

## SINTESIS Y CARACTERIZACION DEL DIPERCLORATO DE MONOMETILCARBONATO PENTAMMINCOBALTO (III)

*Lothar Beyer\** y *Carlos R. Píriz Mac-Coll\*\**

*Sección de Química de la Universidad C. Marx. 701 Leipzig. RDA.*

Recibido en diciembre 1 de 1978

### SUMARIO

Se presenta la síntesis y caracterización de una nueva sustancia de la familia de las carbonatoamminas del Cobalto (III):  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OCO}_2\text{CH}_3](\text{ClO}_4)_2$  de interés para estudios comparativos cinético-mecanísticos.

La síntesis se logra por sustitución del trietilfosfato del catión  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{TEP}]^{3+}$  por el  $^-\text{OCO}_2\text{CH}_3$  en condiciones anhidras.

La caracterización surge de evidencias analíticas, medida de conductancia, espectro UV-vis, IR, masas y  $^1\text{H}$  nmr.

### ABSTRACT

The synthesis and structural elucidation of a new cobalt (III) carbonatoamine,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OCO}_2\text{CH}_3]\text{ClO}_4$ , which is of interest for comparative Kinetic-mechanistic studies, is reported. The synthesis was achieved by substitution of the triethylphosphate group of the cation,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{TEP}]^{3+}$  for the  $\text{OCO}_2\text{CH}_3$  group, under anhydrous conditions. Structural elucidation is based on analytical evidence, conductance measurements, UV-Vis, IR, HNMR and Mass spectral data.

---

\* Profesor doctor de Química Inorgánica.

\*\* Profesor visitante, actualmente en la Facultad de Química. Vrije Universiteit. Amsterdam. Holanda.

## INTRODUCCION

En los últimos años se ha investigado mucho sobre el comportamiento físico-químico de las carbonatoaminas del Cobalto (III) (1,2).

Los mecanismos de acuación\* del ión  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OCO}_2]^+$  (3):



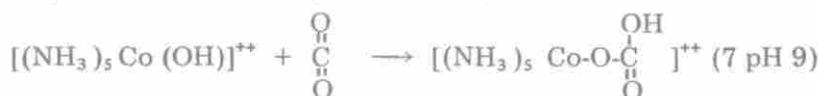
y del  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{O}_2\text{CO}]^+$  (4):



merecieron un especial interés por sus detalles diferenciales. El primer paso de la acuación del  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OCO}_2]^+$  involucra una protonización rápida del oxígeno carboxílico iónico y el segundo una descarboxilación, manteniéndose intacto en todo el proceso a) y b), el enlace Co—O<sup>(5)</sup>. En

cambio, en la acuación del  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{CO}]^+$  se abre el anillo quelato, con ruptura de un enlace Co—O, en el paso inicial que determina la velocidad de la reacción y luego sobreviene la descarboxilación.

La acuación de las Carbonato-aminas del Cobalto (III) es importante no solamente por sus resultados en la teoría del mecanismo de la acuación catalizada por ácido sino también desde el punto de vista de un problema muy actual: el de la "fijación de CO<sub>2</sub>". La reacción nucleofílica<sup>(6)</sup>



es esencialmente análoga a la de hidratación del CO<sub>2</sub>

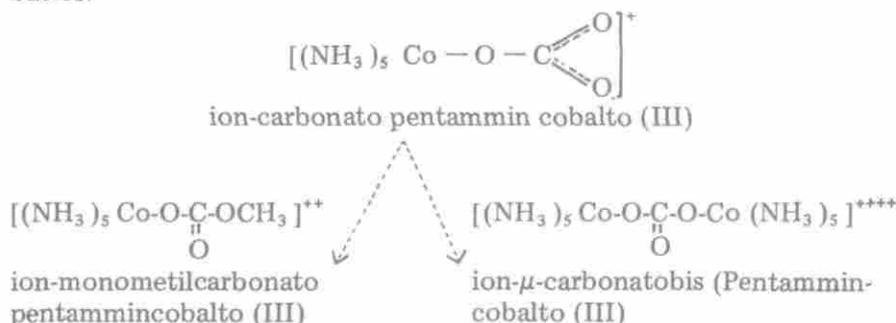


Estos estudios se relacionan también con los del funcionamiento de la enzima "Carbonatohidrolasa" 4.2.1.1. (7), que contiene una especie activa

\* Corresponde al término "aquation" en inglés.

