

## Síntese, caracterização e avaliação das interações Au(I)-areno- $\pi$ do complexo [(1,3-bis-(2-bifenil)triazenido)-trifenilfosfina-ouro(I)].

Gustavo Luiz Paraginski\* (PG), Claiton Roberto Berticelli (PG), Davi Fernando Back (PQ), Manfred Höchner (PQ).  
gustavoparaginski@gmail.com

<sup>1</sup>Núcleo de Investigação de Triazenos e Complexos / NITriCo / Departamento de Química / UFSM / Santa Maria / RS / CEP 97110-970.

Palavras Chave: Difração de raios-X, triazeno, complexo de ouro(I), trifenilfosfina de ouro(I), Au(I)-areno- $\pi$ .

### Introdução

A ligação de hidrocarbonetos insaturados com metais de transição é um tópico de importância na química organometálica para várias reações<sup>1</sup>. Para complexos de ouro(I), a distância de **ligação** ( $\eta^2$ -alqueno)-Au(I) e ( $\eta^2$ -alquino)-Au(I) encontradas estão na faixa de 2,07-2,11<sup>1</sup> e 2,19-2,38 Å<sup>2</sup>, respectivamente. No entanto, a **interação** Au(I)-areno- $\pi$  é representada por distâncias na faixa de 3,00-3,25 Å<sup>3</sup>.

Nosso objetivo, neste trabalho, foi sintetizar o complexo inédito com o fragmento isolobal [Au(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> complexado ao ligante 1,3-bis-(2-difenil)triazeno, caracterizá-lo e avaliar as possíveis interações Au(I)-areno- $\pi$ .

### Resultados e Discussão

O ligante foi obtido pela diazotização da 2-bifenilamina (16,00 mmol). O produto puro foi obtido como um sólido amarelo, p.f. 165 °C. Rendimento: 96% (2,68 g, 7,68 mmol). IR: 3323m, 3057w, 3034w, 1606m, 1587s, 1509s, 1495s, 1417s, 1232s, 1158s, 773m, 733s, 707m, 644m. RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz)  $\delta$  = 11.13 (s, 1H, NH); 7.43 – 7.25 (m, 18H, ArH).  $\epsilon_{358}$  = 15102,3 mol<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

O complexo foi sintetizado pela reação do ligante (0,20 mmol) com Ph<sub>3</sub>PAuCl (0,20 mmol) em piridina na presença de KOH. Cristais amarelos foram obtidos diretamente da solução mãe, p.f. 190 °C (rendimento: 71 % (0,142 mmol). IR: 3053w, 3023w, 1584w, 1473w, 1436w, 1374s, 1240m, 1180s, 755m, 700s.  $\epsilon_{363}$  = 14891,7 mol<sup>-1</sup>.L<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

O complexo cristaliza no sistema cristalino tetragonal grupo espacial P4<sub>3</sub>. O complexo possui um centro metálico de Au(I) com geometria de coordenação linear e um coligante PPh<sub>3</sub> (Figura 1). As distâncias (em Å) entre o átomo Au e os carbonos da fenila C7-C12 são: Au-C7 = 3,1251, Au-C8 = 3,3909, Au-C9 = 4,0106, Au-C10 = 4,3423, Au-C11 = 4,1238, Au-C12 = 3,5220 Å. Estas distâncias são mais longas que as encontradas na literatura para complexos que possuem **ligações** ( $\eta^2$ -alqueno)-Au(I) ou ( $\eta^2$ -alquino)-Au(I). A ausência de ligação pode ser devido a preferência do Au(I) ter pela geometria de coordenação linear, explicada

pelos efeitos relativísticos que estabilizam o orbital 6s, que diminui o *gap* de energia entre este e o orbital 5d totalmente preenchido ( $d^{10}$ ), desestabilizado e responsável pela aurofilicidade<sup>4</sup>. Entretanto, as distâncias entre o Au(I) e os pontos centrais dos anéis fenila (M) são de 3,517 e 5,045 Å (Figura 1a). A distância Au(I)-C7 é compatível com uma aproximada soma dos raios de Van der Waals do átomos carbono e de ouro, representando uma interação do tipo Au(I)- $\eta^6$ -arene- $\pi$ <sup>3</sup>. O ângulo M...Au...M é de 144,368°.

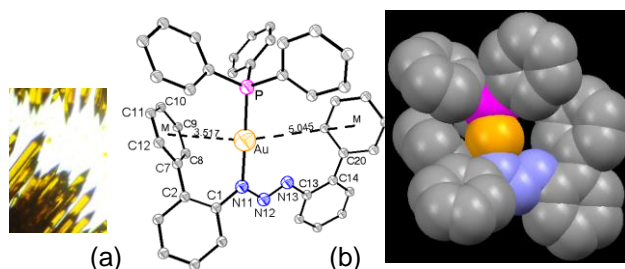


Figura 1: Projeção<sup>5</sup> da estrutura molecular do complexo mostrando (a) as interações Au(I)- $\eta^6$ -arene- $\pi$  e (b) as mesmas interações pelo raio de Van der Waals. Átomos de H foram omitidos para clareza.

### Conclusões

O complexo estruturalmente caracterizado mostra curta distância Au-M que podem representar interações do tipo Au(I)- $\eta^6$ -arene- $\pi$ . Interações deste tipo têm mostrado eficiente atividade catalítica.

### Agradecimentos



<sup>1</sup> Cinellu, M. A.; Minghetti, G.; Cocco, F.; Stoccoro, S.; Zucca, A.; Manassero, M.; Arca, M. *Dalton Trans.* **2006**, 5703.

<sup>2</sup> Shapiro, N. D.; Toste, F. D. *PNAS*, **2008**, 105(8), 2779.

<sup>3</sup> Herrero-Gómez, E.; Nieto-Oberhuber, C.; López, S.; Benet-Buchholz, J.; Echavarren, A. M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 5455.

<sup>4</sup> Gielen, M.; Tiekink, E. R. T. (ed.) *Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents*, John Wiley & Sons, Ltd, **2005**.

<sup>5</sup> DIAMOND, Version 3.1, CRYSTAL IMPACT, Postfach 1251, 53002 Bonn, Germany.