

12  
2ej.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

**"INTERCONVERSIONES ESTRUCTURALES DE  
COMPUESTOS DE Ni(II), Co(II) Y Cu(II) CON EL  
LIGANTE NTB Y ESTUDIO CINETICO DE  
SUSTITUCION DE LIGANTES EN Ni(II)."**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**Q U I M I C O**  
P R E S E N T A ;  
**ISRAEL CARREÑO PEREZ**



MEXICO, D. F.

1997.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



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.

Jurado asignado para el tema:

<b>Presidente</b>	Prof. Noráh Yolanda Barba Behrens
<b>Vocal</b>	Prof. Silvia Elena Castillo Blum
<b>Secretario</b>	Prof. David Díaz
<b>Primer suplente</b>	Prof. Jesús Gracia Mora
<b>Segundo suplente</b>	Prof. Anatoli Iatsimirski

Lugar donde se desarrolló el tema:

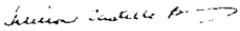
**Departamento de Química Inorgánica y Nuclear  
División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química,  
Universidad Nacional Autónoma de México.**

Sustentante



Israel Carreño Pérez

Asesor



Dra. Silvia E. Castillo Blum

## DEDICATORIAS

Dedico esta tesis a mis padres  
Francisco Carreño y María Guadalupe Pérez  
por todo su cariño, apoyo y comprensión  
gracias por darme todo.

A mis hermanos  
Paco y Paty  
por la unión que siempre ha existido entre nosotros

A mi abuelita  
Guillermina  
por su cariño y apoyo

A la memoria de mi abuela  
Carmelita  
por su cariño y apoyo, por alentarme a seguir siempre adelante.

## AGRADECIMIENTOS

Es mi deseo agradecer de forma muy especial a la Dra. Silvia E. Castillo Blum por su valiosa colaboración, apoyo y asesoría en este trabajo de tesis.

A la Dra. Noráh Y. Barba Behrens por sus comentarios y asesoría en la realización de esta tesis.

Al Dr. David Diaz por sus valiosos comentarios y asesorías en la realización de esta tesis.

A mis compañeros del laboratorio 214, por ser el mejor grupo.

A todas las personas que de una u otra forma contribuyeron para lograr esta tesis.

## Abreviaturas

A = Absorbancia.

I = fuerza iónica.

T = temperatura.

M = molaridad.

HEPES = ácido N-2-hidroxiethylpiperacina-N'-2-etansulfónico.

UV-visible = ultravioleta-visible.

L = ligante.

$t_{1/2}$  = tiempo de vida media.

R.M.N. = resonancia magnética nuclear.

I.R. = infrarrojo.

DMSO = dimetilsulfóxido.

nm. = nanómetros.

s = segundos.

$k_{obs}$  = constante de velocidad observada.

k = constante de velocidad.

t = tiempo.

$M^{2+}$  =  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ó  $Cu^{2+}$

NTB = tris(2-bencimidacilmetil)amina.

$N(Et)_3$  = trietilamina

$P(Ph)_3$  = trifenilfosfina

$[(CH_3)_2CHO]_3P$  = trisopropilfosfito

Tricina = N-tris(hidroxiometil)metilglicina.

Tris = Tris(hidroxiometil)aminometano.

$\epsilon$  = coeficiente de extinción molar.

$N_4$  = forma de representar al ligante NTB.

X = grupo saliente

$K_d$  = constante de disociación.

$K_f$  = constante de formación.

$D_q = 10 Dq$

# ÍNDICE

Página

<b>1. Resumen.</b>	<b>1</b>
<b>2. Antecedentes.</b>	<b>4</b>
2.1 Compuestos de coordinación con el ligante tris (2-bencimidacilmetil)amina (NTB).	
2.2 interconversiones estructurales.	
2.3 Metales lábiles.	
2.4 Estudios cinéticos en disolventes no acuosos con los iones metálicos: $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Cu}^{2+}$ .	
2.4.1. Reacciones de sustitución de ligantes.	
<b>3. Objetivos.</b>	<b>15</b>
<b>4. Resultados y discusión.</b>	<b>16</b>
4.1 Estabilidad en disolución acuosa de $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .	
4.1.1 Estudio del efecto del pH de $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .	
4.1.2 Estudio del efecto de la sustancia amortiguadora en soluciones de $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
4.2 Estabilidad en DMSO	
4.2.1. Compuestos de $\text{Co}(\text{II})$	
4.3 Reacciones de sustitución de ligantes	
4.3.1. Sustitución de ligantes en $[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .	
4.3.2. Sustitución de ligantes en $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .	
4.3.3 Estudios cinéticos.	

## 5. Conclusiones.

57

## 6. Sección experimental.

58

6.1 Síntesis de los compuestos de coordinación de Ni(II), Co(II), y Cu(II). con el ligante (NTB) Tris(2-bencimidacilmetil)amina, a partir de sus sales de cloruros, bromuros y nitratos.

6.2 Estudio de estabilidad en disolución acuosa.

6.3 Estudio de estabilidad en DMSO.

6.4 Estudios cinéticos en DMSO de  $[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  con trietilamina y  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  con

• trietilamina

• trifenilfosfina

• triisopropilfosfito

6.5 Reactivos

6.6 Equipo instrumental.

6.6.1 Espectroscopía I.R.

6.6.2 Espectroscopía Electrónica UV-visible

6.6.3 Espectroscopía Electrónica (Reflectancia difusa).

Lista de figuras

## 7. Referencias.

65

## 1. Resumen:

En esta tesis se estudió la estabilidad de los compuestos de coordinación que contienen como ligante al tris(2-bencimidacilmetil)amina (NTB), y los iones metálicos de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  así como los procesos de sustitución de ligantes, tanto en disolución acuosa como en DMSO, utilizando como amortiguador del pH las siguientes sustancias HEPES, TRICINA, Tris/HCl y fosfatos, a pH=7.0 y 8.0, a (fuerza iónica)  $I=0.15 \text{ M}$  (NaCl). También se realizaron los estudios cinéticos de procesos de sustitución de ligantes en los compuestos de coordinación  $[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en el disolvente DMSO, utilizando diferentes bases de Lewis como ligantes para los procesos de sustitución y estudios cinéticos.

Este estudio se dividió en partes

a) Se realizó la síntesis de los compuestos de coordinación de Cu(II), Ni(II) y Co(II), con el ligante tris(2-bencimidacilmetil)amina (NTB), a partir de sus sales metálicas de cloruros, bromuros y nitratos en las condiciones de reacción previamente establecidas<sup>1</sup>. Los compuestos sintetizados fueron los siguientes.



De todos estos compuestos de coordinación que en seguida se muestran únicamente el  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  es soluble en  $\text{H}_2\text{O}$ , por lo tanto fue al compuesto de coordinación que se le utilizó para estudiar estabilidad en disolución acuosa y en DMSO, el resto de los compuestos de coordinación sintetizados son solubles en DMSO, por lo tanto su estudio se efectuó en DMSO.

Se observó que ocurre el siguiente cambio de geometría al pasar de estado sólido a disolución en DMSO

Compuesto de coordinación sintetizados.	Geometría en estado sólido	Geometría en DMSO
[Cu(NTB)Cl]Cl·2H <sub>2</sub> O	Bipirámide trigonal	Octahédrica
[Ni(NTB)Cl]Cl·2H <sub>2</sub> O	Bipirámide trigonal	Octahédrica
[Co(NTB)Cl]Cl·2H <sub>2</sub> O	Bipirámide trigonal	Octahédrica
[Cu(NTB)(NO <sub>3</sub> )] NO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	Octahédrica	Octahédrica
[Ni(NTB)NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	Octahédrica	Octahédrica
[Cu(NTB)NO <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)] NO <sub>3</sub>	Bipirámide trigonal	Octahédrica
[Cu(NTB)Br]Br·H <sub>2</sub> O	Bipirámide trigonal	Octahédrica
[Ni(NTB)Br]Br·H <sub>2</sub> O	Bipirámide trigonal	Octahédrica
[Co(NTB)Br]Br·2H <sub>2</sub> O	Bipirámide trigonal	Octahédrica

**Bipirámide trigonal → Octahédrico.**

aquellas que tienen geometría octahédrica en estado sólido mantienen su geometría en disolución.

b) El estudio del comportamiento de estos compuestos de coordinación en solución acuosa y en DMSO se realizó mediante espectroscopia electrónica de absorción en la región UV-visible a T=25± 0.1°C, a pH y fuerza iónica constante

c) Se estudió el efecto de la naturaleza y concentración de la sustancia amortiguadora a pH de 7.0 y 8.0. Las sustancias amortiguadoras utilizadas en el estudio son HEPES (ácido N-hidroxiethylpiperazina-N'-2-etansulfónico), Tricina(N-tris(hidroximetil)metilglicina), Tris/HCl (tris[hidroximetil]aminometano)(cada una de las sustancias amortiguadoras en concentraciones 4.0, 5.0 y 6.0x10<sup>-2</sup> M.) y fosfatos (0.06M)

El efecto de la naturaleza y la concentración de las sustancias amortiguadoras, así como la influencia del pH y la estabilidad se realizó con el compuesto de coordinación de  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

d) En el estudio cinético de procesos de sustitución de ligantes en  $[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , se utilizó trietilamina como ligante entrante, mientras que para el  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se emplearon trietilamina, trifenilfosfina y trisopropilfosfito como ligantes entrantes.

Para los estudios cinéticos se analizaron en primer término los espectros de los compuestos en DMSO, se seleccionaron las longitudes de onda a las cuales existen los mayores cambios de absorbancia, las condiciones de trabajo fueron la concentración del compuesto de coordinación fue de  $5 \times 10^{-3}\text{M}$ , con exceso de trietilamina como ligante entrante a una concentración de  $1 \times 10^{-1}\text{M}$ , se mostró que en estas condiciones sí se cumple La ley de Lambert-Beer

Se utilizaron los datos obtenidos en estos experimentos para el cálculo de las constantes de velocidad. Las longitudes de onda empleadas fueron

Para el  $[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  480, 530, 570, 760, 780 y 800 nm, y para el  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  320, 360, 420, 480, 600 y 620 nm

En el estudio cinético de los procesos de sustitución de ligantes en el complejo  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se utilizaron como nucleófilos  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{PPh}_3$  y  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{P}$

Se estudiaron las reacciones en condiciones de pseudo primer orden, la concentración del ligante entrante siempre estuvo en exceso y se varió en las siguientes relaciones estequiométricas de 1/10, 1/15, 1/20 y 1/25. Adicionalmente se determinaron los parámetros de activación como el  $\Delta\text{H}^\ddagger$ ,  $\Delta\text{S}^\ddagger$  y  $\Delta\text{G}^\ddagger$ , por lo que se estudiaron los procesos de sustitución de ligantes a 25, 26, 27, 28, 29, 30 y 32°C

## 2 Antecedentes.

### 2.1 Compuestos de coordinación con el ligante tris(2-bencimidacilmetil)amina (NTB).

El compuesto tris(2-bencimidacilmetil)amina (NTB) forma compuestos de coordinación con los iones metálicos,  $M^{2+}$  por ejemplo ( $M^{2+}=Cu, Ni, Co$  y  $Zn$ ), la síntesis del **tris(2-bencimidacilmetil)amina (NTB)** se describe en la literatura<sup>2</sup>, y su fórmula estructural desarrollada se presenta a continuación

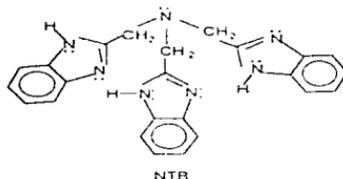


Fig. 2.1 Estructura del compuesto NTB

El NTB es un polvo de color blanco, es soluble en etanol, metanol, DMSO e insoluble en agua, acetoato de etilo y acetona<sup>1</sup>, se tienen los análisis espectroscópicos del NTB<sup>1</sup>, se caracterizó por espectroscopía electrónica y resonancia magnética nuclear en  $^1H$  y  $^{13}C$ . Como se observa en su estructura (fig. 2.1) es una molécula que tiene 3 heterociclos y se trata de una amina trisustituida, tiene tres anillos bencimidazólicos unidos por un metileno en la posición dos al nitrógeno central. Esto es lo que permite que puedan girar fácilmente los tres nitrógenos bencimidazólicos y así los cuatro nitrógenos potencialmente activos se pueden coordinar a los iones metálicos de  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$  y  $Cu(II)$ ; así mismo el nitrógeno central queda más cerca del ion metálico y en la posición adecuada para poderse coordinar al metal<sup>35,36</sup>, es decir que el NTB se comporta como un ligante tetradentado en todos los compuestos de coordinación obtenidos, y por lo general estos compuestos de coordinación estabilizan geometrías de bipirámide trigonal y octaédrica en estado sólido<sup>1</sup>.

## 2.2 Interconversiones estructurales.

Los procesos de interconversión estructural se pueden definir como los equilibrios conformacionales que presentan los compuestos de coordinación en disolución y que pueden cambiar su estereoquímica. No son estrictamente isomerizaciones pero poseen ciertas características que son muy similares. Las interconversiones estructurales que se presentan con mayor frecuencia en disolución son las siguientes:

- 1) equilibrios entre especies tetrahédricas y cuadradas
- 2) equilibrios entre especies cuadradas y octahédricas y
- 3) equilibrios entre especies tetrahédricas y octahédricas.<sup>3</sup>

Los estudios de estos equilibrios establecen la estabilidad relativa entre las dos especies de distinto número de coordinación

Las interconversiones estructurales entre especies cuadradas y tetrahédricas se han estudiado en cobalto(II)<sup>3</sup>, en níquel(II) mediante resonancia magnética nuclear (R.M.N.) a alta presión<sup>3</sup>. Para ambos casos existe evidencia experimental de la presencia de estereoisómeros cuadrados y tetrahédricos en disolución. Por otro lado los estudios de las reacciones de sustitución de ligantes en compuestos de coordinación de Ni(II), de geometría octahédrica, han mostrado, que las reacciones de sustitución se llevan a cabo por mecanismos de tipo disociativo o de intercambio disociativo<sup>4</sup>

En cuanto a los complejos cuadrados de Ni(II), las reacciones de sustitución de ligantes en disolventes no coordinantes (cloroformo, acetonitrilo, alcanos, etanol, etc) son bimoleculares y existe evidencia que se forma un intermediario con número de coordinación 5, por lo que estas reacciones de sustitución de ligantes en Ni(II) se llevan a cabo por un mecanismo disociativo<sup>5</sup> y la geometría depende tanto del ion metálico como de los ligantes.

