VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

Evaluación de la formación de compuestos de cobalto con ligantes bidentados

Evaluation of the formation of cobalt compounds with bidentate ligands

Carlos Morales[1], Paola Monserrat Gutiérrez Alba[1], José Daniel Molano Valdivia[1], María de los Ángeles Mendoza[2], Crispin Silviano Cristóbal Gasga[1]

[1]Departamento de química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto., C.P. 36050, México.
[2]División de Ciencias e Ingenierías, Campus León, Universidad de Guanajuato. C.P. 37150; León, Gto.
cs.cristobal@ugto.mx

Resumen

En este trabajo se llevó a cabo el estudio de las condiciones de reacción para la síntesis y caracterización de complejos de coordinación de cobalto empleando los ligantes bidentados 3-(piridin-2-metil)pentan-2,4-diona (L_1) y 3-(piridin-2-metiliden)pentan-2,4-diona (L_2). Las síntesis se llevaron a cabo empleando $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ como material de partida, y el uso de un agente oxidante. Los compuestos obtenidos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas de UV-Vis, FT-IR, RMN de ^1H, así como por estudios de DRX. Los resultados indican que las condiciones de reacción influyen significativamente en la estructura, solubilidad y propiedades espectroscópicas de los complejos formados. Se observaron diferencias notables entre las reacciones obtenidas al variar el ligante, y se favorecieron cambios en el estado de oxidación y geometrías de coordinación en presencia de H_2O_2.

Palabras clave: β-dicetonatos de cobalto; ligantes bidentados O,O-donador; geometrías moleculares.

Introducción

El uso de los compuestos del cobalto se remonta históricamente a los antiguos egipcios, utilizándolo para teñir de azul los vidrios para sus joyas, amuletos y vasijas. Mientras que en China se emplearon para colorear las cerámicas de las dinastías Tang y Ming. En 1735, el químico sueco Georg Brandt aisló por primera vez el cobalto elemental, al estudiar un mineral de color azul oscuro procedente de una mina de cobre. No obstante, fue hasta 45 años después cuando Bergman confirmó de forma concluyente que el cobalto constituía un nuevo elemento químico.[1]

Desde finales del siglo XIX, los compuestos de cobalto adquirieron especial relevancia a los trabajos de Alfred Werner, quien estableció las bases de la teoría de coordinación e introdujo conceptos como numero de coordinación, estado de oxidación y estereoquímica. En la actualidad, el cobalto es un elemento de gran importancia por sus aplicaciones en materiales magnéticos, catálisis y baterías recargables. Así mismo, posee una función biológica esencial para formar parte de la vitamina B12 (cobalamina), una de las moléculas de coordinación más complejas presentes en los seres vivos (Figura 1). La cobalamina es sintetizada por algunas bacterias y es esencial para los seres humanos por su capacidad para curar la anemia perniciosa. De igual forma, este compuesto participa en reacciones enzimáticas y reacciones redox.[1,2,3]

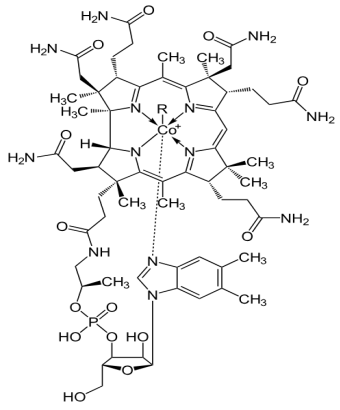


Figura 1. Complejo de cobalto binuclear con dos ligantes β-dicetonato en posición coplanar.

Además, la química de coordinación de cobalto se caracteriza principalmente por complejos de Co(II) y Co(III) que son los más comunes. La estabilidad de los estados de oxidación depende de la naturaleza de los ligantes coordinados. Se ha demostrado que los ligantes donadores de nitrógeno estabilizan significativamente el estado de oxidación de Co(III) en comparación a los ligantes que son O-donadores, siendo los primeros ligandos de campo más fuerte que los segundos y estabilizando mejor las especies d_6, lo que modifica significativamente el potencial de reducción

del par redox Co(III)/Co(II), favoreciendo la estabilización del estado de oxidación +3. Pero también hay que tener en cuenta que los ligantes aniónicos con oxígeno pueden estabilizar mejor a Co(III), según la teoría HSAB de Pearson. Por lo que, los complejos de Co(III) se pueden obtener mediante la oxidación controlada de precursores de Co(II) empleando agentes oxidantes, como el oxígeno molecular o el peróxido de hidrógeno para poder estabilizarlos con los ligantes bidentados O,O-donadores monoaniónicos[2].

Con base a lo anterior, el objetivo del trabajo fue estudiar la formación de compuestos de cobalto empleando los ligantes 3-(piridin-2-metil)pentan-2,4-diona (L_1) y 3-(piridin-2-metiliden)pentan-2,4-diona (L_2). Aunque estos ligantes poseen dos átomos de oxígeno donadores de pares de electrones, también poseen un átomo de nitrógeno, por lo que pueden presentar diferentes modos de coordinación dependiendo de las condiciones y de las características propias de la reacción, y de la estabilidad termodinámica de las especies metálicas. Con este propósito, se plantearon distintas metodologías de síntesis para la obtención los productos de coordinación.

