

Formación de Compuestos de Coordinación de Transferencia de Carga con Co III Derivados de β -Dicetonas

N. Rosas, M.S. Morales, J. Gómez Lara. Instituto de Química, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria. México 20, D.F.

F. Lara Instituto de Investigaciones Biomédicas, Ciudad Universitaria, México 20, D.F.

INTRODUCCION

Por varios años se ha estudiado con gran interés la formación de compuestos de coordinación de transferencia de carga (1). La interpretación original del espectro experimental de compuestos de coordinación electrodonador-electroceptor se debe a Mulliken quien propuso una teoría de resonancia de transferencia de carga intermolecular. Sin embargo se ha puesto en duda (2) la importancia que reviste la transferencia de carga en la estabilización de estos compuestos de coordinación y se ha propuesto en cambio, que simples efectos electrostáticos pueden ser de mayor importancia, sobre todo en la mayoría de los compuestos de coordinación enlazados por puentes de hidrógeno y en los compuestos de coordinación de "transferencia de carga," ejemplificados por el compuesto de coordinación Benceno-Iodo.

No obstante, se acepta como prueba de la existencia de este tipo de compuestos de coordinación, la aparición de una nueva banda en el espectro de absorción, diferente de cualquiera de aquellas debidas a los ligandos (3). Estas transiciones se caracterizan por su forma ancha y asimétrica(4).

Briegleb (5), reporta que para una serie de compuestos de coordinación la mitad del ancho medida a la mitad de la altura, varía inversamente con el calor de formación del compuesto de coordinación. Entonces, complejos débiles, muestran la banda de absorción de transferencia de carga más amplia, permitiendo así estimar la estabilidad relativa de los complejos formados. Sustituyentes electrodonadores como grupos amino, alquilo e hidroxilo permitirán mayor transferencia de carga y entonces formarán compuestos de coordinación más fuertes: en la misma forma, grupos electroatrayentes como los halogenuros, incrementarán la habilidad electroreceptora de los sustituyentes disminuyendo la posibilidad de transferencia de carga.

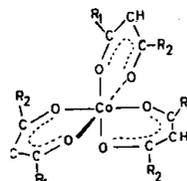
En el presente trabajo se reporta la formación de compuestos de coordinación entre Co III y una serie de β -dicetonas. Se identifica la transición de transferencia

de carga por espectroscopía de ultravioleta y se discute la estabilidad relativa de cada uno de los compuestos de coordinación.

PARTE EXPERIMENTAL*

SINTESIS DE COMPLEJOS DE Co III

Se sintetizaron 4 complejos de Co III derivados de β -dicetonas, cuya fórmula general es



y que son las siguientes según sea R_1 y R_2 .

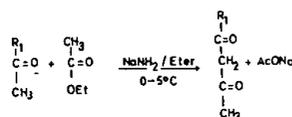
Clave*	R_1	R_2		
Co - 1	CH_3	CH_3	Acetil acetato de Co III	$(\text{Acac})_3 \text{Co III}$
Co - 2	CH_3	ϕ	benzoil acetato de Co III	$(\text{Bzac})_3 \text{Co III}$
Co - 3	CH_3	$p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$	p-metoxi benzoil acetato de Co III	$(p\text{-MeOBzac})_3 \text{Co III}$
Co - 4	ϕ	ϕ	dibenzoil metanato de Co III	$(\text{Bzbz})_3 \text{Co III}$

*Contribución No. 000 del Instituto de Química, U.N.A.M.

*En la Síntesis de los Compuestos de Coordinación de Co III, se utilizaron reactivos grado analítico, la determinación en el U. V., se realizó en su espectrofotómetro de Perkin-Elmer Modelo 202 y 450.

SINTESIS DE LAS DICETONAS USADAS COMO LIGANTES

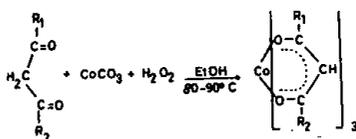
Los ligandos bidentados de los compuestos Co - 2, Co - 3 y Co - 4, se prepararon a partir de la cetona aromática correspondiente y acetato de etilo, mezclados en una relación molar de 1:1 y disueltas en éter anhidro de acuerdo con la reacción:



la amida de sodio se adiciona lentamente a la mezcla de reacción a una temperatura cercana a los 0°C, con agitación constante hasta alcanzar una relación molar de 1:2, con respecto a los reactivos antes mencionados. Se deja la mezcla durante una hora con agitación constante y vigorosa. Después de esto, el producto de reacción se separa por métodos convencionales, y se purifica suspendiéndolo en agua fría (100 ml) y se filtra, obteniéndose un rendimiento de 65 – 80% en base a la cetona utilizada.