Zn (N)<sub>3</sub> (OH)<sup>(8)</sup> que resulta responsable del control del nivel de CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y H<sup>+</sup> en sistemas biológicos. Se ha encontrado<sup>(9)</sup>, que pentaminas del Cobalto (III), por ej. [Co (NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> (OH)]<sup>++(10)</sup> y  $\left[ \text{Co}(\text{NH}_3)_5 \begin{array}{c} // \backslash \\ \text{N} \text{ N} \\ \backslash // \end{array} \right]^{++(8)}$ , pueden funcionar en forma similar a la enzima.

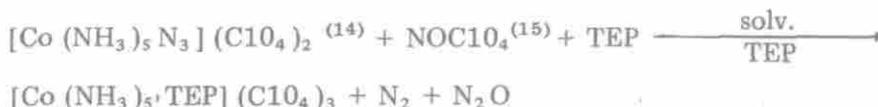
Nuestra idea para contribuir al adelanto de conocimientos en este campo consiste en probar el bloqueo del oxígeno carboxílico iónico del ligando carbonato en el carbonatopentammincobalto (III)-ion, por un grupo R = alquilo<sup>(11)</sup> o por un resto [Co (NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>+++ (12)</sup> para afectar el primer paso rápido (ecuación a) de protonación del oxígeno carboxílico básico.



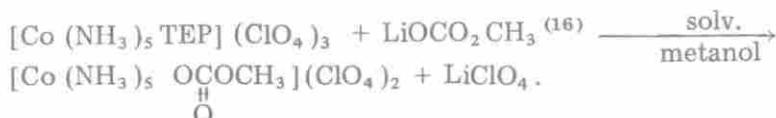
Pensamos que será interesante el estudio cinético-mecánico de la acuación de estas especies para efectos comparativos.

### SINTESIS DEL DIPERCLORATO DE MONOMETILCARBONATO-PENTAMMINCOBALTO (III) $[\text{Co} (\text{NH}_3)_5 \underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}} \text{OCH}_3] (\text{ClO}_4)_2$

Logramos la síntesis del compuesto a partir del reactivo triperclorato de trietilfosfatopentammincobalto (III), [Co (NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> TEP] (ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, conforme a R. B. Jordan, A. M. Sargeson y H. Taube<sup>(13)</sup>.



En el [Co (NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> TEP] (ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> se puede sustituir fácilmente, en solución metanólica bajo condiciones anhidras ("dry box"; P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>), el ligando lábil TEP por el ión metilcarbonato, O<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub><sup>-</sup> suministrado por el LiOCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> también disuelto en metanol:



Durante la reacción de sustitución hay un cambio de color del rojo al violeta y el  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{OC}(\text{O})\text{OCH}_3](\text{ClO}_4)_2$  cristaliza directamente de la solución metanólica en cristales violetas.

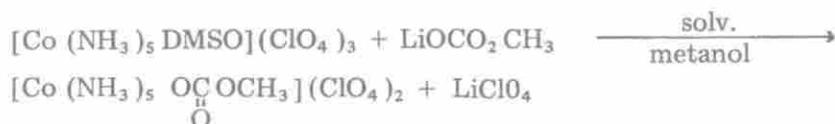
Las condiciones anhidras son inevitables porque el metilcarbonato de litio es muy hidrolizable <sup>(16)</sup>:



La síntesis del  $\text{LiOCO}_2\text{CH}_3$  <sup>(16)</sup>, se lleva a cabo pasando una corriente de  $\text{CO}_2$  por un solución de metilato de litio y precipitando el producto con éter etílico.