Materiales y métodos

Condiciones generales

Los reactivos y disolventes fueron adquiridos de la casa comercial Sigma-Aldrich y empleados sin previa purificación, de manera particular el éter etílico y el tetrahidrofurano fueron destilados previamente a su uso. El ligante L_1 y L_2 fueron sintetizados en base en los procedimientos reportados en el grupo de investigación. Para la síntesis de los complejos se utilizó $CoCl_2{\cdot}6H_2O$ así como también se emplearon trietilamina e hidróxido de potasio como bases, y peróxido de hidrogeno al 30% como agente oxidante. Los complejos y las reacciones fueron analizados y monitoreados mediante técnicas espectroscópicas comunes; RMN de ^{1}H, ^{13}C y experimentos 2D-COSY, los cuales se obtuvieron en un equipo Bruker de 400 MHz, empleando un capilar de DMSO-d_6 y $CDCl_3$ con tetrametilsilano (TMS) como estándar interno; espectroscopía infrarroja (FT-IR), donde los compuestos fueron analizados en discos y en forma de pastilla de bromuro de potasio de pureza ≥ 99%, en un rango de frecuencia de 4000 a 400 cm^{-1}, en un equipo Bruker; espectroscopia UV-Vis, empleando un espectrofotómetro Shimadzu UV-2401PC en un intervalo de longitud de onda de 190 a 900 nm, las muestras fueron analizadas en celdas de cuarzo empleando acetonitrilo y agua como disolventes en los respectivos casos; las estructuras moleculares y cristalinas se obtuvieron mediante difracción de rayos X de monocristal, cuyas refracciones fueron registradas en un difractómetro Supernova A (Dual) de cryostream usando ω barridos y ánodos con radiación Kα demo (λ=0.71073) a 100 K. La conductividad de las muestras se llevó a cabo en un medidor portátil de conductividad Conductronic Modelo CL8 con rango de 0.1 microSiemens a 19.99 miliSiemens en tres rangos.

Síntesis del compuesto $[Co(L_1)_2]Cl_2$

En un tubo Schlenk o vial se adicionan 58.65 mg de L_2 (0.31 mmol) y se disuelven en 0.7 mL de acetonitrilo. A la mezcla anterior se le agrega 172.83 µL de trietilamina (1.24 mmol) y se deja en agitación durante 30 minutos. Por otra parte, se agregan 35.67 mg $CoCl_2{\cdot}6H_2O$ (0.15 mmol) previamente disuelto en 0.5 mL del mismo disolvente. Se agrega el metal al ligante, en seguida se agita a 60°C durante 20 h. Durante ese periodo se observa el cambio de color de verde azulado a un verde oscuro.

Síntesis del compuesto $[Co(L_2)_2]Cl_2$

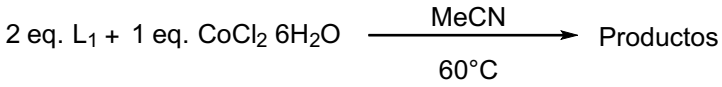
En un tubo Schlenk se adicionan 58.65 mg de L_2 (0.31 mmol) y se disuelven en 0.7 mL de acetonitrilo. A continuación, se agregan 35.67 mg $CoCl_2{\cdot}6H_2O$ (0.15 mmol) previamente disuelto en 0.5 mL del mismo disolvente. A la mezcla se le adicionan 500 µL de H_2O_2 al 30% (3 mmol). Una vez finalizada la efervescencia, se agita a 60°C durante 20 h, y se observa el cambio de color de verde oscuro a rojo. Se lleva a sequedad mediante calentamiento en un baño de arena y sobre el sólido resultante se realizan extracciones de modo que se obtienen tres fracciones finales; la primera soluble en éter etílico, la segunda en acetonitrilo y la tercera que resulta ser un sólido remanente únicamente soluble en agua.

ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

Resultados y discusión

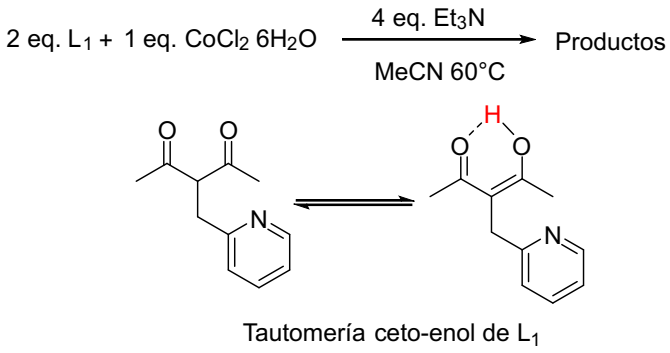
Síntesis de complejos de cobalto empleando $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ y L_1

La reacción de $CoCl_2 \bullet 6H_2O$ con el ligante 3-(piridin-2-imetil)pentan-2,4-diona (L_1) en acetonitrilo, bajo las condiciones que se describen en el Esquema 1, produce una solución de color verde olivo. Mediante un análisis por RMN de ^1H, la reacción muestra un comportamiento paramagnético típico de complejos de cobalto en estado de oxidación 2+. También se observa que el ligante ha reaccionado, pues hay cambios en la estructura del ligante. En particular ese cambio está asociado a la desprotonación parcial, o casi completa, que sufre el ligante, lo que se relaciona de forma directa con la formación de enlaces hacia el centro metálico.



