

00572  
1



Universidad Nacional Autónoma de México

1  
lej.

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

SINTESIS, CARACTERIZACION Y CONSTANTES DE  
ESTABILIDAD DE COMPLEJOS MIXTOS DE Cu(II)

EJEMPLAR UNICO

T E S I S

Que para obtener el grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS

(Química Inorgánica)

Presenta la Química:

LAURA MARIA GASQUE SILVA

México, D. F.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA

El tema de este trabajo (tesis) ha sido propuesto por la Dra. Lena Ruiz A., quien será responsable de la calidad, originalidad y presentación escrita del mismo, y cuya firma aparece a continuación.

*Lena Ruiz A.*

Jurado asignado según el tema:

Presidente : Dr. Alain Queré Thorent  
1<sup>er</sup> vocal : Dr. Andoni Garritz Ruiz  
Secretario : Dra. Noráh Barba Behrens  
Suplente : M.en C. Rafael Moreno Esparza  
Suplente : M.en C. Diana Cruz Valverde

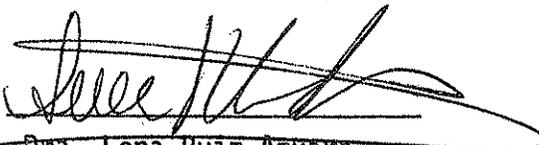
Sitio donde se realizó el trabajo

Departamento de Química Inorgánica  
División de Estudios de Posgrado  
Facultad de Química  
U.N.A.M.

Sustentante :

  
Laura María Gasque Silva

Asesor del tema :

  
Dra. Lená Ruiz Azuara

A Lena y a Rosibel, que han creído en mí

## AGRADECIMIENTOS.

Quiero agradecer al Dr. Alain Queré toda la ayuda que me brindó durante la realización de este trabajo, desde su valiosa asesoría hasta el préstamo de equipo.

También quiero dar las gracias a todos los compañeros del Depto. de Química Inorgánica de la D.E.Pg con quienes compartí todas las penas y alegrías de este trabajo durante tanto tiempo. Gracias pues a Rodolfo Acevedo, Juan Carlos Flores, Roberto Salcedo, Diana Cruz, José Antonio Chamiso ( con "s"), Rosibel Gadea, Hugo Torrens, y, de manera muy especial, a Rafael Moreno y a Guillermo Mendoza.

Y por último, pero de ninguna manera en último lugar, gracias a Raúl Varela por su asesoría en computación, y por todo lo demás también. Sobre todo por todo lo demás.

## C O N T E N I D O

0.-	RESUMEN	
I.-	ANTECEDENTES	
A.-	Quelatos en sistemas vivos. . . . .	1
B.-	Estabilidad en compuestos de coordinación. . . . .	3
II.-	SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS MIXTOS	
A.-	Método de síntesis. . . . .	24
B.-	Caracterización de los compuestos. Discusión. . . . .	26
C.-	Parte experimental. . . . .	41
III.-	DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD	
A.-	Caracterización del sistema. . . . .	43
B.-	Elección del método . . . . .	52
C.-	Planteo de la hipótesis. . . . .	60
D.-	Método para la determinación de las constantes . . . . .	62
E.-	Resultados y discusión . . . . .	67
F.-	Parte experimental . . . . .	71
IV.-	CONCLUSIONES . . . . .	73
	Abreviaturas . . . . .	75
	Bibliografía . . . . .	76

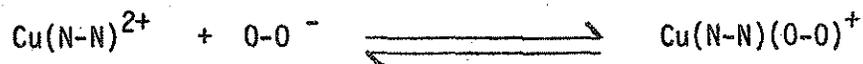
## RESUMEN

Sabiendo que algunos complejos quelatos mixtos han presentado actividad biológica como antibacterianos, antitumorales o virostáticos, se pretende poder llegar a relacionar su actividad biológica con parámetros fisicoquímicos factibles de ser medidos. Con el presente trabajo se inicia la determinación de constantes de estabilidad de esta clase de compuestos con el estudio de complejos del tipo  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{O-O})]^+$  donde N-N es un diimina aromática y O-O puede ser el ion acetilacetato o el ion salicilaldehidato.

En el primer capítulo se hace mención de la importancia de los complejos mixtos en sistemas biológicos y se revisan los factores que influyen en la estabilidad de los complejos de coordinación, haciendo especial énfasis en los complejos mixtos.

En el segundo capítulo se describe la síntesis de nueve compuestos de este tipo y su caracterización mediante análisis elemental, conductividad eléctrica molar, momento magnético y espectroscopía electrónica y vibracional.

En el tercer capítulo se presentan primero estudios mediante los cuales se va a postular un modelo que describe el comportamiento de estos compuestos en disolución acuosa. A continuación se describe el método experimental y de cálculo por medio del cual se determinaron las constantes de equilibrio para la reacción:



para finalmente presentar y discutir los valores obtenidos.

Por último, en el cuarto capítulo, se plantean las conclusiones obtenidas en este trabajo en cuanto a la estabilidad de estos compuestos y la posible trascendencia de ésta en su actividad biológica.

## I. ANTECEDENTES

### A. QUELATOS EN SISTEMAS VIVOS

La relativamente reciente rama de la química que se ha denominado Bioinorgánica, estudia la interacción de los iones metálicos en los sistemas vivos desde diferentes puntos de vista, como pueden ser: (1,2)

- 1° Estudio de las interacciones metal-biomolécula.
- 2° Estudio de compuestos modelo que semejan en algo el comportamiento de las biomoléculas de interés.
- 3° Estudio del efecto que tiene sobre algún sistema vivo la introducción de algún agente ajeno como puede ser un ion metálico, un ligante o un compuesto de coordinación.

Sea cual fuere el enfoque que se elija para el estudio de la interacción de los metales con los sistemas vivos, uno de los parámetros más determinantes para la importancia de esta interacción es, justamente, el de la estabilidad de los complejos formados.

En estudios recientes sobre la composición de fluidos fisiológicos, (3) se ha encontrado que los iones metálicos presentes en estos sistemas, se encuentran en gran proporción formando complejos mixtos.\* Esto es fácil de comprender si se piensa que en dichos fluidos, la cantidad y diversidad de ligantes potenciales es muy grande, lo que causa que los complejos mixtos sean más favorecidos que los simples, por razones puramente estadísticas.

\* Por "complejo mixto" deberá entenderse un compuesto de coordinación con dos o más ligantes diferentes, excluyendo al disolvente.

Se sabe también que, en muchos casos, la acción enzimática depende de un paso en el que el complejo enzima -sustrato se forma, precisamente dando lugar a lo que podríamos llamar un complejo mixto.<sup>(4)</sup>

Además, en los estudios realizados sobre la acción de complejos antivirales, antibacterianos o antitumorales, se ha llegado a concluir que los complejos mixtos suelen ser más activos que los sencillos.<sup>(5)</sup>

Por éstas y muchas otras razones es que los complejos mixtos son de importancia en la Bioinorgánica, y si como se dijo antes, la estabilidad de un compuesto puede dar luz sobre la naturaleza de su interacción, es muy deseable poder determinar las constantes de estabilidad de complejos de este tipo.

## B. ESTABILIDAD EN COMPUESTOS DE COORDINACION

En la formación de un compuesto de coordinación intervienen factores termodinámicos y cinéticos. Para que se forme un compuesto, es necesario que se satisfagan las dos siguientes condiciones: (Figura 1)

- a).- La energía libre de los productos debe ser menor que la de los reactivos (condición termodinámica).
- b).- Debe existir un mecanismo de reacción con una energía de activación suficientemente baja para que la reacción de formación se lleve a cabo a una velocidad apreciable (condición cinética).

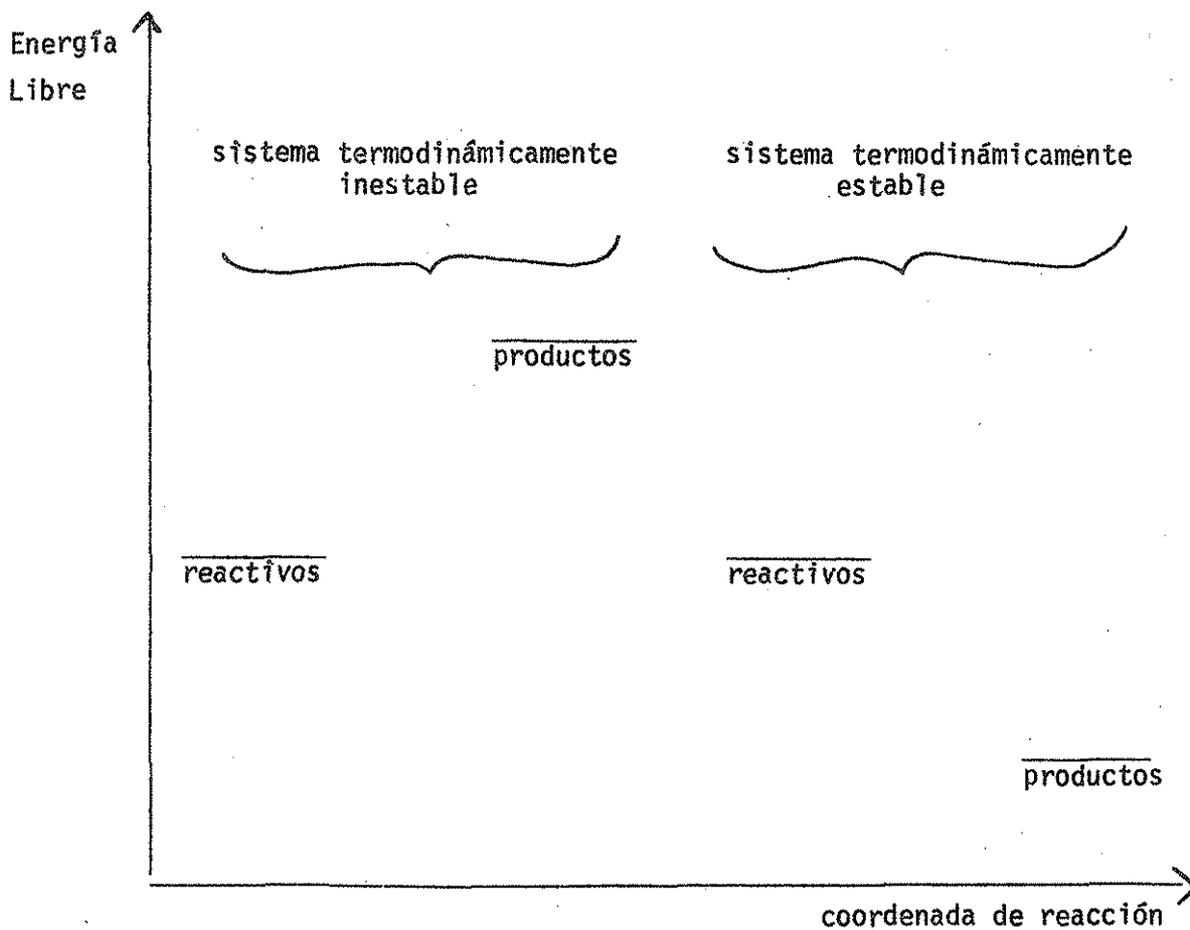
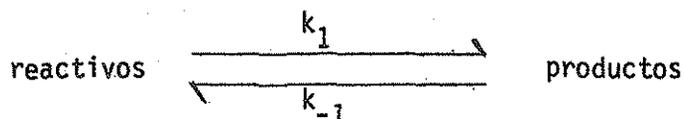


Figura 1. Relación entre la energía libre y la estabilidad termodinámica

La estabilidad de un compuesto de coordinación suele medirse por medio de las llamadas constantes de estabilidad o de formación, que se definen a continuación:

Si se tiene el siguiente sistema:



donde  $k_1$  es la constante de velocidad de la reacción de formación de los productos y  $k_{-1}$  es la constante de velocidad de la reacción de regreso, la velocidad de la reacción que procede hacia la derecha está dada por:

$$- \frac{d(\text{reactivos})}{dt} = k_1 (\text{reactivos})$$

y la velocidad con que procede la reacción hacia la izquierda es:

$$\frac{d(\text{reactivos})}{dt} = k_{-1} (\text{productos})$$

donde  $(\text{reactivos})$  y  $(\text{productos})$  se refieren a la concentración o actividad de las especies involucradas.

En el equilibrio ambas velocidades se igualan, tenemos entonces que

$$k_1 (\text{reactivos}) = k_{-1} (\text{productos})$$

y

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{(\text{productos})}{(\text{reactivos})} = K \quad (\text{para una temperatura dada})$$

En donde a  $K$  se le conoce como la constante de equilibrio, y cuando la reacción en cuestión es la de formación de un compuesto de coordinación,

a esta constante suele llamarse constante de estabilidad o de formación.

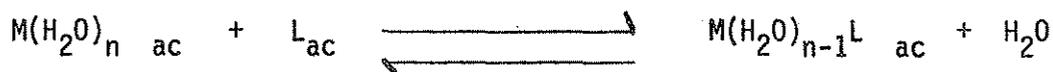
Esta constante está relacionada con las funciones termodinámicas según las ecuaciones siguientes:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

de modo que a la magnitud de una constante de estabilidad contribuyen tanto factores entálpicos como entrópicos.

Para una reacción del tipo



donde el subíndice ac indica que las especies se encuentran en disolución acuosa, es posible considerar que los cambios en entalpía y entropía provienen principalmente de dos fuentes: la solvatación de todas las especies presentes y la ruptura y formación de enlaces.

#### 1.- Términos de solvatación.

En la reacción anterior los cambios de solvatación involucrados son la desolvatación de las especies de la izquierda y la solvatación de la nueva especie formada a la derecha. Este proceso de solvatación y desolvatación dará origen tanto a un término entálpico  $\Delta H_{\text{solv}}$ , como a uno entrópico  $\Delta S_{\text{solv}}$ . Estudios termodinámicos de la interacción ion-disolvente muestran que  $\Delta H_{\text{solv}}$  es proporcional a  $\Delta S_{\text{solv}}$ , esto es  $\Delta H_{\text{solv}} = \lambda \Delta S_{\text{solv}}$ , por lo que, en una primera aproximación, los términos entálpicos y entrópicos se oponen uno al otro, resultando así posible despreciar su efecto sobre la energía libre global de

La reacción, aunque deben tenerse en cuenta al considerar la  $\Delta H$  global o la  $\Delta S$  global. (6)

## 2.- Términos de enlace

Los términos de enlace surgen de interacciones metal-disolvente y metal-ligante. La energía de enlace resultante es una consecuencia de la participación de factores estéricos y electrónicos. Es claro que entre más voluminoso sea un ligante, mayor será la oposición que experimentará por parte de los otros ligantes presentes rodeando al ion metálico y por lo tanto la entalpía de formación será menos negativa. Los efectos electrónicos pueden dividirse a groso modo en: a).- efectos debidos a la formación de enlaces  $\sigma$  b).- efectos debidos a la formación de enlaces  $\pi$  y c).- efectos de campo cristalino, en el caso de metales de transición.

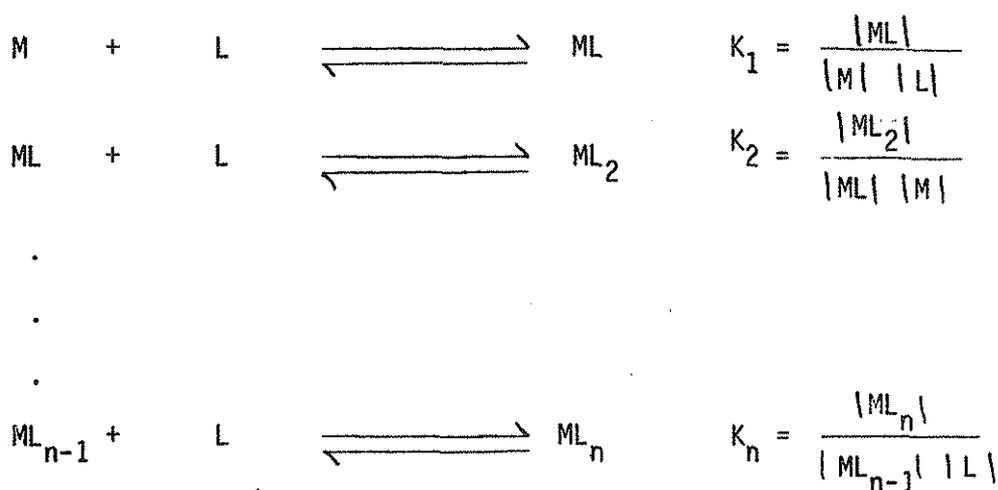
Entre mayor sea la capacidad donadora  $\sigma$  (es decir, la basicidad) del ligante, mayor será la fuerza del enlace  $\sigma$  metal ligante. Similarmente, a mayor capacidad de aceptación  $\sigma$  del ion metálico, se formarán complejos más estables. Esta capacidad de aceptación se favorece con un alto estado de oxidación en el metal y una mayor carga positiva en el complejo.

La retrodonación de densidad electrónica del metal a orbitales vacíos de simetría apropiada en el ligante, también favorece las entalpías de formación más negativas. Esta posibilidad de retrodonación es independiente de la basicidad del ligante o de la acidez del ion metálico y depende únicamente de la disponibilidad de orbitales apropiados en el ligante.

Por último, para un metal de transición, es importante considerar si el ligante en cuestión es de campo fuerte o débil y/o si existe la posibi-

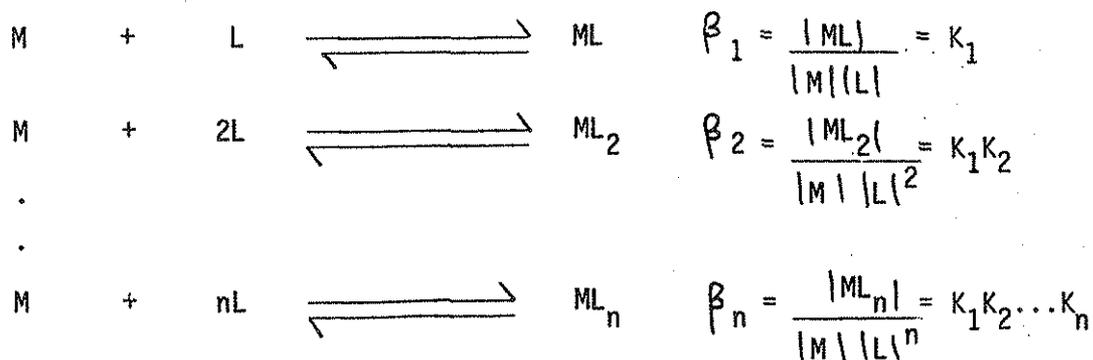
bilidad de formar complejos de alto o bajo espín, ya que la energía de estabilización de campo cristalino es otro factor que contribuye a la entalpía de formación.

Cuando interaccionan un metal M y un ligante L, en la mayoría de los casos existe la posibilidad de formación de más de un complejo. En estos casos las constantes de estabilidad se definen como sigue: (las cargas se omiten por simplicidad)



en donde a  $K_1, K_2, \dots, K_n$  se les conoce como constantes sucesivas.

O bien:



y a las  $\beta$  se les conoce como constantes globales.

Es interesante analizar cómo se comportan las constantes sucesivas, pues son una medida de qué tan favorecida se encuentra la formación de un complejo dado cuando el ion metálico está parcialmente acomplejado. En general  $K_1 > K_2 > K_3$ , debido sencillamente a motivos estadísticos, ya que un ligante tiene una mayor probabilidad de unirse a un ion metálico que tiene libres todas sus posiciones de coordinación que a uno que tenga ocupadas algunas de éstas. Sin embargo, existen muchos casos en los que la secuencia no va en ese orden, siendo necesario analizar cada caso en particular para explicar la anomalía.

Para poder predecir qué iones metálicos formarán complejos más estables con qué ligantes y explicar por qué razones, se han venido realizando esfuerzos para clasificar a los iones metálicos y a los ligantes, una vez que se han empezado a generar datos experimentales cuantitativos acerca de la estabilidad de un gran número de compuestos.

El primero de estos intentos es lo que se conoce como la serie de Irving-Williams<sup>(7)</sup> que señala que para ligantes por arriba del agua en la serie espectroquímica, la estabilidad de los complejos con un ligante dado variará en el orden  $Mn^{II} < Fe^{II} < Co^{II} < Ni^{II} < Cu^{II} > Zn^{II}$ . Esta serie refleja los cambios en los calores de formación a lo largo de la serie (Tabla 1) que se ven afectados por: a).- el poder polarizante de los cationes que va como  $Z^*/r$  ( $Z^*$  = carga nuclear efectiva del catión y  $r$  = radio iónico) y b).- la energía de estabilización de campo cristalino.

