4)H₂), 1.60 (m, 2H, C(5)H₂), 1.60 (m, 2H, C(6)H₂), 3.33 (m, 2H, C(7)H₂), 7.38-7.64 (m, 15H, H(PPh₃)), 1.14 (t, 9H, [HP]CH₃), 2.99 (m, 6H, [HP]CH₂), - ([HP]NH⁺); ¹³C, δ 171.0 C(1), 121.2 C(2), 151.4 C(3), 35.6 C(4), 27.3 C(5), 25.6 C(6), 33.8 C(7), 45.7 CH₂[HP], 8.9 CH₃[HP], 133.5 (d, C_o(Ph₃), J = 13.8), 129.3 (d, C_m(Ph₃), J = 11.4), 131.8 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 39.4 (s).

4.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

4.3.1 Determinación de puntos de fusión

Se determinaron como se describe en el Capítulo 2 de esta memoria. Los resultados obtenidos se especifican en la síntesis de cada compuesto.

4.3.2 Análisis químico

El contenido de C, H, S y N se determinó como se describe en el Capítulo 2. Los resultados experimentales obtenidos, junto con los valores teóricos que se requieren para las distintas estequiometrías propuestas, se reflejan en la síntesis de cada compuesto.

4.3.3 Solubilidad

Una vez caracterizados, se estudió la solubilidad de los complejos en disolventes de diferente constante dieléctrica. Los resultados se recogen en la Tabla 4.1.

4.3.4 Espectros de masas

Los espectros FAB se realizaron como se describe en el Capítulo 2. Los resultados obtenidos se especifican en la síntesis de cada compuesto y los espectros se recogen en el apéndice.

4.3.5 Espectroscopia IR

Los espectros se registraron como se describe en el Capítulo 2. Los datos de mayor significación se indican en el apartado de síntesis utilizando para la intensidad de las bandas las abreviaturas **mf** = muy fuerte; **f** = fuerte; **m** = media; **d** = débil; **h** = hombro y **a** = ancha. Estos espectros se recogen en el apéndice.

4.3.6 Espectroscopia Raman

Los espectros se registraron como se describe en el Capítulo 2. Los datos de mayor significación se indican en el apartado de síntesis y los espectros se recogen en el apéndice.

4.3.7 Espectroscopia de RMN

Los espectros de RMN se realizaron como se describe en el Capítulo 3. Los registros espectrales se llevaron a cabo en la Unidad de Resonancia Magnética Nuclear de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela. Los resultados obtenidos se indican en la síntesis de cada compuesto y los espectros se recogen en el apéndice.

Tabla 4.1. Solubilidad de los compuestos **51-72** en algunos disolventes comunes.

Compuesto	Agua	MeOH	EtOH	Acetona	DMSO	CHCl ₃	Et ₂ O
[HQ][Au(PPh ₃)(pspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[HQ][Au(PPh ₃)(Clpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[HQ][Au(PPh ₃)(-o-mpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[HQ][Au(PPh ₃)(-p-mpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[HQ][Au(PPh ₃)(-o-hpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[HQ][Au(PPh ₃)(-p-hpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[HQ][Au(PPh ₃)(diBr-o-hpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[HQ][Au(PPh ₃)(fspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[HQ][Au(PPh ₃)(tspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[HQ][Au(PPh ₃)(-o-pyspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[HQ][Au(PPh ₃)(cpa)]	I	S	S	S	S	S	I
[HP][Au(PPh ₃)(pspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[HP][Au(PPh ₃)(Clpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[HP][Au(PPh ₃)(-o-mpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[HP][Au(PPh ₃)(-p-mpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[HP][Au(PPh ₃)(-o-hpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[HP][Au(PPh ₃)(-p-hpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[HP][Au(PPh ₃)(diBr-o-hpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[HP][Au(PPh ₃)(fspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[HP][Au(PPh ₃)(tspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[HP][Au(PPh ₃)(-o-pyspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[HP][Au(PPh ₃)(cpa)]	I	S	S	S	S	S	I

I = insoluble; PS = parcialmente soluble; S = soluble.

4.3.8 Difracción de rayos X

Los datos cristalográficos de los compuestos [HQ][Au(PPh₃)(pspa)] (**51**), [HQ][Au(PPh₃)(Clpspa)] (**52**) y [HQ][Au(PPh₃)(-o-mpsapa)] (**53**) se tomaron a 293 K en un difractor Bruker Smart CCD con radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Un resumen de los datos cristalográficos y de refinamiento más relevantes se recoge en la Tabla 4.2.

Las estructuras fueron resueltas por métodos directos.^[1] En el último ciclo de refinamiento se incluyeron en el modelo todos los átomos pesados con parámetros anisotrópicos de temperatura y, en el caso de los átomos de hidrógeno, con parámetros geométricos y factores isotrópicos de temperatura dependientes del átomo pesado al que están unidos.^[2]

Tabla 4.2. Datos cristalográficos para: [HQ][Au(PPh₃)(pspa)] (51), [HQ][Au(PPh₃)(Clpspa)] (52).y [HQ][Au(PPh₃)(-o-mpspa)] (53).

Compuesto	(51)	(52)	(53)
Fórmula empírica	C ₃₃ H ₃₇ AuNO ₂ PS	C ₃₃ H ₃₆ AuClNO ₂ PS	C ₃₄ H ₃₉ AuNO ₃ PS
Masa molecular	739.63	773.45	765.67
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/n	P2(1)/n	Cc
a (Å)	9.8237(12)	10.7617(14)	34.227(2)
b (Å)	13.9493(17)	19.619(3)	8.9916(6)
c (Å)	23.244(3)	15.568(2)	23.6216(16)
β (°)	101.027(3)	101.577(3)	102.7160(10)
Volumen (Å ³)	3126.4(6)	3220.1(7)	7091.3(8)
Z	4	4	8
Densidad calculada (Mg/m ³)	1.571	1.597	1.442
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	4.853	4.796	4.284
Tamaño del cristal (mm ³)	0.22 x 0.14 x 0.08	0.07 x 0.13 x 0.14	0.32 x 0.12 x 0.06
Intervalo de θ para los datos (°)	1.71-28.05	1.69-28.02	1.77-27.99
	-12 ≤ h ≤ 12	14 ≤ h ≤ 7	-45 ≤ h ≤ 21
Intervalo de los índices	-18 ≤ k ≤ 14	-25 ≤ k ≤ 25	-11 ≤ k ≤ 11
	-24 ≤ l ≤ 30	-20 ≤ l ≤ 20	-28 ≤ l ≤ 31
Reflexiones medidas	16614	17792	19876
Reflexiones únicas, R	6895 [R(int)=0.1080]	7189 [R(int)=0.0583]	8025 [R(int)=0.0560]
Final R1, wR2 [I>2 σ (I)]	0.0471, 0.0580	0.0640, 0.0779	0.0463, 0.1230
(Todos los datos)	0.2273, 0.0814	0.1259, 0.0898	0.1080, 0.1347

4.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.4.1 Complejos del tipo $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{L})]$

Estos complejos se preparan añadiendo diisopropilamina a una disolución del correspondiente complejo $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$ en etanol y se identificaron mediante análisis químico y espectrometría de masas.

La mayoría de los espectros de masas FAB^+ de los complejos muestran la señal del ión molecular $[\text{M}]^+$, señales correspondientes a la pérdida del catión diisopropilamonio, además de otros fragmentos, que, como en sistemas similares,^[3] son indicativos de la ruptura de los enlaces Au-S y Au-P.

En procesos de recristalización, se lograron obtener cristales adecuados para su difracción de rayos X para los compuestos $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$ (**51**), $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Clpspa})]$ (**52**) y $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{-o-mpspa})]$ (**53**). A continuación se describen sus estructuras.

4.4.1.1 Descripción de las estructuras de $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$ (**51**), $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Clpspa})]$ (**52**) y $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{-o-mpspa})]$ (**53**)

4.4.1.1.1 $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$ (**51**)

El estudio por difracción de rayos X de $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$ (**51**) muestra que el cristal está formado por cationes diisopropilamonio y aniones $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$. La Fig 4.1 muestra los dímeros generados mediante enlaces hidrógeno entre los cationes diisopropilamonio y los grupos carboxilato del ligando bidesprotonado. Las distancias y ángulos más significativos se recogen en la Tabla 4.2.

El átomo de oro está coordinado al átomo de azufre del ligando pspa bidesprotonado y al átomo de fósforo de trifenilfosfina; estos enlaces son prácticamente colineales. La mayor diferencia encontrada entre esta estructura y las correspondientes a los complejos $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$ descritas en el Capítulo 3 de esta memoria es la ausencia en este caso de la interacción $\text{Au}\cdots\text{O}$. Las distancias Au-O son 3.392 (6) y 3.715(5) Å, ambas superiores a la suma de los radios de Van der Waals para Au y O (3.20 Å),^[4] y más largas que las distancias Au-O 2.786(4), 2.902(4), 3.014(5) y 3.022(10) y 3.011(10) Å encontradas en $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HClpspa})]$ (**30**), $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-o-mpspa})]$ (**31**), $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-p-mpspa})]$ (**32**) y $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hfspa})]$ (**36**), respectivamente (Capítulo 3).

La ausencia de esta interacción se debe probablemente a la posición del grupo carboxilato del fragmento pspa, el cual se dispone ortogonal al plano S-C(2)-C(1) [76.8(3)°] (**Fig.4.1**) mientras que en los complejos 1:1 la práctica planaridad del fragmento C(S)-COOH permite una débil interacción Au-O.

Los enlaces hidrógeno entre los átomos de oxígeno O1 de dos aniones y los grupos NH₂ de los dos cationes [HQ]⁺ [N-H(OA)...O1 = 0.90, 1.82, 2.699(10) Å, 166° y N-H(OB)...O1#1 = 0.90, 1.92, 2.759(9) Å, 154, # 1 = -x + 2, -y + 2, z] generan dímeros centrosimétricos. Los parámetros de los enlaces hidrógeno y de los grupos CO involucrados son muy similares a los encontrados previamente en nuestro grupo de investigación para [HQ][SnPh₃(pspa)];^[5] sin embargo, en el compuesto de estaño, el fragmento pspa es casi planar permitiendo una pequeña interacción Sn-O (2.383(2) Å). Tanto el carácter blando del átomo de oro como factores estéricos pueden ser responsables de la rotación del grupo COO, rotación que como se explicó anteriormente impide en **51** una interacción análoga a la del complejo de Sn.

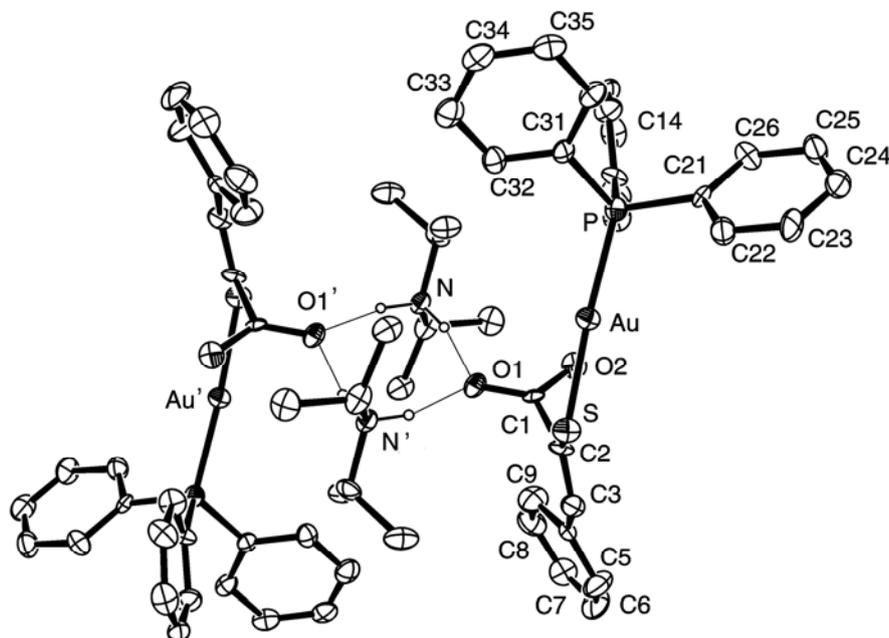


Fig. 4.1. Enlaces hidrógeno de [HQ][Au(PPh₃)(pspa)] (**51**).

Tabla 4.3. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para [HQ][AuPPh₃](pspa) (**51**).

(a). Entorno del átomo de Au

Au-P	2.262(3)		
Au-S	2.297(3)		
Au-O(2)	3.393(6)	P-Au-S	176.07(10)
Au-O(1)	3.715(5)		

(b). pspa

O(1)-C(1)	1.247(9)	O(1)-C(1)-O(2)	125.4(10)
O(2)-C(1)	1.270(9)	O(1)-C(1)-C(2)	119.8(9)
C(1)-C(2)	1.507(12)	O(2)-C(1)-C(2)	114.8(9)
C(2)-C(3)	1.316(12)	C(3)-C(2)-C(1)	122.5(10)
C(3)-C(4)	1.496(13)	C(2)-C(3)-C(4)	131.8(11)
S-C(2)	1.746(10)	C(1)-C(2)-S	115.1(8)

4.4.1.1.2 [HQ][Au(PPh₃)(Clpspa)] (52)

El cristal de [HQ][Au(PPh₃)(Clpspa)] (52) está formado por cationes diisopropilamonio y aniones [Au(PPh₃)(Clpspa)]. La Fig. 4.2 muestra los dímeros generados mediante enlaces hidrógeno entre los cationes diisopropilamonio y los grupos carboxilato del ligando bidesprotonado; las distancias y ángulos más significativos se recogen en la tabla 4.3.

Como en el caso anterior el átomo de oro se enlaza al átomo de azufre del fragmento Clpspa y al átomo de fósforo de trifenilfosfina con una disposición prácticamente lineal [S-Au-P 177.60(7)°]. De nuevo, no se encuentra una interacción Au···O apreciable siendo las distancias Au-O 3.389(5) y 3.758(4) Å, ambas superiores a la suma de los radios de Van der Waals para Au y O (3.20 Å).^[4]

Los enlaces hidrógeno entre los átomos de oxígeno O1 de dos aniones y los grupos N-H de los dos cationes [HQ]⁺ [N-H(0B)...O1 = 0.899(6), 1.879(4), 2.743(7) Å, 160.6(4)° y N-H(0A)...O1#1 = 0.94(7), 1.89(7), 2.808(8) Å, 164(6)°, #1 -x+1,-y,-z+2] generan, como en el caso de 51, dímeros centrosimétricos.

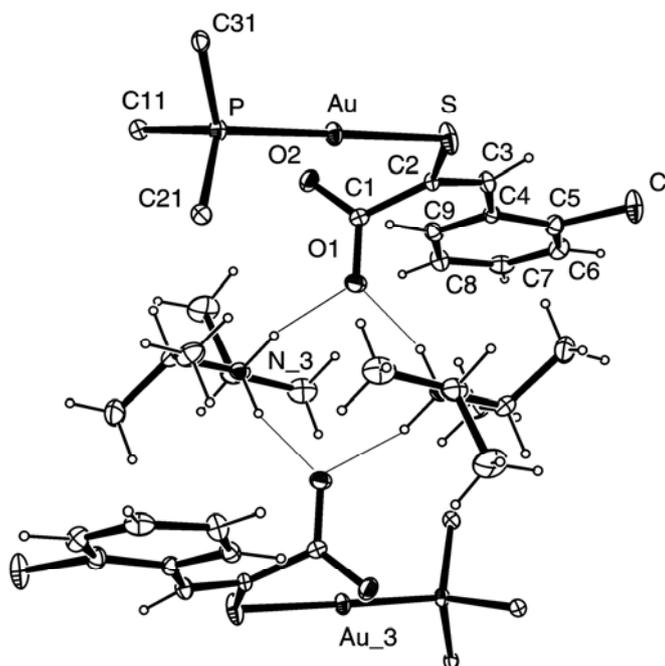


Fig. 4.2. Enlaces hidrógeno de [HQ][Au(PPh₃)(Clpspa)] (52).

Tabla 4.4. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para [HQ][Au(PPh₃)(Clpspa)] (**52**).

(a). Entorno del átomo de Au

Au-P	2.2466(17)		
Au-S	2.2770(19)		
Au-O(2)	3.389(5)	P-Au-S	177.60(7)
Au-O(1)	3.758(4)		

(b). Clpspa

O(1)-C(1)	1.257(7)	O(1)-C(1)-O(2)	124.7(6)
O(2)-C(1)	1.228(7)	O(1)-C(1)-C(2)	116.3(6)
C(1)-C(2)	1.505(8)	O(2)-C(1)-C(2)	119.0(6)
C(2)-C(3)	1.347(8)	C(3)-C(2)-C(1)	125.5(6)
C(3)-C(4)	1.454(8)	C(2)-C(3)-C(4)	130.5(6)
S-C(2)	1.738(7)	C(1)-C(2)-S	117.8(4)

4.4.1.1.3 [HQ][Au(PPh₃)(-o-mpspa)] (53)

El estudio de difracción de rayos X de [HQ][Au(PPh₃)(-o-mpspa)] (53) muestra que el cristal está formado por cationes diisopropilamonio y aniones [Au(PPh₃)(-o-mpspa)]. La **Fig. 4.3** muestra los dímeros generados mediante enlaces hidrógeno entre los cationes diisopropilamonio y los grupos carboxilato del ligando bidesprotonado; las distancias y ángulos más significativos se recogen en la Tabla 4.3.

El átomo de oro está coordinado al átomo de S del fragmento -o-mpspa y al átomo de P de la trifenilfosfina. Este enlace se desvía ligeramente de la linealidad [P-Au-S 174.51(8)], siendo este valor inferior al encontrado para las estructuras de **51** y **52**, esto puede deberse a la débil interacción Au-O (2.680(6) Å) encontrada en este caso y ausente en **51** y **52**. Esta interacción se establece gracias a la planaridad del fragmento C(2)SC(1)O(1)O(2) [rms: 0.0221] lo que hace similar este compuesto al de [HQ][SnPPh₃(pspa)]^[5] previamente citado.

Como en los dos casos descritos anteriormente los enlaces hidrógeno entre los átomos de oxígeno de dos aniones y los átomos de nitrógeno de los dos cationes [HQ]⁺ [N-H(1)...O(2): 0.90, 1.95, 2.822(9) Å, 161.6° y N-H(2)...O(1)#1: 0.90, 1.80, 2.684(9) Å, 168.3°, #1 -x+1/2,-y+3/2,-z+1] generan dímeros centrosimétricos.

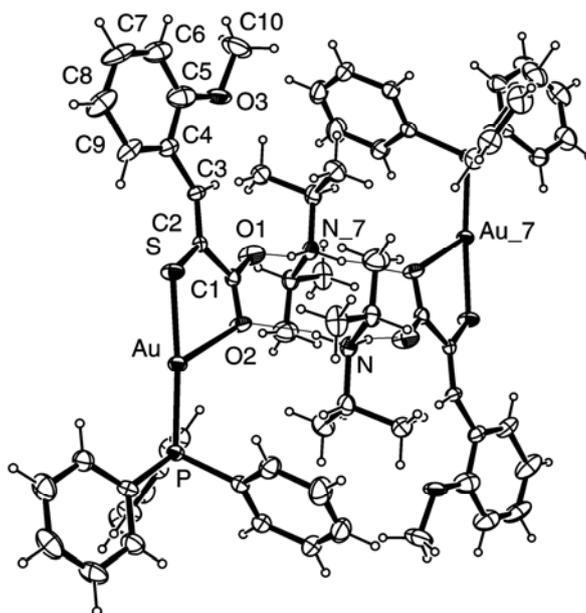


Fig. 4.3. Enlaces hidrógeno de [HQ][Au(PPh₃)(-o-mpspa)] (53).

Tabla 4.5. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para [HQ][Au(PPh₃)(-o-mpspa)] (**53**).

(a). Entorno del átomo de Au

Au-P	2.249(2)	P-Au-S	174.51(8)
Au-S	2.307(2)	P-Au-O(2)	109.43(12)
Au-O(2)	2.680(6)	S-Au-O(2)	75.93(12)

(b). -o-mpspa

O(1)-C(1)	1.229(9)	O(1)-C(1)-O(2)	123.2(7)
O(2)-C(1)	1.236(9)	O(1)-C(1)-C(2)	116.0(7)
C(1)-C(2)	1.542(10)	O(2)-C(1)-C(2)	120.7(7)
C(2)-C(3)	1.342(10)	C(3)-C(2)-C(1)	115.8(7)
C(3)-C(4)	1.489(11)	C(2)-C(3)-C(4)	131.9(8)
S-C(2)	1.759(8)	C(1)-C(2)-S	119.8(5)

4.4.1.2 Espectroscopia IR y Raman

Como se comentó previamente, este tipo de espectroscopia se emplea para averiguar el tipo de coordinación que presentan los fragmentos L, analizando la variación que sufren las bandas de los espectros IR y Raman de H_2L cuando se produce la desprotonación y coordinación. Debido a que los espectros Raman presentan, a veces, una calidad inferior a la deseada, no se especifican las posiciones de las bandas en todos los casos.

Si se comparan los espectros IR y Raman de $[HQ][Au(PPh_3)(pspa)]$ con los de H_2pspa se observa la desaparición de la señal $\nu(SH)$ localizada a 2567 cm^{-1} en el espectro del ligando libre y la desaparición de las señales correspondientes al grupo CO_2H localizadas a 1670 cm^{-1} [$\nu(C=O)$], 1416 cm^{-1} [$\delta(OH)$] y 1266 cm^{-1} [$\nu(C-O)$], reemplazadas por las señales características de un grupo carboxilato. La pequeña diferencia entre estas señales y las correspondientes a las del la sal sódica { 1574 cm^{-1} [$\nu(CO)_a$] y 1383 cm^{-1} [$\nu(CO)_s$]} puede deberse a los enlaces de hidrógeno presentes en el complejo. La presencia del catión diisopropilamonio se refleja en la aparición de una banda en torno a 1600 cm^{-1} , que corresponde a la flexión de los enlaces del grupo NH_2^+ ,^[6] banda que fue identificada previamente en compuestos de otros metales con estos mismos ligandos.^[5,7] Esta misma pauta se observa en los espectros de los complejos $[HQ][Au(PPh_3)(Clpspa)]$ y $[HQ][Au(PPh_3)(-o-mpspa)]$ cuyas estructuras se han determinado mediante difracción de RX; el resto de complejos de este tipo presentan, asimismo, un comportamiento similar, lo que sugiere que en todos ellos el modo de coordinación de L es también similar al establecido para $[HQ][Au(PPh_3)(pspa)]$, $[HQ][Au(PPh_3)(Clpspa)]$ y $[HQ][Au(PPh_3)(-o-mpspa)]$. No parece posible distinguir, sobre la base de los datos obtenidos con esta técnica, la presencia o ausencia de una débil interacción Au-O.

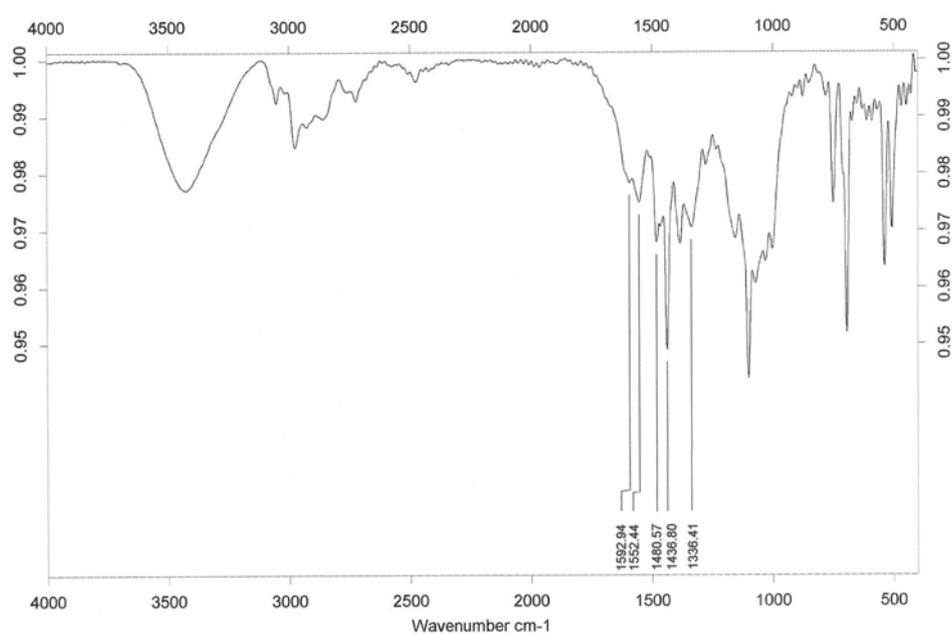


Fig.4.4. Espectro IR del compuesto [HQ][Au(PPh₃)(pspa)] (**51**).

Tabla 4.6. Frecuencias IR (cm^{-1}) más significativas para los complejos $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{L})]$.

Compuestos	$\nu(\text{NH}_2^+)$	$\nu_a(\text{CO}_2)$	$\nu_s(\text{CO}_2)$	$\Delta\nu$	$\nu_s(\text{O}-\text{CH}_3)$	$\nu_a(\text{CH}_2)$	$\nu_s(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{PPh}_3)$
$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$	1593 f	1552 f	1336 f	216	–	–	–	1480 f,1437 mf
$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Clpspa})]$	1614 m	1569 mf,a	1332 f	237	–	–	–	1480 f,1436 mf
$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-mpspa})]$	1592 mf	1551 mf,a	1341 f	211	2834 d	–	–	1479 mf,1435 mf
$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-p\text{-mpspa})]$	1602 f	1563 f	1329 f	234	2833 d	–	–	1480 f,1436 mf
$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-hpspa})]$	1686 f	1542 f	1352 f	190	–	–	–	1480 f,1436 mf
$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-p\text{-hpspa})]$	1605 f	1539 f	1346 f	194	–	–	–	1480 f,1436 mf
$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-\text{diBr-}o\text{-hpspa})]$	1644 f	1573 f	–	–	–	–	–	1438 mf
$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{fspa})]$	1614 f	1572 f	1340 mf	232	–	–	–	1481 f,1436 mf
$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tspa})]$	1610 f	1560 f	1333 mf	230	–	–	–	1478 f,1436 mf
$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-pyspa})]$	1613 f	1557 mf	1341 f	216	–	–	–	1480 f,1435 f
$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{cpa})]$	1614 m	1589 m	1353 m	236	–	2960 mf	2861 f	1479 f,1436 mf

*mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media.

Tabla 4.7. Frecuencias Raman (cm^{-1}) más significativas para los complejos $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{L})]$.

Compuesto	$\nu_a(\text{CO}_2)$	$\nu_s(\text{CO}_2)$	$\nu(\text{PPh}_3)$
$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$	1558 mf	–	–
$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Clpspa})]$	1554 m	1330 m	1436 d
$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-mpspa})]$	1559 f	1321 m,a	–
$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-p\text{-mpspa})]$	1562 m	–	–
$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-hpspa})]$	1542 mf	–	1484 d
$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-p\text{-hpspa})]$	–	–	1435 d
$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-\text{diBr-}o\text{-hpspa})]$	1583 f	–	–
$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{fspa})]$	1581 mf	1335 m	1481 f
$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tspa})]$	–	–	–
$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-pyspa})]$	1567 f	–	–
$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{cpa})]$	1586 m	–	–

*mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil.

4.4.1.3. Espectroscopia de RMN

Los datos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P ($\text{dms}\text{-}d_6$ y CDCl_3) para cada uno de los complejos sintetizados se recogen en el apartado de síntesis. La asignación se llevó a cabo sobre la base de los datos obtenidos mediante experimentos de ^1H , ^{13}C , DEPT y bidimensionales ^1H - ^1H , COSY, ^1H - ^{13}C HMQC, (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation) y HMBC, (Heteronuclear Multiple Bond Correlation).

4.4.1.3.1. Espectros de RMN de ^1H

En el espectro de $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$ (**51**) (**Fig. 4.5**) se observan las tres señales correspondientes al catión diisopropilamonio: un doblete a 1.13 ppm que integra por 12, correspondiente a los protones del grupo CH_3 ; un multiplete a 3.16 ppm, solapado con la señal correspondiente al agua, que integra por dos protones y es asignable al grupo CH y una señal a campo más bajo, 6.20, que se correspondería con el grupo NH_2^+ .

La señal correspondiente al protón C(3)H se localiza a 7.47 ppm, está desplazada a campo bajo con respecto al ligando libre y sugiere la persistencia del enlace S-Au en

disolución. La ausencia de las señales correspondientes a C(1)OH y C(2)SH pone de manifiesto la bidesprotonación del ligando.

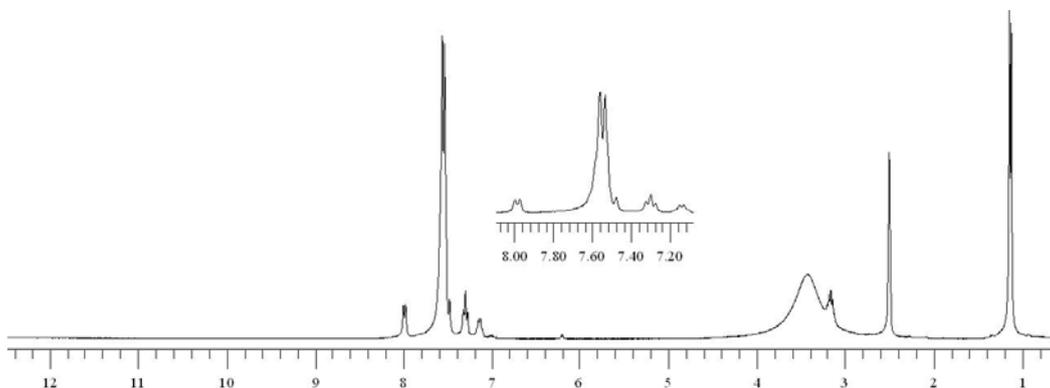


Fig. 4.5. Espectro de RMN de ^1H de $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$ (**51**).

Para el resto de los compuestos, los espectros de RMN de ^1H no presentan tampoco estas señales, lo que confirma también la bidesprotonación del ligando. Además, en todos los casos se observan las señales CH_3 y CH , correspondientes a los protones del catión diisopropilamonio, mientras que la correspondiente a los protones NH_2^+ no aparece en alguno de los complejos debido probablemente al intercambio con el deuterio del disolvente. La posición de la señal C(3)H parece corroborar que la S-coordinación se mantiene en todos los casos en disolución.

En el caso de los complejos $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-mpspa})]$ y $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-p\text{-mpspa})]$ se puede observar la señal correspondiente al grupo OCH_3 a 3.77 y 3.85 ppm respectivamente. Para $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-pyspa})]$, no aparece la señal correspondiente al grupo NH lo que indicaría su desprotonación y la evolución del ligando a la forma tiol, con la correspondiente S-coordinación del metal.

4.4.1.3.2. Espectros de RMN de ^{13}C

En el espectro de $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$ (**51**) (**Fig. 4.6**) el desplazamiento de la señal correspondiente a C(3) (137.9 ppm vs. 145.6 ppm en el espectro del ligando libre) confirma la S-coordinación, mientras que la posición de C(1) (171.8 ppm) sugiere la persistencia en disolución del enlace $\text{N-H}\cdots\text{O}$ encontrado en estado sólido. Esta posición está más próxima a posiciones asociadas con un grupo carboxilato monodentado^[8] que a la posición en el espectro correspondiente a su sal sódica en D_2O , 174.8 ppm; el enlace

hidrógeno puede ejercer un efecto similar puesto que la posición de C(1) en una mezcla del ácido libre y diisopropilamina en relación molar 1:2 se localiza a 170.9 ppm. Las señales correspondientes a CH y CH₃ del catión diisopropilamonio se localizan a 46.3 y 20.3 ppm respectivamente.

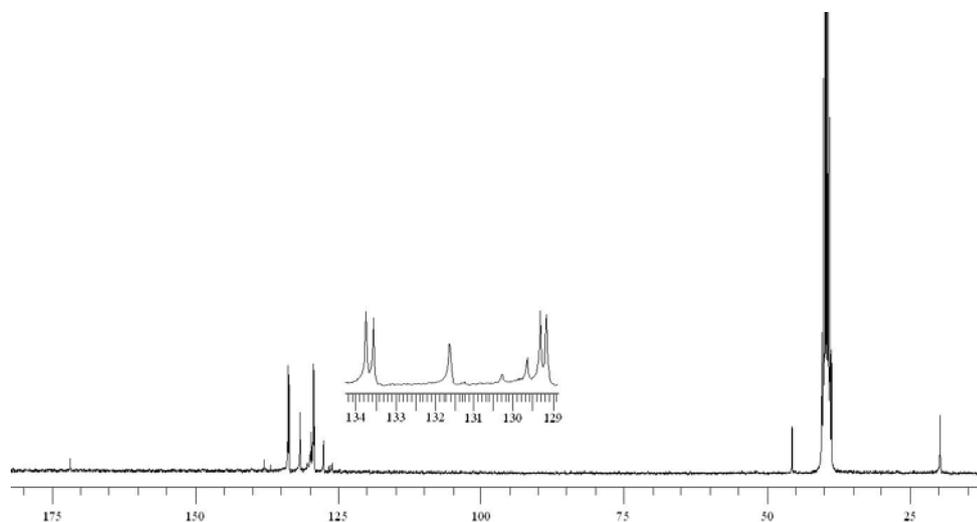


Fig. 4.6. Espectro de RMN de ¹³C del compuesto [HQ][Au(PPh₃)(pspa)] (**51**).

En los espectros del resto de los complejos se observa un comportamiento similar y para los complejos [HQ][Au(PPh₃)(-o-mpspa)] y [HQ][Au(PPh₃)(-p-mpspa)] se puede observar la señal correspondiente al grupo OCH₃ localizada a 55.2 y 55.0 ppm respectivamente.

Las posiciones de las señales de los carbonos C(1) y C(3) confirman, de nuevo, que la coordinación detectada en estado sólido se mantiene en disolución.

4.4.1.3.3. Espectros de RMN de ³¹P

Todos los complejos poseen una señal singlete en torno a 36 ppm que está próxima a la señal de trifenilfosfina de otros complejos con fragmento S-Au-P.^[3,9] En alguno de los espectros se observa una débil señal singlete próxima a 30 ppm que se corresponde con el óxido de trifenilfosfina. En ningún caso se observa la señal correspondiente a PPh₃ libre.

4.4.2 Complejos del tipo $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{L})]$

Estos complejos se prepararon añadiendo trietilamina a una disolución del correspondiente complejo $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$ en etanol y se identificaron mediante análisis químico y espectrometría de masas.

La mayoría de los espectros de masas FAB^+ muestran la señal del ión molecular $[\text{M}]^+$, y otras señales correspondientes a fragmentos, que, como en sistemas similares,^[1] son indicativos de la ruptura de los enlaces Au-S y Au-P.

No fue posible obtener cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X para ninguno de los compuestos de este tipo.

4.4.2.1 Espectroscopia IR y Raman

Los resultados obtenidos por estas técnicas espectroscópicas para los complejos $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{L})]$ concuerdan con los obtenidos para los de tipo $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{L})]$ (*vide supra*). Así, en todos los espectros se observa la ausencia de la banda SH presente en los ácidos libres, en concordancia con la desprotonación y coordinación del átomo de S al metal. Está presente, además, la banda procedente de la vibración de tensión asimétrica del grupo carboxilato entre 1575 y 1506 cm^{-1} , de intensidad media-fuerte en IR, (en Raman aparece como una banda en torno a 1580 cm^{-1}) mientras que la simétrica se sitúa entre 1384 y 1311 cm^{-1} . Los valores calculados de $\Delta\nu$ [$\nu_a(\text{CO}_2)$ - $\nu_s(\text{CO}_2)$] se encuentran entre 182 y 264 cm^{-1} , encontrándose en el intervalo establecido para un ligando carboxilato monodentado.^[10]

La presencia del catión trietilamonio queda confirmada por la aparición de una banda de intensidad media-fuerte en torno a 1600 cm^{-1} que corresponde a la flexión de los enlaces del grupo NH^+ .^[11,12]

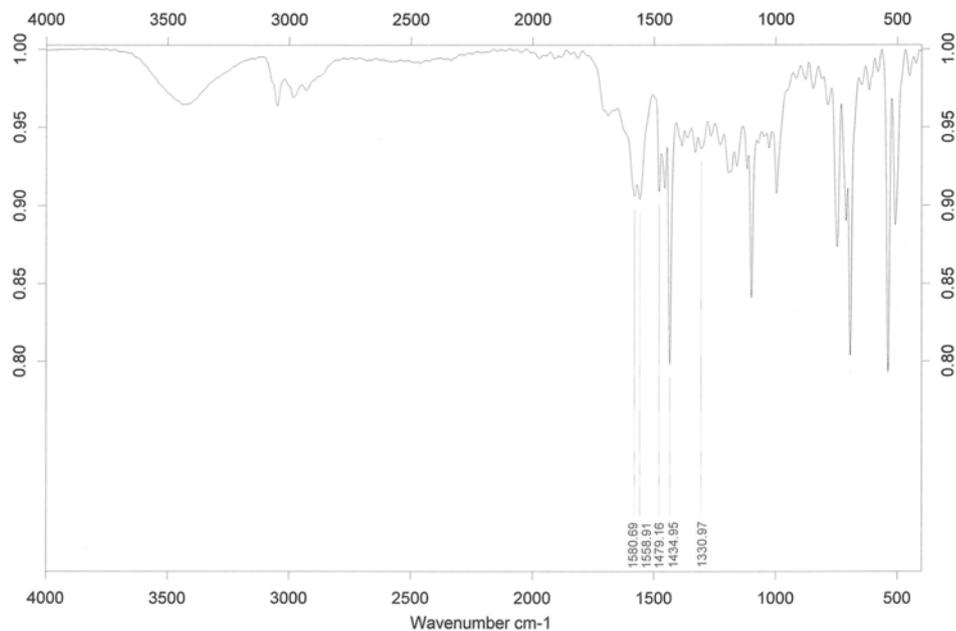


Fig.4.7. IR del compuesto [HP][Au(PPh₃)(-o-pyspa)] (71).

Tabla 4.8. Frecuencias IR (cm^{-1}) más significativas para los complejos $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{L})]$.

Compuestos	$\nu(\text{NH}^+)$	$\nu_a(\text{CO}_2)$	$\nu_s(\text{CO}_2)$	$\Delta\nu$	$\nu_s(\text{O}-\text{CH}_3)$	$\nu_a(\text{CH}_2)$	$\nu_s(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{PPh}_3)$
$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$	1677 m	1561 m	1331 m	230	–	–	–	1480 f, 1435 mf
$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Clpspa})]$	1665 d	1554 f	1332 m	222	–	–	–	1480 f, 1436 mf
$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-mpspa})]$	1594 m	1566 h	1384 m	182	2833 d	–	–	1480 f, 1436 mf
$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-p\text{-mpspa})]$	1602 f	1563 m	1332 f	231	2833 d	–	–	1480 f, 1436 mf
$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-hpspa})]$	1688 f	1556 m	1332 m	224	–	–	–	1480 f, 1436 mf
$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-p\text{-hpspa})]$	1604 f	1573 f	1384 m	189	–	–	–	1480 f, 1436 mf
$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{-diBr-}o\text{-hpspa})]$	1608 f	1575 f	1311 m	264	–	–	–	1437 mf
$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{fspa})]$	1668 m	1570 f	1330 m	240	–	–	–	1480 f, 1435 mf
$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tspa})]$	1657 m	1562 f	1330 m	232	–	–	–	1480 f, 1436 mf
$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-pyspa})]$	1580 f	1559 mf	1330 m	229	–	–	–	1479 f, 1435 mf
$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{cpa})]$	1591 f	1574 m	1332 m	242	–	2955 mf	2867 f	1480 f, 1436 mf

*mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil, h: hombro.

Tabla 4.9. Frecuencias Raman (cm^{-1}) más significativas para los complejos $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{L})]$.

Compuesto	$\nu_a(\text{CO}_2)$	$\nu_s(\text{CO}_2)$	$\nu(\text{PPh}_3)$
$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$	–	–	–
$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Clpspa})]$	1553 mf	1285 m	1435 d
$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-mpspa})]$	1557 mf	1326 m	1436 d
$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-p\text{-mpspa})]$	1559 mf	1334 m	1415 d
$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-hpspa})]$	1556 mf	1332 m	1485 m
$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-p\text{-hpspa})]$	1569 f	1328 m	–
$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-\text{diBr-}o\text{-hpspa})]$	1582 f	1335 m	1441 m
$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{fspa})]$	1578 mf	–	1482 f
$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tspa})]$	–	–	–
$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-pyspa})]$	–	–	–
$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{cpa})]$	–	–	–

*mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil.

4.4.2.2 Espectroscopia de RMN

Los datos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P ($\text{dms}\text{-}d_6$ y CDCl_3) para cada uno de los complejos sintetizados se recogen en el apartado de síntesis.

De nuevo, la asignación se llevo a cabo sobre la base de los datos obtenidos mediante experimentos de ^1H , ^{13}C , DEPT y bidimensionales ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HMQC, (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation) y HMBC, (Heteronuclear Multiple Bond Correlation).

4.4.2.2.1 Espectros de RMN de ^1H

En el espectro de $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$ (**62**), (**Fig. 4.8**) se observan dos de las tres señales correspondientes al catión trietilamonio: un triplete a 1.14 ppm que integra por 9 protones correspondientes al grupo CH_3 , y un multiplete a 3.03 pmm que integra por 6 protones y que se corresponde con el grupo CH_2 ; no se observa la señal correspondiente al protón del grupo NH^+ debido posiblemente al intercambio con el deuterio del disolvente.

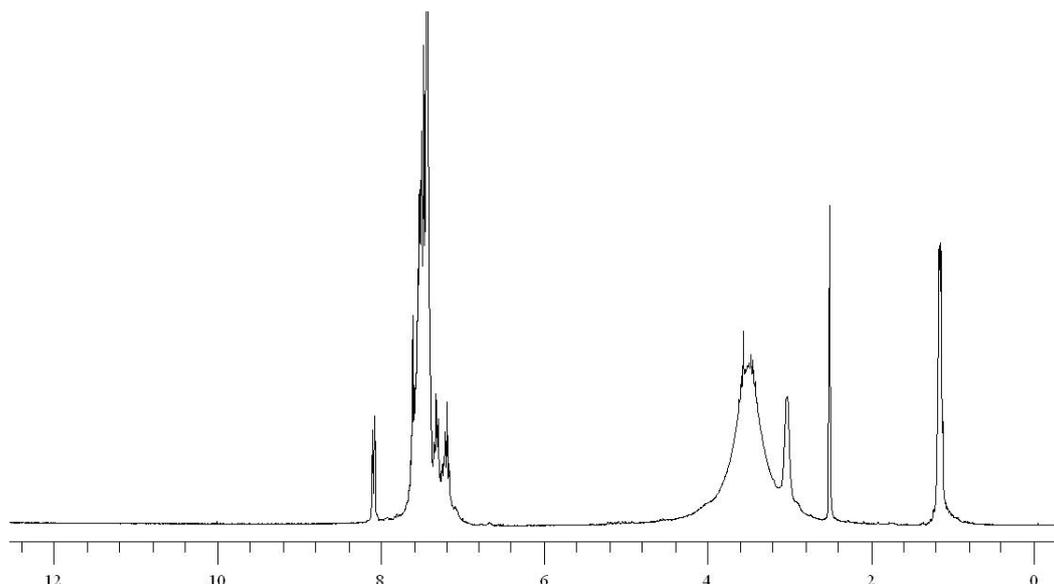


Fig. 4.8. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$ (**62**).

La señal correspondiente al protón C(3)H se localiza a 7.60 ppm, desplazada a campo bajo con respecto al ligando libre. La ausencia de las señales correspondientes a C(1)OH y C(2)SH pone de manifiesto la bidesprotonación del ligando. Para el resto de los complejos de tipo $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{L})]$, los espectros tampoco presentan estas señales, lo que confirma esta bidesprotonación en todos los casos. Además, en todos los casos se observan las señales de CH_3 y CH_2 del grupo trietilamonio mientras que la correspondiente a NH^+ no aparece en todos los casos, debido, probablemente, al intercambio con el deuterio del disolvente.

En los espectros de los complejos $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-mpspa})]$ y $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-p\text{-mpspa})]$ se observa la señal correspondiente al grupo OCH_3 a 3.77 y 3.73 ppm respectivamente. Para $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-pyspa})]$, no se observa la señal que aparece en el espectro del ligando libre correspondiente al grupo NH, lo que, de nuevo, indicaría su desprotonación y la evolución del ligando a la forma tiol con la correspondiente coordinación del metal en este grupo.

4.4.2.2.2 Espectros de RMN de ^{13}C

En el espectro de $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$ (**62**), (**Fig. 4.9**) se observa el desplazamiento a campo bajo de la señal del carbono del grupo C(1) a 170.8 ppm, así como el apantallamiento de la señal correspondiente a C(3), 136.7 ppm. Además surgen dos señales correspondientes a los grupos CH_3 y CH_2 del catión trietilamonio a 8.7 y 45.5 ppm respectivamente. En el resto de complejos se observa el mismo comportamiento y en los complejos $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-mpspa})]$ y $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-p\text{-mpspa})]$ la señal correspondiente al grupo OCH_3 del ligando se sitúan a 55.4 y 55.0 ppm respectivamente.

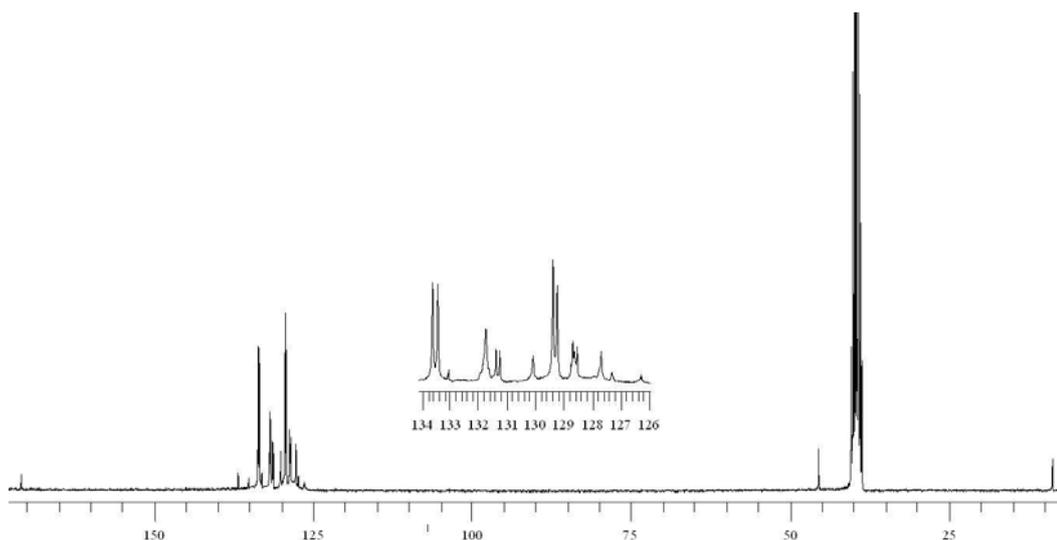


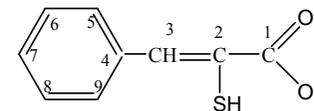
Fig. 4.9. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$ (**62**).

Las posiciones de las señales de los carbonos C(1) y C(3) se corresponden, de nuevo, con las detectadas previamente^[12] y confirman que la coordinación detectada en estado sólido se mantiene también en disolución.

4.4.2.2.3 Espectros de RMN de ^{31}P

Todos los complejos poseen una señal singlete en torno a 39 ppm que está próxima a la señal de trifenilfosfina de otros complejos con fragmento S-Au-P.^[3,9] En alguno de los espectros se observa una débil señal singlete en torno a 29 ppm que se corresponde con el óxido de trifenilfosfina. De nuevo, en ningún caso se observa la señal correspondiente a PPh_3 libre.

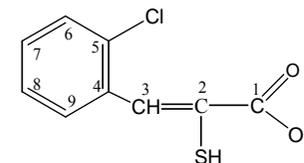
En resumen, los datos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P que se recogen en las Tablas 4.10 a 4.20 permiten observar una proximidad de las señales de L en los espectros de $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{L})]$ y $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{L})]$ que sugiere un modo de coordinación similar para L en ambos tipos de compuestos.

Tabla 4.10. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2pspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H,C(9)H	C(6)H,C(8)H	C(7)H	PPh_3	CH^b CH_2^c	CH_3^b CH_3^c	NH_2^{+b} NH^{+c}
^1H	H_2pspa	12.60(1)sa*	5.22(1)sa	7.73(1)s	–	7.68(2)d	7.47(2)t	7.39(1)m	–			
	$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$	–	–	7.47(1)s	–	7.98(2)d	7.29(2)t	7.14(1)m	7.51-7.62(15)m	3.16(2)m	1.13(12)d	6.20(2)sa
	$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]^a$	–	–	7.61(1)s	–	8.04(2)d	7.22(2)t	7.05(1)m	7.35-7.46(15)m	3.23(2)m	1.23(12)d	6.43(2)sa
	$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$	–	–	7.60(1)s	–	8.07(2)d	7.31(2)t	7.18(1)m	7.35-7.58(15)m	3.02(6)m	1.14(9)t	–
^{13}C	H_2pspa	167.1	129.5	145.6	134.4	131.3	129.4	130.8	–	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$	171.8	127.6	137.9	136.9	130.3	126.5	128.9	C_o , 133.6, d, J=14.9; C_m , 129.2, d, J=11.5; C_p , 131.6, d, J=2.3	46.3	20.3	–
	$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]^a$	174.4	127.6	138.5	138.0	130.2	126.6	129.7	C_o , 134.2, d, J=13.8; C_m , 128.9, d, J=12.3; C_p , 131.3, d, J=3.1	46.1	19.8	–
	$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$	170.8	127.2	136.7	135.0	133.1	136.3	131.4	C_o , 133.8, d, J=13.7; C_m , 129.4, d, J=12.2; C_p , 131.9, s	45.5	8.7	–

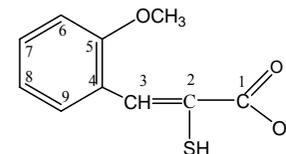
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, m = multiplete.

^a CDCl_3 , ^b [HQ]; ^c [HP].

Tabla 4.11. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2Clpspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	PPh ₃	CH ^b CH ₂ ^c	CH ₃ ^b CH ₃ ^c	NH ₂ ^{+b} NH ^{+c}
^1H	H_2Clpspa	13.30(1)sa*	–	7.93(1)s	–	–	7.37m	7.37m	7.37m	7.37m	–	–	–	–
	$\text{H}_2\text{Clpspa}^a$	9.49(1)sa	4.46(1)s	8.14(1)s	–	–	7.46(1)d	7.34m	7.34m	7.82(1)d	–	–	–	–
	[HQ][Au(PPh ₃)(Clpspa)] ^a	–	–	7.77(1)s	–	–	7.12(1)d	7.15(1)st	6.88(1)st	8.44(1)d	7.38-7.50 (15)m	3.21(2)m	1.23(12)d	5.60(2)sa
	[HP][Au(PPh ₃)(Clpspa)]	–	–	7.63(1)s	–	–	7.13(1)d	7.15(1)st	7.25(1)m	8.61(1)d	7.35-7.60 (15)m	2.83(6)m	1.05(9)t	4.04(1)sa
	[HP][Au(PPh ₃)(Clpspa)] ^a	–	–	7.97(1)s	–	–	7.00(1)d	7.16(1)st	6.94(1)m	8.52(1)d	7.28-7.50 (15)m	2.97(6)m	1.18(9)t	5.20(1)sa
^{13}C	$\text{H}_2\text{Clpspa}^a$	170.6	125.5	135.1	134.6	133.5	130.3	130.8	127.2	130.1	–	–	–	–
	[HQ][Au(PPh ₃)(Clpspa)] ^a	176.2	125.6	135.9	136.7	134.5	128.6	131.9	126.2	127.9	C _o ,134.1, d,J=13.8 C _m ,129.0, d,J=10.7 C _p ,131.5,s	46.1	19.47	–
	[HP][Au(PPh ₃)(Clpspa)]	171.0	125.9	134.4	135.1	133.7	127.5	130.7	126.3	127.3	C _o ,133.5, d,J=13.8 C _m ,129.2, d,J=10.9 C _p ,131.7, d,J=2.3	45.0	9.1	–
	[HP][Au(PPh ₃)(Clpspa)] ^a	173.7	125.5	134.4	135.7	132.7	129.3	130.5	126.5	127.9	C _o ,133.9, d,J=13.8 C _m ,129.0, d,J=11.5 C _p ,131.6, d,J=2.3	44.9	8.7	–

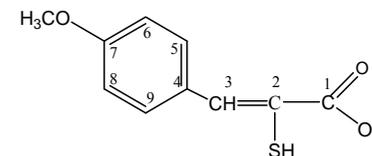
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, st = pseudo triplete, m = multiplete.^a CDCl_3 , ^b [HQ]; ^c [HP].

Tabla 4.12. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*o*-mpspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	OCH ₃	PPh ₃	CH ^b CH ₂ ^c	CH ₃ ^b CH ₃ ^c	NH ₂ ^{+b} NH ^{+c}
^1H	H_2 - <i>o</i> -mpspa	13.00(1)sa [*]	5.01(1)sa	7.92(1)s	–	–	7.70(1)d	7.02(1)t	7.40(1)t	7.08(1)d	3.82(3)s	–	–	–	–
	[HQ][Au(PPh ₃)- <i>o</i> -mpspa]	–	–	7.73(1)s	–	–	8.56(1)d	6.92(1)st	7.13(1)st	6.90(1)d	3.77(3)s	7.50-7.60 (15)m	3.14 (2)m	1.11 (12)d	–
	[HP][Au(PPh ₃)- <i>o</i> -mpspa]	–	–	7.76(1)s	–	–	8.57(1)d	6.89(1)st	7.15(1)st	6.92(1)d	3.77(3)s	7.40-7.63 (15)m	2.69 (6)m	1.00 (9)t	–
^{13}C	H_2 - <i>o</i> -mpspa	166.2	128.9	139.5	119.9	157.6	111.1	131.6	122.4	130.4	55.6	–	–	–	–
	[HQ][Au(PPh ₃)- <i>o</i> -mpspa]	172.1	127.7	–	126.5	156.6	110.2	129.8	119.3	128.6	55.2	C _o ,133.8, d, =14.5 C _m ,129.3, d,J=10.9 C _p ,131.7,s	45.4	19.7	–
	[HP][Au(PPh ₃)- <i>o</i> -mpspa]	171.3	127.0	–	125.46	156.7	110.3	130.0	119.2	128.5	55.4	C _o ,133.6, d,J=13.8 C _m ,129.3, d,J=11.5 C _p ,131.7, d,J=2.3	45.2	9.9	–

^{*} δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, st = pseudo triplete, d = doblete, m = multiplete.

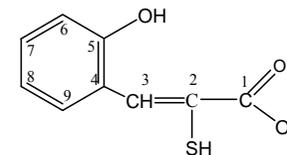
^b [HQ]; ^c [HP].

Tabla 4.13. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*p*-mpspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H,C(9)H	C(6)H,C(8)H	C(7)H	OCH ₃	PPh ₃	CH ^b CH ₂ ^c	CH ₃ ^b CH ₃ ^c	NH ₂ ^{+b} NH ^{+c}
		^1H	H_2 - <i>p</i> -mpspa	12.90(1)sa*	–	7.90(1)s	–	7.82(2)d	6.94(2)d	–	3.79(3)s	–	–
	[HQ][Au(PPh ₃)(- <i>p</i> -mpspa)]	–	–	–	–	8.02(2)d	6.88(2)d	–	3.85(3)s	7.36-7.67 (16)m	3.22 (2)m	1.16 (12)d	4.86 (2)sa
	[HP][Au(PPh ₃)(- <i>p</i> -mpspa)]	–	–	7.60(1)s	–	8.06(2)d	6.90(2)d	–	3.73(3)s	7.44-7.60 (15)m	2.77 (6)m	1.12 (9)t	–
^{13}C	H_2 - <i>p</i> -mpspa	167.0	125.6	145.3	126.7	133.5	114.2	161.2	55.7	–	–	–	–
	[HQ][Au(PPh ₃)(- <i>p</i> -mpspa)]	172.0	113.6	133.1	127.9	130.3	113.2	158.1	55.0	C _o ,133.7, d,J=13.7 C _m ,129.4, d,J=10.7 C _p ,131.9,s	45.8	19.0	–
	[HP][Au(PPh ₃)(- <i>p</i> -mpspa)]	171.2	113.5	134.1	127.9	130.6	113.6	158.5	55.0	C _o ,133.6, d,J=13.8 C _m ,129.3, d,J=11.5 C _p ,131.8,s	45.3	9.6	–

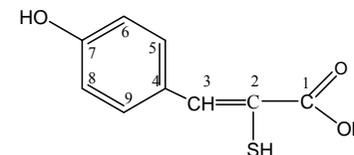
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

^b [HQ]; ^c [HP].

Tabla 4.14. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*o*-hpspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)OH	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	PPh ₃	CH ^b	CH ₃ ^b	NH ₂ ^{+b}
												CH ₂ ^c	CH ₃ ^c	NH ^{+c}
^1H	H_2 - <i>o</i> -hpspa	13.29(1)sa*	5.02(1)sa	7.98(1)s	–	10.02(1)s	6.90(1)d	7.20(1)st	6.92(1)st	7.67(1)d	–	–	–	–
	[HQ][Au(PPh ₃)(- <i>o</i> -hpspa)]	–	–	7.76(1)s	–	8.16(1)sa	6.80(1)d	6.95(1)st	6.72(1)st	8.51(1)d	7.49-7.64 (15)m	3.14 (2)m	1.11 (12)d	9.39 (2)sa
	[HP][Au(PPh ₃)(- <i>o</i> -hpspa)]	–	–	7.88(1)s	–	8.11(1)sa	6.83(1)d	7.02(1)st	6.76(1)st	7.61(1)d	7.26-7.66 (15)m	2.99 (6)m	1.14 (9)t	9.66 (1)sa
^{13}C	H_2 - <i>o</i> -hpspa	166.5	118.8	130.3	122.5	155.9	115.4	129.0	121.8	128.5	–	–	–	–
	[HQ][Au(PPh ₃)(- <i>o</i> -hpspa)]	172.5	124.2	125.1	126.1	155.2	114.9	127.6	117.9	128.7	C _o ,133.7, d,J=13.7 C _m ,129.3, d, J=10.7 C _p ,131.7,s	45.5	19.8	–
	[HP][Au(PPh ₃)(- <i>o</i> -hpspa)]	171.4	123.7	124.6	126.6	155.7	114.9	127.7	118.0	128.9	C _o ,133.8, d,J=13.9 C _m ,129.6, d,J=11.4 C _p ,132.1,s	45.5	8.7	–

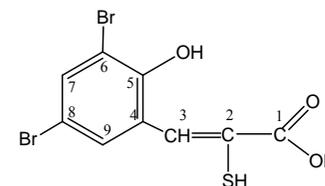
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.^b [HQ]; ^c [HP].

Tabla 4.15. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*p*-hpspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H, C(9)H	C(6)H, C(8)H	C(7)OH	PPh ₃	CH ^b	CH ₃ ^b	NH ₂ ^{+b}
										CH ₂ ^c	CH ₃ ^c	NH ^{+c}
^1H	H_2 - <i>p</i> -hpspa	12.80(1)sa*	5.12(1)sa	7.66(1)s	–	7.55(2)d	6.86(2)d	9.96(1)s	–	–	–	–
	[HQ][Au(PPh ₃)(- <i>p</i> -hpspa)]	–	–	7.45(1)s	–	7.87(2)d	6.72(2)d	–	7.46-7.60(15)m	3.15(2)m	1.12(12)d	–
	[HP][Au(PPh ₃)(- <i>p</i> -hpspa)]	–	–	–	–	7.97(2)d	6.75(2)d	9.77(1)s	7.38-7.62(16)m	2.69(6)m	1.01(9)t	9.67(1)sa
^{13}C	H_2 - <i>p</i> -hpspa	169.9	118.9	132.7	127.2	129.2	115.9	157.5	–	–	–	–
	[HQ][Au(PPh ₃)(- <i>p</i> -hpspa)]	172.3	127.7	128.9	134.9	130.1	114.4	156.0	C _o ,133.6,d,J=14.4 C _m ,129.1,d,J=10.9 C _p ,131.5,s	45.6	19.4	–
	[HP][Au(PPh ₃)(- <i>p</i> -hpspa)]	171.5	127.9	130.2	134.9	131.3	114.7	157.2	C _i ,131.8,d,J=25.9 C _o ,133.4,d,J=13.9 C _m ,129.1,d,J=11.3 C _p ,131.6,s	45.4	10.1	–

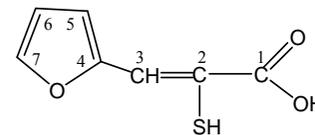
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

^b [HQ]; ^c [HP].

Tabla 4.16. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para $\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}$ y sus complejos.

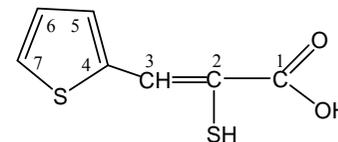
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)OH	C(6)	C(7)H	C(8)	C(9)H	PPh ₃	CH ^b CH ₂ ^c	CH ₃ ^b CH ₃ ^c	NH ₂ ^{+b} NH ^{+c}
^1H	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}$	11.39 sa	–	10.06(1)s*	–	9.86 sa	–	8.07(1)d	–	7.88(1)d	–	–	–	–
	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}^a$	–	–	9.81(1)s	–	11.51(1)s	–	7.91(1)d	–	7.67(1)d	–	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{-diBr-}o\text{-hpspa})]^a$	–	–	7.83(1)s	–	9.92(1)s	–	7.79(1)d	–	7.59(1)d	7.36-7.50 (15)m	3.39(2)m	1.41(12)d	–
	$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{-diBr-}o\text{-hpspa})]^a$	–	–	7.80(1)s	–	9.82(1)s	–	7.84(1)d	–	7.66(1)d	7.26-7.65 (15)m	2.96(6)m	1.20(9)m	–
^{13}C	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}$	169.3	–	–	124.2	155.9	111.2	140.4	113.3	132.9	–	–	–	–
	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}^a$	–	118.3	–	121.9	157.3	112.5	142.0	111.4	134.9	–	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{-diBr-}o\text{-hpspa})]^a$	168.9	123.8	133.4	126.8	154.6	115.7	141.2	109.0	137.2	C _o ,133.8, d,J=13.8 C _m ,129.2, d,J=12.1 C _p ,131.8,s	47.1	19.4	–
	$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{-diBr-}o\text{-hpspa})]^a$	173.8	124.9	134.6	126.6	157.8	116.5	141.5	109.8	136.6	C _o ,133.7, d,J=13.7 C _m ,128.9, d,J=11.5 C _p ,131.5,s	45.3	8.9	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; sa = singlete ancho, s = singlete, d = doblete, m = multiplete.^a CDCl_3 , ^b [HQ]; ^c [HP].

Tabla 4.17. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2fspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	PPh ₃	CH ^b	CH ₃ ^b	NH ₂ ^{+b}
										CH ₂ ^c	CH ₃ ^c	NH ^{+c}
^1H	H_2fspa	12.82(1)sa ^a	–	7.60(1)s	–	7.22(1)d	6.67(1)dd	7.87(1)d	–	–	–	–
	H_2fspa^a	–	4.71(1)sa	7.75(1)s	–	6.90(1)d	6.58(1)t	7.61(1)d	–	–	–	–
	[HQ][Au(PPh ₃)(fspa)]	–	–	7.43(1)s	–	7.23(1)d	6.53(1)t		7.50-7.61(16)m	3.18(2)m	1.12(12)d	8.30(2)s
	[HQ][Au(PPh ₃)(fspa)] ^a	–	–	7.63(1)s	–		6.45(1)t		7.35-7.56(17)m	3.17(2)m	1.23(12)d	5.80(2)sa
	[HP][Au(PPh ₃)(fspa)]	–	–		–		6.59(1)t	7.66(1)d	7.30-7.60(17)m	2.85(6)m	1.08(9)t	–
^{13}C	H_2fspa	166.4	124.5	132.0	149.9	118.8	113.4	146.8	–	–	–	–
	H_2fspa^a	170.5	118.8	124.3	150.7	116.4	112.7	144.7	–	–	–	–
	[HQ][Au(PPh ₃)(fspa)]	171.2	119.1	128.7	154.1	118	110.5	141.0	C _o ,133.8,d,J=13.7 C _m ,129.3,d,J=10.7 C _p ,131.6s	45.6	19.7	–
	[HQ][Au(PPh ₃)(fspa)] ^a	173.0	122.5	–	154.0	112.1	11.5	140.8	C _o ,134.0,d,J=13.2 C _m ,128.8,d,J=11.0 C _p ,131.2,s	46.6	20.0	–
	[HP][Au(PPh ₃)(fspa)]	170.7	121.9	128.7	152.9	112.7	112.1	142.2	C _o ,133.7,d,J=13.7 C _m ,129.4,d,J=12.2 C _p ,131.9,s	45.3	9.4	–

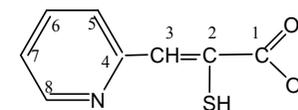
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, dd = doblete de dobletes, t = triplete, m = multiplete. ^a CDCl₃, ^b [HQ]; ^c [HP].

Tabla 4.18. Datos de RMN de ^1H para H_2tspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	PPh_3	CH^b	CH_3^b	NH_2^{+b}
										CH_2^c	CH_3^c	NH^{+c}
^1H	H_2tspa	12.87(1)sa*	–	8.18(1)s	–	7.66(1)d	7.15(1)t	7.87(1)d	–	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tspa})]$	–	–	7.85(1)s	–	7.27(1)d	7.05(1)t	7.43(1)d	7.50-7.64(15)m	3.18(2)m	1.15(12)d	7.93(2)s
	$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tspa})]^a$	–	–	8.11(1)s	–	7.30(1)d	7.05(1)t	7.65(1)d	7.35-7.55(15)m	3.23(2)m	1.26(12)d	5.24(2)s
	$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tspa})]$	–	–	7.916(1)s	–	7.34(1)d	7.06(1)t		7.46-7.62(16)m	2.69(6)m	1.00(9)t	3.90(1)sa
^{13}C	H_2tspa	166.6	123.4	140.8	138.0	140.8	127.5	134.6	–	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tspa})]$	172.3	127.3	134.8	143.5	133.4	127.3	131.2	$\text{C}_o, 135.2, d, J=14.0$ $\text{C}_m, 130.8, d, J=11.0$ $\text{C}_p, 133.3, s$	46.5	20.1	–
	$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tspa})]^a$	172.3	128.3	134.1	142.2	132.0	128.4	130.2	$\text{C}_o, 134.0, d, J=13.5$ $\text{C}_m, 129.0, d, J=11.2$ $\text{C}_p, 132.0, s$	46.4	20.1	–
	$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tspa})]$	170.6	128.2	131.1	141.3	130.6	128.4	129.7	$\text{C}_o, 135.2, d, J=14.4$ $\text{C}_m, 130.8, d, =11.5$ $\text{C}_p, 132.20, d, J=2.3$	45.1	9.9	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, m = multiplete.

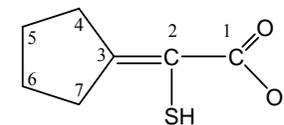
^a CDCl_3 , ^b [HQ]; ^c [HP].

Tabla 4.19. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*o*-pyspa y sus complejos.

	Compuesto	NH	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	PPh ₃	CH ^b CH ₂ ^c	CH ₃ ^b CH ₃ ^c	NH ₂ ^{+b} NH ^{+c}
^1H	H_2 - <i>o</i> -pyspa	17.85(1)sa	12.80(1)sa*	–	7.30(1)s	–	7.70(1)d	8.15(1)st	7.50(1)t	8.52(1)d	–	–	–	–
	[HQ][Au(PPh ₃)- <i>o</i> -pyspa]	–	–	–	6.40(1)s	–	8.48(1)d	7.70(1)st	7.06(1)t	8.72(1)d	7.46-7.63(15)m	3.19(2)m	1.14 (12)d	–
	[HP][Au(PPh ₃)- <i>o</i> -pyspa]	–	–	–	–	–	8.47(1)d	7.70(1)st	7.09(1)t	8.69(1)d	7.41-7.60(16)m	2.63(6)m	0.98(9)t	–
^{13}C	H_2 - <i>o</i> -pyspa	–	167.6	167.8	113.1	151.7	126.2	142.1	121.0	135.7	–	–	–	–
	[HQ][Au(PPh ₃)- <i>o</i> -pyspa]	–	172.6	135.5	135.2	157.2	148.8	130.0	120.3	123.6	C _o ,133.8,d,J=15.2 C _m ,129.3,d,J=10.7 C _p ,131.7,s	45.6	19.0	–
	[HP][Au(PPh ₃)- <i>o</i> -pyspa]	–	171.1	135.5	134.9	155.9	148.8	130.8	120.7	124.0	C _o ,133.4,d,J=13.9 C _m ,129.2,d,J=11.4 C _p ,131.7,s	45.4	10.3	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, st = pseudo triplete, m = multiplete.

^b [HQ]; ^c [HP].

Tabla 4.20. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2cpa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)	C(4)H ₂	C(5)H ₂	C(6)H ₂	C(7)H ₂	PPh ₃	CH ^b	CH ₃ ^b	NH ₂ ^{+ b}
										CH ₂ ^c	CH ₃ ^c	NH ^{+ c}
^1H	H_2cpa	12.50(1)sa [*]	–	–	2.66(2)m	1.66(2)m	1.56(2)m	2.55(2)t	–	–	–	–
	[HQ][Au(PPh ₃)(cpa)]	–	–	–	3.31(2)m	1.60(2)m	1.60(2)m	3.31(2)m	7.35-7.65(15)m	3.42(2)m	1.23(12)d	8.61(2)sa
	[HP][Au(PPh ₃)(cpa)]	–	–	–	3.33(2)m	1.60(2)m	1.60(2)m	3.33(2)m	7.38-7.64(15)m	2.99(6)m	1.14(9)t	–
^{13}C	H_2cpa	171.8	120.2	166.9	36.5	27.0	25.5	35.6	–	–	–	–
	[HQ][Au(PPh ₃)(cpa)]	171.1	121.3	151.6	35.5	27.2	25.4	33.9	C _o ,133.7,d,J=13.7 C _m ,129.4,d,J=10.7 C _p ,131.9,s	46.1	18.7	–
	[HP][Au(PPh ₃)(cpa)]	171.0	121.2	151.4	35.6	27.3	25.6	33.8	C _o ,133.5,d,J=13.8 C _m ,129.3,d,J=11.4 C _p ,131.8,s	45.7	8.9	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, t = triplete, m = multiplete.

^b [HQ]; ^c [HP].

4.5 Pruebas Biológicas

Se llevaron a cabo estudios de citotoxicidad de los compuestos en las líneas celulares HeLa-229 (células de carcinoma de cérvix humano), A2780 y A2780cis (células de carcinoma de ovario humano). Las condiciones de cultivo se describen en el apartado 2.5.1.1 (Capítulo 2) y el estudio de la citotoxicidad de los compuestos se llevó a cabo como se describe en el apartado 2.5.1.2.

4.5.1 Análisis y expresión de los resultados

Los experimentos se realizaron por cuadruplicado. Los datos se expresaron como el % de inhibición del crecimiento (ver apartado 2.5.1.3).

En todos los casos se observó que la inhibición del crecimiento celular resultaba dependiente de la concentración empleada. Se evaluó la potencia inhibitoria de cada compuesto mediante el cálculo de la curva concentración-% inhibición (Fig. 4.10 a 4.55).

Se indican como parámetros para la evaluación de la actividad la potencia inhibitoria (inversa de IC₅₀) y la eficacia (expresada como el % máximo de inhibición alcanzado).

4.5.2 Resultados

4.5.2.1 Resultados HeLa-229

El orden de eficacia de los compuestos evaluados fue: [HP][Au(PPh₃)(-p-mpspa)] > [HP][Au(PPh₃)(pspa)] = [HQ][Au(PPh₃)(fspa)] = [HP][Au(PPh₃)(Clpspa)] = [HP][Au(PPh₃)(-o-pyspa)] > [HP][Au(PPh₃)(cpa)] = Cisplatino > [HP][Au(PPh₃)(tspa)] = [HQ][Au(PPh₃)(-o-pyspa)] > [HQ][Au(PPh₃)(pspa)] = [HP][Au(PPh₃)(fspa)] = [HQ][Au(PPh₃)(-p-mpspa)] > [HQ][Au(PPh₃)(Clpspa)] > [HQ][Au(PPh₃)(tspa)] = [HQ][Au(PPh₃)(-o-mpspa)] > [HP][Au(PPh₃)(-o-mpspa)] = [HP][Au(PPh₃)(-diBr-o-hpspa)] > [HQ][Au(PPh₃)(-diBr-o-hpspa)] = [HQ][Au(PPh₃)(cpa)] > [HP][Au(PPh₃)(-p-hpspa)] > [HQ][Au(PPh₃)(-p-hpspa)] > [HQ][Au(PPh₃)(-o-hpspa)] > [HP][Au(PPh₃)(-o-hpspa)]; (Tabla 4.21).

El orden de potencia de los compuestos evaluados fue: CISPLATINO > [HQ][Au(PPh₃)(-o-hpspa)] > [HP][Au(PPh₃)(Clpspa)] > [HQ][Au(PPh₃)(pspa)] > [HQ][Au(PPh₃)(tspa)] > [HQ][Au(PPh₃)(-p-mpspa)] = [HP][Au(PPh₃)(-p-mpspa)] > [HQ][Au(PPh₃)(Clpspa)] > [HQ][Au(PPh₃)(-o-mpspa)] = [HP][Au(PPh₃)(-o-mpspa)] =

[HP][Au(PPh₃)(-*p*-hpspa)] > [HP][Au(PPh₃)(-diBr-*o*-hpspa)] > [HQ][Au(PPh₃)(fspa)] = [HP][Au(PPh₃)(fspa)] > [HP][Au(PPh₃)(tspa)] = [HP][Au(PPh₃)(-*o*-hpspa)] > [HQ][Au(PPh₃)(-*p*-hpspa)] > [HP][Au(PPh₃)(cpa)] > [HQ][Au(PPh₃)(cpa)] > [HQ][Au(PPh₃)(-*o*-pyspa)] > [HP][Au(PPh₃)(pspa)] > [HP][Au(PPh₃)(-*o*-pyspa)] > [HQ][Au(PPh₃)(-diBr-*o*-hpspa)]; (Tabla 4.21).

Tabla 4.21. Eficacia inhibidora y valores de IC₅₀ para los complejos ensayados.

Compuesto	Emax (% inhibición)	IC ₅₀ (μM)
[HQ][Au(PPh ₃)(pspa)]	82 (2)*	2.7 (0.5)
[HQ][Au(PPh ₃)(Clpspa)]	81 (3)	3.3 (0.3)
[HQ][Au(PPh ₃)(- <i>o</i> -mpspa)]	80 (4)	3.4 (0.4)
[HQ][Au(PPh ₃)(- <i>p</i> -mpspa)]	82 (2)	3.1 (0.4)
[HQ][Au(PPh ₃)(- <i>o</i> -hpspa)]	75 (4)	1.1 (0.5)
[HQ][Au(PPh ₃)(- <i>p</i> -hpspa)]	76 (4)	4.4 (0.2)
[HQ][Au(PPh ₃)(diBr- <i>o</i> -hpspa)]	78 (3)	10.0 (0.6)
[HQ][Au(PPh ₃)(fspa)]	85 (2)	3.7 (0.2)
[HQ][Au(PPh ₃)(tspa)]	80 (3)	2.9 (0.5)
[HQ][Au(PPh ₃)(- <i>o</i> -pyspa)]	83 (2)	6.2 (0.6)
[HQ][Au(PPh ₃)(cpa)]	78 (4)	5.2 (0.6)
[HP][Au(PPh ₃)(pspa)]	85 (5)	7.9 (0.6)
[HP][Au(PPh ₃)(Clpspa)]	85 (4)	2.3 (0.2)
[HP][Au(PPh ₃)(- <i>o</i> -mpspa)]	79 (4)	3.4 (0.4)
[HP][Au(PPh ₃)(- <i>p</i> -mpspa)]	87 (6)	3.1 (0.3)
[HP][Au(PPh ₃)(- <i>o</i> -hpspa)]	74 (4)	3.9 (0.5)
[HP][Au(PPh ₃)(- <i>p</i> -hpspa)]	77 (3)	3.4 (0.6)
[HP][Au(PPh ₃)(diBr- <i>o</i> -hpspa)]	79 (4)	3.5 (0.7)
[HP][Au(PPh ₃)(fspa)]	82 (3)	3.7 (0.5)
[HP][Au(PPh ₃)(tspa)]	83 (4)	3.9 (0.3)
[HP][Au(PPh ₃)(- <i>o</i> -pyspa)]	85 (5)	8.3 (0.5)
[HP][Au(PPh ₃)(cpa)]	84 (4)	4.8 (0.4)
Cisplatino	84 (6)	0.53 (0.06)

* Entre paréntesis se indica el error estándar de la media

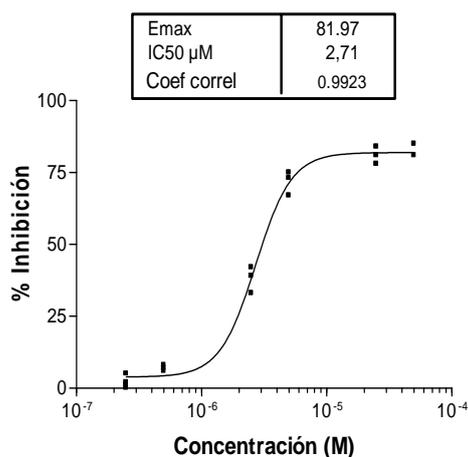


Fig. 4.11. Inhibición del crecimiento celular inducida por [HQ][Au(PPh₃)(pspa)].

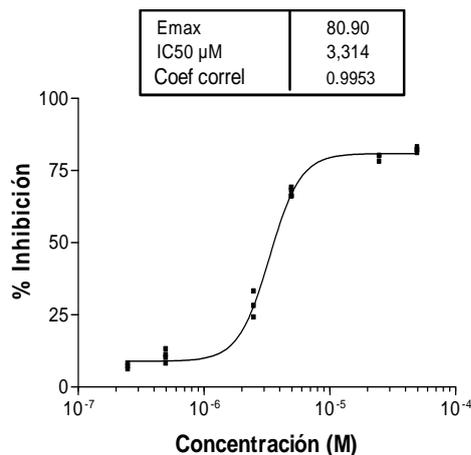


Fig. 4.11. Inhibición del crecimiento celular inducida por [HQ][Au(PPh₃)(Clpspa)].

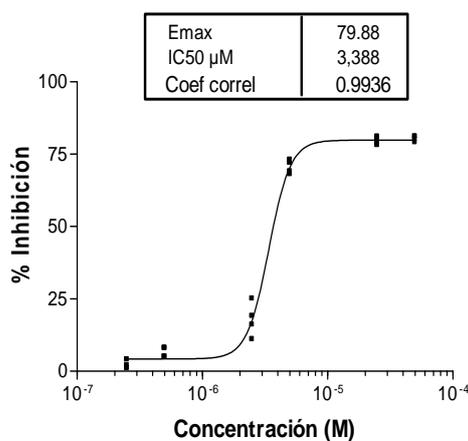


Fig. 4.12. Inhibición del crecimiento celular inducida por [HQ][Au(PPh₃)(-o-mpsapa)].

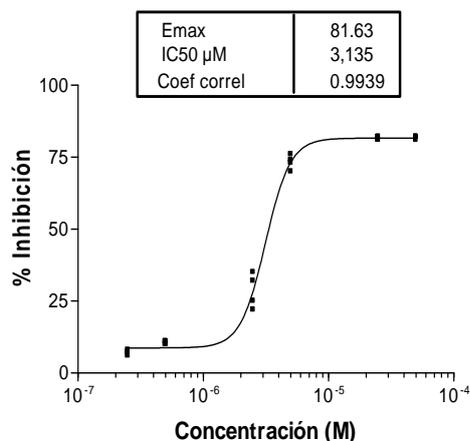


Fig. 4.13. Inhibición del crecimiento celular inducida por [HQ][Au(PPh₃)(-p-mpsapa)].

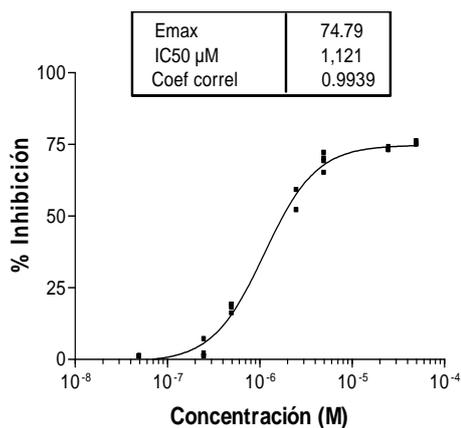


Fig. 4.14. Inhibición del crecimiento celular inducida por [HQ][Au(PPh₃)(-o-hpspa)].

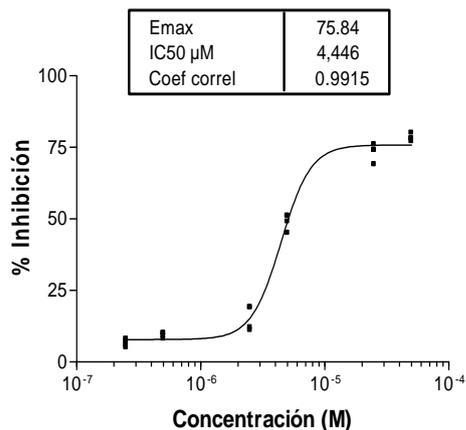


Fig. 4.15. Inhibición del crecimiento celular inducida por [HQ][Au(PPh₃)(-p-hpspa)].

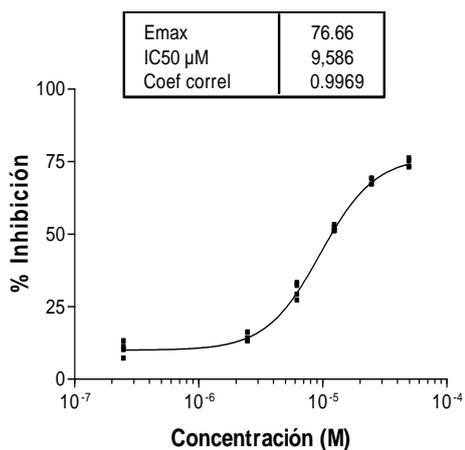


Fig. 4.16. Inhibición del crecimiento celular inducida por [HQ][Au(PPh₃)(diBr-o-hpspa)]. Se muestra un experimento representativo de un total de 2 experimentos.

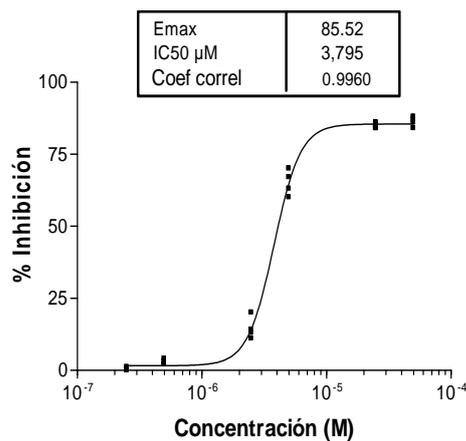


Fig. 4.17. Inhibición del crecimiento celular inducida por [HQ][Au(PPh₃)(fspa)].

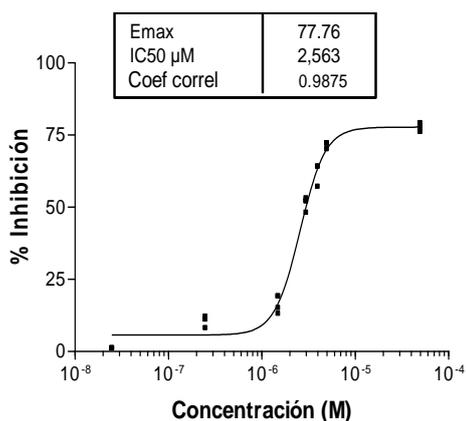


Fig. 4.18. Inhibición del crecimiento celular inducida por $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tspa})]$. Se muestra un experimento representativo de un total de 2 experimentos.

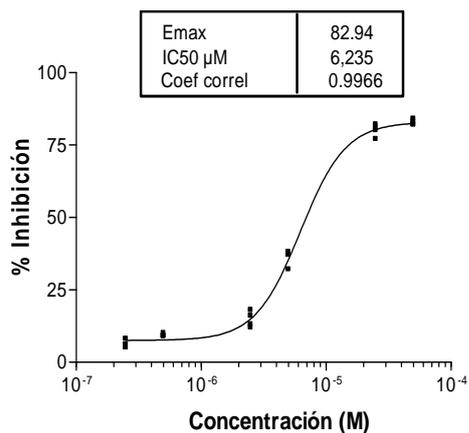


Fig. 4.19. Inhibición del crecimiento celular inducida por $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-pyspa})]$.

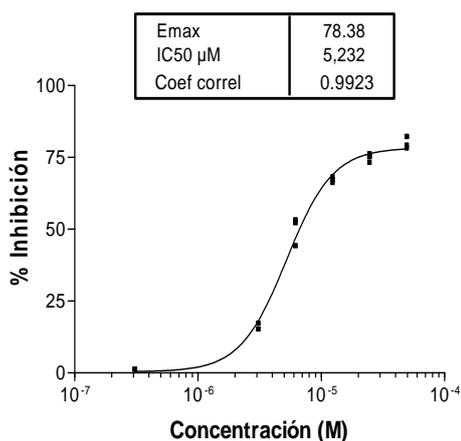


Fig. 4.20. Inhibición del crecimiento celular inducida por $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{cpa})]$. Se muestra un experimento representativo de un total de 2 experimentos.

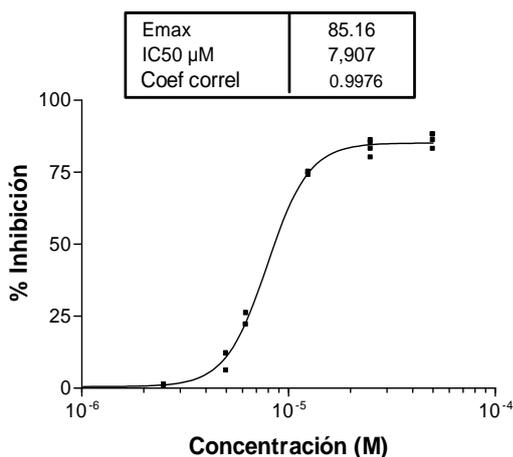


Fig. 4.21. Inhibición del crecimiento celular inducida por $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$.

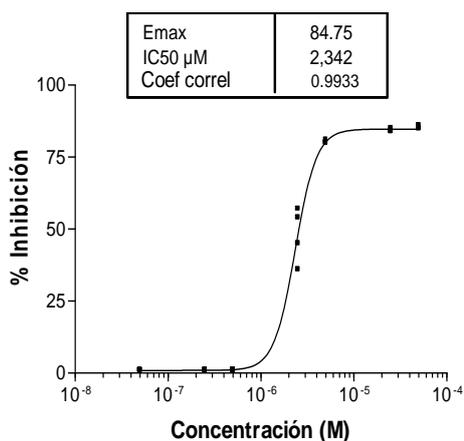


Fig. 4.22. Inhibición del crecimiento celular inducida por [HP][Au(PPh₃)(Clpspa)].

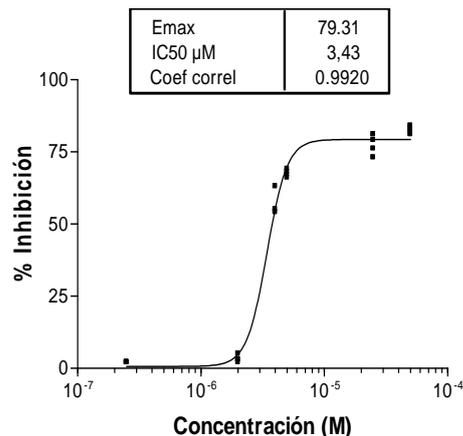


Fig. 4.23. Inhibición del crecimiento celular inducida por [HP][Au(PPh₃)(-o-mpsapa)].

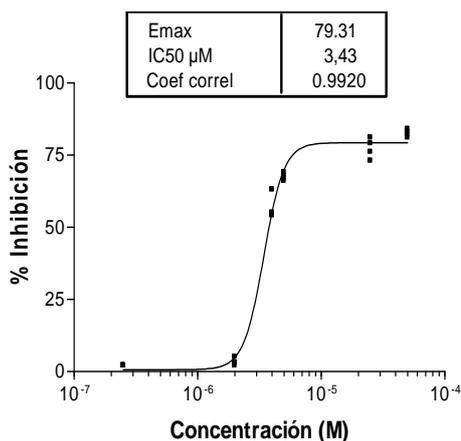


Fig. 4.24. Inhibición del crecimiento celular inducida por [HP][Au(PPh₃)(-p-mpsapa)].

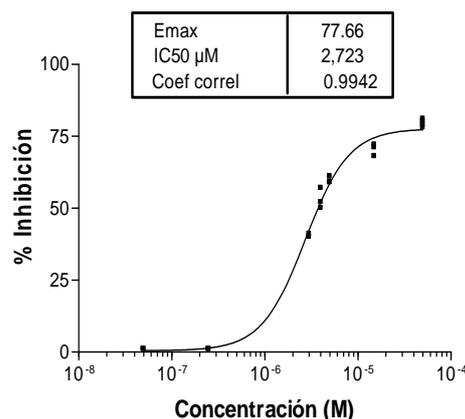


Fig. 4.25. Inhibición del crecimiento celular inducida por [HP][Au(PPh₃)(-o-hpsapa)]. Se muestra un experimento representativo de un total de 2 experimentos.

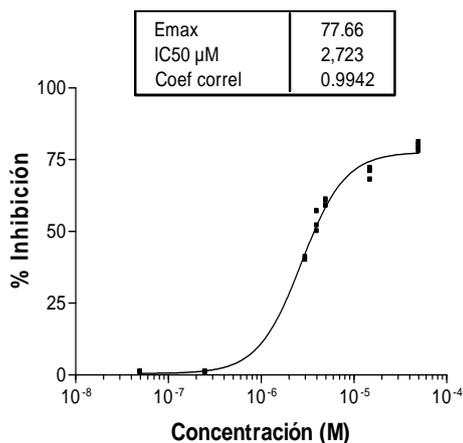


Fig. 4.26. Inhibición del crecimiento celular inducida por $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-p\text{-hpspa})]$. Se muestra un experimento representativo de un total de 2 experimentos.

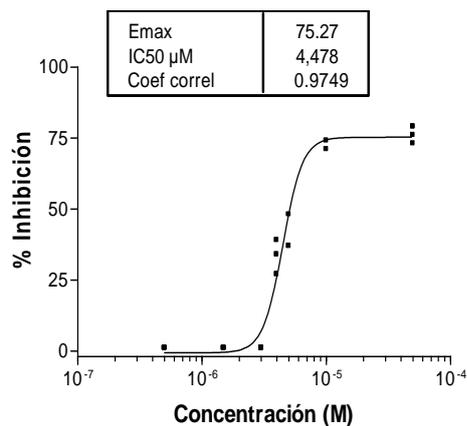


Fig. 4.27. Inhibición del crecimiento celular inducida por $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{diBr-}o\text{-hpspa})]$. Se muestra un experimento representativo de un total de 2 experimentos.

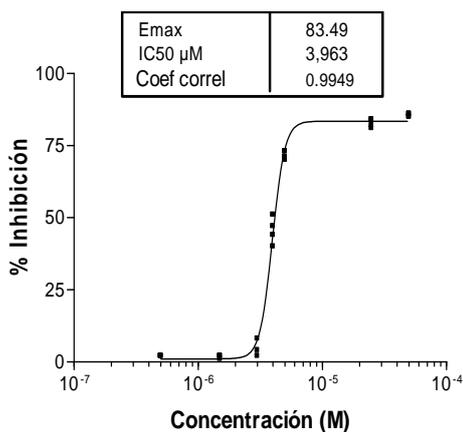


Fig. 4.28. Inhibición del crecimiento celular inducida por $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{fspa})]$. Se muestra un experimento representativo de un total de 2 experimentos.

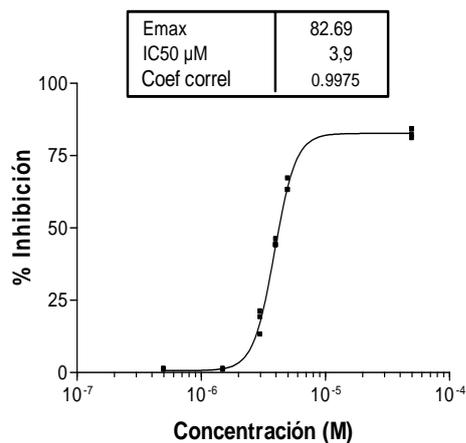


Fig. 4.29. Inhibición del crecimiento celular inducida por $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tspa})]$.

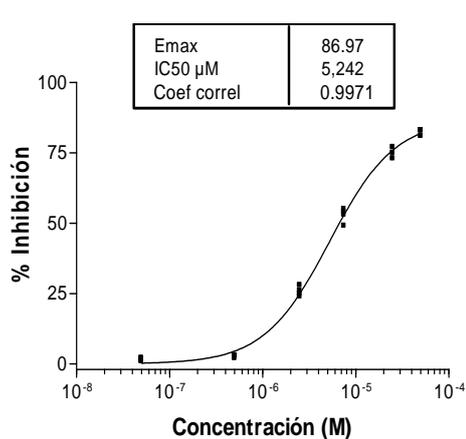


Fig. 4.30. Inhibición del crecimiento celular inducida por [HP][Au(PPh₃)(-o-pyspa)]. Se muestra un experimento representativo de un total de 2 experimentos.

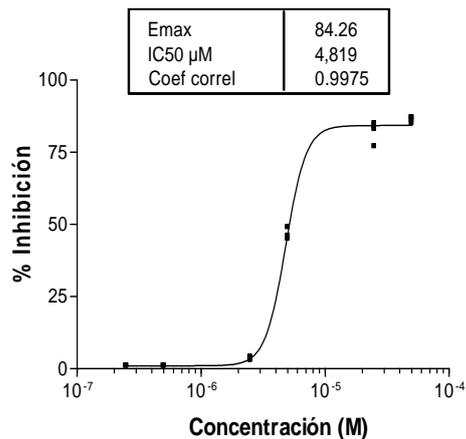


Fig. 4.31. Inhibición del crecimiento celular inducida por [HP][Au(PPh₃)(cpa)].

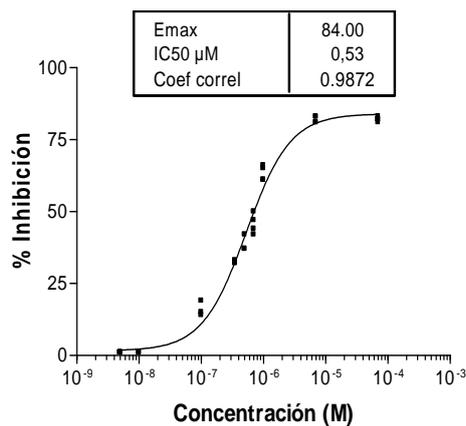


Fig. 4.32. Inhibición del crecimiento celular inducida por Cisplatino.

Los valores de IC_{50} obtenidos para estos complejos (Tabla 4.22) están comprendidos entre 1.1 y 10.0 y son todos ellos mayores que el valor de cisplatino aunque la eficacia inhibitoria es similar (cercana al 80 %).

La introducción de sustituyentes en el anillo fenilico para los complejos [HQ], exceptuando [HQ][Au(PPh₃)(-o-hpspa)], para el que se obtiene el mejor valor de IC_{50} (1.1), no mejora sustantivamente el valor obtenido para el derivado de H₂pspa (2.7); sin embargo, en los derivados de [HP], la introducción de sustituyentes mejora considerablemente el valor de IC_{50} siendo el valor del derivado de H₂pspa el peor de todos. En este caso, el mejor valor es el de [HP][Au(PPh₃)(Clpspa)]. Si se comparan los valores obtenidos para estos compuestos con los descritos en el Capítulo 2 se observa que [HQ][Au(PPh₃)(-o-hpspa)] posee el mejor valor de IC_{50} . En general, los valores de IC_{50} superan a los de los correspondientes compuestos [Au(PPh₃)(HL)] pero no a los de los derivados del tipo [(AuPPh₃)₂(L)].

Cuando se comparan entre si los derivados de H₂fsa, H₂tspa y H₂-o-pyspa el mejor valor corresponde al que contiene HQ y tiofeno como sustituyente. Este valor mejora considerablemente el valor de 12.0 obtenido para el correspondiente complejo [Au(PPh₃)(Htspa)] pero tampoco supera al valor obtenido para [(AuPPh₃)₂(tspa)]. Los valores de IC_{50} obtenidos para los complejos derivados de H₂cpa no mejoran los valores de los correspondientes [Au(PPh₃)(Hcpa)] y [(AuPPh₃)₂(cpa)].

Tabla 4.22. Valores de IC₅₀ en la línea celular HeLa-229 para los complejos del tipo [HQ][Au(PPh₃)(L)] y [HP][Au(PPh₃)(L)].

Ligando	[HQ]	[HP]
H ₂ pspa	2.7	7.9
H ₂ Clpspa	3.3	2.3
H ₂ - <i>o</i> -mpspa	3.4	3.4
H ₂ - <i>p</i> -mpspa	3.1	3.1
H ₂ - <i>o</i> -hpspa	1.1	3.9
H ₂ - <i>p</i> -hpspa	4.4	3.4
H ₂ -diBr- <i>o</i> -hpspa	10.0	3.5
H ₂ fspace	3.7	3.7
H ₂ tspac	2.9	3.9
H ₂ - <i>o</i> -pyspac	6.2	8.3
H ₂ cpac	5.2	4.8
CisPt	0.53 (0.06)	

4.5.2.2 Resultados A2780, A2780cis

Todos los compuestos evaluados presentaron una inhibición del crecimiento celular elevada (Tabla 4.23).

El orden de eficacia de los compuestos evaluados fue:

En A2780: [HQ][Au(PPh₃)(-*p*-mpspa)] = [HP][Au(PPh₃)(pspac)] = [HP][Au(PPh₃)(tspac)] ≥ [HQ][Au(PPh₃)(cpac)] = [HP][Au(PPh₃)(fspac)] = [HP][Au(PPh₃)(-*o*-mpspa)] = [HP][Au(PPh₃)(-*p*-mpspa)] = [HP][Au(PPh₃)(-*o*-hpspac)] ≥ [HQ][Au(PPh₃)(fspac)] = [HQ][Au(PPh₃)(-*o*-mpspa)] = [HQ][Au(PPh₃)(-diBr-*o*-hpspac)] = [HQ][Au(PPh₃)(-*o*-pyspac)] = [HP][Au(PPh₃)(Clpspac)] = [HP][Au(PPh₃)(-*p*-hpspac)] ≥ [HQ][Au(PPh₃)(tspac)] = [HQ][Au(PPh₃)(-*o*-hpspac)] = [HQ][Au(PPh₃)(-*p*-hpspac)] = [HP][Au(PPh₃)(-diBr-*o*-hpspac)] = [HP][Au(PPh₃)(-*o*-pyspac)] ≥ Cisplatino = [HQ][Au(PPh₃)(pspac)] = [HQ][Au(PPh₃)(Clpspac)] = [HP][Au(PPh₃)(cpac)].

En A2780cis: [HP][Au(PPh₃)(tspac)] ≥ [HP][Au(PPh₃)(-*o*-mpspa)] ≥ [HQ][Au(PPh₃)(fspac)] = [HQ][Au(PPh₃)(cpac)] = [HP][Au(PPh₃)(-*o*-hpspac)] ≥ [HQ][Au(PPh₃)(Clpspac)] = [HP][Au(PPh₃)(fspac)] = [HP][Au(PPh₃)(-*p*-mpspa)] = [HP][Au(PPh₃)(pspac)] = [HP][Au(PPh₃)(-*p*-hpspac)] ≥ [HQ][Au(PPh₃)(-*o*-mpspa)] = [HQ][Au(PPh₃)(-*o*-hpspac)] = [HQ][Au(PPh₃)(-diBr-*o*-hpspac)] = [HP][Au(PPh₃)(Clpspac)]

$$\geq \text{Cisplatino} = [\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-p\text{-hpspa})] = [\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-pyspa})] =$$

$$[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{-diBr-}o\text{-hpspa})] = [\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-pyspa})] \geq [\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{cpa})] \geq$$

$$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})] = [\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-p\text{-mpspa})] \geq [\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tspa})].$$

El orden de potencia de los compuestos evaluados fue:

En A2780: Cisplatino > $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})][\text{Q}] \geq [\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Clpspa})] \geq$
 $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-pyspa})] \geq [\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-p\text{-mpspa})] \geq [\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-p\text{-hpspa})] \geq$
 $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-hpspa})] = [\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-mpspa})] = [\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{cpa})] \geq$
 $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tspa})] \geq [\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{cpa})] = [\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tspa})] \geq$
 $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-p\text{-mpspa})] \geq [\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{fspa})] \geq [\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-mpspa})] =$
 $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-pyspa})] \geq [\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-p\text{-hpspa})] \geq [\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{-diBr-}o\text{-hpspa})]$
 $= [\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Clpspa})] \geq [\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{fspa})] > [\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})] =$
 $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-hpspa})] \geq [\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{-diBr-}o\text{-hpspa})].$

En A2780cis: $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})] = [\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-p\text{-mpspa})] \geq$
 $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-p\text{-mpspa})] \geq [\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Clpspa})] = [\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-mpspa})] \geq$
 $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tspa})] \geq [\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{tspa})] \geq [\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-hpspa})] =$
 $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-p\text{-hpspa})] \geq [\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-mpspa})] = [\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-pyspa})] \geq$
 $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{fspa})] \geq \text{Cisplatino} = [\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-pyspa})] \geq [\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{-diBr-}o\text{-hpspa})]$
 $\geq [\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Clpspa})] > [\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{cpa})] \geq [\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{fspa})] \geq$
 $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-p\text{-hpspa})] > [\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})] \geq [\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(-o\text{-hpspa})] \geq$
 $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{-diBr-}o\text{-hpspa})] \geq [\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{cpa})].$

Tabla 4.23. Eficacia inhibitora y valores de IC₅₀ para los compuestos ensayados.

Compuesto	A2780		A2780cis	
	E _{max} (% inhibición)	IC ₅₀ (μM)	E _{max} (% inhibición)	IC ₅₀ (μM)
[HQ]((AuPPh ₃)(pspa))	93 (3)*	0.85 (0.05)	91 (4)	1.10 (0.5)
[HQ]((AuPPh ₃)(Clpspa))	93 (2)	0.86 (0.07)	95 (3)	1.50 (0.6)
[HQ]((AuPPh ₃)(-o-mpspa))	95 (4)	1.90 (0.4)	94 (3)	2.90 (0.6)
[HQ]((AuPPh ₃)(-p-mpspa))	97 (3)	0.94 (0.06)	91 (4)	1.10 (0.5)
[HQ]((AuPPh ₃)(-o-hpspa))	94 (3)	1.20 (0.5)	94 (3)	2.50 (0.4)
[HQ]((AuPPh ₃)(-p-hpspa))	94 (2)	0.97 (0.04)	93 (2)	2.50 (0.3)
[HQ]((AuPPh ₃)(diBr-o-hpspa))	95 (3)	2.30 (0.5)	94 (3)	4.50 (0.4)
[HQ]((AuPPh ₃)(fspa))	95 (3)	1.70 (0.5)	96 (3)	3.10 (0.5)
[HQ]((AuPPh ₃)(tspa))	94 (4)	1.30 (0.4)	89 (5)	1.60 (0.6)
[HQ]((AuPPh ₃)(-o-pyspa))	95 (3)	1.90 (0.5)	93 (3)	3.60 (0.5)
[HQ]((AuPPh ₃)(cpa))	96 (2)	1.40 (0.4)	96 (3)	8.30 (0.5)
[HP]((AuPPh ₃)(pspa))	97 (2)	4.90 (0.5)	95 (3)	6.70 (0.4)
[HP]((AuPPh ₃)(Clpspa))	95 (3)	2.30 (0.4)	94 (4)	4.80 (0.6)
[HP]((AuPPh ₃)(-o-mpspa))	96 (4)	1.20 (0.6)	97 (3)	1.50 (0.5)
[HP]((AuPPh ₃)(-p-mpspa))	96 (3)	1.60 (0.6)	95 (2)	1.30 (0.4)
[HP]((AuPPh ₃)(-o-hpspa))	96 (3)	4.90 (0.6)	96 (3)	7.20 (0.5)
[HP]((AuPPh ₃)(-p-hpspa))	95 (2)	2.03 (0.07)	95 (2)	6.00 (0.5)
[HP]((AuPPh ₃)(diBr-o-hpspa))	94 (3)	5.5 (0.5)	93 (3)	7.7 (0.6)
[HP]((AuPPh ₃)(fspa))	96 (2)	3.30 (0.5)	95 (2)	5.80 (0.4)
[HP]((AuPPh ₃)(tspa))	97 (2)	1.40 (0.4)	98 (2)	1.80 (0.4)
[HP]((AuPPh ₃)(-o-pyspa))	94 (3)	0.91 (0.06)	93 (3)	2.90 (0.5)
[HP]((AuPPh ₃)(cpa))	93 (2)	1.20 (0.4)	92 (3)	5.40 (0.6)
Cisplatino	93 (3)	0.44 (0.06)	93 (3)	3.60 (0.5)

* Entre paréntesis se indica el error estándar de la media

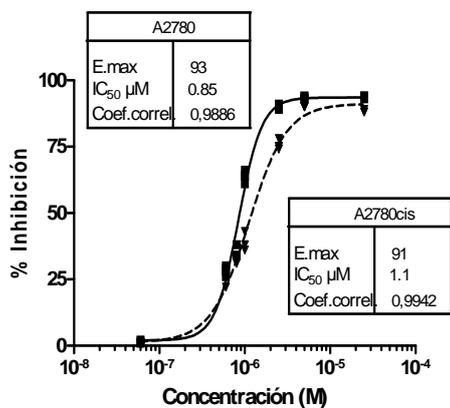


Fig. 4.33. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [HQ][Au(PPh₃)(pspa)].

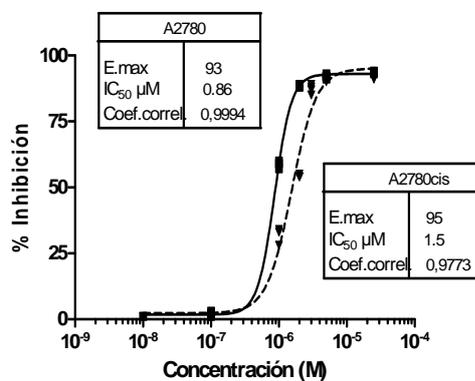


Fig. 4.34. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [HQ][Au(PPh₃)(Clpspa)].

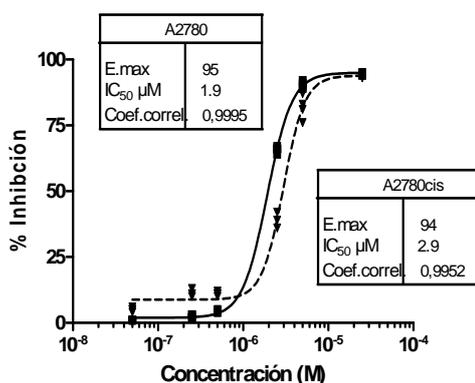


Fig. 4.35. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [HQ][Au(PPh₃)(-o-mpsapa)].

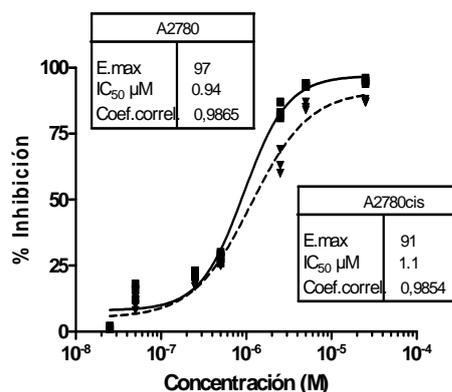


Fig. 4.36. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [HQ][Au(PPh₃)(-p-mpsapa)].

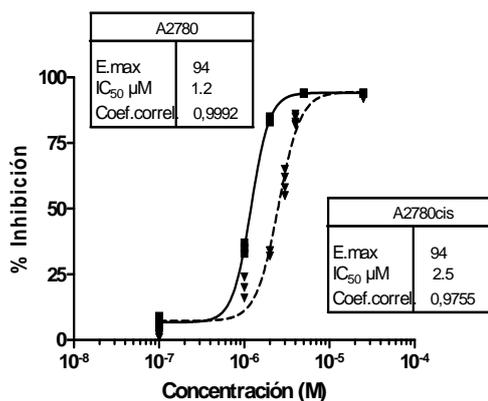


Fig. 4.37. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [HQ][Au(PPh₃)(-o-hpspa)].

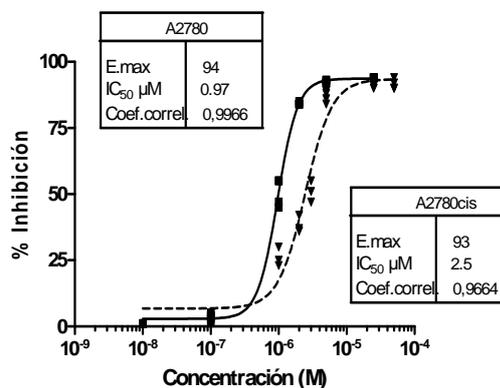


Fig. 4.38. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [HQ][Au(PPh₃)(-p-hpspa)].

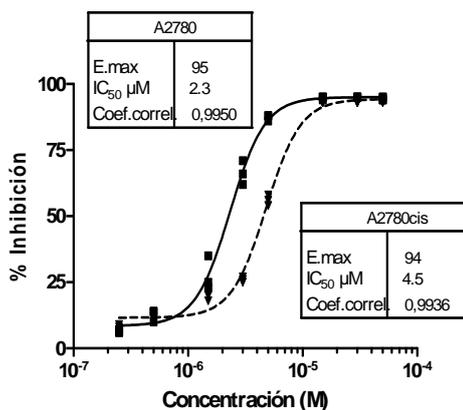


Fig. 4.39. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [HQ][Au(PPh₃)(-diBr-o-hpspa)].

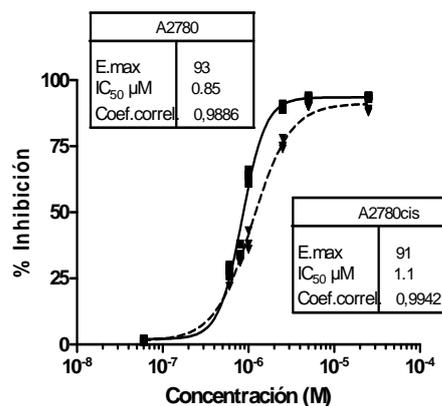


Fig. 4.40. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [HQ][Au(PPh₃)(fspa)].

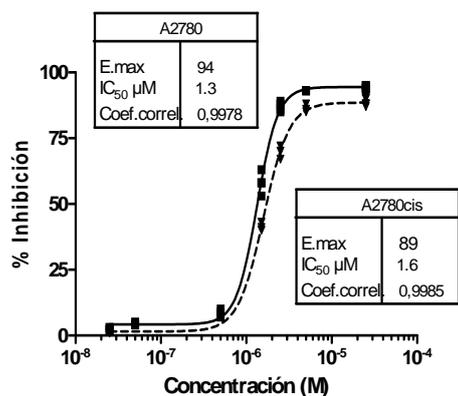


Fig. 4.41. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [HQ][Au(PPh₃)(tspa)].

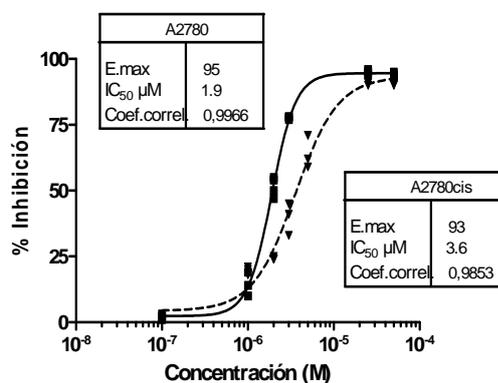


Fig. 4.42. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [HQ][Au(PPh₃)(-o-pyspa)].

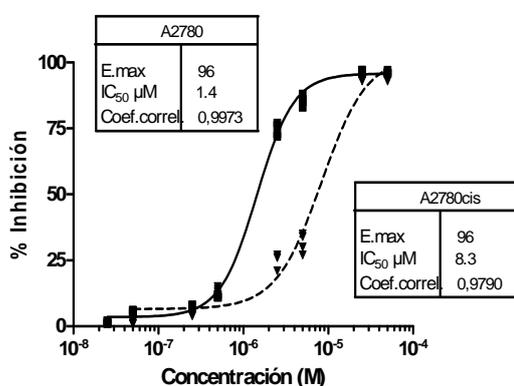


Fig. 4.43. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [HQ][Au(PPh₃)(cpa)].

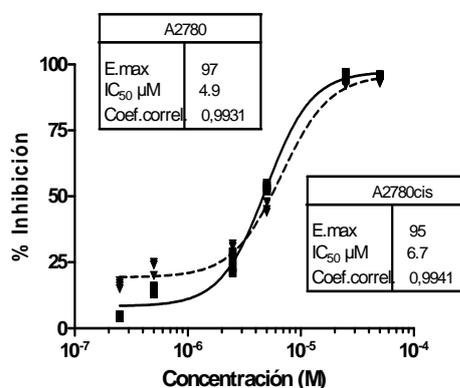


Fig. 4.44. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [HP][Au(PPh₃)(pspa)].

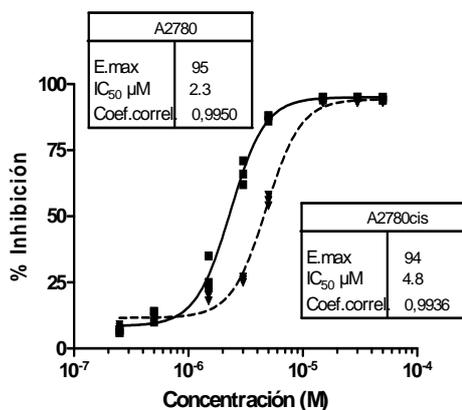


Fig. 4.45. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [HP][Au(PPh₃)(Clpspa)].

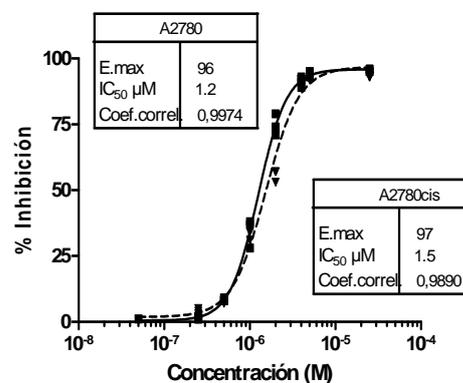


Fig. 4.46. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [HP][Au(PPh₃)(-o-mpsapa)].

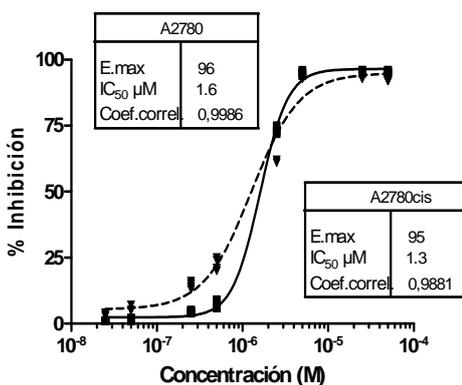


Fig. 4.47. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [HP][Au(PPh₃)(-p-mpsapa)].

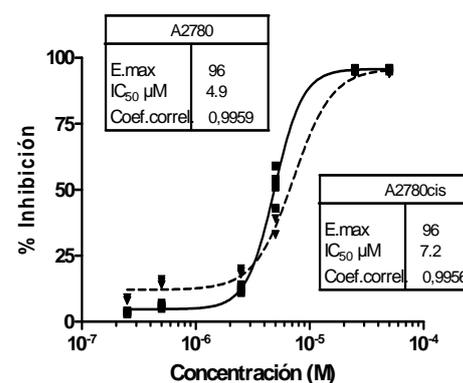


Fig. 4.48. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [HP][Au(PPh₃)(-o-hpsapa)].

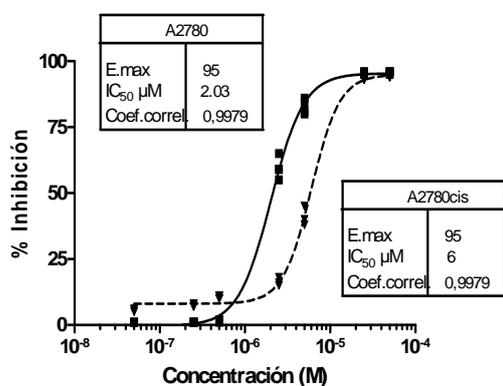


Fig. 4.49. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [HP][Au(PPh₃)(-p-hpspa)].

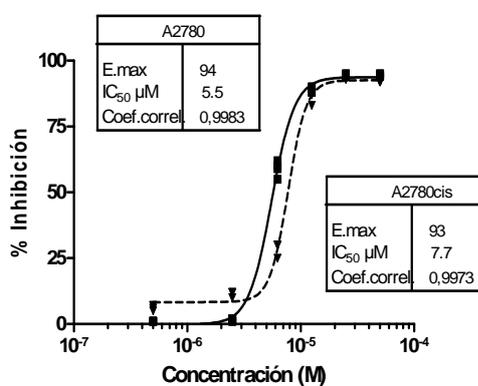


Fig. 4.50. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [HP][Au(PPh₃)(diBr-o-hpspa)].

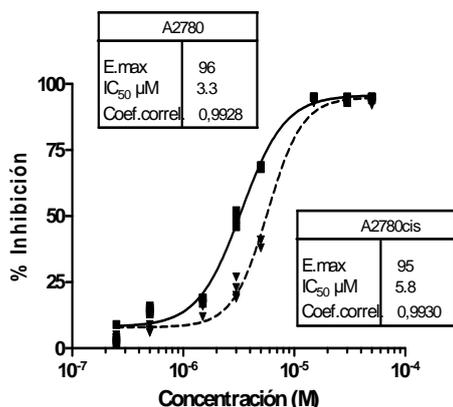


Fig. 4.51. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [HP][Au(PPh₃)(fsp)].

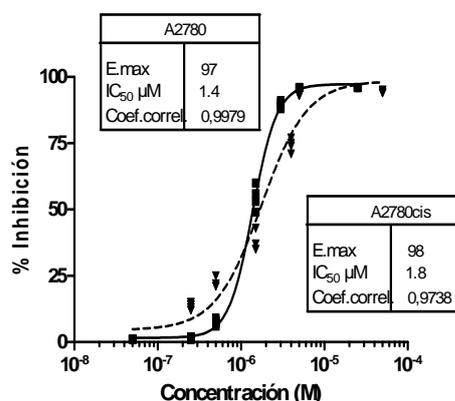


Fig. 4.52. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [HP][Au(PPh₃)(tspa)].

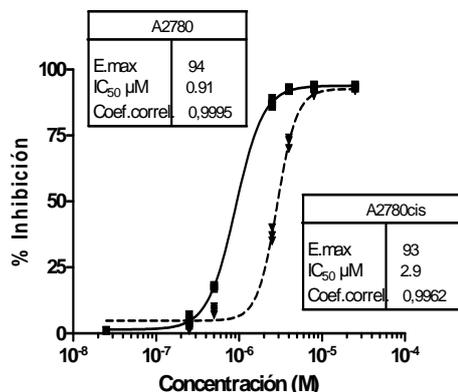


Fig. 4.53. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [HP][Au(PPh₃)(-o-pyspa)].

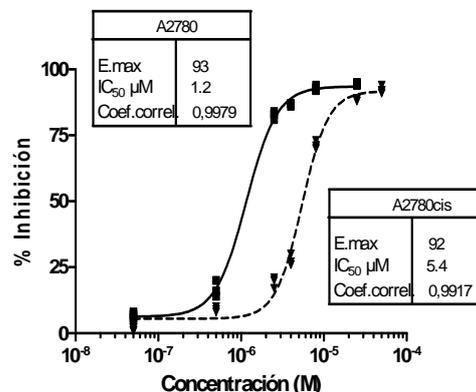


Fig. 4.54. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por [HP][Au(PPh₃)(cpa)].

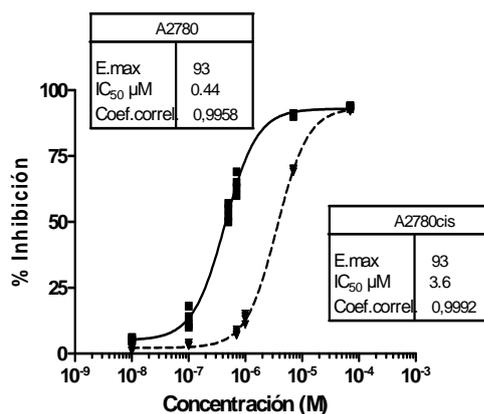


Fig. 4.55. Inhibición del crecimiento celular en las líneas A2780 y A2780cis inducida por Cisplatino.