Esquema 1. Reacción general de L_1 para formar complejos de cobalto empleando $CoCl_2 \bullet 6H_2O$ en acetonitrilo.

Para asegurar la completa desprotonación del ligante, se modifican las condiciones de reacción, empleando como base trietilamina (Et_3N), tal como se muestra en el Esquema 2.



Esquema 2. Reacción general de L_1 para formar complejos de cobalto y formas tautoméricas de L_1.

Para clarificar en mayor detalle la propuesta de reacción, en el mismo Esquema 2 se muestra la estructura del ligante L_1, que se describe como una mezcla de los tautómeros ceto y enol. Esta relación tautomérica, es fácilmente distinguible por los patrones propios de señales en RMN de ^1H que se observan para los patrones de señales del protón sobre el C^3 de la pentanodiona y del metileno enlazado a él, de hecho, la mezcla de tautómeros es de aproximadamente 1:3, en favor de la especie enol. Se observa que el protón de la especie enol, mantiene una interacción débil con el oxígeno del carbonilo vecino, por lo que su comportamiento es de alta desprotección magnética y mantiene un desplazamiento característico a energías muy bajas, como se ve en la asignación **a** del espectro de la Figura 2.

VOLUMEN 48
XXXI Verano De la Ciencia
ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

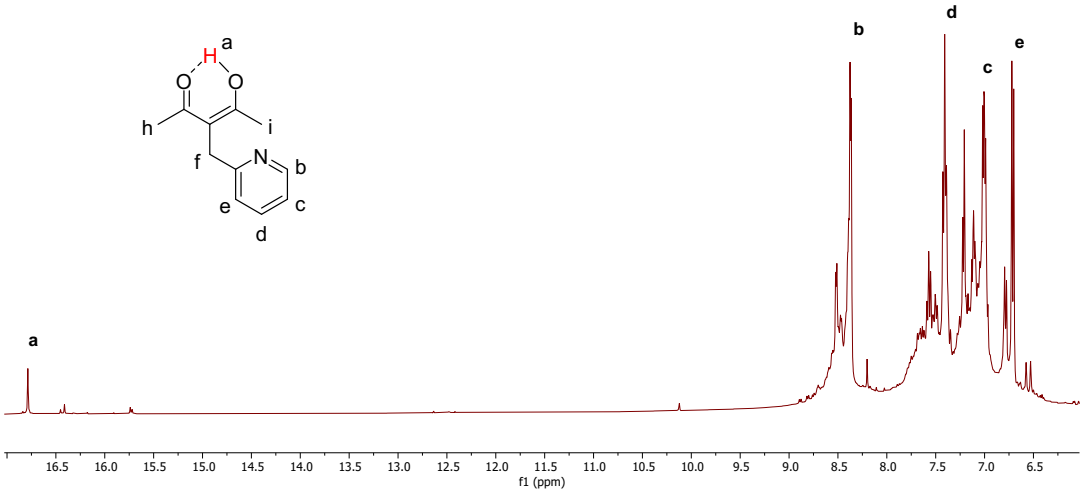


Figura 2. Espectro RMN ^1H (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) del ligante3-(piridin-2-imetil)pentan-2,4-diona L_1.

La desprotonación parcial en las condiciones iniciales, es decir, aquellas que describe el Esquema 1, debe ser consecuencia de la abstracción por parte de un ion que conduciría a la formación de cantidades estequiométricas de HCl como se muestra en el Esquema 3.

$$L_1H + CoCl_2\,6H_2O \xrightarrow[60°C]{MeCN} L_1{-}CoCl_2 + HCl$$

Esquema 3. Formación estequiométrica de HCl a causa de la desprotonación de L_1 por parte de los iones cloruros en el medio.

En contraparte, empleando Et_3N, se consigue la desprotonación total del ligante, y como consecuencia, la coordinación al átomo de cobalto de todo el ligante presente en la reacción. Este resultado se pone de manifiesto por la ausencia de la señal a δ = 16.84 ppm en el espectro de RMN de ^1H de la Figura 3, la cual se observa claramente en el ligante libre de la Figura 2, cuando el análisis se realiza en $CDCl_3$. En la misma Figura 3, se observan señales anchas características de especies paramagnéticas. Además, la existencia de complejos conteniendo el ligante coordinado al cobalto se evidencia con la señal ancha a 8.7 ppm y el patrón de multipletes a 7.8 ppm, propias del fragmento de piridina. Cabe recalcar que en complejos paramagnéticos no es sencillo asignar señales de manera inequívoca en el espectro, sin embargo, estas señales son consistentes con señales propias en la región aromática.

