



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE LOS
COMPUESTOS DE COORDINACION CON EL
LIGANTE 2 - GUANIDINOBENCIMIDAZOL .

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C A
P R E S E N T A I
AGUEDA ELENA CENICEROS GOMEZ



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

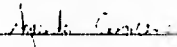
Jurado asignado para el tema:

Presidente	Prof. Lena Ruiz Azuara
Vocal	Prof. Ernestina Cervera Flores
Secretario	Prof. Silvia E. Castillo Blum
Primer Suplente	Prof. José Federico del Río Portilla
Segundo Suplente	Prof. Ana María Sosa Reyes

Lugar donde se desarrolló el tema:

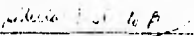
**Departamento de Química inorgánica y Nuclear,
División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química,
Universidad Nacional Autónoma de México.**

Sustentante



Agueda E. Ceniceros Gómez

Asesor



Dra. Silvia E. Castillo Blum

Dedico esta tesis a mis padres, gracias por darme todo.

A ti que compartes mi vida, la llenas de amor, alegría
y felicidad; por todo lo vivido y lo que falta por vivir...

Agradecimientos

A Muga, Pepe y Gloria ya que parte de lo que soy se lo debo a ellos

A Silvia por ser mucho más que una asesora, una verdadera amiga

A la Dra. Norah Barba por prestarme su equipo y por todas sus enseñanzas

Al Dr. David Diaz por sus valiosos comentarios acerca de la tesis

A América Vazquez por proporcionarme los compuestos de coordinación

A los Q's 91; muy especialmente a: Yamifet, Julia, Leonardo, Lorena, Ruth, Enrique, Armando, Gerardo, Javiera y Lulu por compartir tantos momentos juntos, demostrar que la amistad existe y es invaluable.

A todos los que logran que el Lab. 214 sea un lugar hermoso para trabajar: Zitlali, Vanesaa, Conchita y Carmina.

A todos mis compañeros de la Facultad de Química

A DGAPA proyecto IN204493 por la beca proporcionada durante la realización de este trabajo

Abreviaturas.

A = Absorbancia
 A_0 = Absorbancia inicial
 A_t = Absorbancia en el tiempo t
 A_∞ = Absorbancia en un tiempo infinito
I = fuerza iónica
T = temperatura
M = molaridad
CETAB = bromuro de cetiltrimetilamonio
HEPES = ácido N-2-hidoxietilpiperacina-N'-2-etansulfónico
UV-Visible = ultravioleta-visible
2-Gb = 2-guanidinobencimidazol
OAc = acetatos
L = ligante
 $t_{1/2}$ = tiempo de vida media
R.M.N. = resonancia magnética nuclear
IR = infrarrojo
py = piridina
X = halógeno
 ϵ = coeficiente de extinción molar
DMSO = dimetilsulfóxido
DMFA = N, N'-dimetilformamida
en = etilendiamina
nm = nanómetros
s = segundos
min = minutos
 k_{obs} = constante de velocidad observada
k = constante de velocidad
t = tiempo
 E_a = energía de activación

Indice	Página
1. Resumen.	1
2. Antecedentes.	3
2.1 Derivados imidazólicos	
2.2 Compuestos de coordinación con el ligante 2-guanidinobencimidazol.	
2.3 Estudios cinéticos con los iones metálicos: Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} .	
2.3.1 <i>Reacciones de sustitución de ligantes</i>	
2.3.2 <i>Interconversiones estructurales.</i>	
2.4 Catálisis micelar.	
3. Objetivos.	21
4. Resultados y discusión.	22
4.1 Comportamiento en disolución acuomicelar.	
4.1.1 <i>Compuestos de coordinación de cobalto(II).</i>	
4.1.2 <i>Compuestos de coordinación de níquel(II).</i>	
4.1.3 <i>Compuestos de coordinación de cobre(II)</i>	
4.2 Efecto de la disolución amortiguadora	
4.3 Procesos de interconversiones estructurales y de sustitución de ligantes	
4.3.1 <i>Interconversiones estructurales y sustitución de ligantes.</i>	
<u>4.3.1.1 Interconversiones estructurales</u>	
<u>4.3.1.2 Sustitución de ligantes.</u>	
4.3.2 <i>Estudios cinéticos</i>	
5. Conclusiones.	53

	Página
6. Sección Experimental.	54
6.1 Comportamiento en disolución acuomolecular.	
6.2 Efecto de la disolución amortiguadora	
6.3 Procesos de interconversiones estructurales y de sustitución de ligantes.	
6.3.1 <i>Interconversiones estructurales y sustitución de ligantes</i>	
6.3.2 <i>Estudios cinéticos.</i>	
6.4 Reactivos	
7. Bibliografía.	58

1.- Resumen

En esta tesis se estudió la estabilidad de los compuestos de coordinación con el ligante 2-guanidinobencimidazol y los iones metálicos Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} , en medio acuomicelar de bromuro de cetiltrimetilamonio (CETAB) pH = 7.0 (HEPES) y I = 0.15 M (NaCl).

Este estudio se dividió en tres partes.

- a) el estudio del comportamiento de estos compuestos en el medio acuomicelar mediante espectroscopia de absorción UV-Visible a $T = 25^\circ \text{C}$.
- b) el estudio del efecto de la naturaleza y concentración de la sustancia amortiguadora.
- c) el estudio cinético de procesos de sustitución de ligantes y de interconversiones estructurales.

En la primera parte, se encontró que en el medio acuomicelar y en las condiciones experimentales de pH, fuerza iónica y temperatura establecidas se estabilizan en el caso de los compuestos de coordinación de cobalto(II) especies octaédricas, para los compuestos que presentaban geometría tetraédrica en estado sólido; mientras que en el caso de los compuestos de níquel(II) la geometría cuadrada permanece en el medio de estudio, por último en el caso de los compuestos de cobre(II) se estabilizan en todos los casos geometrías octaédricas.

En la segunda parte, es importante el estudio del efecto de la naturaleza y concentración de la sustancia amortiguadora, así como la influencia del pH en la estabilidad de los compuestos de coordinación, ya que es indispensable controlar el pH de las disoluciones durante el estudio, por lo que es necesario asegurarse que la sustancia amortiguadora no se coordine al ion metálico sustituyendo a algún ligante, o cambiando la geometría.

Durante este estudio se encontró que con las diferentes sustancias amortiguadoras, HEPES, TRICINA y Tris/HCl, y los diferentes compuestos de coordinación existe una interacción del tipo par iónico, que de manera sencilla se puede explicar como la formación de un complejo de esfera externa con los distintos iones metálicos. Se encuentra en el caso del HEPES que en altas concentraciones ocurre la sustitución de los ligantes iónicos de los compuestos de coordinación del 2-Gb, por los cloruros que se encuentran en exceso en el medio acuomicelar.

Por último, en los procesos de interconversiones estructurales, se encontró que para los compuestos cuadrados de níquel(II) y los tetraédricos de cobalto(II), en presencia de bases de Lewis se estabilizan especies octaédricas, estos equilibrios se llevan a cabo tan rápido que para su estudio cinético sería necesario emplear métodos de relajación. En cuanto a la sustitución de ligantes para los compuestos de cobalto(II) octaédricos en disolución acuomicelar, donde el 2-guanidinobencimidazol se coordina de manera monodentada, éste es sustituido tanto por ligantes monodentados, etilamina, como bidentados, etilendiamina. Se obtuvieron los datos de $\Delta S^\ddagger = 3.11 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, y $\Delta H^\ddagger = 51.86 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la reacción de sustitución de $[\text{Co}(\text{2-Gb})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OAc})_2$ con etilendiamina, en condiciones de $I = 0.15 \text{ M}$ (NaCl); $\text{pH} = 7.0$ (HEPES). Además se obtuvo la constante de velocidad $k = 0.77168 \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1}$ para dicha reacción. En el caso de la reacción del mismo compuesto de coordinación con etilamina se obtiene la constante de velocidad de pseudo-primer orden, $k_{\text{obs}} = 2.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. En los compuestos de cobre(II) el 2-guanidinobencimidazol sólo es sustituido por ligantes bidentados, etilendiamina. Mientras que para el caso de níquel(II) no ocurre ninguna reacción de sustitución de ligantes, cuando se emplean condiciones de exceso de ligante entre 10 y 100 veces con respecto al ion metálico, a $T = 25^\circ \text{ C}$, $I = 0.15 \text{ M}$ (NaCl), en disolución de CETAB, por un periodo de 72 horas.

2. Antecedentes.

2.1 Derivados imidazólicos.

Algunos derivados del imidazol presentan diversas actividades biológicas, por ejemplo, farmacológicas, biocidas, etcétera.^{1,2,3} Actualmente existen un gran número de imidazoles y bencimidazoles sustituidos que se utilizan en el tratamiento de varias infecciones causadas por hongos, bacterias y virus². El estudio de su comportamiento como ligantes para formar compuestos de coordinación con iones metálicos es de sumo interés ya que éstos podrían interaccionar con dichos iones metálicos presentes en los sistemas biológicos. Se ha encontrado que el imidazol se coordina al ion metálico vía el nitrógeno imidazólico N(1). (Fig 2.1)⁴

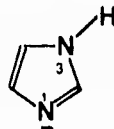


Fig. 2.1 Estructura del Imidazol.

2.2. Compuestos de coordinación con el ligante 2-guanidinobencimidazol.

Ziegelbauer⁵ sintetizó en 1897, por primera vez una base de fórmula $C_6H_9N_5$ y la llamó o-fenilbenbiguanidino. En 1921 Pellizzari también le sintetizó refluendo la misma mezcla de reacción, pero en diferente disolvente.⁶ Años después se nombró dicha base como 2-guanidinobencimidazol (2-Gb).⁷ (Fig. 2.2)

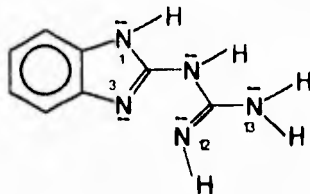


Fig. 2.2 Estructura del 2-Guanidinobenzimidazol

En 1938 Dubsy, Langer y Strand reportaron la síntesis de varios compuestos de coordinación con la base anterior y los iones metálicos cobre y níquel.⁸ A partir de 1941 se ha informado la síntesis y caracterización de diversos compuestos de coordinación con derivados benzimidazólicos y los iones metálicos níquel(II), cromo(III), vanadio(IV), paladio(II) y cobre(II).^{7,9,10,11,12} Para el caso del ligante 2-guanidinobenzimidazol se informó que con el ion metálico cobre(II) formaba 2 tipos de compuestos de coordinación: $[\text{Cu}(\text{2-Gb})_2\text{X}_2]n\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{2-Gb})_2\text{X}_2]$; en el primer caso los compuestos presentan geometría octaédrica y para el segundo caso tetraédrica.⁹ En el caso de los iones metálicos de níquel(II) y paladio(II) los compuestos sintetizados fueron de fórmula $[\text{M}(\text{2-Gb})_2\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})]$ y presentan en todos los casos geometría cuadrada.^{7,11}

Los compuestos de coordinación con el 2-guanidinobenzimidazol y Ni^{2+} , Co^{2+} y Cu^{2+} fueron sintetizados y caracterizados por espectroscopía electrónica, I.R., E.P.R., susceptibilidad magnética, conductividad eléctrica y análisis elemental y, en el caso de $[\text{Ni}(\text{2-Gb})_2](\text{NO}_3)_2$, por difracción de Rayos X de monocristal.¹³

Se obtuvieron dos tipos de compuestos: $M(2-Gb)_2X_2(H_2O)_n$ y $M(2-Gb)X_2(H_2O)_n$ donde $X^- = Cl, Br, OAc, NO_3$.

Los compuestos de coordinación de Ni^{2+} son del tipo: $[Ni(2-Gb)_2]X_2$ y presentan en todos los casos geometría cuadrada (Fig. 2.3).

Los compuestos de coordinación de Cu^{2+} presentan varios tipos de geometrías, si presentan fórmula del tipo $[Cu(2-Gb)_2]X_2$ su geometría es tetraédrica, para el caso en que se tiene la fórmula $[Cu(2-Gb)_2]X_2$ los compuestos presentan geometría cuadrada. (Fig. 2.3).

