

Complejos de oro (III) conteniendo el radical 2 - (fenilazo) fenilo

POR
M. D. BERMUDEZ

RESUMEN

Partiendo del complejo dicloro-2-(fenilazo)fenil oro(III) ($[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$) pueden obtenerse los complejos dibromo-2-(fenilazo)fenil oro(III) por reacción con KBr o triciano-2-(fenilazo)fenil aurato(III) de potasio, por reacción con KCN. A partir de éste, por reacción con BzPh_3PCl , se intercambia el catión del complejo.

SUMMARY

Reaction of dichloro-2-(phenylazo)phenyl gold(III) ($[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$) with KBr or KCN affords respectively dibromo-2-(phenylazo)phenyl gold(III) or Potassium tricyano-2-(phenylazo)phenyl aurate(III). The latter reacts with BzPh_3PCl interchanging the cation.

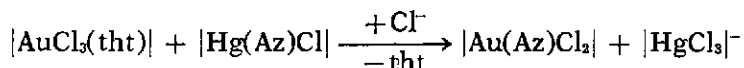
INTRODUCCION

Las reacciones de ortometalación tienen lugar con facilidad para algunos elementos de transición. Así, se han obtenido 2-(fenilazo)fenil complejos de Pd(II) y Pt(II) por este procedimiento, usando azobenzeno (1-5).



Sin embargo, este tipo de proceso no es conocido para Au(III), por razones aún no aclaradas. De hecho, varios autores han tratado de obtener complejos conteniendo el radical 2-(fenilazo)fenilo, haciendo reaccionar diferentes complejos de Au(III) con azobenceno, sin obtener resultados positivos (6-8).

Recientemente se ha publicado una vía para la síntesis de este tipo de complejos de Au(III) usando cloro-2-(fenilazo)fenil mercurio(II) como agente transmetalante (9, 10), según el proceso



tht = tetrahidrotiofeno.

Asimismo, se han descrito distintos derivados de $|\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2|$ obtenidos por reacción con ligandos neutros y aniónicos.

En este artículo se describen sendas reacciones de dicho complejo con KBr y KCN.

PARTE EXPERIMENTAL

El complejo de partida, $|\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2|$, los métodos analíticos y los aparatos utilizados, son los mismos que se describen en una publicación anterior (10).

cis- $|\text{Au}(\text{Az})\text{Br}_2|$ (I)

A una suspensión de $|\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2|$ (57,6 mg.; 0,13 mm.) en acetona (10 ml.) se añade, sólido, KBr (54,1 mg.; 0,45 mm.), la suspensión desaparece quedando una disolución amarillo-naranja, con un precipitado blanco. Después de agitar a temperatura ambiente durante catorce horas, se lleva a sequedad, extrayendo el residuo con CH_2Cl_2 (2×5 ml.). El precipitado blanco se filtra, y la disolución roja se concentra hasta 1 ml. y por adición de éter etílico (15 ml.) se obtiene un sólido amarillo-naranja (I), que se filtra, se lava con éter etílico y se seca por succión. Se obtienen 54 mg. (0,10 mm.). Rendimiento: 77 %. Punto de fusión: 175° (d). Conductividad molar: $2,00 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{M}^{-1}$ (4×10^{-4} en acetona). Análisis encontrado: C: 27,03; H: 1,63; N: 4,82; Au: 36,24; $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{AuBr}_2$ requiere: C: 26,79; H: 1,69; N: 5,20; Au: 36,61.

(I) es soluble en acetona y diclorometano, e insoluble en éter etílico y hexano.