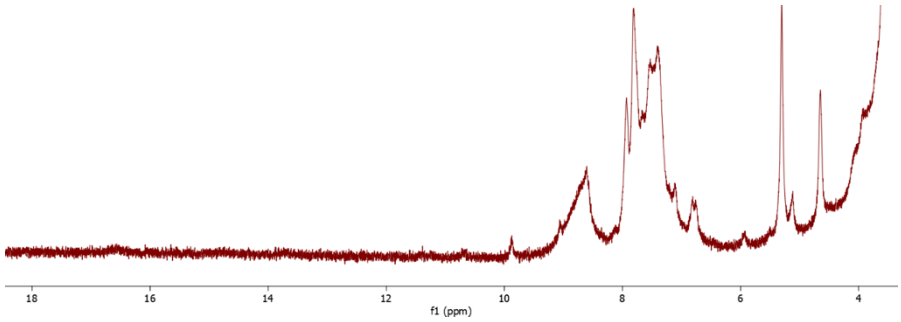


Figura 3. Espectro RMN ^1H (400 MHz, capilar de DMSO-d_6, 25 °C) de la fracción soluble de la reacción de L_1 $CoCl_2{\cdot}6H_2O$ en acetonitrilo empleando como base trietilamina.

Al parecer las condiciones de reacción afecta la formación de los productos que se generan en la reacción, pues cuando se lleva a cabo en un sistema completamente cerrado empleando una ampolla Schlenk, se

genera un crudo de reacción de color marrón con un precipitado del mismo color, los cuales se separan por centrifugación. Los espectros de infrarrojo de los productos estudiados muestran generalmente dos bandas de absorción muy intensas alrededor de 1570 y 1425 cm^{-1}, correspondientes a frecuencias de vibración del enlace C=O (Figura 4). El análisis de estos resultados podría conducir a la propuesta de que en el primer caso existen ligantes con diversos modos de coordinación; monodentado y bidentado, al mismo tiempo enlazados al complejo, sin embargo el modo de coordinación monodentado es considerablemente menos inusual que la bidentada ya que para que esto ocurra es necesario usar un ligante muy voluminoso, además este tipo de coordinación es termodinámicamente más favorecida debido a la formación de un ciclo quelato de seis miembros, por lo que la propuesta más idónea para explicar las distintas frecuencias de vibración de los carbonilos sería mejor explicada en función de la simetría molecular.

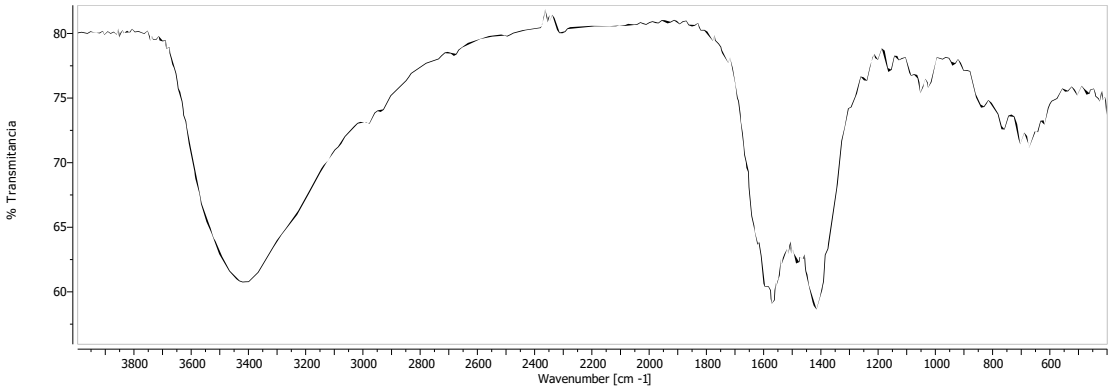


Figura 4. Espectro FT-IR (KBr, 25 °C) del sólido remanente en el crudo de la reacción de L_1 con $CoCl_2{\cdot}6H_2O$, montada en ampolla Schlenk.

En este caso particular, se propone que la especie es un complejo binuclear que tiene como átomos centrales dos átomos de cobalto unidos por cloros que forman una especie de puente como se observa en la Figura 5, de tal manera que sobre cada átomo de cobalto los planos formados por cada β-dicetonato se encuentran en posición coplanar. Esta conformación demuestra que los carbonilos de cada ligante presentan distintas frecuencias vibracionales, ya que mientras un carbonilo está localizado en posición *trans* a un cloro, el otro permanece en posición *trans* al carbonilo de otro β-dicetonato coordinado al mismo átomo de cobalto.

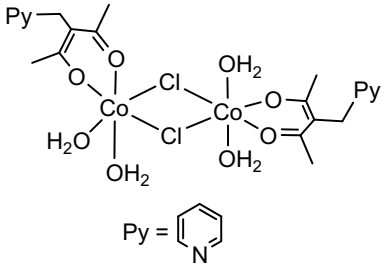


Figura 5. Complejo de cobalto binuclear con dos ligantes β-dicetonato en posición coplanar.

