

SINTESIS ESTEREOSELECTIVA DE DODECAMINO- μ - HEXOLTETRACOBALTO(III) EN PRESENCIA DE HIDRATOS DE CARBONO

GUILLERMO LARRAZABAL, SERGIO BUNEL, CARMEN IBARRA,
JOSÉ PARADA*

Departamento de Química Inorgánica y Analítica, Facultad de Ciencias Químicas y
Farmacéuticas, Universidad de Chile. Casilla 233, Santiago. jparada@ciq.uchile.

RESUMEN

La reacción entre el ion $\text{cis-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ y amoníaco en presencia de un hidrato de carbono, conduce a la formación del complejo tetranuclear de cobalto (III): $[\text{Co}_4(\text{NH}_3)_{12}(\text{OH})_6]^{6+}$ (hexol), parcialmente resuelto en una proporción que depende de la naturaleza del hidrato de carbono empleado.

ABSTRACT

Reaction between $\text{cis-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ and ammonia in aqueous solution, in the presence of a carbohydrate, leads to the formation of the tetranuclear complex of cobalt (III): $[\text{Co}_4(\text{NH}_3)_{12}(\text{OH})_6]^{6+}$ partially resolved. The degree of resolution depends on the nature of the carbohydrates used.

KEYWORDS: Cobalt (III), optical activity, carbohydrate, tetranuclear complex.

La reacción entre *cis*-diacuatetramin Co(III) y amoníaco ¹⁾ conduce a la formación del ion complejo tetranuclear dodecamino- μ -hexol-tetracobalto(III). El ordenamiento espacial de este compuesto corresponde a un ion Co(III) rodeado por seis iones OH⁻ con simetría D₃ que sirven de puentes de unión a tres iones tetramino Co(III). (Fig 1).

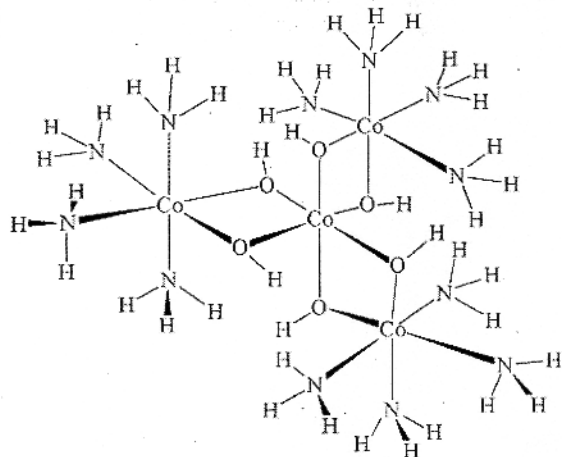


Fig. 1 Estructura del
dodecamino- μ -hexol-
tetracobalto (III) (Δ -hexol)

Este complejo tetranuclear racémico llamado simplemente hexol ha sido separado en sus isómeros ópticos D y L por distintos autores ²⁾ utilizando esencialmente tartrato de potasio y antimonio como agente de resolución.

Cuando la síntesis del hexol se realiza al mezclar 1 mmol del complejo $\text{cis-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con 0,4 mmoles de un hidrato de carbono disuelto en 13 ml de amoníaco 0,2M, se obtiene una solución de pH = 7,2. Al cabo de 24 horas se forman los primeros cristales de hexol ópticamente activos. Estos cristales son poco solubles en agua.

El complejo sintetizado, como sal del anión sulfato se encuentra, por lo tanto, parcialmente resuelto. El predominio de uno de los isómeros D o L relativos al ion Co (III) central es función del hidrato de carbono empleado como inductor de quiralidad.

La presente comunicación se enmarca dentro de la misma línea de investigación ³⁾ de complejos del cobalto con diiminas aromáticas e hidratos de carbono, donde este último forma parte de la esfera de coordinación. A diferencia de los estudios anteriores, en este caso se ha reemplazado la fenantrolina por amoníaco y el hidrato de carbono no forma parte del complejo.