Los compuestos de Co^{2+} del tipo $[Co(2-Gb)_2]X_2$ son tetraédricos u octaédricos. Para este ion metálico se presentan dos tipos de geometrías con la misma fórmula mínima, ya que se han observado dos tipos de comportamiento por parte del ligante, en el caso que presentan geometría octaédrica el ligante se comporta como un ligante bidentado a través del nitrógeno imidazólico N(3) y del nitrógeno del grupo guanidino N(12) (Fig. 2.2), este tipo de coordinación es la que se presenta para el caso de los iones metálicos Ni^{2+} y Cu^{2+} . En el caso en que se presenta geometría tetraédrica el ligante se comporta como ligante monodentado y se coordina únicamente por el nitrógeno imidazólico N(3).¹⁹ (Fig. 2.3.).

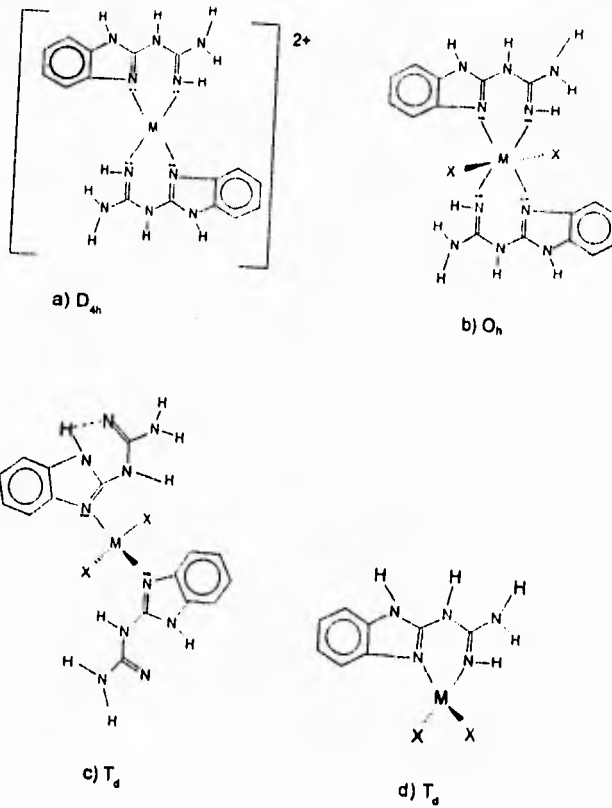


Fig. 2.3 Estructuras de los compuestos de coordinación con el ligante 2-guanidinobenzimidazol: a) geometría cuadrada, b) geometría octaédrica, c) geometría tetraédrica, comportamiento monodentado del (2-Gb); d) geometría tetraédrica, comportamiento bidentado del (2-Gb).

Se han estudiado los efectos del 2-Guanidinobencimidazol (2-Gb) y algunos de sus compuestos de coordinación en actividades fotosintéticas, en cloroplastos intactos aislados de hojas de chicharo o espinacas. Se ha observado que los compuestos de coordinación del 2-guanidinobencimidazol inhiben algunas de estas actividades, y aquellos que contienen cobalto(II) se comportan como desacoplantes de la fotofosforilación. El 2-guanidinobencimidazol también presenta este comportamiento, pero es un desacoplante más débil. En el caso de los compuestos de cobre se observa que son inhibidores de la reacción de Hill.¹⁴

2.3 Estudios cinéticos con los iones metálicos: Co²⁺, Ni²⁺ y Cu²⁺.

2.3.1 Reacciones de sustitución de ligantes.

En una reacción de sustitución de ligantes se lleva a cabo el desplazamiento de un ligante coordinado al ion metálico por otro ligante libre presente en la disolución. En el esquema 2.1 se encuentra la representación general de una reacción de sustitución de ligantes.



donde L y L' son ligantes, y M es un ion metálico

Esquema 2.1.

En este tipo de reacciones no ocurren cambios en el estado de oxidación del metal. La cinética de estas reacciones ha sido ampliamente estudiada; los estudios se han realizado principalmente en compuestos de coordinación con geometrías octaédricas y cuadradas de metales inertes.¹⁵

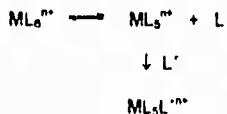
Las reacciones de sustitución de ligantes son las más importantes dentro de la química de coordinación, ya que se llevan a cabo en casi todos los procesos complejos; encontrándose que muchas veces son el primer paso en reacciones de oxido-reducción, polimerización o dimerización.^{18,17}

Para dichas reacciones se informan una gran gama de velocidades de reacción, dependiendo del ion metálico, desde las que tardan más de 160 días hasta las que están controladas por difusión ($t_{1/2} \approx 10^8$ seg).¹⁸ por lo que se utilizan variadas técnicas para la medición de las constantes de velocidad. Estas van desde métodos de relajación para reacciones extremadamente rápidas, métodos de flujo y técnicas convencionales para reacciones lentas.¹⁹

Las reacciones de sustitución se han estudiado generalmente en condiciones de pseudo-primer orden con exceso del ligante encontrando diversos tipos de mecanismos.

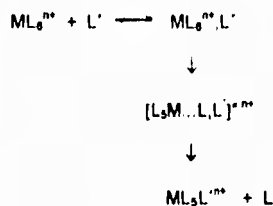
La clasificación básica, según Langford y Gray de las reacciones de sustitución de ligantes puede dividirse en 4 grupos:²⁰

1) Mecanismo disociativo (D) En este mecanismo, la pérdida del ligante saliente ocurre en el primer paso generando un intermediario con número de coordinación menor. Esquema 2.2



Esquema 2.2

2) **Mecanismo de intercambio disociativo (I_d)**. Es un mecanismo concertado. La formación del estado de transición involucra el alargamiento del enlace entre el metal y el ligante saliente, teniendo una pequeña interacción con el ligante entrante. Se presenta la formación de un complejo de esfera externa con el ligante entrante en el estado de transición, así una vez que se rompe el enlace del grupo saliente con el ion metálico, el ligante entrante pasa rápidamente a la esfera de coordinación primaria. Esquema 2.3.



Esquema 2.3.

3) **Mecanismo de intercambio asociativo (I_a)**. Al igual que en el caso de I_d , es un mecanismo concertado y ocurre también el intercambio de ligantes entre la esfera de coordinación secundaria y la primaria. En este caso, es más importante la interacción entre el ligante entrante y el ion metálico, que la del ligante saliente en el estado de transición.

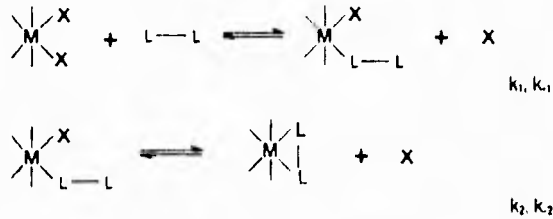
4) **Mecanismo asociativo (A)**. En este mecanismo, el primer paso es la adición del ligante entrante; por lo que la característica principal del mecanismo es la formación de un intermediario con número de coordinación mayor. Esquema 2.4.



Esquema 2.4.

Para establecer un mecanismo de reacción a partir de datos cinéticos es necesario realizar varios experimentos; determinar velocidades de reacción variando el nucleófilo, la temperatura, las concentraciones de reactivos, la naturaleza química del disolvente, etcétera. Si el compuesto de coordinación reacciona con varios nucleófilos a diferentes velocidades, nos indica que se trata de un mecanismo asociativo ya que la velocidad de reacción sí depende de la naturaleza del ligante entrante. Si por el contrario, el compuesto de coordinación reacciona con varios nucleófilos a la misma velocidad se trata de un mecanismo disociativo, ya que la velocidad sólo depende del ligante saliente.

En cuanto a las reacciones de sustitución por ligantes bidentados se pueden describir por un mecanismo de pasos sucesivos. Esquema 2.5.



Esquema 2.5

Asumiendo las condiciones del estado estacionario para el intermediario, la ley de velocidad para este tipo de sustitución está dada por:

$$\frac{d[\text{M}(\text{L}_2)]}{dt} = k_1[\text{M}(\text{X}_2)][\text{L} - \text{L}] - k_2[\text{M}(\text{L}_2)]$$

$$\text{con: } k_1 = \frac{k_1 k_2}{(k_{-1} + k_2)} \quad k_d = \frac{k_1 k_2}{(k_{-1} + k_2)}$$

Se ha encontrado que el paso lento de la reacción es el primero, es decir la sustitución de X por el grupo entrante, comportándose como un ligante monodentado, el cierre del anillo se lleva a cabo con rapidez si no existe impedimento estérico o tensión angular, por lo que no es el paso determinante de la reacción.^{21,22}

Se han realizado pocos estudios en reacciones de sustitución de ligantes en compuestos de coordinación de níquel(II) en geometrías distintas a la octaédrica. Para los compuestos octaédricos se ha encontrado que las reacciones de sustitución se llevan a cabo por medio de mecanismos de tipo disociativos o de intercambio disociativos.¹⁵ El Ni²⁺ es más lábil que el Co²⁺ esto se puede explicar mediante la teoría de campo cristalino ya que la Energía de Estabilización de Campo Cristalino (EECC) es distinta para cada ion metálico dependiendo del número de electrones que posean en los orbitales d. Tabla 2.1

Tabla 2.1 Efecto del campo cristalino para campo octaédrico fuerte.²³

d ⁿ	Configuración	Electrones no apareados	EECC
d ¹	t _{2g} ¹	1	-4Dq
d ²	t _{2g} ²	2	-8Dq
d ³	t _{2g} ³	3	-12Dq
d ⁴	t _{2g} ⁴	2	-16Dq + A
d ⁵	t _{2g} ⁵	1	-20Dq + 2A
d ⁶	t _{2g} ⁶	0	-24Dq + 3A
d ⁷	t _{2g} ⁶ e _g ¹	1	-18Dq + 3A
d ⁸	t _{2g} ⁶ e _g ²	2	-12Dq + 3A
d ⁹	t _{2g} ⁶ e _g ³	1	-6Dq + 4A
d ¹⁰	t _{2g} ⁶ e _g ⁴	0	5A

Nota. Esta tabla presenta valores simplificados basándose en niveles de energía unielectrónicos.

De la tabla 2.1 se observa que para el caso del Ni^{2+} un d^8 su EECC es menor que para el caso de Co^{2+} un d^7 . Por lo que la Energía de Activación de Campo Cristalino (EACC) es menor en el Ni^{2+} que en el Co^{2+} , lo que resulta en una mayor labilidad del Ni^{2+} con respecto al Co^{2+} . Esta mayor labilidad se refleja en la velocidad de reacción, es decir en el caso del Ni^{2+} en un campo octaédrico fuerte, el valor de la constante de velocidad para la misma reacción es mayor en Ni^{2+} que para el Co^{2+} .

En un gran número de reacciones de sustitución en compuestos tetraédricos de cobalto(II), los estudios realizados indican que son reacciones con una ley de velocidad de segundo orden. Además de que existe evidencia de que ocurren a través de un mecanismo de tipo disociativo.²⁴

En cuanto a la mayoría de los complejos cuadrados de níquel(II) se sabe que las reacciones de sustitución de ligantes en disolventes no coordinantes son reacciones bimoleculares y hay evidencia experimental de la existencia de un intermediario de número de coordinación 5, es decir las reacciones de sustitución de ligantes en los compuestos de coordinación cuadrados de níquel(II) ocurren a través de un mecanismo asociativo.²⁵

En el caso del cobre(II), un ion metálico d^9 se presenta el llamado efecto Jahn-Teller, que consiste en que se produce una distorsión para eliminar la degeneración y así abatir la energía, si una molécula no lineal, presenta un estado electrónicamente degenerado. Debido a este efecto, que se puede visualizar de manera sencilla utilizando un modelo físico como un alargamiento o acortamiento de enlace debido a repulsiones entre los electrones; cuando se trata de alargamiento el Cu^{2+} posee una gran labilidad. Los enlaces a lo largo de los ejes se hacen más largos y esto da lugar a que la sustitución se lleve a cabo con mayor velocidad. Se considera que las reacciones de sustitución en este metal siguen un mecanismo de tipo disociativo.¹⁹

Las características mecanísticas según el número de coordinación y geometría se resumen en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Características mecanísticas.¹⁵

Número de Coordinación	Geometría	Mecanismos
4	Tetraédrica	D, I _d para el caso de metales con bajos estados de oxidación; I _a , A para el caso de metales con altos estados de oxidación.
4	Cuadrada	A
5		No existen datos suficientes para una discusión sistemática.
6	Octaédrica	D, I _d
7 y mayores		poco estudiados.