Un primer análisis de los valores de IC_{50} frente a la línea celular A2780 revela que los de los derivados de HQ son, en general, menores que los de HP revelando, además, que estos complejos son sólo ligeramente menos activos que el cisplatino.

En los derivados de [HQ] la introducción de sustituyentes en el anillo fenílico de los ligandos no incrementa sustancialmente la efectividad, presentando el peor valor el derivado H_2 -diBr-*o*-hpspa. En cuanto a los ligandos que poseen heteroátomos los que contienen furano y piridín presentan valores peores que el de tiofeno. En conjunto, el derivado de H_2 pspa presenta el mejor valor de IC_{50} .

Para los derivados de [HP], sin embargo, la introducción de sustituyentes en el anillo fenílico de los ligandos incrementa la efectividad, excepto en el caso de los derivados de H_2 -*o*-mpspa y H_2 -diBr-*o*-hpspa, este último presenta el peor valor de IC_{50} . En cuanto a los ligandos que poseen heteroátomos los que contienen furano y tiofeno presentan ahora valores peores a los del derivado de piridín.

En esta línea celular, la sustitución de HP por HQ no mejora, en general, los valores de IC_{50} pero introduce elementos que modifican la actividad relativa de los complejos.

Para la línea celular A2780cis los complejos [HQ] resultan, de nuevo, más activos que los correspondientes complejos derivados de [HP] y, además, sus valores de IC_{50} son, en general, mejores o comparables a los de cisplatino.

Estos datos sugieren que la mayoría de los nuevos complejos tienen una apreciable capacidad para evitar la resistencia al cisplatino. Esta capacidad se expresa por medio del factor de resistencia RF (el cociente de los valores de IC_{50} de la línea resistente y la parental) menor de 2,^[13] resultando especialmente significativo el valor de RF obtenido para el compuesto [HP][Au(PPh₃)(-*p*-mpspa)], (0.812).

Tabla 4.23. Valores de IC₅₀ y RF de los complejos derivados [HQ] y [HP] en las líneas celulares A2780 y A2780cis.

Ligando	[HQ]			[HP]		
	A2780	A2780cis	RF	A2780	A2780cis	RF
H ₂ pspa	0.85(0.05)*	1.10(0.5)	1.29	4.90(0.6)	6.70(0.4)	1.37
H ₂ Clpspa	0.86(0.07)	1.50(0.6)	1.74	2.30(0.4)	4.80(0.6)	2.086
H ₂ - <i>o</i> -mpspa	1.90(0.4)	2.90(0.6)	1.52	1.20(0.6)	1.50(0.5)	1.25
H ₂ - <i>p</i> -mpspa	0.94(0.06)	1.10(0.5)	1.17	1.60(0.6)	1.30(0.4)	0.812
H ₂ - <i>o</i> -hpspa	1.20(0.5)	2.50(0.4)	2.08	4.90(0.6)	7.20(0.5)	1.47
H ₂ - <i>p</i> -hpspa	0.97(0.04)	2.50(0.3)	2.58	2.03(0.07)	6.00(0.5)	2.95
H ₂ -diBr- <i>o</i> -hpspa	2.30(0.5)	4.50(0.4)	1.95	5.50(0.5)	7.70(0.6)	1.40
H ₂ fspa	1.70(0.5)	3.10(0.5)	1.82	3.30(0.5)	5.80(0.4)	1.75
H ₂ tspa	1.30(0.4)	1.60(0.6)	1.23	1.40(0.4)	1.80(0.4)	1.28
H ₂ - <i>o</i> -pyspa	1.90(0.5)	3.60(0.5)	1.89	0.91(0.06)	2.90(0.5)	3.18
H ₂ cpa	1.40(0.4)	8.30(0.5)	5.93	1.20(0.4)	5.40(0.6)	4.50
CisPt	0.44(0.06) (A2780) 3.6(0.5) (A2780cis) RF = 8.18					

* Entre paréntesis se representa el error estándar de la media

Bibliografía

- 1 G. M. Sheldrick, *SADABS, Version 2.03*, University of Göttingen, Germany, 2002.
- 2 G. M. Sheldrick, *SHELXS97 and SHELXL97, Programs for the solution and refinement of crystal structures*. University of Göttingen, Germany, 1997.
- 3 J. D. E. T. Wilton-Ely, A. Schier, N. W. Mitzel y H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 1058.
- 4 J. E. Huheey, E. A. Keiter y R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity* Harper Collins, 4th Ed. New York, 1993.
- 5 J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. D. Couce, M. L. Jorge, U. Russo, A. Sánchez, R. Seoane, J. Sordo y J. M. Varela; *App. Organomet. Chem.*, 2000, **14**, 421.
- 6 N. B. Colthup, L. H. Daly y S. E. Wilberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3th Ed., Academic press, Inc., San Diego, 1990, pag.334.
- 7 M. García Vega, *Los ácidos 3-aril-2-sulfanilpropenoicos y su interacción con Zn(II), Cd(II) y Hg(II): Aspectos coordinativos y toxicológicos*, Tesis Doctoral, Facultad de Química. Universidad de Santiago de Compostela, Julio 2005.
- 8 K. Gajda-Schranz, L. Nagy, E. Kuzmann, A. Vertes, J. Holecek y A. Lycka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 2201; J. Holecek, A. Lycka, M. Nadvornik y K. Handlir, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1991, **56**, 1908.
- 9 K. Nomiya, S. Yamamoto, R. Noguchi, H. Yokoyama, N. Ch. Kasuga, K. Okyamara y Ch. Kato, *J. Inorg. Biochem.*, 2003, **95**, 208.
- 10 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination Compounds*, 5th Ed., John Wiley, New York, 1997, part B, pag. 60.
- 11 C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 3rd Ed., Aldrich Chemical Company Inc., 1981.
- 12 M. Alvariño, *Mercaptocarboxilatos Metálicos. Síntese e Estudio Estructural*, Proyecto Fin de Carrera, Facultad de Química. Universidad de Santiago de Compostela, 2002.
- 13 J. M. Pérez, L. R. Kelland, E. I. Montero, F. E. Boxall, M. A. Fuertes, C. Alonso, y C. Navarro-Ranniger; *Mol. Pharm.*, 2003, **63**, 933 y sus referencias.

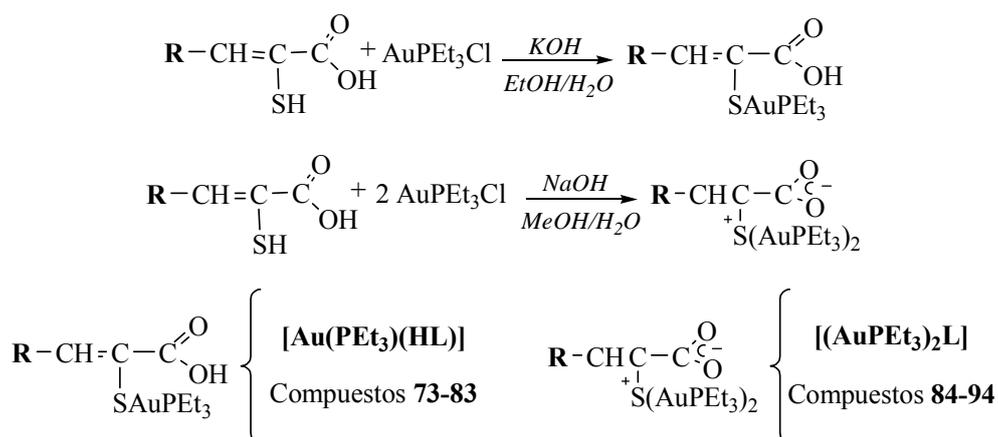
CAPÍTULO 5.

5.1. Disolventes y reactivos	336
5.1.1. Disolventes	336
5.1.2. Reactivos	336
5.2. Síntesis	337
5.2.1. Síntesis de AuPEt ₃ Cl	337
5.2.2. Síntesis de los complejos [Au(PEt ₃)(HL)]	337
5.2.3. Síntesis de los complejos [(AuPEt ₃) ₂ L]	341
5.3. Técnicas experimentales	345
5.3.1. Determinación de puntos de fusión	345
5.3.2. Análisis químico	345
5.3.3. Solubilidad	345
5.3.4. Espectrometría de masas	345
5.3.5. Espectroscopia IR	345
5.3.6. Espectroscopia Raman	345
5.3.7. Espectroscopia de RMN	346
5.3.8. Difracción de rayos X	347
5.4. Discusión de resultados	349
5.4.1. Complejos del tipo [Au(PEt ₃)(HL)]	349
5.4.1.1. Espectroscopia IR y Raman	349
5.4.1.2. Espectroscopia de RMN	352
5.4.1.2.1. Espectros de RMN de ¹ H	352
5.4.1.2.2. Espectros de RMN de ¹³ C	353
5.4.1.2.3. Espectros de RMN de ³¹ P	354
5.4.2. Complejos del tipo [(AuPEt ₃) ₂ L]	355
5.4.2.1. Descripción de las estructuras	355
5.4.2.1.1. [(AuPEt ₃) ₂ pspa]·3H ₂ O (84·3H ₂ O), [(AuPEt ₃) ₂ - <i>p</i> -hpspa]·3H ₂ O (89·3H ₂ O) y [(AuPEt ₃) ₂ tspa]·3H ₂ O (92·3H ₂ O)	355
5.4.2.1.2. [(AuPEt ₃) ₂ - <i>o</i> -hpspa] (88)	367
5.4.2.2. Espectroscopia IR y Raman	370
5.4.2.3. Espectroscopia de RMN	372
5.4.2.3.1. Espectros de RMN de ¹ H	372
5.4.2.3.2. Espectros de RMN de ¹³ C	373
5.4.2.3.3. Espectros de RMN de ³¹ P	374
5.5. Pruebas Biológicas	386
5.5.1. Resultados	386
Bibliografía	389

En los capítulos anteriores se describió la síntesis, caracterización estructural y análisis de la citotoxicidad de compuestos que contenían el fragmento AuPPh₃ enlazado a átomos de S y, con interacciones de mayor o menor significación, átomos de O. Estos átomos dadores se integran en los ligandos H₂L descritos en el Capítulo 2 de esta memoria.

Se describen en este capítulo especies análogas que contienen fragmentos PEt₃ en la estructura. Los complejos obtenidos son de los tipos R-CH=C(SAuPEt₃)-COOH y R-CH=C(SAuPEt₃)₂⁺-COO⁻, que pueden etiquetarse genéricamente como [Au(PEt₃)(HL)] o [(AuPEt₃)₂L].

Las reacciones empleadas en su preparación pueden esquematizarse:



Compuesto		R
RCH=C(SAuPEt ₃)COOH	RCH=C(SAuPEt ₃) ₂ ⁺ COO ⁻	
73	84	Fenil
74	85	2-Clorofenil
75	86	2-Metoxifenil
76	87	4- Metoxifenil
77	88	2-Hidroxifenil
78	89	4-Hidroxifenil
79	90	3,5diBr-2-Hidroxifenil
80	91	Furano
81	92	Tiofeno
82	93	2-Piridin
83 ^a	94 ^b	Ciclopentanona
^a R=C(SAuPEt ₃)-COOH	^b R=C(SAuPEt ₃) ₂ ⁺ -COO ⁻	

3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

5.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS

5.1.1 Disolventes

Metanol 99.5% (Panreac)
Etanol absoluto (Panreac)
Agua Destilada
Éter dietílico 99.5% (Panreac)
Acetona 99.5% (Panreac)
Dimetil sulfóxido deuterado (SDS)
Dimetil sulfóxido (Scharlau)
Cloroformo (Normasolv)
Cloroformo deuterado (SDS)
Dimetilformamida (Normasolv)

5.1.2 Reactivos

Tetraclorato sódico dihidratado 99% (Aldrich)
2-2' Tiodietanol (Tiodiglicol) 99% (Aldrich)
Tietilfosfina 95% (Fluka)
Hidróxido Sódico 98% (lentejas) (Analema)
Hidróxido Potásico 90% (escamas) (Panreac)

5.2 SÍNTESIS

5.2.1 Síntesis de AuPEt₃Cl

Se pesan 5 g de tetracloroaurato sódico dihidratado y se disuelven en 126 ml de agua previamente desoxigenada con argón; la disolución se enfría en baño de hielo. Sobre esta disolución se le añaden lentamente, (45 min.), y con agitación 3.75 ml de tiodiglicol hasta que el color anaranjado de la disolución desaparece.

Sobre 252 ml de cloroformo seco y desoxigenado con argón, se añaden, en caja seca, 1.87 ml de trietilfosfina.

Se mezclan ambas disoluciones y se deja agitar 30 min. Tras la agitación se separa la fase orgánica y se le añaden 480 ml de metanol seco y desoxigenado con argón. Se deja la disolución en la nevera. Tras unas horas se observa un precipitado blanco que se filtra y se seca a vacío. (Peso: 3.38 g; Rendimiento: 70 %; Punto de Fusión: 85°C; Encontrado: C 20.9, H 4.4 %. Calc. para C₆H₁₅PAuCl: C 20.6, H 4.3 %)

5.2.2 Síntesis de los complejos [Au(PEt₃)(HL)]

Los compuestos de este tipo se prepararon añadiendo AuPEt₃Cl disuelto en etanol, en relación molar 1:1, sobre la correspondiente disolución del ácido sulfanilcarboxílico (H₂L) y KOH en agua/etanol. Después de agitar 24 h a temperatura ambiente se eliminó el disolvente en el rotavapor obteniéndose un aceite que se disolvió en cloroformo y se filtró para eliminar los posibles restos de cloruro potásico. De nuevo, se eliminó el disolvente en el rotavapor obteniéndose un aceite que se secó a vacío. En el caso de los complejos derivados de H₂-*o*-hpspa, H₂-*p*-hpspa y H₂-diBr-*o*-hpspa se obtuvo un sólido que se lavó con agua destilada y se secó a vacío.

[Au(PEt₃)(Hpspa)] (73). H₂pspa (0.077 g, 4.3·10⁻⁴ moles), AuPEt₃Cl (0.150 g 4.10⁻⁴ moles), etanol (8 cm³), KOH (0.024g, 4.3·10⁻⁴ moles), H₂O (1 cm³), aceite amarillo. Rendimiento: 82 %. (Encontrado: C 36.5, H 5.0, S 6.2 %. Calc. para C₁₅H₂₂O₂SPAu: C 36.4, H 4.5, S 6.5 %). MS (FAB): *m/z* 977 (100 %), [(AuPEt₃)₃S]⁺; 859 (24), [(AuPEt₃)₂AuS]⁺; 808 (10), [(AuPEt₃)₂pspa]⁺; 662 (5), [(AuPEt₃)₂S]⁺; 433 (28), [Au(PEt₃)₂]⁺ y 315 (56), [AuPEt₃]⁺. IR (cm⁻¹): 1720 mf, ν(C=O); 1494 m, δ(OH); 1261 mf, ν(C-O); 1454 mf, 1413 f, 1381f, ν(PEt₃). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ - (s, 1H, C(1)OH), 7.44 (s, 1H, C(3)H), 7.99 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 7.35 (st, 2H, C(6)H, C(8)H), 7.22 (m, 1H, C(7)H), 1.80 (m, 6H, H(PCH₂)), 1.07 (m, 9H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 170.5 C(1), 127.2 C(2), 136.5 C(3), 134.4 C(4), 130.3 C(5) y C(9), 127.6 C(6) y C(8), 133.6 C(7), 17.3 (d, J(C-P) = 33.9 (PCH₂)), 9.0 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 41.00(s). RMN (CDCl₃): ¹H, δ - (s, 1H, C(1)OH), 7.94 (s, 1H, C(3)H), 8.08 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 7.35 (st, 2H, C(6)H, C(8)H), 7.25 (m, 1H, C(7)H), 1.72 (m, 6H, H(PCH₂)), 1.07 (m, 9H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 169.5 C(1), 128.6 C(2), 139.1 C(3), 136.0 C(4),

130.9 C(5) y C(9), 127.6 C(6) y C(8), 128.3 C(7), 18.0 (d, J(C-P) = 33.9 (PCH₂)), 9.0 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 34.9(s).

[Au(PEt₃)(HClpspa)] (74). H₂Clpspa (0.092 g, 4.3·10⁻⁴ moles), AuPEt₃Cl (0.150 g, 4.3·10⁻⁴ moles), etanol (8 cm³), KOH (0.024g, 4.3·10⁻⁴ moles), H₂O (1 cm³), aceite amarillo. Rendimiento: 89 %. (Encontrado: C 33.9, H 4.0, S 5.8 %. Calc. para C₁₅H₂₁O₂SClPAu: C 34.1, H 4.0, S 6.0 %). MS (FAB): *m/z* 977 (100 %), [(AuPEt₃)₃S]⁺; 859 (15), [(AuPEt₃)₂AuS]⁺; 662 (6), [(AuPEt₃)₂S]⁺; 433 (35), [Au(PEt₃)₂]⁺ y 315 (30), [AuPEt₃]⁺. IR (cm⁻¹): 1766, 1722 mf, ν(C=O); 1472, 1414 mf, δ(OH); 1260 mf, ν(C-O); 1456 mf, 1414 mf, 1381 mf, ν(PEt₃). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 12.50 (sa, 1H, C(1)OH), 7.66 (s, 1H, C(3)H), 7.40 (d, 1H, C(6)H), 7.35 (st, 1H, C(7)H), 7.19 (m, 1H, C(8)H), 8.10 (d, 1H, C(9)H), 1.85 (m, 6H, H(PCH₂)), 1.07 (m, 9H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 169.0 C(1), 126.5 C(2), 132.3 C(3), 135.2 C(4), 135.0 C(5), 128.7 C(6), 130.1 C(7), 128.4 C(8), 132.0 C(9), 17.5 (d, J(C-P) = 33.8 (PCH₂)), 9.1 (PCH₃). RMN (CDCl₃): ¹H, δ - (s, 1H, C(1)OH), 8.08 (s, 1H, C(3)H), 7.36 (d, 1H, C(6)H), 7.45 (st, 1H, C(7)H), 7.14 (m, 1H, C(8)H), 8.45 (d, 1H, C(9)H), 1.76 (m, 6H, H(PCH₂)), 1.10 (m, 9H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 168.9 C(1), 125.7 C(2), 134.9 C(3), 135.6 C(4), 135.1 C(5), 129.2 C(6), 129.0 C(7), 128.5 C(8), 131.8 C(9), 18.0 (d, J(C-P) = 34.1 (PCH₂)), 9.0 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 36.4 (s).

[Au(PEt₃)(H-*o*-mpspa)] (75). H₂-*o*-mpspa (0.090 g, 4.32·10⁻⁴ moles), AuPEt₃Cl (0.150 g, 4.3·10⁻⁴ moles), etanol (8 cm³), KOH (0.024g, 4.3·10⁻⁴ moles), H₂O (1 cm³), aceite naranja. Rendimiento: 82 %. (Encontrado: C 36.2, H 4.5, S 5.9 %. Calc. para C₁₆H₂₄O₃SPAu: C 36.6, H 4.6, S 6.1 %). MS (FAB): *m/z* 1154 (3 %), [(AuPEt₃)₃-*o*-mpspa]⁺; 977 (68), [(AuPEt₃)₃S]⁺; 859 (8), [(AuPEt₃)₂AuS]⁺; 839 (100), [(AuPEt₃)₂-*o*-mpspa]⁺; 662 (10) [(AuPEt₃)₂S]⁺; 524 (3), [M]⁺; 433 (20), [Au(PEt₃)₂]⁺ y 315 (44), [AuPEt₃]⁺. IR (cm⁻¹): 1725-1674 mf, ν(C=O); 1436 mf, δ(OH); 1244 mf, ν(C-O); 2836 m, ν_s(OCH₃); 1461 mf, 1413 mf, 1381 f ν(PEt₃). RMN (dmso-d₆): ¹H, 12.05 (s, 1H, C(1)OH), 7.68 (s, 1H, C(3)H), 8.56 (d, 1H, C(6)H), 6.97 (st, 2H, C(7)H, C(9)H), 7.24 (st, 1H, C(8)H), 3.79 (s, 3H, OCH₃), 1.83 (m, 6H, H(PCH₂)), 1.08 (m, 9H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 170.1 C(1), 119.2 C(2), 133.6 C(3), 125.3 C(4), 156.9 C(5), 110.3 C(6), 130.1 C(7), 128.2 C(8), 128.9 C(9), 55.3 C(OCH₃), 17.2 (d, J(C-P) = 34.1 (PCH₂)), 8.9 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 38.5 (s). RMN (CDCl₃): ¹H, δ - (s, 1H, C(1)OH), 8.25 (s, 1H, C(3)H), 8.70 (d, 1H, C(6)H), 6.86 (st, 1H, C(7)H, C(9)H), 7.00 (st, 1H, C(8)H), 3.82 (s, 3H, OCH₃), 1.75 (m, 6H, H(PCH₂)) 1.16 (m, 9H, H(PCH₃)).

[Au(PEt₃)(H-*p*-mpspa)] (76). H₂-*p*-mpspa (0.090 g, 4.32·10⁻⁴ moles), AuPEt₃Cl (0.150 g, 4.3·10⁻⁴ moles), etanol (8 cm³), KOH (0.024g, 4.3·10⁻⁴ moles), H₂O (1 cm³), aceite amarillo. Rendimiento: 85 %. (Encontrado: C 36.8, H 4.8, S 6.3 %. Calc. para C₁₆H₂₄O₃SPAu: C 36.6, H 4.6, S 6.1 %). MS (FAB): *m/z* 977 (100 %), [(AuPEt₃)₃S]⁺; 859 (5) [(AuPEt₃)₂AuS]⁺; 839 (2), [(AuPEt₃)₂-*p*-mpspa]⁺; 662 (4), [(AuPEt₃)₂S]⁺; 433 (11), [Au(PEt₃)₂]⁺ y 315 (18), [AuPEt₃]⁺. IR (cm⁻¹): 1720 f, ν(C=O); - δ(OH); 1252 mf, ν(C-O); 2835 d, ν_s(OCH₃); 1456 m, 1417 m, 1380 d, ν(PEt₃). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 12.30 (sa, 1H, C(1)OH), 7.42 (s, 1H, C(3)H), 8.04 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.90 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 1.83 (m, 6H, H(PCH₂)), 1.07 (m, 9H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 170.8 C(1), 129.3 C(2), 134.1 C(3), 130.9 C(4), 131.9 C(5) y C(9), 113.1 C(6) y C(8), 158.5 C(7), 55.1 C(OCH₃), 17.3 (d, J(C-P) = 33.4 (PCH₂)), 9.0 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 41.5 (s), 54.8 (s).

[Au(PEt₃)(H-*o*-hpspa)] (77). H₂-*o*-hpspa (0.084 g, 4.3.10⁻⁴ moles), AuPEt₃Cl (0.150 g, 4.3.10⁻⁴ moles), etanol (8 cm³), KOH (0.024g, 4.3.10⁻⁴ moles), H₂O (1 cm³), sólido naranja. Rendimiento: 80 %. (Encontrado: C 34.9, H 4.1, S 5.9 %. Calc. para C₁₅H₂₂O₃SPAu: C 35.3, H 4.3, S 6.3 %). MS (FAB): *m/z* 977 (100%), [(AuPEt₃)₃S]⁺; 859 (8) [(AuPEt₃)₂AuS]⁺; 825 (33), [(AuPEt₃)₂-*o*-hpspa]⁺; 662 (11), [(AuPEt₃)₂S]⁺; 510 (12), [M]⁺; 433 (22), [Au(PEt₃)₂]⁺ y 315 (68), [AuPEt₃]⁺. IR (cm⁻¹): 1715 mf, 1689 m, ν(C=O); 1484 m, δ(OH); 1246 m, ν(C-O); 1451 f, 1413 m, 1383 m, ν(PEt₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 12.20 (sa, 1H, C(1)OH), 8.06 (s, 1H, C(3)H), 8.22 (s, 1H, C(5)OH), 7.07 (d, 1H, C(6)H), 7.27 (st, 1H, C(7)H), 6.72 (st, 1H, C(8)H), 7.50 (d, 1H, C(9)H), 1.89 (m, 6H, H(PCH₂)), 1.11 (m, 9H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 170.1 C(1), 123.3 C(2), 126.6 C(3), 125.1 C(4), 155.9 C(5), 116.3 C(6), 129.3 C(7), 118.0 C(8), 129.7 C(9), 18.2 (d, J(C-P) = 34.1 (PCH₂)), 10.0 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 37.2 (s).

[Au(PEt₃)(H-*p*-hpspa)] (78). H₂-*p*-hpspa (0.084 g, 4.3.10⁻⁴ moles), AuPEt₃Cl (0.150 g, 4.3.10⁻⁴ moles), etanol (8 cm³), KOH (0.024g, 4.3.10⁻⁴ moles), H₂O (1 cm³), Sólido amarillo. Rendimiento: 92%. (Encontrado: C 34.9, H 4.0, S 5.9 %. Calc. para C₁₅H₂₂O₃SPAu: C 35.3, H 4.3, S 6.3 %). MS (FAB): *m/z* 977 (40 %), [(AuPEt₃)₃S]⁺; 859 (4) [(AuPEt₃)₂AuS]⁺; 825 (50), [(AuPEt₃)₂-*p*-hpspa]⁺; 662 (7), [(AuPEt₃)₂S]⁺; 510 (50), [M]⁺; 433 (29), [Au(PEt₃)₂]⁺ y 315 (100), [AuPEt₃]⁺. IR (cm⁻¹): 1687 f, ν(C=O); 1435 f, δ(OH); 1271 mf, ν(C-O); 1452 f, 1413 d, 1383 f, ν(PEt₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ - (s, 1H, C(1)OH), 7.41 (s, 1H, C(3)H), 7.94 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.73 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 9.74 (s, 1H, OH), 1.84 (m, 6H, H(PCH₂)), 1.04 (m, 9H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 171.0 C(1), 127.8 C(2), 129.6 C(3), 134.8 C(4), 132.1 C(5) y C(9), 114.6 C(6) y C(8), 157.2 C(7), 17.2 (d, J(C-P) = 34.1 (PCH₂)), 8.9 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 38.3 (s), 52.0 (s).

[Au(PEt₃)(HdiBr-*o*-hpspa)] (79). H₂diBr-*o*-hpspa (0.151 g, 4.3.10⁻⁴ moles), AuPEt₃Cl (0.150 g, 4.3.10⁻⁴ moles), etanol (8 cm³), KOH (0.024g, 4.3.10⁻⁴ moles), H₂O (1 cm³), sólido amarillo. Rendimiento: 95 %. (Encontrado: C 26.8, H 3.0, S 4.6%. Calc. para C₁₅H₂₀O₃SBr₂PAu: C 27.0, H 3.0, S 4.8 %). MS (FAB): *m/z* 982 (5 %), [(AuPEt₃)₂-diBr-*o*-hpspa]⁺; 977 (100), [(AuPEt₃)₃S]⁺; 666 (3), [M]⁺; 662 (20), [(AuPEt₃)₂S]⁺; 433 (46), [Au(PEt₃)₂]⁺ y 315 (83), [AuPEt₃]⁺. IR (cm⁻¹): 1734 f, ν(C=O); 1439 m, δ(OH); 1244 m, ν(C-O); 1449 m, 1414 d, 1384 d, ν(PEt₃). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 13.00 (s, 1H, C(1)OH), 7.77 (s, 1H, C(3)H), 9.80 (s, 1H, C(5)OH), 7.87 (s, 1H, C(7)H), 7.66 (s, 1H, C(9)H), 1.82 (m, 6H, H(PCH₂)), 1.15 (m, 9H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 169.8 C(1), 123.1 C(2), 132.9 C(3), 127.2 C(4), 151.0 C(5), 110.5 C(6), 136.8 C(7), 113.6 C(8), 134.2 C(9), 18.7 (d, J(C-P) = 33.4 (PCH₂)), 9.7 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 35.5 (s).

[Au(PEt₃)(Hfspa)] (80). H₂fspa (0.073 g, 4.3.10⁻⁴ moles), AuPEt₃Cl (0.150 g 4.3.10⁻⁴ moles), etanol (8 cm³), KOH (0.024g, 4.3.10⁻⁴ moles), H₂O (1 cm³), aceite marrón. Rendimiento: 80 %. (Encontrado: C 31.9, H 4.2, S 6.6 %. Calc. para C₁₃H₂₀O₃SPAu: C 32.2, H 4.1, S 6.6 %). MS (FAB): *m/z* 977 (50 %), [(AuPEt₃)₃S]⁺; 859 (6) [(AuPEt₃)₂AuS]⁺; 799 (83), [(AuPEt₃)₂fspa]⁺; 662 (5), [(AuPEt₃)₂S]⁺; 484 (48), [M]⁺; 433 (24), [Au(PEt₃)₂]⁺ y 315 (100), [AuPEt₃]⁺. IR (cm⁻¹): 1720-1675 mf, ν(C=O); 1475 f, δ(OH); 1255 mf, ν(C-O); 1456 f, 1412 f, 1381 f, ν(PEt₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ - (s, 1H, C(1)OH), 7.65 (s, 1H, C(3)H), 7.41 (d, 1H, C(5)H) 6.58 (t, 1H, C(6)H) 7.44 (d, 1H, C(7)H), 1.86 (m, 6H, H(PCH₂)), 1.10 (m, 9H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 170.5 C(1), 123.6 C(2), 132.7 C(3), 153.2 C(4), 114.1 C(5), 112.8 C(6), 143.2 C(7), 18.1 (d, J(C-P) = 34.5 (PCH₂)), 9.8 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 41.1 (s), 55.1 (s). RMN (CDCl₃): ¹H, - (s, 1H, C(1)OH), δ 7.89 (s, 1H, C(3)H), 7.68 (d, 1H, C(5)H) 6.52 (t, 1H, C(6)H) 7.45 (d, 1H, C(7)H), 1.78 (m, 6H, H(PCH₂)), 1.12 (m, 12H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 169.3 C(1), 125.6 C(2), 128.5 C(3), 152.9 C(4), 115.2 C(5), 111.9 C(6), 143.0 C(7), 18.0 (d, J(C-P) = 33.8 (PCH₂)), 8.9 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 36.6 (s), 55.1 (s).

[Au(PEt₃)(Htspa)] (81). H₂tspa (0.08 g, 4.3·10⁻⁴ moles), AuPEt₃Cl (0.150 g 4.3·10⁻⁴ moles), etanol (8 cm³), KOH (0.024g, 4.3·10⁻⁴ moles), H₂O (1 cm³), aceite amarillo. Rendimiento: 85 %. (Encontrado: C 31.0, H 4.3, S 12.5 %. Calc. para C₁₃H₂₀O₂S₂PAu: C 31.2, H 4.0, S 12.8 %). MS (FAB): *m/z* 977 (13 %), 859 (4) [(AuPEt₃)₂AuS]⁺; [(AuPEt₃)₃S]⁺; 815 (48), [(AuPEt₃)₂tspa]⁺; 662 (6), [(AuPEt₃)₂S]⁺; 499 (11), [M]⁺; 433 (20), [Au(PEt₃)₂]⁺ y 315 (74), [AuPEt₃]⁺. IR (cm⁻¹): 1721-1707 mf, ν(C=O); 1497 m, δ(OH); 1259 f, ν(C-O); 1455 f, 1413 f, 1381 m, ν(PEt₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ - (s, 1H, C(1)OH), 7.88 (s, 1H, C(3)H), 7.40 (d, 1H, C(5)H) 7.10 (t, 1H, C(6)H), 7.57 (d, 1H, C(7)H), 1.83 (m, 6H, H(PCH₂)), 1.11 (m, 9H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 169.9 C(1), 129.9 C(2), 131.3 C(3), 140.1 C(4), 130.3 C(5), 126.1 C(6), 128.6 C(7), 17.3 (d, J(C-P) = 34.1 (PCH₂)), 8.9 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 38.3 (s), 52.2 (s). RMN (CDCl₃): ¹H, δ - (s, 1H, C(1)OH), 8.27 (s, 1H, C(3)H), 7.45 (d, 1H, C(5)H) 7.10 (t, 1H, C(6)H), 7.49 (d, 1H, C(7)H), 1.78 (m, 6H, H(PCH₂)), 1.12 (m, 9H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 169.0 C(1), 124.6 C(2), 134.6 C(3), 140.8 C(4), 132.8 C(5), 126.1 C(6), 129.1 C(7), 17.9 (d, J(C-P) = 34.2 (PCH₂)), 8.9 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 36.9 (s), 58.1 (s).

[Au(PEt₃)(H-*o*-pyspa)] (82). H₂-*o*-pyspa (0.078 g, 4.3·10⁻⁴ moles), AuPEt₃Cl (0.150 g, 4.3·10⁻⁴ moles), etanol (8 cm³), KOH (0.024g, 4.3·10⁻⁴ moles), H₂O (1 cm³), aceite naranja. Rendimiento: 87%. (Encontrado: C 33.6, H 4.0, N 2.6, S 6.2 %. Calc. para C₁₄H₂₁O₂SNPAu: C 33.9, H 4.3, N 2.8, S 6.5 %). MS (FAB): *m/z* 977 (100 %), [(AuPEt₃)₃S]⁺; 859 (9), [(AuPEt₃)₂AuS]⁺; 810 (8), [(AuPEt₃)₂-*o*-pyspa]⁺; 662 (3), [(AuPEt₃)₂S]⁺; 495 (12), [M]⁺; 433 (28), [Au(PEt₃)₂]⁺ y 315 (34), [AuPEt₃]⁺. IR (cm⁻¹): 1669 f, ν (C=O); 1432 f, δ(OH); 1252 m, ν(C-O); 1455 mf, 1414 m, 1361 f, ν(PEt₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ - (s, 1H, C(1)OH), 7.45 (s, 1H, C(3)H), 8.52 (d, 1H, C(5)H), 7.74 (st, 1H, C(6)H), 7.12 (st, 1H, C(7)H), 8.60 (d, 1H, C(8)H), 1.84 (m, 6H, H(PCH₂)), 1.08 (m, 9H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 171.1 C(1), 142.2 C(2), 135.3 C(3), 156.4 C(4), 148.9 C(5), 132.1 C(6), 121.0 C(7), 124.2 C(8), 17.3 (d, J(C-P) = 34.1 (PCH₂)), 8.9 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 37.3 (s).

[Au(PEt₃)(Hcpa)] (83). H₂cpa (0.067 g, 4.3·10⁻⁴ moles), AuPEt₃Cl (0.150 g, 4.3·10⁻⁴ moles), etanol (8 cm³), KOH (0.024g, 4.3·10⁻⁴ moles), H₂O (1 cm³), aceite marrón. Rendimiento: 85 %. (Encontrado: C 33.2, H 5.0, S 6.5 %. Calc. para C₁₃H₂₄O₂SPAu: C 33.0, H 5.1, S 6.8 %). MS (FAB): *m/z* 977 (100 %), [(AuPEt₃)₃S]⁺; 859 (11), [(AuPEt₃)₂S]⁺; 786 (14), [(AuPEt₃)₂cpa]⁺; 662 (6), [(AuPEt₃)₂S]⁺; 472 (2), [M]⁺; 433 (16), [Au(PEt₃)₂]⁺ y 315 (28), [AuPEt₃]⁺. IR (cm⁻¹): 1699 f, ν(C=O); - δ(OH); 1210 f, ν(C-O); 1452 m, 1409 m, 1383 m, ν(PEt₃); 2875 m, ν(CH₂)_s; 2962 m, ν(CH₂)_a. RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ - (s, 1H, C(1)OH), 3.50 (m, 2H, C(4)H₂), 1.60 (m, 2H, C(5)H₂), 1.60 (m, 2H, C(6)H₂), 3.50 (m, 2H, C(7)H₂), 1.87 (m, 6H, H(PCH₂)), 1.10 (m, 9H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 171.8 C(1), 122.6 C(2), 151.6 C(3), 36.4 C(4), 28.2 C(5), 26.3 C(6), 34.6 C(7), 18.1 (d, J(C-P) = 33.4 (PCH₂)), 8.9 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 38.5 (s).

5.2.3 Síntesis de los complejos $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{L}]$

Los compuestos de este tipo se prepararon por adición de la correspondiente disolución del ácido sulfanilcarboxílico y NaOH en H_2O /metanol sobre AuPEt_3Cl disuelto en metanol en relación molar 1:2. Tras 1 hora de agitación se eliminó el disolvente en el rotavapor, o bien, se dejaron evaporar las aguas madres, obteniéndose sólidos en algunos casos, que se lavaron con H_2O destilada y se secaron a vacío. En los casos en los que se obtuvo un aceite, este se disolvió en cloroformo, se filtró y se eliminó el disolvente en el rotavapor obteniéndose un aceite que se secó a vacío.

$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{pspa}]$ (84). H_2pspa (0.038 g, $2.1 \cdot 10^{-4}$ moles), AuPEt_3Cl (0.150 g $4.3 \cdot 10^{-4}$ moles), metanol (8 cm^3), NaOH (0.017 g, $4.3 \cdot 10^{-4}$ moles), H_2O (1 cm^3), sólido amarillo. Rendimiento: 86 %. (Encontrado: C 30.9, H 4.8, S 3.9 %. Calc. para $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{SP}_2\text{Au}_2$: C 31.2, H 4.5, S 4.0 %). MS (FAB): m/z 1123 (13 %), $[(\text{AuPPh}_3)_3\text{pspa}]^+$; 977 (100), $[(\text{AuPEt}_3)_3\text{S}]^+$; 859 (14) $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{AuS}]^+$; 808 (39), $[\text{M}]^+$; 662 (4), $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{S}]^+$; 433 (71), $[\text{Au}(\text{PEt}_3)_2]^+$ y 315 (66), $[\text{AuPEt}_3]^+$. IR y Raman (R) (cm^{-1}): 1573 mf, 1595 mf (R), $\nu_a(\text{CO}_2)$; 1336 f, $\nu_s(\text{CO}_2)$; 1454 f, 1415 m, 1381 m, $\nu(\text{PEt}_3)$. RMN (dmsO-d_6): ^1H , δ 7.43 (s, 1H, C(3)H), 8.05 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 7.36 (t, 2H, C(6)H, C(8)H) 7.25 (m, 1H, C(7)H), 1.92 (m, 12H, H(PCH₂)), 1.09 (m, 18H, H(PCH₃)); ^{13}C , δ 170.9 C(1), 127.4 C(2), 136.8 C(3), 134.4 C(4), 133.6 C(5) y C(9), 127.7 C(6) y C(8), 130.2 C(7), 16.9 (d, J(C-P) = 37.0 (PCH₂)), 8.9 (PCH₃); ^{31}P { ^1H }, δ 31.2 (s). RMN (CDCl_3): ^1H , δ 8.03 (s, 1H, C(3)H), 8.17 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 7.37 (m, 2H, C(6)H, C(8)H) 7.23 (m, 1H, C(7)H), 1.81 (m, 12, H(PCH₂)), 1.20 (m, 18H, H(PCH₃)); ^{13}C , δ - C(1), 127.8 C(2), 139.7 C(3), 136.6 C(4), 131.4 C(5), 127.7 C(6), 128.3 C(7), 18.0 (d, J(C-P) = 35.4 (PCH₂)), 8.9 (PCH₃); ^{31}P { ^1H }, δ 33.6 (s). Se obtuvieron cristales adecuados para su estudio mediante difracción de RX de la lenta evaporación de las aguas madres que resultaron ser $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{pspa}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**84·3H₂O**).

$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{Clpspa}]$ (85). H_2Clpspa (0.046 g, $2.1 \cdot 10^{-4}$ moles), AuPEt_3Cl (0.150 g, $4.3 \cdot 10^{-4}$ moles), metanol (8 cm^3), NaOH (0.017 g, $4.3 \cdot 10^{-4}$ moles), H_2O (1 cm^3), sólido amarillo pálido. Rendimiento: 82 %. (Encontrado: C 29.6, H 4.0, S 3.7 %. Calc. para $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{SClP}_2\text{Au}_2$: C 29.9, H 4.2, S 3.8 %). MS (FAB): m/z 1157 (15 %), $[(\text{AuPPh}_3)_3\text{Clpspa}]^+$; 977 (67), $[\text{Au}(\text{PEt}_3)_2]^+$; 859 (15) $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{AuS}]^+$; $[(\text{AuPEt}_3)_3\text{S}]^+$; 842 (25), $[\text{M}]^+$; 662 (7), $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{S}]^+$; 433 (100), $[\text{Au}(\text{PEt}_3)_2]^+$ y 315 (87), $[\text{Au}(\text{PEt}_3)]^+$. IR y Raman (R) (cm^{-1}): 1587 mf, 1585 mf (R), $\nu_a(\text{CO}_2)$; 1346 f, $\nu_s(\text{CO}_2)$; 1458 f, 1413 m, 1380 f, $\nu(\text{PEt}_3)$. RMN (dmsO-d_6): ^1H , δ 7.57 (s, 1H, C(3)H), 7.44 (d, 1H, C(6)H), 7.33 (t, 1H, C(7)H), 7.24 (t, 1H, C(8)H), 8.20 (d, 1H, C(9)H), 1.86 (m, 12H, H(PCH₂)), 1.08 (m, 18H, H(PCH₃)); ^{13}C , δ 169.7 C(1), 126.2 C(2), 132.9 C(3), 139.3 C(4), 135.7 C(5), 129.0 C(6), 129.2 C(7), 128.6 C(8), 131.4 C(9), 17.3 (d, J(C-P) = 33.6 (PCH₂)), 9.0 (PCH₃). RMN (CDCl_3): ^1H , δ 7.98 (s, 1H, C(3)H), 7.32 (d, 1H, C(6)H), 7.21 (st, 1H, C(7)H), 7.14 (m, 1H, C(8)H), 7.82 (d, 1H, C(9)H), 1.79 (m, 12H, H(PCH₂)), 1.13 (m, 18H, H(PCH₃)); ^{13}C , δ 170.2 C(1), 126.8 C(2), 134.4 C(3), 136.4 C(4), 134.1 C(5), 128.8 C(6), 128.4 C(7), 125.7 C(8), 132.1 C(9), 17.9 (d, J(C-P) = 34.8 (PCH₂)), 9.0 (PCH₃); ^{31}P { ^1H }, δ 34.6 (s).

[(AuPEt₃)₂-o-mpspa] (86). H₂-o-mpspa (0.045 g, 2.1.10⁻⁴ moles), AuPEt₃Cl (0.150 g, 4.3.10⁻⁴ moles), metanol (8 cm³), NaOH (0.017 g, 4.3.10⁻⁴ moles), H₂O (1 cm³), sólido amarillo. Rendimiento: 84 %. (Encontrado: C 31.2, H 4.2, S 3.4 %. Calc. para C₂₂H₃₈O₃SP₂Au₂: C 31.5, H 4.6, S 3.8 %). MS (FAB): *m/z* 1153 (15 %), [(AuPPh₃)₃-o-mpspa]⁺; 977 (84), [Au(PEt₃)₂]⁺; 859 (13) [(AuPEt₃)₂AuS]⁺; [(AuPEt₃)₃S]⁺; 838 (52), [M]⁺; 662 (22), [(AuPEt₃)₂S]⁺; 433 (89), [Au(PEt₃)₂]⁺ y 315 (100), [AuPEt₃]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1594 mf, 1592 f (R), ν_a(CO₂); 1358 f, 1325 m (R), ν_s(CO₂); 2834 d, ν_s(OCH₃); 1457 mf, 1412 m, 1382 f, ν(PEt₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.59 (s, 1H, C(3)H), 8.31 (d, 1H, C(6)H), 6.89 (st, 1H, C(7)H), 7.13 (st, 1H, C(8)H), 6.79 (d, 1H, C(9)H), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 1.85 (m, 12H, H(PCH₂)), 1.08 (m, 18H, H(PCH₃)); ¹³C, δ - C(1), 119.1 C(2), - C(3), 125.0 C(4), 157.5 C(5), 110.0 C(6), 129.9 C(7), 127.0 C(8), 127.2 C(9), 55.0 C(OCH₃), 17.1 (d, J(C-P) = 34.9 (PCH₂)), 8.9 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 36.6 (s).

[(AuPEt₃)₂-p-mpspa] (87). H₂-p-mpspa (0.045 g, 2.1.10⁻⁴ moles), AuPEt₃Cl (0.150 g, 4.3.10⁻⁴ moles), metanol (8 cm³), NaOH (0.017 g, 4.3.10⁻⁴ moles), H₂O (1 cm³), aceite amarillo. Rendimiento: 85 %. (Encontrado: C 31.7, H 4.4, S 3.5 %. Calc. para C₂₂H₃₈O₃SP₂Au₂: C 31.5, H 4.6, S 3.8 %). MS (FAB): *m/z* 977 (45 %), [(AuPEt₃)₃S]⁺; 859 (12) [(AuPEt₃)₂AuS]⁺; 838 (30), [M]⁺; 524 (3) [(AuPEt₃)H-p-mpspa]⁺; 433 (62), [Au(PEt₃)₂]⁺ y 315 (100), [AuPEt₃]⁺. IR (cm⁻¹): 1603 mf, ν_a(CO₂); 1319 f, ν_s(CO₂); 2834 m, ν_s(OCH₃); 1455 mf, 1415 mf, 1380 m, ν(PEt₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.65 (s, 1H, C(3)H), 7.76 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.95 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 3.77 (s, 3H, OCH₃), 1.83 (m, 12H, H(PCH₂)), 1.07 (m, 18H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 168.5 C(1), 129.4 C(2), 135.6 C(3), 130.9 C(4), 131.6 C(5) y C(9), 113.2 C(6) y C(8), 158.5 C(7), 55.0 C(OCH₃), 17.3 (d, J(C-P) = 34.9 (PCH₂)), 8.9 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 36.2 (s).

[(AuPEt₃)₂-o-hpspa] (88). H₂-o-hpspa (0.042 g, 2.1.10⁻⁴ moles), AuPEt₃Cl (0.150 g, 4.3.10⁻⁴ moles), metanol (8 cm³), NaOH (0.017 g, 4.3.10⁻⁴ moles), H₂O (1 cm³), sólido naranja. Rendimiento: 91 %. (Encontrado: C 30.1, H 4.0, S 3.6 %. Calc. para C₂₁H₃₆O₃SP₂Au₂: C 30.6, H 4.4, S 3.9 %). MS (FAB): *m/z* 1139 (7 %), [(AuPPh₃)₃-o-hpspa]⁺; 977 (100), [(AuPEt₃)₃S]⁺; 859 (13), [(AuPEt₃)₂AuS]⁺; 824 (13), [M]⁺; 662 (17), [(AuPEt₃)₂S]⁺; 433 (47), [Au(PEt₃)₂]⁺ y 315 (45), [AuPEt₃]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1595 f, 1595 f (R), ν_a(CO₂); 1335 m, 1327 m (R), ν_s(CO₂); 1450 mf, 1413 f, 1381 f, ν(PEt₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.57 (s, 1H, C(3)H), 8.08 (1, 1H, C(5)OH), 6.80 (d, 1H, C(6)H), 6.95 (st, 1H, C(7)H), 6.72 (st, 1H, C(8)H), 8.15 (d, 1H, C(9)H), 1.87 (m, 12H, H(PCH₂)), 1.09 (m, 18H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 169.6 C(1), 120.8 C(2), 125.1 C(3), 127.0 C(4), 155.8 C(5), 116.3 C(6), 129.8 C(7), 118.7 C(8), 126.6 C(9), 18.0 (d, J(C-P) = 34.9 (PCH₂)), 8.9 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 36.7 (s). Se obtuvieron cristales adecuados para difracción de RX de la lenta evaporación de una disolución de dms_o-d₆.

[(AuPEt₃)₂-p-hpspa] (89). H₂-p-hpspa (0.042 g, 2.1.10⁻⁴ moles), AuPEt₃Cl (0.150 g, 4.3.10⁻⁴ moles), metanol (8cm³), NaOH (0.017 g, 4.3.10⁻⁴ moles), H₂O (1 cm³), sólido amarillo. Rendimiento: 76 %. (Encontrado: C 30.1, H 4.6 S 3.6 %. Calc. para C₂₁H₃₆O₃SP₂Au₂: C 30.6, H 3.4, S 3.9 %). MS (FAB): *m/z* 1139 (11 %), [(AuPPh₃)₃-p-hpspa]⁺; 977 (65), [(AuPEt₃)₃S]⁺; 859 (9), [(AuPEt₃)₂AuS]⁺; 824 (45), [M]⁺; 662 (9), [(AuPEt₃)₂S]⁺; 433 (100), [Au(PEt₃)₂]⁺ y 315 (93), [AuPEt₃]⁺. IR (cm⁻¹): 1565 mf, ν_a(CO₂); 1334 f, ν_s(CO₂); 1453 mf, 1416 m, 1382 m, ν(PEt₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.28 (s, 1H, C(3)H), 7.76 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.67 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 9.46 (s, 1H, C(7)OH), 1.90 (m, 12H, H(PCH₂)), 1.09 (m, 18H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 172.8 C(1), 128.3 C(2), 129.9 C(3), 132.4 C(4), 130.7 C(5) y C(9), 114.2 C(6) y C(8), 155.2C(7), 17.3 (d, J(C-P) = 33.7 (PCH₂)), 9.1 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 39.1 (s), 54.2 (s). RMN (CDCl₃) ¹H, δ 7.96 (s, 1H, C(3)H), 7.63 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.99 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 9.71 (s, 1H, C(7)OH), 1.81 (m, 12H,

H(PCH₂)), 1.26 (m, 18H, H(PCH₃)); ³¹P {¹H}, δ 30.9 (s). Se obtuvieron cristales de [(AuPEt₃)₂-*p*-hpspa]·3H₂O (**89·3H₂O**), de la lenta evaporación de una disolución metanol/acetona.

[(AuPEt₃)₂-diBr-*o*-hpspa] (90). H₂diBr-*o*-hpspa (0.045 g, 2.1·10⁻⁴ moles), AuPEt₃Cl (0.150 g, 4.3·10⁻⁴ moles), metanol (8 cm³), NaOH (0.017 g, 4.3·10⁻⁴ moles), H₂O (1 cm³), sólido naranja. Rendimiento: 85 %. (Encontrado: C 25.9, H 3.6, S 3.4 %. Calc. para C₂₁H₃₄O₃SBr₂P₂Au₂: C 25.7, H 23.5, S 3.2 %). MS (FAB): *m/z* 977 (100%), [(AuPEt₃)₃S]⁺; 982 (2), [M]⁺; 662 (13), [(AuPEt₃)₂S]⁺; 433 (18), [Au(PEt₃)₂]⁺ y 315 (18), [AuPEt₃]⁺. IR (cm⁻¹): 1577 mf, ν_a(CO₂); 1316 m, ν_s(CO₂); 1439 m, 1401 f, 1383 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.78 (s, 1H, C(3)H), 10.01 (s, 1H, C(5)OH), 7.92 (d, 1H, C(7)H), 7.69 (d, 1H, C(9)H), 1.90 (m, 12H, H(PCH₂)), 1.09 (m, 18H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 170.2 C(1), 120.1 C(2), 133.3 C(3), 126.2 C(4), 150.5 C(5), 110.8 C(6), 139.0 C(7), 112.9 C(8), 133.9 C(9), 17.6 (d, J(C-P) = 33.3 (PCH₂)), 9.1 (PCH₃). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 7.79 (s, 1H, C(3)H), 9.91 (s, 1H, C(5)OH), 7.62 (s, 1H, C(7)H), 7.32 (s, 1H, C(9)H), 1.83 (m, 12H, H(PCH₂)), 1.17 (m, 18H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 169.6 C(1), 124.7 C(2), 133.8 C(3), 126.8 C(4), 150.0 C(5), 110.0 C(6), 139.5 C(7), 111.7 C(8), 136.5 C(9), 18.7 (d, J(C-P) = 33.4 (PCH₂)), 9.7 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 35.5 (s).

[(AuPEt₃)₂fspa] (91). H₂fspa (0.037 g, 2.1·10⁻⁴ moles), AuPEt₃Cl (0.150 g 4.3·10⁻⁴ moles), metanol (8 cm³), NaOH (0.017 g, 4.3·10⁻⁴ moles), H₂O (1 cm³), aceite marrón. Rendimiento: 86 %. (Encontrado: C 28.3, H 4.7, S 3.9 %. Calc. para C₁₉H₃₄O₃SP₂Au₂: C 28.6, H 4.3, S 4.0 %). MS (FAB): *m/z* 1113 (24 %), [(AuPPh₃)₃fspa]⁺; 977 (66), [(AuPEt₃)₃S]⁺; 859 (11), [(AuPEt₃)₂AuS]⁺; 798 (46), [M]⁺; 662 (6), [(AuPEt₃)₂S]⁺; 482 (3), [(AuPEt₃)Hfspa]⁺; 433 (100), [Au(PEt₃)₂]⁺ y 315 (76), [AuPEt₃]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1580 mf, 1599 f (R), ν_a(CO₂); 1476 m, 1478 f (R), ν_s(CO₂); 1456 m, 1416 m, 1379 m, ν(PET₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.59 (s, 1H, C(3)H), 7.18 (d, 1H, C(5)H), 6.61 (t, 1H, C(6)H), 7.69 (d, 1H, C(7)H), 1.85 (m, 12H, H(PCH₂)), 1.07 (m, 18H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 168.0 C(1), 126.0 C(2), 129.9 C(3), 152.0 C(4), 113.4 C(5), 112.1 C(6), 143.4 C(7), 17.7 (d, J(C-P) = 34.5 (PCH₂)), 9.4 (PCH₃); RMN (CDCl₃): ¹H, δ 8.0 (s, 1H, C(3)H), 7.11 (d, 1H, C(5)H), 6.45 (t, 1H, C(6)H), 7.40 (d, 1H, C(7)H), 1.83 (m, 12H, H(PCH₂)), 1.19 (m, 18H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 169.0 C(1), 116.1 C(2), 128.4 C(3), 152.9 C(4), 112.3 C(5), 111.7 C(6), 142.9 C(7), 18.0 (d, J(C-P) = 35.3 (PCH₂)), 8.9 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 33.7 (s), 53.7 (s).

[(AuPEt₃)₂tspa] (92). H₂tspa (0.041 g, 2.1·10⁻⁴ moles), AuPEt₃Cl (0.150 g 4.3·10⁻⁴ moles), metanol (8 cm³), NaOH (0.017 g, 4.3·10⁻⁴ moles), H₂O (1 cm³), Sólido amarillo pálido. Rendimiento: 74 %. (Encontrado: C 27.9, H 4.6, S 7.6 %. Calc. para C₁₉H₃₄O₂S₂P₂Au₂: C 28.0, H 4.2, S 7.9 %). MS (FAB): *m/z* 1129 (20 %), [(AuPPh₃)₃tspa]⁺; 977 (80), [(AuPEt₃)₃S]⁺; 859 (11), [(AuPEt₃)₂AuS]⁺; 814 (54), [M]⁺; 662 (8), [(AuPEt₃)₂S]⁺; 433 (100), [Au(PEt₃)₂]⁺ y 315 (82), [AuPEt₃]⁺. IR (cm⁻¹): 1571 mf, ν_a(CO₂); 1455 f, 1416 m, 1379 m, ν(PET₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.86 (s, 1H, C(3)H), 7.31 (d, 1H, C(5)H), 7.08 (t, 1H, C(6)H), 7.50 (d, 1H, C(7)H), 1.89 (m, 12H, H(PCH₂)), 1.11 (m, 18H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 169.7 C(1), 126.4 C(2), 128.9 C(3), 141.5 C(4), 128.0 C(5), 125.9 C(6), 127.1 C(7), 17.2 (d, J(C-P) = 35.1 (PCH₂)), 9.00 (PCH₃). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 8.16 (s, 1H, C(3)H), 7.25 (d, 1H, C(5)H), 6.96 (t, 1H, C(6)H), 7.27 (d, 1H, C(7)H), 1.76 (m, 12H, H(PCH₂)) 1.01 (m, 18H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 171.3 C(1), 128.9 C(2), 132.2 C(3), 141.3 C(4), 132.2 C(5), 126.0 C(6), 127.0 C(7), 18.0 (d, J(C-P) = 35.3 (PCH₂)), 8.9 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 34.0 (s), 53.9(s). Se obtuvieron cristales adecuados para difracción de RX de la lenta evaporación de las aguas madres que resultaron ser [(AuPPh₃)₂tspa]·3H₂O (**92·3H₂O**).

[(AuPEt₃)₂-*o*-pyspa] (93). H₂-*o*-pyspa (0.039 g, 2.1·10⁻⁴ moles), AuPEt₃Cl (0.150 g, 4.3·10⁻⁴ moles), metanol (8 cm³), NaOH (0.017 g, 4.3·10⁻⁴ moles), H₂O (1 cm³), aceite naranja. Rendimiento: 74 %. (Encontrado: C 30.0, H 4.7, N 1.9, S 3.6 %. Calc. para C₂₀H₃₅O₂SNP₂Au₂ C 29.7, H 4.4, N 1.7, S 3.9 %). MS (FAB): *m/z* 1124 (2 %), [(AuPEt₃)₃-*o*-pyspa]⁺; 977 (23), [(AuPEt₃)₃S]⁺; 859 (3), [(AuPEt₃)₂AuS]⁺; 809 (10), [M]⁺; 662 (6), [(AuPEt₃)₂S]⁺; 495 (4), [(AuPEt₃)H-*o*-pyspa]⁺; 433 (100), [Au(PEt₃)₂]⁺ y 315 (44), [AuPEt₃]⁺. IR (cm⁻¹): 1580 mf, 1556 mf, ν_a(CO₂); 1380 f, ν_s(CO₂); 1454 mf, 1431 f, 1380 f, ν(PEt₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.47 (s, 1H, C(3)H), 8.55 (d, 1H, C(5)H), 7.78 (st, 1H, C(6)H), 7.20 (st, 1H, C(7)H), 8.63 (d, 1H, C(8)H), 1.90 (m, 12H, H(PCH₂)), 1.08 (m, 18H, H(PCH₃)); ¹³C, δ 170.6 C(1), 138.9 C(2), 135.5 C(3), 155.6 C(4), 149.0 C(5), 133.8 C(6), 121.6 C(7), 124.5 C(8), 17.0 (d, J(C-P) = 36.3 (PCH₂)), 8.9 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 35.7 (s).

[(AuPEt₃)₂cpa] (94). H₂cpa (0.034 g, 2.1·10⁻⁴ moles), AuPEt₃Cl (0.150 g, 4.3·10⁻⁴ moles), metanol (8 cm³), NaOH (0.017 g, 4.3·10⁻⁴ moles), H₂O (1 cm³), aceite marrón, Rendimiento: 73 %. (Encontrado: C 28.5, H 4.9, N 4.7, S 4.3 %. Calc. para C₁₉H₃₈O₂SP₂Au₂: C, 29.0; H, 5.0; S, 4.0 %). MS (FAB): *m/z* 1101 (7 %), [(AuPEt₃)₃cpa]⁺; 977 (100), [(AuPEt₃)₃S]⁺; 859 (13), [(AuPEt₃)₂AuS]⁺; 786 (68), [M]⁺; 662 (7), [(AuPEt₃)₂S]⁺; 471 (3), [(AuPEt₃)Hcpa]⁺; 433 (38), [Au(PEt₃)₂]⁺ y 315 (56), [AuPEt₃]⁺. IR (cm⁻¹): 1554 mf, ν_a(CO₂); 1341 f, ν_s(CO₂); 1452 mf, 1411 mf, 1380 mf, ν(PEt₃); 2875 d, ν(CH₂)_s; 2962 d, ν(CH₂)_a. RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 2.68 (m, 2H, C(4)H₂), 1.58 (m, 2H, C(5)H₂), 1.58 (m, 2H, C(6)H₂), 2.58 (m, 2H, C(7)H₂), 1.89 (m, 12H, H(PCH₂)), 1.08 (m, 18H, H(PCH₃)); ¹³C δ 169.8 C(1), 122.1 C(2), 151.6 C(3), 36.1 C(4), 27.2 C(5), 25.5 C(6), 34.4 C(7), 17.2 (d, J(C-P) = 34.1 (PCH₂)), 8.9 (PCH₃); ³¹P {¹H}, δ 36.2 (s).

5.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

5.3.1 Determinación de puntos de fusión

Los puntos de fusión de los compuestos sólidos se determinaron como se describe en el Capítulo 2 de esta memoria. Los resultados obtenidos se especifican en la síntesis de cada compuesto.

5.3.2 Análisis químico

Se determinaron de acuerdo con lo descrito en el Capítulo 2. Los resultados experimentales obtenidos, junto con los valores teóricos que se requieren para las distintas estequiometrías propuestas, se reflejan en la síntesis de cada compuesto.

5.3.3 Solubilidad

Una vez caracterizados, se estudió la solubilidad de los complejos en disolventes de diferente constante dieléctrica. Los resultados se recogen en la Tabla 5.1.

5.3.4 Espectros de masas

Los espectros FAB se realizaron de acuerdo con lo descrito en el Capítulo 3. Los resultados obtenidos se especifican en la síntesis de cada compuesto y los espectros se recogen en el apéndice.

5.3.5 Espectroscopia IR

Los espectros se registraron como se describe en el Capítulo 2. Los datos de mayor significación se indican en el apartado de síntesis utilizando para la intensidad de las bandas las abreviaturas **mf** = muy fuerte; **f** = fuerte; **m** = media; **d** = débil; **h** = hombro y **a** = ancha. Estos espectros se recogen en el apéndice.

5.3.6 Espectroscopia Raman

Los espectros se registraron tal y como se describe en el Capítulo 2. Los datos de mayor significación se indican en el apartado de síntesis y los espectros se recogen en el apéndice.

5.3.7 Espectroscopia de RMN

Los espectros de RMN se registraron de acuerdo con lo descrito en el Capítulo 3. Los resultados obtenidos se indican en la síntesis de cada compuesto y los espectros se recogen en el apéndice.

Tabla 5.1. Solubilidad de los compuestos **73-94** en algunos disolventes comunes.

Compuesto	Agua	MeOH	EtOH	Acetona	DMSO	CHCl ₃	Et ₂ O
[Au(PEt ₃)(Hpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[Au(PEt ₃)(HClpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[Au(PEt ₃)(H- <i>o</i> -mpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[Au(PEt ₃)(H- <i>p</i> -mpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[Au(PEt ₃)(H- <i>o</i> -hpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[Au(PEt ₃)(H- <i>p</i> -hpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[Au(PEt ₃)(H-diBr- <i>o</i> -hpspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[Au(PEt ₃)(Hfspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[Au(PEt ₃)(Htspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[Au(PEt ₃)(H- <i>o</i> -pyspa)]	I	S	S	S	S	S	I
[Au(PEt ₃)(Hcpa)]	I	S	S	S	S	S	I
[(AuPEt ₃) ₂ pspa]	I	S	S	S	S	S	I
[(AuPEt ₃) ₂ Clpspa]	I	S	S	S	S	S	I
[(AuPEt ₃) ₂ - <i>o</i> -mpspa]	I	S	S	S	S	S	I
[(AuPEt ₃) ₂ - <i>p</i> -mpspa]	I	S	S	S	S	S	I
[(AuPEt ₃) ₂ - <i>o</i> -hpspa]	I	S	S	S	S	S	I
[(AuPEt ₃) ₂ - <i>p</i> -hpspa]	I	S	S	S	S	S	I
[(AuPEt ₃) ₂ -diBr- <i>o</i> -hpspa]	I	S	S	S	S	S	I
[(AuPEt ₃) ₂ fspa]	I	S	S	S	S	S	I
[(AuPEt ₃) ₂ tspa]	I	S	S	S	S	S	I
[(AuPEt ₃) ₂ - <i>o</i> -pyspa]	I	S	S	S	S	S	I
[(AuPEt ₃) ₂ cspa]	I	S	S	S	S	S	I

I = insoluble; PS = parcialmente soluble; S = soluble.

5.3.8 Difracción de rayos X

Los datos cristalográficos de los compuestos [(AuPEt₃)₂pspa]·3H₂O (**84·3H₂O**), [(AuPEt₃)₂-*o*-hpspa] (**88**), [(AuPEt₃)₂-*p*-hpspa]·3H₂O (**89·3H₂O**) y [(AuPEt₃)₂tspa]·3H₂O (**92·3H₂O**) se tomaron a 293 K en un difractómetro Bruker Smart CCD con radiación Mo-Kα (λ= 0.71073Å).

Un resumen de los datos cristalográficos y de refinamiento más relevantes se recoge en la Tabla 5.2. Se efectuaron correcciones para los efectos de Lorentz, polarización^[1] y absorción.^[2]

En la estructura de (**84·3H₂O**) no se localizaron los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua por lo que los enlaces hidrógeno deben describirse sobre la base de las distancias O···O.

En la estructura de (**88**) los grupos etilo de los fragmentos trietilfosfina se encuentran desordenados; el hidrógeno del O(3) fue refinado.

En la estructura del complejo (**89·3H₂O**) no se localizaron los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua por lo que los enlaces hidrógeno deben describirse sobre la base de las distancias O···O.

En la estructura de (**92·3H₂O**) el grupo tiofeno está desordenado (dos posiciones). De nuevo, no fue posible localizar los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua.

Tabla 5.2. Datos cristalográficos para: [(AuPEt₃)₂pspa]·3H₂O (**84·3H₂O**), [(AuPEt₃)₂-*o*-hpspa] (**88**), [(AuPEt₃)₂-*p*-hpspa]·2MeOH (**89·2MeOH**) y [(AuPEt₃)₂tspa]·3H₂O (**92·3H₂O**).

Compuesto	[(AuPEt ₃) ₂ pspa]·3H ₂ O (84·3H₂O)	[(AuPEt ₃) ₂ - <i>o</i> -hpspa] (88)	[(AuPEt ₃) ₂ - <i>p</i> -hpspa]·3H ₂ O (89·3H₂O)	[(AuPEt ₃) ₂ tspa]·3H ₂ O (92·3H₂O).
Fórmula empírica	C ₂₁ H ₃₆ Au ₂ O ₅ P ₂ S ₂	C ₂₁ H ₃₄ O ₃ SAu ₂ P ₂	C ₂₁ H ₄₄ Au ₂ O ₆ P ₂ S	C ₁₉ H ₄₀ Au ₂ O ₅ P ₂ S ₂
Masa molecular	856.43	822.42	888.52	868.50
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/m	P2(1)/n	P-1	C2/m
a (Å)	15.0355(16)	11.1140(9)	10.818(2)	14.9284(11)
b (Å)	15.9279(16)	15.3963(13)	11.155(2)	15.9503(12)
c (Å)	13.5192(14)	16.2397(13)	13.509(3)	13.3470(13)
α (°)	90	90	111.044(4)	90
β (°)	117.178(2)	108.265(2)	105.415(3)	116.077(2)
γ (°)	90	90	92.047(4)	90
Volumen (Å ³)	2880.2(5)	2638.8(4)	1451.0(5)	2854.6(4)
Z	4	4	2	4
Densidad calculada (Mg/m ³)	1.975	2.070	2.011	2.021
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	10.385	11.325	10.312	10.550
Tamaño del cristal (mm ³)	0.28 x 0.22 x 0.22	0.39 x 0.27 x 0.26	0.20 x 0.40 x 0.40	0.10 x 0.12 x 0.25
Intervalo de θ para los datos (°)	1.69-28.00	1.87-28.00	1.97-27.98	1.70-28.03
	-14 ≤ h ≤ 19	-14 ≤ h ≤ 14	-13 ≤ h ≤ 14,	-19 ≤ h ≤ 13
Intervalo de los índices	-20 ≤ k ≤ 20,	-16 ≤ k ≤ 20,	-14 ≤ k ≤ 10,	-18 ≤ k ≤ 21
	-17 ≤ l ≤ 17	-21 ≤ l ≤ 14	-17 ≤ l ≤ 16	-15 ≤ l ≤ 17
Reflexiones medidas	7741	16979	8039	7720
Reflexiones únicas, R	3259 [R(int) = 0.0932]	6283 [R(int) = 0.1033]	5647 [R(int) = 0.0447]	3235 [R(int) = 0.0849]
Final R1, wR2 [I > 2 σ (I)]	0.0520, 0.1034	0.0446, 0.0783	0.0620, 0.1159	0.0485, 0.0948
(Todos los datos)	0.1978, 0.1308	0.1004, 0.0895	0.1370, 0.1530	0.1974, 0.1197

5.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.4.1 Complejos del tipo $[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{HL})]$

Estos complejos se prepararon añadiendo AuPEt_3Cl a una disolución del ácido sulfanilpropenóico adecuado y KOH en etanol y se identificaron inicialmente mediante análisis químico y espectrometría de masas.

Los espectros de masas FAB^+ de los complejos muestran la señal del ión molecular $[\text{M}]^+$ además de otros fragmentos, que, como en sistemas similares,^[3] son indicativos de la ruptura de los enlaces Au-S y Au-P .

Para ninguno de estos compuestos fue posible obtener cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X.

5.4.1.1 Espectroscopia IR y Raman

En todos los espectros IR de los compuestos se observa la desaparición de la banda correspondiente al grupo SH , en concordancia con la desprotonación del grupo y la coordinación del átomo de Au en esta posición. En general, la banda C=O se localiza en torno a 1720 cm^{-1} excepto en el caso del complejo $[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{H-}o\text{-pyspa})]$, en donde se sitúa en 1669 cm^{-1} y presenta una intensidad fuerte en IR. La banda de flexión en el plano del grupo OH se sitúa en torno a 1450 cm^{-1} , con una intensidad media o fuerte en IR. Por último, la banda de tensión del grupo C-O aparece en torno a 1250 cm^{-1} con intensidad fuerte o muy fuerte en IR excepto para los complejos $[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{H-}o\text{-hpspa})]$, $[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})]$ y $[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{H-}o\text{-pyspa})]$ en los que la intensidad es media.

La similitud espectral sugiere que en todos los complejos los fragmentos HL presentan un comportamiento coordinativo similar; este comportamiento, además, sería análogo al de los complejos $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$ descritos en el Capítulo 3 de esta memoria.

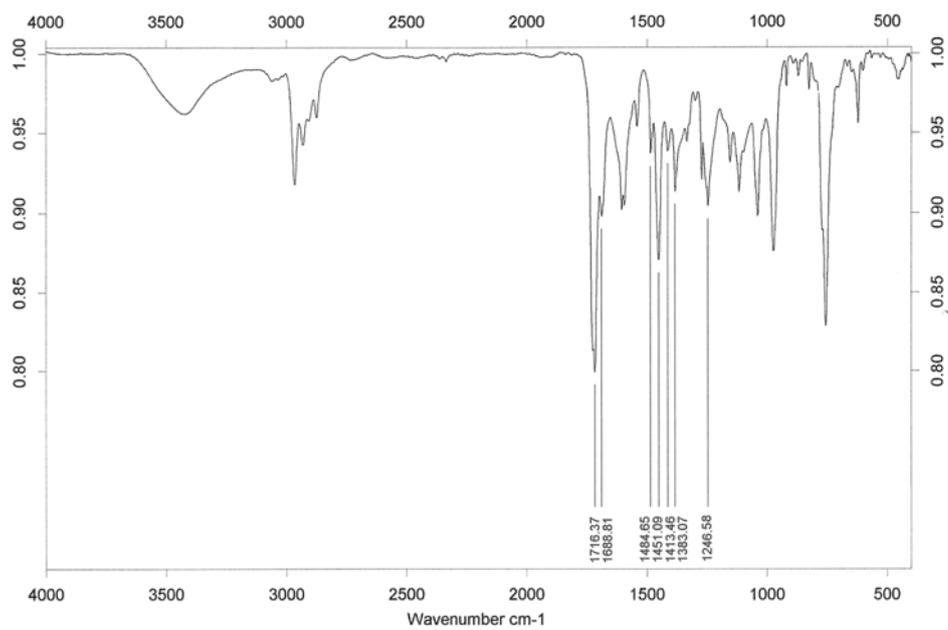


Fig.5.1. Espectro IR de [Au(PEt₃)(H-*o*-hpspa)].

Tabla 5.3. Frecuencias IR (cm^{-1}) más significativas para los complejos $[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{HL})]$.

Compuestos	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{OH})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu_s(\text{O}-\text{CH}_3)$	$\nu_a(\text{CH}_2)$	$\nu_s(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{PEt}_3)$
$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{Hpspa})]$	1720 mf *	1494 m	1261 mf	–	–	–	1454 mf, 1413 f, 1381 f
$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{HClpspa})]$	1766, 1722 mf	1472, 1414 mf	1260 mf	–	–	–	1456 mf, 1414 mf, 1381 mf
$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{H-}o\text{-mpspa})]$	1725-1674 mf	1436 mf	1244 mf	2836 m	–	–	1461 mf, 1413 mf, 1381 f
$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{H-}p\text{-mpspa})]$	1720 f	–	1252 mf	2835 d	–	–	1456 m, 1417 m, 1380 d
$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{H-}o\text{-hpspa})]$	1715mf, 1689 m	1484 m	1246 m	–	–	–	1451 f, 1413 m, 1383 m
$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{H-}p\text{-hpspa})]$	1687 f	1435 f	1271 mf	–	–	–	1452 f, 1413 d, 1383 f
$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})]$	1734 f	1439 m	1244 m	–	–	–	1449 m, 1414 d, 1384 d
$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{Hfspa})]$	1720-1675 mf	1475 f	1255 mf	–	–	–	1456 f, 1412 f, 1381 f
$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{Htspa})]$	1721-1707 mf	1497 m	1259 f	–	–	–	1455 f, 1413 f, 1381 m
$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{H-}o\text{-pyspa})]$	1669 f	1432 f	1252 m	–	–	–	1455 mf, 1414 m, 1361 f
$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{Hcpa})]$	1699 f	–	1210 f	–	2962 m	2875 m	1452 m, 1409 m, 1383 m

* mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil

5.4.1.2. Espectroscopia de RMN

Como disolventes se utilizaron dms o -d $_6$ y CDCl $_3$. Los datos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P para cada uno de los complejos se recogen en el apartado de síntesis.

5.4.1.2.1. Espectros de RMN de ^1H

La asignación de estos espectros se llevo a cabo sobre la base de los datos obtenidos mediante experimentos de ^1H y bidimensionales ^1H - ^1H COSY.

La existencia de la señal ancha en torno a 13 ppm, está en concordancia con la no desprotonación del grupo CO $_2$ H; esta señal no aparece en los espectros de alguno de los complejos preparados, debido, probablemente, al intercambio con el deuterio del disolvente. Los espectros no presentan la señal correspondiente a C(2)SH, en concordancia con la desprotonación del grupo SH y la unión del metal al átomo de S; en el caso de [Au(PET $_3$)(H-*o*-pyspa)], no aparece la señal correspondiente al grupo NH, lo que indicaría su desprotonación y la evolución del ligando a la forma tiol con la correspondiente coordinación del metal en este grupo. Por efecto de la coordinación, las señales se ven desplazadas respecto a las señales de los ligandos libres. La señal correspondiente al protón C(3)H se desplaza a campo alto respecto de la correspondiente señal en el espectro del ligando libre, excepto para los complejos [Au(PET $_3$)(H-*o*-hpspa)], [Au(PET $_3$)(Hfspa)] y [Au(PET $_3$)(H-*o*-pyspa)]. En todos los espectros, aparecen las señales correspondientes a PET $_3$, localizándose como multipletes en torno a 1.05 (CH $_3$) y 1.80 ppm (CH $_2$).

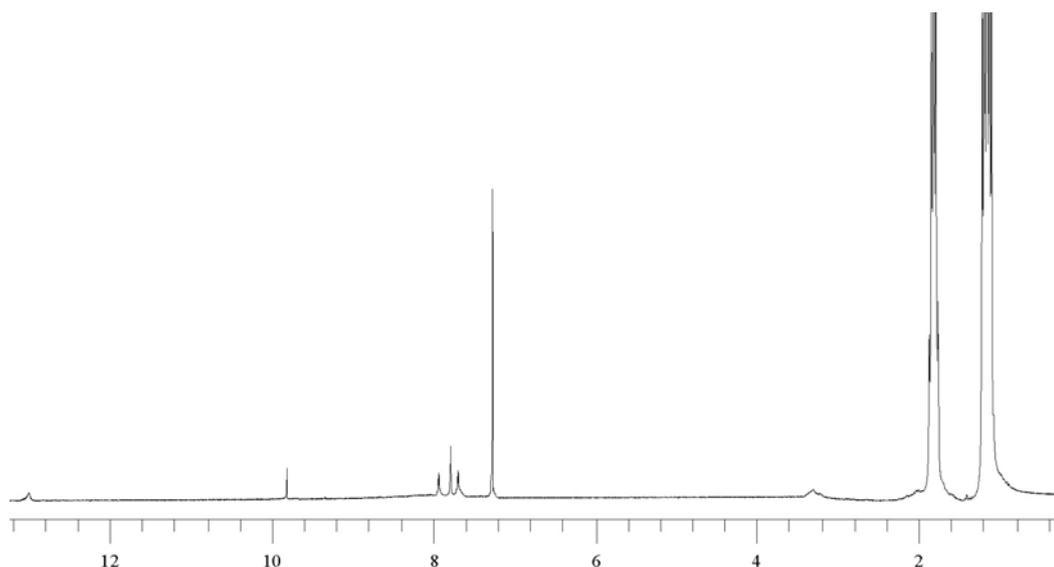


Fig.5.2. Espectro de RMN de ^1H de $[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})]$ (CDCl_3).

5.4.1.2.2. Espectros de RMN de ^{13}C

La asignación de las señales de estos espectros se llevo a cabo como se describe en el apartado 2.4.2.3.2 del Capítulo 2.

En todos lo espectros estudiados las posiciones de las señales sufren modificaciones respecto a los ligandos libres. De nuevo, como ocurría en los compuestos de trifenilfosfina, en el caso de $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{H-}o\text{-pyspa})]$, la señal correspondiente a C(2) se apantalla de manera considerable mientras que C(3) se desapantalla como consecuencia de la evolución del ligando hacia la forma tiol y la coordinación del átomo de Au.

Para el resto de los espectros estudiados, la señal del carbono C(3) se desplaza a campo alto y la del carbono (C1), a campo bajo, (excepto para el C(1) en $[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{HClpspa})]$ y el C(3) en $[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{Hfspa})]$). Estos datos vendrían a corroborar la S-coordinación confirmada anteriormente. Las señales de los carbonos de PEt_3 un singlete intenso en torno a 9 ppm (CH_3) y un doblete en torno a 17 ppm (CH_2), están desplazadas respecto a las señales de AuPEt_3Cl lo que se atribuye a la coordinación del átomo de S al átomo de Au. La señal correspondiente a CH_2 aparece como un doblete debido a su acoplamiento con el fósforo.

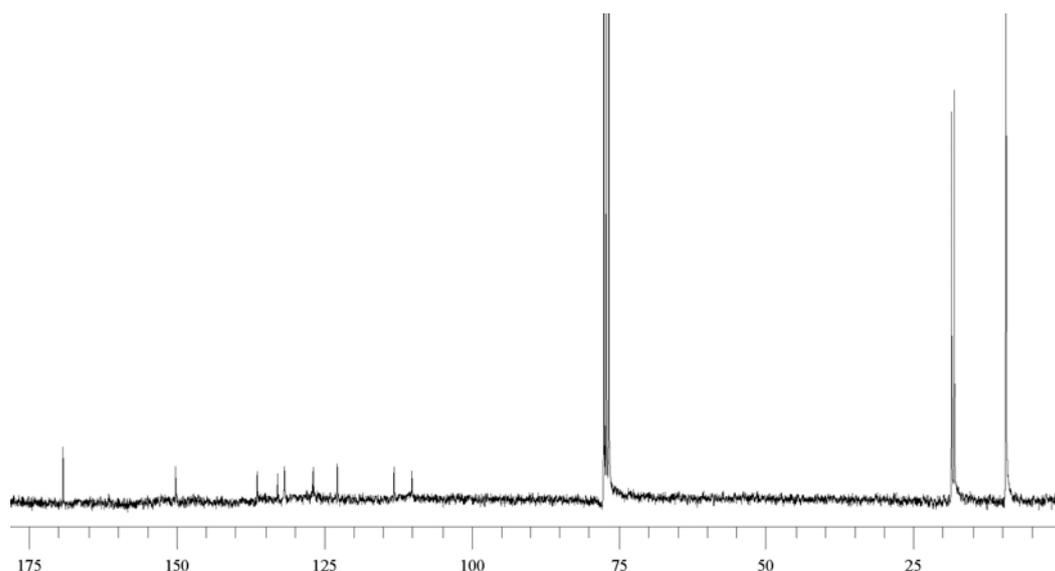


Fig.5.3. Espectro de RMN de ^{13}C de $[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})]$ (CDCl_3).

5.4.1.2.3. Espectros de RMN de ^{31}P

Los espectros se registraron en $\text{dms}\text{-}d_6$ y CDCl_3 . Todos los complejos poseen una señal singlete en torno a 36 ppm que está próxima a la señal de trietilfosfina de otros complejos que contienen fragmentos S-Au-P.^[4-6] En alguno de los espectros se observa una señal singlete, débil, en torno a 55 ppm que se corresponde con el óxido de trietilfosfina, OPEt_3 .^[5,6] En ningún caso se observa la señal correspondiente a PEt_3 libre.^[6,7]

5.4.2 Complejos del tipo $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{L}]$

Estos complejos se prepararon añadiendo una disolución de AuPEt_3Cl , en relación molar 2:1, sobre una disolución del ligando apropiado y NaOH en metanol.

Al igual que en el caso de los complejos de tipo $[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{HL})]$ los espectros de masas FAB^+ muestran la señal del ión molecular $[\text{M}]^+$ además de otros fragmentos, que, como en sistemas similares,^[3] son indicativos de la ruptura de los enlaces Au-S y Au-P.

Se lograron obtener cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X de los compuestos $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{pspa}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**84**·**3H₂O**), $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-}o\text{-hpspa}]$ (**88**), $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-}p\text{-hpspa}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**89**·**3H₂O**) y $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{tspa}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**92**·**3H₂O**). A continuación se describen estas estructuras.

5.4.2.1 Descripción de las estructuras

5.4.2.1.1 $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{pspa}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**84**·**3H₂O**), $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-}p\text{-hpspa}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**89**·**3H₂O**) y $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{tspa}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**92**·**3H₂O**)

Aunque existen ligeras diferencias entre ellas sus similitudes son considerables, por lo que se discutirán conjuntamente.

Las estructuras **84**·**3H₂O** y **92**·**3H₂O** son monoclinicas C2/m, y ambas son isoestructurales a pesar de la distinta naturaleza del ligando. La estructura de **89**·**3H₂O** es triclinica P-1. Las tres contienen unidades dimeras $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{L}]_2$, que pueden considerarse constituidas por dos monómeros que se unen mediante interacciones Au(I)-Au(I) y moléculas de agua.

En la unidad $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{pspa}]$ (**Fig. 5.4**) los dos átomos de oro poseen entornos coordinativos equivalentes. Cada uno se une al átomo de S del grupo sulfanil y a un átomo de P de la trietilfosfina; además, la orientación del grupo carboxilato permite que ambos átomos de Au interaccionen débilmente con el átomo O(1) (Au-O(1) 2.992(14) Å, valor inferior a la suma de los radios de Van der Waals, 3.20 Å).^[8] La Tabla 5.4 muestra los parámetros estructurales más significativos.

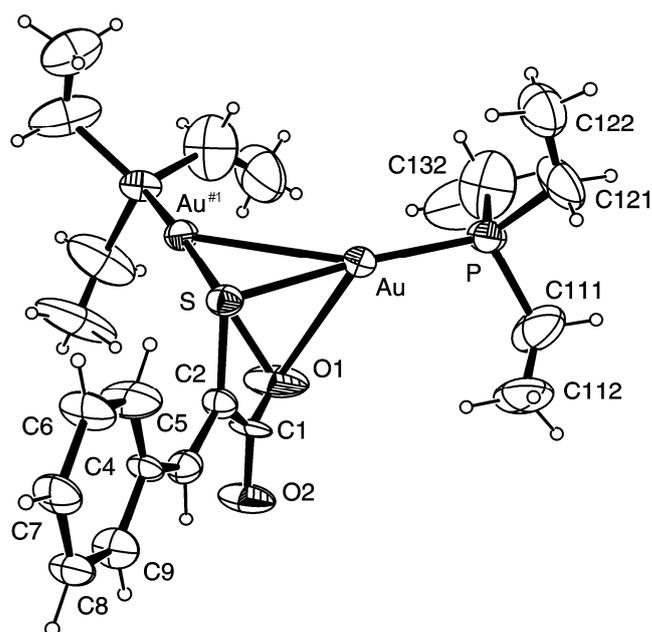


Fig. 5.4. Estructura cristalina de la unidad [(AuPET₃)₂pspa].

Las distancias Au···Au dentro de la unidad (Au-Au#1 3.1997(11) Å) son inferiores a la suma de los radios de van der Waals (3.70 Å)^[8] pero, además, las existentes entre una unidad y la vecina (Au-Au#2 3.2376(12) Å) también lo son, por lo que la estructura puede describirse como dimérica del tipo Au₄S₂ y representarse como en la **Fig. 5.5**, donde los grupos etilo de la fosfina han sido omitidos para mayor claridad.

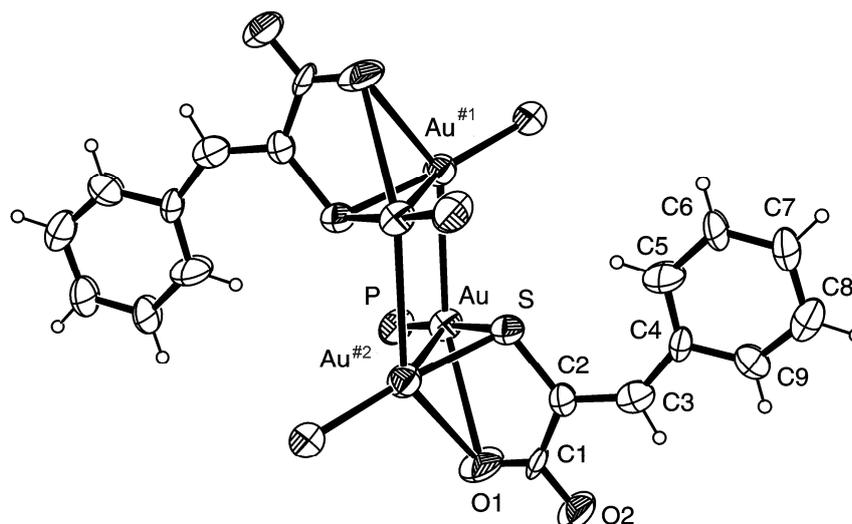
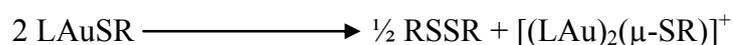


Fig. 5.5. Representación estructural de $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{pspa}]_2$.

Este fragmento estructural Au_4S_2 que mantiene unidos a los 4 átomos de P, enlazando cada uno de ellos a un átomo de Au, se encuentra descrito en la bibliografía para un reducido número de tiolatos. Sin embargo, que sepamos, en ninguno de ellos está presente PEt_3 como ligando fosfina, lo que introduce un interés adicional vinculado con el fármaco auranofín.

El compuesto, trietilfosfina (2,3,4,6-tetra-O-acetil- β -1-D-tipiranoaurato-S) oro (I), $[\text{Au}(\text{PEt}_3)\text{tatg}]$, es un monómero lipofílico que contiene^[9] un centro de Au(I) enlazado a un átomo de S (2.29 Å) y a otro de P (2.26 Å) en un entorno aproximadamente lineal (S-Au-P: 174°). A pesar de estos enlaces fuertes con el tiolato y la fosfina, auranofín sufre un número considerable de reacciones de intercambio de ligando.^[10-12] *In vivo*,^[10] el ligando tiolato se pierde rápidamente, seguido por el más lento desplazamiento de la fosfina que se oxida a Et_3PO .

Además de estas reacciones de intercambio se estudió recientemente^[13] una reacción de oxidación que da lugar a la formación de compuestos dinucleares según:



Donde L = PEt_3 , PMe_3 y SR = tatg

A partir de reacciones de este tipo fue posible aislar y estudiar estructuralmente el derivado $[(\text{AuPMe}_3)_2(\mu\text{-tatg})]_2(\text{NO}_3)_2$. En su estructura se comprueba que el derivado dinuclear dimeriza formando un cluster de 4 átomos de Au similar, aunque con distancias Au-Au ligeramente menores, [3.106(7), 3.171(11) Å], a las presentes en **84·3H₂O**. Nótese, sin embargo, que no contiene PEt₃ sino PMe₃. Distancias Au-Au también ligeramente menores están presentes en $[(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]_2(\text{PF}_6)_2$,^[14] [3.152(1), 3.173(1) Å], $[(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]_2(\text{BF}_4)_2$,^[15] [3.060(1), 3.078(1) Å], y en $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{SCH}_2\text{COO}(\text{AuPPh}_3)]_2(\text{BF}_4)_2$ y $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}]_2(\text{BF}_4)_2$ ^[15] [3.1270(5) y 3.1628(4) Å], los únicos sulfanilcarboxilatos descritos en la bibliografía que contienen este cluster. Ambos compuestos poseen en común con **84·3H₂O** la formación del núcleo Au₄S₂, pero también presentan diferencias remarcables. Así en el primer caso, la existencia de un tercer grupo AuPPh₃ coordinado al grupo carboxilato (Au-O: 2.057(4) Å) hace que este grupo se aleje de los átomos de Au coordinados al S. Por otra parte, en el último compuesto el grupo carboxilato está protonado y sólo interacciona con uno de los átomos de Au (Au-O: 2.778 Å); además, interacciona a través de un enlace hidrógeno F-H-O con el anión tetrafluoroborato presente en la estructura, lo que puede impedir la formación de enlaces hidrógeno entre los grupos COOH del tipo de los discutidos en otros capítulos de esta memoria.

En el cristal de **84·3H₂O**, están presentes moléculas de agua que interaccionan entre si mediante enlaces hidrógeno generándose un cluster de 6 moléculas con una conformación tipo silla similar a la que se encuentra en la estructura hexagonal compacta del cristal de hielo que se denomina hielo I_h. Para la formación de capas bidimensionales de agua, cada molécula debe estar involucrada en tres interacciones de enlace hidrógeno; en este caso, la interacción con los grupos carboxilato de dos unidades $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{pspa}]_2$ vecinas impide la formación de dichas capas, quedando las 6 moléculas de agua confinadas entre las dos moléculas $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{pspa}]_2$.

No ha sido posible localizar los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua, por lo que los enlaces hidrógeno deben describirse en base a las distancias O···O, 2.784(18) Å para O(1W)-O(2W) y 2.80(2) Å para O(2W)-O(2W#3) (#3 = -x+1,y,-z+1). Como comparación, las separaciones O···O encontradas en el hielo I_h (T = 60 K) y en el agua líquida son 2.75 y 2.85 Å respectivamente.^[16,17]

Este cluster se encuentra en la red en la posición c en la terminología Wyckoff (en la intersección del eje binario y el plano perpendicular a él, es decir, en uno de los centros de inversión que posee el grupo C₂/m). El fragmento pspa^{2-} de la unidad dímica se sitúa exactamente en el plano de simetría de forma que los dos fragmentos AuPEt₃ se generan por reflexión en este plano cristalográfico (Fig 5.6).

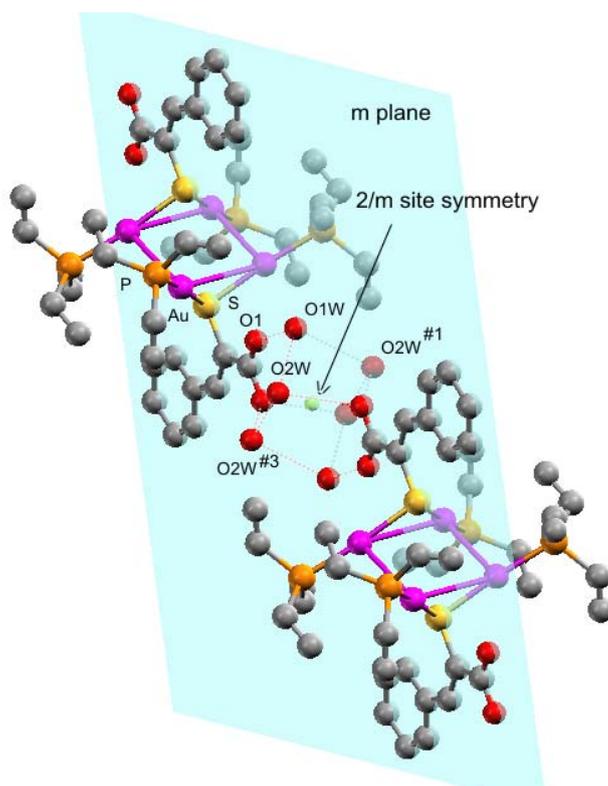


Fig. 5.6. Posición del cluster $(\text{H}_2\text{O})_6$ en una cadena de $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{pspa}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

La repetición de los clusters $(\text{H}_2\text{O})_6$ y de las unidades dimeras da lugar a la formación de cadenas. Además, a una distancia de 2.608 Å del cluster se sitúa un átomo de H de un anillo fenilo que procede de un ligando de una unidad vecina, de forma que el entorno del cluster podría esquematizarse como se indica en la **Fig. 5.7**. Los parámetros C-H \cdots O para esta interacción [C(7)-H(7)...O(1W)#1: 0.93, 2.61, 3.40(3) Å, 143.3°] (#1 = x,y,z-1) y para [C(8)-H(8)...O(2)#2: 0.93, 2.58, 3.48(3) Å, 164.3°] (#2 = -x+1,y,-z) sugieren que su magnitud es apreciable.^[18]

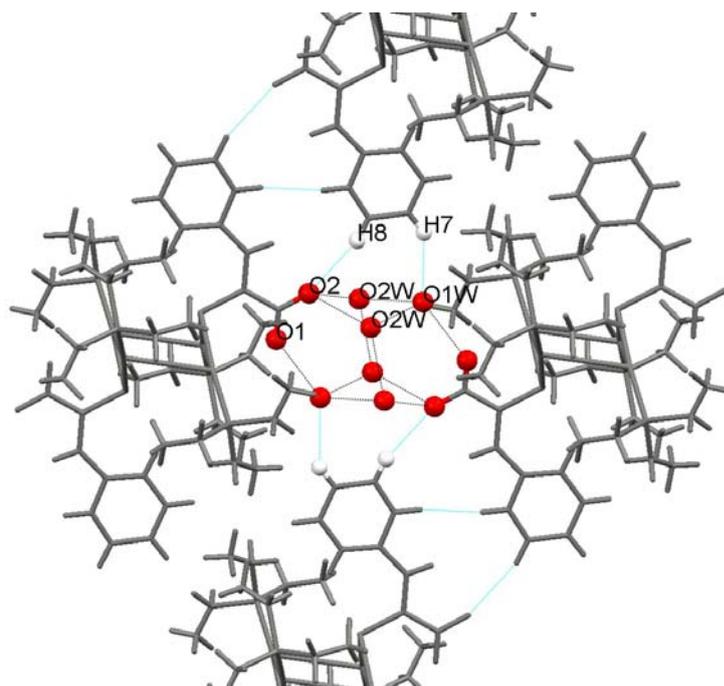


Fig. 5.7. Entorno del cluster $(\text{H}_2\text{O})_6$ en la red de $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{pspa}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Los cristales de $89 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $92 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ contienen, como $84 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, unidades $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{xspa}]_2$ y clusters $(\text{H}_2\text{O})_6$.

El esquema de coordinación general encontrado en $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-}p\text{-hpspa}]$, (**Fig. 5.8**) y en $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{tspa}]$ (**Fig. 5.9**) es similar al encontrado en $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{pspa}]$. Sin embargo, algunas diferencias merecen ser comentadas con más detalle.

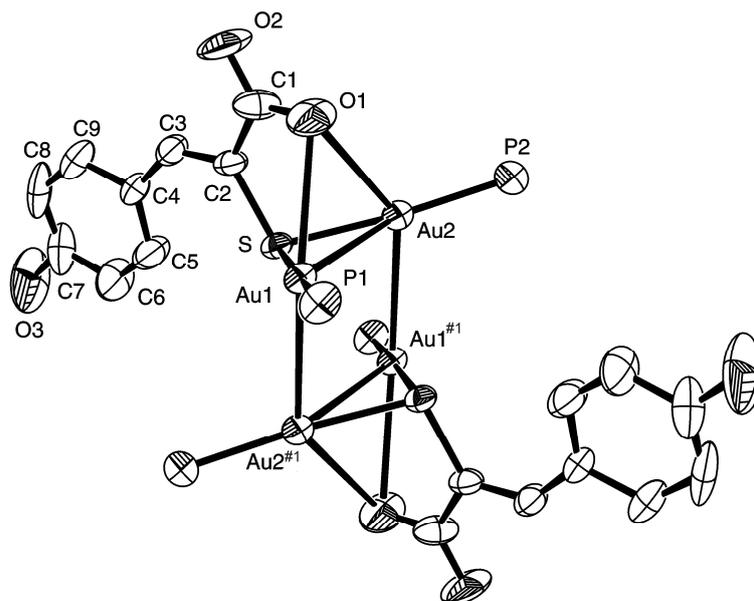


Fig. 5.8. Estructura cristalina de $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-}p\text{-hpspa}]_2$.

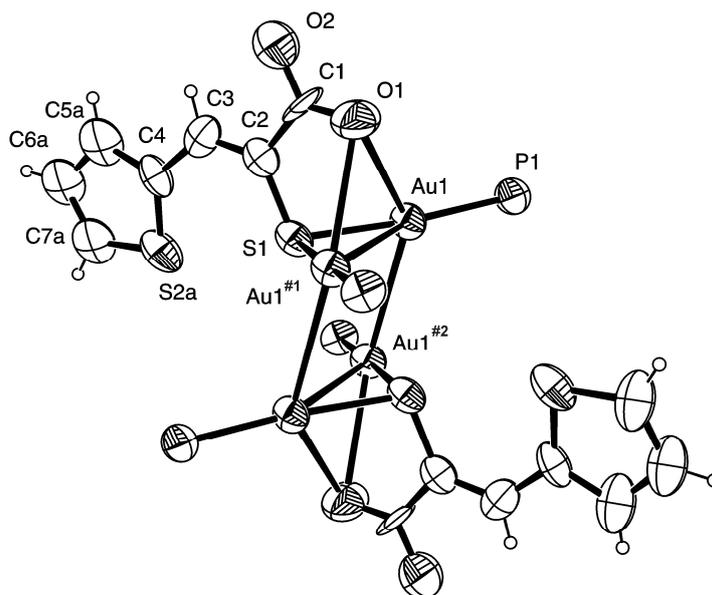


Fig. 5.9. Estructura cristalina de $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{tspa}]_2$. (Sólo se representa una de las posiciones del grupo tiofeno).

Las distancias Au-Au [3.1997(11), 3.2376(12) para **84**·**3H₂O**; 3.2003(9), 3.1871(9) para **89**·**3H₂O** y 3.2423(10) 3.3121(10) Å para **92**·**3H₂O** muestran que la interacción metal-metal de mayor magnitud está presente en **89**·**3H₂O**, siendo además este caso donde el anillo Au₄ está más próximo a un cuadrado regular. Las distancias Au-O [2.992(14) para **84**·**3H₂O**; 2.967(13), 3.037(13) para **89**·**3H₂O** y 2.985(13) Å para **92**·**3H₂O** son menores que la suma de los radios de Van der Waals, (3.20 Å)^[8] y muestran una interacción menor a la encontrada previamente en complejos del tipo [(AuPPh₃)₂xspa].^[19] Las diferencias también afectan al cluster (H₂O)₆, ya que como muestra la **Fig. 5.7**, su entorno es diferente para los 3 cristales. Así, mientras que en los 3 casos los átomos de O del cluster interaccionan con los átomos O(1) y O(2) del grupo carboxilato formando la estructura en cadenas discutida previamente, los contactos con otras cadenas vecinas son diferentes. En **92**·**3H₂O**, además de la interacción C(7)-H(7)...O(1W), [C(7B)-H(7B)...O(1W)#2: 0.93, 2.59, 3.52(10) Å, 179.3°] (#2 = x,y,z-1) y para [C(8)-H(8)...O(2)#2: 0.93, 2.58, 3.48(3) Å, 164.3°] (#2 = -x+1,y,-z) presente también en **84**·**3H₂O** el átomo O(2W)#1 interacciona con un átomo de H de un grupo tritilfosfina [C(121)-H(12B)...O(2W)#1: 0.97, 2.68, 3.60(2) Å, 157.6°] (#1 = -x+1/2,-y+1/2,-z+1). En **89**·**3H₂O** la interacción es con el átomo de H del grupo OH del anillo fenilo del ligando *p*-hpspa [O(3)-H(3)...O(1W)#3: 0.82, 1.79, 2.55(3) Å, 152.4°] (#3 = x,y,z-1), lo que lleva a un entorno para este cluster de 6 átomos de O. Estos entornos diferentes y el empaquetamiento de las estructuras afectan a los parámetros de cada cluster, como se muestra en la tabla 5.6. Los intervalos de las distancias de enlace O...O, de 2.66(3) a 2.83(3), (2.75 Å para el hielo I_h (T = 60 K), 2.85 Å para el agua líquida)^[16,17] y los ángulos [78(8)-92.5(6)°] indican una significativa distorsión del cluster respecto del valor del ángulo tetraédrico ideal del hielo I_h.

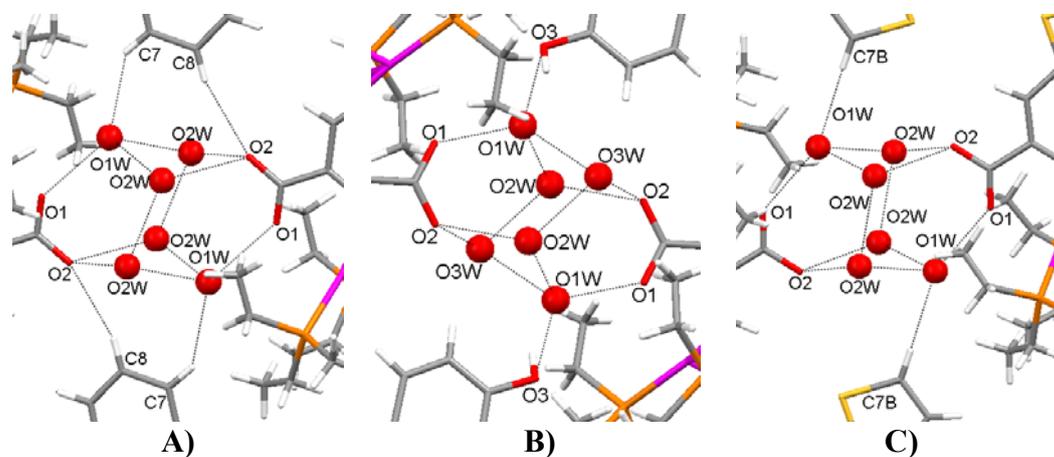


Fig. 5.10. Entorno del cluster (H₂O)₆ en **84**·**3H₂O** (A), **89**·**3H₂O** (B) y **92**·**3H₂O** (C).

Recientemente se han descrito dos ejemplos de clusters $(\text{H}_2\text{O})_6$ con conformación tipo silla y situados entre unidades con átomos metálicos. Uno de ellos es $[\text{Cu}(\text{L})_2][(\text{Mo}(\text{CN})_8)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ($\text{L} = 1,4\text{-bis}(3\text{-aminopropilpiperacina})$),^[20] en donde está enlazado a través de enlaces hidrógeno a especies CN de los fragmentos $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ que lo rodean. El otro es $\text{Li}_6[\text{Ni}_3\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{SO}_4)] \cdot 24\text{HO}$,^[21] en donde el átomo de hidrogeno axial está enlazado por enlace hidrogeno a uno de los átomos de oxígeno terminales del fragmento $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{SO}_4)]$.

Además se han descrito clusters $(\text{H}_2\text{O})_6$ genuinos que se unen mediante enlaces de hidrógeno a otras moléculas de agua generando así estructuras de mayor entidad. Así sucede en $\{[\text{Mn}(\text{cda})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{H}_2\text{cda} = 4\text{-hidroxipiridina-2,6-ácido dicarboxílico}$),^[22] donde el cluster está unido a dos tetrámeros acíclicos para generar una entidad $(\text{H}_2\text{O})_{14}$; en $1,4\text{-}[\text{B}(\text{OH})_2]_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,^[23] los clusters $(\text{H}_2\text{O})_6$ están enlazados a otros de análoga conformación o de tipo bote para originar láminas de agua y en $\text{DAN} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{DAN} = 2,4\text{-dimetil-5-aminobenzo}[\text{b}]\text{-1,8-naftiridina}$),^[24] los clusters se enlazan a través de enlaces hidrógeno originando cintas en las que se fusionan anillos de 4 y 6 miembros.

Finalmente, existen clusters “ $(\text{H}_2\text{O})_6$ ” como los presentes en $[\text{Pr}(\text{pdc})(\text{pdcH})2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ ^[25] y $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{biim})_2(\text{OH}_2)_2(\text{ina})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,^[26] en los que dos de las moléculas de agua están coordinadas al metal y por tanto no están libres. Otro caso interesante se presenta en $[\text{CuL}(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{pOH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_3\text{L} = \text{N,N}'\text{-1,3-diilbis(salicildimino)propan-2-ol}$)^[27] en donde el anillo “ $(\text{H}_2\text{O})_6$ ” está en realidad constituido por dos grupos OH y cuatro moléculas de agua.

Tabla 5.4. Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para [(AuPEt₃)₂pspa]·3H₂O (**84·3H₂O**) y [(AuPEt₃)₂tspa]·3H₂O (**92·3H₂O**).

(a). Entorno de los átomos de Au	84·3H₂O	92·3H₂O
Au-P	2.256(4)	2.261(4)
Au-S	2.349(4)	2.350(4)
Au-O(1)	2.992(14)	2.985(13)
Au-Au#1	3.1997(11)	3.2423(10)
Au-Au#2	3.2376(12)	3.3121(10)
P-Au-S	175.40(16)	175.06(15)
P-Au-O(1)	111.6(3)	110.8(3)
S-Au-O(1)	65.0(3)	66.1(3)
P-Au-Au#1	134.38(13)	135.78(11)
S-Au-Au#1	47.07(9)	46.39(8)
O(1)-Au-Au#1	57.68(16)	57.10(16)
P-Au-Au#2	107.35(12)	108.32(10)
S-Au-Au#2	76.47(11)	75.29(11)
O(1)-Au-Au#2	140.5(3)	140.4(2)
Au#1-Au-Au#2	90.0	90.000(1)
C(2)-S-Au	103.5(5)	104.8(6)
C(2)-S-Au#1	103.5(5)	104.8(6)
Au-S-Au#1	85.86(18)	87.23(17)
C(1)-O(1)-Au	105.4(14)	102.0(15)
O(1W)-O(1)-Au	107.9(7)	112.3(7)
(b). Ligando		
S-C(2)	1.74(2)	1.73(2)
O(1)-C(1)	1.12(2)	1.16(2)
O(2)-C(1)	1.23(2)	1.27(2)
C(1)-C(2)	1.46(3)	1.53(3)
C(2)-C(3)	1.41(2)	1.36(2)
C(3)-C(4)	1.43(2)	1.48(3)
O(2)-C(1)-O(1)	122(2)	123(3)
O(2)-C(1)-C(2)	120(2)	115(2)
O(1)-C(1)-C(2)	118(2)	122(2)
C(3)-C(2)-C(1)	117.5(18)	117(2)
C(3)-C(2)-S	121.4(15)	126.7(17)
C(1)-C(2)-S	121.1(15)	116.1(17)
C(2)-C(3)-C(4)	133.5(19)	127(2)

#1 x,-y+1,z. #2 -x,y,-z.

Tabla 5.5. Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) más significativos para [(AuPEt₃)₂-*p*-hpspa]·3H₂O (**89·3H₂O**).

(a). Entorno de los átomos de Au

Au(1)-P(1)	2.268(4)	P(1)-Au(1)-S	174.57(14)
Au(1)-S	2.350(3)	P(1)-Au(1)-Au(2)	133.84(13)
Au(1)-Au(2)	3.2000(9)	C(2)-S-Au(1)	104.0(5)
Au(1)-O(1)	2.963(13)	P(1)-Au(1)-O(1)	108.4(3)
Au(2)-S	2.347(4)	S-Au(1)-O(1)	67.1(3)
Au(2)-P(2)	2.263(5)	P(1)-Au(1)-Au(2)#1	107.15(12)
Au(2)-O(1)	3.038(14)	S-Au(1)-Au(2)#1	77.83(8)
Au(2)-Au(1)#1	3.1864(9)	S-Au(1)-Au(2)	47.02(9)
		P(2)-Au(2)-S	175.48(14)
		P(2)-Au(2)-O(1)	110.3(3)
		S-Au(2)-O(1)	65.7(3)
		Au(1)-S-Au(2)	85.90(12)
		C(1)-O(1)-Au(2)	104.1(11)
		C(2)-S-Au(2)	105.0(5)
		Au(2)#1-Au(1)-Au(2)	89.86(2)
		S-Au(2)-Au(1)#1	78.02(8)
		P(2)-Au(2)-Au(1)#1	106.30(13)

(b). *p*-hpspa

S-C(2)	1.783(12)	O(1)-C(1)-O(2)	123.0(16)
O(1)-C(1)	1.221(18)	O(1)-C(1)-C(2)	117.6(15)
O(2)-C(1)	1.249(17)	O(2)-C(1)-C(2)	119.2(16)
C(1)-C(2)	1.509(19)	C(3)-C(2)-C(1)	118.2(13)
C(2)-C(3)	1.360(18)	C(3)-C(2)-S	122.7(11)
C(3)-C(4)	1.42(2)	C(1)-C(2)-S	119.1(11)
		C(2)-C(3)-C(4)	133.8(13)

#1 -x+1,-y,-

Tabla 5.6 Parámetros estructurales de los clusters $(\text{H}_2\text{O})_6$, en $84 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $89 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $92 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

	84·3H₂O	92·3H₂O	89·3H₂O
O(1W)-O(2W)	2.784(18)	2.720(19)	2.67(4)
O(2W)-O(2W)#3	2.80(2)	2.83(3)	
O(1W)-O(3W)			2.66(3)
O(2W)-O(3W)#4			2.78(3)
O(2W)#1-O(1W)-O(2W)	81.5(6)	82.1(7)	
O(3W)-O(1W)-O(2W)			78.9(8)
O(2W)#3-O(2W)-O(1W)	89.8(5)	92.5(6)	
O(1W)-O(2W)-O3(W#4)			82.4(9)
O(1W)-O(3W)-O(2W#4)			88.9(8)
#1 x,-y+1,z; #3 -x+1,y,-z+1; #4= 2-x, 1-y, 1-z			

5.4.2.1.2 $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-}o\text{-hpspa}]$ (**88**)

El cristal de $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-}o\text{-hpspa}]$ (**88**) es monoclinico P2(1)/n, y contiene unidades $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-}o\text{-hpspa}]$ que se unen mediante interacciones de enlace hidrógeno. La Fig. 5.11 muestra la estructura de $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-}o\text{-hpspa}]$ y el esquema de numeración empleado. La Tabla 5.7 muestra los parámetros estructurales más significativos.

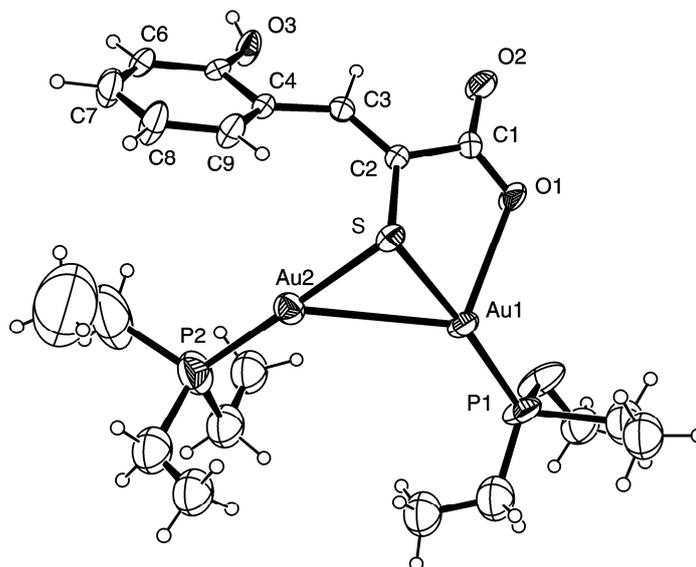


Fig. 5.11. Representación estructural de la unidad $(\text{AuPEt}_3)_2\text{-}o\text{-hpspa}$.

En cada unidad $(\text{AuPEt}_3)_2\text{-}o\text{-hpspa}$ existen dos átomos de oro, Au(1) y Au(2), con entornos coordinativos diferentes. Al igual que ocurría en los derivados del tipo $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{xpsa}]$, Au(2) está unido al átomo de S del grupo sulfanil desprotonado y al átomo de P de PEt_3 mientras que Au(1) está, además, coordinado a un átomo de O del grupo carboxilato Au-O (2.585(5) Å). Esta distancia es significativamente menor que la suma de los radios de Van der Waals (3.20 Å),^[8] menor asimismo que el resto de distancias Au-O encontradas para los complejos descritos en este capítulo e inferior a la distancia Au-O (2.883 Å) encontrada en $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-}o\text{-hpspa}]$ (**44**), generado a partir del mismo ligando. La interacción Au-O afecta significativamente a los parámetros estructurales del entorno del metal, siendo el parámetro más afectado el ángulo S-Au-P, 174.24(8)° para Au(1) y 179.82(11)° para Au(2). La distancia Au...Au (3.1677(5) Å) es inferior a la suma de los radios de Van der Waals para este metal (3.70 Å)^[8] e inferior a las distancias Au...Au intramoleculares encontradas en los

compuestos estudiados en este capítulo. En este caso, no existen interacciones Au...Au intermoleculares por lo que la estructura no puede definirse como dimérica de tipo Au₄S₂, siendo más parecida a alguna de las descritas en el Capítulo 3 que al resto de las descritas en este capítulo. En este caso también varía el modo de coordinación al grupo carboxilato; cuando el átomo de O de este grupo actúa como puente entre los dos átomos de Au, como ocurría en las estructuras previamente descritas en el capítulo, el ligando es plano o prácticamente plano pero en este caso, el fragmento CSOO no es plano (ángulo de torsión SC(2)C(1)O(1): 18.5(10)°) y el anillo fenílico se sitúa bastante alejado de este plano (ángulo de torsión C(9)C(4)C(3)C(2): 33.8(13)°). Esta disposición espacial permite, o es el resultado de la interacción O-H...O presente en el cristal. Esta interacción se establece por la vía de enlaces hidrógeno entre el grupo O(3)-H(3) del anillo fenilo y el átomo O(1) del grupo carboxilato de una molécula vecina [O(3)-H(3)...O(1)#1 0.73(9), 1.82(9), 2.529(8 Å, 163(10)°], lo que da lugar a la estructura polimérica que se representa en la Fig 5.12.

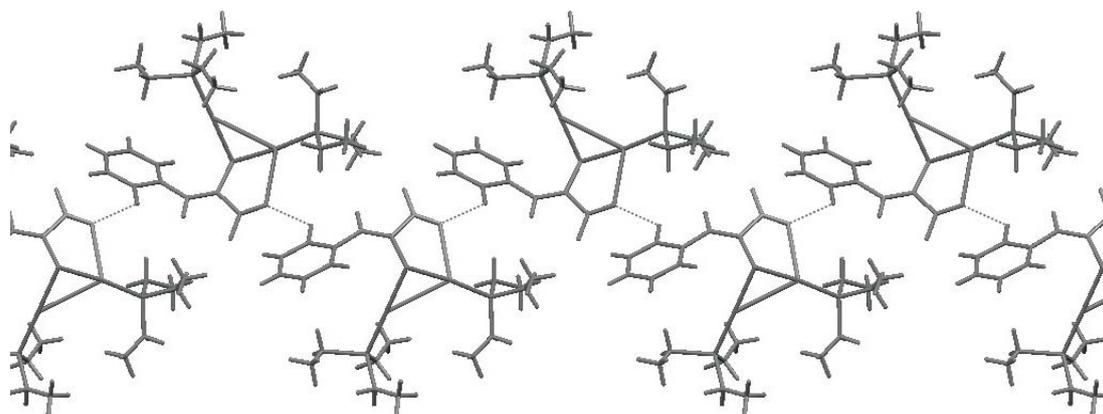


Fig. 5.12. Interacciones de enlace hidrógeno en [(AuPEt₃)₂-o-hpspa].

Tabla 5.7. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) más significativos para [(AuPEt₃)₂-*o*-hpspa] (**88**).

(a). Entorno de los Au

Au(1)-P(1)	2.242(3)	P(1)-Au(1)-S	174.24(8)
Au(1)-S	2.363(2)	P(1)-Au(1)-O(1)	111.71(14)
Au(1)-Au(2)	3.1677(5)	S-Au(1)-O(1)	74.05(14)
Au(1)-O(1)	2.585(5)	P(1)-Au(1)-Au(2)	128.83(8)
		S(1)-Au(1)-Au(2)	47.24(5)
		C(2)-S-Au(1)	103.1(3)
		C(11)-P(1)-Au(1)	111.1(4)
		C(13A)-P(1)-Au(1)	111.4(7)
		C(15B)-P(1)-Au(1)	109.1(8)
		O(1)-Au(1)-Au(2)	107.39(13)
		C(1)-O(1)-Au(1)	116.3(5)
Au(2)-S	2.335(2)	P(2)-Au(2)-S	179.82(11)
Au(2)-P(2)	2.246(3)	P(2)-Au(2)-Au(1)	132.16(10)
S-Au(2)-Au(1)	47.99(5)		
C(2)-S-Au(2)	108.5(2)		
C(23B)-P(2)-Au(2)	121.0(10)		
C(21B)-P(2)-Au(2)	110.1(9)		
C(25)-P(2)-Au(2)	112.4(7)		
C(21A)-P(2)-Au(2)	112.4(7)		
C(23A)-P(2)-Au(2)	116.1(6)		

(b). *o*-hpspa

S-C(2)	1.774(7)	O(2)-C(1)-O(1)	123.9(8)
O(1)-C(1)	1.241(9)	O(2)-C(1)-C(2)	118.1(8)
O(2)-C(1)	1.227(9)	O(1)-C(1)-C(2)	118.0(7)
O(3)-C(5)	1.337(9)	C(1)-C(2)-S	117.1(6)
C(1)-C(2)	1.524(10)	C(3)-C(2)-C(1)	118.0(7)
C(2)-C(3)	1.353(10)	C(3)-C(2)-S	124.9(6)
C(3)-C(4)	1.456(10)	C(4)-C(9)-C(8)	121.5(8)
C(4)-C(9)	1.379(10)	C(2)-C(3)-C(4)	133.0(7)
C(6)-C(7)	1.373(11)	C(9)-C(4)-C(5)	117.9(7)
C(7)-C(8)	1.359(12)	C(7)-C(8)-C(9)	120.8(8)
C(5)-C(6)	1.397(10)	C(9)-C(4)-C(3)	125.9(7)
C(4)-C(5)	1.422(10)	C(6)-C(5)-O(3)	122.9(7)
C(8)-C(9)	1.367(11)	C(5)-C(4)-C(3)	115.9(6)
		C(6)-C(5)-C(4)	119.1(7)
		C(5)-C(6)-C(7)	120.3(8)

5.4.2.2 Espectroscopia IR y Raman

En los espectros de estos compuestos, desaparecen las bandas correspondientes al grupo SH y se aprecian además modificaciones en las bandas acordes con la desprotonación del grupo CO₂H y su transformación en grupo carboxilato.

Se observa, la aparición de la banda asimétrica del grupo carboxilato, entre 1550 y 1580 cm⁻¹. La mala calidad de los espectros Raman en el intervalo de 1500-1300 cm⁻¹ hace menos fiable la asignación de la banda $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$, en alguno de los casos. Para los casos en los que sí se ha podido determinar el parámetro $\Delta(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{sim}})$ varía entre 189-266 cm⁻¹. Este valor no resulta especialmente elevado para sistemas que contienen al grupo carboxilato como monodentado^[28] los valores de este parámetro para las sales sódicas de algunos de los ácidos aquí estudiados (191 para Na₂pspa, 203 para Na₂fspa y 202 para Na₂tspa) se sitúan cerca de estos valores y esto podría sugerir que la interacción Ag-O existente en el sólido es débil. Cabe destacar que la situación en sólido de los complejos **84**, **89** y **92** no tiene porque coincidir con la detectada mediante difracción de RX, al igual que ocurre con **88** donde los cristales se obtienen de una disolución de dmsod₆ y el sólido se aísla de una disolución metanol/agua.

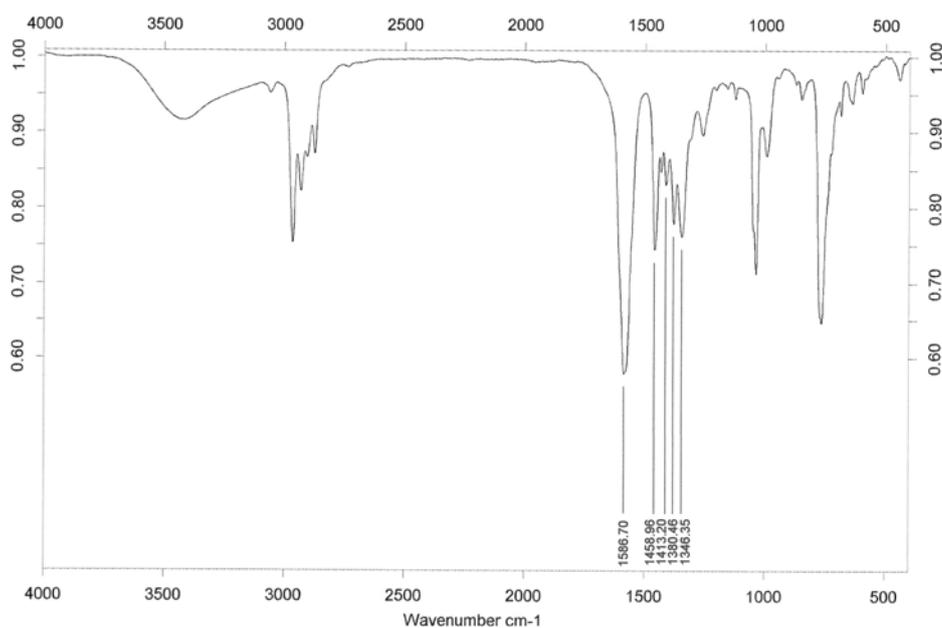


Fig.5.13. Espectro IR de [(AuPEt₃)₂Cl]pspa].