La síntesis del hexol se realizó en presencia de D-glucosamina, D-manosamina, D-galactosamina y L-xilosa en la proporción ya señalada.

Los resultados de los análisis elementales del hexol obtenidos en presencia de los diferentes hidratos de carbono fueron los siguientes:

Hexol $\diamond 9\text{H}_2\text{O}$: N, 16.9 H, 6.1 S, 9.7 Co, 23.8 %. Hexol en presencia de D-glucosamina: N, 16.6 H, 6.1 S, 10.4 Co, 23.8 %. Hexol sintetizado en presencia de D-galactosamina : N, 16.6 H, 6.1 S, 10.3 Co, 23.7 %. Hexol en presencia de D-manosamina : N, 16.5 H, 6.2 S, 10.3 Co, 23.7%. Hexol en presencia de L-xilosa :

N, 16.6 H, 5.9 S, 9.8 Co, 23.8%.

El espectro de absorción del hexol en la región visible, medido con los primeros cristales obtenidos en la síntesis en presencia de los D-aminoazúcares, presenta dos bandas de absorción, una de ellas localizada en 626 nm y asignada a las transiciones electrónicas correspondiente al estado ${}^1T_{1g}$ del grupo cromóforo CoO_6 y otra a 509nm, propia del estado ${}^1T_{1g}$ del grupo cromóforo CoN_4O_2 . (Fig2).

El espectro de dicroísmo circular correspondiente muestra dos señales de signos opuestos: una a 687 nm positiva y otra a 610 negativa y de mayor intensidad (mayor De) ambas bajo la primera banda de absorción del hexol. A 509 nm se aprecia una señal positiva correspondiente a la segunda banda de absorción seguida de una señal débil y negativa a 389 nm .(Fig 2).

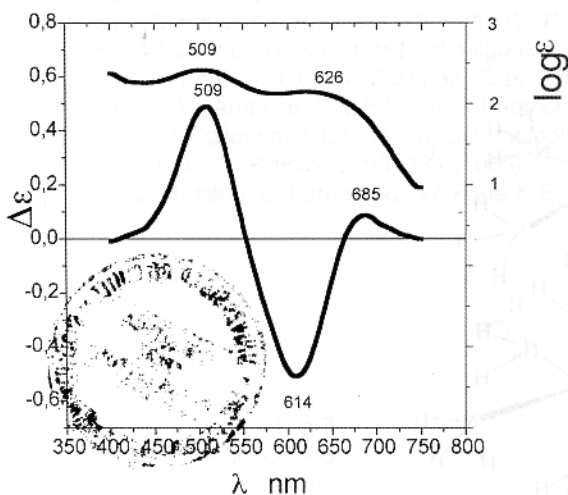


Fig. 2 Espectro de absorción y de dicroísmo del Λ -hexol sintetizado en presencia de D-galactosamina.

Para decidir en que sentido se ve favorecida la acción estereoselectiva, es necesario conocer qué isómero óptico resulta enriquecido. En este aspecto las señales de dicroísmo circular bajo las bandas de absorción del cromóforo CoO_6 entregan la información requerida. El estado ${}^1T_{1g}$ del Co(III) bajo simetría D_3 se divide en dos estados 1E y 1A_2 donde la secuencia energética es siempre ${}^1E > {}^1A_2$, el estado 1E es dominante en el sentido que su fuerza rotatoria, reflejada en la magnitud del dicroísmo circular es mayor que la del estado A_2 .

Se ha encontrado que la transición ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ en los compuestos trigonales de Co(III) tales como $[\text{Co(ox)}_3]^{3-}$ y $[\text{Co(acac)}_3]$ que corresponden al cromóforo CoO_6 presenta un efecto Cotton positivo, en tanto que la transición ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ un efecto Cotton negativo cuando el complejo trisquelado de Co(III) tiene la configuración L ⁵⁾

Resulta así que es posible asignar la configuración D predominante en los cristales del hexol a la forma de sulfato obtenidos en presencia de D-aminoazúcar, en tanto que predomina la configuración L en aquellos obtenidos en presencia de L-xilosa.

