

REACCION DE LIGANDOS AZUFRADOS CON EL COMPLEJO $Au_2Pt(CH_2P(S)Ph_2)_4Cl_2$

Guillermo Garzón* y Oscar Hernán Giraldo

*Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali, Colombia.

Keywords: Heterotrinuclear, gold-platinum complex, oxidized trinuclear, sulfur ligand, ligand exchange, metilenthiofosphinato.

RESUMEN

Se describe la reacción de intercambio del cloro en el complejo $Au_2Pt(CH_2P(S)Ph_2)_4Cl_2$ por los ligandos SCH_2Ph^- , $S_2CN(CH_2CH_3)_2^-$ y SCN^- . Los nuevos derivados azufrados se caracterizan por análisis químico, espectroscopía infrarroja, electrónica y resonancia magnética nuclear protónica. Los ligandos se coordinan por el azufre a los dos átomos de oro metálico en forma simétrica. El análisis elemental concuerda con las estequiometrías y estructuras propuestas.

ABSTRACT

The exchange reaction of chlorine in the complex $Au_2Pt(CH_2P(S)Ph_2)_4Cl_2$ by the ligands SCH_2Ph^- , $S_2CN(CH_2CH_3)_2^-$ and SCN^- is described. The new sulfur derivatives are characterized by chemical analysis, infrared and electronic spectroscopy and proton nuclear magnetic resonance. The ligands are coordinated by their sulfur ends to the two gold metal atoms in a symmetrical way. Elemental analysis agrees with the stoichiometries and structures proposed.

INTRODUCCION

Los compuestos en cadena lineal extendida han atraído la atención de los químicos y los físicos en los últimos años debido a sus importantes aplicaciones en catálisis, sistemas biológicos y química del estado sólido (1,2). Se conocen algunos dímeros de oro (I) con ligandos quelato coordinados por átomos de azufre y carbono que forman cadenas unidimensionales en el estado sólido (3-7). Sin embargo, los análogos heterobinucleares y heterotrinucleares no se conocían previamente. *

Recientemente se han sintetizado sistemas heterotrinucleares de oro en cadena lineal extendida tipo $Au_2M'(MTP)_4$ ($M' = Pt^{+2}, Pb^{+2}$) (8,9). Algunas de sus reacciones de

adición oxidativa se han investigado (10) pero hasta la fecha no se han reportado estudios de intercambio de ligandos. En este trabajo se presentan los resultados recientes de sustitución de ligandos azufrados SCH_2Ph -, $\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ - y SCN - en el compuesto trinuclear oxidado $\text{Au}_2\text{Pt}(\text{MTP})_4\text{Cl}_2$, donde $\text{MTP} = [\text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]$ -

PARTE EXPERIMENTAL

En las preparaciones se usaron reactivos analíticos puros de diferentes marcas comerciales; el oro de alta pureza y el platino esponja se compraron al Banco de la República. Todas las síntesis de complejos organolitios y metilentiofosfinatos se efectuaron con exclusión rigurosa del oxígeno y de la humedad usando técnicas Schlenk estándar o una caja seca. El nitrógeno gaseoso se desoxigenó y deshidrató pasándolo a través de una solución de pirogalol, tamices moleculares 3A y silicagel con indicador de humedad. Los solventes se destilaron usando agentes deshidratantes apropiados.

Los espectros infrarrojos se determinaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 599-B ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) usando el método de la pastilla de KBr con una concentración del 5 por ciento. Los espectros electrónicos se determinaron en un espectrofotómetro Shimadzu UV-160A (1110 - 200 nm) usando diclorometano como solvente. Los espectros RMN ^{-1}H se determinaron en un espectrofotómetro FT Jeol-EX90 a 90 MHz , empleando CDCl_3 y tetrametilsilano como estándar interno.

Los microanálisis fueron realizados por Galbraith Laboratories (EEUU) y por el Analytical Service Laboratory, Texas A&M University (EEUU). Los puntos de fusión se tomaron en un aparato Fischer-Johns.

Diclorotetraquis (difenilmetilentiofosfinato) oro (II) platino (II)

El complejo trinuclear oxidado (8), $\text{Au}_2\text{Pt}(\text{MTP})_4\text{Cl}_2$, se preparó a partir de oro metálico y platino esponja siguiendo las técnicas descritas en la literatura que mostraban máximo rendimiento (11-17).

DERIVADOS AZUFRADOS

En la síntesis de los compuestos $\text{Au}_2\text{Pt}[\text{MTP}]_4(\text{SCH}_2\text{Ph})_2$ (1), $\text{Au}_2\text{Pt}[\text{MTP}]_4(\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)_2$ (2) y $\text{Au}_2\text{Pt}[\text{MTP}]_4(\text{SCN})_2$ (3), se usó la siguiente técnica: se disolvieron 0.0252 mmol de $\text{Au}_2\text{Pt}[\text{MTP}]_4\text{Cl}_2$ en 5.0 ml de CH_2Cl_2 seco en un tubo Schlenk de 20 ml previamente evacuado tres veces y purgado en atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente; se agregaron por separado 0.056

mmol de NaSCH_2Ph , $\text{NaS}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ y AgSCN con agitación constante para preparar 1, 2 y 3 respectivamente.