Tabla 5.8. Frecuencias IR (cm^{-1}) más significativas para los complejos $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{L}]$.

Compuesto	$\nu_a(\text{CO}_2)$	$\nu_s(\text{CO}_2)$	$\Delta(\nu_{as}-\nu_{sim})$	$\nu(\text{PEt}_3)$
$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{pspa}]$	1573 mf*	1336 f	237	1454 f, 1415 m, 1381 m
$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{Clpspa}]$	1580 mf	1346 f	234	1458 f, 1413 m, 1380 f
$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-o-mpspa}]$	1570 h	1358 f	212	1457 mf, 1412 m, 1382 f
$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-p-mpspa}]$	1585 mf	1319 f	266	1455 mf, 1415 mf, 1380 m
$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-o-hpspa}]$	1568 f	1335 m	233	1450 mf, 1413 f, 1381 f
$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-p-hpspa}]$	1565 mf	1334 f	231	1453 mf, 1416 m, 1382 m
$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-diBr-o-hpspa}]$	1577 mf	1316 m	261	1439 m, 1401 f, 1383 mf
$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{fspa}]$	1580 mf	1335 m	245	1456 m, 1416 m, 1379 m
$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{tspa}]$	1571 mf	1331 f	240	1455 f, 1416 m, 1379 m
$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-o-pypspa}]$	1556 mf	1341 m	215	1454 mf, 1431 f, 1380 f
$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{cpa}]$	1554 mf	1365 h	189	1452 mf, 1411 mf, 1380 mf

*mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil.

Tabla 5.9. Frecuencias Raman (cm^{-1}) más significativas para los complejos $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{L}]$.

Compuesto	$\nu_a(\text{CO}_2)$	$\nu_s(\text{CO}_2)$
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{pspa}]$	1567 mf*	1331 d
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{Clpspa}]$	1585 mf	–
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-o-mpspa}]$	1567 m	–
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-p-mpspa}]$	–	–
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-o-hpspa}]$	–	1327 m,a
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-p-hpspa}]$	–	–
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-diBr-o-hpspa}]$	–	–
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{fspa}]$	1575 h	1333 m
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{tspa}]$	–	–
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{-o-pyspa}]$	–	–
$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{cpa}]$	–	–

*mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil.

5.4.2.3 Espectroscopia de RMN

Como disolventes se utilizaron dms -d_6 y CDCl_3 . Los datos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P para cada uno de los complejos sintetizados se recogen en el apartado de síntesis.

5.4.2.3.1 Espectros de RMN de ^1H

La asignación de estos espectros se llevó a cabo sobre la base de los datos obtenidos mediante experimentos de ^1H y bidimensionales ^1H - ^1H COSY. En todos ellos desaparece la señal correspondiente al grupo CO_2H del ligando libre debido a su desprotonación. Los espectros no presentan tampoco la señal correspondiente a $\text{C}(2)\text{SH}$ por el mismo motivo. De nuevo, y al igual que sucedía en el correspondiente complejo 1:1, en el caso de $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-}o\text{-pyspa}]$ no aparece la señal correspondiente al grupo NH . En todos los espectros, aparecen las señales correspondientes a los grupos PEt_3 , que se localizan como multipletes en torno a 1.10 y 1.80 ppm para CH_3 y CH_2 respectivamente.

Otra característica común de todos los espectros excepto el derivado de H_2cpa el derivado de H_2fspa en CDCl_3 y el derivado de $\text{H}_2\text{-}o\text{-pyspa}$, es el desplazamiento a campo alto, con respecto a su posición en el correspondiente ligando libre de la señal del protón $\text{C}(3)\text{H}$, lo que, como en el caso de los complejos 1:1 estudiados en este capítulo y los compuestos estudiados en capítulos anteriores, sugiere que la S-coordinación detectada en estado sólido se mantiene también en disolución.

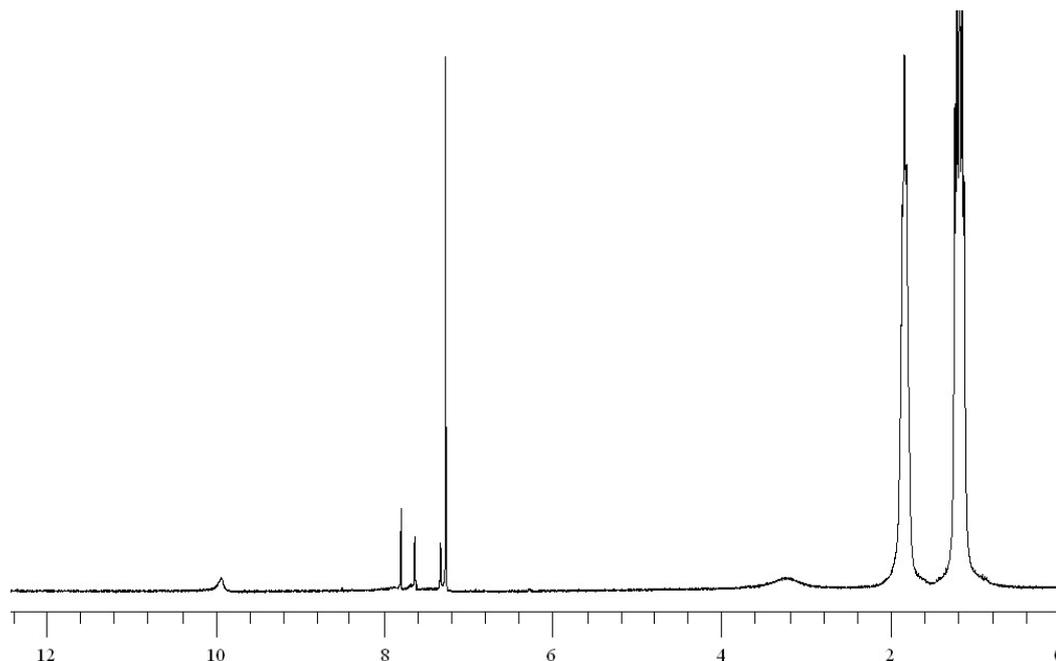


Fig.5.14. Espectro de RMN de ^1H de $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-diBr-}o\text{-hpspa}]$ (CDCl_3).

5.4.2.3.2 Espectros de RMN de ^{13}C

La asignación de las señales se llevo a cabo sobre la base de los datos obtenidos mediante espectros unidimensionales (^{13}C , DEPT), bidimensionales ($^1\text{H-}^{13}\text{C}$ HMQC, (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation) y HMBC, (Heteronuclear Multiple Bond Correlation)) y de datos obtenidos previamente.^[19,29-30]

En el caso de $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-}o\text{-pyspa}]$, y como ya ocurría con el complejo 1:1 y con los complejos con PPh_3 , la señal correspondiente a C(2) se apantalla de manera considerable mientras que C(3) se desapantalla como consecuencia de la evolución del ligando hacia la forma tiol y la posterior coordinación al átomo de Au.

En general, por efecto de la coordinación del metal las señales aparecen ligeramente desplazadas respecto a las de los ligandos correspondiente. Las señales de los carbonos de las trietilfosfinas se desplazan a campo alto respecto a las señales de AuPEt_3Cl lo que indicaría la coordinación del metal.

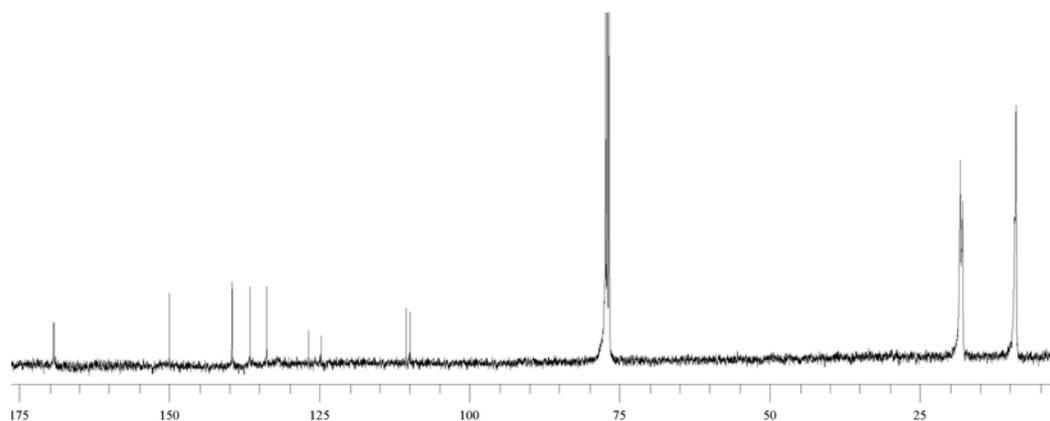
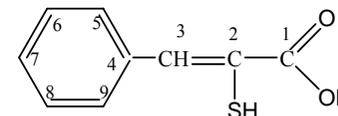


Fig.5.15. Espectro de RMN de ^{13}C de $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-diBr-}o\text{-hpspa}]$ (CDCl_3).

5.4.2.3.3 Espectros de RMN de ^{31}P

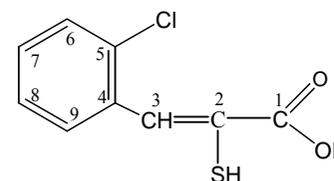
Los espectros de ^{31}P consisten en una señal singlete en torno a 36 ppm que está próxima a la posición que presenta la señal de trietilfosfina en otros complejos con fragmentos S-Au-P.^[4-6] En alguno de los espectros se observa una débil señal singlete en torno a 55 ppm que se corresponde con el óxido de trietilfosfina, OPEt_3 .^[5,6] En ningún caso se observa la señal correspondiente a PEt_3 libre.^[6,7]

Tabla 5. 10. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2pspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H,C(9)H	C(6)H,C(8)H	C(7)H	(CH ₂) PEt ₃	(CH ₃) PEt ₃
^1H	H_2pspa	12.60(1)sa*	5.22(1)sa	7.73(1)s	–	7.68(2)d	7.47(2)t	7.39(1)m	–	–
	$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{Hpspa})]$	–	–	7.44(1)s	–	7.99(2)d	7.35(2)t	7.22(1)m	1.80(6)m	1.07(9)m
	$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{Hpspa})]^a$	–	–	7.94(1)s	–	8.08(2)d	7.35(2)t	7.25(1)m	1.72(6)m	1.07(9)m
	$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{pspa}]$	–	–	7.43(1)s	–	8.05(2)d	7.36(2)t	7.25(1)m	1.92(12)m	1.09(18)m
	$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{pspa}]^a$	–	–	8.03(1)s	–	8.17(2)d	7.37(2)t	7.23(1)m	1.81(12)m	1.20(18)m
^{13}C	H_2pspa	167.1	129.5	145.6	134.4	131.3	129.4	130.8	–	–
	$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{Hpspa})]$	170.5	127.2	136.5	134.4	130.3	127.6	133.6	17.3d,J=33.9	9.0
	$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{Hpspa})]^a$	169.5	128.6	139.1	136.0	130.9	127.6	128.3	18.0,d,J=33.9	9.0
	$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{pspa}]$	170.9	127.4	136.8	134.4	133.6	127.7	130.2	16.9,d,J=37.0	8.9
	$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{pspa}]^a$	–	127.8	139.7	136.6	131.4	127.7	128.3	18.0,d,J=35.4	8.9

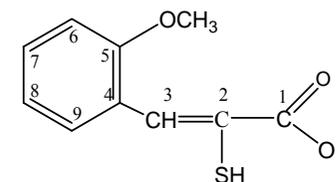
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, m = multiplete.

^a CDCl_3

Tabla 5. 11. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2Clpspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	(CH ₂) PEt ₃	(CH ₃) PEt ₃
^1H	H_2Clpspa	13.30(1)sa*	–	7.93(1)s	–	–	7.37m	7.37m	7.37m	7.37m	–	–
	$\text{H}_2\text{Clpspa}^a$	9.49(1)sa	4.46(1)s	8.14(1)s	–	–	7.46(1)d	7.34m	7.34m	7.82(1)d	–	–
	$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{HClpspa})]$	12.50(1)sa	–	7.66(1)s	–	–	7.40(1)d	7.35(1)st	7.19(1)st	8.10(1)d	1.85(6)m	1.07(9)m
	$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{HClpspa})]^a$	–	–	8.08(1)s	–	–	7.36(1)d	7.45(1)st	7.14(1)st	8.45(1)d	1.76(6)m	1.10(9)m
	$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{Clpspa}]$	–	–	7.57(1)s	–	–	7.44(1)d	7.33(1)t	7.24(1)t	8.20(1)d	1.86(12)m	1.08(18)m
	$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{Clpspa}]^a$	–	–	7.98(1)s	–	–	7.32(1)d	7.21(1)st	7.14(1)m	7.82(1)d	1.79(12)m	1.13(18)m
^{13}C	$\text{H}_2\text{Clpspa}^a$	170.6	125.5	135.1	134.6	133.5	130.3	130.8	127.2	130.1	–	–
	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HClpspa})]$	169.0	126.5	132.3	135.2	135.0	128.7	130.1	128.4	132.0	17.5,d,J=33.8	9.1
	$[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HClpspa})]^a$	168.9	125.7	134.9	135.6	135.1	129.2	129.0	128.5	131.8	18.0,d,J=34.1	9.0
	$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{Clpspa}]$	169.7	126.2	132.9	139.3	135.7	129.0	129.2	128.6	131.4	17.3,d,J=33.6	9.0
	$[(\text{AuPPh}_3)_2\text{Clpspa}]^a$	170.2	126.8	134.4	136.4	134.1	128.8	128.4	125.7	132.1	17.9,d,J=34.8	9.0

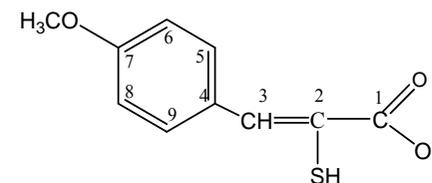
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, st = pseudo triplete, t = triplete, m = multiplete.^a CDCl_3

Tabla 5. 12. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*o*-mpspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	OCH ₃	(CH ₂)PEt ₃	(CH ₃)PEt ₃
^1H	H_2 - <i>o</i> -mpspa	13.00(1)sa [*]	5.01(1)sa	7.92(1)s	–	–	7.70(1)d	7.02(1)t	7.40(1)t	7.08(1)d	3.82(3)s	–	–
	[Au(PEt ₃)(H- <i>o</i> -mpspa)]	12.05(1)sa	–	7.68(1)s	–	–	8.56(1)d	6.97m	7.24(1)st	6.97m	3.79(3)s	1.83(6)m	1.08(9)m
	[Au(PEt ₃)(H- <i>o</i> -mpspa)] ^a	–	–	8.25(1)s	–	–	8.70(1)d	6.86m	7.00(1)st	6.86d	3.82(3)s	1.75(6)m	1.16(9)m
	[(AuPEt ₃) ₂ - <i>o</i> -mpspa]	–	–	7.59(1)s	–	–	8.31(1)d	6.89(1)st	7.13(1)st	6.79(1)d	3.75(3)s	1.85(12)m	1.08(18)m
^{13}C	H_2 - <i>o</i> -mpspa	166.2	128.9	139.5	119.9	157.6	111.1	131.6	122.4	130.4	55.6	–	–
	[Au(PEt ₃)(H- <i>o</i> -mpspa)]	170.1	119.2	133.6	125.3	156.9	110.3	130.1	128.2	128.9	55.3	17.2,d,J=34.1	8.9
	[(AuPEt ₃) ₂ - <i>o</i> -mpspa]	–	119.1	–	125.0	157.5	110.0	129.9	119.4	127.0	55.0	17.1,d,J=34.9	8.9

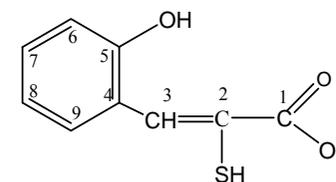
^{*} δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, st = pseudo triplete, d = doblete, m = multiplete.

^a CDCl₃

Tabla 5. 13. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*p*-mpspa y sus complejos.

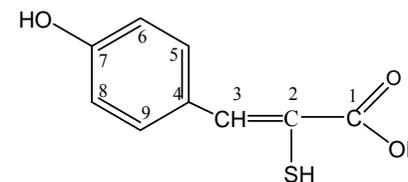
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H, C(9)H	C(6)H, C(8)H	C(7)H	OCH ₃	(CH ₂) PEt ₃	(CH ₃) PEt ₃
^1H	H_2 - <i>p</i> -mpspa	12.90(1)sa*	–	7.90(1)s	–	7.82(2)d	6.94(2)d	–	3.79(3)s	–	–
	[Au(PEt ₃)(H- <i>p</i> -mpspa)]	12.30(1)sa	–	7.42(1)s	–	8.04(2)d	6.90(2)d	–	3.75(3)s	1.83(6)m	1.07(9)m
	[(AuPEt ₃) ₂ - <i>p</i> -mpspa]	–	–	7.65(1)s	–	7.76(2)d	6.95(2)d	–	3.77(3)s	1.83(12)m	1.07(18)m
^{13}C	H_2 - <i>p</i> -mpspa	167.0	125.6	145.3	126.7	133.5	114.2	161.2	55.7	–	–
	[Au(PEt ₃)(H- <i>p</i> -mpspa)]	170.8	129.3	134.1	130.9	131.9	113.1	158.5	55.1	17.3,d,J=33.4	9.0
	[(AuPEt ₃) ₂ - <i>p</i> -mpspa]	168.5	129.4	135.6	130.9	131.6	113.2	158.5	55.0	17.3,d,J=34.9	8.9

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 5. 14. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*o*-hpspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)OH	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	(CH ₂) PEt ₃	(CH ₃) PEt ₃
^1H	H_2 - <i>o</i> -hpspa	13.29(1)sa*	5.02(1)sa	7.98(1)s	–	10.02(1)s	6.90(1)d	7.20(1)st	6.92(1)st	7.67(1)d	–	–
	[Au(PEt ₃)(H- <i>o</i> -hpspa)]	12.20(1)sa	–	8.06(1)s	–	8.22(1)s	7.07(1)d	7.27(1)st	6.72(1)st	7.50(1)d	1.89(6)m	1.11(9)m
	[(AuPEt ₃) ₂ - <i>o</i> -hpspa]	–	–	7.57(1)s	–	8.08(1)s	6.80(1)d	6.95(1)st	6.72(1)st	8.15(1)d	1.87(12)m	1.09(18)m
^{13}C	H_2 - <i>o</i> -hpspa	166.5	118.8	130.3	122.5	155.9	115.4	129.0	121.8	128.5	–	–
	[Au(PEt ₃)(H- <i>o</i> -hpspa)]	170.1	123.3	126.6	125.1	155.9	116.3	129.3	118.0	129.7	18.2,d,J=34.1	10.0
	[(AuPEt ₃) ₂ - <i>o</i> -hpspa]	169.6	120.8	125.1	127.0	155.8	116.3	129.8	118.7	126.6	18.0,d,J=34.9	9.9

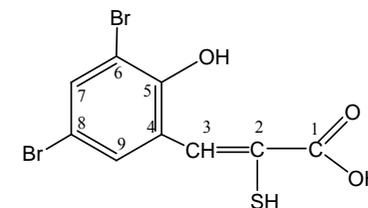
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 5. 15. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*p*-hpspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H, C(9)H	C(6)H, C(8)H	C(7)OH	(CH ₂) PEt ₃	(CH ₃) PEt ₃
^1H	H₂-<i>p</i>-hpspa	12.80(1)sa*	5.12(1)sa	7.66(1)s	–	7.55(2)d	6.86(2)d	9.96(1)s	–	–
	[Au(PEt ₃)(H- <i>p</i> -hpspa)]	–	–	7.41(1)s	–	7.94(2)d	6.73(2)d	9.74(1)s	1.84(6)m	1.04(9)m
	[(AuPEt ₃) ₂ - <i>p</i> -hpspa]	–	–	7.28(1)s	–	7.76(2)d	6.67(2)d	9.46(1)s	1.90(12)m	1.09(18)m
	[(AuPEt ₃) ₂ - <i>p</i> -hpspa] ^a	–	–	7.96(1)s	–	7.63(2)d	6.99(2)d	9.71(1)s	1.81(12)m	1.26(18)m
^{13}C	H₂-<i>p</i>-hpspa	169.9	118.9	132.7	127.2	129.2	115.9	157.5	–	–
	[Au(PEt ₃)(H- <i>p</i> -hpspa)]	171.0	127.8	129.6	134.8	132.1	114.6	157.2	17.2,d,J=34.1	8.9
	[(AuPEt ₃) ₂ - <i>p</i> -hpspa]	172.8	128.3	129.9	132.4	130.7	114.2	155.2	17.3,d,J=33.1	9.1

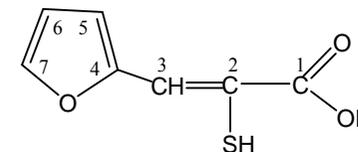
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

^a CDCl₃

Tabla 5. 16. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para $\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}$ y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)OH	C(6)	C(7)H	C(8)	C(9)H	(CH ₂) PEt ₃	(CH ₃) PEt ₃
^1H	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}$	11.39 sa*	–	10.06(1)s	–	9.86 sa	–	8.07(1)d	–	7.88(1)d	–	–
	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}^a$	–	–	9.81(1)s	–	11.51(1)s	–	7.91(1)d	–	7.67(1)d	–	–
	$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})]^a$	13.00sa	–	7.77(1)s	–	9.80(1)s	–	7.87(1)d	–	7.66(1)d	1.82(6)m	1.15(9)m
	$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-diBr-}o\text{-hpspa}]$	–	–	7.78(1)s	–	10.01(1)s	–	7.92(1)d	–	7.69(1)d	1.90(12)m	1.09(18)m
	$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-diBr-}o\text{-hpspa}]^a$	–	–	7.79(1)s	–	9.91(1)s	–	7.62(1)s	–	7.32(1)s	1.83(12)m	1.17(18)m
^{13}C	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}$	169.3	–	–	124.2	155.9	111.2	140.4	113.3	132.9	–	–
	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}^a$	–	118.3	–	121.9	157.3	112.5	142.0	111.4	134.9	–	–
	$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})]^a$	169.8	123.1	132.9	127.2	151.0	110.5	136.8	113.6	134.2	18.7,d,J=33.4	9.7
	$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-diBr-}o\text{-hpspa}]$	170.2	120.1	133.3	126.2	150.5	110.8	139.0	112.9	133.9	17.6,d,J=33.3	9.1
	$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-diBr-}o\text{-hpspa}]^a$	169.6	124.7	133.8	126.8	150.0	110.0	139.5	111.7	136.5	18.0,d,J=35.3	9.0

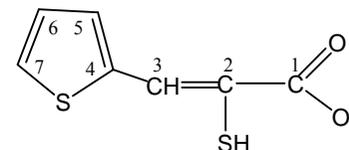
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; sa = singlete ancho, s = singlete, d = doblete, m = multiplete.^a CDCl₃.

Tabla 5. 17. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2fspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	(CH ₂) PEt ₃	(CH ₃) PEt ₃
^1H	H_2fspa	12.82(1)sa*	–	7.60(1)s	–	7.22(1)d	6.67(1)dd	7.87(1)d	–	–
	H_2fspa^a	–	4.71(1)sa	7.75(1)s	–	6.90(1)d	6.58(1)t	7.61(1)d	–	–
	$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{Hfspa})]$	–	–	7.65(1)s	–	7.41(1)d	6.58(1)t	7.44(1)d	1.86(6)m	1.10(9)m
	$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{Hfspa})]^a$	–	–	7.89(1)s	–	7.68(1)d	6.52(1)t	7.45(1)d	1.78(6)m	1.12(9)m
	$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{fspa}]$	–	–	7.59(1)s	–	7.18(1)d	6.61(1)t	7.69(1)d	1.85(12)m	1.07(18)m
	$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{fspa}]^a$	–	–	8.00(1)s	–	7.11(1)d	6.45(1)t	7.40(1)d	1.83(12)m	1.19(18)m
^{13}C	H_2fspa	166.4	124.5	132.0	149.9	118.8	113.4	146.8	–	–
	H_2fspa^a	170.5	118.8	124.3	150.7	116.4	112.7	144.7	–	–
	$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{Hfspa})]$	170.5	123.6	132.7	153.7	114.1	112.8	143.2	18.1,d,J=34.5	9.8
	$[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{Hfspa})]^a$	169.3	125.6	128.5	152.9	115.2	111.9	143.0	18.0,d,J=33.8	8.9
	$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{fspa}]$	168.0	126.0	129.9	152.0	113.4	112.4	143.4	17.7,d,J=34.5	9.4
	$[(\text{AuPEt}_3)_2\text{fspa}]^a$	169.0	116.1	128.4	152.9	112.3	111.7	142.9	18.0,d,J=35.3	8.9

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, dd = doblete de dobletes, t = triplete, m = multiplete.

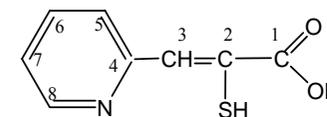
^a CDCl_3

Tabla 5. 18. Datos de RMN de ^1H para H_2tspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	(CH ₂) PEt ₃	(CH ₃) PEt ₃
^1H	H₂tspa	12.87(1)sa *	–	8.18(1)s	–	7.66(1)d	7.15(1)t	7.87(1)d	–	–
	[Au(PEt₃)(Htspa)]	–	–	7.88(1)s	–	7.40(1)d	7.10(1)t	7.57(1)d	1.83(6)m	1.11(9)m
	[Au(PEt₃)(Htspa)]^a	–	–	8.27(1)s	–	7.45(1)d	7.10(1)t	7.49(1)d	1.78(6)m	1.12(9)m
	[(AuPEt₃)₂tspa]	–	–	7.86(1)s	–	7.31(1)d	7.08(1)t	7.50(1)d	1.89(12)m	1.11(18)m
	[(AuPEt₃)₂tspa]^a	–	–	8.16(1)s	–	7.25(1)d	6.96(1)t	7.27(1)d	1.76(12)m	1.01(18)m
^{13}C	H₂tspa	166.6	123.4	140.8	138.0	140.8	127.5	134.6	–	–
	[Au(PEt₃)(Htspa)]	169.9	129.9	131.3	140.1	130.2	126.1	128.6	17.3,d,J=34.1	9.0
	[Au(PEt₃)(Htspa)]^a	16.90	124.6	134.6	140.8	132.8	126.1	129.1	17.9,d,J=34.2	8.9
	[(AuPEt₃)₂tspa]	169.7	126.4	129.8	141.5	128.0	125.9	127.1	17.2,d,J=35.1	9.0
	[(AuPEt₃)₂tspa]^a	171.3	128.9	132.2	141.3	131.2	126.0	127.0	18.0,d,J=35.2	8.9

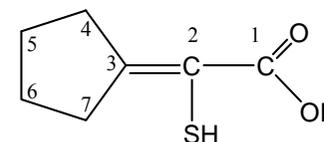
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, m = multiplete.

^a CDCl_3

Tabla 5. 19. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para $\text{H}_2\text{-}o\text{-pyspa}$ y sus complejos.

	Compuesto	NH	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	(CH ₂) PEt ₃	(CH ₃) PEt ₃
^1H	$\text{H}_2\text{-}o\text{-pyspa}$	17.85(1)sa*	12.80(1)sa	–	7.30(1)s	–	7.70(1)d	8.15(1)st	7.50(1)t	8.52(1)d	–	–
	[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -pyspa)]	–	–	–	7.45(1)s	–	8.52(1)d	7.74(1)st	7.12(1)t	8.60(1)d	1.84(6)m	1.08(9)m
	[(AuPEt ₃) ₂ - <i>o</i> -pyspa]	–	–	–	7.47(1)s	–	8.55(1)d	7.78(1)st	7.20(1)t	8.63(1)d	1.90(6)m	1.08(9)m
^{13}C	$\text{H}_2\text{-}o\text{-pyspa}$	–	167.6	167.8	113.1	151.7	126.2	142.1	121.0	135.7		
	[Au(PPh ₃)(H- <i>o</i> -pyspa)]	–	171.1	142.2	135.3	156.4	148.9	132.1	121.0	124.2	17.3,d,J=34.1	8.9
	[(AuPEt ₃) ₂ - <i>o</i> -pyspa]	–	170.6	138.9	135.5	155.6	149.0	133.8	121.6	124.5	17.0,d,J=36.3	8.9

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, st = pseudo triplete, m = multiplete.

Tabla 5. 20. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2cpa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)	C(4)H ₂	C(5)H ₂	C(6)H ₂	C(7)H ₂	(CH ₂) PEt ₃	(CH ₃) PEt ₃
^1H	H_2cpa	12.50(1)sa*	–	–	2.66(2)m	1.66(2)m	1.56(2)m	2.55(2)t	–	–
	[Au(PEt ₃)(Hcpa)]	–	–	–	3.50m	1.60m	1.60m	3.50m	1.87(6)m	1.10(9)m
	[(AuPEt ₃) ₂ cpa]	–	–	–	2.68(2)m	1.58m	1.58m	2.58(2)m	1.89(6)m	1.08(9)m
^{13}C	H_2cpa	171.8	120.2	166.9	36.5	27.0	25.5	35.6	–	–
	[Au(PEt ₃)(Hcpa)]	171.8	122.6	151.6	36.4	28.2	26.3	34.6	18.1,d,J=33.4	9.8
	[(AuPEt ₃) ₂ cpa]	169.8	122.1	151.6	36.1	27.2	25.5	34.4	17.2,d,J=34.1	8.9

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, t = triplete, m = multiplete.

5.5 Pruebas Biológicas

Se llevaron a cabo estudios de la actividad antiinflamatoria de los compuestos: $[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{Hpspa})]$, $[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{Hfspsa})]$, $[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{Htspsa})]$, $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{pspa}]$, $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{Clpspa}]$, $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-}o\text{-mpspa}]$, $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-}p\text{-mpspa}]$, $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-}o\text{-hpspa}]$, $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-}p\text{-hpspa}]$, $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-diBr-}o\text{-hpspa}]$, $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{fspsa}]$, $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{tspsa}]$, $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-}o\text{-pyspsa}]$ y $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{cpa}]$. Las condiciones en las que se realiza el ensayo se describen en el apartado 2.5.2.1 (Capítulo 2), y el análisis de los resultados obtenidos se llevó a cabo como se describe en el apartado 2.5.2.2.

5.5.1 Resultados

Los resultados obtenidos en la determinación de la actividad antiinflamatoria se recogen en la Tabla 5.21.

En una primer etapa se seleccionaron 3 complejos de tipo $[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{HL})]$ y sus correspondientes análogos $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{L}]$ derivados de los ligandos H_2pspa , H_2fspsa y H_2tspsa . Los resultados pusieron de manifiesto que el complejo $[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{Hpspa})]$ poseía un efecto antiinflamatorio significativo a las dos dosis ensayadas y para $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{pspa}]$, ambas dosis resultaron también activas. Lo mismo sucedía para los dos derivados de H_2fspsa poniendo de manifiesto que tanto los complejos que procedían de H_2pspa como en estos últimos la actividad de los derivados del tipo $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{L}]$ era ligeramente superior a la de los del tipo $[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{HL})]$, aunque las diferencias no resultaran estadísticamente significativas.

Sí resultaron en cambio significativas para los derivados de H_2tspsa , mostrando el complejo dinuclear una actividad mayor que el mononuclear, con una clara diferencia, ahora sí, estadísticamente significativa.

Esta etapa reveló que siempre los complejos dinucleares presentaban una actividad mayor que los mononucleares, lo que, junto con la dificultad experimental del manejo de estos últimos, aceites difíciles de manipular y pesar con exactitud, nos motivó a ensayar sólo los complejos dinucleares de los restantes derivados.

Como puede apreciarse en la tabla 5.21 todos los compuestos ensayados resultaron activos a la dosis de 5mg/Kg excepto el derivado de H_2cpa , $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{cpa}]$.

Nótese, en particular, la actividad antiinflamatoria de $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-}o\text{-hpspa}]$, $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{tspsa}]$ y $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{Clpspa}]$ que a una dosis de 5mg/Kg consiguen porcentajes de reducción de la inflamación cercanos al 100%, 97% y 93% respectivamente.

En un trabajo previo^[31] realizado en nuestro grupo de investigación pudo comprobarse que la formación del complejo de Zn(II) reducía la capacidad antiinflamatoria de 2,5-dihidro-3-metil-5-oxo-1H-pirazol-1-carbotioamida (HL¹). Como puede comprobarse la situación en este caso es diferente ya que para aquellos ligandos cuya capacidad antiinflamatoria fue ensayada (Capítulo 2) la formación de los complejos hace que ésta se vea considerablemente aumentada.

A efectos comparativos, los porcentajes de reducción de la inflamación obtenidos con la dosis de 5mg/Kg superan claramente a los valores de 26.85 y 13.07 % obtenidos para HL¹ y [ZnL¹₂(H₂O)] respectivamente.

A efectos comparativos el porcentaje de reducción en el caso de indometacina, un antiinflamatorio utilizado como test positivo en estudios análogos desarrollados en estas mismas condiciones^[32,33] es de 35.87% a esta misma dosis de 5mg/Kg.

Tabla 5. 21. Efecto antiinflamatorio sobre el edema plantar inducido por carragenina para los complejos ensayados.

	<i>Dosis</i>	<i>N° Animales</i>	<i>% Inflamación</i>	<i>% Reducción</i>	<i>P</i>
Control		12	32.77±1.89		
[Au(PET₃)(Hpspa)]	2.5	9	14.76±1.68*	55.14±4.9	1.57E-6
	5	9	4.40±0.42*	86.44±1.2	9.57E-11
[(AuPEt₃)₂pspa]	2.5	9	17.33±1.70*	47.11±5.3	1.40E-5
	5	9	3.60±0.80*	88.78±2.6	1.25E-10
[Au(PET₃)(Hfspsa)]	2.5	9	23.57±2.98*	27.80±9.10	0.0134
	5	9	7.63±2.61*	76.70±7.96	1.65E-7
[(AuPEt₃)₂fspsa]	2.5	9	16.86±1.66*	48.54±5.08	7.79E-6
	5	9	2.10±2.22*	93.56±1.54	2.69E-11
[Au(PET₃)(Htspsa)]	2.5	8	22.20±1.63*	32.25±5.00	9.66E-4
	5	8	4.56±1.82*	86.07±5.55	6.33E-9
[(AuPEt₃)₂tspsa]	2.5	8	4.84±1.65*	85.15±5.04	4.97E-9
	5	8	1.10±1.37*	96.61±4.19	3.62E-10
[(AuPEt₃)₂Clpspsa]	2.5	9	8.01±1.40*	75.5±4.40	7.30E-9
	5	9	2.36±0.60*	92.85±2.06	3.99E-11
[(AuPEt₃)₂-o-mpspsa]	2.5	9	33.3±2.06	-1.90±6.20	
	5	9	16.64±2.10*	49.18±6.40	1.92E-5
[(AuPEt₃)₂-p-mpspsa]	2.5	9	24.05±1.5*	26.56±4.8	0.00319
	5	9	19.12±2.7*	41.65±8.4	4.57E-4
[(AuPEt₃)₂-o-hpspsa]	2.5	9	6.04±1.72*	81.54±5.25	4.50E-9
	5	9	-0.08±1.90*	100.24±5.80	2.65E-10
[(AuPEt₃)₂-p-hpspsa]	2.5	9	20.72±0.81*	36.74±2.48	4.84E-5
	5	9	9.99±1.05*	69.48±3.22	1.04E-5
[(AuPEt₃)₂-diBr-o-hpspsa]	2.5	9	25.53±1.8*	22.06±5.4	0.01439
	5	9	20.25±3.3*	38.16±10.2	0.00261
[(AuPEt₃)₂-o-pyspsa]	2.5	9	17.40±1.08*	46.86±3.3	3.575E-6
	5	9	12.70±1.0*	61.22±4.0	1.486E-7
[(AuPEt₃)₂cpsa]	2.5	9	40.29±1.7	-2.30±2.60	
	5	9	48.7±1.8	-2.78±2.80	

* Significativo respecto al control (P≤0.05)

Bibliografía

1. Bruker Analytical Instrumentation, *SAINTE:SAX Area Detector Integration*, 1996.
2. G. M. Sheldrick, *SADABS, Version 2.03*, University of Göttingen, Germany, 2002.
3. a) P. D. Cookson y E. R. T. Tiekink, *J. Coord. Chem.*, 1992, **26**, 313. b) P. D. Cookson y E. R. T. Tiekink, *J. Cryst. And Spect. Res.*, 1993, **23** (3), 231. c) J. D. E. T. Wilton-Ely, A. Schier, N. W. Mitzel y H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 1058.
4. M. T. Coffey, C. F. Shaw III, M. K. Eidsness, J. W. Watkins II y R. C. Elder, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 333.
5. A. A. Isab, A. L. Hormann, M. T. Coffey y C. F. Shaw III, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 3278.
6. S. Ahmad y A. A. Isab, *J. Inorg. Biochem.*, 2002, **88**, 44.
7. A. A. Isab, M. S. Hussain, M. N. Katar, M. I. M. Wazeer y A. R. Al-Arfaj, *Polyhedron*, 1999, **18**, 1401.
8. J. E. Huheey, E. A. Keiter y R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity* Harper Collins, 4th Ed. New York, 1993.
9. D. T. Hill and B. M. Sutton, *Cryst. Struct. Commun.*, 1980, **9**, 679.
10. A. C. F. Shaw III, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2589.
11. L. Messori and G. Marcon, *Met. Ions in Biolog. Syst.*, 2004, **41**, 280.
12. S. Ahmad, A. A. Isab, S. Ali, A. R. Al-Arfaj, *Polyhedron*, 2006, **25**, 1633.
13. A. A. Mohamed, J. Chen., A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, J. A. Krause Bauer and D. T. Hill, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 2203.
14. J. Chen, T. Jiang, G. Wei, A. A. Mohamed, C. Homrighausen, J. A. Krause Bauer, A. E. Bruce y M. R. M. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9225.
15. A. Sladek, W. Schneider, K. Angermaier, A. Bauer y H. Schidbauer, *Z. Naturforsch.*, 1996, **516**, 765.
16. G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University press, New York, 1997.
17. W. F. Kuhs y M. S. Lehman, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 4312.
18. G.R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond. Oxford University Press. Oxford*, UK (1999) p. 29.
19. E. Barreiro, J. S. Casas, M. D. Couce, A. Sánchez, J. Sordo, J. M. Varela y E. M. Vázquez-López, *Dalton Trans.*, 2003, 4754.

20. U. Mukhopadhyay y I. Bernal, *Cryst. Growth & Desing*, 2005, **5**, 1687.
21. R. J. Doedens, E. Johannes y M. Ishaque Khan, *Chem. Commun.*, 2002, 62.
22. S. K. Ghosh, J. Ribas, M. S. El Fallah y P. K. Bharadwaj, *Inorg. Chem.*, 2005, 44(11), 3856.
23. P. Rodríguez-Cuamatri, G. Vargas-Diaz y H. Höptl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 3041.
24. R. Custelcean, C. Afloroaei, M. Vlassa y M. Polsherejan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 200, **39**, 3094.
25. S. K. Ghosh y P. K. Bharadwaj, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 8250.
26. B.-H. Ye, B.-B. Ding, J.-Q. Weng y X.-M. Chen, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 6866.
27. A. Mukherjee, M. K. Saha, M. Nethaji y A. R. Chakravarty, *New J. Chem.*, 2005, **29**, 596.
28. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination Compounds*, 5th Ed., John Wiley, New York, 1997, part B, pag. 60.
29. J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. D. Couce, M. L. Jorge, U. Russo, A. Sánchez, R. Seoane, J. Sordo y J. M. Varela; *App. Organomet. Chem.*, 2000, **14**, 421.
30. J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. D. Couce, N. Playá, U. Russo, A. Sánchez, J. Sordo y J. M. Varela, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 1513.
31. J. S. Casas, M. V. Castaño, M. E. E. Castellano, J. Ellena, M. S. García-Tasende, A. Gato, A. Sánchez, L. M. Sanjuan y J. Sordo, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 1550.
32. S. Guzmán, A. Gato y J. M. Calleja, *Phyther. Res.*, 2001, **15**, 224.
33. S. Guzmán, A. Gato, M. Lamela, M. Freire-Garabad y J. M. Calleja, *Phyther. Res.*, 2003, **17**, 665.

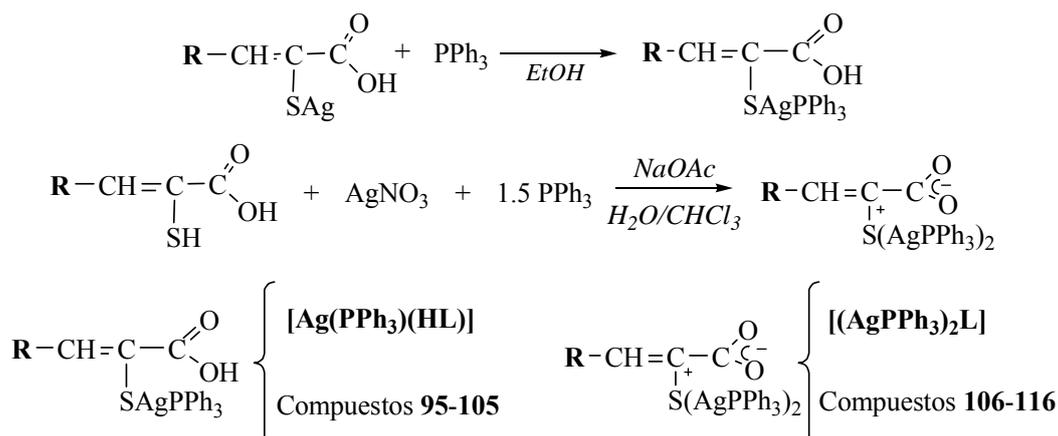
CAPÍTULO 6.

6.1. Disolventes y reactivos	392
6.1.1. Disolventes	392
6.1.2. Reactivos	392
6.2. Síntesis	393
6.2.1. Síntesis de los complejos de tipo [Ag(PPh ₃)(HL)]	393
6.2.2. Síntesis de los complejos de tipo [(AgPPh ₃) ₂ L]	397
6.3. Técnicas experimentales	402
6.3.1. Determinación de puntos de fusión	402
6.3.2. Análisis químico	402
6.3.3. Solubilidad	402
6.3.4. Espectrometría de de masas	402
6.3.5. Espectroscopia IR	402
6.3.6. Espectroscopia Raman	402
6.3.7. Espectroscopia de RMN	403
6.3.8. Difracción de rayos X	404
6.4. Discusión de resultados	409
6.4.1. Complejos de tipo [Ag(PPh ₃)(HL)]	409
6.4.1.1. Descripción de las estructuras	409
6.4.1.1.1. [Ag(PPh₃)(Hpspa)] (95)	409
6.4.1.1.2. [Ag(PPh ₃)(Htspa)] (103)	413
6.4.1.2. Espectroscopia IR y Raman	417
6.4.1.3. Espectroscopia de RMN	418
6.4.1.3.1. Espectros de RMN de ¹ H	418
6.4.1.3.2. Espectros de RMN de ¹³ C	419
6.4.1.3.3. Espectros de RMN de ³¹ P	420
6.4.1.3.4. Espectros de RMN de ¹⁰⁸ Ag	420
6.4.2. Complejos de tipo [(AgPPh ₃) ₂ L]	421
6.4.2.1. Descripción de las estructuras	422
6.4.2.1.1. [(AgPPh ₃) ₂ (xspa)] (106, 107, 108, 109·(CH ₃) ₂ CO, 110·MeOH, 113·(CH ₃) ₂ CO y 116·(CH ₃) ₂ CO)).	422
6.4.2.1.2. [(AgPPh ₃) ₂ (diBr- <i>o</i> -hpspa)] (112)	429
6.4.2.1.3. [Ag ₃ (PPh ₃) ₄ - <i>o</i> -hpspa][NO ₃] (118)	431
6.4.2.1.4. [(AgPPh₃)₃(cpa)(NO₃)] (119)	433
6.4.1.2. Espectroscopia IR y Raman	436
6.4.2.3. Espectroscopia de RMN	437
6.4.2.3.1. Espectros de RMN de ¹ H	437
6.4.2.3.2. Espectros de RMN de ¹³ C	438
6.4.2.3.3. Espectros de RMN de ³¹ P	439
6.4.2.3.4. Espectros de RMN de ¹⁰⁹ Ag	440
Bibliografía	452

En este capítulo se describe la síntesis estudio espectroscópico y estructural de los productos resultantes de la reacción de AgNO₃ y PPh₃, o de Ag(PPh₃)(NO₃) con los ligandos descritos en el Capítulo 2 de esta memoria.

Los complejos obtenidos son de los tipos R-CH=C(SAgPPh₃)-COOH y R-CH=C(SAgPPh₃)₂⁺-COO⁻, que pueden etiquetarse genéricamente como [Ag(PPh₃)(HL)] y [(AgPPh₃)₂L].

De forma general, las reacciones empleadas en su preparación pueden esquematizarse:



Compuesto		R
RCH=C(SAgPPh ₃)COOH	RCH=C(SAgPPh ₃) ₂ ⁺ COO ⁻	
95	106	Fenil
96	107	2-Clorofenil
97	108	2-Metoxifenil
98	109	4- Metoxifenil
99	110	2-Hidroxifenil
100	111	4-Hidroxifenil
101	112	3,5diBr-2-Hidroxifenil
102	113	Furano
103	114	Tiofeno
104	115	2-Piridin
105 ^a	116 ^b	Ciclopentanona
^a R=C(SAgPPh ₃)-COOH	^b R=C(SAgPPh ₃) ₂ ⁺ -COO ⁻	

6.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS

6.1.1 Disolventes

Metanol 99.5% (Panreac)
Etanol absoluto (Panreac)
Agua Destilada
Éter dietílico 99.5% (Panreac)
Acetona 99.5% (Panreac)
Dimetil sulfóxido deuterado (SDS)
Dimetil sulfóxido (Scharlau)
Cloroformo (Normasolv)
Cloroformo deuterado (SDS)
Dimetilformamida (Normasolv)
Acetonitrilo 99.9% (Merck)

6.1.2 Reactivos

Nitrato de Plata 99.8% (Prolabo)
Trifenilfosfina 98% (Riedel-de-Häen)
Acetato Sódico 99% (Prolabo)

6.2 SÍNTESIS

6.2.1 Síntesis de los complejos de tipo $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$

Inicialmente se intentó la síntesis de los complejos haciendo reaccionar $\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$ o $\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Cl})$ con el ácido sulfanilcarboxílico correspondiente, (H_2L), en medio alcalino en relación molar 1:1 o 2:1, es decir, mediante el procedimiento descrito anteriormente en el Capítulo 3 de esta memoria para los complejos análogos de $\text{Au}(\text{I})$. Para ello, fue preciso obtener estos precursores como se describe a continuación:

$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)]^{[1]}$

Se disuelve 1 g de AgNO_3 (5.90 mmol) en 1 ml de MeCN y 4 ml MeOH y a la disolución se le añade otra de 1.19 g de PPh_3 (4.53 mmol) en 10 mL de MeOH. Se deja en agitación en ausencia de luz unas 14 h. aproximadamente, y el precipitado blanco formado se filtra en placa, se lava con agua destilada y se seca a vacío.

(Rendimiento: 76 %. Punto de Fusión: 185 - 187° C; Encontrado: C 49.9, H 3.2, N 3.1 %. Calc. para $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}\text{AgNO}_3$: C 50.0, H 3.5, N 3.2 %).

$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Cl})]^{[1]}$

Se disuelven 0.7 g de $\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$ (1.60 mmol) en 1.5 ml de MeCN y 3 ml MeOH y a la disolución se le añade otra de 0.2 g de NaCl (3.40 mmol) en 3 mL de MeOH. Se deja en agitación en ausencia de luz una hora aproximadamente, y el precipitado blanco formado se filtra en placa, se lava con agua destilada y se seca a vacío.

(Rendimiento: 92 %. Punto de Fusión: 280° C; Encontrado: C 53.2, H 3.6 %. Calc. para $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}\text{AgCl}$: C 53.3, H 3.7 %).

Las reacciones llevadas a cabo con estos precursores, incluso tras tediosos pasos de purificación, no dieron frutos, lo que nos llevó a intentar la síntesis partiendo de los correspondientes complejos de tipo $[\text{Ag}(\text{HL})]$, (cuya síntesis se describirá en capítulos posteriores), o bien, haciendo reaccionar AgNO_3 , PPh_3 y H_2L bajo condiciones heterogéneas tal y como describe Becker et al.^[2]

En el primer caso se añade PPh_3 disuelta en etanol, en relación molar 1:1, sobre la correspondiente suspensión del complejo $[\text{Ag}(\text{HL})]$, en etanol. Después de agitar 24 h a temperatura ambiente se obtiene un sólido que se filtra, se lava y se seca a vacío.

Los compuestos [Ag(PPh₃)(Hpspa)] y [Ag(PPh₃)(Htspa)] se obtuvieron además mediante método de Becker.^[2]

A una disolución del correspondiente ácido sulfanilcarboxílico en cloroformo se le añade trifenilfosfina en un 56% en exceso, y sobre esta disolución se añade otra de AgNO₃ y NaOAc en agua, agitando en ausencia de luz durante 45 min. Se separa la fase orgánica y se seca con MgSO₄, se filtra y se elimina el cloroformo en el rotavapor. Al producto aceitoso obtenido se le añade una mezcla hexano/etanol 1:1 y se deja agitando 6 h; el sólido resultante se filtra, se seca a vacío y se recristaliza en acetona.

[Ag(PPh₃)(Hpspa)] (95). [Ag(Hpspa)] (0.048 g, 1.7.10⁻⁴ moles), PPh₃ (0.044 g 1.7.10⁻⁴ moles), etanol (8 cm³), sólido amarillo. Rendimiento: 78 %.

H₂pspa (0.74 g, 42.10⁻⁴ moles), PPh₃ (1.71 g, 65.10⁻⁴ moles), AgNO₃ (0.71 g, 42.10⁻⁴ moles), NaOAc (0.57 g, 69.10⁻⁴ moles), CHCl₃ (33 cm³), H₂O (66 cm³), cristales amarillos. Rendimiento: 45 %. Punto de fusión: 155° C. (Encontrado: C 58.8, H 4.1, S 5.6 %. Calc. para C₂₇H₂₂O₂SPAg: C 59.0, H 4.0, S 5.8 %). MS (FAB): *m/z* 918 (14 %), [(AgPPh₃)₂pspa]⁺; 631 (46), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1637 mf, ν(C=O); 1435 f, δ(OH); 1252 f, ν(C-O); 1479 m, 1435 f, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 12.56 (sa, 1H, C(1)OH), 7.54 (s, 1H, C(3)H), 8.20 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 7.25 (t, 2H, C(6)H, C(8)H), 7.19-7.41 (m, 16H, C(7)H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 171.0 C(1), -C(2), 136.5 C(3), 136.2 C(4), 130.2 C(5), 127.5 C(6), 127.3 C(7), 132.0 (d, C_i(Ph₃), J = 26.4), 133.2 (d, C_o(Ph₃), J = 17.3), 128.7 (d, C_m(Ph₃), J = 9.5), 130.1 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}: δ 11.3 (s). ¹⁰⁹Ag RMN (dms_o/dms_o-d₆): δ 936.3 (s). ³¹P {¹H} a baja T^a en CD₂Cl₂ (-90°C): 8.49 (d), {¹J(³¹P-^{109/107}Ag)} = 405.5/352.4 Hz, 28.91(s)}.

[Ag(PPh₃)(HClpspa)] (96). [Ag(HClpspa)] (0.058 g, 1.8.10⁻⁴ moles), PPh₃ (0.047 g 1.8.10⁻⁴ moles), etanol (8 cm³), sólido amarillo. Rendimiento: 58 %. Punto de fusión: 143° C. (Encontrado: C 55.3, H 3.5, S 5.4 %. Calc. para C₂₇H₂₀O₂SCLPAg: C 55.6, H 3.4, S 5.5 %). MS (FAB): *m/z* 953 (7 %), [(AgPPh₃)₂Clpspa]⁺; 631 (29), [Ag(PPh₃)₂]⁺; 583 (3) [M]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1671 m, ν(C=O); 1435 mf, δ(OH); 1252 m, ν(C-O); 1479 m, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 12.88 (sa, 1H, C(1)OH), 7.81 (s, 1H, C(3)H), 7.18 (st, 1H, C(7)H), 8.77 (d, 1H, C(9)H), 7.25-7.50 (m, 17H, C(6)H, C(8)H, H(PPh₃)). ¹³C, δ 170.8 C(1), 126.1 C(2), 131.6 C(3), 136.3 C(4), 134.4 C(5), 128.5 C(6), 128.7 C(7) 126.4 C(8), 131.4 C(9), 131.0 (d, C_i(Ph₃), J = 32.3), 133.3 (d, C_o(Ph₃), J = 16.8), 128.9 (d, C_m(Ph₃), J = 9.0), 130.4 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 10.7 (s).

[Ag(PPh₃)(H-*o*-mpspa)] (97). [Ag(H-*o*-mpspa)] (0.050 g, 1.6.10⁻⁴ moles), PPh₃ (0.041 g 1.6.10⁻⁴ moles), etanol (8 cm³), sólido amarillo. Rendimiento 85 %. Punto de fusión: 166° C. (Encontrado: C 57.8, H 4.1, S 5.1 %. Calc. para C₂₈H₂₄O₃SPAg: C 58.0, H 4.2, S 5.5 %). MS (FAB): *m/z* 949 (23 %), [(AgPPh₃)₂-*o*-mpspa]⁺; 631 (39), [Ag(PPh₃)₂]⁺; 579 (1) [M]⁺ y 369 (89), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1643 m, ν(C=O); 1435 f, δ(OH); 1244 f, ν(C-O); 2835 d, ν_s(OCH₃); 1479 m, 1435 f, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 12.46 (sa, 1H, C(1)OH), 7.93 (s, 1H, C(3)H), 9.00 (d, 1H, C(6)H), 6.76 (st, 1H, C(7)H), 7.18 (st, 1H, C(8)H), 6.92 (d, 1H, C(9)H), 3.74 (s, 3H, OCH₃), 7.25-7.42 (m, 15H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 171.4 C(1), 128.6 C(2), 133.2 C(3), 125.3 C(4), 156.9 C(5), 110.4 C(6), 132.2 C(7), 119.3 C(8), 129.9 C(9), 55.4 C(OCH₃), 133.2 (d, C_o(Ph₃), J = 16.8), 128.8 (d, C_m(Ph₃), J = 9.1), 130.2 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 9.5 (s).

[Ag(PPh₃)(H-*p*-mpspa) (98). [Ag(H-*p*-mpspa)] (0.075 g, 2.4.10⁻⁴ moles), PPh₃ (0.062 g 2.4.10⁻⁴ moles), etanol (12 cm³), sólido amarillo claro. Rendimiento 85 %. Punto de fusión: 105° C. (Encontrado: C 57.7, H 4.4, S 5.2 %. Calc. para C₂₈H₂₄O₃SPAg: C 58.0, H 4.2, S 5.5 %). MS (FAB): *m/z* 949 (19 %), [(AgPPh₃)₂-*p*-mpspa]⁺; 631 (53), [Ag(PPh₃)₂]⁺; 579 (1) [M]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)₂]⁺. IR (cm⁻¹): 1660 f, ν(C=O); 1435 f, δ(OH); 1250 mf, ν(C-O); 2836 d, ν_s(OCH₃); 1479 m, 1435 f, ν(PPh₃). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 12.40 (sa, 1H, C(1)OH), 7.53 (s, 1H, C(3)H), 8.18 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.75 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 3.71 (s, 3H, OCH₃), 7.21-7.42 (m, 15H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 171.1 C(1), 128.6 C(2), 133.2 C(3), 129.7 C(4), 132.4 C(5) y C(9), 112.9 C(6) y C(8), 158.4 C(7), 54.8 C(OCH₃), 133.3 (d, C_o(Ph₃), J = 16.8), 128.7 (d, C_m(Ph₃), J = 9.0), 130.0 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 7.6 (s).

[Ag(PPh₃)(H-*o*-hpspa) (99). [Ag(H-*o*-hpspa)] (0.045 g, 1.5.10⁻⁴ moles), PPh₃ (0.039 g 1.5.10⁻⁴ moles), etanol (8 cm³), sólido naranja. Rendimiento 46 %. Punto de fusión: 108° C. (Encontrado: C 57.7, H 4.1, S 5.3 %. Calc. para C₂₇H₂₂O₃SPAg: C 57.3, H 3.9, S 5.7 %). MS (FAB): *m/z* 935 (11 %), [(AgPPh₃)₂-*o*-hpspa]⁺; 631 (39), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)₂]⁺. IR (cm⁻¹): 1713 m, 1594 m, ν(C=O); 1435 mf, δ(OH); 1250 f, ν(C-O); 1480 m, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 13.00 (sa, 1H, C(1)OH), 7.83 (s, 1H, C(3)H), 9.61 (s, 1H, C(5)OH), 6.79 (d, 1H, C(6)H), 6.98 (st, 1H, C(7)H), 6.54 (st, 1H, C(8)H), 7.11 (d, 1H, C(9)H), 7.23-7.69 (m, 15H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 172.3 C(1), 123.9 C(2), 129.8 C(3), 138.5 C(4), 155.6 C(5), 114.8 C(6), 124.6 C(7) 117.8 C(8), 125.3 C(9), 133.3 (d, C_o(Ph₃), J = 18.1), 128.9 (d, C_m(Ph₃), J = 10.3), 130.3 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 9.3 (s).

[(AgPPh₃)(H-*p*-hpspa) (100). [Ag(H-*p*-hpspa)] (0.045 g, 1.5.10⁻⁴ moles), PPh₃ (0.039 g 1.5.10⁻⁴ moles), etanol (8 cm³), sólido naranja. Rendimiento 72 %. Punto de fusión: 153° C. (Encontrado: C 56.8, H 4.0, S 5.4 %. Calc. para C₂₇H₂₂O₃SPAg: C 57.3, H 3.9, S 5.7 %). MS (FAB): *m/z* 935 (31 %), [(AgPPh₃)₂-*p*-hpspa]⁺; 631 (50), [Ag(PPh₃)₂]⁺; 565 (2) [M]⁺ y 369 (86), [(AgPPh₃)₂]⁺. IR (cm⁻¹): 1667 f, ν(C=O); 1435 mf, δ(OH); 1238 mf, ν(C-O); 1480 m, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 12.24 (sa, 1H, C(1)OH), 7.54 (s, 1H, C(3)H), 8.06 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.69 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 9.69 (sa, 1H, C(7)OH), 7.22-7.43 (m, 15H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 171.5 C(1), 127.9 C(2), 128.6 C(3), 136.0 C(4), 132.4 C(5) y C(9), 114.6 C(6) y C(8), 157.3 C(7), 133.3 (d, C_o(Ph₃), J = 18.1), 128.8 (d, C_m(Ph₃), J = 10.3), 130.2 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 9.0 (s).

[Ag(PPh₃)(H-diBr-*o*-hpspa) (101). [Ag(H-diBr-*o*-hpspa)] (0.067 g, 1.4.10⁻⁴ moles), PPh₃ (0.038 g 1.4.10⁻⁴ moles), etanol (8 cm³), sólido amarillo. Rendimiento 66 %. Punto de fusión: 176° C. (Encontrado: C 44.3, H 2.6, S 4.0 %. Calc. para C₂₇H₂₀O₃SBr₂PAg: C 44.8, H 2.8, S 4.4 %). MS (FAB): *m/z* 1093 (1 %), [(AgPPh₃)₂-diBr-*o*-hpspa]⁺; 631 (4), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (7), [(AgPPh₃)₂]⁺. IR (cm⁻¹): 1702 m, ν(C=O); 1436 mf, δ(OH); 1244 m, ν(C-O); 1479 m, 1436 mf, ν(PPh₃). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ - (1H, C(1)OH), 8.38 (s, 1H, C(3)H), 9.07 (sa, 1H, C(5)OH), 8.05 (d, 1H, C(7)H), 7.88 (d, 1H, C(9)H), 7.30-7.69 (m, 15H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 170.7 C(1), 124.1 C(2), 140.3 C(3), 132.6 C(4), 156.4 C(5), 112.3 C(6), 133.0 C(7), 110.6 C(8), 131.7 C(9), 133.3 (d, C_o(Ph₃), J = 15.5), 128.6 (d, C_m(Ph₃), J = 10.3), 131.6 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 10.4 (s).

[Ag(PPh₃)(Hfspa)] (102). [Ag(Hfspa)] (0.100 g, 3.6.10⁻⁴ moles), PPh₃ (0.090 g 3.6.10⁻⁴ moles), etanol (15 cm³), sólido naranja. Rendimiento 80 %. Punto de fusión: 169° C. (Encontrado: C 55.3, H 4.1, S 6.1 %. Calc. para C₂₅H₂₀O₃SPAg: C 55.7, H 3.8, S 6.0 %). MS (FAB): *m/z* 908 (40 %), [(AgPPh₃)₂fspa]⁺; 631 (72), [Ag(PPh₃)₂]⁺; 539 (3), [M]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1639 mf, ν(C=O); 1435 f, δ(OH); 1255 mf, ν(C-O); 1478 f, 1435 f, ν(PPh₃). RMN (dmsd-d₆): ¹H, δ 12.50 (sa, 1H, C(1)OH), 7.49 (d, 1H, C(5)H), 6.46 (t, 1H, C(6)H) 7.63 (d, 1H, C(7)H), 7.20-7.44 (m, 16H, C(3)H, H(Ph₃)); ¹³C, δ 170.1 C(1), 123.0 C(2), 128.5 C(3), 153.1 C(4), 113.4 C(5), 111.9 C(6), 142.3 C(7), 132.0 (d, C_i(Ph₃), J = 23.6), 133.2 (d, C_o(Ph₃), J = 17.2), 128.7 (d, C_m(Ph₃), J = 9.8), 130.1 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 13.3 (s).

[Ag(PPh₃)(Htspa)] (103). [Ag(Htspa)] (0.100 g, 3.4.10⁻⁴ moles), PPh₃ (0.089 g, 3.4.10⁻⁴ moles), etanol (15 cm³), sólido naranja. Rendimiento 83 %.

H₂tspa (0.750 g, 40.5.10⁻⁴ moles), PPh₃ (1.660 g, 63.3.10⁻⁴ moles), AgNO₃ (0.690 g, 40.5.10⁻⁴ moles), NaOAc (0.550 g, 67.0.10⁻⁴ moles), CHCl₃ (33 cm³), H₂O (66 cm³), cristales naranjas. Rendimiento: 60 %. Punto de fusión: 118° C. (Encontrado: C 54.0, H 3.7, S 11.2 %. Calc. para C₂₅H₂₀O₂S₂PAg: C 54.0, H 3.6, S 11.5 %). MS (FAB): *m/z* 925 (33 %), [(AgPPh₃)₂tspa]⁺; 631 (67), [Ag(PPh₃)₂]⁺; 555 (2), [M]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1633 mf, ν(C=O); 1435 f, δ(OH); 1264 f, ν(C-O); 1479 m, 1435 f, ν(PPh₃). RMN (dmsd-d₆): ¹H, δ 12.42 (sa, 1H, C(1)OH), 7.92 (s, 1H, C(3)H), 7.05 (t, 1H, C(6)H), 7.18-7.42 (m, 17H, C(5)H, C(7)H, H(Ph₃)); ¹³C, δ 170.5 C(1), 125.8 C(2), 131.4 C(3), 142.0 C(4), 131.3 C(5), 126.6 C(6), 128.5 C(7), 132.6 (d, C_i(Ph₃), J = 20.1), 133.2 (d, C_o(Ph₃), J = 17.2), 128.8 (d, C_m(Ph₃), J = 9.2), 130.0 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 11.5 (s).

[Ag(PPh₃)(H-*o*-pyspa)] (104). [Ag(H-*o*-pyspa)] (0.044g, 1.5.10⁻⁴ moles), PPh₃ (0.040g 1.5.10⁻⁴ moles), etanol (8 cm³), sólido marrón. Rendimiento 72 %. Punto de fusión: 90° C. (Encontrado: C 56.4, H 4.1, N 2.7, S 5.4 %. Calc. para C₂₆H₂₁O₂SNPAg: C 56.7, H 3.88, N 2.5, S 5.8 %). MS (FAB): *m/z* 948 (6 %), [(AgPPh₃)₂-*o*-pyspa]⁺; 631(9), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (13), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1715 m, ν(C=O); 1437 mf, δ(OH); 1227 m, ν(C-O); 1479 m, 1437 mf, ν(PPh₃). RMN (dmsd-d₆): ¹H, δ - (s, 1H, C(1)OH), 6.60 (s, 1H, C(3)H), 7.83 (d, 1H, C(5)H), 8.26 (st, 1H, C(6)H), 7.05 (st, 1H, C(7)H), 8.33 (d, 1H, C(8)H), 7.27-7.75 (m, 15H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 168.6 C(1), 136.2 C(2), 136.8 C(3), 155.2 C(4), 149.5 C(5), 132.8 C(6), 121.6 C(7), 127.2 C(8), 132.0 (d, C_i(Ph₃), J = 25.8), 133.2 (d, C_o(Ph₃), J = 10.3), 128.7 (d, C_m(Ph₃), J = 12.9), 130.3 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 9.8 (s).

[Ag(PPh₃)(Hcpa)] (105). [Ag(Hcpa)] (0.060g, 2.3.10⁻⁴ moles), PPh₃ (0.059g 2.3.10⁻⁴ moles), etanol (12 cm³), sólido marrón. Rendimiento 80 %. Punto de fusión: 163° C. (Encontrado: C 56.5, H 4.5, S 6.3 %. Calc. para C₂₅H₂₄O₂SPAg: C 56.9, H 4.6, S 6.1 %). MS (FAB): *m/z* 987 (17 %), [(AgPPh₃)₂cpa]⁺; 631(99), [Ag(PPh₃)₂]⁺; 527 (1) [M]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1673 mf ν(C=O); 1434 mf, δ(OH); 1263 f, ν(C-O); 1479 f, 1434 mf, ν(PPh₃); 2867 m, 2864 m (R), ν_s(CH₂); 2950 f, 2950 m (R) ν_a(CH₂). RMN (dmsd-d₆): ¹H, δ - (sa, 1H, C(1)OH), - (m, 2H, C(4)H₂), 1.41 (m, 2H, C(5)H₂), 1.33 (m, 2H, C(6)H₂), 2.51 (m, 2H, C(7)H₂), 7.26-7.63 (m, 15H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 170.2 C(1), 120.8 C(2), 158.6 C(3), 38.1 C(4), 27.3 C(5), 25.2 C(6), 35.4 C(7), 133.4 (d, C_o(Ph₃), J = 12.8), 128.7 (d, C_m(Ph₃), J = 10.1), 130.4 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 8.4 (s).

6.2.2 Síntesis de los complejos de tipo $[(AgPPh_3)_2L]$

Estos compuestos se intentaron preparar también mediante método de Becker et al.^[2] para lo que a una disolución del correspondiente ácido sulfanilcarboxílico en cloroformo se le añade trifenilfosfina en un 56% en exceso, y sobre esta disolución se añade otra de $AgNO_3$ y $NaOAc$ en agua, agitando en ausencia de luz durante 45 min. Se separa la fase orgánica y se seca con $MgSO_4$, se filtra y se elimina el cloroformo en el rotavapor. Al producto aceitoso obtenido se le añade una mezcla hexano/etanol 1:1 y se deja agitando 6 h; el sólido resultante se filtra, se seca a vacío y se recrystaliza en acetona.

Al intentar sintetizar los complejos $[(AgPPh_3)_2pspa]$ (**106**), $[(AgPPh_3)_2-o-hpspa]$ (**110**), $[(AgPPh_3)_2tspa]$ (**114**), $[(AgPPh_3)_2-o-pyspa]$ (**115**) y $[(AgPPh_3)_2cpa]$ (**116**) mediante este método, se obtuvo el correspondiente complejo $[Ag(PPh_3)(HL)]$ en el caso de los derivados de H_2pspa y H_2tspa , el complejo $[Ag(PPh_3)_2-o-hpspa]$ (**117**) en el caso del derivado de $H_2-o-hpspa$, sólidos no identificables en el caso del derivado de $H_2-o-pyspa$ y el complejo $[Ag(PPh_3)_3cpa]$ en el caso del derivado de H_2cpa . Por ello, en estos casos, se modificó el método de síntesis y:

- El complejo **106** se preparó añadiendo $Ag(PPh_3)(NO_3)$ y PPh_3 en relación molar 1:2 a una disolución de H_2pspa y $NaOH$ en metanol. Tras agitar durante 24 h a temperatura ambiente y en ausencia de luz, el sólido formado se filtró, se lavó con agua y se recrystalizó en acetona.
- El complejo $[(AgPPh_3)_2-o-hpspa]$ (**110**) se preparó mediante una variación del método de Becker utilizando $Ag(PPh_3)(Cl)$ en vez de $AgNO_3$ y PPh_3 .
- El complejo $[(AgPPh_3)_2tspa]$ (**114**), se preparó añadiendo $Ag(PPh_3)(NO_3)$ a una disolución de H_2tspa y Et_3N en etanol, en relación molar 2:1:2. Se obtuvo un sólido no cristalino y poco soluble.
- El complejo $[(AgPPh_3)_2-o-pyspa]$ (**115**), se preparó añadiendo $Ag(PPh_3)(NO_3)$ a una disolución de $H_2-o-pyspa$ y $NaOH$ en etanol, en relación molar 2:1:2.
- El complejo $[(AgPPh_3)_2cpa]$ (**116**), se preparó añadiendo $Ag(PPh_3)(NO_3)$ en relación molar 1:1 a una disolución de H_2cpa y $NaOH$ en $CHCl_3/H_2O$
- Al intentar sintetizar el complejo $[(AgPPh_3)_2-o-hpspa]$ añadiendo $Ag(PPh_3)(NO_3)$ a una disolución de $H_2-o-hpspa$ y Et_3N en etanol, en relación molar 2:1:2, se obtuvieron cristales aptos para la resolución de su estructura mediante difracción de RX. Esta técnica permitió comprobar que se trataba de $[Ag_3(PPh_3)_4-o-hpspa][NO_3]$ (**118**).

[(AgPPh₃)₂(pspa)] (106). H₂pspa (0.04 g, 2.2·10⁻⁴ moles), PPh₃ (0.12 g, 4.5·10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)(NO₃) (0.1 g, 2.2·10⁻⁴ moles), NaOH (0.01 g, 2.5·10⁻⁴ moles), MeOH (20 cm³), cristales amarillos. Rendimiento: 42 %. Punto de fusión: 210° C. (Encontrado: C 58.4, H 3.6, S 3.2 %. Calc. para C₄₅H₃₆O₂SP₂Ag₂: C 58.8, H 3.9, S 3.5 %). MS (FAB): *m/z* 1288 (2 %), [(AgPPh₃)₃pspa]⁺; 919 (29), [M]⁺; 631 (61), [Ag(PPh₃)₂]⁺; 550 (2) [(AgPPh₃)(Hpspa)]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1541 m, ν_a(CO₂); 1354 m, ν_s(CO₂); Δν 186; 1480 m, 1435 f, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 8.13 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 7.14 (d, 1H, C(7)H), 7.28-7.65 (m, 33H, C(3)H, C(6)H, C(8)H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 171.7 C(1), 127.9 C(2), 143.8 C(3), 138.5 C(4), 131.8 C(5), 126.4 C(6), 129.6 C(7); ³¹P {¹H}: δ 7.24 (s).

[(AgPPh₃)₂Clpspa] (107). H₂Clpspa (0.71 g, 33.0·10⁻⁴ moles), PPh₃ (1.36 g, 51.3·10⁻⁴ moles), AgNO₃ (0.56 g, 33.0·10⁻⁴ moles), NaOAc (0.90 g, 109.0·10⁻⁴ moles), CHCl₃ (33 cm³), H₂O (66 cm³), cristales dorados. Rendimiento: 45 %. Punto de fusión: 200° C. (Encontrado: C 56.4, H 3.7, S 3.0 %. Calc. para C₄₅H₃₅O₂SP₂Ag₂Cl, C 56.6, H 3.7, S 3.4 %). MS (FAB): *m/z* 1322 (3 %), [(AgPPh₃)₃Clpspa]⁺; 953 (11), [M]⁺; 631 (100), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (91), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1533 mf, ν_a(CO₂); 1354 mf, ν_s(CO₂); Δν 179; 1480 mf, 1433 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.85 (s, 1H, C(3)H), 7.54 (d, 1H, C(6)H), 7.15 (t, 1H, C(7)H), 7.61 (m, 1H, C(8)H), 9.42 (d, 1H, C(9)H), 7.19-7.42 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 171.4 C(1), 125.4 C(2), 135.5 C(3), 142.7 C(4), 132.7 C(5), 128.6 C(6), 131.4 C(7), 125.8 C(8), 127.7 C(9) 133.2 (d, C_o(Ph₃), J = 17.5), 128.8 (d, C_m(Ph₃), J = 8.2), 129.8 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}: δ 6.9(s), 29.5 (s). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 8.10 (s, 1H, C(3)H), 7.67 (m, 1H, C(6)H), 6.95 (m, 1H, C(7)H), 6.66 (m, 1H, C(8)H), 9.10 (d, 1H, C(9)H), 7.17-7.34 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 168.6 C(1), 125.4 C(2), 133.2 C(3), 138.5 C(4), 135.7 C(5), 129.1 C(6), 130.1 C(7), 127.7 C(8), 128.3 C(9), 133.2 (d, C_i(Ph₃), J = 15.5), 133.6 (d, C_o(Ph₃), J = 17.0), 128.7 (d, C_m(Ph₃), J = 8.8), 129.7 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}: δ 3.7 (s), 28.4 (s).

[(AgPPh₃)₂-o-mpspa] (108). H₂-o-mpspa (0.50 g, 24.1·10⁻⁴ moles), PPh₃ (0.98 g, 37.4·10⁻⁴ moles), AgNO₃ (0.41 g, 24.1·10⁻⁴ moles), NaOAc (0.48 g, 58.5·10⁻⁴ moles), CHCl₃ (33 cm³), H₂O (66 cm³), cristales naranjas. Rendimiento: 37 %. Punto de fusión: 185° C. (Encontrado: C 59.6, H 4.0, S 3.8 %. Calc. para C₄₆H₃₈O₃SP₂Ag₂, C 58.2, H 4.0, S 3.4 %). MS (FAB): *m/z* 1317 (1 %), [(AgPPh₃)₃-o-mpspa]⁺; 948 (26), [M]⁺; 631 (54), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1534 mf, ν_a(CO₂); 1350 mf, ν_s(CO₂); Δν 184; 2840 d, ν_s(OCH₃); 1475 m, 1433 f, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.93 (s, 1H, C(3)H), 8.99 (d, 1H, C(6)H), 6.67 (t, 1H, C(7)H), 6.88 (d, 1H, C(9)H), 3.69 (s, 3H, OCH₃), 7.20-7.60 (m, 31H, C(8)H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 171.8 C(1), 128.2 C(2), 133.2 C(3), 125.8 C(4), 156.7 C(5), 110.2 C(6), 129.4 C(7), 119.1 C(8), 128.5 C(9), 55.3 C(OCH₃), 133.1 (d, C_i(Ph₃), J = 21.3), 133.1 (d, C_o(Ph₃), J = 17.2), 128.7 (d, C_m(Ph₃), J = 9.2), 130.1 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}: δ 11.0 (s), 29.6 (s).

[(AgPPh₃)₂-p-mpspa]·(CH₃)₂CO (109·(CH₃)₂CO). H₂-p-mpspa (0.75 g, 35.7·10⁻⁴ moles), PPh₃ (1.47 g, 56.1·10⁻⁴ moles), AgNO₃ (0.61 g, 35.7·10⁻⁴ moles), NaOAc (0.48 g, 58.5·10⁻⁴ moles), CHCl₃ (33 cm³), H₂O (66 cm³), cristales amarillos. Rendimiento: 38 %. Punto de fusión: 195° C. (Encontrado: C 57.9, H 4.2, S 3.3 %. Calc. para C₄₉H₄₄O₄SP₂Ag₂, C 58.0, H 4.5, S 3.2 %). MS (FAB): *m/z* 948 (26 %), [M]⁺; 631 (54), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1534 mf, ν_a(CO₂); 1354 f, ν_s(CO₂); Δν 182; 2833 d, ν_s(OCH₃); 1479 f, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.57 (s, 1H, C(3)H), 8.00 (d, 2H, C(5)H), 6.80 (d, 2H, C(6)H), 3.70 (s, 3H, OCH₃), 7.03-7.63 (m, 31H, C(3)H, H(PPh₃)). Debido a la baja solubilidad de los cristales no se pudieron registrar los espectros de ¹³C y ³¹P.

[(AgPPh₃)₂-o-hpspa] (110). H₂-o-hpspa (0.024 g, 1.22·10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)(Cl) (0.10 g, 2.46·10⁻⁴ moles), NaOAc (0.015 g, 1.82·10⁻⁴ moles), CHCl₃ (10 cm³), H₂O (22 cm³), sólido naranja. Rendimiento: 62 %. Punto de fusión: 175° C. (Encontrado: C 57.6, H 3.7, S 3.1 %. Calc. para C₄₅H₃₆O₃SP₂Ag₂, C 57.8, H 3.9, S 3.4 %). MS (FAB): *m/z* 1305 (2 %), [(AgPPh₃)₃-o-hpspa]⁺; 934 (28), [M]⁺; 631 (68), [Ag(PPh₃)₂]⁺; y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1547 f, ν_a(CO₂); 1350 f, ν_s(CO₂); Δν 197 1480 f, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.95 (s, 1H, C(3)H), 9.55 (sa, 1H, C(5)OH), 6.75 (d, 1H, C(6)H), 7.02 (st, 1H, C(7)H), 6.52 (st, 1H, C(8)H), 9.00 (d, 1H, C(9)H), 7.30-7.62 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 171.3 C(1), 124.2 C(2), 129.9 C(3), 135.2 C(4), 155.2 C(5), 114.5 C(6), 128.6 C(7), 117.6 C(8), 127.9 C(9), 133.2 (d, C_o(Ph₃), J = 16.4), 129.0 (d, C_m(Ph₃), J = 9.7), 130.0 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}: δ 9.8 (s). Se obtuvieron cristales aptos para su resolución mediante difracción de RX de la lenta evaporación de una disolución MeOH/Acetona que resultaron ser [(AgPPh₃)₂-o-hpspa]·MeOH (**110·MeOH**).

[(AgPPh₃)₂-p-hpspa] (111). H₂-p-hpspa (0.60 g, 30.6·10⁻⁴ moles), PPh₃ (1.26 g, 48.1·10⁻⁴ moles), AgNO₃ (0.52 g, 30.6·10⁻⁴ moles), NaOAc (0.83 g, 101.2·10⁻⁴ moles), CHCl₃ (33 cm³), H₂O (66 cm³), sólido amarillo. Rendimiento: 46 %. Punto de fusión: 163° C. (Encontrado: C 57.2, H 3.9, S 3.4 %. Calc. para C₄₅H₃₆O₃SP₂Ag₂, C 57.8, H 3.9, S 3.4 %). MS (FAB): *m/z* 1305 (2 %), [(AgPPh₃)₃-p-hpspa]⁺; 934 (33), [M]⁺; 631 (75), [Ag(PPh₃)₂]⁺; 564 (2), [(AgPPh₃)(H-p-hpspa)]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1534 f, ν_a(CO₂); 1353 f, ν_s(CO₂); Δν 181; 1480 f, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.51 (s, 1H, C(3)H), 7.72 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.57 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 9.49 (s, 1H, C(7)OH), 7.25-7.38 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 174.8 C(1), 128.7 C(2), 131.5 C(3), 132.9 C(4), 131.8 C(5) y C(9), 114.5 C(6) y C(8), 156.4 C(7), 131.1 (d, C_i(Ph₃), J = 30.9), 133.4 (d, C_o(Ph₃), J = 16.6), 128.9 (d, C_m(Ph₃), J = 9.9), 130.6 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}: δ 12.3 (s).

[(AgPPh₃)₂-diBr-o-hpspa] (112). H₂-diBr-o-hpspa (0.50 g, 14.1·10⁻⁴ moles), PPh₃ (1.25 g, 47.7·10⁻⁴ moles), AgNO₃ (0.25 g, 14.1·10⁻⁴ moles), NaOAc (0.40 g, 48.7·10⁻⁴ moles), CHCl₃ (33 cm³), H₂O (66 cm³), cristales blancos. Rendimiento: 50 %. Punto de fusión: 190° C. (Encontrado: C 50.7, H 3.6, S 2.4 %. Calc. para C₄₅H₃₄O₃SP₂Ag₂Br₂, C 50.1, H 3.2, S 3.0 %). MS (FAB): *m/z* 1462 (3 %), [(AgPPh₃)₃-diBr-o-hpspa]⁺; 1092 (12), [M]⁺; 631 (84), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1556 f, ν_a(CO₂); 1349 f, ν_s(CO₂); Δν 207; 1480 m, 1434 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 9.98 (s, 1H, C(3)H), 8.73 (sa, 1H, C(5)OH), 7.79 (s, 1H, C(7)H), 7.14-7.61 (m, 31H, C(9)H, H(PPh₃)); ¹³C, δ - C(1), 122.0 C(2), - C(3), - C(4), 159.6 C(5), 112.6 C(6), 138.4 C(7), 109.8 C(8), 135.5 C(9), 133.3 (d, C_o(Ph₃), J = 16.8), 128.8 (d, C_m(Ph₃), J = 9.2), 130.1 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}: δ 7.0 (s), 29.6 (s). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 9.87 (s, 1H, C(3)H), 6.78 (sa, 1H, C(5)OH), 7.84 (d, 1H, C(7)H), 7.10 (d, 1H, C(9)H), 7.19-7.79 (m, 30H, H(PPh₃)); ³¹P {¹H}: δ 2.4 (s), 28.4 (s).

[(AgPPh₃)₂fspa] (113). H₂fspa (0.76 g, 43.2·10⁻⁴ moles), PPh₃ (1.85 g, 70.6·10⁻⁴ moles), AgNO₃ (0.76 g, 43.2·10⁻⁴ moles), NaOAc (0.60 g, 72.2·10⁻⁴ moles), CHCl₃ (33 cm³), H₂O (66 cm³), cristales naranjas. Rendimiento: 43 %. Punto de fusión: 170° C. (Encontrado: C 55.4, H 3.8, S 3.8 %. Calc. para C₄₃H₃₄O₃SP₂Ag₂, C 56.8, H 3.7, S 3.5 %). MS (FAB): *m/z* 1278 (2 %), [(AgPPh₃)₃fspa]⁺; 909 (18), [M]⁺; 631 (100), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (65), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1562 m, ν_a(CO₂); 1479 f, 1435 f, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.44 (s, 1H, C(3)H), 7.59 (d, 1H, C(5)H), 6.42 (m, 1H, C(6)H), 7.61 (d, 1H, C(7)H), 7.20-7.43 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 170.2 C(1), 122.2 C(2), 128.6 C(3), 153.4 C(4), 112.9 C(5), 111.9 C(6), 142.0 C(7), 132.5 (d, C_i(Ph₃), J = 20.7), 133.2 (d, C_o(Ph₃), J = 17.2), 128.7 (d, C_m(Ph₃), J = 9.2), 129.9 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}: δ 10.2 (s), 29.8 (s). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 7.62 (s, 1H, C(3)H), 7.44 (d, 1H, C(5)H), 6.14 (t, 1H, C(6)H),

7.58 (d, 1H, C(7)H), 7), 7.16-7.54 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 169.2 C(1), 123.7 C(2), 128.4 C(3), 154.8 C(4), 112.6 C(5), 111.5 C(6), 141.7 C(7), 132.9 (d, C_i(Ph₃), J = 18.2), 133.5 (d, C_o(Ph₃), J = 18.4), 128.8 (d, C_m(Ph₃), J = 9.2), 129.7 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}: δ 5.2 (s), 28.5 (s). Solid NMR ¹³C, δ 167.9 C(1), 123.3 C(2), - C(3), 155.2 C(4), 112.8 C(5), 112.0 C(6), 139.8 C(7), 136.4, 133.6, 132.6, 129.7 C(Ph₃). ¹⁰⁹Ag NMR (dmsd/dmsd-d₆): δ 1033.4 (s). Se obtuvieron cristales de [(AgPPh₃)₂fspa]·(CH₃)₂CO (**113**·(CH₃)₂CO) aptos para difracción de RX de la recristalización de **113** en acetona. De la lenta evaporación de las aguas madres (etanol/hexano) se obtuvieron cristales aptos para difracción de RX que resultaron ser [Ag(PPh₃)₃(Hfspa)] (**137**) (ver capítulo 8).

[(AgPPh₃)₂tspa] (**114**). H₂tspa (0.032g, 1.72·10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)(NO₃) (0.15g, 3.47·10⁻⁴ moles), Et₃N (0.048 cm³), EtOH (8 cm³), sólido amarillo. Rendimiento: 70 %. Punto de fusión: 177° C. (Encontrado: C 55.3, H 3.5, S 6.6 %. Calc. para C₄₅H₃₅O₂S₂P₂Ag₂, C 55.8, H 3.8, S 6.9 %). MS (FAB): *m/z* 925 (33 %), [M]⁺; 631 (65), [Ag(PPh₃)₂]⁺; 556 (2), [(AgPPh₃)(Htspa)]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1545 mf, ν_a(CO₂); 1360 f, ν_s(CO₂); Δν 185; 1479 m, 1434 mf, ν(PPh₃). El sólido obtenido es muy insoluble y no se pudieron registrar los espectros de RMN.

[(AgPPh₃)₂-o-pyspa] (**115**). H₂-o-pyspa (0.031 g, 1.70·10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)(NO₃) (0.15g, 3.40·10⁻⁴ moles), NaOH (0.014 gr, 3.40·10⁻⁴ moles), EtOH (8 cm³) sólido marrón. Rendimiento: 79 %. Punto de fusión: 163° C. (Encontrado: C 57.2, H 3.6, S 3.4, N 1.3 %. Calc. para C₄₄H₃₅O₂SNP₂Ag₂, C 57.4, H 3.8, S 3.5, N 1.5 %). MS (FAB): *m/z* 1290 (13 %), [(AgPPh₃)₃-o-pyspa]⁺; 920 (9), [M]⁺; 631 (100), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (88), [(AgPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1560 mf, 1553 mf (R), ν_a(CO₂); 1354 mf, ν_s(CO₂); Δν 207; 1479 m, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dmsd-d₆): ¹H, δ 6.70 (s, 1H, C(3)H), 7.85 (d, 1H, C(5)H), 8.20 (m, 1H, C(6)H), 7.08 (m, 1H, C(7)H), 8.35 (d, 1H, C(8)H), 7.20-7.60 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 169.5 C(1), 135.6 C(2), 132.0 C(3), 155.9 C(4), 148.6 C(5), 132.4 C(6), 120.2 C(7), 122.6 C(8), 133.2 (d, C_o(Ph₃), J = 13.5), 129.1 (d, C_m(Ph₃), J = 9.1), 130.2 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}: δ 9.7 (s).

[(AgPPh₃)₂cpa] (**116**). H₂cpa (0.018 g, 1.16·10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)(NO₃) (0.10 g, 1.16·10⁻⁴ moles), NaOAc (0.014 g, 1.71·10⁻⁴ moles), CHCl₃ (10 cm³), H₂O (22 cm³) cristales blancos. Rendimiento: 65 %. Punto de fusión: 165° C. (Encontrado: C 57.9, H 4.6, S 3.4 %. Calc. para C₄₃H₃₈O₂SP₂Ag₂, C 57.6, H 4.3, S 3.6 %). MS (FAB): *m/z* 1267 (1 %), [(AgPPh₃)₃cpa]⁺; 897 (11), [M]⁺; 631 (81), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1534 mf, ν_a(CO₂); 1359 f, ν_s(CO₂); Δν 175; 1479 m, 1435 mf, ν(PPh₃); 2863 m, ν_s(CH₂); 2946 m, ν_a(CH₂). RMN (dmsd-d₆): ¹H, δ 2.59 (m, 2H, C(4)H₂), 1.35 (m, 2H, C(5)H₂), 1.29 (m, 2H, C(6)H₂), 2.48 (m, 2H, C(7)H₂), 7.20-7.55 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 170.8 C(1), 122.3 C(2), 155.9 C(3), 38.3 C(4), 27.6 C(5), 25.4 C(6), 35.3 C(7), 132.7 (d, C_o(Ph₃), J = 12.5), 129.3 (d, C_m(Ph₃), J = 9.8), 130.1 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 9.7 (s). Se obtuvieron cristales de [(AgPPh₃)₂cpa]·(CH₃)₂CO (**116**·(CH₃)₂CO) adecuados para su resolución mediante difracción de RX de una disolución en acetona. De esta disolución también se obtuvieron cristales que resultaron ser [(AgPPh₃)₃(cpa)(NO₃)] (**119**). Utilizando PPh₃ y AgNO₃ en vez de Ag(PPh₃)(NO₃) se obtuvieron cristales de [Ag(PPh₃)₃(Hcpa)] (**140**) (ver capítulo 8).

[Ag(PPh₃)₂(H-*o*-hpspa)]·(CH₃)₂CO (117). H₂-*o*-hpspa (0.60 g, 30.6·10⁻⁴ moles), PPh₃ (1.26 g, 48.1·10⁻⁴ moles), AgNO₃ (0.52 g, 30.6·10⁻⁴ moles), NaOAc (0.83 g, 101.2·10⁻⁴ moles), CHCl₃ (33 cm³), H₂O (66 cm³), cristales naranjas. Rendimiento: 42 %. Punto de fusión: 108° C. (Encontrado: C 64.9, H 4.9, S 3.5 %. Calc. para C₄₈H₄₃O₄SP₂Ag, C 65.1, H 4.9, S 3.6 %). MS (FAB): *m/z* 1305 (2 %), [(AgPPh₃)₃-*o*-hpspa]⁺; 934 (25), [(AgPPh₃)₂-*o*-hpspa]⁺; 631 (97), [Ag(PPh₃)₂]⁺; 564 (1), [(AgPPh₃)(H-*o*-hpspa)]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1648 m, ν(C=O); 1451 m, δ(OH); 1250 m, ν(C-O); 1479 f, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 12.50 (sa, 1H, C(1)OH), 7.99 (s, 1H, C(3)H), 9.57 (d, 2H, C(5)OH), 6.80 (d, 1H, C(6)H), 7.00 (st, 1H, C(7)H), 6.55 (t, 1H, C(8)H), 9.01 (d, 1H, C(9)H), 7.28, 7.40, 7.55, 7.62 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 171.8 C(1), 124.8 C(2), 128.0 C(3), 128.3 C(4), 155.5 C(5), 115.0 C(6), 127.4 C(7), 118.0 C(8), 129.7 C(9), 133.3 (d, C_o(Ph₃), J = 17.3), 128.8 (d, C_m(Ph₃), J = 9.0), 129.9 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}: δ 8.31 (s), 29.6 (s). RMN (CDCl₃) (-60°C) ³¹P {¹H}: δ 8.9, 12.0 (d), 33.1 (s).

[Ag₃(PPh₃)₄-*o*-hpspa][NO₃] (118). H₂-*o*-hpspa (0.023 g, 1.15·10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)(NO₃) (0.10 g, 2.31·10⁻⁴ moles), Et₃N (0.024 g, 2.31·10⁻⁴ moles), MeOH (8 cm³) cristales naranjas. Rendimiento: 56%. Punto de fusión: 166° C. (Encontrado: C 60.4, H 4.5, S 1.9, N 1.0 %. Calc. para C₈₁H₆₆O₆SNP₃Ag₃, C 60.9, H 4.2, S 2.0, N 0.9 %). MS (FAB): *m/z* 1305 (5 %), [(AgPPh₃)₃-*o*-hpspa]⁺; 934 (4), [(AgPPh₃)₂-*o*-hpspa]⁺; 631 (72), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1551 m, ν_a(CO₂); 1357 f, ν_s(CO₂); Δν 194; 1479 m, 1435 mf, ν(PPh₃); 1385 mf, ν(NO₃). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 7.94 (s, 1H, C(3)H), 9.41 (sa, 1H, C(5)OH), 6.73 (d, 1H, C(6)H), 6.91 (t, 1H, C(7)H), 6.57 (t, 1H, C(8)H), 8.62 (d, 1H, C(9)H), 7.30-7.48 (m, 60H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 173.8 C(1), 125.0 C(2), 129.8 C(3), 136.0 C(4), 155.6 C(5), 114.7 C(6), - C(7), 117.6 C(8), 127.6 C(9), 131.2 (d, C_i(Ph₃), J = 29.7), 133.4 (d, C_o(Ph₃), J = 16.8), 129.0 (d, C_m(Ph₃), J = 9.0), 130.7 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}: δ 13.9 (s).

6.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

6.3.1 Determinación de puntos de fusión

Los puntos de fusión se determinaron tal y como se describe en el Capítulo 2 de esta memoria. Los resultados obtenidos se especifican en la síntesis de cada compuesto.

6.3.2 Análisis químico

Se determinaron de acuerdo con lo descrito en el Capítulo 2. Los resultados experimentales obtenidos, junto con los valores teóricos que se requieren para las distintas estequiometrías propuestas, se reflejan en la síntesis de cada compuesto.

6.3.3 Solubilidad

Una vez caracterizados, se estudió la solubilidad de los complejos en disolventes de diferente constante dieléctrica. Los resultados se recogen en la Tabla 6.1.

6.3.4 Espectros de masas

Los espectros FAB se registraron de acuerdo con lo descrito en el Capítulo 3. Los resultados obtenidos se especifican en la síntesis de cada compuesto y los espectros se recogen en el apéndice. Para la identificación de los picos metalados se utilizó el isótopo ^{107}Ag .

6.3.5 Espectroscopia IR

Se registraron tal y como se describe en el Capítulo 2. Los datos de mayor significación se indican en el apartado de síntesis utilizando para la intensidad de las bandas las abreviaturas **mf** = muy fuerte; **f** = fuerte; **m** = media; **d** = débil; **h** = hombro y **a** = ancha. Estos espectros se recogen en el apéndice.

6.3.6 Espectroscopia Raman

Los espectros se registraron tal y como se describe en el Capítulo 2. Los espectros se recogen en el apéndice.

Tabla 6.1. Solubilidad de los compuestos 95-116 en algunos disolventes comunes.

Compuesto	Agua	MeOH	EtOH	Acetona	DMSO	CHCl ₃	Et ₂ O
[Ag(PPh ₃)(Hpspa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[Ag(PPh ₃)(HClpspa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[Ag(PPh ₃)(H- <i>o</i> -mpspa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[Ag(PPh ₃)(H- <i>p</i> -mpspa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[Ag(PPh ₃)(H- <i>o</i> -hpspa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[Ag(PPh ₃)(H- <i>p</i> -hpspa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[Ag(PPh ₃)(H-diBr- <i>o</i> -hpspa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[Ag(PPh ₃)(Hfspsa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[Ag(PPh ₃)(Htspsa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[Ag(PPh ₃)(H- <i>o</i> -pyspa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[Ag(PPh ₃)(Hcpa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[(AgPPh ₃) ₂ pspa]	I	S	S	S	S	S	I
[(AgPPh ₃) ₂ Clpspa]	I	S	S	S	S	S	I
[(AgPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -mpspa]	I	S	S	S	S	S	I
[(AgPPh ₃) ₂ - <i>p</i> -mpspa]·(CH ₃) ₂ CO	I	PS	PS	PS	PS	I	I
[(AgPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -hpspa]	I	S	S	S	S	S	I
[(AgPPh ₃) ₂ - <i>p</i> -hpspa]	I	S	S	PS	S	S	I
[(AgPPh ₃) ₂ -diBr- <i>o</i> -hpspa]	I	PS	PS	PS	PS	PS	I
[(AgPPh ₃) ₂ fspsa]	I	S	S	S	S	S	I
[(AgPPh ₃) ₂ tspsa]	I	I	I	I	PS	I	I
[(AgPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -pyspa]	I	S	S	S	S	S	I
[(AgPPh ₃) ₂ cpa]	I	S	S	S	S	S	I

I = insoluble; PS = parcialmente soluble; S = soluble.

6.3.7 Espectroscopia de RMN

Los espectros de RMN se registraron de acuerdo con lo descrito en el Capítulo 3.

El espectro de ³¹P a baja T^a se realizó a -90°C (183.0 K) utilizando CD₂Cl₂ como disolvente (para el control de la temperatura se utilizó la unidad térmica del AMX500).

El espectro de RMN de ¹³C CPMAS se registró a temperatura ambiente utilizando un espectrómetro Bruker AMX 300 equipado con un accesorio CP/MAS (cross-polarization magic angle spinning). Las muestras se empaquetaron en rotores Zirconia de 7 mm rotando a 3.0 y 4.0 kHz en el ángulo “mágico”.

Los espectros de RMN de ^{109}Ag se registraron en un espectrómetro Bruker AMX500 operando a 23.27 MHz en tubos de 10 mm de diámetro utilizando disoluciones de dmsO y dmsO- d_6 4:1; los espectros se referenciaron por el método de sustitución utilizando una disolución 4M de AgNO_3 en D_2O ($\delta = 0$) como referencia externa.

Los resultados obtenidos se indican en la síntesis de cada compuesto y los espectros se recogen en el apéndice.

6.3.8 Difracción de rayos X

Los datos cristalográficos de los compuestos $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$ (**95**), $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Htspa})]$ (**103**), $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{pspa})]$ (**106**), $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{Clpspa})]$ (**107**), $[(\text{AgPPh}_3)_2(-o\text{-mpspa})]$ (**108**), $[(\text{AgPPh}_3)_2(-p\text{-mpspa})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (**109**·**(CH₃)₂CO**), $[(\text{AgPPh}_3)_2(-o\text{-hpspa})] \cdot \text{MeOH}$ (**110**·**MeOH**), $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{diBr-}o\text{-hpspa})]$ (**112**), $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{fspa})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (**113**·**(CH₃)₂CO**), $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{cpa})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (**116**·**(CH₃)₂CO**), $[\text{Ag}_3(\text{PPh}_3)_4(-o\text{-hpspa})][\text{NO}_3]$ (**118**) y $[(\text{AgPPh}_3)_3(\text{cpa})(\text{NO}_3)]$ (**119**) se tomaron a 293 K en un difractor Bruker Smart CCD con radiación $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Se efectuaron correcciones para los efectos de Lorentz, polarización^[3] y absorción.^[4] Un resumen de los datos cristalográficos y de refinamiento más relevantes se recogen en las Tablas 6.2, 6.3 y 6.4.

El análisis estructural se llevó a cabo por métodos directos.^[5] El refinamiento se llevó a cabo utilizando el programa SHELXL97. Los factores de dispersión atómica y las correcciones de la dispersión anómala para todos los átomos se tomaron de la Ref. 6. Al resolver las estructuras de (**109**·**(CH₃)₂CO**), (**110**·**MeOH**) y (**113**·**(CH₃)₂CO**) se utilizó el programa SQUEEZE^[7] para corregir los datos de reflexión de la dispersión difusa debida al desorden en la molécula de disolvente.

Todos los átomos distintos del H se refinaron anisotrópicamente, aunque en (**109**·**(CH₃)₂CO**) se utilizó el mismo factor anisotrópico para todos los carbonos de uno de los anillos fenilo del grupo trifenilfosfina (C121-C126).

Tabla 6.2. Datos cristalográficos para [Ag(PPh₃)(Hpspa)] (95), [Ag(PPh₃)(Htspa)] (103).

Compuesto	[Ag(PPh ₃)(Hpspa)] (95)	[Ag(PPh ₃)(Htspa)] (103)
Fórmula empírica	C ₂₇ H ₂₂ AgO ₂ PS	C ₅₀ H ₄₀ Ag ₂ O ₄ P ₂ S ₄
Masa molecular	549.35	1110.74
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P2(1)/n	P-1
a (Å)	14.056(4)	11.0031(11)
b (Å)	9.356(3)	14.9722(14)
c (Å)	19.162(5)	15.3097(14)
α(°)	90	71.792(2)
β(°)	109.806(6)	77.729(2)
γ(°)	90	87.451(2)
Volumen (Å ³)	2370.7(11)	2340.5(4)
Z	4	2
Densidad calculada (Mg/m ³)	1.539	1.576
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.028	1.128
Tamaño del cristal (mm ³)	0.19 x 0.11 x 0.03	0.34 x 0.12 x 0.06
Intervalo de θ para los datos (°)	1.57-28.03	1.43-28.02
Intervalo de los índices	-18 ≤ h ≤ 10,	-7 ≤ h ≤ 14,
	-12 ≤ k ≤ 12,	-19 ≤ k ≤ 19,
	-19 ≤ l ≤ 25	-19 ≤ l ≤ 20
Reflexiones medidas	11160	12258
Reflexiones únicas, R	5082[R(int)= 0.1239]	12218[R(int) = 0.0731]
Final R1, wR2 [I > 2 σ (I)]	0.0498, 0.0633	0.0574, 0.1640
(Todos los datos)	0.3461, 0.1041	0.1909, 0.1921

Tabla 6.3. Datos cristalográficos para [(AgPPh₃)₂pspa] (**106**), [(AgPPh₃)₂Clpspa] (**107**), [(AgPPh₃)₂(-o-mpspa)] (**108**), y [(AgPPh₃)₂(-p-mpspa)]·(CH₃)₂CO (**109**·(CH₃)₂CO).

Compuesto	[(AgPPh ₃) ₂ pspa] (106)	[(AgPPh ₃) ₂ Clpspa] (107)	[(AgPPh ₃) ₂ (-o-mpspa)] (108)	[(AgPPh ₃) ₂ (-p-mpspa)]·(CH ₃) ₂ CO (109 ·(CH ₃) ₂ CO)
Fórmula empírica	C ₄₅ H ₃₆ Ag ₂ O ₂ P ₂ S	C ₄₅ H ₃₅ Ag ₂ O ₂ P ₂ SCl	C ₄₆ H ₃₈ Ag ₂ O ₃ P ₂ S	C ₄₈ H ₄₃ Ag ₂ O ₄ P ₂ S
Masa molecular	918.48	952.92	948.50	993.56
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclinico	Monoclínico	Triclinico
Grupo espacial	P21/c	P-1	P2(1)/c	P-1
a (Å)	13.505(3)	11.7866(10)	13.4962(9)	12.6832(13)
b (Å)	16.632(4)	13.2797(12)	17.1129(11)	13.5698(14)
c (Å)	18.722(4)	14.8441(13)	18.6400(11)	15.7147(17)
β (°)	106.990(4)	104.383(2)	107.1740(10)	98.165(2)
Volumen (Å ³)	4021.7(16)	2006.4(3)	4113.1(5)	2253.8(4)
Z	4	2	4	2
Densidad calculada (Mg/m ³)	1.517	1.577	1.532	1.464
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.142	1.212	1.121	1.028
Tamaño del cristal (mm ³)	0.17 x 0.15 x 0.04	0.19 x 0.13 x 0.09	0.21x0.20x0.19	0.26 x 0.24 x 0.22
Intervalo de θ para los datos (°)	1.58-28.14	1.58-28.05	1.58-28.01	1.43-28.08
Intervalo de los índices	-17 ≤ h ≤ 17	-15 ≤ h ≤ 15	-17 ≤ h ≤ 15	-16 ≤ h ≤ 15,
	-21 ≤ k ≤ 13	-12 ≤ k ≤ 17	-22 ≤ k ≤ 22,	-17 ≤ k ≤ 17,
	-24 ≤ l ≤ 22	-19 ≤ l ≤ 15	-24 ≤ l ≤ 22	-20 ≤ l ≤ 14
Reflexiones medidas	19891	12024	22070	12975
Reflexiones únicas, R	8727 [R(int) = 0.1000]	8436[R(int) = 0.0527]	9136 [R(int) = 0.0737]	9092 [R(int) = 0.0494]
Final R1, wR2 [I > 2 σ (I)]	0.0742, 0.1460	0.0486, 0.0702	0.0414, 0.0767	0.0677, 0.1489
(Todos los datos)	0.2663, 0.1904	0.1285, 0.0853	0.1714, 0.0993	0.1396, 0.1637

Tabla 6.3 (Continuación). Datos cristalográficos para, [(AgPPh₃)₂(-*o*-hpspa)]·MeOH (**110·MeOH**) [(AgPPh₃)₂(-diBr-*o*-hpspa)] (**112**), [(AgPPh₃)₂(fspa)]·(CH₃)₂CO (**113·(CH₃)₂CO**) y [(AgPPh₃)₂(cpa)]·(CH₃)₂CO (**116·(CH₃)₂CO**).

Compuesto	[(AgPPh ₃) ₂ (- <i>o</i> -hpspa)]·MeOH (110·MeOH)	[(AgPPh ₃) ₂ (-diBr- <i>o</i> -hpspa)] (112)	[(AgPPh ₃) ₂ (fspa)]·(CH ₃) ₂ CO (113·(CH₃)₂CO)	[(AgPPh ₃) ₂ (cpa)]·(CH ₃) ₂ CO (116·(CH₃)₂CO)
Fórmula empírica	C ₄₆ H ₄₀ Ag ₂ O ₄ P ₂ S	C ₄₅ H ₃₄ Ag ₂ O ₃ P ₂ SBr ₂	C ₄₃ H ₃₄ Ag ₂ O ₃ P ₂ S	C ₄₆ H ₄₄ Ag ₂ O ₃ P ₂ S
Masa molecular	966.52	1092.28	908.44	954.58
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P2(1)/c	P2(1)/n	P2(1)/n
a (Å)	12.762(3)	15.7725(9)	17.5325(12)	15.549(5)
b (Å)	13.520(4)	17.2472(10)	13.1244(9)	16.072(5)
c (Å)	15.985(4)	17.4361(9)	18.6677(12)	18.371(5)
β (°)	100.367(6)	116.0150(10)	100.0680(10)	110.390(5)
Volumen (Å ³)	2318.7(10)	4262.6(4)	4229.4(5)	4303(2)
Z	2	4	4	4
Densidad calculada (Mg/m ³)	1.384	1.702	1.427	1.473
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.997	2.957	1.086	1.071
Tamaño del cristal (mm ³)	0.29 x 0.25 x 0.22	0.28 x 0.26 x 0.12	0.14x 0.18 x 0.36	0.36 x 0.19 x 0.09
Intervalo de θ para los datos (°)	1.39-28.13	1.44-28.03	1.75-28.05	1.48-28.04
	-14<=h<=16	-19<=h<=20	-23<=h<=22,	-20<=h<=15,
Intervalo de los índices	-17<=k<=16	-14<=k<=22	-17<=k<=14,	-20<=k<=21,
	-18<=l<=20	-22<=l<=23	-22<=l<=24	-18<=l<=23
Reflexiones medidas	12965	23200	22434	23794
Reflexiones únicas, R	9110 [R(int) = 0.0746]	9513 [R(int) = 0.0527]	9378 [R(int)= 0.0605]	9611 [R(int) = 0.0654]
Final R1, wR2 [I>2 σ (I)]	0.0556, 0.1059	0.0359, 0.0469	0.0411, 0.0755	0.0416, 0.0464
(Todos los datos)	0.1489, 0.1227	0.1341, 0.0572	0.1552, 0.0901	0.1510, 0.0582

Tabla 6.4. Datos cristalográficos para [Ag(PPh₃)₃(Hfspa)], [Ag(PPh₃)₃(Hcpa)], [Ag₃(PPh₃)₄-o-hpspa][NO₃] (**118**) y [(AgPPh₃)₃cpa][NO₃] (**119**).

Compuesto	[Ag(PPh ₃) ₃ (Hfspa)]	[Ag(PPh ₃) ₃ (Hcpa)]	[Ag ₃ (PPh ₃) ₄ -o-hpspa][NO ₃] (118)	[(AgPPh ₃) ₃ (cpa)(NO ₃)] (119)
Fórmula empírica	C ₆₁ H ₅₀ AgO ₃ P ₃ S	C ₆₁ H ₅₄ AgO ₂ P ₃ S	C ₈₁ H ₆₆ Ag ₃ NO ₆ P ₄ S	C ₆₄ H ₅₉ Ag ₃ NO ₆ P ₃ S
Masa molecular	1063.85	1051.87	1628.90	1386.70
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P2(1)/n	P-1	P2(1)/c	P-1
a (Å)	12.2174(16)	13.4899(10)	16.1377(9)	14.7303(9)
b (Å)	20.525(3)	13.7625(10)	14.9953(8)	14.7933(9)
c (Å)	20.943(3)	14.2879(11)	31.0352(17)	17.1408(10)
β (°)	95.790(3)	89.744(2)	90.3220(10)	98.1500(10)
Volumen (Å ³)	5224.9(12)	2606.7(3)	7510.1(7)	3000.5(3)
Z	4	2	4	2
Densidad calculada (Mg/m ³)	1.352	1.340	1.441	1.535
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.563	0.562	0.939	1.135
Tamaño del cristal (mm ³)	0.15 x 0.20 x 0.25	0.20 x 0.16 x 0.10	0.42 x 0.26 x 0.18	0.15 x 0.27 x 0.28
Intervalo de θ para los datos (°)	1.85-28.03	1.45-28.05	1.51-28.04	1.57-28.03
	-10 ≤ h ≤ 16	-17 ≤ h ≤ 17	-20 ≤ h ≤ 21	-19 ≤ h ≤ 15
Intervalo de los índices	-25 ≤ k ≤ 27	-16 ≤ k ≤ 18	-19 ≤ k ≤ 17	-17 ≤ k ≤ 19
	-26 ≤ l ≤ 27	-13 ≤ l ≤ 18	-40 ≤ l ≤ 38	-21 ≤ l ≤ 22
Reflexiones medidas	29034	14281	40071	17178
Reflexiones únicas, R	11647 [R(int) = 0.0416]	9996 [R(int) = 0.0557]	16556 [R(int) = 0.0852]	12020 [R(int) = 0.0298]
Final R1, wR2 [I > 2 σ (I)]	0.0554, 0.0880	0.0498, 0.0867	0.0557, 0.1263	0.0402, 0.0668
(Todos los datos)	0.1029, 0.0996	0.1963, 0.1112	0.1698, 0.1519	0.1077, 0.0791

6.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.4.1 Complejos de tipo $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$

Estos complejos se prepararon añadiendo una disolución de PPh_3 en etanol sobre la correspondiente suspensión del complejo $[\text{Ag}(\text{HL})]$ en etanol, en relación molar 1:1. Los compuestos $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$ y $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Htspa})]$ se obtuvieron además haciendo reaccionar nitrato de plata, trifenilfosfina y el correspondiente ligando H_2L bajo condiciones heterogéneas. Los complejos se identificaron mediante análisis químico y espectrometría de masas.

Los espectros de masas FAB^+ muestran en todos los casos la señal del correspondiente complejo 2:1 y, en algunos casos la señal del ión molecular $[\text{M}]^+$, además de otros fragmentos, que son indicativos de la ruptura de los enlaces Ag-S y Ag-P.

Se lograron obtener cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X para los complejos $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$ (**95**) y $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Htspa})]$ (**103**).

A continuación se describen las estructuras de estos compuestos

6.4.1.1 Descripción de las estructuras

6.4.1.1.1 $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$ (**95**)

Los cristales obtenidos por la lenta evaporación de una disolución de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$ en acetona están compuestos por unidades $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]_2$ que pueden considerarse formadas por monómeros $\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})$ unidos mediante enlaces Ag-S. El átomo de plata en cada monómero está quelatado por los átomos de O y S de los ligandos H_2pspa . La **Fig.6.1** muestra esta estructura y los parámetros estructurales más significativos se listan en la Tabla 6.5.

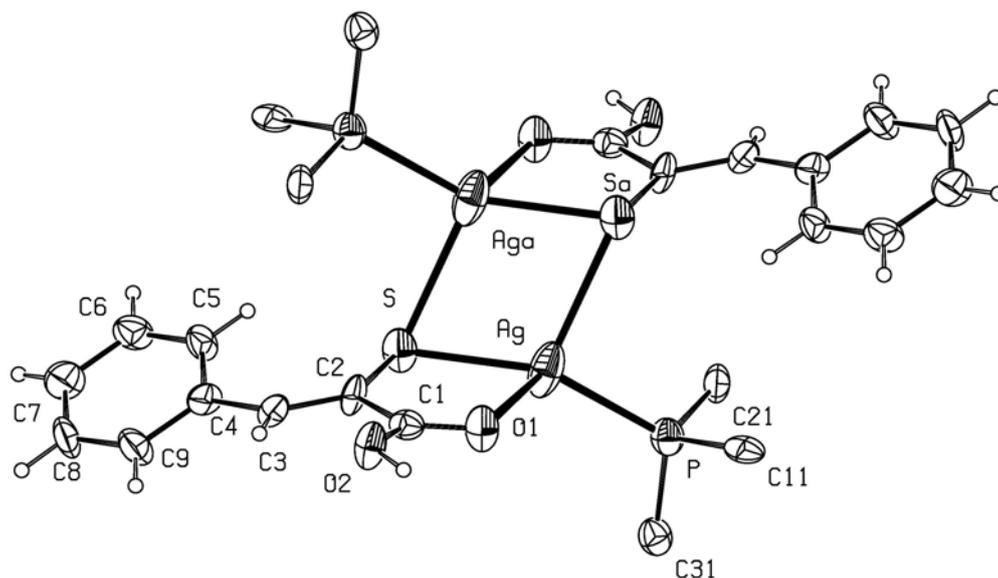


Fig. 6.1. Estructura molecular de [Ag(PPH₃)(Hpspa)] (**95**) (por claridad, los anillos fenilo de las trifenilfosfinas se representan sólo por los átomos de carbono *ipso*).

El átomo de S enlaza asimétricamente los dos átomos de plata [Ag–S = 2.429(2) Å, Ag–S#1 = 2.849(3) Å], formando un entorno plano Ag₂S₂. Cada átomo de Ag(I) está tetracoordinado en un entorno tetraédrico distorsionado AgS₂OP, estando unido a los dos átomos de S, al átomo de fósforo del grupo trifenilfosfina [Ag–P = 2.369(3) Å] y a uno de los átomos de O del grupo carboxilato [Ag–O(1) = 2.599(6) Å]. La distancia Ag–O(1) se sitúa en el límite superior del intervalo de valores para las distancias Ag–O en entornos tetraédricos,^[8] lo que es indicativo de una débil interacción. La coordinación de este átomo de O lleva a la formación de un anillo quelato de cinco miembros, AgC₂SO, esencialmente planar. La distancia Ag1···Ag#1, 3.1283(19) Å, es menor que la suma de radios de Van der Waals para este metal (3.44 Å),^[9] y también menor que la distancia de 3.1300(3) Å encontrada en la estructura {[Ag(PPH₃)(SPh)]₄},^[10] en la cual se argumenta que existen interacciones de enlace significativas entre los centros Ag(I).

Las unidades dinucleares se asocian en cadenas mediante enlaces de hidrógeno entre los grupos carboxilato, (**Fig. 6.2**). La debilidad del enlace Ag–O se ve corroborada por los parámetros geométricos de ambos enlaces [0.872(5), 1.789(6), 2.661(8) Å, 177.6(5)° para O(2)–H(2)···O(1)#2] y los parámetros del grupo CO₂H encontrándose los valores dentro de los intervalos esperados, (C=O = 1.21–1.25 Å, C–OH = 1.31–1.35 Å), para un fragmento (COOH)₂ en el que el átomo de hidrógeno no está desordenado.^[11]

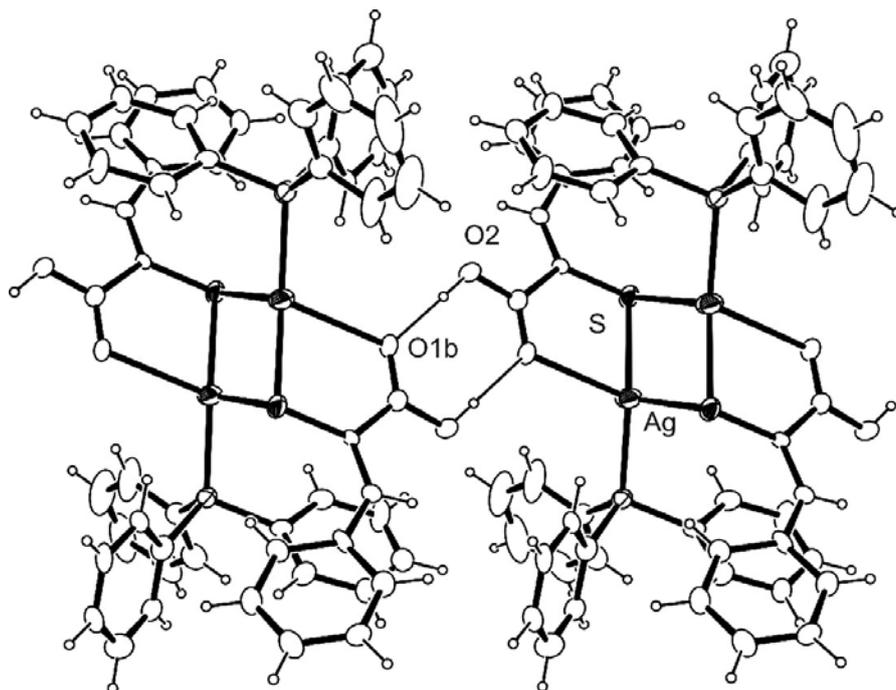


Fig. 6.2. Enlaces de hidrógeno en $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$ (**95**).

Tanto en **95** como en $[\text{Ag}(\text{pyOS})(\text{PPh}_3)]_2$ ^[12] (H_2pyOS = 1-hidroxipiridina-2-tiona) existe un núcleo Ag_2S_2 en el que cada átomo de Ag posee una coordinación tetraédrica distorsionada debido a la coordinación a un átomo de oxígeno, a dos átomos de azufre y a un átomo de fósforo. El núcleo Ag_2S_2 de **95** es ligeramente más ancho que el de $[\text{Ag}(\text{pyOS})(\text{PPh}_3)]_2$, donde las distancias Ag-S son 2.057(1) y 2.822(1) Å y los ángulos Ag-S-Ag y S-Ag-S son 74.8(1) y 105.2(1)° respectivamente. Como en **95**, sin embargo, $[\text{Ag}(\text{pyOS})(\text{PPh}_3)]_2$ posee una débil interacción entre los dos átomos de plata $[\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 3.248(1) Å]. La diferencia más significativa entre ambas estructuras es, quizás, que mientras las unidades dinucleares del derivado de 1-hidroxipiridina-2-tiona están aisladas las de **95** se asocian en cadenas mediante enlaces hidrógeno.

Las diferencias estructurales entre **95** y los compuestos que contienen el fragmento $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ de estequiometría similar (Capítulo 3) son más marcadas. Aunque ambos tipos poseen longitudes de enlace M-S y M-P similares, los monómeros $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HL})$ no forman dímeros mediante enlaces M-S sino mediante enlaces de hidrógeno entre los grupos CO_2H , lo que imposibilita una estructura polimérica; además, en el complejo $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{Hfspa})]^{[13]}$ existen interacciones π -stacking entre los anillos fenilo de los grupos trifenilfosfina. Adicionalmente, la distancia M-O es más corta en los complejos de Ag(I), por lo que el ángulo S-M-P es menor.

Tabla 6.5. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) para [Ag(PPh₃)(Hpspa)] (**95**).

(a). Entorno del átomo de Ag

Ag-P	2.369(3)	P-Ag-S	149.83(9)
Ag-S	2.429(2)	P-Ag-O(1)	112.97(16)
Ag-O(1)	2.599(6)	S-Ag-O(1)	74.12(15)
Ag-S#1	2.849(3)	P-Ag-S#1	97.73(9)
Ag-Ag#1	3.1283(19)	S-Ag-S#1	107.80(7)
		O(1)-Ag-S#1	108.69(16)
		Ag-S-Ag#1	72.19(7)

(b). Hpspa

O(1)-C(1)	1.241(9)	O(1)-C(1)-O(2)	121.0(10)
O(2)-C(1)	1.302(9)	O(1)-C(1)-C(2)	121.9(9)
C(1)-C(2)	1.496(11)	O(2)-C(1)-C(2)	117.1(9)
C(2)-C(3)	1.349(10)	C(3)-C(2)-C(1)	115.6(9)
C(3)-C(4)	1.442(10)	C(3)-C(2)-S	125.5(7)
		C(1)-C(2)-S	118.7(7)

#1 -x+2,-y+1,-z

6.4.1.1.2 $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Htspa})]$ (103)

De nuevo, los cristales obtenidos por la lenta evaporación de una disolución de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Htspa})]$ en acetona están compuestos por unidades $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Htspa})]_2$. Estas unidades pueden considerarse formadas por monómeros $\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Htspa})$, que poseen parámetros estructurales ligeramente diferentes, unidos mediante enlaces Ag-S; el átomo de plata en cada monómero está quelatado por los átomos de O y S de los ligandos H_2tspa . La Fig. 6.3 muestra esta estructura y los parámetros estructurales más significativos se listan en la Tabla 6.6.