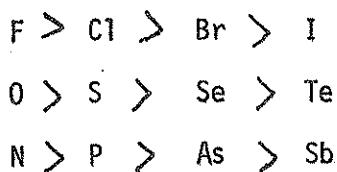
Posteriormente, Chatt, Ahlrand y Davies<sup>(8)</sup>, examinando una gran cantidad de datos de energía libre, sugirieron la separación de los iones metálicos en dos categorías: metales clase "a" y metales clase "b". El grupo

Tabla 1.- Datos termodinámicos a 25°C para el equilibrio  
 $M(H_2O)_6^{2+} + en \rightleftharpoons M(en)(H_2O)_4^{2+} + 2H_2O$  (9,10)

$M^{2+}$	$\Delta G$ (KJ/mol)	$\Delta H$ (KJ/mol)	$T\Delta S$ (KJ/mol)	$Z^*/r$
Mn	-15.7	-11.7	+4.0	0.069
Fe	-24.7	-21.7	3.5	0.083
Co	-33.9	-28.9	5.0	0.087
Ni	-44.1	-37.2	6.9	0.091
Cu	-61.2	-54.5	6.7	0.094
Zn	-33.1	-27.8	5.3	0.101

de los metales de la clase "a" se constituyó con los iones metálicos que forman compuestos más estables con ligantes en los que el átomo donador es del segundo período de la tabla periódica (N,O,F) que con ligantes cuyos átomos donadores están en el tercer período (P,S,Cl,). Los metales de la clase "b" son entonces aquéllos que forman compuestos más estables con estos últimos ligantes. Se creó también una categoría a la que se le llama "intermedia".

Los metales de la clase "a" muestran las siguientes tendencias de estabilidad según el donador:



mientras que en los metales de clase "b" las tendencias son:

F < Cl < Br < I

O < S < Se < Te

N < P < As < Sb

Los metales que se encuentran en la clase "b" son:

Rh Pd Ag

Ir Pt Au Hg

Los metales de la clase "intermedia" son:

Cr Mn Fe Co Ni Cu

Mo Tc Ru Cd

W Re Os Tl Pb Po

quedando entonces en la clase "a" los restantes metales de la tabla periódica, junto con el protón. Es debido a esto, que muchos autores han logrado demostrar que existe una estrecha relación entre los pKas de los ligantes y la estabilidad de los complejos de estos ligantes con metales de la clase "a" y con los intermedios.

Debe aclararse que esta clasificación es puramente empírica y que el carácter "b" sólo se manifiesta en disolventes muy polares como el agua. En disolventes menos polares el carácter "b" se vuelve menos pronunciado y en fase gaseosa todos los iones metálicos exhiben comportamiento tipo "a".

Este comportamiento de clase "a" en fase gaseosa puede explicarse utilizando un modelo totalmente iónico o uno totalmente covalente. En un enlace iónico, a menor tamaño del anión, mayor será la interacción electrostática, y en el enlace covalente se argumenta que si los átomos involucrados

son más pequeños, mayor será la densidad electrónica de los orbitales responsables del enlace, y más efectiva será la sobreposición, fortaleciendo al enlace.

Uno de estos intentos de clasificar a metales y ligantes para poder predecir su comportamiento químico, es el desarrollado por R.G.Pearson (11) y que se conoce como el "Principio de ácidos y bases duros y blandos", que se expondrá muy brevemente a continuación:

Si se considera la reacción entre un ácido de Lewis y una base de Lewis:



podría esperarse que la constante de equilibrio estuviera dada por una ecuación del tipo:

$$\log K = S_a S_b$$

donde  $S_a$  y  $S_b$  sean factores que cuantifiquen la fuerza del ácido y de la base respectivamente. Sin embargo, cuando se prueba una serie de bases contra una serie de ácidos, se encuentra que la fuerza de las bases depende del ácido de referencia. Ante esta inconveniencia, se propone una ecuación de cuatro parámetros, del tipo:

$$\log K = S_a S_b + \sigma_a \sigma_b \quad (1)$$

en donde  $\sigma$  es un parámetro que mide una propiedad independiente de la fuerza, a la que se ha llamado "blandura". Los valores de los parámetros se fijan de la siguiente manera: 1.- Se mide  $K$ , 2.- Se fija arbitrariamente en cero el valor de  $\sigma$  para el protón, lo cual es razonable, pues  $\sigma$  está relacionada con la polarizabilidad de la especie, y 3.- Se fija arbitrariamente en 1.0 la fuerza intrínseca del protón ( $S_H$ ). De esta manera, se pueden determinar valores de  $\sigma$  para una serie de ácidos y bases. Estos valores sugieren que las especies poco polarizables, a las que se les llama "duras", dan valores

bajos de  $\sigma$ , mientras que las especies más polarizables, a las que se les llama "blandas", dan valores mayores para  $\sigma$ . Observando los ácidos que quedan clasificados como "duros" y los que quedan clasificados como "blandos", se encuentra que hay otras características aparte de la polarizabilidad, que pueden asociarse con la "dureza" o la "blandura".

En la Tabla 2 pueden encontrarse algunos ácidos y bases clasificados según este criterio. En la Tabla 3 se señalan las características que acompañan a cada tipo de especie y puede verse que es posible relacionar a la dureza con el carácter "a" que se mencionó anteriormente, y a la blandura con el carácter "b". Es interesante notar también que muchos de los iones metálicos clasificados como intermedios exhiben un comportamiento más duro en los estados de oxidación más altos y un comportamiento más blando en los estados de oxidación más bajos.

El Principio de Ácidos y Bases Duros y Blandos enunciado originalmente por Pearson dice: "Los ácidos duros prefieren unirse a bases duras y los ácidos blandos prefieren unirse a bases blandas. Las interacciones duro-blando tienden a ser débiles". Este principio da una idea cualitativa de lo que pasa cuando se enfrentan un ácido y una base. Desafortunadamente, la ecuación (1) no es ni lejanamente exacta para poder predecir de manera precisa lo que sucede, ya que en la reacción entre un ácido y una base están involucrados muchos más factores que los que se consideran en ella. Una de las dificultades se conoce con el nombre de simbiosis. Mediante este proceso de simbiosis, un ácido intermedio unido a una base dura puede volverse más duro, o bien un ácido intermedio puede volverse más blando si está unido a una base blanda<sup>(13)</sup>

Este fenómeno de simbiosis puede ser particularmente importante en los sistemas biológicos, en los que la mayoría de los metales de importancia

Tabla 2. Acidos y Bases Duros y Blandos. \*

ACIDOS	
Duros	Blandos
$H^+$ , $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ $Be^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Mn^{2+}$  $Al^{3+}$ , $Sc^{3+}$ , $Ga^{3+}$ , $In^{3+}$ , $La^{3+}$ $N^{3+}$ , $Cl^{3+}$ , $Gd^{3+}$ , $Lu^{3+}$ $Cr^{3+}$ , $Co^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $As^{3+}$ , $CH_3Sn^{3+}$ $Si^{4+}$ , $Ti^{4+}$ , $Zr^{4+}$ , $Th^{4+}$ , $U^{4+}$ $Pu^{4+}$ , $Ce^{3+}$ , $Hf^{4+}$ , $WO^{4+}$ , $Sn^{4+}$ $UO_2^{2+}$ , $(CH_3)_3Sn^{2+}$ , $VO^{2+}$ , $MoO^{3+}$ $BeMe_2$ , $BF_3$ , $B(OR)_3$ $Al(CH_3)_3$ , $AlCl_3$ , $AlH_3$ $RPO_2^+$ , $ROPO_2^+$ $RSO_2^+$ , $ROSO_2^+$ , $SO_3$ $I^{7+}$ , $I^{5+}$ , $Cl^{7+}$ , $Cr^{6+}$ $RCO^+$ , $CO_2$ , $NC^+$ HX (moléculas formadoras de puentes de hidrógeno)	$Cu^+$ , $Ag^+$ , $Au^+$ , $Tl^+$ , $Hg^+$ $Pd^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Pt^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $CH_3Hg^+$ $Co(CN)_5^{2-}$ , $Pt^{4+}$ , $Te^{4+}$ $Tl^{3+}$ , $Tl(CH_3)_3$ , $BH_3$ , $Ga(CH_3)_3$ $GaCl_3$ , $GaI_3$ , $InCl_3$ $RS^+$ , $RSe^+$ , $RTe^+$ $I^+$ , $Br^+$ , $OH^+$ , $RO^+$  $I_2$ , $Br_2$ , $ICN$ , etc trinitrobenceno cloraniilo, quinonas tetraciano etileno $O$ , $Cl$ , $Br$ , $I$ , $N$ , $RO^\circ$ , $RO_2^\circ$ $M^\circ$ (átomos metálicos)  $CH_2$ , carbenos
Intermedios	
$Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Sn^{2+}$ , $Sb^{3+}$ , $Bi^{3+}$ , $Rh^{3+}$ , $Ir^{3+}$ , $B(CH_3)_3$ , $SO_2$ $NO^+$ , $Ru^{2+}$ , $Os^{2+}$ , $R_3C^+$ , $C_6H_5^+$ , $GaH_3$	

Tabla 2. (Continuación)

BASES **	
Duras	Blandas
$H_2O, OH^-, F^-$ $CH_3COO^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}$ $Cl^-, CO_3^{2-}, ClO_4^-, NO_3^-$ $ROH, RO^-, R_2O$ $NH_3, RNH_2, N_2H_4$	$R_2S, RSH, RS^-$ $I^-, SCN^-, S_2O_3^{2-}$ $R_3P, R_3As, (RO)_3P$ $CN^-, RNC, CO$ $C_2H_4, C_6H_6$ $H^-, R^-$
Intermedias	
$C_6H_5NH_2, C_5H_5N, N_3^-, Br^-, NO_2^-, SO_3^{2-}, N_2$	

\* De Pearson, R.G. J.Chem.Ed., 45,581,(1968)

\*\* R= alquilo o arilo

Tabla 3

PROPIEDADES DE LOS ACIDOS Y BASES DUROS Y BLANDOS.		
Acidos (Aceptores de electrones)		
Propiedad	Duro	Blando
Polarizabilidad	baja	alta
Electropositividad	alta	baja
Edo. de oxidación	alto	bajo
Tamaño	pequeño	grande
Tipo de enlace asociado con él	iónico, electrostático	covalente, II
Electrones externos	pocos y no fácilmente excitables	varios y fácilmente excitables
Bases (Donadores de electrones)		
Polarizabilidad	baja	alta
Electronegatividad	alta	baja
Carga negativa	alta	baja
Tamaño	pequeño	grande
Tipo de enlace asociado con ella	iónico, electrostático	covalente II
Orbitales vacíos disponibles	de alta energía, inaccesibles	de baja energía, accesibles

son de carácter intermedio, el cual puede modificarse según el entorno en el que se encuentre el metal. Por ejemplo el  $Zn^{2+}$  en disolución acuosa muestra una preferencia por los halogenuros que va en el orden  $F > Cl > Br > I$ , mientras que en la anhidrasa carbónica, en la que el Zn se encuentra coordinado a los grupos blandos de imidazol de la histidina, la preferencia va  $I > Br > Cl > F$ .

Las interacciones ácido-base, y en particular el fenómeno de simbiosis, se ilustran en la figura 2.

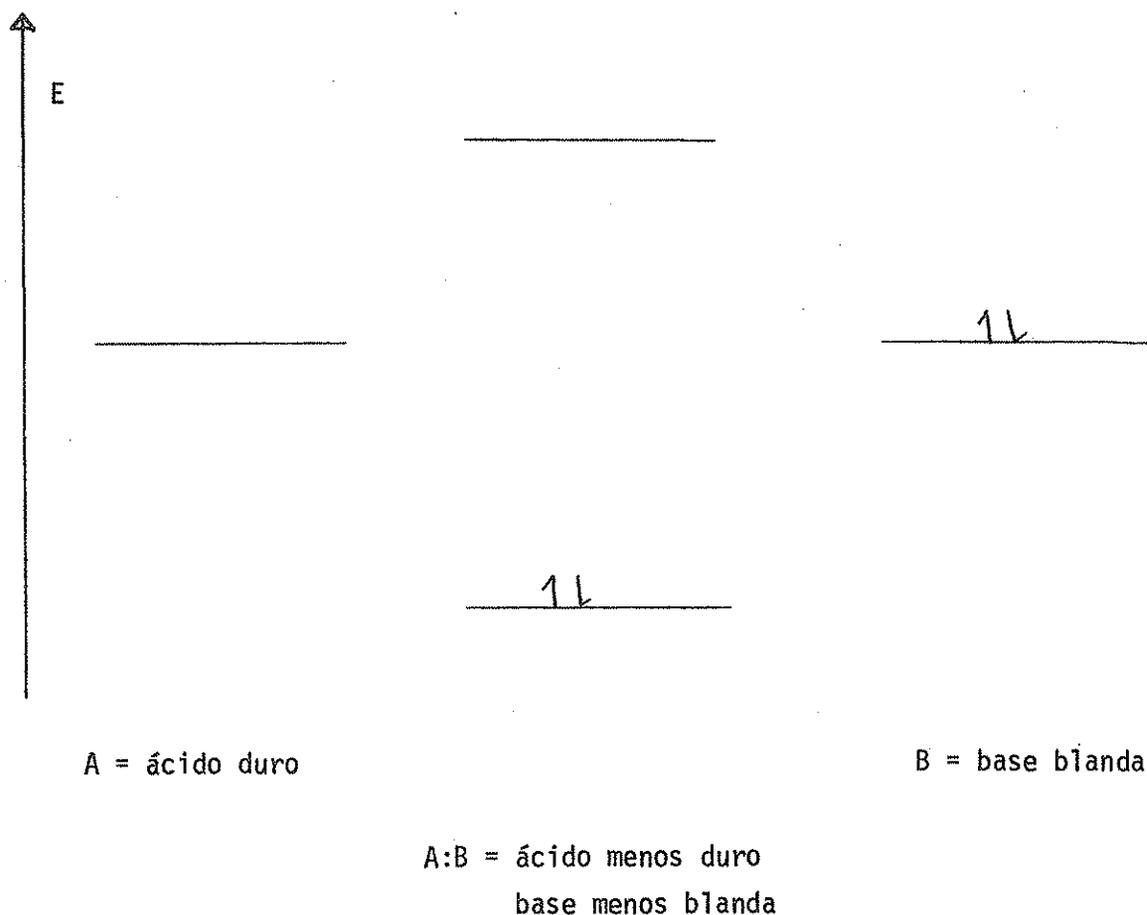


Figura 2. Interacciones ácido-base . Simbiosis.

## El Efecto Quelato

El efecto quelato se manifiesta experimentalmente como la preferencia que tienen los iones metálicos por coordinarse con ligantes polidentados que con ligantes monodentados si con ambos puede formar enlaces de la misma fuerza.

Es muy conocida la reacción:



en la que el equilibrio se desplaza hacia la derecha para todos los iones metálicos.

Este efecto ha sido ampliamente explotado en Química Analítica y en Medicina para atrapar de manera muy cuantitativa a algún ion metálico.

Para poder determinar los orígenes del efecto quelato, es necesario analizar por separado los cambios de entalpía y entropía que ocurren durante la reacción.

i).- Contribuciones entálpicas al efecto quelato.

a).- Repulsión entre ligantes. Cuando dos ligantes, ya sean neutros o cargados, se acercan a un mismo ion metálico, se repelen entre sí por fuerzas electrostáticas, dando origen a un término entálpico desfavorable en la formación del complejo. Con un ligante quelato, esta repulsión ha sido vencida desde su misma síntesis<sup>(12)</sup>.

b).- Distorsión del ligante. Al unirse el metal, los ángulos de enlace del ligante quelato generalmente se alejan un poco de lo ideal, lo que da origen a un cambio desfavorable de entalpía comparado con la formación de complejos entre el metal y ligantes monodentados. Entre más rígido sea el quelato,

mayor será este término entálpico desfavorable, a menos que la "mordida" del ligante sea del tamaño ideal para ese metal. Este término, como se sabe, tiene un mínimo para los anillos de cinco o seis miembros.

c).- E.E.C.C. (Energía de estabilización de campo cristalino). Un ligante quelato genera un mayor desdoblamiento del campo cristalino que un par de ligantes monodentados similares<sup>(14)</sup>. debido a esta situación, en la formación de complejos quelatados existe un factor entálpico favorable en comparación con la formación de complejos con ligantes monodentados.

ii).- Contribuciones entrópicas al efecto quelato.

a).- Estadística. Existe un factor estadístico que desfavorece la formación de complejos quelatos con respecto a la formación de complejos con ligantes monodentados debido sencillamente a que para el ligante quelato no se encuentran disponibles todos los sitios de coordinación, ya que en la inmensa mayoría de ligantes quelatos, los átomos donadores están restringidos a entrar en posiciones cis dentro de la esfera de coordinación.

b).- Actividad. Schwarzenbach<sup>(15)</sup> considera que la formación de un complejo quelato se da en dos pasos, coordinándose primero uno de los átomos donadores y después el otro. La probabilidad de coordinación de este segundo átomo donador será proporcional a su concentración efectiva local alrededor del ion metálico. A gran dilución, ésta será mucho mayor que la concentración normal de ligante, ya que este segundo átomo donador se encuentra restringido a un volumen relativamente muy pequeño. Es claro que este efecto disminuya al aumentar la longitud de la cadena, ya que al crecer ésta, aumenta el volumen en el cual se encuentra restringido el segundo átomo donador, disminuyendo su concentración.

c).- Factor de entropía interna. Entre mayor sea la longitud de la cadena, mayor será la entropía interna del ligante solo. Con la coordinación, mucha de esta entropía interna se perderá, dando lugar a un término entrópico desfavora-

ble. Es por esto que la coordinación de un ligante rígido estará favorecida con respecto a la coordinación de un ligante de cadena alifática.

d).- Entropía translacional. La ganancia en entropía translacional al reemplazar dos o más ligantes monodentados (que pueden ser moléculas de disolvente) por una sola molécula de ligante polidentado, es a lo que generalmente se atribuye el efecto quelato en los libros de texto.

Es frecuente encontrar que se presenten las reacciones



y



diciendo que la segunda reacción está favorecida sobre la primera pues  $\beta_{\text{en}}$  es mayor que  $\beta_{2\text{NH}_3}$ , siendo que entre estas dos magnitudes no puede existir una relación de orden puesto que no tienen la misma dimensión.  $\beta_{\text{en}}$  tiene unidades de  $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$ , mientras que  $\beta_{2\text{NH}_3}$  tiene unidades de  $\text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ .

Si se desea cuantificar el efecto quelato se puede hacer uso de la variable  $\phi_{\text{Ni}}$ , que siendo adimensional es una medida de la fracción de  $\text{Ni}$  libre presente a una concentración dada de ligante y que se define como:

$$\phi_{\text{Ni}} = \frac{[\text{Ni}]}{[\text{Ni}]_{\text{total}}} = \frac{[\text{Ni}]}{[\text{Ni}] + [\text{NiL}] + [\text{NiL}_2] + \dots}$$

en nuestro caso,

$$\phi_{\text{Ni}} = \frac{[\text{Ni}]}{[\text{Ni}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]} \quad \phi'_{\text{Ni}} = \frac{[\text{Ni}]}{[\text{Ni}] + [\text{Ni}(\text{en})]}$$

omitiendo las cargas y despreciando la formación de complejos superiores.