Para el caso de cobalto(II) se presentan muy comúnmente compuestos con geometrías tetrahédricas, debido a 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) en el caso de Co(II) es mayor que el Ni(II), para los compuestos tetrahédricos en la ley de velocidad para las reacciones de sustitución de ligantes, es de segundo orden, además existe evidencia que el mecanismo es del tipo disociativo<sup>6</sup>

Los estudios cinéticos relacionados con los equilibrios entre especies tetrahédricas y cuadradas en Co(II) y Ni(II) se estudiaron más tardíamente dado que las reacciones son muy rápidas y no podían estudiarse por técnicas convencionales. Para ese tipo de sistemas los estudios cinéticos que se han realizado a la fecha, han sido mediante técnicas de relajación, la más utilizada es la de salto de temperatura<sup>7</sup>

Las constantes de velocidad de primer y segundo orden medidas son consistentes con los mecanismos que se han propuesto, los estudios para equilibrios conformacionales se han realizado principalmente para los iones metálicos de  $Ni^{2+}$  y  $Co^{2+}$ <sup>8</sup>.

El cobalto(II) estabiliza varias geometrías, esto es, cuadrada, tetrahédrica, pirámide de base cuadrada, bipirámide trigonal, y octahédrica estos equilibrios ocurren en disolución.

El níquel(II) tiende frecuentemente a formar especies octahédricas, debido a su gran energía de estabilización campo cristalino en un campo octahédrico, y una baja energía de estabilización de campo cristalino en un campo tetrahédrico, pero puede presentar equilibrios adicionales entre especies cuadradas y tetrahédricas, el níquel(II) presenta en disolución los equilibrios de especies mencionados<sup>9</sup> Para el ion Cu(II) no se observan muchos cambios de geometría, se establece que igualmente para el caso de níquel(II), equilibrios existentes entre especies tetrahédricas y cuadradas<sup>10</sup> estos equilibrios ocurren en disolución.

octahédrica  $\leftrightarrow$  cuadrada  $\leftrightarrow$  tetrahédrica

### 2.3 Metales lábiles (frente a procesos de sustitución de ligantes).

El  $Ni^{2+}$  es más inerte que el  $Co^{2+}$  esto se puede explicar por medio de la teoría del 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 2.3 Efecto del campo cristalino<sup>11</sup>.

$d^n$	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	$5A$

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

De la tabla (2 3) se observa que para el caso del  $Ni^{2+}$ , con configuración electrónica  $d^8$ , su EECC es menor que para el caso de un  $Co^{2+}$ ,  $d^7$ . Por lo que la Energía de Activación de Campo Cristalino (EACC) es mayor para  $Ni^{2+}$  que para  $Co^{2+}$ , lo que resulta en una mayor inercia del  $Ni^{2+}$  con respecto al  $Co^{2+}$ .

En el caso del  $Cu^{2+}$ , que es un ion metálico  $d^9$ , que presenta el efecto de Jahn-Teller (el efecto Jahn-Teller es un argumento teórico que se usa para explicar la pérdida de degeneración energética de los orbitales d (en complejos), como una consecuencia de la pérdida de simetría). Debido al efecto de Jahn-Teller, que se puede visualizar de una manera más simple utilizando un modelo físico como un alargamiento o acortamiento del enlace debido a repulsiones entre electrones; cuando se trata de un alargamiento el  $Cu^{2+}$  posee una gran labilidad, y esto da lugar a que la sustitución de ligantes sea más rápida. Las reacciones de sustitución en este metal se llevan a cabo por un mecanismo del tipo disociativo<sup>12</sup>

## 2.4 Estudios cinéticos en disolventes no acuosos con los iones metálicos $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Cu}^{2+}$ .

La necesidad de extender los estudios cinéticos de formación de complejos, a disolventes no acuosos, surge de forma natural al observar el papel crucial que desempeña el agua en estas reacciones. Entonces uno de los objetivos es realizar estudios cinéticos en otros disolventes para establecer si el patrón de comportamiento en agua es un fenómeno general o un caso poco común, ya que las reacciones en agua son bastante rápidas, por ejemplo en la tabla 2.4 se muestran algunas constantes de velocidad de intercambio de disolvente para los iones metálicos  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ .

Tabla 2.4 Constantes de intercambio (25°C.)<sup>13</sup>

Ion metálico	Disolvente	k (s <sup>-1</sup> )
$\text{Co}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}$	$3.2 \times 10^6$
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}$	$3.2 \times 10^3$
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}$	$> 10^7$
$\text{Co}^{2+}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$1.8 \times 10^4$
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$1.0 \times 10^3$
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$3.1 \times 10^7$
$\text{Co}^{2+}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	$3.4 \times 10^5$
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	$3.1 \times 10^3$
$\text{Co}^{2+}$	$\text{NH}_3$	$5.0 \times 10^7$
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{NH}_3$	$7.0 \times 10^4$
$\text{Co}^{2+}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	$3.9 \times 10^5$
$\text{Ni}^{2+}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	$3.8 \times 10^3$

Otro de los objetivos es que al cambiar de disolvente, la reacción sea más lenta y se puedan realizar las mediciones cinéticas, otros motivos para extender los estudios cinéticos

a otros disolventes es, abordar el estudio de sistemas similares al agua en algunas características físicas y químicas.

Una de las cuestiones que se pretende abordar cuando se determinan parámetros cinéticos ó cuando se regula un estudio cinético en disolventes no acuosos es explicar qué relación guardan las propiedades del disolvente con los parámetros cinéticos a determinar. Por ejemplo en este estudio se utilizó como disolvente al dimetilsulfóxido (DMSO) (fig. 2.4 1.).

Se ha observado el desarrollo y uso creciente de disolventes apróticos: disolventes polares, de constante dieléctrica moderadamente elevada y que no contienen hidrógenos ácidos, en este caso el DMSO (momento dipolar 3.97 M.B.), que disuelve compuestos iónicos, pero al hacerlo su acción difiere de un modo muy importante de los disolventes próticos: son incapaces de formar puentes de hidrógeno con los aniones<sup>14</sup>.

Este disolvente aprótico es muy polar, duplica el valor del momento dipolar del agua. El polo negativo se halla sobre el átomo de oxígeno que sobresale de la molécula, los pares de electrones no compartidos de este átomo se encuentran muy expuestos, cargados negativamente, por lo que puede solvatar cationes muy fuertemente.

Por otra parte, el polo positivo se halla sumergido dentro de la molécula. Debido a esta carga difusa y protegida, la molécula sólo solvata los aniones muy débilmente. De aquí puede verse que los disolventes apróticos disuelven compuestos iónicos principalmente mediante la solvatación de cationes<sup>14</sup>. Cuando se compara un disolvente prótico con uno aprótico se observa en primer lugar que en disolventes apróticos no es necesario emplear un amortiguador del pH ya que no tiene hidrógenos ácidos (tabla 2.4 1), y por otro lado la importancia que existe en la solvatación del anión; ya que en cuanto más fuertemente solvatado se encuentre -en relación con el estado de transición- la reacción será más lenta con un disolvente aprótico<sup>14</sup>.

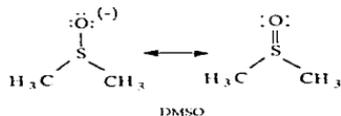


Fig. 2.4.1. Formas canónicas del dimetilsulfóxido.<sup>36</sup>

**Tabla 2.4.1 Diferencias entre agua y DMSO <sup>34</sup>.**

DISOLVENTE	AGUA	DMSO
Punto de fusión (°C)	0	18
Punto de ebullición (°C)	100	189
Constante dieléctrica	78.5	4.7
Momento dipolar (D)	1.85	3.9

Se han realizado estudios cinéticos de compuestos que contienen estos iones metálicos de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  en disolventes no acuosos<sup>15, 16, 18</sup>. Por ejemplo, se han realizado estudios de interconversiones estructurales de compuestos de  $\text{Co(II)}$  de especies que son tetrahédricas y octahédricas en disolventes no acuosos<sup>18,19</sup>. El níquel(II) tiende generalmente a formar en disolución especies de geometría octahédricas debido a que presenta una gran estabilización de campo cristalino en campo octahédrico y para un campo tetrahédrico presenta una baja energía de estabilización pero además se presenta el equilibrio entre geometrías cuadradas y tetrahédricas<sup>10</sup>. Al cobre(II) se le atribuye sólo otro equilibrio entre especies tetrahédricas y cuadradas además de los equilibrios anteriores<sup>10</sup>.

#### 2.4.1 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 2.4.1, se encuentra la representación general de una reacción de sustitución de ligantes<sup>2</sup>.



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

Esquema 2.4.1

En este tipo de reacción no ocurren cambios en el estado de oxidación del metal. La cinética de estas reacciones ha sido ampliamente estudiada<sup>4</sup>.

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 oxidación-reducción, polimerización o dimerización.<sup>20,21</sup>

Para dichas reacciones se informa 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 ( $t_{1/2} \approx 10^{-6}$  seg.)<sup>22</sup>; 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<sup>12</sup>.

La clasificación básica, los mecanismos de las reacciones de sustitución de ligantes puede dividirse en 4 grupos; según **Langford y Gray**<sup>23</sup>

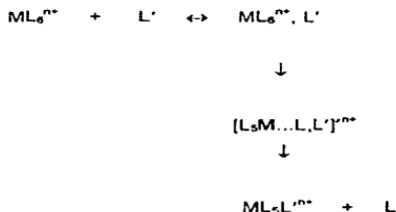
- 1) Mecanismo de intercambio disociativo (D). En este mecanismo, la pérdida del ligante saliente ocurre en el primer paso generando un intermediario con número de coordinación menor. Esquema 2.4.2.



Esquema 2.4.2.

- 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 2.4.3.



Esquema 2.4.3

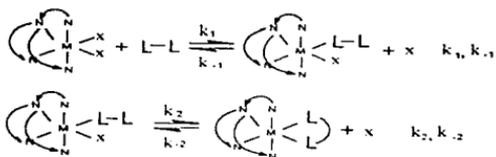
3) Mecanismo de intercambio asociativo ( $I_a$ ). Al igual que en el caso de intercambio disociativo ( $I_d$ ), es un mecanismo concertado y ocurre también el intercambio de ligantes entre la esfera de coordinación secundaria y la primaria. En este caso, es más importante la interacción entre ligante 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 2.4.4.



Esquema 2.4.4.

Las reacciones de sustitución por ligantes bidentados se pueden describir y explicar por un mecanismo de pasos sucesivos mostrado en el siguiente esquema.



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

$$\frac{d[M(L_2)]}{dt} = k_f [MN_4(X_2)][L-L] - k_d [M(L_2)]$$

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

En estudios anteriores 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 ningún impedimento estérico o alguna tensión angular que lo pueda impedir, por lo que no es el paso determinante de la reacción.<sup>24</sup>

Se han realizado estudios en reacciones de sustitución de ligantes en compuestos de coordinación de níquel(II) en geometrías distintas a la octaédrica<sup>4</sup>. Para los compuestos octaédricos se ha encontrado que las reacciones de sustitución se llevan a cabo por medio de mecanismo de tipo disociativo o de intercambio disociativo.<sup>13</sup>

Se ha informado un gran número de reacciones de sustitución de ligantes en compuestos tetrahédricos de Co(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<sup>3</sup>.

En cuanto a la mayoría de los complejos cuadrados de Ni(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 Ni(II) ocurren a través de un mecanismo asociativo<sup>5</sup>.

A continuación se presenta una tabla donde se muestran las características mecanísticas de cualquier reacción de sustitución de ligantes dependiendo de su geometría y número de coordinación.

#### Características mecanísticas <sup>4</sup>.

NÚMERO DE COORDINACIÓN	GEOMETRÍA	MECANISMOS
4	Tetraédricas	D, I <sub>a</sub> Para el caso de metales con bajos estados de oxidación I <sub>a</sub> , A Para el caso de metales con altos estados de oxidación
4	Cuadradas	A
5		No existen datos suficientes
6	Octaédricas	D, I <sub>a</sub>
7 y mayores		Existen pocos estudios acerca de estos

### 3. Objetivos.

- 1) Sintetizar compuestos de coordinación de Ni(II), Co(II) y Cu(II), con el ligante (NTB) tris(2-bencimidacilmetil)amina, a partir de sus sales de cloruros, bromuros y nitratos
- 2) Estudiar el comportamiento de estos complejos de coordinación en disolución acuosa y en DMSO.
- 3) Estudiar el comportamiento del  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  al variar las concentraciones de las sustancias amortiguadoras empleadas
- 4) Estudiar el comportamiento del  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  al variar el pH
- 5) Estudiar los posibles procesos de sustitución de ligantes (bases de Lewis) como la  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{PPh}_3$  y  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{P}$  en DMSO, en el compuesto  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

#### 4. Resultados y discusión.

##### 4.1 Estabilidad en disolución acuosa en $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Se estudió la estabilidad de  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en disolución acuosa (este compuesto en estado sólido presenta una coloración azul claro, tiene una conductividad de  $120 \Lambda_{\text{M}}$  ( $\text{mho}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$  y  $\mu_{\text{eff}}=3.05 \text{ M.B.}^{-1}$ ), ya que fue el único compuesto de los estudiados que es soluble en agua; este compuesto presenta un número de coordinación de 6 y geometría octahédrica.

