

Complejos aniónicos de Au (III) conteniendo radicales orto-nitrofenilo

POR
M. ARTIGAO

RESUMEN

Se describe la preparación de los complejos dibromo- y diiodo-bis(orto-nitrofenil)aurato(III) de tetrametil amonio por reacción entre dicloro-bis(ortonitrofenil)aurato(III) de tetrametilamonio y las sales XK (X=Br, I).

SUMMARY

We describe the preparation of the complexes tetramethylammonium dibromo- and diiodo-bis(orthonitrophenyl)aurate(III) by reacting tetramethylammonium dichloro-bis(orthonitrophenyl)aurate (III) with, respectively KBr or KI.

INTRODUCCION

Es conocido el derivado orto-nitrofenil-litio (1) pero ha sido utilizado muy escasamente (2) debido a su precaria estabilidad térmica. Es, probablemente, ésta la principal razón de que sean muy pocos los orto-nitrofenil-compuestos conocidos.



Los que se han descrito han sido preparados a través de métodos muy específicos. Así, la ruptura del enlace Si-Si en disilanos (3-6) con orto-halonitrobenzenos da lugar a organosilanos conteniendo dicho radical.

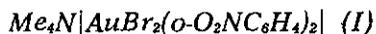
Orto-nitrofenil-mercuriales se han preparado por mercuriación de nitrobenzeno (7), por el método diazo (8) o a través de reacciones de simetrización (9, 10). Finalmente, la oxidación electroquímica de Zn o Cd en presencia de orto-halonitrobenzenos da lugar a los correspondientes orto-nitrofenil-derivados (11).

Como puede verse, todos los métodos descritos son relativamente específicos. No es conocido ningún derivado de elemento de transición hasta que recientemente se ha descrito un método cuya generalización pretendemos estudiar (12, 13).

En el presente trabajo recogemos algunos resultados obtenidos del estudio de la reactividad del cis-dicloro-bis(ortonitrofenil)aurato (III) de tetrametilamonio, $[\text{Me}_4\text{N}] [\text{AuCl}_2(\text{o-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2]$.

PARTE EXPERIMENTAL

El complejo de partida, los métodos analíticos y los aparatos son los que se recogen en publicaciones anteriores (12, 13).



A una disolución de cis- $\text{Me}_4\text{N}[\text{AuCl}_2(\text{o-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2]$ (48 mg.; 0.08 mmols) se añade exceso de KBr (35 mg.; 0.29 mmols) apareciendo seguidamente una turbidez; la suspensión se agita a temperatura ambiente durante 20 horas.

Al cabo de dicho tiempo, se filtra por gravedad separándose un precipitado blanco (KCl y exceso de KBr) y una disolución amarilla, ésta se concentra a vacío hasta 2 ml. y se le añade éter etílico (20 ml.) obteniéndose un precipitado amarillo pálido (I) (38.66 mg.; 0.06 mmols) que se lava con éter etílico y se seca por succión.

Análisis encontrado: C: 27.95; H: 3.14; N: 6.09; Au: 28.39.

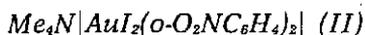
$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Br}_2\text{O}_4\text{Au}$ requiere C: 28.46; H: 2.99; N: 6.22; Au: 29.18.

Punto de Fusión: 167° C.

Rendimiento: 75 %.

Conductividad: $86.9 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2 / 1.76 \times 10^{-4} \text{M}$ (acetona)/

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



A una disolución de $\text{cis-Me}_4\text{N}[\text{AuCl}_2(\text{o-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2]$ (70 mg.; 0.12 mmols) en acetona (20 ml.) se añade exceso de KI (50 mg.; 0.30 mmols) quedando una ligera turbidez en el seno de una disolución de color amarillo fuerte. La mezcla de reacción se mantiene 16 horas en agitación a temperatura ambiente. Filtrando por gravedad se separa un precipitado blanco (KCl y exceso de KI) y la disolución resultante se concentra a vacío hasta 5 ml. Por adición de éter etílico (25 ml.) se forma un precipitado amarillo intenso (II) (28.47 mg.; 0.04 mmols) que se lava con éter etílico y se seca por succión.

Análisis encontrados: C: 24.80; H: 2.99; N: 5.11; Au: 25.03.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{I}_2\text{O}_4\text{Au}$ requiere C: 24.98; H: 2.69; N: 5.46; Au: 25.61.

Punto de fusión: 100° C (d).

Rendimiento: 33 %.

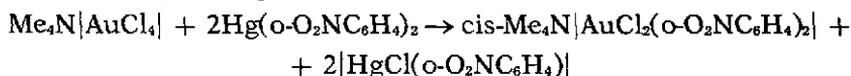
Conductividad: $137.7 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ $2.08 \times 10^{-4} \text{M}$ (acetona)/

(II) es inestable al aire, descomponiendo en poco tiempo a un sólido rojo.

