

16
24.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

EQUILIBRIOS EN DISOLUCION Y REACCIONES
DE SUSTITUCION DE LIGANTES EN COMPUESTOS
DE COORDINACION DE Ni(II), Co(II) Y Cu(II)
CON EL LIGANTE EMLCO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C A
P R E S E N T A
CONCEPCION ESCARTIN GUZMAN



MEXICO, D. F.

NOVIEMBRE DE 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.

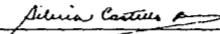
Jurado Asignado

Presidente: Prof. Lena Ruíz Azuara
Vocal: Prof. Noráh Yolanda Barba Behrens
Secretario: Prof. Silvia Elena Castillo Blum
1er. Suplente: Prof. Rafael Moreno Esparza
2do. Suplente: Prof. Agueda Elena Cenicerros Gómez

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM.

Asesor: Dra. Silvia Elena Castillo Blum.



Sustentante: Concepción Escartín Guzmán.



DEDICATORIAS:

A Dios

y

A mis padres

Por darme la vida, por ser el cimiento de mi ser y mi hacer, por creer en mí y dejarme en libertad y por que sé que si todo falla en sus brazos encontraré refugio y fuerza para levantarme y volver a comenzar.

AGRADECIMIENTOS ESPECIALES:

A mamá Pachita y mamá Goyita:

*Por criarme y ayudarme a salir adelante
gracias por todos sus consejos.*

A mi hermano Jesús:

*Porque siempre has cuidado de mí, me has apoyado, aconsejado
y regañado... pero sobre todo por ser tan tierno y cariñoso con
"tu hermanita".*

A Luis Edgardo Viguera Rueda:

*Por ser mi gurú intelectual, mi confidente, el hombre más
sincero, paciente y complaciente que he conocido, y sobre todo
porque eres el mejor y más fino de mis amigos.*

*Gracias por impulsarme a terminar esta carrera sin ti no lo
hubiera logrado.*

***A mis tías y tíos: Eva, Eloisa, Ofelia, Leoncio, Manuel y
Ángel por apoyar siempre a mis padres.***

A mis nenas (D y B) por ser tan nobles y fieles.

AGRADECIMIENTOS:

A la Doctora Silvia Elena Castillo Blum: por todo el apoyo, paciencia y cariño que ha tenido conmigo.

A la Química Agueda Ceniceros Gómez por sus comentarios y correcciones a mi tesis y sobre todo por su amistad.

A la Doctora Noráh Barba por sus enseñanzas y comentarios a mi tesis.

A la Química Josefina Montes Ayala por proporcionar los compuestos para mi tesis.

A Gloria Ramírez Sánchez y Lizbeht Saraí Torres Álvarez por todo su apoyo, y porque su amistad es invaluable.

A Victor Ugalde, Alberto Toxqui, y a Marcos Flores por enseñarme computación.

A Francisco López y Salvador Mejía por enseñarme las bondades de la bioquímica.

A todos químicos de la generación 92.

A mis compañeros del laboratorio 214 y a Gerardo.

Al departamento de espectroscopia infrarroja.

ABREVIATURAS

A = Absorbancia.

I = fuerza iónica.

T = temperatura.

M = molaridad.

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

uv-vis = ultravioleta-visible.

L = ligante.

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

DMSO = dimetilsulfóxido.

nm = nanómetros.

s = segundos.

k_{obs} = constante de velocidad observada.

k = constante de velocidad.

t = tiempo.

M^{2+} = Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} .

$N(Et)_3$ = trietilamina

Tricina = *N*-tris(hidroxiethyl)metilglicina.

Tris = Tris(hidroxiethyl)aminometano.

ϵ = coeficiente de extinción molar.

D = disociativo

I_d = Intercambio disociativo

I_a = Intercambio asociativo

A = asociativo

k_d = constante de disociación

k_f = constante de formación

EMizCO = 5-metil-4-imidazolcarboxilato de etilo.

ÍNDICE

	Página
1. Resumen.	1
2. Introducción.	5
2.1 Propiedades fisicoquímicas del ligante EMIzCO.	
2.2 Compuestos de coordinación con el ligante EMIzCO.	
2.3 Interconversiones estructurales.	
2.4 Reacciones de sustitución de ligantes.	
2.5 Metales lábiles (frente a procesos de sustitución de ligantes).	
2.6 Estudios cinéticos en disolventes no acuosos con los iones metálicos Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} .	
3. Objetivos.	24
4. Resultados y discusión.	25
4.1 Estabilidad en disolución acuosa.	
4.2 Estabilidad en disolución acuosa de los compuestos con Co^{2+} .	
4.3 Estabilidad en disolución acuosa de los compuestos con Ni^{2+} .	
4.4 Estabilidad en disolución acuosa de los compuestos con Cu^{2+} .	
4.5 Efecto de la naturaleza y concentración de la sustancia amortiguadora y pH de los compuestos con Cu^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+} .	
4.5.1 Efecto de la naturaleza y concentración de la sustancia amortiguadora.	
4.5.2 Estudio del comportamiento observado en los compuestos de coordinación al modificar el valor de pH.	
4.5.2.1 Desprotonación de moléculas de H_2O de la esfera de coordinación.	
4.5.2.2 Desprotonación del nitrógeno imidazólico del ligante.	
4.5.2.3 Hidrólisis del éster catalizado por base.	
4.7 Estabilidad en DMSO para compuestos con Co^{2+} y con Ni^{2+} .	

4.8 Reacciones de sustitución con el ligante $N(Et)_3$

4.8.1 Estudios cinéticos.

5. Conclusiones.	70
6. Sección experimental.	71
6.1 Estudio de la estabilidad de los compuestos de coordinación con Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} en disolución acuosa.	
6.2 Estudio de estabilidad de los compuestos de coordinación que contienen Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} en DMSO.	
6.3 Estudios cinéticos en DMSO con los compuestos $[Co(EMlzCO)_2Cl_2]$, $[Co(EMlzCO)_2Br_2]$, $[Co(EMlzCO)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$, $[Ni(EMlzCO)_2Cl_2]$, $[Ni(EMlzCO)_2Br_2]$, $[Ni(EMlzCO)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$ con el ligante trietilamina, $N(CH_2CH_3)_3$.	
6.4 Determinación de la conductividad eléctrica para el compuesto $[Co(EMlzCO)_2Cl_2]$.	
6.5 Reactivos.	
6.6 Equipo instrumental.	
7. Lista de figuras.	76
8. Lista de tablas.	78
9. Referencias.	79

1. RESUMEN

En este trabajo de tesis se estudió la estabilidad de los compuestos de coordinación formados a partir del ligante EMlzCO (4-metil-5-imidazolcarboxilato de etilo) con los iones metálicos Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} , tanto en disolución acuosa como en DMSO.

Los compuestos estudiados fueron: $[\text{Cu}(\text{EMlzCO})\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{EMlzCO})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{EMlzCO})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Cu}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{EMlzCO})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{EMlzCO})_2\text{Br}_2]$, *trans* $[\text{Co}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, *cis* $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2\text{Cl}_2]$, *cis* $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2\text{Br}_2]$, y *trans* $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$.

Este trabajo se dividió en tres partes:

a) El estudio de la estabilidad en disolución acuosa de estos compuestos modificando la naturaleza y concentración de la sustancia amortiguadora (HEPES Tricina y Tris) en concentraciones de 20, 30 y 40mM, así como el pH (7.0 y 8.0) empleando espectroscopía de absorción uv-vis a $T = 25^\circ\text{C}$ y $I = 0.15\text{M}$ (NaCl).

Se escogieron estas condiciones para el estudio en disolución acuosa debido a que son las que comúnmente se utilizan para realizar los estudios biológicos a nivel de cloroplastos.

b) Determinación de la estabilidad en dimetilsulfóxido para dichos compuestos, a $T = 25^\circ\text{C}$ usando espectroscopía uv-vis de absorción.

c) El estudio cinético de procesos de sustitución de ligantes con los compuestos $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Co}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{EMlzCO})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Co}(\text{EMlzCO})_2\text{Br}_2]$ frente a trietilamina, en DMSO.

El estudio de estabilidad en disolución acuosa indicó que es muy importante el control adecuado del pH en la disolución ya que se observó que para los compuestos con Co^{2+} y Ni^{2+} existen especies diferentes a pH 7.0 y a pH 8.0, usando como sustancia amortiguadora Tricina y HEPES; lo mismo se observó para los compuestos de Cu^{2+} usando Tricina, y para los compuestos $[\text{Cu}(\text{EMlzCO})\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(\text{EMlzCO})_2\text{Br}_2]$ y $[\text{Cu}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ en Tris. Más aún los compuestos de Cu^{2+} son inestables en disolución acuosa ya que precipita un compuesto tanto a pH = 7.0 como 8.0 cuya naturaleza química es distinta a la de los compuestos originales. El precipitado contiene un ligante producto de la hidrólisis del EMlzCO.

Se observó que los compuestos que presentaban una geometría tetraédrica en estado sólido, en disolución estabilizan geometrías octaédricas.

En la segunda parte se vió que el DMSO resultó ser el disolvente más adecuado para realizar estudios de estabilidad y cinéticos pues todos los compuestos son solubles y estables en este medio.

En la tercera parte se hicieron estudios cinéticos de reacciones de sustitución de ligantes en $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Co}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{EMlzCO})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Co}(\text{EMlzCO})_2\text{Br}_2]$. Los estudios cinéticos se llevaron a cabo en condiciones de pseudo primer orden, utilizando $\text{N}(\text{Et})_3$ como nucleófilo entrante.

Para los compuestos $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Co}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{EMlzCO})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Co}(\text{EMlzCO})_2\text{Br}_2]$ se hicieron estudios a una relación de concentración 1:10 (concentración del compuesto 2×10^{-3} M y del ligante 2×10^{-2} M) a 25°C, obteniéndose los siguientes resultados: $[\text{Co}(\text{EMlzCO})_2\text{Cl}_2] 2\text{H}_2\text{O}$; $k_1 \text{ obs} = 8.06 \pm 0.28$ y $k_2 \text{ obs} = 0.26 \pm 0.0041$ (s^{-1}), para el $[\text{Co}(\text{EMlzCO})_2\text{Br}_2]$ $k_1 \text{ obs} = 8.19 \pm 0.37$ y $k_2 \text{ obs} = 0.43 \pm 0.018$ (s^{-1}), así mismo el *trans* $[\text{Co}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ $k_1 \text{ obs} = 7.04 \pm 0.18$ y $k_2 \text{ obs} = 0.4 \pm 0.01$ (s^{-1}), para el *cis* $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2\text{Cl}_2]$ $k_1 \text{ obs} = 4.1 \pm 0.40$ y $k_2 \text{ obs} = 0.34 \pm 0.016$ (s^{-1}), y por último para el *cis* $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2\text{Br}_2]$ $k_1 \text{ obs} = 3.90 \pm 0.17$ y $k_2 \text{ obs} = 0.18 \pm 0.00$ (s^{-1}).

Los cloruros y bromuros de los compuestos mencionados anteriormente respectivamente, son desplazados de la esfera de coordinación del ion metálico al estar en disolución de DMSO por dos moléculas de disolvente. De manera similar sucedió con los grupos (H₂O) de la esfera de coordinación del compuesto (7). En ningún caso fue sustituido el ligante EMlzCO, por el DMSO ni por la trietilamina.

Se hicieron estudios cinéticos de procesos de sustitución de ligantes con el compuesto $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, variando la temperatura para determinar los parámetros de activación, así mismo, se realizó el mismo estudio modificando la relación de concentraciones del compuesto de coordinación y del nucleófilo trietilamina, con el objetivo de obtener el orden y constante global de la reacción.

Las constantes de velocidad de segundo orden fueron, $k_1 = 3.85 \pm 0.36 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $k_2 = 0.60 \pm 0.02 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Con respecto al estudio variando las temperaturas a una relación de concentración constante 1:10 T=22, 25, 27, 29, 31.

Para los estudios cinéticos con Ni^{2+} Se encontraron los siguientes parámetros de activación: Para $k_{1...}$ ΔH^\ddagger (KJ/mol)= 65.3±6.9; ΔS^\ddagger (J/mol K)= -23.7±3.1; ΔG^\ddagger (KJ/mol)= 72.4±5 y para $k_{2...}$ ΔH^\ddagger (KJ/mol)= 100.5±3; ΔS^\ddagger (J/mol K)= 69.7±2.6; ΔG^\ddagger (KJ/mol)= 79.4±2.8

A partir de los estudios cinéticos se encontró que todos los procesos de sustitución de ligantes estudiados se llevaron a cabo mediante un mecanismo de reacciones consecutivas en donde el ligante EMizCO no es desplazado por la trietilamina; sino que las moléculas de DMSO coordinadas son intercambiadas por dos moléculas de trietilamina. El nuevo compuesto de coordinación formado con $N(El)_3$ en todos los compuestos estudiados conserva la geometría octaédrica.

2. INTRODUCCIÓN

En los últimos años el conocimiento de la interacción de los iones metálicos en los seres vivos ha tenido un considerable desarrollo en la química inorgánica y la bioquímica. Se sabe que hay una relación entre la función que desempeña el ion metálico en los sistemas biológicos y el tipo de enlace que presenta. Las funciones que realizan pueden ser mecanismos de control y disparo, procesos redox o mecanismos relacionados con influencias estructurales.¹

Actualmente se lleva a cabo un estudio interdisciplinario en el cual, por un lado, se sintetizan compuestos de coordinación con ligantes derivados del imidazol y, por el otro, se estudia la posible actividad biológica que presentan éstos en la fotosíntesis de las plantas.

