

# Preparación y propiedades de perclorato de cloro [2 (fenilazo) fenil] bipyridil oro (III)

POR  
M. D. BERMUDEZ

## RESUMEN

Por reacción entre  $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$  ( $\text{Az} = 2 - (\text{fenilazo}) \text{ fenilo}$ ), 2,2'-bipyridilo y  $\text{NaClO}_4$ , se obtiene  $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}(\text{bipy})]\text{ClO}_4$ . El trabajo recoge, junto con la preparación, algunas propiedades del complejo.

## SUMMARY

The reaction of  $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2]$  ( $\text{Az} = 2 - (\text{phenylazo}) \text{ phenyl}$ ) with 2,2'-bipyridyl and  $\text{NaClO}_4$ , leads to the preparation of  $[\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}(\text{bipy})]\text{ClO}_4$ . The preparation and properties of the complex are here reported.

## INTRODUCCION

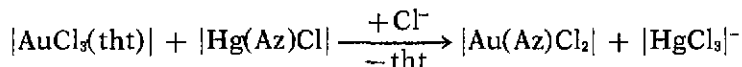
En la revisión más reciente sobre la química arífica de oro se establece que no son conocidos complejos catiónicos de Au(III) de los tipos  $[\text{RAuXL}_2]^+$  ni  $[\text{RAuL}_3]^{2+}$  (1).

Desde entonces, que sepamos, no ha aparecido en la literatura la descripción de ningún complejo con dichas estequiometrías.

Es el objeto del presente trabajo describir un complejo del tipo  $[\text{RAuXL}_2]^+$  y los intentos realizados para obtener complejos del tipo  $[\text{RAuL}_3]^{2+}$ .



Recientemente se ha publicado un método para la preparación de monoaril-complejos de Au(III) (2), usando cloro-2-(fenilazo) fenil mercurio (II), según el proceso.



donde tht es tetrahidrotiofeno y Az el radical 2-(fenilazo) fenilo. Dada la naturaleza de este ligando, se ocupan dos posiciones de coordinación en el plano constituido por el átomo de oro y los dos ligandos cloro, enlazándose el grupo fenilo en posición orto al grupo azo y el segundo átomo de nitrógeno, constituyendo un anillo de cinco miembros que, como es sabido, confiere a los complejos una marcada estabilidad.

La adición de distintos ligandos fósforo-dadores, provoca la ruptura del enlace  $\text{N} \rightarrow \text{Au}$  (2, 3) como etapa previa y las reacciones en exceso de dichos ligandos en presencia de  $\text{NaClO}_4$ , dan lugar a complejos del tipo  $\text{trans-}|\text{Au}(\text{Az})\text{ClL}_2|^+$ .

## 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 (3).

$|\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}(\text{bipy})| \text{ClO}_4$  (I)

Sobre una suspensión de  $|\text{Au}(\text{Az})\text{Cl}_2|$  (45 mg., 0.1 mm.) en acetona (2 ml.) se añaden, sucesivamente, 2,2'-bipiridilo (16 mg., 0.1 mm.) y  $\text{NaClO}_4$  (12 mg., 0.1 mm.), lo que produce un cambio notable en el aspecto de la suspensión inicial. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante tres horas, evaporando entonces el disolvente hasta sequedad. El residuo sólido se extrae con diclorometano (10 ml.), se filtra y la disolución anaranjada se evapora parcialmente (hasta 3 ml.) y por adición de éter etílico (20 ml.) se obtiene el complejo como un sólido marrón que se recristaliza de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ . Rendimiento: 82 %. Punto de fusión:  $157^\circ \text{C}$  (d). Conductividad molar:  $135 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{M}^{-1}$  ( $4.0 \times 10^{-4}\text{M}$  en acetona). Análisis encontrado: C: 40.35; H: 2.22; N: 8.10.  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{AuCl}_2\text{O}_4$  requiere: C: 39.48; H: 2.56; N: 8.37.