Sabiendo que

$$\frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)]}{[\text{Ni}][\text{NH}_3]} = 10^{2.75}$$

$$\frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]}{[\text{Ni}][\text{NH}_3]^2} = 10^{4.95}$$

y

$$\frac{[\text{Ni}(\text{en})]}{[\text{Ni}][\text{en}]} = 10^{7.66}$$

podemos expresar a  $\phi$  y  $\phi'$  en función de las constantes y de la concentración de ligante libre.

$$\begin{aligned}\phi_{\text{Ni}} &= \frac{[\text{Ni}]}{[\text{Ni}] + [\text{Ni}][\text{NH}_3] 10^{2.75} + [\text{Ni}][\text{NH}_3]^2 10^{4.95}} \\ &= \frac{1}{1 + [\text{NH}_3] 10^{2.75} + [\text{NH}_3]^2 10^{4.95}}\end{aligned}$$

y similarmente

$$\phi'_{\text{Ni}} = \frac{1}{1 + [\text{en}] 10^{7.66}}$$

Además, es necesario analizar cuanto níquel queda libre en cada caso, para cantidades iguales de átomos donadores, es decir, si  $[\text{NH}_3] = C$ ,  $[\text{en}] = C/2$ . Por ejemplo, si  $[\text{NH}_3] = 1\text{M}$ ,  $[\text{en}] = .5\text{M}$ , y tendremos que

$$\phi_{\text{Ni}} = 10^{-4.95} \quad \text{y} \quad \phi'_{\text{Ni}} = 10^{-7.36}$$

y ahora sí podemos decir que como  $\phi'_{\text{Ni}} < \phi_{\text{Ni}}$ , la etilendiamina compleja más cuantitativamente al níquel que el  $\text{NH}_3$ .

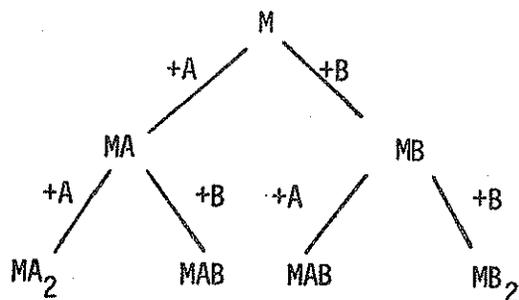
### C.- ESTABILIDAD DE COMPLEJOS MIXTOS

En la formación de un complejo mixto intervienen, desde luego, todos los factores discutidos en la sección anterior, pero además pueden mencionarse algunos otros que son sólo aplicables a estos complejos y que pueden intervenir en todos los casos de complejos mixtos o solamente en algunos.

Un factor que en principio sí interviene siempre que existe la posibilidad de formación de complejos mixtos, es uno puramente estadístico.

Si se tienen en disolución un metal M y dos ligantes A y B igualmente disponibles, existe la misma probabilidad de que se forme el complejo MA o el complejo MB (despreciando la preferencia química que pueda tener M). En un siguiente paso, si se tiene igual cantidad de ligante A y de ligante B, el complejo MA puede reaccionar indistintamente para dar el complejo simple MA<sub>2</sub>, o el complejo mixto MAB. Lo mismo sucede para el complejo MB. Existe entonces el doble de probabilidad de formación del complejo MAB que de el MA<sub>2</sub> o MB<sub>2</sub>. En la Figura 3 se ilustra esta situación.

Figura 3. Probabilidad de formación del complejo MAB



$$P_{\{MAB\}} = 2 P_{\{MB_2\}} = 2 P_{\{MA_2\}}$$

Sigel (17,18,19) y colaboradores han generado, recopilado y analizado gran cantidad de información acerca de la estabilidad de complejos mixtos de interés biológico, concluyendo que los factores que contribuyen a ella son principalmente los siguientes:

- 1.- Factores estadísticos
- 2.- Factores estéricos
- 3.- Basicidad del ligante
- 4.- Posibilidad de formación de enlaces  $\pi$
- 5.- Neutralización de la carga
- 6.- Posibilidad de formación de bases de Schiff en la esfera de coordinación
- 7.- Posibilidad de formación de enlaces puente de hidrógeno entre los ligantes.
- 8.- Posibilidad de transferencia de carga entre los ligantes.

Para evaluar la estabilidad de los complejos mixtos en comparación con la estabilidad de los complejos simples análogos, existen dos enfoques. El primer enfoque está basado en la constante de dismutación  $X$  según la siguiente ecuación:

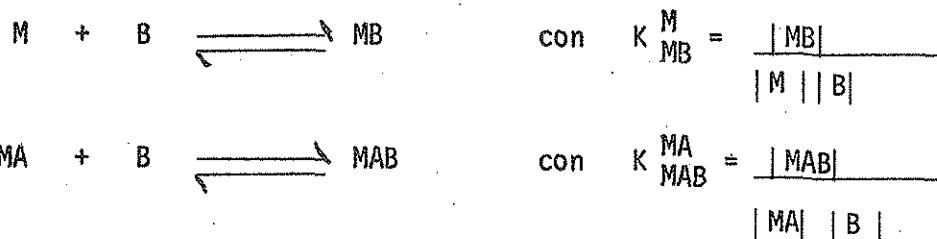


con  $X = \frac{|MAB|^2}{|MA_2| |MB_2|}$  de donde, si se multiplican el numerador y

el denominador por  $|M|^2 (A|^2 |B|^2$  y se extraen logaritmos, se obtiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \log X &= 2 \log \beta_{MAB}^M - ( \log \beta_{MA_2}^M + \log \beta_{MB_2}^M ) \\ &= ( \log K_{MAB}^{MB} - \log K_{MA_2}^{MA} ) + ( \log K_{MAB}^{MA} - \log K_{MB_2}^{MB} ) \end{aligned}$$

El otro enfoque compara la diferencia de estabilidades  $\Delta \log K$  para la reacción entre el ligante B y  $M_{\text{libre}}$  y la reacción entre B y la especie MA.



de modo que

$$\Delta \log K = \log K_{MAB}^{MA} - \log K_{MB}^M$$

Como existen más sitios de coordinación disponibles en M que en MA, se espera que  $\Delta \log K$  sea negativo, ya que la diferencia

$$\log K_{MA_2}^{MA} - \log K_{MA}^M$$

es generalmente de -0.5 a -0.8 unidades logarítmicas para ligantes monodentados y de -1. a -2. unidades logarítmicas para ligantes bidentados.

Según el estudio de que se trate, puede ser preferible uno u otro enfoque. El cálculo de  $\log X$  requiere de tener los valores de  $K_{MA_2}^{MA}$  y  $K_{MB_2}^{MB}$  que no siempre se conocen. Además, como los complejos  $MA_2$  y  $MB_2$  no intervienen normalmente en el mecanismo de formación de la especie MAB, se introducen fenómenos ajenos al del interés central. Sin embargo, el uso de  $\log X$  es útil en el estudio de los equilibrios presentes al tener en la disolución un exceso de ligantes.  $\Delta \log K$ , a su vez, es muy útil cuando se quiere comparar la afinidad del ligante B con la partícula  $M_{\text{libre}}$  con su afinidad por la partícula MA.

II. SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS MIXTOS

## CAPITULO II

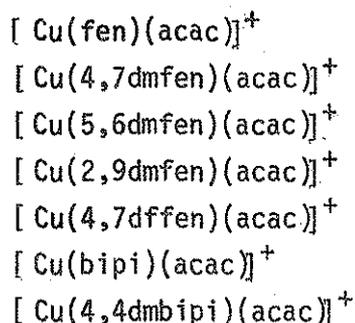
### SINTESIS Y CARACTERIZACION DE LOS COMPLEJOS MIXTOS

#### A. METODO DE SINTESIS

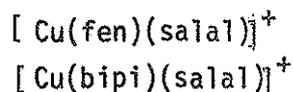
Siempre que se pretenda determinar la constante de formación de algún compuesto dado, es muy importante aislarlo para, entre otras cosas, asegurar su existencia. Aunque aislar y caracterizar perfectamente un compuesto en el estado sólido no es garantía de su existencia en le seno de la disolución, si nos proporciona muchas bases para postularla.

Los compuestos contemplados en este estudio pueden separarse en dos grupos: los que contienen como ligante donador de oxígeno al acetilacetato y los que contienen al salicilaldehidato.

En el primer grupo se encuentran:



y en el segundo:



La síntesis del compuesto  $[ \text{Cu}(\text{fen})(\text{acac}) ] \text{Cl}$  se encontró reportada por Kwik y Ang<sup>(20)</sup> y se siguió el procedimiento ahí descrito para su obtención, mismo que se describe a continuación:

El acach en una disolución acuosa amoniacal se añade a una disolución acuosa de  $\text{CuCl}_2$  en estequiometría 1:1. Al efectuar esta mezcla se forma el precipitado azul claro de  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Se añade después una cantidad equivalente de la diimina disuelta en etanol. El precipitado se redisuelve formando una disolución azul intenso de la que se aíslan los complejos mixtos.

Es interesante mencionar que si se prepara el complejo a partir de el cloruro cúprico no es posible obtener cristales, y que llevando a sequedad la disolución azul intenso se aísla un polvo verde cuyo análisis elemental corresponde a  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})]\text{Cl}$  y que se redisuelve con gran dificultad en agua, dando el color azul intenso anterior.

Dado que las constantes de estabilidad se determinaron a partir de disoluciones en las que la fuerza iónica se fijó con  $\text{KNO}_3$ , se consideró conveniente tratar de obtener los complejos a partir de de nitrato cúprico. Repitiendo así la técnica ya mencionada se obtuvieron cristales azules muy solubles en agua, correspondientes al mismo complejo sólo diferente en el anión. De aquí que para todos los complejos mencionados se haya preparado el  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{O-O})]\text{NO}_3$ , mientras que el  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{O-O})]\text{Cl}$  sólo se aisló en algunos casos.

Por otro lado, se encontró que los complejos ternarios también pueden aislarse de una mezcla 1:1:1 de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  : N-N : O-OH en medio acuoso y llevada a  $\text{pH} \approx 6$ , es decir, de las disoluciones empleadas para la determinación de las constantes de estabilidad. Esta fue la única técnica de síntesis empleada en el caso de los complejos  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{sala1})]\text{NO}_3$  y  $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{sala1})]\text{NO}_3$ , que hasta la fecha no se han encontrado en la literatura y que dan unos cristales de color verde muy obscuro.

## II.

## B. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS. DISCUSIÓN.

La caracterización de los complejos se llevó a cabo por medio de espectroscopía electrónica y vibracional, determinación de momento magnético y de conductividad molar y realizándoles análisis elemental. Los resultados de éste se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4 Análisis elementales

COMPUESTO	%C	%H	%N	COLOR
[Cu(fen)(acac)]Cl	53.82 (53.97)	3.99 (3.97)	7.39 (7.40)	verde
[Cu(fen)(acac)]NO <sub>3</sub>	48.64 (50.00)	3.64 (3.70)	10.91 (10.0)	azul
[Cu(2,9dmfen)(acac)]Cl	56.02 (56.16)	4.82 (4.68)	6.81 (6.88)	verde
[Cu(2,9dmfen)(acac)]NO <sub>3</sub>	51.8 (52.7)	4.4 (4.39)	10.25 (9.72)	verde
[Cu(4,7dmfen)(acac)]NO <sub>3</sub>	51.58 (52.7)	4.56 (4.39)	9.85 (9.72)	azul
[Cu(5,6dmfen)(acac)]NO <sub>3</sub>	52.9 (52.7)	4.57 (4.39)	10.0 (9.72)	azul
[Cu(4,7dffen)(acac)]NO <sub>3</sub>	59.9 (62.58)	4.1 (4.13)	8.1 (7.55)	azul
[Cu(bipi)(acac)]Cl	51.2 (50.84)	4.3 (4.23)	7.98 (7.9)	verde
[Cu(bipi)(acac)]NO <sub>3</sub>	44.9 (47.3)	3.85 (3.94)	11.12 (11.05)	azul
[Cu(4,4dmbipi)(acac)]NO <sub>3</sub>	49.8 (50.0)	4.68 (4.65)	10.54 (10.29)	azul
[Cu(fen)(sala1)]NO <sub>3</sub>	53.6 (53.39)	3.62 (3.5)	9.98 (9.83)	verde oscuro
[Cu(bipi)(sala1)]NO <sub>3</sub>	50.6 (50.64)	4.3 (3.82)	10.6 (10.43)	verde oscuro

( ) valores esperados

## Conductividad.

Se midió la conductividad en agua a temperatura ambiente de disoluciones  $10^{-3}M$  de todos los compuestos sintetizados y se obtuvieron los valores que se presentan en la tabla 5.

Todos los compuestos que tienen como anión al nitrato, dan valores que caen dentro del intervalo esperado para electrolitos fuertes 1:1 (22,43). Los cloruros, sin embargo presentaron conductividades ligeramente menores, indicando una posible coordinación del cloruro en baja proporción. Se intentó obtener valores de conductividad de estos complejos en disolventes menos disociantes que el agua, pero se presentó el problema de su insolubilidad en este tipo de disolventes. Sólo fue posible determinar la conductividad del

$Cu(bipi)(acac)Cl$  en acetona, en la que el valor obtenido fue considerablemente inferior al esperado para disociación completa, lo que apoya la presencia de una fuerte interacción del catión complejo con el ion cloruro.

Es importante aclarar que los valores de la tabla 5 son significativos sólo si se considera que los complejos no se hidrolizan de manera considerable en disolución, ya que debido a la muy elevada conductividad del ion  $H^+$ , si una disolución de estos complejos diera lugar a iones  $H^+$ , los valores medidos serían el resultado de la conductividad de especies adicionales distintas al catión complejo y al contraión.

Esta hipótesis de no hidrólisis puede corroborarse mediante las curvas de valoración presentadas y discutidas en el capítulo III, en las que para la especie  $Cu(N-N)(O-O)^+$  no se presenta ninguna meseta indicativa de la titulación de iones  $H^+$  como la que se observa para las especies  $Cu(N-N)^{2+}$  y  $Cu(O-O)^+$ .

TABLA 5. Conductividades molares a temp.ambiente.

Compuesto	$\left( \frac{\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}}{\text{M}} \right)$		
	agua	nitrometano	acetona
Cu(fen)(acac) Cl	100		
Cu(fen)(acac) NO <sub>3</sub>	135	75.6	
Cu(2,9dmfen)(acac) NO <sub>3</sub>	se	descompone	
Cu(4,7dmfen)(acac) NO <sub>3</sub>	128	86.	
Cu(5,6dmfen)(acac) NO <sub>3</sub>	124	78.5	
Cu(4,7dfffen)(acac) NO <sub>3</sub>	insoluble	85.	
Cu(bipi)(acac) Cl	107		43
Cu(bipi)(acac) NO <sub>3</sub>	135	76.	
Cu(4,4dmbipi)(acac) NO <sub>3</sub>	128	90	
Cu(fen)(sala1) NO <sub>3</sub>	119		
Cu(bipi)(sala1) NO <sub>3</sub>	110		
Intervalo esperado para electrolito 1:1 (43)	118-131	75-95	100-140

## Propiedades Magnéticas y Electrónicas.

Los momentos magnéticos de estos compuestos se muestran en la tabla 6. Exceptuando al  $[\text{Cu}(2,9\text{dmfen})(\text{acac})]\text{NO}_3$ , los valores obtenidos son típicos de Cu(II). Se sabe que la 2,9 dimetil fenantrolina (también conocida como neocuprofina) estabiliza al cobre en estado de oxidación (I). No sería entonces (19) extraño que el complejo aislado contuviese al cobre parcialmente reducido.

Tabla 6 Momentos magnéticos

Compuesto	$\mu$ (MB)
$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})]\text{NO}_3$	1.9
$[\text{Cu}(2,9\text{dmfen})(\text{acac})]\text{NO}_3$	0.7
$[\text{Cu}(4,7\text{dmfen})(\text{acac})]\text{NO}_3$	1.82
$[\text{Cu}(5,6\text{dmfen})(\text{acac})]\text{NO}_3$	1.82
$[\text{Cu}(4,7\text{dffen})(\text{acac})]\text{NO}_3$	2.1
$[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{acac})]\text{NO}_3$	1.7
$[\text{Cu}(4,4\text{dmbipi})(\text{acac})]\text{NO}_3$	1.87
$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{salal})]\text{NO}_3$	1.9

Se obtuvieron espectros electrónicos en disolución acuosa para todos los compuestos preparados (excepto el  $[\text{Cu}(4,7\text{dffen})(\text{acac})]\text{NO}_3$  que resultó insoluble) en el intervalo 400 - 750 nm y en estado sólido para aquellos con los que se contaba tanto con el cloruro como con el nitrato. La información obtenida de los espectros en disolución acuosa se presenta en la tabla 7, y la figura 4a muestra el espectro del  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})]\text{NO}_3$ .

Tabla 7. Espectros electrónicos en disolución acuosa

COMPUESTO	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ )
$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})]\text{Cl}$	608	64
$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})]\text{NO}_3$	608	65
$[\text{Cu}(2,9\text{dmfen})(\text{acac})]\text{NO}_3$	702	438
$[\text{Cu}(4,7\text{dmfen})(\text{acac})]\text{NO}_3$	596	64
$[\text{Cu}(5,6\text{dmfen})(\text{acac})]\text{NO}_3$	592	64
$[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{acac})]\text{NO}_3$	610	53
$[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{acac})]\text{Cl}$	611	55
$[\text{Cu}(4,4\text{dmbipi})(\text{acac})]\text{NO}_3$	606	63
$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{sala1})]\text{NO}_3$	628	60
$[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{sala1})]\text{NO}_3$	624	62

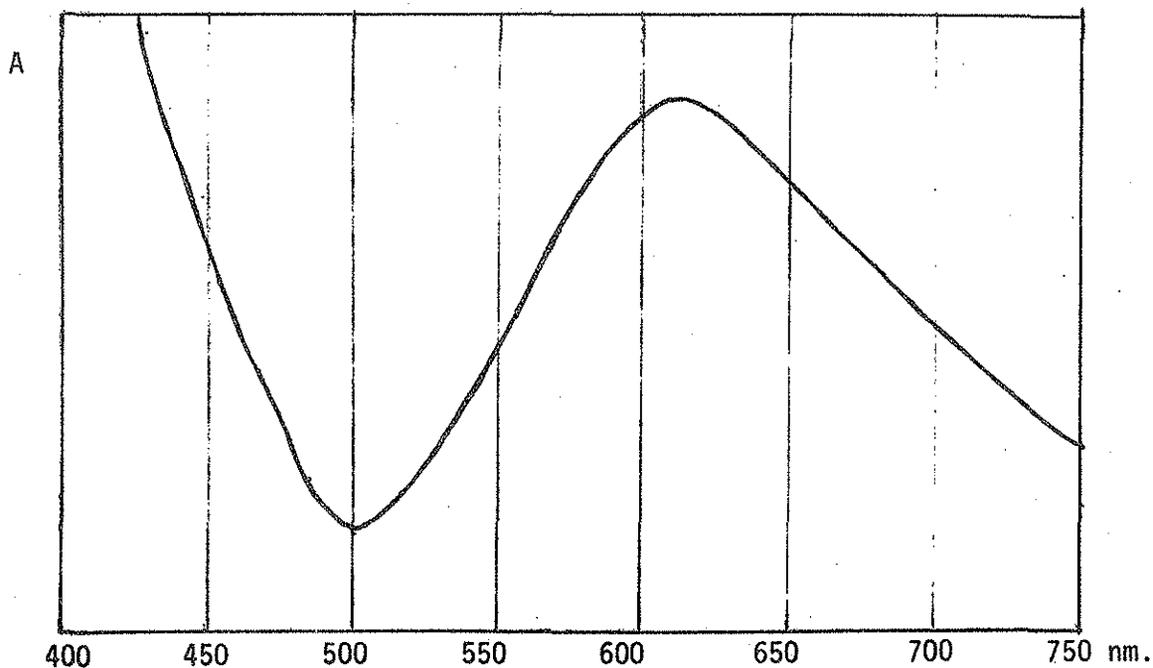
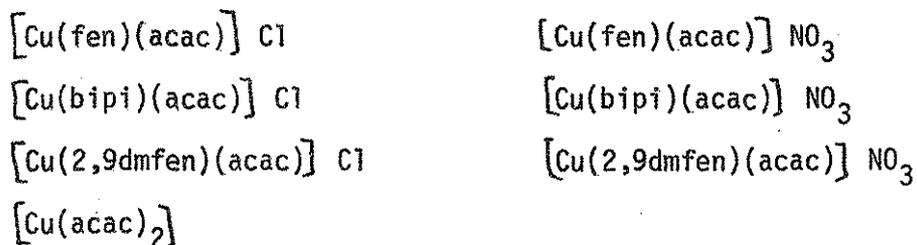


Figura 4a. Espectro de  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})]\text{NO}_3$  en disolución acuosa.

La mayoría de los compuestos presentan una sola banda, alrededor de 600 nm, asignable a una transición  $T_{2g} \leftarrow E_g$  en una simetría cuasi-octaédrica. Es de esperarse que este tipo de compuestos en disolución acuosa presenten una importante distorsión del tipo Jahn-Teller, que se manifiesta en el sesgo de la banda, que difiere de la gaussiana perfecta esperada en el caso de un octaedro regular<sup>(23)</sup>.