El interés de estudiar estos compuestos de coordinación que contienen ligantes derivados del imidazol se debe a que éstos, por sí mismos presentan actividad biocida como bactericida, fungicida y ataque de infecciones virales^{1,2,3}. Se cree que estos ligantes coordinados a un metal, aumentan esta actividad optimizándola.

2.1 Propiedades fisicoquímicas del ligante EMizCO

El imidazol es un compuesto heterocíclico formado por un anillo de cinco miembros donde existen dos heteroátomos de nitrógeno en las posiciones 1 y 3. El nitrógeno 3 tiene un átomo de hidrógeno.

El imidazol ha sido ampliamente utilizado como precursor de múltiples compuestos que son utilizados como ligantes para formar compuestos de coordinación, a éstos se les han hecho estudios para determinar su posible actividad biológica, y se ha observado que muchos de ellos presentan actividad farmacológica, biocida, fungicida, herbicida, etcétera.^{1,2,3}.

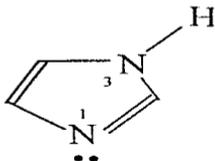


Figura. (1) Estructura del imidazol.

Se ha encontrado que el grupo imidazólico al formar parte de un ligante posee un papel esencial, tanto en la estabilidad como en las propiedades químicas de la molécula ya que tiene una contribución importante al coordinarse al ion metálico vía el nitrógeno imidazólico N(1).

El compuesto 5-metil-4-imidazolcarboxilato de etilo al cual se le denominará EMlzCO es un compuesto derivado del imidazol. Su síntesis se describe en la literatura⁴ y su fórmula estructural se presenta a continuación.

Es un sólido blanco, soluble en metanol y cloroformo, poco soluble en etanol, acetona y nitrometano e insoluble en agua, DMSO, CCl₄, N,N,DMFA, acetato de etilo, éter y benceno. Su peso molecular es 154.17g/mol y su punto de fusión es de 204-206°C.⁴

EMlzCO es un intermediario importante en la síntesis de compuestos con actividad farmacológica¹. Presenta un grupo -COOC₂H₅ adyacente al nitrógeno 3 imidazólico, por lo que resulta interesante estudiar el comportamiento del grupo éster y de los nitrógenos heterocíclicos en reacciones de coordinación. La molécula es

prácticamente plana y gracias a esto se pueden coordinar dos de estos ligantes, alrededor de un metal sin que el impedimento estérico sea muy significativo.

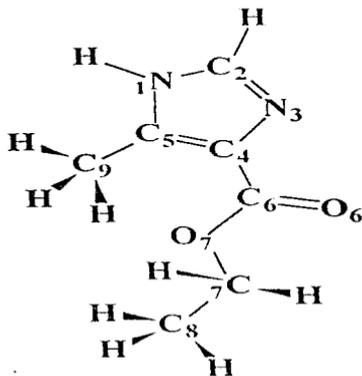


Figura. (2) Estructura del EMizCO

El grupo éster de este compuesto presenta las reacciones de hidrólisis características dependiendo de las condiciones del medio (ácido o básico) llevándose a cabo la siguiente reacción general:



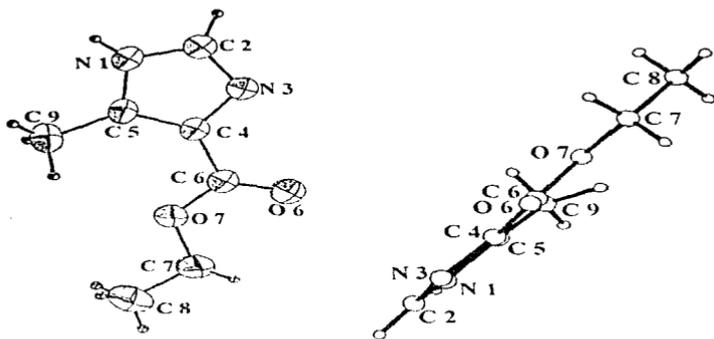


Figura: (3) Estructuras de frente y perfil del EMizCO por rayos-X.

Se ha observado además que el EMizCO tiene dos posibles sitios de coordinación hacia el metal según la posición del hidrógeno imidazólico, ya que como se observa en la figura (5) esta molécula presenta dos posibles especies tautoméricas que se encuentran en equilibrio.



Figura (5) Formas tautoméricas del EMizCO

El tautómero (A) puede actuar como un ligante monodentado coordinándose a través de N(3); mientras que la forma (B) puede actuar como quelato mediante su coordinación a través del O del carbonilo y el N(3) simultáneamente.

El estudio del comportamiento del EMizCO como ligante para formar compuestos de coordinación con iones metálicos es de sumo interés, ya que éste podría interactuar con éstos en los sistemas biológicos. En estudios recientes se ha visto que los compuestos de coordinación incluidos en este trabajo podrían tener actividad herbicida por lo que actualmente se realizan estudios biológicos con cloroplastos de espinaca para determinar su posible actividad, haciendo ensayos para determinar su reactividad y sitio de acción.

2.2. Compuestos de coordinación con el ligante EMizCO.

Se investigó la reactividad del EMizCO frente a iones M^{2+} , se trabajó con diez compuestos sintetizados con EMizCO utilizando diferentes iones metálicos tales como: Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y como contraiones Cl^- , Br^- y NO_3^- . Las reacciones de síntesis de los 10 compuestos de coordinación empleados en esta tesis se realizaron bajo las mismas condiciones: se llevaron a cabo mediante reflujo en metanol, durante 5 horas a diferentes relaciones estequiométricas (ligante:metal) 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 y 1:4. La caracterización se realizó a través de la combinación de las técnicas espectroscópicas de IR y espectroscopia electrónica de absorción en el uv-vis, difracción de rayos-X, análisis elemental, análisis termogravimétrico, mediciones de susceptibilidad magnética a ($T = 25^{\circ}C$)³

Algunos de los resultados obtenidos al estudiar estos compuestos son:

En todos los compuestos de coordinación obtenidos el N(3) imidazólico participa en el enlace.

En la mayoría de los compuestos el oxígeno carbonílico también se coordina formando complejos quelato con geometría octaédrica excepto en $[\text{Co}(\text{EMizCO})_2\text{Cl}_2]$ y en el $[\text{Co}(\text{EMizCO})_2\text{Br}_2]$ en que se coordina de forma monodentada a través de N(3) formando compuestos tetraédricos.

La relación estequiométrica L:M empleada determina el tipo de compuesto, por ejemplo para los compuestos de cobre, figura (6) si se utilizan las relaciones estequiométricas (M:L) 1:4 y 1:2 se obtiene el compuesto cuya fórmula mínima corresponde a $[\text{Cu}(\text{EMizCO})\text{Cl}_2]$ (figura 7); en las relaciones estequiométricas 2:1 y 1:1 se obtiene $[\text{Cu}(\text{EMizCO})_2\text{Cl}_2]$. Para los compuestos que contienen Ni y Co como catión no se observa cambio en las fórmulas mínimas al cambiar las relaciones estequiométricas ya que éstas permanecen constantes y son de estructura análoga a la de éste compuesto. Excepto para los compuestos que contienen Co como catión y Cl^- ó Br^- como contraion que, aunque tienen la misma fórmula mínima presentan geometría tetraédrica.

Se obtuvieron las estructuras de rayos X para algunos compuestos, observando que los compuestos cuya coordinación del ligante al metal es de tipo monodentado (compuestos $[\text{Co}(\text{EMizCO})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Co}(\text{EMizCO})_2\text{Br}_2]$), presentan una geometría tetraédrica y que los compuestos que contienen nitrato como contraion son compuestos de alto espín y presentaron geometría octaédrica.

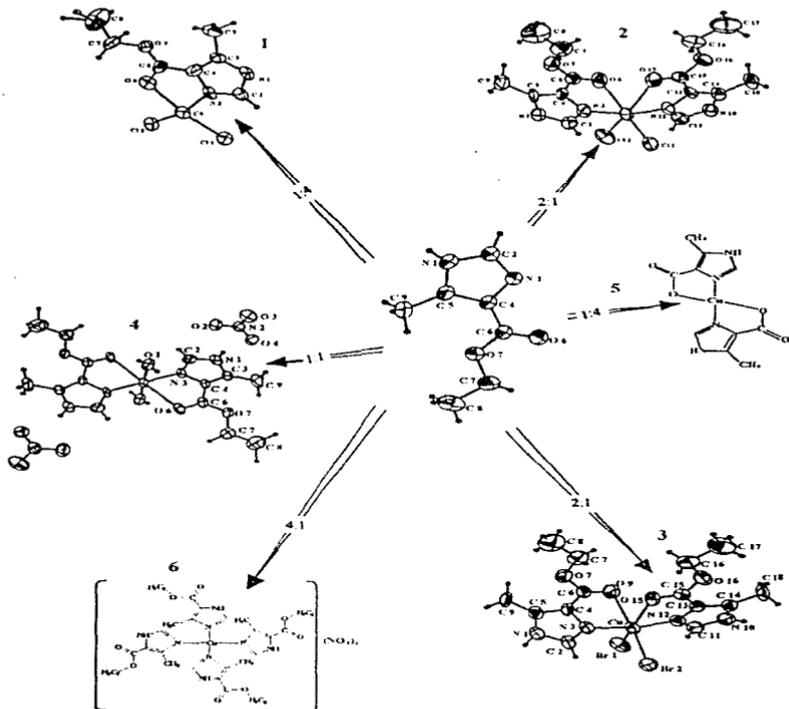


Figura (6) Esquema de reacción del EMizCO con sales de cobre.

Por su parte el compuesto (1) $[\text{Cu}(\text{EMizCO})\text{Cl}_2]$, presenta sólo un EMizCO coordinado al metal de tipo bidentado con una geometría de pirámide cuadrada.

Los análisis de rayos X muestran que la molécula debería adoptar una geometría cuadrada plana como se muestra en la figura (7),

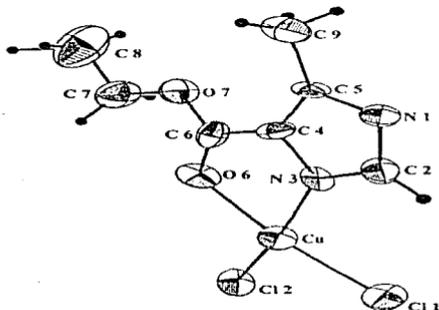


Figura (7) Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Cu}(\text{EMizCO})\text{Cl}_2]$ (1)

Sin embargo el empaquetamiento que adopta esta molécula en la estructura de red cristalina muestra que hay una interacción electrostática entre el cloro de una molécula y el centro metálico de la otra, además la separación entre ellos corresponde a una distancia de enlace, debido a esto el espectro de uv-vis en reflectancia difusa muestra una geometría de pirámide cuadrada.

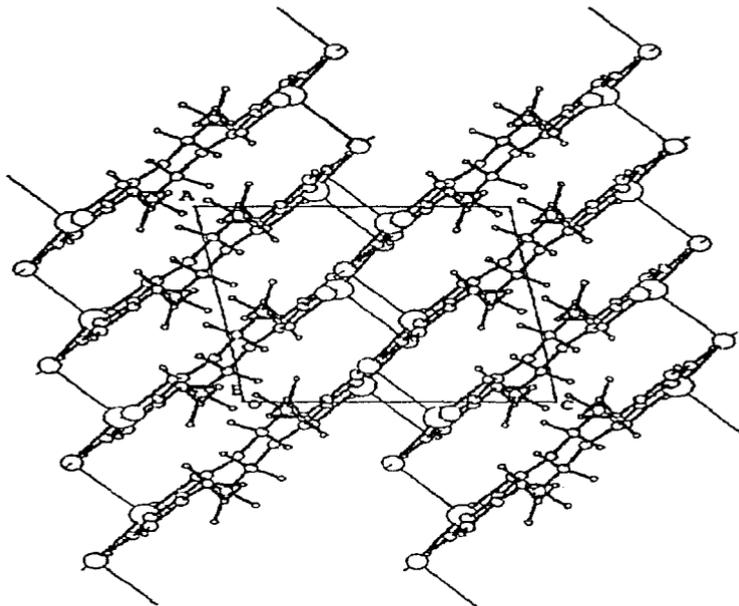


Figura (8) Estructura de red cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{EMizCO})\text{Cl}_2]$

En cambio para el compuesto (2) se observa que tiene dos moléculas de EMizCO coordinadas al metal de tipo bidentado, la geometría que presenta es la octaédrica como se muestra en la figura (8), donde los dos cloros están en posición *cis*.