La característica primordial de nuestro método es la muy buena solubilidad en metanol de los reactivos usados, incluyendo al perclorato de litio. Es en base a ello que se obtiene un producto de alto grado de pureza sin recrystalizar, lavando solamente con metanol y éter etílico y secando luego al vacío sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Intentamos la posibilidad de síntesis del mismo producto a partir del triperclorato de dimetilsulfóxidopentammincobalto (III) <sup>(17)</sup> - el compuesto sobre el que tuvimos el honor de comunicarles en el XI Congreso Latinoamericano de Química <sup>(18)</sup>, según la reacción:



procedimiento que tendría la ventaja de que la síntesis del  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{DMSO}](\text{ClO}_4)_3$  es más simple que la del  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{TEP}](\text{ClO}_4)_3$ . En los primeros ensayos obtuvimos productos impuros, posiblemente debido a que el  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{DMSO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  sufre cierta hidrólisis.

Recientemente han sido comunicados métodos para obtener el  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{DMSO}](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{DMSO}$  <sup>(19)</sup> y el  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{DMSO}](\text{ClO}_4)_3$  <sup>(20)</sup> sin agua de cristalización los que seguramente serían más apropiados como productos de partida.

## CARACTERIZACION DEL DIPERCLORATO DE MONOMETIL-CARBONATOPENTAMMINCOBALTO (III)

La sal violeta es soluble en agua, metanol y DMSO; no se disuelve en éter, dioxano o nitrobenzeno.

La identidad del compuesto fue comprobada por: análisis elemental, conductancia, espectro de masas, espectro UV-vis, IR y <sup>1</sup>Hnmr (ver Tablas 1 y 2).

Tabla 1.

Características del  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OC}(\text{OCH}_3)](\text{ClO}_4)_2$ ;  $\text{C}_2\text{H}_{18}\text{O}_{11}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{Co}$   
 pM. ° 418.06

Análisis elemental	
calc.	Co 14.10 C 5.74 H 4.34 N 16.75 Cl 16.96
enc.	Co 14.17 C 5.61 H 4.37 N 16.79 Cl 16.85
Conductancia <sup>a</sup>	
en agua	: $281 \pm 2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$
( $10^{-3}$ M, 25°C)	en metanol : $178 \pm 9 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$
Espectro UV-vis <sup>b</sup>	
sol. acuosa	: 514 nm ( $\epsilon = 99.6$ ); 366 (101.8); 251 nm (700)
( $2 \times 10^{-3}$ M)	metanol : 516 nm ( $\epsilon = 104.5$ ); 373 (123); 257 (757)
	asignación : $\gamma_1$ d-d $\gamma_2$ d-d      Transf. carga
Espectro de masas <sup>c</sup> 15 (19.3%); 16 (47.4%); 17 (61.4); 18 (43.8); 28 (24.5)	
m/e <sup>+</sup> (% básico)	29 (56.6); 30 (10.5); 31 (100); 32 (82.4); 33 (1.7)
	44 (19.6)

a) equipo LM 301, VEB Hydromat Dresden;

b) equipo Specord uv-vis. VEB Carl Zeiss Jena;

c) equipo Varian Mat CH 6 (70 eV)

Como se esperaba, la conductancia molar corresponde a un electrolito 2/1.

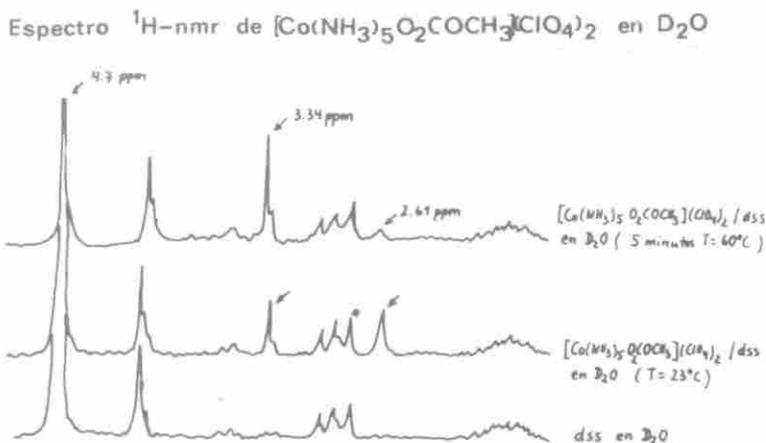
En el espectro de masas el pico de mayor intensidad m/e<sup>+</sup>=31 corresponde al ion  $\text{CH}_3\text{O}^+$  comprobando así, junto con el pico de m/e 44  $\text{CO}_2^+$  la existencia del grupo  $-\text{OC}(\text{OCH}_3)$ .