K $|\text{Au}(\text{Az})(\text{CN})_3|$ (II)

A una suspensión de $|\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2|$ (80,8 mg.; 0,18 mm.) en acetona, se

añade, sólido, KCN (42 mg.; 0,63 mm.) quedando una disolución naranja y un precipitado blanco. Se agita a temperatura ambiente tres días, el precipitado se filtra, la disolución se concentra y se añade CH_2Cl_2 (5 ml.), precipitando (II) (70 mg.; 0,14 mm.). Se recrystaliza disolviendo en acetona y precipitando con éter etílico (10 ml.), se filtra, se lava con éter etílico y se seca por succión. Rendimiento: 78 %. Punto de fusión: 190°C (d). Conductividad molar: 82 ($4,5 \times 10^{-4} \text{M}$ en acetona). Análisis encontrado: C: 35,71; H: 1,82; N: 14,07. $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_5\text{AuK}$ requiere: C: 36,31; H: 1,83; N: 14,12.

(II) es soluble en acetona, poco soluble en CH_2Cl_2 , éter etílico y hexano.

$\text{BzPh}_3\text{P} [\text{Au}(\text{Az})(\text{CN})_3] (\text{III})$

A una suspensión de $\text{K} [\text{Au}(\text{Az})(\text{CN})_3]$ (50 mg.; 0,10 mm.) en CH_2Cl_2 (10 ml.) se añade, sólido, BzPh_3P (39 mg.; 0,10 mm.) quedando un precipitado blanco en el seno de una disolución naranja. Se agita a temperatura ambiente cinco horas, el precipitado se filtra y la disolución se concentra hasta 1 ml.; por adición de éter etílico precipita un sólido naranja (III) (60 mg.; 0,074 mm.) que se filtra, se lava con éter y se seca por succión. Rendimiento: 74 %. Punto de fusión: 82°C . Conductividad molar: $86 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{M}^{-1}$ ($2,88 \times 10^{-4} \text{M}$ en acetona). Análisis encontrado: C: 58,88; H: 4,03; N: 8,00. $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{AuP}$ requiere: C: 59,34; H: 3,86; N: 8,65.

(III) es soluble en acetona, CH_2Cl_2 y cloroformo e insoluble en éter etílico y hexano.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Tratando de obtener complejos del tipo $[\text{Au}(\text{Az})\text{X}_2]$ a través del proceso



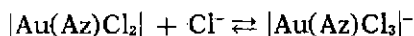
se observa un comportamiento inesperado y diferente, dependiendo de la naturaleza del anión.

En ambos casos, siguiendo la estequiometría de la reacción, se realizaron experiencias usando una relación 1:2 entre los reactivos, observándose que el proceso no conducía a una completa sustitución de los ligandos cloro. Además, cuando el ligando sustituyente es cianuro y la relación 1:2,5 el espectro i.r. pone de manifiesto que la sustitución es prácticamente completa ya que no se observan las dos bandas intensas $\nu (\text{Au}-\text{Cl})$ que el producto de partida posee a 305 y 370 cm^{-1} , pero la especie o mezcla aislada debe contener acetona, ya que en su espectro

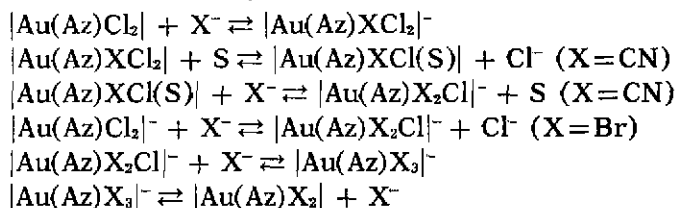
i.r. aparece una banda hacia 1.650 cm^{-1} . Este hecho, que se observa en numerosas ocasiones cuando se usa este disolvente o similares, provoca una indefinición en la estructura del complejo, y sólo a través de una determinación por difracción de Rayos X es posible decidir si se trata de una especie definida o de una mezcla de productos.