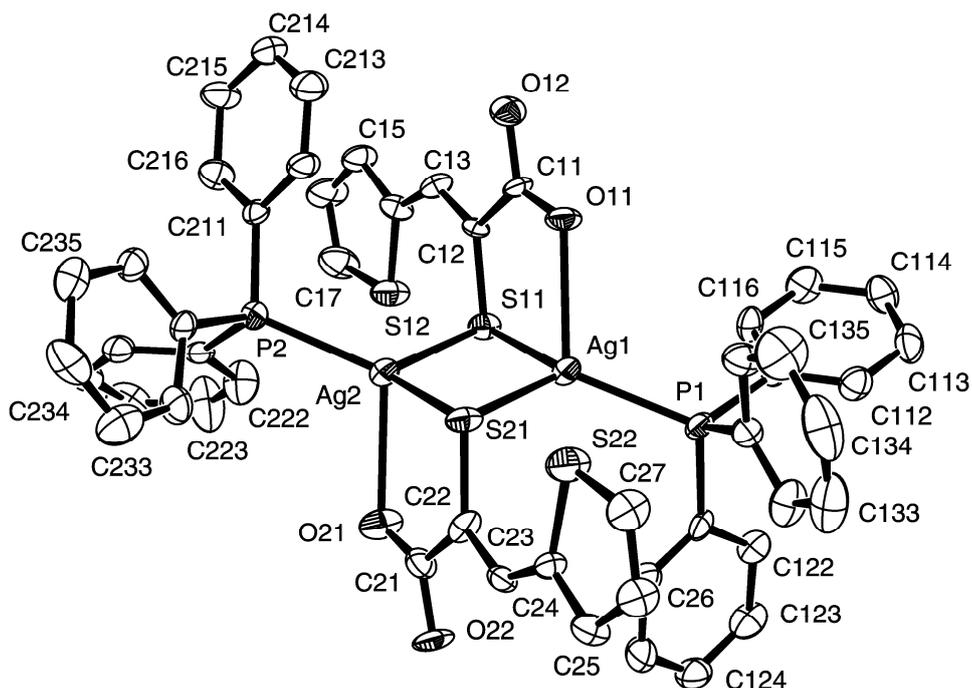


Fig.6.3. Estructura molecular de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Htspa})]$ (103).

Los átomos de S unen asimétricamente a los átomos de plata [Ag(1)-S(11) = 2.666(2), Ag(2)-S(11) = 2.541(3), Ag(1)-S(21) = 2.524(3) Å, Ag(2)-S(21) = 2.670(2) Å], formando un entorno Ag₂S₂. Cada Ag(I) está tetracoordinada en un entorno tetraédrico distorsionado AgS₂OP, estando unida a los dos átomos de S, al átomo de fósforo del grupo trifenilfosfina [Ag(1)-P(1) = 2.408(2), Ag(2)-P(2) = 2.410(2) Å] y a uno de los átomos de O del grupo carboxilato [Ag(1)-O(11) = 2.573(6), Ag(2)-O(21) = 2.575(6) Å]. Las distancias Ag-O son ligeramente inferiores a la encontrada en la estructura **95**. La coordinación de este átomo de O lleva a la formación de un anillo quelato de cinco miembros, AgC₂SO, esencialmente planar [rms = 0.4695 y 0.4912 para los planos definidos por los átomos Ag(1)O(11)C(11)C(12)S(11) y Ag(2)O(21)C(21)C(22)S(21) respectivamente] y, también es planar todo el fragmento Htspa, siendo los ángulos formados por el plano AgC₂SO y los planos del anillo tiofeno 2.6(4)° [C(14)-S(12)] y 3.2(3)° [C(24)-S(22)]. La distancia Ag(1)-Ag(2) = 3.0520(7) Å, es menor que la suma de radios de van der Waals para este metal (3.44 Å),^[9] y menor que las distancias encontradas en **95** y en {[Ag(PPh₃)(SPh)]₄}.^[10]

De nuevo, las unidades dinucleares se asocian en cadenas mediante enlaces de hidrógeno entre los grupos carboxilato, [1.156(5), 1.475(6), 2.608(8) Å, 164.6(4)° para O(22)-H(22)...O(21)#1 y 0.938(5), 1.800(6), 2.678(7) Å, 154.6(4)° para O(12)-H(12)...O(11)#2; #1 = -x+1,-y,-z; #2 = -x,-y+1,-z], **Fig. 6.4**.

Los parámetros del grupo COOH encajan de nuevo en el intervalo establecido para las longitudes de enlace C(n1)-O(n1) y C(n1)-O(n2) [1.21-1.25 y 1.31-1.35 Å respectivamente] típicas de enlaces C=O y C-O en dímeros de ácidos carboxílicos que contienen al átomo de hidrógeno no desordenado,^[11] lo que confirmaría la debilidad del enlace Ag-O.

En comparación con **95** el compuesto **103** posee un anillo Ag₂S₂ más simétrico, una distancia Ag-P mayor y un enlace Ag-O menor. El complejo [Ag(pyOS)(PPh₃)₂] es más similar a **95** que a **103** como se refleja en la geometría del anillo Ag₂S₂ y en la longitud del enlace Ag-P, y se diferencia de manera apreciable tanto de **95** como de **103** en las longitudes del enlace Ag-O [2.343(3) Å en el derivado de pyOS, 2.599(6) Å en **95**, 2.573(6) y 2.575(6) Å en **103**]. La distancia Ag-Ag es menor en **103** [3.0520(7) Å frente a 3.1283(19) Å en **95** y 3.2472(11) Å en el derivado de pyOS]. Sin embargo, la diferencia más significativa entre el derivado de pyOS y los otros dos es que, mientras que las unidades dinucleares de [Ag(pyOS)(PPh₃)₂] están aisladas, las de **95** y **103** forman cadenas mediante interacciones de enlace hidrógeno.

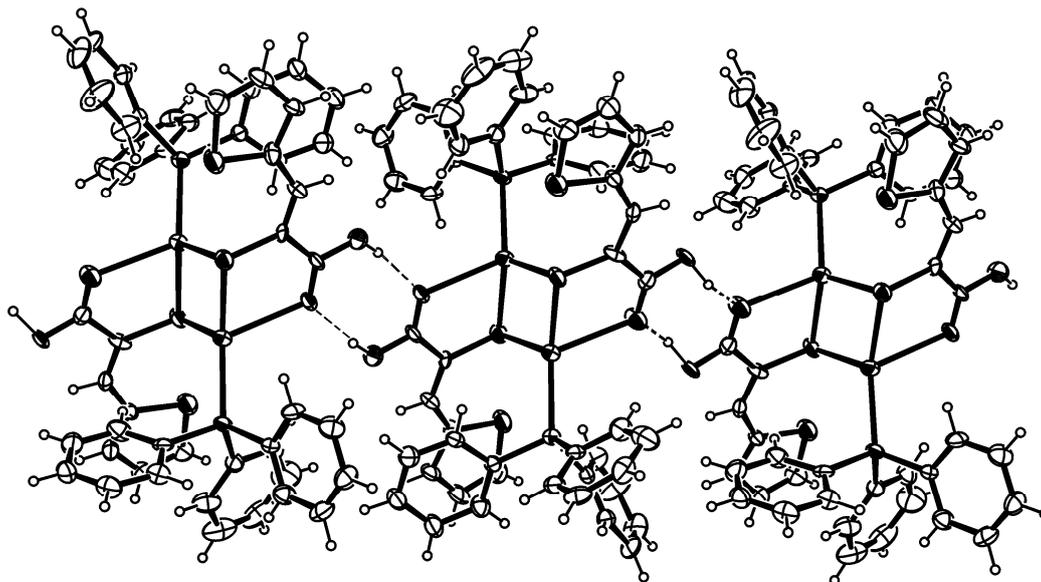


Fig. 6.4. Enlaces de hidrógeno en [Ag(PPh₃)(Htspa)] (103).

Tabla 6.6. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) para [Ag(PPh₃)(Htspa)] (103).

(a). Entorno del átomo de Ag

Ag(1)-P(1)	2.408(2)	P(1)-Ag(1)-S(21)	113.58(9)
Ag(1)-S(11)	2.541(3)	P(1)-Ag(1)-O(11)	113.21(15)
Ag(1)-O(11)	2.573(6)	S(11)-Ag(1)-O(11)	72.85(14)
Ag(1)-S(21)	2.669(2)	P(1)-Ag(1)-S(11)	133.95(8)
Ag(2)-P(2)	2.410(2)	S(21)-Ag(1)-S(11)	107.88(9)
Ag(2)-O(21)	2.575(6)	O(21)-Ag(2)-S(11)	108.10(15)
Ag(2)-S(11)	2.666(2)	P(1)-Ag(1)-Ag(2)	156.73(7)
Ag(2)-S(21)	2.525(3)	S(21)-Ag(1)-Ag(2)	51.84(6)
Ag(1)-Ag(2)	3.0520(7)	O(21)-Ag(2)-Ag(1)	91.71(15)
		S(11)-Ag(1)-Ag(2)	56.04(5)
		P(2)-Ag(2)-S(11)	113.55(9)
		P(2)-Ag(2)-O(21)	112.53(16)
		S(11)-Ag(2)-O(21)	108.10(15)
		P(2)-Ag(2)-S(21)	131.86(6)
		S(11)-Ag(2)-S(21)	108.48(9)
		O(21)-Ag(2)-S(21)	73.78(14)
		P(2)-Ag(2)-Ag(1)	155.56(7)
		S(11)-Ag(2)-Ag(1)	52.24(6)
		O(11)-Ag(1)-Ag(2)	89.41(14)
		S(21)-Ag(2)-Ag(1)	56.24(6)

(b). Htspa

O(11)-C(11)	1.219(10)	O(11)-C(11)-O(12)	119.9(10)
O(12)-C(11)	1.310(10)	O(11)-C(11)-C(12)	124.6(9)
O(21)-C(21)	1.227(11)	O(12)-C(11)-C(12)	115.5(9)
O(22)-C(21)	1.312(11)	C(13)-C(12)-C(11)	118.3(9)
C(12)-C(11)	1.482(11)	C(13)-C(12)-S(11)	124.0(7)
C(12)-C(13)	1.348(10)	C(11)-C(12)-S(11)	117.7(7)
C(13)-C(14)	1.439(10)	O(21)-C(21)-O(22)	122.8(10)
C(22)-C(21)	1.490(11)	O(21)-C(21)-C(22)	122.2(10)
C(23)-C(22)	1.349(10)	O(22)-C(21)-C(22)	114.9(9)
C(23)-C(24)	1.425(10)	C(23)-C(22)-C(21)	117.1(9)
		C(23)-C(22)-S(21)	122.7(8)
		C(21)-C(22)-S(21)	120.2(7)

6.4.1.2 Espectroscopia IR y Raman

En concordancia con la desprotonación del grupo SH que se aprecia en las estructuras resueltas mediante difracción de RX para $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$ y $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Htspa})]$ los espectros IR y Raman no presentan las bandas debidas a la tensión $\nu(\text{SH})$ localizada a 2567 y 2563 cm^{-1} en los espectros de H_2pspa y H_2tspa respectivamente. Además, las vibraciones del grupo CO_2H se desplazan ligeramente respecto a sus posiciones en los espectros de los ligandos libres [1670 , $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1416 , $\delta(\text{OH})$; 1266 , $\nu(\text{C}-\text{O})$ para H_2pspa y 1665 , $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1408 , $\delta(\text{OH})$; 1270 , $\nu(\text{C}-\text{O})$; para H_2tspa] probablemente debido a la presencia de enlaces hidrógeno ligeramente diferentes entre los grupos CO_2H . Las similitudes encontradas entre los espectros de los complejos de este tipo sugieren que en todos ellos HL adopta un modo de coordinación similar al encontrado en **95** y **103**.

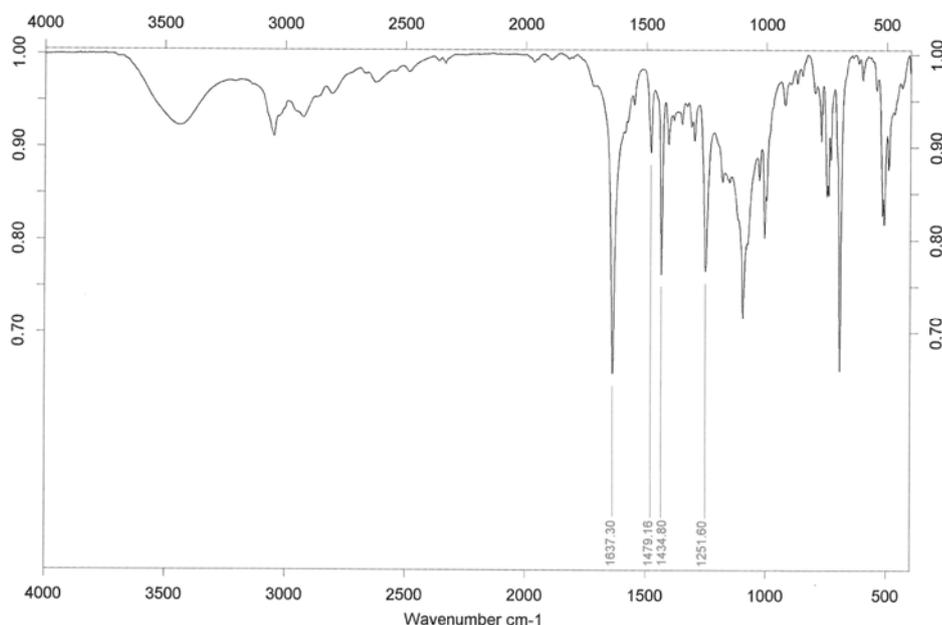


Fig.6.5. Espectro IR de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$.

Tabla 6.6. Frecuencias IR (cm^{-1}) más significativas para los complejos $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$.

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{OH})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{PPh}_3)$
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$	1637 mf*	1435 f	1252 f	1479 m, 1435 f
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{HClpspa})]$	1671 m	1435 mf	1252 m	1479 m, 1435 mf
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{H-}o\text{-mpspa})]$	1643 m	1435 f,	1244 f	1479 m, 1435 f
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{H-}p\text{-mpspa})]$	1660 f	1435 f	1250 mf	1479 m, 1435 f
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{H-}o\text{-hpspa})]$	1713 m, 1594 m	1435 mf	1250 f	1480 m, 1435 mf
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{H-}p\text{-hpspa})]$	1667 f,	1435 mf	1238 mf	1480 m, 1435 mf
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})]$	1702 m	1436 mf	1244 m	1479 m, 1436 mf
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hfspa})]$	1639 mf,	1435 f	1255 mf	1478 f, 1435 f
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Htspa})]$	1633 mf	1435 f	1264 f	1479 m, 1435 f
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{H-}o\text{-pyspa})]$	1715 m	1437 mf	1227 m	1479 m, 1437 mf
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hcpa})]$	1673 mf	1434 mf	1263 f	1479 f, 1434 mf

*mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil.

6.4.1.3 Espectroscopia de RMN

Los datos de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{31}P y ^{108}Ag para cada uno de los complejos sintetizados se recogen en el apartado de síntesis.

6.4.1.3.1 Espectros de RMN de ^1H

La existencia en la mayoría de los espectros de la señal ancha en torno a 12.50 ppm, está en concordancia con la no desprotonación del grupo CO_2H . Esta señal no aparece en los espectros correspondientes a los complejos $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})]$, $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{H-}o\text{-pyspa})]$ y $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hcpa})]$, debido, probablemente, al intercambio con el deuterio del disolvente. Los espectros no presentan la señal correspondiente a $\text{C}(2)\text{SH}$ lo que junto con el desplazamiento a campo alto, con respecto a su posición en el correspondiente ligando libre, de la señal del protón $\text{C}(3)\text{H}$ corroboraría que la S-coordinación detectada en estado sólido se mantiene en disolución.^[13-16] En todos los espectros, aparecen las señales correspondientes al grupo PPh_3 . Como en casos anteriores, en el espectro de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{H-}o\text{-pyspa})]$, no aparece la señal debida al grupo NH , lo que

indicaría su desprotonación y la evolución del ligando a la forma tiol con la correspondiente coordinación del metal al átomo de azufre.

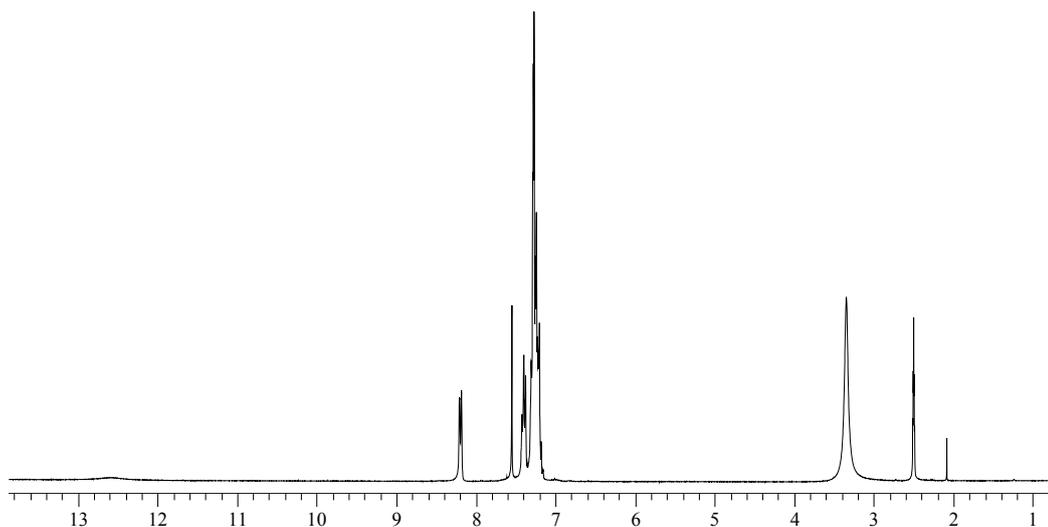


Fig.6.6. Espectro de RMN de ^1H de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$.

6.4.1.3.2 Espectros de RMN de ^{13}C

Aunque no está claro (ver 6.4.4.3.4) si los dos enlaces Ag-S persisten, es decir, si los dímeros encontrados para **95** y **103** permanecen intactos, la S-coordinación se ve corroborada por los datos de los espectros de RMN de ^{13}C .

En el caso de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{H-}o\text{-pyspa})]$, la señal correspondiente a C(2) se apantalla de manera considerable mientras que C(3) se desapantalla como consecuencia de la evolución del ligando hacia la forma tiol y la coordinación al átomo de Ag. Para el resto de espectros estudiados, excepto para $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hcpa})]$, la señal del carbono C(3) se desplaza a campo alto y la señal del carbono C(1) a campo bajo respecto a sus posiciones en los espectros de los ligandos libres. Sin embargo, el hecho de que las señales C(1) se encuentren prácticamente en las mismas posiciones que en los espectros de los complejos de tipo $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$, sugiere que el enlace Ag-O se pierde en disolución.

En los complejos, las señales de los C de PPh_3 se desplazan a campo alto respecto a las señales de la fosfina libre, lo que indicaría que la coordinación al átomo metálico se mantiene en disolución.

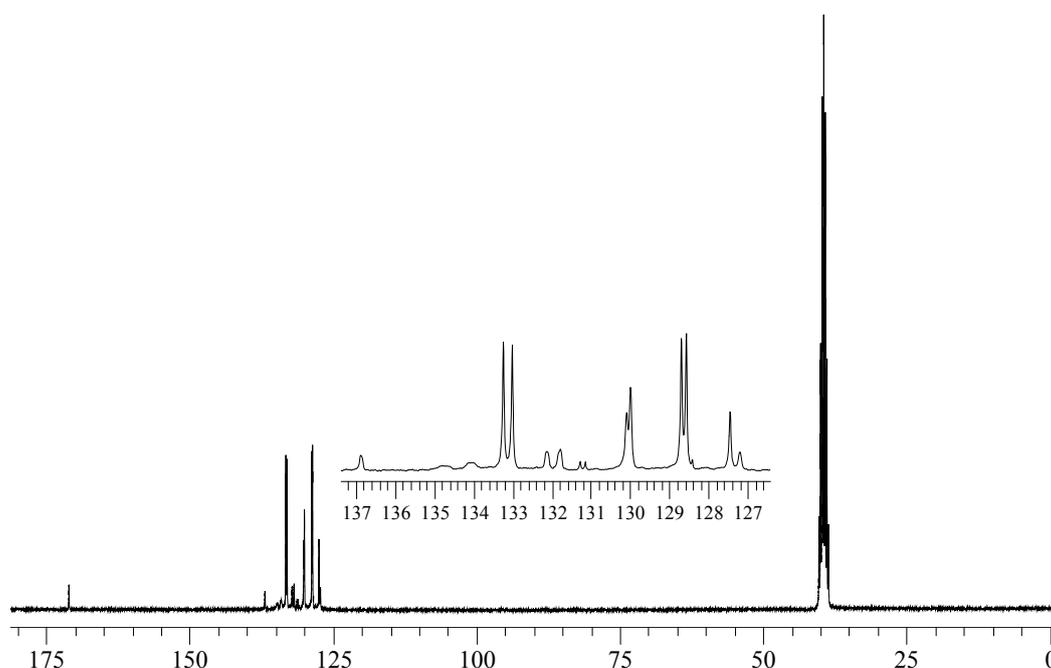


Fig.6.7. Espectro RMN de ^{13}C de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$.

6.4.1.3.3 Espectros de RMN de ^{31}P

Todos los complejos poseen una señal singlete en torno a 7.6 - 13.3 ppm que está próxima a la señal encontrada en otros complejos con fragmento S-Ag-P.^[17] En ningún caso se observa la señal correspondiente a PPh_3 libre.

6.4.1.3.4 Espectros de RMN de ^{108}Ag

El espectro de RMN de ^{108}Ag en dmsó/dmsó- d_6 a temperatura ambiente para **95** muestra una sola señal singlete lo que es indicativo de la existencia de una única especie de Ag en disolución. Su posición a 936.3 ppm es compatible con la incorporación de un átomo de P en un entorno Ag-S₂^[18-20] pero también con otros entornos como, AgPS₂O (resultado de la coordinación de una molécula de dmsó) o, mas probablemente, AgPSO (como resultado de la coordinación de una molécula de dmsó y la ruptura del enlace más débil Ag-S).

6.4.2 Complejos de tipo $[(\text{AgPPh}_3)_2\text{L}]$

Los complejos **107-109**, **112-113**, $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\text{-}o\text{-hpspa}]$ y $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hcpa})]$ se obtienen haciendo reaccionar nitrato de plata, trifenilfosfina y el correspondiente ligando H_2L bajo condiciones heterogéneas. El complejo $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hfspa})]$ se obtuvo de las aguas madres de **113**.

El complejo **106** se preparó añadiendo $\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$ y PPh_3 en relación molar 1:2 a una disolución de H_2pspa y NaOH en metanol.

El complejo **110** se preparó haciendo reaccionar $\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Cl})$ y $\text{H}_2\text{-}o\text{-hpspa}$ bajo condiciones heterogéneas.

Los complejos $[(\text{AgPPh}_3)_2\text{tspa}]$ (**114**), $[(\text{AgPPh}_3)_2\text{-}o\text{-pyspa}]$ (**115**) y $[(\text{AgPPh}_3)_2\text{cpa}]$ (**116**) se prepararon añadiendo $\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$ en relación molar 2:1 a una disolución del correspondiente ligando H_2L en medio básico. De una disolución de **116** en acetona se obtuvieron cristales de $[(\text{AgPPh}_3)_2\text{cpa}] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (**116**· $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) y de $[(\text{AgPPh}_3)_3(\text{cpa})(\text{NO}_3)]$.

Al intentar sintetizar el complejo $[(\text{AgPPh}_3)_2\text{-}o\text{-hpspa}]$ añadiendo $\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$ a una disolución de $\text{H}_2\text{-}o\text{-hpspa}$ y Et_3N en etanol, en relación molar 2:1:2, se obtuvieron cristales aptos para su resolución mediante difracción de RX que resultaron ser $[\text{Ag}_3(\text{PPh}_3)_4\text{-}o\text{-hpspa}][\text{NO}_3]$.

Esta diversidad estequiométrica sugiere que, en el medio de reacción están presentes numerosas especies, cuyo aislamiento vendrá determinado por su diferente concentración y solubilidad. La coexistencia de diversas especies con diferente contenido en PPh_3 ha sido previamente observado por Nomiya et al.^[21] en disoluciones de complejos del ácido 2-sulfanilnicotínico y $\text{Ag}(\text{I})$.

La presencia en los espectros FAB^+ de señales correspondientes a $[\text{M}]^+$ y a fragmentos con distintos contenidos en PPh_3 sugiere la fácil ruptura del enlace Ag-P , siendo evidente, asimismo, la ruptura del enlace Ag-S .

A continuación se describen las estructuras de $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{pspa})]$ (**106**), $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{Clpspa})]$ (**107**), $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{-}o\text{-mpspa})]$ (**108**), $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{-}p\text{-mpspa})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (**109**· $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$), $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{-}o\text{-hpspa})] \cdot \text{MeOH}$ (**110**· MeOH), $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{diBr-}o\text{-hpspa})]$ (**112**), $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{fspa})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (**113**· $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$), $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{cpa})] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (**116**· $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$), $[\text{Ag}_3(\text{PPh}_3)_4\text{-}o\text{-hpspa}][\text{NO}_3]$ (**118**) y $[(\text{AgPPh}_3)_3(\text{cpa})(\text{NO}_3)]$ (**119**).

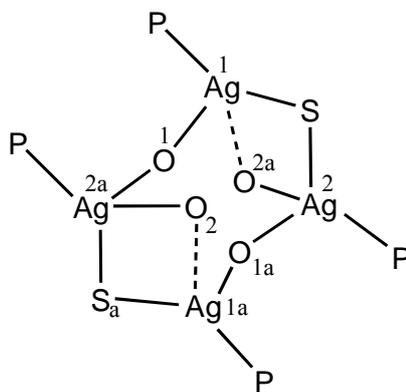
Las estructuras de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hfspa})]$ (**137**) y $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hcpa})]$ (**140**), se comentarán en el Capítulo 8 de esta memoria.

6.4.2.1 Descripción de las estructuras

6.4.2.1.1 [(AgPPh₃)₂(xspa)] (106, 107, 108, 109·(CH₃)₂CO, 110·MeOH, 113·(CH₃)₂CO y 116·(CH₃)₂CO

Las Fig. 6.8 - 6.14 muestran las estructuras y los esquemas de numeración empleados para los complejos [(AgPPh₃)₂(pspa)] (106), [(AgPPh₃)₂(Clpspa)] (107), [(AgPPh₃)₂(-o-mpsapa)] (108), [(AgPPh₃)₂(-p-mpsapa)] (109), [(AgPPh₃)₂(-o-hpsapa)] (110), [(AgPPh₃)₂(fspa)] (113) y [(AgPPh₃)₂(cpa)] (116). La Tabla 6.7 muestra los parámetros estructurales más significativos.

Los siete complejos están formados por unidades tetranucleares [(AgPPh₃)₂(xspa)]₂, en las cuales está presente el anillo de ocho miembros Ag₄O₂S₂. Además de los enlaces que configuran este anillo, cada átomo de plata posee un enlace Ag-P y los átomos O(2) forman puentes Ag-O···Ag asimétricos suplementando los puentes Ag-S-Ag (Esquema 6.1).



Esquema 6.1.

Cada unidad tetranuclear posee dos tipos de átomos de plata con entornos coordinativos diferentes.

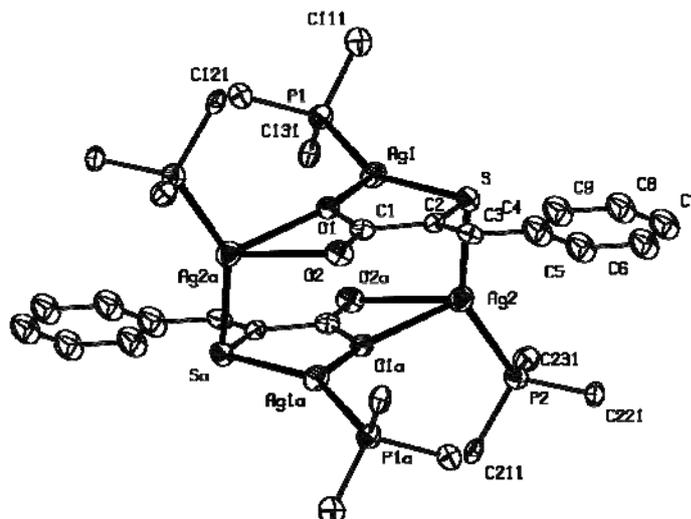


Fig. 6.8. Estructura molecular de $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{pspa})]$ (**106**), (para mayor claridad los átomos de hidrógeno han sido omitidos, así como los anillos fenilo de PPh_3 que se representan sólo por los átomos de carbono unidos a P).

Ag(1) está esencialmente tricoordinada, a P(1), al átomo de S y a un átomo de O del grupo carboxilato del mismo fragmento xspa al que pertenece el S [$\text{Ag}(1)\text{-O}(1) = 2.335(7)\text{-}2.414(3) \text{ \AA}$], aunque también está débilmente^[8] unida a otro átomo de O del grupo carboxilato del otro fragmento xspa (xspa#1) [$\text{Ag}(1)\text{-O}(2)\#1 = 2.712(3)\text{-}2.808(3) \text{ \AA}$]. La debilidad de este enlace se ve confirmada por la casi coplanaridad de P(1), Ag(1), S y O(1). Ag(2) está tetracoordinada uniéndose a P(2), al S coordinado a Ag(1), y a los dos átomos de O del grupo carboxilato del fragmento xspa#1 [$\text{Ag}(2)\text{-O}(1)\#1 = 2.357(5)\text{-}2.624(4) \text{ \AA}$; $\text{Ag}(2)\text{-O}(2)\#1 = 2.470(4)\text{-}2.608(5) \text{ \AA}$]. En 6 complejos la distancia Ag(1)-Ag(2) [$3.1429(7)\text{-}3.3840(10) \text{ \AA}$] es menor que la suma de los radios de Van der Waals para este metal (3.44 \AA);^[9] sin embargo, para el complejo $[(\text{AgPPh}_3)_2(-o\text{-hpspa})]\cdot\text{MeOH}$ (**110**·**MeOH**) esta distancia es de $4.3849(14) \text{ \AA}$.

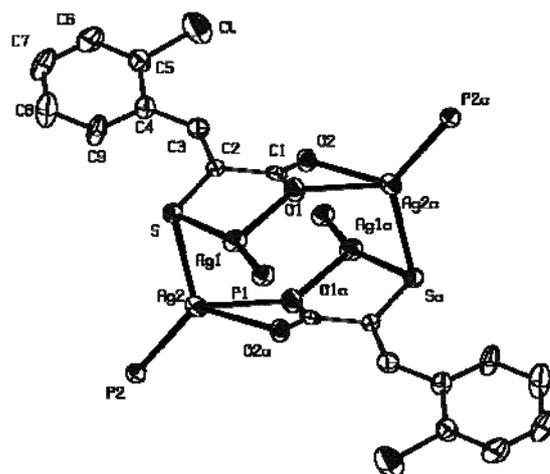


Fig. 6.9. Estructura molecular de $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{Clpspa})]$ (**107**), (los átomos de hidrógeno han sido omitidos para mayor claridad, sólo se representan los átomos de *C ipso* de trifenilfosfina).

Otras características comunes a los siete complejos son: a) la asimetría de los puentes Ag-S-Ag y Ag-O-Ag; b) los ángulos Ag-S-Ag casi rectangulares $[79\text{-}90^\circ]$ y los ángulos Ag-O-Ag mucho mayores $[137\text{-}147^\circ]$ y; c) la menor distancia del enlace Ag-P en la esencialmente tricoordinada Ag(1), en comparación con el enlace de la tetracoordinada Ag(2).

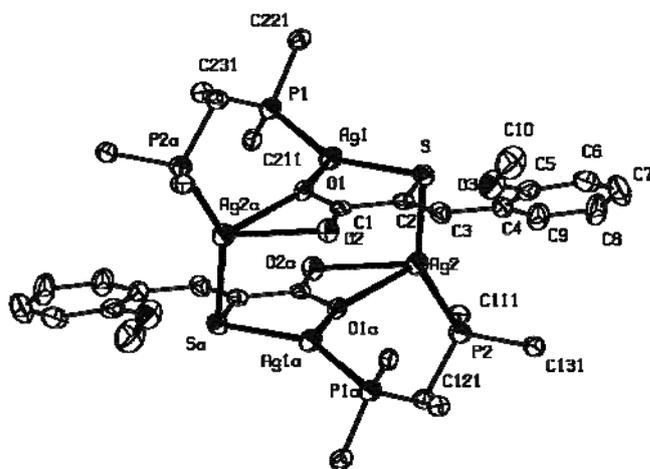


Fig. 6.10. Estructura molecular de $[(\text{AgPPh}_3)_2(o\text{-mpspa})]$ (**108**), (para mayor claridad, los átomos de hidrógeno han sido omitidos, sólo se representan los átomos de *C ipso* de trifenilfosfina).

También cabe destacar que mientras la distancia Ag(1)-O(1) es prácticamente constante, (solo ligeramente más larga en **113**), el enlace O(1)-Ag(2)#1 varía desde 2.357(5) Å en **109** (donde el puente Ag-O-Ag es prácticamente simétrico) hasta 2.624(4) Å en **108** (que posee el puente más asimétrico). Este último valor está en el límite superior del intervalo para un enlace Ag-O en un entorno tetraédrico.^[8] Una distancia O(1)-Ag(2)#1 mayor podría permitir al grupo carboxilato formar un puente entre Ag(1) y Ag(2) en una disposición bis-monodentada, como ocurre en **112** (ver más abajo), en vez de actuar como monodentado para Ag(1) y quelato para Ag(2).

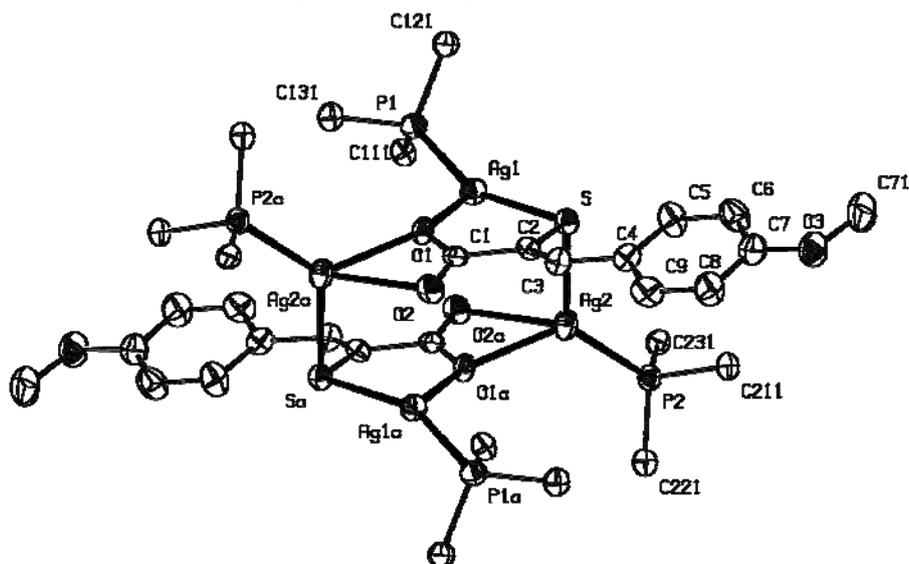


Fig. 6.11. Estructura molecular de [(AgPPh₃)₂(-p-mpspa)] (**109**), (para mayor claridad, los átomos de hidrógeno han sido omitidos, sólo se representan los átomos de C *ipso* de trifenilfosfina).

Aunque, hasta donde nosotros sabemos, el anillo Ag₄O₂S no ha sido descrito previamente por otros autores, puede compararse con el anillo de ocho miembros Ag₄S₄ que se encuentra, por ejemplo, en el tiocarboxilato de plata con trifenilfosfina [(AgPPh₃)₄(μ-SC{O}Me-S)₄·C₆H₅CH₃]^[22] donde dos de los ángulos Ag-S-Ag poseen un valor de 76.42(3)° (similar a los valores de 79.06(4)-90.25(7)° en **106**, **107**, **108**, **109**·(CH₃)₂CO, **110**·MeOH, **113**·(CH₃)₂CO y **116**·(CH₃)₂CO) y los otros dos poseen un valor de 123.46(5) (136.7(2)-146.51(17)° para Ag(1)-O(1)-Ag(2)#1 en los complejos aquí descritos).

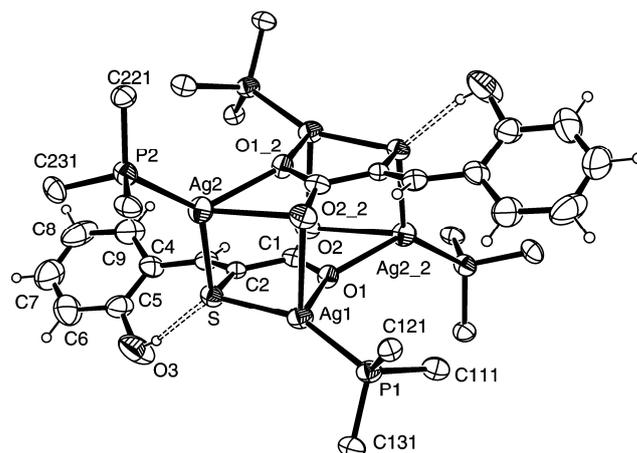
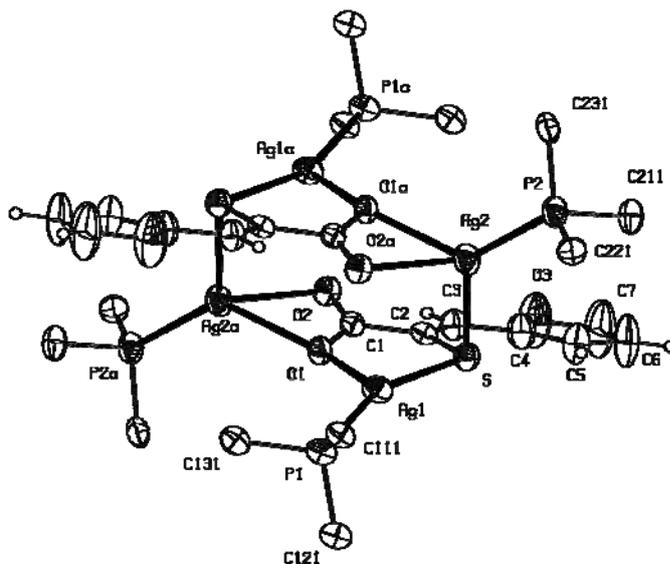


Fig. 6.12. Estructura molecular de $[(\text{AgPPh}_3)_2(-o\text{-hospa})]$ (**110**), (para mayor claridad sólo se representan los átomos de C *ipso* de trifenilfosfina)

Como puede observarse en la Fig 6.12, en el complejo **110** está presente una interacción intramolecular de enlace de hidrógeno entre el grupo OH del anillo fenilo y el átomo de S: $[\text{O}(3)\text{-H}(3\text{B})\dots\text{S}: 0.82, 2.19, 2.986(6) \text{ \AA}, 164.1^\circ]$.



En los complejos monoméricos dinucleares de oro de tipo $[(AuPPh_3)_2(xspa)]$,¹³ cada átomo de oro se encuentra fuertemente unido al átomo de P y al átomo de S del grupo tiolato; además, el enlace con un átomo de O del grupo carboxilato confiere al Au(I) un entorno similar al de Ag(I) en **106**, **107**, **108**, **109**·(CH₃)₂CO, **110**·MeOH, **113**·(CH₃)₂CO y **116**·(CH₃)₂CO. Desde esta perspectiva, los complejos de plata podrían describirse como el resultado de la unión de dos monómeros (AgPPh₃)₂(xspa), similares a los de los complejos de Au(I), cada uno de los cuales quelata al átomo metálico menos coordinado del otro monómero a través del grupo carboxilato. Tanto en los complejos de oro como en los de plata, la distancia M(1)-M(2) es menor que la suma de los radios de Van der Waals.

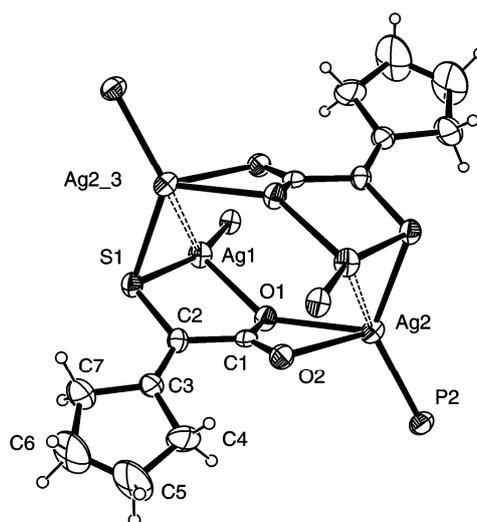


Fig. 6.14. Estructura molecular de $[(AgPPh_3)_2(cpa)]$ (**116**), (para mayor claridad sólo se representan los átomos de P de trifenílfosfina).

Tabla 6.7. Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para **106**, **107**, **108**, **109·(CH₃)₂CO**, **110·MeOH**, **113·(CH₃)₂CO** y **116·(CH₃)₂CO**.

(a). Entorno del átomo de Ag	106	107	108	109·(CH₃)₂CO	110·MeOH	113·(CH₃)₂CO	116·(CH₃)₂CO
Ag(1)-P(1)	2.350(3)	2.3504(16)	2.3547(17)	2.353(2)	2.3549(19)	2.3629(14)	2.3604(13)
Ag(1)-S	2.448(3)	2.4300(15)	2.4577(16)	2.449(2)	2.4700(19)	2.4539(13)	2.4402(12)
Ag(1)-O(1)	2.335(7)	2.359(3)	2.356(4)	2.352(5)	2.355(4)	2.414(3)	2.402(3)
Ag(1)-O(2)#1	2.808(7)	2.808(3)	2.736(4)	2.747(6)	2.736(5)	2.791(3)	2.712(3)
Ag(1)-Ag(2)	3.2418(13)	3.1429(7)	3.2519(6)	3.3840(10)	4.3849(14)	3.3111(6)	3.1439(9)
Ag(2)-P(2)	2.371(3)	2.3905(15)	2.3812(15)	2.379(2)	2.3693(19)	2.3856(15)	2.3982(13)
Ag(2)-S	2.449(3)	2.5072(14)	2.4593(16)	2.525(2)	2.532(2)	2.5173(14)	2.4822(14)
Ag(2)-O(1)#1	2.584(7)	2.519(3)	2.624(4)	2.357(5)	2.362(4)	2.457(3)	2.456(2)
Ag(2)-O(2)#1	2.494(8)	2.470(4)	2.502(4)	2.584(6)	2.608(5)	2.509(3)	2.562(3)
P(1)-Ag(1)-S	151.30(11)	158.11(5)	151.12(6)	155.62(8)	158.43(6)	157.56(5)	159.50(4)
P(1)-Ag(1)-O(1)	124.49(19)	120.91(10)	124.37(10)	118.22(14)	117.04(12)	118.38(8)	118.56(7)
P(1)-Ag(1)-O(2)#1	103.89(18)	137.98(6)	104.98(9)	101.33(14)	117.6(10)	100.18(7)	89.75(6)
O(1)-Ag(1)-S	79.32(19)	80.11(10)	78.77(10)	79.01(14)	78.17(11)	79.0188	80.36(7)
Ag(1)-O(1)-Ag(2)#1	146.0(3)	143.75(17)	146.51(17)	137.7(2)	136.7(2)	143.84(14)	142.02(12)
Ag(1)-S-Ag(2)	82.91(10)	79.06(4)	82.81(5)	85.71(7)	90.25(6)	83.52(4)	79.38(3)
P(2)-Ag(2)-S	146.63(11)	127.75(5)	149.72(6)	130.63(8)	133.18(6)	128.36(5)	132.49(4)
P(2)-Ag(2)-O(1)#1	110.60(17)	119.67(9)	110.62(9)	126.94(14)	129.56(11)	128.47(9)	121.01(7)
P(2)-Ag(2)-O(2)#1	106.76(19)	122.01(19)	106.53(10)	117.28(14)	117.57(11)	120.76(8)	106.40(7)
O(2)#1-Ag(2)-S	102.93(17)	105.52(9)	100.68(9)	98.26(13)	93.46(11)	100.63(8)	103.38(6)
O(1)#1-Ag(2)-S	99.61(16)	105.46(9)	96.65(9)	101.59(14)	96.97(11)	100.26(8)	106.47(7)
O(1)#1-Ag(2)-O(2)#1	51.7(2)	52.49(11)	51.21(12)	52.13(17)	52.01(13)	53.00(10)	52.50(8)

6.4.2.1.2 $[(AgPPh_3)_2(diBr-o-hpspa)]$ (112)

Los cristales obtenidos por la lenta evaporación de una disolución de $[(AgPPh_3)_2(diBr-o-hpspa)]$ en acetona están compuestos por dímeros tetranucleares de fórmula $[(AgPPh_3)_2(diBr-o-hpspa)]_2$ (Fig. 6.15); los parámetros estructurales más significativos se listan en la Tabla 6.8. Cada unidad tetranuclear posee el anillo de doce miembros $Ag_4(CO_2)_2S_2$ donde cada Ag está unida de forma indirecta a otras dos: a una mediante el átomo de S del monómero al que pertenecen esos dos átomos de plata y a la otra mediante el grupo carboxilato bis-monodentado, el cual, para Ag(1) pertenece a su propio monómero (por el cual está O, S-quelata) y para Ag(2) al otro monómero. Los otros átomos a los que los átomos de Ag están enlazados son los átomos de P de sus ligandos PPh_3 ; así, ambos átomos de Ag están tricoordinados. Las distancias Ag-S, Ag-P y Ag-O son, respectivamente, 2.4033(10), 2.3442(11) y 2.402(3) Å para Ag(1) y 2.4331(10), 2.3719(11) y 2.445(3) Å para Ag(2), *i. e.* todos los enlaces de Ag(2) son 0.03-0.05 Å más largos que los de Ag(1). Los ángulos entorno a Ag(1) y Ag(2) también son diferentes, teniendo Ag(2) un entorno trigonal más perfecto. La distancia $Ag(1)\cdots Ag(2)$, 3.2208(4) Å, es, de nuevo, menor a la suma de los radios de Van der Waals para este metal (3.44 Å).^[9]

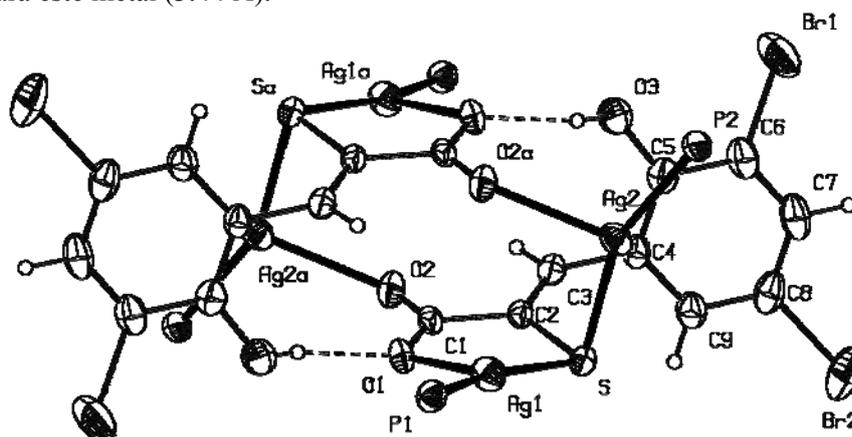


Fig. 6.15. Estructura molecular de $[(AgPPh_3)_2(diBr-o-hpspa)]$ (112) (los anillos fenilo de los grupos trifenilfosfina se omiten para mayor claridad).

Los dos monómeros se unen no sólo por el puente Ag(1)-OCO-Ag(2)#1, sino por enlaces hidrógeno entre los grupos OH de los fragmentos diBr-*o*-hpspa y el átomo de O del carboxilato que quelata a Ag(1) [O(3)-H(3)...O(1)#1: 0.74(4), 1.91(4), 2.639(4) Å, 170(5)°]. Este enlace hidrógeno puede ser responsable de la incapacidad de O(1) para coordinar a Ag(2)#1 tal y como ocurre en **106-110**, **113** y **116** (*vide supra*), lo que sugiere que una molécula XH con un grupo capaz de formar enlaces de hidrógeno podría ser capaz de romper el enlace O(1)-Ag(2)#1 de estos últimos complejos.

Tabla 6.8. Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para [(AgPPh₃)₂(diBr-*o*-hpspa)] (**112**).

(a). Entorno del átomo de Ag

Ag(1)-P(1)	2.3442(11)	P(1)-Ag(1)-S	162.55(4)
Ag(1)-S	2.4033(10)	P(1)-Ag(1)-O(1)	118.19(7)
Ag(1)-O(1)	2.402(3)	S-Ag(1)-O(1)	79.12(7)
Ag(1)-Ag(2)	3.2208(4)	Ag(1)-S-Ag(2)	83.51(3)
Ag(2)-P(2)	2.3719(11)	P(2)-Ag(2)-S	157.64(4)
Ag(2)-S	2.4331(10)	P(2)-Ag(2)-O(2)#1	105.60(7)
Ag(2)-O(2)#1	2.445(3)	S-Ag(2)-O(2)#1	96.75(7)
		C(2)-S-Ag(1)	98.75(12)
		C(2)-S-Ag(2)	94.00(12)
		C(1)-O(2)-Ag(2)#1	130.6(3)
		C(1)-O(1)-Ag(1)	116.2(3)
		C(1)-O(1)-Ag(1)	116.2(3)

(b). diBr-*o*-hpspa

S-C(2)	1.779(4)	O(2)-C(1)-O(1)	125.7(4)
O(1)-C(1)	1.260(4)	O(2)-C(1)-C(2)	115.9(4)
O(2)-C(1)	1.251(5)	O(1)-C(1)-C(2)	118.4(4)
C(1)-C(2)	1.532(5)	C(3)-C(2)-C(1)	119.3(4)
C(2)-C(3)	1.324(4)	C(3)-C(2)-S	120.2(3)
C(3)-C(4)	1.473(5)	C(1)-C(2)-S	120.4(3)
		C(2)-C(3)-C(4)	126.6(4)

#1 -x+1,-y+2,-z+1

6.4.2.1.3 $[\text{Ag}_3(\text{PPh}_3)_4\text{-}o\text{-hpspa}][\text{NO}_3]$ (118)

Los cristales obtenidos están compuestos por unidades hexanucleares de fórmula $[\text{Ag}_3(\text{PPh}_3)_4\text{-}o\text{-hpspa}]_2^{2+}$ e iones nitrato (Fig. 6.16); los parámetros estructurales más significativos se listan en la Tabla 6.9.

El catión $[\text{Ag}_3(\text{PPh}_3)_4\text{-}o\text{-hpspa}]_2^{2+}$ posee el anillo $\text{Ag}_4\text{O}_2\text{S}_2$ comentado previamente, con valores de distancias y ángulos equivalentes, al que se le han enlazado dos grupos $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2^+$ que se fijan sobre los átomos de S.

Así, existen 3 entornos diferentes para los 3 átomos de plata. Si no se tienen en cuenta las interacciones Ag-Ag, aunque las distancias son menores que la suma de los radios de Van der Waals,^[9] Ag(1) está tricoordinada con un entorno SPO, Ag(2) está tetracoordinada con un entorno SPO₂ y Ag(3) se encuentra tricoordinada presentando un entorno SP₂. Los dos aniones NO₃⁻ establecen interacciones de enlace hidrógeno con el grupo OH del anillo benciliden: [O(3)-H(1)...O(10): 0.82, 2.28, 2.992(12) Å, 145.9°; O(3)-H(1)...O(11): 0.82, 2.31, 3.016(13) Å, 144.5°; O(3)-H(1)...N(1): 0.82, 2.68, 3.465(15) Å, 161.2°].

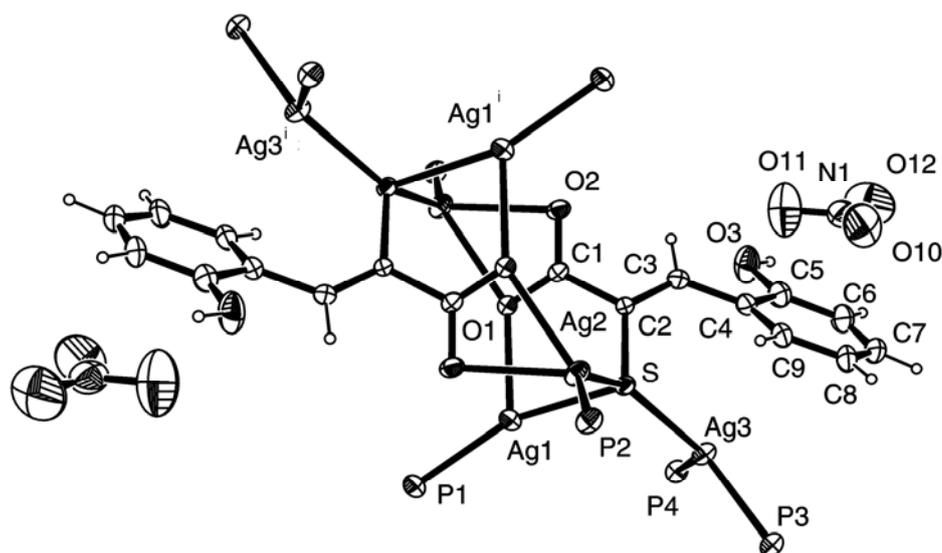


Fig. 6.16. Estructura de $[\text{Ag}_3(\text{PPh}_3)_4\text{-}o\text{-hpspa}][\text{NO}_3]$ (118) (los anillos fenilo de los grupos trifenilfosfina se han omitido para mayor claridad).

Tabla 6.9. Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para [Ag₃(PPh₃)₄-*o*-hpspa][NO₃] (**118**).

(a). Entorno del átomo de Ag

Ag(1)-P(1)	2.3601(19)	P(1)-Ag(1)-S	160.67(7)
Ag(1)-S	2.4601(18)	P(1)-Ag(1)-O(1)	119.98(12)
Ag(1)-O(1)	2.392(4)	S-Ag(1)-O(1)	79.22(11)
Ag(1)-Ag(2)	3.3739(8)	P(1)-Ag(1)-Ag(2)	125.15(5)
Ag(2)-P(2)	2.4029(19)	O(1)-Ag(1)-Ag(2)	87.18(11)
Ag(2)-S	2.5258(17)	S-Ag(1)-Ag(2)	48.24(4)
Ag(2)-O(2)#1	2.498(4)	S-Ag(2)-O(2)#1	96.26(11)
Ag(2)-O(1)#1	2.511(4)	S-Ag(2)-O(1)#1	96.39(10)
Ag(3)-S	2.5472(16)	P(2)-Ag(2)-S	141.96(6)
Ag(3)-P(3)	2.4640(19)	P(2)-Ag(2)-Ag(1)	138.26(6)
Ag(3)-P(4)	2.4695(19)	O(2)#1-Ag(2)-Ag(1)	52.64(10)
		O(1)#1-Ag(2)-Ag(1)	81.51(10)
		P(2)-Ag(2)-O(1)#1	121.13(11)
		P(2)-Ag(2)-O(2)#1	111.02(11)
		O(2)#1-Ag(2)-O(1)#1	52.30(14)
		P(3)-Ag(3)-S	117.80(6)
		P(4)-Ag(3)-S	120.47(6)
		P(3)-Ag(3)-P(4)	114.76(7)
		Ag(1)-S-Ag(2)	85.16(5)
		Ag(1)-S-Ag(3)	106.96(6)
		Ag(2)-S-Ag(3)	142.61(7)

(b). -*o*-hpspa

S-C(2)	1.775(6)	O(2)-C(1)-O(1)	123.4(6)
O(1)-C(1)	1.253(7)	O(2)-C(1)-C(2)	117.2(6)
O(2)-C(1)	1.255(7)	O(1)-C(1)-C(2)	119.4(6)
C(1)-C(2)	1.524(8)	C(3)-C(2)-C(1)	117.4(6)
C(2)-C(3)	1.327(8)	C(3)-C(2)-S	124.0(5)
C(3)-C(4)	1.475(9)	C(1)-C(2)-S	118.2(5)
		C(2)-C(3)-C(4)	129.3(6)

(c). NO₃

O(10)-N(1)	1.180(11)	O(10)-N(1)-O(12)	128.3(14)
O(11)-N(1)	1.245(11)	O(10)-N(1)-O(11)	114.7(14)
O(12)-N(1)	1.211(12)	O(12)-N(1)-O(11)	116.9(14)

#1 -x+1,-y+1,-z+1

6.4.2.1.4 $[(\text{AgPPh}_3)_3(\text{cpa})(\text{NO}_3)]$ (119)

Los cristales obtenidos están compuestos por unidades hexanucleares de fórmula $[(\text{AgPPh}_3)_3(\text{cpa})(\text{NO}_3)]_2$ (Fig. 6.17). Los parámetros estructurales más significativos se listan en la Tabla 6.10.

Al igual que en el caso anterior las características esenciales de la estructura pueden describirse admitiendo que ahora se han unido dos unidades $\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$ al anillo $\text{Ag}_4\text{O}_2\text{S}_2$ presente en los complejos de tipo $[(\text{AgPPh}_3)_2\text{L}]$. La principal diferencia, por tanto, con **118** es que ahora el ión nitrato está coordinado, actuando como bidentado, al átomo de Ag ocupando la posición que antes ocupaba una molécula de PPh_3 . Esto origina dos tipos de átomos de Ag: Ag(1), PSO coordinado, Ag(2) y Ag(3), PSO_2 coordinadas.

Nótese, sin embargo, que los valores de ángulos y distancias en el entorno de Ag(2) y Ag(3) son bien distintos, lo que permitiría clasificarlas como diferentes. Además, no se han considerado las distancias Ag-Ag y es interesante señalar a este respecto que la sustitución de PPh_3 por NO_3 desplaza a Ag(3) y la acerca a Ag(1) haciendo ahora que las interacciones Ag(1)-Ag(2): 3.1449(5) Å y Ag(1)-Ag(3): 3.1527(6) Å sean menores que la suma de radios de Van der Waals.^[9]

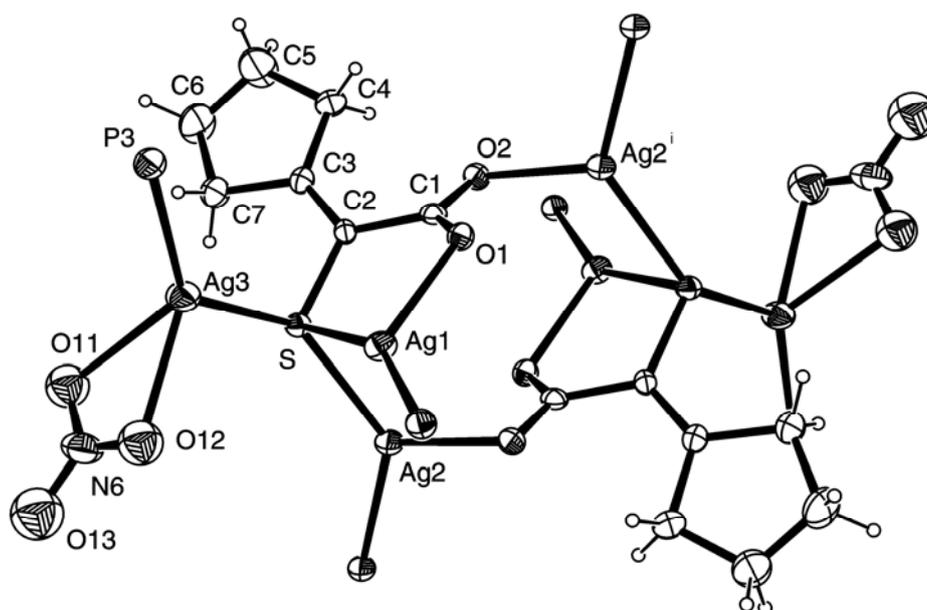


Fig. 6.17. Estructura de $[(\text{AgPPh}_3)_3(\text{cpa})(\text{NO}_3)]$ (119) (los anillos fenilo de los grupos trifenilfosfina se han omitido para mayor claridad).

En la estructura están presentes dos moléculas de acetona que establecen interacciones C-H...O con dos anillos de dos grupos PPh₃ [C(214)-H(214)...O(21)#1: 0.93, 2.63, 3.553(9) Å, 170.5°; C(335)-H(335)...O(21): 0.93, 2.52, 3.380(10) Å, 154.8°] (Fig.6.18).

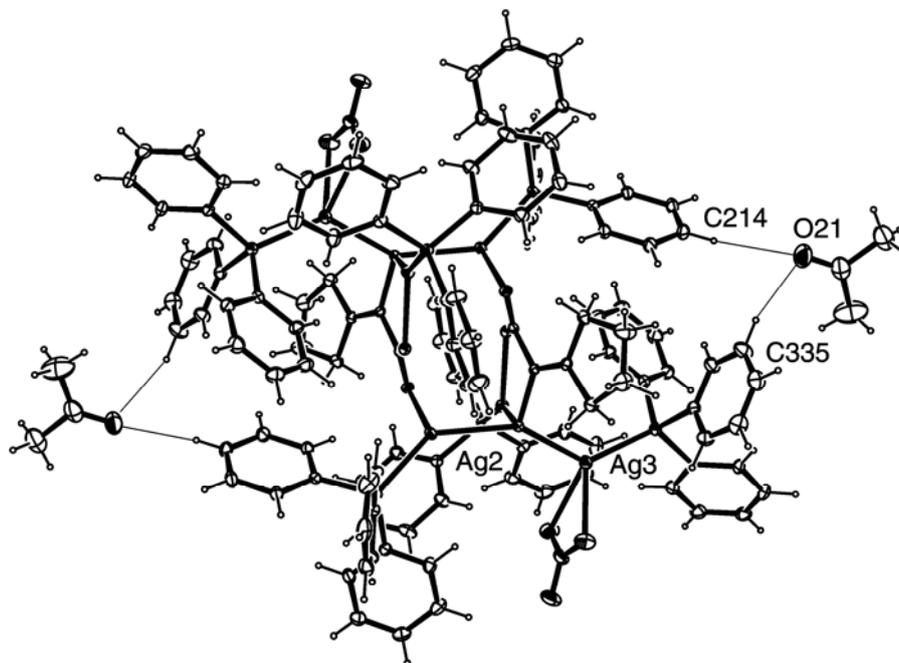


Fig. 6.18. Interacciones de hidrógeno entre [(AgPPh₃)₃(cpa)(NO₃)] (**119**) y dos moléculas de (CH₃)₂CO.

Tabla 6.10. Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos para [(AgPPh₃)₃cpa][NO₃] (**119**).

(a). Entorno de la Ag

Ag(1)-P(1)	2.3607(12)	P(1)-Ag(1)-S	153.90(5)
Ag(1)-S	2.4819(12)	P(1)-Ag(1)-O(1)	125.56(8)
Ag(1)-O(1)	2.379(3)	S-Ag(1)-O(1)	80.05(7)
Ag(1)-Ag(2)	3.1449(5)	P(1)-Ag(1)-Ag(2)	117.41(3)
Ag(1)-Ag(3)	3.1527(6)	O(1)-Ag(1)-Ag(2)	88.88(7)
Ag(2)-P(2)	2.4001(12)	S-Ag(1)-Ag(2)	51.44(3)
Ag(2)-S	2.5139(11)	P(1)-Ag(1)-Ag(3)	115.71(4)
Ag(2)-O(2)#1	2.453(3)	O(1)-Ag(1)-Ag(3)	107.08(7)
Ag(2)-O(1)#1	2.557(3)	S-Ag(1)-Ag(3)	51.62(3)
Ag(3)-S	2.5262(12)	Ag(2)-Ag(1)-Ag(3)	95.564(15)
Ag(3)-P(3)	2.3844(13)	P(2)-Ag(2)-S	132.89(5)
Ag(3)-O(12)	2.426(5)	S-Ag(2)-O(2)#1	106.42(7)
Ag(3)-O(11)	2.467(5)	S-Ag(2)-O(1)#1	102.00(7)
		P(2)-Ag(2)-Ag(1)	142.79(3)
		O(2)#1-Ag(2)-Ag(1)	59.44(7)
		O(1)#1-Ag(2)-Ag(1)	86.89(6)
		P(2)-Ag(2)-O(1)#1	120.27(7)
		P(2)-Ag(2)-O(2)#1	115.24(7)
		O(2)#1-Ag(2)-O(1)#1	52.41(9)
		P(3)-Ag(3)-S	129.55(5)
		P(3)-Ag(3)-O(12)	127.21(14)
		P(3)-Ag(3)-O(11)	120.89(12)
		O(12)-Ag(3)-O(11)	50.10(15)
		O(12)-Ag(3)-S	100.73(13)
		O(11)-Ag(3)-S	100.56(11)
		P(3)-Ag(3)-Ag(1)	109.35(4)
		O(12)-Ag(3)-Ag(1)	89.25(13)
		O(11)-Ag(3)-Ag(1)	127.85(12)

(b). cpa

S-C(2)	1.785(4)	O(2)-C(1)-O(1)	122.4(4)
O(1)-C(1)	1.276(5)	O(2)-C(1)-C(2)	118.3(4)
O(2)-C(1)	1.250(5)	O(1)-C(1)-C(2)	119.2(4)
C(1)-C(2)	1.514(6)	C(3)-C(2)-C(1)	122.0(4)
C(2)-C(3)	1.339(5)	C(3)-C(2)-S	119.5(4)
		C(1)-C(2)-S	118.5(3)

(c). NO₃

N(6)-O(12)	1.193(7)	O(12)-N(6)-O(11)	118.0(7)
N(6)-O(11)	1.224(6)	O(12)-N(6)-O(13)	122.8(8)
N(6)-O(13)	1.240(7)	O(11)-N(6)-O(13)	119.2(8)

#1 -x+2,-y+2,-z

6.4.1.2 Espectroscopia IR y Raman

Los espectros IR y Raman de los compuestos **106-116** son concordantes con la bidesprotonación encontrada en las estructuras cristalinas. Los espectros, (la Fig. 6.19 representa al del compuesto **107** a modo de ejemplo), no presentan la banda SH y las bandas debidas al grupo carboxilato se encuentran modificadas respecto a las que aparecen en los espectros de los ligandos libres. En los complejos **106-110** y **113-116** la banda asimétrica del grupo carboxilato se sitúa en torno a 1534 cm^{-1} y la simétrica en torno a 1354 cm^{-1} siendo la diferencia $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-) - \nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)$ alrededor de 180 cm^{-1}

En el espectro del complejo **112** no aparece la banda debida a la tensión del enlace SH y las bandas debidas al grupo COO^- que actúa en este caso como bis-monodentado puente se encuentran también en posiciones diferentes con respecto a las del espectro del ligando libre; la banda asimétrica se localiza a 1556 cm^{-1} y la banda simétrica a 1349 cm^{-1} siendo la diferencia $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2^-) = 207\text{ cm}^{-1}$. Este mismo valor se ha encontrado para el complejo **115** donde la banda asimétrica se localiza a 1560 cm^{-1} y la banda simétrica a 1354 cm^{-1} .

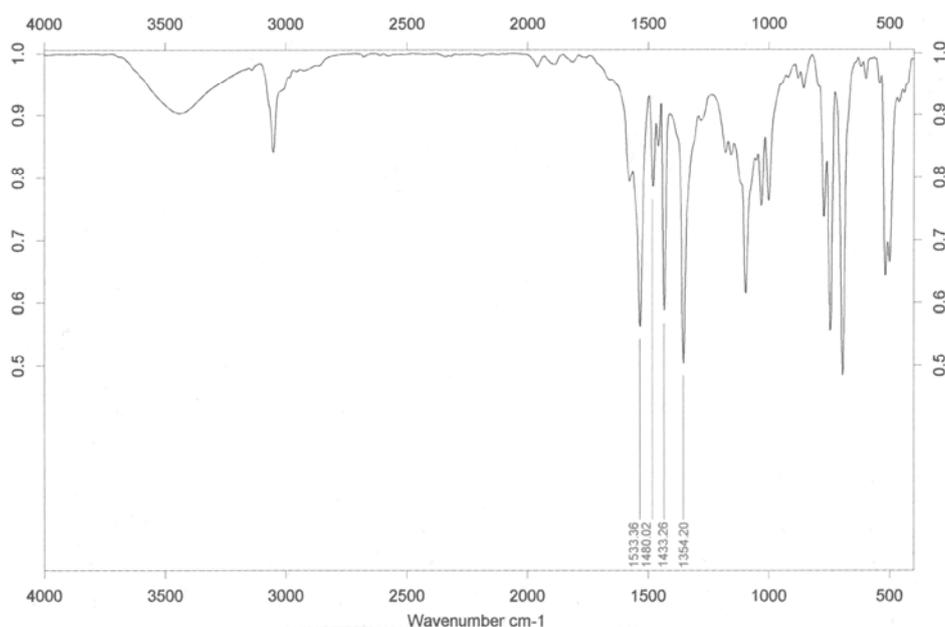


Fig.6.19. Espectro IR de $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{Clpspa})]$ (**107**).

Tabla 6.11. Frecuencias IR (cm^{-1}) más significativas para los complejos $[(\text{AgPPh}_3)_2\text{L}]$.

Compuesto	$\nu_a(\text{CO}_2)$	$\nu_s(\text{CO}_2)$	$\Delta\nu$	$\nu(\text{PPh}_3)$
$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{pspa}]$	1541 m	1354 m	186	1480 m, 1435 f
$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{Clpspa}]$	1533 mf	1354 mf	179	1478 mf, 1433 mf
$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{-o-mpspa}]$	1534 mf	1350 mf	184	1475 m, 1433 f
$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{-p-mpspa}] \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$	1534 mf	1354 f	182	1479 f, 1435 mf
$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{-o-hpspa}]$	1547 f	1350 f	197	1480 f, 1435 mf
$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{-p-hpspa}]$	1534 f	1353 f	181	1480 f, 1435 mf
$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{-diBr-o-hpspa}]$	1556 f	1349 f	207	1480 m, 1434 mf
$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{fspa}]$	1562 m	-	-	1479 f, 1435 f
$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{tspa}]$	1545 mf	1360 f	185	1479 m, 1434 m
$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{-o-pyspa}]$	1560 mf	1354 mf	207	1479 m, 1435 mf
$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{cpa}]$	1534 mf	1359 f	175	1479 m, 1435 mf

*mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil.

6.4.2.3 Espectroscopia de RMN

Los datos de RMN de ^1H , ^{13}C , ^{31}P y ^{109}Ag para cada uno de los complejos sintetizados se recogen en el apartado de síntesis.

6.4.2.3.1 Espectros de RMN de ^1H

La bidesprotonación del ligando se ve reflejada en los espectros de RMN de ^1H de los complejos (en la **Fig. 6.20** se representa el del compuesto **113** a modo de ejemplo), en los que no se observan las señales correspondientes a los grupos SH y CO_2H . Además, las señales correspondientes a C(3)H se desplazan a campo alto respecto a sus posiciones en los espectros de los ligandos libres lo que, como en el caso de los complejos de tipo 1:1 sugiere que la S-coordinación detectada en estado sólido se mantiene en disolución.

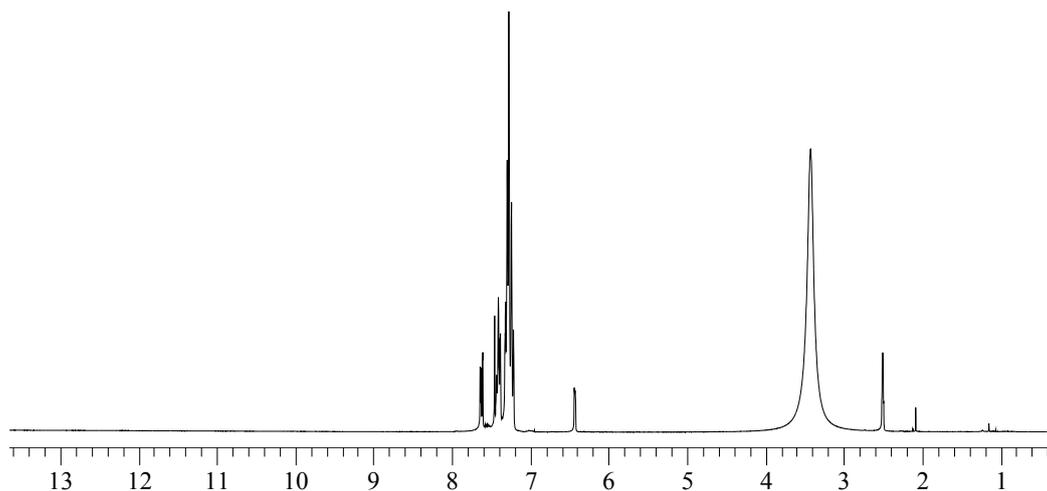


Fig.6.20. Espectro RMN de ^1H de $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{fspa})]$ (**113**).

6.4.2.3.2 Espectros de RMN de ^{13}C

En estos espectros la señal correspondiente a C(3) se encuentra desplazada respecto a su posición en los espectros de los ligandos libres, lo que corrobora la persistencia del enlace Ag-S en disolución. El hecho de que, para el complejo **113**, la señal correspondiente a C(1) se localice en una posición próxima a su posición en su espectro ^{13}C CP/MAS podría ser indicativo de que el enlace Ag-O detectado en estado sólido se mantiene en disolución, esto es, los dímeros detectados en estado sólido se mantendrían intactos en disolución. Sin embargo, esto resulta aparentemente contradictorio con los resultados del espectro de ^{109}Ag para **116** (*vide infra*), lo que hace imposible una conclusión definitiva en este sentido.

La señal de los C *ipso* de los anillos fenilo de la trifenilfosfina se encuentra más apantallada que en el espectro de la PPh_3 libre, 136.4 ppm en dmsó y 137.4 ppm en CDCl_3 ,¹⁷ el valor de $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ se incrementa desde 11.5 Hz (dmsó) o 12,5 Hz (CDCl_3)¹⁷ hasta aproximadamente 20 Hz en los complejos.

No ha sido posible una interpretación rigurosa del espectro de ^{13}C para el complejo **112** debido a su escasa solubilidad; en concreto, no ha sido posible identificar la señal correspondiente a C(1) lo que nos impide determinar el modo de coordinación del grupo carboxilato en disolución.

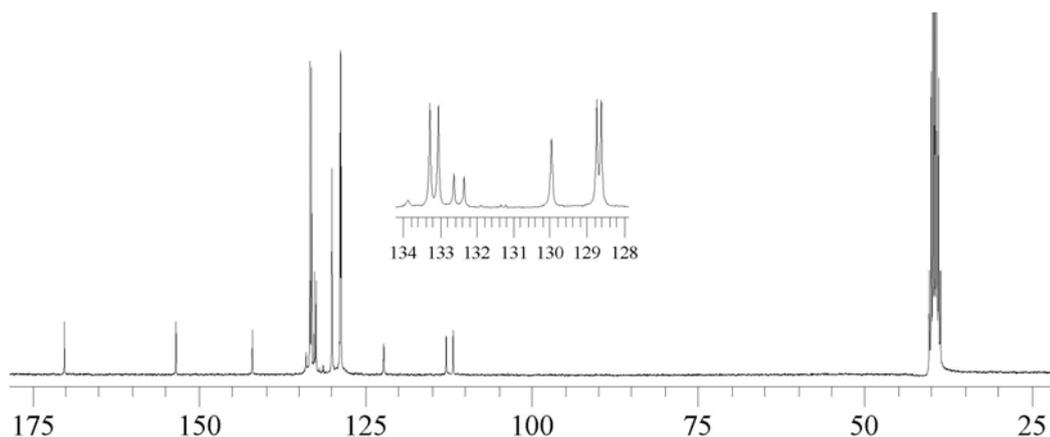


Fig.6.21. Espectro RMN de ^{13}C de $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{fspa})]$ (**113**).

6.4.2.3.3 Espectros de RMN de ^{31}P

Estos espectros muestran una única señal atribuible a PPh_3 coordinada entre 6.9 - 12.3 ppm en dmso y 2.4-5.2 ppm en CDCl_3 (cf. -3.64 y -5.33 ppm, respectivamente, para PPh_3 libre). Estos desplazamientos son similares a los encontrados en otros derivados de plata(I) y trifenilfosfina.^{8,21,23}

En alguno de los espectros se observa una débil señal en torno a 29 ppm atribuible al óxido de trifenilfosfina. Para estudiar con más detalle la posible disociación del ligando PPh_3 se realizó un experimento de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a baja temperatura del compuesto **95**. El espectro muestra un doblete en 8.49 ppm debido al acoplamiento $^{31}\text{P}\text{-Ag}$ lo que indicaría que sólo una especie con un enlace Ag-P está presente y, de acuerdo con el valor de su constante $^1J(^{31}\text{P}\text{-}^{109/107}\text{Ag})$,^[24] esta especie se cooresponde con el complejo **95**.

6.4.2.3.4 Espectros de RMN de ^{109}Ag

El espectro de RMN de ^{109}Ag del complejo **113** en dmsó/dmsó- d_6 a temperatura ambiente muestra una única señal (a 1033.4 ppm), lo que sugiere que todos los átomos de Ag(I) son equivalentes en disolución (esto implicaría que los dímeros encontrados en estado sólido no permanecen intactos en disolución, lo que es contradictorio con los datos de ^{13}C). Además, la anchura del pico, 217 Hz, (Fig. 6.22), es la mitad que la de la señal para el complejo **95**, 535 Hz, lo que parece indicar la no existencia de un equilibrio entre los dos tipos de coordinación encontrados para Ag(I) en estado sólido (o, si este equilibrio existe, es muy rápido en la escala de tiempo del experimento de RMN). Esta información, como ocurría en **95**, es un tanto ambigua y no permite predecir un entorno coordinativo para Ag.

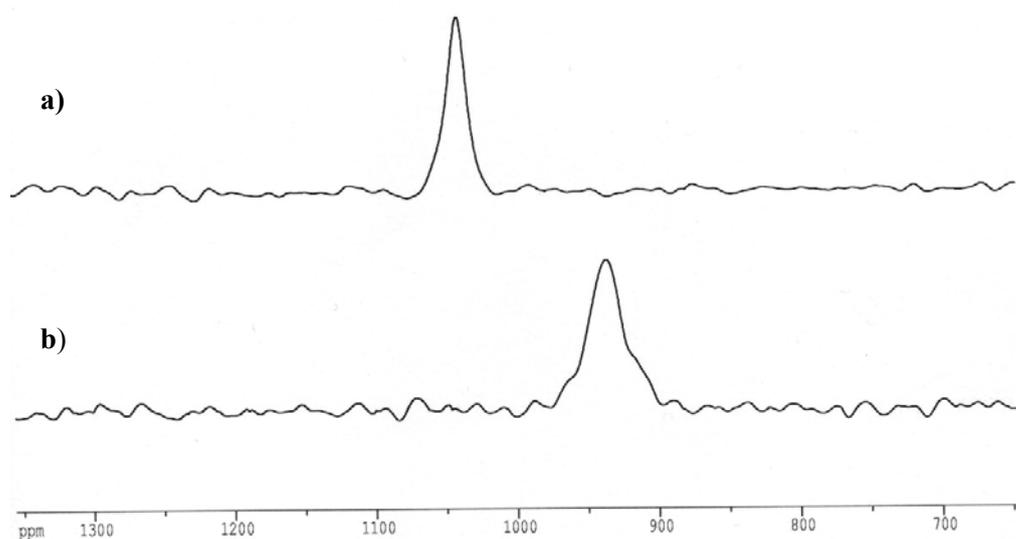
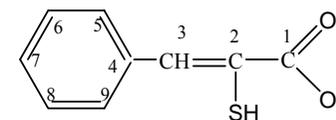
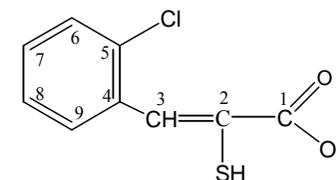


Fig. 6.22. Espectros de RMN de ^{109}Ag para **113** (a) y **95** (b).

Tabla 6.12. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2pspa y sus complejos.

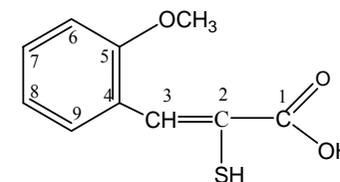
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H, C(9)H	C(6)H, C(8)H	C(7)H	PPh_3
^1H	H_2pspa	12.60(1)sa *	5.22(1)sa	7.73(1)s	–	7.68(2)d	7.47(2)t	7.39(1)m	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$	12.56(1)sa	–	7.54(1)s	–	8.20(2)d	7.25(2)t		7.19-7.41(16)m
	$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{pspa}]$	–	–	7.14(1)s	–	8.13(2)d			7.28-7.65(33)m
^{13}C	H_2pspa	167.1	129.5	145.6	134.4	131.3	129.4	130.8	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$	171.0	–	136.5	136.2	130.2	127.5	127.3	Ci, 132.0, d, J=26.4 C _o , 133.2, d, J=17.3; C _m , 128.7, d, J=9.5; C _p , 130.1, s
	$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{pspa}]$	171.7	129.6	138.3	–	132.2	127.6	126.4	C _o , 133.3, d, J=18.3; C _m , 128.9, d, J=7.6; C _p , 129.9, s

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, m = multiplete.

Tabla 6.13. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2Clpspa y sus complejos.

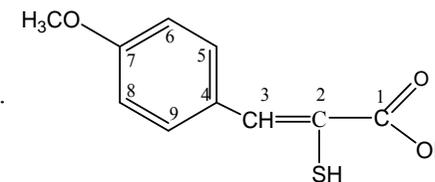
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	PPh_3
^1H	H_2Clpspa	13.30(1)sa*	–	7.93(1)s	–	–	7.37m	7.37m	7.37m	7.37m	–
	$\text{H}_2\text{Clpspa}^a$	9.49(1)sa	4.46(1)s	8.14(1)s	–	–	7.46(1)d	7.34m	7.34m	7.82(1)d	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{HClpspa})]$	12.88(1)sa	–	7.81(1)s	–	–		7.18(1)st			7.25-7.50(18)m
	$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{Clpspa}]$	–	–	7.85(1)s	–	–	7.54(1)d	7.15(1)st	7.61(1)m	9.42(1)d	7.19-7.42(30)m
	$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{Clpspa}]^a$	–	–	8.10(1)s	–	–	7.67(1)d	6.95(1)st	6.66(1)m	9.10(1)d	7.17-7.34(30)m
^{13}C	$\text{H}_2\text{Clpspa}^a$	170.6	125.5	135.1	134.6	133.5	130.3	130.8	127.2	130.1	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{HClpspa})]$	170.8	126.1	131.6	136.3	134.4	128.5	128.7	126.4	131.4	C_i , 131.0, d, $J=32.2$ C_o , 133.3, d, $J=16.8$ C_m , 128.9, d, $J=9.0$ C_p , 130.4, s
	$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{Clpspa}]$	171.4	125.4	132.7	142.7	135.5	128.6	131.4	125.8	127.7	C_o , 133.2, d, $J=17.5$ C_m , 128.8, d, $J=8.2$ C_p , 129.8, s
	$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{Clpspa}]^a$	168.6	125.4	133.2	138.5	135.7	129.1	130.1	127.7	128.3	C_i , 133.2, d, $J=15.5$ C_o , 133.6, d, $J=17.0$ C_m , 128.7, d, $J=8.8$ C_p , 129.7, s

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, st = pseudo triplete, m = multiplete. ^a CDCl_3

Tabla 6.14. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*o*-mpspa y sus complejos.

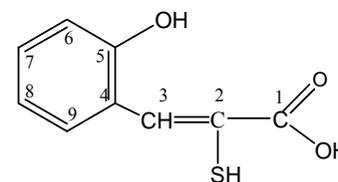
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	OCH ₃	PPh ₃
^1H	H_2 - <i>o</i> -mpspa	13.00(1)sa*	5.01(1)sa	7.92(1)s	–	–	7.70(1)d	7.02(1)t	7.40(1)t	7.08(1)d	3.82(3)s	–
	[Ag(PPh ₃)(H- <i>o</i> -mpspa)]	12.46(1)sa	–	7.93(1)s	–	–	9.00(1)d	6.76(1)st	7.18(1)st	6.92(1)d	3.74(3)s	7.25-7.42(15)m
	[(AgPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -mpspa]	–	–	7.93(1)s	–	–	8.99(1)d	6.67(1)st		6.88(1)d	3.69(3)s	7.20-7.60(31)m
^{13}C	H_2 - <i>o</i> -mpspa	166.2	128.9	139.5	119.9	157.6	111.1	131.6	122.4	130.4	55.6	–
	[Ag(PPh ₃)(H- <i>o</i> -mpspa)]	171.4	128.6	133.2	125.3	156.9	110.4	132.2	119.3	129.9	55.4	C _o , 133.2, d, J=16.8 C _m , 128.8, d, J=9.1 C _p , 130.2, s
	[(AgPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -mpspa]	171.8	128.2	133.2	125.8	156.7	110.2	129.4	119.1	128.5	55.3	C _i , 132.1, d, J=21.3 C _o , 133.1, d, J=17.2 C _m , 128.7, d, J=9.2 C _p , 130.1, s

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, st = pseudo triplete, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 6.15. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*p*-mpspa y sus complejos.

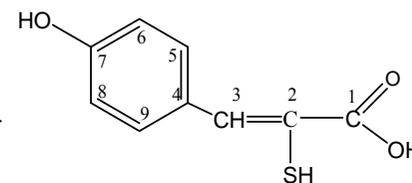
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H, C(9)H	C(6)H, C(8)H	C(7)H	OCH ₃	PPh ₃
^1H	H_2 - <i>p</i> -mpspa	12.90(1)sa*	–	7.90(1)s	–	7.82(2)d	6.94(2)d	–	3.79(3)s	–
	[Ag(PPh ₃)(H- <i>p</i> -mpspa)]	12.40(1)sa	–	7.53(1)s	–	8.18(2)d	6.75(2)d	–	3.71(3)s	7.21-7.42(15)m
	[(AgPPh ₃) ₂ - <i>p</i> -mpspa]	–	–	–	–	8.00(2)d	6.80(2)d	–	3.70(3)s	7.03-7.63(31)m
^{13}C	H_2 - <i>p</i> -mpspa	167.0	125.6	145.3	126.7	133.5	114.2	161.2	55.7	–
	[Ag(PPh ₃)(H- <i>p</i> -mpspa)]	171.1	128.6	133.2	129.7	132.4	112.9	158.4	54.8	C _o , 133.3, d, J=16.8 C _m , 128.7, d, J=9.0 C _p , 130.0, s
	[(AgPPh ₃) ₂ - <i>p</i> -mpspa]	Bastante insoluble no se pudo determinar el ^{13}C								

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 6.16. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*o*-hpspa y sus complejos.

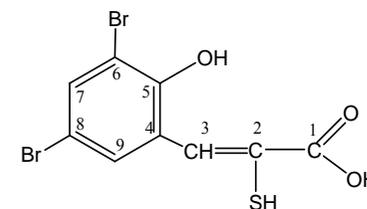
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)OH	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	PPh ₃
^1H	H₂-<i>o</i>-hpspa	13.29(1)sa*	5.02(1)sa	7.98(1)s	–	10.02(1)s	6.90(1)d	7.20(1)st	6.92(1)st	7.67(1)d	–
	[(AgPPh₃)(H-<i>o</i>-hpspa)]	13.00(1)sa	–	7.83(1)s	–	9.61(1)s	6.79(1)d	6.98(1)st	6.54(1)st	7.11(1)d	7.23-7.69(15)m
	[Ag(PPh₃)₂(H-<i>o</i>-hpspa)]	12.50(1)sa	–	7.99(1)s	–	9.57(1)sa	6.80(1)d	7.00(1)st	6.55(1)t	9.01(1)d	7.28,7.40,7.55,7.62(30)m
	[(AgPPh₃)₂-<i>o</i>-hpspa]	–	–	7.95(1)s	–	9.55(1)sa	6.75(1)d	7.02(1)st	6.52(1)st	9.00(1)d	7.30-7.62(30)m
	[Ag₃(PPh₃)₄-<i>o</i>-hpspa][NO₃]	–	–	7.94(1)s	–	9.41(1)sa	6.72(1)d	6.91(1)t	6.57(1)t	8.62(1)d	7.30-7.48(60)m
^{13}C	H₂-<i>o</i>-hpspa	166.5	118.8	130.3	122.5	155.9	115.4	129.0	121.8	128.5	–
	[(AgPPh₃)(H-<i>o</i>-hpspa)]	172.3	123.9	129.8	138.5	155.6	114.8	124.6	117.8	125.3	C _o , 133.3, d, J=18.1 C _m , 128.9, d, J=10.3 C _p , 130.3, s
	[Ag(PPh₃)₂(H-<i>o</i>-hpspa)]	171.7	124.7	129.7	132.1	155.4	114.9	128.3	117.9	128.0	C _o , 133.2, d, J=16.8 C _m , 128.7, d, J=7.6 C _p , 129.9, s
	[(AgPPh₃)₂-<i>o</i>-hpspa]	171.3	124.2	129.9	135.2	155.2	114.5	128.6	117.6	127.9	C _o , 133.2, d, J=16.4 C _m , 129.0, d, J=9.7 C _p , 130.0, s
	[Ag₃(PPh₃)₄-<i>o</i>-hpspa][NO₃]	173.8	125.0	129.8	136.0	155.6	114.7	–	117.6	127.6	C _i , 131.2, d, J=29.7 C _o , 133.4, d, J=16.8 C _m , 129.0, d, J=9.0 C _p , 130.7, s

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 6.17. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*p*-hpspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H, C(9)H	C(6)H, C(8)H	C(7)OH	PPh_3
^1H	H_2 - <i>p</i> -hpspa	12.80(1)sa *	5.12(1)sa	7.66(1)s	–	7.55(2)d	6.86(2)d	9.96(1)s	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{H-}i>p\text{-hpspa})]$	12.24(1)sa	–	7.54(1)s	–	8.06(2)d	6.69(2)d	9.69(1)sa	7.22-7.43(15)m
	$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{-}i>p\text{-hpspa}]$	–	–	7.51(1)s	–	7.72(2)d	6.57(2)d	9.49(1)s	7.25-7.38(30)m
^{13}C	H_2 - <i>p</i> -hpspa	169.9	118.9	132.7	127.2	129.2	115.9	157.5	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{H-}i>p\text{-hpspa})]$	171.5	127.9	128.6	136.0	132.4	114.6	157.3	C _o , 133.3, d, J=18.1 C _m , 128.8, d, J=10.3 C _p , 130.2, s
	$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{-}i>p\text{-hpspa}]$	174.8	128.7	131.5	132.9	131.6	114.5	156.4	C _i , 131.1, d, J=30.1 C _o , 133.4, d, J=16.6 C _m , 129.5, d, J=9.9 C _p , 130.6, s

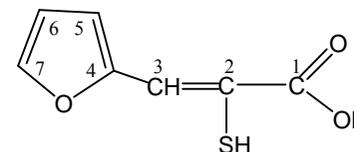
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 6.18. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para $\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}$ y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)OH	C(6)	C(7)H	C(8)	C(9)H	PPh ₃
^1H	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}$	11.39 sa	–	10.06(1)s [*]	–	9.86 sa	–	8.07(1)d	–	7.88(1)d	–
	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}^a$	–	–	9.81(1)s	–	11.51(1)s	–	7.91(1)d	–	7.67(1)d	–
	[Ag(PPh ₃)(H-diBr- <i>o</i> -hpspa)]	–	–	8.38(1)s	–	9.07(1)sa	–	8.05(1)d	–	7.88(1)d	7.30-7.69(15)m
	[(AgPPh ₃) ₂ -diBr- <i>o</i> -hpspa]	–	–	9.98(1)s	–	8.73(1)s4	–	7.79(1)s	–		7.14-7.61(31)m
	[(AgPPh ₃) ₂ -diBr- <i>o</i> -hpspa] ^a	–	–	9.87(1)s	–	6.78(1)sa	–	7.84(1)d	–	7.105(1)d	7.19-7.79(30)m
^{13}C	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}$	169.3	–	–	124.2	155.9	111.2	140.4	113.3	132.9	–
	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}^a$	–	118.3	–	121.9	157.3	112.5	142.0	111.4	134.9	–
	[Ag(PPh ₃)(H-diBr- <i>o</i> -hpspa)]	171.7	124.1	133.0	132.6	156.4	112.3	140.3	110.6	131.7	C _o , 133.3, d, J=15.5 C _m , 128.6, d, J=10.3 C _p , 131.6, s
	[(AgPPh ₃) ₂ -diBr- <i>o</i> -hpspa]	–	122.0	–	–	159.6	112.6	138.4	109.8	135.5	C _o , 133.3, d, J=16.8 C _m , 128.8, d, J=9.2 C _p , 130.1, s

^{*} δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; sa = singlete ancho, s = singlete, d = doblete, m = multiplete.

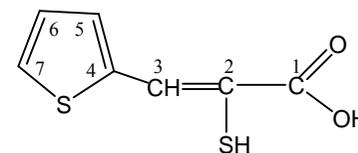
^a CDCl_3

Tabla 6.19. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2fspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	PPh_3
^1H	H_2fspa	12.82(1)sa*	–	7.60(1)s	–	7.22(1)d	6.67(1)dd	7.87(1)d	–
	H_2fspa^a	–	4.71(1)sa	7.75(1)s	–	6.90(1)d	6.58(1)t	7.61(1)d	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hfspa})]$	12.50(1)sa	–	7.44(1)s	–	–	6.46(1)t	7.63(1)d	7.20-7.44(16)m
	$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{fspa}]$	–	–	7.44(1)s	–	7.59(1)d	6.421(1)t	7.61(1)d	7.20-7.43(30)m
	$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{fspa}]^a$	–	–	7.62(1)s	–	7.44(1)d	6.14(1)t	7.58(1)d	7.16-7.54(30)m
^{13}C	H_2fspa	166.4	124.5	132.0	149.9	118.8	113.4	146.8	–
	H_2fspa^a	170.5	118.8	124.3	150.7	116.4	112.7	144.7	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hfspa})]$	170.1	123.40	128.5	153.1	113.4	111.9	142.3	C_i , 132.0, d, $J=23.6$ C_o , 133.2, d, $J=17.2$ C_m , 128.7, d, $J=9.8$ C_p , 130.1, s
	$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{fspa}]$	170.2	122.2	128.6	153.4	112.9	111.9	142.0	C_i , 132.5, d, $J=20.7$ C_o , 133.2, d, $J=17.2$ C_m , 128.7, d, $J=9.2$ C_p , 129.9, s
	$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{fspa}]^a$	169.2	123.7	128.4	154.8	112.6	111.5	141.7	C_i , 132.9, d, $J=18.2$ C_o , 133.5, d, $J=18.4$ C_m , 128.8, d, $J=9.2$ C_p , 129.7, s
	$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{fspa}]^s$	167.9	123.3	–	155.2	112.8	112.0	139.8	136.4, 133.6, 132.6, 129.7

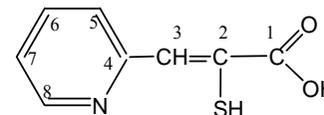
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, dd = doblete de dobletes, t = triplete, m = multiplete.

^a CDCl_3 , ^s RMN de Sólidos

Tabla 6.20. Datos de RMN de ^1H para H_2tspa y sus complejos.

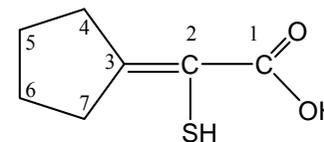
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	PPh_3
^1H	H_2tspa	12.87(1)sa*	–	8.18(1)s	–	7.66(1)d	7.15(1)t	7.87(1)d	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Htspa})]$	12.42(1)sa	–	7.92(1)s	–		7.05(1)t		7.18-7.42(17)m
^{13}C	H_2tspa	166.6	123.4	140.8	138.0	140.8	127.5	134.6	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Htspa})]$	170.5	125.8	131.4	142.0	131.3	126.6	128.5	C_i , 132.6, d, $J=20.1$ C_o , 133.2, d, $J=17.2$ C_m , 128.8, d, $J=9.2$ C_p , 130.0, s

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, m = multiplete.

Tabla 6.21. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*o*-pyspa y sus complejos.

	Compuesto	NH	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	PPh ₃
^1H	H_2 - <i>o</i> -pyspa	17.85(1)sa *	12.80(1)sa	–	7.30(1)s	–	7.70(1)d	8.15(1)st	7.50(1)t	8.52(1)d	–
	[Ag(PPh ₃)(H- <i>o</i> -pyspa)]	–	–	–	6.60(1)s	–	7.83(1)d	8.26(1)st	7.05(1)st	8.33(1)d	7.20-7.70(15)m
	[(AgPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -pyspa]	–	–	–	6.70(1)s	–	7.85(1)d	8.20(1)st	7.08(1)t	8.35(1)d	7.20-7.60(30)m
^{13}C	H_2 - <i>o</i> -pyspa	–	167.6	167.8	113.1	151.7	126.2	142.1	121.0	135.7	–
	[Ag(PPh ₃)(H- <i>o</i> -pyspa)]	–	168.6	136.2	136.8	155.2	149.5	132.8	121.6	127.2	C _i , 32.5, d, J=25.8 C _o , 133.2, d, J=10.3 C _m , 128.7, d, J=12.9 C _p , 130.3, s
	[(AgPPh ₃) ₂ - <i>o</i> -pyspa]	–	169.5	135.6	132.0	155.9	148.6	132.4	120.2	122.6	C _o , 133.2, d, J=13.5 C _m , 129.1, d, J=9.1 C _p , 130.2, s

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, st = pseudo triplete, m = multiplete.

Tabla 6.22. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2cpa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)	C(4)H ₂	C(5)H ₂	C(6)H ₂	C(7)H ₂	PPh ₃
^1H	H₂cpa	12.50(1)sa*	–	–	2.66(2)m	1.66(2)m	1.56(2)m	2.55(2)t	–
	[(AgPPh₃)(Hcpa)]	–	–	–	–	1.41(2)m	1.33(2)m	2.51(2)m	7.26-7.63(15)m
	[(AgPPh₃)₂cpa]	–	–	–	2.59(2)m	1.35(2)m	1.29(2)m	2.48(2)m	7.20-7.55(30)m
^{13}C	H₂cpa	171.8	120.2	166.9	36.5	27.0	25.5	35.6	–
	[Ag(PPh₃)(Hcpa)]	170.2	120.8	158.6	38.1	27.3	25.2	35.4	C _o , 133.4, d, J=12.8 C _m , 128.7, d, J=10.4 C _p , 130.4, s
	[(AgPPh₃)₂cpa]	170.8	122.3	155.9	38.3	27.6	25.4	35.3	C _o , 132.7, d, J=12.5 C _m , 129.3, d, J=9.8 C _p , 130.1, s

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, t = triplete, m = multiplete.

Bibliografía

- 1 R. A. Stein y C. Knobler, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**(2), 242.
- 2 J. Chojnacki, B. Becker, A. Konitz, M. J. Potrzebowski y W. Wojnowski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 3063.
- 3 Bruker Analytical Instrumentation, *SAINTE:SAX Area Detector Integration*, 1996.
- 4 G. M. Sheldrick, *SADABS*, Version 2.03, University of Göttingen, Germany, 2002.
- 5 G.M. Sheldrick, *SHELX-97, Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany, 1997.
- 6 *International Tables for Crystallography*, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 1992.
- 7 A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A46*, 1990, 194-201.
- 8 E. I. Matosov, Z. A. Starikova, A. I. Janovsky, D. I. Lobanov, I. M. Aladzheva, O. V. Bykhouskaya, J. T. Struchkov, T. A. Mastryukova y M. I. Kabachnik, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **535**, 121. R. Usón, M. A. Usón y S. Herrero, *Inorg. Chem.*, 1979, **36**, 5959. C. W. Lik, B. J. Liaw, J. C. Wang y T. C. Keng, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 1329. Z. Yuan, N. H. Dryden, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Can. J. Chem.*, 1994, **72**, 1605.
- 9 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 441.
- 10 L. S. Ahmed, J. R. Dilworth, J. R. Miller y N. Wheatley, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **278**, 229.
- 11 B. M. Kariuki, C. L. Bauer, K. D. M. Harris y S. J. Tat, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 4485 y sus referencias.
- 12 T. S. Lobana, S. Paul, G. Hundal y S. Obrai, *Transition Met. Chem.*, 1999, **24**, 202.
- 13 E. Barreiro, J. S. Casas, M. D. Couce, A. Sánchez, J. Sordo, J. M. Varela y E. M. Vázquez-López, *Dalton Trans.*, 2003, 4754.
- 14 J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. D. Couce, N. Playá, U. Russo, A. Sánchez, J. Sordo y J. M. Varela, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 1513.
- 15 J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. D. Couce, M. L. Jorge, U. Russo, A. Sánchez, R. Seoane, J. Sordo y J. M. Varela, *App. Organomet. Chem.*, 2000, **14**, 421.
- 16 E. Barreiro, J. S. Casas, M. D. Couce, A. Sánchez, J. Sordo, J. M. Varela y E. M. Vázquez-López, *Dalton Trans.*, 2005, 1711.
- 17 T. S. Lobana, S. Paul y A. Castiñeiras, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 1819.

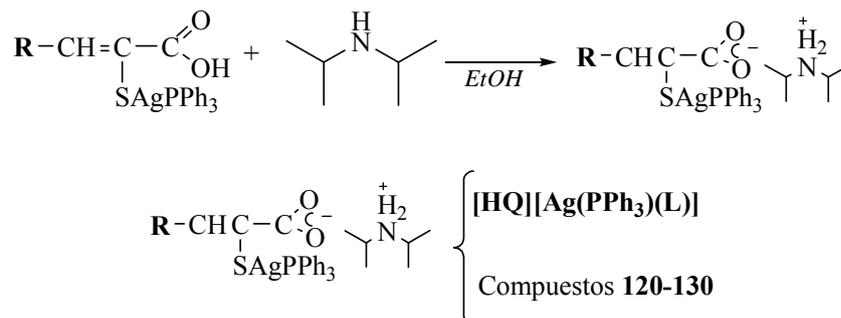
- 18 K. Nomiya, Y. Kondoh, K. Onoue, N. C. Kasuga, H. Nagano, M. Oda, T. Sudoh y S. Sakuma, *J. Inorg. Biochem.*, 1995, **58**, 255.
- 19 K. Nomiya, S. Takahashi, R. Noguchi, S. Nemoto, T. Takayama y M. Oda, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 3301.
- 20 K. Zangger y I. M. Armitage, *Metal-Based Drugs*, 1999, **6**, 239.
- 21 K. Nomiya, R. Noguchi, T. Shigeta, Y. Kondoh, K. Tsuda, K. Ohsawa, N. Chikaraishi-Kasuga y M. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2000, **73**, 1143.
- 22 T. C. Deivaraj y J. J. Vittal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 329.
- 23 K. Nomiya, N. C. Kasuga, I. Takamori and K. Tsuda, *Polyhedron*, 1998, **17**, 3519.
- 24 S. M. Socol, J.G. Verkade, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3487.

CAPÍTULO 7.

7.1. Disolventes y reactivos	456
7.1.1. Disolventes	456
7.1.2. Reactivos	456
7.2. Síntesis	457
7.3. Técnicas experimentales	460
7.3.1. Determinación de puntos de fusión	460
7.3.2. Análisis químico	460
7.3.3. Solubilidad	460
7.3.4. Espectrometría de de masas	460
7.3.5. Espectroscopia IR	460
7.3.6. Espectroscopia Raman	460
7.3.7. Espectroscopia de RMN	461
7.3.8. Difracción de rayos X	461
7.4. Discusión de resultados	463
7.4.1. Descripción de la estructura de [HQ][Ag(PPh ₃)(pspa)] (120)	463
7.4.2. Espectroscopia IR y Raman	467
7.4.3. Espectroscopia de RMN	469
7.4.3.1. Espectros de RMN de ¹ H	469
7.4.3.2. Espectros de RMN de ¹³ C	470
7.4.3.3. Espectros de RMN de ³¹ P	471
Bibliografía	483

En este capítulo se describe la síntesis de complejos del tipo $R-CH=C(SAgPPh_3)-COO^-A^+$, donde A es el catión de la amina correspondiente, (HQ) = diisopropilamonio, y pueden etiquetarse genéricamente como $[HQ][Ag(PPh_3)(L)]$. Para ello se parte de los correspondientes complejos 1:1 cuya síntesis se describe en el Capítulo 4 de esta memoria y se le añade diisopropilamina, Q.

La reacción empleada en su preparación puede esquematizarse:



Compuesto	R
$[HQ][Ag(PPh_3)(L)]$	
120	Fenil
121	2-Clorofenil
122	2-Metoxifenil
123	4- Metoxifenil
124	2-Hidroxifenil
125	4-Hidroxifenil
126	3,5diBr-2-Hidroxifenil
127	Furano
128	Tiofeno
129	2-Piridin
130 ^a	Ciclopentanona
^a $[HQ][R=C(SAgPPh_3)COO]$	

7.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS

7.1.1 Disolventes

Metanol 99.5% (Panreac)
Etanol absoluto (Panreac)
Agua Destilada
Éter dietílico 99.5% (Panreac)
Acetona 99.5% (Panreac)
Dimetil sulfóxido deuterado (SDS)
Dimetil sulfóxido (Scharlau)
Cloroformo (Normasolv)
Cloroformo deuterado (SDS)
Dimetilformamida (Normasolv)
Acetonitrilo

7.1.2 Reactivos

Diisopropilamina 99.0% (Aldrich)

7.2 SÍNTESIS

Los compuestos de tipo [HQ][Ag(PPh₃)(L)] se prepararon añadiendo diisopropilamina, Q, en relación molar 1:1, sobre la correspondiente disolución de los complejos [Ag(PPh₃)(HL)], en etanol. Después de agitar 24 h a temperatura ambiente se obtuvo un sólido que se filtró, se lavó y se secó a vacío.

[HQ][Ag(PPh₃)(pspa)] (120). [Ag(PPh₃)(Hpspa)] (0.05 g, 0.91.10⁻⁴ moles), diisopropilamina (0.013 cm³), etanol (5 cm³), sólido blanco. Rendimiento: 78 %. Punto de fusión: 164° C. (Encontrado: C 60.8, H 5.9, S 4.8, N 2.3 %. Calc. para C₃₃H₃₇O₂SPAgN: C 60.9, H 5.7, S 4.9, N 2.1 %). MS (FAB): *m/z* 918 (9 %), [(AgPPh₃)₂pspa]⁺; 631 (30), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (100), [Ag(PPh₃)]⁺. IR y Raman (cm⁻¹): 1618 f, ν(NH₂⁺); 1539 f, 1554 mf (R), ν_a(CO₂); 1357 mf, ν_s(CO₂); 1480 mf, 1436 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 8.07 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 7.13 (t, 2H, C(6)H, C(8)H), 7.26 (m, 1H, C(7)H), 7.32-7.65 (m, 16H, C(3)H, H(PPh₃)), 1.17 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.28 (m (solapada), 2H, [HQ]CH), - ([HQ]NH₂⁺); ¹³C, δ 171.9 C(1), 128.6 C(2), 138.5 C(3), 131.7 C(4), 129.0 C(5) y C(9), 127.9 C(6) y C(8), 126.0 C(7), 45.6 CH[HQ], 19.4 CH₃[HQ], 133.5 (d, C_o(Ph₃), J = 18.1), 128.9 (d, C_m(Ph₃), J = 7.7), 129.0 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}: δ 7.41 (s). Se obtuvieron cristales adecuados para su resolución por rayos X de la lenta evaporación de la aguas madres.

[HQ][Ag(PPh₃)(Clpspa)].(121) [Ag(PPh₃)(HClpspa)] (0.05 g, 0.74.10⁻⁴ moles), diisopropilamina (0.010 cm³), etanol (5 cm³), sólido amarillo. Rendimiento: 60 %. Punto de fusión: 182° C. (Encontrado: C 57.5, H 5.0, S 5.0, N 1.9 %. Calc. para C₃₃H₃₆O₂SPAgNCl: C 57.9, H 5.3, S 4.7, N 2.0 %). MS (FAB): *m/z* 953 (5%), [(AgPPh₃)₂Clpspa]⁺; 685 (18)[M]⁺; 631 (28), [Ag(PPh₃)₂]⁺; 583 (2), [(AgPPh₃)₂(HClpspa)]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1619 f, ν(NH₂⁺); 1551 f, ν_a(CO₂); 1347 mf, ν_s(CO₂); 1434 m, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.37 (d, 1H, C(6)H), 7.29 (st, 1H, C(7)H), 7.15 (m, 1H, C(8)H), 8.46 (d, 1H, C(9)H), 7.41-7.66 (m, 16H, H(PPh₃), C(3)H), 1.10 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.31 (m, 2H, [HQ]CH), 9.20 ([HQ]NH₂⁺); ¹³C, δ 172.0 C(1), 125.6 C(2), 131.8 C(3), 136.2 C(4), 134.2 C(5), 128.3 C(6), 129.8 C(7), 125.9 C(8), 127.5 C(9), 45.6 CH[HQ], 20.0 CH₃[HQ], 133.8 (d, C_o(Ph₃), J = 18.3), 129.0 (d, C_m(Ph₃), J = 7.7), 130.2 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 7.3 (s).

[HQ][Ag(PPh₃)(-o-mpsapa)] (122). [Ag(PPh₃)(H-o-mpsapa)] (0.047 g, 0.81.10⁻⁴ moles), diisopropilamina (0.012 cm³), etanol (5 cm³), sólido amarillo claro. Rendimiento 84 %. Punto de fusión: 146° C. (Encontrado: C 59.8, H 5.9, S 4.6, N 1.9 %. Calc. para C₃₄H₃₉O₃SPAgN: C 60.0, H 5.8, S 4.7, N 2.0 %). MS (FAB): *m/z* 949 (17 %), [(AgPPh₃)₂-o-mpsapa]⁺; 631 (35), [Ag(PPh₃)₂]⁺; 579 (1) [(AgPPh₃)(H-o-mpsapa)]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1613 mf, ν(NH₂⁺); 1541 mf, 1545 mf (R), ν_a(CO₂); 1346 mf, ν_s(CO₂); 2834 d, 2832 (R) d, ν_s(OCH₃); 1479 mf, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.77 (d, 1H, C(6)H) 6.84 (t, 1H, C(7)H), 7.13 (t, 1H, C(8)H), 6.90 (d, 1H, C(9)H), 3.74 (s, 3H, OCH₃), 7.26-7.67 (m, 16H, C(3)H, H(PPh₃)), 1.16 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.22 (m (solapada), 2H, [HQ]CH), 8.69 (sa, 2H, [Q]NH₂⁺); ¹³C, δ 173.1 C(1), 127.3 C(2), 133.0 C(3), 127.0 C(4), 156.6 C(5), 110.1 C(6), 129.6 C(7), 119.2 C(8), 127.9 C(9), 55.1 C(OCH₃), 45.4 CH[HQ], 19.4 CH₃[HQ], 133.3 (d, C_o(Ph₃), J = 15.5), 128.9 (d, C_m(Ph₃), J = 7.7), 130.0 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 6.5 (s).

[HQ][Ag(PPh₃)(*p*-mpspa)] (123). [Ag(PPh₃)(H-*p*-mpspa)] (0.061 g, 0.10.10⁻⁴ moles), diisopropilamina (0.015 cm³), etanol (5 cm³), sólido amarillo claro. Rendimiento 78 %. Punto de fusión: 163° C. (Encontrado: C 59.8, H 5.7, S 5.0, N 2.2 %. Calc. para C₃₄H₃₉O₃SPAgN: C 60.0, H 5.8, S 4.7, N 2.0 %). MS (FAB): *m/z* 949 (10 %), [(AgPPh₃)₂-*p*-mpspa]⁺; 631 (29), [Ag(PPh₃)₂]⁺; 579 (1) [(AgPPh₃)(H-*p*-mpspa)]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1604 f, ν(NH₂⁺); 1537 f, 1553 mf (R), ν_a(CO₂); 1342 f, ν_s(CO₂); 2835 d, 2833 (R) d, ν_s(OCH₃); 1478 m, 1435 m, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 8.04 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.81 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 3.71 (s, 3H, OCH₃), 7.25-7.66 (m, 16H, C(3)H, H(PPh₃)), 1.15 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.22 (m, 2H, [HQ]CH), - (HQ)NH₂⁺; ¹³C, δ 172.3 C(1), 128.7 C(2), 137.2 C(3), 131.1 C(4), 132.1 C(5) y C(9), 113.0 C(6) y C(8), 157.6 C(7), 55.0 C(OCH₃), 45.7 CH[HQ], 19.4 CH₃[HQ], 133.4 (d, C_o(Ph₃), J = 18.1), 129.0 (d, C_m(Ph₃), J = 10.3), 130.2 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 8.15 (s), 27.2 (s).

[HQ][Ag(PPh₃)(*o*-hpspa)] (124). [Ag(PPh₃)(H-*o*-hpspa)] (0.036 g, 0.64.10⁻⁴ moles), diisopropilamina (0.009 cm³), etanol (5 cm³), sólido naranja. Rendimiento 64 %. Punto de fusión: 82° C. (Encontrado: C 60.0, H 5.3, S 4.6, N 1.9 %. Calc. para C₃₃H₃₇O₃SPAgN: C 59.5, H 5.6, S 4.8, N 2.1 %). MS (FAB): *m/z* 935 (9 %), [(AgPPh₃)₂-*o*-hpspa]⁺; 665 (12) [M]⁺; 631 (65), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (88), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1681 f, ν(NH₂⁺); 1542 d, ν_a(CO₂); 1385 m, ν_s(CO₂); 1479 m, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.81 (s, 1H, C(3)H), 10.20 (sa, 1H, C(5)OH), 6.87 (d, 1H, C(6)H), 7.04 (st, 1H, C(8)H), 8.98 (d, 1H, C(9)H), 7.21-7.64 (m, 16H, C(7)H, H(PPh₃)), 1.19 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.44 (m, 2H, [HQ]CH), 9.50 (as, 2H, [HQ]NH₂⁺); ¹³C, δ - C(1), 123.8 C(2), 125.1 C(3), 129.6 C(4), 150.9 C(5), 115.3 C(6), 131.0 C(7), 119.9 C(8), 128.4 C(9), 46.2 CH[HQ], 18.8 CH₃[HQ], 133.3 (d, C_o(Ph₃), J = 16.8), 128.7 (d, C_m(Ph₃), J = 9.1), 130.2 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 7.7 (s), 26.8 (s).

[HQ][Ag(PPh₃)(*p*-hpspa)] (125). [Ag(PPh₃)(H-*p*-hpspa)] (0.038 g, 0.67.10⁻⁴ moles), diisopropilamina (0.010 cm³), etanol (5 cm³), sólido amarillo claro. Rendimiento 68 %. Punto de fusión: 112° C. (Encontrado: C 60.0, H 5.2, S 4.6, N 2.0 %. Calc. para C₃₃H₃₇O₃SPAgN: C 59.5, H 5.6, S 4.8, N 2.1 %). MS (FAB): *m/z* 935 (18 %), [(AgPPh₃)₂-*p*-hpspa]⁺; 665 (6) [M]⁺; 631 (70), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1604 f, ν(NH₂⁺); 1546 m, ν_a(CO₂); 1342 f, ν_s(CO₂); 1479 f, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.99 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.65 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 9.70 (sa, 1H, C(7)OH), 7.23-7.66 (m, 16H, C(3)H, H(PPh₃)), 1.16 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.26 (m (solapada), 2H, [HQ]CH), 9.30 (sa, 2H, [HQ]NH₂⁺); ¹³C, δ 172.2 C(1), 124.6 C(2), 129.4 C(3), 132.9 C(4), 133.1 C(5) y C(9), 114.5 C(6) y C(8), 156.3 C(7), 45.9 CH[HQ], 19.2 CH₃[HQ], 133.4 (d, C_o(Ph₃), J = 16.8), 128.9 (d, C_m(Ph₃), J = 9.1), 130.1 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 6.7 (s), 27.0 (s).

[HQ][Ag(PPh₃)(*diBr-o*-hpspa)] (126). [Ag(PPh₃)(H-*diBr-o*-hpspa)] (0.038 g, 0.52.10⁻⁴ moles), diisopropilamina (0.007 cm³), etanol (5 cm³), sólido naranja. Rendimiento 75 %. Punto de fusión: 197° C (Desc.). (Encontrado: C 47.8, H 4.1, S 4.0, N 1.9 %. Calc. para C₃₃H₃₅O₃SPAgNBr₂: C 48.1, H 4.3, S 3.9, N 1.7 %). MS (FAB): *m/z* 1093 (13 %), [(AgPPh₃)₂-*diBr-o*-hpspa]⁺; 631 (43), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1616 m, ν(NH₂⁺); 1545f, ν_a(CO₂); 1350 mf, ν_s(CO₂); 1479 m, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 8.50 (s, 1H, C(3)H), - (C(5)OH), 7.77 (d, 1H, C(7)H), 7.24-7.69 (m, 16H, C(9)H, H(PPh₃)), 1.18 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.31 (m, 2H, [HQ]CH), - ([HQ]NH₂⁺); ¹³C, δ 173.0 C(1), 122.7 C(2), 137.8 C(3), 132.7 C(4), 152.9 C(5), 112.9 C(6), 132.3 C(7), 109.0 C(8), 131.0 C(9), 46.1 CH[HQ], 18.7 CH₃[HQ], 133.3 (d, C_o(Ph₃), J = 15.5), 128.8 (d, C_m(Ph₃), J = 12.9), 130.3 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 11.5(s), 26.8 (s), 43.4 (s).

3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

[HQ][Ag(PPh₃)(fspa)] (127). [Ag(PPh₃)(Hfspa)] (0.075 g, 1.39.10⁻⁴ moles), diisopropilamina (0.02 cm³), etanol (10 cm³), sólido marrón. Rendimiento 85 %. Punto de fusión: 166° C. (Encontrado: C 57.8, H 5.7, S 5.8, N 2.2 %. Calc. para C₃₁H₃₅O₃SPAgN: C 58.1, H 5.5, S 5.0, N 2.2 %). MS (FAB): *m/z* 908 (11 %), [(AgPPh₃)₂fspa]⁺; 631 (34), [Ag(PPh₃)₂]⁺; 539 (1), [(AgPPh₃)(Hfspa)]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1616 f, ν(NH₂⁺); 1568 f, 1571 mf (R), ν_a(CO₂); 1346 mf, ν_s(CO₂); 1483 f, 1435 f, ν(PPh₃). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 7.52 (s, 1H, C(3)H), 6.46 (m, 1H, C(6)H), 7.32-7.47 (m, 17H, C(5)H, C(7)H, H(PPh₃)), 1.17 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.21 (m, 2H, [HQ]CH), 8.68 (s, 2H, [HQ]NH₂⁺); ¹³C, δ 171.2 C(1), 118.9 C(2), 128.6 C(3), 154.8 C(4), 111.5 C(5), 109.8 C(6), 140.5 C(7), 45.6 CH[HQ], 18.8 CH₃[HQ], 133.3 (d, C_o(Ph₃), J = 16.8), 128.9 (d, C_m(Ph₃), J = 9.1), 130.0 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 7.9 (s).

[HQ][Ag(PPh₃)(tspa)] (128). [Ag(PPh₃)(Htspa)] (0.05 g, 0.9.10⁻⁴ moles), diisopropilamina (0.013 cm³), etanol (10 cm³), sólido naranja. Rendimiento 70 %. Punto de fusión: 110° C. (Encontrado: C 56.3, H 5.5, S 10.2, N 2.1 %. Calc. para C₃₁H₃₅O₂S₂PAgN: C 56.7, H 5.4, S 9.8, N 2.1 %). MS (FAB): *m/z* 925 (25 %), [(AgPPh₃)₂tspa]⁺; 631 (53), [Ag(PPh₃)₂]⁺; 555 (2), [(AgPPh₃)(Htspa)]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1614 f, ν(NH₂⁺); 1538 mf, ν_a(CO₂); 1334 mf, ν_s(CO₂); 1478 f, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 7.91 (s, 1H, C(3)H), 7.29 (d, 1H, C(5)H), 7.03 (st, 1H, C(6)H), 7.34-7.46 (m, 16H, C(7)H, H(PPh₃)), 1.13 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.16 (m, 2H, [HQ]CH), - ([HQ]NH₂⁺); ¹³C, δ 171.2 C(1), 124.9 C(2), 132.0 C(3), 143.8 C(4), 133.0 C(5), 125.5 C(6), 128.7 C(7), 45.7 CH[HQ], 19.5 CH₃[HQ], 133.4 (d, C_o(Ph₃), J = 18.3), 129.0 (d, C_m(Ph₃), J = 9.1), 130.2 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 7.5 (s), 26.5 (s).