El espectro electrónico de absorción en el UV-visible del NTB en estado sólido (reflectancia difusa) no presenta bandas de absorción en la región visible de  $40000$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$  ( $250$  a  $2500 \text{ nm.}$ )<sup>1</sup>.

Se puede determinar a partir de los espectros electrónicos de absorción de los compuestos de coordinación de Ni(II) que tanto en estado sólido como en disolución presentan la misma geometría<sup>25,26</sup>

El espectro electrónico de absorción del compuesto  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  presenta tres bandas de absorción, correspondientes a las transiciones permitidas para un compuesto octahédrico,  $\nu_1$ , en el intervalo de  $769$  a  $1428 \text{ nm}$  ( $7,000$  a  $13,000 \text{ cm}^{-1}$ ), la segunda transición  $\nu_2$  se localiza en el intervalo de  $500$  a  $909 \text{ nm}$  ( $11,000$  a  $20,000 \text{ cm}^{-1}$ ) y por último el máximo para la tercera transición  $\nu_3$  se localiza entre  $370$  y  $526 \text{ nm}$ . ( $19,000$  y  $27,000 \text{ cm}^{-1}$ ), todas las bandas son de intensidad menor a  $30 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ <sup>27</sup>. Para un compuesto de  $\text{Ni}^{2+}$  que presenta geometría cuadrada se tiene una sola transición permitida cuyo máximo se encuentra entre  $400$  y  $555 \text{ nm}$ . ( $18,000$  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  $435 \text{ nm}$ , muy intensa que corresponde a una transferencia de carga<sup>27</sup> (tabla 4.1)

Tabla 4.1. Las transiciones permitidas del ion metálico Ni(II) d<sup>8</sup> son las siguientes<sup>27</sup>:

Transición.	Octahédro.	Cuadrado
v <sub>1</sub>	${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$	${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3E_g$
v <sub>2</sub>	${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$	
v <sub>3</sub>	${}^3T_{1g(p)} \leftarrow {}^3A_{2g}$	

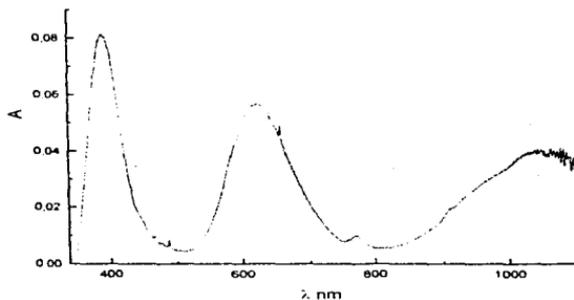


Fig. 4.1. Espectro electrónico en disolución acuosa (color azul claro) de [Ni(NTB)NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·NO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (5×10<sup>-2</sup>M), pH=7.0, I=0.15M(NaCl), T=25°C

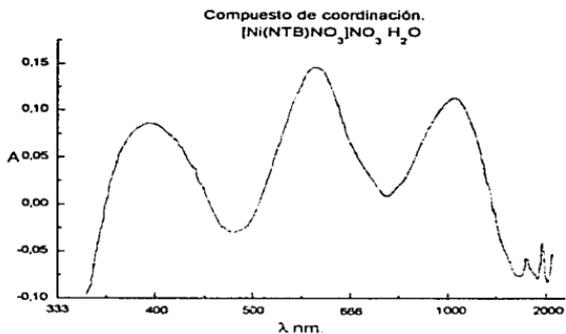
Transición.	Disolución acuosa	$\epsilon$ (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
v <sub>1</sub>	1025 nm	205
v <sub>2</sub>	600 nm	120
v <sub>3</sub>	392 nm.	78.4

En la fig. 4.1 se presenta el espectro electrónico en disolución acuosa del compuesto  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

En la tabla (tabla 4.2) se presentan ejemplos de las posiciones de las bandas de absorción para las transiciones permitidas en diferentes complejos en Ni(II) en  $\text{cm}^{-1}$  y  $\text{nm}$ .<sup>27</sup>

Tabla 4.2 Transiciones permitidas en diferentes complejos<sup>27</sup>

Complejo	${}^3T_{2g}$	${}^3T_{1g}$	${}^3T_{1g}(\text{P})$	${}^5A_{2g}$
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	10,750 $\text{cm}^{-1}$ (930) nm.	17,500 $\text{cm}^{-1}$ (571.4) nm.	28,200 $\text{cm}^{-1}$ (355) nm.	
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	8500 $\text{cm}^{-1}$ (1176.4) nm	13,800 $\text{cm}^{-1}$ (724.6) nm.	25,300 $\text{cm}^{-1}$ (395.3) nm.	19000- 27000 $\text{cm}^{-1}$
$\text{Ni}(\text{DMSO})_6^{2+}$	7730 $\text{cm}^{-1}$ (1293.7) nm	12,970 $\text{cm}^{-1}$ (771) nm	24,040 $\text{cm}^{-1}$ (416) nm	
$\text{Ni}(\text{bipy})_2(\text{DMF})_2^{2+}$	10,990 $\text{cm}^{-1}$ (909.9) nm	17,920 $\text{cm}^{-1}$ (578.4) nm		
$\text{Ni}(\text{NTB})(\text{DMSO})_2^{2+}$	1025 nm	594 nm	392 nm	
$[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ sólido <sup>1</sup>	9750 $\text{cm}^{-1}$ (1025.6) nm	16,900 $\text{cm}^{-1}$ (592) nm.	24,900 $\text{cm}^{-1}$ (401.6) nm.	
$[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3$ metanol <sup>1</sup>	9750 $\text{cm}^{-1}$ (1025.6) nm	16,800 $\text{cm}^{-1}$ (595.2) nm.	25,100 $\text{cm}^{-1}$ (398.4) nm	



**Fig. 4.2. Espectro electrónico de absorción (reflectancia difusa) del compuesto [Ni(NTB)NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O**

Transiciones	Reflectancia difusa (nm.)
$\nu_1$	1025 nm
$\nu_2$	594 nm.
$\nu_3$	398 nm

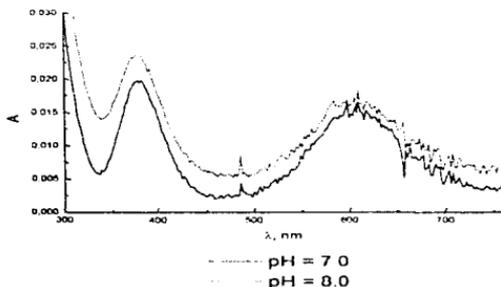
Transiciones	Reflectancia difusa (nm.)	Disolución acuosa	$\epsilon$ (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
$\nu_1$	1025 nm.	1025 nm.	205
$\nu_2$	594 nm.	600 nm.	120
$\nu_3$	398 nm.	392 nm	78.4

La tabla presenta la posición de los máximos de absorción correspondientes al experimento en disolución acuosa.

#### 4.1.1 Estudio del efecto del pH en $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Se investigó el efecto que tiene variar el pH en soluciones acuosas de  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se mantuvo el pH de las soluciones constante mediante sustancias amortiguadoras, ( $\text{pH} = 7.0$  y  $8.0$ ) con objeto de determinar la posible coordinación del buffer al ion metálico, se compararon los resultados con diferentes sustancias amortiguadoras en varias concentraciones. Se utilizaron HEPES (ácido N-2-hidroxietilpiperacina-N'-2-etansulfónico), Tris(Tris(hidroxi metil)aminometano) y se variaron sus concentraciones en  $4 \times 10^{-2}$ ,  $5 \times 10^{-2}$  y  $6 \times 10^{-2} \text{M}$ . excepto para fosfatos ( $0.06 \text{M}$ ), el motivo de utilizarlos es que son los buffer que se emplean más comúnmente en los estudios biológicos a nivel de cloroplastos y tienen sitios de coordinación.

A continuación se muestra gráficamente los resultados de estos estudios.



**Fig. 4.1.1. Efecto del pH.  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $5 \times 10^{-3} \text{M}$ ),  $\text{pH} = 7.0$  y  $8.0$ , en HEPES ( $6.0 \times 10^{-2} \text{M}$ ),  $l = 0.15 \text{M}$  (NaCl),  $T = 25^\circ \text{C}$ .**

Transiciones	Disolución HEPES (nm.)	$\epsilon(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$
$\nu_2$	600 nm.	120
$\nu_3$	392 nm.	78.4

La tabla presenta la posición de los máximos de absorción correspondientes al experimento de una sustancia amortiguadora, cambiando el pH.

En el espectro anterior (fig. 4.1.1.) se observa en la región visible del espectro que la posición de los máximos de absorción es 392 nm. y 600 nm. para las dos condiciones, no existe ningún cambio en la forma de las bandas de absorción al variar el pH. Se puede concluir que en los dos casos se tiene la misma especie en disolución.

#### 4.1.2 Estudio del efecto de la sustancia amortiguadora en $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Las sustancias amortiguadoras empleadas se presentan en la fig. 4.1.2.1

HEPES (ácido N-2- hidroxietilpiperacina-N'-2-etansulfónico) ( $\text{pka}=7.5$  a  $25^\circ\text{C}$  , intervalo de  $\text{pH}=6.8-8.2$ )

Tricina (N-tris(hidroximetil)metilglicina) ( $\text{pka}=8.1$  a  $25^\circ\text{C}$  , intervalo de  $\text{pH}=7.4-8.8$ )

Tris (Tris[hidroximetil]aminometano) ( $\text{pka}=8.1$  a  $25^\circ\text{C}$  , intervalo de  $\text{pH}=7-9$ )

Fosfatos ( $\text{pka}=2.15, 7.20$  y  $12.38$  a  $25^\circ\text{C}$ .)<sup>M</sup>

Son los buffer que se emplean mas comunmente en estudios biologicos a nivel de cloroplastos y tienen sitios posibles de coordinación y el motivo de usarlos es observar la posible coordinación al ion metálico

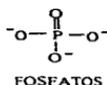
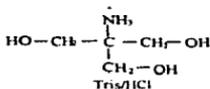
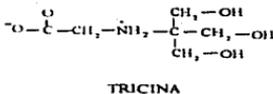
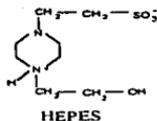
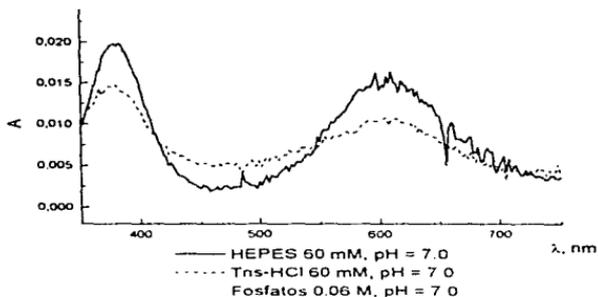


Fig. 4.1.2.1. Estructuras de las sustancias amortiguadoras.

Estas moléculas poseen sitios potenciales de coordinación, sin embargo la posibilidad de que éstos se coordinen a los compuestos de coordinación que contienen NTB es baja, en virtud de que este ligante es muy voluminoso, envuelve a los iones metálicos y presentan un alto impedimento estérico para que éstas se puedan coordinar.

No es conveniente usar tricina ya que en las condiciones experimentales empleadas se forma un precipitado de color blanco.

El siguiente experimento consistió en variar la naturaleza de la sustancia amortiguadora, a valor dado de pH, con objeto de verificar la coordinación o no coordinación al ion metálico central.



**Fig. 4.1.2.2. Comportamiento de las diferentes sustancias amortiguadoras,  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $5 \times 10^{-3}$  M.), pH=7.0, I=0.15M(NaCl), T=25°C.**

Transiciones	Disolución en sustancias amortiguadoras (nm.)	$\epsilon$ ( $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
$\nu_2$	600 nm.	120
$\nu_3$	392 nm	78.4

La tabla presenta la posición de los máximos de absorción correspondientes al experimento de cambiar las sustancias amortiguadoras, manteniendo el pH constante

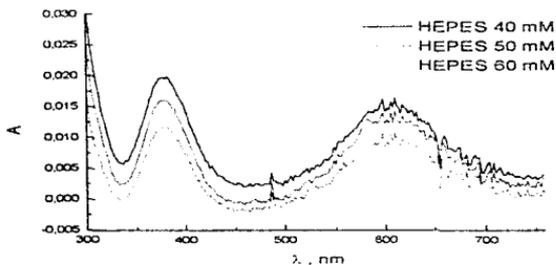
En la gráfica anterior (fig. 4.1.2.2.), se observa que no hay cambios en las posiciones de los máximos de absorción para  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , al cambiar la naturaleza de la sustancia amortiguadora (HEPES, Tris/HCl y fosfatos).

Sin embargo, sí se observan diferencias en las absorbancias, esto es debido a que se realizaron pesadas independientes y no diluciones, además se propone que se puede observar la formación de complejos de esfera externa, por lo tanto el ambiente químico

alrededor del compuesto de coordinación es diferente propiciado los cambios observados en el espectro electrónico.

El hecho de que no haya desplazamientos de los máximos de absorción nos indica que las sustancias amortiguadoras no se coordinan al  $Ni^{2+}$ .