Después de tres horas, el solvente se redujo a una cuarta parte de su volumen inicial mediante vacío y se hicieron extracciones sucesivas con éter etílico y metanol. Finalmente el producto se secó al vacío y los rendimientos fueron de 91% (1), 61% (2), 80% (3) respectivamente. Por cristalización mediante la técnica de difusión ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{Et}_2\text{O}$) se obtuvieron cristales con puntos de fusión de 215-216°C, 261-262°C y 173 y 174°C para 1, 2, y 3 respectivamente. La técnica de difusión usada consiste en disolver la muestra en diclorometano en un tubo pequeño y colocarla en un tubo con éter herméticamente cerrado hasta obtener un equilibrio entre las fases de vapor de los dos solventes.

El análisis de H y C para los compuestos fueron obtenidos de cristales producidos por la técnica previamente descrita. Los resultados encontrados en cada caso son los siguientes.

(1) Análisis elemental calculado para $\text{C}_{66}\text{H}_{62}\text{S}_6\text{P}_4\text{Au}_2\text{Pt}$ (peso molecular 1759.93 g/mol): C, 45.04%; H, 3.55%. Encontrado: C, 46.30%; H, 3.78%.

(2) Análisis elemental calculado para $\text{C}_{62}\text{H}_{68}\text{S}_8\text{P}_4\text{N}_2\text{Au}_2\text{Pt}$ (peso molecular 1810.15 g/mol): C, 41.14%; H, 3.79%. Encontrado: C, 41.92%; H, 4.10%.

(3) Análisis elemental calculado para $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{S}_6\text{P}_4\text{N}_2\text{Au}_2\text{Pt}$ (peso molecular 1629.65 g/mol): C, 39.80%; H, 2.97%. Encontrado: C, 40.10%; H, 3.12%.

RESULTADOS Y DISCUSION

Se hicieron reacciones de intercambio de $\text{Au}_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{P}(\text{S})(\text{Ph})_2)_4\text{Cl}_2$ con sales metálicas de pseudohalógenos tipo MSY (M = Na o Ag; SY = SCH_2Ph -, $\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ - y SCN -) y se analizó la coordinación de la fracción SY a los centros de oro.

El espectro RMN- ^1H para (1) presenta un multiplete con un desplazamiento químico entre 7.2-7.9 ppm, correspondiente a las señales de los anillos aromáticos tanto del ligando MTP como del ligando $-\text{SCH}_2\text{Ph}$ unido directamente al oro. A 2.1 ppm se encuentra centrado un doblete asignado inequívocamente a los protones del grupo metileno $-\text{CH}_2-$ de los ligandos iluro MTP ($-\text{CH}_2\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) ($J_{\text{H,P}} = 9.8$ Hz). Finalmente se presenta un singlete a 1.48 ppm asignado al grupo $-\text{CH}_2-$ del ligando axial ($-\text{SCH}_2\text{Ph}$). Por integración de las señales protónicas, la relación de intensidades de los grupos $-\text{CH}_2-$ (MTP) / $-\text{CH}_2-$ (SCH_2Ph) y la relación $-\text{CH}_2-$ / C_6H_5 demuestran que hay dos ligandos $-\text{SCH}_2\text{Ph}$ por cada mol de compuesto trinuclear $\text{Au}_2\text{Pt}(\text{MTP})_4$. El doblete a 2.1 ppm se presenta por el acoplamiento de las resonancias del metileno con el átomo de fósforo en el ligando MTP.

El espectro RMN-¹H del compuesto (2) presenta cuatro resonancias distintas en las regiones correspondientes a CH₃-, CH₂-, y C₆H₅-. El doblete centrado a 2.1 ppm se asigna a los protones del grupo metileno -CH₂- de los ligandos iluro MTP (-CH₂P(S)(C₆H₅)₂) (J_{H-P} = 9.8 Hz). La región aromática presenta un multiplete complejo entre 7.2 - 7.9 ppm correspondiente a los anillos C₆H₅- del ligando MTP. El triplete centrado a 1.24 ppm corresponde a los protones del grupo CH₃- del ligando axial -S₂CN(CH₂CH₃)₂ (J_{H-H} = 7.1 Hz); se observa también un cuartete centrado a 3.75 ppm que corresponde a los protones del grupo metileno, -CH₂- del ligando axial (J_{H-H} = 7.1 Hz). La integración de las señales de las diferentes resonancias protónicas y sus relaciones de intensidades permiten concluir que hay dos ligandos Et₂NCS₂- por cada mol de Au₂Pt(MTP)₄.