Tratando de aislar especies definidas, se llevaron a cabo distintas experiencias encaminadas a obtener complejos sin solvatación. Así, cuando la relación entre los reactivos es 1:3,5 en el caso de $X=\text{Br}$, es posible obtener el complejo neutro $|\text{Au}(\text{Az})\text{Br}_2|$ (I), mientras que para $X=\text{CN}$, se obtiene la especie aniónica $\text{K} |\text{Au}(\text{Az})(\text{CN})_3|$ (II). Este es el primer triciano complejo organometálico de Au(III). La reacción de (II) con BzPh_3PCl conduce al complejo de $\text{BzPh}_3\text{P} |\text{Au}(\text{Az})(\text{CN})_3|$ (III).

Una posible interpretación de estos resultados está basada en hechos observados previamente (10). Así, cuando el complejo de partida se hace reaccionar con ligandos neutros, el primer paso es siempre la apertura del ciclo con ruptura del enlace $\text{N} \rightarrow \text{Au}$. Por otra parte, el proceso



es un equilibrio. De este modo, es posible suponer que los procesos de sustitución transcurren del siguiente modo,



y esto justificaría la necesidad del uso de una relación entre los reactivos 1:3 o superior a ésta, así como la posible obtención de mezclas conteniendo especies solvatadas.

Finalmente, el diferente resultado obtenido cuando $X=\text{Br}$ o CN , se justificaría en base al último de los procesos propuestos. En este sentido, el comportamiento cuando $X=\text{Br}$ sería similar al observado cuando se lleva a cabo el proceso con $X=\text{Cl}$, mientras que, dada la mayor fortaleza del enlace $\text{NC}-\text{Au}$, el equilibrio mencionado estaría desplazado hacia la izquierda.

Cuando se comparan los espectros i.r. del dibromo complejo y del producto de partida, la diferencia más evidente es la desaparición de las bandas que en éste se asignan a $\nu (\text{Au}-\text{Cl})$, lo que avala esta asignación. Las correspondientes frecuencias $\nu (\text{Au}-\text{Br})$ deben aparecer fuera del margen inferior de nuestro espectrofotómetro.

En el espectro i.r. del triciano complejo (II) son de esperar tres bandas activas correspondientes a ν (CN), dos de las cuales son claramente observables a 2.140 y 2.170 cm^{-1} , la tercera pudiera ser la que, como un hombro de la segunda, se aprecia hacia 2.160 cm^{-1} . En $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ (11) se asignan a ν (M-C) y δ (MCN) sendas bandas que aparecen a 462 y 415 cm^{-1} . Cuando el espectro i.r. del triciano complejo (II) se compara con el del dibromo complejo, en la región de 400-500 cm^{-1} se observa una banda ancha e intensa a 400 cm^{-1} y un hombro a 460 cm^{-1} , que, tentativamente, pudieran asignarse a los mencionados modos de vibración.

En el complejo (III) se observan bandas localizadas en posiciones similares.

BIBLIOGRAFIA

1. G. W. PARSHALL, *Acc. Chem. Res.*, 3, 139 (1970).
2. J. DEHAND y M. PFEFFER, *Coord. Chem. Rev.*, 18, 327 (1976).
3. M. I. BRUCE, *Angew. Chem.*, 89, 75 (1977).
4. I. OMAE, *Chem. Rev.*, 79, 287 (1979).
5. I. OMAE, *Coord. Chem. Rev.*, 32, 235 (1980).
6. R. HUTTEL y A. KONIETZNY, *Chem. Ber.*, 106, 2098 (1973).
7. F. CALDERAZZO y D. BELLI DELL'AMICO, *J. Organometal. Chem.*, 76, C59 (1974).
8. P. K. MONAGHAN y R. J. PUDDEPHATT, *Inorg. Chim. Acta*, 15, 231 (1975).
9. J. VICENTE y M. T. CHICOTE, *Inorg. Chim. Acta*, 54, L259 (1981).
10. J. VICENTE, M. T. CHICOTE y M. D. BERMÚDEZ, *Inorg. Chim. Acta*, 63, 35 (1982).
11. J. JONES y J. M. SMITH, *J. Chem. Phys.*, 41, 2507 (1964).