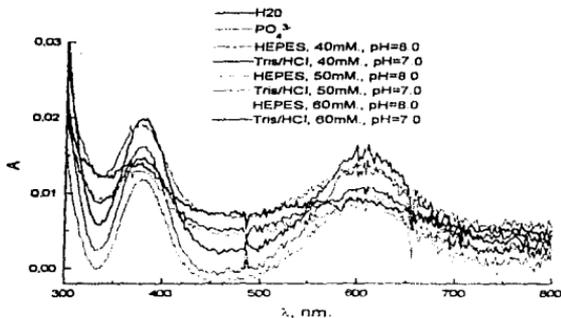
Para verificar la coordinación de buffer al ion metálico central se varió la concentración de la sustancia amortiguadora HEPES (ácido N-2-hidroxiethylpiperacina-N'-2-etansulfónico), para un valor de pH.



**Fig. 4.1.2.3. Comportamiento de la sustancia amortiguadora HEPES,  $[Ni(NTB)NO_3]NO_3 \cdot H_2O$  ( $5 \times 10^{-3}$  M.), pH=7.0, I=0.15M.(NaCl), T=25°C.**

b) La figura 4.1.2.3 muestra que el espectro de absorción electrónico en la región UV-visible no cambia al variar la concentración de la sustancia amortiguadora.

Por último se presentan los resultados de los experimentos en que se varían las condiciones experimentales de trabajo, el espectro de  $[Ni(NTB)NO_3]NO_3 \cdot H_2O$  en agua, los espectros de este compuesto en diferentes sustancias amortiguadoras y varios pH los resultados son los siguientes.



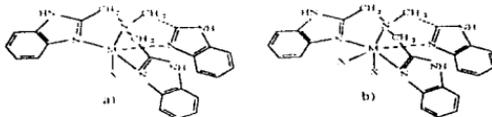
**Fig. 4.1.2.4. Comportamiento de las diferentes sustancias amortiguadora en  $[Ni(NTB)NO_3]NO_3 \cdot H_2O$  ( $5 \times 10^{-3}M.$ ),  $pH=7.0, 8.0$  y  $I=0.15M.$ (NaCl)**

c) Se presentan los espectros (fig. 4.1.2.4) de  $[Ni(NTB)NO_3]NO_3 \cdot H_2O$  en las diferentes sustancias amortiguadoras utilizadas y a los diferentes pH y concentraciones así como el espectro del compuesto en agua. Se observa en la región visible del espectro que los máximos de absorción se encuentran, el primero en 392 nm. ( $\epsilon=78.4 \text{ dm}^3\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) y el segundo máximo de absorción se encuentra en 600nm. ( $\epsilon=120 \text{ dm}^3\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ), por lo tanto, y de forma general se puede concluir que tanto a diferentes concentraciones de las sustancias amortiguadoras, pH, y en solución acuosa, se tiene la misma especie, es decir que la sustancia amortiguadora no se coordina al Ni(II), se presenta la misma especie a pH 7.0 y a pH 8.0.

#### 4.2 Estabilidad en DMSO.

Se estudió la estabilidad de todos los compuestos de la tabla 4.5. en DMSO. Dichos compuestos presentan números de coordinación de 5 y 6 en estado sólido, los compuestos con número de coordinación de 5, en estado sólido presentan una geometría de bipirámide trigonal, mientras los que presentan un número de coordinación de 6 tienen generalmente una geometría octahédrica<sup>1</sup>

Al determinar la geometría a partir de los espectros electrónicos (reflectancia difusa) y los espectros electrónicos de absorción en DMSO, los compuestos de coordinación sintetizados que en estado sólido tienen número de coordinación de 5 y geometría de bipirámide trigonal, en DMSO cambian a un número de coordinación de 6 y a una geometría octahédrica, y los que en estado sólido presentan un número de coordinación de 6 y geometría octahédrica, en DMSO no cambian su número de coordinación ni su geometría.



**Fig. 4.2.1. Estructuras propuestas de los compuestos de coordinación en geometrías de bipirámide trigonal y octahédrica.**

a) Compuesto con geometría de bipirámide trigonal.  $M^{2+} = \text{Co}, \text{Ni}$  y  $\text{Cu}$ ,  $X = \text{Cl}, \text{Br}$  y  $\text{NO}_3$  y b) compuesto con geometría octahédrica<sup>1</sup> (fig. 4.2.1), de donde  $M^{2+} = \text{Cu}, \text{Ni}$  y  $\text{Co}$ .  $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  y  $\text{NO}_3^-$

Una técnica espectroscópica que nos pueden ayudar a determinar la geometría de los compuestos de coordinación, es la espectroscopía electrónica de absorción, por lo que en seguida la geometría de este compuesto de coordinación de  $\text{Co}^{2+}$ , se va a determinar por los espectros de reflectancia difusa y el espectro en disolución<sup>1</sup>.

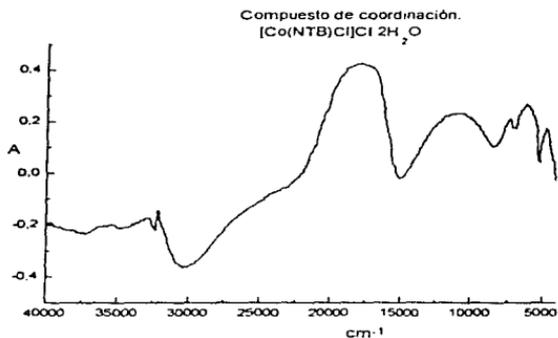
#### 4.2.1. Compuestos de Co(II).

El compuesto de coordinación  $[\text{Co}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en estado sólido presenta una geometría de bipirámide trigonal<sup>1</sup>, mientras que al estar en disolución cambia su geometría a octahédrica, en seguida se muestran los espectros de reflectancia difusa y el espectro en disolución (DMSO), del compuesto de coordinación mencionado, la geometría de algunos de estos compuestos de coordinación se ha confirmado en estado sólido por difracción de Rayos-X (resultados no publicados).

La geometría que presenta para número de coordinación de 6 es octahédrica; para compuestos de alto espín se presentan tres transiciones electrónicas permitidas ( $[\text{Co}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $\mu_{\text{eff}}=4.50 \text{ MB}$ ). Ninguna de ellas corresponde al valor de  $10Dq$ , sin embargo la diferencia entre  $\nu_2-\nu_1$ , si corresponde a este valor.

Para compuestos octahédricos de Co(II), generalmente se observan 2 regiones de absorción; una banda entre 1000 y 1250 nm ( $8000-10,000 \text{ cm}^{-1}$ ), que corresponde a  $\nu_1$  cuyo coeficiente de extinción molar tiene un valor entre 1 y  $10 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ; 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, ( $\epsilon$  entre  $5$  y  $20 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) que corresponde a  $\nu_3$ , para el caso de  $\nu_2$  sólo se observa un pequeño hombro que a veces se asigna de manera incorrecta, ya que se confunde como parte de la banda  $\nu_3$ , por lo que es preferible calcular su posición antes de hacer su asignación<sup>27</sup> En los compuestos octahédricos de bajo espín las regiones de absorción se encuentran aproximadamente en 645 nm. ( $15,500 \text{ cm}^{-1}$ ) y 555 nm. ( $18,000 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>27</sup> En el caso de compuestos con número de coordinación 4 la geometría que se presenta más comúnmente es la tetrahédrica y para este caso existen al igual que para el octaédrico de alto espín, tres transiciones electrónicas permitidas<sup>27</sup> y también 2 regiones de absorción, la primera en el IR cercano entre 1818 y 3300 nm ( $5000$  y  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ) con coeficiente de extinción molar entre  $10$  y  $100 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , que corresponde a  $\nu_1$  y la segunda banda aparece en la región visible entre 555 y 769 nm. ( $13,000$  y  $18,000 \text{ cm}^{-1}$ ) con

coeficiente de extinción molar entre 100 y 2000  $\text{dm}^3 \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$ , que corresponde a  $\nu_3$ ; en el caso del tetraedro la segunda transición  $\nu_2$  si se llega a observar<sup>29</sup> (tabla 4.2).



**Fig. 4.2.2. Espectro electrónico de absorción del compuesto de coordinación [Co(NTB)Cl]Cl·2H<sub>2</sub>O.**

Transiciones	Reflectancia difusa (nm.)
$\nu_2$	857 nm
$\nu_3$	529 nm

En el espectro anterior se puede observar el espectro de reflectancia difusa del compuesto de coordinación [Co(NTB)Cl]Cl·2H<sub>2</sub>O (fig.4.2.2), las bandas de absorción corresponden a un compuesto con geometría de bipirámide trigonal de Co(II).

Tabla 4.4. Las transiciones permitidas del ion metálico Co(II)  $d^7$  son las siguientes<sup>27</sup>.

Transición.	Bipirámide Trigonal alto espin.	Región del espectro( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu_1$	${}^4A_1'' \leftarrow {}^4A_2''(F) \leftarrow {}^4A_2'(F)$	$< 4800$
$\nu_2$	${}^4E''(F) \leftarrow {}^4A_2'(F)$	5200-8000
$\nu_3$	${}^4E'(F) \leftarrow {}^4A_2'(F)$	10000-13500
$\nu_4$	${}^4A_2''(P) \leftarrow {}^4A_2'(F)$	14000-17100
$\nu_6$	${}^4E''(P) \leftarrow {}^4A_2'(F)$	17150-21600

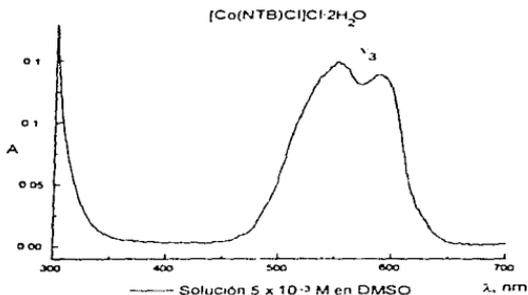


Fig. 4.2.3. Espectro en dimetilsulfóxido del compuesto de coordinación  $[\text{Co}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $5 \times 10^{-3}\text{M}$ ),  $T=25^\circ\text{C}$ .

En el espectro anterior se observa el espectro en disolución de  $[\text{Co}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en una concentración de  $5 \times 10^{-3}\text{M}$  en DMSO (fig 4.2.3.), se puede observar que tiene una  $\nu_3$  que

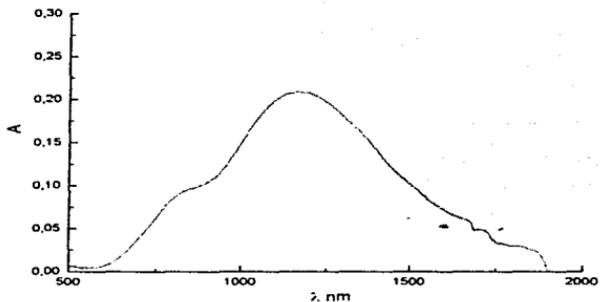
para este ion metálico de cobalto(II), corresponde a la formación de un compuesto de coordinación con geometría octahédrica

Tabla 4.3. Las transiciones permitidas del ion metálico  $\text{Co(II)} d^7$  son las siguientes<sup>27</sup>:

Transición.	Octahedro debil.	Tetrahedro
$v_1$	${}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$	${}^4T_2 \leftarrow {}^4A_2$
$v_2$	${}^4A_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$	${}^4T_1 \leftarrow {}^4A_2$
$v_3$	${}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{2g}(F)$	${}^4T_1(p) \leftarrow {}^4A_2$

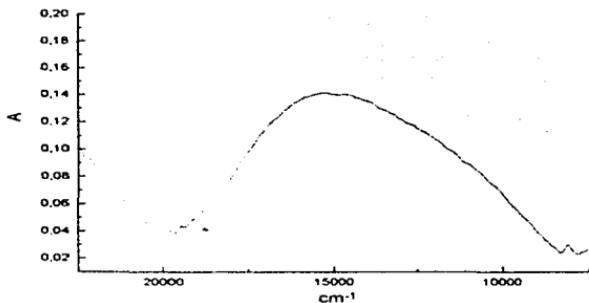
En esta tabla 4.5 se presentan los resultados de los demás compuestos de coordinación estudiados:

Compuesto de coordinación	Número de coordinación en estado sólido	Geometría en estado sólido	Número de coordinación en disolución	Geometría en DMSO
$[\text{Cu(NTB)Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	Bipirámide trigonal	6	Octahédrica
$[\text{Ni(NTB)Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	Bipirámide trigonal	6	Octahédrica
$[\text{Co(NTB)Cl}]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	Bipirámide trigonal	6	Octahédrica
$[\text{Cu(NTB)NO}_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$	6	Octahédrica	6	Octahédrica
$[\text{Ni(NTB)NO}_3]\text{NO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$	6	Octahédrica	6	Octahédrica
$[\text{Co(NTB)NO}_3]\text{NO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	Bipirámide trigonal	6	Octahédrica
$[\text{Cu(NTB)Br}]\text{Br}\cdot \text{H}_2\text{O}$	5	Bipirámide trigonal	6	Octahédrica
$[\text{Ni(NTB)Br}]\text{Br}\cdot \text{H}_2\text{O}$	5	Bipirámide trigonal	6	Octahédrica
$[\text{Co(NTB)Br}]\text{Br}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	Bipirámide trigonal	6	Octahédrica



**Fig. 4.2.4. Espectro en dimetilsulfóxido del compuesto de coordinación  $[Cu(NTB)NO_3(H_2O)]NO_3$  ( $5 \times 10^{-3}M$ ),  $T=25^\circ C$ .**

En el espectro anterior se observa a  $[Cu(NTB)NO_3(H_2O)]NO_3$  ( $5 \times 10^{-3}M$ ), en DMSO a  $T=25^\circ C$ . (fig 4.2.4.)



**Fig. 4.2.5. Espectro electrónico de absorción del compuesto de coordinación  $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ .**

En la figura anterior se presenta el espectro electrónico de absorción (reflectancia difusa) de  $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$  (fig 4 2 5). se puede observar la banda debida a la transición d-d.