Los estudios cinéticos de las reacciones de sustitución en Co(II), Ni(II) y Cu (II) no se llevaron a cabo hasta el advenimiento de los llamados métodos de relajación, ya que se trata en todos los casos de metales lábiles, es decir la reacción ocurre inmediatamente al mezclar los reactivos. En algunos casos las reacciones de sustitución están controladas por difusión.

Las técnicas de medición que se utilizan más comúnmente son conductimétricas, R.M.N. y espectrofotométricas. La perturbación se realiza por medio de radiaciones, cambios de temperatura o impulsos eléctricos. Utilizando estas técnicas se ha probado e informado la existencia de especies pentacoordinadas como intermediarios de reacción tanto en reacciones de sustitución como en interconversiones estructurales de metales de transición.²⁶

2.3.2 Interconversiones Estructurales.

Las interconversiones estructurales son equilibrios conformacionales que se presentan en los compuestos de coordinación al estar en disolución y cambiar su estereoquímica. No son propiamente isomerizaciones pero poseen ciertas características similares. Las interconversiones estructurales que se presentan con mayor frecuencia en disolución son: 1) equilibrios entre especies tetraédricas y cuadradas, 2) equilibrios entre especies cuadradas y octaédricas, y 3) equilibrios entre especies tetraédricas y octaédricas.

La mayoría de los estudios termodinámicos acerca de interconversiones estructurales se realizan en disolución ya que es la manera más fácil de establecer dichos equilibrios.

En el caso del equilibrio entre especies octaédricas y especies tetracoordinadas, es decir cuadradas o tetraédricas, los estudios establecen la estabilidad relativa entre las dos especies de distinto número de coordinación; se ha encontrado que la estabilidad no varía de manera regular a lo largo de la primera serie de transición. Esta estabilidad de la especie octaédrica con respecto a la tetraédrica puede caracterizarse por la magnitud de la constante de equilibrio del cambio configuracional que ocurre en solución. Se ha encontrado que la estabilidad máxima para el número de coordinación de 4 con respecto al 6 se encuentra en el cinc(II), presentándose varias irregularidades que se explican por medio de la teoría de campo cristalino, con base en la energía de estabilización de campo cristalino para los distintos campos ya sea campo tetraédrico u octaédrico.^{27,28}

Las interconversiones entre especies cuadradas y tetraédricas de cobalto(II) y níquel(II) se estudian por medio de RMN, mediciones magnéticas y espectroscopía electrónica. En estos casos existe evidencia experimental de la presencia de los estereoisómeros cuadrados y tetraédricos en disolución.

Este equilibrio adicional nos da la estabilidad relativa de estereoisómeros del mismo número de coordinación. Para el caso de número de coordinación cuatro la estabilidad entre geometría cuadrada o tetraédrica. Esta estabilidad relativa se examina a través del equilibrio entre especies cuadradas y tetraédricas (D_{4h} - T_d). Para el caso de cobalto(II) se presenta principalmente una geometría tetraédrica, debido a su alta energía de estabilidad de campo cristalino. La mayor parte de los compuestos tetraédricos que existen son de dicho metal; en cambio el níquel(II) casi siempre asume geometría cuadrada aún con los mismos ligantes.²⁸

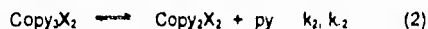
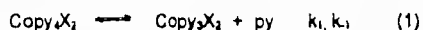
No se habían realizado estudios cinéticos acerca de estos equilibrios ya que las reacciones son extremadamente rápidas para seguirse por medio de técnicas convencionales. Los estudios cinéticos por lo tanto, se llevan a cabo por medio de técnicas de relajación, la más utilizada es la técnica de salto de temperatura. Las constantes de velocidad de reacción obtenidas son consistentes con los mecanismos propuestos. Utilizando las técnicas no convencionales los estudios de estos equilibrios conformacionales se han realizado principalmente para el caso de Ni^{2+} y Co^{2+} .²⁹

El cobalto(II) estabiliza estructuras que presentan geometrías cuadradas, tetraédricas, pirámides cuadradas, bipirámides trigonales, octaédricas y diméricas. Se ha estudiado la interconversión estructural entre especies tetraédricas y octaédricas en disoluciones no acuosas.

Los estudios cinéticos correspondientes se han realizado por métodos de relajación, por ejemplo la reacción.^{30,31}



se ha estudiado empleando la técnica de salto de temperatura y se ha propuesto el mecanismo siguiente:



La reacción (1) es extremadamente rápida por lo que la velocidad de reacción de todo el proceso está controlada por la reacción (2). Se encontró la formación de un intermediario pentacoordinado. Se logra estabilizar la especie hexacoordinada debido a que la piridina es una base muy fuerte.

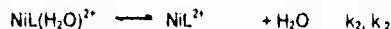
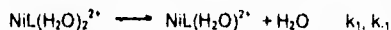
En estudios posteriores, se presentan datos termodinámicos del equilibrio conformacional entre especies tetraédricas y octaédricas en soluciones de cloroformo para especies del tipo CoL_nX_2 , donde L es una amina heterocíclica aromática y $n = 2$ ó 4 . Estos trabajos proporcionan información sobre la influencia de las propiedades de varios ligantes en la estabilidad relativa de configuraciones tetraédricas y octaédricas. Los resultados obtenidos indican la importancia de la naturaleza electrónica del ligante así como de factores estéricos en la preferencia del número de coordinación. Se propone que la formación del enlace π entre el metal y la amina es un factor importante en la estabilidad de la especie octaédrica sobre la tetraédrica.^{32,33}

Se han realizado varios estudios sobre la influencia de la temperatura y la presión en el equilibrio conformacional entre especies octaédricas y tetraédricas. Se ha encontrado que las temperaturas altas favorecen la formación de la especie tetraédrica, mientras que presiones altas favorecen el desplazamiento del equilibrio hacia la especie octaédrica.^{34,35}

En cuanto a los compuestos de coordinación de níquel(II) con geometría cuadrada presentan interconversiones estructurales al estar en disolución; ya sean equilibrios entre especies cuadradas y tetraédricas o bien entre cuadradas y octaédricas.

Si los compuestos cuadrados de níquel(II) se encuentran en disolventes no coordinantes ocurre la interconversión de una especie cuadrada a una especie tetraédrica, es decir de una especie diamagnética a una paramagnética, por lo que el proceso de equilibración entre las diferentes especies se puede estudiar por medio de R.M.N.

Mientras que cuando los compuestos cuadrados de níquel(II) se encuentran en presencia de un ligante potencial, ocurre el proceso de interconversión de un compuesto cuadrado a uno octaédrico. Se propone un mecanismo similar al del caso del equilibrio conformacional de cobalto(II) entre especies tetraédricas y octaédricas. Las velocidades de reacción son de la misma magnitud en ambas interconversiones estructurales, por lo que se utilizan las mismas técnicas para el estudio.^{36,37} Por ejemplo para la reacción:



Se encontró que esta reacción ocurre vía un mecanismo de intercambio disociativo (I_d).

El níquel(II), un ion metálico $3d^8$, tiene marcada preferencia a formar especies octaédricas debido a su gran energía de estabilización de campo cristalino en un campo octaédrico, y una baja energía de estabilización de campo cristalino en un campo tetraédrico. Pero presenta adicionalmente el equilibrio entre especies cuadradas y tetraédricas. Por lo que la descripción completa de los equilibrios que presenta el níquel(II) en disolución esta dado por:³⁸



En el caso de Cu^{2+} no se observan cambios de geometría; una vez que se estabiliza la especie octaédrica se establece el equilibrio conformacional pero éste está desplazado hacia la especie octaédrica. La existencia de la especie tetraédrica en solución sólo se ha comprobado para el caso de cobalto(II) y cinc(II). Para cobre(II) se establece adicionalmente, al igual que para níquel(II) el equilibrio entre especies tetraédricas y cuadradas²⁷

2.4 Catálisis Micelar.

Los surfactantes son moléculas anfífilas, es decir en su estructura química contienen partes hidrofílicas e hidrofóbicas. Los surfactantes por sus características tienen muchas aplicaciones como detergentes, pinturas, cosméticos, pesticidas, plásticos, etcétera. Dependiendo de la naturaleza eléctrica de la parte hidrofílica se pueden clasificar en: aniónicos, catiónicos, neutros y zwitteriónicos. Ver tabla 2.3.

Las micelas son agregados de moléculas de surfactantes que en disolución acuosa se forman espontáneamente si existen las condiciones apropiadas de concentración; mayor a la concentración micelar crítica, temperatura y fuerza iónica.

Tabla 2.3 Algunos surfactantes comunes y sus propiedades.³⁹

Tensoactivo	Concentración micelar crítica (mM)	Peso molecular promedio (g mol ⁻¹)
Aniónico: Dodecilsulfato de sodio (DSS) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$	8	289
Catiónico: bromuro de cetiltrimetilamonio (CETAB) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$	0.9	365
Neutro: Éter de nonaetilenglicol octilfenol (triton X-100) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$	0.25	625
Zwitteriónico: 3-(dimetildodecilamonio)-propano-1-sulfonato $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$	1.2	271

Al trabajar con micelas se forman microambientes que pueden llevar a controlar la formación de productos en sitios específicos. (Fig. 2.4)

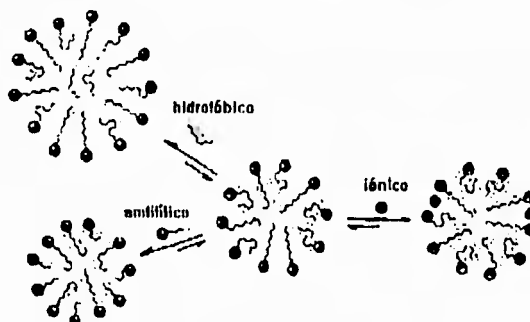


Fig 2.4 Interacción de los sustratos con el sistema acuomicelar.

La catálisis micelar se ha utilizado en el caso de reacciones orgánicas demostrando que la cinética de la reacción puede ser modificada por la presencia del surfactante. La catálisis micelar es similar a la catálisis enzimática.⁴⁰

El análisis cinético de la formación de compuestos de coordinación metálicos en presencia de surfactantes, sugiere que la formación de los compuestos de coordinación en disoluciones acuomicelares se lleva a cabo en la superficie de la micela, por el mismo mecanismo que en disolución acuosa. La velocidad de reacción aumenta en presencia del tensoactivo, ya que en la superficie de la micela ocurre un efecto acumulativo de los reactivos, por lo que la velocidad de reacción depende de la concentración del tensoactivo.⁴¹

3. Objetivos.

- Estudiar el comportamiento de estos compuestos en disolución acuomolecular mediante espectroscopia de absorción UV-Visible a pH = 7.0, I = 0.15 M (NaCl), T = 25 °C.
- Estudiar el efecto de la naturaleza y concentración de la sustancia amortiguadora.
- Estudiar posibles procesos de sustitución de ligantes y de interconversiones estructurales y sus respectivas mediciones cinéticas.

4. Resultados y discusión

4.1. Comportamiento en disolución acuomicelar.

Las condiciones para el estudio del comportamiento de los compuestos de coordinación en disolución acuomicelar son pH = 7.0 (HEPES), I = 0.15 M (NaCl) y en presencia del tensoactivo CETAB (bromuro de cetiltrimetilamonio). Las condiciones experimentales se establecen dado que las pruebas biológicas que se efectuaron con los compuestos del 2-Gb se llevaron a cabo en el intervalo de pH biológico (7-8); y se fija la fuerza iónica con NaCl. Se añadió el tensoactivo debido a que los compuestos de coordinación estudiados no son suficientemente solubles en agua y con la ayuda del tensoactivo pueden solubilizarse y así poder llevar a cabo los estudios mediante espectroscopia electrónica de absorción.

4.1.1 Compuestos de coordinación de cobalto(II).

La técnica espectroscópica que nos ayuda a determinar la geometría del compuesto de coordinación es la espectroscopia electrónica de absorción por lo que, en los compuestos de coordinación de Co^{2+} , la geometría se puede deducir a partir de los espectros de reflectancia difusa y en disolución.^{30,34,35}

Los compuestos de coordinación de alto espín del ion metálico Co^{2+} presentan un estado basal ${}^4\text{F}$ y el primer nivel excitado es ${}^4\text{P}$. Los números de coordinación más comunes son 6 y 4.

Las geometrías que se presentan para número de coordinación de 6 son octaédricas y pseudo-octaédricas, para compuestos de alto espín con dichas geometrías, se tienen tres transiciones electrónicas permitidas (tabla 4.1).