## DISCUSION DE LOS RESULTADOS

La reacción del complejo de partida frente a ligandos neutros, en proporción 1:2, en presencia de  $\text{NaClO}_4$ , conduce a la preparación de complejos catiónicos de los tipos  $|\text{Au}(\text{Az})\text{ClL}_2|^+$  o  $|\text{Au}(\text{Az})\text{ClLL}'|^+$ , todos

los cuales son de geometría trans. Sin embargo, la naturaleza de ligando quelato de 2,2'-bipiridilo, permite esperar que el complejo que se influencia trans del grupo fenilo con respecto a ligandos N-dadores. diferencia en la posición de las bandas, está de acuerdo con la mayor describe sea de geometría cis.

La espectroscopía i.r. permite asignar inequívocamente la geometría del complejo. En el complejo de partida, se observan dos intensas bandas a 305 y 370  $\text{cm}^{-1}$ , que pueden asignarse a  $\nu$  (AuCl) trans al grupo arilo la primera, y a  $\nu$  (AuCl) trans al grupo azo, la segunda. Tan gran diferencia en la posición de las bandas, está de acuerdo con la mayor influencia trans del grupo fenilo con respecto a ligandos N-dadores. En la literatura se recogen asignaciones de bandas correspondientes a  $\nu$  (AuCl) trans a grupos arilo entre 295 y 300  $\text{cm}^{-1}$  (4). En el complejo trans-[Au(CN)<sub>2</sub>Cl(py)] la banda a 363  $\text{cm}^{-1}$  que se ha asignado a  $\nu$  (AuCl) trans a piridina (5), tiene un valor similar al que se asigna a  $\nu$  (AuCl) trans al grupo azo.

En el complejo que se describe, aparece una banda de intensidad media a 370  $\text{cm}^{-1}$  que, de acuerdo con la discusión anterior, debe asignarse a  $\nu$  (AuCl) trans a uno de los átomos de nitrógeno del ligando 2,2'-bipiridilo, lo que confirma la geometría del complejo.

En el espectro i.r. aparece, asimismo, una banda ancha e intensa hacia 1.090  $\text{cm}^{-1}$  y otra fina e intensa a 620  $\text{cm}^{-1}$ , que se asignan a  $\nu_t$  ( $T_2$ )  $\nu_a$  ( $T_2$ ), que son los únicos modos normales de vibración activos en i.r. cuando se trata del grupo  $\text{ClO}_4^-$  no coordinado.

Se han realizado varios intentos de sustitución del ligando cloro por ligandos neutros con objeto de obtener especies del tipo  $[\text{RAu}(\text{bipy})\text{L}]^{2+}$  que, como queda dicho, no son conocidas en la química compleja de Au(III).

Las reacciones de (I) con  $\text{AgClO}_4$  (1:1) en diclorometano, o con  $\text{NaClO}_4$  (1:1) en tetrahidrofurano, no tienen lugar. Cuando la reacción se realiza con  $\text{AgClO}_4$  en acetona, precipita  $\text{AgCl}$  y se aísla una especie que presenta una banda de 1.680  $\text{cm}^{-1}$  indicativa de la presencia de disolvente.

Los intentos llevados a cabo para caracterizar el producto mediante  $^1\text{H}$  n.m.r. condujeron a su descomposición. Asimismo, reacciones con anilina o piridina, llevan a la recuperación del producto inalterado. Los intentos realizados para sustituir la posible acetona coordinada con  $\text{PPh}_3$ , dieron resultados infructuosos cuando se usó una relación molar 1:1, ya que el complejo presentaba la banda a 1.680  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que usando un exceso del ligando, se aisló  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$ , es decir, se produce la reducción del complejo de Au(III) a otro, bien conocido, de Au(I).

## BIBLIOGRAFIA

1. USON, R.; LAGUNA, A., y VICENTE, J., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 7, 463 (1977).
2. VICENTE, J., y CHICOTE, M. T., *Inorg. Chim. Acta*, 54, 1259 (1981).
3. VICENTE, J.; CHICOTE, M. T., y BERMÚDEZ, M. D., *Inorg. Chim. Acta*, 63, 35 (1982).
4. USON, R.; LAGUNA, A., y VICENTE, J., *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, 31, 211 (1976).
5. BOSCHI, T.; CROCIANI, B.; CATTALINI, L., y MARANGONI, C., *J. Chem. Soc.*, A, 2408 (1970).