Para los compuestos de Cu(II), aproximadamente en 25000 y 31000  $\text{cm}^{-1}$  se observa una envolvente banda d-d

Las transiciones electrónicas del ion metálico Cu(II)  $d^9$  son las siguientes<sup>27</sup>

Transición.	Geometría.	Región del espectro ( $\text{cm}^{-1}$ ).
${}^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$	Octaedro	11000-16000
$a^{27}$	Bipirámide trigonal	11000-14000

### 4.3 Reacciones de sustitución de ligantes.

Se estudiaron los procesos de sustitución de ligantes presentes en la esfera de coordinación, por ligantes monodentados con átomos donadores de nitrógeno, y fósforo en compuestos de coordinación de Co(II) y Ni(II). El compuesto de coordinación de cobalto utilizado en este estudio fue el  $[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , como ligante se empleó trietilamina; el compuesto de coordinación de níquel fue  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  utilizando como ligantes: trietilamina, trifenilfosfina y trisopropilfosfito (fig. 4.3.). Como ya se comentó anteriormente el ligante NTB se comporta como un ligante tetradentado, y los complejos son octaédricos en disolución; se observa que sólo los dos ligantes monodentados son sustituidos por los ligantes entrantes, el ligante tris(2-bencimidacilmetil)amina (NTB) en ningún caso es sustituido por alguno de los ligantes utilizados en el compuesto de coordinación y los resultados se pueden comprobar con los estudios cinéticos posteriores.

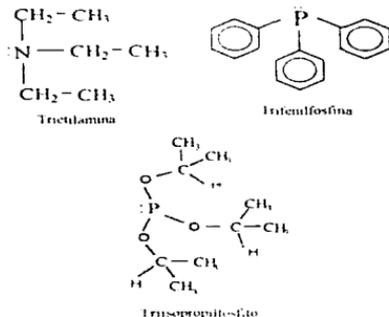
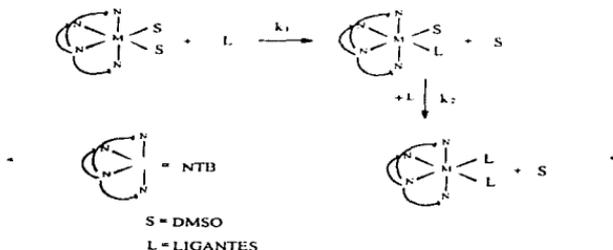


Fig. 4.3.1. Estructuras de los ligantes.

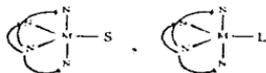
En seguida se presenta el mecanismo de reacción propuesto (fig. 4.3.2.) para la sustitución de ligantes,  $\text{M}^{2+}$  son metales lábiles frente a la sustitución de ligantes, y el orden de labilidad aumenta de la siguiente manera  $\text{Ni(II)} < \text{Co(II)} < \text{Cu(II)}$ . Se plantea que cuando se disuelve el

compuesto de coordinación se forma la especie con 2 posiciones solvatadas, se sabe que la sustitución de ligantes en compuestos de coordinación es por pasos, de la misma forma que la sustitución de ligantes bidentados y polidentados es también por pasos<sup>17,19, 28-32</sup>.



**Fig. 4.3.2. Mecanismo de reacción propuesto.**

En el mecanismo de reacción anterior, no se establece que existen dos especies pentacoordinadas estables (fig 4.3.3.), pero lo mas probable es que existan, la primera se establece antes de que se establezca la especie hexacoordinada con el primer ligante entrante, y la segunda especie pentacoordinada se estabiliza antes de la especie hexacoordinada con los dos ligantes, este mecanismo está dado por reacciones consecutivas



**Fig. 4.3.3. ESPECIES PENTACOORDINADAS.**

#### 4.3.1. Sustitución de ligantes en $[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_3]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

El estudio cinético se realizó en DMSO y la reacción de sustitución de ligantes se siguió usando espectroscopia electrónica de absorción en la región del visible, la concentración de  $[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_3]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , fue de  $5 \times 10^{-3}\text{M}$ , las condiciones de trabajo fueron a  $T=28 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . y los resultados son los siguientes:

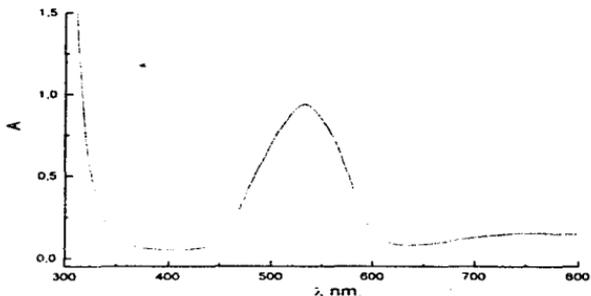
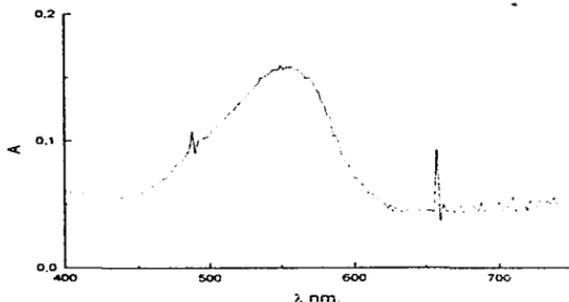
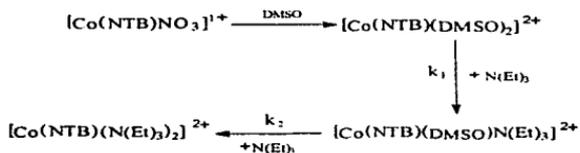


Fig. 4.3.4. Espectro en dimetilsulfóxido de  $[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_3]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $5 \times 10^{-3}\text{M}$ ),  $T=28 \pm 0.1^\circ\text{C}$ .

a) En el espectro anterior, se observa a  $[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_3]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en concentración  $5 \times 10^{-3}\text{M}$ , en DMSO (fig. 4.3.4.), este presenta un máximo de absorción en 525 nm., debido a la transición asignada como  $\nu_3$ .

Transiciones	Disolución DMSO compuesto inicial (nm.)	$c(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
$\nu_3$	525 nm.	105

**Reacciones.**



**Fig. 4.3.5.**  $[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $5 \times 10^{-3}$  M.),  $T = 28 \pm 0.1^\circ\text{C}$  en DMSO con el ligante  $\text{N}(\text{Et})_3$  ( $1 \times 10^{-1}$  M).

Transiciones	Disolución compuesto final (nm.)	$\epsilon$ ( $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
$\nu_3$	550 nm.	110

b) En el espectro anterior se presenta el producto de la reacción de  $[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  con  $\text{NEt}_3$  y máximo de absorción se encuentra en 550 nm (fig. 4.3.5), se desplazó a mayor

longitud de onda y la absorbancia disminuyó muy claramente con respecto al anterior espectro, ya que este es el producto de la reacción de sustitución de ligantes

#### 4.3.2. Sustitución de ligantes en $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

El estudio de sustitución de ligantes se llevó a cabo utilizando el compuesto  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ).

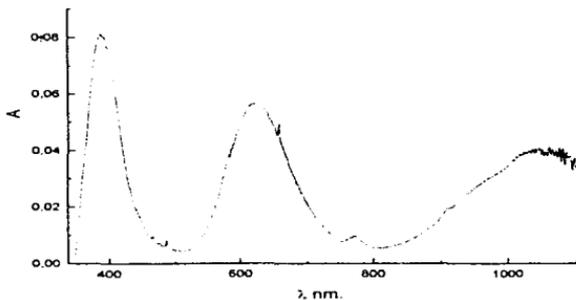


Fig. 4.3.2.1.  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ),  $T=25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ , en DMSO.

a) El espectro anterior presenta a  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en el que se observan 3 bandas de absorción con máximos en 392 nm. ( $\epsilon = 78.4 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), el segundo en 600 nm. ( $\epsilon = 120 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) y el tercero en 1025 nm ( $\epsilon = 205 \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) (fig. 4.3.2.1.) corresponde a un compuesto de coordinación con geometría octaédrica.

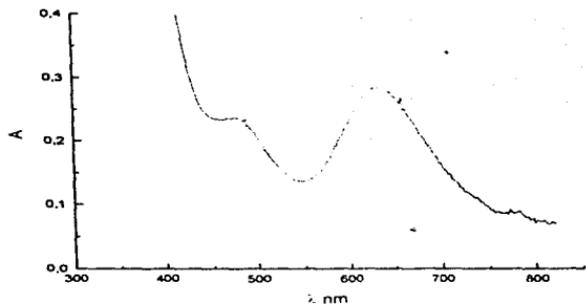


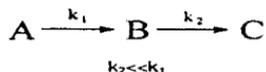
Fig. 4.3.2.2.  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ ),  $T = 25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  en DMSO con el ligante  $\text{P}(\text{Ph})_3$  ( $5 \times 10^{-1} \text{ M}$ ).

b) En el espectro anterior, se presenta el producto de reacción de  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) con  $\text{PPh}_3$  ( $5 \times 10^{-1} \text{ M}$ ) en DMSO (fig 4.3.2.2), tomado a una temperatura de  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ , el ligante  $\text{P}(\text{Ph})_3$  en concentración  $5 \times 10^{-1} \text{ M}$ , se observa que cambia el espectro con respecto al de  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , los maximos de absorción se modifican a mayor longitud de onda, el primer maximo se observa en 476 nm y el segundo en 635 nm.

#### Reacciones.



Esta dado por un mecanismo de reacciones consecutivas del tipo.



### 4.3.3. Estudios cinéticos.

Se puede establecer un mecanismo de reacción a partir de datos cinéticos y para esto hay que realizar varios experimentos, y por ejemplo se tienen que determinar velocidades de reacción variando el ligante entrante, la temperatura, las concentraciones de reactivos y la naturaleza química del disolvente.

Si por ejemplo, el compuesto de coordinación reacciona con varios nucleófilos, a diferentes velocidades de reacción, se trata de un mecanismo asociativo ya que la velocidad depende de la naturaleza del ligante entrante, pero 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 grupo saliente<sup>2</sup>

Para los estudios cinéticos se usaron los mismos compuestos de coordinación en que se habían investigado posibles procesos de sustitución de ligantes. Se analizaron en primer término los espectros de los compuestos en DMSO y se seleccionaron las longitudes de onda a las cuales existen los mayores cambios de absorbancia las condiciones de trabajo fueron

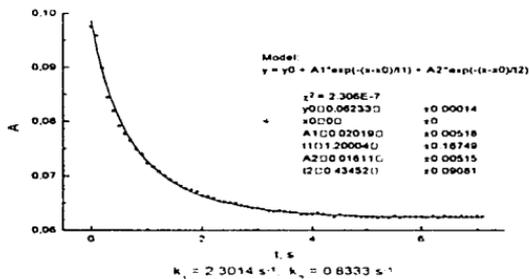
La concentración del compuesto de coordinación fue de  $5 \times 10^{-3} M$ , con exceso de trietilamina como ligante a una concentración de  $1 \times 10^{-1} M$ , se mostró que en estas condiciones si se cumplía La ley de Lambert-Beer. Se utilizaron los datos obtenidos en estos experimentos para el cálculo de las constantes de velocidad. Las longitudes de onda empleadas fueron:

$[Co(NTB)NO_3]NO_3 \cdot 2H_2O$ : 480, 530, 570, 760, 780 y 800nm .

$[Ni(NTB)NO_3]NO_3 \cdot H_2O$ : 320, 380, 420, 480, 600 y 680nm.

En el estudio cinético de los procesos de sustitución de ligantes en  $[Ni(NTB)NO_3]NO_3 \cdot H_2O$  se utilizaron como nucleófilos  $NEt_3$ ,  $PPh_3$  y  $[(CH_3)_2CHO]_3P$

Se estudiaron las reacciones en condiciones de pseudo primer orden, la concentración del ligante entrante siempre estuvo en exceso, y se varió en un exceso de 1:10, 1:15, 1:20 y 1:25. Adicionalmente se determinaron los parámetros de activación por lo que se estudiaron los procesos de sustitución de ligantes a 25, 26, 27, 28, 29, 30 y 32°C.



**Fig. 4.3.3.1. Traza para la reacción de sustitución de ligantes en  $[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $5 \times 10^{-3}$  M.) en DMSO con  $\text{N}(\text{Et})_3$  ( $1 \times 10^{-1}$  M.),  $T=28^\circ\text{C}$ .**

En la gráfica anterior se observa una traza para la reacción de sustitución de ligantes (en este ejemplo con  $\text{NEt}_3$ ) (fig. 4.3.3.1). Los estudios cinéticos se efectuaron en condiciones de pseudo-primer orden, para el compuesto de coordinación  $[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Las condiciones de reacción fueron: concentración del compuesto de coordinación igual a  $5 \times 10^{-3}$  M, concentración de la trietilamina  $1 \times 10^{-1}$  M, utilizada como ligante entrante, y a una temperatura de  $28 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . Las reacciones de sustitución de ligantes en el ion metálico de  $\text{Co}(\text{II})$  son muy rápidas de forma que no se pueden medir por técnicas convencionales. La reacción llega a terminación en un tiempo aproximado de entre 6 y 8 segundos, por lo que se empleó un equipo de mezclado rápido y como detector un espectrofotómetro U.V.-visible, el proceso de sustitución corresponde a un esquema de reacción



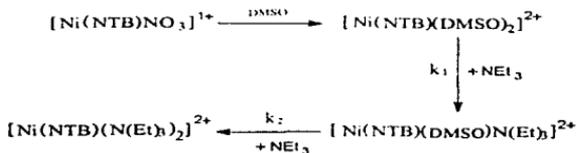
en que se observan dos reacciones consecutivas irreversibles. El ajuste de los datos de absorbancia en función del tiempo se hizo mediante un ajuste de regresión no lineal que utiliza el método de Levenberg-Marquardt, incluido en el paquete Origin V4.0.