Ninguna de ellas corresponde al valor de $10Dq$, sin embargo la diferencia entre $\nu_2 - \nu_1$ sí corresponde a este valor.

Para compuestos octaédricos, generalmente se observan 2 regiones de absorción; una banda entre 1000 y 1250 nm. ($8000-10,000 \text{ cm}^{-1}$), que corresponde a ν_1 cuyo valor de coeficiente de extinción molar está entre 1 y $10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; se observa otra banda, de estructura múltiple debido a que además de la transición permitida en ese intervalo se presentan varias transiciones prohibidas, cerca de 500 nm. ($20,000 \text{ cm}^{-1}$) con intensidad mayor que la anterior, (coeficiente de extinción molar entre 5 y $20 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) que corresponde a ν_2 ; para el caso de ν_2 sólo se observa un pequeño hombro que a veces se asigna de manera incorrecta, ya que se confunde como parte de la banda ν_3 , por lo es preferible calcularla antes de su asignación.⁴² En los compuestos octaédricos de bajo espín las regiones de absorción se encuentran aproximadamente en 645 nm. ($15,500 \text{ cm}^{-1}$) y 555 nm. ($18,000 \text{ cm}^{-1}$).⁴²

En el caso de compuestos con número de coordinación 4 la geometría que se presenta más comúnmente es la tetraédrica y para este caso existen al igual que para el octaedro de alto espín, tres transiciones electrónicas permitidas (tabla 4.1) y también 2 regiones de absorción, la primera en el IR cercano entre 1818 y 3300 nm. ($5000 \text{ y } 3000 \text{ cm}^{-1}$) con un coeficiente de extinción molar entre 10 y $100 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, que corresponde a ν_1 y la segunda banda aparece en la región visible entre 555 y 769 nm. ($13,000 \text{ y } 18,000 \text{ cm}^{-1}$) con coeficiente de extinción molar entre 100 y $2000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, que corresponde a ν_2 ; en el caso del tetraedro la segunda transición ν_2 , sí se llega a observar.⁴²

Tabla 4.1 .Transiciones permitidas. $\text{Co(II), } d^7$

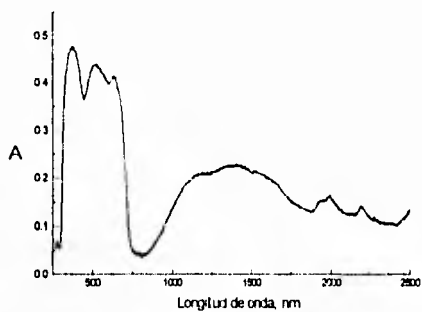
Transición	Octaedro campo débil.	Tetraedro
ν_1	${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$	${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$
ν_2	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$
ν_3	${}^4T_{1g}(p) \rightarrow {}^4T_{1g}$	${}^4T_{1g}(p) \rightarrow {}^4A_{2g}$

En el caso de los compuestos de Co^{2+} existe la dificultad para diferenciar un octaedro de campo débil de un tetraedro debido a que las transiciones permitidas se presentan en las mismas regiones de absorción, por lo que es necesario utilizar la intensidad de las bandas para establecer la geometría, ya que en el caso de un tetraedro las bandas son de mayor intensidad. En un compuesto con los mismos ligantes la energía del campo cristalino para un octaedro es mayor que para la de un tetraedro y en consecuencia las bandas en el octaedro se desplazan a mayor energía

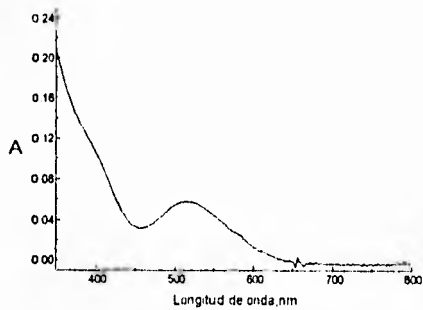
A partir de los resultados experimentales (Tabla 4.2), el desplazamiento de la banda de transición ν_3 a mayor energía en disolución acuomicelar con respecto a su posición en el espectro de reflectancia difusa, se concluye que mientras que en estado sólido los compuestos de coordinación de cobalto(II) son octaédricos y tetraédricos, en solución acuomicelar en las condiciones de trabajo, todos son octaedros de campo débil, como lo confirma su espectro electrónico.(Fig. 4.1) Existe evidencia adicional respecto a la geometría presentada por estos compuestos en estado sólido, tal como son datos de susceptibilidad magnética, análisis elemental y determinación de estructuras cristalinas de compuestos análogos.¹³

Tabla 4.2. Posición de la banda de transición ν_3 para los compuestos de cobalto(II), reflectancia difusa y disolución acuomicelar.

Compuesto	Reflectancia difusa	disolución acuomicelar
$[\text{Co}(2\text{-Gb})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OAc})_2$	569 nm.	513 nm.
$[\text{Co}(2\text{-Gb})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	496 nm.	515 nm.
$[\text{Co}(2\text{-Gb})_2\text{Cl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	625 nm.	515 nm.
$[\text{Co}(2\text{-Gb})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	568 nm.	510 nm.



a) Reflectancia difusa. Transición ν_3 en 625 nm y ν_1 en 1500 nm.



b) disolución acuomicelar: pH = 7.0 (HEPES), I = 0.15 M (NaCl), T = 25 °C. Transición ν_3 en 515 nm.

Fig. 4.1. Espectros electrónicos de $[\text{Co}(\text{2-Gb})_2\text{Cl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

4.1.2 Compuestos de coordinación de níquel(II).

En los compuestos de coordinación con Ni^{2+} , la geometría de los compuestos se puede deducir también a partir de los espectros de reflectancia difusa y disolución acuosa. Adicionalmente se determinó la estructura del compuesto $[\text{Ni}(\text{2-Gb})_2](\text{NO}_3)_2$ mediante estudios de difracción de Rayos X, por lo que se sabe que este compuesto es cuadrado en estado sólido.

En el caso de los compuestos con el ion metálico Ni^{2+} , para un número de coordinación de 6 generalmente se observa una geometría octaédrica regular por lo que en su espectro electrónico de absorción se presentan tres transiciones permitidas (tabla 4.3), la primera transición ν_1 presenta su máximo en el intervalo de 769 a 1428 nm. ($7,000$ a $13,000 \text{ cm}^{-1}$), la segunda transición ν_2 se localiza en el intervalo de 500 a 909 nm. ($11,000$ a $20,000 \text{ cm}^{-1}$) y por último el máximo para la tercera transición ν_3 se localiza entre 370 y 526 nm. ($19,000$ y $27,000 \text{ cm}^{-1}$), todas las bandas son de intensidad menor a $30 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Para un compuesto de Ni^{2+} que presenta geometría cuadrada se tiene una sola transición permitida cuyo máximo se encuentra entre 400 y 555 nm. ($18,000$ y $25,000 \text{ cm}^{-1}$) y un valor de coeficiente de extinción molar entre 50 y $500 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; para estos compuestos se observa adicionalmente otra banda aproximadamente entre 333 y 435 nm. muy intensa que corresponde a una transferencia de carga.⁴²

Tabla 4.3 .Transiciones permitidas para $\text{Ni}(\text{II}), d^8$

Transición	Octaedro	Cuadrado
ν_1	${}^3T_{2g} \rightarrow {}^3A_{2g}$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3E_g$
ν_2	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$	
ν_3	${}^3T_{1g}(p) \rightarrow {}^3A_{2g}$	

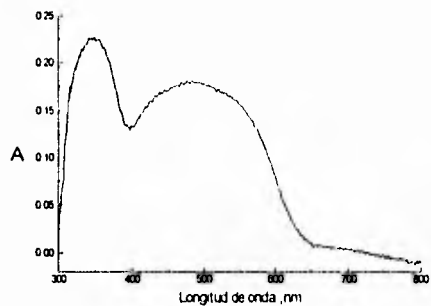
Se infiere a partir de los espectros electrónicos de los compuestos de coordinación de níquel(II), que tanto en estado sólido como en disolución acuomicelar presentan la misma geometría debido a la posición de las bandas de absorción (Tabla 4.4.) y por lo tanto en disolución bajo las condiciones empleadas en este trabajo se conserva la geometría cuadrada (Fig. 4.2); por otra parte el máximo de absorción para un octaedro se encuentra entre 500 nm y 909 nm y con un valor de ϵ menor de $30 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Tabla 4.4. Posición de la banda de transición v_1 para los compuestos de níquel(II), reflectancia difusa y disolución acuomicelar.

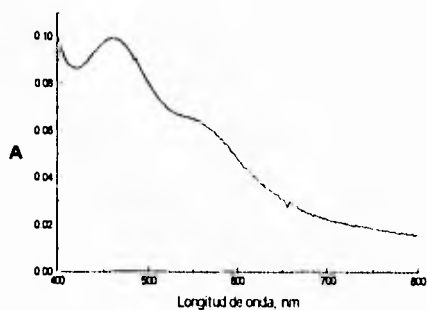
Compuesto	Reflectancia difusa	disolución acuomicelar
$[\text{Ni}(\text{2-Gb})_2(\text{OAc})_2]$	500 nm.	500 nm.
$[\text{Ni}(\text{2-Gb})_2(\text{NO}_3)_2]$	460 nm.	460 nm.
$[\text{Ni}(\text{2-Gb})_2\text{Cl}_2]$	445 nm.	445 nm.

4.1.3 Compuestos de coordinación de cobre(II).

En los compuestos de coordinación de cobre(II), generalmente se presentan geometrías distorsionadas debido a que existen nueve electrones en los orbitales d, lo que da lugar a que algunos electrones ocupen los orbitales sigma de antienlace (σ^*) y ocurre el llamado efecto Jahn-Teller. Los números de coordinación que se presentan más comúnmente son de 4, 5 y 6, en el caso de número de coordinación 4 las geometrías que se presentan son tetraédricas, tetraédricas distorsionadas o cuadradas. Para las geometrías tetraédricas y tetraédricas distorsionadas existe una sola transición permitida (tabla 4.5) cuyo máximo se encuentra en aproximadamente 625 nm. ($16,000 \text{ cm}^{-1}$). En el caso de los compuestos de coordinación de cobre(II) con geometría cuadrada presentan una banda grande y de estructura múltiple en el intervalo de 500 a 770 nm. ($13,000$ a $20,000 \text{ cm}^{-1}$).



a) Reflectancia difusa. Transición v_1 en 460 nm, banda transferencia de carga en 350 nm.



b) disolución acuomicelar; pH = 7.0(HEPES), I = 0.15 M (NaCl), T = 25 ° C. Transición v_1 en 460 nm, la banda en 555 nm. corresponde a la formación del compuesto octaédrico después de permanecer en disolución 5 días.

Fig. 4.2. Espectros electrónicos de $[\text{Ni}(\text{2-Gb})_2](\text{NO}_3)_2$.

Mientras que para número de coordinación de 6 la geometría que se prefiere es octaédrica u octaédrica con distorsión tetragonal donde igualmente hay una sola transición permitida (tabla 4.5) y la banda aparece en la región de 555 a 769 nm. ($13,000$ a $18,000 \text{ cm}^{-1}$).⁴²

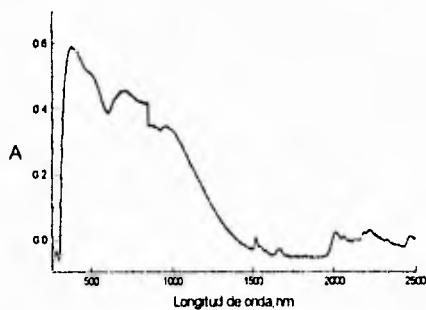
Tabla 4.5. Transiciones permitidas para Cu(II) d^9

Transición	Octaedro	Cuadrado	Tetraedro
ν_1	${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$	${}^2E_g \rightarrow {}^2A_g$	${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$

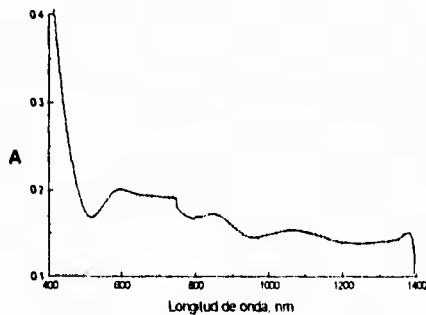
Los compuestos del tipo $[\text{Cu}(2\text{Gb})\text{X}_2]$, donde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, que en estado sólido son tetraédricos, en disolución acuosa son octaédricos al igual que los compuestos cuadrados, $[\text{Cu}(2\text{Gb})_2]\text{X}_2$, (Tabla 4.6), como lo indica posición de la banda de absorción en el espectro UV-Visible. (Fig. 4.3.)