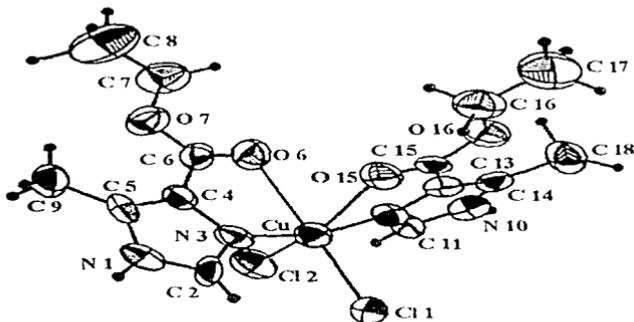


Figura (9) Estructura de rayos-X del compuesto $[\text{Cu}(\text{EMlzCO})_2\text{Cl}_2]$ compuesto (2)

Por último, la relación estequiométrica 2:1 para el caso del Cu^{2+} utilizando como sal CuCl_2 da la mezcla de dos productos, el primero es $[\text{Cu}(\text{EMlzCO})_2\text{Cl}_2]$ (Figura 8) y el segundo es formado por la hidrólisis del éster (Figura 6, estructura 5), cabe señalar que cuando la relación de concentraciones L:M es 1:4 únicamente se forma el producto de hidrólisis.^{5,6}

Con respecto al estudio bioquímico para determinar la posible actividad herbicida de estos compuestos se han hecho estudios biológicos sobre el efecto que tienen algunos de estos compuestos en la fotosíntesis a nivel de cloroplastos de espinacas, se sabe que los compuestos (5, 6, 8, 9) inhiben la fotosíntesis a nivel del fotosistema II, y que actúan como aceptores de electrones, el tipo de contraion en los compuestos (Cl^- ó Br^-) parece no influir en el efecto que provoca el compuesto es decir se observa una inhibición similar de la fotosíntesis independientemente del contraion del compuesto.

2.3. Interconversiones estructurales.

Las interconversiones estructurales son equilibrios conformacionales que presentan los compuestos de coordinación al estar en disolución y cambian su estereoquímica, no se les puede llamar simplemente isomerizaciones sin embargo poseen ciertas características similares.

Las interconversiones estructurales más frecuentes en disolución son tres:

- 1) Equilibrios entre especies tetraédricas y cuadradas
- 2) Equilibrios entre especies cuadradas y octaédricas
- 3) Equilibrios entre especies tetraédricas y octaédricas⁸

Los estudios de interconversiones estructurales entre especies tetraédricas y cuadradas de Co^{2+} y Ni^{2+} se llevan a cabo por RMN,⁸ mediciones de susceptibilidad magnética, o por espectroscopia electrónica, los cuales corroboran la presencia de estos estereoisómeros en disolución.

La estabilidad relativa para especies con geometría cuadrada y tetraédrica se examina a través del equilibrio entre éstas (D_{4h} - T_d). Para el caso de Co^{2+} se presenta principalmente una geometría tetraédrica, mientras que para Ni^{2+} generalmente se encuentra una geometría cuadrada aun con los mismos ligantes. Anteriormente no se podían hacer estudios acerca de estos equilibrios porque las reacciones son muy rápidas para medirse por técnicas convencionales, actualmente se usan técnicas de relajación y la más utilizada es la de salto de temperatura.⁹

Para los casos de equilibrios entre especies octaédricas, tetraédricas y cuadradas se hacen los estudios en disolución y se ha establecido que poseen una estabilidad relativa, la cual no varía de manera regular a lo largo de la primera serie de transición. Esta estabilidad de la especie octaédrica con respecto a la tetraédrica puede

caracterizarse por la magnitud de la constante de equilibrio del cambio configuracional que ocurre en solución, donde la estabilidad máxima para el número de coordinación 4 con respecto al 6 se da en el Zn^{2+} .^{6, 10} Se han realizado estudios para encontrar la influencia de la temperatura y la presión sobre el equilibrio conformacional entre especies octaédricas y tetraédricas, y se encontró que las temperaturas altas favorecen el desplazamiento del equilibrio hacia la especie octaédrica. El Ni^{2+} tiende a formar especies octaédricas debido a que su configuración electrónica $3d^8$ le confiere gran energía de estabilización de campo cristalino en un campo octaédrico, baja en un campo tetraédrico. Adicionalmente se puede presentar el equilibrio entre especies cuadradas y tetraédricas.¹¹ Entonces la descripción completa de los equilibrios que presenta el Ni^{2+} en disolución es:



Para el Cu^{2+} no se han observado cambios de geometría una vez que se estabiliza la especie octaédrica se establece el equilibrio conformacional pero éste está desplazado hacia la especie octaédrica.¹¹

2.4 Reacciones de sustitución de ligantes.⁷

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.



Representación general de una reacción de sustitución de ligantes¹² donde L y L' son ligantes; y M es un ion metálico

Estas reacciones se caracterizan por el hecho de que no ocurren cambios en el estado de oxidación del metal. Se han hecho estudios principalmente en compuestos de coordinación de ligantes inertes con geometrías octaédrica y cuadrada.¹³

Este tipo de reacciones de sustitución de ligantes son muy importantes en química de coordinación, ya que generalmente a través de ellas se llevan a cabo casi todos los procesos complejos; encontrándose que muchas veces son el primer paso en reacciones de óxido-reducción, polimerización o dimerización.^{14, 15}

Para dichas reacciones se han informado 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 ($t_{1/2} = 10^{-8}$ seg.)¹⁶; por lo que se utilizan varias técnicas para la medición de las constantes de velocidad como los métodos de relajación para reacciones extremadamente rápidas, métodos de flujo y técnicas convencionales para reacciones lentas.¹⁷

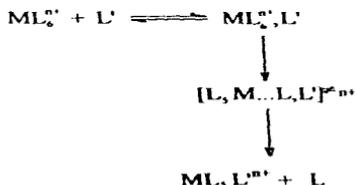
Las reacciones de sustitución se han estudiado generalmente en condiciones de pseudo-primer orden con exceso del ligante encontrando diversos tipos de mecanismos. La clasificación básica, según Langford y Gray de las reacciones de sustitución de ligantes puede dividirse en 4 grupos.¹⁸

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



Esquema 1

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.



Esquema 2.

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

4) Mecanismo asociativo. (A). En este mecanismo, el primer paso es la adición del ligante entrante; por lo que la característica principal del mecanismo es la formación de un intermediario con número de coordinación mayor.¹⁹



Para el caso del Ni^{2+} en este tipo de reacciones, se sabe que para los compuestos octaédricos, las reacciones de sustitución se llevan a cabo por medio del mecanismo de tipo disociativo o de intercambio disociativo¹³; mientras que para los compuestos con Co^{2+} tetraédricos, los estudios realizados indican que son reacciones cuya ley de velocidad es de segundo orden y que ocurren a través de un mecanismo de tipo asociativo. I_a ^{20, 21}

Dependiendo de la geometría y número de coordinación de cada compuesto, la reacción de sustitución de ligantes puede suceder por un tipo de mecanismo determinado. Ver tabla (1).

NÚMERO DE COORDINACIÓN.	GEOMETRÍA.	MECANISMOS.
4	Tetraédrica	D, I_d Para el caso de metales con bajos estados de oxidación. I_a, A Para el caso de metales con altos estados de oxidación.
4	Cuadrada	A
5		No existen datos suficientes.
6	Octaédrica	D, I_d .
7 y mayores		Existen pocos estudios acerca de estos.

Tabla (1) Características mecanísticas para las reacciones de sustitución de ligantes.¹³

2.5 Metales lábiles (frente a procesos de sustitución de ligantes).

Cuando se tiene un ion metálico d^1 se espera que los electrones sigan la regla de Hund y ocupen diferentes orbitales t_{2g} degenerados y permanezcan desapareados. Cuando se agrega un electrón adicional para formar el caso d^2 , surgen dos posibilidades: el electrón puede entrar a nivel de energía superior e_g o puede aparearse con otro electrón en uno de los orbitales t_{2g} . La configuración real que adopte, será la de energía inferior y dependerá de las magnitudes relativas de Δ_o y P , la energía necesaria para ocasionar el apareamiento de electrones en un mismo orbital. Cuando $\Delta_o < P$ (el estado de campo débil o espín alto), el cuarto electrón entrará a uno de los orbitales e_g en vez de aparearse con otro en un orbital t_{2g} .

Si la diferencia de energía entre los orbitales d es grande con respecto a la energía de apareamiento ($\Delta_o > P$), es más favorable que los electrones se apareen en el nivel t_{2g} a que entren al nivel e_g . Como resultado, la energía de estabilización del campo cristalino para complejos que tienen de cuatro a siete electrones d será mayor para casos de campo fuerte que para los casos de campo débil.

En la Tabla 6 se resumen las configuraciones, energías de estabilización del campo cristalino y número de electrones desapareados de d^1 a d^{10} , tanto en casos de campo fuerte como débil.

Por ejemplo se puede observar que en un campo octaédrico fuerte el Ni^{2+} cuya configuración electrónica de capa de valencia es d^8 para un campo octaédrico fuerte tiene una EECC menor que para el Co^{2+} , d^7 ; por lo que la Energía de Activación de Campo Cristalino (EACC) es menor en el Ni^{2+} que en el Co^{2+} , lo que explica una mayor labilidad del Ni^{2+} con respecto al Co^{2+} ; ésta se ve reflejada en la velocidad de reacción, es decir, en un campo octaédrico fuerte, el valor de la constante de velocidad para la misma reacción es mayor usando Ni^{2+} que Co^{2+} .

Campo débil				Campo fuerte		
D ⁿ	Configuración	Electrones desapareados	EECC	Configuración	Electrones desapareados	EECC
d ¹	t_{2g}^1	1	0.4Δ _o	t_{2g}^1	1	0.4Δ _o
d ²	t_{2g}^2	2	0.8Δ _o	t_{2g}^2	2	0.8Δ _o
d ³	t_{2g}^3	3	1.2Δ _o	t_{2g}^3	3	1.2Δ _o
d ⁴	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	0.6Δ _o	t_{2g}^4	2	1.6Δ _o
d ⁵	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	0.0Δ _o	t_{2g}^3	1	2.0Δ _o
d ⁶	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	0.4Δ _o	t_{2g}^6	0	2.4Δ _o
d ⁷	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	0.8Δ _o	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	1.8Δ _o
d ⁸	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	1.2Δ _o	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	1.2Δ _o
d ⁹	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	0.6Δ _o	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	0.6Δ _o
d ¹⁰	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	0.0Δ _o	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	0.0Δ _o

Tabla (2) Efecto del campo cristalino, para campos octaédricos débiles y fuertes.²²

Esta tabla presenta valores simplificados basándose en niveles de energía unielectrónicos; no se presentan las energías de apareamiento para simplificar la tabla.

El Cu²⁺, es un ion metálico cuya configuración electrónica de capa de valencia es d⁹ y debido a esto se sabe que es susceptible a presentar el llamado efecto de Jahn-Teller en complejos hexacoordinados ML₆. Éste efecto consiste en una distorsión en la geometría de la molécula, se reduce la simetría, y al ocurrir esto los niveles de energía que se degeneran en geometrías más simétricas, se dividen. Al haber más niveles de energía, el número de transiciones posibles aumenta y, por tanto, también el número de bandas espectrales. Así en un espectro uv-vis para un complejo de Cu²⁺ con geometría octaédrica distorsionada se espera observar que la banda correspondiente a la transición v_1 sea asimétrica y multicomponente ya que se encuentran traslapadas con ésta transiciones de energía muy similar.²²

Por otra parte en la distorsión de Jahn-Teller se pueden observar dos tipos de distorsión tetragonal; que son de elongación y de compresión, cuando se trata de un alargamiento en la geometría, el Cu^{2+} posee una gran labilidad, y esto da lugar a que la sustitución de ligantes sea más rápida, debido a esto las reacciones de sustitución en este metal se llevan a cabo por un mecanismo del tipo disociativo.²²

2.6 Estudios cinéticos en disolventes no acuosos con los iones metálicos: Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} .

El DMSO es un disolvente aprótico, altamente polar el cual duplica el momento dipolar del agua (momento dipolar del DMSO = 3.97 M.B.). El polo negativo se encuentra en el átomo de oxígeno que sobresale de la molécula y debido a que los pares de electrones no compartidos de este átomo están muy expuestos, puede solvatar cationes muy fuertemente. En cambio, el polo positivo está dentro de la molécula y como la carga es difusa el DMSO sólo puede solvatar aniones muy débilmente. No contiene hidrógenos ácidos, por lo que es incapaz de formar puentes de hidrógeno con los aniones.¹⁸

Existe una relación entre la solvatación del anión y la velocidad de la reacción ya que cuanto más fuertemente solvatado se encuentre el anión -en relación con el estado de transición- la reacción será más lenta con un disolvente aprótico.

Al comparar un disolvente prótico con un aprótico se observa que para los disolventes apróticos no es necesario emplear un amortiguador de pH ya que no tienen hidrógenos ácidos.

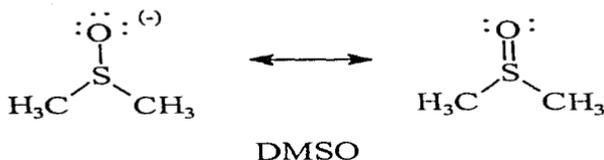


Figura. (10) Formas canónicas del dimetilsulfóxido

DISOLVENTE	AGUA	DMSO
Punto de fusión (°C)	0	18
Punto de ebullición (°C)	100	189
Constante dieléctrica	78.5	46.6
Momento dipolar	1.85	3.9

Tabla (3) Diferencias entre agua y DMSO

Se han realizado estudios cinéticos de compuestos de coordinación de Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} en disolventes no acuosos. Por ejemplo, se han realizado estudios de interconversiones estructurales de compuestos de Co(II) de especies que son tetraédricas y octaédricas en disolventes no acuosos, el Ni(II) tiende generalmente a formar en disolución especies de geometría octaédrica debido a que presenta una gran estabilización de campo cristalino en campo octaédrico; además presenta el equilibrio entre geometría cuadrada y tetraédrica. Al cobre(II) se le atribuye solamente el equilibrio entre especies tetraédrica y cuadrada pero siempre tiende a estabilizarse la especie octaédrica en solución.