[HQ][Ag(PPh₃)(-o-pyspa)] (129). [Ag(PPh₃)(H-o-pyspa)] (0.05 g, 0.9.10⁻⁴ moles), diisopropilamina (0.034 cm³), etanol (10 cm³), sólido amarillo. Rendimiento 72 %. Punto de fusión: 123° C. (Encontrado: C 59.2, H 5.5, N 4.6, S 4.0 %. Calc. para C₃₂H₃₆O₂SPAgN₂: C 59.0, H 5.6, N 4.9, S 4.3 %). MS (FAB): *m/z* 919 (11 %), [(AgPPh₃)₂(-o-pyspa)]⁺; 661 (3), [M]⁺; 631(54), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1564 mf, 1542 f (R), ν_a(CO₂); 1332 m, ν_s(CO₂); 1479 f, 1434 mf, ν(PPh₃). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 7.65 (s, 1H, C(3)H), 7.49 (d, 1H, C(5)H), 6.95 (st, 1H, C(7)H), 8.12 (d, 1H, C(8)H), 7.21-7.43 (m, 16H, C(6)H, H(PPh₃)), 1.13 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.35 (m, 2H, [HQ]CH), 9.90 ([HQ]NH₂⁺); ¹³C, δ 170.6 C(1), 149.0 C(2), 137.1 C(3), 157.5 C(4), 144.8 C(5), 127.2 C(6), 120.4 C(7), 127.2 C(8), 45.8 CH[HQ], 18.9 CH₃[HQ], 133.2 (d, C_o(Ph₃), J = 18.0), 128.9 (d, C_m(Ph₃), J = 7.7), 130.3 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 9.9 (s), 26.7 (s).

[HQ][Ag(PPh₃)(cpa)] (130). [Ag(PPh₃)(Hcpa)] (0.10 g, 1.89.10⁻⁴ moles), diisopropilamina (0.026 cm³), etanol (8 cm³), sólido blanco. Rendimiento 73 %. Punto de fusión: 152° C. (Encontrado: C 58.9, H 6.0, S 6.1, N 2.2 %. Calc. para C₃₁H₃₉O₂SPAgN: C 59.2, H 6.2, S 5.1, N 2.2 %). MS (FAB): *m/z* 987 (12 %), [(AgPPh₃)₂cpa]⁺; 631(22), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (100), [(AgPPh₃)]⁺. IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1611 mf, ν(NH₂⁺); 1542 mf, ν_a(CO₂); 1352 mf, ν_s(CO₂); 1478 m, 1434 f, ν(PPh₃); 2864 f, 2868 f (R), ν_s(CH₂); 2954 mf, 2948 f (R), ν_a(CH₂). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 2.44 (m, 2H, C(4)H₂), 2.06 (m, 2H, C(5)H₂), 1.85 (m, 2H, C(6)H₂), 2.32 (m, 2H, C(7)H₂), 7.24-7.69 (m, 15H, H(PPh₃)), 1.17 (d, 12H, [HQ]CH₃), 3.26 (m, 2H, [HQ]CH), - ([HQ]NH₂⁺); ¹³C, δ 171.9 C(1), 122.0 C(2), 151.5 C(3), 35.8 C(4), 27.0 C(5), 25.0 C(6), 34.6 C(7), 45.8 CH[HQ], 18.8 CH₃[HQ], 133.4 (d, C_o(Ph₃), J = 17.9), 128.6 (d, C_m(Ph₃), J = 7.6), 129.0 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 2.0 (s), 26.6 (s), 43.4 (s).

7.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

7.3.1 Determinación de puntos de fusión

Se determinaron como se describe en el Capítulo 2 de esta memoria. Los resultados obtenidos se especifican en la síntesis de cada compuesto.

7.3.2 Análisis químico

El contenido de C, H, S y N se determinó como se describe en el Capítulo 2. Los resultados experimentales obtenidos, junto con los valores teóricos que se requieren para la estequiometría propuesta, se reflejan en la síntesis de cada compuesto.

7.3.3 Solubilidad

Una vez caracterizados, se estudió la solubilidad de los complejos en disolventes de diferente constante dieléctrica. Los resultados se recogen en la Tabla 7.1.

7.3.4 Espectros de masas

Los espectros FAB se realizaron como se describe en el Capítulo 3. Los resultados obtenidos se especifican en la síntesis de cada compuesto y los espectros se recogen en el apéndice.

7.3.5 Espectroscopia IR

Los espectros se registraron como se describe en el Capítulo 2. Los datos de mayor significación se indican en el apartado de síntesis utilizando para la intensidad de las bandas las abreviaturas **mf** = muy fuerte; **f** = fuerte; **m** = media; **d** = débil; **h** = hombro y **a** = ancha. Estos espectros se recogen en el apéndice.

7.3.6 Espectroscopia Raman

Los espectros se registraron como se describe en el Capítulo 2. Los datos de mayor significación se indican en el apartado de síntesis y los espectros se recogen en el apéndice.

Tabla 7.1. Solubilidad de los compuestos 120-130 en algunos disolventes comunes.

Compuesto	Agua	MeOH	EtOH	Acetona	DMSO	CHCl ₃	Et ₂ O
[HQ][Ag(PPh ₃)(pspa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[HQ][Ag(PPh ₃)(Clpspa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[HQ][Ag(PPh ₃)(-o-mpsapa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[HQ][Ag(PPh ₃)(-p-mpsapa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[HQ][Ag(PPh ₃)(-o-hpsapa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[HQ][Ag(PPh ₃)(-p-hpsapa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[HQ][Ag(PPh ₃)(-diBr-o-hpsapa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[HQ][Ag(PPh ₃)(fspa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[HQ][Ag(PPh ₃)(tspa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[HQ][Ag(PPh ₃)(-o-pyspa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[HQ][Ag(PPh ₃)(cpa)]	I	S	PS	S	S	S	I

I = insoluble; PS = parcialmente soluble; S = soluble.

7.3.7 Espectroscopia de RMN

Los espectros de RMN se realizaron como se describe en el Capítulo 3. Los registros espectrales se llevaron a cabo en la Unidad de Resonancia Magnética Nuclear de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela. Los resultados obtenidos se indican en la síntesis de cada compuesto y los espectros se recogen en el apéndice.

7.3.8 Difracción de rayos X

Los datos cristalográficos del compuesto [HQ][Ag(PPh₃)(pspa)] (**120**) se tomaron a 293 K en un difractorómetro Bruker Smart CCD con radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Se efectuaron correcciones para los efectos de Lorentz, polarización^[1] y absorción.^[2] Un resumen de los datos cristalográficos y de refinamiento más relevantes se recogen en la Tabla 7.2.

El análisis estructural se llevó a cabo por métodos directos.^[3] El refinamiento se llevó a cabo utilizando el programa SHELXL97. Todos los átomos diferentes al H se refinaron anisotrópicamente.

Tabla 7.2. Datos cristalográficos para [HQ][Ag(PPh₃)(pspa)] (120).

Compuesto	[HQ][Ag(PPh₃)(pspa)] (1)
Fórmula empírica	C ₃₃ H ₃₆ AgNO ₂ PS
Masa molecular	649.53
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/n
a (Å)	11.078(5)
b (Å)	16.061(5)
c (Å)	17.084(5)
β (°)	95.994(5)
Volumen (Å ³)	3023.0(19)
Z	4
Densidad calculada (Mg/m ³)	1.427
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.819
Tamaño del cristal (mm ³)	0.18x0.14x0.05
Intervalo de θ para los datos (°)	1.74-26.42
Intervalo de los índices	-13<=h<=13, -20<=k<=14, -21<=l<=21
Reflexiones medidas	17399
Reflexiones únicas, R	6207 [R(int) = 0.0639]
Final R1, wR2 [I>2 σ (I)]	0.0490, 0.0965
(Todos los datos)	0.1316, 0.1248

7.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los complejos [HQ][Ag(PPh₃)(L)] se prepararon añadiendo diisopropilamina a una disolución del correspondiente complejo 1:1 en etanol. Los complejos se identificaron mediante análisis químico y espectrometría de masas.

La mayoría de los espectros de masas FAB⁺ de los complejos muestran la señal del ión molecular [M]⁺, la señal del correspondiente complejo 2:1, señales correspondientes a la pérdida del catión diisopropilamonio, además de otros fragmentos, que son indicativos de la ruptura de los enlaces Ag-S y Ag-P.

Se lograron obtener cristales adecuados para su difracción de rayos X del compuesto [HQ][Ag(PPh₃)(pspa)] (**120**).

7.4.1 Descripción de la estructura de [HQ][Ag(PPh₃)(pspa)] (**120**)

Los cristales están compuestos por aniones [Ag(PPh₃)(pspa)]₂²⁻ y por cationes diisopropilamonio. Las distancias y ángulos más significativos se recogen en la Tabla 7.3

Los aniones pueden considerarse formados por monómeros [Ag(PPh₃)(pspa)]⁻ unidos mediante enlaces Ag-S. El átomo de S une asimétricamente a los dos átomos de plata [Ag-S = 2.5832(15) Å, Ag-S#1 = 2.5474(15) Å], formando un anillo plano Ag₂S₂. Cada Ag(I) además de estar unida a los dos átomos de S, está unida al átomo de fósforo del grupo trifenilfosfina [Ag-P = 2.4185(16) Å]. La distancia Ag1...Ag#1, 2.9750(12) Å, es menor que la suma de radios de Van der Waals para este metal (3.44 Å),^[4] y menor que los 3.1283(19), 3.0520(7) y 3.1300(3) Å encontrados en las estructuras [Ag(PPh₃)(Hpspa)] (**95**), [Ag(PPh₃)(Htspa)] (**103**) (ver Capítulo 6) y {[Ag(PPh₃)(SPh)]₄}^[5] en la cual se argumenta que existen interacciones de enlace significativas entre los centros Ag(I). La **Fig. 7.1** muestra el anión [Ag(PPh₃)(pspa)]₂²⁻.

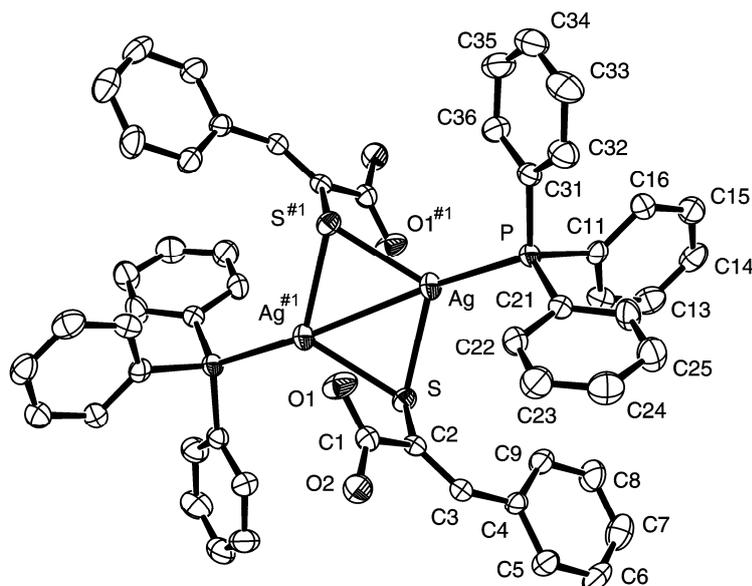


Fig. 7.1. Estructura del anión $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]_2^{2-}$.

Las distancias Ag-O en el anión $[\text{Ag}-\text{O}1 = 3.546(4)$ y $\text{Ag}\#2-\text{O}1 = 3.023(4)$ Å; #2= 1-x, -y, -z] toman valores muy superiores a los encontrados en $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$ (**95**) $[\text{Ag}-\text{O}(1) = 2.599(6)$ Å] y en $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Htspa})]$ (**103**) $[\text{Ag}-\text{O}(1) = 2.573(6)$ Å] donde considerábamos que existía una interacción débil.

Los enlaces de hidrógeno entre los átomos de oxígeno de los aniones y los átomos de nitrógeno de los cationes $[\text{HQ}]^+$ generan cadenas poliméricas $[\text{N}-\text{H}(1\text{A})\dots\text{O}(1): 0.90, 1.94, 2.819(6)$ Å, 164.1° y $\text{N}-\text{H}(1\text{B})\dots\text{O}(2)\#2: 0.90, 1.86, 2.745(6)$ Å, 166.5° (#2 -x,-y,-z)]. La **Fig. 7.2** muestra los enlaces de hidrógeno entre los cationes diisopropilamonio y los grupos carboxilato del ligando bidesprotonado.

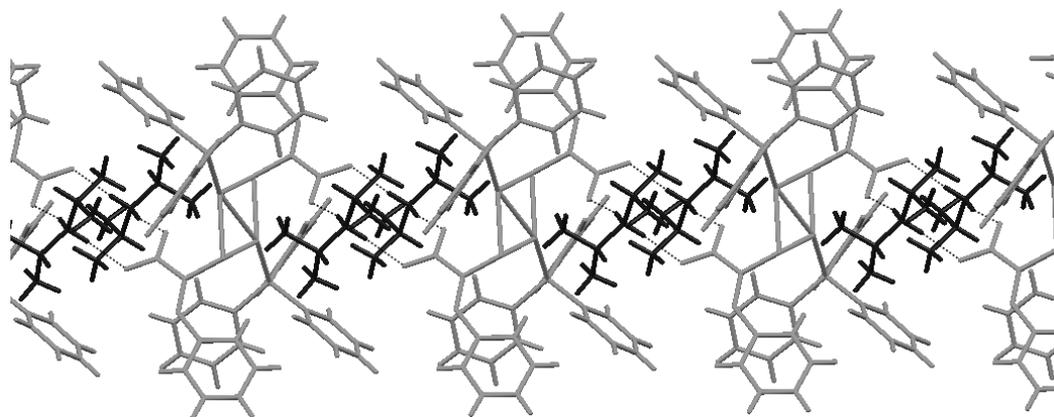


Fig. 7.2. Enlaces hidrógeno presentes en [HQ][Ag(PPh₃)(pspa)] (120).

Tabla 7.3. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace para [HQ][Ag(PPh₃)(pspa)] (**120**).

(a). Entorno del átomo de Ag

Ag-P	2.4185(16)	P-Ag-S	122.11(5)
Ag-S	2.5832(15)	P-Ag-S#1	125.01(5)
Ag-S#1	2.5474(15)	S#1-Ag-S	109.12(4)
Ag-Ag#1	2.9750(12)	P-Ag-Ag#1	162.32(5)
		S#1-Ag-Ag#1	55.12(3)
		S-Ag-Ag#1	54.00(4)

(b). pspa

O(1)-C(1)	1.247(6)	O(1)-C(1)-O(2)	123.5(5)
O(2)-C(1)	1.264(6)	O(1)-C(1)-C(2)	118.5(5)
C(1)-C(2)	1.508(7)	O(2)-C(1)-C(2)	118.0(5)
C(2)-C(3)	1.350(6)	C(3)-C(2)-C(1)	115.9(4)
C(3)-C(4)	1.480(7)	C(2)-C(3)-C(4)	130.5(5)
S-C(2)	1.756(5)	C(1)-C(2)-S	119.5(4)

#1 -x+1,-y,-z

7.4.2 Espectroscopia IR y Raman

En concordancia con la desprotonación del grupo SH, los espectros IR y Raman no presentan la banda debida a la tensión $\nu(\text{SH})$ localizada en torno a 2560 cm^{-1} en los espectros de los ligandos libres; se observa, además, que las señales correspondientes al grupo CO_2H son reemplazadas por las señales características de un grupo carboxilato. Comparando los espectros IR y Raman de $[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$ con los de H_2pspa observamos la desaparición de la señal $\nu(\text{SH})$ localizada a 2567 cm^{-1} en el espectro del ligando libre y la desaparición de las señales correspondientes al grupo CO_2H localizadas a 1670 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 1416 cm^{-1} [$\delta(\text{OH})$] y 1266 cm^{-1} [$\nu(\text{C}-\text{O})$]. La pequeña diferencia entre estas señales y las correspondientes a las de la sal sódica { 1574 cm^{-1} [$\nu(\text{CO})_a$] y 1383 cm^{-1} [$\nu(\text{CO})_s$]} puede deberse a los enlaces de hidrógeno presentes en el complejo. La presencia del catión diisopropilamonio se refleja en la aparición de una banda en torno a 1600 cm^{-1} , que corresponde a la flexión de los enlaces del grupo NH_2^+ ,^[6] banda que fue identificada previamente en compuestos de otros metales con estos mismos ligandos.^[7,8] Las similitudes encontradas entre los espectros de los complejos, nos hacen pensar en un modo de coordinación para todos ellos similar al encontrado en $[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$ (**120**) cuya estructura se determinó mediante difracción de RX.

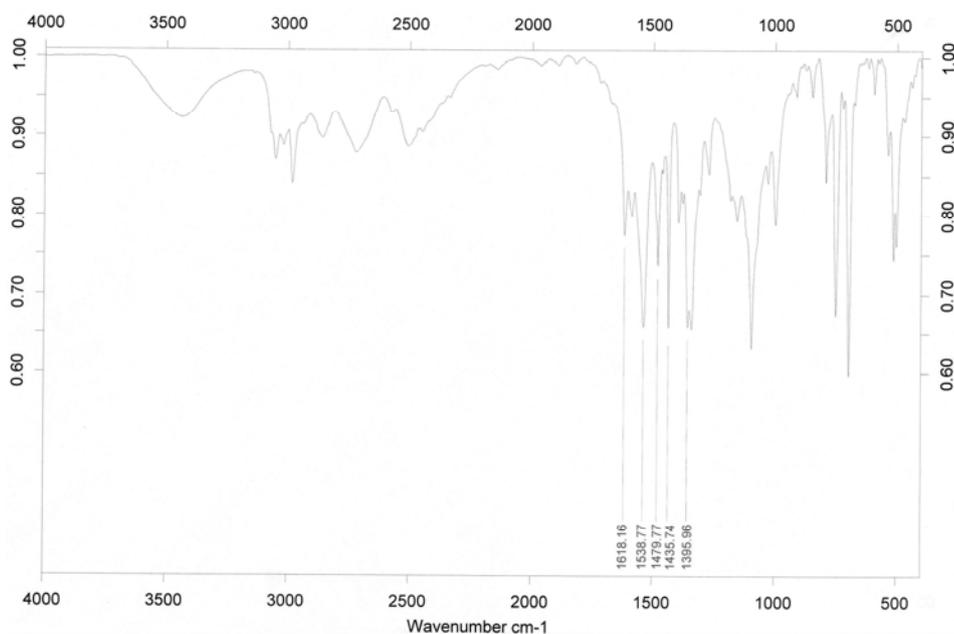


Figura 7.3 IR del compuesto $[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$ (**120**).

Tabla 7.4. Frecuencias IR (cm^{-1}) más significativas para los complejos $[\text{HQ}][(\text{AgPPh}_3)(\text{L})]$.

Compuestos	$\nu(\text{NH}_2^+)$	$\nu_a(\text{CO}_2)$	$\nu_s(\text{CO}_2)$	$\Delta\nu$	$\nu_s(\text{O}-\text{CH}_3)$	$\nu_a(\text{CH}_2)$	$\nu_s(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{PPh}_3)$
$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$	1618 f	1539 f	1357 mf	182	–	–	–	1480 mf, 1436 mf
$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Clpspa})]$	1619 f	1551 f	1347 mf	204	–	–	–	1434 m
$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{-o-mpspa})]$	1616 mf	1541 mf	1346 mf	195	2834 d	–	–	1479 mf, 1435 mf
$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{-p-mpspa})]$	1604 f	1537 f	1342 f	195	2835 d	–	–	1478 m, 1435 m
$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{-o-hpspa})]$	1681 f	1542 d	1385 m	152	–	–	–	1479 m, 1435 mf
$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{-p-hpspa})]$	1604 f	1546 m	1342 f	204	–	–	–	1479 f, 1435 mf
$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{-diBr-o-hpspa})]$	1616 m	1545 f	1350 mf	195	–	–	–	1479 m, 1435 mf
$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{fspa})]$	1616 f	1568 f	1346 mf	222	–	–	–	1483 f, 1435 mf
$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{tspa})]$	1614 f	1538 mf	1334 mf	204	–	–	–	1478 f, 1435 mf
$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{-o-pyspa})]$		1564 mf	1332 m	232	–	–	–	1479 f, 1434 mf
$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{cpa})]$	1611 mf	1542 mf	1352 mf	190	–	2954 mf	2864 f	1478 m, 1434 f

*mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media.

7.4.3 Espectroscopia de RMN

Los datos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P para cada uno de los complejos sintetizados, se recogen, en el apartado de síntesis.

7.4.3.1 Espectros de RMN de ^1H

En el espectro de $[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$ (**120**) (**Fig. 7.4**) se observan señales correspondientes al catión diisopropilamonio: un doblete a 1.17 ppm que integra por 12 protones, correspondiente al grupo CH_3 ; un multiplete a 3.28 ppm, solapado con la señal correspondiente al agua, que integra por dos protones y es asignable al grupo CH . La señal que se correspondería con el grupo NH_2^+ no se observa, probablemente debido al intercambio con el deuterio del disolvente. La señal correspondiente al protón $\text{C}(3)\text{H}$ queda englobada dentro de la señal correspondiente al grupo PPh_3 (7.32-7.65 ppm) desplazándose a campo bajo con respecto a la señal en el ligando libre lo que sugiere la persistencia del enlace S-Ag en disolución.

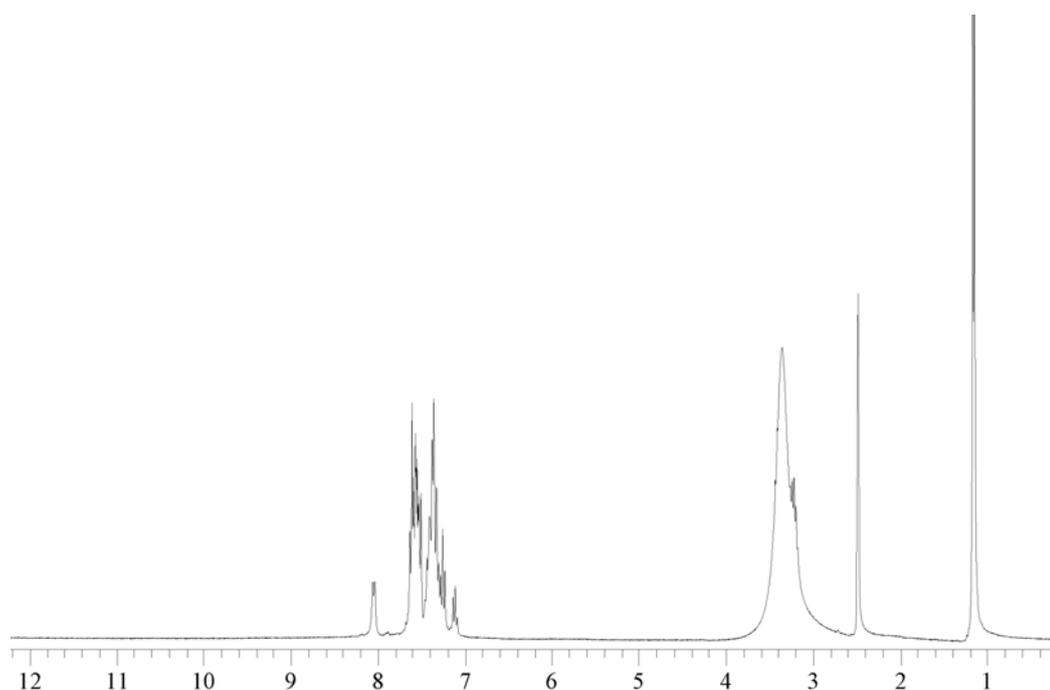


Fig. 7.4. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$ (**120**).

La ausencia de las señales correspondientes a C(1)OH y C(2)SH pone de manifiesto la bidesprotonación del ligando. Para el resto de compuestos de tipo [HQ][Ag(PPh₃)(L)], los espectros de RMN de ¹H no presentan tampoco estas señales, lo que confirma la bidesprotonación del ligando en todos los casos. Además, en todos los casos se observan las señales correspondientes a los protones del catión diisopropilamonio, CH₃, CH mientras que la señal correspondiente a los protones NH₂⁺, no aparece en alguno de ellos debido, probablemente, al intercambio con el deuterio del disolvente. La posición del carbono C(3)H parece corroborar que la S-coordinación se mantiene en todos los casos en disolución.

En el caso de los complejos [HQ][Ag(PPh₃)(-o-mpspa)] y [HQ][Ag(PPh₃)(-p-mpspa)] se puede observar la señal correspondiente al grupo OCH₃ a 3.74 y 3.71 ppm respectivamente.

Para [HQ][Au(PPh₃)(-o-pyspa)], no aparece la señal correspondiente al grupo NH del anillo piridina lo que indicaría su desprotonación y la evolución del ligando a la forma tiol con la correspondiente coordinación del metal en este grupo.

7.4.3.2 Espectros de RMN de ¹³C

En el espectro de [HQ][Ag(PPh₃)(pspa)] (**120**) (**Fig. 7.5**) el desplazamiento de la señal correspondiente a C(3) confirma la S-coordinación, mientras que la posición de C(1) sugiere la persistencia en disolución del enlace N-H···O encontrado en estado sólido, esta posición está más próxima a posiciones asociadas con un grupo carboxilato monodentado^[9] que a la posición en el espectro correspondiente a su sal sódica en D₂O, 174.8 ppm, mientras que, la posición de C(1) en una mezcla del ácido libre y diisopropilamina en relación molar 2:1 se localiza a 170.9 ppm. Las señales correspondientes a CH y CH₃ del catión diisopropilamonio se localizan a 45.6 y 19.4 ppm respectivamente.

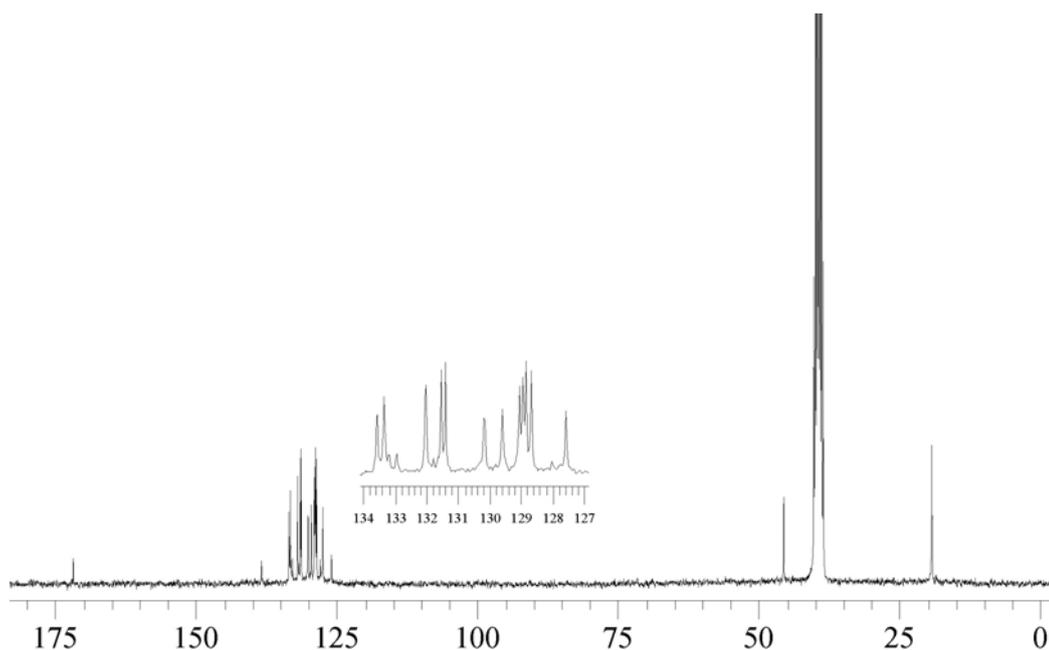


Fig. 7.5. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto $[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$ (**120**).

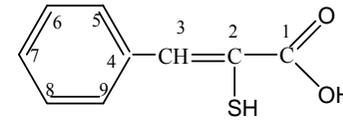
En los espectros del resto de complejos se observa el mismo comportamiento y para los complejos $[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(-o\text{-mpspa})]$ y $[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(-p\text{-mpspa})]$ se puede observar la señal correspondiente al grupo OCH_3 localizada a 55.1 y 55.0 ppm respectivamente.

Las posiciones de las señales de los carbonos C(1) y C(3) se corresponden, de nuevo, con las detectadas previamente en complejos de estos ligandos con otros metales^[7,8,10] y confirman que la coordinación detectada en estado sólido se mantiene en disolución.

En los complejos, las señales de los carbonos de la trifenilfosfina se desplazan a campo alto respecto a las señales de PPh_3 libre lo que indicaría la coordinación del átomo metálico.

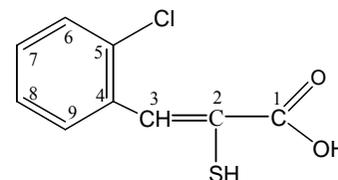
7.4.3.3 Espectros de RMN de ^{31}P

Todos los complejos poseen una señal singlete en torno a 2.0-9.0 ppm que está próxima a la señal encontrada en otros complejos con fragmento S-Ag-P.^[11-14] En alguno de los espectros se observa una señal singlete en torno a 30 ppm que se corresponde con el óxido de trifenilfosfina. En ningún caso se observa la señal correspondiente a la PPh_3 libre.

Tabla 7.5. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2pspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H,C(9)H	C(6)H,C(8)H	C(7)H	PPh_3	CH	CH_3	NH_2^+
^1H	H_2pspa	12.60(1)sa*	5.22(1)sa	7.73(1)s	–	7.68(2)d	7.47(2)t	7.39(1)m	–			
	$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$	–	–		–	8.07(2)d	7.13(2)t	7.26(1)m	7.32-7.65(16)m	3.28(2)m	1.17(12)d	–
^{13}C	H_2pspa	167.1	129.5	145.6	134.4	131.3	129.4	130.8	–	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$	171.9	128.6	138.5	131.7	129	127.9	126.0	C_o , 133.5, d, J=18.1; C_m , 128.9, d, J=7.7; C_p , 129.0, s	45.6	19.4	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, m = multiplete.

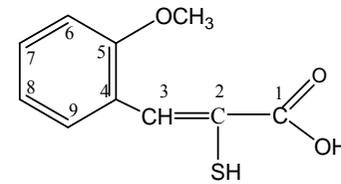
Tabla 7.6. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2Clpspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	PPh_3	CH	CH_3	NH_2^+
^1H	H_2Clpspa	13.30(1)sa [*]	–	7.93(1)s	–	–	7.37m	7.37m	7.37m	7.37m	–			
	$\text{H}_2\text{Clpspa}^a$	9.49(1)sa	4.46(1)s	8.14(1)s	–	–	7.46(1)d	7.34m	7.34m	7.82(1)d	–	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Clpspa})]$	–	–	–	–	–	7.37(1)d	7.29(1)st	7.15(1)st	8.46(1)d	7.41-7.66(16)m	3.31(2)m	1.10(12)d	9.20(2)sa
^{13}C	$\text{H}_2\text{Clpspa}^a$	170.6	125.5	135.1	134.6	133.5	130.3	130.8	127.2	130.1	–	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Clpspa})]$	172.0	125.6	131.8	136.2	134.2	128.3	129.8	125.9	127.5	$\text{C}_o, 133.8, d, J=18.3$ $\text{C}_m, 129.0, d, J=7.7$ $\text{C}_p, 130.2, s$	45.6	20.0	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, st = pseudo triplete, m = multiplete.

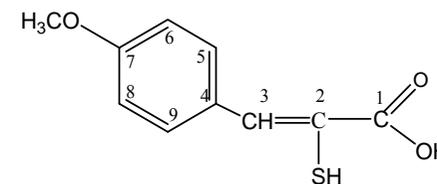
^a CDCl_3

Tabla 7.7. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*o*-mpspa y sus complejos.



	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	OCH ₃	PPh ₃	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H_2 - <i>o</i> -mpspa	13.00(1)sa*	5.01(1)sa	7.92(1)s	–	–	7.70(1)d	7.02(1)t	7.40(1)t	7.08(1)d	3.82(3)s	–	–	–	
	[HQ][Ag(PPh ₃)- <i>o</i> -mpspa]	–	–		–	–	7.77(1)d	6.84(1)t	7.13(1)t	6.90(1)d	3.74(3)s	7.26-7.67 (16)m	3.22(2)m	1.16(12)d	8.69 (2)sa
^{13}C	H_2 - <i>o</i> -mpspa	166.2	128.9	139.5	119.9	157.6	111.1	131.6	122.4	130.4	55.6	–	–	–	–
	[HQ][Ag(PPh ₃)- <i>o</i> -mpspa]	173.1	127.3	133.0	127.0	156.6	110.1	129.6	119.2	127.9	55.1	C _o ,133.3, d, J=15.5 C _m ,128.9, d, J=7.7 C _p ,130.0,s	45.4	19.4	–

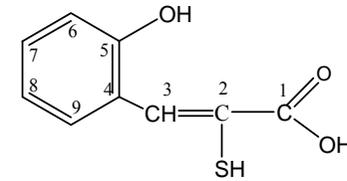
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, t = triplete, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 7.8. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*p*-mpspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H,C(9)H	C(6)H,C(8)H	C(7)H	OCH ₃	PPh ₃	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H_2 - <i>p</i> -mpspa	12.90(1)sa *	–	7.90(1)s	–	7.82(2)d	6.94(2)d	–	3.79(3)s	–	–	–	–
	[HQ][Ag(PPh ₃)- <i>p</i> -mpspa]	–	–	–	–	8.04(2)d	6.81(2)d	–	3.71(3)s	7.25-7.66 (16)m	3.22 (2)m	1.15 (12)d	–
^{13}C	H_2 - <i>p</i> -mpspa	167.0	125.6	145.3	126.7	133.5	114.2	161.2	55.7	–	–	–	–
	[HQ][Ag(PPh ₃)- <i>p</i> -mpspa]	172.3	128.7	137.2	131.1	132.1	113.0	157.6	55.0	C _o ,133.4, d,J=18.1 C _m ,129.0, d,J=10.3 C _p ,130.3,s	45.7	19.4	–

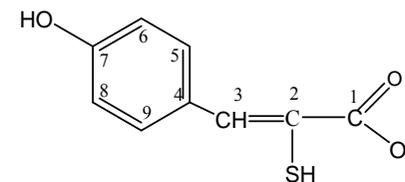
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 7.9. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para $\text{H}_2\text{-o-hpspa}$ y sus complejos.



	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)OH	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	PPh ₃	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H₂-o-hpspa	13.29(1)sa*	5.02(1)sa	7.98(1)s	–	10.02(1)s	6.90(1)d	7.20(1)st	6.92(1)st	7.67(1)d	–	–	–	–
	[HQ][Ag(PPh ₃)(-o-hpspa)]	–	–	7.81(1)s	–	10.2(1)sa	6.87(1)d		7.04(1)st	8.98(1)d	7.21-7.64 (17)m	3.44 (2)m	1.19 (12)d	9.50(2)sa
^{13}C	H₂-o-hpspa	166.5	118.8	130.3	122.5	155.9	115.4	129.0	121.8	128.5	–	–	–	–
	[HQ][Ag(PPh ₃)(-o-hpspa)]	–	123.8	125.1	129.6	150.9	115.3	131.0	119.9	128.4	C _o ,133.3, d,J=16.8 C _m ,128.7, d, J=9.1 C _p ,130.2,s	46.2	18.8	–

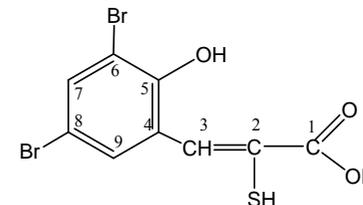
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, st = pseudo triplete, m = multiplete.

Tabla 7.10. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*p*-hpspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H, C(9)H	C(6)H, C(8)H	C(7)OH	PPh_3	CH	CH_3	NH_2^+
^1H	H_2 - <i>p</i> -hpspa	12.80(1)sa*	5.12(1)sa	7.66(1)s	–	7.55(2)d	6.86(2)d	9.96(1)s	–	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{-}i>p\text{-hpspa})]$	–	–	–	–	7.99(2)d	6.65(2)d	9.70(1)sa	7.23-7.66 (16)m	3.26(2)m	1.16(12)d	9.30(2)sa
^{13}C	H_2 - <i>p</i> -hpspa	169.9	118.9	132.7	127.2	129.2	115.9	157.5	–	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{-}i>p\text{-hpspa})]$	172.2	124.6	129.4	132.9	133.1	114.5	156.3	C_o ,133.4, d,J=16.8 C_m ,128.9, d,J=9.1 C_p ,130.1,s	45.9	19.2	–

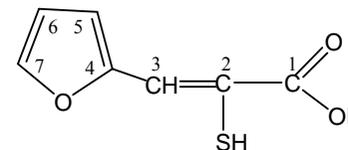
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 7.11. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para $\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}$ y sus complejos.



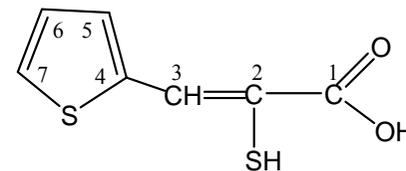
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)OH	C(6)	C(7)H	C(8)	C(9)H	PPh ₃	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}$	11.39 sa*	–	10.06(1)s	–	9.86 sa	–	8.07(1)d	–	7.88(1)d	–	–	–	–
	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}^a$	–	–	9.81(1)s	–	11.51(1)s	–	7.91(1)d	–	7.67(1)d	–	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{-diBr-}o\text{-hpspa})]$	–	–	8.50(1)s	–	–	–	7.77(1)d	–	–	7.24-7.69 (16)m	3.31(2)m	1.18(12)d	–
^{13}C	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}$	169.3	–	–	124.2	155.9	111.2	140.4	113.3	132.9	–	–	–	–
	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}^a$	–	118.3	–	121.9	157.3	112.5	142.0	111.4	134.9	–	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{-diBr-}o\text{-hpspa})]$	173.0	122.7	137.8	132.7	152.9	112.9	132.3	109.0	131.0	C _o ,133.3, d,J=15.5 C _m ,128.8, d,J=12.9 C _p ,130.3,s	46.1	18.7	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; sa = singlete ancho, s = singlete, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 7.12. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2fspa y sus complejos.

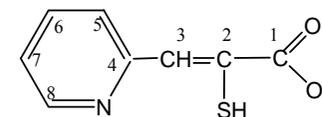
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	PPh_3	CH	CH_3	NH_2^+
^1H	H_2fspa	12.82(1)sa*	–	7.60(1)s	–	7.22(1)d	6.67(1)dd	7.87(1)d	–	–	–	–
	H_2fspa^a	–	4.71(1)sa	7.75(1)s	–	6.90(1)d	6.58(1)t	7.61(1)d	–	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{fspa})]$	–	–	7.52(1)s	–	–	6.46(1)m	–	7.32-7.47(17)m	3.21(2)m	1.17(12)d	8.68(2)s
^{13}C	H_2fspa	166.4	124.5	132.0	149.9	118.8	113.4	146.8	–	–	–	–
	H_2fspa^a	170.5	118.8	124.3	150.7	116.4	112.7	144.7	–	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{fspa})]$	171.2	118.9	128.6	154.8	111.5	109.8	140.5	$\text{C}_o, 133.3, d, J=16.8$ $\text{C}_m, 128.9, d, J=9.1$ $\text{C}_p, 130.0, s$	45.6	18.8	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, dd = doblete de dobletes, t = triplete, m = multiplete.

Tabla 7.13. Datos de RMN de ^1H para H_2tspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	PPh_3	CH	CH_3	NH_2^+
^1H	H_2tspa	12.87(1)sa*	–	8.18(1)s	–	7.66(1)d	7.15(1)t	7.87(1)d	–	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{tspa})]$	–	–	7.91(1)s	–	7.29(1)d	7.03(1)st		7.34-7.46(16)m	3.16(2)m	1.13(12)d	–
^{13}C	H_2tspa	166.6	123.4	140.8	138.0	140.8	127.5	134.6	–	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{tspa})]$	171.2	124.9	132.0	143.8	133.0	125.5	128.7	$\text{C}_o, 133.4, \text{d}, J=18.3$ $\text{C}_m, 129.0, \text{d}, J=9.1$ $\text{C}_p, 130.2, \text{s}$	45.7	19.5	–

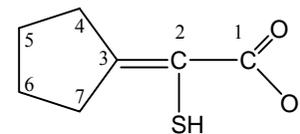
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, m = multiplete.

Tabla 7.14. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*o*-pyspa y sus complejos.

	Compuesto	NH	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	PPh ₃	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H_2 - <i>o</i> -pyspa	17.85(1)sa*	12.80(1)sa	–	7.30(1)s	–	7.70(1)d	8.15(1)st	7.50(1)t	8.52(1)d	–	–	–	–
	[HQ][Ag(PPh ₃)(- <i>o</i> -pyspa)]	–	–	–	7.65(1)s	–	7.49(1)d		6.95(1)st	8.12(1)d	7.21-7.43 (16)m	3.35(2)m	1.13(12)d	9.90 (2)s
^{13}C	H_2 - <i>o</i> -pyspa	–	167.6	167.8	113.1	151.7	126.2	142.1	121.0	135.7	–	–	–	–
	[HQ][Ag(PPh ₃)(- <i>o</i> -pyspa)]	–	170.6	149.0	137.1	157.5	144.8	127.2	120.4	127.2	C _o ,133.2, d,J=18.0 C _m ,128.9, d,J=7.7 C _p ,130.3,s	45.8	18.9	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, st = pseudo triplete, m = multiplete.

Tabla 7.15. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2cpa y sus complejos.



	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)	C(4)H ₂	C(5)H ₂	C(6)H ₂	C(7)H ₂	PPh ₃	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H_2cpa	12.50(1)sa*	–	–	2.66(2)m	1.66(2)m	1.56(2)m	2.55(2)t	–	–	–	–
	[HQ][Au(PPh ₃)(cpa)]	–	–	–	2.44(2)m	2.06(2)m	1.85(2)m	2.32(2)m	7.24-7.69(15)m	3.26(2)m	1.17(12)d	–
^{13}C	H_2cpa	171.8	120.2	166.9	36.5	27.0	25.5	35.6	–	–	–	–
	[HQ][Au(PPh ₃)(cpa)]	171.9	122.0	151.9	35.8	27.0	25.0	34.6	C _o , 133.4, d, J=17.9 C _m , 128.6, d, J=7.6 C _p , 129.0, s	45.8	18.9	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, t = triplete, m = multiplete.

Bibliografía

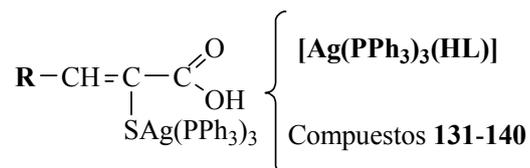
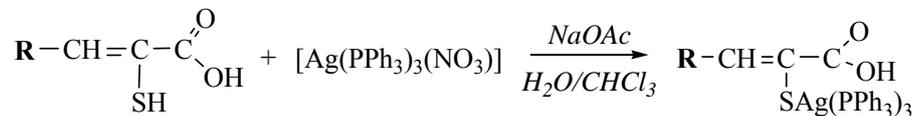
- 1 Bruker Analytical Instrumentation, *SAINT:SAX Area Detector Integration*, 1996.
- 2 G. M. Sheldrick, *SADABS*, Version 2.03, University of Göttingen, Germany, 2002.
- 3 G.M. Sheldrick, *SHELX-97, Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany, 1997.
- 4 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 441.
- 5 L. S. Ahmed, J. R. Dilworth, J. R. Miller y N. Wheatley, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **278**, 229.
- 6 N. B. Colthup, L. H. Daly y S. E. Wilberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3th Ed., Academic press, Inc., San Diego, 1990, pag.334.
- 7 J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. D. Couce, M. L. Jorge, U. Russo, A. Sánchez, R. Seoane, J. Sordo y J. M. Varela; *App. Organomet. Chem.*, 2000, **14**, 421.
- 8 M. Garcia Vega, *Los ácidos 3-aril-2-sulfanilpropenoicos y su interacción con Zn(II), Cd(II) y Hg(II): Aspectos coordinativos y toxicológicos*, Tesis Doctoral, Facultad de Química. Universidad de Santiago de Compostela, Julio 2005.
- 9 K. Gajda-Schranz, L. Nagy, E. Kuzmann, A. Vertes, J. Holecek y A. Lycka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 2201; J. Holecek, A. Lycka, M. Nadvornik y K. Handlir, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1991, **56**, 1908.
- 10 E. Barreiro, J. S. Casas, M. D. Couce, A. Sánchez, J. Sordo, J. M. Varela y E. M. Vázquez-López, *Dalton Trans.*, 2003, 4754.
- 11 T. S. Lobana, S. Paul y A. Castiñeiras, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 1819.
- 12 E. I. Matosov, Z. A. Starikova, A. I. Janovsky, D. I. Lobanov, I. M. Aladzheva, O. V. Bykhouskaya, J. T. Struchkov, T. A. Mastyukova y M. I. Kabachnik, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **535**, 121. R. Usón, M. A. Usón y S. Herrero, *Inorg. Chem.*, 1979, **36**, 5959. C. W. Lik, B. J. Liaw, J. C. Wang y T. C. Keng, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 1329. Z. Yuan, N. H. Dryden, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Can. J. Chem.*, 1994, **72**, 1605.
- 13 K. Nomiya, R. Noguchi, T. Shigeta, Y. Kondoh, K. Tsuda, K. Ohsawa, N. Chikaraishi-Kasuga y M. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2000, **73**, 1143.
- 14 K. Nomiya, N. C. Kasuga, I. Takamori and K. Tsuda, *Polyhedron*, 1998, **17**, 3519.

CAPÍTULO 8.

8.1. Disolventes y reactivos	486
8.1.1. Disolventes	486
8.1.2. Reactivos	486
8.2. Síntesis	487
8.2.1. Síntesis del precursor [Ag(PPh ₃) ₃ (NO ₃)]	487
8.2.2. Síntesis de los complejos [Ag(PPh ₃) ₃ (HL)]	487
8.3. Técnicas experimentales	491
8.3.1. Determinación de puntos de fusión	491
8.3.2. Análisis químico	491
8.3.3. Solubilidad	491
8.3.4. Espectrometría de de masas	491
8.3.5. Espectroscopia IR	491
8.3.6. Espectroscopia Raman	491
8.3.7. Espectroscopia de RMN	492
8.3.8. Difracción de rayos X	492
8.4. Discusión de resultados	496
8.4.1. Descripción de las estructuras	496
8.4.1.1. Estructuras con unidades discretas	496
8.4.1.2. Estructuras poliméricas	502
8.4.2. Espectroscopia IR y Raman	506
8.4.3. Espectroscopia de RMN	507
8.4.3.1. Espectros de RMN de ¹ H	507
8.4.3.2. Espectros de RMN de ¹³ C	508
8.4.3.3. Espectros de RMN de ³¹ P	509
Bibliografía	520

En este capítulo se describe la síntesis de complejos de tipo $R-CH=CSAg(PPh_3)_3-COOH$ que pueden etiquetarse genéricamente como $[Ag(PPh_3)_3(HL)]$.

De forma general, la reacción empleada en su preparación puede esquematizarse:



Compuesto	R
$[Ag(PPh_3)_3(HL)]$	
131	Fenil
132	2-Clorofenil
133	2-Metoxifenil
134	4- Metoxifenil
135	2-Hidroxifenil
136	4-Hidroxifenil
137	Furano
138	Tiofeno
139	2-Piridin
140 ^a	Ciclopentanona

^aCH=CSAg(PPh₃)₃-COOH

8.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS

8.1.1 Disolventes

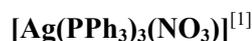
Metanol 99.5% (Panreac)
Etanol absoluto (Panreac)
Agua Destilada
Éter dietílico 99.5% (Panreac)
Acetona 99.5% (Panreac)
Dimetil sulfóxido deuterado (SDS)
Dimetil sulfóxido (Scharlau)
Cloroformo (Normasolv)
Cloroformo deuterado (SDS)
Dimetilformamida (Normasolv)
Acetonitrilo 99.9% (Merck)

8.1.2 Reactivos

Nitrato de Plata 99.8% (Prolabo)
Trifenilfosfina 98% (Riedel-de-Häen)
Acetato Sódico 99% (Prolabo)

8.2 SÍNTESIS

8.2.1 Síntesis del precursor $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{NO}_3)]$



Esta síntesis se llevó a cabo de dos formas diferentes:

- Se disuelven 1.5 g de AgNO_3 (8.82 mmol) en 5 ml de MeCN y 10 ml MeOH y a la disolución se le añade otra de 6.9 g de PPh_3 (26.32 mmol) en 25 mL de MeOH. Se deja en agitación en ausencia de luz unas 24 h aproximadamente y el precipitado blanco formado se filtra en placa, se lava con agua destilada y se seca a vacío. (Rendimiento: 86 %. Punto de Fusión: 220° C; Encontrado: C 67.5, H 4.9, N 1.5 %. Calc. para $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{P}_3\text{AgNO}_3$: C 67.8, H 4.7, N 1.5 %).
- Se disuelven 0.2 g de $\text{Ag}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3$ (0.45 mmol) en 2 ml de MeCN y a la disolución se le añade 0.24 g de PPh_3 (0.90 mmol) en 10 ml de metanol. Se elimina parte del disolvente en el rotavapor y, el resto, se deja evaporar lentamente. Los cristales formados se filtran y secan a vacío. (Rendimiento: 78 %. Punto de Fusión: 221° C; Encontrado: C 67.9, H 4.9, N 1.6 %. Calc. para $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{P}_3\text{AgNO}_3$: C 67.8, H 4.7, N 1.5 %).

8.2.2 Síntesis de los complejos $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{HL})]$

La síntesis se lleva a cabo haciendo reaccionar $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{NO}_3)$ con el ácido sulfanilcarboxílico correspondiente, (H_2L), en medio alcalino en relación molar 1:1. Estos complejos pueden obtenerse también haciendo reaccionar $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{NO}_3)$ y H_2L bajo condiciones heterogéneas. Para ello, a una disolución del correspondiente ácido sulfanilcarboxílico en cloroformo se le añade una disolución de $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{NO}_3)$ y NaOAc en agua y se agita en ausencia de luz durante 45 min. Se separa la fase orgánica y se seca con MgSO_4 , se filtra la disolución y se elimina el cloroformo en el rotavapor. El producto aceitoso obtenido se disuelve en una mezcla hexano/etanol 1:1 y la disolución resultante se deja evaporar lentamente a temperatura ambiente.

No fue posible obtener los complejos $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})]$ y $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Htspa})]$ mediante estos métodos de síntesis obteniéndose en cambio cristales de $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{-diBr-}o\text{-hpspa})]$, en el caso del derivado de $\text{H}_2\text{-diBr-}o\text{-hpspa}$, y de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Htspa})]$ en el caso del derivado de H_2tspa . El complejo $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Htspa})]$ pudo obtenerse haciendo reaccionar $[\text{Ag}(\text{Htspa})]$ con PPh_3 en relación molar 1:3.

[Ag(PPh₃)₃(Hpspa)] (131). H₂pspa (0.02 g, 1.0.10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)₃(NO₃) (0.10 g, 1.0.10⁻⁴ moles), NaOH (0.004 g 1.0.10⁻⁴ moles), etanol (10 cm³), sólido amarillo. Rendimiento: 73 %. (Encontrado: C 70.2, H 4.9, S 2.8 %. Calc. para C₆₃H₅₂O₂SP₃Ag: C 70.5, H 4.9, S 3.0 %).

H₂pspa (0.02 g, 1.0.10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)₃(NO₃) (0.10 g, 1.0.10⁻⁴ moles), NaOAc (0.014 g, 2.5.10⁻⁴ moles), CHCl₃ (8 cm³), H₂O (16 cm³), cristales amarillos. Rendimiento: 85 %. Punto de fusión: 155° C. (Encontrado: C 70.4, H 4.9, S 2.9 %. Calc. para C₆₃H₅₂O₂SP₃Ag: C 70.5, H 4.9, S 3.0 %). MS (FAB): *m/z* 1288 (3 %), [M]⁺; 918 (14), [(AgPPh₃)₂pspa]⁺; 631 (100), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (95), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1720 f, ν(C=O); 1434 f, δ(OH); 1291 d, ν(C-O); 1434 f, 1478 f, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 12.45 (sa, 1H, C(1)OH), 7.53 (s, 1H, C(3)H), 8.29 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 7.21, 7.30, 7.39 (m, 48H, C(6)H, C(8)H, C(7)H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 171.2 C(1), 128.5 C(2), 138.6 C(3), 137.8 C(4), 131.2 C(5) y C(9), 127.4 C(6) y C(8), 126.6 C(7), 133.0 (d, C_o(Ph₃), J = 17.2), 128.6 (d, C_m(Ph₃), J = 8.0), 129.6 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}: δ 5.8 (s). ³¹P{¹H}a baja T^a en CD₂Cl₂ (-90°C): δ 5.16 (d), {¹J(³¹P-^{109/107}Ag) = 257.5/223.1 Hz}, δ 2.58 (d), {¹J(³¹P-^{109/107}Ag) = 318.4/276.0 Hz}, 8.5 (d, a), 28.91 (s).

[Ag(PPh₃)₃(HClpspa)] (132). H₂Clpspa (0.05 g, 2.5.10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)₃(NO₃) (0.23 g, 2.5.10⁻⁴ moles), NaOAc (0.02 g, 2.5.10⁻⁴ moles), CHCl₃ (15 cm³), H₂O (25 cm³), cristales amarillos. Rendimiento: 72 %. Punto de fusión: 158° C. (Encontrado: C 68.0, H 5.0, S 2.7 %. Calc. para C₆₃H₅₁O₂SClP₃Ag: C 68.3, H 4.7, S 2.9 %). MS (FAB): *m/z* 1322 (2 %), [M]⁺; 953 (13), [(AgPPh₃)₂Clpspa]⁺; 631 (100), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (54), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1721 mf, ν(C=O); 1435 mf, δ(OH); 1280 d, ν(C-O); 1480 f, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 12.5 (sa, 1H, C(1)OH), 7.86 (s, 1H, C(3)H), 7.54 (d, 1H, C(6)H), 7.09 (t, 1H, C(7)H), 7.15 (t, 1H, C(8)H), 9.46 (d, 1H, C(9)H), 7.23, 7.30, 7.40 (m, 45H, H(PPh₃)). ¹³C, δ 171.4 C(1), 125.4 C(2), 132.0 C(3), 142.8 C(4), 135.5 C(5), 131.4 C(6), 131.6 C(7) 125.9 C(8), 127.7 C(9), 133.2 (d, C_o(Ph₃), J = 16.8), 128.8 (d, C_m(Ph₃), J = 9.1), 129.8 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}: δ 7.63 (s), 31.4 (s). RMN (CDCl₃): ¹H, δ - (C(1)OH), 8.11 (s, 1H, C(3)H), 7.67 (d, 1H, C(6)H), 6.69 (t, 1H, C(7)H), 6.93 (t, 1H, C(8)H), 9.11 (d, 1H, C(9)H), 7.21, 7.26, 7.36 (m, 45H, H(PPh₃)). ¹³C, δ 168.7 C(1), 125.5 C(2), 135.0 C(3), 138.4 C(4), 135.8 C(5), 130.2 C(6), 131.9 C(7) 127.8 C(8), 128.5 C(9), 133.6 (d, C_o(Ph₃), J = 17.2), 128.8 (d, C_m(Ph₃), J = 9.5), 129.7 C_p(Ph₃).

[Ag(PPh₃)₃(H-*o*-mpspa)] (133). H₂-*o*-mpspa (0.05 g, 2.4.10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)₃(NO₃) (0.23 g, 2.4.10⁻⁴ moles), NaOH (0.01 g 2.4.10⁻⁴ moles), etanol (12 cm³), sólido amarillo. Rendimiento: 53 %.

H₂-*o*-mpspa (0.11 g, 5.2.10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)₃(NO₃) (0.5 g, 5.2.10⁻⁴ moles), NaOAc (0.07 g, 8.4.10⁻⁴ moles), CHCl₃ (20 cm³), H₂O (30 cm³), cristales amarillos. Rendimiento 87 %. Punto de fusión: 166° C. (Encontrado: C 69.7, H 5.0, S 2.9 %. Calc. para C₆₄H₅₄O₃SP₃Ag: C 69.6, H 4.7, S 2.9 %). MS (FAB): *m/z* 1319 (7 %), [M]⁺; 949 (2), [(AgPPh₃)₂-*o*-mpspa]⁺; 631 (100), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (60), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1715 mf, ν(C=O); 1434 mf, δ(OH); 1241 m, ν(C-O); 2836 d, ν_s(OCH₃); 1479 f, 1434 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ - (C(1)OH), 7.93 (s, 1H, C(3)H), 9.21 (d, 1H, C(6)H), 6.71 (t, 1H, C(7)H), 7.16 (st, 1H, C(8)H), 6.91 (d, 1H, C(9)H), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 7.23, 7.32, 7.41, 7.61 (m, 45H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 172.0 C(1), 128.3 C(2), 133.2 C(3), 126.4 C(4), 156.8 C(5), 110.3 C(6), 129.3 C(7), 119.3 C(8), 128.8 C(9), 55.4 C(OCH₃), 133.3 (d, C_o(Ph₃), J = 18.3), 128.9 (d, C_m(Ph₃), J = 7.6), 129.9 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}: δ 8.7 (s), 31.5 (s).

[Ag(PPh₃)₃(H-*p*-mpspa)] (134). H₂-*p*-mpspa (0.05 g, 2.4·10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)₃(NO₃) (0.23 g, 2.4·10⁻⁴ moles), NaOAc (0.02 g, 2.4·10⁻⁴ moles), CHCl₃ (10 cm³), H₂O (20 cm³), cristales amarillos. Rendimiento 81 %. Punto de fusión: 161° C. (Encontrado: C 69.3, H 5.0, S 2.7 %. Calc. para C₆₄H₅₄O₃SP₃Ag: C 69.6, H 4.7, S 2.9 %). MS (FAB): *m/z* 1319 (2 %), [M]⁺; 949 (13), [(AgPPh₃)₂-*p*-mpspa]⁺; 631 (100), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (54), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1715 mf, ν(C=O); 1434 mf, δ(OH); 1252 f, ν(C-O); 2835 d, ν_s(OCH₃); 1479 f, 1434 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 12.30 (sa, 1H, C(1)OH), 7.54 (s, 1H, C(3)H), 8.26 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.71 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 3.71 (s, 3H, OCH₃), 7.20, 7.29, 7.38 (m, 45H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 171.5 C(1), 128.6 C(2), 132.1 C(3), 130.5 C(4), 132.0 C(5) y C(9), 112.9 C(6) y C(8), 158.1 C(7), 54.9 C(OCH₃), 133.3 (d, C_o(Ph₃), J = 16.8), 128.8 (d, C_m(Ph₃), J = 7.6), 129.8 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 9.0 (s), 31.5 (s).

[Ag(PPh₃)₃(H-*o*-hpspa)]·EtOH (135). H₂-*o*-hpspa (0.045 g, 2.3·10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)₃(NO₃) (0.2 g, 2.3·10⁻⁴ moles), NaOAc (0.02 g, 2.3·10⁻⁴ moles), CHCl₃ (10 cm³), H₂O (20 cm³), cristales naranjas. Punto de fusión: 95° C. (Encontrado: C 69.0, H 4.9, S 3.0 %. Calc. para C₆₅H₅₈O₄SP₃Ag: C 68.7, H 5.1, S 2.8 %). MS (FAB): *m/z* 935 (3 %), [(AgPPh₃)₂-*o*-hpspa]⁺; 631 (100), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (58), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1719 mf, ν(C=O); 1434 mf, δ(OH); 1222 m/1268 m, ν(C-O); 1479 mf, 1434 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 12.50 (sa, 1H, C(1)OH), 7.95 (s, 1H, C(3)H), 9.54 (s, 1H, C(5)OH), 6.79 (d, 1H, C(6)H), 7.00 (st, 1H, C(7)H), 6.95 (t, 1H, C(8)H), 8.97 (d, 1H, C(9)H), 7.23, 7.33, 7.58 (m, 45H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 172.0 C(1), - C(2), 128.7 C(3), 134.3 C(4), 155.3 C(5), 115.0 C(6), 128.3 C(7) 118.0 C(8), - C(9), 133.2 (d, C_o(Ph₃), J = 16.8), 128.8 (d, C_m(Ph₃), J = 7.6), 129.7 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 6.2 (s), 31.5 (s).

[Ag(PPh₃)₃(H-*p*-hpspa)] (136). H₂-*p*-hpspa (0.045 g, 2.3·10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)₃(NO₃) (0.2 g, 2.3·10⁻⁴ moles), NaOAc (0.02 g, 2.3·10⁻⁴ moles), CHCl₃ (10 cm³), H₂O (20 cm³), cristales amarillos. Rendimiento 78 %. Punto de fusión: 157° C. (Encontrado: C 69.3, H 4.9, S 2.7 %. Calc. para C₆₃H₅₁O₃SP₃Ag: C 69.5, H 4.7, S 2.9 %). MS (FAB): *m/z* 1305 (2 %), [M]⁺; 935 (8), [(AgPPh₃)₂-*p*-hpspa]⁺; 631 (100), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (79), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1718 mf, ν(C=O); 1434 mf, δ(OH); 1223m/1268m, ν(C-O); 1479 f, 1434 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ - (C(1)OH), 8.12 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.66 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 9.63 (sa, 1H, C(7)OH), 7.25, 7.34, 7.42, 7.62 (m, 46H, C(3)H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 171.8 C(1), 115.8 C(2), 125.9 C(3), 137.1 C(4), 129.6 C(5) y C(9), 114.5 C(6) y C(8), 156.7 C(7), 133.3 (d, C_o(Ph₃), J = 18.3), 128.8 (d, C_m(Ph₃), J = 9.1), 129.8 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 8.5 (s), 31.5 (s).

[Ag(PPh₃)₃(Hfsa)] (137). H₂fsa (0.04 g, 2.6·10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)₃(NO₃) (0.25 g, 2.6·10⁻⁴ moles), NaOAc (0.025 g, 3.0·10⁻⁴ moles), CHCl₃ (12 cm³), H₂O (25 cm³), cristales marrones. Rendimiento 80 %. Punto de fusión: 153° C. (Encontrado: C 68.6, H 4.6, S 2.8 %. Calc. para C₆₁H₅₀O₃SP₃Ag: C 68.9, H 4.7, S 3.0 %). MS (FAB): *m/z* 1279 (3 %), [M]⁺; 908 (15), [(AgPPh₃)₂fsa]⁺; 631 (100), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (71), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1720 mf, ν(C=O); 1434 mf, δ(OH); 1292 m, ν(C-O); 1479 f, 1434 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 12.30 (sa, 1H, C(1)OH), 7.48 (s, 1H, C(3)H), 7.54 (d, 1H, C(5)H), 6.47 (t, 1H, C(6)H) 7.65 (d, 1H, C(7)H), 7.25, 7.35, 7.41 (m, 45H, H(Ph₃)); ¹³C, δ 170.9 C(1), 121.1 C(2), 128.7 C(3), 154.0 C(4), 112.1 C(5), 111.8 C(6), 141.7 C(7), 133.2 (d, C_o(Ph₃), J = 18.3), 128.8 (d, C_m(Ph₃), J = 9.1), 129.7 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 6.9 (s), 31.4 (s).

[Ag(PPh₃)₃(Htspa)] (138). [Ag(Htspa)] (0.06 g, 2.04.10⁻⁴ moles), PPh₃ (0.16 g, 6.10.10⁻⁴ moles), etanol (20 cm³), sólido amarillo. Rendimiento 73 %. Punto de fusión: 75° C. (Encontrado: C 67.6, H 4.5, S 5.8 %. Calc. para C₆₁H₅₀O₂S₂P₃Ag: C 67.8, H 4.7, S 5.9 %). MS (FAB): *m/z* 1294 (3 %), [(AgPPh₃)₃tspa]⁺; 925 (21), [(AgPPh₃)₂tspa]⁺; 631 (100), [Ag(PPh₃)₂]⁺; 555 (2) [(AgPPh₃)(Htspa)]⁺ y 369 (90), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1717 f, ν(C=O); 1434 mf, δ(OH); 1288 d, ν(C-O); 1479 f, 1434 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 12.35 (sa, 1H, C(1)OH), 7.93 (s, 1H, C(3)H), 7.06 (m, 1H, C(6)H), 7.22, 7.33, 7.41 (m, 47H, C(5)H, C(7)H, H(Ph₃)); ¹³C, δ 170.6 C(1), 125.7 C(2), 131.9 C(3), 142.5 C(4), 130.4 C(5), 127.1 C(6), 129.3 C(7), 133.2 (d, C_o(Ph₃), J = 15.5), 128.7 (d, C_m(Ph₃), J = 10.3), 129.7 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 2.4 (s). Se obtuvieron cristales en etanol aptos para su resolución mediante difracción de RX.

[Ag(PPh₃)₃(H-o-pyspa)] (139). H-o-pyspa (0.03 g, 1.65.10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)₃(NO₃) (0.15 g, 1.65.10⁻⁴ moles), NaOH (0.007 g 1.65.10⁻⁴ moles), etanol (20 cm³), sólido marrón. Rendimiento 60 %. Punto de fusión: 159° C. (Encontrado: C 69.6, H 4.9, N 1.1, S 2.9 %. Calc. para C₆₂H₅₁O₂SNP₃Ag: C 69.3, H 4.8, N 1.3, S 3.0 %). MS (FAB): *m/z* 920 (4 %), [(AgPPh₃)₂-o-pyspa]⁺; 631(100), [Ag(PPh₃)₂]⁺; 550 (3) [(AgPPh₃)(H-o-pyspa)]⁺ y 369 (43), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1724 m, ν(C=O); 1455 h, δ(OH); 1383 f, ν(C-O); 1479 f, 1434 mf, ν(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ - (s, 1H, C(1)OH), 6.86 (s, 1H, C(3)H), 8.17 (d, 1H, C(5)H), 8.05 (m, 1H, C(6)H), 7.00 (st, 1H, C(7)H), 8.30 (d, 1H, C(8)H), 7.26, 7.40, 7.62 (m, 45H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 170.6 C(1), 136.8 C(2), 134.9 C(3), 156.5 C(4), 137.0 C(5), 131.8 C(6), 120.9 C(7), 126.3 C(8) 133.2 (d, C_o(Ph₃), J = 18.0), 128.9 (d, C_m(Ph₃), J = 7.7), 129.9 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 3.9 (s), 26.7 (s).

[Ag(PPh₃)₃(Hcpa)] (140). H₂cpa (0.04 g, 2.5.10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)₃(NO₃) (0.25 g, 2.5.10⁻⁴ moles), NaOAc (0.025 g, 3.0.10⁻⁴ moles), CHCl₃ (12 cm³), H₂O (25 cm³), cristales marrones. Rendimiento 86 %. Punto de fusión: 165° C. (Encontrado: C 69.5, H 5.2, S 3.0 %. Calc. para C₆₁H₅₄O₂SP₃Ag: C 69.6, H 5.2, S 3.1 %). MS (FAB): *m/z* 1265 (2 %), [M]⁺; 987 (16), [(AgPPh₃)₂cpa]⁺; 631(100), [Ag(PPh₃)₂]⁺ y 369 (77), [(AgPPh₃)]⁺. IR (cm⁻¹): 1714 mf ν(C=O); 1434 mf, δ(OH); -, ν(C-O); 1479 f, 1434 mf, ν(PPh₃); 2862 m, ν_s(CH₂); 2949 m, ν_a(CH₂). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 12.00 (sa, 1H, C(1)OH), 2.41 (m, 2H, C(4)H₂), 1.34 (m, 2H, C(5)H₂), 1.23 (m, 2H, C(6)H₂), 2.33 (m, 2H, C(7)H₂), 7.23, 7.35, 7.39, 7.58 (m, 45H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 170.1 C(1), 123.6 C(2), 156.4 C(3), 37.8 C(4), 27.3 C(5), 25.0 C(6), 34.9 C(7), 133.3 (d, C_o(Ph₃), J = 18.3), 128.9 (d, C_m(Ph₃), J = 7.6), 129.7 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}, δ 5.3 (s), 31.5 (s).

8.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

8.3.1 Determinación de puntos de fusión

Los puntos de fusión se determinaron como se describe en el Capítulo 2 de esta memoria. Los resultados obtenidos se especifican en la síntesis de cada compuesto.

8.3.2 Análisis químico

Se determinaron de acuerdo con lo descrito en el Capítulo 2. Los resultados experimentales obtenidos, junto con los valores teóricos que se requieren para las distintas estequiometrías propuestas, se reflejan en la síntesis de cada compuesto.

8.3.3 Solubilidad

Una vez caracterizados, se estudió la solubilidad de los complejos en disolventes de diferente constante dieléctrica. Los resultados se recogen en la Tabla 8.1.

8.3.4 Espectros de masas

Los espectros FAB de ion positivo se registraron en un espectrómetro Micromass Autospec, empleando como matriz alcohol 3-nitrobenzil (MNBA). Para la identificación de los picos metalados se utilizó el isótopo ^{107}Ag .

8.3.5 Espectroscopia IR

Los espectros IR se registraron como se describe en el Capítulo 2. Los datos de mayor significación se indican en el apartado de síntesis utilizando para la intensidad de las bandas las abreviaturas **mf** = muy fuerte; **f** = fuerte; **m** = media; **d** = débil; **h** = hombro y **a** = ancha. Estos espectros se recogen en el apéndice.

8.3.6 Espectroscopia Raman

Los espectros se registraron como se describe en el Capítulo 2. Los datos de mayor significación se indican en el apartado de síntesis y los espectros se recogen en el apéndice.

Tabla 8.1. Solubilidad de los compuestos **131-140** en algunos disolventes comunes.

Compuesto	Agua	MeOH	EtOH	Acetona	DMSO	CHCl ₃	Et ₂ O
[Ag(PPh ₃) ₃ (Hpspa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[Ag(PPh ₃) ₃ (HClpspa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[Ag(PPh ₃) ₃ (H-o-mpsapa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[Ag(PPh ₃) ₃ (H-p-mpsapa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[Ag(PPh ₃) ₃ (H-o-hpsapa)]·EtOH	I	S	PS	S	S	S	I
[Ag(PPh ₃) ₃ (H-p-hpsapa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[Ag(PPh ₃) ₃ (Hfsapa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[Ag(PPh ₃) ₃ (Htsapa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[Ag(PPh ₃) ₃ (H-o-pysapa)]	I	S	PS	S	S	S	I
[Ag(PPh ₃) ₃ (Hcpa)]	I	S	PS	S	S	S	I

I = insoluble; PS = parcialmente soluble; S = soluble.

8.3.7 Espectroscopia de RMN

Los espectros de RMN se registraron de acuerdo con lo descrito en el Capítulo 3.

El espectro de ³¹P a baja temperatura se registró de acuerdo con lo descrito en el Capítulo 6.

Los resultados obtenidos se indican en la síntesis de cada compuesto y los espectros se recogen en el apéndice.

8.3.8 Difracción de rayos X

Los datos cristalográficos de los compuestos [Ag(PPh₃)₃(Hpspa)] (**131**), [Ag(PPh₃)₃(HClpspa)] (**132**), [Ag(PPh₃)₃(H-o-mpsapa)] (**133**), [Ag(PPh₃)₃(H-p-mpsapa)] (**134**), [Ag(PPh₃)₃(H-o-hpsapa)]·EtOH (**135**), [Ag(PPh₃)₃(H-p-hpsapa)] (**136**), [Ag(PPh₃)₃(Hfsapa)] (**137**), [Ag(PPh₃)₃(Htsapa)] (**138**) y [Ag(PPh₃)₃(Hcpa)] (**140**) se tomaron a 293 K en un difractorómetro Bruker Smart CCD con radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073$ Å). Se efectuaron correcciones para los efectos de Lorentz, polarización^[2] y absorción.^[3] Un resumen de los datos cristalográficos y de refinamiento más relevantes se recogen en las Tablas 8.2 y 8.3.

El análisis estructural se llevó a cabo por métodos directos.^[4] El refinamiento se llevó a cabo utilizando el programa SHELXL97.

La molécula de (**138**) tiene el grupo ácido carboxílico desordenado. El factor de ocupación para los oxígenos de este grupo se refinó para un valor cercano al 50%

(54% para O1A/O2A y 46% para O1B y O1B). Todos los átomos diferentes al de H se refinaron anisotrópicamente excepto el grupo ácido carboxílico. Los átomos de hidrógeno del anillo tiofeno que se refinaron anisotrópicamente.

Tabla 8.2. Datos cristalográficos para [Ag(PPh₃)₃(Hpspa)] (**131**), [Ag(PPh₃)₃(HClpspa)] (**132**), [Ag(PPh₃)₃(H-*o*-mpspa)] (**133**) y [Ag(PPh₃)₃(H-*p*-mpspa)] (**134**).

Compuesto	[Ag(PPh ₃) ₃ (Hpspa)] (131)	[Ag(PPh ₃) ₃ (HClpspa)] (132)	[Ag(PPh ₃) ₃ (H- <i>o</i> -mpspa)] (133)	[Ag(PPh ₃) ₃ (H- <i>p</i> -mpspa)] (134)
Fórmula empírica	C ₆₃ H ₅₂ AgO ₂ P ₃ S	C ₆₃ H ₅₁ AgClO ₂ P ₃ S	C ₆₄ H ₅₄ AgO ₃ P ₃ S	C ₆₄ H ₅₄ AgO ₃ P ₃ S
Masa molecular	1073.89	1108.33	1103.91	1103.91
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclinico	Triclinico	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/n	P1	P-1	P2(1)/c
a (Å)	13.6411(9)	11.5572(8)	12.6746(11)	13.9439(8)
b (Å)	20.2541(13)	11.8894(8)	12.8038(11)	14.2274(8)
c (Å)	23.8222(12)	12.5549(8)	18.9780(15)	27.3290(16)
β (°)	123.160(3)	108.0270(10)	88.158(2)	94.7890(10)
Volumen (Å ³)	5509.9(6)	1409.14(16)	2709.7(4)	5402.7(5)
Z	4	1	2	4
Densidad calculada (Mg/m ³)	1.295	1.306	1.353	1.357
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.533	0.569	0.545	0.547
Tamaño del cristal (mm ³)	0.08 x 0.14 x 0.29	0.38 x 0.27 x 0.07	0.26 x 0.23 x 0.15	0.05 x 0.21 x 0.36
Intervalo de θ para los datos (°)	1.43-28.02	1.87- 28.02	1.81-28.10	1.47-28.17
Intervalo de los índices	-17 ≤ h ≤ 17	-13 ≤ h ≤ 15	-16 ≤ h ≤ 16	-18 ≤ h ≤ 18,
	-25 ≤ k ≤ 26	-13 ≤ k ≤ 15	-16 ≤ k ≤ 16,	-18 ≤ k ≤ 18,
	-31 ≤ l ≤ 31	-16 ≤ l ≤ 13	-25 ≤ l ≤ 16	-36 ≤ l ≤ 20
Reflexiones medidas	29715	9169	15893	29166
Reflexiones únicas, R	12218[R(int) = 0.0731]	7563[R(int) = 0.0201]	11111[R(int) = 0.0685]	12047 [R(int) = 0.0681]
Final R1, wR2 [I > 2 σ (I)]	0.0574, 0.1640	0.0486, 0.1370	0.0567, 0.0841	0.0525, 0.0830
(Todos los datos)	0.1909, 0.1921	0.0580, 0.1417	0.1310, 0.0994	0.1734, 0.1022

Tabla 8.3. Datos cristalográficos para [Ag(PPh₃)₃(H-*o*-hpspa)]·EtOH (135), [Ag(PPh₃)₃(H-*p*-hpspa)] (136), [Ag(PPh₃)₃(Hfspa)] (137), [Ag(PPh₃)₃(Htspa)] (138) y [Ag(PPh₃)₃(Hcpa)] (140).

Compuesto	[Ag(PPh ₃) ₃ (H- <i>o</i> -hpspa)] EtOH (135)	[Ag(PPh ₃) ₃ (H- <i>p</i> -hpspa)] (136)	[Ag(PPh ₃) ₃ (Hfspa)] (137)	[Ag(PPh ₃) ₃ (Htspa)] (138)	[Ag(PPh ₃) ₃ (Hcpa)] (140)
Fórmula empírica	C ₆₅ H ₅₈ AgO ₄ P ₃ S	C ₆₃ H ₅₂ AgO ₃ P ₃ S	C ₆₁ H ₅₀ AgO ₃ P ₃ S	C ₆₁ H ₅₀ AgO ₂ P ₃ S ₂	C ₆₁ H ₅₃ AgO ₂ P ₃ S
Masa molecular	1135.95	1089.89	1063.85	1079.91	1050.93
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclinico	Triclinico
Grupo espacial	P2(1)/c	Pn	P2(1)/n	P-1	P-1
a (Å)	17.869(2)	12.1826(11)	12.2174(16)	13.8236(14)	13.4899(10)
b (Å)	14.0708(15)	13.1205(12)	20.525(3)	13.8509(14)	13.7625(10)
c (Å)	25.1300(18)	16.9022(15)	20.943(3)	14.1667(14)	14.2879(11)
β (°)	117.555(5)	96.647(2)	95.790(3)	78.030(2)	89.744(2)
Volumen (Å ³)	5601.7(10)	2683.5(4)	5224.9(12)	2653.0(5)	2.604.9(4)
Z	4	2	4	2	2
Densidad calculada (Mg/m ³)	1.347	1.349	1.352	1.352	1.340
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	0.531	0.550	0.563	0.592	0.562
Tamaño del cristal (mm ³)	0.26 x 0.14 x 0.12	0.30 x 0.20 x 0.19	0.15 x 0.20 x 0.25	0.35 x 0.27 x 0.22	0.20 x 0.16 x 0.10
Intervalo de θ para los datos (°)	1.68-28.04	1.55-28.07	1.85-28.03	1.47-28.03	1.45-28.05
	-23 ≤ h ≤ 15	-16 ≤ h ≤ 16	-10 ≤ h ≤ 16	-14 ≤ h ≤ 18,	-17 ≤ h ≤ 17,
Intervalo de los índices	-17 ≤ k ≤ 18	-16 ≤ k ≤ 17	-25 ≤ k ≤ 27	-18 ≤ k ≤ 18,	-16 ≤ k ≤ 18,
	-32 ≤ l ≤ 33	-16 ≤ l ≤ 22	-26 ≤ l ≤ 27	-18 ≤ l ≤ 18	-13 ≤ l ≤ 18
Reflexiones medidas	27587	15840	29034	15140	14281
Reflexiones únicas, R	12042[R(int) = 0.1179]	9022[R(int) = 0.0827]	11647[R(int) = 0.0416]	10559 [R(int) = 0.0636]	9996 [R(int) = 0.0557]
Final R1, wR2 [I > 2 σ (I)]	0.0463, 0.0572	0.0448, 0.0509	0.0554, 0.0880	0.0608, 0.1091	0.0498, 0.0867
(Todos los datos)	0.2990, 0.0954	0.1098, 0.0622	0.1029, 0.0996	0.1630, 0.1325	0.1963, 0.1112

8.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los complejos $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{HL})]$ se prepararon haciendo reaccionar $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{NO}_3)$, en relación molar 1:1, con el ácido sulfanilpropenóico correspondiente en medio alcalino o bien haciendo reaccionar $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{NO}_3)$ y NaOAc en agua con una disolución del correspondiente ácido sulfanilpropenóico en cloroformo. Los compuestos $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hfspa})]$ (**137**) y $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hcpa})]$ (**140**) se obtuvieron además haciendo reaccionar nitrato de plata, trifenilfosfina y el correspondiente H_2L bajo condiciones heterogéneas (ver Capítulo 6). El complejo $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Htspa})]$ (**138**) se sintetizó haciendo reaccionar $[\text{Ag}(\text{Htspa})]$ con PPh_3 en relación molar 1:3. No fue posible obtener el complejo $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})]$ mediante los métodos descritos previamente obteniéndose en su lugar cristales correspondientes al complejo $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{diBr-}o\text{-hpspa})]$ (**112**) (ver Capítulo 6).

Los espectros de masas FAB^+ de los complejos muestran en casi todos los casos la señal del ión molecular $[\text{M}]^+$ además de la señal del correspondiente complejo 2:1; en todos los casos muestran, además, otros fragmentos, que son indicativos de la ruptura de los enlaces Ag-S y Ag-P.

8.4.1 Descripción de las estructuras

En este tipo de complejos nos encontramos con dos tipos de estructuras diferenciadas, aquellas que contienen unidades discretas: $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hpspa})]$ (**131**), $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{HClpspa})]$ (**132**), $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}o\text{-mpspa})]$ (**133**), $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}p\text{-mpspa})]$ (**134**), $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hfspa})]$ (**137**), $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Htspa})]$ (**138**) y $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hcpa})]$ (**140**) y otras en las que mediante interacciones de enlace hidrógeno se originan redes poliméricas: $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}o\text{-hpspa})] \cdot \text{EtOH}$ (**135**) y $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}p\text{-hpspa})]$ (**136**).

8.4.1.1 Estructuras con unidades discretas

Dentro de este tipo se encuentran las estructuras de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hpspa})]$ (**131**), $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{HClpspa})]$ (**132**), $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}o\text{-mpspa})]$ (**133**), $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}p\text{-mpspa})]$ (**134**), $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hfspa})]$ (**137**), $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Htspa})]$ (**138**) y $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hcpa})]$ (**140**), para las que la Tabla 8.4 muestra los parámetros más significativos.

En todas las unidades presentes en el cristal el átomo de Ag está coordinado a tres ligandos PPh_3 y al átomo de S desprotonado del ligando correspondiente.

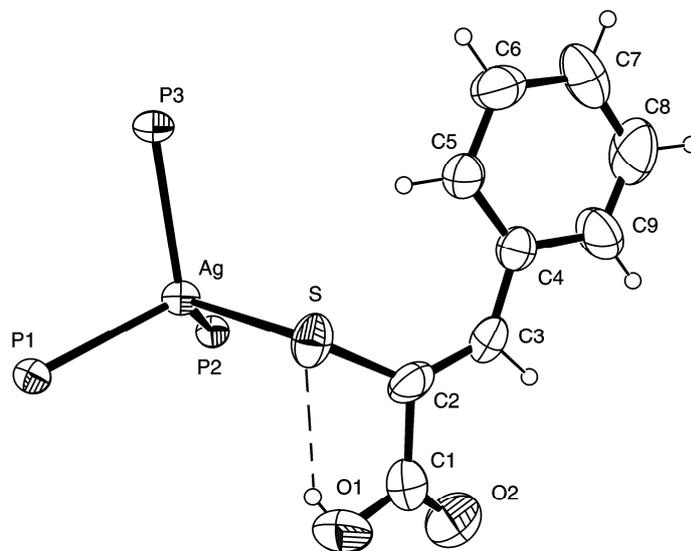


Fig.8.1. Estructura de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hpspa})]$ (**131**) (para mayor claridad los anillos fenilo de trifenilfosfina se han omitido).

En todos los casos los ángulos alrededor del átomo de Ag se corresponden con los de un tetraedro ligeramente distorsionado. Las distancias Ag-P [entre 2.5164(12) para **133** y 2.6433(12) para **134**], y Ag-S [entre 2.5788(17) para **140** y 2.6513(8) para **132**], son similares a las encontradas en otros complejos con un entorno del tipo AgSP_3 prácticamente tetraédrico, $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hmna})]^{5}$ (H_2mna = ácido 2-sulfanilnicotínico), $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hmba})]^{6}$ (H_2mba = ácido 2-sulfanilbenzónico), $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{L}_a)]$ (L_a = 4-(metiltio)-2-tioxo-1,3-ditiol-2-tiolato)⁷ y $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{L}_b)]$ (L_b = 1,2-diciano-1-(metiltio)eteno-2-tiolato).⁷

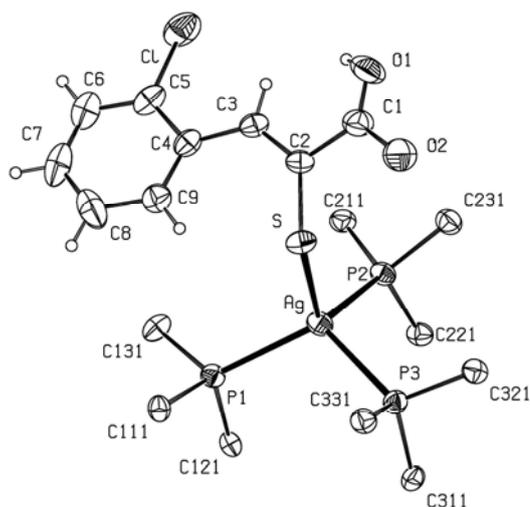


Fig.8.2. Estructura de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{HClpspa})]$ (**132**) (para mayor claridad los anillos fenilo de trifenilfosfina se representan por los átomos de C *ipso*).

Cabe destacar el hecho de que el grupo CO_2H no forma enlaces de hidrógeno intermoleculares como ocurría en **95** y **103** (ver Capítulo 6) y en los complejos de tipo $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$ descritos en el Capítulo 3 sino que, con la excepción de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{HClpspa})]$ (**132**) y $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}o\text{-mpspa})]$ (**133**), se forma un enlace hidrógeno intramolecular entre el grupo OH y el átomo de S, (Tabla 8.5). Como resultado de esto la distancia de enlace C-O es menor que en **95**, **103** y $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$ mostrando este enlace un elevado carácter π .

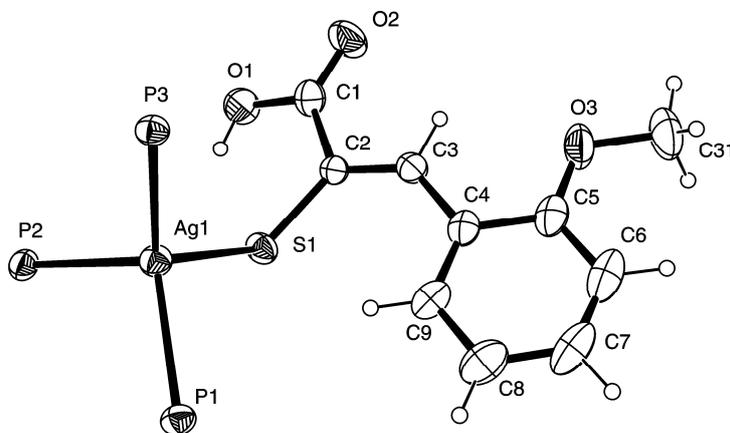


Fig.8.3. Estructura de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}o\text{-mpspa})]$ (**133**) (para mayor claridad los anillos fenilo de trifenilfosfina han sido omitidos).

El desorden del grupo ácido carboxílico de **138** puede modelarse situando al átomo de hidrógeno unido a dos átomos de oxígeno diferentes (ambas posiciones con un factor de ocupación del 50%). Así el átomo de hidrógeno está orientado hacia el átomo de S (como se muestra en la **Fig. 8.6a**) [O(2B)-H(2B)...S(1): 0.82, 2.12, 2.576(14) Å, 114.9°] o en la dirección opuesta (**Fig.8.6b**).

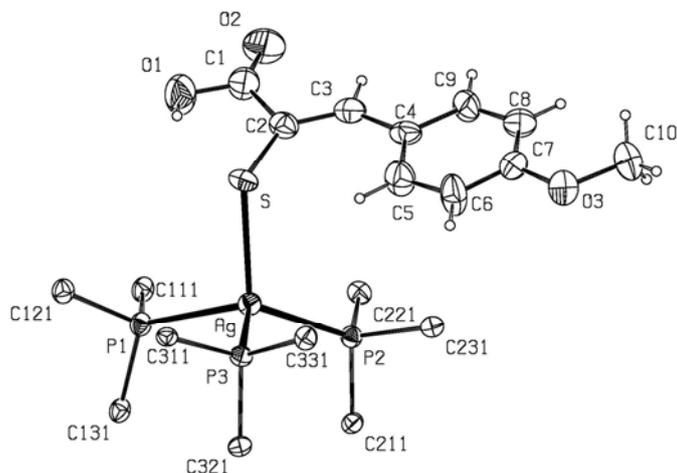


Fig.8.4. Estructura de $[Ag(PPh_3)_3(H-p\text{-mpspa})]$ (**134**) (para mayor claridad los anillos fenilo de trifenilfosfina se representan por los átomos de C *ipso*).

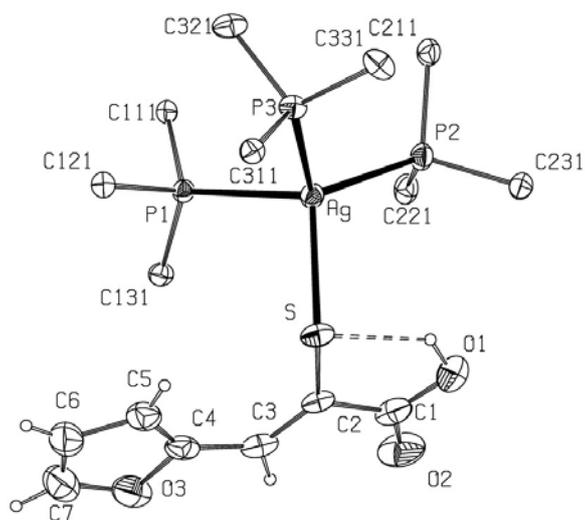


Fig.8.5. Estructura de $[Ag(PPh_3)_3(Hfspa)]$ (**137**) (para mayor claridad los anillos fenilo de trifenilfosfina se representan por los átomos de C *ipso*).

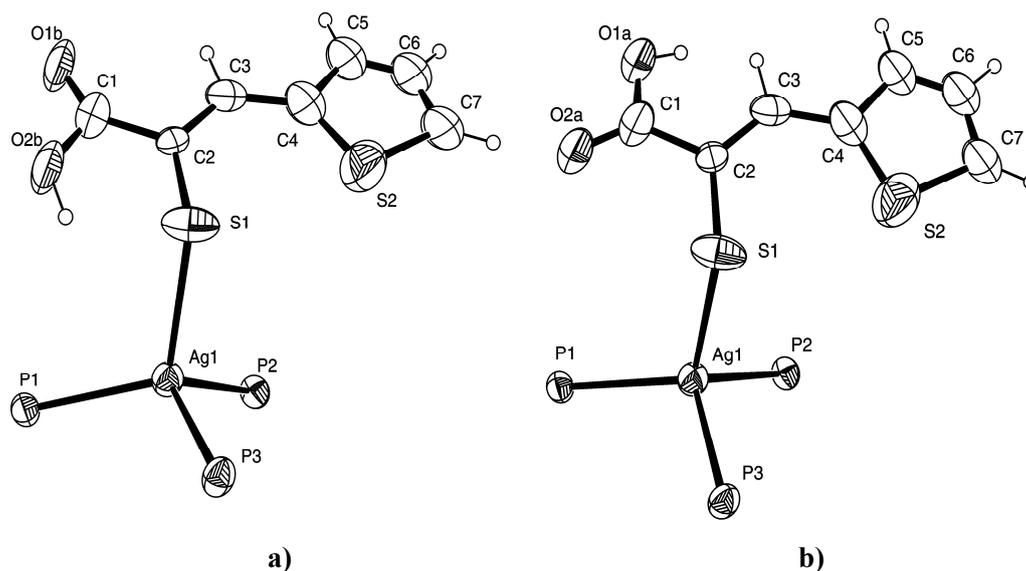


Fig.8.6. Estructura de $[Ag(PPh_3)_3(Htspa)]$ (**138**) se muestran las dos posibles orientaciones del grupo carboxilato propuestas para modelizar el desorden (para mayor claridad los anillos fenilo de trifenilfosfina han sido omitidos).

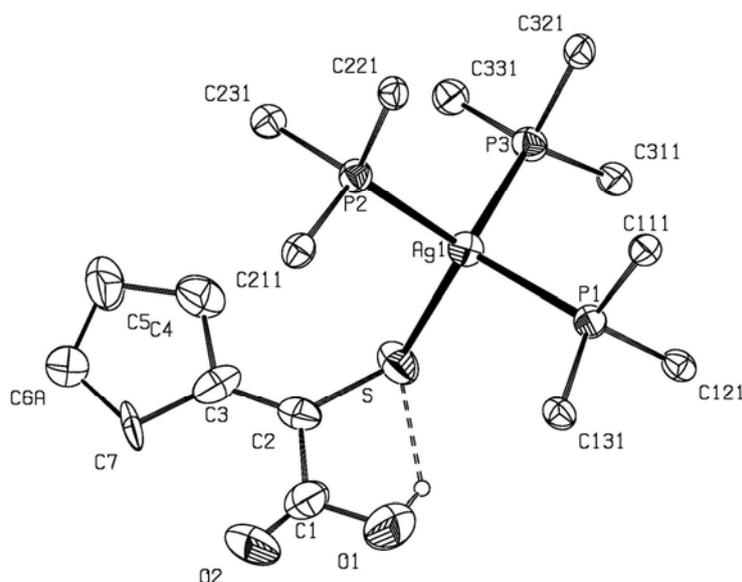


Fig.8.7. Estructura de $[Ag(PPh_3)_3(Hcpa)]$ (**140**) (para mayor claridad los anillos fenilo de trifenilfosfina se representan por los átomos de C *ipso*).

Tabla 8.4. Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para [Ag(PPh₃)₃(Hpspa)] (**131**), [Ag(PPh₃)₃(HClpspa)] (**132**), [Ag(PPh₃)₃(H-*o*-mpspa)] (**133**), [Ag(PPh₃)₃(H-*p*-mpspa)] (**134**), [Ag(PPh₃)₃(Hfspa)] (**137**), [Ag(PPh₃)₃(Htspa)] (**138**) y [Ag(PPh₃)₃(Hcpa)] (**140**).

	(131)	(132)	(133)	(134)	(137)	(138)	(140)
(a). Entorno del átomo de Ag							
Ag-P(2)	2.5255(19)	2.5439(18)	2.5915(12)	2.5533(12)	2.5505(9)	2.6073(14)	2.5644(18)
Ag-P(1)	2.588(2)	2.579(2)	2.6224(12)	2.6433(12)	2.5597(8)	2.5993(15)	2.5830(17)
Ag-P(3)	2.6032(18)	2.6412(18)	2.5164(12)	2.5994(11)	2.6120(9)	2.6003(15)	2.6302(18)
Ag-S	2.609(2)	2.6513(18)	2.6241(12)	2.6060(13)	2.6179(9)	2.6181(19)	2.5788(17)
P(2)-Ag-P(1)	114.91(6)	115.54(6)	108.33(4)	111.23(4)	110.52(3)	113.66(5)	112.08(6)
P(2)-Ag-P(3)	115.35(6)	109.04(6)	112.44(4)	114.76(4)	114.96(3)	111.15(5)	112.36(6)
P(1)-Ag-P(3)	103.03(6)	112.13(6)	116.00(4)	110.71(4)	104.76(3)	111.54(5)	110.15(6)
P(2)-Ag-S	116.37(7)	111.70(6)	95.26(4)	115.52(4)	116.23(3)	113.32(6)	113.71(6)
P(1)-Ag-S	103.50(7)	110.11(7)	106.55(4)	104.23(4)	103.68(3) ¹	07.29(6)	108.72(6)
P(3)-Ag-S	101.79(7)	96.77(6)	116.12(4)	99.42(4)	105.50(3)	98.88(6)	99.07(6)
(b). HL							
O(1)-C(1)	1.311(15)	1.187(11)	1.328(5)	1.308(8)	1.318(5)	1.165(11)	1.341(9)
O(2)-C(1)	1.205(15)	1.359(12)	1.191(5)	1.160(6)	1.203(5)	1.328(10)	1.168(10)
C(1)-C(2)	1.541(14)	1.498(14)	1.518(6)	1.535(8)	1.506(6)	1.501(10)	1.513(10)
C(2)-C(3)	1.362(11)	1.363(10)	1.342(5)	1.378(7)	1.339(5)	1.351(8)	1.369(9)
C(3)-C(4)	1.413(11)	1.479(12)	1.457(6)	1.472(7)	1.435(6)	1.407(10)	1.528(8)
O(1)-C(1)-O(2)	121.0(14)	120.5(10)	119.5(5)	119.0(8)	120.6(5)	122.8(10)	118.6(10)
O(1)-C(1)-C(2)	114.0(13)	126.6(9)	114.5(4)	113.9(6)	115.9(4)	126.2(10)	111.1(9)
O(2)-C(1)-C(2)	124.9(14)	112.8(8)	126.0(5)	127.1(7)	123.5(5)	111.0(9)	130.3(10)
C(3)-C(2)-C(1)	115.5(10)	111.5(7)	114.7(4)	112.8(5)	117.2(4)	114.6(7)	115.0(7)
C(3)-C(2)-S	130.8(7)	131.7(7)	129.6(4)	127.9(5)	126.9(3)	125.7(5)	127.5(6)
C(1)-C(2)-S	113.6(9)	116.7(6)	115.5(3)	119.2(5)	115.9(3)	119.5(6)	117.4(7)

Tabla 8.5. Parámetros de los enlaces hidrógeno intramoleculares presentes en [Ag(PPh₃)₃(Hpspa)] (**131**), [Ag(PPh₃)₃(H-*p*-mpspa)] (**134**), [Ag(PPh₃)₃(Hfspsa)] (**137**), [Ag(PPh₃)₃(Htspsa)] (**138**) y [Ag(PPh₃)₃(Hcpa)] (**140**).

Compuesto	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
(131)	O(1)-H(1)...S	0.824(11)	2.221(2)	2.830(9)	131.0(6)
(134)	O(1)-H(1)...S	0.69(6)	2.37(7)	2.923(7)	139(8)
(137)	O(1)-H(1)...S	0.946(3)	2.1590(11)	2.876(3)	131.7(2)
(138)	O(2)-H(2)...S(1)	0.82	2.12	2.576(14)	114.9
(140)	O(1)-H(1)...S	0.851(8)	2.182(2)	2.836(7)	133.5(4)

8.4.1.2 Estructuras poliméricas

Las estructuras [Ag(PPh₃)₃(H-*o*-hpspa)]·EtOH (**135**) y [Ag(PPh₃)₃(H-*p*-hpspa)] (**136**) no presentan unidades discretas como ocurría en el caso anterior sino que contienen cadenas formadas a expensas de enlaces hidrógeno intermoleculares. La Tabla 8.6 muestra los parámetros más significativos de ambas estructuras.

De nuevo, en ambas, el átomo de Ag está coordinado a tres ligandos PPh₃ y al átomo de S desprotonado del correspondiente ligando. Los ángulos alrededor del átomo de Ag se corresponden con los de un tetraedro ligeramente distorsionado. Las distancias Ag-P [2.5351(6)-2.6005(18)], y Ag-S [2.6689(16) para **135** y 2.6314(16) para **136**], son similares a las encontradas en los complejos descritos anteriormente y en los complejos con un entorno AgSP₃ prácticamente tetraédrico, [Ag(PPh₃)₃(Hmna)],⁵ [Ag(PPh₃)₃(Hmba)],⁶ [Ag(PPh₃)₃(L_a)]⁷ y [Ag(PPh₃)₃(L_b)].⁷

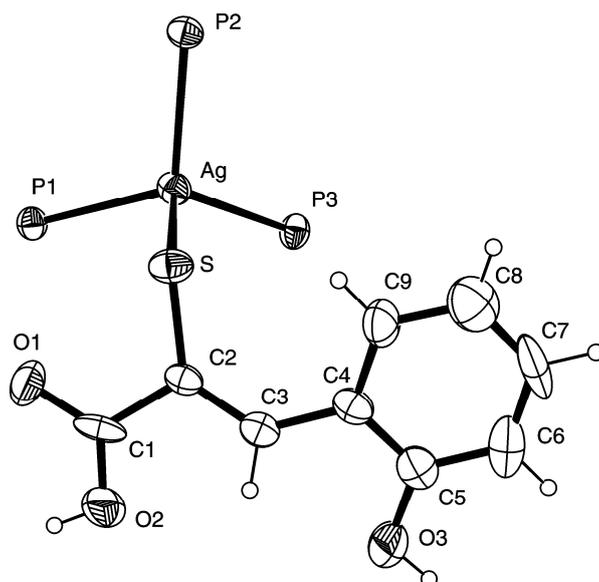


Fig.8.8. Estructura de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}o\text{-hpspa})]\cdot\text{EtOH}$ (**135**) (para mayor claridad la molécula de etanol y los anillos fenilo de trifenilfosfina han sido omitidos).

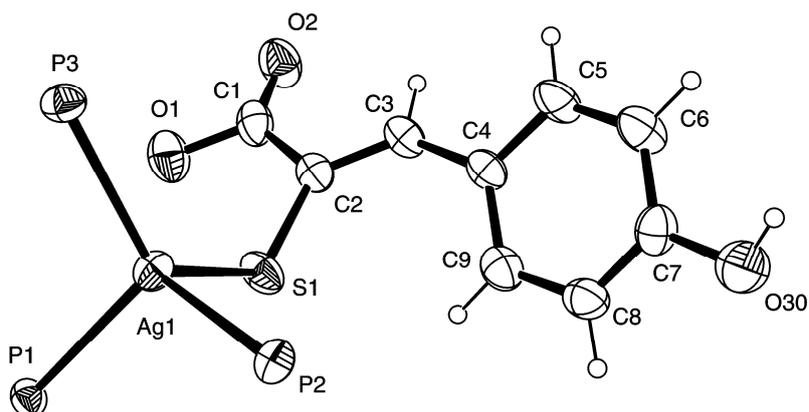


Fig.8.9. Estructura de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}p\text{-hpspa})]$ (**136**) (para mayor claridad los anillos fenilo de trifenilfosfina han sido omitidos).

Como se ha mencionado anteriormente, el grupo CO_2H no forma enlaces hidrógeno intramoleculares sino que se forma un enlace hidrógeno intermolecular. En el caso del complejo **135** esta unión se realiza a través del grupo OH del anillo bencílico del ligando y el átomo de O de la molécula de etanol presente en el cristal $[\text{O}(3)\text{-H}(3)\dots\text{O}(1\text{E})\#1]$:

0.846(5), 2.047(3), 2.718(6) Å, 135.8(4)°]; al mismo tiempo, esta molécula de etanol interacciona a través de éste átomo de O con el fragmento OH del grupo ácido carboxílico [O(2)-H(2)...O(1E): 0.82, 2.10, 2.740(6) Å, 134.2°] originándose la estructura polimérica que se muestra en la Fig. 8.10.

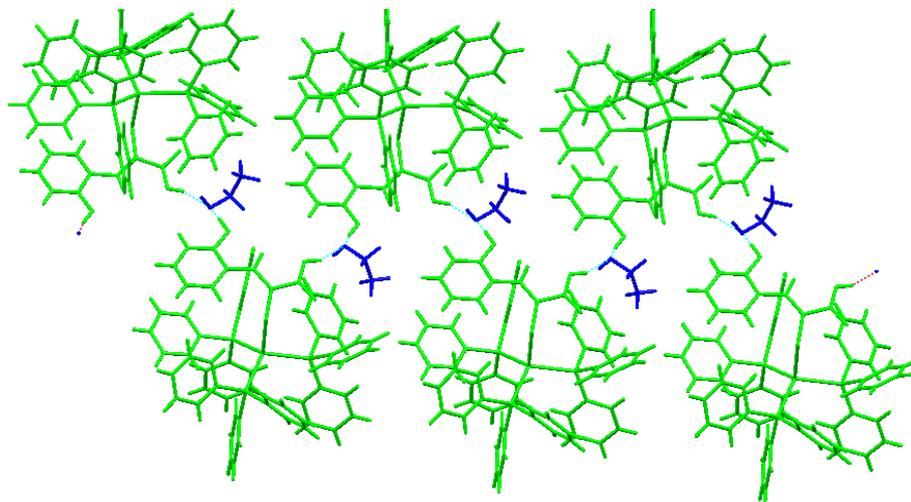


Fig.8.10. Estructura polimérica de [Ag(PPh₃)₃(H-*o*-hpspa)]·EtOH (135).

En el complejo **136** el grupo OH del anillo bencílico del ligando interacciona mediante un enlace hidrógeno con el átomo O(2) del grupo ácido carboxílico, [O(30)-H(30)...O(2)#1: 0.82, 1.99, 2.783(6) Å, 163.0°], formándose la estructura polimérica que se muestra en la Fig. 8.11.

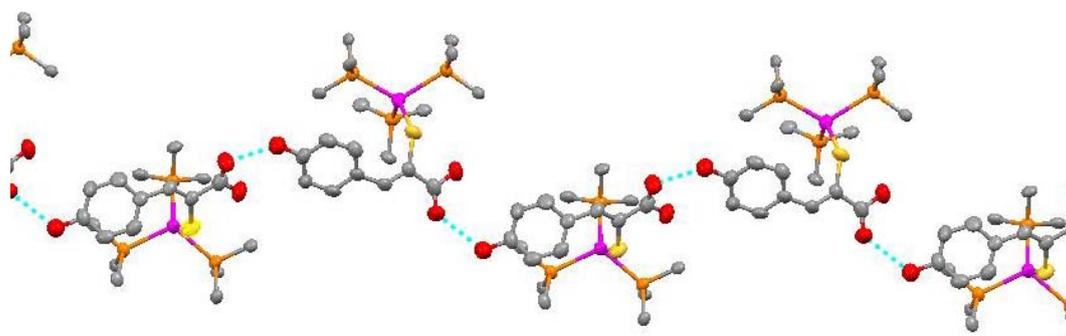


Fig.8.11. Estructura polimérica de [Ag(PPh₃)₃(H-*p*-hpspa)] (136).

Tabla 8.6. Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) para [Ag(PPh₃)₃(H-*o*-hpspa)] (**135**), [Ag(PPh₃)₃(H-*p*-hpspa)] (**136**).

	(135)	(136)
(a). Entorno del átomo de Ag		
Ag-P(2)	2.5697(18)	2.5359(18)
Ag-P(1)	2.5805(18)	2.6005(18)
Ag-P(3)	2.5651(19)	2.5351(16)
Ag-S	2.6689(16)	2.6314(16)
P(2)-Ag-P(1)	112.27(6)	113.14(5)
P(2)-Ag-P(3)	111.51(6)	110.54(6)
P(1)-Ag-P(3)	116.18(6)	114.72(6)
P(2)-Ag-S	100.44(6)	104.90(6)
P(1)-Ag-S	102.19(6)	88.25(5)
P(3)-Ag-S	112.79(6)	123.52(6)
(b). HL		
O(1)-C(1)	1.295(8)	1.325(7)
O(2)-C(1)	1.230(7)	1.217(7)
C(1)-C(2)	1.499(9)	1.496(8)
C(2)-C(3)	1.383(7)	1.354(7)
C(3)-C(4)	1.453(8)	1.452(8)
O(1)-C(1)-O(2)	124.4(8)	120.7(7)
O(1)-C(1)-C(2)	116.4(7)	113.1(7)
O(2)-C(1)-C(2)	119.2(8)	126.2(7)
C(3)-C(2)-C(1)	116.0(7)	116.3(6)
C(3)-C(2)-S	129.4(6)	127.8(5)
C(1)-C(2)-S	114.5(5)	115.9(5)

8.4.2 Espectroscopia IR y Raman

En concordancia con la desprotonación del grupo SH, los espectros IR no presentan las bandas debidas a la tensión $\nu(\text{SH})$ localizada en torno a 2565 cm^{-1} en los espectros de ligandos libres. Además, las vibraciones del grupo CO_2H se desplazan ligeramente respecto a sus posiciones en los espectros de los ligandos libres [en torno a 1670 cm^{-1} para $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1430 , $\delta(\text{OH})$ y 1260 , $\nu(\text{C}-\text{O})$ en sus espectros]. En los complejos, a diferencia de lo que ocurría en los compuestos de tipo $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hxspa})]$, la señal correspondiente a la banda $\delta(\text{OH})$ se encuentra solapada con la banda de intensidad fuerte o muy fuerte correspondiente a PPh_3 lo que puede ser debido a los diferentes enlaces hidrógeno que forma este grupo en ambos tipos de compuestos.

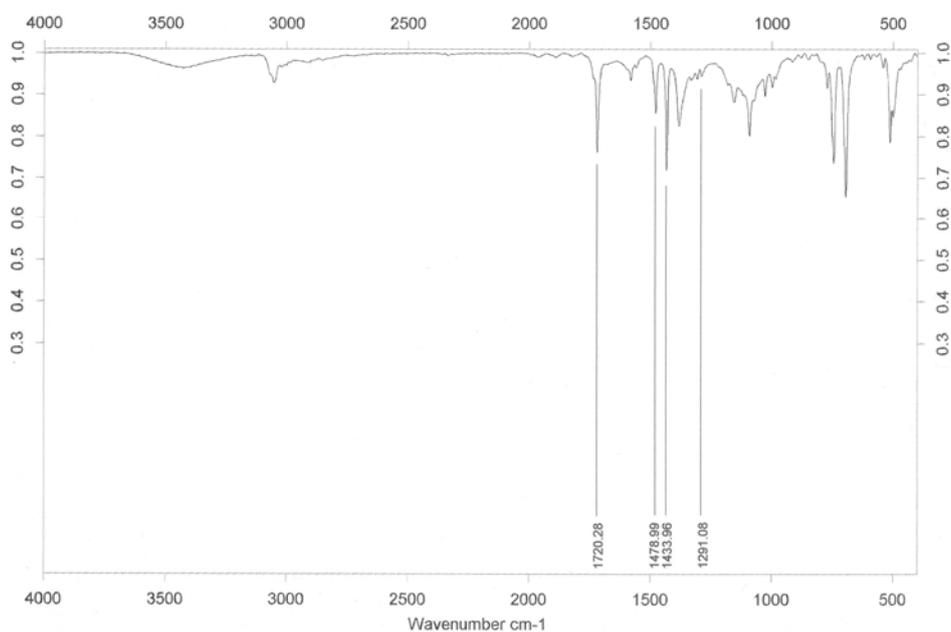


Fig.8.12. Espectro IR de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hpsa})]$.

Tabla 8.7. Frecuencias IR (cm^{-1}) más significativas para los complejos $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{HL})]$.

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{OH})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{PPh}_3)$
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hpspa})]$	1720f	1434f	1291 d	1478 f, 1434 f
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{HClpspa})]$	1721 mf	1435 mf	1280 d	1480 f, 1435 mf
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}o\text{-mpspa})]$	1715 mf	1434 mf	1241 m	1479 f, 1434 mf
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}p\text{-mpspa})]$	1715 mf	1434 mfs	1252 f	1479 f, 1434 mf
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}o\text{-hpspa})]$	1719 mf	1434 mf	1222m/1268m	1479 mf, 1434 mf
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}p\text{-hpspa})]$	1718 mf	1434 mf	1223m/1268m	1479 f, 1434 mf
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hfspa})]$	1720 mf	1434 mf	1292m	1479 f, 1434 mf
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Htspa})]$	1717 f	1434 mf	1288 d	1479 f, 1434 mf
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}o\text{-pypspa})]$	1724 m	1455 h	1383 f	1479 f, 1434 mf
$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hcpa})]$	1714 mf	1434 mf	–	1479 f, 1434 mf

*mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil.

8.4.3 Espectroscopia de RMN

Los datos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P para cada uno de los complejos se recogen en el apartado de síntesis.

8.4.3.1 Espectros de RMN de ^1H

Los datos obtenidos para este núclido aportan información de los efectos de la coordinación en los complejos. La asignación se llevo a cabo sobre la base de los datos obtenidos mediante experimentos de ^1H y bidimensionales ^1H - ^1H COSY.

La existencia de una señal ancha en torno a 12.50 ppm, está en concordancia con la no desprotonación del grupo CO_2H ; esta señal no aparece en los espectros correspondientes a los complejos $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}o\text{-mpspa})]$, $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}p\text{-hpspa})]$ y $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}o\text{-pyspa})]$, debido probablemente, al intercambio con el deuterio del disolvente. Como en casos anteriores, en el espectro de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}o\text{-pyspa})]$, no aparece la señal correspondiente al grupo NH lo que indicaría su desprotonación y la evolución del ligando a la forma tiol con la correspondiente coordinación del metal a este grupo. Los espectros no presentan la señal correspondiente a C(2)SH lo que, junto con el desplazamiento a campo alto con respecto a su posición en el correspondiente ligando

libre de la señal del protón C(3)H, indicaría la S-coordinación del metal corroborando lo detectado en estado sólido.^[8-11] En todos los espectros, aparecen las señales correspondientes al grupo PPh₃.

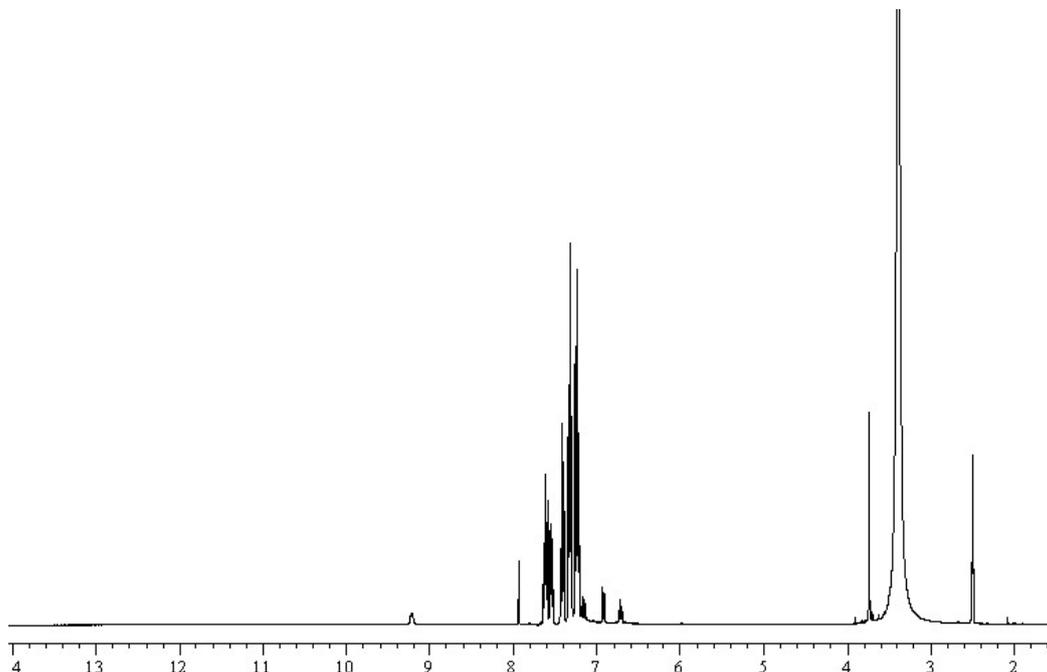


Fig.8.13. Espectro de RMN de ¹H de [Ag(PPh₃)₃(H-*o*-mpspa)].

8.4.3.2 Espectros de RMN de ¹³C

La S-coordinación del metal se ve corroborada también por los datos de los espectros de RMN de ¹³C. En el caso de [Ag(PPh₃)₃(H-*o*-pyspa)], la señal correspondiente a C(2) se apantalla de manera considerable mientras que C(3) se desapantalla como consecuencia de la evolución del ligando hacia la forma tiol y la coordinación del átomo de Ag. Para los restantes espectros, excepto para [Ag(PPh₃)₃(HClpspa)] en CDCl₃ y para [Ag(PPh₃)₃(Hcpa)], la señal del carbono C(3) se desplaza a campo alto y la señal del carbono C(1) a campo bajo respecto a sus posiciones en los espectros de los ligandos libres. Las señales de los carbonos de la trifenilfosfina se desplazan a campo alto respecto a las señales de PPh₃ libre en línea con la permanencia de la coordinación del ligando al átomo metálico.

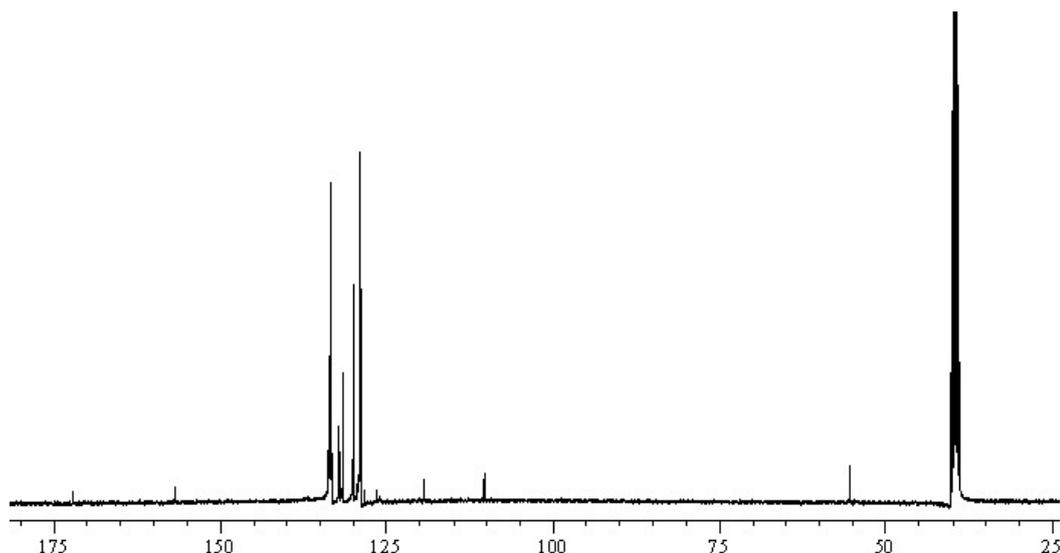
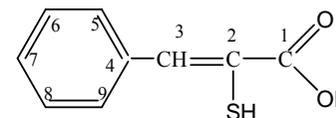


Fig.8.14. Espectro RMN de ^{13}C de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}o\text{-mpspa})]$.

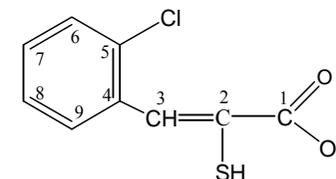
8.4.3.3 Espectros de RMN de ^{31}P

Todos los complejos poseen una única señal singlete en torno a 3-8 ppm como resultado de un rápido intercambio del ligando PPh_3 ; esta señal está próxima a la encontrada en otros complejos con fragmento S-Ag-P.^[6-8] En ningún caso se observa la señal correspondiente a PPh_3 libre. Para estudiar la posible disociación del ligando PPh_3 en este tipo de compuestos se realizó un experimento de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a baja temperatura del compuesto **131**. El espectro consta de dos dobletes centrados a 5.16 y 2.58 ppm, que muestran el acoplamiento de ^{31}P con los isótopos de plata ^{109}Ag y ^{107}Ag , indicativo de la existencia de enlaces Ag-P. Los valores de $^1\text{J}(^{31}\text{P}\text{-}^{109/107}\text{Ag})$ y de δ (ver parte experimental) sugieren que el doblete situado a campo bajo corresponde al complejo **131**^[12,13] y que el doblete situado a campo alto se corresponde con $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2(\text{Hpspa})]$.^[12] La ruptura del enlace Ag-P se ve confirmada por la presencia de un singlete en torno a 28.91 ppm debida al óxido de trifenilfosfina formado por la oxidación de la trifenilfosfina liberada. La existencia de un doblete ancho de poca intensidad localizado a 8.5 ppm podría corresponderse con la presencia minoritaria de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{Hpspa})]$ (ver capítulo 6).

Tabla 8.8. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2pspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H,C(9)H	C(6)H,C(8)H	C(7)H	PPh_3
^1H	H_2pspa	12.60(1)sa*	5.22(1)sa	7.73(1)s	–	7.68(2)d	7.47(2)t	7.39(1)m	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hpspa})]$	12.45(1)sa	–	7.53(1)s	–	8.29(2)d			7.21,7.30,739(48)m
^{13}C	H_2pspa	167.1	129.5	145.6	134.4	131.3	129.4	130.8	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hpspa})]$	171.2	128.5	138.6	137.8	131.2	127.4	126.6	C_o , 133.0,d,J=17.2; C_m , 128.6,d,J=8.0; C_p , 129.6,s

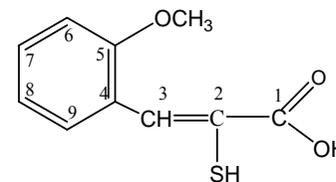
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 8. 9. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2Clpspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	PPh ₃
^1H	H_2Clpspa	13.30(1)sa *	–	7.93(1)s	–	–	7.37m	7.37m	7.37m	7.37m	–
	$\text{H}_2\text{Clpspa}^a$	9.49(1)sa	4.46(1)s	8.14(1)s	–	–	7.46(1)d	7.34m	7.34m	7.82(1)d	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{HClpspa})]$	12.5(1)sa	–	7.86(1)s	–	–	7.54(1)d	7.09(1)t	7.15(1)t	9.46(1)d	7.23,7.30,7.40(45)m
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{HClpspa})]^a$	–	–	8.11(1)s	–	–	7.67(1)d	6.69(1)t	6.93(1)st	9.11(1)d	7.21,7.26,7.36(45)m
^{13}C	$\text{H}_2\text{Clpspa}^a$	170.6	125.5	135.1	134.6	133.5	130.3	130.8	127.2	130.1	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{HClpspa})]$	171.4	125.4	132.0	142.8	135.5	131.4	131.6	125.9	127.7	C _o ,133.2,d,J=16.8 C _m ,128.8,d,J=9.1 C _p ,129.8,s
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{HClpspa})]^a$	168.7	125.5	135.0	138.4	135.8	130.2	131.9	127.8	128.5	C _o ,133.6,d,J=17.2 C _m ,128.8,d,J=9.5 C _p ,129.7,s

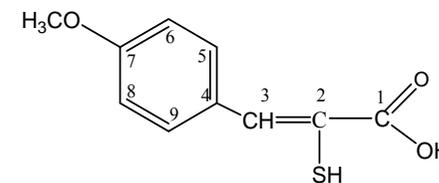
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, st = pseudo triplete, m = multiplete.

^a CDCl_3

Tabla 8.10. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*o*-mpspa y sus complejos.