Tabla 4.6. Posición de la banda de transición ν_1 para los compuestos de cobre(II), reflectancia difusa y disolución acuomicelar.

Compuesto	Reflectancia difusa	disolución acuomicelar
$[\text{Cu}(2\text{-Gb})\text{Cl}_2]$	808 nm.	608 nm.
$[\text{Cu}(2\text{-Gb})\text{Br}_2]$	860 nm.	620 nm.
$[\text{Cu}(2\text{-Gb})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	588 nm.	600 nm.
$[\text{Cu}(2\text{-Gb})_2](\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	569 nm.	610 nm.



a) Reflectancia difusa. Transición v_1 en 808 nm, en 470 nm. banda transferencia de carga.



b) disolución acuosa; pH = 7.0 (HEPES), I = 0.15 M (NaCl), T = 25 °C. Transición v_1 en 608 nm.

Fig. 4.3 Espectros electrónicos de [Cu(2-Gb)Cl₂].

4.2. Efecto de la disolución amortiguadora

Es indispensable controlar el pH de las sustancias que se estudian, ya que cambios de la concentración de protones pueden afectar la naturaleza química del compuesto, por ejemplo el ligante mismo puede desprotonarse y cambiar el pH de la disolución modificándose el espectro de absorción. Es importante asegurarse de que la sustancia amortiguadora no se coordine a los iones metálicos, sustituyendo algún ligante o cambiando la geometría del complejo. Con objeto de verificar la posible coordinación de las sustancias amortiguadoras se emplearon tres compuestos diferentes para mantener constante el pH y en varias concentraciones.

Las diferentes sustancias amortiguadoras que se emplearon en el estudio son: HEPES (ácido N-2-hidroxietilpiperacina-N'-2-etansulfónico), TRICINA (N-tris(hidroximetil)metilglicina) y TRIS (tris(hidroximetil)aminometano); todas estas moléculas poseen varios sitios potenciales para coordinación; pero la posibilidad de su coordinación parece remota en virtud de las estructuras de los compuestos de coordinación con el ligante 2-guanidinobencimidazol, que presentan un alto impedimento estérico para la coordinación (Fig. 4.4.)

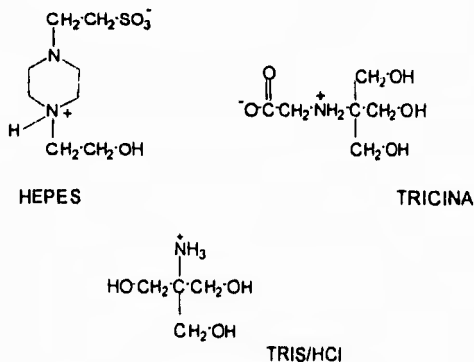


Fig. 4.4. Estructuras de las sustancias amortiguadoras

Se observan diferencias espectrales al cambiar la sustancia amortiguadora (Fig 4.5). En el caso en el que se preparan las soluciones en HEPES, TRICINA y TRIS/HCl a pH = 7.0, concentración de la sustancia amortiguadora 20mM, $I = 0.15$ M (NaCl) y $T = 25^\circ$ C, se observa en la región visible del espectro que el máximo de absorción es el mismo independientemente de la sustancia amortiguadora, pero que la forma de las bandas si cambia dependiendo de la sustancia amortiguadora utilizada; sin embargo en todos los casos la geometría del compuesto no se modifica. El cambio más notorio es en la región ultravioleta donde tanto la forma de la banda como el máximo de absorción se modifican lo que nos indica que ocurre una interacción del tipo par iónico entre las sustancias amortiguadoras y los compuestos de coordinación y se puede explicar como la de formación de un complejo de esfera externa.

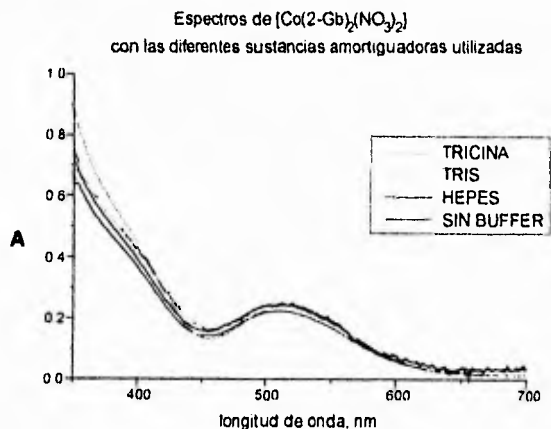


Fig. 4.5 Espectros de un compuesto de coordinación utilizando distintas sustancias amortiguadoras.

Por otra parte, cuando se varía la concentración de la sustancia amortiguadora entre 10 y 30 mM la geometría de los compuestos de coordinación no cambia: la posición de la banda debida a la transición d-d no se ve afectada. Y en los casos de TRICINA y TRIS, no se observan cambios espectrales en la región del ultravioleta; sin embargo en el caso en que se emplea HEPES se observan cambios en la región ultravioleta dependiendo de su concentración.

En el caso del compuesto tetraédrico $[\text{Co}(\text{2-Gb})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se observan los cambios espectrales ya mencionados por lo que se puede pensar en la formación de un complejo de esfera externa en disolución de HEPES. A partir de la disolución en la cuál la concentración del HEPES es 30mM se obtuvo un precipitado fino de color rosa después de 24 horas, el cual se caracterizó con objeto de verificar si el HEPES se coordina o no al ión metálico sustituyendo a otros ligantes. Para la caracterización se utilizó análisis elemental y espectroscopia de infrarrojo; en el infrarrojo se observan bandas que se asignan a las vibraciones $\nu\text{N-H}$, $\nu\text{C=N}$ y $\delta\text{-NH}_2$ en 3364 cm^{-1} , 1688 cm^{-1} y 1624 cm^{-1} respectivamente y que corresponden a las principales vibraciones del 2-guandino-bencimidazol coordinado. A diferencia del infrarrojo del compuesto $[\text{Co}(\text{2-Gb})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en el sólido obtenido aquí no se observa la banda de la vibración $\nu\text{N=O}$ en 1350 cm^{-1} aproximadamente que corresponde a los nitratos iónicos, por lo que la electroneutralidad de la molécula está dada por cloruros de coordinación. El análisis elemental del compuesto concuerda con la fórmula $[\text{Co}(\text{2-Gb})_2\text{Cl}_2]$, es decir los nitratos son sustituidos por cloruros presentes en gran exceso en el medio acuomicelar (Tabla 4.7). Los resultados parecen indicar que durante la formación del complejo de esfera externa el HEPES facilita la entrada de los cloruros a la esfera de coordinación.

Tabla 4.7 Frecuencias vibracionales de IR (cm^{-1}) y análisis elemental

Compuesto	Frecuencias vibracionales cm ⁻¹	Análisis Elemental		
		Calculado	Encontrado	
[Co(2-Gb) ₂ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂ •4H ₂ O	ν N-H, ν C=N, δ -NH ₂ , ν NO ₃ 3364, 1688, 1624, 1394	C	H	N
		29.95%	4.72%	26.21%
		29.75%	4.65%	25.9%
Precipitado obtenido [Co(2-Gb) ₂ Cl ₂]	ν N-H, ν C=N, δ -NH ₂ 3364, 1688, 1624	C	H	N
		41.6%	4.09%	29.17%
		42.90%	4.27%	29.33%

Adicionalmente es importante mencionar que, se observan modificaciones en los espectros electrónicos de absorción cuando se cambia el pH de las soluciones de 7 a 8. Los cambios espectrales en función del pH se pueden explicar fácilmente si se considera que el pK_a del 2-Guanidinobencimidazol libre es de 7.09 ⁴³, por lo que podemos pensar que a pH mayores a 7.0 el ligante coordinado puede desprotonarse dando la base conjugada como especie predominante. Esto da lugar a ligeros desplazamientos de la banda en el espectro electrónico pero sin que la geometría del compuesto en disolución acuomolecular se vea afectada.

4.3. Procesos de interconversiones estructurales y de sustitución de ligantes.

4.3.1 Interconversiones estructurales y sustitución de ligantes.

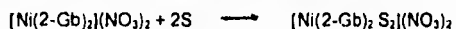
4.3.1.1 Interconversiones estructurales

Se ha hecho referencia en la literatura a los procesos llamados interconversiones estructurales; en los que la geometría de los compuestos de coordinación cambia.

En los casos, tanto de compuestos de cobalto tetraédricos, como de compuestos de níquel cuadrados, se llega a compuestos octaédricos en disolución cuando se utiliza un disolvente coordinante, además se ha informado que en disolución la especie predominante es la octaédrica a bajas temperaturas y presiones altas²⁷⁻³⁸.

En el presente trabajo se mezclaron disoluciones en HEPES de las siguientes bases de Lewis: acetona, dimetilsulfóxido y trifenilfosfina con una solución del compuesto $[\text{Ni}(\text{2-Gb})_2](\text{NO}_3)_2$, en condiciones de exceso, de 10^4 de la base con respecto al compuesto de coordinación y se observó que la geometría del compuesto cambia de cuadrada a octaédrica. Por otra parte, el máximo de absorción es diferente para cada base, lo que correlaciona bien con la serie espectroquímica, como se muestra en las tablas 4.8. y 4.9. Lo mismo se observó para el compuesto tetraédrico $[\text{Co}(\text{2Gb})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y las bases de Lewis: dimetilformamida, dimetilsulfóxido y trifenilfosfina.

Para el compuesto de níquel(II) el equilibrio que ocurre es el siguiente:



donde S representa a la base de Lewis utilizada

En la Tabla 4.8 se presentan los resultados del máximo de absorción según la base de Lewis utilizada, la posición de la banda indica que en todos los casos se llega a estabilizar la geometría octaédrica. Los experimentos en todos los casos se llevaron a cabo a 25 °C, $I = 0.15 \text{ M}$ y $\text{pH} = 7.0$ (HEPES), en el medio acuomicelar y utilizando exceso ($10^4:1$) de la base de Lewis con respecto al compuesto de coordinación.

Tabla 4.8. Máximos de absorción para la interconversión estructural del compuesto $[\text{Ni}(\text{2-Gb})_2(\text{NO}_3)_2]$, con las diferentes bases de Lewis.

Base de Lewis	Máximo de absorción (λ nm)	Coefficiente de extinción molar (ϵ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
Acetona	630	39.2
DMSO	613	26.9
trifenilfosfina	604	24.8

Para el compuesto de cobalto(II) el equilibrio que ocurre es el siguiente:



donde S representa a la base de Lewis utilizada.

En la tabla 4.9 se presentan los datos del máximo de absorción según la base de Lewis utilizada, la posición de la banda indica que en todos los casos se llega a estabilizar la geometría octaédrica. Se utilizaron las mismas condiciones de trabajo que en el caso de los estudios en el compuesto cuadrado de níquel(II).

Tabla 4.9. Máximos de absorción para la interconversión estructural del compuesto $[\text{Co}(\text{2Gb})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, con las diferentes bases de Lewis.

Base de Lewis	Máximo de absorción (λ nm)	Coefficiente de extinción molar (ϵ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
DMFA	517	160
H_2O	510	183
DMSO	509	190
trifenilfosfina	507	279

4.3.1.2 Sustitución de ligantes.

Se investigaron los procesos de sustitución de ligantes presentes en la esfera de coordinación, por ligantes monodentados y bidentados con átomos donadores de nitrógeno en los compuestos de coordinación de cobalto y cobre siguientes: $[\text{Co}(2\text{-Gb})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OAc})_2$, $[\text{Cu}(2\text{-Gb})_2](\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(2\text{-Gb})\text{Cl}_2]$. Cuando se utilizó 1, 2 etanodiamina como ligante entrante, se observó la sustitución de todos los ligantes presentes por etilendiamina y el producto final fue tris(etilendiamina)cobalto(II) en el primer caso y tris(etilendiamina)cobre (II) en el segundo y tercer casos, lo que se verificó al comparar el espectro final con los correspondientes de los complejos tris(etilendiamina)metal(II).

