

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO $\text{Au}(\text{THT})\text{Br}$

Rosario Flores C.¹ y Julio Santiago C.^{1,2}

¹Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos

²Instituto Peruano de Energía Nuclear

RESUMEN

El complejo $\text{Au}(\text{tht})\text{Br}$ (tht = tetrahidrotiofeno) ha sido obtenido por reacción del AuHBr_4 y el tht. Este complejo ha sido caracterizado por ^1H -RMN, FT-IR y análisis elemental. La estabilidad del complejo no es muy buena y se degrada rápidamente por acción de la luz.

Palabras clave: Tetrahidrotiofeno, oro, $\text{Au}(\text{tht})\text{Br}$.

ABSTRACT

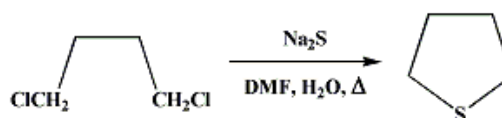
The complex $\text{Au}(\text{tht})\text{Br}$ (tht = tetrahydrothiophene) was obtained by reaction of HAuBr_4 and tht. This complex was characterized by ^1H -RMN, FT-IR and elemental analysis. The stability of this complex is not very good and is degraded very fast by light.

Keywords: Tetrahydrothiophene, gold, $\text{Au}(\text{tht})\text{Br}$.

INTRODUCCIÓN

El tetrahidrotiofeno, THT, es un líquido incoloro, de olor desagradable y altamente tóxico, por estas razones se le utiliza muy poco en química; sin embargo, tiene propiedades interesantes que pueden ser explotadas, ya sea como solvente intermediario en la fabricación de medicamentos y pesticidas, como insecticida y como repelente de polillas. También se le utiliza como odorizante de gas y es preferido al etanotiol por su estabilidad térmica, hasta 500°C , y porque no es corrosivo.

El tetrahidrotiofeno es obtenido a través de una reacción $\text{S}_{\text{N}}2$ entre el 1,4- dicloro butano y el sulfuro de sodio, según el esquema N.º 1^[1]:



Esquema N.º 1. Síntesis del THT.

Es un heterociclo muy estable. La molécula no es plana y presenta un equilibrio de rotación sobre un eje C_2 (figura N.º 1)^[2]. La geometría molecular ha sido estudiada por el método *ab initio*, determinándose un ángulo de torsión de 13° ^[3].

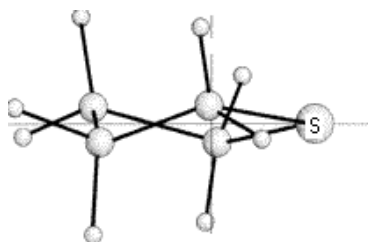


Fig. N.º 1. Estructura del THT.

La presencia de dos pares libres en el átomo de azufre le confiere al THT propiedades nucleofílicas, esta propiedad hace que el THT actúe formando aductos relativamente estables. El estudio del enlace de hidrógeno formado entre el THT y el H_2O o HCl muestra que el par libre involucrado se encuentra en un eje casi perpendicular al plano C-S-C del heterociclo (figura N.º 2)^[4].

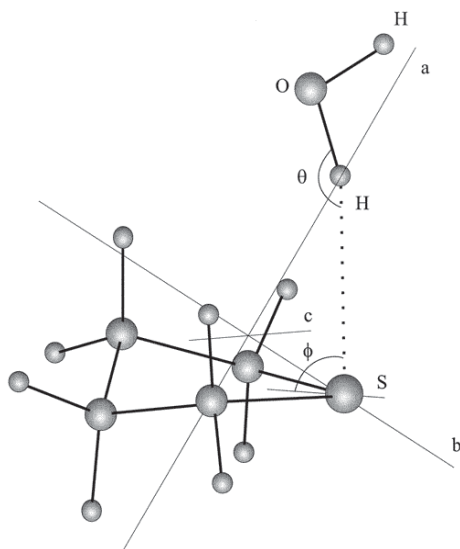


Fig. N.º 2. Puente de hidrógeno THT- H_2O .