La intensidad relativamente alta de m/e 32 (82.4) surge probablemente de una captación de H<sup>+</sup> por el radical  $\text{CH}_3\text{O}^+$  a expensas del amoniaco.

El espectro uv-vis coincide en general con los espectros bien conocidos de las carbonatopentamminas del cobalto (III)<sup>(1), (2)</sup>. Tanto en agua como en metanol aparecen las mismas bandas. Ello es una confirmación respecto

a la presencia del mismo cromóforo en ambos solventes. La forma de las bandas y la absorbancia se mantienen por horas, demostrando así la estabilidad relativa frente a la descomposición. Pero evidentemente la absorbancia menor en agua en comparación con los valores correspondientes en metanol (Tabla 1) permite suponer la existencia de un equilibrio hidrolítico.

Otra evidencia de tal proceso hidrolítico en agua, surge del espectro  $^1\text{H}$ -nmr de la muestra en  $\text{D}_2\text{O}$  (con dss como estándar interno). El espectro tomado a  $23^\circ\text{C}$  y previo calentamiento por 5 min. a  $60^\circ\text{C}$  puede observarse comparativamente en la Figura 1:

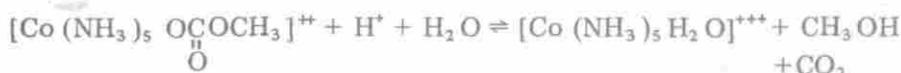


El espectro de la solución que no se ha calentado, presenta dos bandas: 2.61 ppm y 3.34 ppm con una intensidad relativa (integración de superficie de los picos) de 2.3/1. Aumentando la temperatura, el pico a 3.34 ppm crece y el de 2.61 disminuye, de modo que por ej. después de 5 min. de calentamiento a  $60^\circ\text{C}$  dicha relación de intensidades se vuelve 0.22/1.

Se puede interpretar este fenómeno aceptando que la banda a 2.61 ppm pertenece al hidrógeno del metilcarbonato coordinado y la de 3.34 ppm al metanol libre proveniente del ya mencionado equilibrio hidrolítico. A temperatura elevada el grado de la hidrólisis aumenta.

La asignación del pico 4.7 ppm (Figura 1) ( $\text{NH}_3/\text{D}_2\text{O}/\text{HDO}$ ) fue comprobada por el agregado de ácido trifluoroacético. De ese modo se pudo calcular la relación entre el número de protones de amoníaco y grupo metílico con el resultado 5/1.

La asignación de la banda de 3.34 ppm fue confirmada por un espectro independiente de metanol en las mismas condiciones y por el agregado de ácido perclórico a la solución, con lo cual se produce más metanol libre por la reacción:



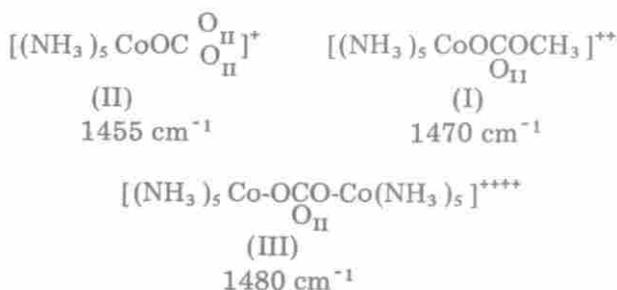
Se ha comprobado que la acuación total del monometilcarbonato-pentaammincobalto (III) se produce según la ecuación anterior. En efecto, si se agrega a una solución acuosa del complejo, de concentración conocida, ácido perclórico hasta hacer el pH=1 y se hierve la solución 1 hora, el espectro de la solución resultante coincide cuali y cuantitativamente con el del  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{H}_2\text{O}]^{+++}$  ( $\epsilon = 48.8492.5 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 44.7348.2 \text{ nm}$ ) que debe resultar. Por ej. una solución  $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  de complejo produjo exactamente una concentración  $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$  de acuopentammincobalto (III), confirmando la transformación molar 1/1.