3. OBJETIVOS

- Estudiar la estabilidad y comportamiento en disolución acuosa de compuestos de coordinación que contienen al ligante 4-metil-5-imidazol carboxilato de etilo (EMizCO); con los iones metálicos: Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} y como contraiones: Cl^- , Br^- , y NO_3^- .
- Estudiar la estabilidad y comportamiento de estos compuestos en el disolvente aprótico DMSO.
- Estudiar posibles interconversiones estructurales tanto en el medio acuoso como en DMSO
- Determinar la velocidad con la que se llevan a cabo reacciones de sustitución de ligantes en los compuestos de coordinación de Co^{2+} y Ni^{2+} en DMSO, utilizando como nucleófilo la trietilamina.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los compuestos que se estudiaron en disolución acuosa fueron:

No de comp.	Fórmula	Tipo de coordinación del EMlzCO	Geometría en estado sólido
1	[Cu(EMlzCO)Cl ₂]	bidentado	pirámide de base cuadrada
2	[Cu(EMlzCO) ₂ Cl ₂]	bidentado	<i>cis</i> -octaédrica
3	[Cu(EMlzCO) ₂ Br ₂]	bidentado	<i>cis</i> -octaédrica
4	[Cu(EMlzCO) ₂ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂	bidentado	<i>trans</i> -octaédrica
5	[Co(EMlzCO) ₂ Cl ₂] 2H ₂ O	monodentado	tetraédrica
6	[Co(EMlzCO) ₂ Br ₂]	monodentado	tetraédrica
7	[Co(EMlzCO) ₂ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂	bidentado	<i>trans</i> -octaédrica
8	[Ni(EMlzCO) ₂ Cl ₂]	bidentado	<i>cis</i> -octaédrica
9	[Ni(EMlzCO) ₂ Br ₂]	bidentado	<i>cis</i> -octaédrica
10	[Ni(EMlzCO) ₂ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂	bidentado	<i>trans</i> -octaédrica

- Bidentado N3 y O del carbonilo
- Monodentado N3

Tabla (4) Tipo de coordinación y geometría de los compuestos estudiados.

4.1 Estabilidad en disolución acuosa.

En la primera parte de este trabajo se hicieron los estudios de estabilidad en disolución acuosa de los compuestos 1-10 (tabla 4) ya que es importante determinar la naturaleza química que poseen en solución acuosa. Además de verificar si la sustancia amortiguadora utilizada (HEPES, tricina y tris) se coordina al compuesto de coordinación y qué efecto tiene el pH en los compuestos estudiados.

4.2 Estabilidad en disolución acuosa de los compuestos con Co^{2+} .

Se sabe que para los compuestos con Co^{2+} los números de coordinación más comunes son 6 y 4, para compuestos de cobalto con número de coordinación 4 la geometría más común es la tetraédrica, existen tres transiciones electrónicas permitidas y también dos regiones de absorción, la primera se encuentra en el IR cercano entre 1818 y 3300 nm (5000 y 3000 cm^{-1}) con un coeficiente de extinción molar entre 10 y $100 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, que corresponden a ν_1 . En muchos casos no se puede observar esta transición en los espectros de uv-vis obtenidos en disolución debido a que el equipo utilizado sólo abarca la región de 180 a 820nm, sin embargo para los espectros de reflectancia difusa si se puede observar esta banda puesto que el equipo utilizado si lo permite. La segunda banda aparece en la región visible entre 555 y 769 nm ($18,000$ y $13,000 \text{ cm}^{-1}$) con coeficiente de extinción molar entre 100 y $2000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, que corresponde a ν_2 . En el caso del tetraedro la segunda transición ν_2 , se observa como un pequeño hombro.

Para el número de coordinación de 6 la geometría más común es la octaédrica u octaédrica distorsionada, donde se pueden observar generalmente dos regiones de absorción: la primera entre 1000 y 1250 nm (8000 - 10000 cm^{-1}), que corresponde a ν_1 , coeficiente de extinción molar para esta banda está entre 1 y $10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; además se observa otra banda de estructura múltiple ya que además de la transición permitida en ese intervalo, también se pueden observar varias transiciones prohibidas cerca de 500 nm (20000 cm^{-1}) con intensidad mayor que la anterior su coeficiente de extinción molar se encuentra entre 5 y $20 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ que corresponde a ν_2 . En los compuestos octaédricos de bajo espín las regiones de absorción se encuentran aproximadamente en 645 nm ($15,500 \text{ cm}^{-1}$) y 555 nm ($18,000 \text{ cm}^{-1}$)²³. Para los octaedros ν_2 nunca se llega a observar.

Los compuestos 5, 6, 7 fueron solubles en las disoluciones acuosas de las diferentes sustancias amortiguadoras utilizadas, fijando el pH (7.0 y 8.0). Se encontró que los tres compuestos fueron muy solubles en tricina en todas las concentraciones

estudiadas, mientras que con tris no fueron tan solubles, y finalmente con HEPES hubo necesidad de agitar por espacio de algunas horas para lograr la disolución completa del sólido.

Se observó los compuestos 5 y 6 cambiaron al estar en solución pues fueron de color rosa pálido en tris y tricina, mientras que en HEPES fueron moradas. Al comparar los espectros uv-vis de las muestras sólidas con aquellas en disolución acuosa se observó que se llevó a cabo un cambio de geometría en los compuestos (5 y 6), ya que tenían geometría tetraédrica (en estado sólido) y en disolución cambian a geometría octaédrica, mientras que el compuesto (7) conservó la geometría

Para el caso de los compuestos con Co^{2+} siempre ha existido dificultad para diferenciar entre un octaedro de campo débil y un tetraedro debido a que las transiciones permitidas se presentan en las mismas regiones de absorción, por lo que es necesario o utilizar la intensidad de las bandas para establecer la geometría o auxiliarse de otras técnicas para observar la diferencia.

Transición	Octaedro campo débil	Tetraedro
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	${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$	${}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2$

Tabla (5) Transiciones permitidas para el ion metálico $\text{Co}^{2+} d^7$ para campo débil y fuerte.

Para estos compuestos se observó que en disolución todas las estructuras tienen geometría octaédrica de alto espín por lo que el ligante no desdobra mucho el campo y el 10Dq es pequeño, esto quiere decir que el EMIzCO como ligante es de campo débil.

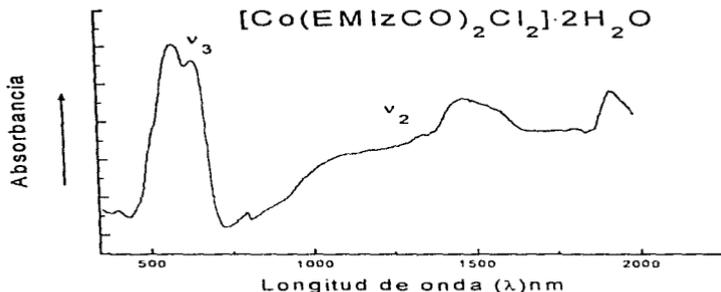


Figura. (11) Espectro electrónico de absorción (reflectancia difusa) de $[\text{Co}(\text{EMizCO})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ geometría tetraédrica

En el espectro del compuesto (5) fig (11) se pueden observar las bandas correspondientes a ν_2 y ν_3 , éstas son características de los compuestos con geometría tetraédrica.

El espectro es muy similar al obtenido al variar el contraión a Br^- (compuesto 6). Por lo que para ambos compuestos se propone que en estado sólido tienen una geometría tetraédrica; Lo anterior fue corroborado mediante espectroscopía de rayos-X, donde se encontró a los aniones coordinados al metal.²⁴

La primera transición electrónica d (ν_1) para los compuestos con geometría tetraédrica aparece en el IR cercano entre 1818 y 3300nm. (5000 y 3000cm^{-1})²⁵. Sin embargo no se llega a observar en este espectro.

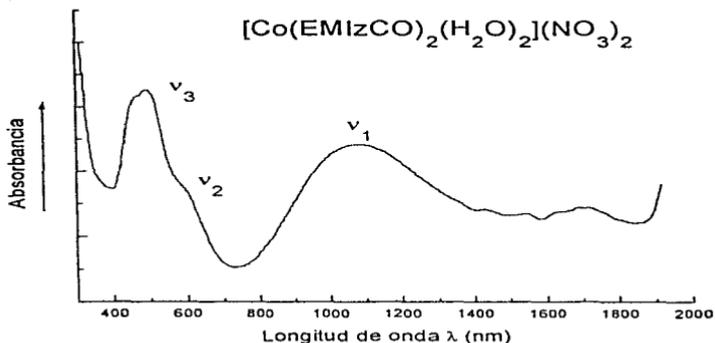


Figura. (12) Espectro electrónico de absorción (reflectancia difusa) de $[\text{Co}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ geometría octaédrica.

En la figura 12 se observa el espectro de reflectancia difusa para el compuesto 7, octaédrico, en este último se observa la transición electrónica correspondiente a v_1 , mientras que la transición v_2 aparece como un hombro alrededor de 600nm.

Los espectros electrónicos de absorción uv-vis en disolución, de 5 y de 6 indicaron que hay un cambio en la geometría de los compuestos tetraédricos en estado sólido de Co^{2+} a la octaédrica en disolución acuosa donde se ve el desplazamiento de la banda asignada a v_3 .

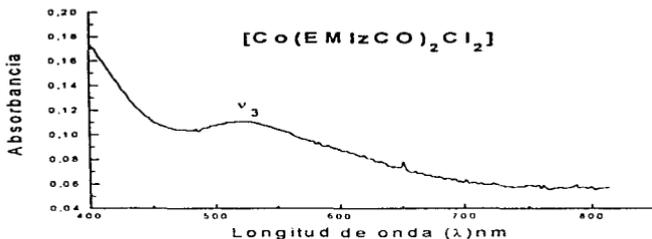


Figura. (13) Espectro uv-vis en disolución para el compuesto $[\text{Co}(\text{EMizCO})_2\text{Cl}_2]$
 Conc 2×10^{-3} M sustancia amortiguadora tris 4×10^{-2} M pH 8 Geometría octaédrica.

A continuación se muestra una tabla donde se resumen las posiciones de los máximos de absorción encontrados en los espectros uv-vis en disolución acuosa. Las longitudes de onda máxima reportadas para reflectancia difusa sólo corresponden a las posiciones a las cuales la banda está centrada.

No. comp	Compuesto	Longitud de onda máxima (nm)			
		Reflectancia Difusa banda centrada en:		Disolución	Coefficiente de absorptividad molar
	Transición →	ν_3	ν_2	ν_3	ϵ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
5	$[\text{Co}(\text{EMizCO})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	600	1302	518	16.55
6	$[\text{Co}(\text{EMizCO})_2\text{Br}_2]$	610	1295	520	18.17
7	$[\text{Co}(\text{EMizCO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$	500	ν_1 1075*	521	16.38

* ν_2 aparece como un hombro en (600nm) Ver figura 12

Concentración del compuesto: $2 \cdot 10^{-3}$ M,

Sustancia amortiguadora utilizada y concentración: tris 40mM, pH 8

Tabla 6 Longitudes de onda máximas para compuestos de Co^{2+} .

Cabe aclarar que para todos los espectros de reflectancia difusa las posiciones asignadas a los máximos de absorción de la banda son en realidad la logitud de onda a la cual se encuentra centrada ésta, ya que en muchos casos no se pudo designar con precisión la posición del máximo de absorción debido a la asimetría de la banda o a que es de carácter multicomponente. Por lo tanto no se puede hacer una comparación acerca de los desplazamientos obtenidos en reflectancia difusa con respecto a los de disolución acuosa.

4.3 Estabilidad en disolución acuosa de los compuestos con Ni²⁺.

La geometría de los compuestos de Ni²⁺ (8, 9 y 10) en disolución acuosa es octaédrica. Todos los compuestos fueron solubles en las disoluciones de todas las sustancias amortiguadoras empleadas aquí y a las diferentes y valores de pH sin registrarse ninguna diferencia entre ellas. Las tres soluciones presentaron una coloración azul clara.

Los compuestos de coordinación con Ni²⁺ se encuentran tres transiciones permitidas en el espectro electrónico uv-vis:

Transición	Octaedro
v ₁	${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$
v ₂	${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$
v ₃	${}^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$

Tabla 7 transiciones permitidas para el ion metálico Ni²⁺ d⁸.

La primera transición v₁ presenta un máximo en el intervalo de 769 a 1428 nm. (7000 a 13000 cm⁻¹), v₂ se encuentra entre 500 y 909 nm. (11000 a 20000 cm⁻¹) y v₃ está localizada entre 370 y 526 nm. (19000 y 27000 cm⁻¹), todas estas bandas tienen un coeficiente de absortividad molar menor a 30 dm³ cm⁻¹ mol⁻¹.

A continuación se muestra en la fig. (14) un espectro de reflectancia difusa para el compuesto $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, en él se pueden observar las tres bandas correspondientes a las transiciones ν_1 , ν_2 , ν_3 .

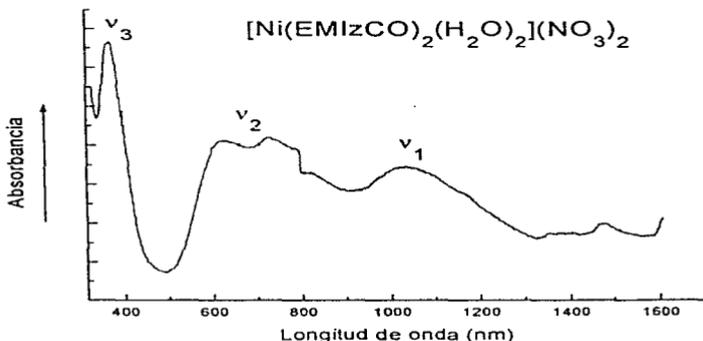


Figura. (14) Espectro electrónico de absorción (reflectancia difusa) para el $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ geometría octaédrica.