El THT puede ser producido en el organismo como producto del metabolismo de sustancias como el 1,4-dibromobutano o el dimetilsulfonato de 1,4- butilo (busulfan)^[5,6].

La estructura del THT se encuentra como parte de biomoléculas como la biotina del complejo B (figura N.º 3). Esta molécula está constituida por un anillo ureido unido al anillo del THT, con el ácido valérico como sustituyente.

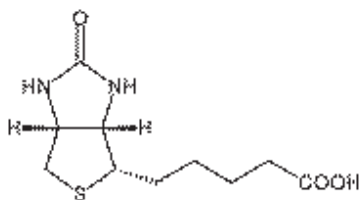


Fig. N.º 3. Estructura de la biotina.

Los derivados alquilados 2,4- y 2,5-tetrahidrotiofeno poseen actividad biológica, actuando como inhibidores de la enzima 5-lipoxigenasa.

El poli (*p*-fenilenovinileno), o PVV, es un polímero con buenas propiedades para actuar como diodo emisor de luz (LED). Este polímero es preparado a partir de un precursor polimérico con el THT unido como sulfonio. Este grupo sale del polímero gracias a un tratamiento térmico, liberando el THT y formando el PVV (figura N.º 4)^[7]. También se ha utilizado el THT en la preparación de coloides de oro^[8].

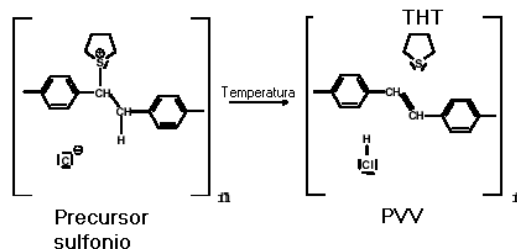


Fig. N.º 4. Ejemplo de aplicación del THT como grupo saliente.

Debido a la presencia del S, que actúa como átomo donador de densidad electrónica, el THT forma complejos con metales de transición de configuración d^8 como el Au(I) , Pd(II) y Pt(II) . En el caso del oro, el compuesto más utilizado para generar toda una serie de compuestos organometálicos es el Au(tht)Cl , en esta molécula tanto el Cl^- como el THT pueden ser reemplazados. Si se hace reaccionar el Au(tht)Cl con carbaniones se reemplaza el anión Cl^- generándose toda una serie de compuestos organometálicos^[9]. Se aprovecha el hecho de que el S se une débilmente a los metales para reemplazarlo por fosfinas^[10,11], aminas^[12], o amidas^[13]. Todas estas transformaciones tienen que hacerse casi inmediatamente después de preparar el Au(tht)Cl debido a que este compuesto no es muy estable.

En este trabajo presentamos nuestros resultados preliminares de la preparación del Au(tht)Br . Este complejo fue preparado esperando que sea más estable que el Au(tht)Cl . Además, debido al carácter menos oxidante del bromo, permitiría utilizarlo con reactivos fácilmente oxidables. Hay que remarcar que en la literatura no se encuentra la síntesis del Au(tht)Br .

PARTE EXPERIMENTAL

La preparación del $\text{Au}(\text{tht})\text{Br}$ se realizó en dos etapas: primero, se preparó el $\text{HAuBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, por analogía a la preparación del HAuCl_4 [14], para luego, formar el complejo con el THT.

Síntesis del $\text{HAuBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Se disolvió 10 g de oro en 240 mL de agua regia; a la solución se le agregó 180 mL de solución acuosa de HBr al 48%. La solución marrón oscuro producía gases pardos. Se dejó reposar por 24 horas y luego se calentó a 80°C hasta que salieran gases; en seguida, se agregó 1 mL de HBr al 48%. Este proceso se repitió 4 veces. Finalmente, los cristales fueron lavados con etanol.