Por otra parte, cuando se estudió la sustitución con etilamina se observó que sólo ocurre en el caso de los compuestos de coordinación de cobalto(II) tetraédricos, donde el ligante 2-guanidinobencimidazol se coordina en forma monodentada.

Para los compuestos de níquel(II) no ocurrió ninguna reacción de sustitución, en las condiciones de trabajo, es decir 10 a 100 veces exceso de ligante con respecto al compuesto de coordinación lo que se verifica en virtud de que no hay cambios espectrales, durante 72 horas de reacción.

4.3.2 Estudios cinéticos.

Todos los estudios cinéticos se efectuaron en condiciones de pseudo-primero orden, con exceso de ligante, en condiciones de $I = 0.15 \text{ M}$ (NaCl); $\text{pH} = 7.0$ (HEPES) y en medio acuomicelar (CETAB 30mM).

Cuando se adiciona etilendiamina a una disolución de $[\text{Ni}(\text{2-Gb})_2](\text{NO}_3)_2$ a una temperatura de 25 °C, no se observa ninguna reacción durante 72 horas ya que el espectro de la especie original no cambia, es decir permanece la banda con el máximo 400-555 nm. que indica la geometría cuadrada (Fig. 4.2.). No es posible estudiar la reacción a temperaturas mayores que pudieran acelerar el proceso debido a la inestabilidad de las micelas a temperaturas mayores.

Para este caso se observa que al trabajar en el medio acuomicelar el metal lábil Ni^{2+} , no presenta reacciones de sustitución ni aún por ligantes bidentados, es decir se comporta como un metal inerte, debido quizá a la razón por la que también se mantiene la geometría cuadrada en la disolución acuomicelar. Una posible explicación es que al disolver el compuesto cuadrado en la disolución acuomicelar las micelas rodean la parte hidrofóbica y por lo tanto rodean completamente al compuesto de coordinación evitando que el ligante pueda acercarse y así permitir la sustitución.

En el caso del compuesto de cobalto $[\text{Co}(\text{2-Gb})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OAc})_2$ con etilendiamina se siguió la reacción en condiciones de pseudo-primer orden, observándose cambios espectrales importantes. Se obtuvieron los espectros entre 300 y 700 nm, a intervalos regulares de tiempo (Fig. 4.6)

La reacción que se lleva a cabo es:



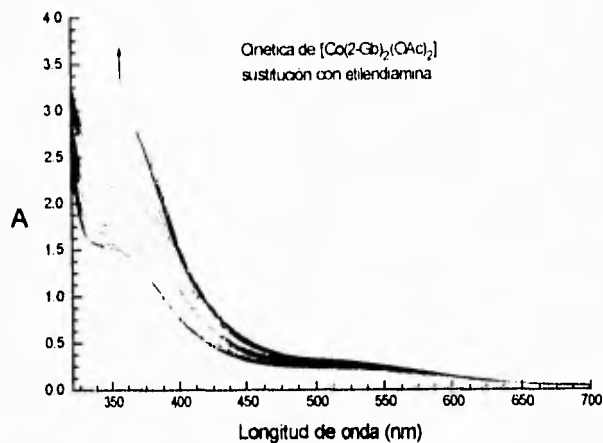


Fig. 4.6. Cinética de la reacción de sustitución de $[\text{Co}(2\text{-Gb})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OAc})_2$ con etilendiamina. $T = 20^\circ \text{C}$; $I = 0.15 \text{ M}$ (NaCl), $\text{pH} = 7.0$ (HEPES).

Se determinaron las longitudes de onda para las cuales el cambio de absorbancia fue mayor y además se probó que en estas condiciones se cumplía la Ley de Beer. Se utilizaron los datos obtenidos en estas condiciones para el cálculo de las constantes de velocidad de reacción. Las longitudes de onda empleadas fueron: 470, 480, 500 y 510 nm.

Debido a las condiciones de trabajo se realiza el ajuste de los datos a una cinética de pseudo-primer orden⁴⁴

$$\frac{-d[\mathbf{X}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\mathbf{X}]$$

y resolviendo la ecuación diferencial se obtiene que: $\ln[\mathbf{X}] = -k_{\text{obs}}t$

Por lo tanto, el tratamiento de los datos obtenidos de las mediciones instrumentales sería: $\ln(A_\infty - A_t) = kt + \ln(A_\infty - A_0)$. De esta ecuación se observa que es necesario contar con el valor al infinito, si no es posible conocerlo existen métodos para su cálculo, ya sea el método de Guggenheim o el de Kezdy-Swinbourne.⁴⁴

La reacción se estudió durante cuatro tiempos de vida media sin llegar a su completa terminación, por lo que para todas las longitudes de onda anteriores se empleó el método de Kezdy-Swinbourne para conocer el valor al infinito. A través de este método se llega a la ecuación: $A_t = A_{\infty} e^{-kt} + A_0(1 - e^{-kt})$. Por lo que una gráfica A_t en función de A_{∞} , es lineal (Tabla 4.10).⁴⁴

Tabla 4.10. Datos cinéticos de la reacción de pseudo-primer orden. Utilizando el método de Kezdy-Swinbourne para conocer el valor al infinito. longitud de onda 500 nm.

A_t	A_{∞}
0.310651	0.348155
0.285571	0.336744
0.312766	0.354602
0.348155	0.381856
0.354602	0.386205
0.356432	0.392326
0.365409	0.397048

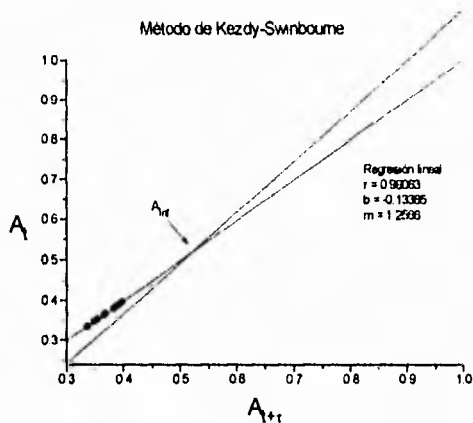


Fig. 4.7. Método Kezdy-Swinbourne, cálculo del valor de A_{∞} , para una cinética de pseudo-primero orden. Utilizando los datos de la Tabla 4.4

De la figura 4.7 se observa como a partir de una gráfica de A_t en función de $A_{t+\Delta t}$, la intersección con la línea recta de pendiente uno nos da el valor extrapolado de la absorbancia al término de la reacción (A_{∞}).

Debido a las condiciones de trabajo mencionadas, se realiza el ajuste de los datos a una cinética de pseudo-primero orden. Por lo tanto la gráfica $\ln(A_{\infty}-A_t)$ contra tiempo es una línea recta, cuya pendiente es la constante observada (k_{obs}). Para todas las longitudes de onda estudiadas se observa el mismo comportamiento que se presenta en la figura 4.8.

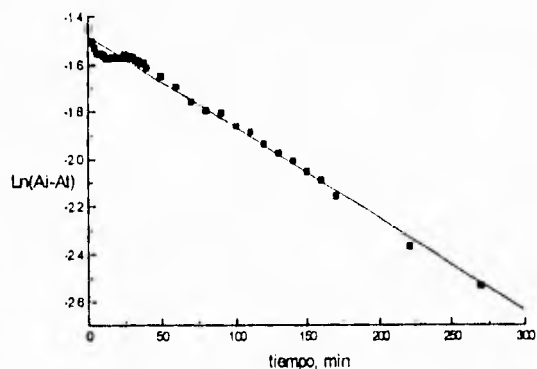


Fig. 4.8 Ajuste de datos a una cinética de pseudo-primer orden, de la reacción de sustitución de $[\text{Co}(\text{2-Gb})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OAc})_2$ con etilendiamina, $T = 15^\circ\text{C}$, $I = 0.15 \text{ M}$, $\text{pH} = 7.0$ (HEPES), longitud de onda 500 nm .

De la figura anterior se observa como, después de 25 min. de reacción, el comportamiento es lineal con un coeficiente de correlación de 0.99978. antes de ese tiempo los datos cinéticos no se ajustan a una cinética de pseudo-primer orden; ya que en esta reacción de sustitución ocurren tres procesos de sustitución y además el proceso de sustitución con ligantes bidentados se informa en la literatura que ocurre en varios pasos por lo que se presenta una constante de velocidad compleja.¹⁹

Para todos los casos se siguió el método anterior para el cálculo de las constantes de velocidad, tanto para las reacciones de cobalto como las de cobre.

Se obtuvieron las constantes de velocidad de pseudo-primer orden a diferentes concentraciones de etilendiamina para la reacción de sustitución de $[\text{Co}(\text{2-Gb})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OAc})_2$ con etilendiamina y así poder obtener a partir de estos resultados la constante de segundo orden. Las condiciones utilizadas para estos experimentos fueron $T = 15^\circ \text{C}$; $I = 0.15 \text{ M}$ (NaCl); $\text{pH} = 7.0$ (HEPES). Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.11.

Tabla 4.11 Constantes de velocidad de pseudo-primer orden a diferentes concentraciones de etilendiamina.

Concentración etilendiamina, M	k_{obs} , min^{-1}
1.0×10^{-2}	1.1×10^{-4}
1.5×10^{-2}	1.5×10^{-4}
2.0×10^{-2}	2.9×10^{-4}
2.5×10^{-2}	4.5×10^{-4}
3.0×10^{-2}	7.1×10^{-4}

Cuando se hace un ajuste de los resultados de la tabla 4.11 para una reacción de segundo orden²⁷, es decir $\text{vel.} = k[\text{complejo}][\text{en}]$ utilizando la constante observada que es $k_{\text{obs}} = k[\text{en}]$, y se construye una gráfica de k_{obs} en función de la concentración de etilendiamina (Fig. 4.9.) se obtiene la constante de velocidad de segundo orden.

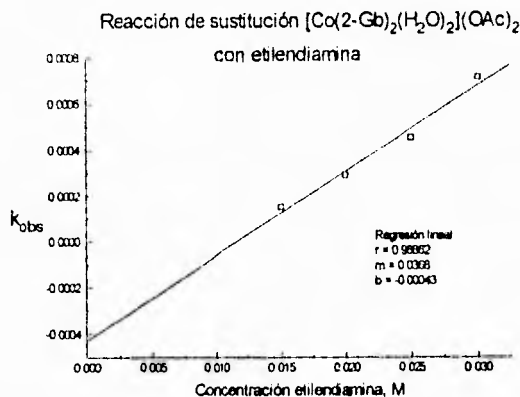


Fig. 4.9 Obtención de la constante de velocidad de reacción.

De la pendiente de la gráfica anterior obtenemos la constante de segundo orden ya que se sabe que: $k_{\text{obs}} = k[\text{en}]$, por lo que el valor de la constante para la reacción de sustitución de $[\text{Co}(\text{2-Gb})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OAc})_2$ con etilendiamina es de $k = 0.0368 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

De los datos anteriores se observa que existe una desviación de la linealidad, por lo que es necesario verificar si los datos se ajustan a una cinética más compleja, por ejemplo una cinética de rutas paralelas, donde la constante de velocidad observada, esta formada por un polinomio de segundo grado del tipo: $k_{\text{obs}} = \{k_1 + k_2[\text{en}]\}[\text{en}]$. Los datos anteriores se ajustan a un polinomio de segundo grado con respecto a etilendiamina (fig. 4.10).

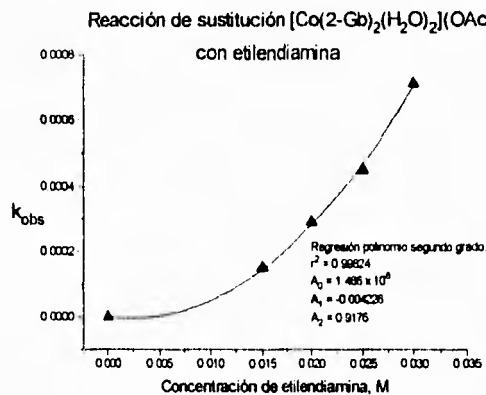


Fig. 4.10 Ajuste de la cinética a un polinomio de segundo grado.

De la figura 4.10 se observa que los datos efectivamente se ajustan al polinomio de segundo grado, por lo que la constante de reacción observada es una constante compleja, quizá del tipo $k_{\text{obs}} = (k_1 + k_2[\text{en}])([\text{en}]$, que corresponde a un mecanismo de rutas paralelas; es decir la etilendiamina está tomando parte en dos reacciones simultáneas. A partir de lo anterior, la construcción de una gráfica de $k_{\text{obs}}/[\text{en}]$ en función de $[\text{en}]$ daría como resultado una línea recta con ordenada al origen k_1 y pendiente k_2 (fig. 4.11).