Para el compuesto (3) el espectro RMN-¹H presenta dos resonancias distintas, un multiplete entre 7.2 - 7.9 ppm correspondiente a los anillos aromáticos del ligando MTP. El doblete centrado a 2.0 ppm se asigna con certeza a los protones del grupo metileno, -CH₂- de los ligandos MTP.

La integración de las señales y sus relaciones de intensidades concuerdan con lo esperado.

Con base en la señal de 2.1 ppm para (1) - (2) y de 2.0 ppm para (3) podemos deducir que la estructura central del sistema en todos los casos se conserva y que no ha sido afectada, es decir, que los cuatro ligandos (-CH₂P(S)(C₆H₅)₂) se encuentran coordinados a los centros de oro y platino como en el compuesto precursor, Au₂Pt[CH₂P(S)(C₆H₅)₂]₄, puesto que en el caso de presentarse un rompimiento del enlace Au-iluro (MTP), destruyendo de esta forma el esqueleto central del sistema Au...Pt... Au, los ligandos MTP quedarían con una mayor densidad de carga, por lo cual los protones del grupo -CH₂- tendrían una mayor protección y la señal de éstos se desplazaría a campos más altos. Se tiene así que el anión [Au(CH₂P(S)Ph₂)₂]₂- presenta el doblete del grupo -CH₂- a un desplazamiento químico de 1.52 ppm (9).

Los espectros electrónicos de todos los compuestos presentan en la región ultravioleta bandas a 240 nm y 345 nm debidas a transiciones internas $\pi \rightarrow \pi^*$ de los anillos aromáticos de los ligandos MTP. En la región visible los compuestos presentan absorciones a: 480 nm ($\epsilon = 44960 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (1); 480nm ($\epsilon = 25895 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y 741 nm ($\epsilon = 6669 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) (2); 531 nm ($\epsilon = 67963 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) y 545 nm ($\epsilon = 53703 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) encontradas con el espectro de segunda derivada para (3).

Estas bandas que aparecen en la región visible por su coeficiente de extinción tan alto se asignan a bandas de transferencia de carga.

Las frecuencias de absorción observadas en el infrarrojo para (1) son las características de los ligandos MTP y SCH₂Ph coordinados a los centros metálicos. La asignación (18-23) de algunas de estas bandas es la siguiente: elongación CH₂ entre

3000 cm^{-1} y 2900 cm^{-1} ; picos débiles C_6H_5 entre 2000 y 1570 cm^{-1} ; elongación P-Ph a 1440 cm^{-1} ; doblamiento de CH_2 fuera del plano entre 1000 cm^{-1} y 705 cm^{-1} ; elongación P-S a 690 cm^{-1} ; elongación Au-S a 390 cm^{-1} .

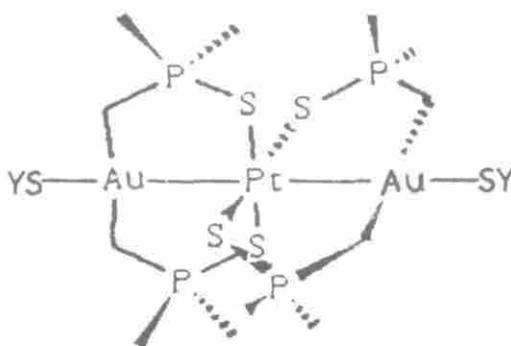
Las frecuencias de absorción observadas en el infrarrojo para (2) indican que los ligandos $-\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ están coordinados al sistema $\text{Au}_2\text{Pt}(\text{MTP})_4$. El complejo presenta bandas a: 1580 cm^{-1} asignada a la elongación $\text{C}=\text{N}$; se observa la vibración a 1000 cm^{-1} correspondiente a la elongación $\text{C}=\text{S}$ (24) la cual muestra que el ligando $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NCS}_2^-$ se coordina en forma monodentada al centro de oro (25,26). La vibración a 400 cm^{-1} se puede asignar a la elongación Au-S (27); además aparecen las bandas típicas del ligando MTP coordinado a los centros de oro y platino.

El complejo (3) exhibe bandas de absorción que identifican el modo de enlace de los tiocianatos. De acuerdo con la literatura (28,29) para compuestos que tienen la unidad Au-SCN se puede demostrar que los ligandos tiocianatos están enlazados por el azufre, como era de esperarse (30) para un sitio de coordinación blando como el oro. Además de las bandas características del ligando MTP coordinado a los centros metálicos, aparecen las siguientes bandas: elongación $\text{C}\equiv\text{N}$ a 2100 cm^{-1} y elongación C-S a 710 cm^{-1} típicas de especies SCN enlazadas por el átomo de azufre (31); deformación NCS (29) a 470 cm^{-1} y elongación Au-S a 390 cm^{-1} .