Síntesis del $\text{Au}(\text{tht})\text{Br}$

En un balón de 3 bocas, provisto de una pera de adición, refrigerante y termómetro, se agregó 1 g de $\text{HAuBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 40 mL de EtOH y 1 mL de agua. Esta solución fue calentada a 50°C y luego se le agregó, lentamente y bajo agitación, una solución de 2 mL de THT disuelto en 10 mL de EtOH. Al término de la adición del THT se continuó calentando por 20 minutos adicionales. Al enfriarse la solución se formaron cristales blancos en forma de aguja, que fueron lavados con dietiléter y etanol. *Análisis elemental:* (calculado) C, 13.45 (13.16); H, 2.3 (2.21); y S, 8.0 (8.78).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El complejo $\text{Au}(\text{tht})\text{Br}$ ha sido caracterizado por sus espectros ^1H -RMN y por FT-IR. El espectro de RMN del protón presenta cuatro señales: las señales a 7.24 y 1.60 ppm corresponden al solvente, CDCl_3 y agua respectivamente; las señales a 2.20 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$) y 3.42 ppm ($\text{CH}_2\text{-S}$) corresponden a los grupos metileno del THT, pero no se observa el triplete esperado para cada par de CH_2 . El ligando libre presenta señales a campos más altos, 1.94 y 2.82 ppm respectivamente. Esta dife-

rencia se debe a la interacción del metal con el átomo de azufre del THT. La forma ancha de estos picos hace pensar que hay elementos paramagnéticos, sin embargo, el $\text{Au}(\text{I})$ es diamagnético. Sospechamos que el compuesto se ha descompuesto parcialmente dando lugar a especies paramagnéticas, esto se debe a que el $\text{Au}(\text{I})$ tiene tendencia a la dismutación. Efectivamente, se ha observado que este compuesto es sensible a la luz, oscureciéndose rápidamente. Luego de 4 días se descomponían en aproximadamente 50%. Otra posible explicación es el poder oxidante del precursor HAuBr_4 que oxida al THT, reduciendo el estado de oxidación del metal a $\text{Au}(\text{I})$, pudiendo llegar a oro metálico. Sin embargo, se ha utilizado un gran exceso de este solvente para evitar que el Au se reduzca hasta Au metálico, lo cual sucede cuando se quiere preparar oro metálico coloidal [15]. El exceso de THT permite que el Au estabilice el estado de oxidación +1 por la formación del complejo deseado. Es probable que, a pesar del cuidado en las manipulaciones, se haya obtenido un pequeño porcentaje de oro coloidal, suficiente para producir el ensanchamiento de las señales en el espectro RMN.

El análisis del espectro IR no nos permite identificar el enlace Au-Br pues está fuera de la ventana permitida por el equipo utilizado. El valor teórico para este enlace es de 220 cm^{-1} . Sin embargo, se observan los picos del ligando libre ligeramente desplazados por efecto de la influencia del metal.

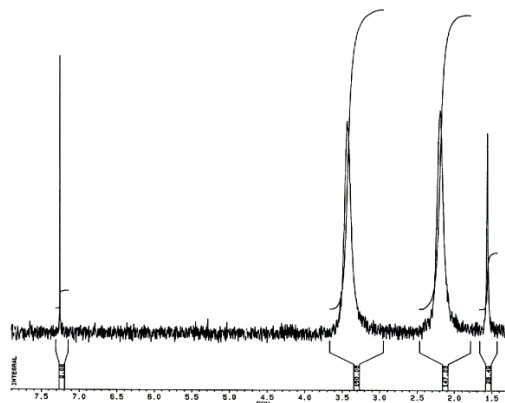


Fig. N.º 5. Espectro ^1H -RMN del $\text{Au}(\text{tht})\text{Br}$.

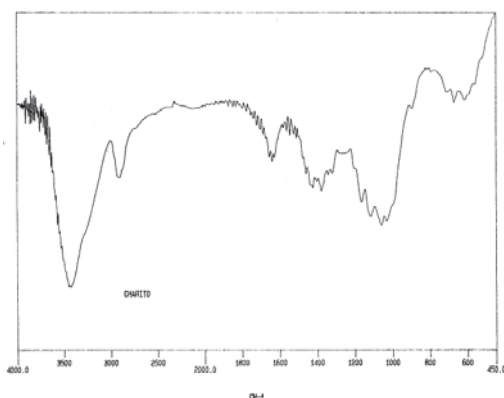


Fig. N.º 6. Espectro IR del Au(tht)Br.