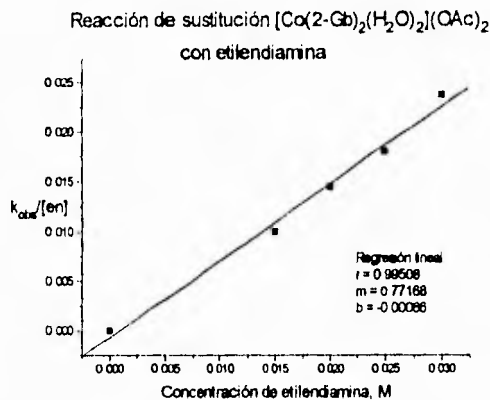


Fig. 4.11 Obtención de las constantes de velocidad.

De la figura 4.11 se observa que efectivamente los datos se ajustan a un polinomio de segundo grado pero el valor de la ordenada al origen, k_1 , es cero, por lo que se concluye que no es un mecanismo de rutas paralelas, sino que la constante de velocidad observada es: $k_{obs} = k_2[\text{en}]^2$, donde el valor de k_2 es de $0.77168 \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1}$. De lo anterior se concluye que la ley de velocidad para la reacción de sustitución de $[\text{Co}(\text{2-Gb})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OAc})_2$ con etilendiamina es del tipo:

$$-\frac{d[\text{complejo}]}{dt} = k[\text{en}]^2[\text{complejo}]$$

Se obtuvieron las constantes de velocidad de pseudo-primero orden a diferentes temperaturas para la reacción de sustitución de $[\text{Co}(\text{2-Gb})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OAc})_2$ con etilendiamina, en condiciones de $[\text{NaCl}] = 0.15 \text{ M}$; $\text{pH} = 7.0$ (HEPES). Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.12.

Tabla 4.12 Constantes de velocidad de pseudo-primer orden a diferentes temperaturas.

Temperatura, °C	k_{obs} , min ⁻¹
15	8.8×10^{-4}
18	1.16×10^{-3}
20	1.17×10^{-3}
25	1.18×10^{-3}

Se observa como a medida que aumenta la temperatura, la constante de velocidad experimental (k_{obs}) de la reacción de sustitución también aumenta. Se observó que a la temperatura más alta existe una desviación del comportamiento tipo Arrhenius²⁷, donde $k = Ae^{-E_a/RT}$. A partir de estos datos se obtienen los datos de ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger y ΔG^\ddagger utilizando la ecuación de Eyring⁴⁴ para esta reacción de sustitución.

Ecuación de Eyring:

$$k = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)$$

donde R es la constante de los gases, h es la constante de Planck y N es el número de Avogadro

Por lo que de una gráfica de $\ln(kT)$ en función de $1/T$ (fig 4.12), de la pendiente se obtiene $\Delta H^\ddagger/R$ y de la ordenada al origen se obtiene $\ln(R/Nh)(\Delta S^\ddagger/R)$.

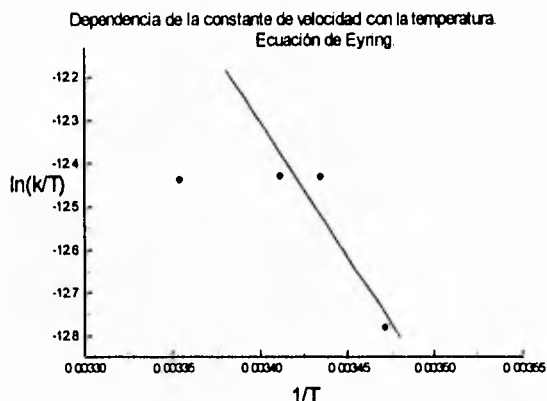


Fig. 4.12. Dependencia de la constante de velocidad en función de la temperatura, utilizando la ecuación de Eyring.

Sin tomar en cuenta el dato a 25° C, ya que presenta al igual que para la relación tipo Arrhenius una gran desviación del comportamiento esperado. Se realiza el tratamiento estadístico de los datos presentados en la figura 4.12 y se obtiene $\Delta S^\ddagger = 3.11 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, y $\Delta H^\ddagger = 51.86 \text{ kJ mol}^{-1}$. En el caso de ΔG^\ddagger se obtiene utilizando la relación termodinámica $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, por lo que el valor de ΔG^\ddagger para esta reacción a 20°C es de 50.9 kJ mol^{-1} .

Transformando el valor de ΔS^\ddagger de la reacción a unidades entrópicas, es decir $\text{cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ resulta que el valor de ΔS^\ddagger es de 0.75 ue. Para el cálculo de E_a , energía de activación se utiliza la relación obtenida de comparar la ecuación de Arrhenius con la de Eyring, es decir relacionar E_a con ΔH^\ddagger . Donde se obtiene que $\Delta H^\ddagger = E_a - RT$, para esta reacción a 20° C se obtiene un valor de E_a de 12.9 kcal.

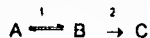
Comparando los valores obtenidos, con los informados en la literatura para reacciones de sustitución en compuestos de cobalto(II), en ambos casos son del orden de magnitud de los informados en la tabla 4.13.

Tabla 4.13 Datos cinéticos para la disociación de los compuestos de coordinación de cobalto.⁴⁵

Compuesto	ΔS^\ddagger , ue	E_a , kcal	E.A.C.C
Cophen ²⁺	+5	20.6	0
Co(phen) ₃ ²⁺	+5	19.4	0
Coterpy ²⁺	-3	20.2	0
Co(terpy) ₂ ²⁺	-17	14.8	0

Debido al número de agregación del CETAB donde con 170 monómeros se forma una micela,³⁹ el número de micelas formadas en la disolución esta en relación de 1:1.7 con respecto al compuesto de coordinación, esto significa que efectivamente puede ocurrir el efecto acumulativo de reactivos que da lugar a una catálisis dando lugar a una disminución en el valor de energía de activación.

La desviación de la linealidad observada puede deberse a varias razones entre otras, que muy comúnmente la constante de velocidad experimental se compone a su vez de varias constantes de velocidad y/o constantes de equilibrio de reacciones paralelas, consecutivas y/o reversibles. Si por ejemplo se tiene un mecanismo de reacciones consecutivas en el cual la formación del intermediario es vía una reacción reversible y posteriormente reacciona para dar el producto final. Es decir:



ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

La ley de velocidad que se obtiene para este mecanismo utilizando la aproximación del estado estacionario para el intermediario B es

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} [A]$$

La dependencia de la constante de velocidad con respecto a la temperatura para este mecanismo adopta una forma compleja. Además, en este caso la dependencia de la constante de velocidad en función de la temperatura podría no seguir un comportamiento tipo Arrhenius, es decir la constante de velocidad aumenta al disminuir la temperatura. Esto se debe a que ya que ΔH_1° al ser de una reacción reversible adopta un valor negativo.

Además de que no hay que olvidar que en el desarrollo de estas ecuaciones, se asume el hecho de que ΔH es independiente de la temperatura y en el caso de las reacciones en las que esto no se cumpla, es decir $\Delta Cp' \neq 0$, ésta no es una buena aproximación.

Por lo que para poder concluir acerca de la dependencia en la temperatura en esta reacción de sustitución, sería necesario realizar mayor cantidad de experimentos a temperaturas intermedias, así como repetir los experimentos realizados un mayor número de veces para que con análisis estadístico fino se determine la constante experimental.

Para determinar el mecanismo de esta reacción se necesitan técnicas no convencionales y realizar experimentos variando tanto la naturaleza del ligante saliente, como la de los ligantes entrantes.

Por el momento, se puede decir que de los mecanismos informados en la literatura para compuestos de coordinación con geometría octaédrica son generalmente disociativos o de intercambio disociativo.

En el caso de las reacciones de sustitución en los compuestos de coordinación de Cu^{2+} , se observa que tanto para la reacción del compuesto $[\text{Cu}(2\text{-Gb})_2](\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y etilendiamina, así como la de $[\text{Cu}(2\text{-Gb})\text{Cl}_2]$ con el mismo ligante, se llega como producto final a tris(etilendiamina)cobre(II). Las reacciones se estudiaron en un espectrofotómetro de arreglo de diodos tomando lecturas a intervalos de un segundo, sin embargo no se observan cambios apreciables, ya que una vez realizado el mezclado la reacción llega a terminación, esto se debe a que el Cu^{2+} es el metal más lábil que se estudió y las constantes de primer orden informadas en la literatura son del orden de 10^9 segundos²⁰. En todos los casos informados, las cinéticas se llevan a cabo utilizando métodos de relajación.

Por último, para el caso de las reacciones de sustitución con el ligante etilamina, que a diferencia de la etilendiamina, es un ligante monodentado se observa que en el caso de los compuestos de coordinación de cobre(II) no ocurre reacción de sustitución del ligante 2-guanidinobencimidazol, mientras que para el caso del compuesto de cobalto(II), en el que el 2-guanidinobencimidazol se coordina de manera monodentada si ocurrió reacción, sustituyendo al 2-guanidinobencimidazol de la esfera de coordinación. Debido a las condiciones de reacción, los datos de la sustitución de $[\text{Co}(2\text{-Gb})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OAc})_2$ con etilendiamina se ajustan a una cinética de pseudo-primer orden y se utiliza la ecuación: $\ln(A_0 - A_\infty) = kt + \ln(A_0 - A_\infty)$ para calcular la constante de velocidad observada. (Fig. 4.13).

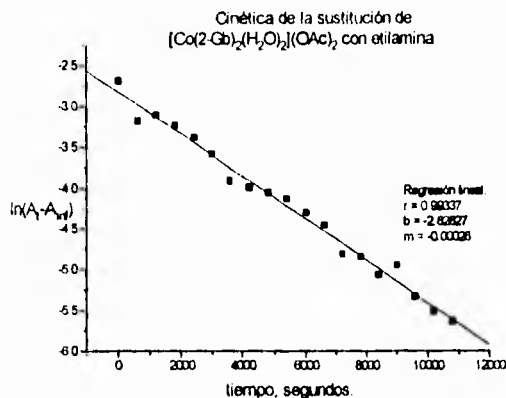


Fig. 4.13. Ajuste de datos a una cinética de pseudo-primer, longitud de 510 nm., $T = 25^\circ\text{C}$, $I = 0.15 \text{ M}$, $\text{pH} = 7.0$ (HEPES)

Se observa un comportamiento lineal y de la pendiente se obtiene la constante de velocidad de pseudo-primer orden, que para esta reacción de sustitución tiene un valor de $2.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. El valor obtenido de constante de velocidad es muy distinto a los informados en la literatura para el caso de sustitución en iones metálicos lábiles, es del orden de magnitud para sustitución en cobalto(III) que se trata de un ion metálico inerte,⁴⁵ la explicación de esto es que los datos informados en la literatura corresponden a la primera sustitución y que el proceso medido cinéticamente en este estudio se trata de la última sustitución, que siempre es más lenta que las anteriores. El producto final es un compuesto de cobalto(II) de alto espín con geometría octaédrica, como lo indica la banda de transición v_3 , cuyo máximo se encuentra en 510 nm.

5. Conclusiones

- Los compuestos de coordinación de cobalto y cobre con 2-Gb en disolución acuomicelar (CETAB) presentan geometría octaédrica.
- La geometría de los compuestos de coordinación de níquel con 2-Gb en disolución acuomicelar (CETAB) permanece cuadrada.
- Entre las diferentes sustancias amortiguadoras, HEPES, TRICINA y Tris/HCl, y los diferentes compuestos de coordinación existe una interacción del tipo par iónico.
- En los compuestos de cobalto, el 2-Gb es sustituido por ligantes monodentados y bidentados en exceso. Los datos cinéticos obtenidos parecen indicar que las micelas tienen un efecto catalítico sobre el proceso de sustitución que se refleja en un valor menor de energía de activación.
- En los compuestos de cobre el 2-Gb es sustituido solamente por ligantes bidentados en exceso.
- En el caso de níquel no se observaron procesos de sustitución.