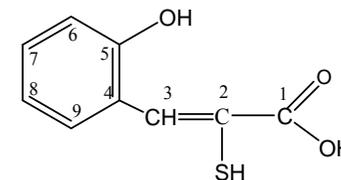
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	OCH ₃	PPh ₃
^1H	H_2 - <i>o</i> -mpspa	13.00(1)sa*	5.01(1)sa	7.92(1)s	–	–	7.70(1)d	7.02(1)t	7.40(1)t	7.08(1)d	3.82(3)s	–
	[Ag(PPh ₃) ₃ (H- <i>o</i> -mpspa)]		–	7.93(1)s	–	–	9.21(1)d	6.71(1)t	7.16(1)st	6.91(1)d	3.73(3)s	7.23,7.32,7.41,7.61 (45)m
^{13}C	H_2 - <i>o</i> -mpspa	166.2	128.9	139.5	119.9	157.6	111.1	131.6	122.4	130.4	55.6	–
	[Ag(PPh ₃) ₃ (H- <i>o</i> -mpspa)]	172.0	128.3	133.2	126.4	156.8	110.3	129.3	119.3	128.8	55.4	C _o ,133.3,d, J=18.3 C _m ,128.9,d, J=7.6 C _p ,129.9,s

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, t = triplete, st = pseudo triplete, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 8.11. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*p*-mpspa y sus complejos.

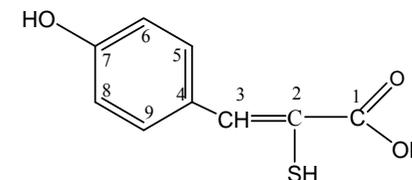
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H,C(9)H	C(6)H,C(8)H	C(7)H	OCH ₃	PPh ₃
^1H	H_2 - <i>p</i> -mpspa	12.90(1)sa*	–	7.90(1)s	–	7.82(2)d	6.94(2)d	–	3.79(3)s	–
	[Ag(PPh ₃) ₃ (H- <i>p</i> -mpspa)]	12.30(1)sa	–	7.54(1)s	–	8.26(2)d	6.71(2)d	–	3.71(3)s	7.20,7.29,7.39 (45)m
^{13}C	H_2 - <i>p</i> -mpspa	167.0	125.6	145.3	126.7	133.5	114.2	161.2	55.7	–
	[Ag(PPh ₃) ₃ (H- <i>p</i> -mpspa)]	171.5	128.6	132.1	130.5	132.0	112.9	158.1	54.9	C _o , 133.3, d, J=16.8 C _m , 128.8, d, J=7.6 C _p , 129.8, s

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 8.12. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para $\text{H}_2\text{-}o\text{-hpspa}$ y sus complejos.

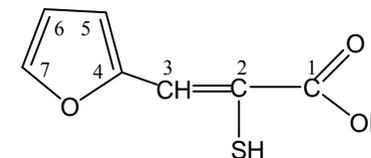
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)OH	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	PPh ₃
^1H	$\text{H}_2\text{-}o\text{-hpspa}$	13.29(1)sa*	5.02(1)sa	7.98(1)s	–	10.02(1)s	6.90(1)d	7.20(1)st	6.92(1)st	7.67(1)d	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}o\text{-hpspa})] \cdot \text{EtOH}$	12.50(1)sa	–	7.95(1)s	–	9.54(1)s	6.79(1)d	7.00(1)t	6.59(1)t	8.97(1)d	7.23, 7.33, 7.58 (45)m
^{13}C	$\text{H}_2\text{-}o\text{-hpspa}$	166.5	118.8	130.3	122.5	155.9	115.4	129.0	121.8	128.5	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}o\text{-hpspa})] \cdot \text{EtOH}$	172.0		128.7	134.3	155.3	115.0	128.3	118.0		C _o , 133.2, d, J=16.8 C _m , 128.8, d, J=7.6 C _p , 129.7, s

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, st = pseudo triplete, t = triplete, m = multiplete.

Tabla 8.13. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*p*-hpspa y sus complejos.

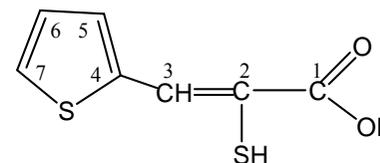
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H, C(9)H	C(6)H, C(8)H	C(7)OH	PPh_3
^1H	H_2 - <i>p</i> -hpspa	12.80(1)sa*	5.12(1)sa	7.66(1)s	–	7.55(2)d	6.86(2)d	9.96(1)s	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}i>p\text{-hpspa})]$		–		–	8.12(2)d	6.66(2)d	9.63(1)sa	7.25,7.34,7.42,762 (46)m
^{13}C	H_2 - <i>p</i> -hpspa	169.9	118.9	132.7	127.2	129.2	115.9	157.5	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}i>p\text{-hpspa})]$	171.8	115.8	125.9	137.1	129.6	114.5	156.7	C_o ,133.3,d,J=18.3 C_m ,128.8,d,J=9.1 C_p ,129.8,s

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 8.14. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2fsp y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	PPh_3
^1H	H_2fsp	12.82(1)sa*	–	7.60(1)s	–	7.22(1)d	6.67(1)dd	7.87(1)d	–
	H_2fsp^a	–	4.71(1)sa	7.75(1)s	–	6.90(1)d	6.58(1)t	7.61(1)d	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hfsp})]$	12.30(1)sa	–	7.48(1)s	–	7.54(1)d	6.47(1)m	7.65(1)d	7.25,7.35,7.1(45)m
^{13}C	H_2fsp	166.4	124.5	132.0	149.9	118.8	113.4	146.8	–
	H_2fsp^a	170.5	118.8	124.3	150.7	116.4	112.7	144.7	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hfsp})]$	170.9	121.1	128.7	154.0	112.1	111.8	141.7	C_o , 133.2, d, J=18.3 C_m , 128.8, d, J=9.1 C_p , 129.7, s

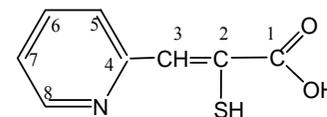
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, dd = doblete de dobletes, t = triplete, m = multiplete.

Tabla 8.15. Datos de RMN de ^1H para H_2tspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	PPh_3
^1H	H_2tspa	12.87(1)sa*	–	8.18(1)s	–	7.66(1)d	7.15(1)t	7.87(1)d	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Htspa})]$	12.35(1)s–	–	7.93(1)s	–		7.06(1)m		7.22,7.33,7.41(47)m
^{13}C	H_2tspa	166.6	123.4	140.8	138.0	140.8	127.5	134.6	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Htspa})]$	170.6	125.7	131.9	142.5	130.4	127.1	129.3	$\text{C}_o, 133.2, \text{d}, J=15.5$ $\text{C}_m, 128.7, \text{d}, J=10.3$ $\text{C}_p, 129.7, \text{s}$

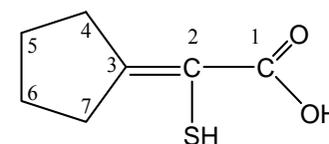
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, m = multiplete.

Tabla 8.16. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para $\text{H}_2\text{-}o\text{-pyspa}$ y sus complejos.



	Compuesto	NH	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	PPh ₃
^1H	$\text{H}_2\text{-}o\text{-pyspa}$	17.85(1)sa*	12.80(1)sa	–	7.30(1)s	–	7.70(1)d	8.15(1)st	7.50(1)t	8.52(1)d	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}o\text{-pyspa})]$	–		–	6.86(1)s	–	8.17(1)d	8.05(1)t	7.00(1)t	8.30(1)d	7.26,7.40,7.62(45)m
^{13}C	$\text{H}_2\text{-}o\text{-pyspa}$	–	167.6	167.8	113.1	151.7	126.2	142.1	121.0	135.7	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}o\text{-pyspa})]$	–	170.6	136.8	134.9	156.5	137.0	131.8	120.9	126.3	C _o ,133.2,d,J=18.0 C _m ,128.9,d,J=7.7 C _p ,129.9,s

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, st = pseudo triplete, m = multiplete.

Tabla 8.17. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2cpa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)	C(4)H ₂	C(5)H ₂	C(6)H ₂	C(7)H ₂	PPh ₃
^1H	H_2cpa	12.50(1)sa*	–	–	2.66(2)m	1.66(2)m	1.56(2)m	2.55(2)t	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hcpa})]$	12.00(1)sa	–	–	2.41(2)m	1.34(2)m	1.23(2)m	2.33(2)m	7.23,7.35,7.39,7.58 (45)m
^{13}C	H_2cpa	171.8	120.2	166.9	36.5	27.0	25.5	35.6	–
	$[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{Hcpa})]$	170.1	123.6	156.4	37.8	27.3	25.0	34.9	C _o ,133.3,d,J=18.3 C _m ,128.9,d,J=7.6 C _p ,129.7,s

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, t = triplete, m = multiplete.

Bibliografía

1. R. A. Stein y C. Knobler, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**(2), 242.
2. Bruker Analytical Instrumentation, *SAINT:SAX Area Detector Integration*, 1996.
3. G. M. Sheldrick, *SADABS*, Version 2.03, University of Göttingen, Germany, 2002.
4. G.M. Sheldrick, *SHELX-97, Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany, 1997.
5. K. Nomiya, R. Noguchi, T. Shigeta, Y. Kondoh, K. Tsuda, K. Ohsawa, N. Chikaraishi-Kasuga y M. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2000, **73**, 1143.
6. K. Nomiya, N. C. Kasuga, I. Takamori y K. Tsuda, *Polyhedron*, 1998, **17**, 3519.
7. S. Zeltner, S. Jelonek, J. Sielen y R. M. Olk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 1535.
8. E. Barreiro, J. S. Casas, M. D. Couce, A. Sánchez, J. Sordo, J. M. Varela y E. M. Vázquez-López, *Dalton Trans.*, 2005, 1711.
9. E. Barreiro, J. S. Casas, M. D. Couce, A. Sánchez, J. Sordo, J. M. Varela y E. M. Vázquez-López, *Dalton Trans.*, 2003, 4754.
10. J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. D. Couce, N. Playá, U. Russo, A. Sánchez, J. Sordo y J. M. Varela, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 1513.
11. J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. D. Couce, M. L. Jorge, U. Russo, A. Sánchez, R. Seoane, J. Sordo y J. M. Varela, *App. Organomet. Chem.*, 2000, **14**, 421.
12. S. M. Socol y J.G. Verkade, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3487.
13. A. L. Hormann, C. F. Shaw III, D. W. Bennett y W.M. Reiff, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 3953.

CAPÍTULO 9.

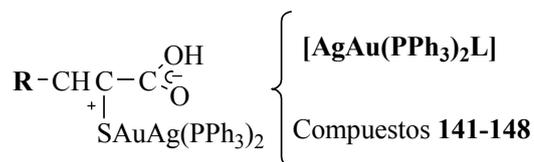
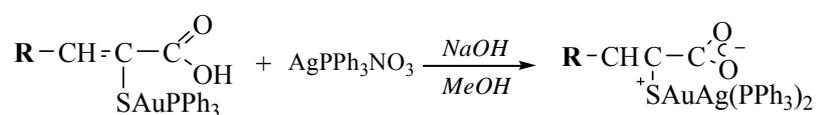
9.1. Disolventes y reactivos	522
9.1.1. Disolventes	522
9.1.2. Reactivos	522
9.2. Síntesis	523
9.2.1. Reacciones de Au(PPh ₃)(HL) con compuestos de Ag	523
9.2.2. Incorporación de Ti y Nb	526
9.3. Técnicas experimentales	529
9.3.1. Determinación de puntos de fusión	529
9.3.2. Análisis químico	529
9.3.3. Solubilidad	529
9.3.4. Espectrometría de de masas	529
9.3.5. Espectroscopia IR	529
9.3.6. Fluorescencia de RX	530
9.3.7. Espectroscopia de RMN	530
9.3.8. Difracción de rayos X	530
9.4. Discusión de resultados	534
9.4.1. Fluorescencia de RX	534
9.4.2. Descripción de las estructuras	534
9.4.2.1. [AgAu(PPh ₃) ₂ pspa] (141)	534
9.4.2.2. [AgAu(PPh ₃) ₂ - <i>p</i> -mpspa]·2/3C ₃ H ₆ O (144·2/3C ₃ H ₆ O)	536
9.4.2.3. [AgAu(PPh ₃) ₂ cpa] (148)	538
9.4.2.4. [Au ₂ (PPh ₃) ₃ tspa] (147a) y (147b·MeOH·H ₂ O)	541
9.4.3. Espectroscopia IR y Raman	543
9.4.4. Espectroscopia de RMN	544
9.4.4.1. Espectros de RMN de ¹ H	544
9.4.4.2. Espectros de RMN de ¹³ C	545
9.4.4.3. Espectros de RMN de ³¹ P	546
Bibliografía	555

En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de complejos mixtos que contienen Ag y Au así como los intentos, en su mayoría infructuosos, de obtener complejos que contuvieran Ag y otro metal.

Una parte importante de la investigación se llevó a cabo en el University College de Londres, en el laboratorio dirigido por la Profesora Claire Carmalt.

Haciendo reaccionar los complejos [Au(PPh₃)(HL)] y las sales de plata AgPPh₃NO₃ o Ag(PPh₃)₃NO₃ se han obtenido, en alguno de los casos, complejos mixtos del tipo R-CH=CSAuAg(PPh₃)₂⁺-COO⁻ y, en otros, especies con un único tipo de átomo metálico del tipo R-CH=CSAu₂(PPh₃)₃⁺-COO⁻, que pueden etiquetarse genéricamente como [AgAu(PPh₃)₂L] y [Au₂(PPh₃)₃L] respectivamente.

En general, la reacción empleada en la preparación de estos últimos complejos puede esquematizarse:



Compuesto	R
R-CH=CSAuAg(PPh₃)₂⁺-COO⁻	
141	Fenil
142	2-Clorofenil
143	2-Metoxifenil
144	4- Metoxifenil
145	4-Hidroxifenil
146	Furano
147	Tiofeno
148^a	Ciclopentanona
^aCH=CSAgAu(PPh₃)₂⁺-COO⁻	

9.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS

9.1.1 Disolventes

Metanol 99.5% (Panreac)
Etanol absoluto (Panreac)
Agua Destilada
Tolueno
Hexano
Diclorometano
Éter dietílico 99.5% (Panreac)
Acetona 99.5% (Panreac)
Dimetil sulfóxido deuterado (SDS)
Dimetil sulfóxido (Scharlau)
Cloroformo (Normasolv)
Cloroformo deuterado (SDS)
Dimetilformamida (Normasolv)

9.1.2 Reactivos

Hidróxido Sódico 98% (lentejas) (Analema)
Ag(PPh₃)(NO₃) (Ver síntesis en Capítulo 6)
Ag(PPh₃)₂(NO₃)
Tertbutiltiol (^tBuSH) 99% (Aldrich)
Benzilmercaptano (BzSH) 98% (Aldrich)
Aminotiofenol 98% (Aldrich)
Ti(NMe₂)₄ 97% (Aldrich)
NbCl₅ 98 % (Aldrich)

9.2 SÍNTESIS

9.2.1 Reacciones de Au(PPh₃)(HL) con compuestos de Ag

Para comprobar si la reacción tenía lugar se realizó un seguimiento mediante electrospray de la reacción de [Au(PPh₃)(Hpspsa)] y AgNO₃.

El experimento se llevó a cabo añadiendo AgNO₃ sobre una disolución de [Au(PPh₃)(Hpspsa)] y NaOH en metanol. Se registran los correspondientes espectros de electrospray a distintos tiempos (1 hora tras la mezcla, 3 horas, 24 horas, 48 horas, 72 horas, 6 días y 1 semana) y con distintos fragmentadores (20, 40, 60, 80 y 100 V) con el fin de identificar la formación de nuevas especies en el medio de reacción. Se utiliza como tampón ácido fórmico al 1%

En todos los espectros realizados y con todos los fragmentadores se observa la señal correspondiente al complejo mixto [AuAg(PPh₃)₂(pspsa)], así como otras señales de fragmentos que contienen Ag, Au o ambos.

Tras comprobar que la reacción tenía lugar en estas condiciones se abordó la síntesis de los complejos [AgAu(PPh₃)₂L]. Se prepararon por adición de AgPPh₃NO₃, en relación molar 1:1, a una disolución del correspondiente complejo de tipo [Au(PPh₃)(HL)] y NaOH en metanol. Tras agitar a temperatura ambiente y en la oscuridad durante 24 horas el sólido formado se filtró, se lavó con agua y se secó a vacío. En algunos casos se eliminó el disolvente a vacío.

[AgAu(PPh₃)₂pspa] (141). [Au(PPh₃)(Hpspsa)] (0.10 g, 0.16·10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)NO₃ (0.068 g, 0.16·10⁻⁴ moles), NaOH (6.23·10⁻³ g, 0.16·10⁻⁴ moles), metanol (20 cm³), sólido blanco. Rendimiento 76 %. Punto de fusión: 180° C. (Encontrado: C 53.9, H 3.6, S 3.1 %. Calc. para C₄₅H₃₆O₂SP₂AuAg: C 53.6, H 3.6, S 3.2 %. MS (FAB): *m/z* 1288 (2 %), [(AgPPh₃)₃pspa]⁺; 1007 (5), [M]⁺; 919 (31), [(AgPPh₃)₂(pspa)]⁺; 721 (88), [(PPh₃)₂Au]⁺; 639 (2), [Au(PPh₃)(Hpspsa)]⁺; 633 (100), [(PPh₃)₂Ag]⁺; 550 (2), [(AgPPh₃)(Hpspsa)]⁺; 459 (21), [(PPh₃)Au]⁺ y 369 (59), [(PPh₃)Ag]⁺. IR (cm⁻¹): 1537 mf, *v*_{as}(COO); 1348 mf, *v*_{sym}(COO); Δ*v* 189; 1480 f, 1435 mf, *v*(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.72 (s, 1H, C(3)H), 7.91 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 7.18 (d, 1H, C(7)H), 7.32-7.48 (m, 32H, C(6)H, C(8)H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 169.6 C(1), 128.8 C(2), 136.9 C(3), 135.1 C(4), 133.9 C(5) y C(9), 127.1 C(6) y C(8), 129.4 C(7), 133.4 (d, C_o(Ph₃), J = 14.4), 129.1 (d, C_m(Ph₃), J = 10.4), 131.4 C_p(Ph₃), ³¹P {¹H}: δ 19.1 (s) (AgP); 40.0 (s) (AuP). Se obtuvieron cristales adecuados para su resolución mediante difracción de RX de una disolución del compuesto en acetona.

[AgAu(PPh₃)₂Clpspa] (142). [Au(PPh₃)(HClpspa)] (0.10 g, 0.15.10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)NO₃ (0.064 g, 0.15.10⁻⁴ moles), NaOH (6.23 10⁻³g, 0.15.10⁻⁴ moles), metanol (15 cm³), sólido amarillo pálido. Rendimiento 61 %. Punto de fusión: 165° C. (Encontrado: C 52.0, H 3.4, S 3.9 %. Calc. para C₄₅H₃₅O₂SP₂AuAgCl: C 51.8, H 3.3, S 3.1 %. MS (FAB): *m/z* 1042 (11 %), [M]⁺; 721 (100), [(PPh₃)₂Au]⁺; 633 (1), [(PPh₃)₂Ag]⁺; 459 (28), [(PPh₃)Au]⁺ y 369 (5), [(PPh₃)Ag]⁺. IR (cm⁻¹): 1539 f, *v*_{as}(COO); 1356 mf, *v*_{sym}(COO); Δ v 189; 1478 f, 1434 mf, *v*(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.78 (s, 1H, C(3)H), 7.17 (d, 1H, C(6)H), 7.07 (st, 1H, C(7)H), 7.30 (m, 1H, C(8)H), 8.22 (d, 1H, C(9)H), 7.37- 7.56 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 169.6 C(1), 126.1 C(2), 132.9 C(3), 136.0 C(4), 130.0 C(5), 128.8 C(6), 129.5 C(7), 128.3 C(8), 128.4 C(9), 133.6 (d, C_o(Ph₃), J = 15.2), 129.2 (d, C_m(Ph₃), J = 10.7), 131.4 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}: δ 19.0 (s), 33.5 (s).

[AgAu(PPh₃)₂-o-mpspa] (143). [Au(PPh₃)(H-o-mpspa)] (0.10 g, 0.15.10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)NO₃ (0.065 g 0.15.10⁻⁴ moles), NaOH (6.23 10⁻³g, 0.15.10⁻⁴ moles), metanol (15 cm³), sólido naranja pálido. Rendimiento 66 %. Punto de fusión: 183° C. (Encontrado: C 53.8, H 3.9, S 3.0 %. Calc. para C₄₆H₃₈O₃SP₂AuAg: C 53.2, H 3.7, S 3.1 %. MS (FAB): *m/z* 1127 (1 %), [(AuPPh₃)₂-o-mpspa]⁺; 1038 (14), [M]⁺; 949 (2), [(AgPPh₃)₂-o-mpspa]⁺; 721 (100), [(PPh₃)₂Au]⁺; 633 (3), [(PPh₃)₂Ag]⁺; 459 (37), [(PPh₃)Au]⁺ y 369 (12), [(PPh₃)Ag]⁺. IR (cm⁻¹): 1542 f, *v*_{as}(COO); 1354 mf, *v*_{sym}(COO); Δ v 188; 1480 f, 1435 mf, *v*(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.89 (s, 1H, C(3)H), 8.24 (d, 1H, C(6)H), 7.18 (t, 1H, C(7)H), 6.94 (d, 1H, C(9)H), 3.72 (s, 3H, OCH₃), 7.30-7.56 (m, 31H, C(8)H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 170.2 C(1), 128.6 C(2), 133.8 C(3), 126.1 C(4), 157.2 C(5), 110.6 C(6), 130.4 C(7), 119.4 C(8), 129.9 C(9), 55.3 C(OCH₃), 133.5 (d, C_o(Ph₃), J = 15.5), 129.2 (d, C_m(Ph₃), J = 11.6), 131.3 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}: δ 15.2 (s), 37.7 (s).

[AgAu(PPh₃)₂-p-mpspa] (144). [Au(PPh₃)(H-p-mpspa)] (0.10 g, 0.15.10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)NO₃ (0.065 g 0.15.10⁻⁴ moles), NaOH (6.23 10⁻³g, 0.15.10⁻⁴ moles), metanol (15 cm³), sólido naranja pálido. Rendimiento 63 %. Punto de fusión: 165° C. (Encontrado: C 52.9, H 3.9, S 2.9 %. Calc. para C₄₆H₃₈O₃SP₂AuAg: C 53.2, H 3.7, S 3.1 %. MS (FAB): *m/z* 1127 (1 %), [(AuPPh₃)₂-p-mpspa]⁺; 1038 (11), [M]⁺; 949 (2), [(AgPPh₃)₂-p-mpspa]⁺; 721 (100), [(PPh₃)₂Au]⁺; 633 (4), [(PPh₃)₂Ag]⁺; 459 (33), [(PPh₃)Au]⁺ y 369 (11), [(PPh₃)Ag]⁺. IR y Raman (cm⁻¹): 1568 m, 1568 f (R), *v*_{as}(COO); 1350 mf, *v*_{sym}(COO); Δ v 218; 1480 m, 1436 f, *v*(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.72 (s, 1H, C(3)H), 7.96 (d, 1H, C(5)H, C(9)H), 6.90 (d, 1H, C(6)H, C(8)H), 3.71 (s, 3H, OCH₃), 7.30-7.56 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 170.6 C(1), 129.7 C(2), 135.2 C(3), 130.0 C(4), 131.7 C(5) y C(9), 113.3 C(6) y C(8), 158.5 C(7),), 55.1 C(OCH₃), 133.6 (d, C_o(Ph₃), J = 15.5), 129.3 (d, C_m(Ph₃), J = 11.6), 131.4 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}: δ 27.2 (s), señal muy ancha. Se obtuvieron cristales adecuados para su resolución mediante difracción de RX de una disolución del compuesto en acetona que resultaron ser [AgAu(PPh₃)₂-p-mpspa]·²/₃C₃H₆O (**144**·²/₃C₃H₆O).

[AgAu(PPh₃)₂-p-hpspa] (145). [Au(PPh₃)(H-p-hpspa)] (0.10 g, 0.15.10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)NO₃ (0.065 g 0.15.10⁻⁴ moles), NaOH (6.23 10⁻³g, 0.15.10⁻⁴ moles), metanol (15 cm³), sólido amarillo pálido. Rendimiento 55 %. Punto de fusión: 190° C. (Encontrado: C 52.4, H 3.6, S 2.9 %. Calc. para C₄₅H₃₆O₃SP₂AuAg: C 52.7, H 3.5, S 3.1 %. MS (FAB): *m/z* 934 (3), [(AgPPh₃)₂-p-hpspa]⁺; 721 (43), [(PPh₃)₂Au]⁺; 633 (4), [(PPh₃)₂Ag]⁺; 459 (10), [(PPh₃)Au]⁺ y 369 (4), [(PPh₃)Ag]⁺. IR y Raman (cm⁻¹): 1569 m, *v*_{as}(COO); 1355 mf, *v*_{sym}(COO); Δ v 214; 1480 m, 1436 f, *v*(PPh₃). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.62 (s, 1H, C(3)H), 7.86 (d, 1H, C(5)H, C(9)H), 6.76 (d, 1H, C(6)H, C(8)H), 9.66 (s, 1H, C(7)OH), 7.33-7.53 (m, 30H, H(PPh₃)); Debido a la baja solubilidad del compuesto no se pudieron registrar los espectros de ¹³C y ³¹P.

3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

[AgAu(PPh₃)₂fspa] (146). [Au(PPh₃)(Hfspa)] (0.09 g, 0.14.10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)NO₃ (0.065 g 0.14.10⁻⁴ moles), NaOH (5.60 10⁻³g, 0.14.10⁻⁴ moles), metanol (15 cm³), sólido marrón. Rendimiento 64 %. Punto de fusión: 150° C. (Encontrado: C 52.0, H 3.8, S 3.0 %. Calc. para C₄₃H₃₄O₃SP₂AuAg: C 51.8, H 3.5, S 3.2 %. MS (FAB): *m/z* 1457 (2 %), [AgAu₂(PPh₃)₃fspa]; 1409 (1), [S(AuPPh₃)₃]⁺; 1087 (1), [(AuPPh₃)₂fspa]⁺; 998 (10), [M]⁺; 909 (2), [(AgPPh₃)₂fspa]⁻; 721 (100), [(PPh₃)₂Au]⁺; 633 (2), [(PPh₃)₂Ag]⁺; 459 (34), [(PPh₃)Au]⁺ y 369 (9), [(PPh₃)Ag]⁺. IR (cm⁻¹): 1548 m, ν_{as}(COO); 1350 m, ν_{sym}(COO); Δν 198; 1480 f, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dmsod₆): ¹H, δ 7.68 (s, 1H, C(3)H), 6.60 (t, 1H, C(6)H), 7.69 (d, 1H, C(7)H), 7.36-7.56 (m, 31H, C(5)H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 169.1 C(1), 128.6 C(2), 128.7 C(3), 152.8 C(4), 112.1 C(5), 111.7 C(6), 142.5 C(7), 133.6 (d, C_o(Ph₃), J = 15.3), 129.3 (d, C_m(Ph₃), J = 10.7), 131.5 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}: δ 12.7 (s), 35.0 (sa).

[AgAu(PPh₃)₂tspa] (147). [Au(PPh₃)(Htspa)] (0.10 g, 0.15.10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)NO₃ (0.067 g 0.15.10⁻⁴ moles), NaOH (6.20 10⁻³g, 0.15.10⁻⁴ moles), metanol (15 cm³), sólido amarillo. Rendimiento 70 %. Punto de fusión: 165° C. (Encontrado: C 51.3, H 3.5, S 6.6 %. Calc. para C₄₃H₃₅O₂S₂P₂AuAg: C 50.1, H 3.5, S 6.3 %. MS (FAB): *m/z* 1473 (2 %), [AgAu₂(PPh₃)₃tspa]; 1409 (1), [S(AuPPh₃)₃]⁺; 1103 (3), [(AuPPh₃)₂tspa]⁺; 1014 (3), [M]⁺; 721 (100), [(PPh₃)₂Au]⁺; 459 (41), [(PPh₃)Au]⁺ y 369 (6), [(PPh₃)Ag]⁺. IR (cm⁻¹): 1546 mf, ν_{as}(COO); 1356 mf, ν_{sym}(COO); Δν 190; 1479 f, 1435 mf, ν(PPh₃). RMN (dmsod₆): ¹H, δ 8.04 (s, 1H, C(3)H), 7.11 (t, 1H, C(6)H), 7.34-7.60 (m, 32H, C(5)H, C(7)H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 169.5 C(1), 126.3 C(2), 130.8 C(3), 141.4 C(4), 129.8 C(5), 127.5 C(6), 129.0 C(7), 133.7 (d, C_o(Ph₃), J = 14.2), 129.4 (d, C_m(Ph₃), J = 10.3), 131.7 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}: δ 16.3 (s), 35.5 (s). En una de las síntesis se obtuvieron cristales aptos para su resolución mediante difracción de RX de una disolución en acetona que resultaron ser [Au₂(PPh₃)₃tspa] (**147a**).

[AgAu(PPh₃)₂cpa] (148). [Au(PPh₃)(Hcpa)] (0.10 g, 0.16.10⁻⁴ moles), Ag(PPh₃)NO₃ (0.07 g 0.16.10⁻⁴ moles), NaOH (6.49 10⁻³g, 0.16.10⁻⁴ moles), metanol (15 cm³), sólido blanco. Rendimiento 68 %. Punto de fusión: 178° C. (Encontrado: C 51.9, H 3.9, S 3.4 %. Calc. para C₄₃H₃₈O₂SP₂AuAg: C 52.4, H 3.9, S 3.2 %. MS (FAB): *m/z* 985 (3 %), [M]⁺; 897 (3), [(AgPPh₃)₂cpa]⁺; 721 (100), [(PPh₃)₂Au]⁺; 633 (22), [(PPh₃)₂Ag]⁺; 459 (16), [(PPh₃)Au]⁺ y 369 (11), [(PPh₃)Ag]⁺. IR (cm⁻¹): 1566 mf, ν_{as}(COO); 1339 mf, ν_{sym}(COO); Δν 227; 1480 f, 1436 mf, ν(PPh₃). RMN (dmsod₆): ¹H, δ 2.74 (m, 1H, C(4)H₂), 1.55 (m, 2H, C(5) H₂), 1.55 (m, 2H, C(6) H₂), 2.60 (m, 2H, C(7) H₂) 7.27-7.74 (m, 30H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 171.1 C(1), 122.7 C(2), 152.2 C(3), 36.8 C(4), 27.4 C(5), 25.5 C(6), 34.7 C(7), 130.0 (d, C_i(Ph₃), J = 43.9), 133.5 (d, C_o(Ph₃), J = 15.5), 129.1 (d, C_m(Ph₃), J = 10.3), 131.2 C_p(Ph₃); ³¹P {¹H}: δ 16.0 (s), 39.9 (s). Se obtuvieron cristales aptos para su resolución mediante difracción de RX de una disolución en acetona .

La obtención de la estructura [Au₂(PPh₃)₃tspa] (**147a**) nos llevó a analizar la facilidad de los complejos de tipo [(AuPPh₃)₂L] (comentados en el Capítulo 3 de esta memoria) para aceptar más moléculas PPh₃, por lo que se llevó a cabo la reacción de [(AuPPh₃)₂tspa] con PPh₃ en relación molar 1:1.25. La disolución se agita durante 24 horas tras lo cual se filtra y se deja evaporar. De la lenta evaporación se obtienen cristales de [Au₂(PPh₃)₃tspa] (**147b**) aptos para su resolución mediante difracción de RX.

[Au₂(PPh₃)₃tspa] (147b). [(AuPPh₃)₂tspa] (0.06 g, 5.44·10⁻⁵ moles), Ag(PPh₃)NO₃ (0.018 g 6.87·10⁻⁵ moles), metanol (10 cm³), cristales dorados. Rendimiento 65 %. Punto de fusión: 180° C. (Encontrado: C 53.4, H 3.5, S 4.8 %. Calc. para C₆₁H₄₉O₂S₂P₃Au₂: C 53.6, H 3.6, S 4.7 %. MS (FAB): *m/z* 1409 (2), [S(AuPPh₃)₃]⁺; 1103 (5), [(AuPPh₃)₂tspa]⁺; 721 (100), [(PPh₃)₂Au]⁺ y 459 (30), [(PPh₃)Au]⁺. IR (cm⁻¹): 1560 f, *v*_{as}(COO); 1350 m, *v*_{sym}(COO); Δ*v* 210; 1479 f, 1435 mf, *v*(PPh₃). RMN (CDCl₃): ¹H, δ 8.30 (s, 1H, C(3)H), 6.87 (st, 1H, C(6)H), 7.16-7.70 (m, 47H, C(5)H, C(6)H, H(PPh₃)); ¹³C, δ 169.9 C(1), 126.4 C(2), 133.3 C(3), 141.3 C(4), 132.3 C(5), 127.2 C(6), - C(7), 130.5 (d, C_i(Ph₃), J = 46.4), 134.0 (d, C_o(Ph₃), J = 14.4), 129.1 (d, C_m(Ph₃), J = 11.0), 131.2 (d, C_p(Ph₃), J = 2.2). ³¹P {¹H}: δ 27.5 (s), 28.5 (s). Se obtuvieron cristales aptos para su resolución mediante difracción de RX que resultaron ser [Au₂(PPh₃)₃tspa]·MeOH·H₂O (147b·MeOH·H₂O).

9.2.2 Incorporación de Ti y Nb

Se llevó a cabo inicialmente de aductos y de complejos homolépticos que contuvieran tioles sencillos del tipo ^tBuSH o CF₃CH₂SH

Se partió para ello de Ti(NMe₂)₄ y NbCl₅, las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera inerte, se utilizó material de tipo Schlenk, línea de vacío, caja seca, se utilizaron disolventes secos y los tioles fueron desgasificados y secados previo uso.

Las reacciones se esquematizan en la siguiente tabla:

Reacción	Disolvente
Ti(NMe ₂) ₄ + 10 ^t BuSH → [Ti(S ^t Bu) ₄]/[Ti(S ^t Bu) ₃ (NMe ₂)]	Tolueno
Ti(NMe ₂) ₄ + 10 BenzSH → [Ti ₂ (Sbenz) ₉][NH ₂ Me ₂]	Tolueno
Ti(NMe ₂) ₄ + 2 CF ₃ CH ₂ SH → [Ti(CF ₃ CH ₂ S) ₆][NH ₂ Me ₂] ₂	Tolueno
NbCl ₅ + 2 ^t BuSH → NbCl ₅ (^t BuSH) ₂	Tolueno
NbCl ₅ + 2 BenzSH → NbCl ₅ (BenzSH) ₂	Hexano

Sintetizados estos precursores se llevaron a cabo las reacciones de los mismos con AgNO₃.

Estas reacciones se llevan a cabo asimismo, en atmósfera de nitrógeno, utilizando material Schlenk línea de vacío y caja seca. Se esquematizan a continuación.

El precursor Ag(PPh₃)₂NO₃ se preparó tal y como se describe en el capítulo 6 pero añadiendo dos equivalentes de PPh₃ en vez de uno.

	Reacción	Disolvente
1	$[\text{Ti}_2(\text{Sbenz})_9][\text{NH}_2\text{Me}_2] + n \text{AgNO}_3 \rightarrow$	CH_2Cl_2
2	$[\text{Ti}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{S})_6][\text{NH}_2\text{Me}_2]_2 + n \text{AgNO}_3 \rightarrow$	CH_2Cl_2
3	$[\text{Ti}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{S})_6][\text{NH}_2\text{Me}_2]_2 + n \text{AgNO}_3 \rightarrow$	CH_2Cl_2
4	$[\text{Ti}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{S})_6][\text{NH}_2\text{Me}_2]_2 + 2 \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}_4[\text{Ti}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{S})_6][\text{NO}_3]_2$	$\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$
5	$(^t\text{BuSAg})_n + [\text{Ti}(\text{S}^t\text{Bu})_4]/[\text{Ti}(\text{S}^t\text{Bu})_3(\text{NMe}_2)] \rightarrow$	CH_2Cl_2
6	$[\text{Ti}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{S})_6][\text{NH}_2\text{Me}_2]_2 + 2 \text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3 \rightarrow$ $[\text{Ti}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{S})_6][\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2$	CH_2Cl_2
7	$[\text{Ti}_2(\text{Sbenz})_9][\text{NH}_2\text{Me}_2] + \text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3 \rightarrow [\text{Ti}_2(\text{Sbenz})_9][\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$	CH_2Cl_2
8	$\text{NbCl}_5(^t\text{BuSH})_2 + n \text{AgNO}_3 \rightarrow$	CH_2Cl_2
9	$\text{NbCl}_5(\text{BenzSH})_2 + n \text{AgNO}_3 \rightarrow$	CH_2Cl_2

En las reacciones **1**, **2** y **3** se añade en exceso AgNO_3 , sobre una disolución del complejo de titanio en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente y en ausencia de luz. Tras tres días en agitación se añade una capa de hexano sobre la disolución de CH_2Cl_2 y se deja reposar toda la noche. El sólido formado se filtra en atmósfera de nitrógeno obteniéndose un sólido blanco no identificable.

En la reacción **4** se añade AgNO_3 en una proporción 2:1 sobre la disolución del complejo de Ti en una mezcla $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ a temperatura ambiente y en ausencia de luz. Tras tres días en agitación el disolvente se elimina a vacío y el sólido naranja obtenido se lava con acetonitrilo. El resultado analítico concuerda con la fórmula $\text{Ag}_4[\text{Ti}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{S})_6][\text{NO}_3]_2$

Para llevar a cabo la reacción **5** fue precisa la formación previa de $(^t\text{BuSAg})_n$, haciendo reaccionar AgNO_3 en acetonitrilo con $^t\text{BuSH}$ y Et_3N en relación molar 1:1:1; el sólido formado se filtra, se lava con acetonitrilo y se seca a vacío.

En **5** se hace reaccionar $(^t\text{BuSAg})_n$ en relación molar 1.5:1 con $[\text{Ti}(\text{S}^t\text{Bu})_4]/[\text{Ti}(\text{S}^t\text{Bu})_3(\text{NMe}_2)]$ en diclorometano seco. La reacción se lleva a cabo en ausencia de luz. La agitación se mantuvo durante dos horas tras las cuales se filtró la disolución obteniéndose un sólido blanco que se corresponde con el tiolato de plata sin reaccionar. De las aguas madres se obtuvo un sólido naranja no identificable.

En **6** se hace reaccionar $[\text{Ti}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{S})_6][\text{NH}_2\text{Me}_2]_2$ disuelto en CH_2Cl_2 con $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$ en relación molar 1:2. La agitación se mantuvo 24 horas tras lo cual se filtra, obteniéndose un sólido de color marrón cuyo análisis concuerda con $[\text{Ti}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{S})_6][\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]_2$, si bien impurificado con NO_3^- .

3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

La reacción 7 se lleva a cabo añadiendo $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}_3$ en relación molar 1:1 sobre una disolución de $[\text{Ti}_2(\text{Sbenz})_9][\text{NH}_2\text{Me}_2]$ en CH_2Cl_2 tras agitar durante 12 horas en ausencia de luz y en atmósfera de nitrógeno el disolvente se elimina obteniéndose un sólido de color verde cuyo análisis se corresponde con $[\text{Ti}_2(\text{Sbenz})_9][\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2]$.

En las reacciones 8 y 9 se añade en exceso AgNO_3 , sobre una disolución del aducto de Nb en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente y en ausencia de luz. Tras tres días en agitación se añade una capa de hexano sobre la disolución de CH_2Cl_2 y se deja reposar toda la noche. El sólido formado se filtra en atmósfera de nitrógeno obteniéndose un sólido no identificable.

9.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

9.3.1 Determinación de puntos de fusión

Los puntos de fusión se determinaron como se describe en el Capítulo 2 de esta memoria. Los resultados obtenidos se especifican en la síntesis de cada compuesto.

9.3.2 Análisis químico

Se determinaron de acuerdo con lo descrito en el Capítulo 2. Los resultados experimentales obtenidos, junto con los valores teóricos que se requieren para las distintas estequiometrías propuestas, se reflejan en la síntesis de cada compuesto.

9.3.3 Solubilidad

Una vez caracterizados, se estudió la solubilidad de los complejos en disolventes de diferente constante dieléctrica. Los resultados se recogen en la Tabla 9.1.

9.3.4 Espectros de masas

Los espectros FAB se registraron de acuerdo con lo descrito en el Cap.3. Para la identificación de los picos metalados se utilizaron los isótopos ^{197}Au y ^{107}Ag . Los espectros de Electrospray de ion positivo se registraron de acuerdo con lo descrito en el Cap.3. Los resultados obtenidos se especifican en la síntesis de cada compuesto y los espectros se recogen en el apéndice.

9.3.5 Espectroscopia IR

Los espectros IR se registraron como se describe en el Capítulo 2. Los datos de mayor significación se indican en el apartado de síntesis utilizando para la intensidad de las bandas las abreviaturas **mf** = muy fuerte; **f** = fuerte; **m** = media; **d** = débil; **h** = hombro y **a** = ancha. Estos espectros se recogen en el apéndice.

9.3.6 Fluorescencia de RX

Los espectros de fluorescencia se registraron en un espectrómetro de fluorescencia de RX de elementos traza (XRF1) con un tubo sellado de 2.2 Kw con ánodo de Molibdeno como fuente emisora de RX. Los resultados obtenidos se recogen en el apéndice.

Tabla 9.1. Solubilidad de los compuestos **141-148** en algunos disolventes comunes.

Compuesto	Agua	MeOH	EtOH	Acetona	DMSO	CHCl ₃	Et ₂ O
[AgAu(PPh ₃) ₂ pspa]	I	S	S	S	S	S	I
[AgAu(PPh ₃) ₂ Clpspa]	I	S	S	S	S	S	I
[AgAu(PPh ₃) ₂ -o-mpsapa]	I	S	S	S	S	S	I
[AgAu(PPh ₃) ₂ -p-mpsapa]	I	S	S	S	S	S	I
[AgAu(PPh ₃) ₂ -p-hpsapa]	I	PS	PS	PS	PS	PS	I
[AgAu(PPh ₃) ₂ fsapa]	I	S	S	S	S	S	I
[AgAu(PPh ₃) ₂ tspapa]	I	S	S	S	S	S	I
[AgAu(PPh ₃) ₂ cspapa]	I	S	S	S	S	S	I

I = insoluble; PS = parcialmente soluble; S = soluble.

9.3.7 Espectroscopia de RMN

Los espectros de RMN se realizaron como se describe en el Capítulo 3. Los registros espectrales se llevaron a cabo en la Unidad de Resonancia Magnética Nuclear de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela. Los resultados obtenidos se indican en la síntesis de cada compuesto y los espectros se recogen en el apéndice.

9.3.8 Difracción de rayos X

Los datos cristalográficos de los compuestos [AgAu(PPh₃)₂pspa] (**141**), [AgAu(PPh₃)₂-p-mpsapa]· $\frac{2}{3}$ C₃H₆O (**144**· $\frac{2}{3}$ C₃H₆O), [AgAu(PPh₃)₂cspapa] (**148**), [Au₂(PPh₃)₃pspa] (**141a**) y [Au₂(PPh₃)₃tspapa] (**147a**) y [Au₂(PPh₃)₃tspapa]·MeOH·H₂O (**147b**·MeOH·H₂O) se tomaron a 293 K en un difractorómetro Bruker Smart CCD con radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073$ Å). Las medidas se llevaron a cabo en la Unidad de Difracción de RX del CACTI de la Universidad de Vigo.

Un resumen de los datos cristalográficos y de refinamiento más relevantes se recoge en las Tablas 9.2 y 9.3. Se efectuaron correcciones para los efectos de Lorentz, polarización^[1] y absorción.^[2] El análisis estructural se llevó a cabo por métodos

directos.^[3] Los métodos de refinamiento se llevaron a cabo utilizando el programa SHELXL97. Los factores de dispersión atómica y las correcciones de la dispersión anómala para todos los átomos se tomaron en base a la Ref. 4. En las estructuras **144**· $\frac{2}{3}$ C₃H₆O y **147b**·MeOH·H₂O fue necesario aplicar corrección (SQUEEZE)^[5] para eliminar la contribución dispersa de las moléculas de disolvente desordenadas (acetona y, metanol y agua, respectivamente).

Tabla 9.2. Datos cristalográficos para [AgAu(PPh₃)₂pspa] (**141**), [AgAu(PPh₃)₂-*p*-mpspa]· $\frac{2}{3}$ C₃H₆O (**144**· $\frac{2}{3}$ C₃H₆O), [AgAu(PPh₃)₂cpa] (**148**).

Compuesto	[AgAu(PPh ₃) ₂ pspa] (141)	[AgAu(PPh ₃) ₂ - <i>p</i> -mpspa]· $\frac{2}{3}$ C ₃ H ₆ O (144· $\frac{2}{3}$ C ₃ H ₆ O)	[AgAu(PPh ₃) ₂ cpa] (148)
Fórmula empírica	C ₄₅ H ₃₆ AuAgO ₂ P ₂ S	C ₄₈ H ₄₂ AgAuO _{3,66} P ₂ S	C ₄₃ H ₃₈ AgAuO ₂ P ₂ S
Masa molecular	1007.57	1076.21	985.57
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P2(1)/c	P-1	P-1
a (Å)	14.2309(14)	12.742	12.498(3)
b (Å)	16.2755(15)	13.678	12.515(3)
c (Å)	18.5868(18)	15.548	13.894(3)
α (°)		107.64	77.919(4)
β (°)	111.578(2)	98.52	73.641(4)
γ (°)		113.57	77.316(4)
Volumen (Å ³)	4003.3(7)	2251.5	2009.0(7)
Z	4	2	2
Densidad calculada (Mg/m ³)	1.672	1.587	1.629
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	4.318	3.847	4.300
Tamaño del cristal (mm ³)	0.16 x 0.11 x 0.10	0.22 x 0.13 x 0.09	0.27 x 0.24 x 0.14
Intervalo de θ para los datos (°)	1.54-28.06	1.44-28.36	1.55-28.10
Intervalo de los índices	-18 ≤ h ≤ 15, -21 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 24	-16 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 20	-15 ≤ h ≤ 16, -6 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 18
Reflexiones medidas	21998	12197	13412
Reflexiones únicas, R	9002 [R(int) = 0.0903]	8761 [R(int) = 0.1451]	9291 [R(int) = 0.0721]
Final R1, wR2 [I > 2 σ (I)]	0.0622, 0.1107	0.0791, 0.1877	0.0610, 0.1492
(Todos los datos)	0.2013, 0.1368	0.1652, 0.2201	0.1260, 0.1700

Tabla 9.3. Datos cristalográficos para $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_3\text{tspa}]$ (**147a**) y $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_3\text{tspa}] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**147b**·**MeOH**·**H₂O**).

Compuesto	$[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_3\text{tspa}]$ (147a)	$[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_3\text{tspa}] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (147b · MeOH · H₂O)
Fórmula empírica	$\text{C}_{61}\text{H}_{49}\text{Au}_2\text{O}_2\text{P}_3\text{S}_2$	$\text{C}_{65}\text{H}_{55}\text{Au}_2\text{O}_4\text{P}_3\text{S}_2$
Masa molecular	1364.97	1415.02
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P-1	P2(1)/c
a (Å)	12.1302(9)	12.743(3)
b (Å)	12.2504(9)	23.670(5)
c (Å)	20.7061(15)	19.164(4)
α (°)	106.967(2)	90
β (°)	92.765(2)	92.295(4)
γ (°)	111.197(2)	90
Volumen (Å ³)	2702.8(3)	5775(2)
Z	2	4
Densidad calculada (Mg/m ³)	1.677	1.627
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	5.631	5.276
Tamaño del cristal (mm ³)	0.24 x 0.05 x 0.04	0.42 x 0.46 x 0.77
Intervalo de θ para los datos (°)	1.83-28.03	1.72-28.12
Intervalo de los índices	-14 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -27 ≤ l ≤ 20	-15 ≤ h ≤ 16, -29 ≤ k ≤ 30, -23 ≤ l ≤ 24
Reflexiones medidas	15487	30849
Reflexiones únicas, R	10802[R(int) = 0.0563]	12672[R(int) = 0.0948]
Final R1, wR2 [I > 2 σ (I)]	0.0578, 0.1214	0.0641, 0.1431
(Todos los datos)	0.1490, 0.1415	0.1561, 0.1661

9.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los complejos $[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$ se prepararon haciendo reaccionar $\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$, en relación molar 1:1, con el correspondiente complejo $[(\text{AuPPh}_3)(\text{HL})]$ en medio alcalino. El compuesto $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_3\text{tspa}]$ (**147a**) se obtuvo en las correspondientes reacciones de **141.2** y **147** respectivamente.

Los espectros de masas FAB^+ de los complejos muestran en casi todos los casos la señal del ión molecular $[\text{M}]^+$ además de señales de otros fragmentos, que son indicativos de la ruptura de los enlaces Au-S, Au-P, Ag-S y Ag-P.

9.4.1 Fluorescencia de RX

Esta técnica se utilizó para confirmar la presencia de oro y plata en alguno de los complejos preparados antes de ser analizados mediante difracción de RX.

Se analizaron cristales de $[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{pspa}]$ (**141**), $[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{-p-mpspa}]$ (**144**) y $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_3\text{tspa}]$ (**147a**).

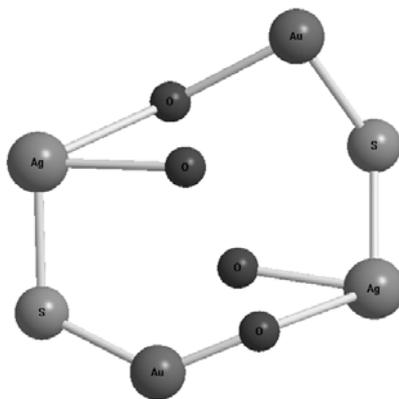
Los resultados muestran la presencia de átomos de Ag y Au en los complejos **141** y **144** mientras que para **147a** sólo se evidencia la presencia de átomos de Au.

9.4.2 Descripción de las estructuras

9.4.2.1 $[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{pspa}]$ (**141**)

La Fig. 9.1 muestra la estructura y el esquema de numeración empleado para el complejo $[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{pspa}]$ (**141**), la Tabla 9.4 muestra los parámetros más significativos de la estructura.

El complejo mixto está formado por unidades tetranucleares $[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{pspa}]_2$ que forman un anillo de ocho miembros $\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{O}_2\text{S}_2$ con un átomo de fósforo unido a cada átomo de Au y Ag (Ver esquema 1). Cada unidad posee un átomo de Ag y un átomo de Au con entornos coordinativos diferentes. El átomo de Au está tricoordinado a un átomo de P, al de S y a uno de los O del grupo carboxilato del mismo fragmento pspa al que pertenece el S al que está unido $[\text{Au-O}(1): 2.570(7) \text{ \AA}]$. El átomo de Ag está tetracoordinado al P al átomo de S al que está coordinado el átomo de Au y a los dos átomos de O del grupo carboxilato de otra unidad pspa $[\text{Ag-O}(1)\#1 2.664(7) \text{ \AA}; \text{Ag-O}(2)\#1 2.486(7) \text{ \AA}]$. La distancia Au-Ag es de $3.2610(10) \text{ \AA}$.



Esquema 1.

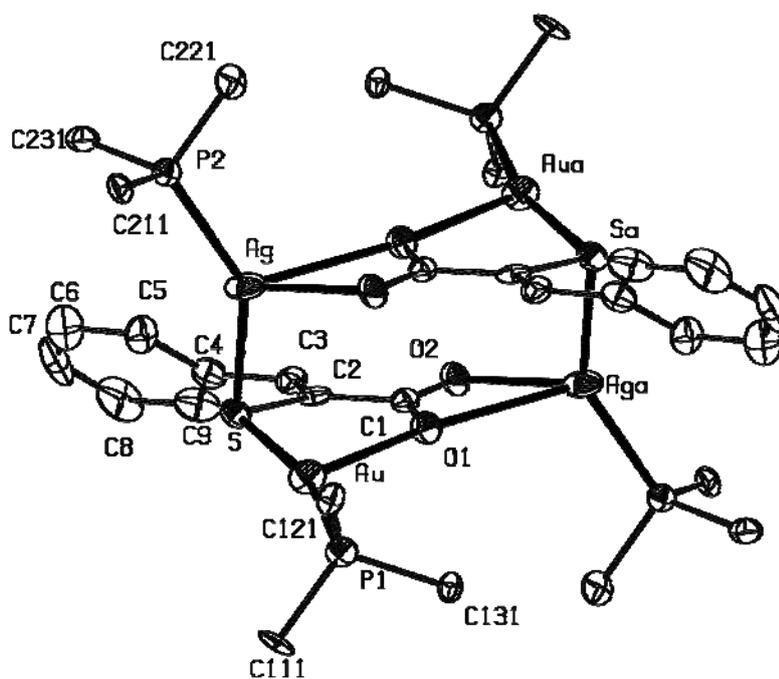


Fig.9.1. Estructura de $[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{pspa}]$ (**141**), (las trifenilfosfinas se representan por sus carbonos *ipso* y los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad).

Tabla 9.4. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) en [AgAu(PPh₃)₂pspa] (**141**).

(a). Entorno de los átomos de Au y Ag

Au-P(1)	2.251(3)	P(1)-Au-S	164.42(11)
Au-S	2.337(3)	P(1)-Au-O(1)	117.83(17)
Au-O(1)	2.570(7)	P(1)-Au-O(2)#1	99.79(14)
Au-O(2)#1	3.322(7)	O(1)-Au-S	77.18(17)
Au-Ag	3.2610(10)	Au-O(1)-Ag(2)#1	155.1(3)
Au-Ag#1	5.1104(12)	Au-S-Ag	85.97(9)
Ag-P(2)	2.365(3)	P(2)-Ag-S	143.15(10)
Ag-S	2.445(3)	P(2)-Ag-O(1)#1	111.61(16)
Ag-O(1)#1	2.664(7)	P(2)-Ag-O(2)#1	105.48(18)
Ag-O(2)#1	2.486(7)	O(2)#1-Ag-S	109.52(17)
		S-Ag-O(1)#1	99.49(16)
		O(1)#1-Ag(2)-O(2)#1	50.5(2)

(b). pspa

S-C(2)	1.779(11)	O(2)-C(1)-O(1)	123.7(10)
O(1)-C(1)	1.263(11)	O(2)-C(1)-C(2)	118.1(10)
O(2)-C(1)	1.232(11)	O(1)-C(1)-C(2)	118.2(10)
C(1)-C(2)	1.494(14)	C(3)-C(2)-C(1)	118.5(10)
C(2)-C(3)	1.338(12)	C(3)-C(2)-S	119.5(9)
C(3)-C(4)	1.463(15)	C(1)-C(2)-S	122.0(8)
		C(2)-C(3)-C(4)	131.7(11)

9.4.2.2 [AgAu(PPh₃)₂-*p*-mpspa]₂·2/3C₃H₆O (**144**·2/3C₃H₆O)

La **Fig. 9.2** muestra la estructura y el esquema de numeración empleado para el complejo [AgAu(PPh₃)₂-*p*-mpspa]₂·2/3C₃H₆O (**144**·2/3C₃H₆O), la **Tabla 9.5** muestra los parámetros más significativos de la estructura.

El complejo está formado también por unidades tetranucleares [AgAu(PPh₃)₂-*p*-mpspa]₂ que forman un anillo de ocho miembros Au₂Ag₂O₂S₂ con un átomo de fósforo unido a cada átomo de Au y Ag, con parámetros ligeramente diferentes a los de **141**.

El átomo de Au está tricoordinado a un átomo de P, al de S y a uno de los O del grupo carboxilato del mismo fragmento *-p-mpspa* al que pertenece el S al que está unido [Au-O(1): 2.484(8) Å], siendo ésta interacción menor a la encontrada en **141**. El átomo de Ag está tetracoordinado al P, al átomo de S al que está coordinado el átomo de Au y a los dos átomos de O del grupo carboxilato de otra unidad *-p-mpspa* [Ag-O(1) 2.337(8) Å; Ag-O(2) 2.558(9) Å], siendo, de nuevo, estas distancias menores a la encontrada en **141**. La distancia Au-Ag es de 3.4293(13) Å.

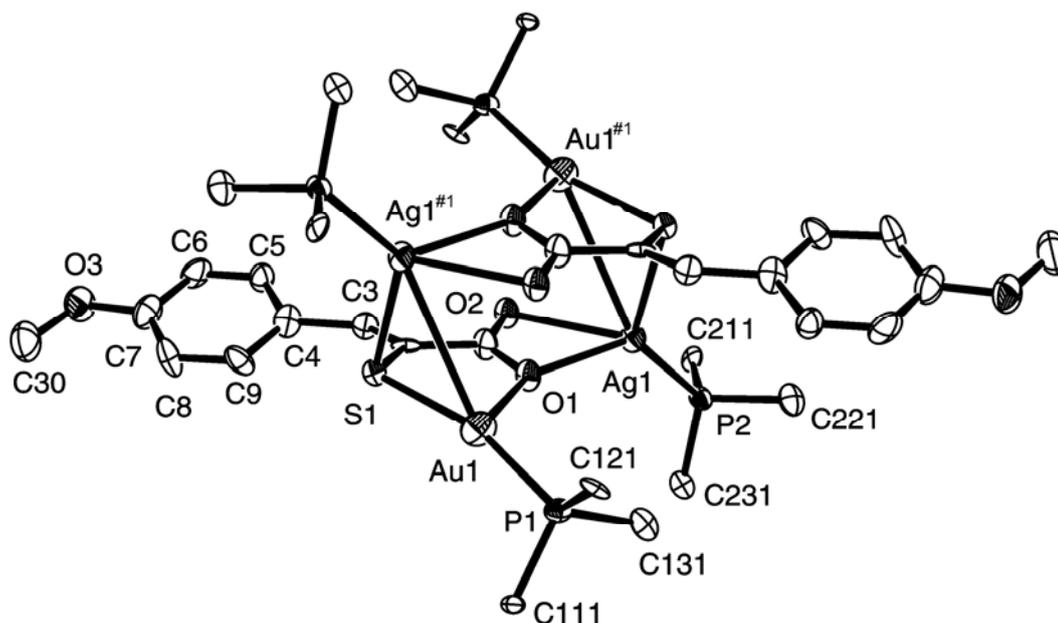


Fig.9.2. Estructura de $[AgAu(PPh_3)_2-p-mpspa]$, (las trifenilfosfinas se representan por sus carbonos *ipso* y los átomos de hidrógeno se han omitido para mayor claridad).

Tabla 9.5. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) en $[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{-}p\text{-mpspa}] \cdot \frac{2}{3}\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ($144 \cdot \frac{2}{3}\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).

(a). Entorno de los átomos de Au y Ag

Au-P(1)	2.282(4)	P(1)-Au-S(1)	164.01(13)
Au-S(1)	2.364(3)	P(1)-Au-O(1)	114.4(2)
Au-O(1)	2.484(8)	Au-S(1)-Ag#1	88.24(11)
Au-Ag#1	3.4293(13)	O(1)-Au-S(1)	78.0(2)
Ag-P(2)	2.375(3)	P(2)-Ag-S(1)#1	128.68(12)
Ag-S#1	2.558(4)	P(2)-Ag-O(1)	128.8(3)
Ag-O(1)	2.337(8)	P(2)-Ag-O(2)	116.9(2)
Ag-O(2)	2.558(9)	O(2)-Ag-S(1)#1	101.3(2)
		S(1)#1-Ag-O(1)	101.3(2)
		O(1)-Ag-O(2)	52.1(3)
		Au-O(1)-Ag	142.3(4)

(b). *-p-mpspa*

S-C(2)	1.744(12)	O(2)-C(1)-O(1)	120.0(13)
O(1)-C(1)	1.234(16)	O(2)-C(1)-C(2)	119.1(12)
O(2)-C(1)	1.259(15)	O(1)-C(1)-C(2)	120.9(11)
C(1)-C(2)	1.519(18)	C(3)-C(2)-C(1)	115.9(11)
C(2)-C(3)	1.342(17)	C(3)-C(2)-S	125.1(11)
C(3)-C(4)	1.497(19)	C(1)-C(2)-S	118.9(9)
		C(2)-C(3)-C(4)	130.7(12)

9.4.2.3 $[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{cpa}]$ (148)

La Fig. 9.3 muestra la estructura de $[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{cpa}]$ con el esquema de numeración empleado y la Tabla 9.6 las distancias (Å) y ángulos de enlace (°) más significativas.

En este caso y a diferencia de las estructuras comentadas anteriormente en este capítulo, la estructura está formada por unidades $[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{cpa}]$, en las que el átomo de Au y el átomo de Ag poseen entornos coordinativos diferentes. El átomo de Au está unido al átomo de S del grupo sulfanil desprotonado y al átomo de P de PPh_3 ; el átomo de Ag está, además, coordinado a un átomo de O del grupo carboxilato con una distancia Ag-O (2.374(8) Å). Esto indica una apreciable interacción, afectando ésta

significativamente a los parámetros estructurales del entorno del metal. El más afectado por la interacción Ag-O es el ángulo S-Ag-P, 159.81(10). Un último aspecto interesante de la estructura en lo que respecta al entorno del metal es la distancia Au(1)-Ag(1) 3.0461(10).

Nótese que esta estructura puede considerarse un fragmento de los tetrámeros discutidos en los casos anteriores. Sin embargo, la coordinación del átomo O(11) a Ag en vez de a Au como sucedía en **141** y **144**· $\frac{1}{2}$ C₃H₆O parece bloquear la posibilidad de dimerización.

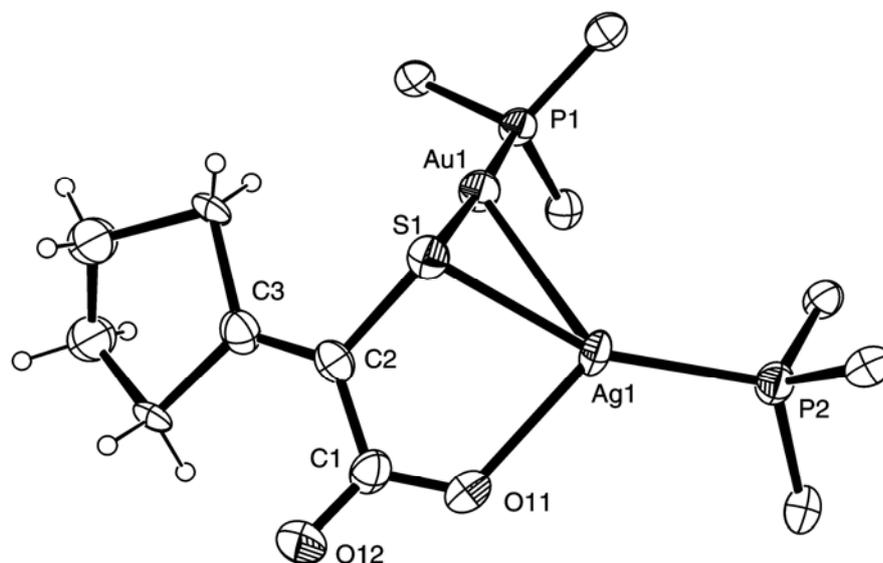


Fig.9.3. Estructura de [AgAu(PPh₃)₂cpa] (**148**), (las trifenilfosfinas se representan por sus carbonos *ipso* para mayor claridad).

Tabla 9.6. Selección de distancias de enlace (Å) y ángulos (°) de [AgAu(PPh₃)₂cpa] (148).

(a). Entorno de los átomos de Au y Ag

S(1)-Au(1)	2.312(3)	P(1)-Au(1)-S(1)	176.79(10)
O(11)-Au(1)	2.374(8)	P(1)-Au(1)-Ag(1)	131.38(7)
Au(1)-P(1)	2.269(3)	S(1)-Au(1)-Ag(1)	51.77(7)
Au(1)-Au(2)	3.0461(10)	Au(1)-S(1)-Ag(1)	79.89(8)
S(1)-Ag(1)	2.430(3)	P(2)-Ag(1)-O(11)	121.8(2)
Ag(1)-P(2)	2.316(3)	P(2)-Ag(1)-S(1)	159.81(10)
O(11)-Ag(1)-S(1)	78.4(2)		
P(2)-Ag(1)-Au(1)	121.06(8)		
O(11)-Ag(1)-Au(1)	100.9(2)		
S(1)-Ag(1)-Au(1)	48.35(6)		

(b). cpa

S(1)-C(2)	1.825(10)	O(12)-C(1)-O(11)	122.4(11)
C(1)-O(12)	1.230(13)	O(12)-C(1)-C(2)	118.0(10)
C(1)-O(11)	1.242(12)	O(11)-C(1)-C(2)	119.6(10)
C(1)-C(2)	1.473(15)	C(3)-C(2)-C(1)	124.7(10)
C(2)-C(3)	1.328(14)	C(3)-C(2)-S(1)	117.6(8)
C(3)-C(4A)	1.64(5)	C(1)-C(2)-S(1)	117.7(8)
C(3)-C(4AB)	1.38(5)	C(2)-C(3)-C(4AB)	132(2)
		C(2)-C(3)-C(4A)	122(2)

9.4.2.4 $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_3\text{tspa}]$ (**147a**) y (**147b**·MeOH·H₂O)

La Fig. 9.4 muestra las estructuras de $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_3\text{tspa}]$ para **147a** (A) y **147b**·MeOH·H₂O (B) con el esquema de numeración empleado y la Tabla 9.8 las distancias (Å) y ángulos de enlace (°) más significativas.

Ambas estructuras presentan el mismo entorno coordinativo aunque con parámetros ligeramente diferentes. La estructura está formada por unidades $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_3\text{tspa}]$ donde están presentes dos átomos de oro, Au1 y Au2, con entornos coordinativos diferentes. Au(1) está enlazado al átomo de S [Au(1)-S(1): 2.732(3) (**147a**) y 2.661(3) Å (**147b**·MeOH·H₂O)], y a 2 átomos de P de 2 grupos PPh₃ [Au(1)-P(1): 2.323(3) (**147a**), 2.316(3) Å (**147b**·MeOH·H₂O); Au(1)-P(2): 2.334(3) (**147a**), 2.316(3) Å (**147b**·MeOH·H₂O)], el otro átomo de oro, Au(2), se coordina al átomo de S [Au(2)-S(1): 2.335(4) (**147a**) y 2.331(3) Å (**147b**·MeOH·H₂O)], y a un átomo de P; [Au(2)-P(3): 2.256(4) (**147a**), 2.253(3) Å (**147b**·MeOH·H₂O)], y, además, presenta una interacción Au-O, [Au(2)-O(1): 2.654(10) (**147a**) y 2.746(11) Å (**147b**·MeOH·H₂O)].

Un último aspecto interesante de la estructura en lo que respecta al entorno del metal es la distancia Au(1)-Au(2) [Au···Au: 3.0471(8) (**147a**) y 3.0935(9) Å (**147b**·MeOH·H₂O)].

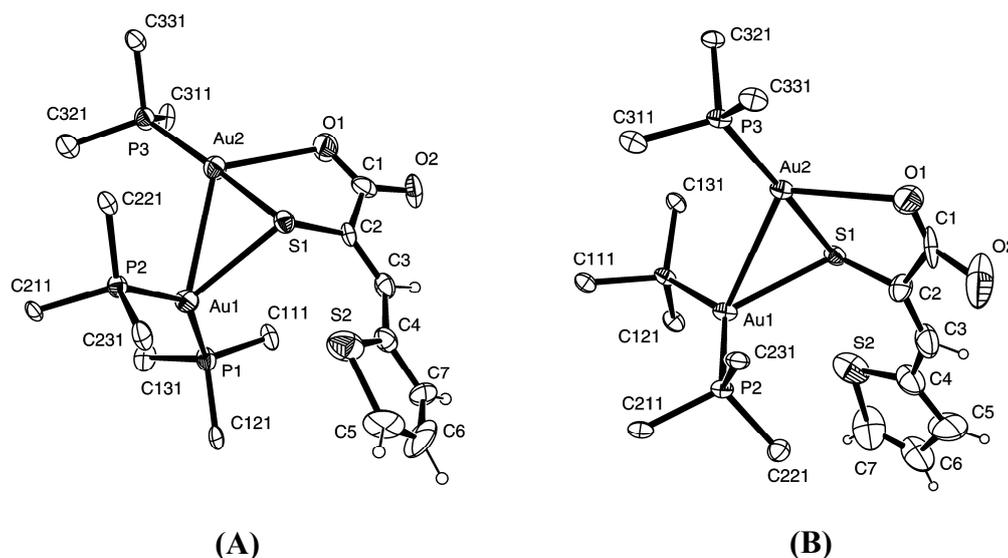


Fig.9.4. Representación de la unidad asimétrica en la estructura de los compuestos **147a** (A) y **147b**·MeOH·H₂O (B). (Las trifenilfosfinas se representan por sus carbonos *ipso* para mayor claridad).

Tabla 9.8. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) en [Au₂(PPh₃)₃tspa] (**147a**) y (**147b**·MeOH·H₂O).

	(147a)	(147b·MeOH·H ₂ O)
(a). Entorno de los átomos de Au		
Au(1)-P(1)	2.323(3)	2.321(3)
Au(1)-P(2)	2.334(3)	2.316(3)
Au(1)-S(1)	2.732(3)	2.661(3)
Au(1)-Au(2)	3.0471(8)	3.0935(9)
Au(2)-P(3)	2.256(4)	2.253(3)
Au(2)-S(1)	2.335(4)	2.331(3)
Au(2)-O(1)	2.654(10)	2.746(11)
P(1)-Au(1)-P(2)	145.51(12)	139.25(11)
P(1)-Au(1)-S(1)	114.34(11)	107.54(10)
P(2)-Au(1)-S(1)	99.40(11)	111.98(10)
P(3)-Au(2)-S(1)	173.76(13)	173.81(11)
P(3)-Au(2)-O(1)	111.1(3)	112.1(3)
S(1)-Au(2)-O(1)	74.4(3)	72.4(3)
(b) tspa		
S(1)-C(2)	1.766(13)	1.764(14)
O(2)-C(1)	1.234(17)	1.24(2)
O(1)-C(1)	1.241(17)	1.204(19)
C(1)-C(2)	1.551(18)	1.53(2)
C(3)-C(2)	1.356(17)	1.33(2)
C(4)-C(3)	1.418(17)	1.51(2)
O(2)-C(1)-O(1)	126.2(15)	127.3(18)
O(2)-C(1)-C(2)	117.1(14)	116.7(18)
O(1)-C(1)-C(2)	116.6(15)	116.0(16)
C(3)-C(2)-C(1)	118.8(13)	116.5(15)
C(3)-C(2)-S(1)	121.5(10)	121.6(13)
C(1)-C(2)-S(1)	119.7(11)	121.7(12)
C(2)-C(3)-C(4)	132.9(13)	132.2(18)

9.4.3 Espectroscopia IR y Raman

Los espectros IR y Raman de los compuestos **141-148** reflejan la bidesprotonación encontrada en las estructuras cristalinas. No presentan la banda SH y las bandas debidas al grupo carboxilato se encuentran modificadas respecto a las que aparecen en los espectros de los ligandos libres; la banda que surge de la tensión asimétrica del grupo carboxilato se sitúa en torno a 1550 cm^{-1} y la simétrica en torno a 1350 cm^{-1} siendo la diferencia $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2^-)$ alrededor de 190 cm^{-1} .

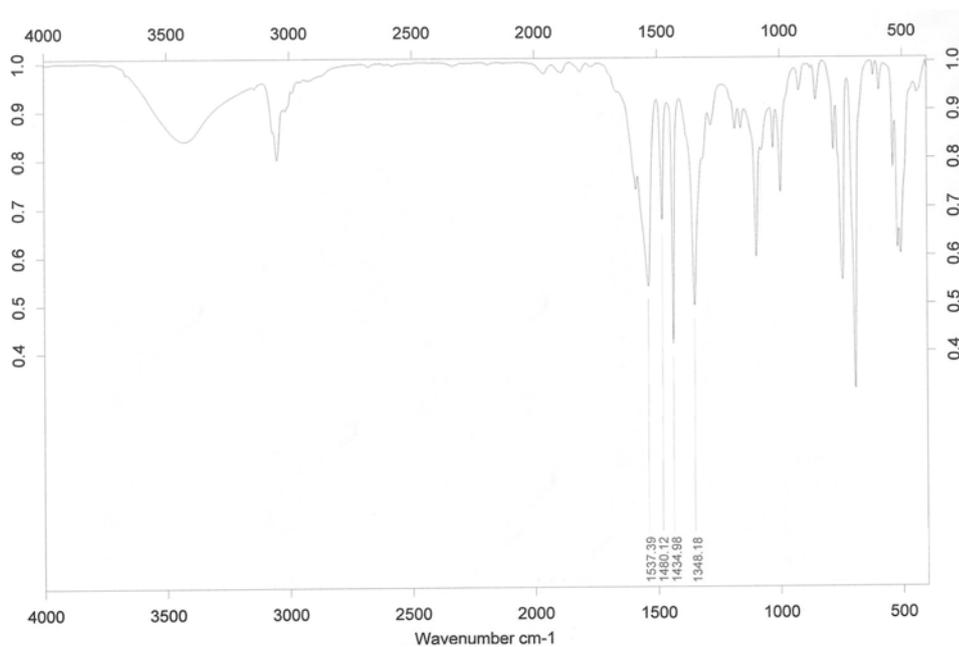


Fig.9.5. Espectro IR de $[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{pspa}]$ (**141**)

Tabla 9.9. Frecuencias IR (cm^{-1}) más significativas para los complejos $[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$.

Compuesto	$\nu_a(\text{CO}_2)$	$\nu_s(\text{CO}_2)$	$\Delta\nu$	$\nu(\text{PPh}_3)$
$[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{pspa}]$	1537 mf	1348 mf	189	1480 f, 1435 mf
$[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{Clpspa}]$	1539 f	1356 mf	189	1478 f, 1434 mf
$[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{-o-mpspa}]$	1542 f	1354 mf	188	1480 f, 1435 mf
$[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{-p-mpspa}]$	1568 m	1350 mf	218	1480 m, 1436 f
$[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{-p-hpspa}]$	1569 m	1355 mf	214	1480 m, 1436 f
$[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{fspa}]$	1548 m	1350 m	198	1480 f, 1435 mf
$[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{tspa}]$	1546 mf	1356 mf	190	1479 f, 1435 mf
$[(\text{AgPPh}_3)_2\text{cpa}]$	1566 mf	1339 mf	227	1480 m, 1436 mf

*mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil.

9.4.4 Espectroscopia de RMN

Los datos de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{31}P para cada uno de los complejos sintetizados, se recogen, en el apartado de síntesis.

9.4.4.1 Espectros de RMN de ^1H

La bidesprotonación del ligando se ve reflejada en los espectros de RMN de ^1H de los complejos, en los que no se observan las señales correspondientes a los grupos SH y CO_2H . Además, las señales correspondientes a $\text{C}(3)\text{H}$, se desplazan a campo alto respecto a sus posiciones en los espectros de los ligandos libres lo que sugiere que la S-coordinación detectada en estado sólido se mantiene en disolución.^[6-9]

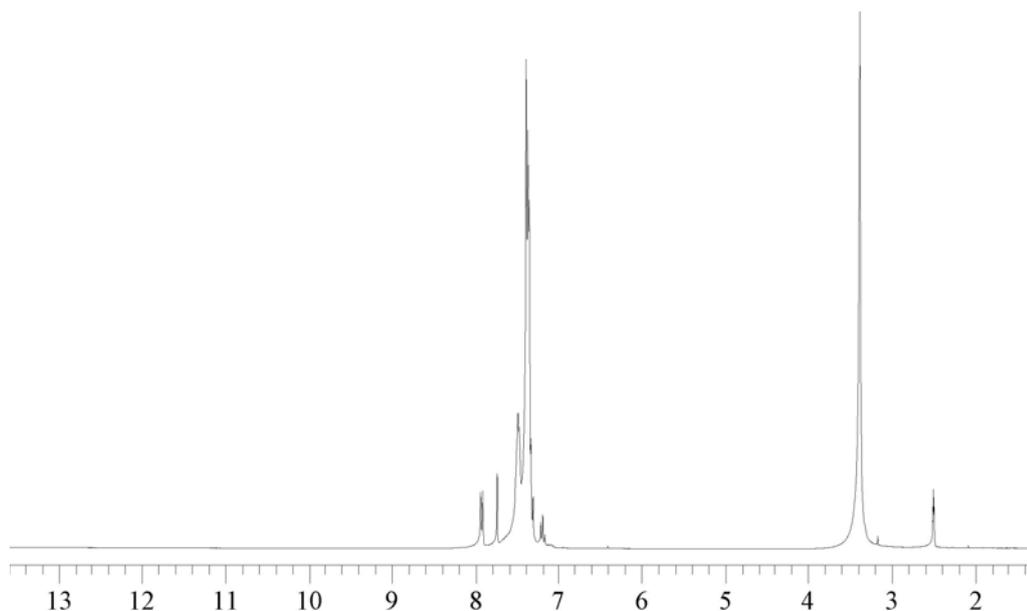


Fig.9.6. Espectro RMN de ^1H de $[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{pspa}]$ (**141**).

9.4.4.2 Espectros de RMN de ^{13}C

En los espectros de RMN de ^{13}C NMR la señal correspondiente a C(3) se encuentra desplazada respecto a su posición en los espectros de los ligandos libres, lo que, de nuevo, corrobora la persistencia del enlace Ag-S en disolución.^[6-9]

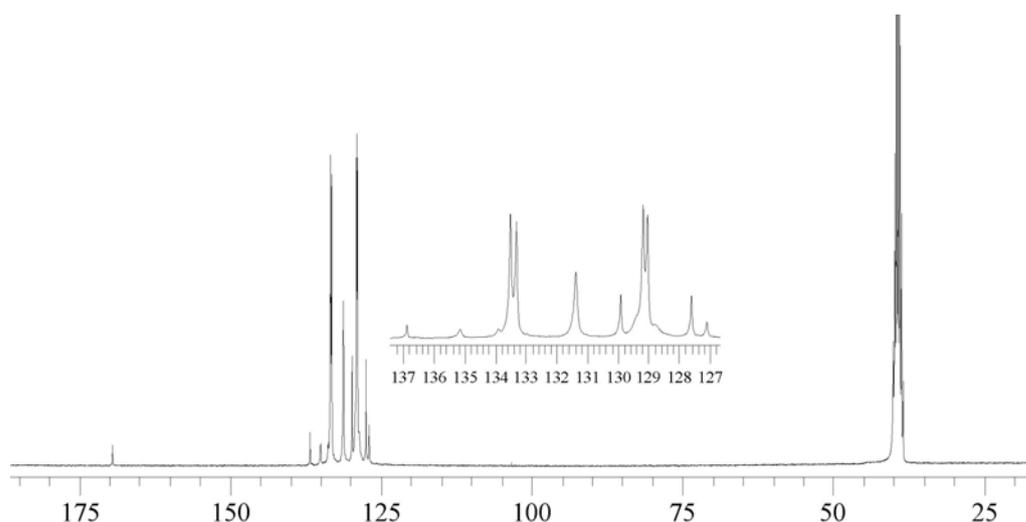
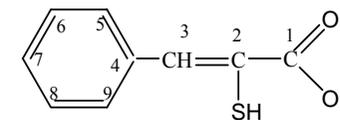


Fig.9.7. Espectro RMN de ^{13}C de $[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{pspa}]$ (**141**).

9.4.4.3 Espectros de RMN de ^{31}P

Los espectros de ^{31}P de los complejos muestran dos señales singletes atribuibles a PPh_3 coordinada. La señal atribuible a la unión Ag-PPh_3 (en torno a 20 ppm) aparece en una posición similar a las encontrados en otros derivados de Ag(I) y trifenilfosfina^[10-15] mientras que, la señal más desapantallada (en torno a 38 ppm) se atribuye a la unión Au-PPh_3 .^[16,17]

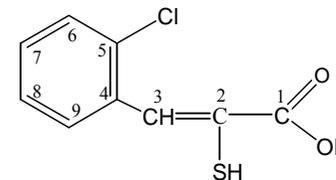
En alguno de los espectros se observa una señal en torno a 29 ppm atribuible a al óxido de trifenilfosfina. En ningún caso se observa la señal correspondiente a PPh_3 libre.

Tabla 9.10. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2pspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H, C(9)H	C(6)H, C(8)H	C(7)H	PPh ₃
^1H	H₂pspa	12.60(1)sa [*]	5.22(1)sa	7.73(1)s	–	7.68(2)d	7.47(2)t	7.39(1)m	–
	[AgAu(PPh₃)₂pspa]	–	–	7.72(1)s	–	7.91(2)d		7.18(1)m	7.32-7.48 (32)m
^{13}C	H₂pspa	167.1	129.5	145.6	134.4	131.3	129.4	130.8	–
	[AgAu(PPh₃)₂pspa]	169.6	128.8	136.9	135.1	133.9	127.1	129.4	C _o , 133.4, d, J=14.4 C _m , 129.1, d, J=10.4 C _p , 131.4, s

^{*} δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, m = multiplete.

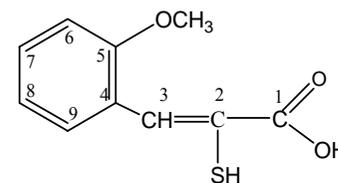
^a CDCl₃

Tabla 9.11. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2Clpspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	PPh_3
^1H	H_2Clpspa	–	–	7.93(1)s	–	–	7.37m	7.37m	7.37m	7.37m	–
	$\text{H}_2\text{Clpspa}^a$	9.49(1)sa	4.46(1)s	8.14(1)s	–	–	7.46(1)d	7.34m	7.34m	7.82(1)d	–
	$[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{Clpspa}]$	–	–	7.78(1)s	–	–	7.17(1)d	7.07(1)st	7.30(1)m	8.22(1)d	7.37-7.56(30)m
^{13}C	$\text{H}_2\text{Clpspa}^a$	170.6	125.5	135.1	134.6	133.5	130.3	130.8	127.2	130.1	–
	$[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{Clpspa}]$	169.6	126.1	132.9	136.0	130.0	128.8	129.5	128.3	128.4	$\text{C}_o, 133.6, d, J=15.2$ $\text{C}_m, 129.2, d, J=10.7$ $\text{C}_p, 131.4, s$

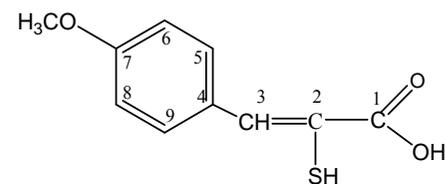
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, st = pseudo triplete, m = multiplete.

^a CDCl_3

Tabla 9.12. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*o*-mpspa y sus complejos.

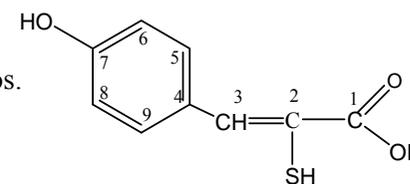
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	OCH ₃	PPh ₃
^1H	H_2 - <i>o</i> -mpspa	13.00(1)sa*	5.01(1)sa	7.92(1)s	–	–	7.70(1)d	7.02(1)t	7.40(1)t	7.08(1)d	3.82(3)s	–
	[AgAu(PPh ₃) ₂ - <i>o</i> -mpspa]	–	–	7.89(1)s	–	–	8.24(1)d	7.18(1)st		6.94 (1)d	3.72(3)s	7.30-7.56(31)m
^{13}C	H_2 - <i>o</i> -mpspa	166.2	128.9	139.5	119.9	157.6	111.1	131.6	122.4	130.4	55.6	–
	[AgAu(PPh ₃) ₂ - <i>o</i> -mpspa]	170.2	128.6	133.8	126.1	157.2	110.6	130.4	119.4	129.9	55.3	C _o , 133.5, d, J=15.5 C _m , 129.2, d, J=11.6 C _p , 131.3, s

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, st = pseudo triplete, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 9.13. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*p*-mpspa y sus complejos.

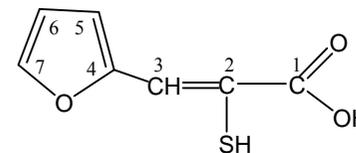
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H, C(9)H	C(6)H, C(8)H	C(7)H	OCH ₃	PPh ₃
^1H	H_2 - <i>p</i> -mpspa	12.90(1)sa*	–	7.90(1)s	–	7.82(2)d	6.94(2)d	–	3.79(3)s	–
	[AgAu(PPh ₃) ₂]- <i>p</i> -mpspa	–	–	7.72(1)s	–	7.96(2)d	6.90(2)d	–	3.71(3)s	7.30-7.56(30)m
^{13}C	H_2 - <i>p</i> -mpspa	167.0	125.6	145.3	126.7	133.5	114.2	161.2	55.7	–
	[AgAu(PPh ₃) ₂]- <i>p</i> -mpspa	166.5	125.1	144.8	126.2	133.0	113.8	160.7	55.3	C _o , 133.6, d, J=15.5 C _m , 129.3, d, J=11.6 C _p , 131.4, s

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 9.14. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*p*-hpspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H, C(9)H	C(6)H, C(8)H	C(7)OH	PPh ₃
^1H	H_2 - <i>p</i> -hpspa	12.80(1)sa*	5.12(1)sa	7.66(1)s	–	7.55(2)d	6.86(2)d	9.96(1)s	–
	[AgAu(PPh ₃) ₂ - <i>p</i> -hpspa]	–	–	7.62(1)s	–	7.86(2)d	6.76(2)d	9.66(1)s	7.33-7.53(30)m
^{13}C	H_2 - <i>p</i> -hpspa	169.9	118.9	132.7	127.2	129.2	115.9	157.5	–
	[AgAu(PPh ₃) ₂ - <i>p</i> -hpspa]	Debido a la baja solubilidad no se pudo determinar su espectro de RMN de ^{13}C							

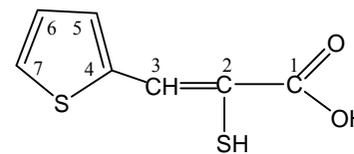
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 9.15. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2fspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	PPh_3
^1H	H_2fspa	12.82(1)sa [*]	–	7.60(1)s	–	7.22(1)d	6.67(1)dd	7.87(1)d	–
	H_2fspa^a	–	4.71(1)sa	7.75(1)s	–	6.90(1)d	6.58(1)t	7.61(1)d	–
	$[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{fspa}]$	–	–	7.68(1)s	–		6.60(1)t	7.69(1)d	7.36-7.56(31)m
^{13}C	H_2fspa	166.4	124.5	132.0	149.9	118.8	113.4	146.8	–
	H_2fspa^a	170.5	118.8	124.3	150.7	116.4	112.7	144.7	–
	$[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{fspa}]$	169.1	128.6	128.7	152.8	112.1	111.7	142.5	$\text{C}_o, 133.6, d, J=15.3$ $\text{C}_m, 129.3, d, J=10.7$ $\text{C}_p, 131.5, s$

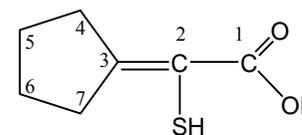
^{*} δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, dd = doblete de dobletes, t = triplete, m = multiplete.

^a CDCl_3

Tabla 9.16. Datos de RMN de ^1H para H_2tspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	PPh_3
^1H	H_2tspa	12.87(1)sa*	–	8.18(1)s	–	7.66(1)d	7.15(1)t	7.87(1)d	–
	$[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{tspa}]$	–	–	8.04(1)s	–		7.11(1)t		7.34-7.60(32)m
^{13}C	H_2tspa	166.6	123.4	140.8	138.0	140.8	127.5	134.6	–
	$[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{tspa}]$	169.5	126.3	130.8	141.4	129.8	127.5	129.0	$\text{C}_o, 133.7, d, J=14.2$ $\text{C}_m, 129.4, d, J=10.3$ $\text{C}_p, 131.7, s$

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, m = multiplete.

Tabla 9 17. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2cpa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)	C(4)H ₂	C(5)H ₂	C(6)H ₂	C(7)H ₂	PPh ₃
^1H	H_2cpa	12.50(1)sa*	–	–	2.66(2)m	1.66(2)m	1.56(2)m	2.55(2)t	–
	$[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{cpa}]$	–	–	–	2.74(2)m	1.55(2)m	1.55(2)m	2.60(2)m	7.27-7.74(30)m
^{13}C	H_2cpa	171.8	120.2	166.9	36.5	27.0	25.5	35.6	–
	$[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{cpa}]$	171.1	122.7	152.2	36.8	27.4	25.5	34.7	C _i ,130.0,d,J=43.9 C _o ,133.5,d,J=15.5 C _m ,129.1,d, J=10.3 C _p ,131.2,s

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, t = triplete, m = multiplete.

Bibliografía

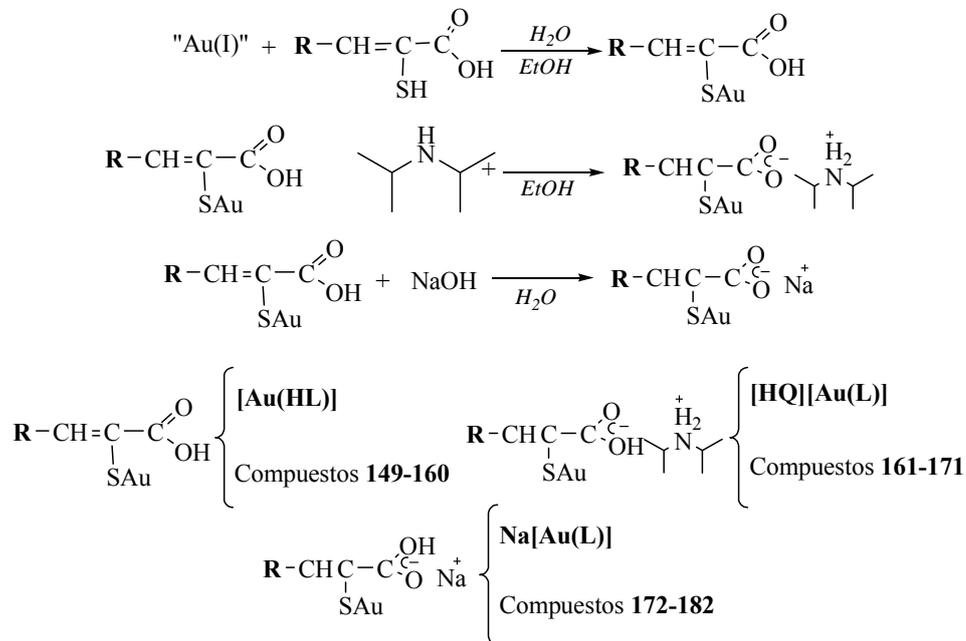
- 1 Bruker Analytical Instrumentation, SAINT:SAX Area Detector Integration, 1996.
- 2 G. M. Sheldrick, SADABS, Version 2.03, University of Göttingen, Germany, 2002.
- 3 G.M. Sheldrick, SHELX-97, Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, 1997.
- 4 International Tables for Crystallography, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 1992.
- 5 A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A46*, 1990, 194-201.
- 6 E. Barreiro, J. S. Casas, M. D. Couce, A. Sánchez, J. Sordo, J. M. Varela y E. M. Vázquez-López, *Dalton Trans.*, 2005, 1711.
- 7 E. Barreiro, J. S. Casas, M. D. Couce, A. Sánchez, J. Sordo, J. M. Varela y E. M. Vázquez-López, *Dalton Trans.*, 2003, 4754.
- 8 J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. D. Couce, N. Playá, U. Russo, A. Sánchez, J. Sordo y J. M. Varela, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 1513.
- 9 J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. D. Couce, M. L. Jorge, U. Russo, A. Sánchez, R. Seoane, J. Sordo y J. M. Varela, *App. Organomet. Chem.*, 2000, **14**, 421.
- 10 E. I. Matosov, Z. A. Starikova, A. I. Janovsky, D. I. Lobanov, I. M. Aladzheva, O. V. Bykhouskaya, J. T. Struchkov, T. A. Mastryukova y M. I. Kabachnik, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **535**, 121.
- 11 R. Usón, M. A. Usón y S. Herrero, *Inorg. Chem.*, 1979, **36**, 5959.
- 12 C. W. Lik, B. J. Liaw, J. C. Wang y T. C. Keng, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 1329.
- 13 Z. Yuan, N. H. Dryden, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Can. J. Chem.*, 1994, **72**, 1605.
- 14 K. Nomiya, R. Noguchi, T. Shigeta, Y. Kondoh, K. Tsuda, K. Ohsawa, N. Chikaraishi-Kasuga y M. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2000, **73**, 1143.
- 15 K. Nomiya, N. C. Kasuga, I. Takamori and K. Tsuda, *Polyhedron*, 1998, **17**, 3519.
- 16 J. D. E. T. Wilton-Ely, A. Schier, N. W. Mitzel y H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 1058.
- 17 K. Nomiya, S. Yamamoto, R. Noguchi, H. Yokoyama, N. Ch. Kasuga, K. Okyamaramand y Ch. Kato, *J. Inorg. Biochem.*, 2003, **95**, 208.

CAPÍTULO 10.

10.1. Disolventes y reactivos	558
10.1.1. Disolventes	558
10.1.2. Reactivos	558
10.2. Síntesis	559
10.2.1. Síntesis de los complejos de tipo [Au(HL)]	559
10.2.2. Síntesis de los complejos de tipo [HQ][Au(L)]	561
10.2.3. Síntesis de los complejos de tipo Na[Au(L)]·H ₂ O	563
10.2.4. Síntesis de los complejos de tipo [Au ₂ L]	565
10.3. Técnicas experimentales	566
10.3.1. Determinación de puntos de fusión	566
10.3.2. Análisis químico	566
10.3.3. Solubilidad	566
10.3.4. Espectroscopia IR	566
10.3.5. Espectroscopia Raman	566
10.3.6. Espectroscopia de RMN	566
10.4. Discusión de resultados	568
10.4.1. Complejos [Au(HL)]	568
10.4.1.1. Espectroscopia IR y Raman	568
10.4.1.2. Espectroscopia de RMN	569
10.4.1.2.1. Espectros de RMN de ¹ H	569
10.4.1.2.2. Espectros de RMN de ¹³ C	570
10.4.2. Complejos [HQ][Au(L)]	570
10.4.2.1. Espectroscopia IR y Raman	570
10.4.2.2. Espectroscopia de RMN	571
10.4.2.2.1. Espectros de RMN de ¹ H	571
10.4.2.2.2. Espectros de RMN de ¹³ C	572
10.4.3. Complejos Na[Au(L)]	572
10.4.3.1. Espectroscopia IR y Raman	572
10.4.3.2. Espectroscopia de RMN	573
10.4.3.2.1. Espectros de RMN de ¹ H	573
10.4.3.2.2. Espectros de RMN de ¹³ C	574
Bibliografía	587

En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de los complejos de oro que no contienen fosfina de los tipos: $R-CH=C(SAu)-COOH$ y $R-CH=C(SAu)-COO^-A^+$, donde A es el catión diisopropilamonio, (HQ), o el catión Na^+ , y que pueden etiquetarse genéricamente como $[Au(HL)]$, $[HQ][Au(L)]$ y $Na[Au(L)]$.

Las reacciones empleadas en su preparación pueden esquematizarse:



Compuesto			R
[Au(HL)]	[HQ][Au(L)]	Na[Au(L)]	
149	161	172	Fenil
150	162	173	2-Clorofenil
151	163	174	2-Metoxifenil
152	164	175	4- Metoxifenil
153	165	176	2-Hidroxifenil
154	166	177	4-Hidroxifenil
155	167	178	3,5diBr-2-Hidroxifenil
156	168	179	Furano
157	169	180	Tiofeno
158	170	181	2-Piridin
159	-	-	Ferroceno
160 ^a	171 ^a	182 ^a	Ciclopentanona
^a R=C(SAu)-COOH	^a [HQ][R=C(SAu)COO]	^a Na[R=C(SAu)COO]	

3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

10.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS

10.1.1 Disolventes

Metanol 99.5% (Panreac)
Etanol absoluto (Panreac)
Agua Destilada
Éter dietílico 99.5% (Panreac)
Acetona 99.5% (Panreac)
Dimetil sulfóxido deuterado (SDS)
Dimetil sulfóxido (Scharlau)
Cloroformo (Normasolv)
Cloroformo deuterado (SDS)
Dimetilformamida (Normasolv)

10.1.2 Reactivos

Tetraclorato sódico dihidratado 99% (Aldrich)
2-2' Tiodietanol (Tiodiglicol) 99% (Aldrich)
Hidróxido Sódico 98% (lentejas) (Analema)
Diisopropilamina 99.0% (Aldrich)

10.2 SÍNTESIS

10.2.1 Síntesis de los complejos de tipo $[\text{Au}(\text{HL})]$

Estos compuestos se prepararon añadiendo tiodiglicol (relación molar 3:1) de forma lenta y con agitación sobre una disolución acuosa de tetracloaurato sódico enfriada en un baño de hielo, hasta que el color anaranjado de la disolución desaparece. Esta disolución contiene $\text{AuCl}(\text{tiodiglicol})$ y se etiquetó en la pág. 463 como “Au(I)”. Sobre esta disolución se añade la cantidad estequiométrica del ácido sulfanilcarboxílico correspondiente (H_2L) disuelto en etanol. Después de agitar durante una 1h. a temperatura ambiente, el sólido obtenido se filtró o se centrifugó, se lavó con etanol, agua destilada y éter y se secó a vacío.

[Au(Hpspa)] (149). H_2pspa (0.07 g, $3.8 \cdot 10^{-4}$ moles), $\text{AuCl}_4\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.15 g, $3.8 \cdot 10^{-4}$ moles), tiodiglicol (0.11 cm^3), etanol (3 cm^3), H_2O (5 cm^3), sólido amarillo. Rendimiento: 75 %. Punto de fusión: 190° C. (Encontrado: C 28.5, H 1.7, S 8.7 %. Calc. para $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{SAu}$: C 28.7, H 1.9, S 8.5 %). IR (cm^{-1}): 1680 mf, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1446 f, $\delta(\text{OH})$; 1253 mf, $\nu(\text{C}-\text{O})$. RMN ($\text{dmsO}-d_6$): ^1H , δ 13.14 (s, 1H, C(1)OH), 7.84 (s, 1H, C(3)H), 7.67 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 7.41 (st, 2H, C(6)H, C(8)H), 7.28 (m, 1H, C(7)H); ^{13}C , δ 166.0 C(1), 128.8 C(2), 144.3 C(3), 133.7 C(4), 130.6 C(5) y C(9), 128.3 C(6) y C(8), 129.9 C(7).

[Au(HClpspa)] (150). H_2Clpspa (0.08 g, $3.8 \cdot 10^{-4}$ moles), $\text{AuCl}_4\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.15 g, $3.8 \cdot 10^{-4}$ moles), tiodiglicol (0.11 cm^3), etanol (3 cm^3), H_2O (5 cm^3), sólido amarillo. Rendimiento: 84 %. Punto de fusión: 183° C. (Encontrado: C 26.6, H 1.3, S 7.5 %. Calc. para $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{SClAu}$: C 26.3, H 1.5, S 7.8 %). IR (cm^{-1}): 1689 mf, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1436 f, $\delta(\text{OH})$; 1247 f, $\nu(\text{C}-\text{O})$. RMN ($\text{dmsO}-d_6$): ^1H , δ 13.53 (sa, 1H, C(1)OH), 7.86 (s, 1H, C(3)H), 7.46 (d, 1H, C(6)H), 7.31 (st, 2H, C(7)H), 7.38 (st, 2H, C(8)H), 7.61 (d, 1H, C(9)H); ^{13}C , δ 166.6 C(1), 127.8 C(2), 139.7 C(3), 132.5 C(4), 133.5 C(5), 130.7 C(6), 131.3 C(7), 126.9 C(8), 129.3 C(9).

[Au(H-*o*-mpspa)] (151). H_2 -*o*-mpspa (0.08 g, $3.8 \cdot 10^{-4}$ moles), $\text{AuCl}_4\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.15 g, $3.8 \cdot 10^{-4}$ moles), tiodiglicol (0.11 cm^3), etanol (3 cm^3), H_2O (5 cm^3), sólido amarillo claro. Rendimiento: 77 %. Punto de fusión: 203° C. (Encontrado: C 29.2, H 2.5, S 8.0 %. Calc. para $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{SAu}$: C 29.6, H 2.2, S 7.9 %). IR (cm^{-1}): 1685 mf, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1463 f, $\delta(\text{OH})$; 1249 mf, $\nu(\text{C}-\text{O})$. RMN ($\text{dmsO}-d_6$): ^1H , δ 13.15 (sa, 1H, C(1)OH), 8.00 (s, 1H, C(3)H), 7.70 (d, 1H, C(6)H), 6.97 (st, 1H, C(7)H), 7.40 (t, 1H, C(8)H), 7.05 (d, 1H, C(9)H), 3.79 (s, 3H, OCH_3); ^{13}C , δ 167.1 C(1), 128.8 C(2), 139.4 C(3), 122.3 C(4), 157.5 C(5), 111.1 C(6), 131.6 C(7), 119.8 C(8), 130.3 C(9), 55.5 C(OCH_3)).

[Au(H-*p*-mpspa)] (152). H_2 -*p*-mpspa (0.08 g, $3.8 \cdot 10^{-4}$ moles), $\text{AuCl}_4\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.15 g, $3.8 \cdot 10^{-4}$ moles), tiodiglicol (0.11 cm^3), etanol (3 cm^3), H_2O (5 cm^3), sólido amarillo. Rendimiento: 92 %. Punto de fusión: 215° C. (Encontrado: C 29.5, H 2.2, S 7.5 %. Calc. para $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{SAu}$: C 29.6, H 2.2, S 7.9 %). IR (cm^{-1}): 1674 mf, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1438 m, $\delta(\text{OH})$; 1256 mf a, $\nu(\text{C}-\text{O})$. RMN

(dms o -d $_6$): ^1H , δ 13.10 (sa, 1H, C(1)OH), 7.79 (s, 1H, C(3)H), 7.83 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.95 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 3.80 (s, 3H, OCH $_3$); ^{13}C , δ 166.5 C(1), 125.1 C(2), 144.8 C(3), 126.2 C(4), 133.0 C(5) y C(9), 113.8 C(6) y C(8), 160.7 C(7), 55.3 C(OCH $_3$).

[Au(H-*o*-hpspa)] (153). H $_2$ -*o*-hpspa (0.07 g, $3.8 \cdot 10^{-4}$ moles), AuCl $_4$ Na \cdot 3H $_2$ O (0.15 g, $3.8 \cdot 10^{-4}$ moles), tioglicol (0.11 cm 3), etanol (3 cm 3), H $_2$ O (5 cm 3), sólido naranja. Rendimiento: 91 %. Punto de fusión: 190° C. (Encontrado: C 27.6, H 1.8, S 8.6 %. Calc. para C $_9$ H $_7$ O $_3$ SAu: C 27.6, H 1.8, S 8.2 %). IR (cm $^{-1}$) 1686 mf, ν (C=O); 1452 f, δ (OH); 1250 mf, ν (C-O). RMN (dms o -d $_6$): ^1H , δ 13.16 (sa, 1H, C(1)OH), 7.97 (s, 1H, C(3)H), 9.99 (s, 1H, C(5)OH), 7.84 (d, 1H, C(6)H), 7.10 (st, 1H, C(7)H), 6.82 (st, 1H, C(8)H), 7.75 (d, 1H, C(9)H); ^{13}C , δ 167.5 C(1), 121.4 C(2), 139.0 C(3), 123.2 C(4), 156.0 C(5), 115.4 C(6), 131.1 C(7), 118.2 C(8), 130.9 C(9).

[Au(H-*p*-hpspa)] (154). H $_2$ -*p*-hpspa (0.07 g, $3.8 \cdot 10^{-4}$ moles), AuCl $_4$ Na \cdot 3H $_2$ O (0.15 g, $3.8 \cdot 10^{-4}$ moles), tioglicol (0.11 cm 3), etanol (3 cm 3), H $_2$ O (5 cm 3), sólido naranja. Rendimiento: 65 %. Punto de fusión: 205° C. (Encontrado: C 27.5, H 2.0, S 8.2 %. Calc. para C $_9$ H $_7$ O $_3$ SAu: C 27.6, H 1.8, S 8.2 %). IR (cm $^{-1}$): 1675 mf, ν (C=O); 1433 m, δ (OH); 1245 f a, ν (C-O). RMN (dms o -d $_6$): ^1H , δ 12.91 (sa, 1H, C(1)OH), 7.74 (s, 1H, C(3)H), 7.77 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.77 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 10.18 (s, 1H, C(7)OH); ^{13}C , δ 166.7 C(1), 123.6 C(2), 145.4 C(3), 124.7 C(4), 133.4 C(5) y C(9), 115.3 C(6) y C(8), 159.7 C(7).

[Au(H-diBr-*o*-hpspa)] (155). H $_2$ diBr-*o*-hpspa (0.13 g, $3.8 \cdot 10^{-4}$ moles), AuCl $_4$ Na \cdot 3H $_2$ O (0.15 g, $3.8 \cdot 10^{-4}$ moles), tioglicol (0.11 cm 3), etanol (3 cm 3), H $_2$ O (5 cm 3), sólido amarillo. Rendimiento: 83 %. Punto de fusión: 238° C. (Encontrado: C 19.8, H 0.8, S 5.5 %. Calc. para C $_9$ H $_5$ O $_3$ SBr $_2$ Au: C 19.6, H 0.9, S 5.8 %). IR y Raman (cm $^{-1}$): 1690 mf, ν (C=O); 1448 mf, 1436 m (R), δ (OH); 1255 mf, 1259 m (R), ν (C-O). RMN (dms o -d $_6$): ^1H , δ 13.30 (sa, 1H, C(1)OH), 7.87 (s, 1H, C(3)H), 9.95 (sa, 1H, C(5)OH), 7.75 (s, 1H, C(7)H), 7.59 (s, 1H, C(9)H); ^{13}C , δ 166.7 C(1), 126.5 C(2), 132.1 C(3), 127.0 C(4), 151.3 C(5), 112.8 C(6), 137.4 C(7), 110.6 C(8), 135.1 C(9).

[Au(Hfspa)] (156). H $_2$ fspa (0.06 g, $3.8 \cdot 10^{-4}$ moles), AuCl $_4$ Na \cdot 3H $_2$ O (0.15 g, $3.8 \cdot 10^{-4}$ moles), tioglicol (0.11 cm 3), etanol (3 cm 3), H $_2$ O (5 cm 3), sólido marrón. Rendimiento: 86 %. Punto de fusión: 182° C. (Encontrado: C 22.8, H 1.4, S 8.5 %. Calc. para C $_7$ H $_5$ O $_3$ SAu: C 23.0, H 1.4, S 8.8 %). IR y Raman (cm $^{-1}$): 1663 mf, ν (C=O); 1466 mf, 1461 mf (R), δ (OH); 1281 mf a, 1291 f (R), ν (C-O). RMN (dms o -d $_6$): ^1H , δ 12.97 (sa, 1H, C(1)OH), 7.61 (s, 1H, C(3)H), 7.25 (d, 1H, C(5)H), 6.68 (m, 1H, C(6)H), 7.89 (d, 1H, C(7)H); ^{13}C , δ 165.9 C(1), 124.0 C(2), 131.5 C(3), 149.4 C(4), 118.4 C(5), 113.0 C(6), 146.3 C(7).

[Au(Htspa)] (157). H $_2$ tspa (0.07 g, $3.8 \cdot 10^{-4}$ moles), AuCl $_4$ Na \cdot 3H $_2$ O (0.15 g, $3.8 \cdot 10^{-4}$ moles), tioglicol (0.11 cm 3), etanol (3 cm 3), H $_2$ O (5 cm 3), sólido verde. Rendimiento: 85 %. Punto de fusión: 207° C. (Encontrado: C 22.3, H 1.2, S 16.5 %. Calc. para C $_7$ H $_5$ O $_2$ S $_2$ Au: C 22.0, H 1.3, S 16.8 %). IR (cm $^{-1}$): 1674 mf, ν (C=O); 1408 f, δ (OH); 1270 mf, ν (C-O). RMN (dms o -d $_6$): ^1H , δ 12.57 (sa, 1H, C(1)OH), 8.19 (s, 1H, C(3)H), 7.67 (d, 1H, C(5)H), 7.17 (st, 1H, C(6)H), 7.89 (d, 1H, C(7)H); ^{13}C , δ 166.1 C(1), 123.0 C(2), 137.6 C(3), 137.6 C(4), 140.3 C(5), 127.1 C(6), 134.2 C(7).

[Au(H-*o*-pyspa)] (158). H $_2$ -*o*-pyspa (0.07 g, $3.8 \cdot 10^{-4}$ moles), AuCl $_4$ Na \cdot 3H $_2$ O (0.15 g, $3.8 \cdot 10^{-4}$ moles), tioglicol (0.11 cm 3), etanol (3 cm 3), H $_2$ O (5 cm 3), sólido amarillo claro. Rendimiento: 85 %. Punto de fusión: 190° C. (Encontrado: C 25.4, H 1.5, N 3.4, S 8.3 %. Calc. para C $_8$ H $_6$ O $_2$ SNAu: C 29.6, H 2.2, N 3.7, S 8.0 %). IR (cm $^{-1}$): 1694 f, ν (C=O); 1466 m sa, δ (OH);

1250mf, $\nu(\text{C}=\text{O})$. RMN (dmso- d_6): ^1H , δ - (s, 1H, C(1)OH), 7.00 (s, 1H, C(3)H), 8.30 (d, 1H, C(5)H), 8.10 (st, 1H, C(6)H), 7.22 (st, 1H, C(7)H), 8.55 (d, 1H, C(8)H); ^{13}C , δ 165.1 C(1), 136.0 C(2), 134.1 C(3), 154.5 C(4), 150.0 C(5), 134.0 C(6), 121.0 C(7), 124.0 C(8).

[Au(Hferspa)] (159). H_2ferspa (0.07 g, $2.5 \cdot 10^{-4}$ moles), $\text{AuCl}_4\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.10 g, $2.5 \cdot 10^{-4}$ moles), tioglicol (0.07 cm^3), etanol (2 cm^3), H_2O (4 cm^3), sólido rojo. Rendimiento: 82 %. Punto de fusión: 211° C. Encontrado: C 32.4, H 2.1, S 6.7 %. Calc. para $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SFeAu}$: C 32.2, H 2.3, S 6.6 %. IR (cm^{-1}): 1681 mf, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1413 m, $\delta(\text{OH})$; 1264 f a, $\nu(\text{C}=\text{O})$. RMN (dmso- d_6): ^1H , δ 12.70 (sa, 1H, C(1)OH), 7.75 (s, 1H, C(3)H), 4.53 (s, 2H, C(5)H, C(8)H), 4.91 (s, 2H, C(6)H, C(7)H), 4.16 (s, 5H, Cp); ^{13}C , δ 160.6 C(1), 121.8 C(2), 147.5 C(3), 76.3 C(4), 71.2 C(5) y C(8), 71.5 C(6) y C(7), 69.3 C(Cp).

[Au(Hcpa)] (160). H_2cpa (0.06 g, $3.8 \cdot 10^{-4}$ moles), $\text{AuCl}_4\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.15 g, $3.8 \cdot 10^{-4}$ moles), tioglicol (0.11 cm^3), etanol (3 cm^3), H_2O (5 cm^3), sólido marrón. Rendimiento: 80 %. Punto de fusión: 207° C. (Encontrado: C 23.5, H 2.6, S 9.3 %. Calc. para $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{SAu}$: C 23.7, H 2.6, S 9.0 %). IR (cm^{-1}): 1668 mf, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1413 mf, $\delta(\text{OH})$; 1274 mf, $\nu(\text{C}=\text{O})$. RMN (dmso- d_6): ^1H , δ 12.52 (sa, 1H, C(1)OH), 2.67 (m, 2H, C(4)H₂), 1.67 (m, 2H, C(5)H₂), 1.57 (m, 2H, C(6)H₂), 2.56 (m, 2H, C(7)H₂); ^{13}C , δ 171.3 C(1), 119.7 C(2), 166.5 C(3), 36.0 C(4), 26.5 C(5), 25.0 C(6), 35.0 C(7).

10.2.2 Síntesis de los complejos de tipo [HQ][Au(L)]

Estos compuestos se prepararon añadiendo diisopropilamina [Q] en relación molar 1:1 sobre la correspondiente suspensión del complejo [Au(HL)] en etanol. Después de agitar 24h. a temperatura ambiente, el sólido obtenido se filtró y se secó a vacío. No fue posible aislar el complejo [HQ][Au(ferspa)].

[HQ][Au(pspa)] (161). [Au(Hpspa)] (0.08 g, $2.0 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.03 cm^3 , $2.0 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (9 cm^3), sólido blanco. Rendimiento: 75 %. Punto de fusión: 207° C. (Encontrado: C 37.5, H 4.2, S 6.5, N 2.8 %. Calc. para $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{SNAu}$: C 37.7, H 4.6, S 6.7, N 2.9 %). IR (cm^{-1}): 1629 f, $\nu(\text{NH}_2^+)$; 1569 f, $\nu_a(\text{COO})$; 1345 mf, $\nu_s(\text{COO})$. RMN (dmso- d_6): ^1H , δ 7.60 (s, 1H, C(3)H), 7.42 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 7.33 (st, 2H, C(6)H, C(8)H), 7.20 (m, 1H, C(7)H), 1.19 (d, 12H, [Q]CH₃), 3.23 (m, 2H, [Q]CH), - (s, 2H, [Q]NH₂⁺); ^{13}C , δ 171.9 C(1), 127.4 C(2), 143.0 C(3), 136.8 C(4), 130.3 C(5) y C(9), 128.2 C(6) y C(8), 129.6 C(7), 46.1 CH[HQ], 19.6 CH₃[HQ].

[HQ][Au(Clpspa)] (162). [Au(HClpspa)] (0.05 g, $1.6 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.02 cm^3 , $1.6 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (6 cm^3), sólido blanco. Rendimiento: 88 %. Punto de fusión: 179° C. (Encontrado: C 34.9, H 4.2, S 6.4, N 2.8 %. Calc. para $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{SNClAu}$: C 35.2, H 4.1, S 6.3, N 2.7 %). IR (cm^{-1}): 1623 mf, $\nu(\text{NH}_2^+)$; 1570 mf a, $\nu_a(\text{COO})$; 1346 mf, $\nu_s(\text{COO})$. RMN (dmso- d_6): ^1H , δ 7.66 (s, 1H, C(3)H), 7.40 (d, 1H, C(6)H), 7.13 (m, 1H, C(7)H, C(8)H), 7.47 (d, 1H, C(9)H), 1.21 (d, 12H, [Q]CH₃), 3.29 (m, 2H, [Q]CH), 9.10 (s, 2H, [Q]NH₂⁺); ^{13}C , δ 171.8 C(1), 125.8 C(2), 136.5 C(3), 135.1 C(4), 134.3 C(5), 130.2 C(6), 131.0 C(7), 136.6 C(8), 128.9 C(9), 45.8 CH[HQ], 19.2 CH₃[HQ].

[HQ][Au(-o-mpspa)] (163). [Au(H-o-mpspa)] (0.07 g, $1.7 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.03 cm^3 $1.7 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (8 cm^3), sólido beige. Rendimiento: 66 %. Punto de fusión: 177° C . (Encontrado: C 37.4, H 4.5, S 6.8, N 2.5 %. Calc. para $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{SNAu}$: C 37.9, H 4.8, S 6.3, N 2.8 %). IR (cm^{-1}): 1620 mf, $\nu(\text{NH}_2^+)$; 1565 mf, $\nu_a(\text{COO})$; 1346 mf, $\nu_s(\text{COO})$. RMN (dms O-d_6): ^1H , δ 7.53 (s, 1H, C(3)H), 7.67 (d, 1H, C(6)H), 6.90 (m, 2H, C(7)H y C(9)H), 7.15 (st, 1H, C(8)H), 3.75 (s, 3H, OCH_3), 1.21 (d, 12H, [Q] CH_3), 3.24 (m, 2H, [Q]CH), 8.80 (s, 2H, [Q] NH_2^+); ^{13}C , δ 168.7 C(1), 129.0 C(2), 137.3 C(3), 125.0 C(4), 156.8 C(5), 110.5 C(6), 133.4 C(7), 119.3 C(8), 130.6 C(9), 55.1 C(OCH_3), 45.5 CH[HQ], 19.0 CH_3 [HQ].

[HQ][Au(-p-mpspa)] (164). [Au(H-p-mpspa)] (0.07 g, $1.7 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.03 cm^3 $1.7 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (8 cm^3), sólido naranja pálido. Rendimiento: 67 %. Punto de fusión: 198° C . (Encontrado: C 37.9, H 4.6, S 6.2, N 2.6 %. Calc. para $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{SNAu}$: C 37.9, H 4.8, S 6.3, N 2.8 %). IR y Raman (cm^{-1}): 1627 m, $\nu(\text{NH}_2^+)$; 1570 mf, 1568 mf a (R), $\nu_a(\text{COO})$; 1348 mf, 1330 m a (R), $\nu_s(\text{COO})$. RMN (dms O-d_6): ^1H , δ 7.41 (s, 1H, C(3)H), 7.66 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.88 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 3.70 (s, 3H, OCH_3), 1.22 (d, 12H, [Q] CH_3), 3.24 (m, 2H, [Q]CH), 9.09 (s, 2H, [Q] NH_2^+); ^{13}C , δ 169.0 C(1), 114.2 C(2), 134.9 C(3), 131.1 C(4), 131.4 C(5) y C(9), 113.2 C(6) y C(8), 158.5 C(7), 54.9 C(OCH_3), 45.5 CH[HQ], 19.1 CH_3 [HQ].

[HQ][Au(-o-hpspa)] (165). [Au(H-o-hpspa)] (0.06 g, $1.6 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.017 cm^3 $1.6 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (7 cm^3), sólido naranja pálido. Rendimiento: 70 %. Punto de fusión: 192° C . (Encontrado: C 36.3, H 4.2, S 6.6, N 2.6 %. Calc. para $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{SNAu}$: C 36.5, H 4.5, S 6.5, N 2.8 %). IR (cm^{-1}): 1600 mf, $\nu(\text{NH}_2^+)$; 1558 mf, $\nu_a(\text{COO})$; 1350 mf, $\nu_s(\text{COO})$. RMN (dms O-d_6): ^1H , δ 7.70 (s, 1H, C(3)H), 8.52 (s, 1H, C(5)OH), 6.86 (d, 1H, C(6)H), 7.05 (st, 1H, C(7)H), 6.68 (st, 1H, C(8)H), 7.87 (d, 1H, C(9)H), 3.21 (d, 12H, [Q] CH_3), 1.20 (m, 2H, [Q]CH), - (s, 2H, [Q] NH_2^+); ^{13}C , δ 171.3 C(1), 122.3 C(2), 136.6 C(3), 128.2 C(4), 155.7 C(5), 115.0 C(6), 131.3 C(7), 118.6 C(8), 131.5 C(9), 45.5 CH[HQ], 18.7 CH_3 [HQ].

[HQ][Au(-p-hpspa)] (166). [Au(H-p-hpspa)] (0.05 g, $1.1 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.016 cm^3 $1.1 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (6 cm^3), sólido amarillo pálido. Rendimiento: 82 %. Punto de fusión: 207° C . (Encontrado: C 36.3, H 4.7, S 6.6, N 2.6 %. Calc. para $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{SNAu}$: C 36.5, H 4.5, S 6.5, N 2.8 %). IR y Raman (cm^{-1}): 1606 mf, $\nu(\text{NH}_2^+)$; 1558 mf, 1564 mf (R), $\nu_a(\text{COO})$; 1345 mf, $\nu_s(\text{COO})$. RMN (dms O-d_6): ^1H , δ 7.57 (s, 1H, C(3)H), 7.82 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.75 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 8.90 (s, 1H, C(7)OH), 3.27 (d, 12H, [Q] CH_3), 1.19 (m, 2H, [Q]CH), 9.60 (s, 2H, [Q] NH_2^+); ^{13}C , δ 171.2 C(1), 124.3 C(2), - C(3), 129.0 C(4), 131.5 C(5) y C(9), 114.5 C(6) y C(8), 158.4 C(7), 45.5 CH[HQ], 20.0 CH_3 [HQ].

[HQ][Au(-diBr-o-hpspa)] (167). [Au(H-diBr-o-hpspa)] (0.07 g, $2.0 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.016 cm^3 $2.0 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (8 cm^3), sólido amarillo. Rendimiento: 76 %. Punto de fusión: 189° C . (Encontrado: C 34.9, H 4.5, S 5.5, N 5.5 %. Calc. para $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{SBr}_2\text{NAu}$: C 27.7, H 3.1, S 4.9, N 2.1 %). IR (cm^{-1}): 1605 f a, $\nu(\text{NH}_2^+)$; 1566 mf a, $\nu_a(\text{COO})$; 1347 mf, $\nu_s(\text{COO})$. RMN (dms O-d_6): ^1H , δ 7.67 (s, 1H, C(3)H), 0.80 (sa, 1H, C(5)OH), 7.54 (s, 1H, C(7)H), 7.32 (s, 1H, C(9)H), 3.20 (d, 12H, [Q] CH_3), 1.13 (m, 2H, [Q]CH), - (s, 2H, [Q] NH_2^+); ^{13}C , δ 171.6 C(1), 126.0 C(2), 135.6 C(3), 126.8 C(4), 155.3 C(5), 116.4 C(6), 136.3 C(7), 113.0 C(8), 132.8 C(9), 45.8 CH[HQ], 19.8 CH_3 [HQ].

[HQ][Au(fspa)] (168). [Au(Hfspa)] (0.07 g, $2.0 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.03 cm³ $2.0 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (8 cm³), sólido marrón. Rendimiento: 63 %. Punto de fusión: 194° C. (Encontrado: C 33.2, H 4.3, S 6.9, N 2.8 %. Calc. para C₁₃H₂₀O₃SN₂Au: C 33.4, H 4.3, S 6.9, N 3.0 %). IR (cm⁻¹): 1621 f a, ν(NH₂⁺); 1553 f a, ν_a(COO); 1339 mf, ν_s(COO). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.40 (s, 1H, C(3)H), 7.13 (d, 1H, C(5)H), 6.55 (m, 1H, C(6)H), 7.66 (d, 1H, C(7)H), 1.24 (d, 12H, [Q]CH₃), 3.29 (m, 2H, [Q]CH), 8.97 (s, 2H, [Q]NH₂⁺); ¹³C, δ 170.2 C(1), 34.8 C(2), 122.8 C(3), 152.6 C(4), 111.8 C(5), 110.5 C(6), 141.8 C(7), 5.3 CH[HQ], 19.3 CH₃[HQ].