Los espectros obtenidos en disolución mostraron un pequeño desplazamiento de las bandas dependiendo esto del tipo de contraión de cada compuesto, pero la forma de los espectros fue muy semejante. Para estos espectros sólo se pudieron observar las transiciones de ν_2 y ν_3 (fig. 15) ya que ν_1 está fuera del intervalo que puede detectar el equipo utilizado.

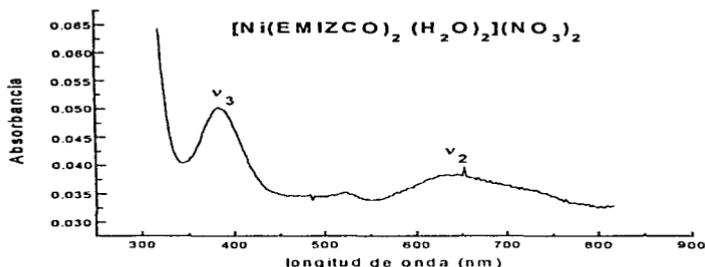


Figura. (15) Espectro uv-vis en disolución para el compuesto $[\text{Ni}(\text{EMIZCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ conc del comp. 2×10^{-3} M Geometría octaédrica. pH 8.0 sust. amort. HEPES, conc: 2×10^{-2} M.

La tabla 8 resume los datos espectroscópicos obtenidos para los compuestos de Ni(II). Cabe recordar que las longitudes de onda máximas reportadas en reflectancia difusa corresponden al sitio donde está centrada la banda.

No	Compuesto	Longitud de onda máxima (nm)							
		Reflectancia Difusa			Disolución acuosa				
	Transición \rightarrow	ν_1	ν_2	ν_3	ν_2	ϵ ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	ν_3	ϵ ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	
8	<i>cis</i> $[\text{Ni}(\text{EMIZCO})_2 \text{Br}_2]$	1220	725	420	634	7.1	378	15.2	
9	<i>cis</i> $[\text{Ni}(\text{EMIZCO})_2 \text{Cl}_2]$	1230	730	420	634	5.6	379	12.7	
10	<i>Trans</i> $[\text{Ni}(\text{EMIZCO})_2 (\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$	1040	665	400	633	10.7	377	16.7	

Concentración del compuesto: 2×10^{-3} M

Sustancia amortiguadora utilizada y concentración tricina 40mM

Tabla (8) Longitudes de onda máximas para compuestos de Ni^{2+} .

En la anterior tabla se observa que los compuestos 8 y 9 absorben casi a la misma longitud de onda, no así el compuesto 10 puesto que hay una diferencia notable en la posición donde está centrada la banda para cada transición, no obstante que los tres compuestos son octaédricos. Esto se puede explicar debido a que los compuestos 8 y 9 tienen simetría *cis* lo que hace que las estructuras sean muy semejantes y la única diferencia está en la naturaleza del halógeno, en cambio para el compuesto 10 se tiene una simetría *trans*, además de que en su esfera de coordinación posee moléculas de agua. Al pasar de estado sólido a disolución acuosa se observa que las posiciones de los máximos de absorción para los tres compuestos son muy semejantes lo que nos indica que se obtienen en disolución 3 estructuras análogas puesto que absorben prácticamente a la misma longitud de onda.

4.4 Estabilidad en disolución acuosa de los compuestos con Cu^{2+} .

Los compuestos de Cu^{2+} presentan generalmente los números de coordinación de 4, 5 y 6; para el número de coordinación 4, las geometrías que se presentan con mayor frecuencia son las tetraédricas y tetraédricas distorsionadas o cuadradas. Para las geometrías tetraédricas y tetraédricas distorsionadas existe una sola transición permitida y su máximo se encuentra aproximadamente en 625 nm. ($16,000 \text{ cm}^{-1}$). Para los compuestos que tienen geometría cuadrada se presenta una banda grande y de estructura múltiple en el intervalo de 500 a 770 nm. ($13,000$ a $20,000 \text{ cm}^{-1}$).

Para el número de coordinación 6 la geometría más favorecida es octaédrica regular u octaédrica con distorsión tetragonal, aquí también se presenta una única transición permitida y la banda de ésta aparece en la región de 555 a 769 nm ($13,000$ a $18,000 \text{ cm}^{-1}$).

Transición	Octaedro
v_1	${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3E_g$

Tabla (9) Transiciones permitidas para $\text{Cu}^{2+} d^9$.

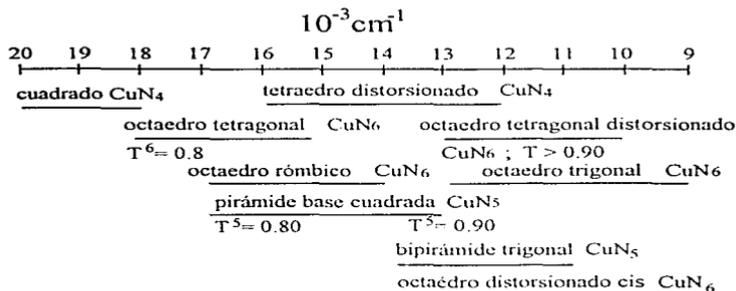


Figura (16) Regiones de absorción para las diferentes geometrías que pueden estabilizar los compuestos de cobre(II).

Los compuestos 1-4 son poco solubles en disolución acuosa a pH 7.0 y 8.0 también en los medios empleados para regular el pH, algunos de los compuestos fueron prácticamente insolubles pues, en otros casos el compuesto reaccionó con el medio disolvente formándose un precipitado azul oscuro.

En el caso en que se emplearon HEPES y tris se obtuvo inmediatamente un precipitado, sin embargo con tricina el proceso tardó varios días. Se observó también que la cantidad de precipitado se incrementaba conforme aumentaba la concentración de la sustancia amortiguadora, y al variar el valor de pH de 7.0 a 8.0. Se aisló el precipitado y se le realizaron estudios espectroscópicos de IR y análisis elemental.

Los compuestos 1-3 que en estado sólido presentaban colores verdes dieron una solución azul clara en disolución, mientras que el compuesto 4 produjo una solución azul.

Los compuestos de Cu^{2+} con EMizCO cuya geometría en estado sólido es octaédrica figura (17); en disolución la conservan; menos el compuesto que tiene como fórmula $[\text{Cu}(\text{EMizCO})\text{Cl}_2]$ (1) que tiene una geometría en estado sólido de pirámide de base cuadrada en disolución cambió a octaédrica.

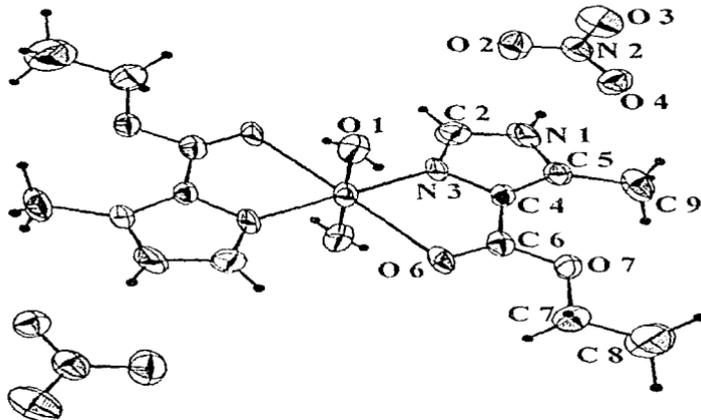


Figura. (17) Estructura de rayos X del compuesto $[\text{Cu}(\text{EMizCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$
Geometría octaédrica

En la figura (17) se puede observar que el compuesto 4 presenta una geometría octaédrica distorsionada ya que en el espectro de rayos-X se observa que las distancias entre el metal y el oxígeno del agua no son las mismas que entre el metal y el nitrógeno y oxígeno del ligante EMizCO.

Los espectros uv-vis de reflectancia difusa obtenidos para los compuestos de Cu(II) con EMlzCO corroboran las geometrías encontradas por difracción de rayos-X.

En el siguiente espectro de reflectancia difusa (fig. 18) se puede ver una banda muy ancha, asimétrica (debido al efecto de Jahn-Teller), la cual es característica de las especies octaédricas distorsionadas se muestra una banda formada por dos bandas traslapadas debidas a dos transiciones de energía muy cercana.

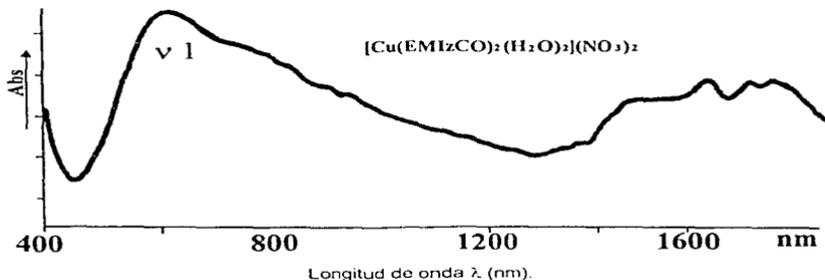


Figura (18) Espectro de reflectancia difusa para el compuesto $[\text{Cu}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ Geometría octaédrica distorsionada.

También en el espectro uv-vis en disolución acuosa (fig. 19) se logra apreciar que la banda correspondiente a ν_1 es asimétrica y semejante a la obtenida en el espectro de la figura anterior (18). Esta banda multicomponente también está formada por dos bandas traslapadas debidas a dos transiciones de energía muy cercana.

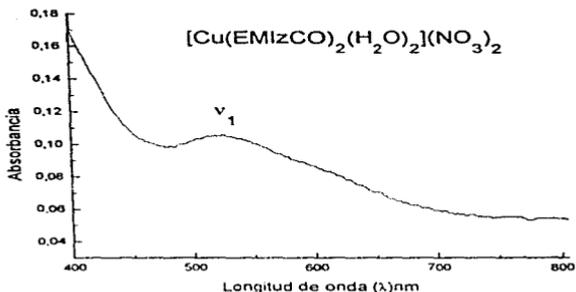


Figura (19) Espectro de uv-vis de $[\text{Cu}(\text{EMizCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ conc. = 2.0×10^{-3} M, conc. de tricina = 2×10^{-2} M, pH 8.0; temp. = 25°C , geometría octaédrica

En la tabla 10 se resumen los datos espectroscópicos de los compuestos de Cu^{2+} tanto en reflectancia difusa, como en disolución acuosa, se reitera que las posiciones de longitudes de onda máximas en reflectancia difusa corresponden al sitio donde está centrada la banda.

Así mismo las posiciones a las que aparece el máximo de absorción en disolución acuosa son prácticamente las mismas lo que indica que las diferentes especies presentes en disolución para cada compuesto son muy similares.

Compuesto	Longitud de onda máxima de absorción (nm)		
	Reflectancia Difusa ν	Disolución ν acuosa.	ϵ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
[Cu(EMlzCO)Cl ₂]	888	682	18.01
[Cu(EMlzCO) ₂ Cl ₂]	1261	684	17.24
[Cu(EMlzCO) ₂ Br ₂]	1205 *	680	16.60
[Cu(EMlzCO) ₂ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂	620 **	680	16.08

* Presenta un hombro en 830 nm.

** Presenta un hombro en 738 nm.

Concentración del compuesto: $2 \cdot 10^{-3}$ M

Sustancia amortiguadora utilizada y concentración tris 20mM

Tabla (10) Posición de los máximos de absorción encontrados para los compuestos con Cu²⁺.

4.5 Efecto de la naturaleza, concentración de la sustancia amortiguadora y pH de los compuestos con Cu²⁺, Co²⁺ y Ni²⁺.

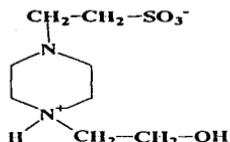
4.5.1 Efecto de la naturaleza y concentración de la sustancia amortiguadora.

La sustancia amortiguadora juega un papel importante en los estudios en disolución acuosa ya que los compuestos que pueden presentar protonaciones o desprotonaciones en agua, deben estudiarse en solución acuosa con pH regulado, ya que los cambios en la concentración de los protones pueden afectar la naturaleza química del compuesto, ocasionando que el ligante se desprotona y cambie el pH de la disolución.

Es un requisito que la sustancia amortiguadora que se utilice no se coordine al ion metálico central, sustituyendo algún ligante o cambiando la geometría del complejo.

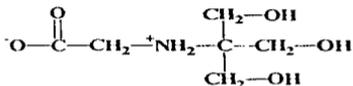
Las sustancias amortiguadoras utilizadas fueron las siguientes:

HEPES:



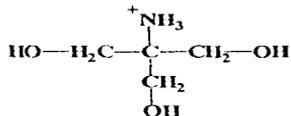
Ácido N-2-hidroxi-etilpiperazina-N'-2-etansulfónico. pka = 7.5 a 25°C. Intervalo de estabilidad de pH 6.8 - 8.2.²⁴

Tricina:



N-tris(hidroxiometil) metilglicina. pka = 8.1 a 25°C. Intervalo de estabilidad de pH 7.4 - 8.8.²⁵

Tris/HCl:



Tris(hidroxiometil)ami-nometano. pka = 3.1 a 25°C. Intervalo de estabilidad de pH 7 - 9.²⁶

Se eligieron para este estudio tres sustancias amortiguadoras HEPES, tricina y tris con el objeto de verificar si existe la posibilidad de que éstas se coordinen al centro metálico y se han fijado para cada ensayo dos valores de pH (7.0 y 8.0) a diferentes concentraciones (20, 30 y 40mM). Estas condiciones de pH son comúnmente usadas en los ensayos biológicos a nivel de cloroplastos.