El complejo  $[\text{Cu}(2,9\text{dmfen})(\text{acac})]^+$ , que en el estado sólido es verde, se descompone lentamente en disolución, dando una coloración amarilla. La presencia de dos bandas en el espectro es atribuible a la presencia de al menos dos especies en disolución. Si se obtienen espectros de dicha disolución a diferentes intervalos de tiempo, se observa que la banda en 702 nm disminuye en intensidad, mientras que la de 438 nm aumenta. De una disolución acuosa de este compuesto fue posible aislar dos compuestos: el  $[\text{Cu}^{(\text{II})}(\text{acac})_2]$  y el  $[\text{Cu}^{(\text{I})}(2,9\text{dmfen})_2]\text{NO}_3$ .

Se obtuvieron espectros en el estado sólido para los siguientes complejos:



Los espectros de  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})]\text{NO}_3$  y  $[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{acac})]\text{NO}_3$  resultaron, como se esperaba, muy similares, siendo muy semejantes al reportado para el  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ , lo que sugiere una geometría cuadrada, pues se sabe que éste último lo es.<sup>(24)</sup>

Los cloruros de estos dos compuestos dieron espectros bastante diferentes a los de los nitratos, lo que sugiere una importante interacción del ion cloruro, afectando sensiblemente la simetría del complejo. Esto es consistente con lo sugerido por las mediciones de conductividad discutidas en la sección anterior.

Los complejos  $\text{Cu}(2,9\text{dmfen})(\text{acac})\text{Cl}$  y  $\text{Cu}(2,9\text{dmfen})(\text{acac})\text{NO}_3$  dan, sin embargo, espectros muy similares entre sí, lo que podría explicarse por una menor posibilidad de interacción del ion cloruro debido a factores estéricos.

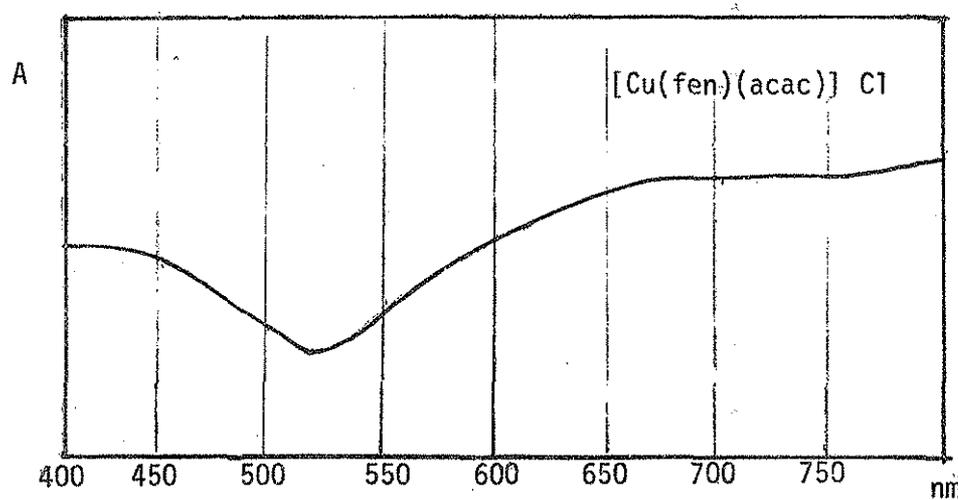
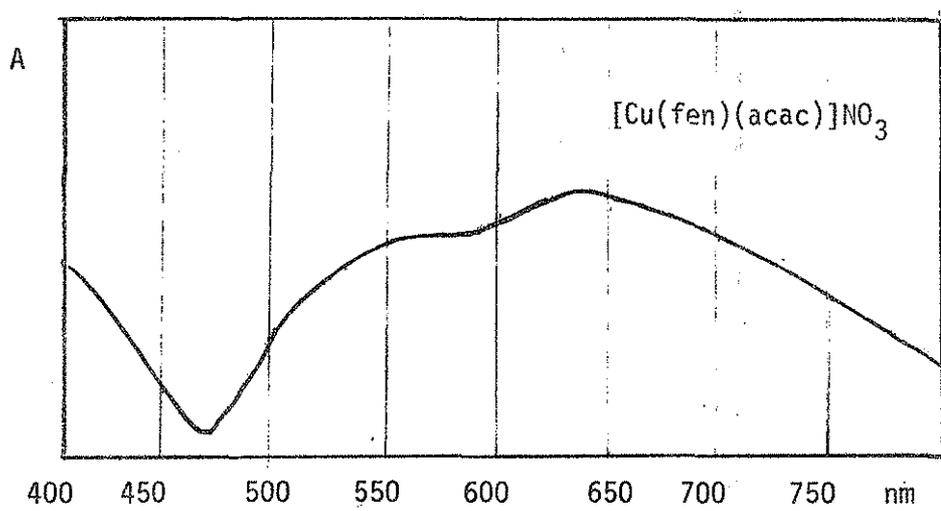
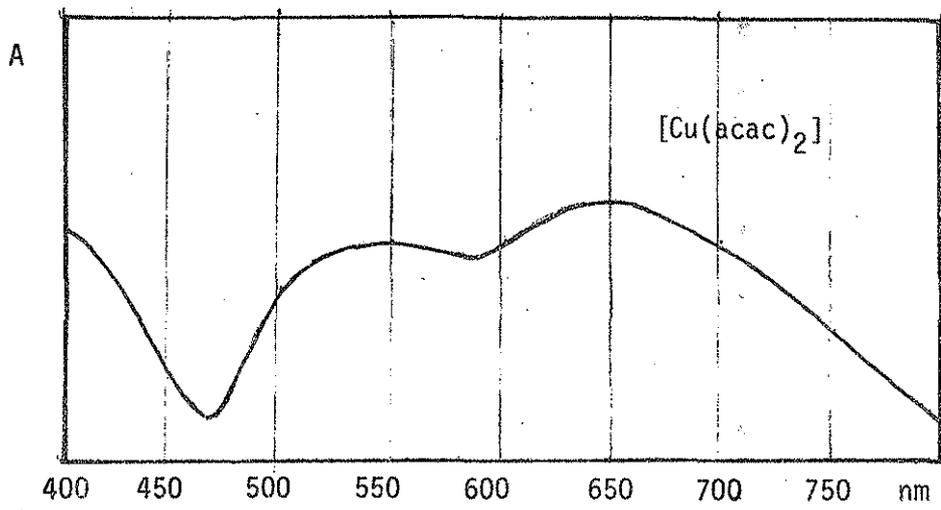


FIGURA. 4 Espectros electrónicos en el estado sólido

Espectro vibracional

El análisis de los espectros de IR de los complejos ternarios se llevó a cabo detectando en ellos tanto las bandas atribuibles al complejo binario tipo  $[\text{Cu}(\text{O}-\text{O})_2]$  como al complejo tipo  $[\text{Cu}(\text{N}-\text{N})_2]^{1,2+}$ . Los resultados se presentan en la tabla 8.

TABLA 8

$[\text{Cu}(\text{acac})_2]^{(25)}$	$[\text{Cu}(\text{bipi})_2]\text{Cl}_2^{(26)}$	$[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{acac})]\text{Cl}$	$[\text{Cu}(\text{bipi})(\text{acac})]\text{NO}_3$	asignación
	1610	1610	1610	$\nu(\text{C}=\text{N})$
1575		1582	1583	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1528		1520	1528	$\nu(\text{C}=\text{O})$
	1490	1490	1490	$(\text{C}-\text{N})$ y $(\text{C}-\text{C})$ bipi
	1470	1470	1473	est. anillo y
	1442	1443	1449	def C-H
			1380	$\text{NO}_3^-$
1355		1355		$\delta(\text{CH}_3)$
1273		1272	1280	$\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
	1250	1250	1250	est. anillo
1190		1185	1185	$\delta(\text{C}-\text{H})$
	1030	1040	1030	def C-H
1018		1015	1015	$\rho(\text{CH}_3)$
935		935	932	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{O})$
780		780	775	$\pi(\text{C}-\text{H})$
683		682	682	def. anillo + $\nu(\text{M}-\text{O})$
650		650	650	$\delta(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{M}-\text{O})$
	648			dob. anillo
455		455	455	$\nu(\text{M}-\text{O})$
430		420	422	$\pi$

$[\text{Cu}(\text{acac})_2]^{(25)}$	$[\text{Cu}(4,4\text{dmbipi})_2](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Cu}(4,4\text{dmbipi})(\text{acac})]\text{NO}_3$	asignación
	1612	1620	
1575		1585	$\nu(\text{C}\cdots\text{C})$
	1552	1563	def. anillo
1528		1522	$\nu(\text{C}\cdots\text{O})$
	1488		
	1370	1370	$\text{NO}_3^-$
	1303	1308	est. anillo
1273			$\nu(\text{C}\cdots\text{C})+\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
	1276	1279	
	1243	1250	est. anillo
1190		1190	$\delta(\text{C}-\text{H})$
	1025		
1018		1022	$\rho(\text{CH}_3)$
935		925	$\delta(\text{C}-\text{CH}_3)+\nu(\text{C}=\text{O})$
	835	832	dob. anillo
780		770	$\pi(\text{C}-\text{H})$
683			
	665	665	dob. anillo
	522	520	
430	425	430	

$[\text{Cu}(\text{acac})_2]^{(25)}$	$[\text{Cu}(\text{fen})_2]\text{Cl}_2^{(27)}$	$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})]\text{Cl}$	$[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})]\text{NO}_3$	asignación
	1587	1585	1580	est. anillo
1575				$\nu(\text{C}\cdots\text{C})$
1528		1520		$\nu(\text{C}\cdots\text{O})$
	1515		1515	est. anillo
	1495	1490	1490	
	1425	1430	1425	
			1380	$\text{NO}_3^-$
	1320	1323	1320	
1273		1272	1270	$\nu(\text{C}-\text{C})+\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
	1223	1220	1220	
1190		1190	1190	$\nu(\text{C}-\text{H})$
1018		1020	1020	$\rho(\text{CH}_3)$
935		930	928	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)+\nu(\text{C}=\text{O})$

	869	870	870	
	850	856	857	def. anillo
780	778	767	767	$\pi$ (C—H)
	720	723	725	
650	648	645	648	$\delta$ (C—CH <sub>3</sub> )+ $\nu$ (M—O)
455		450	455	$\nu$ (M—O)
430	430	430	430	

[Cu(acac) <sub>2</sub> ]	[Cu(29dmfen) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	[Cu(29dmfen)(acac)]Cl	[Cu(29dmfen)(acac)NO <sub>3</sub> ]	asig
	1590			est. anillo
1575		1580	1580	$\nu$ (C—C)
1528		1510	1525	$\nu$ (C—O)
	1505			
	1380		1380	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	1300	1300	1300	est. anillo
1273		1280	1270	$\nu$ (C—C)+ $\nu$ (C—CH <sub>3</sub> )
	1155	1150	1150	
1018		1018	1020	$\rho$ (CH <sub>3</sub> )
935		930	930	$\nu$ (C—CH <sub>3</sub> )+ $\nu$ (C—O)
	865	860	861	
780	780	771	771	$\pi$ (C—H)
	730	730	730	dob. anillo
683	680	680	680	def. anillo
650		655	655	$\delta$ (C—CH <sub>3</sub> )+ $\nu$ (M—O)
	565	560	555	
455	450	440	450	$\nu$ (M—O)

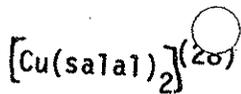
[Cu(acac) <sub>2</sub> ]	[Cu(47dmfen) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>	[Cu(47dmfen)(acac)]Cl	[Cu(47dmfen)(acac)NO <sub>3</sub> ]	asig
	1619	1620	1618	
	1604	1605	1606	
1575	1577	1575	1580	$\nu$ (C—C)
1528	1520	1520	1520	$\nu$ (C—O)
	1420	1420	1430	
	1377	1377	1380	

1273		1273	1278	$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
	1230	1230	1230	
1190		1170	1172	$\nu(\text{C}-\text{H})$
1020	1172	1019	1022	$\rho(\text{CH}_3)$
935		930	935	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}=\text{O})$
	928			
	857	860	860	$\pi(\text{C}-\text{H})$
780		780	780	
683	690	690	690	def. anillo
650		650	650	$\delta(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{M}-\text{O})$
	643			dob. anillo
610	615	610	600	
	538	535	540	
455		460	455	$\nu(\text{M}-\text{O})$
430		420	425	

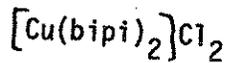
[Cu(acac)<sub>2</sub>] [Cu(56dmfen)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> [Cu(56dmfen)(acac)]Cl [Cu(56dmfen)(acac)]NO<sub>3</sub> asign.

	1600	1605	1610	
	1580	1578	1585	
1575				$\nu(\text{C}=\text{C})$
1528		1520	1522	$\nu(\text{C}=\text{O})$
	1422	1430	1430	est. anillo
			1380	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	1307	1310		
1273		1272	1270	$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
1018		1030	1025	$\rho(\text{CH}_3)$
	950			
935		930	930	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}=\text{O})$
	810	810	810	dob. anillo
	725	730	730	
	700	705	707	def. anillo
650	643	638	650	$\delta(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{M}-\text{O})$
	545	550	551	
455		448	450	$\nu(\text{M}-\text{O})$
	438			

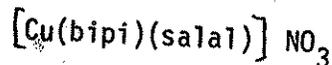
$[\text{Cu}(\text{acac})_2]$	$[\text{Cu}(\text{47dffen})_2](\text{NO}_3)_2$	$[\text{Cu}(\text{47dffen})(\text{acac})]\text{NO}_3$	assign.
	1615	1615	$\nu(\text{C}\cdots\text{N})$
	1595		
1575		1580	$\nu(\text{C}\cdots\text{C})$
	1555	1558	
1528		1520	$\nu(\text{C}\cdots\text{O})$
	1518		
	1490	1490	
	1380	1380	$\text{NO}_3^-$
1273		1270	$\nu(\text{C}\cdots\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$
	1228	1229	est. anillo
1190		1185	$\nu(\text{C}-\text{H})$
	1150	1155	
	1090	1080	
1018		1018	$\rho(\text{CH}_3)$
935		928	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}\cdots\text{O})$
	845	850	dob. anillo
	760	765	
	730	735	
	695	700	
683		670	def. anillo + $\nu(\text{M}-\text{O})$
	660		
	630	630	dob. anillo
	590	590	
	560	560	
455		455	$\nu(\text{M}-\text{O})$



1620  
1605  
1535  
1470  
1445  
1420  
1345  
1195  
1025  
905  
850  
770  
665  
560  
430

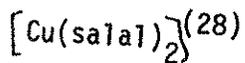


1610  
1600  
1490  
1470  
1440  
1250  
1030  
770  
660

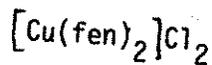


1620  
1610  
1585  
1535  
1480  
1470  
1440  
1380  
1350  
1255  
1195  
1032  
1022  
900  
860  
770  
660  
560  
430

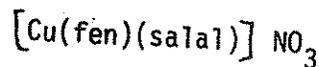
asignación  
 $\nu(\text{C}=\text{O})$   
 $\nu(\text{C}=\text{N})$   
est. anillo  
 $\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{C})$   
 $\text{NO}_3^-$   
 $\nu(\text{C}=\text{O})$   
est. anillo  
dob. anillo  
 $\nu(\text{M}-\text{O})$



1620  
1605  
1535  
1470  
1445  
1420  
1345  
1195  
1025



1625  
1587  
1495  
1425  
1320



1620  
1605  
1530  
1500  
1470  
1440  
1420  
1380  
1350  
1320  
1195  
1030

asignación  
 $\nu(\text{C}=\text{O})$   
 $\nu(\text{C}=\text{N}) + \nu(\text{C}=\text{C})$   
 $\text{NO}_3^-$   
 $\nu(\text{C}=\text{O})$

905		900	
	869	870	dob. anillo
850	850	850	
	778	775	
770		720	
	720	660	
665		650	
	648	555	(M—O)
560		430	
430	430		

Desgraciadamente, debido a la presencia de varias bandas en la región de baja frecuencia, no es posible utilizar esta espectroscopía para apoyar la existencia de enlaces Cu-Cl en los complejos del tipo  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{acac})] \text{Cl}$ . (Que en ese caso tendrían la formulación  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{acac})\text{Cl}]$ )

II .

C. PARTE EXPERIMENTAL

1.- Reactivos e Instrumentación

En la síntesis de los compuestos se utilizaron disoluciones acuosas de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  Merck estandarizadas con EDTA, utilizando murexida como indicador. Las marcas de las diiminas empleadas fueron:

1,10 fenantrolina	Merck
2,2' bipyridina	Sigma
2,9 dimetil 1,10 fenantrolina	Merck
4,4' dimetil 2,2'bipyridina	G.Frederick Smith Chemical Company
4,7 dimetil 1,10 fenantrolina	" "
5,6 dimetil 1,10 fenantrolina	" "
4,7 difenil 1,10 fenantrlina	" "

El salicilaldehído y la acetilacetona fueron Merck.

Los espectros de infrarrojo se corrieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 599-B del Depto. de Q. Analítica de la D.E.Pg., Facultad de Química, UNAM, en pastilla de KBr de  $400$  a  $250\text{cm}^{-1}$  o de CsI de  $4000$  a  $200\text{cm}^{-1}$

Los espectros electrónicos en disolución acuosa se corrieron en el espectrofotómetro Perkin-Elmer 552 del Depto. de Ingeniería Química de la D.E.Pg Facultad de Química, UNAM en celda de cuarzo de  $400$  a  $750\text{nm}$ . Los espectros electrónicos en el estado sólido, usando la técnica de reflectancia difusa, se obtuvieron en un espectrofotómetro Cary 17 del Depto. de Química de la UAM, Unidad Ixtapalapa.

Los análisis se realizaron en el Depto.de Q. Analítica de la D.E.PG. Facultad de Química, a excepción de los de los compuestos  $[\text{Cu}(\text{fen})(\text{acac})]\text{Cl}$  y  $[\text{Cu}(2,9\text{dmfen})(\text{acac})]\text{Cl}$ , que se obtuvieron de Analytische Laboratorien, en Alemania Federal.

Las conductividades se determinaron con un puente Conductronic, Modelo CL5.

Los momentos magnéticos se determinaron por el método de Gouy, empleando la balanza del Instituto de Química, UNAM.

## 2.- Síntesis de los Compuestos.

Para los compuestos del tipo  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{acac})]\text{Cl}$  y  $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{acac})]\text{NO}_3$  se encontró que pueden sintetizarse utilizando la síntesis reportada por Kwik y Ang<sup>(15)</sup> que se describe a continuación, o aislarse de una mezcla equimolar de metal y de cada uno de los ligantes, llevada a pH aproximado de 6.

La primera técnica consiste en mezclar 5ml de una disolución acuosa de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  0.1M con una disolución compuesta por 5 ml de acacH 0.1M y 10 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0.1M. En este paso suele formarse el precipitado azul de  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  que se redissuelve al añadir 0.5mmol de la diimina correspondiente disuelta en etanol. En el caso de los cloruros esta solución se lleva a sequedad, obteniéndose un polvo verde que se lava con cloroformo. En el caso de los cloruros la solución se concentra a una tercera parte del volumen inicial y se deja cristalizar. Se filtra y se obtienen los cristales que descomponen arriba de  $180^\circ\text{C}$ .

El segundo método consiste en mezclar 5ml de una disolución 0.1M de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  con 0.5mmol de la diimina disuelta en una mezcla de etanol-agua con la mínima cantidad posible de etanol. A esta mezcla se le añade 0.5 mmol de acetilacetona o salicilaldehído también en disolución acuosa. Las disoluciones resultantes tienen un valor de pH entre 2 y 3. Se añade gota gota y agitando, una disolución acuosa de  $\text{NaHCO}_3$  hasta alcanzar un valor de pH aproximado de 6. La disolución se concentra, se deja cristalizar y se filtra.

III. DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD

### III. DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD

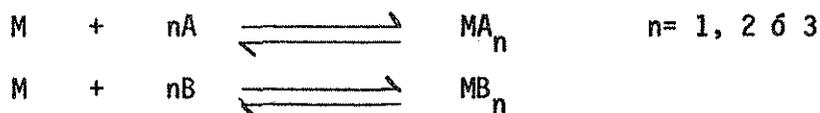
#### A. CARACTERIZACION DEL SISTEMA

Cuando se quiere determinar la constante de estabilidad de cualquier complejo, es necesario conocer cuáles son los equilibrios que se encuentran en competencia durante su formación. En el caso de los complejos de este estudio, que son del tipo MAB, donde A y B son bases de Brønsted bidentadas, los equilibrios en consideración son los siguientes: (las cargas se omiten por simplicidad)

a).- Equilibrios ácido-base de los ligantes:



b).- Equilibrios de formación de los complejos simples o binarios entre el ion metálico y cada uno de los ligantes:



c).- Hidrólisis del ión metálico:



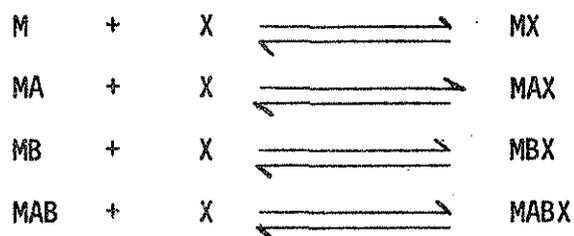
d).- Hidrólisis de los complejos simples:



e).- Hidrólisis del complejo mixto o ternario:



f).- Formación de complejos parásitos con el contraión X:



En el caso de los complejos de este estudio, la mayoría de estos equilibrios han sido estudiados y reportados en la literatura.

a).- El pKa reportado en la literatura para la acetilacetona es de 8.8<sup>(29)</sup> y el del salicilaldehído de 8.13<sup>(30)</sup>.

Para las fenantrolinas y bipyridinas, aunque potencialmente dibásicas, se sabe que realmente operan con una sola función básica al encontrarse en disolución acuosa<sup>(31)</sup>, debido a que el protón entrante forma un enlace de puente de hidrógeno entre los dos sitios básicos de la molécula, impidiendo así la entrada de otro protón. (ver figura 6). Los valores de pKa para la fenantrolina y la bipyridina son, respectivamente, 4.96 y 4.45.

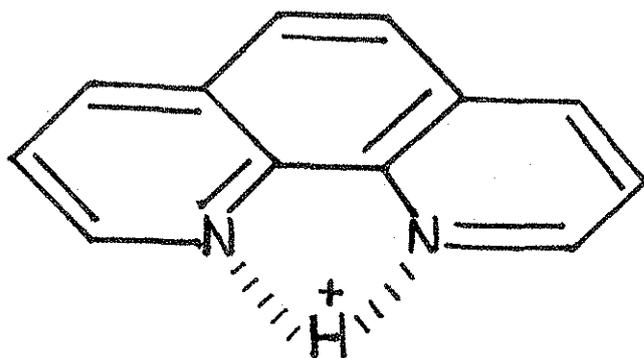


Figura 6. Ion fenantrolinio

b).- Los complejos de cobre(II) con acetilacetato han sido ampliamente estudiados tanto en lo que respecta a su estructura como a su comportamiento en disolución acuosa.<sup>(25,32)</sup> El complejo  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  es muy insoluble en agua y no hay indicios de la formación de  $\text{Cu}(\text{acac})_3^-$ .

Lo mismo puede decirse de los complejos de Cu(II) con salicilaldehydato, cuyas constantes de estabilidad son:  $\log \beta_1 = 5.6$ ,  $\log \beta_2 = 10.11$ <sup>(33)</sup>.

Los complejos de cobre con fenantrolinas y bipyridinas también han sido muy estudiados. Estos son de los pocos ligantes que forman con el  $\text{Cu}^{2+}$  complejos tris octaédricos, debido posiblemente al marcado comportamiento de aceptor  $\pi$  que presentan. Aunque sobre estos complejos se encuentran trabajos desde los años cincuentas, realizados por diferentes grupos de gran prestigio en el área, los resultados obtenidos son poco uniformes.

En 1957, Gustafson y Martell<sup>(34)</sup> reportaron un valor de  $\log \beta$  para la especie  $\text{Cu}(\text{fen})^{2+}$  de 7.4 y uno de 6.33 para  $\text{Cu}(\text{bipi})^{2+}$ , obtenidos por métodos pH-métricos. En 1962, Irving y Mellor<sup>(35)</sup> publicaron una serie de trabajos sobre complejos metálicos con bipyridina, fenantrolina y fenantrolinas sustituidas. En sus informes, estos investigadores hacen mención de la gran estabilidad de estos complejos, lo que hace que su formación sea casi total aún a bajos valores de pH, por lo que se sugiere que los resultados obtenidos por métodos pH-métricos sean erróneos. Irving y Mellor reportan un valor de  $\log \beta = 9.0$  para  $\text{Cu}(\text{fen})^{2+}$  y de 8.1 para  $\text{Cu}(\text{bipi})^{2+}$ , obtenidos a partir de equilibrios de reparto entre disolventes y mediciones espectrofotométricas.

En 1963, Anderegg<sup>(36)</sup> realiza estudios sobre la estabilidad de estos complejos por métodos potenciométricos en los que hace intervenir reacciones de desplazamiento en las que participa el EDTA. Los valores que él reporta para las especies  $\text{Cu}(\text{fen})^{2+}$  y  $\text{Cu}(\text{bipi})^{2+}$  son  $\log \beta = 9.25$  y  $\log \beta = 8.0$ , respectivamente.

En la tabla 10 se presentan los diferentes valores de constantes de

ESPECIE	METODO	I	T (°C)	log $\beta_1$	log $\beta_2$	log $\beta_3$	ref.
$\text{Cu}(\text{bipi})_x^{2+}$	polarográfico	0.1M $\text{KNO}_3$	25	-	14.2	17.85	37
"	pH	0.1M $\text{KNO}_3$	25	6.33	-	-	34
"	pH	1.0M $\text{NaClO}_3$	25	4.89	9.47	13.74	38
"	reparto	0.1M KCl	25	8.15	13.65	16.95	35
"	Hg	0.1M $\text{NaNO}_3$	20	8.0	13.6	17.0	36
$\text{Cu}(\text{fen})_x^{2+}$	pH	0.4M $\text{NaNO}_3$	25	6.3	12.45	17.95	39
"	Hg	0.1M $\text{NaNO}_3$	20	9.3	16.14	-	40
"	reparto	0.1M KCl	25	9.15	15.8	-	41
"	pH	0.1M KCl	25	9.15	15.8	21.05	41
"	reparto	0.1M KCl	25	9.0	15.7	-	35
"	pH	0.1M KCl	25	9.1	15.8	20.9	41
"	reparto	0.1M KCl	25	8.82	15.39	20.41	41
"	Hg	0.1M $\text{NaNO}_3$	25	9.25	16.0	21.35	36

TABLA 10

estabilidad encontrados en la literatura para  $\text{Cu}(\text{fen})^{2+}$  y  $\text{Cu}(\text{bipi})^{2+}$ .

De la diversidad de resultados encontrados en la literatura puede al menos concluirse que los complejos de  $\text{Cu}(\text{II})$  con fenantrolina o bipyridina son muy estables y es de esperarse que su formación sea virtualmente completa aún a bajos valores de pH.

Consideremos la reacción



que tiene la constante de equilibrio

$$K_{\text{eq}} = \frac{|\text{Cu}(\text{fen})^{2+}| |\text{H}^+|}{|\text{Cu}^{2+}| |\text{fenH}^+|}$$

cuyo valor podemos conocer a algún pH dado si multiplicamos el numerador y el denominador por  $|\text{fen}|$  y hacemos uso de la relación

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{|\text{fen}|}{|\text{fenH}^+|}$$

con la que podemos conocer el valor de la razón  $|\text{fen}| / |\text{fenH}^+|$  a un valor dado de pH.

$$K_{\text{eq}} = \frac{|\text{Cu}(\text{fen})^{2+}| |\text{H}^+|}{|\text{Cu}^{2+}| |\text{fenH}^+|} \times \frac{|\text{fen}|}{|\text{fen}|} = \beta_1 \frac{|\text{H}^+| |\text{fen}|}{|\text{fenH}^+|}$$

entonces, a  $\text{pH} = 0$ ,  $|\text{H}^+| = 1$ ,  $|\text{fen}| / |\text{fenH}^+| = 10^{-4.96} = K_a$

Esto implica que aún a bajos valores de pH, y tomando aún el menor de los valores encontrados para  $\beta_1$ , el equilibrio se encuentra marcadamente desplazado hacia la derecha.

Esto fue verificado mediante el experimento cuyos resultados de ilustran en las figuras 7 y 8, y que consistió en lo siguiente:

Se tituló ácido fuerte solo,  $10^{-3}M$  con NaOH  $10^{-2}M$  (curva 1)

Se tituló N-NH<sup>+</sup> solo,  $10^{-3}M$  con NaOH  $10^{-2}M$  (curva 2)

Se tituló a continuación una mezcla 1:1 de Cu<sup>2+</sup> y N-NH<sup>+</sup>  $10^{-3}M$  con NaOH  $10^{-2}M$  (curva 3) y se comparó con la curva 1.

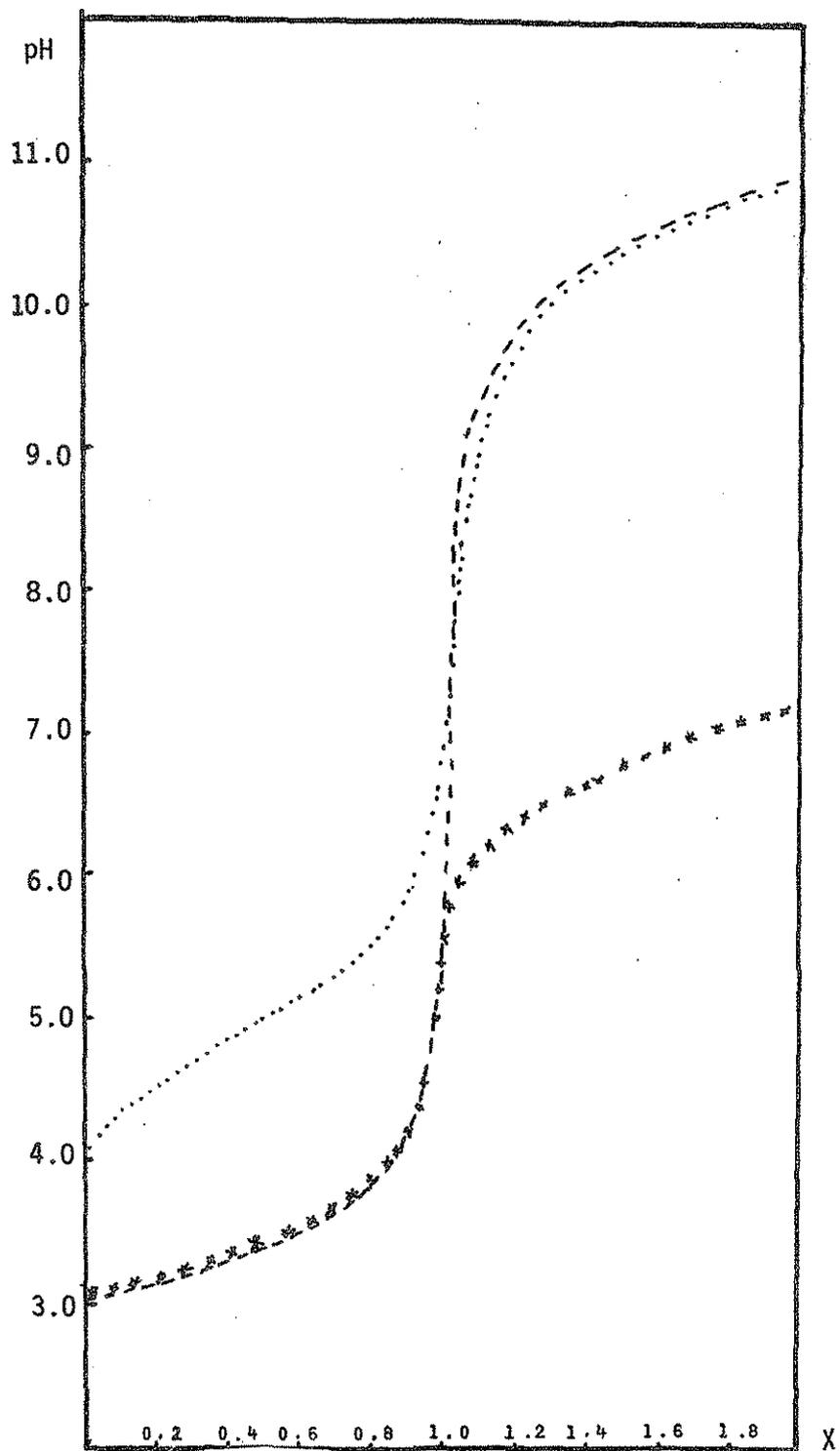
Como puede apreciarse en las figuras, al poner en contacto Cu<sup>2+</sup> y N-NH<sup>+</sup>, la acidez libre es prácticamente igual a la de  $[H^+] = 10^{-3}M$  en el intervalo de  $x = 0$  a  $x = 1$ , lo que sugiere la total complejación de la diimina.

c).- d).- Con respecto a las posibles hidrólisis, existe un trabajo de Perrin y Sharma<sup>(42)</sup> en el que analizan este fenómeno, tanto para el ion  $Cu(H_2O)_4^{2+}$  como para las especies  $[Cu(fen)(H_2O)_4]^{2+}$  y  $[Cu(bipi)(H_2O)_4]^{2+}$ . Para estas últimas las hidrólisis empiezan a llevarse a cabo de manera importante arriba de pH = 6.5, dando es gran proporción especies diméricas del tipo  $[Cu(N-N)(OH)]_2^{2+}$ .

En trabajos más recientes Sigel y colaboradores han estudiado la formación de complejos mixtos del tipo  $Cu(bipi)L$  y  $Cu(fen)L$ , despreciando completamente estas hidrólisis, ya que los complejos mixtos se encuentran formados en elevada proporción por debajo de pH = 6.

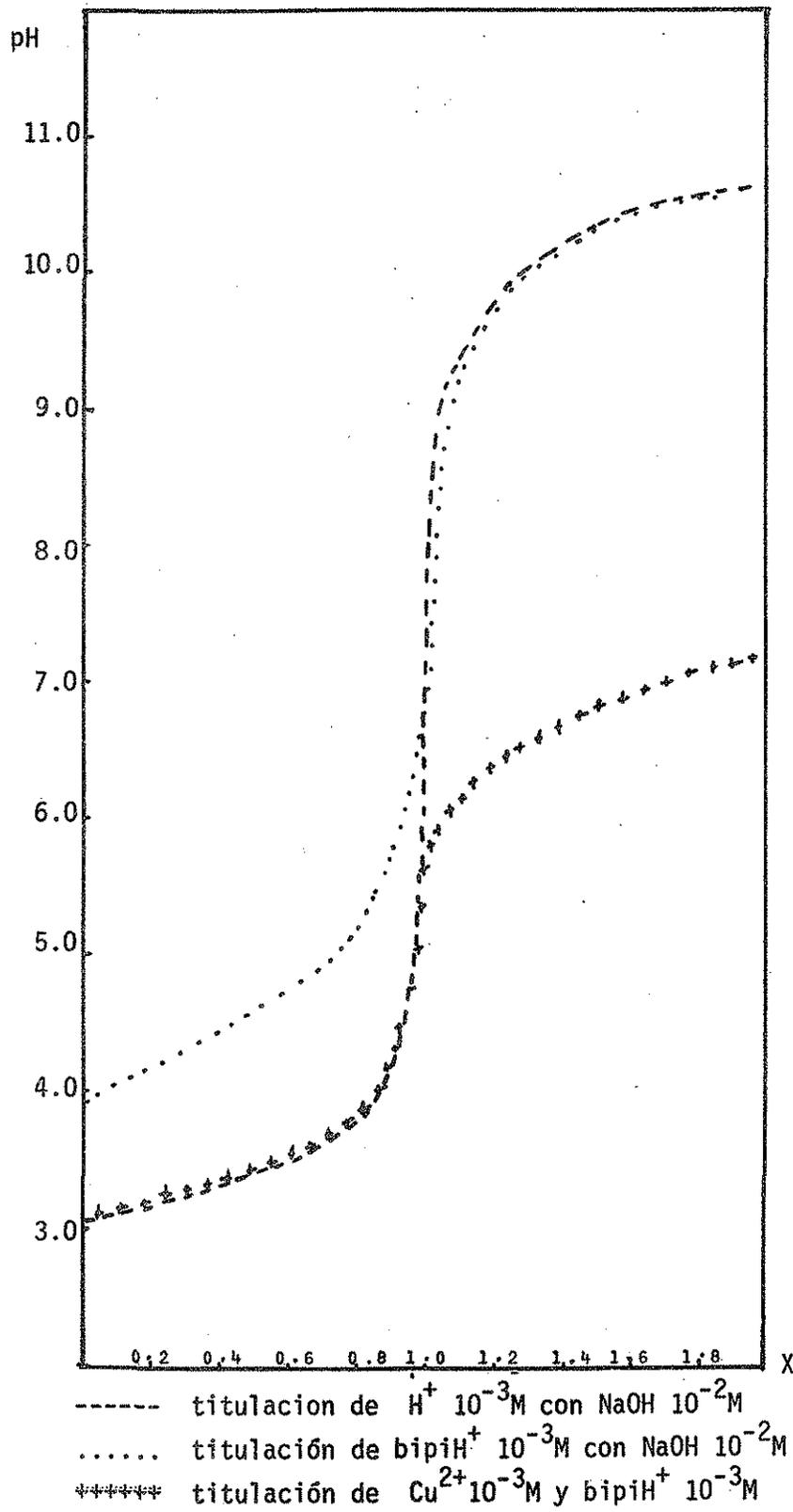
En las figuras 7 y 8 es posible observar que cuando se titula Cu<sup>2+</sup> en presencia de N-NH<sup>+</sup>, al pasar del punto de equivalencia en  $x = 1$ , se forma una meseta indicativa de la presencia de otro par ácido-base de pKa aproximado de 6.5. Esta acidez es atribuible al par  $[Cu(N-N)(H_2O)_4] / [Cu(N-N)(H_2O)_3(OH)]$ . (Expresado de la manera más simple, pues se sabe que la especie básica es un dímero).

FIGURA 7



- 1 ----- titulación de  $H^+ 10^{-3}M$  con  $NaOH 10^{-2}M$
- 2 ..... titulación de  $fenH^+ 10^{-3}M$  con  $NaOH 10^{-2}M$
- 3 \*\*\*\*\* titulación de  $Cu^{2+} 10^{-3}M$  y  $fenH^+ 10^{-3}M$  con  $NaOH 10^{-2}M$

FIGURA 8

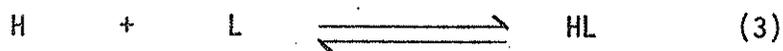


Por otro lado, es muy recomendable aislar y caracterizar en cuanto sea posible a las especies cuya constante de estabilidad se desea evaluar, como apoyo a la postulación de su existencia en el seno de la disolución. Para los complejos de este estudio, esto se realizó según se describe en el Capítulo II.

## B. ELECCION DEL METODO.

Generalmente, las determinaciones de constantes de estabilidad se apoyan en la competencia del equilibrio que se está estudiando, con algún otro equilibrio que se tenga bien caracterizado; este es el caso de los métodos pH-métricos.

