

# Compuestos Organometálicos de Platino (II) con el Ligando Carbonato Bidentado

Guillermo Garzón\* , Carlos Rosas y Cruz Marina de Rivas  
Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali, Colombia

## SUMARIO

Se describen las síntesis y características de dos nuevos compuestos organometálicos de Pt (II) con el ligando donador de oxígeno bidentado  $\text{CO}_3^{2-}$ . Estos compuestos son  $(\text{L-L}) \text{Pt}(\text{CO}_3)$ , donde (L-L) es 1,2-diaminociclohexano y 1,10-fenantrolina. Los nuevos compuestos fueron caracterizados por análisis químicos, espectroscopía vibracional (infrarroja e Infrarroja lejana) y reacciones químicas. El ión platino (II) está coordinado en una geometría plana cuadrada en ambos casos.

## ABSTRACT

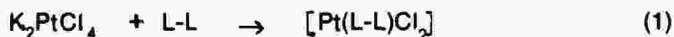
The synthesis and characterization of two new organometallic compounds of Pt(II) with the bidentate oxygen donor ligand  $\text{CO}_3^{2-}$  are described. These compounds are  $[(\text{L-L}) \text{Pt}(\text{CO}_3)]$  where (L-L) is 1,2-diaminocyclohexane and 1,10-phenanthroline. The new compounds were characterized by chemical analyses, vibrational spectroscopy (infrared and far infrared) and some chemical reactions. The platinum (II) ion in both cases is coordinated in a square planar geometry.

## INTRODUCCION

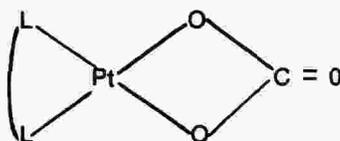
Los complejos de platino con ligandos donores de nitrógeno y oxígeno han atraído la atención de los químicos en los últimos años principalmente por la actividad antitumoral del  $\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  (DPP) y compuestos relacionados con otros ligandos donores de nitrógeno y oxígeno (1 - 6). Por esta razón estamos investigando la síntesis de nuevos compuestos de platino con ligandos bidentados donores de oxígeno y que estructuralmente sean análogos al DPP conservando por ejemplo los dos nitrógenos en posición *cis* a través de los ligandos 1,2-diaminociclohexano y 1,10-fenantrolina. Recientemente se ha reportado una actividad alta (7) en el compuesto 1,2-diaminociclohexano sulfato platino, con el ligando sulfato coordinado en forma bidentada.

Los aniones carbonato son ligandos versátiles capaces de coordinarse al platino en la forma bidentada (8) empleando principalmente oxígeno y dióxido de carbono sobre complejos peroxo para dar el correspondiente carbonato (9). Un complejo carbonato bidentado se puede obtener también (10) cuando un compuesto de platino con dos Cl en posición cis se trata con  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

Se propone entonces la síntesis de nuevos compuestos carbonato de platino (II) mediante la siguiente secuencia de reacciones usando como material de partida el tetracloroplatinato de potasio:



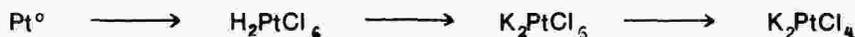
El ligando L-L es un ligando bidentado correspondiente a 1,2-diaminociclohexano y 1,10-fenantrolina. La estructura del compuesto carbonato será entonces:



## PARTE EXPERIMENTAL

En las preparaciones se usaron reactivos analíticos puros Aldrich y Merck; el platino esponja se compró al Banco de la República. Para la síntesis de los carbonatos se emplearon técnicas de atmósfera inerte y recipientes oscuros para impedir la acción de la luz. El nitrógeno gaseoso se desoxigenó y deshidrató pasándolo por columnas de pirogalol, ácido sulfúrico y tamices moleculares Linde 5 A. Los solventes se destilaron usando agentes deshidratantes apropiados. Los espectros infrarrojos se determinaron en los espectrofotómetros Perkin Elmer 427 (4000-250  $\text{cm}^{-1}$ ) y 599-B (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) usando Nujol como agente dispersante como también el método de la pastilla de KBr con una concentración del 5 por ciento. Los espectros electrónicos se determinaron en los espectrofotómetros Perkin Elmer 202 y Cary 15. Los microanálisis fueron realizados por Schwarzkoﬀ Microanalytical Laboratory, Woodside, New York. Los puntos de fusión se tomaron en un aparato Fischer-Johns.