Como resultado del estudio en disolución acuosa bajo las diferentes condiciones impuestas se encontró que los compuestos con Cu^{2+} , Co^{2+} ó Ni^{2+} con sus respectivos contraiones (Cl^- , Br^- ó NO_3^-) presentan espectros de absorción uv-vis similares debido a que en todos se estabiliza la geometría octaédrica, sólo cambia, la posición a la que aparece el máximo de absorción y éste es característico para cada compuesto, esto nos dice que en general los compuestos cuya fórmula mínima corresponde a $[\text{M}(\text{EMizCO})_2 \text{X}_2]$ presentan un comportamiento similar en disolución.

Al modificar la concentración de la sustancia amortiguadora no se observaron cambios en los espectros de absorción uv-vis, en la posición de los máximos de absorción, ni en el valor de absorbancia por lo que se considera que no se coordinan al ion metálico, lo que está apoyado por el hecho de que las sustancias amortiguadoras empleadas son muy voluminosas con lo que su coordinación se ve poco favorecida por impedimento estérico.

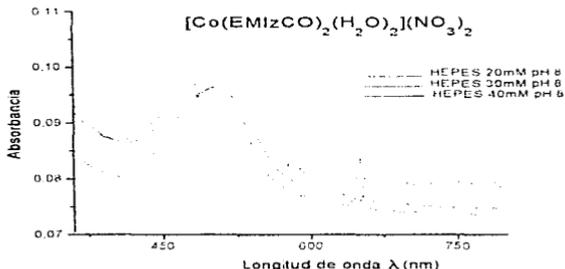


Figura (20) Espectro de absorción uv-vis compuesto $[\text{Co}(\text{EMizCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ a diferentes concentraciones de la sustancia amortiguadora

En la figura (20), se muestra el comportamiento en disolución acuosa para el compuesto (7) a diferentes concentraciones de la sustancia amortiguadora HEPES, fijando el pH = 8. Se observa que la posición del máximo de absorción no varía aunque la forma de la banda cambia un poco. Se observa en especial que existen dos puntos en los cuales las bandas se entrecruzan que son aproximadamente en $\lambda = 390$ y 490 nm, se puede decir que en estas posiciones existen dos especies que tienen la misma absorbancia (puntos isobécticos) tal vez debido a la formación de complejos de esfera externa.

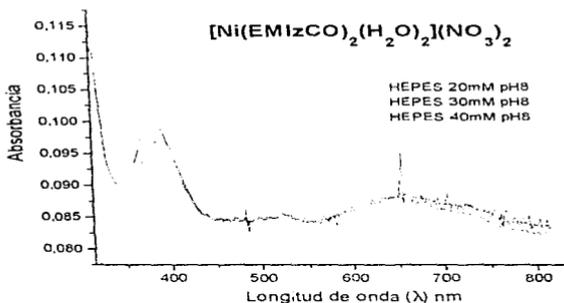


Figura (21) Espectro de absorción uv-vis del compuesto [Ni(EMlzCO)₂(H₂O)₂](NO₃)₂ a diferentes concentraciones de la sustancia amortiguadora

Los espectros con [Ni(EMlzCO)₂(H₂O)₂](NO₃)₂ se observan en la figura (21). Aquí se puede observar que la posición del máximo de absorción para las tres disoluciones tampoco varía significativamente, sin embargo la absorbancia cambia un poco para la

disolución con HEPES 20mM esto puede deberse a que cada solución se preparó pesando el compuesto; es decir, error experimental.

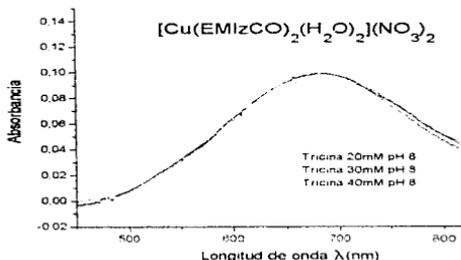


Figura (22) Espectro de absorción uv-vis del compuesto $[\text{Cu}(\text{EMizCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ a diferentes concentraciones de la sustancia amortiguadora

En la figura (22) se observan los espectros uv-vis en disolución acuosa para el compuesto (4); aquí se puede apreciar que ni la forma ni la posición del máximo de absorción varían significativamente.

Los compuestos 1, 2, 3, y 4 presentan un espectro uv-vis en disolución muy semejante ver tabla (10); los coeficientes de extinción son muy semejantes (dentro del error experimental), por lo que se puede pensar que existe la misma especie en disolución. El compuesto (1) tiene únicamente un ligante EMizCO coordinado, por lo que se propone que las otras 4 posiciones de coordinación están ocupadas por moléculas de H_2O ; esto es consistente con la posición del máximo de absorción que se encuentra desplazado a menor energía con respecto al máximo para 1, 3, y 4; que tienen dos grupos EMizCO coordinados.

Resumiendo; en todos los estudios en disolución acuosa, se encontró que al variar la concentración de la sustancia amortiguadora manteniendo constante el pH no se produce un cambio significativo en la posición del máximo de absorción lo que indica que no se coordinan las sustancias amortiguadoras utilizadas al ion metálico, Lo anterior está apoyado por el hecho de que las sustancias amortiguadoras empleadas son muy voluminosas, por lo que su coordinación se ve poco favorecida por impedimento estérico. Los cambios en la forma de la banda pueden indicar formación de complejos de esfera-externa.

En los estudios realizados variando la naturaleza de la sustancia amortiguadora manteniendo el pH constante se observó que los espectros de absorción uv-vis tienen un desplazamiento en la posición del máximo de absorción al utilizar diferentes sustancias amortiguadoras. Esto indica nuevamente una interacción entre la sustancia amortiguadora y el centro metálico sin embargo como se mencionó, se propone entonces, la formación de un complejo de esfera externa o un aducto débil para este caso. A continuación las figuras (23 y 24) muestran algunos espectros obtenidos de las soluciones al cambiar la naturaleza de la sustancia amortiguadora.

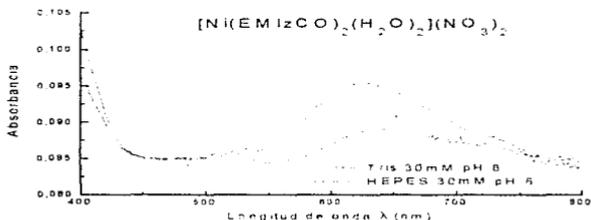


Figura (23) Espectro de absorción uv-vis del compuesto $[Ni(EMlzCO)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$ con diferente sustancia amortiguadora

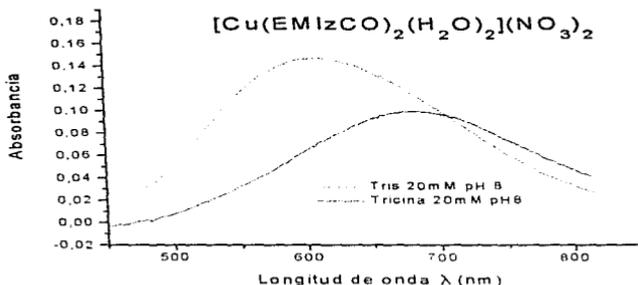


Figura (24) Espectro de absorción uv-vis del compuesto $[\text{Cu}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ con diferente sustancia amortiguadora

En especial para los compuestos de cobre se indicó anteriormente que en las soluciones de los compuestos 1, 2, 3 y 4 se forma un precipitado azul, el tiempo de formación de este precipitado depende de la naturaleza de la sustancia amortiguadora, de la concentración de ésta y del valor del pH.

Se observó mayor cantidad de precipitado en menor tiempo cuando la solución contenía HEPES como sustancia amortiguadora. La velocidad de precipitación fue mayor en HEPES después en tris, y en tricina fue más lenta la formación de este precipitado. Esto permitió estudiar las soluciones de estos compuestos en tricina, ya que la precipitación se daba después de una semana.

4.5.2 Estudio del comportamiento observado en los compuestos de coordinación al modificar, el valor de pH.

Se hicieron estudios en disolución acuosa para todos los compuestos de coordinación fijando el valor de pH debido a que el ligante EMizCO tiene un hidrógeno ácido unido a N₁ y un átomo de oxígeno básico unido a C6. Es de esperarse que la acidez del ligante aumente por su coordinación a iones metálicos.

A continuación se muestran algunos espectros figuras (25 y 26) donde se aprecia un desplazamiento en el máximo de absorción al cambiar el pH de la disolución.

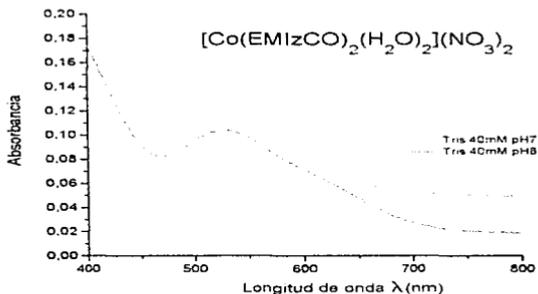


Fig. (25) Espectros uv-vis de $[Co(EMizCO)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$ conc 2×10^{-2} M diferentes valores de pH (7.0 y 8.0) a $T = 25^\circ C$.

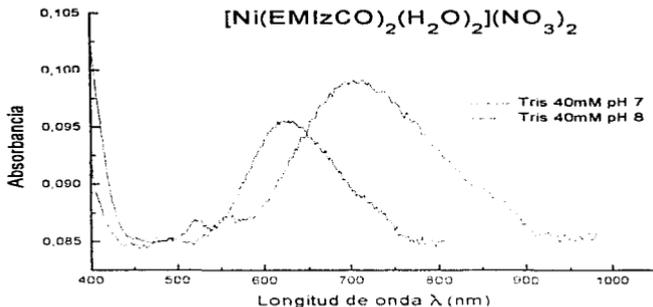


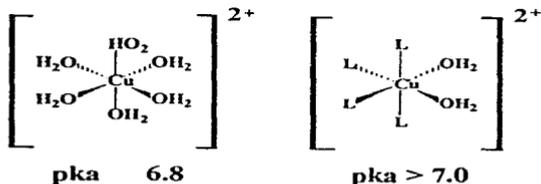
Fig. (26) Espectros uv-vis de $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ conc 2×10^{-2} M diferentes valores de pH (7.0 y 8.0) a $T = 25^\circ\text{C}$.

A su vez se encontró mayor cantidad de precipitado cuando la sustancia amortiguadora estaba en mayor concentración, es decir, se obtuvo más precipitado en las disoluciones 40 mM, que para 30 mM y por último 20 mM. El pH también afectó el proceso de precipitación, siendo mayor a pH 8.0 que a pH 7.0.

El desplazamiento en el máximo de absorción para todos los compuestos de coordinación y la precipitación de los compuestos de Cu^{2+} cuando se cambia el pH se puede explicar de tres maneras distintas.

4.5.2.1 Desprotonación de moléculas de H₂O de la esfera de coordinación.

Los cambios espectrales debidos al cambio de pH se pueden deber a la desprotonación de las moléculas de H₂O coordinadas; pues se sabe que para [(H₂O)₅Cu(OH₂)]²⁺ el valor de pK_a = 6.8 y además, conforme disminuye el número de moléculas de H₂O coordinadas el pK_a aumenta; así para [L₄Cu(H₂O)₂]²⁺ se puede decir que el pK_a > 7.0.²⁷



4.5.2.2 Desprotonación del nitrógeno imidazólico del ligante:

Se sabe que el equilibrio representado en la figura (5) se puede presentar en disolución, por lo que es de esperarse que el pK_a del EMizCO tenga un valor cercano a 7.0²⁷

Se ha encontrado además que el EMizCO tiene dos posibles sitios de coordinación hacia el metal según la posición del hidrógeno imidazólico, esta molécula presenta dos posibles especies tautoméricas que se encuentran en equilibrio, dependiendo de la posición del hidrógeno imidazólico, por lo que los cambios espectrales pueden deberse a que en los diferentes valores de pH se tienen distintas especies debidas a la desprotonación del EMizCO, especialmente porque al estar coordinado a iones metálicos el hidrógeno imidazólico debe ser más ácido²⁷

4.5.2.3 Otra explicación está dada en función de la hidrólisis del éster catalizada por base.

Esta explicación es esencialmente para el comportamiento observado para los compuestos con Cu^{2+} .

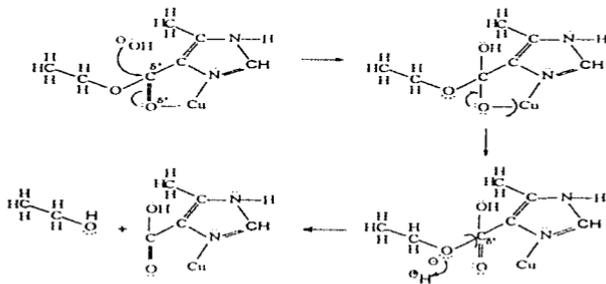


Figura (27) Posible mecanismo de reacción para la hidrólisis del EMLzCO.