Un inconveniente al emplear trietilamina es lo difícil que resulta removerlo, además de que se obtiene $[Et_3NH]Cl$ como subproducto de reacción y que es soluble hasta en CH_2Cl_2. Así el empleo de KOH generaría KCl mucho más sencillo de remover debido a su comportamiento iónico. Por otra parte, emplear un agente oxidante conduciría a la formación de complejos estables de Co(III), que pueden ser diamagnéticos y facilitar su estudio por RMN de ^1H.

Así, las nuevas condiciones de reacción se muestran en el Esquema 4, mientras que el espectro correspondiente se observa en la Figura 6. Es posible que la muestra analizada por RMN de ^1H no solo contenga especies de Co(III) que dan las señales bien definidas en la región aromática, sino también especies de Co(II) minoritarias, debido al cierto grado de paramagnetismo que se observa.

$$2\text{eq. } L_1 \; + \; 1 \text{ eq. } CoCl_2\,6H_2O \xrightarrow[H_2O_2]{\text{4 eq. KOH / MeCN 60°C}} \text{Productos}$$

Esquema 4. Reacción de L_1 con $CoCl_2{\cdot}6H_2O$ empleando KOH como base y H_2O_2 al 30% como agente oxidante.

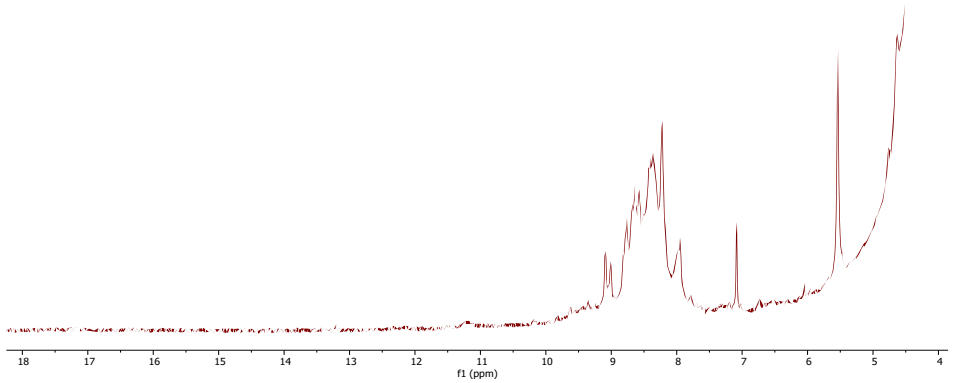


Figura 6. Espectro RMN ^1H (400 MHz, capilar de DMSO-d_6, 25 °C) de la fracción soluble de la reacción de L_1 $CoCl_2{\cdot}6H_2O$ en acetonitrilo haciendo uso de H_2O_2.

El análisis de FT-IR (Figura 7) para estas nuevas condiciones de reacción, muestra solamente una señal en 1670 cm^{-1} correspondiente a la frecuencia de vibración del enlace C=O. El hecho de que en este espectro solo se vea una banda, indica que la molécula es simétrica y por ende el carbonilo de un ligando se encuentra *trans* al carbonilo de otro ligando, de modo que solo se vea una señal característica de este grupo funcional.

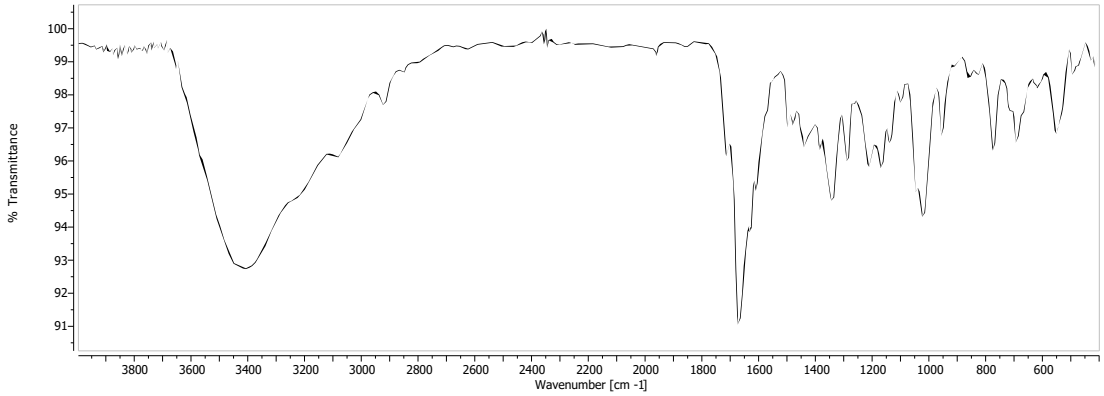


Figura 7. Espectro FT-IR (pastilla de KBr, 25 °C) del crudo de la reacción de L_1 con $CoCl_2{\cdot}6H_2O$ usando H_2O_2.