**Tetracloroplatinato de Potasio.** Uno de los compuestos básicos de partida para la preparación de un gran número de complejos de platino (II) es el  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  el cual se preparó a partir del platino esponja de acuerdo a la siguiente técnica reportada en la literatura (11). Esquemáticamente la serie de pasos es como sigue:



Esta técnica resultó superior a otras reportadas frecuentemente (12, 13, 14). El rendimiento del  $K_2PtCl_6$ , de color amarillo, fue del 96%. Para el  $K_2PtCl_4$ , cristales de color rojo oscuro, el rendimiento fue del 85%. El porcentaje de Pt en el  $K_2PtCl_4$ , por calcinación en un crisol de porcelana fue de 48,15% comparado con el valor teórico de 47%; por absorción atómica (15) se obtuvo un valor bastante cercano al esperado.

**Carbonato de Plata.** Por prevención, debido a su sensibilidad a la luz, el carbonato de plata se preparó inmediatamente antes de ser usado empleando un recipiente oscuro según la técnica de Brauer (16):



Una solución de 1,5 g. de carbonato de sodio (14 mmol) en 10 ml de agua se añadió con agitación a una solución de 3,5 g de nitrato de plata (21 mmol) en 20 ml de agua. El precipitado de carbonato de plata se removió por filtración y se lavó con agua, etanol y acetona. Se obtuvo por secado un polvo amarillo claro, escasamente soluble en agua y que por calentamiento desprendió  $CO_2$ .

**Cis-dicloro 1,2 diaminciclohexanoplatino (I).** Se siguió la técnica de Speer (17) que consistió principalmente en hacer una suspensión de  $K_2PtCl_4$  (20 mmol) en 75 ml de agua y mezclar con 1,2-diaminociclohexano (20 mmol) durante 3 horas a temperatura ambiente. El producto insoluble de color amarillo se removió por filtración, se lavó con agua; luego con metanol y finalmente se secó al vacío. El rendimiento fue de 84.9%. El producto muestra descomposición a  $280^\circ C$ .

Análisis calculado para  $C_6H_{12}PtCl_2$  : Pt, 55,41; Cl, 20,14; encontrado: Pt, 56,80; Cl, 20,72.

El compuesto dio positivo el test de Kurnakov (18) demostrándose así la presencia de dos cloros en posición cis.

**Cis-diclorofenantrolinplatino (II).** Esta preparación se hizo de acuerdo al procedimiento descrito por Polacsay (19) empleando cantidades estequiométricas de  $K_2PtCl_4$  y 1,10-fenantrolina (fen). El producto de color amarillo se obtuvo con un rendimiento del 95%; el complejo empieza a descomponerse a  $355^\circ C$ .

**1,2-Diaminciclohexanocarbonatoplatino (II).** Se agitó durante 3 horas una suspensión de cis-dicloro 1,2 diaminciclohexanoplatino (0,46 g., 1,3 mmol) con carbonato de plata (1,0 g., 3,7 mmol) recientemente preparado en 30 ml de diclorometano; se usó una atmósfera inerte de nitrógeno y un recipiente oscuro. La suspensión resultante se filtró para separar el cloruro de plata formado y el carbonato de plata en exceso en la solución. Se obtuvo el complejo por evaporación del filtrado en una corriente de nitrógeno. El complejo, de color amarillo marrón, se lavó con cloroformo y acetona y luego se secó al vacío; el rendimiento fue del 80%.

Análisis calculado para  $[Pt(C_6H_{12}N_2)CO_3]$ : Pt, 52,85; C, 22,75; H, 3,79; N, 7,58; encontrado: Pt, 54,10; C, 22,30; H, 3,45; N, 8,12.