Los resultados espectroscópicos y analíticos permiten proponer las siguientes reacciones de intercambio de ligandos.



Para los productos (1), (2) y (3) se propone la siguiente estructura.



La comprobación definitiva de esta estructura se podrá llevar a cabo por estudios de difracción de rayos-X una vez se logren crecer cristales estables y de buena calidad. Se han hecho esfuerzos en este sentido.

En general podemos decir que las reacciones de intercambio de ligandos se verifican con rapidez en el sistema $Au_2Pt(MTP)_4Cl_2$ con reemplazo de los dos ligandos axiales Cl- por pseudohalógenos. Se demuestra además que la reacción del derivado oxidado $Au_2Pt(MTP)_4Cl_2$ con sales metálicas tipo MSY constituye una ruta alterna para obtener nuevos derivados azufrados sistetizados también por adición oxidativa.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a la Universidad del Valle, a Colciencias y a la Universidad de Texas A&M, quienes han hecho posible la realización de esta investigación.

BIBLIOGRAFIA

1. Miller, J. S. (Ed.). *Extended Linear Chain Compounds*, Plenum: New York, 1981 - 1983; Vol 1-3.
2. Hoffman, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, **26**, 846. Jiang, Y.; Alvarez, S.; Hoffman, R. *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 749.

3. Burmeister, J. L.; Calabro, D. C.; Harrison, B.A.; Palmer, G. T.; Moguel, M.K. y Rebbert, R.L. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 4311.
4. Schmidbaur, H.; Franke, R. *Inorg. Chim. Act.* **1975**, 13, 79.
5. Schmidbaur, H.; Franke, R. *Inorg. Chim. Act.* **1975**, 13, 85.
6. Schmidbaur, H.; Franke, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 416.
7. Mazany, A.; Fackler, J. P. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 801.
8. Murray, H. H.; Briggs, D.; Garzón, G.; Raptis, R.; Porter, L. C.; Fackler, J. P. Jr. *Organometallics*, **1987**, 6, 1992.
9. Wang, S.; Garzón, G.; King, C.; Wang, J. C.; Fackler, J. P. Jr. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4623.
10. King, C.; Heinrich, D.D.; Garzón, G.; Wang, J.C.; Fackler, J. P. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 6, 2300.
11. Livingstone, S. E. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1971**, 1, 1.
12. Kauffman, G. B.; Cowan, D. O. *Inorg. Synth.* **1960**, 6, 212.
13. Gilman, H.; Gay, B. J. *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 1165.
14. Seyferth, D.; Welch, D. E.; Herren, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 642.
15. Brauer, G. *Handbook of preparative Inorganic Chemistry*, 2 Ed. Academic Press: New York, Vol 2, **1965**, p. 1057.
16. Bruce, K. *Organomet. Synth.* **1988**, 3, 324.
17. Lucas, J.; Kennedy, E. R. *Org. Synth.* **1955**, 3, 482.
18. Bestman, H. J.; Zimmermann, R. *Inorganic Phosphorous Compounds*. Wiley: New York, **1972**, Vol 3, Cap. 5.
19. Lambert, J. B.; Shurvell, H. F.; Cooke, K. G.; Stout, G. H. *Organic Structural Analysis*. MacMillan: New York, **1976**, p.51.
20. Colthus, N. B.; DALY, L. H.; Wiberley, S. E. *Introduction To Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press: New York, **1964**.

21. Conley, R. T. *Infrared Spectroscopy*, 2 Ed. Allyn and Bacon: Boston: 1972, p.102.
22. Szymansky, B. *Infrared Band Handbook*, Plenum: New York, 1963, p. 466.
23. Corbridge, D. C. E. *Topics in Phosphorous Chemistry*. M. Groupon & E. J. Griffith.(Ed). 1969, Vol 6, p. 298-303.
24. Neira, R. *PhD. Thesis*. Case Western Reserve University, 1984.
25. Bonati, F.; Ugo, R. *J. Organomet. Chem.* 1967, 10, 257.
26. O'Connor, C.; Gilbert, J.D.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A.* 1969, 84.
27. Bradley, D. C.; Gitlitz, M. H. *J. Chem. Soc. A.* 1969, 1152.
28. Melpolder, J. B.; Burmeister, J. L. *Inorg. Chem.* 1972, 11, 911.
29. Melpolder, J. B.; Burmeister, J. L. *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 1981, 11(2), 167.
30. Burmeister, J. L. *The Chemistry and Biochemistry of Thiocyanic Acids and its Derivatives*. A. A. Newman. (Ed). Academic Press: London, 1975, p. 68 - 130.
31. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4 Ed. Wiley: New York, 1986.