En la Figura 8 se observa el espectro de UV-Visible de la fracción soluble en acetonitrilo, donde se aprecian dos bandas anchas centrales en 588 nm y 679 nm. Estas bandas son características de complejos de Co(III) con campo cristalino fuerte y estado de espín bajo, lo que surgiere una geometría de coordinación octaédrica para el complejo de color marrón oscuro. También, se observó un comportamiento termocrómico al someter la muestra a un calentamiento de 60°C, pues la solución se torna de color verde olivo, y el cambio es reversible al enfriarse recuperando el color original. Este cambio de color también puede involucrar modificaciones estructurales en la coordinación de los ligantes o intercambio de ligantes, sin embargo, lo más probable es que la geometría octaédrica se mantenga. En este caso, se propone que el complejo formado tenga la estructura tipo $[Co(L_1)_2(solvente)]Cl_3$, con los ligantes bidentados uno en posición *trans* al otro, mientras que dos moléculas de solvente completan la coordinación octaédrica. Los cambios de color deben entonces estar asociados a la labilidad del disolvente, así está de acuerdo en que sufran un intercambio al emplear H_2O o MeCN como disolvente de en la disolución. Además, este equilibrio estaría desplazado por la temperatura.

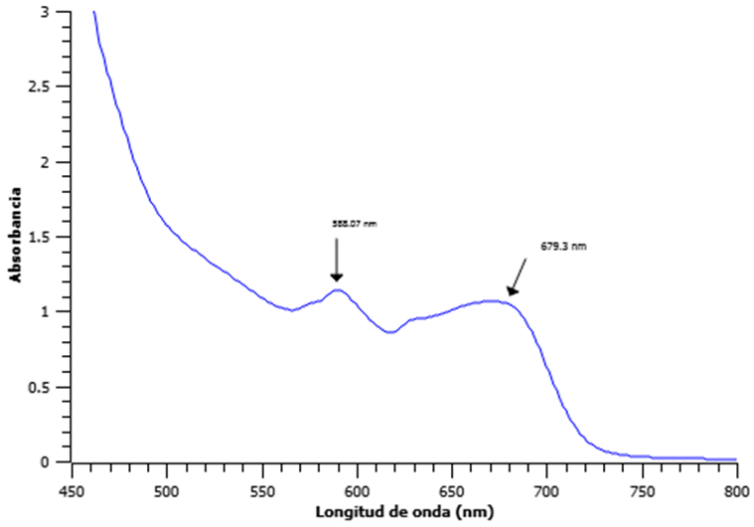


Figura 8. Espectro de UV-Vis a 60°C, de la reacción de L_1 con $CoCl_2$ $6H_2O$ en acetonitrilo.

Síntesis de complejos de cobalto empleando $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ y L_2

Como continuación del estudio, se evaluó el comportamiento del ligante análogo 3-(piridin-2-metiliden)pentan-2,4-diona (L_2) frente a $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ en acetonitrilo. La reacción produjo una solución color verde oscuro según las condiciones del Esquema 5.

$$2\text{eq. } L_2 \quad + \quad 1 \text{ eq. } CoCl_2\ 6H_2O \xrightarrow[60°C]{\text{MeCN}} \text{Productos}$$

Esquema 5. Reacción general de L_2 para formar complejos de cobalto.

El crudo de reacción seco, pero de aspecto oleoso fue caracterizado mediante FT-IR (Figura 9), donde se observan bandas en 1680 y 1597 cm^{-1}, asociadas a frecuencias de vibración de estiramiento de los grupos carbonilo. Cabe mencionar que estas bandas de absorción se encuentran a 1710 y 1654 cm^{-1} en el ligante libre, por lo que el desplazamiento de estas bandas hacia menores números de ondas sugiere la coordinación del ligante al centro metálico. El análisis de estos resultados podría indicar la coordinación de manera bidentada, siendo la forma de coordinación termodinámicamente más estable.

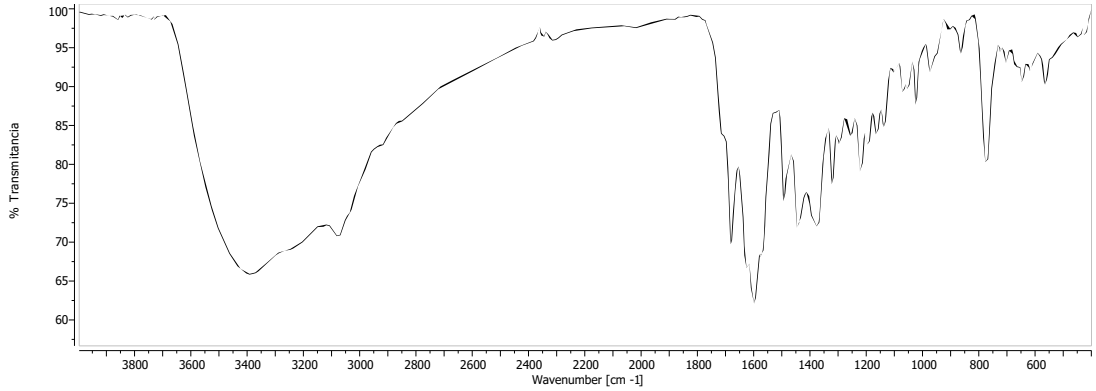
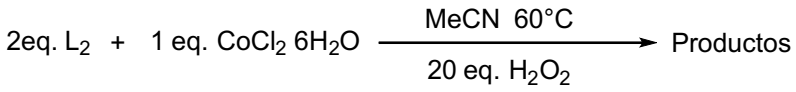


Figura 9. Espectro de IR (pastilla de KBr, 25°C) obtenido del crudo de la reacción descrita en el Esquema 6.

ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

La formación de especies de Co(III) en esta reacción fue mucho más evidente que en las reacciones con L_1 al emplear H_2O_2. En el Esquema 6 se describen las mejores condiciones y la reacción produjo un color rojizo en la solución del crudo de reacción.



Esquema 6. Reacción general de L_2 para formar complejos de cobalto empleando H_2O_2 como agente oxidante.

Su espectro de RMN de ^1H de la Figura 10, muestra señales bien definidas, consistentes con un comportamiento diamagnético. En la región aromática se observan dobletes (δ = 6.86, 7.86, 8.28 y 8.42 ppm) y tripletes (δ = 7.65 y 7.71 ppm) que pueden ser asignados con relativa facilidad al fragmento piridínico del ligante mediante experimentos de RMN bidimensionales de COSY y HSQC. El protón α de la piridina en L_2 es el más desprotegido y presenta una multiplicidad de doblete, por lo que las señales a δ = 8.6 y una de menor intensidad a 8.25 ppm, sugiere la posible formación de más de una especie en solución.

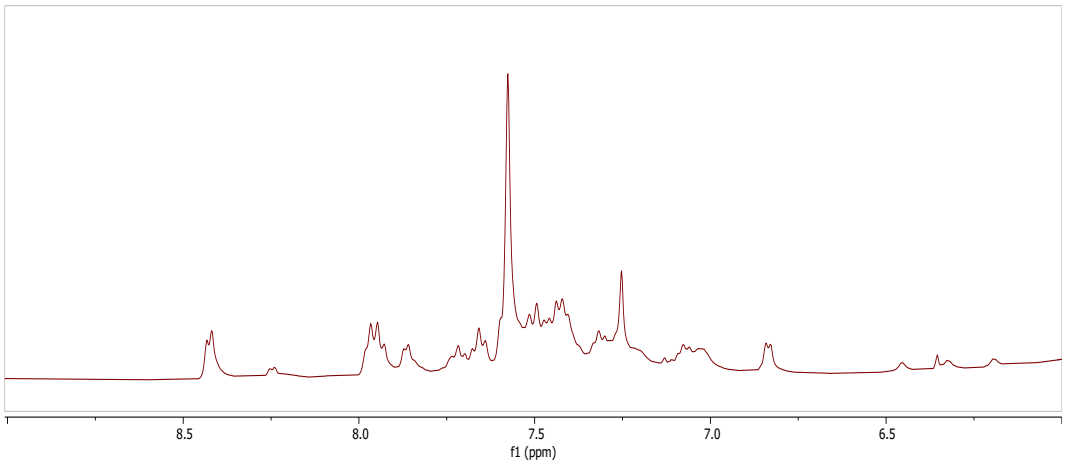


Figura 10. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, capilar de DMSO-d_6, 25°C) del crudo de la reacción descrita en el Esquema 7.

No cabe duda de que se tenga en solución ligante libre, pues el análisis de RMN de ^1H de la Figura 11, es una fracción extraída repetidas veces con éter etílico, solvente en el que L_2 es soluble, y no se observan ninguna señal relacionada con este.

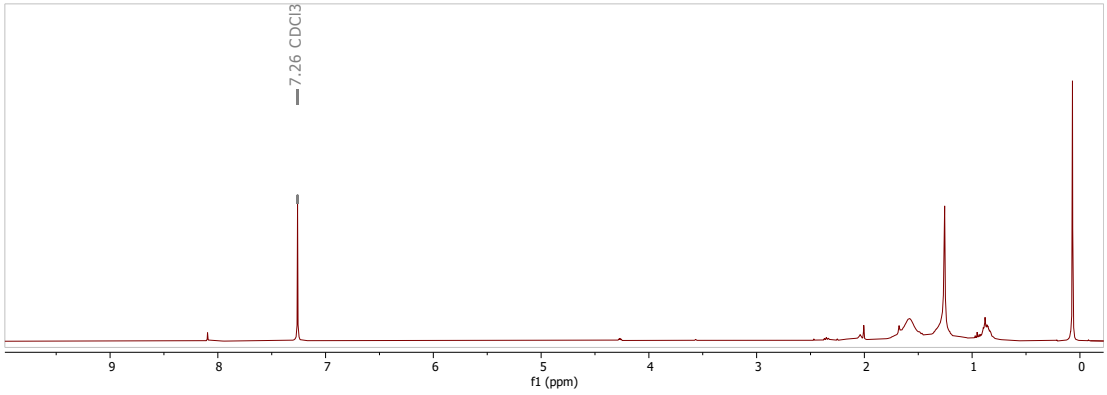


Figura 11. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C) de una fracción soluble en éter etílico de la reacción descrita en el Esquema 7 llevado a sequedad.