El estudio cinético con  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  fue más amplio que el de cobalto, se trabajó con los diferentes ligantes entrantes, trietilamina, trifenilfosfina y triisopropilfosfito, a diferentes concentraciones y se varió la temperatura. Las mediciones se realizaron en el equipo de mezclado rápido. La figura 4.3.3.2. muestra la traza de una reacción de sustitución de ligantes, las condiciones de trabajo son concentración del compuesto de coordinación  $5 \times 10^{-3} \text{M}$ , concentración del ligante entrante (en este caso trietilamina)  $1 \times 10^{-1} \text{M}$ , y una temperatura de  $28 \pm 0.1^\circ \text{C}$ .

#### Resultados de $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con trietilamina.

A continuación se presenta la traza del proceso de sustitución de ligantes, en este caso el ligante es trietilamina,  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $5 \times 10^{-3} \text{M}$ ), trietilamina ( $1 \times 10^{-1} \text{M}$ ),  $T = 28 \pm 0.1^\circ \text{C}$ , en DMSO. Los resultados se presentan a continuación

#### Reacciones.



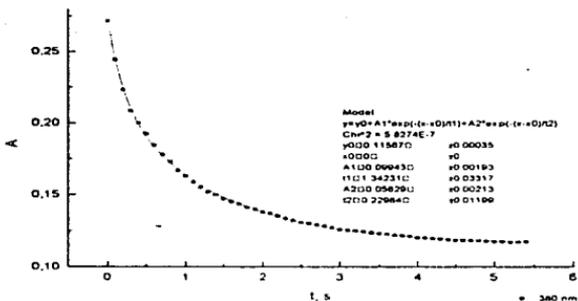


Fig. 4.3.3.2. Traza de reacción de la sustitución de ligantes en  $[Ni(NTB)NO_3]NO_3 \cdot H_2O$  ( $5 \times 10^{-3}$  M.), en DMSO con  $N(Et)_3$  ( $1 \times 10^{-1}$  M.),  $T=25^\circ C$ .

Para todos los casos el método para realizar el cálculo de la  $k_{obs}$  fue el siguiente: se obtuvieron las constantes mediante un ajuste de un análisis no lineal que utiliza el método de Levenberg- Marquardt incluido en el paquete Origin V4.0 (Microcal software inc.) y después se realizó un promedio de las constantes experimentales para tener el valor de la  $k_{obs}$ . El proceso corresponde a un esquema de reacciones consecutivas de primer orden, en virtud que los experimentos se efectúan en condiciones de pseudo primer orden.

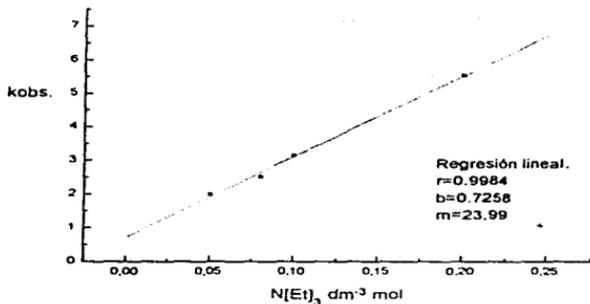
Se obtuvieron las constantes de velocidad de pseudo-primer orden para diferentes concentraciones de trietilamina para la reacción de sustitución de  $[Ni(NTB)NO_3]NO_3 \cdot H_2O$  con trietilamina (fig 4.3.3.2), y así poder obtener a partir de estos los resultados las constantes de segundo orden. Las condiciones utilizadas para la realización de estos experimentos fueron: concentración del compuesto de coordinación de  $5 \times 10^{-3} M$ , y a una temperatura de  $25 \pm 0.1^\circ C$ . los resultados obtenidos se presentan a continuación:

**Dependencia de la constante de velocidad (1<sup>ro</sup> y 2<sup>do</sup> orden) de la reacción de sustitución de ligantes  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $5 \times 10^{-3}$  M.), en DMSO con  $\text{N}(\text{Et})_3$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ .**

$[\text{NEt}_3]$ , (M.)	$k_{1\text{obs.}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$k_{2\text{obs.}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
0.05	2.0	20	0.365	3.65
0.08	2.52	25.2	0.59	5.9
0.1	3.1625	31.625	0.318	3.18
0.2	5.536	55.36	0.4903	4.903

De los datos anteriores se puede observar que cuando aumenta la concentración del ligante trietilamina, también aumenta la constante de velocidad experimental ( $k_{1\text{obs.}}$ ).

Para obtener el valor de la constante de segundo orden se hace un ajuste lineal con los datos de  $k_{\text{obs.}}$  dado que  $\text{vel} = k[\text{complejo}][\text{NEt}_3]$  entonces,  $k_{\text{obs}} = k[\text{NEt}_3]$ , por lo que se construye una gráfica de  $k_{\text{obs}}$  en función de la concentración de trietilamina, y se obtiene así la constante de segundo orden



**Fig. 4.3.3.3.** Dependencia de la constante de velocidad de la reacción de sustitución de ligantes  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ), en DMSO con  $\text{N}(\text{Et})_3$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ .

La constante de segundo orden se obtiene de la pendiente de la gráfica  $k_{\text{obs}} = k[\text{N}(\text{Et})_3]$ , y el valor de la constante para esta reacción de sustitución del compuesto de coordinación  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  con el ligante trietilamina es de,  $k=23,99 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (fig 4 3 3 3 )

Se obtuvieron las constantes de velocidad de pseudo-primero orden, pero ahora a diferentes temperaturas (el motivo de utilizar diferentes temperaturas es, observar si al cambiarla la constante de velocidad es mayor) para la reacción de sustitución del compuesto de coordinación  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en concentración de  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ , con trietilamina en las siguientes condiciones: concentración de la trietilamina  $1 \times 10^{-1} \text{ M}$ , los resultados se presentan a continuación.

Dependencia de la constante de velocidad en la temperatura, utilizando la ecuación de Eyring en  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_2]\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $5 \times 10^{-3}$  M.), en DMSO con  $\text{N}(\text{Et})_3$  ( $1 \times 10^{-1}$  M.).

Temperatura, °C.	$k_{1\text{obs.}} (\text{s}^{-1})$	$k_1 (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
26	1 499	14 99
27	1.625	16.25
29	4.868	48.68
32	8.261	82.61

$k_{2\text{obs.}} (\text{s}^{-1})$	$k_2 (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
0.353	3.53
0.326	3.26
0.802	8.02
0.7605	7.605

De los datos anteriores se puede observar que a medida que la temperatura aumenta, la constante de velocidad experimental de la reacción de sustitución también aumenta ( $k_{\text{obs}}$ , 1° orden)

A partir de estos resultados, se pueden obtener los datos de  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$  y  $\Delta H^\ddagger$  utilizando para esto la ecuación de Eyring, donde

Ecuación de Eyring

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

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

Por lo que al construir una gráfica  $\ln(k/T)$  vs  $1/T$  (fig. 4.3.3.4.), de la pendiente se obtiene  $\Delta H^\ddagger/R$  y de la ordenada al origen  $\ln(R/Nh) + (\Delta S^\ddagger/R)$ .

Se realiza el tratamiento estadístico siguiente:

$$\ln \frac{k}{T} = \underbrace{\ln \frac{R}{Nh} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}}_{\text{ordenada al origen}} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$$

de la ecuación se obtienen  $\Delta S^\ddagger$  y  $\Delta H^\ddagger$

Se obtiene que  $\Delta S^\ddagger = 116.58 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , y  $\Delta H^\ddagger = 99.26 \text{ KJ mol}^{-1}$  y el  $\Delta G^\ddagger$  se obtiene de la relación termodinámica  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  por lo tanto el valor de  $\Delta G^\ddagger$  para esta reacción es,  $\Delta G^\ddagger = 64.51 \text{ KJ mol}^{-1}$ .

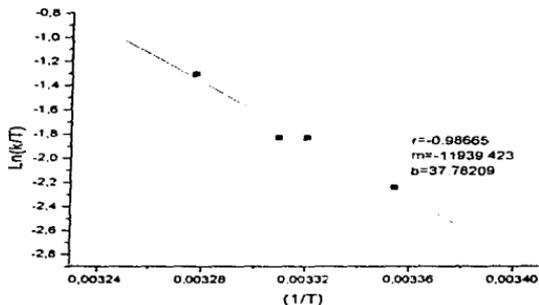
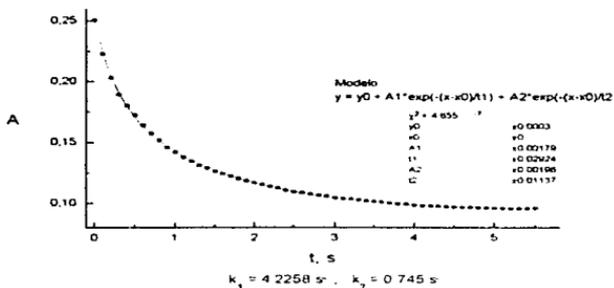
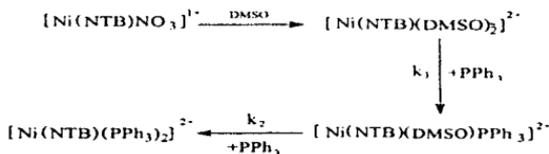


Fig. 4.3.3.4. Dependencia de la constante de velocidad en la temperatura, utilizando la ecuación de Eyring con etilendiamina.

**Resultados de  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  con trifenilfosfina.**

A continuación se presenta la traza para una reacción de sustitución de ligantes, en este caso el ligante es trifenilfosfina, las condiciones experimentales son las siguientes: La concentración del compuesto de coordinación  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  es de  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ , la concentración del ligante trifenilfosfina es  $1 \times 10^{-1} \text{ M}$ , y una temperatura de  $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ . en DMSO (fig. 4.3.3.5).

**Reacciones:**



**Fig. 4.3.3.5. Traza para la reacción de sustitución de ligantes en  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ), en DMSO con  $\text{P}(\text{Ph})_3$  ( $1 \times 10^{-1} \text{ M}$ ),  $T=25^\circ \text{C}$ .**

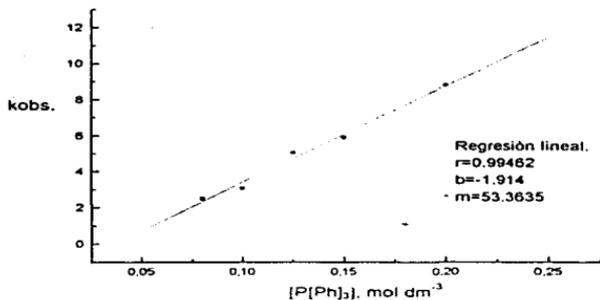
Se obtuvieron las constantes de velocidad de pseudo-primer orden a diferentes concentraciones de trifenilfosfina para la reacción de sustitución de  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  con trifenilfosfina obtener la constante de segundo orden. Las condiciones utilizadas para la realización de estos experimentos fueron: concentración del compuesto de coordinación de  $5 \times 10^{-3} \text{M}$ , y a una temperatura de  $28 \pm 0.1^\circ\text{C}$  los resultados obtenidos se presentan a continuación.

**Dependencia de la constante de velocidad ( $1^\circ$  y  $2^\circ$  orden) de la reacción de sustitución de ligantes  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $5 \times 10^{-3} \text{M}$ ), en DMSO con  $\text{P}(\text{Ph})_3$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ .**

$[\text{PPh}_3], 10^1 (\text{M.})$	$k_{1\text{obs.}} (\text{s}^{-1})$	$k_1 (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$	$k_{2\text{obs.}} (\text{s}^{-1})$	$k_2 (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
0.8 M.	2.521	25.21	0.525	5.25
1.0 M.	3.083	30.83	0.362	3.62
1.25 M.	5.061	50.61	0.326	3.26
1.5 M.	5.911	59.11	0.734	7.34
2.0 M.	8.804	88.04	0.8505	8.505

De los datos anteriores se puede observar que cuando aumenta la concentración del ligante trifenilfosfina, también aumenta la constante de velocidad experimental ( $k_{1\text{obs}}$ ).

Para el cálculo de la constante de velocidad para una reacción de segundo orden,  $\text{vel} = k[\text{complejo}][\text{P}(\text{Ph})_3]$ , a partir de  $k_{1\text{obs}}$  es,  $k_{1\text{obs}} = k[\text{P}(\text{Ph})_3]$  se construye una gráfica de  $k_{1\text{obs}}$  en función de la concentración de trifenilfosfina.



**Fig. 4.3.3.6. Dependencia de la constante de velocidad de la reacción de sustitución de ligantes  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $5 \times 10^{-3}$  M.), en DMSO con  $\text{P}(\text{Ph})_3$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ .**

La constante de segundo orden se obtiene de la pendiente de la gráfica  $k_{\text{obs}} = k[\text{P}(\text{Ph})_3]$ , y resulta  $k=53.363 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (fig. 4.3.3.6.).

Se obtuvieron las constantes de velocidad de pseudo-primer orden, a diferentes temperaturas para la reacción de sustitución del compuesto de coordinación  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en concentración de  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ , con trifenilfosfina en las siguientes condiciones: concentración de la trifenilfosfina  $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ , los resultados se presentan a continuación

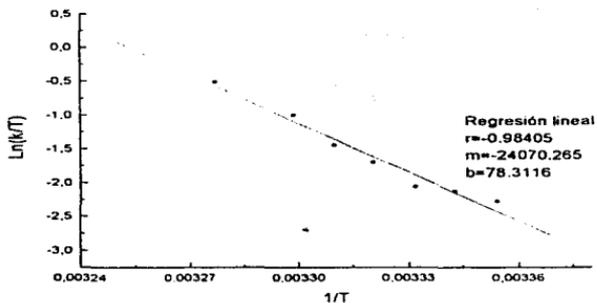
Dependencia de la constante de velocidad en la temperatura, utilizando la ecuación de Eyring en  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] (5 \times 10^{-3} \text{ M.})$ , en DMSO con  $\text{P}(\text{Ph})_3 (1 \times 10^{-1} \text{ M.})$ .