La Tabla 2 contiene las bandas del espectro IR (en KBr) del  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{OCO}_2 \text{CH}_3](\text{ClO}_4)_2$  (I) (registrado para el presente trabajo) junto con las de los compuestos:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{OCO}_2](\text{ClO}_4)_2$  (II)<sup>(22)</sup>,  $[(\text{NH}_3)_5 \text{Co}-\text{CO}_3-\text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (III)<sup>(23)</sup> y  $\text{LiOCO}_2 \text{CH}_3$  (IV)<sup>(16)</sup>.

Nos referimos solamente a dos aspectos importantes respecto a estos espectros IR:

La existencia de absorciones en la zona de  $2900 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CH}}$ ) que confirma otra vez la presencia del grupo  $\text{CH}_3$  en (I) (Comparar con (IV)).

La situación de las bandas de estiramiento  $\nu_{\text{C-O}_{\text{II}}}$  (llamadas generalmente  $\nu_5 \text{CO}_3$ , correspondientes a la notación  $\text{Co-O}_I-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O}_{\text{II}} \end{matrix}$ <sup>(22)</sup> es decir, las que provienen de oxígenos no unidos al Cobalto, para los compuestos (I), (II), y (III):



Obviamente el  $\nu_5$  de (I) se sitúa muy cerca del  $\nu_5$  del complejo dinucleado. El desplazamiento hipsocrómico refleja seguramente el grado más alto de doble enlace entre  $\text{C}=\text{O}$  en (I) y (III) en comparación con el más iónico y polarizado  $\text{CoOC} \begin{matrix} \text{O}^- \\ \text{O}^- \end{matrix}$  en (II).

Tabla 2. Correlación y asignación del espectro Infrarrojo<sup>a</sup>.

cm <sup>-1</sup>	Asignación	I <sup>b</sup>	II	III	IV
3400					3440 mb
3300	$\nu$ NH <sub>3</sub>	3360 vs			
		3320 s, sh			
		3280 s, sh			
3200				3220 s	
3100					
3000	$\nu$ CH <sub>3</sub> , sy, as	2950 w			3020 w
		2930 w			2970 m
2900					2880 w
		2840 w			
2800		2770 w			
		2040 w			2050 vw
2000					
1900					
1800					1860 w
1700					1675 vs
1600	$\delta$ d NH <sub>3</sub>	1.640 s		1630 s	
1500	$\nu$ <sub>s</sub> CO <sub>3</sub>			1480 s	1495 vs
		1470 w			1480 sh
1400	$\nu$ <sub>1</sub> CO <sub>3</sub>		1455		1460 sh
1300	$\delta$ NH <sub>3</sub> sy	1330 s	1370	1340 s	1390 vs, 1360 sh
1200					1220 m
1100	$\nu$ <sub>3</sub> ClO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub>	1100 vs		1100 s	
1000	$\nu$ <sub>1</sub> CO <sub>3</sub>			1030 sh	
		940 w		975 w	950 m
900	$\nu$ <sub>3</sub> CO <sub>3</sub>	850 s, sh	852	850 m	
800	$\rho$ r NH <sub>3</sub>	830s	757	830m	830m
		$\nu$ <sub>3</sub>	775w		760w
700	$\nu$ <sub>6</sub> CO <sub>3</sub>		681	675 w	630 sh
		635 s		615 m	620 s
600	$\nu$ <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub>				
		535 w			
500	$\nu$ <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub>	475 w			475 s
400	$\nu$ NH <sub>3</sub>				420 s

a. Abreviaturas:  $\nu$  estiramiento,  $\delta$  deformación,  $\rho$  r balanceo, d degenerada, v muy, s fuerte, m media, w débil, b ancha, sh hombro, sy simétrica, as antisimétrica. Los números infraescritos corresponden a la notación usada en<sup>(22)</sup>.