El equilibrio de acidez



compite con el equilibrio de complejación

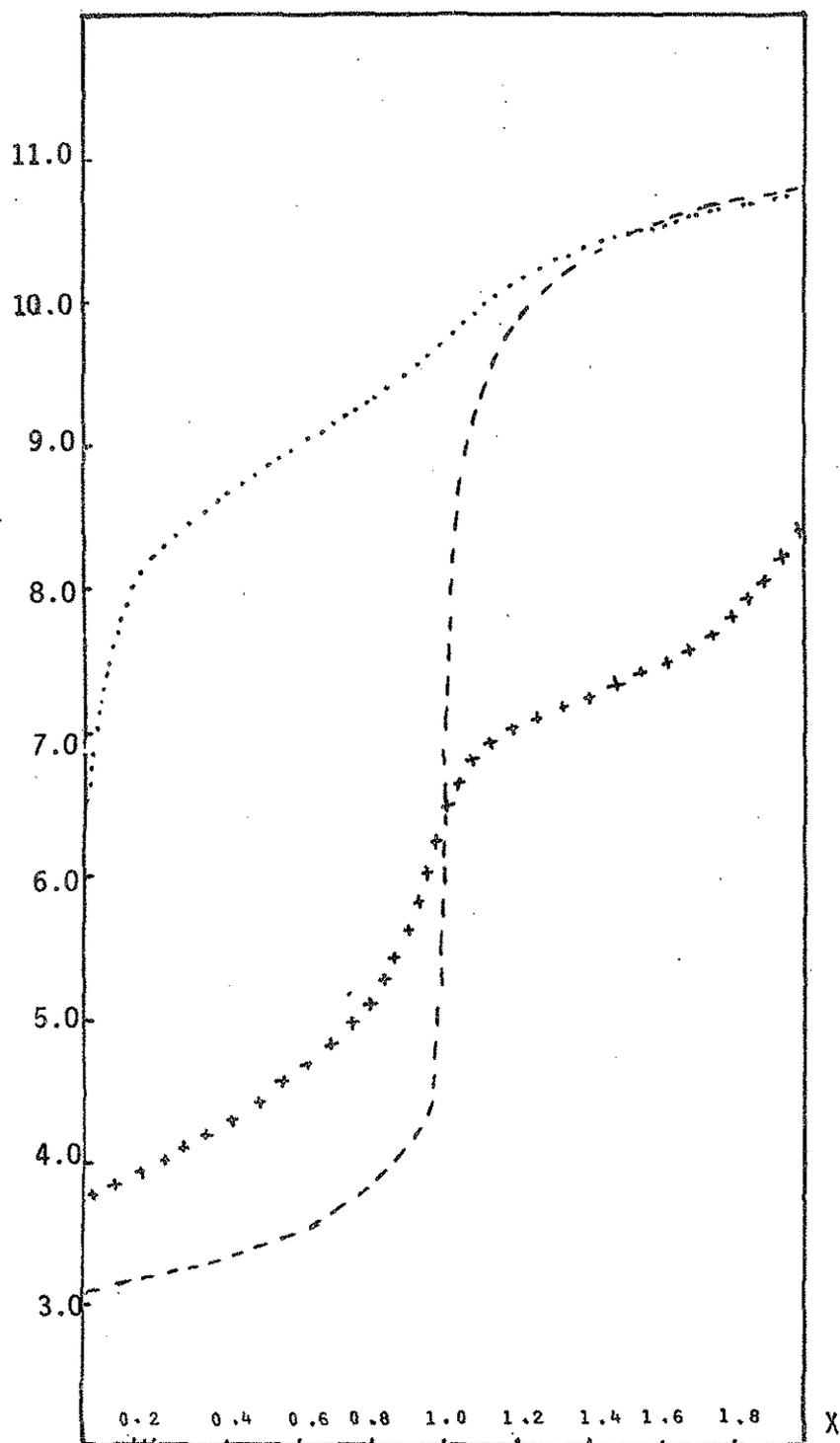


Si se desea usar mediciones de pH para monitorear la formación de un complejo, es necesario en primer lugar, que el ligante participe en un equilibrio del tipo (3), es decir, que tenga comportamiento de base de Brønsted. En segundo lugar, es importante que la afinidad del ligante por el protón y por el ion metálico sean semejantes, pues si el ligante tiene una afinidad mucho mayor por el ion metálico que por el protón, el complejo se encontrará formado casi totalmente aún a muy bajos valores de pH. Este es el caso de los complejos de  $Cu^{2+}$  con fenantrolinas o bipyridinas, como ya se ha mencionado. En las figuras 7 y 8 puede evaluarse esta competitividad.

En la figura 9 se muestra un conjunto de curvas en el que se analiza la competitividad del protón y el ion  $Cu^{2+}$  por la partícula  $acac^-$ . Puede observarse que al poner en disolución acuosa una mezcla 1:1 de  $Cu^{2+}$  y  $acacH$ , la fuerza del ácido  $acacH$  se incrementa bastante, pero sin llegar a convertirse en un ácido fuerte como sucedió con la fenantrolina y la bipyridina.

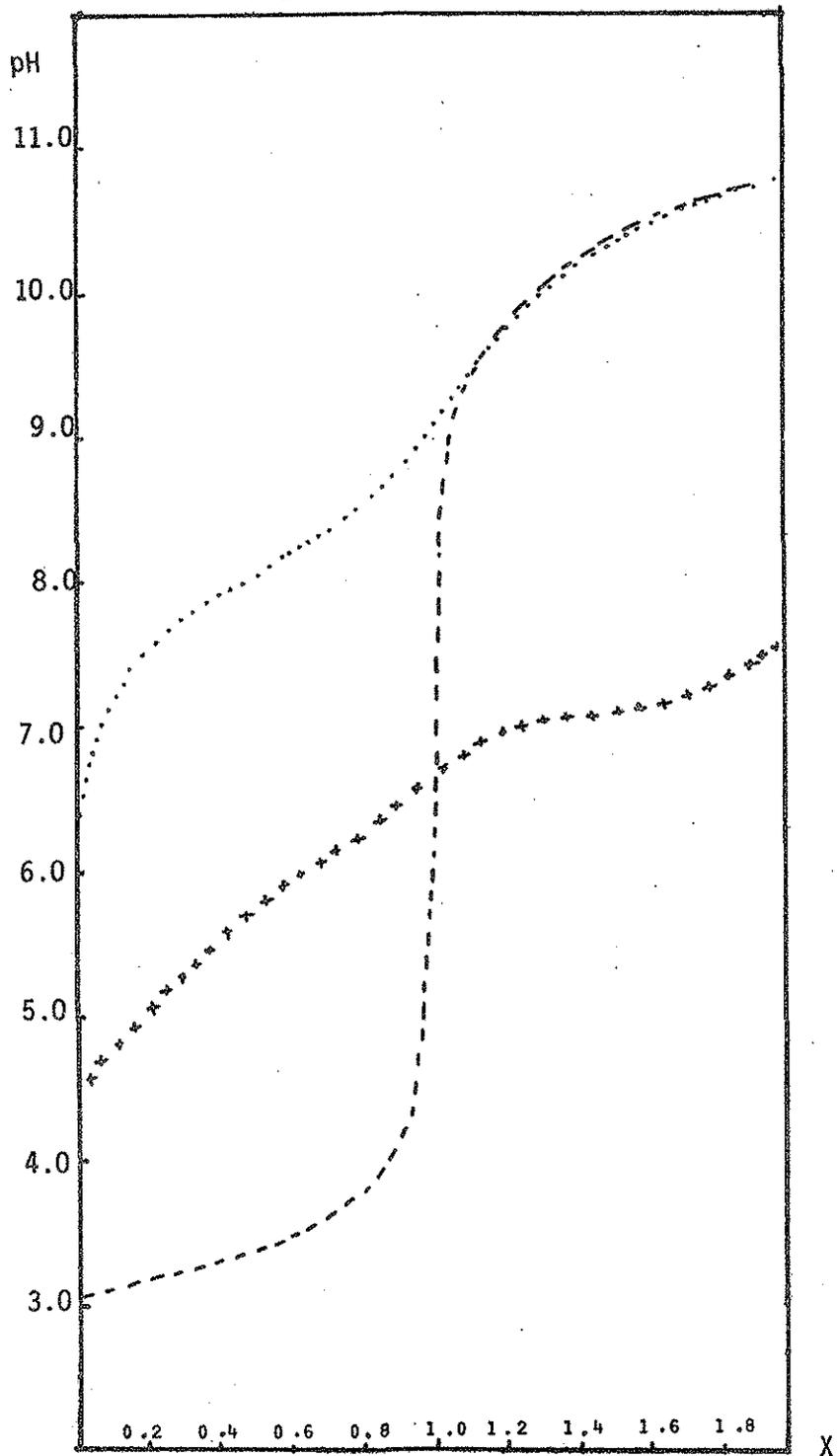
La competitividad entre el protón y el ion  $Cu^{2+}$  por la partícula  $sal^-$ , se evalúa en la figura 10, donde se observa algo semejante al caso anterior.

FIGURA 9



----- titulación de  $H^+$   $10^{-3}M$  con  $NaOH$   $10^{-2}$   
..... titulación de  $acacH$   $10^{-3}M$  con  $NaOH$   $10^{-2}$   
++++++ titulación de  $Cu^{2+}$   $10^{-3}M$  y  $acacH$   $10^{-3}M$

FIGURA 10



----- titulación de  $H^+ 10^{-3}M$  con  $NaOH 10^{-2}M$   
..... titulación de  $salalH 10^{-3}M$  con  $NaOH 10^{-2}M$   
+++++ titulación de  $Cu^{2+} 10^{-3}M$  y  $salalH 10^{-3}M$

Este es el tipo de sistema que sí puede estudiarse pH-métricamente, ya que en la reacción



el equilibrio no se encuentra desplazado totalmente hacia la derecha, y el complejo se va formando al eliminar los  $\text{H}^+$  de la disolución, es decir, durante la valoración.

Ahora, si como se sugiere en las figuras 7 y 8, la formación de la especie  $\text{Cu}(\text{N-N})^{2+}$  es virtualmente completa al poner en disolución al ion metálico y a la diimina en medio ácido, es posible analizar de qué manera compiten por el ligante donador de oxígeno esta especie compleja y el protón. Esto se ilustra en las figuras 11, 12, 13 y 14.

Es posible entonces determinar la constante de equilibrio de la reacción

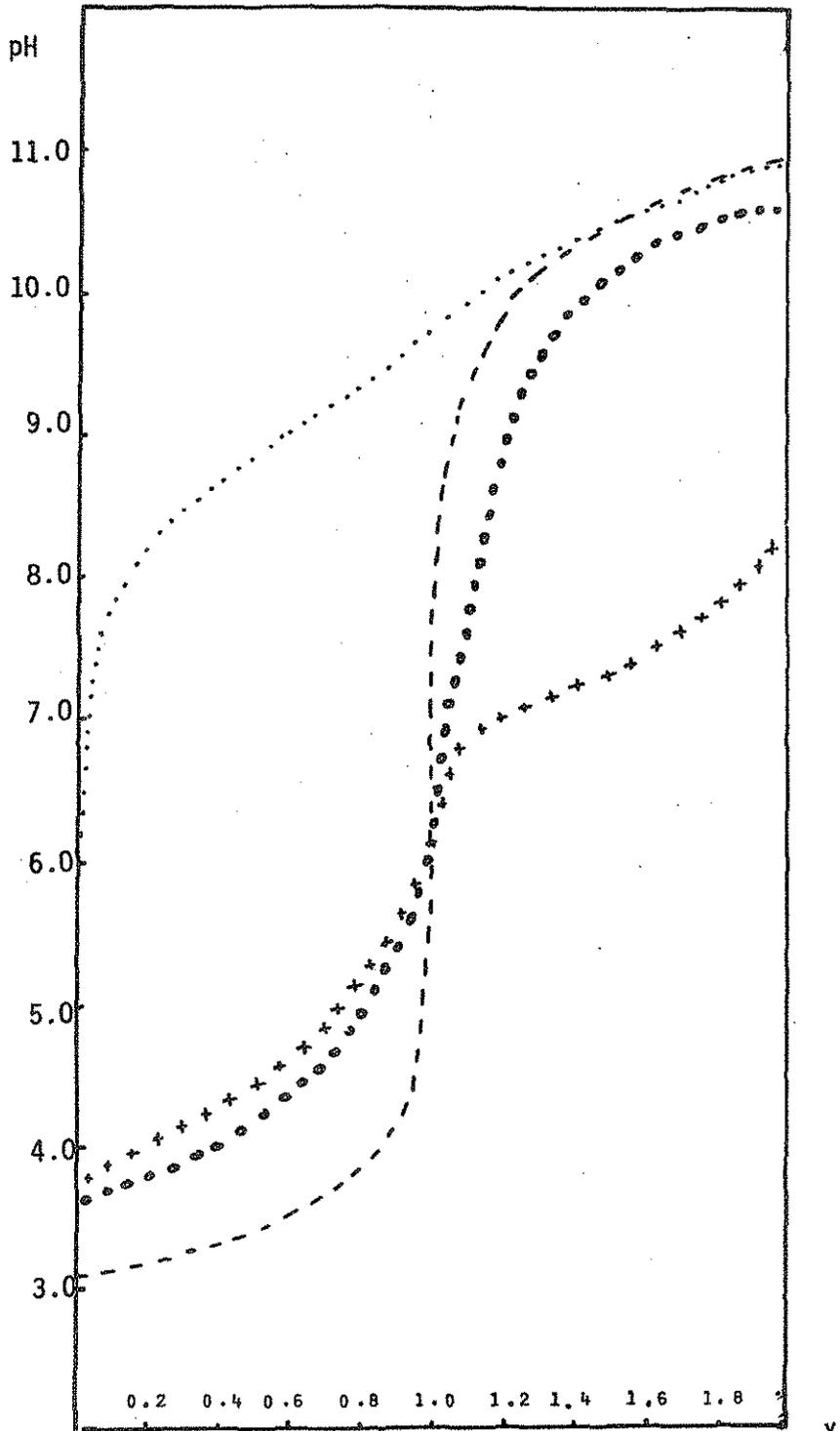


como si se tratase de un equilibrio sencillo del tipo



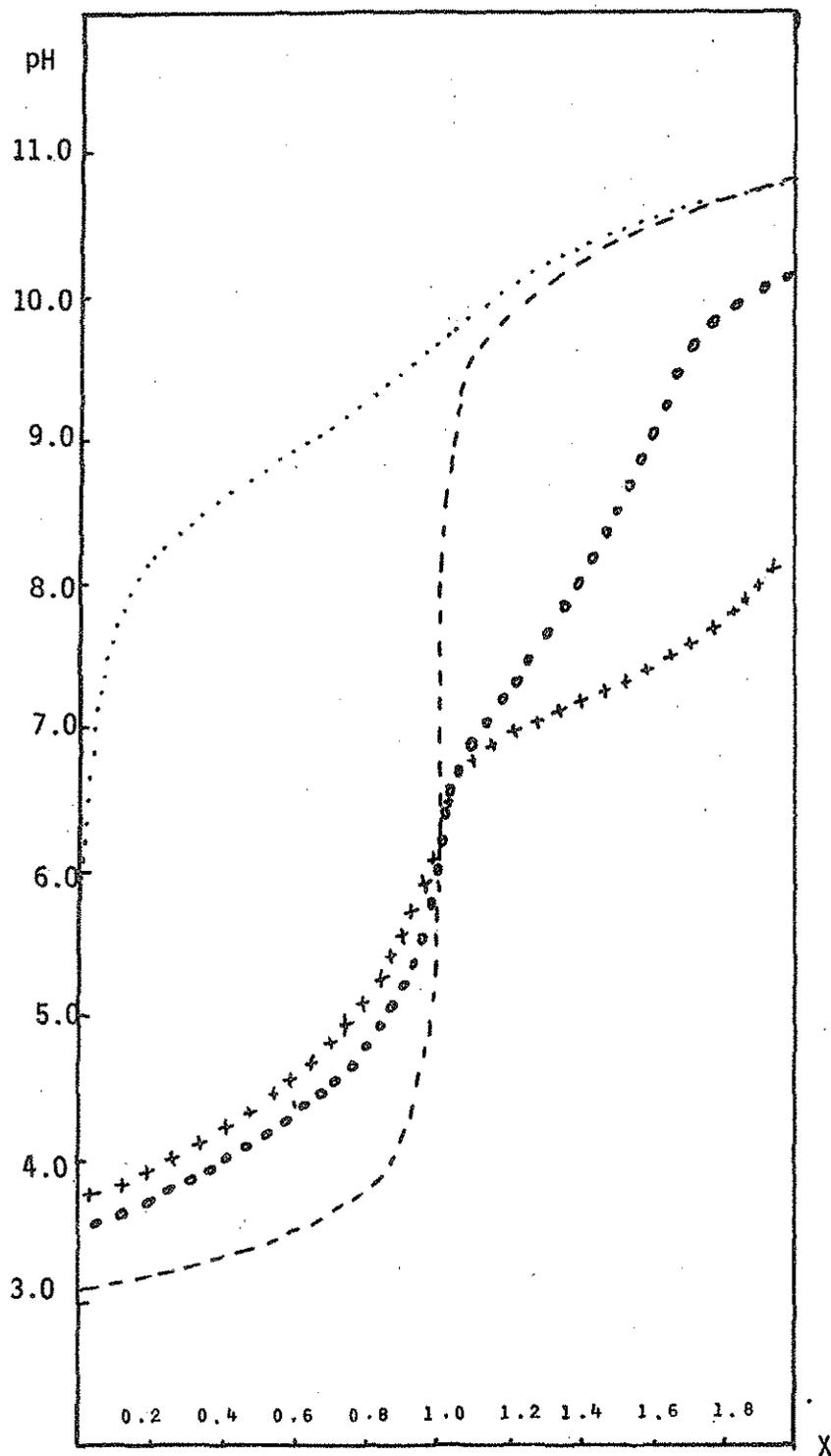
olvidando que se trata de un complejo mixto que requiere de cálculos mucho más elaborados.

FIGURA 11



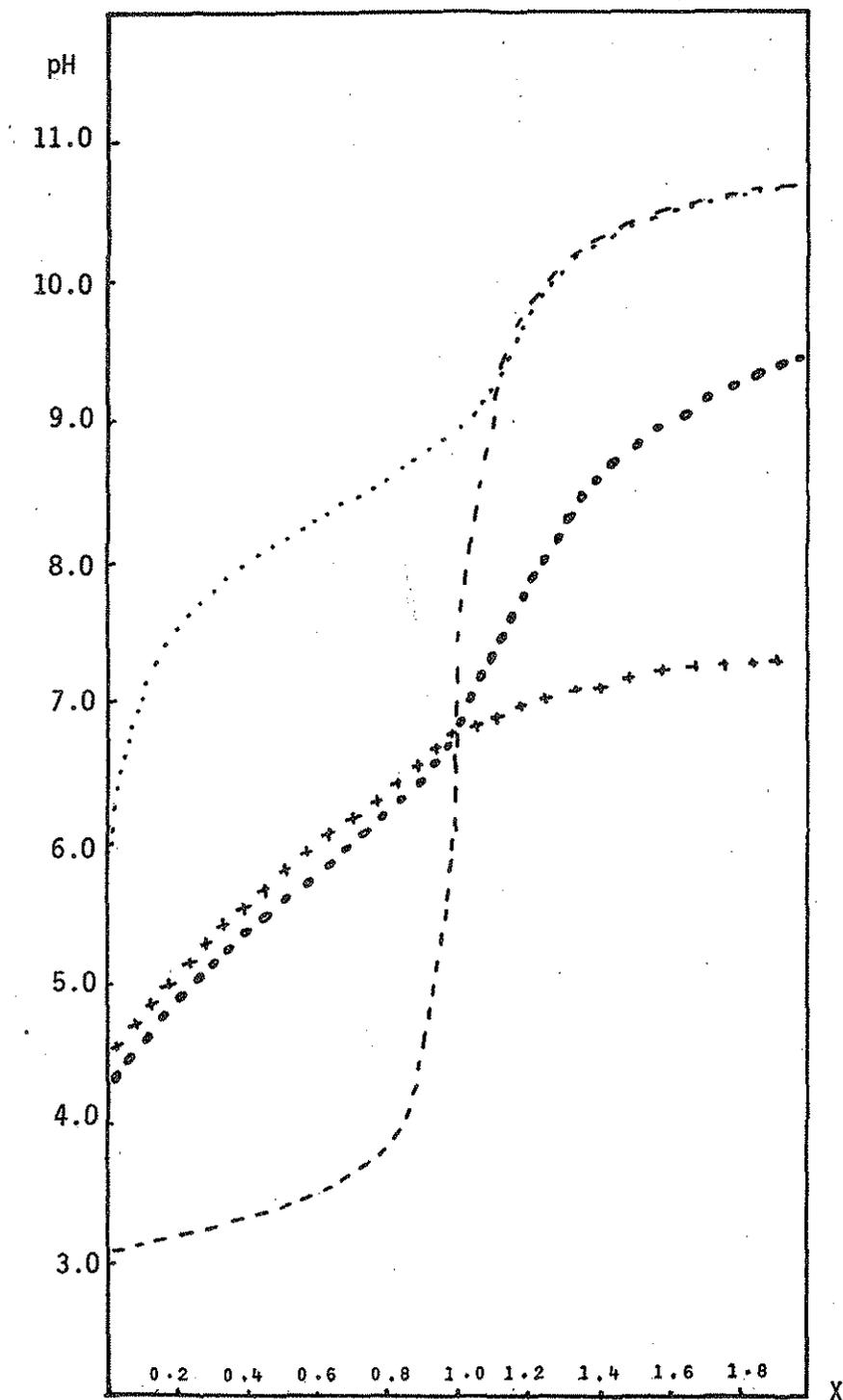
- titulación de  $H^+$   $10^{-3}M$  con  $NaOH$   $10^{-2}M$
- ..... titulación de  $acach$   $10^{-3}M$  con  $NaOH$   $10^{-2}M$
- +++++ titulación de  $Cu^{2+}$   $10^{-3}M$  y  $acach$   $10^{-3}M$
- ooooo titulación de  $Cu^{2+}$   $10^{-3}$ ,  $bipi$   $10^{-3}$  y  $acach$   $10^{-3}M$