**1,10-Fenantrolinocarbonatoplatino (II).** Se disolvieron 0,1 g (0,2 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{fen})\text{Cl}_2]$  en 50 ml de diclorometano; se le agregaron 0,25 g (0,9 mmol) de carbonato de plata recientemente preparado; la suspensión se agitó constantemente durante 24 horas a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno y empleando un recipiente oscuro para prevenir posibles descomposiciones fotoquímicas. La suspensión se filtró para separar el cloruro de plata formado y el carbonato de plata en exceso. El filtrado de color amarillo pálido se evaporó y el sólido se lavó con diclorometano, etanol y éter; luego se secó al vacío; el rendimiento fue del 82%. Los cristales amarillos son ligeramente solubles en etanol y DMSO e insolubles en los demás solventes; se descomponen a 320°C.

Análisis calculado para  $[\text{Pt}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{CO}_3]$  : Pt, 44,82; C, 35,86; H, 1,84; N, 6,43; encontrado: Pt, 45,30; C, 34,70; H, 1,96; N, 5,92.

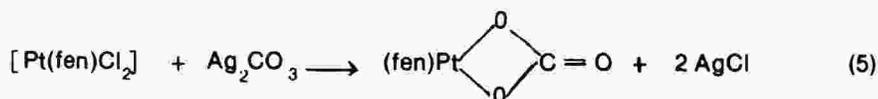
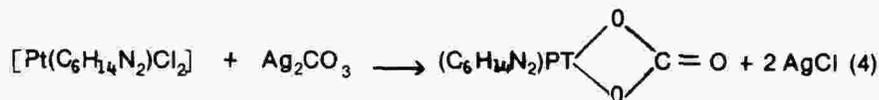
## RESULTADOS Y DISCUSION

La técnica empleada para la síntesis de  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (reducción de  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  a  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ) resultó superior a otras que usan como agente reductor dióxido de azufre; oxalato de potasio o bisulfito de potasio. Con el sulfato de hidracina la reducción procede más rápidamente y da mejores rendimientos. El  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  es moderadamente soluble en agua fría y muy soluble en agua caliente; es muy estable en el aire y a la luz solar.

Por calcinación en un crisol y por absorción atómica se logró determinar la cantidad de platino presente y su porcentaje está muy cerca del valor teórico.

Por espectroscopia vibracional se logró observar en el lejano infrarrojo una banda a  $317\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración  $\nu$  del anión cuadrado planar  $\text{PtCl}_4^-$ . Por espectroscopia electrónica se observaron máximos a longitudes de onda de 485 nm; 390 nm y 325 nm que coinciden con los datos reportados recientemente en la literatura (20).

En cuanto a la caracterización de los complejos  $[(\text{L-L})\text{Pt}(\text{CO}_3)]$ , los resultados de los análisis, los datos vibracionales (mediano y lejano infrarrojo) y varias pruebas químicas concuerdan con los compuestos sugeridos según las siguientes reacciones:



En el mediano infrarrojo para los complejos carbonato nuevos se observaron absorciones características de las vibraciones de los ligandos 1,2-diaminociclohexano y fenantrolina con muy pequeños desplazamientos. En el espectro infrarrojo de los carbonatos en la región  $2000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$  (Tabla 1) se observaron las bandas características de los complejos carbonato quelato bidentados.

Las asignaciones se basan en las hechas por Nakamoto (21) y Wilkinson (22) para carbonatos bidentados; también se hicieron comparaciones con los espectros publicados de complejos carbonato análogos tales como  $[(Ph_3P)_2PtCO_3]$  y  $[(diphos)PtCO_3]$  (23).

**TABLA I**  
**DATOS VIBRACIONALES Y ASIGNACIONES PARA LOS COMPLEJOS**  
**CARBONATO BIDENTADOS ( $cm^{-1}$ )**

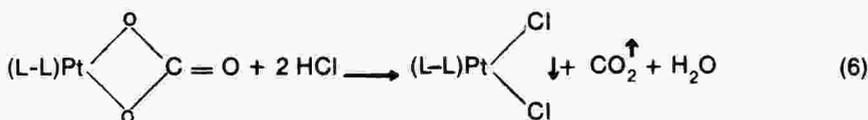
COMPUESTO	$\nu(C=O)$	$\nu_{as}(C=O)$	$\nu_s(C=O)$	$\nu(C-O)$ de f. <sup>+</sup> anil
$[Pt(C_6H_{14}N_2)CO_3]=A$	1670*	1180 f	985 m	810 m 760 f
$[Pt(fen)CO_3]=B$	1665 f	1177 f	980 m	813 m 755 f