Los valores obtenidos en el análisis elemental del Au(tht)Br son cercanos a los valores teóricos, excepto para el azufre. Estos valores permiten descartar la posibilidad de que se haya obtenido el complejo Au(tht)Br₃, tal como sucede durante la síntesis del Au(tht)Cl.

A pesar de que el oro(I) tiene su última capa electrónica completamente llena ([Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰), se estabiliza mejor formando complejos lineales al igual que los otros cationes monovalentes del mismo grupo, Cu(I) y Ag(I). La razón de este comportamiento es la formación de dos orbitales híbridos como producto de la hibridación de los orbitales *ns*, *np* y (*n*-1)*d*. Este tipo de hibridación es posible por la semejanza energética de dichos orbitales. Todos estos cationes son considerados blandos, según la terminología de Pearson, por la diferencia relativamente pequeña entre los orbitales HOMO y LUMO. Se trata de un catión blando que tiene buena afinidad por aniones blandos, es decir, voluminosos y de baja carga o neutros. Por dicha razón, la afinidad por los aniones haluro sigue el siguiente orden: I⁻ > Br⁻ > Cl⁻[16].

CONCLUSIÓN

Los resultados preliminares de esta investigación nos dan una evidencia importante acerca de la obtención del complejo Au(tht)Br. Sin embargo, quedan aún cuestiones por aclarar, como por ejemplo por qué se obtuvo un espectro RMN como si hubieran elementos paramagnéticos.

La estabilidad de este complejo deja mucho que desear y no se perfila como posible sustituto del Au(tht)Cl.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la DAAD (Servicio alemán de intercambio académico) por el financiamiento de R. Flores para realizar este trabajo en la Universidad de Braunschweig, Alemania. Igualmente se agradece al Dr. J. Angulo por sus observaciones y comentarios acertados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Lawson, J.; Easley, W. and Wagner, W. *Organic Syntheses, Coll.* Vol. 36, 89.
- [2] Sanz, M.; López, J. and Alonso, J. J. *Phys. Chem. A.* 102, 3681, 1998.
- [3] El-Gogary, T. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 57, 1405, 2001.
- [4] Sanz, M., López, J. and Alonso, J., J. *Phys. Chem. A.* 103, 5285, 1999.
- [5] Onkenhout, W.; Van Loon, W.; Buijs, W.; Van der Gen, A. and Vermeulen, N. *Drug metab. Dispos.* 14, 608, 1986.
- [6] Ritter, C.; Sperker, B.; Grube, M.; Dressel, D.; Kunert-Keil, C. and Kroemer, H. *British J. Pharm.* 137, 1100, 2002.
- [7] Crispin, X.; Crispin, A.; De Jong, M.; Marciniak, S.; Osikowicz, W.; Jönsson, S.; Fahlman, M.; Kugler, Th.; Van Ijzendoorn, L.; De Voigt, M. and Salaneck, W. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 747, vol. 5.5.1(2003).
- [8] Duff, D.; Baiker, A. and Edwards, P., *Langmuir.* 9, 2301, 1993.
- [9] Usón, R.; Laguna, A. and Vicente, J. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.*, 353, 1976.
- [10] Gimeno, M. and Laguna, A. *Gold Bulletin.* 32, 90, 1999.
- [11] Leznoff, D.; Rancurel, C.; Sutter, J.; Rettig, S.; Pink, M.; Paulsen, C. and Kahn, O. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 3593, 1999.
- [12] Ahrens, B.; Jones, P. and Fischer, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* 7, 1103, 1999.
- [13] Mohamed, A.; Abdou, H.; Irwin, M.; López-de-Luzuriaga, J. and Fackler, J. J. *Cluster Sci.* 14, 253, 2003.
- [14] Usón, R. and Laguna, A. *Organomet. Synth.* 3, 322, 1986.
- [15] Sun, X.; Dong, S. and Wang, E. *Chem. Commun.* 1182, 2004.
- [16] Shriver, D.; Atkins, P. y Langford, C. *Química Inorgánica.* Ed. Reverté, vol. 1, Barcelona, 353, 1998.