Tomando como referencia el valor de dicroísmo circular del hexol completamente resuelto⁴⁾, es posible calcular en qué porcentaje cada aminoazúcar favorece la formación del isómero D en la síntesis respectiva. Con D-glucosamina 15,9%, D-manosamina 5,6%, D-galactosamina 3,3%, en tanto que la L-xilosa lo hace en 1,4%.

Dos hechos experimentales pueden orientar la causa de este comportamiento estereoselectivo de los hidratos de carbono. Se ha observado que al introducir cristales de sulfato de hexol racémico en una solución que contiene un aminoazúcar, por ejemplo D-galactosamina, se solubiliza el isómero L, lo que se aprecia a través del espectro de dicroísmo circular de la solución. Por otra parte, si se deja en reposo la solución que queda después de separar los cristales de sulfato de hexol enriquecidos con el isómero D por la acción en este caso de la D-glucosamina, se obtiene una segunda porción de cristales de la sal del hexol enriquecidas con el isómero L.

De esta manera es posible proponer que existe una asociación entre uno de los isómeros ópticos del hexol, en este caso el isómero L con la D-glucosamina o en general con los D-aminoazúcares los que permanecerán en solución, en tanto que el hexol que cristaliza contendrá una mayor proporción del isómero D. Con la L-xilosa ocurriría un proceso contrario al anterior.

La asociación entre un isómero óptico del complejo con el hidrato de carbono podría entenderse como una asociación estereoselectiva de carácter puente de hidrógeno entre los OH^- del hidrato de carbono y los átomos de hidrógeno de los puentes OH del hexol, cuya disposición espacial es helicoidal, de acuerdo con datos cristalográficos⁶⁾ y los correspondientes modelos moleculares construidos a escala.

En general se encuentra una relación entre la estereoselectividad y la serie D o L a la cual pertenece el hidrato de carbono, dando quiralidades opuestas, un hidrato de carbono de la serie D da de preferencia una configuración D y su homólogo de la serie L da la configuración Λ ³⁾.



	Isómero predominante	Dicroísmo circular			% de resolución
		l (nm)	De (M ⁻¹ cm ⁻¹)		
D-glucosamina	Δ	A ₂	687	+0,378	15,9
	Δ	E	610	-2,15	
D-galactosamina	Δ	A ₂	685	+ 0,068	3,3
		E	614	-0,45	
D-manosamina	Δ	A ₂	684	+0,12	5,6
		E	612	-0,76	
L-xilosa	Λ	A ₂	681	-0,059	1,4
		E	605	+0,19	

BIBLIOGRAFIA

1. A. M. Greenaway y R.J. Lancashire. *J.Chem.Ed.* **59**, 419 (1982),
2. J. Sotofte y E.Bang. *Acta.Chem.Scand.* **25** , 1164 (1971).
3. a) J.Parada, S.Bunel, C.Ibarra, C.A.Bunton y N. D.Gillit. *Polyhedron* **20**, 2223 (2001).
b) S.Bunel,C.Ibarra, J.Parada, E. Moraga, A. Blaskó, y C.A.Bunton. *Carbohydr. Res.* **312**, 191 (1998).
c) J.Parada, S.Bunel, C.Ibarra, G.Larrazábal, N.Gillit, C.A.Bunton y E. Moraga. *Carbohydr. Res.* **329**, 195 (2000).
4. a) S.F.Mason y J.W.Wood.*Chem.Commun.* 209 (1967). b) K.Tomikatsu y Y.Shimura. *Bull.Chem.Soc Japan.* **52**, 1648 (1979).
5. a) R.D.Peacock. y B.Stewart. *Coord.Chem Rev.* **46**,129 (1982).
b) N.C. Moucharafich. P.G.Eller, J.A..Bertrand, y D. J. Royer. *Inorg. Chem.* **17**,1220 (1978).
6. D. A. Dixon, R. E. Marsh y W. P. Schaefer. *Acta Cryst. B* **34**, 807(1978).



Fig. 12. Dicroísmo circular y de rotación óptica del hexol sintetizado en presencia de un hidrato de carbono.