SINTESIS DEL Co – 1

Todos los derivados de los compuestos de coordinación de Co III se obtuvieron en forma similar de acuerdo con la reacción:



En la preparación de Co – 1 se hace lo siguiente:

Se mezclan en una relación molar 5:0.2 acetil acetona y carbonato de cobalto respectivamente disueltos en metanol. Con agitación constante y a una temperatura comprendida entre 80° y 90°C, se adiciona agua oxigenada al 10% hasta un cambio de coloración en la reacción (de 10 a 20 ml); al enfriar la solución precipita el acetil acetato de Co III, que es filtrado y purificado. La síntesis de los otros compuestos de coordinación se hizo en forma similar. Después de su purificación por cristalización se les hizo análisis de cobalto* y espectro en el I.R.

RESULTADOS Y DISCUSION

La banda de transferencia de carga es fácilmente identificable por espectroscopía en los compuestos de coordinación por tener su absorción a una longitud de onda mayor que la de las bandas correspondientes a los Ligantes involucrados libres. Esta banda es en los cuatro complejos bastante amplia y el orden de amplitud obtenido medido a la mitad de la altura se muestra en la Tabla I.

T A B L A I

Compuesto de Coordinación	Amplitud	Máx.
Co - 4	3.35 cm	345 n.m.
Co - 1	2.50 cm	329 n.m.
Co - 2	1.6 cm	359 n.m.
Co - 3	1.0 cm	313 n.m.

El análisis de la amplitud de la banda, siguiendo el criterio propuesto por Briegleb (5) permite suponer que el orden de estabilidad relativo en los compuestos estudiados es el siguiente:

- 1.- Se pesa una cantidad del compuesto de coordinación, alrededor de 0.005 M (3.64 g y para el dibenzoil metanoato de Co III, cuyo P.M. es de 727.9).
- 2.- Se destruye la parte orgánica del compuesto de coordina-

ción, calentando con HNO₃ conc. (1ml).

- 3.- El residuo se disuelve con una solución de acetato de sodio 1.0 N, y se afora a 100 ml.
- 4.- Alícuotas de 20 ml, se titularon con EDTA 0.001 molar. Cálculos: 727.9 P.M. del Bzbx Co III. Contiene 8.09% de Co metálico teórico. 1 ml de una solución 0.1 Molar de EDTA corresponde a 5.894 mg de Cobalto. Si utilizamos 15.9 ml de una solución 0.001 molar, por cálculos sencillos se concluye que el contenido de Cobalto es de 8.0%.

Metanato dibenzoil < acetil acetato < benzoil acetato < p-metoxi benzoil.

El orden de estabilidad obtenido se puede justificar al considerar la estereoquímica de los compuestos de coordinación estudiados así como las propiedades electrodonadoras de los sustituyentes, que le confieren una mayor o menor estabilidad.

Es posible suponer que el grupo Benzoilo por su naturaleza le confiere mayores propiedades electrodonadoras al sustituyente, lo que le permite estabilizar en mayor grado al compuesto de coordinación que cuando el sustituyente es un grupo acetilo. La sustitución en "para" del Benzoilo con grupo OCH₃ aumenta el poder electrodonador del grupo Benzoilo, permitiéndose justificar que este compuesto de coordinación sea el de mayor estabilidad relativa en este grupo de compuestos de coordinación.

La propiedad electrodonadora del grupo Benzoilo en el Dibenzoil metanato se disminuye por probable impedimento estérico entre los grupos voluminosos Benzoilo, lo cual posiblemente no altera la conformación común de los compuestos de coordinación, pero la interacción estérica, altera la distancia intermolecular impidiendo que se establezca la distancia óptima necesaria para que la transferencia de carga estabilice al complejo.

CONCLUSIONES

La formación de los compuestos de coordinación de β-dicetonas con metales de transición se estabilizan probablemente por un mecanismo de transferencia de carga de los Ligantes involucrados del tipo L → M. El estudio de la banda de transferencia de carga, obtenido por espectroscopía de ultravioleta, nos permite analizar la estabilidad relativa en una serie de compuestos de coordinación.

BIBLIOGRAFIA

1. a) R.S. Mulliken and W.B. Pearson, "Molecular Complexes", Wiley, New York, N.Y., 1969.
- b) R. Foster, "Organic Charge Transfer Complexes," Academic Press, London, 1969.
2. M.W. Hanna, J. Am. Chem. Soc., 90, 285 (1968).
3. F. J. Bullock, en "Comprehensive Biochemistry," Vol. 22 (M. Florkin and E.H. State Ed.), pp 82-83. Elsevier.
4. M.A. Siffkin, en "Physico-Chemical Properties of Nucleic Acids," Vol. 1 (J. Duchesne Ed.); pp. 69. Academic Press, London, 1973.
5. G. Briegleb, Elektronen-Donator-Acceptor Komplexe, pp. 47, Springer, Berlin, 1961. ●