FIGURA 12



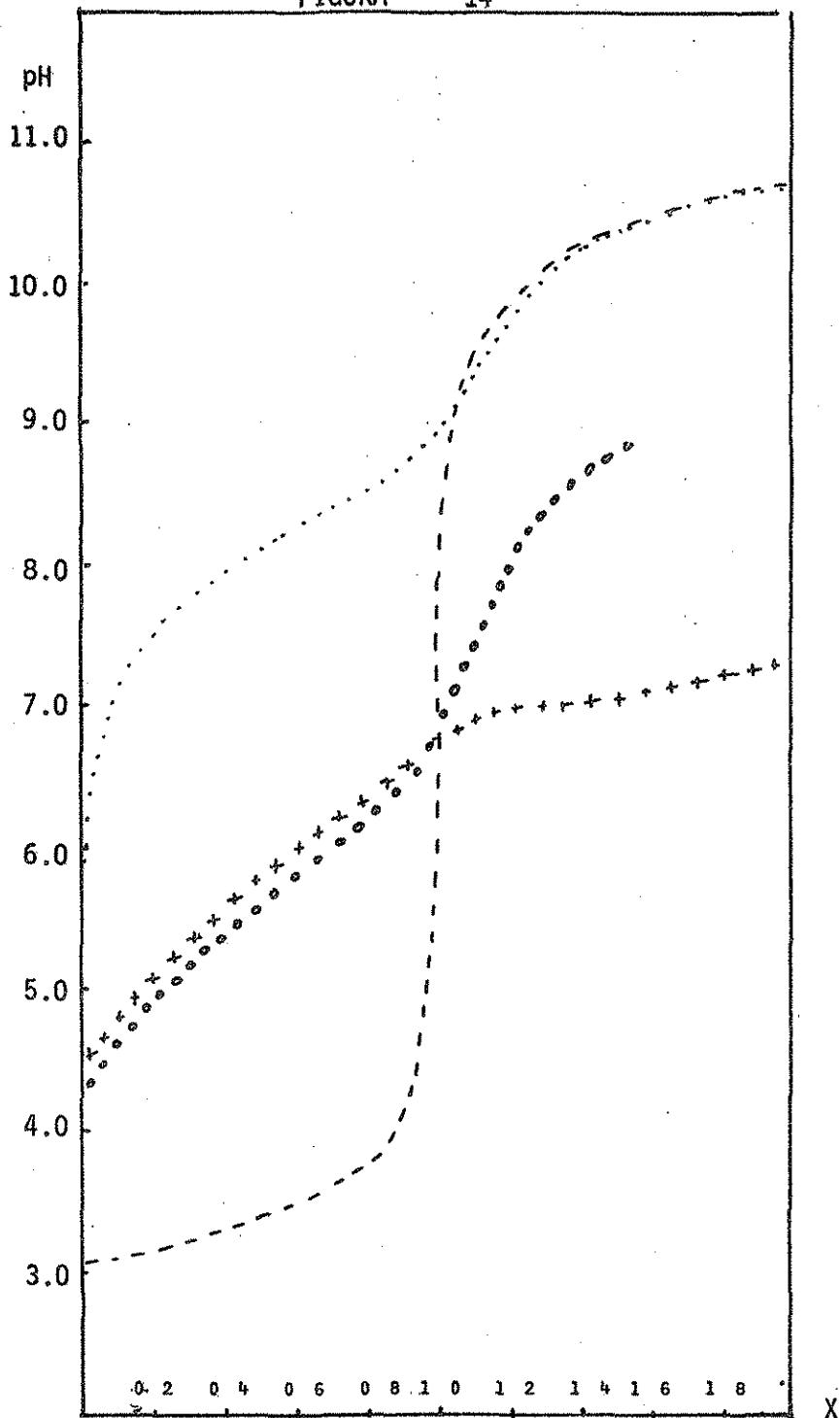
- titulación de  $H^+$   $10^{-3}M$  con  $NaOH$   $10^{-2}M$
- ..... titulación de  $acach$   $10^{-3}M$  con  $NaOH$   $10^{-2}M$
- ++++++ titulación de  $Cu^{2+}$   $10^{-3}M$  y  $acach$   $10^{-3}M$
- oooooo titulación de  $Cu^{2+}$   $10^{-3}M$  ,  $fen$   $10^{-3}M$  y  $acach$   $10^{-3}M$

FIGURA 13



- titulación de  $H^+ 10^{-3}M$  con  $NaOH 10^{-2}M$
- ..... titulación de  $salaH 10^{-3}M$  con  $NaOH 10^{-2}M$
- +++++ titulación de  $Cu^{2+} 10^{-3}M$  y  $salaH 10^{-3}M$
- ooooo titulación de  $Cu^{2+} 10^{-3}M$ ,  $bipi 10^{-3}M$  y  $salaH 10^{-3}M$

FIGURA 14



- titulación de  $H^+ 10^{-3}M$  con  $NaOH 10^{-2}M$
- ..... titulación de  $salaH 10^{-3}M$  con  $NaOH 10^{-2}M$
- +++++ titulación de  $Cu^{2+} 10^{-3}M$  y  $salaH 10^{-3}M$
- ooooo titulación de  $Cu^{2+} 10^{-3}M$ ,  $fen 10^{-3}M$  y  $salaH 10^{-3}M$

### C. PLANTEO DE LA HIPOTESIS

De las figuras 11, 12, 13 y 14 puede obtenerse una muy valiosa información acerca de la magnitud relativa de la constante de equilibrio de la reacción



con respecto a la constante de equilibrio de



Analizando dichas figuras, puede apreciarse que tanto el salicilaldehído como la acetyl acetona, liberan más protones en presencia de la partícula  $\text{Cu(N-N)}^{2+}$  que en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$ , lo que indica que estos ligantes se coordinan más cuantitativamente a la primera que a la segunda, o bien que la constante de equilibrio de la reacción (a), será mayor que la constante de equilibrio de la reacción (b).

Utilizando la nomenclatura presentada en el Capítulo I,

$$\Delta \log K = \log K_{\text{MAB}}^{\text{MA}} - \log K_{\text{MB}}^{\text{M}}$$

para este caso, se espera que  $\Delta \log K$  tenga un valor positivo.

Esto concuerda con las investigaciones realizadas por Sigel<sup>(17)</sup>, en las que ha llegado a concluir que si B es un ligante donador de oxígenos, y A es un quelato con marcado comportamiento de aceptor  $\pi$ , se tendrá un  $\Delta \log K$  positivo.

Esto es inesperado, ya que la entrada de un ligante a un ion  $\text{M(H}_2\text{O)}_6^{2+}$  resulta generalmente más favorecida si se compara con la entrada de ese mismo ligante a un ion  $\text{ML(H}_2\text{O)}_4^{2+}$ , por simples motivos estadísticos.

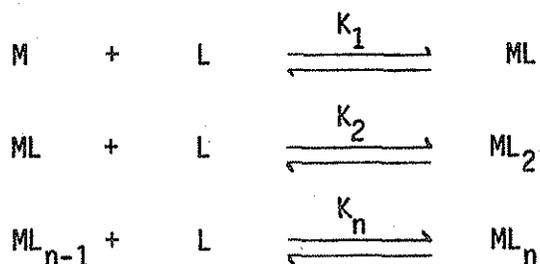
Sigel sugiere que esta anómala estabilidad puede explicarse haciendo uso del Principio de Acidos y Bases Duros y Blandos, mencionado en el Capítulo I. Según Pearson el  $\text{Cu}^{2+}$  es un ácido de naturaleza intermedia y el grupo de las piridinas se consideran bases de carácter intermedio. Sin embargo, si entre este ácido y estas bases se forman enlaces  $\pi$ , con retrodonación de densidad electrónica del ion metálico hacia el ligante, la ocupación electrónica de los orbitales d del metal disminuye, causando un incremento en la dureza del ácido, comparado con la del ion  $\text{Cu}^{2+}$  libre (acuoso). De esta manera, la entrada de un ligante donador de oxígeno será más favorecida, ya que en la escala de Pearson la dureza aumenta en la serie  $\text{CH}_3^- < \text{NH}_2^- < \text{OH}^- < \text{F}^-$ .

Cabe mencionar, sin embargo, que los sistemas que han llevado a Sigel a concluir que  $\Delta \log K$  es positivo cuando el segundo ligante es un donador de oxígeno, involucran únicamente ligantes bicargados, que provocan la neutralización de carga en el complejo, fenómeno que por sí mismo favorece la formación de un complejo, mientras que en este estudio se trabaja con ligantes donadores de oxígeno bidentados, pero con una sola carga.

#### D. METODO PARA LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE ESTABILIDAD

Uno de los primeros métodos desarrollados para el cálculo de constantes de estabilidad y uno de los más ampliamente utilizados hasta la fecha, es el basado en la función de formación " $\bar{n}$ " (también conocida como número promedio de ligantes), desarrollado por J. Bjerrum en 1941, que se encuentra discutido con detalle en varios libros de texto<sup>(43,44)</sup>.

Si se tienen los equilibrios siguientes:



donde el valor máximo de  $n$  dependerá tanto de la denticidad del ligante, como del número de coordinación máximo del ion metálico del que se trate, pueden plantearse las ecuaciones de balance de masa como sigue:

$$|M_T| = |M| + |ML| + |ML_2| + \dots + |ML_n| \quad (4)$$

$$|L_T| = |L| + |ML| + 2|ML_2| + \dots + n|ML_n| \quad (5)$$

Es entonces posible definir a  $\bar{n}$  como el número promedio de ligantes que puede escribirse como:

$$\bar{n} = \frac{\text{ligante combinado}}{\text{metal total}} = \frac{|L_T| - |L|}{|M_T|} \quad (6)$$

Sustituyendo las ecuaciones (4) y (5) en la (6), tenemos:

$$\bar{n} = \frac{|ML| + 2|ML_2| + \dots + n|ML_n|}{|M| + |ML| + \dots + |ML_n|} \quad (7)$$

y si expresamos la concentración de cada complejo en función de las concentraciones del ligante libre y del metal libre y de las correspondientes constantes globales de formación, queda:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 |L| + 2\beta_2 |L|^2 + \dots + n\beta_n |L|^n}{1 + \beta_1 |L| + \beta_2 |L|^2 + \dots + \beta_n |L|^n} \quad (8)$$

Si L es una monobase, entonces el ligante unido al metal quedará expresado como  $|L|_T = |LH| + |L|$ . De aquí se ve que para conocer el valor de  $\bar{n}$  en un momento dado, será necesario conocer  $|HL|$  y  $|L|$ . Para esto, se hace la siguiente consideración:

$$|H|_{\text{combinado}} = |HL| = \left( \begin{array}{l} \text{H añadido a la diso-} \\ \text{lución como ácido} \\ \text{fuerte} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{l} \text{H de la disocia-} \\ \text{ción del agua} \end{array} \right) - |H|_{\text{libre}}$$

$$|HL| = C_H + |OH| - |H| \quad (9)$$

donde  $C_H$  es la concentración de ácido fuerte añadido a la disolución.

$$\text{Como } K_a = \frac{|H||L|}{|HL|}$$

podemos sustituir  $|HL|$  por  $K_a / |H||L|$  en la ecuación (9)

$$\frac{|H||L|}{K_a} = C_H + |OH| - |H|$$

y despejando L :

$$|L| = \frac{K_a}{|H|} (C_H + |OH| - |H|) \quad (10)$$

expresión que sustituida en la (6), da

$$\bar{n} = \frac{|L|_T - (1 + K_a/|H|)(C_H + |OH| - |H|)}{|M|_T} \quad (11)$$

Es importante notar que utilizando las ecuaciones 10 y 11, es posible determinar parejas de valores de  $\bar{n}$  y  $|L|$  para un punto experimental dado, es decir para algún determinado valor de pH.

Esto es, si se tiene una disolución de  $|M|_T$ ,  $|L|_T$  y  $C_H$  conocidas, con un ligante cuyo  $K_a$  se conoce bajo las mismas condiciones de temperatura y fuerza iónica, es posible, mediante variaciones de pH, obtener una gran cantidad de parejas ( $\bar{n}$ ,  $|L|$ ) a partir de las cuales será posible conocer las constantes de estabilidad.

Si podemos contar con un conjunto de experimentos en los que sólo se encuentren presentes de manera predominante, dos especies que contengan al metal, es posible despreciar muchos términos difíciles de evaluar en las ecuaciones 4 y 5. Esta condición se cumple cuando la razón entre dos constantes sucesivas  $K_n / K_{n+1}$  es del orden de  $10^4$ , o cuando se sabe que sólo se forma un complejo.

Si este es el caso, las ecuaciones 7 y 8 se reducen a

$$\bar{n} = \frac{|ML|}{|M| + |ML|} = \frac{\beta_1 |L|}{1 + \beta_1 |L|} \quad (12)$$

en donde, si  $\bar{n} = 1/2$ ,  $\beta_1 = 1/|L|$

Puede además demostrarse <sup>(44)</sup> que si se satisface la condición  $K_n/K_{n+1} > 10^4$  puede obtenerse  $K_n$  del valor de  $|L|$  que corresponda a  $\bar{n} = n - 1/2$ . Es decir

$$K_n = \left( \frac{1}{|L|} \right)_{\bar{n} = n-1/2}$$

Si se hace una gráfica de  $\bar{n}$  vs  $\log |L|$  es posible interpolar el valor de  $\log |L|$  para cuando  $\bar{n} = n-1/2$ , aunque este método no suele emplearse cuando

hay más de una constante por determinar; ya que la gráfica no es una recta y la interpolación puede conducir a errores considerables.

Un método gráfico empleado para obtener  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$  utilizando valores de  $\bar{n}$  y  $|L|$ , es el que desarrollaron Rossotti y Rossotti en 1955 (40) y que hace uso de expresiones lineales.

La ecuación 8, cuando el máximo valor de  $n$  es 3, puede arreglarse como:

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})|L|} = \frac{\beta_1}{(1-\bar{n})} + \frac{(2-\bar{n})|L|\beta_2}{(1-\bar{n})} + \frac{(3-\bar{n})|L|^2\beta_3}{(1-\bar{n})} \quad (13)$$

expresión en la que puede despreciarse el último término si  $|L|$  es muy pequeña, de modo que una gráfica de

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})|L|} \quad \text{vs.} \quad \frac{(2-\bar{n})|L|}{(1-\bar{n})}$$

es una recta de pendiente  $\beta_2$  y ordenada al origen  $\beta_1$

Usando el valor de  $\beta_1$  obtenida, la ecuación 13 se divide entre  $\frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}}|L|$  y se rearregla dando

$$\frac{\bar{n} - (1-\bar{n})\beta_1|L|}{(2-\bar{n})|L|^2} = \frac{\beta_2}{(2-\bar{n})} + \frac{(3-\bar{n})|L|\beta_3}{(2-\bar{n})}$$

donde puede verse que  $\beta_2$  es la ordenada al origen de una gráfica de

$$\frac{\bar{n} - (1-\bar{n})\beta_1|L|}{(2-\bar{n})|L|^2} \quad \text{vs.} \quad \frac{(3-\bar{n})|L|}{(2-\bar{n})} \quad \text{y} \quad \beta_3 \quad \text{es la pendiente.}$$

De estos valores de  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  y  $\beta_3$  pueden calcularse  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$ , aunque debido a la manera en que se manejan los datos, la precisión de estas constantes decrece en el orden  $K_1 > K_2 > K_3$ .

Los complejos mixtos tratados en este trabajo pueden estudiarse con métodos tradicionalmente desarrollados para complejos simples, ya que como se mencionó en la sección III. B, puede considerarse que en una disolución de  $\text{Cu}^{2+}$  y alguna de las diiminas estudiadas, en proporción 1:1, está constituida casi en su totalidad por la especie  $\text{Cu(N-N)}^{2+}$ . Si llamamos M a esta especie compleja, y L al acetilacetionato o al salicilaldehidato, puede aplicarse a este sistema el método recién descrito.

Esta simplificación ha sido empleada por varios investigadores, como Sigel<sup>(17)</sup> y Martell<sup>(46)</sup>, que han trabajado con sistemas similares a los de este trabajo, especialmente del tipo  $\text{Cu(bipi)L}$ . Sigel inclusive ha comparado los resultados obtenidos al hacer los cálculos suponiendo que las especies presentes son  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu(bipi)}^{2+}$ ,  $\text{bipi}$ ,  $\text{bipiH}^+$ , L, LH,  $\text{CuL}$ ,  $\text{CuL}_2$  y  $\text{Cu(bipi)L}$ , con los que se obtienen al simplificar el modelo suponiendo que las únicas especies presentes son  $\text{Cu(bipi)}$ ,  $\text{Cu(bipi)L}$ , L y LH. Las variaciones son mínimas, como puede apreciarse en la siguiente tabla.

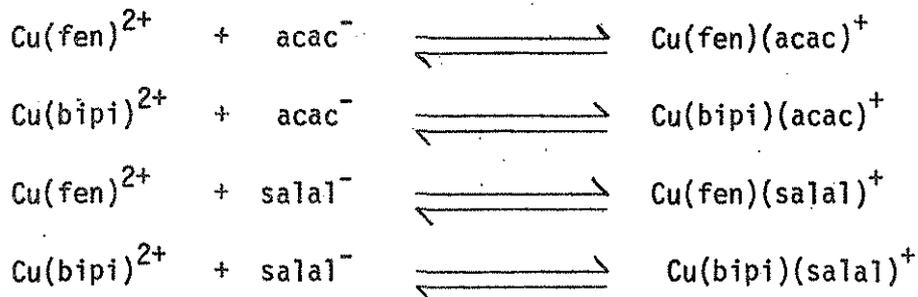
Tabla 11

Complejo	log K	log K*
$\text{Cu(bipi)(gli)}^+$	7.92	7.88
$\text{Cu(bipi)(mal)}$	5.37	5.33
$\text{Cu(bipi)(piroc)}$	14.39	14.35
$\text{Cu(bipi)(en)}^{2+}$	9.15	9.29

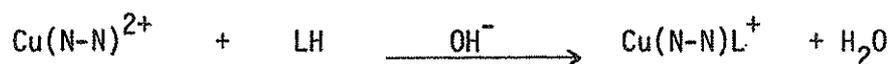
\* Valores obtenidos con la simplificación mencionada.

## E. RESULTADOS Y DISCUSION

Se determinaron las constantes de equilibrio para las siguientes reacciones:



mediante el método descrito en la sección anterior, obteniendo conjuntos de parejas de valores de  $\bar{n}$  y  $L$  al ir realizando valoraciones del tipo



e interpolando el valor de  $|L|$  para  $\bar{n} = 1/2$  del cual, según la ecuación (12) puede obtenerse el valor de la constante.