[HQ][Au(tspa)] (169). [Au(Htspa)] (0.07 g, $1.6 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.03 cm³ $2.0 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (8 cm³), sólido marrón verdoso. Rendimiento: 53 %. Punto de fusión: 203° C. (Encontrado: C 32.0, H 4.3, S 13.4, N 2.6 %. Calc. para C₁₃H₂₄O₂S₂N₂Au: C 32.3, H 4.2, S 13.3, N 2.9 %). IR (cm⁻¹): 1622 mf, ν(NH₂⁺); 1565 mf, ν_a(COO); 1334 mf, ν_s(COO). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.77 (s, 1H, C(3)H), 7.31 (d, 1H, C(5)H), 7.04 (st, 1H, C(6)H), 7.54 (d, 1H, C(7)H), 1.24 (d, 12H, [Q]CH₃), 3.27 (m, 2H, [Q]CH), 9.07 (s, 2H, [Q]NH₂⁺); ¹³C, δ 169.9 C(1), 24.9 C(2), 36.1 C(3), 41.9 C(4), 132.5 C(5), 126.7 C(6), 126.2 C(7), 5.6 CH[HQ], 18.9 CH₃[HQ].

[HQ][Au(-o-pyspa)] (170). [Au(H-o-pyspa)] (0.06 g, $1.7 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.016 cm³ $1.7 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (7 cm³), sólido naranja. Rendimiento: 76 %. Punto de fusión: 194° C. (Encontrado: C 34.9, H 4.6, S 6.5, N 5.6 %. Calc. para C₁₄H₂₁O₂SN₂Au: C 35.1, H 4.4, S 6.7, N 5.9, %). IR (cm⁻¹): 1610 m h, ν(NH₂⁺); 1579 mf, ν_a(COO); 1354 mf, ν_s(COO). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ, 6.99 (s, 1H, C(3)H), 7.63 (d, 1H, C(5)H), 7.82 (st, 1H, C(6)H), 7.20 (st, 1H, C(7)H), 8.32 (d, 1H, C(8)H), 3.18 (d, 12H, [Q]CH₃), 1.19 (m, 2H, [Q]CH), - (s, 2H, [Q]NH₂⁺); ¹³C, δ 170.3 C(1), 134.8 C(2), 137.2 C(3), 152.0 C(4), 143.5 C(5), 130.3 C(6), 122.3 C(7), 126.8 C(8), 45.9 CH[HQ], 18.8 CH₃[HQ].

[HQ][Au(cpa)] (171). [Au(Hcpa)] (0.07 g, $1.8 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.03 cm³ $1.8 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (8 cm³), sólido beige. Rendimiento: 58 %. Punto de fusión: 172° C. (Encontrado: C 34.3, H 5.1, S 6.8, N 3.2 %. Calc. para C₁₃H₂₄O₂SN₂Au: C 34.3, H 5.3, S 7.0, N 3.1 %). IR (cm⁻¹): 1617 mf, ν(NH₂⁺); 1543 mf, ν_a(COO); 1357 mf, ν_s(COO). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 2.57 (m, 2H, C(4)H₂), 1.65 (m, 2H, C(5)H₂), 1.65 (m, 2H, C(6)H₂), 2.57 (m, 2H, C(7)H₂), 3.22 (d, 12H, [Q]CH₃), 1.13 (m, 2H, [Q]CH), - (s, 2H, [Q]NH₂⁺); ¹³C, δ 171.5 C(1), 133.2 C(2), 61.3 C(3), 37.2 C(4), 28.0 C(5), 26.1 C(6), 35.1 C(7), 45.5 CH[HQ], 19.2 CH₃[HQ].

10.2.3 Síntesis de los complejos de tipo Na[Au(L)]·H₂O

Estos compuestos se prepararon añadiendo NaOH en relación molar 1:1 sobre la correspondiente suspensión del complejo [Au(HL)] en agua. Después de agitar 24 h a temperatura ambiente, la disolución obtenida se filtró y se eliminó el disolvente en el rotavapor, el sólido obtenido se secó a vacío. No se pudo aislar el complejo Na[Au(ferspa)]·nH₂O.

Na[Au(pspa)]·H₂O (172). [Au(Hpspa)] (0.05 g, 1.3·10⁻⁴ moles), NaOH (0.005 g, 1.3·10⁻⁴ moles), H₂O (5 cm³), sólido amarillo pálido. Rendimiento: 55 %. Punto de fusión: 215° C. (Encontrado: C 26.0, H 1.8, S 7.2 %. Calc. para C₉H₅O₃SAuNa: C 26.0, H 1.9, S 7.7 %). IR (cm⁻¹): 1573 mf, ν_a(COO); 1368 mf, ν_s(COO). RMN (dmsd-d₆): ¹H, δ 7.58 (s, 1H, C(3)H), 7.85 (d, 2H, C(5)H, C(9)H) 7.34 (t, 2H, C(6)H, C(8)H), 7.15 (m, 1H, C(7)H); ¹³C, δ 173.9 C(1), 127.2 C(2), 140.2 C(3), 133.8 C(4), 129.9 C(5) y C(9), 128.0 C(6) y C(8), 128.7 C(7).

Na[Au(Clpspa)]·H₂O (173). [Au(HClpspa)] (0.10 g, 2.4·10⁻⁴ moles), NaOH (0.01 g, 2.4·10⁻⁴ moles), H₂O (8 cm³), sólido amarillo. Rendimiento: 60 %. Punto de fusión: 227° C. (Encontrado: C 23.8, H 1.4, S 7.0 %. Calc. para C₉H₇O₃SClAuNa: C 24.0, H 1.6, S 7.1 %). IR (cm⁻¹): 1589 mf, 1575 mf, ν_a(COO); 1384 mf, 1367 mf, ν_s(COO). RMN (dmsd-d₆): ¹H, δ 7.70 (s, 1H, C(3)H), 7.42 (d, 1H, C(6)H), 7.19 (t, 1H, C(7)H), 7.31 (t, 1H, C(8)H), 7.90 (d, 1H, C(9)H); ¹³C, δ 172.3 C(1), 127.0 C(2), 133.2 C(3), 138.1 C(4), 135.2 C(5), 129.5 C(6), 129.9 C(7), 126.2 C(8), 128.2 C(9).

Na[Au(-o-mpsapa)]·H₂O (174). [Au(H-o-mpsapa)] (0.10 g, 2.5·10⁻⁴ moles), NaOH (0.01 g, 2.5·10⁻⁴ moles), H₂O (8 cm³), sólido amarillo. Rendimiento: 63 %. Punto de fusión: 220° C (Desc.). (Encontrado: C 27.1, H 2.3, S 7.2 %. Calc. para C₁₀H₁₀O₄SAuNa: C 26.9, H 2.3, S 7.2 %). IR (cm⁻¹): 1566 mf, ν_a(COO); 1372 mf, ν_s(COO). RMN (dmsd-d₆): ¹H, δ 7.73 (s, 1H, C(3)H), 8.00 (d, 1H, C(6)H), 6.89 (t, 1H, C(7)H), 7.16 (t, 1H, C(8)H), .91 (d, 1H, C(9)H), 3.72 (s, 3H, OCH₃); ¹³C, δ 173.3 C(1), 127.6 C(2), 137.5 C(3), 125.5 C(4), 156.4 C(5), 110.2 C(6), 130.7 C(7), 119.3 C(8), 129.2 C(9), 55.3 C(OCH₃).

Na[Au(-p-mpsapa)]·H₂O (175). [Au(H-p-mpsapa)] (0.08 g, 2.0·10⁻⁴ moles), NaOH (0.019 g, 4.7·10⁻⁴ moles), H₂O (6 cm³), sólido naranja. Rendimiento: 68 %. Punto de fusión: 209° C (Desc.). (Encontrado: C 26.7, H 2.1, S 6.9 %. Calc. para C₁₀H₁₀O₄SAgNa: C 26.9, H 2.3, S 7.2 %). IR (cm⁻¹): 1570 f, ν_a(COO); 1383 f, ν_s(COO). RMN (dmsd-d₆): ¹H, δ 7.56 (s, 1H, C(3)H), 7.93 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.87 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 3.72 (s, 3H, OCH₃); ¹³C, δ 173.4 C(1), 115.0 C(2), 134.5 C(3), 130.4 C(4), 131.2 C(5) y C(9), 113.3 C(6) y C(8), 158.7 C(7), 54.9 C(OCH₃).

Na[Au(-o-hpsapa)]·H₂O (176). [Au(H-o-hpsapa)] (0.06 g, 1.5·10⁻⁴ moles), NaOH (0.006 g, 1.5·10⁻⁴ moles), H₂O (5 cm³), sólido naranja-marrón. Rendimiento: 66 %. Punto de fusión: 225° C (Desc.). (Encontrado: C 24.7, H 1.8, S 7.0 %. Calc. para C₉H₈O₄SAuNa: C 25.0, H 1.9, S 7.4 %). IR (cm⁻¹): 1566 mf, ν_a(COO); 1363 mf, ν_s(COO). RMN (dmsd-d₆): ¹H, δ 7.84 (s, 1H, C(3)H), 9.63 (s, 1H, C(5)OH), 6.79 (m, 2H, C(6)H y C(8)H), 7.00 (st, 1H, C(7)H), 8.10 (d, 1H, C(9)H); ¹³C, δ 173.6 C(1), 123.9 C(2), 132.8 C(3), - C(4), 155.3 C(5), 114.8 C(6), 130.4 C(7), 118.0 C(8), 129.8 C(9).

Na[Au(-p-hpsapa)]·H₂O (177).[Au(H-p-hpsapa)] (0.08 g, 2.0·10⁻⁴ moles), NaOH (0.008 g, 2.0·10⁻⁴ moles), H₂O (6 cm³), sólido naranja. Rendimiento: 60 %. Punto de fusión: 217° C (Desc.). (Encontrado: C 24.8, H 2.1, S 7.2 %. Calc. para C₉H₈O₄SAuNa: C 25.0, H 1.9, S 7.4 %). IR (cm⁻¹): 1563 mf, ν_a(COO); 1360 mf, ν_s(COO). RMN (dmsd-d₆): ¹H, δ 7.56 (s, 1H, C(3)H), 7.87 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.71 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 9.50 (s, 1H, C(7)OH); ¹³C, δ 172.6 C(1), 122.2 C(2), - C(3), 127.9 C(4), 131.5 C(5) y C(9), 114.8 C(6) y C(8), 156.3 C(7).

Na[Au(-diBr-*o*-hpspa)]·H₂O (178). [Au(H-diBr-*o*-hpspa)] (0.05 g, 0.9·10⁻⁴ moles), NaOH (0.007 g, 0.9·10⁻⁴ moles), H₂O (5 cm³), sólido amarillo. Rendimiento: 48 %. Punto de fusión: 219° C. (Encontrado: C 17.9, H 1.1, S 5.2 %. Calc. para C₉H₆O₄SBr₂AuNa: C 18.3, H 1.0, S 5.4 %). IR (cm⁻¹): 1565 mf a, ν_a(COO); 1361 mf a, ν_s(COO). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.90 (s, 1H, C(3)H), - (sa, 1H, C(5)OH), 7.75 (d, 1H, C(7)H), 7.20 (d, 1H, C(9)H); ¹³C, δ 172.8 C(1), 125.6 C(2), 133.8 C(3), 126.3 C(4), 155.6 C(5), 115.9 C(6), 137.2 C(7), 112.5 C(8), 130.2 C(9).

Na[Au(fspa)]·H₂O (179). [Au(Hfspa)] (0.10 g, 2.7·10⁻⁴ moles), NaOH (0.011 g, 2.7·10⁻⁴ moles), H₂O (8 cm³), sólido marrón. Rendimiento: 67 %. Punto de fusión: 210° C (Desc.). (Encontrado: C 20.1, H 1.8, S 7.8 %. Calc. para C₇H₈O₅SAuNa: C 19.8, H 1.9, S 7.6 %). IR (cm⁻¹): 1596 mf, ν_a(COO); 1382 f, ν_s(COO). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.58 (s, 1H, C(3)H), 7.28 (d, 1H, C(5)H), 6.52 (t, 1H, C(6)H), 7.60 (d, 1H, C(7)H); ¹³C, δ 172.4 C(1), 135.0 C(2), 121.8 C(3), 153.2 C(4), 111.8 C(5), 111.4 C(6), 141.7 C(7).

Na[Au(tspa)]·H₂O (180). [Au(Htspa)] (0.12 g, 3.1·10⁻⁴ moles), NaOH (0.013 g, 3.1·10⁻⁴ moles), H₂O (10 cm³), sólido marrón. Rendimiento: 68 %. Punto de fusión: 221° C (Desc.). (Encontrado: C 19.6, H 1.2, S 15.1 %. Calc. para C₇H₆O₃S₂AuNa: C 19.9, H 1.4, S 15.2 %). IR (cm⁻¹): 1571 mf, ν_a(COO); 1368 mf, ν_s(COO). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.78 (s, 1H, C(3)H), 7.35 (d, 1H, C(5)H), 7.04 (t, 1H, C(6)H), 7.45 (d, 1H, C(7)H); ¹³C, δ 172.6 C(1), 125.2 C(2), 135.3 C(3), 142.2 C(4), 130.7 C(5), 126.3 C(6), 125.9 C(7).

Na[Au(-*o*-pyspa)]·H₂O (181). [Au(H-*o*-pyspa)] (0.05 g, 1.3·10⁻⁴ moles), NaOH (0.005 g, 1.3·10⁻⁴ moles), H₂O (5 cm³), sólido marrón. Rendimiento: 48 %. Punto de fusión: 224° C. (Encontrado: C 22.8, H 1.7, S 7.9, N 3.2 %. Calc. para C₈H₇O₃SNAuNa: C 23.0, H 1.7, S 7.7, N 3.3, %). IR (cm⁻¹): 1574 mf, ν_a(COO); 1381 mf, ν_s(COO). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ, 7.10 (s, 1H, C(3)H), 7.58 (d, 1H, C(5)H), 7.81 (st, 1H, C(6)H), 7.19 (st, 1H, C(7)H), 8.56 (d, 1H, C(8)H); ¹³C, δ 172.5 C(1), 135.9 C(2), 133.4 C(3), 153.2 C(4), 139.6 C(5), 29.2 C(6), 121.6 C(7), 125.6 C(8).

Na[Au(cpa)]·H₂O (182). [Au(Hcpa)] (0.1 g, 2.8·10⁻⁴ moles), NaOH (0.012 g, 2.8·10⁻⁴ moles), H₂O (8 cm³), sólido marrón. Rendimiento: 68 %. Punto de fusión: 222° C. (Encontrado: C 21.5, H 2.8, S 8.2 %. Calc. para C₇H₁₀O₃SAuNa: C 21.3, H 2.6, S 8.1, %). IR (cm⁻¹): 1570 mf, ν_a(COO); 1387 mf sa, ν_s(COO). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 2.65 (m, 2H, C(4)H₂), 1.56 (m, C(5)H₂), 1.56 (m, C(6)H₂), 2.36 (m, 2H, C(7)H₂); ¹³C, δ 172.0 C(1), 129.6 C(2), 160.3 C(3), 38.2 C(4), 26.1 C(5), 24.8 C(6), 36.0 C(7).

10.2.4 Síntesis de los complejos de tipo [Au₂L]

La síntesis de los complejos de este tipo se intentó siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 10.2.1 pero añadiendo el ácido sulfanilcarboxílico correspondiente en relación estequiométrica (1:2). Después de agitar durante una 1 h a temperatura ambiente, el sólido obtenido se filtró o se centrifugó, se lavó con etanol, agua destilada y éter y se secó a vacío. El posterior análisis del sólido formado demostró que este se correspondía con el derivado de tipo [Au(HL)].

10.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

10.3.1 Determinación de puntos de fusión

Se determinaron como se describe en el Capítulo 2 de esta memoria. Los resultados obtenidos se especifican en la síntesis de cada compuesto.

10.3.2 Análisis químico

El contenido de C, H, S y N se determinó como se describe en el Capítulo 2. Los resultados experimentales obtenidos, junto con los valores teóricos que se requieren para las distintas estequiometrías propuestas, se reflejan en la síntesis de cada compuesto.

10.3.3 Solubilidad

Una vez caracterizados, se estudió la solubilidad de los complejos en disolventes de diferente constante dieléctrica. Los resultados se recogen en la Tabla 10.1.

10.3.4 Espectroscopia IR

Los espectros se registraron como se describe en el Capítulo 2. Los datos de mayor significación se indican en el apartado de síntesis utilizando para la intensidad de las bandas las abreviaturas **mf** = muy fuerte; **f** = fuerte; **m** = media; **d** = débil; **h** = hombro y **a** = ancha. Estos espectros se recogen en el apéndice.

10.3.5 Espectroscopia Raman

Los espectros se registraron como se describe en el Capítulo 2. Los datos de mayor significación se indican en el apartado de síntesis y los espectros se recogen en el apéndice.

10.3.6 Espectroscopia de RMN

Los espectros de RMN se realizaron como se describe en el Capítulo 3. Los registros espectrales se llevaron a cabo en la Unidad de Resonancia Magnética Nuclear de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela. Los resultados obtenidos se indican en la síntesis de cada compuesto y los espectros se recogen en el apéndice.

Tabla 10.1. Solubilidad de los compuestos 149-182 en algunos disolventes comunes.

Compuesto	Agua	MeOH	EtOH	Acetona	DMSO	CHCl ₃	Et ₂ O
[Au(Hpspa)]	I	I	I	I	S	I	I
[Au(HClpspa)]	I	I	I	I	S	I	I
[Au(H- <i>o</i> -mpspa)]	I	I	I	I	S	I	I
[Au(H- <i>p</i> -mpspa)]	I	I	I	I	S	I	I
[Au(H- <i>o</i> -hpspa)]	I	I	I	I	S	I	I
[Au(H- <i>p</i> -hpspa)]	I	I	I	I	S	I	I
[Au(H-diBr- <i>o</i> -hpspa)]	I	I	I	I	S	I	I
[Au(Hfspa)]	I	I	I	I	S	I	I
[Au(Htspa)]	I	I	I	I	S	I	I
[Au(H- <i>o</i> -pyspa)]	I	I	I	I	S	I	I
[Au(Hferspa)]	I	I	I	I	S	I	I
[Au(Hcpa)]	I	I	I	I	S	I	I
[HQ][Au(pspa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
[HQ][Au(Clpspa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
[HQ][Au(- <i>o</i> -mpspa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
[HQ][Au(- <i>p</i> -mpspa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
[HQ][Au(- <i>o</i> -hpspa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
[HQ][Au(- <i>p</i> -hpspa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
[HQ][Au(diBr- <i>o</i> -hpspa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
[HQ][Au(fspa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
[HQ][Au(tspa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
[HQ][Au(- <i>o</i> -pyspa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
[HQ][Au(cpa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
Na[Au(pspa)]·H ₂ O	S	I	I	I	S	I	I
Na[Au(Clpspa)]·H ₂ O	S	I	I	I	S	I	I
Na[Au(- <i>o</i> -mpspa)]·H ₂ O	S	I	I	I	S	I	I
Na[Au(- <i>p</i> -mpspa)]·H ₂ O	S	I	I	I	S	I	I
Na[Au(- <i>o</i> -hpspa)]·H ₂ O	S	I	I	I	S	I	I
Na[Au(- <i>p</i> -hpspa)]·H ₂ O	S	I	I	I	S	I	I
Na[Au(diBr- <i>o</i> -hpspa)]·H ₂ O	S	I	I	I	S	I	I
Na[Au(fspa)]·H ₂ O	S	I	I	I	S	I	I
Na[Au(tspa)]·H ₂ O	S	I	I	I	S	I	I
Na[Au(- <i>o</i> -pyspa)]·H ₂ O	S	I	I	I	S	I	I
Na[Au(cpa)]·H ₂ O	S	I	I	I	S	I	I

I = insoluble; PS = parcialmente soluble; S = soluble.

10.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

10.4.1 Complejos [Au(HL)]

Los complejos de tipo [Au(HL)] se prepararon añadiendo, en relación molar 1:1, la correspondiente disolución del ácido sulfanilcarboxílico en etanol, sobre una disolución acuosa que contiene AuCl(tiodiglicol).

Debido a la escasa solubilidad de los complejos no fue posible registrar sus espectros de masas.

10.4.1.1 Espectroscopia IR y Raman

Los espectros de los complejos [Au(HL)] no muestran la banda $\nu(\text{SH})$ localizada alrededor de 2550 cm^{-1} en los espectros de los ligandos libres, lo que concuerda con la desprotonación del grupo SH y la S-coordinación del metal. Las vibraciones correspondientes al grupo CO_2H se encuentran ligeramente desplazadas respecto de sus posiciones en los espectros de los ligandos libres ($\nu(\text{C}=\text{O}) = 1670, 1683, 1664, 1662, 1682, 1686, 1682, 1673, 1665, 1627, 1679$ y 1659 cm^{-1} para H_2pspa , $\text{H}_2\text{-o-mpspa}$, $\text{H}_2\text{-p-mpspa}$, $\text{H}_2\text{-o-hpspa}$, $\text{H}_2\text{-p-hpspa}$, $\text{H}_2\text{-diBr-o-hpspa}$, H_2fsp , H_2tspa , $\text{H}_2\text{-o-pyspa}$, H_2ferspa y H_2cpa respectivamente). Estos hechos sugieren que, como en otros casos^[1] donde el grupo COOH está presente, este grupo permanece sin desprotonar y sin coordinarse al átomo metálico. Estos resultados son compatibles con la presencia de especies poliméricas basadas en interacciones Au-S equivalentes a las descritas para Ag(I) en la bibliografía (ver capítulo siguiente).

Tabla 10.2. Frecuencias IR (cm^{-1}) más significativas para los complejos $[\text{Au}(\text{HL})]$.

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{OH})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$
$[\text{Au}(\text{Hpspa})]$	1680 mf*	1446 f	1253 mf
$[\text{Au}(\text{HClpspa})]$	1689 mf	1436 f	1247 f
$[\text{Au}(\text{H-}o\text{-mpspa})]$	1685 mf	1436 f	1249 mf
$[\text{Au}(\text{H-}p\text{-mpspa})]$	1674 mf	1438 m	1256 mf,a
$[\text{Au}(\text{H-}o\text{-hpspa})]$	1686 mf	1452 f	1250 mf
$[\text{Au}(\text{H-}p\text{-hpspa})]$	1675 mf	1433 m	1245 f,a
$[\text{Au}(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})]$	1690 mf	1448 mf	1255 mf
$[\text{Au}(\text{Hfspa})]$	1663 mf	1466 mf	1281 mf,a
$[\text{Au}(\text{Htspa})]$	1674 mf	1408 f	1270 mf
$[\text{Au}(\text{H-}o\text{-pypspa})]$	1694 f	1466 m	1250 mf
$[\text{Au}(\text{Hferspa})]$	1681 mf	1413 m	1264 f,a
$[\text{Au}(\text{Hcpa})]$	1668 mf	1413 mf	1274 mf

* mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil

10.4.1.2 Espectroscopia de RMN

Los datos de RMN de ^1H y ^{13}C para cada uno de los complejos sintetizados se recogen en el apartado de síntesis. La asignación de los espectros de ^1H se llevo a cabo mediante experimentos de ^1H y bidimensionales ^1H - ^1H COSY. La asignación de las señales de ^{13}C se llevo a cabo sobre la base de los datos de espectros unidimensionales (^{13}C , DEPT), bidimensionales (^1H - ^{13}C HMQC, (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation) y HMBC, (Heteronuclear Multiple Bond Correlation)) y en datos obtenidos previamente.^[1-3]

10.4.1.2.1 Espectros de RMN de ^1H

Para los complejos de este tipo (149-160), la señal en torno a 13 ppm que aparece en el RMN de ^1H de los ligandos persiste en los complejos de acuerdo con la no desprotonación del grupo CO_2H ; esta señal no aparece en el espectro correspondiente al complejo $[\text{Au}(\text{H-}o\text{-pyspa})]$, debido, probablemente, al intercambio con el deuterio del

disolvente. Los espectros no presentan la señal correspondiente a C(2)SH, en concordancia con la desprotonación y unión del metal al átomo de S; en el caso de [Au(H-*o*-pyspa)], no aparece la señal correspondiente al grupo NH lo que indicaría su desprotonación y la evolución del ligando a la forma tiol, con la correspondiente coordinación del metal en este grupo.

10.4.1.2.2 Espectros de RMN de ^{13}C

En todos los espectros estudiados las posiciones de las señales sufren modificaciones respecto a los ligandos libres. En el caso particular de [Au(H-*o*-pyspa)], la señal correspondiente a C(2) se apantalla de manera considerable mientras que C(3) se desapantalla como consecuencia de la evolución del ligando hacia la forma tiol y la coordinación del átomo de Au.

En la mayoría de los espectros de ^{13}C NMR la señal del carbono C(3) se desplaza a campo alto respecto a las señales en los ligandos libres lo que sugiere que la S-coordinación detectada en estado sólido se mantiene en disolución.

10.4.2 Complejos [HQ][Au(L)]

Estos complejos se prepararon añadiendo diisopropilamina a una suspensión del complejo [Au(HL)] adecuado en etanol. Tras numerosos intentos de síntesis, la reacción de [Au(Hferspa)] con diisopropilamina siempre dio lugar a la obtención de sólidos impuros.

10.4.2.1 Espectroscopia IR y Raman

Los espectros de los complejos de tipo [HQ][Au(L)] no presentan las bandas correspondientes a la tensión $\nu(\text{SH})$ y las bandas debidas al grupo COOH lo que está en concordancia con la bidesprotonación del ligando en todos los casos.

La presencia del catión diisopropilamonio se refleja en la aparición en torno a 1600 cm^{-1} , de una banda que corresponde a la flexión de los enlaces del grupo NH_2^+ ,^[4] banda que fue identificada previamente en compuestos de otros metales con estos mismos ligandos.^[2,5]

Tabla 10.3. Frecuencias IR (cm^{-1}) más significativas para los complejos [HQ][Au(L)].

Compuesto	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$	$\Delta(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{sim}})$	$\nu(\text{NH}^+)$
[HQ][Au(PSpa)]	1569 f*	1345 mf	224	1629 f
[HQ][Au(ClPSpa)]	1570 mf,a	1346 mf	224	1623 mf
[HQ][Au(-o-mpspa)]	1565 mf	1346 mf	219	1620 mf
[HQ][Au(-p-mpspa)]	1570 mf	1348 mf	222	1627 m
[HQ][Au(-o-hpspa)]	1558 mf	1350 mf	208	1600 mf
[HQ][Au(-p-hpspa)]	1558 mf	1354 mf	204	1606 mf
[HQ][Au(-diBr-o-hpspa)]	1566 mf,a	1347 mf	219	1605 f,a
[HQ][Au(fspa)]	1553 f,a	1339 mf	214	1621 f,a
[HQ][Au(tspa)]	1565 mf	1334 mf	231	1622 mf
[HQ][Au(-o-pypspa)]	1579 mf	1354 mf	225	1610 m,h
[HQ][Au(cpa)]	1543 mf	1357 mf	186	1617 mf

* mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil, h: hombro, a= ancha

10.4.2.2 Espectroscopia de RMN

Los datos de RMN de ^1H y ^{13}C para cada uno de los complejos sintetizados, se recogen, en el apartado de síntesis. La asignación de los espectros se llevo a cabo mediante experimentos unidimensionales y bidimensionales de ^1H y ^{13}C y en datos obtenidos previamente.^[1-3]

10.4.2.2.1 Espectros de RMN de ^1H

En los espectros de los complejos **161-171** se observan señales correspondientes al catión diisopropilamonio: un doblete en torno 1.15 ppm, correspondiente a los protones del grupo CH_3 ; un multiplete en torno a 3.20 ppm, asignable al grupo CH y, en la mayoría de los espectros una señal a campo más bajo, que se correspondería con el grupo NH_2^+ . Esta señal no aparece en todos los espectros debido, probablemente, al intercambio con el deuterio del disolvente.

La ausencia de las señales correspondientes a C(1)OH y C(2)SH pone de manifiesto la bidesprotonación del ligando.

10.4.2.2.2 Espectros de RMN de ^{13}C

En los espectros de ^{13}C , el desplazamiento de la señal correspondiente a C(3) confirma la S-coordinación, mientras que la posición de C(1) sugiere la existencia en disolución de algún tipo de interacción ya que, esta posición está más próxima a posiciones asociadas con un grupo carboxilato monodentado^[6,7] que a la que presenta en el espectro correspondiente a sus sales sódicas en D_2O . Las señales correspondientes a CH y CH_3 del catión diisopropilamonio se localizan en torno a 46 y 20 ppm respectivamente.

10.4.3 Complejos $\text{Na}[\text{Au}(\text{L})]$

La síntesis de este tipo de compuestos, se llevó a cabo añadiendo NaOH en relación molar 1:1 sobre la correspondiente suspensión del complejo $[\text{Au}(\text{HL})]$ en agua. Tras numerosos intentos de síntesis, la reacción de $[\text{Au}(\text{Hferspa})]$ con NaOH siempre dio lugar a la obtención de sólidos impuros.

10.4.3.1 Espectroscopia IR y Raman

Los espectros IR de los complejos de tipo $\text{Na}[\text{Ag}(\text{L})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ no presentan las bandas debidas a la tensión $\nu(\text{SH})$ ni las bandas correspondientes al grupo CO_2H . Las bandas asimétricas del grupo carboxilato varían entre $1563\text{-}1596\text{ cm}^{-1}$ y las simétricas se sitúan entre $1360\text{-}1387\text{ cm}^{-1}$.

Tabla 10.4. Frecuencias IR (cm^{-1}) más significativas para los complejos $\text{Na}[\text{Au}(\text{L})]$.

Compuesto	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$	$\Delta(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{sim}})$
$\text{Na}[\text{Au}(\text{pspa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1573 mf	1368 mf	205
$\text{Na}[\text{Au}(\text{Clpspa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1575mf	1365 mf	210
$\text{Na}[\text{Au}(-o\text{-mpspa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1566 mf	1372 mf	194
$\text{Na}[\text{Au}(-p\text{-mpspa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1570 f	1383 f	187
$\text{Na}[\text{Au}(-o\text{-hpspa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1566 mf	1363 mf	200
$\text{Na}[\text{Au}(-p\text{-hpspa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1563 mf	1360 mf	203
$\text{Na}[\text{Au}(-\text{diBr-}o\text{-hpspa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1565 mf,a	1361 mf,a	204
$\text{Na}[\text{Au}(\text{fspa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1596 mf	1382 f	214
$\text{Na}[\text{Au}(\text{tspa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1571 mf	1368 mf	203
$\text{Na}[\text{Au}(-o\text{-pyspa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1574 mf	1381 mf	193
$\text{Na}[\text{Au}(\text{cpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1570 mf	1387 mf,a	183

* mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil, h: hombro, a= ancha

10.4.3.2 Espectroscopia de RMN

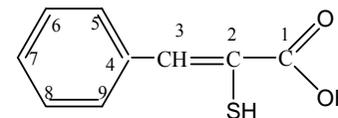
Los datos de RMN de ^1H y ^{13}C para cada uno de los complejos sintetizados se recogen en el apartado de síntesis. La asignación de los espectros se llevó a cabo mediante experimentos unidimensionales y bidimensionales de ^1H y ^{13}C y en datos obtenidos previamente.^[1-3]

10.4.3.2.1 Espectros de RMN de ^1H

En los espectros de RMN de ^1H NMR de los complejos $\text{Na}[\text{Ag}(\text{L})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ la señal correspondiente a C(3)H aparece desplazada a campo alto respecto a su posición en el espectro del ligando libre, lo que sugiere la persistencia del enlace Au-S en disolución. La desaparición de la señal en torno a 13 ppm muestra que el grupo CO_2H permanece desprotonado.

10.4.3.2.2 Espectros de RMN de ^{13}C

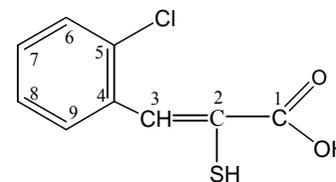
En los espectros de RMN de ^{13}C el desplazamiento de la señal del carbono C(3) confirma la S-coordinación, mientras que la posición de la señal del carbono C(1) sugiere la persistencia de algún tipo de interacción, ya que su posición está próxima a las asociadas con un grupo monodentado.^[6,7]

Tabla 10.5. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2pspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H, C(9)H	C(6)H, C(8)H	C(7)H	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H_2pspa	12.60(1)sa [*]	5.22(1)sa	7.73(1)s	–	7.68(2)d	7.47(2)t	7.39(1)m	–	–	–
	$[\text{Au}(\text{Hpspa})]$	13.14(1)sa	–	7.84(1)s	–	7.67(2)d	7.41(2)st	7.28(1)m	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{pspa})]$	–	–	7.60(1)s	–	7.42(2)d	7.33(2)st	7.20(1)m	3.23(2)m	1.19(12)d	–
	$\text{Na}[\text{Au}(\text{pspa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	–	–	7.58(1)s	–	7.85(2)d	7.34(2)t	7.15(1)m	–	–	–
^{13}C	H_2pspa	167.1	129.5	145.6	134.4	131.3	129.4	130.8	–	–	–
	$[\text{Au}(\text{Hpspa})]$	166.0	128.8	144.3	133.7	130.6	128.3	129.9	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{pspa})]$	171.9	127.4	143.0	136.8	130.3	128.2	129.6	46.1	19.6	–
	$\text{Na}[\text{Au}(\text{pspa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	173.9	127.2	140.2	133.8	129.9	128.0	128.7	–	–	–

^{*} δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, m = multiplete.

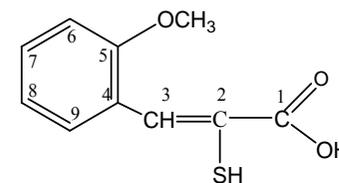
^a CDCl_3

Tabla 10.6. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2Clpspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H_2Clpspa	–	–	7.93(1)s	–	–	7.37m	7.37m	7.37m	7.37m	–	–	–
	$\text{H}_2\text{Clpspa}^a$	9.49(1)sa	4.46(1)s	8.14(1)s	–	–	7.46(1)d	7.34m	7.34m	7.82(1)d	–	–	–
	$[\text{Au}(\text{HClpspa})]$	13.53(1)sa	–	7.86(1)s	–	–	7.46(1)d	7.31(1)st	7.38(1)st	7.61(1)d	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{Clpspa})]$	–	–	7.56(1)s	–	–	7.39(1)d	7.17(1)m	7.32(1)st	7.71(1)d	3.25(2)m	1.21(12)d	9.10(2)sa
	$\text{Na}[\text{Au}(\text{Clpspa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	–	–	7.70(1)s	–	–	7.42(1)d	7.19(1)t	7.31(1)t	7.90(1)d	–	–	–
^{13}C	$\text{H}_2\text{Clpspa}^a$	170.6	125.5	135.1	134.6	133.5	130.3	130.8	127.2	130.1	–	–	–
	$[\text{Au}(\text{HClpspa})]$	166.6	127.8	139.7	132.5	133.5	130.7	131.3	126.9	129.3	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{Clpspa})]$	171.8	125.8	136.5	135.1	134.3	130.2	131.0	126.6	128.9	45.8	19.2	–
	$\text{Na}[\text{Au}(\text{Clpspa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	172.3	127.0	133.2	138.1	135.2	129.5	129.9	126.2	128.2	–	–	–

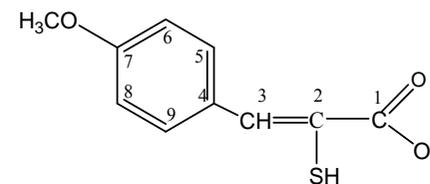
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, st = pseudo triplete, m = multiplete.

^a CDCl_3

Tabla 10.7. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*o*-mpspa y sus complejos.

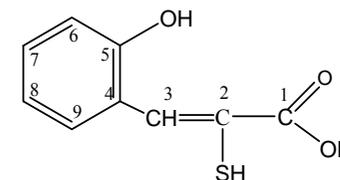
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	OCH ₃	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H₂-<i>o</i>-mpspa	13.00(1)sa*	5.01(1)sa	7.92(1)s	–	–	7.70(1)d	7.02(1)t	7.40(1)t	7.08(1)d	3.82(3)s	–	–	–
	[Au(H-<i>o</i>-mpspa)]	13.15(1)sa	–	8.00(1)s	–	–	7.70(1)d	6.97(1)st	7.40(1)st	7.05(1)d	3.79(3)s	–	–	–
	[HQ][Au(-<i>o</i>-mpspa)]	–	–	7.53(1)s	–	–	7.67(1)d	6.90 st	7.15(1)st	6.90 st	3.75(3)s	3.24(2)m	1.21(12)d	8.80(2)s
	Na[Au(-<i>o</i>-mpspa)]·H₂O	–	–	7.73(1)s	–	–	8.00(1)d	6.89(1)t	7.16(1)t	6.91(1)d	3.72(3)s	–	–	–
^{13}C	H₂-<i>o</i>-mpspa	166.2	128.9	139.5	119.9	157.6	111.1	131.6	122.4	130.4	55.6	–	–	–
	[Au(H-<i>o</i>-mpspa)]	167.1	128.8	139.4	122.3	157.5	111.1	131.6	119.8	130.3	55.5	–	–	–
	[HQ][Au(-<i>o</i>-mpspa)]	168.7	129.0	137.3	125.0	156.8	110.5	133.4	119.3	130.6	55.1	45.5	19.0	–
	Na[Au(-<i>o</i>-mpspa)]·H₂O	173.3	127.6	137.5	125.5	156.4	110.2	130.7	119.3	129.2	55.3	–	–	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, st = pseudo triplete, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 10.8. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*p*-mpspa y sus complejos.

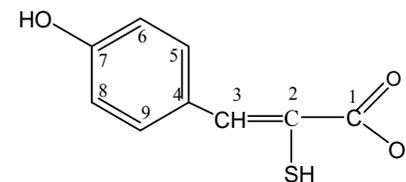
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H, C(9)H	C(6)H, C(8)H	C(7)H	OCH ₃	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H_2 - <i>p</i> -mpspa	12.90(1)sa*	–	7.90(1)s	–	7.82(2)d	6.94(2)d	–	3.79(3)s	–	–	–
	[Au(H- <i>p</i> -mpspa)]	13.10(1)sa	–	7.79(1)s	–	7.83(2)d	6.95(2)d	–	3.80(3)s	–	–	–
	[HQ][Au(- <i>p</i> -mpspa)]	–	–	7.41(1)s	–	7.66(2)d	6.88(2)d	–	3.70(3)s	3.24(2)m	1.22(12)d	9.09(2)s
	Na[Au(- <i>p</i> -mpspa)]·H ₂ O	–	–	7.56(1)s	–	7.93(2)d	6.87(2)d	–	3.72(3)s	–	–	–
^{13}C	H_2 - <i>p</i> -mpspa	167.0	125.6	145.3	126.7	133.5	114.2	161.2	55.7	–	–	–
	[Au(H- <i>p</i> -mpspa)]	166.5	125.1	144.8	126.2	133.0	113.8	160.7	55.3	–	–	–
	[HQ][Au(- <i>p</i> -mpspa)]	169.0	114.2	134.9	131.1	131.4	113.2	158.5	54.9	45.5	19.1	–
	Na[Au(- <i>p</i> -mpspa)]·H ₂ O	173.4	115.0	134.5	130.4	131.2	113.3	158.7	54.9	–	–	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 10.9. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*o*-hpspa y sus complejos.

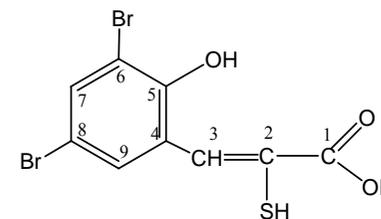
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)OH	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H₂-<i>o</i>-hpspa	13.29(1)sa*	5.02(1)sa	7.98(1)s	–	10.02(1)s	6.90(1)d	7.20(1)st	6.92(1)st	7.67(1)d	–	–	–
	[Au(H-<i>o</i>-hpspa)]	13.16(1)sa	–	7.97(1)s	–	9.99(1)s	7.84(1)d	7.10(1)st	6.82(1)st	7.75(1)d	–	–	–
	[HQ][Au(-<i>o</i>-hpspa)]	–	–	7.70(1)s	–	8.52(2)s	6.86(2)d	7.05(1)st	6.68(1)st	7.87(1)d	3.21(2)m	1.20(12)d	–
	Na[Au(-<i>o</i>-hpspa)]·H₂O	–	–	7.84(1)s	–	9.63(2)s	6.79m	7.00(1)st	6.79m	8.10(1)d	–	–	–
^{13}C	H₂-<i>o</i>-hpspa	166.5	118.8	130.3	122.5	155.9	115.4	129.0	121.8	128.5	–	–	–
	[Au(H-<i>o</i>-hpspa)]	167.5	121.4	139.0	123.2	156.0	115.4	131.1	118.2	130.9	–	–	–
	[HQ][Au(-<i>o</i>-hpspa)]	171.3	122.3	136.6	128.2	155.7	115.0	131.3	118.6	131.5	45.5	18.7	–
	Na[Au(-<i>o</i>-hpspa)]·H₂O	173.6	123.9	132.8	–	155.3	114.8	130.4	118.0	129.8	–	–	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 10.10. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*p*-hpspa y sus complejos.

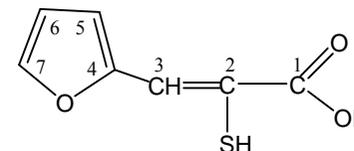
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H, C(9)H	C(6)H, C(8)H	C(7)OH	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H_2 - <i>p</i> -hpspa	12.80(1)sa*	5.12(1)sa	7.66(1)s	–	7.55(2)d	6.86(2)d	9.96(1)s	–	–	–
	[Au(<i>H-p</i> -hpspa)]	12.91(1)sa	–	7.74(1)s	–	7.77(2)d	6.77(2)d	10.18(1)s	–	–	–
	[HQ][Au(<i>-p</i> -hpspa)]	–	–	7.57(1)s	–	7.82(2)d	6.75(2)d	8.90(1)s	3.27(2)m	1.19(12)d	9.60(2)s
	Na[Au(<i>-p</i> -hpspa)]·H ₂ O	–	–	7.56(1)s	–	7.87(2)d	6.71(2)d	9.50(1)s	–	–	–
^{13}C	H_2 - <i>p</i> -hpspa	169.9	118.9	132.7	127.2	129.2	115.9	157.5	–	–	–
	[Au(<i>H-p</i> -hpspa)]	166.7	123.6	145.4	124.7	133.4	115.3	159.7	–	–	–
	[HQ][Au(<i>-p</i> -hpspa)]	171.2	124.3	–	129.0	131.5	114.5	158.4	45.5	20.0	–
	Na[Au(<i>-p</i> -hpspa)]·H ₂ O	172.6	122.2	–	127.9	131.5	114.8	156.3	–	–	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 10.11. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para $\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}$ y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)OH	C(6)	C(7)H	C(8)	C(9)H	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}$	11.39 sa*	–	10.06(1)s	–	9.86 sa	–	8.07(1)d	–	7.88(1)d	–	–	–
	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}^a$	–	–	9.81(1)s	–	11.51(1)s	–	7.91(1)d	–	7.67(1)d	–	–	–
	$[\text{Au}(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})]$	13.30(1)sa	–	7.87(1)s	–	9.95(1)sa	–	7.75(1)s	–	7.59(1)s	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{-diBr-}o\text{-hpspa})]$	–	–	7.67(1)s	–	10.80(1)s	–	7.54(1)d	–	7.32(1)d	3.20(2)m	1.13(12)d	–
	$\text{Na}[\text{Au}(\text{-diBr-}o\text{-hpspa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	–	–	7.90(1)s	–	–	–	7.75(1)d	–	7.20(1)d	–	–	–
^{13}C	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}$	169.3	–	–	124.2	155.9	111.2	140.4	113.3	132.9	–	–	–
	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}^a$	–	118.3	–	121.9	157.3	112.5	142.0	111.4	134.9	–	–	–
	$[\text{Au}(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})]$	166.7	126.5	132.1	127.0	151.3	112.8	137.4	110.6	135.1	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{-diBr-}o\text{-hpspa})]$	171.6	126.0	135.6	126.8	155.3	116.4	136.3	113.0	132.8	45.8	19.8	–
	$\text{Na}[\text{Au}(\text{-diBr-}o\text{-hpspa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	172.8	125.6	133.8	126.3	155.6	115.9	137.2	112.5	130.2	–	–	–

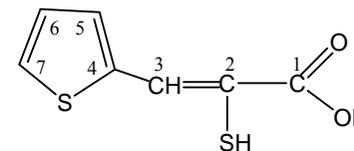
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; sa = singlete ancho, s = singlete, d = doblete, m = multiplete.^a CDCl_3 .

Tabla 10.12. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2fspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H_2fspa	12.82(1)sa*	–	7.60(1)s	–	7.22(1)d	6.67(1)dd	7.87(1)d	–	–	–
	H_2fspa^a	–	4.71(1)sa	7.75(1)s	–	6.90(1)d	6.58(1)t	7.61(1)d	–	–	–
	$[\text{Au}(\text{Hfspa})]$	12.91(1)sa	–	7.61(1)s	–	7.25(1)d	6.68(1)m	7.89(1)d	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{fspa})]$	–	–	7.40(1)s	–	7.13(1)d	6.55(1)m	7.66(1)d	3.29(2)m	1.24(12)d	8.97(2)s
	$\text{Na}[\text{Au}(\text{fspa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	–	–	7.58(1)s	–	7.28(1)d	6.52(1)t	7.60(1)d	–	–	–
^{13}C	H_2fspa	166.4	124.5	132.0	149.9	118.8	113.4	146.8	–	–	–
	H_2fspa^a	170.5	118.8	124.3	150.7	116.4	112.7	144.7	–	–	–
	$[\text{Au}(\text{Hfspa})]$	165.9	124.0	131.5	149.4	118.4	113.0	146.3	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{fspa})]$	170.2	134.8	122.8	152.6	111.8	110.5	141.8	45.3	19.3	–
	$\text{Na}[\text{Au}(\text{fspa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	172.4	135.6	121.8	153.2	111.8	111.4	141.7	–	–	–

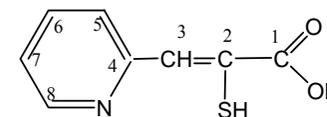
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, dd = doblete de dobletes, t = triplete, m = multiplete.

^a CDCl_3

Tabla 10.13. Datos de RMN de ^1H para H_2tspa y sus complejos.

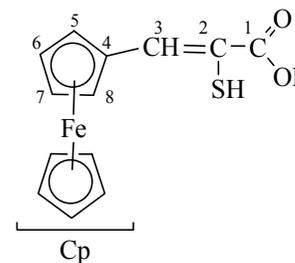
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H_2tspa	12.87(1)sa *	–	8.18(1)s	–	7.66(1)d	7.15(1)t	7.87(1)d	–	–	–
	[Au(Htspa)]	12.57(1)sa	–	8.19(1)s	–	7.67(1)d	7.17(1)st	7.89(1)d	–	–	–
	[HQ][Au(tspa)]	–	–	7.77(1)s	–	7.31(1)d	7.04(1)st	7.54(1)d	3.27(2)m	1.24(12)d	9.07(2)s
	Na[Au(tspa)]·H ₂ O	–	–	7.78(1)s	–	7.35(1)d	7.04(1)t	7.45(1)d	–	–	–
^{13}C	H_2tspa	166.6	123.4	140.8	138.0	140.8	127.5	134.6	–	–	–
	[Au(Htspa)]	166.1	123.0	137.6	137.6	140.3	127.1	134.2	–	–	–
	[HQ][Au(tspa)]	169.9	124.9	136.1	141.9	132.5	126.7	126.5	45.6	18.9	–
	Na[Au(tspa)]·H ₂ O	172.6	125.2	135.5	142.2	130.7	126.3	125.9	–	–	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, m = multiplete.

Tabla 10.14. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para $\text{H}_2\text{-}o\text{-pyspa}$ y sus complejos.

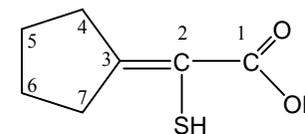
	Compuesto	NH	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	$\text{H}_2\text{-}o\text{-pyspa}$	17.85(1)sa*	12.80(1)sa	–	7.30(1)s	–	7.70(1)d	8.15(1)st	7.50(1)t	8.52(1)d	–	–	–
	$[\text{Au}(\text{H-}o\text{-pyspa})]$	–	–	–	7.00(1)s	–	8.30(1)d	8.10(1)st	7.22(1)t	8.55(1)d	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{-}o\text{-pyspa})]$	–	–	–	6.99(1)s	–	7.63(1)d	7.82(1)st	7.20(1)st	8.32(1)d	3.18(2)m	1.19(12)d	–
	$\text{Na}[\text{Au}(\text{-}o\text{-pyspa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	–	–	–	7.10(1)s	–	7.58(1)d	7.81(1)st	7.19(1)st	8.56(1)d	–	–	–
^{13}C	$\text{H}_2\text{-}o\text{-pyspa}$	–	167.6	167.8	113.1	151.7	126.2	142.1	121.0	135.7	–	–	–
	$[\text{Au}(\text{H-}o\text{-pyspa})]$	–	165.1	136.0	134.1	154.5	150.0	134.0	121.0	124.0	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Au}(\text{-}o\text{-pyspa})]$	–	170.3	134.8	137.2	152.0	143.5	130.3	122.3	126.8	45.9	18.8	–
	$\text{Na}[\text{Au}(\text{-}o\text{-pyspa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	–	172.5	135.9	133.4	153.2	139.6	129.2	121.6	125.6	–	–	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, st = pseudo triplete, m = multiplete.

Tabla 10.15. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2ferspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H y C(8)H	C(6)H y C(7)	Cp
^1H	H_2ferspa	12.65 (1)sa	5.70 (1)sa	7.72 (1)s	–	4.50 (2)s	4.88(2)s	4.16(5)s
	$[\text{Au}(\text{Hferspa})]$	12.70(1)sa	–	7.75(1)s	–	4.53(2)d	4.91(2)st	4.16(5)s
^{13}C	H_2ferspa	165.6	131.6	147.1	71.7	70.2	70.5	68.9
	$[\text{Au}(\text{Hferspa})]$	160.6	121.8	147.5	76.3	71.2	71.5	69.3

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, st = pseudo triplete, m = multiplete.

Tabla 10 16. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2cpa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)	C(4)H ₂	C(5)H ₂	C(6)H ₂	C(7)H ₂	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H₂cpa	12.50(1)sa *	–	–	2.66(2)m	1.66(2)m	1.56(2)m	2.55(2)t	–	–	–
	[Au(Hcpa)]	12.52(1)sa	–	–	2.67(2)m	1.67(2)m	1.57(2)m	2.56(2)m	–	–	–
	[HQ][Au(cpa)]	–	–	–	2.57m	1.65m	1.65m	2.57m	3.22(2)m	1.13(12)d	–
	Na[Au(cpa)]·H₂O	–	–	–	2.65(2)m	1.56m	1.56m	2.36(2)m	–	–	–
^{13}C	H₂cpa	171.8	120.2	166.9	36.5	27.0	25.5	35.6	–	–	–
	[Au(Hcpa)]	171.3	119.7	166.5	36.0	26.5	25.0	35.0	–	–	–
	[HQ][Au(cpa)]	171.5	133.2	161.3	37.2	28.0	26.1	35.1	45.5	19.2	–
	Na[Au(cpa)]·H₂O	172.0	129.6	160.3	38.2	26.1	24.8	36.0	–	–	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, t = triplete, m = multiplete.

BIBLIOGRAFIA

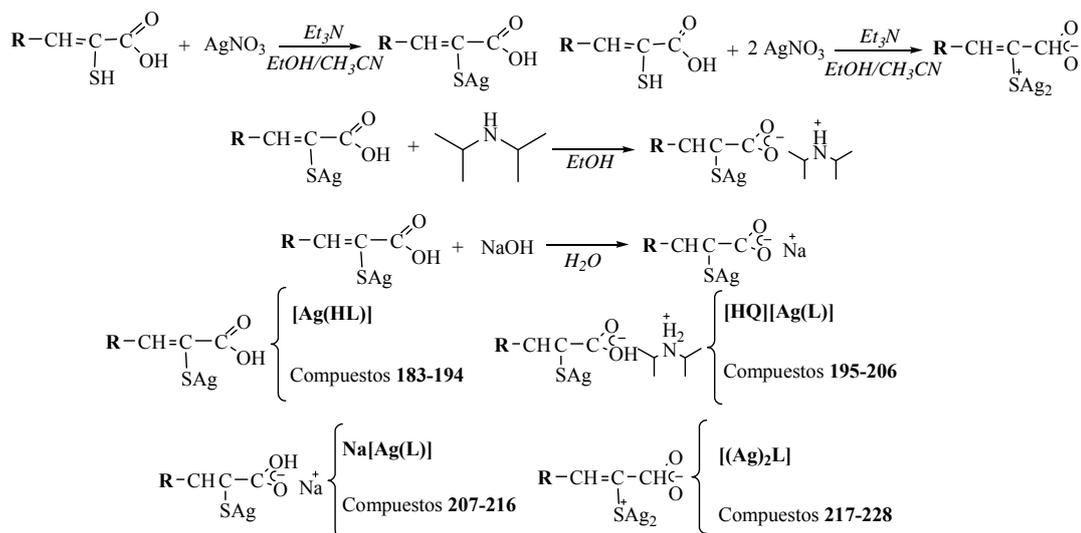
1. E. Barreiro, J. S. Casas, M. D. Couce, A. Sánchez, J. Sordo, J. M. Varela y E. M. Vázquez-López, *Dalton Trans.*, 2003, 4754.
2. J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. D. Couce, M. L. Jorge, U. Russo, A. Sánchez, R. Seoane, J. Sordo y J. M. Varela; *App. Organomet. Chem.*, 2000, **14**, 421.
3. J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. D. Couce, N. Playá, U. Russo, A. Sánchez, J. Sordo y J. M. Varela, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 1513.
4. N. B. Colthup, L. H. Daly y S. E. Wilberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3th Ed., Academic press, Inc., San Diego, 1990, pag.334.
5. M. García Vega, *Los ácidos 3-aril-2-sulfanilpropenoicos y su interacción con Zn(II), Cd(II) y Hg(II): Aspectos coordinativos y toxicológicos*, Tesis Doctoral, Facultad de Química. Universidad de Santiago de Compostela, Julio 2005.
6. K. Gajda-Schranz, L. Nagy, E. Kuzmann, A. Vertes, J. Holecek y A. Lycka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 2201.
7. J. Holecek, A. Lycka, M. Nadvornik y K. Handlir, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1991, **56**, 1908.

CAPÍTULO II.

11.1. Disolventes y reactivos	590
11.1.1. Disolventes	590
11.1.2. Reactivos	590
11.2. Síntesis	591
11.2.1. Síntesis de los complejos de tipo [Ag(HL)]	591
11.2.2. Síntesis de los complejos de tipo [HQ][Ag(L)]	594
11.2.3. Síntesis de los complejos Na[Ag(L)]·nH ₂ O	596
11.2.4. Síntesis de los complejos [(Ag) ₂ L]	599
11.3. Técnicas experimentales	601
11.3.1. Determinación de puntos de fusión	601
11.3.2. Análisis químico	601
11.3.3. Solubilidad	601
11.3.4. Espectroscopia IR	601
11.3.5. Espectroscopia Raman	601
11.3.6. Espectroscopia de RMN	602
11.3.7. Difracción de rayos X	603
11.4. Discusión de resultados	606
11.4.1. Complejos [Ag(HL)]	606
11.4.1.1. Espectroscopia IR y Raman	606
11.4.1.2. Espectroscopia de RMN	607
11.4.1.2.1. Espectros de RMN de ¹ H	607
11.4.1.2.2. Espectros de RMN de ¹³ C	608
11.4.2. Complejos [HQ][Ag(L)]	608
11.4.2.1. Descripción de las estructuras	608
11.4.2.1.1. [HQ][Ag(pspa)] (195)	608
11.4.2.1.2. [HQ][Ag(Clpspa)] (196)	614
11.4.2.1.3. [HQ][Ag(-p-mpspa)] (198)	617
11.4.2.1.4. [HQ][Ag(cpa)] (206)	620
11.4.2.2. Espectroscopia IR y Raman	624
11.4.2.3. Espectroscopia de RMN	625
11.4.2.3.1. Espectros de RMN de ¹ H	625
11.4.2.3.2. Espectros de RMN de ¹³ C	626
11.4.3. Complejos Na[Ag(L)]·nH ₂ O	627
11.4.3.1. Espectroscopia IR y Raman	627
11.4.3.2. Espectroscopia de RMN	628
11.4.3.2.1. Espectros de RMN de ¹ H	628
11.4.3.2.2. Espectros de RMN de ¹³ C	629
11.4.4. Complejos [(Ag) ₂ L]	629
11.4.4.1. Espectroscopia IR y Raman	629
11.4.4.2. Espectroscopia de RMN	630
11.5. Estudio preliminar de la actividad antimicrobiana	643
Bibliografía	647

En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de los complejos de plata que no contienen fosfina de los tipos: $R-CH=C(SAg)-COOH$ y $R-CH=C(SAg)-COO^-A^+$, donde A es el catión diisopropilamonio, (HQ), o el catión Na^+ , y $R-CH=CSAg_2^+-COO^-$ que pueden etiquetarse genéricamente como $[Ag(HL)]$, $[HQ][Ag(L)]$, $Na[Ag(L)]$ y $[(Ag)_2L]$.

Las reacciones empleadas en general en su preparación (ver apartado de síntesis) pueden esquematizarse:



Compuesto				R
$[Ag(HL)]$	$[HQ][Ag(L)]$	$Na[Ag(L)]$	$[(Ag)_2L]$	
183	195	207	217	Fenil
184	196	208	218	2-Clorofenil
185	197	209	219	2-Metoxifenil
186	198	210	220	4- Metoxifenil
187	199	211	221	2-Hidroxifenil
188	200	212	222	4-Hidroxifenil
189	201	213	223	3,5diBr-2-Hidroxifenil
190	202	214	224	Furano
191	203	215	225	Tiofeno
192	204	—	226	2-Piridin
193	205	—	227	Ferroceno
194 ^a	206 ^a	216 ^a	228 ^a	Ciclopentanona
^a R=C(SAg)COOH	^a [HQ][R=C(SAg)COO]	^a Na[R=C(SAg)COO]	^a R=CSAg ₂ COO	

3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

II.1 DISOLVENTES Y REACTIVOS

II.1.1 Disolventes

Metanol 99.5% (Panreac)
Etanol absoluto (Panreac)
Agua Destilada
Éter dietílico 99.5% (Panreac)
Acetona 99.5% (Panreac)
Dimetil sulfóxido deuterado (SDS)
Dimetil sulfóxido (Scharlau)
Cloroformo (Normasolv)
Cloroformo deuterado (SDS)
Dimetilformamida (Normasolv)
Acetonitrilo 99.9% (Merck)

II.1.2 Reactivos

Nitrato de plata (AgNO_3) 99.8% (Prolabo)
Hidróxido Sódico 98% (lentejas) (Analema)
Ácido sulfúrico 96% (Panreac)
Trietilamina 99.0% (Aldrich)
Diisopropilamina 99.0% (Aldrich)

II.2 SÍNTESIS

Síntesis de Ag₂O

Se disuelven 2 g de AgNO₃ (11.8 mmol) en 2 ml de MeCN y 6 ml MeOH y se le añade una disolución de 0.96 g de NaOH (24.0 mmol) en 5 mL de H₂O. Se deja en agitación en ausencia de luz unas 24 h aproximadamente, el precipitado formado, de color marrón oscuro, se filtra en placa, se lava con agua destilada y se seca a vacío.

(Rendimiento: 90 %. Punto de Fusión: > 240° C).

II.2.1 Síntesis de los complejos de tipo [Ag(HL)]

Los compuestos de este tipo se prepararon añadiendo AgNO₃ disuelto en acetonitrilo, en relación molar 1:1, sobre la correspondiente disolución del ácido sulfanilpropenoico (H₂L) y Et₃N en etanol. Después de agitar 1 h a temperatura ambiente, el sólido obtenido se filtró o se centrifugó, se lavó con etanol, agua destilada y éter y se secó a vacío. La síntesis también puede llevarse a cabo añadiendo una suspensión de Ag₂O en agua sobre una disolución del ácido sulfanilpropenoico correspondiente y NaOH en etanol (Relación molar 1:2:4). Después de agitar 24 h la disolución se filtra a través de papel de filtro Watmann N° 42. Se añade la cantidad estequiométrica de H₂SO₄ (0.5 M) disuelto en agua y se deja agitar unos 20 min, centrifugando a continuación. Se obtiene un sólido que se lava con etanol, agua y éter y se seca a vacío.

A continuación se detallan las reacciones para las que se ha obtenido un mayor rendimiento en cada caso.

[Ag(Hpspa)] (183). H₂pspa (0.15 g, 8.3.10⁻⁴ moles), AgNO₃ (0.14 g 8.3. 10⁻⁴ moles), etanol (15 cm³), Et₃N (0.11 cm³, 8.3.10⁻⁴ moles), CH₃CN (8 cm³), sólido amarillo. Rendimiento: 83 %. Punto de fusión: 195° C. (Encontrado: C 37.1, H 2.3, S 10.9 %. Calc. para C₉H₇O₂SAg: C 37.6, H 2.5, S 11.2 %). IR y (cm⁻¹): 1674 mf, ν(C=O); 1410 h, δ(OH); 1250 mf, ν(C-O). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 13.30 (s, 1H, C(1)OH), 7.77 (s, 1H, C(3)H), 8.08 (d, 2H, C(5)H, C(9)H) 7.36 (t, 2H, C(6)H, C(8)H), 7.26 (m, 1H, C(7)H); ¹³C, δ 170.6 C(1), 128.6 C(2), 135.9 C(3), 138.6 C(4), 130.7 C(5) y C(9), 128.0 C(6) y C(8), 129.5 C(7).

[Ag(HClpspa)] (184). H₂Clpspa (0.15 g, 7.0.10⁻⁴ moles), AgNO₃ (0.12 g, 7.0.10⁻⁴ moles), etanol (15 cm³), Et₃N (0.089 cm³, 7.0.10⁻⁴ moles), CH₃CN (8 cm³), sólido beige. Rendimiento: 70 %. Punto de fusión: 210° C. (Encontrado: C 33.5, H 1.7, S 9.7 %. Calc. para C₉H₆O₂SClAg: C 33.6, H 1.9, S 10.0 %). IR (cm⁻¹): 1675 mf, ν(C=O); 1419 m, δ(OH); 1266 f, ν(C—O). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ - (sa, 1H, C(1)OH), 7.88 (s, 1H, C(3)H), 7.44 (dd, 1H, C(6)H), 7.30 (m, 2H, C(7)H y C(8)H), 8.41 (dd, 1H, C(9)H); ¹³C, δ 170.3 C(1), - C(2), 134.3 C(3), 133.5 C(4), 133.4 C(5), 130.2 C(6), 131.6 C(7), 126.9 C(8), 129.6 C(9).

[Ag(H-*o*-mpspa)] (185). H₂-*o*-mpspa (0.10 g, 4.8.10⁻⁴ moles), AgNO₃ (0.08 g, 4.8.10⁻⁴ moles), etanol (10 cm³), Et₃N (0.066 cm³, 4.8.10⁻⁴ moles), CH₃CN (5 cm³), sólido amarillo claro. Rendimiento: 78 %. Punto de fusión: 150° C (Desc.). (Encontrado: C 37.4, H 2.7, S 9.9 %. Calc. para C₁₀H₉O₃SAg: C 37.9, H 2.9, S 10.1 %). IR y Raman (R) (cm⁻¹): 1669 m, a, ν(C=O); 1384 m, δ(OH); 1246 mf, ν(C—O). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 12.99 (sa, 1H, C(1)OH), 8.02 (s, 1H, C(3)H), 8.49 (d, 1H, C(6)H), 6.94 (m, 2H, C(7)H y C(9)H), 7.24 (t, 1H, C(8)H), 3.77 (s, 3H, OCH₃); ¹³C, δ 170.5 C(1), 128.4 C(2), 133.3 C(3), 124.3 C(4), 157.1 C(5), 110.7 C(6), 130.1 C(7), 119.6 C(8), 129.8 C(9), 55.4 C(OCH₃)

[Ag(H-*p*-mpspa)] (186). H₂-*p*-mpspa (0.15 g, 7.1.10⁻⁴ moles), AgNO₃ (0.12 g, 7.1.10⁻⁴ moles), etanol (15 cm³), Et₃N (0.10 cm³, 7.1.10⁻⁴ moles), CH₃CN (8 cm³), sólido amarillo. Rendimiento: 87 %. Punto de fusión: 148° C (Desc.). (Encontrado: C 35.9, H 2.1, S 10.8 %. Calc. para C₁₀H₉O₃SAg: C 37.9, H 2.9, S 10.1 %). IR (cm⁻¹): 1667 f, 1638 f, ν(C=O); 1384 m, δ(OH); 1254 mf, a, ν(C—O). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 13.33 (sa, 1H, C(1)OH), 7.75 (s, 1H, C(3)H), 8.09 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.87 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 3.67 (s, 3H, OCH₃); ¹³C, δ 171.1 C(1), 125.8 C(2), 139.2 C(3), 128.8 C(4), 133.0 C(5) y C(9), 113.8 C(6) y C(8), 159.7 C(7), 55.4 C(OCH₃).

[Ag(H-*o*-hpspa)] (187). H₂-*o*-hpspa (0.10 g, 5.1.10⁻⁴ moles), AgNO₃ (0.086 g, 5.1.10⁻⁴ moles), etanol (10 cm³), Et₃N (0.07 cm³, 5.1.10⁻⁴ moles), CH₃CN (5 cm³), sólido naranja. Rendimiento: 60 %. Punto de fusión: 150° C (Desc.). (Encontrado: C 35.9, H 2.1, S 10.8 %. Calc. para C₉H₇O₃SAg: C 35.7, H 2.3, S 10.6 %). IR (cm⁻¹): 1708 mf, 1678 mf, ν(C=O); 1446 f, δ(OH); 1248 f, ν(C—O). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 12.97 (sa, 1H, C(1)OH), 7.97 (s, 1H, C(3)H), 8.51 (s, 1H, C(5)OH), 6.78 (m, 2H, C(6)H y C(8)H), 7.02 (st, 1H, C(7)H), - (d, 1H, C(9)H); ¹³C, δ 171.6 C(1), 123.8 C(2), 128.9 C(3), 131.2 C(4), 155.7 C(5), 115.1 C(6), 129.9 C(7) 118.2 C(8), 130.6 C(9).

[Ag(H-*p*-hpspa)] (188). H₂-*p*-hpspa (0.17 g, 8.7.10⁻⁴ moles), Ag₂O (0.1 g, 4.3.10⁻⁴ moles), etanol (15 cm³), NaOH (0.07 g, 17.4.10⁻⁴ moles), H₂O (5 cm³), H₂SO₄ (0.5 M) (1.72 cm³, 8.7.10⁻⁴ moles), sólido amarillo. Rendimiento: 60 %. Punto de fusión: 153° C (Desc.). (Encontrado: C 35.4, H 2.4, S 10.6 %. Calc. para C₉H₇O₃SAg: C 35.7, H 2.3, S 10.6 %). IR (cm⁻¹): 1657 f, ν(C=O); 1437 m, δ(OH); 1240 mf, a, ν(C—O). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 12.49 (sa, 1H, C(1)OH), 7.75 (s, 1H, C(3)H), 8.06 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.78 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 9.86 (s, 1H, C(7)OH); ¹³C, δ 171.4 C(1), 124.6 C(2), 139.7 C(3), 127.3 C(4), 133.3 C(5) y C(9), 115.4 C(6) y C(8), 158.5 C(7).

[Ag(H-diBr-*o*-hpspa)] (189). H₂diBr-*o*-hpspa (0.15 g, 4.3.10⁻⁴ moles), Ag₂O (0.05 g, 2.1.10⁻⁴ moles), etanol (15 cm³), NaOH (0.04 g, 8.6.10⁻⁴ moles), H₂O (5 cm³), H₂SO₄ (0.5 M) (0.84 cm³, 4.3.10⁻⁴ moles), sólido naranja oscuro. Rendimiento: 72 %. Punto de fusión: 150° C (Desc.). (Encontrado: C 23.6, H 1.0, S 6.9 %. Calc. para C₉H₅O₃SBr₂Ag: C 23.4, H 1.0, S 7.0 %). IR (cm⁻¹): 1663 mf, ν(C=O); 1407 m, δ(OH); 1257 mf, ν(C—O). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ - (sa, 1H, C(1)OH), 8.64 (s, 1H, C(3)H), 9.85 (sa, 1H, C(5)OH), 7.89 (s, 1H, C(7)H), 7.62 (d, 1H, C(9)H);

^{13}C , δ 170.4 C(1), 128.3 C(2), 131.5 C(3), 132.7 C(4), 151.4 C(5), 112.6 C(6), 133.9 C(7), 110.6 C(8), 131.1 C(9).

[Ag(Hfspa)] (190). H_2fsp a (0.15 g, $8.8 \cdot 10^{-4}$ moles), AgNO_3 (0.15 g, $8.8 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (10 cm^3), Et_3N (0.12 cm^3 , $8.8 \cdot 10^{-4}$ moles), CH_3CN (5 cm^3), sólido marrón claro. Rendimiento: 94 %. Punto de fusión: 200°C (Desc.). (Encontrado: C 29.9, H 1.6, S 11.3 %. Calc. para $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{SAg}$: C 30.3, H 1.8, S 11.6 %). IR (cm^{-1}): 1662 mf, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1474 f, $\delta(\text{OH})$; 1264 mf, $\nu(\text{C}-\text{O})$. RMN (dms o-d_6): ^1H , δ - (sa, 1H, C(1)OH), 7.66 (s, 1H, C(3)H), 7.61 (d, 1H, C(5)H), 6.56 (t, 1H, C(6)H), 7.74 (d, 1H, C(7)H); ^{13}C , δ 170.0 C(1), 126.7 C(2), 127.2 C(3), 152.2 C(4), 115.9 C(5), 112.9 C(6), 144.3 C(7).

[Ag(Htspa)] (191). H_2tsp a (0.16 g, $8.6 \cdot 10^{-4}$ moles), Ag_2O (0.10 g, $4.3 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (15 cm^3), NaOH (0.07 g, $17.2 \cdot 10^{-4}$ moles), H_2O (5 cm^3), H_2SO_4 (0.5 M) (1.70 cm^3 , $8.6 \cdot 10^{-4}$ moles), sólido marrón. Rendimiento: 92 %. Punto de fusión: 177°C (Desc.). (Encontrado: C 28.3, H 1.7, S 21.6 %. Calc. para $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{S}_2\text{Ag}$: C 28.7, H 1.7, S 21.9 %). IR (cm^{-1}): 1660 mf, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1407 m, $\delta(\text{OH})$; 1264 f, $\nu(\text{C}-\text{O})$. RMN (dms o-d_6): ^1H , δ 12.50 (sa, 1H, C(1)OH), 8.11 (s, 1H, C(3)H), 7.51 (d, 1H, C(5)H), 7.11 (t, 1H, C(6)H), 7.51 (d, 1H, C(7)H); ^{13}C , δ 169.9 C(1), 125.3 C(2), 133.1 C(3), 140.4 C(4), 133.3 C(5), 126.6 C(6), 129.7 C(7).

[Ag(H-o-pyspa)] (192). $\text{H}_2\text{-o-pysp}$ a (0.11 g, $6.1 \cdot 10^{-4}$ moles), AgNO_3 (0.10 g, $6.1 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (8 cm^3), Et_3N (0.08 cm^3 , $6.1 \cdot 10^{-4}$ moles), CH_3CN (4 cm^3), sólido naranja. Rendimiento: 85 %. Punto de fusión: 150°C (Desc.). (Encontrado: C 33.2, H 2.2, N 4.9, S 10.9 %. Calc. para $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{SNAg}$: C 33.4, H 2.1, N 4.9, S 11.1 %). IR (cm^{-1}): 1621 f, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1446 m, $\delta(\text{OH})$; 1242 m, a, $\nu(\text{C}-\text{O})$. RMN (dms o-d_6): ^1H , δ 13.90 (s, 1H, C(1)OH), 7.52 (s, 1H, C(3)H), 8.00 (d, 1H, C(5)H), 8.14 (st, 1H, C(6)H), 7.35 (st, 1H, C(7)H), 8.51 (d, 1H, C(8)H); ^{13}C , δ 168.8 C(1), - C(2), 140.5 C(3), 151.7 C(4), 145.8 C(5), 128.7 C(6), 122.9 C(7), 127.7 C(8).

[Ag(Hferspa)] (193). H_2fersp a (0.15 g, $5.2 \cdot 10^{-4}$ moles), Ag_2O (0.06 g, $2.6 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (15 cm^3), NaOH (0.04 g, $10.5 \cdot 10^{-4}$ moles), H_2O (5 cm^3), H_2SO_4 (0.5 M) (1.04 cm^3 , $5.2 \cdot 10^{-4}$ moles), sólido granate. Rendimiento: 60 %. Punto de fusión: 195°C . Encontrado: C 39.7, H 3.0, S 8.3 %. Calc. para $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SFeAg}$: C 39.5, H 2.8, S 8.1 %). IR (cm^{-1}): 1681 f, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1410 m, $\delta(\text{OH})$; 1246 f, $\nu(\text{C}-\text{O})$. RMN (dms o-d_6): ^1H , δ 12.71 (sa, 1H, C(1)OH), 7.72 (s, 1H, C(3)H), 4.50 (s, 2H, C(5)H, C(8)H), 4.88 (s, 2H, C(6)H, C(7)H), 4.26 (s, 5H, Cp); ^{13}C , δ 165.3 C(1), 120.8 C(2), 146.6 C(3), 75.5 C(4), 70.4 C(5) y C(8), 70.7 C(6) y C(7), 68.5 C(Cp).

[Ag(Hcpa)] (194). H_2cp a (0.10 g, $6.3 \cdot 10^{-4}$ moles), AgNO_3 (0.11 g, $6.3 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (8 cm^3), Et_3N (0.09 cm^3 , $6.3 \cdot 10^{-4}$ moles), CH_3CN (4 cm^3), sólido marrón. Rendimiento: 87 %. Punto de fusión: 145°C (Desc.). (Encontrado: C 31.8, H 3.2, S 12.3 %. Calc. para $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{SAg}$: C 31.7, H 3.4, S 12.1 %). IR (cm^{-1}): 1671 mf, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1399 m, $\delta(\text{OH})$; 1262 f, $\nu(\text{C}-\text{O})$. RMN (dms o-d_6): ^1H , δ 12.70 (sa, 1H, C(1)OH), 2.66 (m, 2H, C(4)H $_2$), 1.63 (m, 2H, C(5)H $_2$), 1.63 (m, 2H, C(6)H $_2$), 2.66 (m, 2H, C(7)H $_2$); ^{13}C , δ 169.7 C(1), 118.0 C(2), 162.6 C(3), 38.7 C(4), 27.3 C(5), 25.3 C(6), 35.9 C(7).

11.2.2 Síntesis de los complejos de tipo [HQ][Ag(L)]

Estos compuestos se prepararon añadiendo diisopropilamina [Q] en relación molar 1:1 sobre la correspondiente suspensión del complejo [Ag(HL)] en etanol. Después de agitar 24 h a temperatura ambiente, el sólido obtenido se filtró y se secó a vacío.

[HQ][Ag(pspa)] (195). [Ag(Hpspa)] (0.09 g, $3.1 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.04 cm³ $3.1 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (9 cm³), sólido blanco. Rendimiento: 81 %. Punto de fusión: 172° C. (Encontrado: C 46.3, H 5.9, S 7.9, N 3.6 %. Calc. para C₁₅H₂₂O₂SNAg: C 46.4, H 5.7, S 8.3, N 3.6 %). IR (cm⁻¹): 1618 mf, $\nu(\text{NH}_2^+)$; 1552 mf, $\nu_a(\text{COO})$; 1346 mf, $\nu_s(\text{COO})$. RMN (dmsd-d₆): ¹H, δ 7.52 (s, 1H, C(3)H), 8.00 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 7.30 (t, 2H, C(6)H, C(8)H), 7.15 (m, 1H, C(7)H), 1.21 (d, 12H, [Q]CH₃), 3.29 (m, 2H, [Q]CH), 9.10 (s, 2H, [Q]NH₂⁺); ¹³C, δ 171.1 C(1), - C(2), 137.8 C(3), - C(4), 129.7 C(5) y C(9), 127.6 C(6) y C(8), 126.5 C(7), 45.7 CH[HQ], 18.8 CH₃[HQ]. De la lenta evaporación de las aguas madres se obtuvieron cristales aptos para su resolución mediante difracción de RX.

[HQ][Ag(Clpspa)] (196). [Ag(HClpspa)] (0.05 g, $1.5 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.02 cm³ $1.5 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (5 cm³), sólido blanco. Rendimiento: 92 %. Punto de fusión: 184° C. (Encontrado: C 42.1, H 4.9, S 7.3, N 3.3 %. Calc. para C₁₅H₂₁O₂SNClAg: C 42.6, H 5.0, S 7.6, N 3.3 %). IR (cm⁻¹): 1620 mf, $\nu(\text{NH}_2^+)$; 1552 mf, $\nu_a(\text{COO})$; 1348 mf, $\nu_s(\text{COO})$. RMN (dmsd-d₆): ¹H, δ 7.66 (s, 1H, C(3)H), 7.40 (d, 1H, C(6)H), 7.18 (t, 1H, C(7)H), 7.30 (t, 1H, C(8)H), 8.52 (d, 1H, C(9)H), 1.21 (d, 12H, [Q]CH₃), 3.30 (m, 2H, [Q]CH), 9.18 (s, 2H, [Q]NH₂⁺); ¹³C, δ 170.5 C(1), - C(2), 132.4 C(3), 135.8 C(4), 132.7 C(5), 128.7 C(6), 130.9 C(7), 126.0 C(8), 127.9 C(9), 45.6 CH[HQ], 18.7 CH₃[HQ]. Se obtuvieron cristales aptos para su resolución mediante difracción de RX de una disolución del complejo en MeOH/dmsd

[HQ][Ag(-o-mpspa)] (197). [Ag(H-o-mpspa)] (0.07 g, $2.0 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.03 cm³ $2.0 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (7 cm³), sólido beige. Rendimiento: 61 %. Punto de fusión: 190° C (Desc.). (Encontrado: C 45.3, H 6.0, S 7.3, N 3.2 %. Calc. para C₁₆H₂₄O₃SNAg: C 45.9, H 5.8, S 7.7, N 3.3 %). IR (cm⁻¹): 1620 mf, $\nu(\text{NH}_2^+)$; 1545 mf, $\nu_a(\text{COO})$; 1349 mf, $\nu_s(\text{COO})$. RMN (dmsd-d₆): ¹H, δ 7.69 (s, 1H, C(3)H), 8.49 (d, 1H, C(6)H), 6.91 (m, 2H, C(7)H y C(9)H), 7.15 (t, 1H, C(8)H), 3.75 (s, 3H, OCH₃), 1.20 (d, 12H, [Q]CH₃), 3.27 (m, 2H, [Q]CH), 9.00 (s, 2H, [Q]NH₂⁺); ¹³C, δ 171.3 C(1), 127.2 C(2), 129.9 C(3), 126.5 C(4), 156.7 C(5), 110.3 C(6), 127.7 C(7), 119.3 C(8), 125.6 C(9), 55.1 C(OCH₃), 45.5 CH[HQ], 18.9 CH₃[HQ].

[HQ][Ag(-p-mpspa)] (198). [Ag(H-p-mpspa)] (0.07 g, $2.0 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.03 cm³ $2.0 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (7 cm³), sólido naranja pálido. Rendimiento: 73 %. Punto de fusión: 135° C (Desc.). (Encontrado: C 45.6, H 6.0, S 7.4, N 3.3 %. Calc. para C₁₆H₂₄O₃SNAg: C 45.9, H 5.8, S 7.7, N 3.3 %). IR (cm⁻¹): 1617 f, $\nu(\text{NH}_2^+)$; 1545 mf, $\nu_a(\text{COO})$; 1346 mf, $\nu_s(\text{COO})$. RMN (dmsd-d₆): ¹H, δ 7.47 (s, 1H, C(3)H), 8.01 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.89 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 3.73 (s, 3H, OCH₃), 1.20 (d, 12H, [Q]CH₃), 3.25 (m, 2H, [Q]CH), 8.91 (s, 2H, [Q]NH₂⁺); ¹³C, δ 171.2 C(1), - C(2), 135.7 C(3), 130.6 C(4), 131.7 C(5) y C(9), 113.0 C(6) y C(8), 157.7 C(7), 55.9 C(OCH₃), 45.5 CH[HQ], 19.0 CH₃[HQ]. Se obtuvieron cristales aptos para su resolución mediante difracción de RX de una disolución del complejo en MeOH/dmsd

[HQ][Ag(-o-hpspa)] (199). [Ag(H-o-hpspa)] (0.05 g, $1.6 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.02 cm^3 $1.6 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (5 cm^3), sólido naranja pálido. Rendimiento: 76 %. Punto de fusión: 155° C. (Encontrado: C 44.3, H 5.3, S 7.7, N 3.6 %. Calc. para $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{SNAg}$: C 44.6, H 5.5, S 7.9, N 3.5 %). IR (cm^{-1}): 1629 f, $\nu(\text{NH}_2^+)$; 1544 mf, $\nu_a(\text{COO})$; 1354 mf, $\nu_s(\text{COO})$. RMN (dms $\text{O}-d_6$): ^1H , δ 7.78 (s, 1H, C(3)H), 9.35 (s, 1H, C(5)OH), 6.76 (m, 2H, C(6)H y C(8)H), 6.98 (st, 1H, C(7)H), 8.46 (d, 1H, C(9)H), 1.18 (d, 12H, [Q]CH $_3$), 3.25 (m, 2H, [Q]CH), 9.35 (s, 2H, [Q]NH $_2^+$); ^{13}C , δ 171.6 C(1), 124.9 C(2), 127.7 C(3), - C(4), 155.3 C(5), 114.8 C(6), 128.3 C(7) 117.9 C(8), 129.8 C(9), 45.6 CH[HQ], 19.0 CH $_3$ [HQ].

[HQ][Ag(-p-hpspa)] (200). [Ag(H-p-hpspa)] (0.05 g, $1.6 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.02 cm^3 $1.6 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (5 cm^3), sólido amarillo pálido. Rendimiento: 60 %. Punto de fusión: 160° C (Desc.). (Encontrado: C 44.2, H 5.3, S 7.6, N 3.3 %. Calc. para $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{SNAg}$: C 44.6, H 5.5, S 7.9, N 3.5 %). IR (cm^{-1}): 1606 mf, $\nu(\text{NH}_2^+)$; 1536 mf, $\nu_a(\text{COO})$; 1346 mf, $\nu_s(\text{COO})$. RMN (dms $\text{O}-d_6$): ^1H , δ 7.47 (s, 1H, C(3)H), 7.89 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.70 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 8.90 (s, 1H, C(7)OH), 1.19 (d, 12H, [Q]CH $_3$), 3.25 (m, 2H, [Q]CH), 9.50 (s, 2H, [Q]NH $_2^+$); ^{13}C , δ 171.5 C(1), - C(2), - C(3), 128.9 C(4), 131.3 C(5) y C(9), 114.5 C(6) y C(8), 156.4 C(7), 45.6 CH[HQ], 19.0 CH $_3$ [HQ].

[HQ][Ag(-diBr-o-hpspa)] (201). [Ag(H-diBr-o-hpspa)] (0.07 g, $1.5 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.02 cm^3 $1.5 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (7 cm^3), sólido amarillo. Rendimiento: 72 %. Punto de fusión: 155° C. (Encontrado: C 32.3, H 2.5, S 5.2, N 2.2 %. Calc. para $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{SBr}_2\text{NAg}$: C 32.0, H 3.6, S 5.7, N 2.5 %). IR (cm^{-1}): 1629 m, $\nu(\text{NH}_2^+)$; 1548 mf, $\nu_a(\text{COO})$; 1347 mf, $\nu_s(\text{COO})$. RMN (dms $\text{O}-d_6$): ^1H , δ 8.48 (s, 1H, C(3)H), - (sa, 1H, C(5)OH), 7.80 (s, 1H, C(7)H), 7.39 (s, 1H, C(9)H), 1.13 (d, 12H, [Q]CH $_3$), 3.20 (m, 2H, [Q]CH), - (s, 2H, [Q]NH $_2^+$); ^{13}C , δ 172.1 C(1), - C(2), 136.3 C(3), - C(4), 157.0 C(5), 116.9 C(6), 131.8 C(7), 114.0 C(8), 130.0 C(9), 46.5 CH[HQ], 19.5 CH $_3$ [HQ].

[HQ][Ag(fspa)] (202). [Ag(Hfspa)] (0.10 g, $3.6 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.05 cm^3 $3.6 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (10 cm^3), sólido marrón claro. Rendimiento: 80 %. Punto de fusión: 145° C. (Encontrado: C 41.0, H 5.4, S 8.6, N 3.3 %. Calc. para $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{SNAg}$: C 41.3, H 5.3, S 8.5, N 3.7 %). IR (cm^{-1}): 1616 mf, $\nu(\text{NH}_2^+)$; 1546 mf, $\nu_a(\text{COO})$; 1342 mf, $\nu_s(\text{COO})$. RMN (dms $\text{O}-d_6$): ^1H , δ 7.52 (s, 1H, C(3)H), 7.33 (d, 1H, C(5)H), 6.53 (t, 1H, C(6)H), 7.47 (d, 1H, C(7)H), 1.22 (d, 12H, [Q]CH $_3$), 3.28 (m, 2H, [Q]CH), 9.13 (s, 2H, [Q]NH $_2^+$); ^{13}C , δ 169.9 C(1), 136.9 C(2), 120.7 C(3), 153.8 C(4), 111.6 C(5), 110.6 C(6), 141.2 C(7), 45.6 CH[HQ], 18.8 CH $_3$ [HQ].

[HQ][Ag(tspa)] (203). [Ag(Htspa)] (0.08 g, $2.7 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.04 cm^3 $2.7 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (8 cm^3), sólido verde. Rendimiento: 70 %. Punto de fusión: 176° C (Desc.). (Encontrado: C 39.2, H 5.2, S 16.0, N 3.4 %. Calc. para $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}_2\text{NAg}$: C 39.6, H 5.1, S 16.3, N 3.5 %). IR (cm^{-1}): 1615 f, $\nu(\text{NH}_2^+)$; 1548 mf, $\nu_a(\text{COO})$; 1336 mf, $\nu_s(\text{COO})$. RMN (dms $\text{O}-d_6$): ^1H , δ 7.87 (s, 1H, C(3)H), 7.04 (d, 1H, C(5)H), 7.26 (t, 1H, C(6)H), 7.43 (d, 1H, C(7)H), 1.22 (d, 12H, [Q]CH $_3$), 3.27 (m, 2H, [Q]CH), 8.07 (s, 2H, [Q]NH $_2^+$); ^{13}C , δ 170.2 C(1), 125.3 C(2), 135.7 C(3), 142.6 C(4), 128.8 C(5), 125.6 C(6), 126.1 C(7), 45.6 CH[HQ], 18.9 CH $_3$ [HQ].

[HQ][Ag(*o*-pyspa)] (204). [Ag(H-*o*-pyspa)] (0.05 g, $1.7 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.02 cm³ $1.7 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (5 cm³), sólido naranja. Rendimiento: 73 %. Punto de fusión: 143° C. (Encontrado: C 42.9, H 5.6, S 8.1, N 7.1 %. Calc. para C₁₄H₂₁O₂SN₂Ag: C 43.2, H 5.4, S 8.2, N 7.2, %). IR (cm⁻¹): 1622 mf, ν(NH₂⁺); 1543 mf, ν_a(COO); 1344 mf, ν_s(COO). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ, - (s, 1H, C(3)H), 7.54 (d, 1H, C(5)H), 7.81 (st, 1H, C(6)H), 7.14 (st, 1H, C(7)H), 8.56 (d, 1H, C(8)H), 1.14 (d, 12H, [Q]CH₃), 3.30 (m, 2H, [Q]CH), - (s, 2H, [Q]NH₂⁺); ¹³C, δ - C(1), - C(2), 133.4 C(3), 149.6 C(4), 136.6 C(5), 127.2 C(6), 121.3 C(7), 124.0 C(8), 46.1 CH[HQ], 18.8 CH₃[HQ].

[HQ][Ag(ferspa)] (205). [Ag(Hferspa)] (0.06 g, $1.6 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.02 cm³ $1.6 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (6 cm³), sólido granate. Rendimiento: 60 %. Punto de fusión 163° C. (Encontrado: C 46.0, H 5.6, S 6.3, N 3.0 %. Calc. para C₁₉H₂₆O₂SFeNAg: C 45.7, H 5.2, S 6.5, N 2.8 %). IR (cm⁻¹): 1620 h, ν(NH₂⁺); 1590 mf, ν_a(COO); 1383 mf, ν_s(COO). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 7.62 (s, 1H, C(3)H), 4.30 (s, 2H, C(5)H, C(8)H), 4.60 (s, 2H, C(6)H, C(7)H), 3.90 (s, 5H, Cp), 1.19 (d, 12H, [Q]CH₃), 3.10 (m, 2H, [Q]CH), - (s, 2H, [Q]NH₂⁺); ¹³C, δ 171.9 C(1), 121.3 C(2), 145.8 C(3), 76.0 C(4), 69.3 C(5) y C(8), 70.2 C(6) y C(7), 69.0 C(Cp), 45.8 CH[HQ], 19.0 CH₃[HQ].

[HQ][Ag(cpa)] (206). [Ag(Hcpa)] (0.06 g, $2.2 \cdot 10^{-4}$ moles), diisopropilamina (0.02 cm³ $2.2 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (6 cm³), sólido beige. Rendimiento: 50 %. Punto de fusión: 197° C. (Encontrado: C 42.1, H 6.8, S 8.5, N 3.8 %. Calc. para C₁₃H₂₄O₂SNAg: C 42.6, H 6.6, S 8.7, N 3.8 %). IR (cm⁻¹): 1611 mf, ν(NH₂⁺); 1543 mf, ν_a(COO); 1357 mf, 1349 mf, ν_s(COO). RMN (dms_o-d₆): ¹H, δ 2.41 (m, 2H, C(4)H₂), 1.63 (m, 2H, C(5)H₂), 1.63 (m, 2H, C(6)H₂), 2.41 (m, 2H, C(7)H₂), 1.12 (d, 12H, [Q]CH₃), 3.17 (m, 2H, [Q]CH), - (s, 2H, [Q]NH₂⁺); ¹³C, δ - C(1), 133.8 C(2), 160.8 C(3), 38.0 C(4), 28.2 C(5), 25.1 C(6), 35.0 C(7), 45.5 CH[HQ], 19.9 CH₃[HQ]. Se obtuvieron cristales adecuados para su resolución mediante difracción de RX por la lenta evaporación de las aguas madres.

II.2.3 Síntesis de los complejos Na[Ag(L)]·nH₂O

La síntesis de este tipo de compuestos se intentó haciendo reaccionar AgNO₃ con el ácido sulfanilpropenoico correspondiente y NaOH en agua. A menudo, los compuestos aparecen contaminados con NO₃⁻, anión difícil de eliminar sobre todo si el complejo formado es soluble en agua por lo que se partió de Ag₂O, añadiendo una suspensión de este compuesto en agua sobre una disolución del ácido H₂L correspondiente y NaOH en agua (relación molar 1:2:4). Después de agitar 24 h la disolución se filtra a través de papel de filtro Watmann N° 42. El filtrado se añade sobre una mezcla etanol/éter dietílico 1:1. Se obtiene un sólido que se lava 3 veces con etanol/éter. El sólido se redissuelve en agua y se filtra, se añade sobre etanol obteniéndose otro sólido que se filtra y se seca a vacío. Los malos resultados obtenidos por este método en cuanto a pureza y rendimiento nos llevó a preparar estos compuestos a partir de [Ag(HL)].

Para ello se añadió NaOH en relación molar 1:1 sobre la correspondiente suspensión del complejo [Ag(HL)] en agua. Después de agitar 24 h a temperatura ambiente, la disolución obtenida se filtró (Whatman N° 42) y se eliminó el disolvente en el rotavapor; el sólido obtenido se secó a vacío.

Na[Ag(pspa)]·H₂O (207). [Ag(Hpspa)] (0.09 g, 3.1·10⁻⁴ moles), NaOH (0.013 g, 3.1·10⁻⁴ moles), H₂O (9 cm³), sólido amarillo pálido. Rendimiento: 91 %. Punto de fusión: 155° C (Desc.). (Encontrado: C 32.8, H 2.5, S , N 9.7 %. Calc. para C₉H₈O₃SAgNa: C 33.0, H 2.5, S 9.8 %). IR (cm⁻¹): 1553 mf, ν_a(COO); 1363 mf, ν_s(COO). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 7.58 (s, 1H, C(3)H), 8.04 (d, 2H, C(5)H, C(9)H) 7.29 (t, 2H, C(6)H, C(8)H), 7.15 (m, 1H, C(7)H); ¹³C, δ 174.0 C(1), 127.2 C(2), 137.8 C(3), 131.6 C(4), 129.8 C(5) y C(9), 127.7 C(6) y C(8), 126.4 C(7).

Na[Ag(Clpspa)]·0.5 H₂O (208). [Ag(HClpspa)] (0.15 g, 4.3·10⁻⁴ moles), NaOH (0.019 g, 4.3·10⁻⁴ moles), H₂O (15 cm³), sólido amarillo pálido. Rendimiento: 75 %. Punto de fusión: 140° C (Desc.). (Encontrado: C 30.7, H 1.6, S 9.3 %. Calc. para C₉H₆O_{2.5}SClAgNa: C 30.6, H 1.7, S 9.1 %). IR (cm⁻¹): 1558 mf, ν_a(COO); 1365 mf, ν_s(COO). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 7.65 (s, 1H, C(3)H), 7.39 (d, 1H, C(6)H), 7.19 (t, 1H, C(7)H), 7.31 (t, 1H, C(8)H), 8.54 (d, 1H, C(9)H); ¹³C, δ 172.1 C(1), 132.8 C(2), 131.0 C(3), 140.9 C(4), 135.9 C(5), 128.1 C(6), 128.9 C(7), 126.2 C(8), 127.1 C(9).

Na[Ag(-o-mpspa)]·H₂O (209). [Ag(H-o-mpspa)] (0.15 g, 4.7·10⁻⁴ moles), NaOH (0.019 g, 4.7·10⁻⁴ moles), H₂O (15 cm³), sólido amarillo. Rendimiento: 82 %. Punto de fusión: 155° C (Desc.). (Encontrado: C 33.1, H 2.6, S 8.6 %. Calc. para C₁₀H₁₀O₄SAgNa: C 33.6, H 2.8, S 8.9 %). IR (cm⁻¹): 1554 mf, ν_a(COO); 1364 mf, ν_s(COO). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 7.72 (s, 1H, C(3)H), 8.54 (d, 1H, C(6)H), 6.89 (t, 1H, C(7)H), 7.16 (t, 1H, C(8)H), 6.91 (d, 1H, C(9)H), 3.75 (s, 3H, OCH₃); ¹³C, δ 173.5 C(1), 126.5 C(2), 137.5 C(3), 125.7 C(4), 156.7 C(5), 110.2 C(6), 129.7 C(7), 119.3 C(8), 127.7 C(9), 55.1 C(OCH₃).

Na[Ag(-p-mpspa)]·H₂O (210). [Ag(H-p-mpspa)] (0.15 g, 4.7·10⁻⁴ moles), NaOH (0.019 g, 4.7·10⁻⁴ moles), H₂O (15 cm³), sólido naranja. Rendimiento: 72 %. Punto de fusión: 165° C (Desc.). (Encontrado: C 33.4, H 2.6, S 8.9 %. Calc. para C₁₀H₁₀O₄SAgNa: C 33.6, H 2.8, S 8.9 %). IR (cm⁻¹): 1548 mf, ν_a(COO); 1363 mf, ν_s(COO). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 7.53 (s, 1H, C(3)H), 8.01 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.87 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 3.72 (s, 3H, OCH₃); ¹³C, δ 174.0 C(1), - C(2), 134.8 C(3), 130.4 C(4), 131.2 C(5) y C(9), 113.1 C(6) y C(8), 157.8 C(7), 54.9 C(OCH₃).

Na[Ag(-o-hpspa)]·2H₂O (211). [Ag(H-o-hpspa)] (0.11 g, 3.6·10⁻⁴ moles), NaOH (0.014 g, 3.6·10⁻⁴ moles), H₂O (11 cm³), sólido naranja. Rendimiento: 60 %. Punto de fusión: 150° C (Desc.). (Encontrado: C 29.6, H 2.5, S 8.5 %. Calc. para C₉H₁₀O₅SAgNa: C 29.9, H 2.8, S 8.9 %). IR (cm⁻¹): 1549 mf, ν_a(COO); 1363 mf, ν_s(COO). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 7.74 (s, 1H, C(3)H), - (s, 1H, C(5)OH), 6.76 (m, 2H, C(6)H y C(8)H), 6.98 (st, 1H, C(7)H), 8.49 (d, 1H, C(9)H); ¹³C, δ 173.8 C(1), 124.2 C(2), 128.3 C(3), 132.0 C(4), 155.3 C(5), 114.7 C(6), 130.4 C(7), 118.2 C(8), 129.7 C(9).

Na[Ag(-p-hpspa)]·2H₂O (212). [Ag(H-p-hpspa)] (0.06 g, $2.0 \cdot 10^{-4}$ moles), NaOH (0.008 g, $2.0 \cdot 10^{-4}$ moles), H₂O (6 cm³), sólido naranja. Rendimiento: 75 %. Punto de fusión: 190° C (Desc.). (Encontrado: C 29.4, H 2.4, S 8.3 %. Calc. para C₉H₁₀O₅SAgNa: C 29.9, H 2.8, S 8.9 %). IR (cm⁻¹): 1547 mf, ν_a (COO); 1355 mf, ν_s (COO). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 7.46 (s, 1H, C(3)H), 7.87 (d, 2H, C(5)H, C(9)H), 6.71 (d, 2H, C(6)H, C(8)H), 9.50 (s, 1H, C(7)OH); ¹³C, δ 172.1 C(1), 121.2 C(2), - C(3), - C(4), 131.5 C(5) y C(9), 114.6 C(6) y C(8), - C(7).

Na[Ag(-diBr-o-hpspa)]·2H₂O (213). [Ag(H-diBr-o-hpspa)] (0.08 g, $1.7 \cdot 10^{-4}$ moles), NaOH (0.007 g, $1.7 \cdot 10^{-4}$ moles), H₂O (8 cm³), sólido amarillo. Rendimiento: 74 %. Punto de fusión: 160° C (Desc.). (Encontrado: C 20.6, H 1.3, S 5.9 %. Calc. para C₉H₈O₅SBr₂AgNa: C 20.8, H 1.6, S 6.2 %). IR (cm⁻¹): 1566 f, a, ν_a (COO); 1353 m, a, ν_s (COO). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 7.91 (s, 1H, C(3)H), - (sa, 1H, C(5)OH), 8.49 (d, 1H, C(7)H), 7.18 (d, 1H, C(9)H); ¹³C, δ 173.8 C(1), 127.6 C(2), 134.2 C(3), 131.8 C(4), 155.6 C(5), 17.0 C(6), 132.6 C(7), 113.8 C(8), 133.3 C(9).

Na[Ag(fspa)]·H₂O (214). [Ag(Hfspa)] (0.16 g, $5.8 \cdot 10^{-4}$ moles), NaOH (0.023 g, $5.8 \cdot 10^{-4}$ moles), H₂O (16 cm³), sólido marrón. Rendimiento: 83 %. Punto de fusión: >280° C. (Encontrado: C 26.3, H 1.7, S 9.7 %. Calc. para C₇H₈O₅SAgNa: C 26.5, H 1.9, S 10.1 %). IR (cm⁻¹): 1565 mf, ν_a (COO); 1357 mf, ν_s (COO). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 7.54 (s, 1H, C(3)H), 7.43 (d, 1H, C(5)H), 6.51 (t, 1H, C(6)H), 7.60 (d, 1H, C(7)H); ¹³C, δ 172.2 C(1), 135.6 C(2), 121.5 C(3), 153.5 C(4), 111.8 C(5), 111.4 C(6), 141.6 C(7).

Na[Ag(tspa)]·H₂O (215). [Ag(Htspa)] (0.08 g, $2.5 \cdot 10^{-4}$ moles), NaOH (0.010 g, $2.5 \cdot 10^{-4}$ moles), H₂O (8 cm³), sólido marrón. Rendimiento: 78 %. Punto de fusión: 205° C (Desc.). (Encontrado: C 25.1, H 1.6, S 18.8 %. Calc. para C₇H₆O₃S₂AgNa: C 25.2, H 1.8, S 19.2 %). IR (cm⁻¹): 1552 mf, ν_a (COO); 1363 mf, ν_s (COO). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 7.87 (s, 1H, C(3)H), 7.25 (d, 1H, C(5)H), 7.04 (t, 1H, C(6)H), 7.45 (d, 1H, C(7)H); ¹³C, δ 172.1 C(1), 125.7 C(2), 134.5 C(3), 142.2 C(4), 128.7 C(5), 126.0 C(6), - C(7).

Na[Ag(cpa)]·H₂O (216). [Ag(Hcpa)] (0.11 g, $4.1 \cdot 10^{-4}$ moles), NaOH (0.017 g, $4.1 \cdot 10^{-4}$ moles), H₂O (11 cm³), sólido marrón. Rendimiento: 64 %. Punto de fusión: >280° C. (Encontrado: C 27.3, H 3.6, S 10.3%. Calc. para C₇H₁₀O₃SAgNa: C 27.5, H 3.3, S 10.5, %). IR (cm⁻¹): 1559 mf, a, ν_a (COO); 1384 mf, a, ν_s (COO). RMN (dmso-d₆): ¹H, δ 2.56 (m, 2H, C(4)H₂), 1.55 (m, 2H, C(5)H₂), 1.55 (m, 2H, C(6)H₂), 2.37 (m, 2H, C(7)H₂); ¹³C, δ 172.0 C(1), 122.5 C(2), 160.1 C(3), 39.0 C(4), 27.2 C(5), 25.1 C(6), 36.0 C(7).

11.2.4 Síntesis de los complejos $[(Ag)_2L]$

Estos compuestos se prepararon por adición de la correspondiente disolución del ácido sulfanilpropenóico y Et_3N en etanol sobre $AgNO_3$ disuelto en acetonitrilo en relación molar 1:2:2. Tras 1 hora de agitación se filtra el sólido obtenido, o bien, se centrifuga la disolución y se decanta el líquido. Se obtiene un sólido que se lava con etanol, agua destilada y eter dietílico y se seca a vacío.

[(Ag)₂pspa] (217). H_2pspa (0.10 g, $5.5 \cdot 10^{-4}$ moles), $AgNO_3$ (0.186 g $11.0 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (10 cm^3), Et_3N (0.15 cm^3 , $11.0 \cdot 10^{-4}$ moles), CH_3CN (10 cm^3), sólido marrón. Rendimiento: 91 %. Punto de fusión: 155° C (Desc.). (Encontrado: C 27.3, H 1.6, S 8.2 %. Calc. para $C_9H_6O_2SAg_2$: C 27.5, H 1.6, S 8.2 %). IR (cm^{-1}): 1570 f, $\nu_a(COO)$; 1361 f, $\nu_s(COO)$.

[(Ag)₂Clpspa] (218). $H_2Clpspa$ (0.10 g, $4.7 \cdot 10^{-4}$ moles), $AgNO_3$ (0.16 g $9.4 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (10 cm^3), Et_3N (0.13 cm^3 , $9.4 \cdot 10^{-4}$ moles), CH_3CN (8 cm^3), sólido amarillo oscuro. Rendimiento: 88 %. Punto de fusión: 165° C (Desc.). (Encontrado: C 25.3, H 1.3, S 7.5 %. Calc. para $C_9H_5O_2SClAg_2$: C 25.2, H 1.2, S 7.5 %). IR (cm^{-1}): 1563 mf, $\nu_a(COO)$; 1356 f, $\nu_s(COO)$.

[(Ag)₂-o-mpspa] (219). H_2 -o-mpspa (0.10 g, $4.8 \cdot 10^{-4}$ moles), $AgNO_3$ (0.16 g $9.4 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (10 cm^3), Et_3N (0.14 cm^3 , $9.4 \cdot 10^{-4}$ moles), CH_3CN (8 cm^3), sólido marrón. Rendimiento: 78 %. Punto de fusión: 160° C (Desc.). (Encontrado: C 28.1, H 1.8, S 7.4 %. Calc. para $C_{10}H_8O_3SAg_2$: C 28.3, H 1.9, S 7.6 %). IR (cm^{-1}): 1556 mf, $\nu_a(COO)$; 1354 f, $\nu_s(COO)$.

[(Ag)₂-p-mpspa] (220). H_2 -p-mpspa (0.10 g, $4.8 \cdot 10^{-4}$ moles), $AgNO_3$ (0.16 g $9.4 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (10 cm^3), Et_3N (0.14 cm^3 , $9.4 \cdot 10^{-4}$ moles), CH_3CN (8 cm^3), sólido naranja oscuro. Rendimiento: 85 %. Punto de fusión: 185° C (Desc.). (Encontrado: C 27.9, H 1.8, S 7.5 %. Calc. para $C_{10}H_8O_3SAg_2$: C 28.3, H 1.9, S 7.6 %). IR (cm^{-1}): 1549 mf, $\nu_a(COO)$; 1350 mf, $\nu_s(COO)$.

[(Ag)₂-o-hpspa] (221). H_2 -o-hpspa (0.10 g, $5.1 \cdot 10^{-4}$ moles), $AgNO_3$ (0.17 g $10.2 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (10 cm^3), Et_3N (0.15 cm^3 , $10.2 \cdot 10^{-4}$ moles), CH_3CN (8 cm^3), sólido naranja. Rendimiento: 89 %. Punto de fusión: 160° C (Desc.). (Encontrado: C 26.4, H 1.6, S 7.6 %. Calc. para $C_9H_6O_3SAg_2$: C 26.4, H 1.5, S 7.8 %). IR (cm^{-1}): 1553 mf, $\nu_a(COO)$; 1356 mf, $\nu_s(COO)$.

[(Ag)₂-p-hpspa] (222). H_2 -p-hpspa (0.10 g, $5.1 \cdot 10^{-4}$ moles), $AgNO_3$ (0.17 g $10.2 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (10 cm^3), Et_3N (0.15 cm^3 , $10.2 \cdot 10^{-4}$ moles), CH_3CN (8 cm^3), sólido marrón. Rendimiento: 96 %. Punto de fusión: 172° C. (Encontrado: C 26.3, H 1.6, S 7.5 %. Calc. para $C_9H_6O_3SAg_2$: C 26.4, H 1.5, S 7.8 %). IR (cm^{-1}): 1544 mf, $\nu_a(COO)$; 1346 mf, $\nu_s(COO)$.

[(Ag)₂-diBr-o-hpspa] (223). H_2diBr -o-hpspa (0.10 g, $2.8 \cdot 10^{-4}$ moles), $AgNO_3$ (0.1 g $5.6 \cdot 10^{-4}$ moles), etanol (10 cm^3), Et_3N (0.08 cm^3 , $5.6 \cdot 10^{-4}$ moles), CH_3CN (8 cm^3), sólido marrón. Rendimiento: 71 %. Punto de fusión: 160° C (Desc.). (Encontrado: C 18.9, H 0.7, S 5.9 %. Calc. para $C_9H_4O_3SBr_2Ag_2$: C 19.0, H 0.7, S 5.7 %). IR (cm^{-1}): 1563 mf, $\nu_a(COO)$; 1350 mf, $\nu_s(COO)$.

[(Ag)₂fspa] (224). H₂fspa (0.10 g, 5.9.10⁻⁴ moles), AgNO₃ (0.20 g 11.8.10⁻⁴ moles), etanol (10 cm³), Et₃N (0.16 cm³, 11.8.10⁻⁴ moles), CH₃CN (12 cm³), sólido marrón. Rendimiento: 83 %. Punto de fusión: 195° C (Desc.). (Encontrado: C 22.1, H 1.1, S 8.5 %. Calc. para C₇H₄O₃SAg₂: C 21.9, H 1.0, S 8.3 %). IR (cm⁻¹): 1548 mf, ν_a(COO); 1353 mf, ν_s(COO).

[(Ag)₂tspa] (225). H₂tspa (0.10 g, 5.4.10⁻⁴ moles), AgNO₃ (0.18 g 10.8.10⁻⁴ moles), etanol (10 cm³), Et₃N (0.15 cm³, 10.8.10⁻⁴ moles), CH₃CN (10 cm³), sólido marrón. Rendimiento: 96 %. Punto de fusión: 169° C. (Encontrado: C 21.2, H 1.2, S 16.9 %. Calc. para C₇H₄O₂S₂Ag₂: C 21.0, H 1.0, S 16.0 %). IR (cm⁻¹): 1551 mf, ν_a(COO); 1338 mf, ν_s(COO).

[(Ag)₂-o-pypspa] (226). H₂-o-pypspa (0.10 g, 5.5.10⁻⁴ moles), AgNO₃ (0.19 g 11.0.10⁻⁴ moles), etanol (10 cm³), Et₃N (0.15 cm³, 11.0.10⁻⁴ moles), CH₃CN (10 cm³), sólido naranja oscuro. Rendimiento: 87 %. Punto de fusión: 166° C. (Encontrado: C 23.8, H 1.3, S 8.0, N 3.6 %. Calc. para C₈H₅O₂SNAg₂: C 24.3, H 1.3, S 8.1, N 3.5 %). IR (cm⁻¹): 1567 mf, ν_a(COO); 1352 mf, ν_s(COO).

[(Ag)₂ferspa] (227). H₂ferspa (0.10 g, 3.5.10⁻⁴ moles), AgNO₃ (0.12 g 7.0.10⁻⁴ moles), etanol (10 cm³), Et₃N (0.10 cm³, 7.0.10⁻⁴ moles), CH₃CN (8 cm³), sólido granate. Rendimiento: 70 %. Punto de fusión: 222° C (Desc.). (Encontrado: C 30.8, H 2.1, S 6.1 %. Calc. para C₁₃H₁₀O₂SFeAg₂: C 31.2, H 2.0, S 6.4 %). IR (cm⁻¹): 1576 mf, a, ν_a(COO); 1348 mf, ν_s(COO).

[(Ag)₂cpa] (228). H₂cpa (0.1 g, 6.3.10⁻⁴ moles), AgNO₃ (0.21 g 12.6.10⁻⁴ moles), etanol (10 cm³), Et₃N (0.17 cm³, 12.6.10⁻⁴ moles), CH₃CN (12 cm³), sólido marrón. Rendimiento: 82 %. Punto de fusión: 158° C (Desc.). (Encontrado: C 22.6, H 2.0, S 8.7 %. Calc. para C₇H₈O₂SAg₂: C 22.6; H, 2.2; S, 8.6 %). IR (cm⁻¹): 1546 mf, ν_{as}(COO); 1364 mf, ν_{sy}(COO).

11.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

11.3.1 Determinación de puntos de fusión

Se determinaron como se describe en el Capítulo 2 de esta memoria. Los resultados obtenidos se especifican en la síntesis de cada compuesto.

11.3.2 Análisis químico

El contenido de C, H, S y N se determinó como se describe en el Capítulo 2. Los resultados experimentales obtenidos, junto con los valores teóricos que se requieren para las distintas estequiometrías propuestas, se reflejan en la síntesis de cada compuesto.

11.3.3 Solubilidad

Una vez caracterizados, se estudió la solubilidad de los complejos en disolventes de diferente constante dieléctrica. Los resultados se recogen en la Tabla 11.1.

11.3.4 Espectroscopia IR

Los espectros se registraron como se describe en el Capítulo 2. Los datos de mayor significación se indican en el apartado de síntesis utilizando para la intensidad de las bandas las abreviaturas **mf** = muy fuerte; **f** = fuerte; **m** = media; **d** = débil; **h** = hombro y **a** = ancha. Estos espectros se recogen en el apéndice.

11.3.5 Espectroscopia Raman

Los espectros se registraron como se describe en el Capítulo 2. Los datos de mayor significación se indican en el apartado de síntesis y los espectros se recogen en el apéndice.

11.3.6 Espectroscopia de RMN

Los espectros de RMN se realizaron como se describe en el Capítulo 3. Los registros espectrales se llevaron a cabo en la Unidad de Resonancia Magnética Nuclear de la RIAIDT de la Universidad de Santiago de Compostela. Los resultados obtenidos se indican en la síntesis de cada compuesto y los espectros se recogen en el apéndice.

Los espectros de RMN de sólidos se registraron a temperatura ambiente utilizando un espectrómetro INOVA 750 equipado con una sonda Narrow Bore tipo T3 de 3 canales. Las muestras se empaquetaron en rotores de 2 mm diámetro x 2 cm de largo Kel-F rotando a 5.0 y 7.0 kHz en el ángulo “mágico”, como referencia externa se utilizó Adamantano ($\delta = 38$ ppm).

Los espectros de RMN de ^{109}Ag se registraron en un espectrómetro Bruker AMX500 operando a 23.27 MHz en tubos de 10 mm o.d. utilizando disoluciones de dmsó/dmsó- d_6 (6/1 vol.) y disoluciones 10^{-2} M en MeOD para los espectros registrados a temperatura ambiente, los espectros se referenciaron por el método de sustitución utilizando una disolución 4M de AgNO_3 en D_2O ($\delta = 0$) como referencia externa.

Los parámetros utilizados fueron los siguientes: (a) dmsó como disolvente: pulso zg30; tiempo de adquisición 0.72 s; tiempo de relajación 2.23 s; número de scans 78000. (b) MeOD como disolvente: pulso zg30; tiempo de adquisición 0.72 s; tiempo de relajación 1.18 s; número de scans 42800 s. El espectro a baja temperatura se obtuvo a 183 K de una disolución $2 \cdot 10^{-2}$ M en MeOD contenida en un tubo de 5 mm o.d., la temperatura se controló con la unidad termal del aparato. Los parámetros utilizados fueron los siguientes pulso zg30; tiempo de adquisición 1.38 s; tiempo de relajación 0.52 s; número de scans 10300. Se utilizó el mismo parámetro de ancho de banda (LB = 44 Hz) para obtener el FID antes de utilizar la transformada de Fourier. Los resultados obtenidos se indican en la síntesis de cada compuesto y los espectros se recogen en el apéndice

11.3.7 Difracción de rayos X

Los datos cristalográficos de los compuestos [HQ][Ag(pspa)] (**195**), [HQ][Ag(Clpspa)] (**196**), se tomaron a 173 K y los de [HQ][Ag(-p-mpspa)] (**198**) y [HQ][Ag(cpa)] (**206**) se tomaron a 293 K en un difractor Bruker Smart CCD con radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Se efectuaron correcciones para los efectos de Lorentz, polarización^[1] y absorción.^[2] Un resumen de los datos cristalográficos y de refinamiento más relevantes se recogen en la Tabla 11.2.

Las estructuras fueron resueltas por métodos directos. En el último ciclo de refinamiento se incluyeron en el modelo todos los átomos pesados con parámetros anisotrópicos de temperatura y, en el caso de los átomos de hidrógeno, con parámetros geométricos y factores isotrópicos de temperatura dependientes del átomo pesado al que están unidos.

Dos de los grupos carboxilato que contienen a C(11) y C(21) en [HQ][Ag(cpa)] (**206**) están desordenados, este desorden se modeló con el átomo de oxígeno en dos posiciones con distinto factor de ocupación (en ambos casos el minoritario, 20%, en C(11) y 30% en C(21), figura marcado con la letra “b”).

Tabla 11.1. Solubilidad de los compuestos 183-228 en algunos disolventes comunes.

Compuesto	Agua	Metanol	Etanol	Acetona	dmsO	Cloroformo	Éter dietílico
[Ag(Hpspa)]	I	I	I	I	S	I	I
[Ag(HClpspa)]	I	I	I	I	S	I	I
[Ag(H- <i>o</i> -mpspa)]	I	I	I	I	S	I	I
[Ag(H- <i>p</i> -mpspa)]	I	I	I	I	S	I	I
[Ag(H- <i>o</i> -hpspa)]	I	I	I	I	S	I	I
[Ag(H- <i>p</i> -hpspa)]	I	I	I	I	S	I	I
[Ag(H-diBr- <i>o</i> -hpspa)]	I	I	I	I	S	I	I
[Ag(Hfspa)]	I	I	I	I	S	I	I
[Ag(Htspa)]	I	I	I	I	S	I	I
[Ag(H- <i>o</i> -pyspa)]	I	I	I	I	S	I	I
[Ag(Hferspa)]	I	I	I	I	S	I	I
[Ag(Hcpa)]	I	I	I	I	S	I	I
[HQ][Ag(pspa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
[HQ][Ag(Clpspa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
[HQ][Ag(- <i>o</i> -mpspa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
[HQ][Ag(- <i>p</i> -mpspa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
[HQ][Ag(- <i>o</i> -hpspa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
[HQ][Ag(- <i>p</i> -hpspa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
[HQ][Ag(diBr- <i>o</i> -hpspa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
[HQ][Ag(fspa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
[HQ][Ag(tspa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
[HQ][Ag(- <i>o</i> -pyspa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
[HQ][Ag(ferspa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
[HQ][Ag(cpa)]	I	S	PS	PS	S	PS	I
Na[Ag(pspa)]·H ₂ O	S	I	I	I	S	I	I
Na[Ag(Clpspa)]·0.5H ₂ O	S	I	I	I	S	I	I
Na[Ag(- <i>o</i> -mpspa)]·H ₂ O	S	I	I	I	S	I	I
Na[Ag(- <i>p</i> -mpspa)]·H ₂ O	S	I	I	I	S	I	I
Na[Ag(- <i>o</i> -hpspa)]·2H ₂ O	S	I	I	I	S	I	I
Na[Ag(- <i>p</i> -hpspa)]·2H ₂ O	S	I	I	I	S	I	I
Na[Ag(diBr- <i>o</i> -hpspa)]·2H ₂ O	S	I	I	I	S	I	I
Na[Ag(fspa)]·H ₂ O	S	I	I	I	S	I	I
Na[Ag(tspa)]·H ₂ O	S	I	I	I	S	I	I
Na[Ag(cpa)]·H ₂ O	S	I	I	I	S	I	I
[(Ag) ₂ pspa]	I	I	I	I	I	I	I
[(Ag) ₂ Clpspa]	I	I	I	I	I	I	I
[(Ag) ₂ - <i>o</i> -mpspa]	I	I	I	I	I	I	I
[(Ag) ₂ - <i>p</i> -mpspa]	I	I	I	I	I	I	I
[(Ag) ₂ - <i>o</i> -hpspa]	I	I	I	I	I	I	I
[(Ag) ₂ - <i>p</i> -hpspa]	I	I	I	I	I	I	I
[(Ag) ₂ -diBr- <i>o</i> -hpspa]	I	I	I	I	I	I	I
[(Ag) ₂ fspa]	I	I	I	I	I	I	I
[(Ag) ₂ tspa]	I	I	I	I	I	I	I
[(Ag) ₂ - <i>o</i> -pyspa]	I	I	I	I	I	I	I
[(Ag) ₂ ferspa]	I	I	I	I	I	I	I
[(Ag) ₂ cpa]	I	I	I	I	I	I	I

I = insoluble; PS = parcialmente soluble; S = soluble.

Tabla 11.2 Datos cristalográficos para [HQ][Ag(pspa)] (195), [HQ][Ag(Clpspa)] (196), [HQ][Ag(-p-mpspa)] (198) y [HQ][Ag(cpa)] (206).