ISSN 2395-9797
www.jovenesenlaciencia.ugto.mx

El espectro UV-Vis (Figura 12) del crudo de la reacción muestra una banda de absorción en 527 nm, consistente con las transiciones electrónicas esperadas para complejos de Co(III) de bajo espín. Sin embargo, al incrementar la proporción de acetonitrilo, la solución cambió de una coloración roja a azul oscuro y el espectro presentó tres nuevas bandas en 589, 627 y 678 nm. Este comportamiento podría indicar que el disolvente modifica la esfera de coordinación del metal al cambiar la concentración de agua o acetonitrilo. No obstante, con la evidencia disponible no es posible establecer si el complejo diamagnético observado por RMN permanece inalterado, por lo que serán necesarios estudios adicionales para confirmar estos cambios.

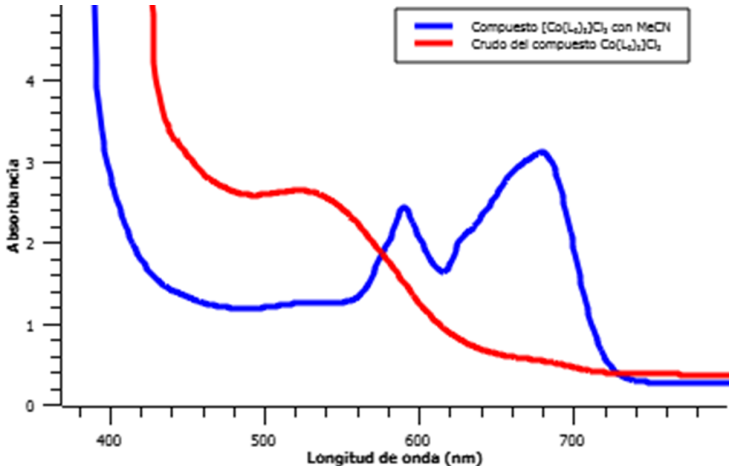


Figura 12. Espectro de UV-Vis de la reacción de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, L_2 y H_2O_2 en acetonitrilo. La línea en rojo representa el crudo de la reacción y la línea azul representa el crudo diluido con acetonitrilo.

Conclusión

Los compuestos con L_1 y L_2 que se forman empleando $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ son solubles en acetonitrilo e insolubles en éter etílico lo que está de acuerdo para que sean especies relativamente polares. Además, son compuestos higroscópicos que al exponerse al aire atrapan la humedad del ambiente y generan especies viscosas con apariencia oleosa. Independiente del ligante los complejos presentan un color verde oscuro asociado a una geometría octaédrica, es probable sufra un cambio hacia la geometría tetraédrica dado que a bajas concentraciones en acetonitrilo la solución cambia a un color azul. Es bien conocido que el complejo octaédrico de cloruro de cobalto con moléculas de agua coordinadas cambie a ion tetraclorocobaltato(II) dando un color azul en acetonitrilo por lo que una transformación similar podría estar sucediendo en la reacción estudiada con los ligantes dicetonatos.

En cuanto a los cambios de color con L_1, los complejos presentan un color verde oscuro mientras que con L_2 obtienen tonalidades rojizas en solución, por lo que estos colores son característicos de complejos de Co(III) de bajo espín. En los análisis mediante RMN bidimensional COSY (2D) de las fracciones provenientes con L_2 revelaron la presencia de tres especies diferentes en solución, lo que sugiere la presencia de diferentes complejos con distintos modos de coordinación del ligante.

Estos resultados muestran que la elección de la sal metálica y el uso de un agente oxidante constituyen factores importantes para controlar el estado de oxidación del cobalto y las características de los complejos formados. Por lo que, el trabajo proporciona información que podrá servir como base para futuras investigaciones orientadas a la elucidación estructural de los compuestos formados y sus propiedades.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dra. Rebeca Yasmín Pérez Rodríguez por las facilidades otorgadas para realizar los análisis de UV-Vis e IR en el Laboratorio de Servicios de Espectroscopía y Calorimetría de la DCNE, al Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear del Laboratorio Nacional LACAPFEM por el apoyo brindado, al técnico de laboratorio José Guadalupe Santana Hernández por proporcionar los reactivos claves empleados como KCl y H_2O_2 en este trabajo, al Dr. Gerardo González García por su apoyo en los estudios de difracción de rayos X de monocristal y a los organizadores del programa Veranos de la Ciencia UG, edición XXXI, en particular a Ana Paula Bravo, por su apoyo durante el desarrollo de este proyecto.

Referencias

1. Baran, E. J. (2018). Cobalto: un elemento crítico y estratégico. *An. Acad. Nac. Cienc. Exactas Físicas Nat*, *70*, 77-106.

2. Blackman, A. G. (2006). Cobalt: Inorganic & Coordination Chemistry. En Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry. John Wiley & Sons.

3. Roth, J. R., Lawrence, J. G., & Bobik, T. A. (1996). Cobalamin (coenzyme B12): Synthesis and biological significance. *Annual Review of Microbiology, 50*, 137–181.