Esta última proposición está apoyada por la naturaleza química del precipitado azul que se obtiene de las disoluciones de los compuestos de cobre con la sustancia amortiguadora HEPES y tris.

Este precipitado color azul cielo se aisló de las disoluciones acuosas (tris y HEPES) con todos compuestos de Cu^{2+} a pH 7.0 y 8.0; se trataron de caracterizar ambos precipitados para investigar la posibilidad de que la sustancia amortiguadora se coordine al ion metálico sustituyendo a otros ligantes; sólo se pudo hacer la caracterización del precipitado con tris.

A continuación se muestran los espectros de infrarrojo de $[\text{Cu}(\text{EMizCO})_2\text{Cl}_2]$, (Fig 29), del EMizCO (Fig. 28) y de los precipitados obtenidos (Fig 30 y 31). En la tabla 11 se muestran las asignaciones comunes que aparecen en los espectros de IR.

Asignación	Posición (cm^{-1})			
	EMizCO	$[\text{Cu}(\text{EMizCO})_2\text{Cl}_2]$	Precipitado con Tricina.	Precipitado con Tris.
ν N-H	3386	3443	3434	3422
ν CH_3	3000-2792	3000-2840	3000-2840	—
ν C=O	1696	1672	1650	1650
C-O st	1180	1216 y 1156	3300-2500	3260-2500

Tabla (11) Asignaciones comunes a todos los espectros de IR mostrados.

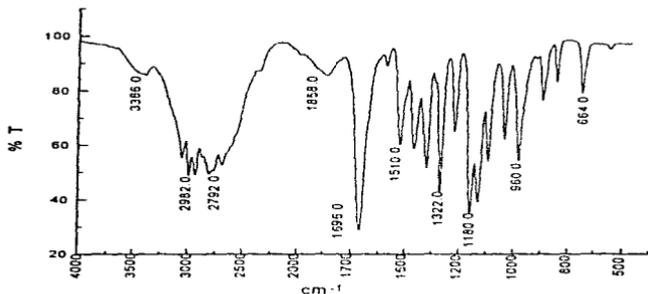


Figura (28) Espectro de IR para el EMizCO.

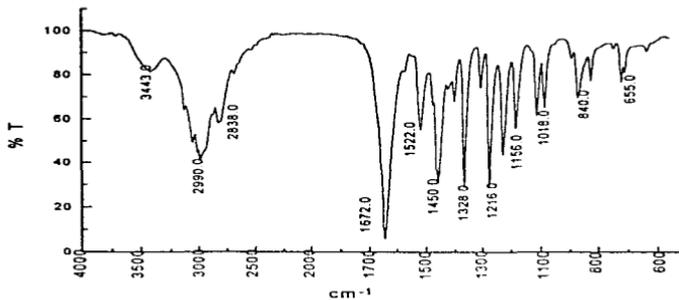


Figura (29) Espectro de IR para el $[\text{Cu}(\text{EMizCO})_2]\text{Cl}_2$.

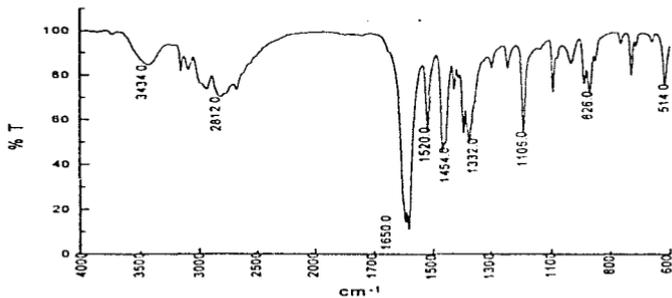


Figura (30) Espectro de IR para el $[\text{Cu}(\text{EMizCO})_2]\text{Cl}_2$ con citrina 20mM pH=8.0.

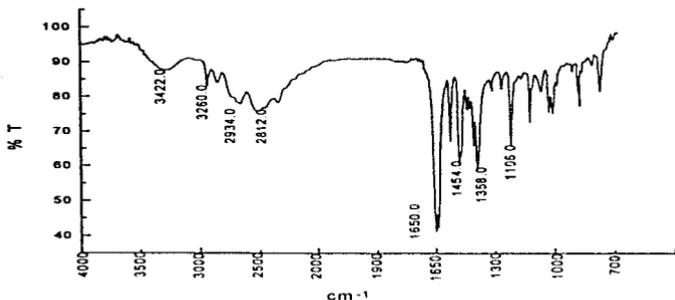


Figura (31) Espectro de IR para el $[\text{Cu}(\text{EMizCO})_2\text{Cl}_2]$ con tris 40mM pH=8.0.

En los espectros de la figura (30 y 31) desaparecen bandas del éster y aparecen las del ácido carboxílico. Además se observa que la banda correspondiente a $\nu \text{C}=\text{O}$ aparece dobleteada, esto indica que posiblemente se tienen dos tipos de grupos carbonilos

Para la caracterización se utilizó análisis elemental y espectroscopia de infrarrojo. En el espectro de IR del precipitado que se caracterizó, se observaron las bandas que pueden asignarse a la vibración $\nu \text{O-H}$ de 3300 a 3500 y la banda característica del $\nu \text{C}=\text{O}$ de 1750 de un ácido carboxílico además desaparecen las bandas de éster que aparecían en el espectro del compuesto inicial.

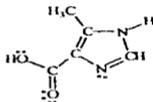
En la siguiente tabla se exponen los resultados experimentales y calculados obtenidos del análisis elemental.

	N	C	H	O	Cl
Calculado*	17.98%	40.31%	3.57%	20.09%	10.98
Experimental	17.59%	37.67%	3.80%	--	--

*Calculado para $\text{CuC}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_6\text{Cl}_7$.

Tabla (12) Resultados obtenidos experimentalmente y calculados del análisis elemental del sólido aislado.

Los resultados del análisis elemental indican que se podría tratar de un compuesto cuya fórmula mínima es $\text{Cu}(\text{HMlzCO})_2\text{Cl}_7$ con geometría octaédrica, donde $(\text{HMlzCO}) =$



4.7 Estabilidad en DMSO para compuestos con Co^{2+} y con Ni^{2+} .

Uno de los objetivos de este trabajo es realizar estudios cinéticos y de estabilidad en DMSO para establecer si el patrón de comportamiento de estos compuestos observado en disolución acuosa es un fenómeno general o un caso poco común, más aún, ya que las reacciones en agua son bastante rápidas es conveniente hacer estudios cinéticos en otro disolvente en que la reacción sea más lenta y se puedan realizar con facilidad las mediciones cinéticas. El determinar los parámetros cinéticos puede explicar qué relación guardan éstos con las propiedades similares al agua en algunas características físicas y químicas.

Primero se hizo el estudio de estabilidad en DMSO, el resultado es que no se observaron cambios espectrales con el tiempo por lo tanto el compuesto es estable en DMSO. Además se encontró que la geometría de todos los compuestos en este disolvente es octaédrica.

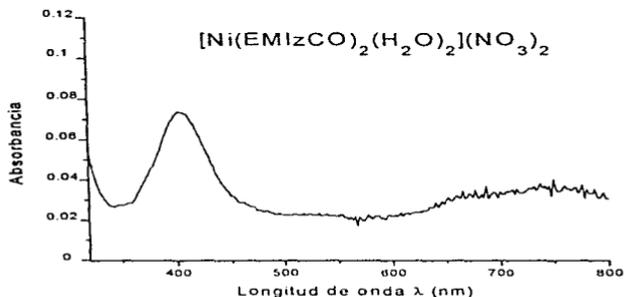


Figura (32) Espectros uv-vis de $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ en DMSO

La posición del máximo de absorción encontrada en los espectros de cada uno de los compuestos disueltos en DMSO (fig 32) presentó ligeros cambios con respecto a la posición encontrada para los mismos compuestos en disolución acuosa. En la tabla (13) se da un resumen en la que se muestran las posiciones de los máximos de absorción obtenidos en reflectancia difusa, en disolución acuosa a pH 8 y en DMSO de los compuestos 5-10.

Posición de los máximos de absorción λ (nm)								
No.	Fórmula mínima	Reflectancia Difusa			Disolución acuosa		Dimetilsulfóxido	
		ν_1	ν_2	ν_3	ν_2	ν_3	ν_2	ν_3
5	[Co(EMlzCO) ₂ Cl ₂] 2H ₂ O	-	1302	600	-	518	-	531
6	[Co(EMlzCO) ₂ Br ₂]	-	1295	610	-	520	-	530
7	[Co(EMlzCO) ₂ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂	-	1300	500	-	521	-	530
8	[Ni(EMlzCO) ₂ Cl ₂]	1220	725	420	634	378	742	420
9	[Ni(EMlzCO) ₂ Br ₂]	1230	730	420	634	379	740	419
10	[Ni(EMlzCO) ₂ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂	1040	665	400	633	377	742	417

Tabla (13) Resumen de datos espectroscópicos para los compuestos con Co²⁺ y Ni²⁺

4.8 Reacciones de sustitución con el ligante N(Et)₃

En este trabajo se realizaron estudios cinéticos de reacciones de sustitución de ligantes en disolventes no acuosos debido a que las características químicas propias del ligante EMlzCO hacían que los compuestos no fuesen muy estables en agua y que su comportamiento dependiese ampliamente del pH y de la naturaleza de la sustancia amortiguadora utilizada en la disolución haciendo muy difícil realizar mediciones precisas de la velocidad de reacción. Debido a los resultados obtenidos al estudiar a los compuestos en disolución acuosa se optó por hacer cinéticas en DMSO, ya que éste es un disolvente en el cual son estables los compuestos y además retarda la velocidad de la reacción y se puede medir ésta con mayor exactitud, utilizando equipo de mezclado rápido.

Los estudios cinéticos de los compuestos 5-9 se llevaron a cabo en condiciones de pseudo primer orden a 25°C, con relación de concentraciones 1:10 (concentración del compuesto 2×10^{-3} M y concentración del ligante 2×10^{-2} M. Las longitudes de onda

escogidas en las que hubo un mayor cambio en la absorbancia para estos compuestos fueron:

No	Fórmula mínima	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	λ_4 (nm)	λ_5 (nm)	λ_6 (nm)
5	$[\text{Co}(\text{EMizCO})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	314	580	590	644	696	706
6	$[\text{Co}(\text{EMizCO})_2\text{Br}_2]$	314	466	478	510	560	578
7	$[\text{Co}(\text{EMizCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$	320	340	470	520	590	600
8	$[\text{Ni}(\text{EMizCO})_2\text{Cl}_2]$	330	340	395	404	440	460
9	$[\text{Ni}(\text{EMizCO})_2\text{Br}_2]$	320	330	380	395	435	448

Tabla (14) Longitudes de onda escogidas para los estudios cinéticos de los compuestos 5 a 9.

Se estudiaron los procesos de sustitución de ligantes presentes en la esfera de coordinación, por ligantes monodentados con átomos donadores de nitrógeno para los compuestos de coordinación de Co^{2+} y Ni^{2+} . Se emplearon los compuestos 5-10 y como ligante entrante a la trietilamina. Como ya se mencionó con anterioridad, el ligante EMizCO está coordinado al metal bidentadamente, como quelato en los compuestos 7, 8, 9 y 10, mientras que para los compuestos 5 y 6 la coordinación hacia el metal es de tipo monodentado. En ningún caso el ligante EMizCO fue sustituido por la trietilamina. Las moléculas de agua que están dentro de la esfera de coordinación de los compuestos 7 y 10 fueron desplazadas por moléculas de DMSO.

No se hicieron estudios cinéticos con los compuestos de Cu^{2+} debido a que son muy lábiles y sus reacciones requieren de métodos de relajación para ser medidas, en cambio para Co^{2+} y Ni^{2+} en DMSO las reacciones ocurren en un intervalo de tiempo tal que pueden ser medidas en un espectrofotómetro equipado con un dispositivo de mezclado rápido.

Para el compuesto (10) de la figura (33) se hicieron estudios modificando la temperatura para determinar los parámetros de activación, (temperatura utilizada 22, 25, 27, 29 y 31°C), las concentraciones del compuesto de coordinación y del ligante se mantuvieron en una relación 1:10 donde la concentración del compuesto fue 6×10^{-3} M y la del ligante 6×10^{-2} M.

También se realizó el estudio modificando la relación de concentraciones del compuesto de coordinación y el nucleófilo trietilamina para obtener la constante de segundo orden. (Relaciones utilizadas 1:10, 1:15, 1:18, 1:20, 1:25), para este ensayo se mantuvo la temperatura constante en 25°C y la concentración. Cada ensayo se realizó de diez a veinte veces.

Las longitudes de onda escogidas para los ensayos fueron:

NO	Fórmula mínima	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)	λ_4 (nm)	λ_5 (nm)	λ_6 (nm)
10	$[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$	330	366	376	418	434	504

Tabla (15) Longitudes de onda escogidas para realizar las cinéticas con el compuesto 10

En la siguiente figura se observa el espectro del compuesto $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ utilizado como ejemplo de cómo se determinaron las longitudes de onda donde se registró un mayor cambio en la absorción con respecto al tiempo.

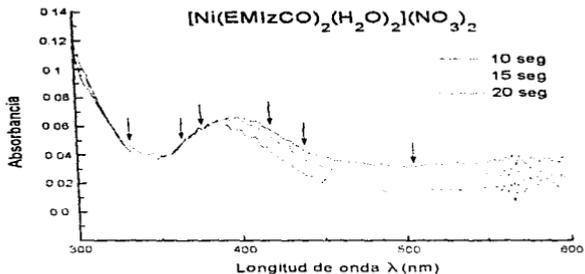


Fig (33) Espectro de $[\text{Ni}(\text{EMizCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ ($6 \times 10^{-3} \text{ M}$) con trietilamina ($6 \times 10^{-2} \text{ M}$) a diferentes tiempos a $T=25^\circ\text{C}$.