Compuesto	[HQ][Ag(pspa)] (195)	[HQ][Ag(Clpspa)] (196)	[HQ][Ag(-p-mpspa)] (198)	[HQ][Ag(cpa)] (206)
Fórmula empírica	C ₆₀ H ₈₀ Ag ₄ N ₄ O ₈ S ₄	C ₆₀ H ₈₄ Ag ₄ Cl ₄ N ₄ O ₈ S ₄	C ₉₆ H ₁₄₄ Ag ₆ N ₆ O ₁₈ S ₆	C ₅₂ H ₉₆ Ag ₄ N ₄ O ₈ S ₄
Masa molecular	1545.03	1690.83	2509.75	1465.08
Sistema cristalino	Triclinico	Monoclinico	Romboédrico	Monoclinico
Grupo espacial	P-1	P2(1)/n	R-3	P2(1)/c
a (Å)	11.658(3)	12.811(4)	15.313(2)	13.115(5)
b (Å)	14.597(4)	20.090(6)	15.313(2)	17.310(5)
c (Å)	19.874(5)	15.305(5)	43.690(10)	27.739(5)
α (°)	91.661(5)	90	90	90.000(5)
β (°)	97.236(4)	111.313(6)	90	99.078(5)
γ (°)	100.182(4)	90	120	90.000(5)
Volumen (Å ³)	3297.7(15)	3669.6(19)	8873(3)	6218(3)
Z	2	2	3	4
Densidad calculada (Mg/m ³)	1.564	1.530	1.409	1.565
Coefficiente de absorción (mm ⁻¹)	1.350	1.360	1.138	1.426
Tamaño del cristal (mm ³)	0.07 x 0.06 x 0.06	0.33 x 0.30 x 0.14	0.37 x 0.28 x 0.21	0.18 x 0.18 x 0.13
Intervalo de θ para los datos (°)	1.71-26.02	1.75-28.09	1.40-28.07	1.39-26.48
Intervalo de los índices	-14 ≤ h ≤ 14, -18 ≤ k ≤ 18, 0 ≤ l ≤ 24	-16 ≤ h ≤ 16, -26 ≤ k ≤ 24, -20 ≤ l ≤ 16	-13 ≤ h ≤ 20, -20 ≤ k ≤ 17, -52 ≤ l ≤ 57	-16 ≤ h ≤ 16, -21 ≤ k ≤ 21, -34 ≤ l ≤ 34
Reflexiones medidas	12933	24025	19636	65382
Reflexiones únicas, R	12933 [R(int) = 0.0000]	8840 [R(int) = 0.1341]	4769 [R(int) = 0.1299]	12808 [R(int) = 0.0638]
Final R1, wR2 [I > 2 σ (I)]	0.0336, 0.0631	0.0521, 0.0845	0.0578, 0.1295	0.0590, 0.1273
(Todos los datos)	0.0554, 0.0681	0.2047, 0.1127	0.1895, 0.1620	0.0554, 0.0681

II.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

II.4.1 Complejos [Ag(HL)]

Estos complejos se prepararon añadiendo AgNO_3 , disuelto en acetonitrilo, en relación molar 1:1, sobre la correspondiente disolución del ácido sulfanilcarboxílico en etanol. Como se comentó en el apartado de síntesis estos complejos también pueden obtenerse por reacción de Ag_2O en agua con una disolución acuosa de NaOH y del correspondiente ácido sulfanilcarboxílico en relación molar 1:4:2; finalmente la disolución se neutraliza con H_2SO_4 (0.5 M). En el apartado de síntesis se describe el método que permitió obtener el mayor rendimiento para cada uno de los complejos descritos.

II.4.1.1 Espectroscopia IR y Raman

Los espectros de los complejos [Ag(HL)] no muestran la banda $\nu(\text{SH})$ localizada alrededor de 2550 cm^{-1} en los espectros de los ligandos libres, lo que concuerda con la S-coordinación del metal. Las vibraciones correspondientes al grupo CO_2H se encuentran ligeramente desplazadas respecto de sus posiciones en los espectros de los ligandos libres ($\nu(\text{C}=\text{O}) = 1670, 1683, 1664, 1662, 1682, 1686, 1682, 1673, 1665, 1627, 1679$ y 1659 cm^{-1} para H_2pspa , $\text{H}_2\text{-o-mpspa}$, $\text{H}_2\text{-p-mpspa}$, $\text{H}_2\text{-o-hpspa}$, $\text{H}_2\text{-p-hpspa}$, $\text{H}_2\text{-diBr-o-hpspa}$, H_2fspa , H_2tspa , $\text{H}_2\text{-o-pyspa}$, H_2ferspa y H_2cpa respectivamente). Estos hechos sugieren que, como en otros casos donde el grupo COOH está presente,^[3] este grupo permanece protonado y sin coordinarse al átomo metálico. Los complejos son, probablemente especies poliméricas basadas en interacciones Ag-S tal y como se postula en el caso de $[\text{Ag}(\text{Hmba})]_n$.^[3]

Tabla 11.3. Frecuencias IR (cm^{-1}) más significativas para los complejos [Ag(HL)].

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{OH})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$
[Ag(Hpspa)]	1674 mf*	1410 h	1250 mf
[Ag(HClpspa)]	1675 mf	1419 m	1266 f
[Ag(H- <i>o</i> -mpspa)]	1669 m,a	1384 m	1246 mf
[Ag(H- <i>p</i> -mpspa)]	1667 f/1638 f	1384 m	1254 mf,a
[Ag(H- <i>o</i> -hpspa)]	1708 mf/1678 mf	1446 f	1248 f
[Ag(H- <i>p</i> -hpspa)]	1657 f	1437 m	1240 mf,a
[Ag(H-diBr- <i>o</i> -hpspa)]	1663 mf	1407 m	1257 mf
[Ag(Hfspsa)]	1662 mf	1474 f	1264 mf
[Ag(Htspsa)]	1660 mf	1407 m	1264 f
[Ag(H- <i>o</i> -pypspa)]	1621 f	1446 m	1242 m,a
[Ag(Hferspsa)]	1681 f	1410 m	1246 f
[Ag(Hcpa)]	1671 mf	1399 m	1262 f

* mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil, a = ancha

11.4.1.2. Espectroscopia de RMN

Los datos de RMN de ^1H y ^{13}C para cada uno de los complejos sintetizados, se recogen, en el apartado de síntesis.

11.4.1.2.1. Espectros de RMN de ^1H

Los espectros de RMN de ^1H de los complejos **183**, **185-188**, **191-194** presentan una señal ancha en torno a 13 ppm lo que corrobora la presencia del grupo CO_2H protonado. En los espectros de los complejos [Ag(HClpspa)], **184**, [Ag(H-diBr-*o*-hpspa)], **189** y [Ag(Hfspsa)] **190** ésta señal no aparece debido probablemente al intercambio con el deuterio del disolvente. En el espectro del derivado de H_2 -*o*-pyspa no aparece ninguna señal correspondiente a la protonación del nitrógeno del anillo piridinico, lo que sugiere que el complejo se encuentra en la forma tiol.

La señal correspondiente al protón C(3)H se encuentra apantallada respecto a su posición en los espectros de los ligandos libres lo que refleja la S-coordinación del metal en disolución.

Para [Ag(H-*o*-mpspa)] y [Ag(H-*p*-mpspa)] se puede observar la señal correspondiente al grupo OCH₃ a 3.77 y 3.79 ppm respectivamente.

11.4.1.2.2 Espectros de RMN de ¹³C

En los espectros de RMN de ¹³C de los complejos, la señal correspondiente a C(3) está desplazada a campo alto respecto a su posición en los espectros de los ligandos libres (145.6, 135.1, 139.5, 145.3, 130.3, 132.7, 132.0, 141.2 y 147.1 ppm en H₂pspa, H₂-*o*-mpspa, H₂-*p*-mpspa, H₂-*o*-hpspa, H₂-*p*-hpspa, H₂fspsa, H₂tspas y H₂ferspas) lo que sugiere que la S-coordinación postulada en estado sólido, así como en otros complejos de estos mismos ligandos permanece en disolución.^[4,5]

En los espectros de los complejos [Ag(H-*o*-mpspa)] y [Ag(H-*p*-mpspa)] se puede observar la señal correspondiente al grupo OCH₃ a 55.4 ppm.

11.4.2 Complejos [HQ][Ag(L)]

Los complejos **195-206** se prepararon añadiendo diisopropilamina a una suspensión del complejo [Ag(HL)] adecuado en etanol.

Se han logrado obtener cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X para los complejos [HQ][Ag(pspa)] (**195**), [HQ][Ag(Clpspa)] (**196**), [HQ][Ag(-*p*-mpspa)] (**198**) y [HQ][Ag(cpa)] (**206**). A continuación se describen las estructuras de estos compuestos.

11.4.2.1 Descripción de las estructuras

11.4.2.1.1 [HQ][Ag(pspa)] (**195**)

Los cristales obtenidos de la lenta evaporación de una disolución etanólica de **195** están compuestos de unidades {[HQ][Ag(pspa)]}₄. La unidad asimétrica del cristal está formada por dos unidades {[HQ][Ag(pspa)]}₄ que pueden describirse como dos isómeros de coordinación diferentes que poseen parámetros distintos.

La **Fig. 11.1** muestra la estructura de los aniones [Ag₄(pspa)₄]⁴⁻ presentes en esas unidades con la numeración empleada para ambos isómeros (I y II). Las distancias de

enlace y los ángulos más representativos se recogen en la Tabla 11.4. Los parámetros de los enlaces hidrógeno se recogen en la Tabla 11.5.

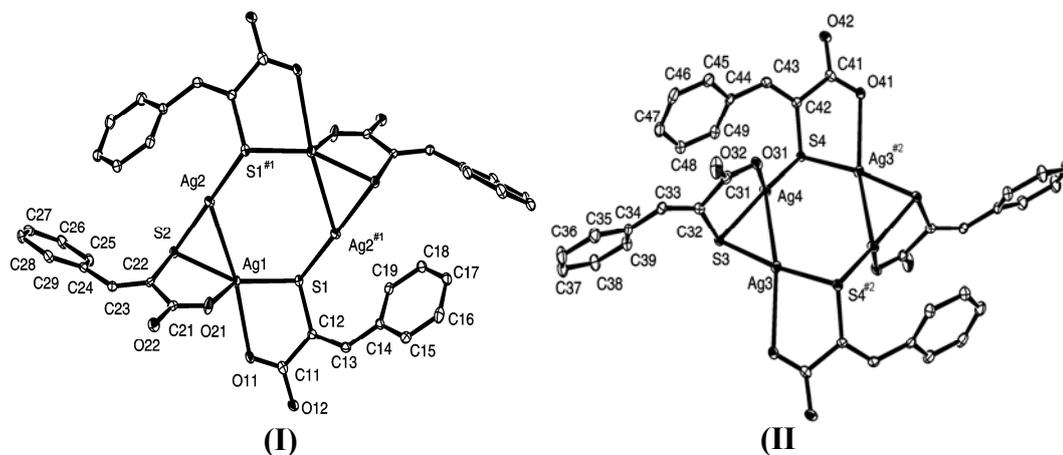


Fig.11.1. Estructura molecular de los dos aniones $[Ag_4(pspa)_4]^{4-}$ presentes en la unidad asimétrica de **195**.

Tal como se muestra en la **Fig. 11.2**, los dos isómeros poseen un elemento estructural común, un núcleo central Ag_4 (aunque con parámetros diferentes) en el cual los átomos de Ag están enlazados mediante los átomos de S de cuatro ligandos generando un anillo de ocho miembros Ag_4S_4 .

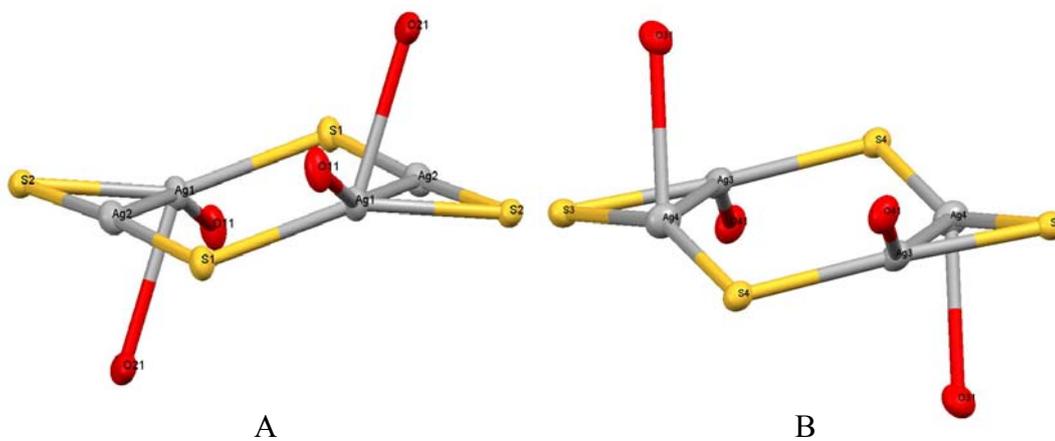
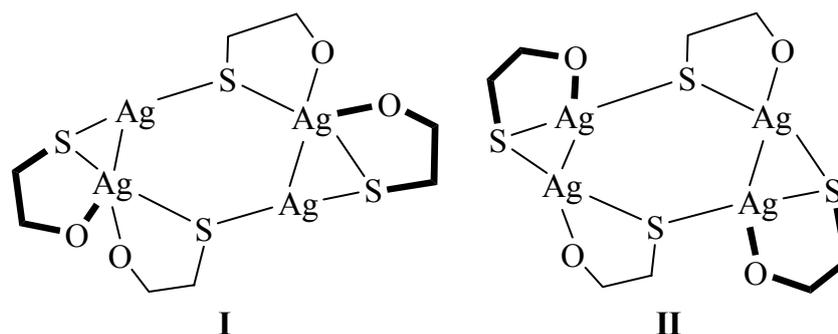


Fig. 11.2. Vista en perspectiva del entorno metálico en el isómero I (A) y en el isómero II (B) de los aniones $[Ag_4(pspa)_4]^{4-}$ del compuesto **195**.

En el anillo de I la distancia Ag(1)-Ag(2), 2.9449(4) Å, aunque mayor que en la plata metálica (2.889(6) Å), es menor que la suma de los radios de Van der Waals para este metal (3.44 Å)^[6] y de acuerdo con trabajos previos^[4,7] sugiere la existencia de una interacción Ag-Ag significativa. La distancia Ag(1)-Ag(2)#1 (#1= -x, 2-y, -z) es 3.9440(8) lo que indica que entre esos átomos no existe interacción. Todas las distancias Ag-S son similares y están dentro de los parámetros esperados,^[4] siendo los puentes esencialmente asimétricos. El core central Ag₄ es planar, el átomo S(1) y el S(2) se encuentran a 0.581 y 0.423 Å respectivamente de este plano.

En el anillo de II la distancia Ag(3)-Ag(4), 3.0373(8) Å, es ligeramente mayor que la distancia equivalente en I y las distancias Ag-S son similares. Uno de los ángulos Ag-S-Ag es menor en II que en I [Ag(4)-S(4)-Ag(3)#2: 96.02(3) vs Ag(2)#1-S(1)-Ag(1): 109.85(4)°] mientras que el otro es similar en ambos anillos [Ag(3)-S(3)-Ag(4): 77.78(3)° vs Ag(2)-S(2)-Ag(1): 75.00(3)°]. El anillo II presenta una mayor planaridad que I: el átomo S(4) y el S(3) se encuentran a 0.562 y 0.373 Å del plano Ag₄.

Como muestran el Esquema 11.1 y la Fig.11.2, los isómeros I y II comparten una misma entidad estructural central, un anillo Ag₄S₄, pero la coordinación de los grupos carboxilato a los átomos de Ag crea distintos entornos para los átomos metálicos en cada uno de los isómeros.



Esquema 11.1

En I están presentes dos tipos distintos de átomos de Ag. Uno de ellos, Ag(1), además de coordinarse a los dos átomos de S que se han discutido previamente [S(1)-Ag(1)-S(2): 153.25(3)°], está unida a dos átomos de O de dos grupos carboxilato [Ag(1)-O(11): 2.495(2) Å; Ag(1)-O(21): 2.568(3) Å]. El otro, Ag(2), solo está unido a dos átomos de S en una disposición prácticamente lineal [S(1)#1-Ag(2)-S(2): 176.00(3) Å] aunque están presentes dos interacciones adicionales. Una de ella, ya citada, con Ag(1), y la otra con el anillo fenílico del ligando pspa²⁻. Las distancias Ag(2)-C(19)#1 y Ag(2)-C(14)#1, 2.913(4) y 3.256(4) Å respectivamente, son menores que la suma de los radios

de Van der Waals para ambos átomos (3.40 Å).^[6] La primera de ellas, en particular, aunque mayor que otras distancias Ag-C encontradas previamente en complejos aromáticos de Ag(I)^[8a] está próxima a los valores encontrados para acetiluros de Ag(I)^[8b] y puede considerarse como una débil interacción.

Si no consideramos esas dos interacciones el entorno coordinativo de Ag(1) puede describirse como del tipo AgS₂O₂ con un entorno tetraédrico distorsionado con ángulos comprendidos entre 153.25(3)° [S(1)-Ag(1)-S(2)] y 74.81(6)° [S(2)-Ag(1)-O(21)]. El “bite” del ligando pspa²⁻ influye de forma importante en esta distorsión, como también lo hace la interacción Ag-Ag. Por otra parte, Ag(2) está dicoordinada con un valor del ángulo S(1)#1-Ag(2)-S(2) de 176.00(3)°, es decir, cercano a la linealidad.

Un situación estructural cercana a la encontrada en I fue descrita previamente para el complejo [Ag₄{2-(Ph₂PO)-6-(Me₃Si)C₆H₃S}₄]^[9] donde no se considera que las distancias Ag-Ag (2.8546(7) y 2.8560(8) Å), menores a las encontradas en **195**, sean indicativas de una interacción Ag-Ag apreciable.

Mientras que en I los cuatro átomos de Ag están alternativamente coordinados a dos [Ag(1)] o a ningún [Ag(2)] grupo carboxilato, en II los cuatro átomos de Ag se unen a uno de los átomos de O de los grupos carboxilato, lo que origina un entorno AgS₂O que puede describirse como trigonal distorsionado. A pesar de tener el mismo entorno coordinativo, Ag(4) y Ag(3) poseen diferentes parámetros; nótese, en particular, el débil enlace Ag(3)-O [Ag(3)-O(41)#1 (#1= -x, 1-y, 1-z): 2.641(2) Å], en el límite superior del intervalo del enlace Ag-O en un entorno tetraédrico^[10] y aproximadamente 0.2 Å mayor que la distancia Ag-O encontrada en tetrakis[N,N-dietil-N'-benzoiltioureato plata(I)]^[11] que presenta un entorno AgS₂O como el que está presente en (II) para los cuatro átomos de Ag presentes en la estructura. Esta distancia Ag-O es menor en Ag(4) [Ag(4)-O(31): 2.494(2) Å]; la influencia de este átomo de O hace incluso más débil la interacción Ag-C encontrada en I, siendo ahora la distancia entre C(49) y Ag(4) de 3.006 Å.

I, II y los cationes HQ⁺ interaccionan mediante enlaces hidrógeno entre los átomos de O de los grupos carboxilato y los grupos NH de los cationes diisopropilamina (Tabla 11.5). Las interacciones entre I y HQ⁺ generan una lámina y las interacciones entre II y HQ⁺ generan una lámina paralela a la anterior. Las láminas se empaquetan como muestra la **Fig. 11.3** donde se representa una vista de ambas desde el eje “a”.

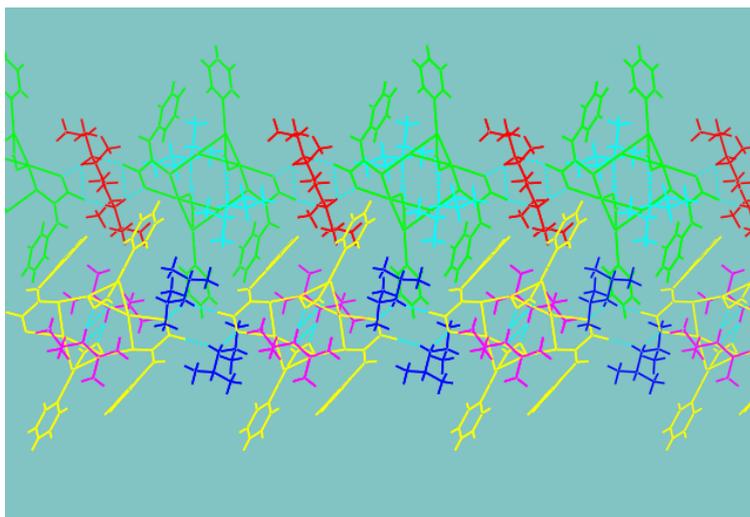


Fig.11.3. Vista desde el eje “a” del empaquetamiento de las laminas formadas por las interacciones de I-HQ⁺ y II-HQ⁺.

Tabla 11.4. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) para [HQ][Ag(pspa)] (195).

(a). Entorno de los átomos de Ag

Ag(1)-S(1)	2.4250(10)	S(1)-Ag(1)-S(2)	153.25(3)
Ag(1)-S(2)	2.4330(10)	S(1)-Ag(1)-O(11)	75.87(6)
Ag(1)-O(11)	2.495(2)	S(2)-Ag(1)-O(11)	123.32(6)
Ag(1)-Ag(2)	2.9449(9)	S(1)-Ag(1)-O(21)	127.84(6)
Ag(2)-S(1)#1	2.3941(10)	S(2)-Ag(1)-O(21)	74.81(6)
Ag(2)-S(2)	2.4044(10)	O(11)-Ag(1)-O(21)	88.80(8)
S(3)-Ag(3)	2.4067(10)	S(1)#1-Ag(2)-S(2)	176.00(3)
Ag(3)-S(4)#2	2.3990(11)	S(3)-Ag(3)-S(4)#2	172.68(3)
Ag(1)-O(21)	2.568(2)	S(4)#2-Ag(3)-O(41)#2	73.57(5)
Ag(4)-Ag(3)	3.0373(8)	S(3)-Ag(3)-O(41)#2	113.64(6)
Ag(4)-S(4)	2.3976(10)	S(4)-Ag(4)-S(3)	156.52(3)
Ag(4)-S(3)	2.4310(10)	S(4)-Ag(4)-O(31)	125.86(6)
Ag(4)-O(31)#2	2.494(2)	S(3)-Ag(4)-O(31)	77.20(6)
Ag(3)-O(41)	2.641(2)		

#1 -x,-y+2,-z; #2 -x,-y+1,-z+1

3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

Tabla 11.5. Enlaces de hidrógeno en [HQ][Ag(pspa)] (195).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1N1)...O(42)#1	0.89(4)	1.87(4)	2.750(4)	166(3)
N(2)-H(1N2)...O(12)#2	0.82(3)	1.94(3)	2.759(4)	177(3)
N(1)-H(2N1)...O(41)#3	0.88(3)	1.91(4)	2.772(4)	163(3)
N(2)-H(1N2)...O(11)#4	1.04(4)	1.72(4)	2.751(4)	172(3)
N(2)-H(1N2)...O(12)#4	1.04(4)	2.59(4)	3.315(4)	127(3)
N(3)-H(1N3)...O(31)#4	1.02(5)	1.73(5)	2.740(4)	168(4)
N(3)-H(2N3)...O(32)	0.93(3)	1.78(3)	2.678(4)	162(3)
N(4)-H(1N4)...O(22)#5	0.95(3)	1.87(3)	2.802(4)	170(3)
N(4)-H(2N4)...O(21)#6	1.03(4)	1.67(4)	2.695(4)	171(4)

#1 x,y-1,z #2 x+1,y,z+1 #3 -x,-y+1,-z+1 #4 -x+1,-y+1,-z+1

#5 -x+1,-y+2,-z+1 #6 x,y,z+1

11.4.2.1.2 [HQ][Ag(Clpspa)] (196)

Los cristales obtenidos de la lenta evaporación de una disolución MeOH/dmsO de **196** están compuestos de unidades $\{[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{Clpspa})]\}_4$. La **Fig. 11.4** muestra la estructura del anión $[\text{Ag}_4(\text{Clpspa})_4]^{4-}$ presente en la unidad, junto con la numeración empleada. Las distancias de enlace y los ángulos más representativos se recogen en la Tabla 11.6, Los parámetros de los enlaces hidrógeno se recogen en la Tabla 11.7.

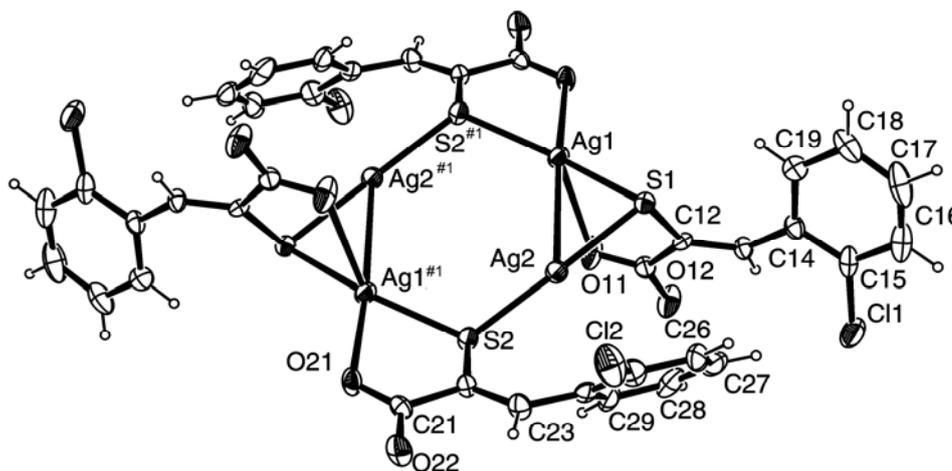


Fig.11.4. Estructura molecular del anión $[\text{Ag}_4(\text{Clpspa})_4]^{4-}$ presente en la unidad asimétrica de **196**.

Tal como se muestra en la **Figura 11.1**, el anión posee, de nuevo, un núcleo central Ag_4 en el que los átomos de Ag están enlazados por los átomos de S de cuatro ligandos generando un anillo de ocho miembros Ag_4S_4 .

La distancia $\text{Ag}(1)\text{-Ag}(2)$, 2.8986(9) Å, es sólo ligeramente mayor que en la plata metálica (2.889(6) Å) y, como ocurría en **195**, menor que la suma de los radios de Van der Waals para este metal (3.44 Å)^[6] lo que sugiere, de nuevo, la existencia de una interacción Ag-Ag.^[4,7] La distancia $\text{Ag}(1)\text{-Ag}(2)\#1$ ($\#1 = -x+1, -y, -z+1z$) es 4.1207(12), lo que indica la ausencia de interacción entre estos átomos. Las distancias Ag-S varían entre 2.3932(19) y 2.4415(19) Å y están dentro del intervalo esperado,^[4] siendo los puentes esencialmente asimétricos. El núcleo central Ag_4 es planar, encontrándose el átomo S(1) y el S(2) a 0.2557(8) y 0.3225(9) Å, respectivamente, de este plano.

En el anión, tal como ocurría en el isómero I de **195**, están presentes dos tipos distintos de átomos de Ag. Uno de ellos, Ag(1), además de coordinarse a los dos átomos de S citados anteriormente [S(1)-Ag(1)-S(2)#1: 150.80(6)°], está unido a dos átomos de O de dos grupos carboxilato [Ag(1)-O(11): 2.633(5) Å; Ag(1)-O(21)#1: 2.506(5) Å]. El otro átomo de Ag, Ag(2), sólo está unido a dos átomos de S en una disposición prácticamente lineal [S(1)-Ag(2)-S(2): 175.96(6) Å] aunque están presentes dos interacciones adicionales. Una de ella, ya citada, con Ag(1), y la otra con el anillo fenílico del ligando Clpspa²⁻. Las distancias Ag(2)-C(29) y Ag(2)-C(24), 2.958(7) y 3.131(6) Å respectivamente, son menores que la suma de los radios de Van der Waals para ambos átomos (3.40 Å).^[6] Como ocurría en **195** y la primera de ellas, en particular, puede considerarse como una débil interacción.^[8]

Si no consideramos esas dos interacciones el entorno coordinativo de Ag(1) puede describirse como del tipo AgS₂O₂, tetraédrico distorsionado. Por otra parte, Ag(2) está dicoordinada con ángulo S(1)-Ag(2)-S(2) cercano a la linealidad.

Esta situación es cercana a la encontrada en isómero I de **195** y a [Ag₄{2-(Ph₂PO)-6-(Me₃Si)C₆H₃S}₄].^[9]

El anión [Ag₄(Clpspa)₄]⁴⁻ y los cationes HQ⁺ interactúan mediante enlaces hidrógeno entre los átomos de O de los grupos carboxilato y los grupos NH de los cationes diisopropilamina (Tabla 11.7). Estas interacciones forman una lámina como se muestra en la Fig. 11.5 (vista desde el eje “a”). En la Fig. 11.6 se representa esta misma lámina vista desde el eje “b”.

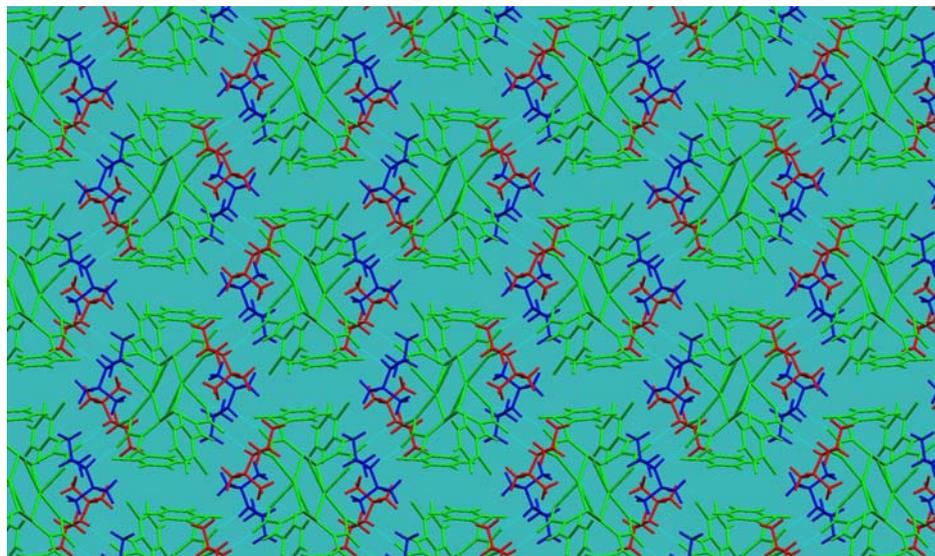


Fig.11.5. Vista desde el eje “a” de la lámina formada por las interacciones de [Ag₄(Clpspa)₄]⁴⁻ y HQ⁺.

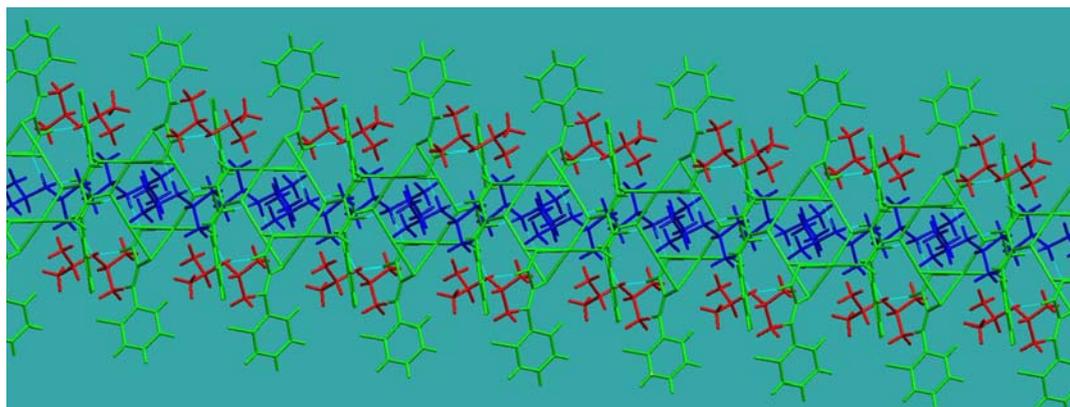


Fig.11.6. Vista desde el eje “b” de la lámina formada por las interacciones de $[\text{Ag}_4(\text{Clpspa})_4]^{4+}$ y HQ^+ .

Tabla 11.6. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) para $[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{Clpspa})]$ (196).

(a). Entorno de los átomos de Ag

Ag(1)-S(1)	2.44415(19)	S(1)-Ag(1)-S(2)#1	150.80(6)
Ag(1)-S(2)#1	2.44137(19)	S(1)-Ag(1)-O(21)#1	75.05(12)
Ag(1)-O(11)	2.633(5)	S(1)-Ag(1)-O(21)#1	126.65(12)
Ag(1)-O(21)#1	2.506(5)	S(1)-Ag(2)-S(2)	175.96(6)
Ag(1)-Ag(2)	2.8986(9)	S(1)-Ag(1)-O(11)	73.42(12)
Ag(2)-S(1)	2.4195(19)	S(2)#1-Ag(1)-O(11)	125.28(12)
Ag(2)-S(2)	2.3932(19)	O(11)-Ag(1)-O(21)#1	102.25(17)

#1 -x+1,-y,-z+1

Tabla 11.7. Enlaces de hidrógeno en [HQ][Ag(Clpspa)] (196).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1A)...O(12)	0.90	1.84	2.732(7)	168.3
N(1)-H(1B)...O(21)#2	0.90	1.88	2.762(6)	165.3
N(1)-H(1B)...O(22)#2	0.90	2.63	3.361(7)	138.5
N(2)-H(2A)...O(11)	0.90	1.83	2.715(7)	166.7
N(2)-H(2B)...O(22)#2	0.90	1.84	2.729(7)	172.0

#1 -x+1,-y,-z+1 #2 -x+3/2,y+1/2,-z+3/2

11.4.2.1.3 [HQ][Ag(-p-mpsapa)] (198)

Los cristales obtenidos de la lenta evaporación de una disolución MeOH/dmsO de **198** están compuestos de unidades $\{[HQ][Ag(-p-mpsapa)]\}_6$. La Fig. 11.7 muestra la estructura del anión $[Ag_6(-p-mpsapa)_6]^{6-}$ presente en la unidad, junto con la numeración empleada. Las distancias de enlace y los ángulos más representativos se recogen en la Tabla 11.8. Los parámetros de los enlaces de hidrógeno se recogen en la Tabla 11.9.

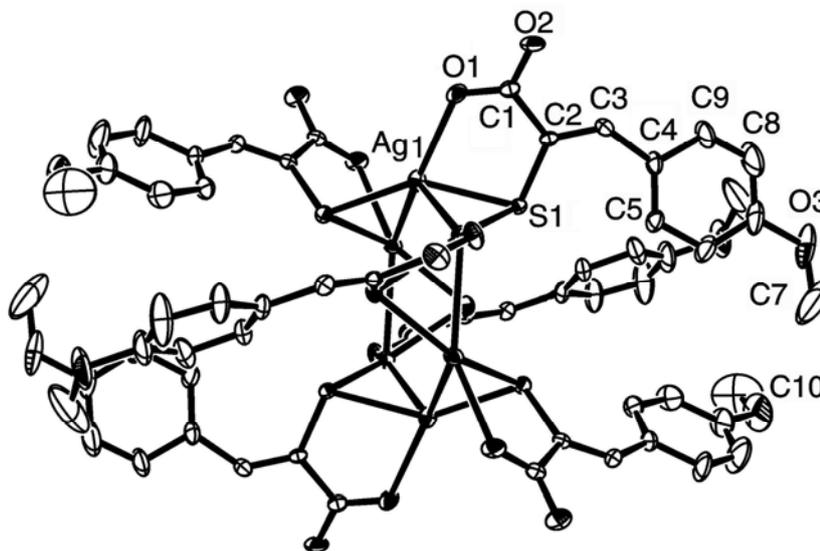


Fig.11.7. Estructura molecular del anión $[Ag_6(-p-mpsapa)_6]^{6-}$ presente en **198**.

Tal como se muestra en la **Figura 11.7**, el anión posee un núcleo central Ag_6 en el cual los átomos de Ag están enlazados mediante los átomos de S de seis ligandos generando un anillo de doce miembros Ag_6S_6 .

La distancia $\text{Ag}(1)\text{-Ag}(1)\#$, 2.8044(7) Å, es, en este caso, inferior a la de la plata metálica (2.889(6) Å) y menor que la suma de los radios de Van der Waals para este metal (3.44 Å)^[6] lo que sugiere la existencia de una notable interacción Ag-Ag.^[4,7]

Las distancias Ag-S [$\text{Ag}(1)\text{-S}(1)\#1$: 2.3986(19) Å y $\text{Ag}(1)\text{-S}(1)$: 2.4756(18) Å] están dentro de los parámetros esperados.^[4] El núcleo central Ag_6 es prácticamente planar; los átomos de S se encuentran alternativamente por encima y por debajo a 1.992(2) Å respectivamente de este plano.

En el cristal, los seis átomos de Ag se unen a uno de los oxígenos de los grupos carboxilato [$\text{Ag}(1)\text{-O}(1)$: 2.416(5) Å] lo que origina (si se excluye la interacción Ag-Ag) un entorno AgS_2O .

El anión $[\text{Ag}_6(-p\text{-mpspa})_6]^{6-}$ y los cationes HQ^+ interaccionan mediante enlaces hidrógeno entre los átomos de O de los grupos carboxilato y los grupos NH de los cationes diisopropilamina (Tabla 11.9). Estas interacciones forman una lámina que se representa en la **Fig. 11.8**.

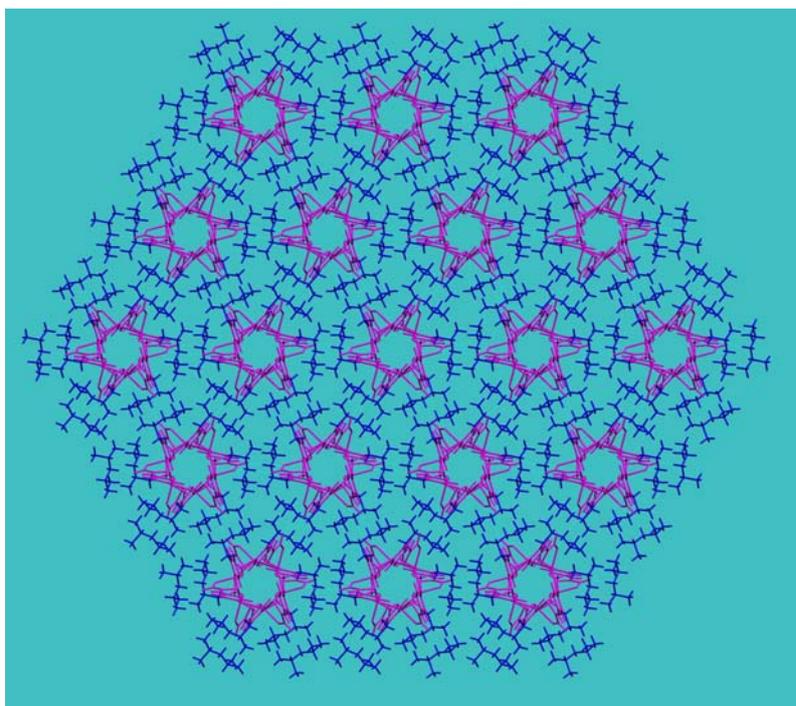


Fig.11.8. Vista desde el eje “c” de la lámina formada por las interacciones de $[\text{Ag}_6(-p\text{-mpspa})_6]^{6-}$ y HQ^+ .

Tabla 11.8. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) para [HQ][Ag(-*p*-mpspa)] (198).

(a). Entorno de los átomos de Ag

Ag(1)-S(1)#1	2.3986(19)	S(1)#1-Ag(1)-S(1)	146.54(8)
Ag(1)-S(1)	2.4756(18)	O(1)-Ag(1)-S(1)	76.90(14)
Ag(1)-O(1)	2.416(5)	S(1)#1-Ag(1)-Ag(1)#2	111.59(5)
Ag(1)#2-S(1)	2.3986(19)	O(1)-Ag(1)-Ag(1)#2	85.66(15)
Ag(1)-Ag(1)#1	2.8044(7)	S(1)-Ag(1)-Ag(1)#2	53.60(5)
Ag(1)-Ag(1)#2	2.8044(7)	S(1)#1-Ag(1)-Ag(1)#1	56.17(5)
		O(1)-Ag(1)-Ag(1)#1	148.50(15)
		S(1)-Ag(1)-Ag(1)#1	101.94(5)
		Ag(1)#2-Ag(1)-Ag(1)#1	119.471(6)

#1 x-y,x,-z #2 y,-x+y,-z

Tabla 11.9. Enlaces hidrógeno en [HQ][Ag(-*p*-mpspa)] (198).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1B)...O(1)#3	0.90	1.83	2.711(7)	165.1
N(1)-H(1A)...O(2)	0.90	1.79	2.680(7)	171.0

#1 x-y,x,-z #2 y,-x+y,-z #3 -x+1,-y+1,-z

11.4.2.1.4 [HQ][Ag(cpa)] (206)

Como se especificó en el apartado 11.3.7 dos de los grupos carboxilato presentes en esta estructura están desordenados.

Los grupos carboxilato que contienen a C(11) y a C(21) pueden colocarse en dos posiciones, rotando los ejes que pasan por los enlaces C(11)-C(12) y C(21)-C(22) respectivamente. Una de las posiciones, la mayoritaria, sitúa a O(12) cerca de Ag(1) y a O(22) cerca de Ag(2) mientras que la minoritaria sitúa a estos mismos átomos [O(12b) y O(22b) en la tabla 11.9] cerca de Ag(4) y de Ag(1) respectivamente. La descripción de la estructura se hará en base a la posición de mayor factor de ocupación.

El predominio de un posición frente a otra parece estar modulado por dos factores:

- 1) La significación de la interacción Ag(1)-O(12) frente a Ag(2)-O(22).
- 2) Las interacciones de enlace hidrógeno entre los grupos diisopropilamonio y los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato (en algún caso con el O no coordinado).

Esas dos interacciones, poseen más significación en la unidad con mayor índice de ocupación y modulan la estructura final.

Nótese que la adaptabilidad de los grupos carboxilato lleva a definir una situación en **195** con los isómeros I y II como alternativas, pudiendo definirse este caso como una situación estructural intermedia entre ambas.

En la unidad asimétrica de **206** hay una unidad {[HQ][Ag(cpa)]}₄. La **Fig. 11.9** muestra la estructura molecular y el esquema de numeración empleado para el anión [Ag₄(cpa)₄]⁴⁻, considerando la situación con el mayor factor de ocupación. Los átomos de Ag están unidos por los átomos de S de cuatro aniones sulfanil lo que origina un anillo Ag₄S₄ con dos de los átomos de S por encima del plano formado por los cuatro átomos de Ag y los otros dos por debajo de este plano. El núcleo central es similar al descrito previamente para **195** y **196** pero los valores de las distancias Ag-Ag son diferentes [Ag(1)-Ag(2), Ag(1)-Ag(4), Ag(2)-Ag(3) y Ag(3)-Ag(4) toman valores de 3.3767(9), 2.9983(9), 2.9257(9) y 3.2509(9) Å respectivamente]. Todas ellas son mayores que en la plata metálica [2.889(7) Å] y, aunque menores que la suma de los radios de Van der Waals para este metal [3.44 Å],^[6] Ag(1)-Ag(2) y Ag(3)-Ag(4) están próximas a este valor.

Si no se tienen en cuenta esas interacciones Ag-Ag los cuatro átomos de plata presentes en el anión pueden dividirse en tres tipos diferentes de acuerdo con su entorno coordinativo.

Ag(1) y Ag(4) poseen el mismo entorno pero con parámetros ligeramente diferentes. Ag(1) está unida a dos átomos de S y a un átomo de O de un grupo carboxilato

[Ag(1)-O(12) = 2.728(6) Å]. Aunque esta distancia es mayor que los valores de las distancias encontradas en **195** y **196** es menor que la suma de los radios de Van der Waals para Ag y O (3.20 Å)^[6] lo que sugiere una interacción muy débil; la debilidad de este enlace se ve corroborada por el valor del ángulo S(1)-Ag(1)-S(2) [176.01(6)°]. Ag(4) también está unida a dos átomos de S y a un átomo de O de un grupo carboxilato [Ag(4)-O(41) = 2.561(5) Å]; esta distancia es menor que la encontrada en Ag(1), siendo ahora el ángulo S(1)-Ag(4)-S(4) = 170.25(6)°.

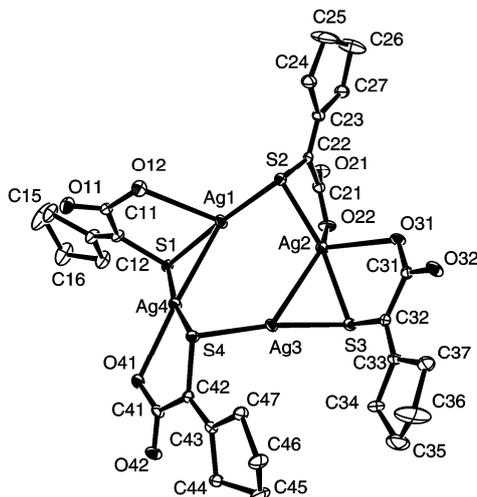


Fig.11.9. Estructura del anión $[Ag_4(cpa)_4]^{4-}$.

Aunque Ag(2) está esencialmente tricoordinada, a dos átomos de S y a un átomo de O de un grupo carboxilato [Ag(2)-O(31) = 2.599(5) Å], también está débilmente unida a otro átomo de O de otro grupo carboxilato [Ag(2)-O(22) = 2.726(7) Å]. Por otra parte, Ag(3) muestra una coordinación de tipo AgS_2 [S(3)-Ag(3)-S(4) = 172.63(6)°]; las distancias Ag(3)-S son ligeramente más cortas que las encontradas para Ag(1), Ag(2) and Ag(4).

Considerando sólo los átomos dadores S y O, cuando los aniones presentes en estas estructuras se consideran conjuntamente muestran una panorámica sobre el número y el entorno de coordinación de Ag, desde la tetracoordinación, S_2O_2 , a la dicoordinación, S_2 , que puede compararse con otros complejos de Ag(I) con ligandos S, O dadores encontrados previamente.

Los entornos coordinativos S_2O_2 [Ag(1) en **195** y **196** y Ag(2) en **206**] y S_2 [Ag(2) en **195** y **196** y Ag(3) en **206**] son similares a los encontrados en $[Ag_4\{2-(Ph_2PO)-6-(Me_3Si)C_6H_3S\}_4]^{[9]}$ el último entorno también está presente en (tri-tert-butoxisilanotioliato)-

plata(I)^[7d] y $K_{12}[Ag_8(mba)_{10}] \cdot 12H_2O$.^[12] El entorno coordinativo S_2O como el presente en Ag(3) y Ag(4) en **195** y en Ag(1) y Ag(4) en **206** fue encontrado previamente en tetrakis[N, N-dietil-N'-benzoiltioureato-plata(I)]^[11] donde los átomos de plata presentan un entorno coordinativo AgS_2O con distancias Ag-O y Ag-Ag entre 2.320(4)-2.406(3) Å y 3.024(1)-3.121(1) Å respectivamente.

Como en las estructuras descritas previamente en este capítulo, los cationes HQ y el anión $[Ag_4(cpa)_4]^{4-}$ interaccionan mediante enlaces hidrógeno. La **Fig.11.10** muestra una perspectiva de la estructura del complejo.

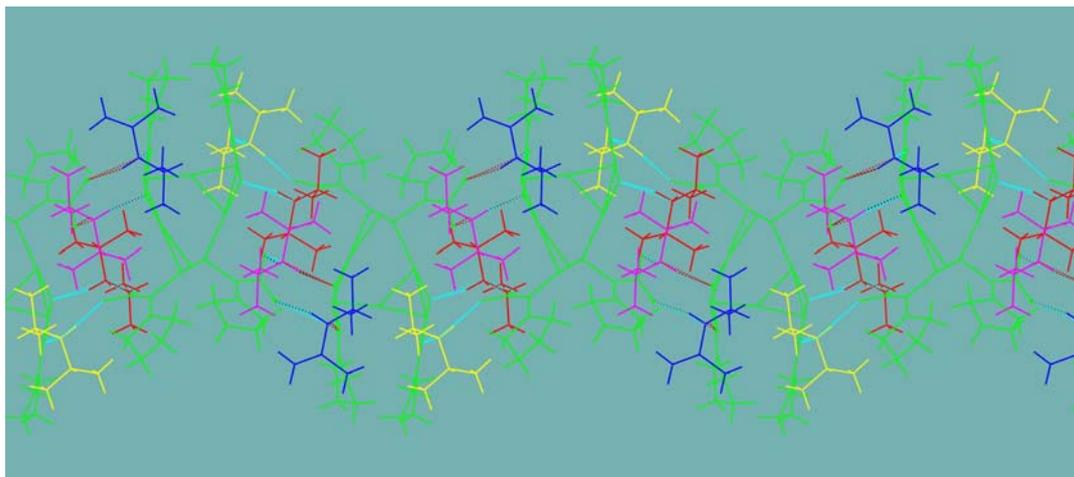


Fig.11.10. Vista desde el eje "a" del empaquetamiento de **206**.

Tabla 11.10. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) para [HQ][Ag(cpa)] (206).

(a). Entorno de los átomos de Ag

Ag(1)-S(1)	2.4126(19)	S(1)-Ag(1)-S(2)	176.01(6)
Ag(1)-S(2)	2.3983(18)	S(2)-Ag(2)-S(3)	168.15(6)
Ag(1)-Ag(2)	3.3767(9)	S(2)-Ag(2)-O(31)	114.15(11)
Ag(4)-Ag(1)	2.9984(9)	S(3)-Ag(2)-O(31)	73.06(11)
Ag(2)-S(2)	2.4047(17)	S(3)-Ag(3)-S(4)	172.63(6)
Ag(2)-S(3)	2.4361(18)	S(1)-Ag(4)-S(4)	170.25(6)
Ag(2)-O(31)	2.599(5)	S(1)-Ag(4)-O(41)	114.95(11)
Ag(2)-Ag(3)	2.9257(9)	S(2)-Ag(1)-O(12)	110.20(13)
Ag(3)-S(3)	2.3861(19)	S(1)-Ag(1)-O(12)	73.78(13)
Ag(3)-S(4)	2.3799(19)	S(2)-Ag(1)-O(22B)	73.1(3)
Ag(3)-Ag(4)	3.2509(9)	S(1)-Ag(1)-O(22B)	103.8(3)
Ag(4)-S(4)	2.4108(17)	O(12)-Ag(1)-O(22B)	143.6(4)
Ag(4)-S(1)	2.3937(17)	S(2)-Ag(2)-O(22)	73.22(15)
Ag(4)-O(41)	2.561(5)	S(3)-Ag(2)-O(22)	112.72(14)
Ag(1)-O(12)	2.728(6)	O(31)-Ag(2)-O(22)	116.94(19)
Ag(4)-O(12B)	3.02(3)	S(4)-Ag(4)-O(41)	74.64(11)
Ag(2)-O(22)	2.726(7)	S(1)-Ag(4)-O(12B)	68.8(5)
Ag(1)-O(22B)	2.817(16)	S(4)-Ag(4)-O(12B)	108.6(5)
		O(41)-Ag(4)-O(12B)	120.4(5)

Table 11.11. Enlaces de hidrógeno en [HQ][Ag(cpa)] (206).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(1)-H(1A9)...O(42)#1	0.92	1.79	2.691(7)	163.9
N(1)-H(1B9)...O(21)#2	0.92	1.74	2.639(9)	166.0
N(1)-H(1B9)...O(21B)#2	0.92	1.95	2.835(17)	160.2
N(2)-H(2A9)...O(12)	0.92	1.81	2.663(8)	152.6
N(2)-H(2A9)...O(12B)	0.92	2.12	2.96(2)	151.3
N(2)-H(2B9)...O(31)#2	0.92	1.84	2.741(7)	165.0
N(3)-H(3A9)...O(11B)	0.92	1.75	2.60(3)	152.1
N(3)-H(3A9)...O(11)	0.92	1.87	2.771(9)	165.2
N(3)-H(3B9)...O(32)#2	0.92	1.82	2.706(7)	161.8
N(4)-H(4A9)...O(22B)	0.92	1.85	2.630(16)	141.1
N(4)-H(4A9)...O(22)	0.92	2.02	2.886(9)	156.7
N(4)-H(4B9)...O(41)#3	0.92	1.85	2.765(8)	170.3

#1 x+1,y,z; #2 -x+2,y-1/2,-z+1/2; #3 -x+1,y+1/2,-z+1/2.

3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

11.4.2.2 Espectroscopia IR y Raman

Para los complejos [HQ][Ag(L)] la comparación de los espectros IR de [HQ][Ag(pspa)] (**195**), [HQ][Ag(Clpspa)] (**196**), [HQ][Ag(-p-mpspa)] (**198**), y [HQ][Ag(cpa)] (**206**), los cuatro compuestos cuyas estructuras se han resuelto mediante difracción de RX, con H₂pspa, H₂Clpspa, H₂-p-mpspa y H₂cpa muestra la desaparición de la banda $\nu(\text{SH})$ localizada en 2567, 2561, 2570 y 2578 cm⁻¹ respectivamente en los espectros de los ligandos libres, y la desaparición de las bandas CO₂H 1670, 1683, 1662, 1659 cm⁻¹ [$\nu(\text{C}=\text{O})$], 1416, 1437, 1412, 1425 cm⁻¹ [$\delta(\text{OH})$] y 1266, 1259, 1259, 1283 cm⁻¹ [$\nu(\text{C}-\text{O})$], respectivamente, por bandas típicas de un grupo carboxilato a 1552, 1552, 1545, 1543, [$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$], y 1346, 1348, 1346, 1357, [$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$], para **195**, **196**, **198** y **206** respectivamente. Los parámetros $\Delta\nu[\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)]$ para los cuatro complejos son 206, 204, 199 y 186 respectivamente. Estos valores son pequeños en comparación con otros valores encontrados en otros complejos donde el grupo carboxilato coordina al metal por un único átomo de O.^[13] Este hecho, fue encontrado previamente en complejos donde el ligando L⁻² se coordina de una forma similar a la encontrada en este caso y se atribuye^[14] al enlace de hidrógeno N-H...O, que alarga significativamente el enlace C-O del oxígeno no coordinado. Todos los espectros de los complejos [HQ][Ag(L)] poseen bandas $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ y $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ en posiciones similares, lo que sugiere que en todos ellos los ligandos L⁻² se coordinan vía el átomo de S, estando el grupo carboxilato monodentado y unido mediante enlaces de hidrógeno a los cationes HQ.

Tabla 11.12. Frecuencias IR (cm^{-1}) más significativas para los complejos [HQ][Ag(L)].

Compuesto	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$	$\Delta(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{sim}})$	$\nu(\text{NH}^+)$
[HQ][Ag(PSpa)]	1552 mf*	1346 mf	206	1618 mf
[HQ][Ag(ClPSpa)]	1552 mf	1348 mf	204	1620 mf
[HQ][Ag(-o-mpspa)]	1545 mf	1349 mf	196	1620 mf
[HQ][Ag(-p-mpspa)]	1545 mf	1346 mf	199	1617 f
[HQ][Ag(-o-hpspa)]	1544 mf	1354 mf	190	1629 f
[HQ][Ag(-p-hpspa)]	1536 mf	1346 mf	190	1606 mf
[HQ][Ag(-diBr-o-hpspa)]	1538 mf,a	1347 mf	191	1629 m
[HQ][Ag(fspa)]	1546 mf	1342 mf	204	1616 mf
[HQ][Ag(tspa)]	1548 mf	1336 mf	210	1615 f
[HQ][Ag(-o-pypspa)]	1543 mf	1344 mf	199	1622 mf
[HQ][Ag(ferspa)]	1590 mf	1383 mf	207	1620 h
[HQ][Ag(cpa)]	1543 mf	1357 mf	186	1611 mf

* mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil

11.4.2.3 Espectroscopia de RMN

Los datos de RMN de ^1H y ^{13}C para cada uno de los complejos sintetizados, se recogen en el apartado de síntesis.

11.4.2.3.1 Espectros de RMN de ^1H

Los espectros de RMN de ^1H de los complejos [HQ][Ag(L)] (**195-206**) muestran la señal correspondiente a C(3)H desplazada a campo alto, lo que sugiere la persistencia del enlace Ag-S en disolución. La desaparición de la señal debida al grupo CO_2H , localizada en torno a 13 ppm en los espectros de los ligandos libres pone de manifiesto la desprotonación de este grupo. Ambos hechos son concordantes con la bidesprotonación del ligando

Además, en todos los casos se observan las señales CH_3 y CH , correspondientes a los protones del catión diisopropilamonio, mientras que la debida a los protones NH_2^+ no

aparece en alguno de los complejos lo que se atribuye al intercambio con el deuterio del disolvente.

En el caso de los complejos [HQ][Ag(-*o*-mpspa)] y [HQ][Ag(-*p*-mpspa)] se puede observar la señal correspondiente al grupo OCH₃ a 3.75 y 3.73 ppm respectivamente. Para [HQ][Ag(-*o*-pyspa)], no aparece la señal correspondiente al grupo NH, lo que indicaría su desprotonación y la evolución del ligando a la forma tiol con la correspondiente coordinación del metal en este grupo.

11.4.2.3.2 Espectros de RMN de ¹³C

En los espectros de RMN de ¹³C el desplazamiento de la señal correspondiente a C(3) confirma la S-coordinación, mientras que la posición de la señal de C(1) sugiere la persistencia en disolución del modo de coordinación encontrado para el grupo carboxilato en estado sólido, estando cercana esta señal a posiciones asociadas a un grupo monodentado.^[15,16]

Las señales correspondientes a CH y CH₃ del catión diisopropilamonio se localizan en torno a 46 y 20 ppm respectivamente.

En los espectros de los complejos [HQ][Ag(-*o*-mpspa)] y [HQ][Ag(-*p*-mpspa)] se puede observar la señal correspondiente al grupo OCH₃ localizada a 55.1 y 55.9 ppm respectivamente.

La baja resolución de los espectros de RMN de ¹³C de sólidos impide una asignación clara de las todas las señales que aparecen en los mismos. Sin embargo se observan señales en torno a 170 ppm para los complejos **195** y **206**, esta posición es similar a las posiciones encontradas para C(1) en disolución lo que sugiere la persistencia del modo de coordinación para el grupo carboxilato en disolución.

Con el fin de obtener más información a cerca del comportamiento de los complejos en disolución se realizó el espectro de RMN de ¹⁰⁹Ag del complejo **195** a temperatura ambiente. El espectro muestra una única señal a 840.8 ppm en dmsO ($w^{1/2} = 109$ Hz) y a 808.9 ppm en MeOD ($w^{1/2} = 120$ Hz). La presencia de una única señal indica que, en ambos disolventes solo está presente un un tipo de átomo de Ag y la localización de la señal a campo alto en el espectro de MeOD sugiere la ausencia de interacciones entre el disolvente y el átomo metálico. Por otra parte, los valores $w^{1/2}$ indican la ausencia de fenómenos de equilibrio en ambos disolventes.

En el experimento llevado a cabo a baja temperature se observa una situación diferente, en este caso se observan 2 picos a 845.9 ppm ($w^{1/2} = 109$ Hz) y

877.9 ppm ($w^{1/2} = 103$ Hz) lo que sugiere la presencia, en este caso, de dos tipos diferentes de átomos de Ag.

La posición de estas señales está próxima a la encontrada para entornos AgS_2 en estado sólido^[15,16] y en D_2O .^[17,18] Sin embargo, la ausencia de estudios detallados en lo que respecta a la influencia del disolvente en la posición de la señal, la concentración de la disolución de AgNO_3 de referencia,^[19] y el efecto de los distintos grupos O-dadores o el número de átomos de oxígeno presentes^[19,20] hace imposible asignar de forma unequivoca un entorno coordinativo del átomo de Ag para cada señal.

11.4.3 Complejos $\text{Na}[\text{Ag}(\text{L})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

La síntesis de este tipo de compuestos, **207-216**, se llevó a cabo añadiendo NaOH en relación molar 1:1 sobre la correspondiente suspensión del complejo $[\text{Ag}(\text{HL})]$ en agua. A pesar de numerosos intentos, las reacciones de $[\text{Ag}(\text{H-}o\text{-pyspa})]$ y $[\text{Ag}(\text{Hferspa})]$ con NaOH siempre dieron lugar a la obtención de sólidos impuros. En ambos casos se obtuvieron los mismos resultados utilizando Ag_2O , NaOH y el ácido correspondiente.

11.4.3.1 Espectroscopia IR y Raman

Los espectros IR de estos complejos no muestran las bandas correspondientes a la tensión $\nu(\text{SH})$ ni las bandas debidas al grupo CO_2H . La banda debida a la tensión asimétrica del grupo carboxilato se localiza entre 1544 y 1576 cm^{-1} y la banda simétrica entre 1338 y 1367 cm^{-1} . La posición de estas bandas es compatible con un modo de coordinación similar a la encontrada en los complejos de tipo $[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{L})]$ pudiendo existir en este caso un enlace hidrógeno entre el grupo carboxilato y la molécula de H_2O .

Tabla 11.13. Frecuencias IR (cm^{-1}) más significativas para los complejos Na[Ag(L)].

Compuesto	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$	$\Delta(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{sim}})$
Na[Ag(pspa)]·H ₂ O	1553 mf	1363 mf	190
Na[Ag(Clpspa)]·0.5H ₂ O	1558 mf	1365 mf	193
Na[Ag(-o-mpspa)]·H ₂ O	1554 mf	1364 mf	190
Na[Ag(-p-mpspa)]·H ₂ O	1548 mf	1363 mf	185
Na[Ag(-o-hpspa)]·2H ₂ O	1549 mf	1363 mf	186
Na[Ag(-p-hpspa)]·2H ₂ O	1547 mf	1355 mf	192
Na[Ag(-diBr-o-hpspa)]·2H ₂ O	1566 f,a	1353 f,a	213
Na[Ag(fspa)]·H ₂ O	1565 mf	1357 mf	208
Na[Ag(tspa)]·H ₂ O	1552 mf	1363 mf	189
Na[Ag(cpa)]·H ₂ O	1559 mf,s	1384 mf,s	175

* mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil.

11.4.3.2 Espectroscopia de RMN

Los datos de RMN de ¹H y ¹³C para cada uno de los complejos sintetizados, se recogen, en el apartado de síntesis.

11.4.3.2.1 Espectros de RMN de ¹H

Los espectros de RMN de ¹H de los complejos Na[Ag(L)]·nH₂O (**207-216**) muestran el desplazamiento de la señal correspondiente a C(3)H a campo alto lo que es indicativo de la permanencia en disolución del enlace S-Ag; de nuevo, como ocurría en los complejos de tipo [HQ][Ag(L)] la señal del protón correspondiente al grupo CO₂H desaparece, lo que sería indicativo de la desprotonación de este grupo.

Como ocurría en los complejos descritos previamente los complejos Na[Ag(-o-mpspa)] y Na[Ag(-p-mpspa)] presentan la señal correspondiente al grupo OCH₃ a 3.75 y 3.72 ppm respectivamente.

11.4.3.2.2 Espectros de RMN de ^{13}C

En los espectros de RMN de ^{13}C de los complejos, el desplazamiento correspondiente a la señal C(3) confirma la S-coordinación mientras que la posición de la señal C(1) sugiere la persistencia en disolución del modo de coordinación propuesto para el grupo carboxilato en estado sólido, estando, de nuevo, esta señal más próxima a posiciones asociadas a un grupo carboxilato monodentado^[21,22] que a la posición en los espectros correspondientes a sus sales sódicas en D_2O , (por ejemplo, 174.8, 175.7 y 176.0 ppm para H_2pspa , H_2fspa y H_2tspa respectivamente).

La señal correspondiente al grupo OCH_3 para los complejos $\text{Na}[\text{Ag}(-o\text{-mpspa})]$ y $\text{Na}[\text{Ag}(-p\text{-mpspa})]$ se localiza a 55.1 y 54.9 ppm respectivamente.

11.4.4 Complejos $[(\text{Ag})_2\text{L}]$

Este tipo de complejos, **217-228**, se prepararon por adición de AgNO_3 sobre la disolución del ácido sulfanilpropenónico correspondiente (H_2L) en relación molar 2:1.

11.4.4.1 Espectroscopia IR y Raman

Los espectros IR de estos complejos presentan las bandas correspondientes al grupo carboxilato en posiciones cercanas a las encontradas en los derivados de HQ^+ y Na^+ . Una posibilidad estructural compatible con este hecho espectroscópico situaría al grupo carboxilato actuando como puente bis-monodentado entre átomos de Ag ,^[4] lo que llevaría a una estructura polimérica, hecho que podría explicar la baja solubilidad de los complejos.

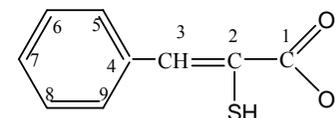
Tabla 11.14. Frecuencias IR (cm^{-1}) más significativas para los complejos $[(\text{Ag})_2\text{L}]$.

Compuesto	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{CO}_2)$	$\Delta(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{sim}})$
$[(\text{Ag})_2\text{pspa}]$	1570 mf	1361 mf	209
$[(\text{Ag})_2\text{Clpspa}]$	1563 mf	1356 f	207
$[(\text{Ag})_2\text{-o-mpspa}]$	1556 mf	1354 f	202
$[(\text{Ag})_2\text{-p-mpspa}]$	1549 mf	1350 mf	199
$[(\text{Ag})_2\text{-o-hpspa}]$	1553 mf	1356 mf	197
$[(\text{Ag})_2\text{-p-hpspa}]$	1544 mf	1346 mf	198
$[(\text{Ag})_2\text{-diBr-o-hpspa}]$	1563 mf	1350 mf	213
$[(\text{Ag})_2\text{fspa}]$	1548 mf	1353 mf	195
$[(\text{Ag})_2\text{tspa}]$	1551 mf	1338 mf	213
$[(\text{Ag})_2\text{-o-pypspa}]$	1567 mf	1352 mf	215
$[(\text{Ag})_2\text{ferspa}]$	1576 mf	1348 mf	228
$[(\text{Ag})_2\text{cpa}]$	1546 mf	1364 mf	182

* mf: muy fuerte, f: fuerte, m: media, d: débil.

11.4.4.2 Espectroscopia de RMN

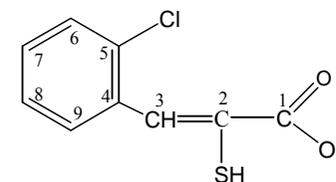
La escasa solubilidad de los complejos en todos los disolventes habituales hizo imposible el registro de los correspondientes espectros de RMN.

Tabla 11.15. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2pspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H, C(9)H	C(6)H, C(8)H	C(7)H	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H_2pspa	12.60(1)sa [*]	5.22(1)sa	7.73(1)s	–	7.68(2)d	7.47(2)t	7.39(1)m	–	–	–
	[Ag(Hpspa)]	13.30(1)sa	–	7.77(1)s	–	8.08(2)d	7.36(2)t	7.26(1)m	–	–	–
	[HQ][Ag(pspa)]	–	–	7.52(1)s	–	8.00(2)d	7.30(2)t	7.15(1)m	3.29(2)m	1.21(12)d	9.10(2)s
	Na[Ag(pspa)]·H ₂ O	–	–	7.58(1)s	–	8.04(2)d	7.29(2)t	7.15(1)m	–	–	–
^{13}C	H_2pspa	167.1	129.5	145.6	134.4	131.3	129.4	130.8	–	–	–
	[Ag(Hpspa)]	170.6	128.6	135.9	138.6	130.7	128.0	129.5	–	–	–
	[HQ][Ag(pspa)]	171.1	–	137.8	–	129.7	127.6	126.5	45.7	18.8	–
	Na[Ag(pspa)]·H ₂ O	174.0	127.2	137.8	131.6	129.8	127.7	126.4	–	–	–

^{*} δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, m = multiplete.

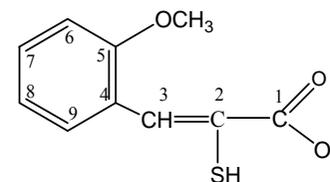
^a CDCl_3

Tabla 11.16. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2Clpspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H_2Clpspa	–	–	7.93(1)s	–	–	7.37m	7.37m	7.37m	7.37m	–	–	–
	$\text{H}_2\text{Clpspa}^{\text{a}}$	9.49(1)sa	4.46(1)s	8.14(1)s	–	–	7.46(1)d	7.34m	7.34m	7.82(1)d	–	–	–
	$[\text{Ag}(\text{HClpspa})]$	–	–	7.88(1)s	–	–	7.44(1)dd	7.30m	7.30m	8.41(1)dd	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{Clpspa})]$	–	–	7.66(1)s	–	–	7.40(1)d	7.18(1)t	7.30(1)t	8.52(1)d	3.30(2)m	1.21(12)d	9.18(2)s
	$\text{Na}[\text{Ag}(\text{Clpspa})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	–	–	7.65(1)s	–	–	7.39(1)d	7.19(1)t	7.31(1)t	8.54(1)d	–	–	–
^{13}C	$\text{H}_2\text{Clpspa}^{\text{a}}$	170.6	125.5	135.1	134.6	133.5	130.3	130.8	127.2	130.1	–	–	–
	$[\text{Ag}(\text{HClpspa})]$	170.3	–	134.3	133.5	133.4	130.2	131.6	126.9	129.6	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{Clpspa})]$	170.5	–	132.4	135.8	132.7	128.7	130.9	126.0	127.9	45.6	18.7	–
	$\text{Na}[\text{Ag}(\text{Clpspa})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	172.1	132.8	131.0	140.9	135.9	128.1	128.9	126.2	127.1	–	–	–

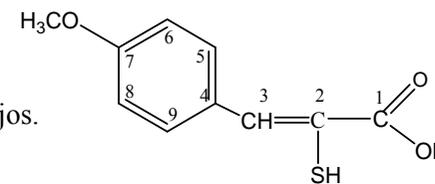
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, dd = doblete de dobletes, st = pseudo triplete, m = multiplete.

^a CDCl_3

Tabla 11.17. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*o*-mpspa y sus complejos.

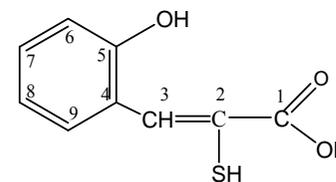
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	OCH ₃	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H_2 - <i>o</i> -mpspa	13.00(1)sa*	5.01(1)sa	7.92(1)s	–	–	7.70(1)d	7.02(1)t	7.40(1)t	7.08(1)d	3.82(3)s	–	–	–
	[Ag(H- <i>o</i> -mpspa)]	12.99(1)sa	–	8.02(1)s	–	–	8.49(1)d	6.94m	7.24(1)t	6.94m	3.77(3)s	–	–	–
	[HQ][Ag(- <i>o</i> -mpspa)]	–	–	7.69(1)s	–	–	8.49(1)d	6.91m	7.15(1)t	6.91m	3.75(3)s	3.27(2)m	1.20(12)d	9.00(2)s
	Na[Ag(- <i>o</i> -mpspa)]·H ₂ O	–	–	7.72(1)s	–	–	8.54(1)d	6.89(1)t	7.16(1)t	6.91(1)d	3.75(3)s	–	–	–
^{13}C	H_2 - <i>o</i> -mpspa	166.2	128.9	139.5	119.9	157.6	111.1	131.6	122.4	130.4	55.6	–	–	–
	[Ag(H- <i>o</i> -mpspa)]	170.5	128.4	133.3	124.3	157.1	110.7	130.1	119.6	129.8	55.4	–	–	–
	[HQ][Ag(- <i>o</i> -mpspa)]	171.3	127.2	129.9	126.5	156.7	110.3	127.7	119.3	125.6	55.1	45.5	18.9	–
	Na[Ag(- <i>o</i> -mpspa)]·H ₂ O	173.5	126.5	137.5	125.7	156.7	110.2	129.7	119.3	127.7	55.1	–	–	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, st = pseudo triplete, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 11.18. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*p*-mpspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H, C(9)H	C(6)H, C(8)H	C(7)H	OCH ₃	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H_2 - <i>p</i> -mpspa	12.90(1)sa*	–	7.90(1)s	–	7.82(2)d	6.94(2)d	–	3.79(3)s	–	–	–
	[Ag(H - <i>p</i> -mpspa)]	13.33(1)sa	–	7.75(1)s	–	8.09(2)d	6.87(2)d	–	3.67(3)s	–	–	–
	[HQ][Ag(- <i>p</i> -mpspa)]	–	–	7.47(1)s	–	8.01(2)d	6.89(2)d	–	3.73(3)s	3.25(2)m	1.20(12)d	8.91(2)s
	Na[Ag(- <i>p</i> -mpspa)]·H ₂ O	–	–	7.53(1)s	–	8.01(2)d	6.87(2)d	–	3.72(3)s	–	–	–
^{13}C	H_2 - <i>p</i> -mpspa	167.0	125.6	145.3	126.7	133.5	114.2	161.2	55.7	–	–	–
	[Ag(H - <i>p</i> -mpspa)]	171.1	125.8	139.2	128.8	133.0	113.8	159.7	55.4	–	–	–
	[HQ][Ag(- <i>p</i> -mpspa)]	171.2	–	135.7	130.6	131.7	113.0	157.7	55.9	45.5	19.0	–
	Na[Ag(- <i>p</i> -mpspa)]·H ₂ O	174.0	–	134.8	130.4	131.2	113.1	157.8	54.9	–	–	–

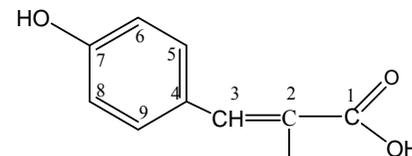
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 11.19. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*o*-hpspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)OH	C(6)H	C(7)H	C(8)H	C(9)H	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H_2 - <i>o</i> -hpspa	13.29(1)sa*	5.02(1)sa	7.98(1)s	–	10.02(1)s	6.90(1)d	7.20(1)st	6.92(1)st	7.67(1)d	–	–	–
	[Ag(<i>H-o</i> -hpspa)]	12.97(1)sa	–	7.97(1)s	–	8.51(1)s	6.78m	7.02(1)st	6.78m	–	–	–	–
	[HQ][Ag(- <i>o</i> -hpspa)]	–	–	7.78(1)s	–	9.35(1)s	6.76m	6.98(1)st	6.76m	8.46(1)d	3.25(2)m	1.18(12)d	9.35(2)s
	Na[Ag(- <i>o</i> -hpspa)]·2H ₂ O	–	–	7.74(1)s	–	–	6.76m	6.98(1)st	6.76m	8.49(1)d	–	–	–
^{13}C	H_2 - <i>o</i> -hpspa	166.5	118.8	130.3	122.5	155.9	115.4	129.0	121.8	128.5	–	–	–
	[Ag(<i>H-o</i> -hpspa)]	171.6	123.8	128.9	131.2	155.7	115.1	129.9	118.2	130.6	–	–	–
	[HQ][Ag(- <i>o</i> -hpspa)]	171.6	124.9	127.7	–	155.3	114.8	128.3	117.9	129.8	45.6	19.0	–
	Na[Ag(- <i>o</i> -hpspa)]·2H ₂ O	173.8	124.2	128.3	132.0	155.3	114.7	130.4	118.2	129.7	–	–	–

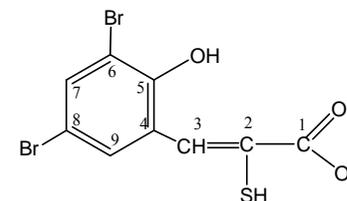
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 11.20. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*p*-hpspa y sus complejos.



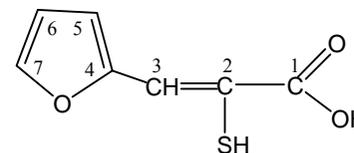
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H, C(9)H	C(6)H, C(8)H	C(7)OH	CH	SH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H_2 - <i>p</i> -hpspa	12.80(1)sa*	5.12(1)sa	7.66(1)s	–	7.55(2)d	6.86(2)d	9.96(1)s	–	–	–	–
	[Ag(<i>H-p</i> -hpspa)]	12.49(1)sa	–	7.75(1)s	–	8.06(2)d	6.78(2)d	9.86(1)s	–	–	–	–
	[HQ][Ag(<i>-p</i> -hpspa)]	–	–	7.47(1)s	–	7.89(2)d	6.70(2)d	8.90(1)s	3.25(2)m	1.19(12)d	9.50(2)s	–
	Na[Ag(<i>-p</i> -hpspa)]·2H ₂ O	–	–	7.46(1)s	–	7.87(2)d	6.71(2)d	9.50(1)s	–	–	–	–
^{13}C	H_2 - <i>p</i> -hpspa	169.9	118.9	132.7	127.2	129.2	115.9	157.5	–	–	–	–
	[Ag(<i>H-p</i> -hpspa)]	171.4	124.6	139.7	127.3	133.3	115.4	158.5	–	–	–	–
	[HQ][Ag(<i>-p</i> -hpspa)]	171.5	–	–	128.9	131.3	114.5	156.4	45.6	19.0	–	–
	Na[Ag(<i>-p</i> -hpspa)]·2H ₂ O	172.1	121.2	–	–	131.5	114.6	–	–	–	–	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, m = multiplete.

Tabla 11.21. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para $\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}$ y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)OH	C(6)	C(7)H	C(8)	C(9)H	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}$	11.39 sa*	–	10.06(1)s	–	9.86 sa	–	8.07(1)d	–	7.88(1)d	–	–	–
	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}^a$	–	–	9.81(1)s	–	11.51(1)s	–	7.91(1)d	–	7.67(1)d	–	–	–
	$[\text{Ag}(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})]$	–	–	8.64(1)s	–	9.85(1)s	–	7.89(1)s	–	7.62(1)d	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{-diBr-}o\text{-hpspa})]$	–	–	8.48(1)s	–	–	–	7.80(1)s	–	7.39(1)s	3.20(2)m	1.13(12)d	–
	$\text{Na}[\text{Ag}(\text{-diBr-}o\text{-hpspa})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	–	7.91(1)s	–	–	–	8.49(1)d	–	7.18(1)d	–	–	–
^{13}C	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}$	169.3	–	–	124.2	155.9	111.2	140.4	113.3	132.9	–	–	–
	$\text{H}_2\text{diBr-}o\text{-hpspa}^a$	–	118.3	–	121.9	157.3	112.5	142.0	111.4	134.9	–	–	–
	$[\text{Ag}(\text{H-diBr-}o\text{-hpspa})]$	170.4	128.3	131.5	132.7	151.4	112.6	133.9	110.6	131.1	–	–	–
	$[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{-diBr-}o\text{-hpspa})]$	172.1	–	136.3	–	157.0	116.9	131.8	114.0	130.0	46.5	19.5	–
	$\text{Na}[\text{Ag}(\text{-diBr-}o\text{-hpspa})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	173.8	127.6	134.2	131.8	155.6	117.0	132.6	13.8	133.3	–	–	–

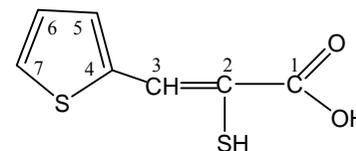
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; sa = singlete ancho, s = singlete, d = doblete, m = multiplete.^a CDCl_3 .

Tabla 11.22. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2fsp y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H_2fsp	12.82(1)sa*	–	7.60(1)s	–	7.22(1)d	6.67(1)dd	7.87(1)d	–	–	–
	H_2fsp^a	–	4.71(1)sa	7.75(1)s	–	6.90(1)d	6.58(1)t	7.61(1)d	–	–	–
	[Ag(Hfsp)]	–	–	7.66(1)s	–	7.61(1)d	6.56(1)t	7.74(1)d	–	–	–
	[HQ][Ag(fspa)]	–	–	7.52(1)s	–	7.33(1)d	6.53(1)t	7.47(1)d	3.28(2)m	1.22(12)d	9.13(2)s
	Na[Ag(fspa)]·H ₂ O	–	–	7.54(1)s	–	7.43(1)d	6.51(1)t	7.60(1)d	–	–	–
^{13}C	H_2fsp	166.4	124.5	132.0	149.9	118.8	113.4	146.8	–	–	–
	H_2fsp^a	170.5	118.8	124.3	150.7	116.4	112.7	144.7	–	–	–
	[Ag(Hfsp)]	170.0	126.7	127.2	152.2	115.9	112.9	144.3	–	–	–
	[HQ][Ag(fspa)]	169.9	136.9	120.7	153.8	111.6	110.6	141.2	45.6	18.8	–
	Na[Ag(fspa)]·H ₂ O	172.2	135.6	121.5	153.5	111.8	111.4	141.6	–	–	–

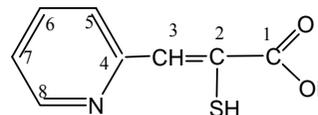
* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, dd = doblete de dobletes, t = triplete, m = multiplete.

^a CDCl₃

Tabla 11.23. Datos de RMN de ^1H para H_2tspa y sus complejos.

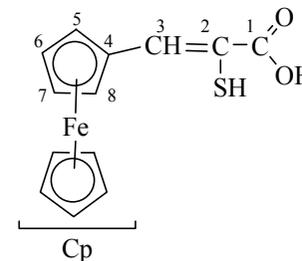
	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H₂tspa	12.87(1)sa*	–	8.18(1)s	–	7.66(1)d	7.15(1)t	7.87(1)d	–	–	–
	[Ag(Htspa)]	12.50(1)sa	–	8.11(1)s	–	7.51(1)d	7.11(1)t	7.51(1)d	–	–	–
	[HQ][Ag(tspa)]	–	–	7.87(1)s	–	7.04(1)d	7.26(1)t	7.43(1)d	3.27(2)m	1.22(12)d	8.07(2)s
	Na[Ag(tspa)]·H₂O	–	–	7.87(1)s	–	7.25(1)d	7.04(1)t	7.45(1)d	–	–	–
^{13}C	H₂tspa	166.6	123.4	140.8	138.0	140.8	127.5	134.6	–	–	–
	[Ag(Htspa)]	169.9	125.3	133.1	140.4	133.3	126.6	129.7	–	–	–
	[HQ][Ag(tspa)]	170.2	125.3	135.7	142.6	128.8	125.6	126.1	45.6	18.9	–
	Na[Ag(tspa)]·H₂O	172.1	125.7	134.5	142.2	128.7	126.0	–	–	–	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, m = multiplete.

Tabla 11.24. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2 -*o*-pyspa y sus complejos.

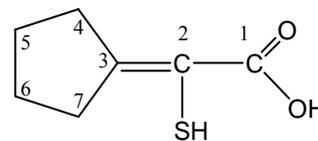
	Compuesto	NH	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H	C(6)H	C(7)H	C(8)H	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H_2 - <i>o</i> -pyspa	17.85(1)sa*	12.80(1)sa	–	7.30(1)s	–	7.70(1)d	8.15(1)st	7.50(1)t	8.52(1)d	–	–	–
	[Ag(<i>H-o</i> -pyspa)]	–	13.90(1)sa	–	7.52(1)s	–	8.00(1)d	8.14(1)st	7.35(1)st	8.51(1)d	–	–	–
	[HQ][Ag(<i>-o</i> -pyspa)]	–	–	–	–	–	7.54(1)d	7.81(1)st	7.14(1)st	8.56(1)d	3.30(2)m	1.14(12)d	–
^{13}C	H_2 - <i>o</i> -pyspa	–	167.6	167.8	113.1	151.7	126.2	142.1	121.0	135.7	–	–	–
	[Ag(<i>H-o</i> -pyspa)]	–	168.8	–	140.5	151.7	145.8	128.7	122.9	127.7	–	–	–
	[HQ][Ag(<i>-o</i> -pyspa)]	–	–	–	133.4	149.6	136.6	127.2	121.3	124.0	46.1	18.8	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, st = pseudo triplete, m = multiplete.

Tabla 11.25. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2ferspa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)H	C(4)	C(5)H y C(8)H	C(6)H y C(7)	Cp	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H_2ferspa	12.65 (1)sa	5.70 (1)sa	7.72(1)s	–	4.50(2)s	4.88(2)s	4.16(5)s	–	–	–
	[Ag(Hferspa)]	12.71(1)sa	–	7.72(1)s	–	4.50(2)s	4.88(2)s	4.26(5)s	–	–	–
	[HQ][Ag(ferspa)]	–	–	7.62(1)s	–	4.30(2)s	4.60(2)s	3.90(5)s	3.10(2)m	1.19(12)d	–
^{13}C	H_2ferspa	165.6	131.6	147.1	71.7	70.2	70.5	68.9	–	–	–
	[Ag(Hferspa)]	165.3	120.8	146.6	75.5	70.4	70.7	68.5	–	–	–
	[HQ][Ag(ferspa)]	171.9	121.3	145.8	76.0	69.3	70.2	69.0	45.8	19.0	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, d = doblete, t = triplete, st = pseudo triplete, m = multiplete.

Tabla 11.26. Datos de RMN de ^1H y ^{13}C para H_2cpa y sus complejos.

	Compuesto	C(1)OH	C(2)SH	C(3)	C(4)H ₂	C(5)H ₂	C(6)H ₂	C(7)H ₂	CH	CH ₃	NH ₂ ⁺
^1H	H_2cpa	12.50(1)sa*	–	–	2.66(2)m	1.66(2)m	1.56(2)m	2.55(2)t	–	–	–
	[Ag(Hcpa)]	12.70(1)sa	–	–	2.66m	1.63m	1.63m	2.66m	–	–	–
	[HQ][Au(cpa)]	–	–	–	2.41m	1.63m	1.63m	2.41m	3.17(2)m	1.12(12)d	–
	Na[Ag(cpa)]·H ₂ O	–	–	–	2.56(2)m	1.55m	1.55m	2.37(2)m	–	–	–
^{13}C	H_2cpa	171.8	120.2	166.9	36.5	27.0	25.5	35.6	–	–	–
	[Ag(Hcpa)]	169.7	118.0	162.6	38.7	27.3	25.3	35.9	–	–	–
	[HQ][Au(cpa)]	–	133.8	160.8	38.0	28.2	25.1	35.0	45.5	19.9	–
	Na[Ag(cpa)]·H ₂ O	172.0	122.5	160.1	39.0	27.2	25.1	36.0	–	–	–

* δ en ppm, entre paréntesis valores relativos de las integrales; s = singlete, sa = singlete ancho, t = triplete, m = multiplete.

11.5 Estudio preliminar de la actividad antimicrobiana

Se realizaron ensayos preliminares para evaluar la actividad antimicrobiana de todos los ligandos frente a cinco cepas bacterianas: dos Gram-positivas, *Staphylococcus aureus* (ATCC29213) y *Bacillus subtilis* (ATCC6633), y tres Gram-negativas, *Escherichia coli* (ATCC25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC27853) y *Pseudomonas aeruginosa resistente*. La actividad antifúngica fue ensayada frente a *Candida albicans* (ATCC10231). Estos ensayos se realizaron como se describe en el apartado 2.5.3.1 (Capítulo 2)

Los complejos **183-194** y **217-228** se ensayaron como suspensiones en agua con un 0.1% de dmsó, los complejos **195-206** se disolvieron en etanol y los complejos **207-216** se disolvieron en agua.

Los complejos de tipo [Ag(HL) y [Ag₂(L)] **183-194** y **217-228** no presentan una actividad remarcable. Este hecho puede ser atribuido a su baja solubilidad y contrasta con la significativa actividad que frente a bacterias y hongos presenta Ag(Hmba)_n [H₂mba = ácido 2-mercaptobenzoico],^[3] que está relacionado estructuralmente con estos complejos ya que contiene enlaces Ag-S y grupos -COOH protonados y sin coordinar.

La actividad antibacteriana y antifúngica de **195-206** y **207-216** se recoge en la Tabla 11.27.

Tabla 11.27. Actividad antimicrobiana de los complejos [HQ][Ag(L)] **195-206** y Na[Ag(L)]·nH₂O **207-216** expresada como CMI^{a)}.

Compuesto	<i>E.coli</i>	<i>S.Aureus</i>	<i>B.Subtilis</i>	<i>P.aeruginosa</i>	<i>P.aeruginosa</i> Resistente	<i>C.Albicans</i>
[HQ][Ag(pspa)]	200	100	50	25	25	50
[HQ][Ag(Clpspa)]	200	50	50	25	25	100
[HQ][Ag(-o-mpspa)]	100	50	50	12.5	25	25
[HQ][Ag(-p-mpspa)]	100	100	200	50	50	50
[HQ][Ag(-o-hpspa)]	200	100	25	25	>200	25
[HQ][Ag(-p-hpspa)]	200	100	25	25	>200	25
[HQ][Ag(-diBr-o-hpspa)]	200	100	25	50	25	100
[HQ][Ag(fspa)]	200	50	50	25	25	50
[HQ][Ag(tspa)]	>200	200	100	100	50	50
[HQ][Ag(-o-pypspa)]	200	200	100	100	100	100
[HQ][Ag(ferspa)]	200	200	100	1400	100	
[HQ][Ag(cpa)]	>200	>200	100	200	100	200
Na[Ag(pspa)]·H ₂ O	>200	25	25	50	25	50
Na[Ag(Clpspa)]·0.5H ₂ O	>200	12.5	12.5	50	12.5	>200
Na[Ag(-o-mpspa)]·H ₂ O	>200	12.5	12.5	50	12.5	50
Na[Ag(-p-mpspa)]·H ₂ O	>200	12.5	6.25	50	12.5	25
Na[Ag(-o-hpspa)]·2H ₂ O	200	200	100	200	200	
Na[Ag(-p-hpspa)]·2H ₂ O	100	>200	6.25	50	25	50
Na[Ag(-diBr-o-hpspa)]·2H ₂ O	>200	50	200	>200	>200	>200
Na[Ag(fspa)] H ₂ O	100	25	12.5	25	6.25	50
Na[Ag(tspa)] H ₂ O	100	25	25	50	25	100
Na[Ag(cpa)] H ₂ O	>200	50	>200	>200	>200	50

a) Concentración Mínima Inhibitoria (µg/mL).

De los compuestos de tipo [HQ][Ag(L)] y Na[Ag(L)]·nH₂O, estos últimos son, en general, más activos si bien, todos ellos muestran una actividad baja frente a bacterias Gram-negativas (*E. Coli*). Los compuestos [HQ][Ag(tspa)], **203**, [HQ][Ag(-o-pypspa)], **204**, [HQ][Ag(cpa)], **206**, Na[Ag(-diBr-o-hpspa)]·2H₂O, **213** y Na[Ag(cpa)]·H₂O, **216**, muestran solo una ligera actividad frente a las bacterias y hongos estudiados.

Los compuestos Na[Ag(Clpspa)]·0.5H₂O, **208**, Na[Ag(-o-mpspa)]·H₂O, **209**, Na[Ag(-p-mpspa)]·H₂O, **210** y Na[Ag(fspa)]·H₂O, **214**, muestran una remarcable actividad frente a bacterias Gram-negativas (*P. aeruginosa*/*P. aeruginosa Resistente*), siendo más activos frente a la *P. aeruginosa Resistente*, frente a bacterias Gram-positivas

3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

(*S. aureus*, *B. subtilis*) y, excepto **208**, frente a *C. Albicans*. El espectro de actividad para el resto de los compuestos es, en general, similar aunque los efectos inhibitorios son menores.

La comparación de estos resultados con los encontrados para especies que también contienen enlaces Ag-S (Tabla 11.27) muestra que, en general, los complejos **195-216** son más activos frente a *C. Albicans* pero menos activos frente a las bacterias ensayadas que $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{mba})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (H_2mba = ácido 2-mercaptobenzoico),^[3] los complejos **207-212**, **214** y **215** muestran una actividad antimicrobiana similar a la de $[\text{Ag}(\text{Hmna})]_6$ (H_2mna = ácido 2-mercaptonicotínico)^[23] y, excepto frente a *E. Coli*, todos ellos muestran mejores valores que $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{Htma})]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (H_3tma = ácido tiomálico)^[24] y $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{mna})]\}_n$ (H_2mna = ácido 2-mercaptonicotínico).^[23]

El espectro de actividad de los complejos **195-216** es, en general, y debido a su baja actividad frente a *E. Coli*, menor que el encontrado en compuestos que poseen enlaces Ag-N y Ag-O. Sin embargo, la actividad frente a otras bacterias y frente a *C. Albicans* de **208**, **209**, **210** y **214** es equivalente a la encontrada en complejos con enlaces Ag-N como $[\text{Ag}(\text{tezt})]_n$, (Htezt = tetrazol),^[25] $[\text{Ag}(\text{imd})]_n$, $[\text{Ag}(\text{Himd})_2]\text{NO}_3$, (Himd = imidazol),^[17] $[\text{Ag}(1,2,4\text{-triz})]$ (Htriz = triazol)^[26] y $\{[\text{Ag}(\text{Hhis})]_2\}_n$ (H_2his = histidina)^[20] o compuestos con enlaces Ag-O como $\{[\text{Ag}(\text{S-othf})]_2\}_n$, $\{[\text{Ag}(\text{R-othf})]_2\}_n$, $[\text{Ag}_2(\text{S-othf})(\text{R-othf})]_n$ (Hotf = 5-oxo-2-tetrahydrofuranocarboxilato)^[27] $\{[\text{Ag}(\text{S-Hpyrrld})]_2\}_n$, $\{[\text{Ag}(\text{R-Hpyrrld})]_2\}_n$, y $[\text{Ag}_2(\text{S-Hpyrrld})(\text{R-Hpyrrld})]_n$ (H_2pyrrld = ácido (S)-(-)-2-pirrolidona-5-carboxílico).^[28]

Otros complejos de plata (I) que contienen enlaces Ag-O y Ag-N han sido investigados recientemente frente a algunas bacterias y hongos. Algunos ejemplos significativos son los derivados de quinoxalina, 2,5-dimetilpirazina y 3-aminopiridina que contienen nitrato como coligando,^[29] que son más activos que **208**, **209**, **210** y **214** frente a *E. Coli*, *P. Aeruginosa* y, excepto el derivado de 3-aminopiridina, *C. Albicans*. El complejo $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_2(\text{Hsal})_2]$ (H_2sal = ácido salicílico)^[30] muestra una buena actividad frente a este hongo al igual que derivados de Ag(I) con imidazol y bis-imidazol,^[31,32] alguno de los cuales es también más activo que **208**, **209**, **210** y **214** frente a *E. Coli*.

Tabla 11.28. Actividad antimicrobiana de algunos complejos de Ag(I) expresadas como CMI*.

	<i>E.coli</i>	<i>S.Aureus</i>	<i>B.Subtilis</i>	<i>P.aeruginosa</i>	<i>C.Albicans</i>
Ag-S					
{Na[Ag(Htma)]·0.5H ₂ O} _n ^a	31.3	>2000	>2000	31.3	>2000
{Na[Ag(mba)]·H ₂ O} _n ^b	<2	32	<2	16	1000
[Ag(Hmba)] _n ^b	<2	16	<2	16	1000
Ag-S Ag-N					
[AgHmna] ₆ ^c	25	25	25	12.5	50
{Na[Ag(mna)]} _n ^c	15.7	>1000	>1000	31.3	>1000
Ag-N					
[Ag(imd)] _n ^d	6.3	50	50	12.5	50
[Ag(Himd) ₂]NO ₃ ^d	7.9	15.7	15.7	7.9	15.7
[Ag(1,2,3-triz)] _n ^e	250	500	>1000	500	1000
[Ag(1,2,4-triz)] _n ^e	4.0	7.9	125	7.9	15.7
{[Ag(Hhis)] ₂ } _n ^f	15.7	62.5	62.5	15.7	15.7
{[Ag(Hhis)]} _n ^f	125	250	250	250	125
[Ag(tetz)] _n ^g	4	15.7	15.7	15.7	31.3
Ag-O					
{[Ag(L-Hasp)]} _n ^h	125	125	125	125	31.3
{[Ag(D-Hasp)]} _n ^h	62.5	125	125	62.5	31.3
{[Ag ₂ (D-Hasp)(L-Hasp)]·1.5H ₂ O} _n ^h	125	250	250	125	62.5
{[Ag(S-othf)] ₂ } _n ⁱ	15.7	31.3	31.3	15.7	7.9
{[Ag(R-othf)] ₂ } _n ⁱ	7.9	15.7	62.5	15.7	15.7
[Ag ₂ (S-othf)(R-othf)] _n ⁱ	7.9	62.5	62.5	31.3	15.7
{[Ag(S-Hpyrrld)] ₂ } _n ^j	7.9	31.3	15.7	7.9	7.9
{[Ag(R-Hpyrrld)] ₂ } _n ^j	15.7	31.3	31.3	15.7	7.9
[Ag ₂ (S-Hpyrrld)(R-Hpyrrld)] _n ^j	15.7	31.3	31.3	15.7	7.9
[Ag(hino)] ₂ ^k	125	125	500	250	31.3
{[Ag ₂ (R-ca)] ₂ } _n ^l	62.5	125	125	62.5	62.5
{[Ag ₂ (S-ca)] ₂ } _n ^l	31.3	250	250	31.3	62.5
{[Ag ₂ (R-ca)-(S-ca)]} _n ^l	31.3	125	125	62.5	62.5
{[Ag ₂ (R-ca) ₂ -(R-Hca)] ₂ } _n ^l	125	125	250	250	62.5
{[Ag ₂ (S-ca) ₂ -(S-Hca)] ₂ } _n ^l	31.3	125	125	31.3	31.3
Achiral {[Ag ₂ (ca) ₂ -(Hca)] ₂ } _n ^l	62.5	62.5	250	62.5	15.7
2[4,6-di(<i>tert</i> -butil)-2,3-dihidroxifenilsulfanil]acéticoAg(I) ^m	62.5	62.5	<31.2	<31.2	31.2
[Ag ₂ (salH) ₂] ⁿ					5.0
Ag-N Ag-O					
[Ag ₂ (NH ₃) ₂ (salH) ₂] ⁿ					0.5

* Concentración Mínima inhibitoria (µg/ml).

a) Ref.24. b) Ref.3. c) Ref. 23. d) Ref.17. e) Ref. 26. f) Ref. 20. g) Ref 25. h) Ref 33. i) Ref. 27. j) Ref. 28. k) Ref. 34. l) Ref. 35. m) Ref. 36. n) Ref. 37.

3(aril)-2-Sulfanilpropenoatos de plata y oro con potencial actividad farmacológica

Bibliografía

- 1 Bruker Analytical Instrumentation, *SAINT:SAX Area Detector Integration*, 1996.
- 2 G. M. Sheldrick, SADABS, Version 2.03, University of Göttingen, Germany, 2002.
- 3 K. Nomiya, Y. Kondoh, K. Onoue, N. C. Kasuga, H. Nagano, M. Oda, T. Sudoh y S. Sakuma, *J. Inorg. Biochem.*, 1995, **58**, 255; b) M. Oda, H. Itoh, T. Sudo, S. Sakuma, K. Nomiya, Y. Suzuki, Y. Jyonoshita, A. Kikuchi y Y. Takabatake, PTC. WO95/12602 (1995).
- 4 E. Barreiro, J. S. Casas, M. D. Couce, A. Sánchez, J. Sordo, J. M. Varela y E. M. Vázquez-López, *Dalton Trans.*, 2005, 1707.
- 5 E. Barreiro, J. S. Casas, M. D. Couce, A. Sánchez, J. Sordo, J. M. Varela y E. M. Vázquez-López, *Dalton Trans.*, 2003, 4754.
- 6 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 441.
- 7 a) M. J. Calhorda, P. J. Costa, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Naranjo, S. Quintas, Y. J. Shi y M. D. Villacampa, *Dalton Trans.*, 2006, 4104. b) M. R. Bermejo, A. M. Gonzalez-Noya, R. M. Pedrido, M. J. Romero y M. Vazquez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 4182. c) Q. M. Wang y T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 7594. d) L. S. Ahmed, J. R. Dilworth, J. R. Miller y N. Wheatley, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, **278**, 229. e) W. Wojnowski, M. Wojnowski, K. Peters, E. M. Peters y H. G. von Schnering, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 1985, **530**, 79.
- 8 a) I. F. Taylor, Jr. E. A. Hall y E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 5745. b) V. Wing-Wah Yam, W. K. M. Fung, K. K. Cheung, *Organometallics*, 1997, **16**, 2032.
- 9 P. Perez-Lourido, J. A. Garcia-Vazquez, J. Romero, A. Sousa, E. Block, K.P. Maressa y J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 538.
- 10 a) E. I. Matosov, Z. A. Starikova, A. I. Janovsky, D. I. Lobanov, I. M. Aladzheva, O. V. Bykhouskaya, J. T. Struchkov, T. A. Mastryukova y M. I. Kabachnik, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **535**, 121. b) R. Usón, M. A. Usón y S. Herrero, *Inorg. Chem.*, 1979, **36**, 5959. c) C. W. Lik, B. J. Liaw, J. C. Wang y T. C. Keng, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 1329. d) Z. Yuan, N. H. Dryden, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Can. J. Chem.*, 1994, **72**, 1605.
- 11 R. Richter, F. Dietze, S. Schmidt, E. Hoyer, W. Poll y D. Mootz, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 1997, **623**, 135.
- 12 K. Nomiya, R. Noguchi y C. Kato, *Chem. Lett.*, 2000, 162.
- 13 a) K. Nakamoto *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination Compounds*, 5th ed. Part B. John Wiley, New York 1997, 60. b) P. Alvarez Boo, J. S.

- Casas, M. D. Couce, R. Farto, J. Fernandez-Moreira, E. Freijanes, J. Sordo y E. Vazquez-Lopez, *J. Organomet. Chem.*, 2006, **691**, 45.
- 14 J. S. Casas, A. Castiñeiras, M. D. Couce, M. L. Jorge, U. Russo, A. Sánchez, R. Seoane, J. Sordo y J. M. Varela, *App. Organomet. Chem.*, 2000, **14**, 421.
- 15 H. G. Fijolek, T. A. Oriskovich, A. J. Benesi, P. Gonzalez Duarte and M. J. Natan, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 797.
- 16 H. G. Fijolek, P. Gonzalez Duarte, S. H. Park, S. L. Suib and M. J. Natan, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 5299.
- 17 K. Nomiya, K. Tsuda, T. Sudoh y M. Oda, *J. Inorg. Biochem.*, 1997, **68**, 39.
- 18 K. Nomiya, Y. Kondoh, K. Onoue, N. C. Kasuga, H. Nagano, M. Oda, T. Sudoh and S. Sakuma, *J. Inorg. Biochem.*, 1995, **58**, 255.
- 19 G. H. Penner and W. Li, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 5588.
- 20 K. Nomiya, S. Takahashi, R. Noguchi, S. Nemoto, T. Takayama y M. Oda, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 3301.
- 21 K. Gajda-Schranz, L. Nagy, E. Kuzmann, A. Vertes, J. Holecek y A. Lycka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 2201.
- 22 J. Holecek, A. Lycka, M. Nadvornik y K. Handlir, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1991, **56**, 1908.
- 23 K. Nomiya, S. Takahashi y R. Noguchi, *J. Chem Soc., Dalton Trans.*, 2000, 2091.
- 24 K. Nomiya, K. Onoue, Y. Kondoh, N. C. Kasuga, H. Nagano, M. Oda y S. Sakuma, *Polyhedron*, 1995, **14**, 1359. *Ibid*, *Polyhedron*, 1996, **15**, 2303.
- 25 K. Nomiya, R. Noguchi y M. Oda, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **298**, 24.
- 26 K. Nomiya, K. Tsuda y N. C. Kasuga, *J. Chem Soc., Dalton Trans.*, 1998, 1653.
- 27 K. Nomiya, S. Takahashi y R. Noguchi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2000, 1343.
- 28 K. Nomiya, S. Takahashi y R. Noguchi, *J. Chem Soc., Dalton Trans.*, 2000, 4369.
- 29 M.A.M. Abu-Yousset, V. Langer y L. Öhrström, *Dalton Trans.*, 2006, 2542.
- 30 B. Coyle, M. McCann, K. Kavanagh, M. Devereux, V. McKee, N. Kayal, D. Egan, C. Deegan y G. J. Finn, *J. Inorg. Biochem.*, 2004, **98**, 1361.
- 31 S. Abuskhuna, J. Briody, M. McCann, M. Devereux, K. Kavanagh, J. Barreira Fontecha y V. McKee, *Polyhedron*, 2004, **23**, 1249.
- 32 R. Rowan, T. Tallon, A. M. Sheahan, R. Curran, M. McCann, K. Kavanagh, M. Devereux y V. McKee, *Polyhedron*, 2006, **25**, 1771.
- 33 K. Nomiya y H. Yokoyama, *J. Chem Soc., Dalton Trans.*, 2002, 2483.

-
- 34 K. Nomiya, A. Yoshizawa, K. Tsukagoshi, N. C. Kasuga, S. Hirakawa y J. Watanabe, *J. Inorg. Biochem.*, 2004, **98**, 46.
- 35 N. C. Kasuga, A. Sugie y K. Nomiya, *Dalton Trans.*, 2004, 3732.
- 36 N. V. Loginova, A. A. Chernyavskaya, G. I. Polozov, T. V. Koval'chuck, E. V. Bondarenko, N. P. Osipovich, A. A. Sheryakov y O. I. Shadyro, *Polyhedron*, 2005, **24**, 611.
- 37 B. S. Creaven, D. A. Egan, K. Kavanagh, U. Mc Cann, M. Mahon, A. Noble, B. Thati y M. Walsh, *Polyhedron*, 2005, **24**, 949.

CONCLUSIONES.

1.- Por condensación de diferentes aldehídos y cetonas con rodanina se prepararon los precursores que, tras su hidrólisis, darán lugar a los correspondientes ácidos 3-aryl-2-sulfanilpropenoicos y al ácido 2-(ciclopentiliden)-2-sulfanileténico. Se prepararon los ácidos $R-CH=C(SH)-COOH$, $R =$ fenilo, H_2pspa ; clorofenilo, $H_2Clpspa$, *o*-metoxifenilo, $H_2-o-mpspsa$; *p*-metoxifenilo, $H_2-p-mpspsa$; *o*-hidroxifenilo, $H_2-o-hpspsa$; *p*-hidroxifenilo, $H_2-p-hpspsa$; 3,5-*o*-hidroxifenilo, $H_2-diBr-o-hpspsa$; furano, H_2fspa ; tiofeno, H_2tspa , *o*-piridín, $H_2-o-pyspsa$; ferroceno, $H_2ferspa$ y el ácido $R=C(SH)-COOH$ donde $R =$ ciclopentiliden, H_2cpa .

2.- Por reacción de estos ligandos con $Au(PPh_3)Cl$ en relación molar 1:1, se prepararon y caracterizaron los correspondientes complejos de oro de tipo $[Au(PPh_3)(HL)]$. En los casos en que fue posible resolver su estructura mediante difracción de RX el átomo de Au se encuentra coordinado al átomo de S del grupo tiol desprotonado y al átomo de P de PPh_3 , adoptando una coordinación lineal ligeramente distorsionada; además, se forman dímeros centrosimétricos debido a las interacciones de enlace hidrógeno entre los grupos CO_2H y en dos casos se observan interacciones de tipo π -stacking entre anillos fenilo de los grupos trifenilfosfina.

Por reacción de estos ligandos con $Au(PPh_3)Cl$ en relación 2:1, se prepararon y caracterizaron los correspondientes complejos de tipo $[(AuPPh_3)_2L]$. En las estructuras de ocho de estos compuestos están presentes dos átomos de oro, Au1 y Au2, con entornos coordinativos diferentes. Au1 está enlazado al átomo de S y al de P de PPh_3 y, además, presenta una interacción Au-O; el átomo de Au2 adopta una disposición prácticamente lineal coordinándose a los átomos de S y de P. Existe, asimismo, una interacción $Au \cdots Au$ significativa.

3.- Se llevaron a cabo estudios de citotoxicidad de los compuestos $[Au(PPh_3)(HL)]$ y $[(AuPPh_3)_2L]$ en las líneas celulares HeLa-229 (células de carcinoma de cérvix humano) y A2780 y A2780cis (células de carcinoma de ovario humano). Se observó que la introducción de uno o dos fragmentos $AuPPh_3$ en H_2L hace que el compuesto resultante presente actividad inhibitoria frente a estas líneas celulares. Frente a HeLa-229 los complejos $[(AuPPh_3)_2L]$ son más activos que los correspondientes complejos $[Au(PPh_3)(HL)]$; en la línea A2780 la introducción de un segundo fragmento $AuPPh_3$ produce sólo incremento de actividad para $R =$ fenilo, furano y tiofeno; en la línea A2780cis los complejos $[Au(PPh_3)(HL)]$ presentan actividad y $[(AuPPh_3)_2L]$ la igualan o la superan. Además, son capaces de evitar la resistencia al cisplatino en la línea celular A2780cis.

4.- Por reacción de los complejos $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$ con diisopropilamina (Q), en relación molar 1:1, se prepararon y caracterizaron los complejos de tipo $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{L})]$. En los tres casos en los que se resolvió la estructura, el cristal está formado por cationes diisopropilamonio y aniones $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{L})]$ en los que el átomo de Au se encuentra coordinado al átomo de S y al átomo de P de PPh_3 , adoptando una coordinación lineal ligeramente distorsionada; las interacciones de enlace hidrógeno entre los cationes diisopropilamonio y los grupos carboxilato del ligando bidesprotonado dan lugar a dímeros centrosimétricos.

Por reacción de los complejos $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$ con trietilamina (P), en relación molar 1:1, se prepararon y caracterizaron los complejos de tipo $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{L})]$. La espectroscopia vibracional sugiere un modo de coordinación para L similar al encontrado en los derivados $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{L})]$

5.- Se llevaron a cabo estudios de citotoxicidad de los compuestos $[\text{HQ}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{L})]$ y $[\text{HP}][\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{L})]$ en las líneas celulares HeLa-229 y A2780 y A2780cis. Se observa que, en general, para la línea HeLa-229, la actividad de estos complejos es similar y, supera a la de los correspondientes compuestos $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$ pero no a los del tipo $[(\text{AuPPh}_3)_2(\text{L})]$. En A2780 y A2780cis los complejos $[\text{HQ}]$ resultan más activos que los correspondientes $[\text{HP}]$ y, son además, tan o más activos que cisplatino.

6.- Por reacción de los ligandos con $\text{Au}(\text{PEt}_3)\text{Cl}$ en relación molar 1:1, se prepararon y caracterizaron los correspondientes complejos de tipo $[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{HL})]$. Los datos de IR y RMN sugieren que HL presenta un comportamiento coordinativo similar al que exhibe en los complejos $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$.

Por reacción de los ligandos con $\text{Au}(\text{PEt}_3)\text{Cl}$ en relación 2:1, se prepararon y caracterizaron los correspondientes complejos de tipo $[(\text{AuEt}_3)_2\text{L}]$. En 3 de las estructuras determinadas están presentes unidades dimeras $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{L}]_2$, basadas en un núcleo Au_4 central y moléculas de agua que forman clusters “ $(\text{H}_2\text{O})_6$ ”. La estructura de $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-o-hpspa}]$ revela la existencia de unidades monómeras similares a las encontradas en $[(\text{AuPPh}_3)_2\text{L}]$. Estas unidades se unen mediante interacciones de enlace hidrógeno entre el grupo OH del anillo fenil y un átomo de O del grupo carboxilato de una molécula vecina, lo que da lugar a la estructura polimérica.

- 7.- Se llevaron a cabo estudios de la actividad antiinflamatoria *in vivo* para algunos compuestos $[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{HL})]$ y para todos los compuestos $[(\text{AuEt}_3)_2\text{L}]$. Todos los compuestos ensayados resultaron activos a la dosis de 5mg/Kg excepto el derivado de H_2cpa , $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{cpa}]$, siendo mayor la actividad de los complejos dinucleares que la de los mononucleares. Cabe resaltar, en particular, la actividad antiinflamatoria de $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{-o-hpspa}]$, $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{tspa}]$ y $[(\text{AuPEt}_3)_2\text{Clpspa}]$ que a una dosis de 5mg/Kg consiguen porcentajes de reducción de la inflamación cercanos al 100%, 97% y 93% respectivamente.
- 8.- Se prepararon y caracterizaron complejos de tipo $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$. En dos casos fue posible resolver su estructura mediante difracción de RX. En ambos casos, los cristales obtenidos están compuestos por unidades $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{HL})]_2$ que pueden considerarse formadas por monómeros $\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{HL})$ unidos mediante enlaces Ag-S. El átomo de plata en cada monómero está quelatado por los átomos de O y S de los ligandos H_2L . Además, Las unidades dinucleares se asocian en cadenas mediante enlaces de hidrógeno entre los grupos carboxilato.
- Los complejos de tipo $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{L})]$ se obtuvieron, en general, haciendo reaccionar AgNO_3 , PPh_3 y el correspondiente ligando H_2L bajo condiciones heterogéneas. En siete de las estructuras resueltas, se observa la presencia en el cristal de unidades tetranucleares $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{L})]_2$, con un anillo de ocho miembros $\text{Ag}_4\text{O}_2\text{S}_2$; además de los enlaces que configuran este anillo, cada átomo de plata posee un enlace Ag-P y los átomos de O forman puentes Ag-O...Ag asimétricos suplementando los puentes Ag-S-Ag. En el caso de $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{diBr-o-hpspa})]$, la estructura está formada por dímeros tetranucleares de fórmula $[(\text{AgPPh}_3)_2(\text{diBr-o-hpspa})]_2$ que contienen el anillo de doce miembros $\text{Ag}_4(\text{CO}_2)_2\text{S}_2$.
- 9.- Por reacción de los complejos de tipo $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{HL})]$ con diisopropilamina, (Q), en relación molar 1:1, se obtuvieron y caracterizaron los correspondientes complejos de tipo $[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{L})]$. La determinación de la estructura de $[\text{HQ}][\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]$ reveló que los cristales contienen aniones $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{pspa})]_2^{2-}$ que contienen un anillo asimétrico plano Ag_2S_2 como núcleo central, y cationes diisopropilamonio unidos por enlaces hidrógeno. Los datos espectroscópicos sugieren estructuras similares para el resto de compuestos.

10.- Se prepararon y caracterizaron los complejos de tipo $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{HL})]$. La determinación estructural llevada a cabo para nueve complejos de este tipo revela que el átomo de Ag está coordinado a tres átomos de P de tres ligandos PPh_3 y al átomo de S desprotonado del ligando correspondiente. En seis casos existen unidades discretas $\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{HL})$ en las que el grupo CO_2H , con la excepción de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{HClpspa})]$ y $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}o\text{-mpspa})]$, forma un enlace hidrógeno intramolecular entre el grupo OH y el átomo de S.

Los cristales de $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}o\text{-hpspa})]\cdot\text{EtOH}$ y $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}p\text{-hpspa})]$ no contienen unidades discretas sino que contienen cadenas formadas a expensas de enlaces hidrógeno intermoleculares. En $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}o\text{-hpspa})]\cdot\text{EtOH}$ los enlaces hidrógeno se establecen a través del grupo OH del anillo bencílico del ligando y el átomo de O de la molécula de etanol presente en el cristal, que, al mismo tiempo, interacciona con el fragmento OH del grupo ácido carboxílico. En $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3(\text{H-}p\text{-hpspa})]$ el grupo OH del anillo bencílico del ligando interacciona mediante un enlace hidrógeno con el átomo O(2) del grupo ácido carboxílico.

11.- Se obtuvieron y caracterizaron, asimismo, algunos complejos de estequiometría singular. Cabe destacar $[\text{Ag}_3(\text{PPh}_3)_4\text{-}o\text{-hpspa}][\text{NO}_3]$ cuyo cristal contiene unidades hexanucleares $[\text{Ag}_3(\text{PPh}_3)_4\text{-}o\text{-hpspa}]_2^{2+}$ en los que los 3 átomos de plata poseen 3 entornos coordinativos diferentes y $[(\text{AgPPh}_3)_3(\text{cpa})(\text{NO}_3)]$, cuyos cristales están constituidos por unidades hexanucleares de fórmula $[(\text{AgPPh}_3)_3(\text{cpa})(\text{NO}_3)]_2$ con el ión nitrato coordinado, uniéndose a un átomo de Ag como bidentado. La estructura podría describirse admitiendo que se han unido dos unidades $\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)$ al anillo $\text{Ag}_4\text{O}_2\text{S}_2$ presente en los complejos de tipo $[(\text{AgPPh}_3)_2\text{L}]$.

12.- Se prepararon y caracterizaron complejos de tipo $[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{L}]$. Tres de las estructuras que se pudieron determinar mediante difracción de RX contienen unidades tetranucleares $[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{L}]_2$ que forman un anillo de ocho miembros $\text{Au}_2\text{Ag}_2\text{O}_2\text{S}_2$. La estructura de $[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{cpa}]$ está formada unidades dinucleares donde el átomo de Au y el átomo de Ag poseen entornos coordinativos diferentes. El átomo de Au está unido al átomo de S del grupo sulfanil desprotonado y al átomo de P de PPh_3 mientras que, el átomo de Ag está, además, coordinado a un átomo de O del grupo carboxilato con una distancia Ag-O considerablemente corta. El compuesto $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_3\text{tspa}]$ se obtuvo como producto secundario en la reacción de síntesis del complejos $[\text{AgAu}(\text{PPh}_3)_2\text{tspa}]$ La estructura contiene dos átomos de oro, Au1 y Au2, con entornos coordinativos diferentes. Uno está enlazado al átomo de S y a 2 átomos de P de 2 grupos PPh_3 y el otro, se coordina al átomos de S y a

un átomo de P y, además, presenta una interacción Au-O. Asimismo, existe una interacción Au····Au significativa.

- 13.- Se prepararon y caracterizaron compuestos de tipo **[Au(HL)]**. Los datos espectroscópicos sugieren que son, probablemente, especies poliméricas basadas en interacciones Au-S en las que el grupo COOH permanece sin desprotonar y sin coordinarse al átomo metálico.

Por reacción del correspondiente complejo **[Au(HL)]** con diisopropilamina (Q) se obtuvieron y caracterizaron los correspondientes complejos de tipo **[HQ][Au(L)]**. Los datos espectroscópicos sugieren que el metal se une al átomo de S del ligando bidesprotonado, y el grupo carboxilato actúa como monodentado y establece enlaces hidrógeno con los cationes.

Por adición de NaOH en relación molar 1:1 sobre una suspensión del correspondiente complejo **[Au(HL)]** se obtuvieron los compuestos de tipo **Na[Au(L)]·H₂O** que fueron caracterizados espectroscópicamente. Los datos sugieren que L adopta un modo de coordinación similar al que muestra en los complejos de tipo **[HQ][Au(L)]**.

- 14.- Se prepararon y caracterizaron compuestos de tipo **[Ag(HL)]**. Los datos espectroscópicos sugieren que son, probablemente, especies poliméricas basadas en interacciones Ag-S en las que el grupo COOH permanece sin desprotonar y sin coordinarse al átomo metálico.

Por reacción del correspondiente complejo **[Ag(HL)]** con diisopropilamina (Q) se obtuvieron y caracterizaron los correspondientes complejos de tipo **[HQ][Ag(L)]**. Las estructuras determinadas para estos compuestos presentan particularidades interesantes. Así en **[HQ][Ag(pspa)]** la unidad asimétrica del cristal está formada por dos unidades $\{[HQ][Ag(pspa)]\}_4$ en las que los aniones $[Ag_4(pspa)_4]^{4-}$ pueden describirse como dos isómeros de coordinación diferentes y con parámetros distintos; en **[HQ][Ag(Clpspa)]** los cristales contienen unidades $\{[HQ][Ag(Clpspa)]\}_4$ con aniones $[Ag_4(Clpspa)_4]^{4-}$ equivalentes; en **[HQ][Ag(-p-mpspa)]** los cristales contienen unidades $\{[HQ][Ag(-p-mpspa)]\}_6$ con un anión $[Ag_6(-p-mpspa)_6]^{6-}$ que posee un núcleo central Ag_6 en el cual los átomos de Ag están enlazados mediante los átomos de S de seis ligandos generando un anillo de doce miembros Ag_6S_6 ; y en **[HQ][Ag(cpa)]** la unidad asimétrica del cristal contiene una unidad $\{[HQ][Ag(cpa)]\}_4$ con un anión $[Ag_4(cpa)_4]^{4-}$ con un grupo carboxilato desordenado. En todas ellas las unidades $[Ag_4(L)_4]^{4-}$, o $[Ag_6(L)_6]^{6-}$

establecen interacciones a través de enlaces hidrógeno con los cationes diisopropilamonio generando láminas.

Por adición de NaOH en relación molar 1:1 sobre una suspensión del correspondiente complejo [Ag(HL)] se obtuvieron los compuestos de tipo $\text{Na[Ag(L)]}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ que fueron caracterizados espectroscópicamente. Los datos obtenidos sugieren que el modo de coordinación de L es similar al encontrado en los complejos de tipo [HQ][Ag(L)], pudiendo estar en este caso, el grupo carboxilato unido al H_2O mediante enlaces hidrógeno.

Por reacción de AgNO_3 con los ligandos correspondientes, en relación molar 2:1 se obtuvieron los complejos del tipo $[(\text{Ag})_2\text{L}]$, que fueron también caracterizados espectroscópicamente. Los datos obtenidos son compatibles con una situación estructural en la que el grupo carboxilato actúa como puente bis-monodentado entre átomos de Ag, lo que llevaría a una estructura polimérica que podría explicar la baja solubilidad de estos complejos

- 15.- Se evaluó la actividad antimicrobiana de los complejos de tipo [Ag(HL)], [HQ][Ag(L)], $\text{Na[Ag(L)]}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ y $[(\text{Ag})_2\text{L}]$ frente a cinco cepas bacterianas: dos Gram-positivas, *Staphylococcus aureus* (ATCC29213) y *Bacillus subtilis* (ATCC6633), y tres Gram-negativas, *Escherichia coli* (ATCC25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC27853) y *Pseudomonas aeruginosa resistente*. La actividad antifúngica fue ensayada frente a *Candida albicans* (ATCC10231).

Los complejos de tipo [Ag(HL)] y $[(\text{Ag})_2\text{L}]$ no presentaron una actividad remarcable, probablemente debido a la baja solubilidad de los mismos. De los compuestos de tipo [Q][Ag(L)] y $\text{Na[Ag(L)]}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, estos últimos resultaron, en general, más activos que los derivados de diisopropilamonio, y todos ellos mostraron una actividad baja frente a *E. Coli*.

- 16.- Los ligandos 3-(aril)-2-(sulfanilpropenoicos) y ciclopentiliden-2-sulfaniletenoico ponen de manifiesto una apreciable capacidad coordinativa frente a Ag(I) y Au(I). Sus complejos, que contienen, en algunos casos, trietil- o trifenilfosfina como ligandos adicionales dan lugar a una interesante y variada panorámica estructural y muestran, *in vitro*, una variada actividad antibacteriana, antifúngica o antitumoral e *in vivo*, antiinflamatoria, que resulta aún difícil de correlacionar con su estructura. Los niveles de actividad alcanzados por algunos compuestos los hacen merecedores de un estudio posterior.