b. I: [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>OC(O)CH<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; II: [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>CO<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>) solamente han sido tomadas las frecuencias del CO<sub>3</sub><sup>(22)</sup>; III: [(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Co-CO<sub>3</sub>-Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O<sup>(23)</sup>; IV: LiOCO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>(16)</sup>.

Planificamos el estudio de la cinética de la acuación así como el comportamiento térmico de esta sustancia.

### BIBLIOGRAFIA

1. C. R. PIRIZ MAC-COLL, *Coord. Chem. Rev.*, *4*, 147 (1969).
2. K. V. KRISHNAMURTY, G. M. HARRIS y V. S. SASTRI, *Chem. Rev.* *70*, 171 (1970).
3. T. P. DASGUPTA y G. M. HARRIS, *J. Amer. Chem. Soc.* *90*, 6360 (1968).
4. *Ibid.*, *91*, 3207 (1969).
5. J. B. HUNT, A. C. RUTEMBERG y H. TAUBE, *Ibid.* *74*, 268 (1952).
6. E. CHAFFEE, T. P. DASGUPTA y G. M. HARRIS, *Ibid.* *95*, 4169 (1973).
7. S. LINDBERG, L. E. HENDERSON, K. K. KANNAN, A. LILJAS, P. O. NYMAN y B. STRANDBERG, "The enzymes" Vol. 5, 3d ed. P. D. Boyer, Ed. Acad. Press, New York, 1971, p. 587.
8. J. M. HARROWFIELD, V. NORRIS y A. M. SARGESON, *J. Amer. Chem. Soc.* *98*, 7282 (1976).
9. S. LINDSKOG y B. G. MALSTROM, *J. biol. Chem.* *237*, 1129 (1962).
10. G. M. HARRIS y T. P. DASGUPTA, *J. Indian, Chem. Soc.* *53*, 62 (1977).
11. C. R. PIRIZ MAC-COLL y L. BEYER, *Inorg. Chem.* en trámite de publicación.
12. C. R. PIRIZ MAC-COLL, *Rev. Roum. de Chimie*, a publicar; C. R. PIRIZ MAC-COLL y L. BEYER, *Z. Chem.*, a publicar.
13. R. B. JORDAN, A. M. SARGESON y H. TAUBE, *Inorg. Chem.* *5*, 1091 (1966).
14. K. CRUSE, B. DROBNY, C. HUCK y H. MOLLER, *Z. anorg. allg. Chem.* *259*, 154 (1949).
15. G. BRAUER, "Handbuch der präparativen anorganische Chemie".
16. W. BEHRENDT, G. GATTOW y M. DRAGER, *Z. anorg. allg. Chem.* *397*, 237 (1973).
17. L. BEYER y C. R. PIRIZ MAC-COLL, *Inorg. Chem.* *12*, 7 (1973).

18. L. BEYER y C. R. PIRIZ MAC-COLL, Resum. XI Congr. Latinoamer. Quím., Santiago de Chile, 1972, No. V-5.
19. D. A. BUCKINGHAM, W. MARTY y A. M. SARGESON, *Inorg. Chem*, **13**, 2165 (1974).
20. F. G. KOSEL jr., y N. V. DUFFY, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 1708 (1977).
21. E. KREMER y C. R. PIRIZ MAC-COLL, *Inorg. Chem*, **10**, 2182 (1971).
22. K. NAKAMOTO "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", J. Willey and Sons Inc. N. York, 1963, p. 159 y 162.
23. V. E. SAHINI y M. DAMASCHIN, *Rev. Chim. Acad. Rep. Pop. Roum.* **8**, 193 (1963).