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

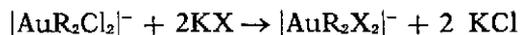
DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Por reacción entre $[\text{AuCl}_4]^-/\text{Me}_4\text{N}^+$ y $[\text{Hg}(\text{o-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2]^-$ es posible obtener (12, 13) el complejo *cis*-dicloro-bis(ortonitrofenil)-aurato(III) de tetrametilamonio, según el proceso:



La naturaleza *cis* del complejo se demuestra por la existencia de dos bandas en su espectro i.r. a 280 y 300 cm^{-1} que aparecen en región tan baja del espectro debido a la fuerte influencia *trans* de los grupos arílicos.

Las reacciones entre este complejo y exceso de KX (X=I, Br) en acetona dan lugar a la sustitución de los ligandos cloro según el proceso general:



aprovechando la menor solubilidad de KCl, respecto de KX en el medio de reacción.

El complejo (I) es estable en condiciones ambientales. Por el contrario, (II) se descompone, aunque lentamente, incluso a baja temperatura. Este comportamiento no es extraño dado que un catión tan oxi-

dante como Au(III) puede oxidar con facilidad ioduro a iodo. Este hecho determina que sea éste uno de los pocos iodocomplejos de Au(III) descritos en la bibliografía.

Las conductividades molares, medidas en acetona, están de acuerdo con su naturaleza de electrolitos 1:1.

Es un hecho bien conocido que los procesos de sustitución en complejos plano-cuadrados, como deben ser los que consideramos, suelen tener lugar con retención de la configuración; resulta, por tanto, posible asignar a estos complejos una simetría *cis*, lo que, por desgracia, no podemos confirmar ya que las frecuencias de tensión ν (AuBr) y ν (AuI) deben aparecer en una región por debajo del límite inferior de nuestro espectrofotómetro. Sin embargo, cuando se comparan los espectros i.r. del producto de partida y de los complejos (I) y (II) la única diferencia que se observa es la ausencia en éstos de las bandas que en aquél se asignan a frecuencias de tensión ν (AuCl), lo que, de una parte, confirma dicha asignación y permite postular el mismo tipo de geometría *cis* en los tres complejos.

En los espectros i.r. de los complejos pueden asignarse al grupo NO₂ las siguientes bandas: 1.495 cm⁻¹, ν_t (NO)(B₁), muy intensa; 1.345 cm⁻¹, ν_t (NO)(A₁), muy intensa; 875 cm⁻¹, ν_t (CN)(A₁), intensidad media; 850 cm⁻¹, δ (NO₂), muy intensa, y 730 cm⁻¹, γ (NO₂), muy intensa. El resto de las bandas no son fácilmente asignables, pues suelen darse bandas de combinación entre vibraciones del grupo nitro y modos normales de vibración de los grupos CH del anillo fenílico.

Además, es bien sabido que las bandas normalmente asignables al anillo no son válidas en presencia de sustituyentes con una marcada conjugación con el sistema anular.

Los únicos diarilcomplejos de Au(III) conocidos con anterioridad a los que se describen contienen como radicales grupos pentafluorofenilo. La estabilidad de los que preparamos es similar a éstos, lo que puede atribuirse no sólo a la naturaleza del grupo nitro, sino también a su posición orto, ya que es bien sabido que sustituyentes en esa posición confieren a los arilcomplejos una estabilidad especial.

BIBLIOGRAFIA

1. P. BUCK y G. KOEBRICH, *Chem. Ber.*, 103, 1412 (1970).
2. P. WIRIYACHITA, J. J. FALCONE y M. P. CAVA, *J. Org. Chem.*, 44, 3957 (1979).
3. D. AZARIAN, S. S. DUA, C. EABORN y D. R. M. WALTON, *J. Organometal. Chem.*, 117, c55 (1976).
4. H. MATSUMOTO, K. YOSHIHIRO, S. NAGASHIMA, H. WATANABE y Y. NAGAI, *J. Organometal. Chem.*, 128, 409 (1977).
5. H. MATSUMOTO, K. SHONO y Y. NAGAI, *J. Organometal. Chem.*, 208, 145 (1981).
6. D. WROBEL y V. WANNAGAT, *J. Organometal. Chem.*, 225, 203 (1982).
7. O. DIMROTH, *Ber.*, 35, 2032 (1902).
8. A. N. NESMEYANOV, N. F. GLUSHNEV, P. F. EPIFANSKII y A. M. FLEGONTOV, *Ber.*, 6, 130 (1934).
9. F. HEIN y K. WAGLER, *Ber.*, 58, 1499 (1925).
10. G. SACHS y K. FÜRST, *Mh. Chem.*, 53-54, 550 (1929).
11. F. F. SAID y D. G. TUCK, *J. Organometal. Chem.*, 224, 121 (1982).
12. M. ARTIGAO, *Tesina de Licenciatura*. Facultad de Ciencias. Universidad de Murcia.
13. J. VICENTE, M. T. CHICOTE, A. ARCAS y M. ARTIGAO, *Inorg. Chim. Acta*, 65, L 251 (1982).