Temperatura, °C.	$k_{1\text{obs.}} (\text{s}^{-1})$	$k_1 (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$	$k_{2\text{obs.}} (\text{s}^{-1})$	$k_2 (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
25	3 083	30 83	0 3024	3 024
26	3 5702	35 702	0 4967	4 967
27	3 853	38 53	0 5034	5 034
28	5 536	55 36	1 7494	17 494
29	6 4799	64 799	0 2989	2 989
30	13 257	132 57	0 4015	4 015
32	22 521	225 21	1 4038	14 038

De los datos anteriores se puede observar que a medida que la temperatura aumenta, la constante de velocidad experimental de la reacción de sustitución también aumenta ( $k_{\text{obs}}$ , 1<sup>er</sup> orden)

A partir de los resultados anteriores, se obtienen los datos de  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$  y  $\Delta H^\ddagger$  utilizando para esto la ecuación de Eyring.

De la gráfica de  $\ln(k/T)$  vs  $1/T$  (fig 4 3 3 7), se obtiene  $\Delta S^\ddagger = 453 54 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , y  $\Delta H^\ddagger = 200 11 \text{ KJmol}^{-1}$  y el  $\Delta G^\ddagger$  se obtiene de la relación termodinámica  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  por lo tanto el valor de  $\Delta G^\ddagger$  para esta reacción es,  $\Delta G^\ddagger = 64 89 \text{ KJmol}^{-1}$ .



**Fig. 4.3.3.7. Dependencia de la constante de velocidad en la temperatura, utilizando la ecuación de Eyring con trifenilfosfina.**

**Resultados de  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  con triisopropilfosfito.**

A continuación se presenta traza de sustitución de ligantes, en este caso como ligante se usó triisopropilfosfito, las condiciones experimentales son las siguientes: La concentración del compuesto de coordinación  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  es de  $5 \times 10^{-3} \text{M}$ ., la concentración del ligante triisopropilfosfito es  $1 \times 10^{-1} \text{M}$ ., y una temperatura de  $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ . en DMSO (fig. 4.3.3.8.).

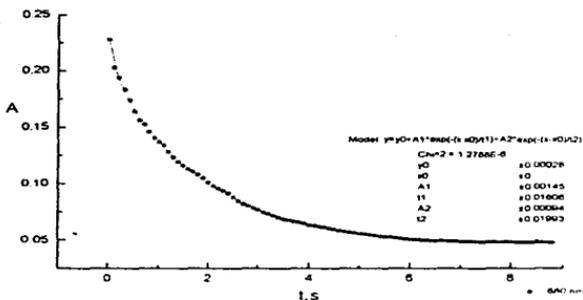


Fig. 4.3.3.8. Trazo de reacción de sustitución de ligandos  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $5 \times 10^{-3}$  M.), en DMSO, con  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{P}$  ( $1 \times 10^{-1}$  M.),  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Reacciones:



Se obtuvieron las constantes de velocidad de pseudo-primero orden a diferentes concentraciones de triisopropilfosfito para la reacción de sustitución de  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  con triisopropilfosfito y la constante de segundo orden. Las condiciones utilizadas para la realización de estos experimentos fueron concentración del compuesto de coordinación de  $5 \times 10^{-3}$  M. y a una temperatura de  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  los resultados obtenidos se presentan a continuación.

Dependencia de la constante de velocidad ( $1^{\text{ro}}$  y  $2^{\text{do}}$  orden) de la reacción de sustitución de ligantes  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $5 \times 10^{-3}$  M.), en DMSO con  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2\text{P}$ .

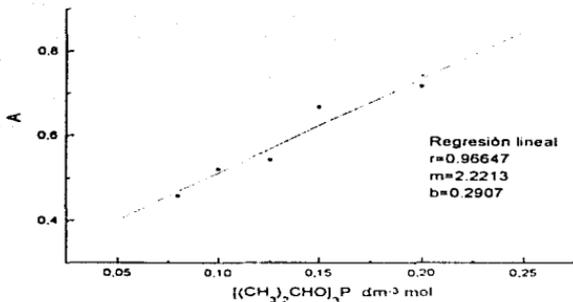
$T=25^\circ\text{C}$ .

$[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2\text{P}$ , ( $10^1$ M.)	$k_{1\text{obs.}} (\text{s}^{-1})$	$k_1 (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$
0.8 M	0.4582	4.582
1.0 M	0.5216	5.216
1.25 M	0.5437	5.437
1.5 M	0.6679	6.679
2.0 M	0.7172	7.172

$k_{2\text{obs.}} (\text{s}^{-1})$	$k_2 (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$
1.5854	15.854
6.5085	65.085
2.8829	28.829
2.2632	22.632
2.1817	21.817

De los datos anteriores se puede observar que cuando aumenta la concentración del ligante triisopropilfosfito, también aumenta la constante de velocidad experimental ( $k_{1\text{obs.}}$ )

La constante de  $2^{\text{do}}$  orden se obtuvo al graficar  $k_{2\text{obs}}$  en función de la concentración de fosfito.



**Fig. 4.3.3.9. Reacción de sustitución de  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $5 \times 10^{-3}$  M.), con  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{P}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ .**

La constante de segundo orden se obtiene de la pendiente de la gráfica  $k_{\text{obs}} = k[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{P}$ , y el valor de la constante para esta reacción de sustitución del compuesto de coordinación  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  con el ligante triisopropilfosfito es de  $k=2.2213\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (fig. 4.3.3.9.)

Se obtuvieron las constantes de velocidad de pseudo-primero orden, pero ahora a diferentes temperaturas para la reacción de sustitución del compuesto de coordinación  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en concentración de  $5 \times 10^{-3}\text{M}$ , con triisopropilfosfito en las siguientes condiciones: concentración del triisopropilfosfito  $1 \times 10^{-1}\text{M}$ , los resultados se presentan a continuación

Dependencia de la constante de velocidad en la temperatura, utilizando la ecuación de Eyring en  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $5 \times 10^{-3}$  M.), en DMSO con  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{P}$  ( $1 \times 10^{-4}$  M.).

Temperatura, °C.	$k_{1\text{obs.}}(\text{s}^{-1})$	$k_1(\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	$k_{2\text{obs.}}(\text{s}^{-1})$	$k_2(\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$
26	0.2583	2.583	0.21576	2.1576
27	0.2797	2.797	0.12961	1.2961
28	0.5125	5.125	0.16791	1.6791
29	0.5524	5.524	0.39050	3.9050
30	0.6846	6.846	0.49926	4.9926
32	0.6861	6.861	0.24384	2.4384

Si se utilizan los datos obtenidos para la primera constante y se grafica la ecuación de Eyring se obtiene  $\Delta H^\ddagger = 245.12 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger = 561.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  y  $\Delta G^\ddagger = 77.771 \text{ kJ mol}^{-1}$

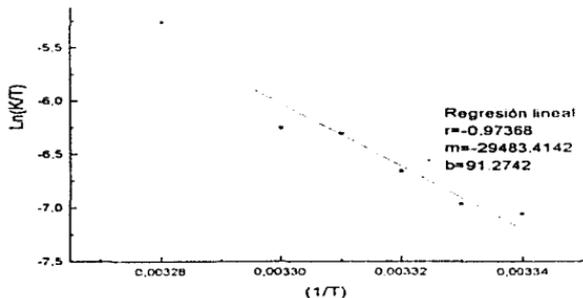
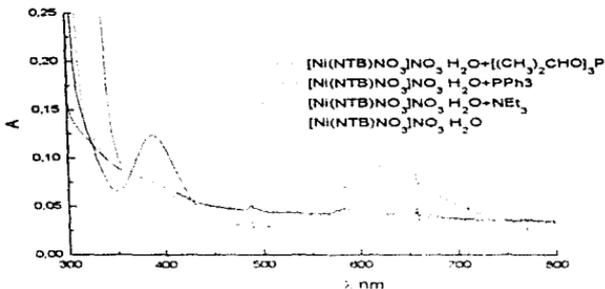
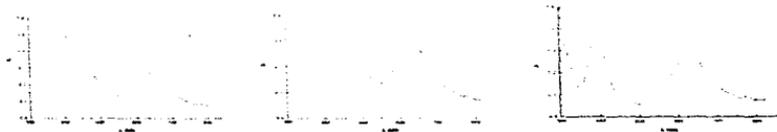


Fig. 4.3.3.10. Dependencia de la constante de velocidad en la temperatura, utilizando la ecuación de Eyring con trisopropilfosfito.

fig. 4.3.3.11. Productos de reacción de  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en DMSO y con los diferentes ligantes.



Productos de reacción de  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $2.5 \times 10^{-2} \text{M}$ .) en DMSO (solución color azul) y con los diferentes ligantes entrantes ( $5 \times 10^{-1} \text{M}$ .) en el primer espectro se observa el producto de reacción con el ligante entrante  $\text{NEt}_3$  (maximos el primero en 478 nm y el segundo en 637 nm), el segundo con  $\text{PPh}_3$  (maximos el primero en 476 nm y el segundo en 635 nm.) y el tercero con  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{P}$  (maximos el primero en 389 nm y el segundo en 629 nm.) todas las soluciones al termino de son de color verde.



## 5. Conclusiones.

- Los compuestos de coordinación de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  con el ligante NTB estabilizan geometrías octahédricas en disolución acuosa y DMSO.
- La evidencia experimental indica que no se coordinan las sustancias amortiguadoras HEPES, Tris y fosfatos al compuesto  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- No se observa ningún efecto al variar el pH(7.0-8.0), para el compuesto  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en disolución acuosa.
- Se observa únicamente la sustitución de dos ligantes (bases de Lewis), lo que apoya que el ligante NTB se coordina en forma tetradentada
- La expresión de velocidad para las reacciones corresponde a un sistema de dos reacciones consecutivas irreversibles.
- La velocidad de sustitución de ligantes en el compuesto  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  depende del ligante y sigue el siguiente orden  $\text{NET}_3 > \text{PPh}_3 > [(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{P}$ . Esto se puede explicar en base a efectos estéricos y electrónicos.

## 6. Sección Experimental.

### 6.1 Síntesis de los compuestos de coordinación de Ni(II), Co(II) y Cu(II) con el ligante (NTB) tris(2-bencimidacilmetil)amina a partir de sus sales de cloruros, bromuros y nitratos.

El ligante tris(2-bencimidacilmetil)amina (NTB) fue sintetizado previamente según se describe en la literatura.<sup>1,16</sup>

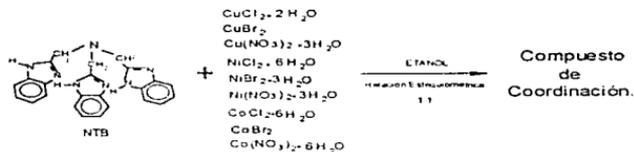


Fig. 6.1.1. Método de síntesis de los compuestos de coordinación<sup>1</sup>.

La síntesis y caracterización de los compuestos de coordinación que contienen el ligante NTB (fig. 6.1.1.), se realizó según se describe en la literatura<sup>1</sup>.

### 6.2 Estudio de estabilidad en disolución acuosa.

Para estudiar el efecto de la naturaleza y concentración de las sustancias amortiguadoras en la estabilidad del compuesto de coordinación que fue soluble en disolución acuosa [Ni(NTB)NO<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O se varió la concentración de las sustancias amortiguadoras: HEPES (ácido N-2-hidroxietilpiperacina-N'-2-etansulfónico), TRICINA [N tri-(hidroximetil)metilglicina] y TRIS/HCl [tris(hidroximetil)aminometano] (40, 50 y 60 mM.), y el pH en 7.0 y 8.0 y fuerza iónica I=0.15 M.(NaCl)(fuerza iónica)

Los espectros electrónicos de absorción de los compuestos de coordinación se obtuvieron en espectrofotómetro Cary 5E y Hewlett Packard HP modelo 8452 de arreglo de diodos. La

temperatura se mantuvo constante mediante un baño termostático recircular Neslab endocal RTE-110..

La concentración del amortiguador de fosfatos fue de 0.06M, pH=7.0.

Para todas las mediciones del pH se empleó un potenciómetro digital marca ORION modelo 720A.

### 6.3 Estudio de estabilidad en DMSO.

El estudio de la estabilidad de los compuestos de coordinación en DMSO se realizó en un equipo de U.V -Visible marca HP Hewlett Packard de arreglo de diodos modelo 8452A, la concentración de los compuestos de coordinación fue de  $5 \times 10^{-3}$ M.

### 6.4 Estudios cinéticos en DMSO con el ion metálico $\text{Co}^{2+}$ con el ligante trietilamina, y el ion metálico $\text{Ni}^{2+}$ con los siguientes compuestos utilizados como ligantes.

- Trietilamina.  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ,
- Trifenilfosfina.  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
- Triisopropilfosfito.  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{P}$

El estudio cinético se realizó en las condiciones de exceso de ligante en exceso de ligante entre 10-100 veces. La concentración del compuesto de coordinación  $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  fue de  $5 \times 10^{-3}$  M, manteniendo la temperatura constante, y se realizaron estudios a diversas temperaturas, las variaciones de concentración fueron las siguientes:

- concentraciones: 0.8, 1, 1.25, 1.5 y  $2 \times 10^{-1}$  M, manteniendo la temperatura constante en  $25 \pm 0$   $^\circ\text{C}$
- las diferentes temperaturas en estudio fueron: 25, 27, 28, 29, 30 y  $32^\circ\text{C}$ , manteniendo la concentración constante en  $1 \times 10^{-1}$  M

Para el compuesto de coordinación  $[\text{Co}(\text{NTB})\text{NO}_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se utilizó una concentración de  $5 \times 10^{-3}$  M, el ligante utilizado en estos experimentos fue trietilamina  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  a una concentración de  $1 \times 10^{-1}$  M y a una  $T=28 \pm 0$   $^\circ\text{C}$ .