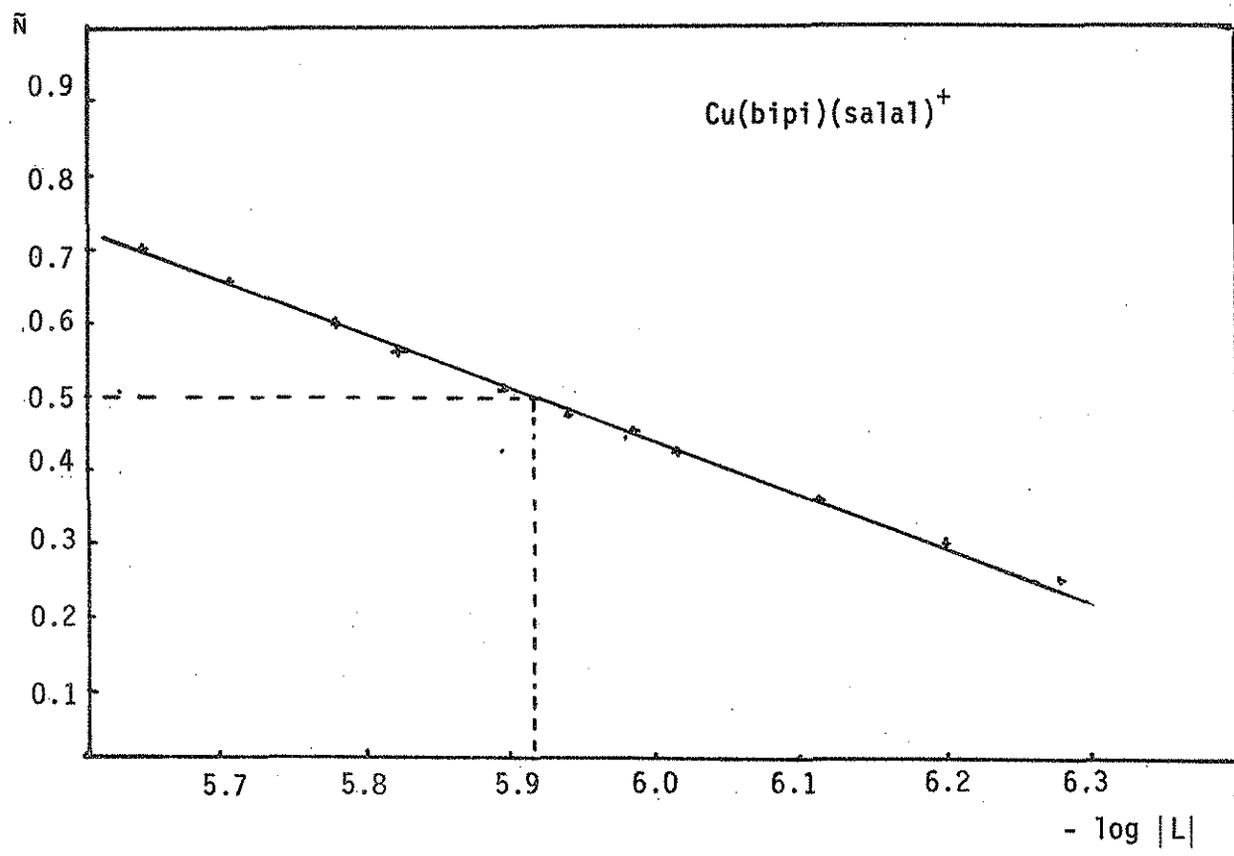
$$K = \left( \frac{1}{|L|} \right)_{\bar{n}=1/2}$$

La función que se grafica es la que corresponde a la ecuación (12)

$$\bar{n} = \frac{\beta_1 |L|}{1 + \beta_1 |L|}$$

que aunque no es una recta, se aproxima mucho a una para valores de  $\bar{n}$  en el intervalo (.3, .7). Además, si se grafican los valores de  $\log |L|$  en lugar de los de  $|L|$  se logra una ampliación en la escala de las abscisas que disminuye el error en la interpolación. Se lleva a cabo una regresión lineal con ese conjunto de puntos, interpolando linealmente en  $\bar{n} = 1/2$ . En la figura 15 puede verse una gráfica típica

FIGURA 15  
Interpolación



Para cada sistema se particular se realizaron varias titulaciones en el intervalo de concentración de  $5 \times 10^{-4}$  a  $10^{-2} M$ , manteniendo la temperatura constante a  $25^{\circ}C$  y la fuerza iónica a  $0.1M$  con  $KNO_3$ .

Los resultados obtenidos pueden verse en la tabla 12 y fueron consistentes con lo esperado según se planteó en la sección III C.

Compuesto	$\log K_{M(N-N)(O-O)}^M$	$\log K_{M(O-O)}^M$	$\Delta \log K$
$[Cu(fen)(acac)]^+$	$8.10 \pm .04$	7.8	+ .3
$[Cu(bipi)(acac)]^+$	$8.02 \pm .03$	7.8	+ .22
$[Cu(fen)(sala1)]^+$	$5.80 \pm .03$	5.6	+ .22
$[Cu(bipi)(sala1)]^+$	$5.91 \pm .02$	5.6	+ .3

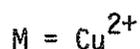


TABLA 12 Resultados

El signo de  $\Delta \log K$  es el esperado según se planteo en la sección III C y está de acuerdo con las generalizaciones de Sigel en cuanto a que la entrada de un ligante donador de oxígenos a un complejo  $M(N-N)^{2+}$  donde N-N tiene un importante comportamiento de aceptor  $\pi$ , está más favorecida que la entrada de ese mismo ligante donador de oxígenos a el ion metálico libre.

Las magnitudes de estas  $\Delta \log K$  son del orden de las más pequeñas encontradas por Sigel y colaboradores para estos casos, (de 0.3 a 0.6) y menores que la mayoría. Esto puede atribuirse a que los trabajos de Sigel han esta-

do enfocados a ligantes donadores de oxígeno con dos cargas, mientras que este estudio se ha dedicado a ligantes donadores de oxígeno con una sola carga. Podría entonces decirse que  $\Delta \log K$  será positivo si el segundo ligante es un donador de oxígeno, pero que será mayor si es un ligante bicargado que si es monocargado.

Munakata y Yamada<sup>(47)</sup> realizaron determinaciones de constantes de estabilidad de complejos del tipo  $\text{Cu}(\text{bipi})(\text{O}-\text{O})^+$  donde  $\text{O}-\text{O}$  es una  $\beta$  dicetona, entre ellas la acetyl acetona. Debido a que sus determinaciones fueron llevadas a cabo en una mezcla 1:1 de dioxano-agua, el valor de  $\log K$  obtenido por ellos difiere del aquí presentado, pero el  $\Delta \log K$  es del mismo orden, como puede verse aquí:

$\log K_{\text{Cu}(\text{bipi})(\text{acac})}^{\text{Cu}(\text{bipi})}$	$\log K_{\text{Cu}(\text{acac})}^{\text{Cu}}$	$\Delta \log K$
8.77	8.45	+ .32

III.

#### F. PARTE EXPERIMENTAL

Para obtener las parejas ( $\bar{N}$ ,  $\log |L|$ ) se realizaron titulaciones pH-métricas de disoluciones acuosas de mezclas 1:1:1 de  $\text{Cu}^{2+}$ , N-N y O-OH con NaOH. En la figura 16 se ilustra el equipo utilizado. Se usó un potenciómetro Conduc-tronic 20 con lectura digital hasta la centésima de unidad de pH, con un electrodo Beckman combinado modelo #39501.

La temperatura se mantuvo constante a  $25 \pm 0.5$  °C con un baño de agua Precision 254, y se mantuvo el sistema agitado magnéticamente.

Se utilizó una bureta de 10ml y como titulante NaOH tritrisol de Merck. Todas las disoluciones se prepararon con agua desionizada y hervida, ajustando la fuerza iónica a 0.1M con  $\text{KNO}_3$  de Merck.

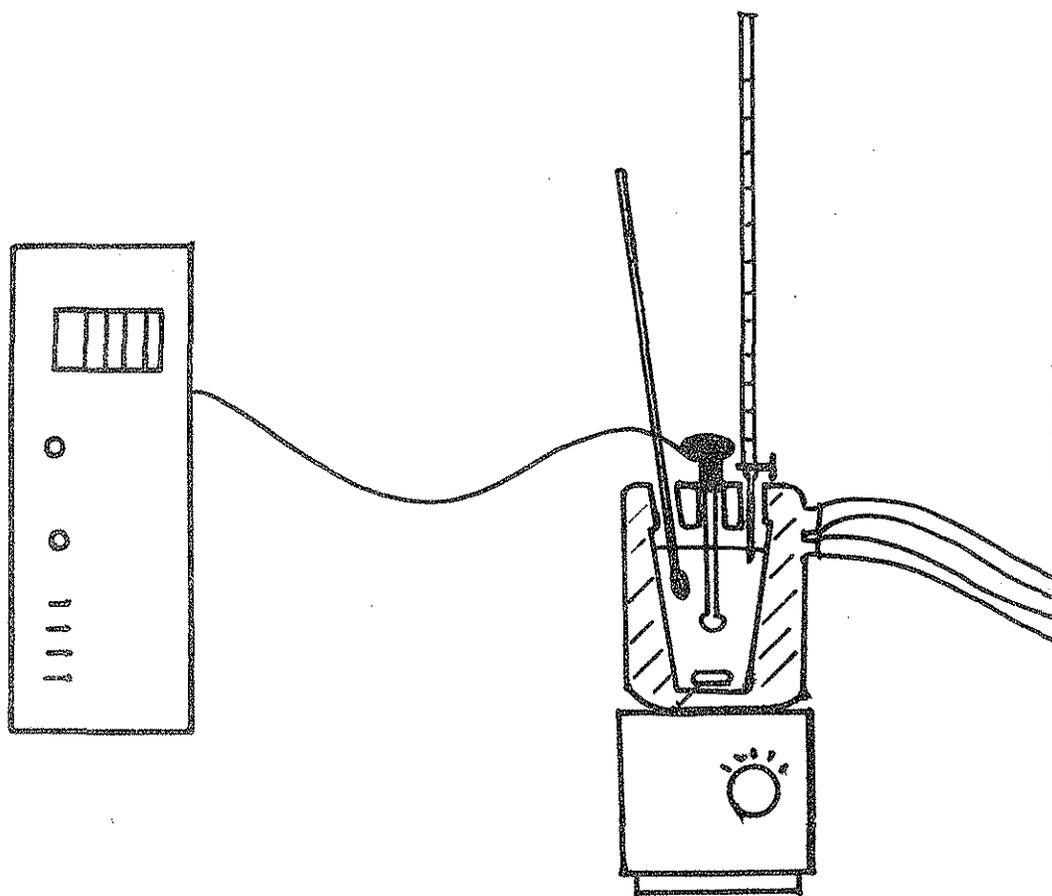


FIGURA 16

La solución de partida de cobre fue preparada a partir de ampollitas de  $\text{Cu}^{2+}$  (cloruro) estándar Merck.

La fenantrolina fue Merck y la biperidina Sigma y se emplearon después de secarse toda la noche a vacío.

El acacH se destiló y se valoró como acac<sup>-</sup> añadiendo una cantidad conocida de OH en exceso y titulado con HCl tritrisol de Merck.

El salicilaldehído, Merck, se utilizó como venfa.

Para cada sistema se corrieron varias titulaciones en un intervalo de concentración de  $5 \times 10^{-4}$  a  $10^{-2}$  M. Los volúmenes titulados fueron de 50ml.

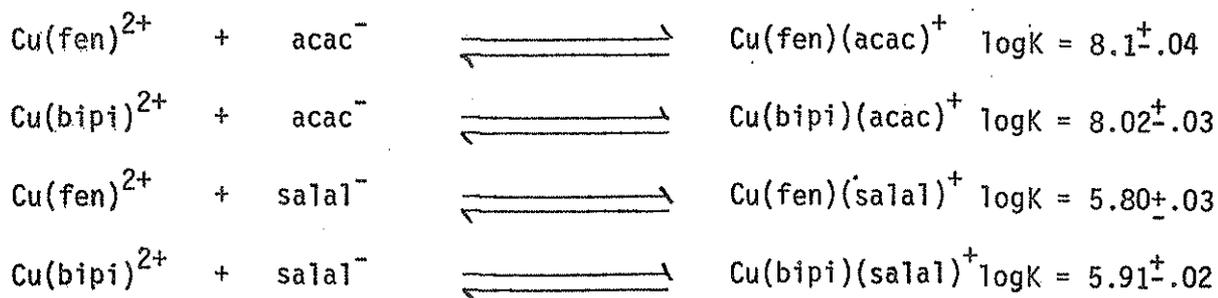
IV. CONCLUSIONES

#### IV. CONCLUSIONES

Los compuestos estudiados en este trabajo resultaron, como se esperaba, muy estables. Esto se puso de manifiesto al encontrar lo sencillo que es aislarlos, dado que es el complejo mixto prácticamente el único presente en la mezcla de reacción. Se encontró que en el estado sólido los productos obtenidos a partir de nitrato cúprico son diferentes a los obtenidos de cloruro cúprico, aunque en disolución acuosa son idénticos, sugiriendo una importante interacción del cloruro con el centro metálico en el sólido. Los compuestos con fenantrolinas sustituidas, con 4,4'dimetil bipyridina y los de salicilaldehído, no han sido reportados en la literatura.

El único compuesto de la serie que presenta comportamiento anómalo, es el  $[\text{Cu}(2,9\text{dmfen})(\text{acac})]^+$  que tiende a dismutarse en  $[\text{Cu}(2,9\text{dmfen})_2]^+$  y  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . Esto no es asombroso, ya que como se mencionó, la 2,9dmfen estabiliza al cobre en estado de oxidación (I). Es este compuesto además, el único que da resultados muy semejantes para el cloruro y para el nitrato.

En cuanto al estudio de la estabilidad de estos compuestos, se obtuvieron las constantes para las siguientes reacciones:



En todos los casos se confirmó la generalización de H. Sigel en cuanto a que un ligante donador de oxígeno prefiere coordinarse a un  $\text{Cu}(\text{N-N})^{2+}$

donde N-N es un ligante con marcado carácter de aceptor  $\pi$ , que al  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . Las magnitudes de  $\Delta \log K$  son sin embargo, menores a las de los sistemas estudiados por Sigel, en los que los ligantes donadores de oxígeno tienen dos cargas, a diferencia de los de este estudio que son donadores de oxígeno con una sola carga.

La motivación inicial de este trabajo ha sido implementar un método para estudiar cuantitativamente la estabilidad de complejos mixtos en disolución acuosa, para poder llegar a encontrar una relación entre la actividad biológica de éstos y su estabilidad. Podríamos ahora, conociendo la gran estabilidad de estos compuestos, sugerir que la actividad biológica que estos compuestos puedan presentar, será muy probablemente debida a la interacción del sistema vivo con el complejo mixto como un todo y no con los productos de su disociación.

## ABREVIATURAS

acac . . . . .	ion acetilacetato
acach . . . . .	acetilacetona
bipi . . . . .	2,2' biperidina
44dmbipi . . . . .	4,4' dimetil, 2,2' biperidina
en . . . . .	etilendiamina
fen . . . . .	1,10 fenantrolina
29dmfen . . . . .	2,9 dimetil, 1,10 fenantrolina
47dmfen . . . . .	4,7 dimetil, 1,10 fenantrolina
56dmfen . . . . .	5,6 dimetil, 1,10 fenantrolina
47dffen . . . . .	4,7 difenil, 1,10 fenantrolina
nm . . . . .	nanómetro
N - N . . . . .	diimina aromática
N - NH <sup>+</sup> . . . . .	diimina aromática protonada
O - O <sup>-</sup> . . . . .	acetilacetato o salicilaldehidato
O - OH . . . . .	acetilacetona o salicilaldehído
salal <sup>-</sup> . . . . .	salicilaldehidato
salalH . . . . .	salicilaldehído
I . . . . .	fuerza iónica
$\lambda_{\text{max}}$ . . . . .	longitud de onda del máximo
$\Lambda$ . . . . .	conductividad molar
$\Omega$ . . . . .	ohms
$\mu$ . . . . .	momento magnético
MB . . . . .	magneton de Bohr.
$\epsilon$ . . . . .	coeficiente de absortividad molar

BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- M.N.Hughes. The Inorganic Chemistry of Biological Processes. John Wiley and Sons. New York (1981).
- 2.- Ei Ichiro Ochiai. Bioinorganic Chemistry. An Introduction. Allyn and Bacon Inc. New York (1977).
- 3.- D.D. Perrin y R.P. Agarwal en "Metal Ions in Biological Systems". Vol II Cap 4. Editado por Helmut Sigel. Marcell Dekker Inc. New York (1973).
- 4.- H.Sigel, B.E.Fisher y B.Prijs. J.am.Chem.Soc. 99 (13) 4489-96 (1976).
- 5.- S.Escalante "Sfntesis y Caracterización de nuevos compuestos de Mn(II)". Tesis profesional. UNAM. 1979
- 6.- E.A. Guggenheim y R.H.Stokes. Equilibrium Properties of Aqueous Solutions of Single Strong Electrolytes. Cap 10. Oxford:Pergamon. (1969).
- 7.- H.M.N.Irving y R.J.P.Williams. J.Chem.Soc. 3192 (1953).
- 8.- J.Chatt, S.Ahrland y N.R.Davies. Quart. Rev 12, 256 (1958).
- 9.- M.Ciampolini, P.Paoletti y L.Sacconi. J.Chem.Soc. 4533 (1960).
- 10.- I.Poulsen, y J. Bjerrum. Acta Chem. Scand., 5, 1407 (1955).
- 11.- R.G.Pearson, J.Am.Chem.Soc. 85, 3533 (1963); Science 151 172 (1966); J.Chem.Ed. 45, 581, 643 (1968).
- 12.- R.J.P.Williams. J.Phys.Chem. 58 121(1954).
- 13.- C.K.Jørgensen. Inorg. Chem. 3, 1201 (1964).
- 14.- G.Atkinson y J.E.Bauman. Inorg.Chem 2, 64(1963).
- 15.- G.Schwarzenbach. Helv.Chim.Acta, 35, 2344(1952).
- 16.- A.W.Adamson. J. Am.Chem.Soc. 76, 1578 (1954).
- 17.- R.Griesser y H.Sigel. Inorg. Chem. 9(5), 1238 (1970).
- 18.- R.Griesser y H.Sigel. Inorg.Chem. 10(10), 2229 (1971).

- 19.- H.Sigel, P.R.Huber, R.Griesser y B.Prijs. *Inorg.Chem* 12(5), 1198 (1973).
- 20.- W.L.Kwik y K.P.Ang. *Aust.J.Chem.* 31, 459(1978).
- 21.- B.R.James y R.J.P.Williams. *J.Chem.Soc.* 1007(1961).
- 22.- R.A.Robinson y R.H.Stokes. *Electrolyte Solutions*. Butterworths Scientific Publications. London.(1959).
- 23.- D.Sutton. *Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de Transición*. Editorial Reverté. México(1975).
- 24.- R.L.Belford et al. *J.Chem Phys.* 26, 1165(1957).
- 25.- K.Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 3<sup>a</sup> Edición. John Wiley and Sons. New York. (1978).
- 26.- J.S. Strukl y J.L.Walter. *Spectrochem.Acta* 27A, 209 (1971).
- 27.- A.Shilt y R.C.Taylor. *J.Inorg.Nucl.Chem.* 9, 211 (1959).
- 28.- G.C.Percy. *J.Inorg.Nucl.Chem.* 35,2719 (1973).
- 29.- C.H.Cartledge. *J.Am.Chem.Soc.* 73, 446 (1951).
- 30.- A.Agren. *Acta Chem.Scand.* 9, 49 (1955).
- 31.- I.M. Kolthoff. *J.Am.Chem.Soc.* 70, 2348 (1948).
- 32.- R.M.Izatt, W.C.Fernelius y B.D.Block. *J.Phys.Chem.* 59, 80 (1955).
- 33.- D.D.Perrin *Nature* 182, 724 (1958).
- 34.- R.L.Gustafson y A.E.Martell. *J.Am.Chem.Soc.* 81, 525 (1959).
- 35.- H.Irving y D.H.Mellor. *J.Chem.Soc.* 81, 525 (1959).
- 36.- G.Anderegg. *Helv.Chim.Acta.* 214,(6) 263(1963).
- 37.- L.Onsott y J.Laitimer. *J.Am.Chem.Soc.* 72, 4724 (1950).
- 38.- R.Atkinson y S.Bauman. Technical Report (ORA Project 0448). Univ. of Michigan. USA.

- 39.- D.Pflaum y D.H.Mellor. J.Am.Chem.Soc. 76, 6215 (1954).
- 40.- G.Anderegg. Helv.Chim.Acta. 42, 344 (1959).
- 41.- E.Banks y J.Bystroff. J.Am.Chem.Soc. 81, 6153(1959).
- 42.- D.D.Perrin y V.S.Sharma. J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 1271 (1966).
- 43.- R.C.Angelici. Técnica y Síntesis en Química Inorgánica. Editorial Reverté. México.(1979).
- 44.- H.Rossotti. The Study of Ionic Equilibria. Longman. Great Britain. (1978).
- 45.- F.J.C.Rossotti y H.Rossotti. Acta.Chem.Scand. 9, 1116(1955).
- 46.- G.A. L'Heraux y A.E.Martell. J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 481 (1966).
- 47.- M.Munakata y K.Yamada. Bull.Chem.Soc.Japan. 51, 3500 (1978).