\* f — fuerte; m — medio

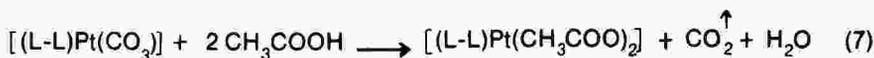
En la región del lejano infrarrojo se observaron para el compuesto A bandas de intensidad media a 355 m y 440 m  $cm^{-1}$  asignables a las vibraciones de estiramiento Pt-O y Pt-N respectivamente y para el compuesto B bandas a 350 m y 450 m  $cm^{-1}$  asignables a los estiramientos Pt-O y Pt-N respectivamente y para el compuesto B bandas de intensidad media a 350 y 450 m  $cm^{-1}$  asignables a los estiramientos Pt-O y Pt-N respectivamente.

La baja solubilidad de los complejos carbonato en solventes de diferente polaridad imposibilitó su estudio por resonancia magnética nuclear protónica. Esta dificultad se podría talvez obviar si se lograra en un futuro colocar varios grupos OH ó COOH alrededor de los anillos ciclohexano y fenantrolina de los ligandos.

Cuando se trataron soluciones etanólicas de los dos complejos carbonato con ácido clorhídrico concentrado se observó el desprendimiento de  $CO_2$  y la precipitación de un sólido amarillo. Por espectroscopia infrarroja se demostró que el sólido amarillo correspondía exactamente al compuesto de platino de partida  $[(L-L)PtCl_2]$  usado para preparar el complejo carbonato:



Análogamente, estos complejos carbonato preparados,  $[(L-L)Pt(CO_3)]$ , al reaccionar con ácido acético glacial liberaron CO y precipitaron cristales amarillos. Por espectroscopia infrarroja se observó en ambos cristales una banda fuerte alrededor de 1630  $cm^{-1}$  asignable a la frecuencia de estiramiento C-O correspondiente al complejo biscalboxilato, según la reacción:



El resultado fue semejante con ácido benzoico.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento al Banco de la República por la ayuda financiera para este trabajo de investigación.

## BIBLIOGRAFIA

1. A. Khan (Ed.), *J. Clin. Hematol. Oncol.*, 7, 220 (1977).
2. K. V. Leh y W. Wolf, *J. Pharm. Sci.*, 65, 315 (1976).
3. U. Belluco, *Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum*, Academic Press Inc, New York, 1974, p. 93.
4. F. A. Hartley, *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Applied Science Publishers, London, 1973.
5. S. Lippard, *Acc. Chem. Res.*, 11, 211 (1978).
6. T. A. Connors, M. Jones y W. C. Ross, *Chem. Biol. Interact.*, 5, 415 (1972).
7. R. J. Speer y H. Ridgeway, *J. Clin. Hematol. Oncol.*, 7, 210 (1977).
8. G. Wilkinson, C. J. Nyman y P. J. Hayward, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5873 (1970).
9. C. J. Nyman, C. E. Wymore y G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, A, 561 (1968).
10. C. J. Nyman, C. E. Wymore y G. Wilkinson, *Chem. Comm.*, 407 (1967).
11. S. E. Livingston, *Syn. Inorg. and Organometal Chem.* 1,1 (1971).
12. R. N. Keller, *Inorg. Syn*, 2, 247 (1964).
13. H. L. Grube, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Van Nostrand, N. Y., 1965, Vol. II, p. 1572.
14. B. Kauffman y D. Cowan, *Inorg. Syn.*, 7, 239 (1963).
15. J. P. Macquet y T. Theophanides, *Atomic Absorption Newsletter* 14, 23 (1975).
16. G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Van Nostrand, N. Y. 1965, Vol. II, p. 1048.
17. R. J. Speer et al., *J. Clin. Hemat. Oncol.*, 5, 335 (1975).
18. N. S. Kurnakov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 25, 565 (1893).
19. F. A. Polacsay y J. V. Rund, *Inorg. Chem.*, 8, 524 (1969).
20. A. A. Brattachariya, T. A. Lean y A. C. Turner, *Inorg. Chim. Acta*, 34, L 199 (1979).
21. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley, N. Y., 1977, p. 216.
22. G. Wilkinson, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5873 (1970).
23. G. Wilkinson et al. *J. Chem. Soc.*, 561 (1968).