ESTA TESIS NO SE DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA 59

utilizando para estos experimentos un equipo de U.V.-visible de arreglo de diodos HP Hewlett Packard modelo 8452A, este equipo de U.V.-visible acoplado a un aparato de mezclado rápido marca HI-TECH SCIENTIFIC SFA-II Rapid Kinetics Accessory.

### 6.5 Reactivos.

En la síntesis de los compuestos de coordinación obtenidos se utilizó como ligante al tris(2-bencimidacilmetil)amina (NTB) que fue sintetizado previamente según se describe en la literatura<sup>1, 2</sup>.

Las sales metálicas empleadas fueron:  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoBr}_2$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , J.T. Baker.  
trifenilfosfina (Aldrich) grado: reactivo analítico

Los disolventes utilizados fueron grado analítico:

Etol (Aldrich)

DMSO (Aldrich)

trietilamina (Aldrich)

triisopropilfosfito (Aldrich)

HEPES (Sigma)

TRICINA (Sigma)

TRIS (Aldrich)

fosfatos (Aldrich)

Los buffers se prepararon:

Se pesa la cantidad necesaria de HEPES (0.3575g.) para cada concentración ( $6 \times 10^{-2}\text{M}$ .), utilizando NaCl (0.15M, 0.21915g.) para fijar la fuerza iónica constante y fijando el pH con NaOH 0.1 N utilizando el potenciómetro

Se pesa la cantidad necesaria de Tris (0.1815g.) para cada concentración ( $6 \times 10^{-2}\text{M}$ .), utilizando NaCl (0.15M, 0.21915g.) para la fuerza iónica constante y fijando el pH con HCl 0.1 N utilizando el potenciómetro

## **6.6 Equipo Instrumental.**

En la caracterización de los compuestos de coordinación se usaron espectroscopía infrarroja, espectroscopía U.V.-Visible y espectroscopía electrónica (reflectancia difusa).

### **6.6.1 Espectroscopía I.R.**

Los espectros I.R. en la región de  $4000$  a  $450\text{ cm}^{-1}$  se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 599-B, utilizando pastillas de KBr. En el I.R. lejano ( $700\text{-}70\text{ cm}^{-1}$ ) se usó un espectrofotómetro NICOLET FTIR modelo 740 preparando las muestras en pastillas de polietileno

### **6.6.2 Espectroscopía U.V.-Visible.**

Los espectros de espectroscopía U.V.-Visible así como los estudios de intercambio de ligantes como los estudios cinéticos fueron realizados en un espectrofotómetro U.V.-visible de arreglo de diodos HP (Hewlett Packard) modelo 8452A. Este espectrofotómetro está acoplado a un aparato de mezclado rápido, todo termostatado para garantizar que la temperatura en cualquier región del equipo fuera la misma, esta instrumentación es marca HI-TECH SCIENTIFIC SFA-II Rapid Kinetics Accessory.

### **6.6.3 Espectroscopía Electrónica (Reflectancia difusa).**

Los espectros electrónicos se determinaron en el intervalo de  $40000$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  en un espectrofotómetro Cary 5E y Hewlett-Packard HP modelo 8452 de Varian de arreglo de diodos utilizando la técnica de cubreobjetos sobre una placa de porcelana.

Todo el equipo antes mencionado pertenece al Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, U.N.A.M.

## Lista de figuras.

2.7. Estructura del Tris(2-bencimidacilmetil)amina (NTB).	4
2.4.1. Formas canónicas del dimetilsulfóxido(DMSO)	9
4.1. Espectro en disolución acuosa de $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $5 \times 10^{-2}\text{M}$ ), $\text{pH}=7.0$ , $I=0.15\text{M}(\text{NaCl})$ , $T=25^\circ\text{C}$ .	17
4.2. Espectro electrónico (reflectancia difusa) de absorción del compuesto $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .	19
4.1.1. Efecto del pH. $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $5 \times 10^{-3}\text{M}$ ), $\text{pH}=7.0$ y $8.0$ , en HEPES ( $6.0 \times 10^{-2}\text{M}$ ), $I=0.15\text{M}(\text{NaCl})$ , $T=25^\circ\text{C}$ .	20
4.1.2.1. Estructuras de las sustancias amortiguadoras	22
4.1.2.2. Comportamiento en las diferentes sustancias amortiguadoras, $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $5 \times 10^{-3}\text{M}$ ), $\text{pH}=7.0$ , $I=0.15\text{M}(\text{NaCl})$ , $T=25^\circ\text{C}$ .	23
4.1.2.3. Comportamiento de la sustancia amortiguadora HEPES, $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $5 \times 10^{-3}\text{M}$ ), $\text{pH}=7.0$ , $I=0.15\text{M}(\text{NaCl})$ , $T=25^\circ\text{C}$ .	24
4.1.2.4. Comportamiento en las diferentes sustancias amortiguadora en $[\text{Ni}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $5 \times 10^{-3}\text{M}$ ), $\text{pH}=7.0$ , $8.0$ .	25
4.2.1. Estructuras de los compuestos de coordinación en geometrías de bipirámide trigonal y octahédrica	26
4.2.2. Espectro en dimetilsulfóxido del compuesto de coordinación $[\text{Co}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ( $5 \times 10^{-3}\text{M}$ ), $T=25^\circ\text{C}$ .	28
4.2.3. Espectro electrónico de absorción del compuesto de coordinación $[\text{Co}(\text{NTB})\text{Cl}]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	29
4.2.4. Espectro en dimetilsulfóxido del compuesto de coordinación $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $5 \times 10^{-3}\text{M}$ ), $T=25^\circ\text{C}$	31
4.2.5. Espectro electrónico de absorción del compuesto de coordinación $[\text{Cu}(\text{NTB})\text{NO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .	32
4.3.1. Estructuras de los ligantes	33
4.3.2. Mecanismo de reacción.	34
4.3.3. Especies pentacoordinadas.	34

4.3.4. Espectro en dimetilsulfóxido [Co(NTB)NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O (5x10 <sup>-3</sup> M.), T=28±0.1°C.	35
4.3.5. [Co(NTB)NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O (5x10 <sup>-3</sup> M.), T=28±0.1°C en DMSO con el ligante N(Et) <sub>3</sub> (1x10 <sup>-1</sup> M).	36
4.3.2.1. [Ni(NTB)NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O (5x10 <sup>-3</sup> M ), T=25±0.1°C, en DMSO.	37
4.3.2.2. [Ni(NTB)NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O (5x10 <sup>-3</sup> M.). T=25±0.1°C en DMSO con el ligante P(Ph) <sub>3</sub> (1x10 <sup>-1</sup> M.).	38
4.3.3.1. Traza para la reacción de sustitución de ligantes en [Co(NTB)NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O(5x10 <sup>-3</sup> M.) en DMSO con N(Et) <sub>3</sub> (1x10 <sup>-1</sup> M.), T=28°C.	40
4.3.3.2. Traza de reacción de la sustitución de ligantes en [Ni(NTB)NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O(5x10 <sup>-3</sup> M ), en DMSO con N(Et) <sub>3</sub> (1x10 <sup>-1</sup> M.), T=25°C.	42
4.3.3.3. Dependencia de la constante de velocidad de la reacción de sustitución de ligantes [Ni(NTB)NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O (5x10 <sup>-3</sup> M.), en DMSO con N(Et) <sub>3</sub> . T=25°C	44
4.3.3.4. Dependencia de la constante de velocidad en la temperatura, utilizando la ecuación de Eyring con trietilamina.	46
4.3.3.5. Traza para la reacción de sustitución de ligantes en [Ni(NTB)NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O (5x10 <sup>-3</sup> M ), en DMSO con P(Ph) <sub>3</sub> (1x10 <sup>-1</sup> M ). T=25°C.	47
4.3.3.6 Dependencia de la constante de velocidad de la reacción de sustitución de ligantes [Ni(NTB)NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O (5x10 <sup>-3</sup> M ).. en DMSO con P(Ph) <sub>3</sub> . T=25°C	49
4.3.3.7. Dependencia de la constante de velocidad en la temperatura, utilizando la ecuación de Eyring con trifenilfosfina.	51
4.3.3.8. Traza de reacción de sustitución de ligantes [Ni(NTB)NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O (5x10 <sup>-3</sup> M ), en DMSO. con [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO] <sub>3</sub> P (1x10 <sup>-1</sup> M.), T=25°C.	52
4.3.3.9. Reacción de sustitución de [Ni(NTB)NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O (5x10 <sup>-3</sup> M.), con [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO] <sub>3</sub> P]. T=25°C.	54
4.3.3.10. Dependencia de la constante de velocidad en la temperatura, utilizando la ecuación de Eyring con triisopropilfosfito.	56
4.3.3.11. Productos de reacción de [Ni(NTB)NO <sub>3</sub> ]NO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O en DMSO	

y con los diferentes ligantes.

56

6.1.1. Método de síntesis de los compuestos de coordinación.

58

## 7. Referencias.

- 1) M.E. Quiroz Castro, "Compuestos de coordinación del tris(2-bencimidacilmetil)amina con iones metálicos: síntesis y caracterización", Tesis de licenciatura, Fac. de Química, UNAM, 1996
- 2) Thompson L., Ramaswamy B., Seymour E. Can J Chem. 55,878, (1977)
- 3) G. W. Everett y R. H. Holm, (1968), Inorg. Chem., 7, 776
- 4) M. L. Tobe, Inorganic Reaction Mechanisms, Camelot Press Ltd, southampton., 1972.
- 5) R.G. Pearson y D.A. Sweigart (1970) Inorg. Chem., 9, 1167
- 6) W. Libus y Y. Uruska, (1965) Inorg. Chem., 5, 256
- 7) L. H. Pignolet, D. Foster y W. DeW. Horrocks, Jr., (1968) Inorg. Chem., 7, 828
- 8) G. G. Hammes y J. I. Steinfeld, (1962), J. Amer. Chem. Soc., 84, 4639.
- 9) M. Schumann y H. Elias, (1985), Inorg. Chem., 24, 3187.
- 10) M. Schumann y H. Elias, (1985), Inorg. Chem., 24, 3187
- 11) J. E. Huheey, Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad., segunda edición, Harla, 1981
- 12) R. G. Wilkins, The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes, Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1974.
- 13) Robert B. Jordan, Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems, (1991)
- 14) Robert Thornton Morrison, Robert Neilson Boyd., Química Orgánica, Quinta Edición, Addison-Wesley Iberoamericana (1987).
- 15) Adrienne E. Wickenden y Ronald A. Krause, Inorg. Chem., (1964), 404-407.
- 16) Rita A. Read y Dale W. Margerum, Kinetics of Hydrogen Phosphate Catalyzed Chelate Ring Opening in (Ethylenediamine)nickel(II), Inorg. Chem. (1983), vol 22, 3447-3451
- 17) Nigamananda Das y Anadi C. Dash., Indian Journal of Chemistry., Vol 32A, 531-535.
- 18) Colin H. McAteer y Peter Moore, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1983), 353-357.
- 19) A. K. Shamsuddin Ahmed y R. G. Wilkins. Phys. Chem. (1958), Vol 18, 3700-3708.
- 20) W. Kruse y D. Thusius, (1968), Inorg. Chem., 7, 464.
- 21) H. Wendt, (1969), Inorg. Chem., 8, 1527

- 22) T.J. Swift y R.E. Connick, (1962), J. Chem. Phys., **37**, 307.
- 23) J. Burgess, Metal Ions In Solution., John Wiley & Sons., New York, 1978.
- 24) V.S. Shermar y D.L. Leussing, (1972), Inorg. Chem.; **11**, 138
- 25) D Farina , J. H. Swinehart, (1972), Inorg. Chem., **11**, 645.
- 26) D Farina , J. H. Swinehart, (1969), Inorg. Chem Soc, **91**, 568.
- 27) A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Science Publishers, 1984.
- 28) D. N. Hague, Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions, Vol. 3, Plenum Press, New York, 1985.
- 29) E. M.V. Twigg, Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions, Vol. 5, S.P. Lincon, Plenum Press, New York, 1988
- 30) E. M.V. Twigg, Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions, Vol. 6, S.P. Lincon, Plenum Press, New York, 1989
- 31) D. B. Rorabacher. *The Kinetics of Formation and Dissociation of the Ammine Complexes of the Divalent, First-Row, Transition Metal Ions*, Vol. 5, 1966
- 32) Peter Ellis and R.G. Wilkins Exchange Studies of Certain Chelate Compounds of the Transitional Metals. Part VI. The Cobalt(II)-Phenanthroline System 299-304.
- 33) David R Lide, Chemistry Physics, CRC PRESS, edition 75
- 34) Merk, Reactivos, productos quimicos y diagnostica, Darmstadt, Alemania (1996).
- 35) Lah Myoung, Chun Hyungphil, Synthesis and Structural Characterization of five-, six-, and seven-coordinate Manganese(II) complexes of tripodal ligand tris(2-benzimidazolylmethyl)amina. Inorg. Chem.; (1997), 1782.
- 36) Nazikkol C., Warner R., Krebs B. Tripodal ligands: Distorted coordination polyhedra in biomimetic metal complexes. Crystal structures of [Zn(SCN)(NTB)(SCN)]. iPrpOH and [Fe(acac)(NTB)(ClO4)2. 2CH2Cl2 IPrOH, Zeitschrift fur anorganische und allgemeine (1996), 329.