6. Sección Experimental.

6.1. Comportamiento en disolución acuomicelar.

Se obtuvieron los espectros electrónicos de absorción en el UV-Visible de los compuestos estudiados, tanto en estado sólido (reflectancia difusa) como en disolución, en espectrofotómetros Cary 5E y Hewlett-Packard HP 8452 de arreglo de diodos, en las regiones de 250 a 1200 y 250 a 820 nm., respectivamente

El pH y la fuerza iónica de las disoluciones estudiadas se ajustaron con HEPES/NaOH, ácido N-2-hidroxiethylpiperacina-N'-2-etansulfónico, (2.0×10^{-2} M) pH = 7.0 y la fuerza iónica con NaCl ($I = 0.15$ M) y en presencia del tensoactivo CETAB, bromuro de cetiltrimetilamonio, $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br})$ (3.0×10^{-2} M) dado que los compuestos de coordinación son muy poco solubles en agua. La temperatura de las disoluciones se mantiene a 25 ± 0.1 °C.

6.2. Efecto de la disolución amortiguadora.

Con objeto de estudiar el efecto de la naturaleza y concentración de la sustancia amortiguadora en la estabilidad de los compuestos, se varió la concentración del HEPES entre 10 y 30 mM y el pH de 7.0 a 8.0. Adicionalmente se prepararon soluciones utilizando como sustancia amortiguadora TRICINA (N-tris(hidroxi)metil)metilglicina, a pH = 8.0, variando las concentraciones de ésta entre 10 y 30 mM, por último se utilizó como sustancia amortiguadora TRIS/HCl (tris(hidroxi)metil)aminometano) variando concentraciones de la sustancia amortiguadora entre 10 y 30 mM a pH = 7.0; manteniendo en todos los casos $I = 0.15$ M (NaCl) y en presencia del tensoactivo CETAB (30 mM); utilizando en todos los casos una solución inicial del compuesto de coordinación de concentración 1mM

Se obtuvieron los espectros electrónicos de absorción en el UV-Visible de los compuestos en dichas disoluciones, en espectrofotómetros Cary 5E y Hewlett-Packard HP 8452 de arreglo de diodos. La temperatura de las disoluciones se mantiene a 25 ± 0.1 °C.

Para las mediciones de pH se empleó un potenciómetro digital marca ORION modelo 720A

6.3. Procesos de interconversiones estructurales y de sustitución de ligantes.

6.3.1 Interconversiones estructurales y sustitución de ligantes.

Los estudios de los procesos de sustitución de ligantes y de interconversiones estructurales que presentan los diferentes compuestos de coordinación, se realizaron en disolución acuomicelar, con los siguientes ligantes: $P(C_6H_5)_3$, $CH_3CH_2NH_2$, $(CH_3)_2CO$, $(CH_3)_2SO$, etilamina y etilendiamina. Las disoluciones se prepararon a pH = 7.0 (HEPES 20 mM); $I = 0.15$ M (NaCl) y con la adición del tensoactivo CETAB (30 mM), dado que los compuestos de coordinación son muy poco solubles en agua.

6.3.2 Estudios cinéticos

Los estudios cinéticos se efectuaron en condiciones de pseudo-primer orden, con exceso de ligante en el intervalo de 10 -100 veces, en soluciones de HEPES/NaOH, pH = 7.0, $I = 0.15$ M (NaCl), temperatura constante y en presencia del tensoactivo CETAB (30×10^{-3} M), $[complejo] = 1.0 \times 10^{-3}$ M. El seguimiento de las reacciones se realizó por medio de espectroscopia UV-Visible en espectrofotómetros Cary 5E y Hewlett-Packard HP 8452 de arreglo de diodos.

La reacción entre $[\text{Co}(2\text{-Gb})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OAc})_2$ y etilendiamina, se estudió a temperaturas de 15, 18, 20 y 25 ± 0.1 °C, en una relación molar 1:10 del compuesto de coordinación a etilendiamina. Esta misma reacción se estudió a diferentes relaciones molares 1:15, 1:20, 1:25 y 1:30 a temperatura de 20 ± 0.1 °C. Estas reacciones se siguieron en el espectrofotómetro Cary 5E en el intervalo de 350 a 800 nm.

La reacción entre $[\text{Cu}(2\text{-Gb})_2](\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y etilendiamina, así como la de $[\text{Cu}(2\text{-Gb})\text{Cl}_2]$ con el mismo ligante se estudiaron a una temperatura de 25 ± 0.1 °C, en relación molar 1:10 del compuesto de coordinación a etilendiamina; las reacciones se siguieron en el espectrofotómetro Hewlett-Packard HP 8452 de arreglo de diodos en el intervalo de 300 a 700 nm.

La reacción entre $[\text{Ni}(2\text{-Gb})_2](\text{NO}_3)_2$ y dimetilsulfóxido, así como la del mismo compuesto de coordinación y acetona se llevaron a cabo en exceso de 1:10 y 1:100 con respecto a la base de Lewis a temperaturas de 25 y 50 ± 0.1 °C. Las reacciones se siguieron en el espectrofotómetro Hewlett-Packard HP 8452 de arreglo de diodos en el intervalo de 250 a 820 nm.

La reacción entre $[\text{Cu}(2\text{-Gb})_2](\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y etilamina, así como la de $[\text{Co}(2\text{-Gb})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OAc})_2$ con el mismo ligante se estudiaron a una temperatura de 25 ± 0.1 °C, en relación molar 1:10 del compuesto de coordinación a etilamina; las reacciones se siguieron en el espectrofotómetro Hewlett-Packard HP 8452 de arreglo de diodos en el intervalo de 300 a 700 nm.

Todas las constantes se obtienen del ajuste de los datos experimentales de absorbancia, en función del tiempo, mediante el programa de PC Origin versión 3.5.

6.4 Reactivos.

Los compuestos de coordinación fueron sintetizados previamente según se describe en la literatura.¹³

Los demás reactivos utilizados son de grado analítico y son utilizados sin ulterior purificación:

- Acetona (Merck)
- CETAB (Aldrich)
- Dimetilsulfóxido (Aldrich)
- Etilamine (Aldrich)
- Etilendiamina (Aldrich)
- HEPES (Sigma)
- NaCl (Sigma)
- TRICINA (Sigma)
- Trifenilfosfina (Aldrich)
- Tris (Aldrich)

7. Bibliografía.

- 1) S. Castillo Acosta, Tesis de Licenciatura, ENEP-Zaragoza, UNAM, 1994
- 2) Goodman, G. A., Las bases farmacológicas de la terapéutica, 7ª Edición, Médica Panamericana. México (1986).
- 3) Daudse L.C. (1979) Systemfungiz. Int... Symp p137-143
- 4) J. Reedijk, (1969) *Inorganica Chimica Acta* , **3:4** ,517
- 5) Ziegelbauer, (1897), *Chem Zentr.*, **1**. 9.
- 6) Pellizzari, (1921), *Chem Zentr* **3**, 527
- 7) A. K. Banerjee y S. P. Ghosh, (1961), *J. Ind. Chem. Soc.*, **38**, 237.
- 8) Dubsy, Langer y Strand, (1938), *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **10**, 103.
- 9) P. D. Singh y L. K. Mishra, (1981), *J. Ind. Chem. Soc.*, **58**, 434.
- 10) R. L. Dutta y Subrata Lahiry, (1964), *J. Ind. Chem. Soc.*, **41**, 62.
- 11) A. K. Banerjee y S. P. Ghosh, (1974), *J. Ind. Chem. Soc.*, **51**, 720.
- 12) H. Bhushan y L. K. Mishra, (1982) *J. Ind. Chem. Soc.*, **21A**, 1135.
- 13) N. Barba Behrens, A. Vázquez Olmos , S. Castillo Blum, G. Hójer, S. Meza-Hójer y R. Hernández, *Trans. Chem.* , enviado a publicación.
- 14) B. Lotina Hensen, S. Castillo Acosta, N. Barba Behrens, A Vázquez Olmos y S. Castillo Blum, *Biophysical Chemistry*, enviado a publicación.
- 15) M. L. Tobe, Inorganic Reaction Mechanisms, Camelot Press Ltd, Southampton., 1972
- 16) W. Kruse y D. Thusius, (1968), *Inorg. Chem.*, **7**, 464.
- 17) H. Wendt , (1969), *Inorg. Chem.*, **8**, 1527.
- 18) T. J. Swift y R. E. Connick, (1962), *J. Chem. Phys.*, **37**, 307.
- 19) R.G. Wilkins, The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes, Allyn and Bacon, Inc , Boston , 1974.
- 20) J. Burgess, Metal Ions In Solution , John Wiley & Sons , New York, 1978

- 21) R. E. Hamm, R. L. Johnson, R. H. Perkins, y R. E. Davis, (1958), *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 4469.
- 22) V. S. Sharma y D. L. Leussing, (1972), *Inorg. Chem.*, **11**, 138.
- 23) J.E. Huheey, Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad, segunda edición, Harla, 1981.
- 24) L. H. Pignolet, D. Forster y W. DeW. Horrocks, Jr., (1968) *Inorganic Chemistry*, **7**, 828.
- 25) R. G. Pearson y D. A. Sweigart, (1970) *Inorg. Chem.*, **9**, 1167.
- 26) H. Hirohara, K. J. Ivin, J. J. McGarvey, (1974), *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 4435.
- 27) W. Libus y Y. Uruska, (1966), *Inorg. Chem.*, **5**, 256.
- 28) G. W. Everett y R. H. Holm, (1968), *Inorg. Chem.*, **7**, 776.
- 29) G.G. Hammes y J.I. Steinfeld, (1962), *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4639.
- 30) R. D. Farina, J. H. Swinehart, (1972), *Inorg. Chem.*, **11**, 645.
- 31) R. D. Farina, J. H. Swinehart, (1969), *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 568.
- 32) J. de O. Cabral, H.C.A. King, S. M. Nelson, T. M. Shepherd, (1966), *J. Chem. Soc., (A)*, 1348.
- 33) S. M. Nelson and T. M. Shepherd, (1965), *J. Chem. Soc.*, 3284.
- 34) D. E. Scaife y K.P. Wood, (1967), *Inorg. Chem.*, **6**, 358.
- 35) K. Kojima, (1988), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 385.
- 36) J. H. Coates, et al, (1981), *Inorg. Chem.*, **20**, 707.
- 37) M. Cusamano, (1987), *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 2133, 2137.
- 38) M. Schumann y H. Elias, (1985), *Inorg. Chem.*, **24**, 3187.
- 39) Fendler, J. H., Fendler, E. J. Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems. Academic Press, New York (1975).
- 40) E. H. Cordes, Kinetics of Organic Reactions in Micellar Systems. Acc. Chem. Res. (1969)

- 41) V. C. Reinsborough y B. H. Robinson, (1979), *J. Chem. Soc Faraday 1*, **75**, 2395
- 42) A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Science Publishers, 1984.
- 43) C. Acerete, J. Catalán, F. Fabero y M. Sánchez, (1987), *Heterocycles*, **26**, 1581
- 44) J. H. Espenson, Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms, McGraw-Hill Inc., 1981, Capítulo 2.
- 45) F. Basolo y R. G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions. A Study of Metal Complexes in Solution, John Wiley & Sons Inc., USA, 1967.

Lista de Figuras.

	Página
2.1 Estructura del imidazol	3
2.2 Estructura del 2-guanidinobencimidazol	4
2.3 Estructuras de los compuestos de coordinación con el ligante 2-guanidinobencimidazol	6
2.4 Interacción de los sustratos con el sistema acuomicelar	19
4.1 Espectros electrónicos de $[\text{Co}(\text{2-Gb})_2\text{Cl}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	25
4.2 Espectros electrónicos de $[\text{Ni}(\text{2-Gb})_2(\text{NO}_3)_2]$	28
4.3 Espectros electrónicos de $[\text{Cu}(\text{2-Gb})\text{Cl}_2]$	30
4.4 Estructuras de las sustancias amortiguadoras	31
4.5 Espectros de un compuesto de coordinación utilizando distintas sustancias amortiguadoras	32
4.6 Cinética de la reacción de sustitución de $[\text{Co}(\text{2-Gb})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OAc})_2$ con etilendiamina	39
4.7 Método de Kezdy-Swinbourne, cálculo del valor de A, para una cinética de pseudo-primer orden	41
4.8 Ajuste de datos a una cinética de pseudo-primer orden	42
4.9 Obtención de la constante de velocidad	44
4.10 Ajuste de cinética a un polinomio de segundo grado	45
4.11 Obtención de las constantes de velocidad	46
4.12 Dependencia de la constante de velocidad en función de la temperatura, utilizando la ecuación de Eyring	48
4.13 Ajuste de datos a una cinética de pseudo-primer orden	51