Se propone, para la reacción de sustitución de ligandos de los compuestos (7, 8, 9 y 10), el siguiente mecanismo de reacción:

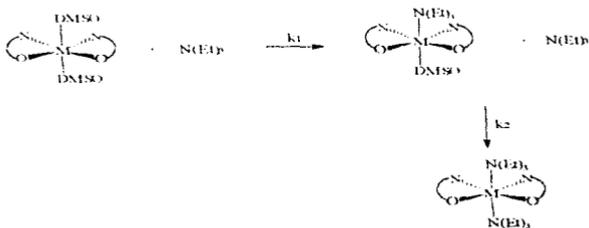


Figura (34) Mecanismo de reacción propuesto de la reacción de sustitución de ligandos para los compuestos (7, 8, 9 y 10).

Donde M^{2+} puede ser Co^{2+} ó Ni^{2+} y  es el ligante EMizCO en forma de quelato.

En el mecanismo de reacción no se establece que existan dos especies pentacoordinadas estables, pero lo más 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 del tipo:

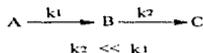
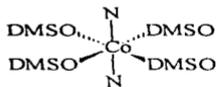
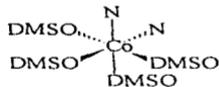


Figura (35) Especies pentacoordinadas propuestas para el mecanismo de sustitución de ligantes de los compuestos (7, 8, 9 y 10).

Los compuestos (5 y 6) cuya geometría en estado sólido es tetraédrica, cambiaron a geometría octaédrica en disolución. Como ya se mencionó anteriormente, se realizaron estudios de conductividad eléctrica en estos compuestos para saber cualitativamente si los Cl^- que están dentro de la esfera de coordinación son desplazados por el disolvente DMSO. Se encontró que la conductividad eléctrica correspondía a un electrolito tipo 1:2 lo que indica que los cloruros sí son desplazados de la esfera de coordinación por el disolvente. En disolución se pueden tener dos posibles isómeros:



Isómero Trans



Isómero cis

El ligante EMizCO sigue coordinado monodentadamente.

Por lo que para estos compuestos se propone el siguiente mecanismo de reacción de sustitución de ligantes:

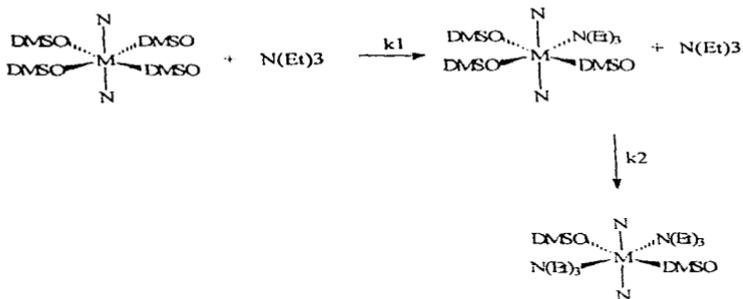


Figura (36) Mecanismo de reacción propuesto de la reacción de sustitución de ligantes para los compuestos (5 y 6).

4.8.1 Estudios cinéticos.

El objetivo de hacer estudios cinéticos es obtener las velocidades de las reacciones químicas, tomando en cuenta los factores de que dependen éstas. De estos factores, los más importantes son la concentración, temperatura y presión hidrostática. Haciendo un estudio sistemático de los efectos de estos factores sobre las velocidades se pueden obtener conclusiones sobre el mecanismo íntimo por el que se llevan a cabo las reacciones químicas, incluso se pueden proponer estructuras intermedias entre los reactivos y los productos que sólo en algunas ocasiones se han podido llegar a aislar.

Para obtener el mecanismo de reacción se deben realizar varios tipos de experimentos entre los que se encuentran principalmente, la determinación de velocidades de reacción variando el ligante entrante, la temperatura, las concentraciones de reactivos y la naturaleza química del disolvente.

Para la realización de estos estudios cinéticos variando las concentraciones del ligante entrante y variando la temperatura sólo se utilizó el compuesto (10). Para los compuestos (5, 6, 7, 8 y 9) sólo se obtuvieron las constantes de velocidad observadas a una temperatura de 25°C y a una relación de concentraciones 1:10 donde la concentración del compuesto fue de 2×10^{-3} M y la del ligante 2×10^{-2} M. A continuación se muestran los resultados obtenidos de k_{1obs} y k_{2obs} para los compuestos del 5 al 9:

No. comp.	Fórmula mínima	k_{1obs} (s ⁻¹)	k_{2obs} (s ⁻¹)
5	[Co(EMlzCO) ₂ Cl ₂] · 2H ₂ O	8.06 ± 0.28	0.26 ± 0.01
6	[Co(EMlzCO) ₂ Br ₂]	8.19 ± 0.37	0.43 ± 0.02
7	[Co(EMlzCO) ₂ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂	7.04 ± 0.18	0.4 ± 0.01
8	[Ni(EMlzCO) ₂ Cl ₂]	4.10 ± 0.39	0.34 ± 0.02
9	[Ni(EMlzCO) ₂ Br ₂]	3.90 ± 0.17	0.18 ± 0.01

Tabla (16) Constantes de velocidad observadas para los compuestos (5 a 9). Comp (2x10⁻³ M), NEt₃ (2x10⁻² M), T=25°C.

La figura (37) muestra una traza de la reacción de sustitución del compuesto (7) con trietilamina.

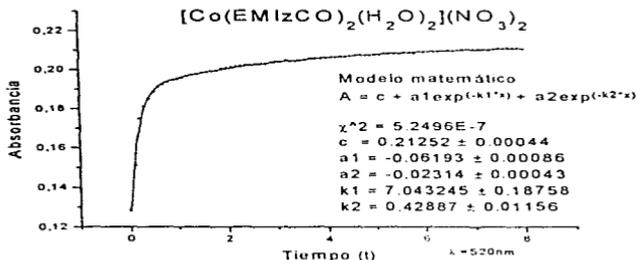


Figura (37) Traza de la reacción de sustitución de ligandos para el compuesto $[\text{Co}(\text{EMizCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ ($2 \times 10^{-3}\text{M}$), en DMSO, con $\text{N}(\text{Et})_3$ ($2 \times 10^{-2}\text{M}$), $T = 25^\circ\text{C}$.

A continuación se exponen los resultados de las constantes de velocidad observadas obtenidas de los estudios cinéticos con el compuesto (10) a las temperaturas y concentraciones estudiadas.

Concentraciones			Temperaturas		
	k_1 obs	k_2 obs	$^\circ\text{C}$	k_1 obs	k_2 obs
1 : 10	2.05 ± 0.12	0.18 ± 0.01	22 ± 0.1	0.05 ± 0.01	1.04 ± 0.05
1 : 12	2.0 ± 0.21	0.19 ± 0.02	25 ± 0.1	0.08 ± 0.02	1.32 ± 0.06
1 : 18	2.20 ± 0.12	0.21 ± 0.01	27 ± 0.1	0.11 ± 0.02	1.59 ± 0.03
1 : 20	2.32 ± 0.16	0.25 ± 0.01	29 ± 0.1	--	2.05 ± 0.07
1 : 25	2.37 ± 0.11	0.27 ± 0.01	31 ± 0.1	0.19 ± 0.01	2.25 ± 0.11

Tabla (17) Constantes de velocidad observadas variando la concentración y la temperatura para el compuesto $[\text{Ni}(\text{EMizCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ ($6 \times 10^{-3}\text{M}$). $T = 25^\circ\text{C}$.

La figura (38) muestra una traza de la reacción de sustitución del compuesto (10) con trietilamina.

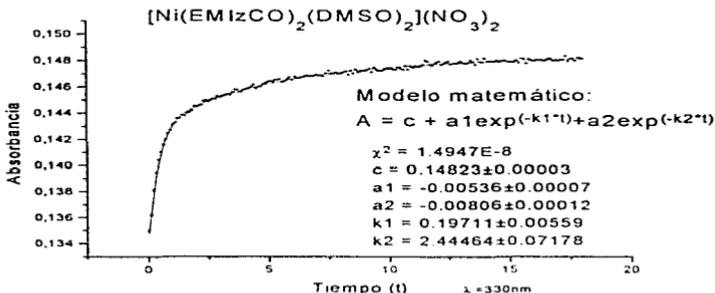
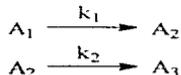


Figura (38) Trazo de la reacción de sustitución de ligandos para el compuesto $[\text{Ni}(\text{EM IzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ ($6 \times 10^{-3}\text{M}$), en DMSO, con $\text{N}(\text{Et})_3$ ($6 \times 10^{-2}\text{M}$), $t = 25^\circ\text{C}$.

Todos los procesos de sustitución corresponden a un esquema de reacción en el que se observan dos reacciones consecutivas irreversibles y se pueden representar bajo el siguiente modelo:



Este mecanismo puede ser descrito por las siguientes expresiones:

$$\frac{d[A_1]}{dt} = -k_1 [A_1] \dots\dots\dots(1)$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1 [A_1] - k_2 [A_2] \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_2 [A_2] \quad \dots\dots\dots(3)$$

La concentración de $[A_3]$ puede ser determinada a partir de la ley de la conservación de la masa:

$$[A_1]_0 = [A_1] + [A_2] + [A_3]$$

Los estudios cinéticos se efectuaron en condiciones de pseudo primer orden y a partir de las expresiones anteriores se llega a la siguiente ecuación obteniéndose que la velocidad de la reacción se comporta bajo el siguiente modelo:²⁸

$$[A_3] = [A_1]_0 \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right]$$

Por lo que los datos experimentales obtenidos para los compuestos (5 al 10) fueron ajustados mediante la siguiente ecuación:

$$A = c + a \exp(-k_1 * t) + a_2 \exp(-k_2 * t)$$

La figura (39) muestra la gráfica que describe la aparición y desaparición de las especies mostradas anteriormente.

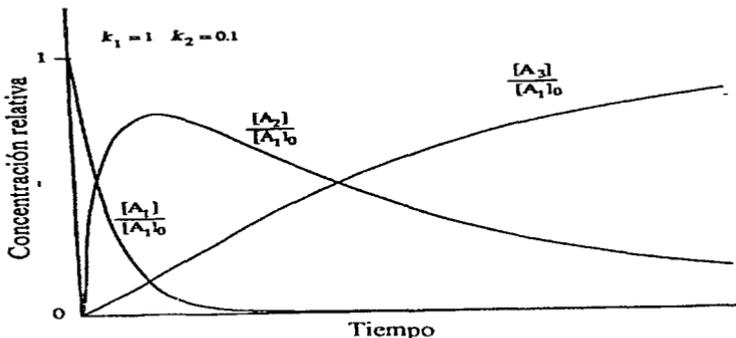


Figura (39) Gráfica del comportamiento de las especies involucradas en reacciones consecutivas de dos pasos.²⁸

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 por el método de integración implementado en el paquete de Origin versión 4.0; después se calculó un promedio de las constantes experimentales para obtener el valor de la k_{obs} . El número de ensayos que se hicieron para cada condición fue entre 15 y 20 veces.

El proceso corresponde a un esquema de reacciones consecutivas de primer orden, en virtud que los experimentos se efectuaron en condiciones de pseudo primer orden. Para obtener el valor de la constante de segundo orden se hace un ajuste lineal con los datos de k_{obs} dado que $vel = k[\text{complejo}][\text{NEt}_3]$ y sabiendo que $k_{obs} = k[\text{NEt}_3]$, se construye una gráfica de k_{obs} en función de la concentración de trietilamina, y se obtiene así la constante de segundo orden.

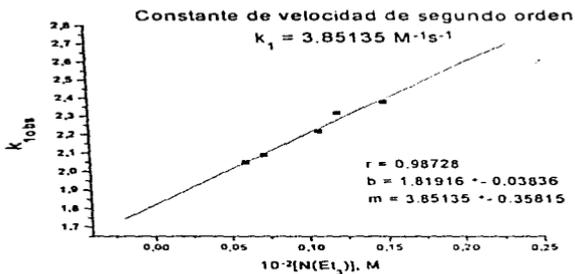


Figura (40) Dependencia de la constante de velocidad de la reacción k_1 de sustitución de trietilamina con $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ [$6 \times 10^{-3} \text{ M}$], en DMSO a $T=25^\circ\text{C}$

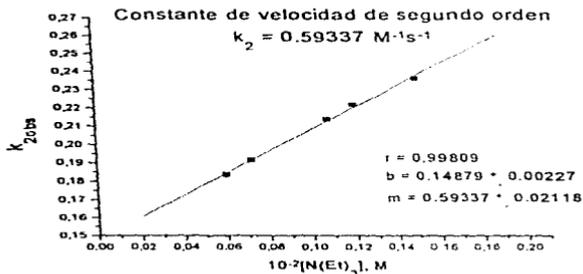


Figura (41) Dependencia de la constante de velocidad k_2 de la reacción de sustitución de trietilamina con $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ [$6 \times 10^{-3} \text{ M}$], a $T=25^\circ\text{C}$.

La ecuación que se utilizó para todas las regresiones lineales fue $A + B \cdot x$ donde $A = b$ (ordenada al origen) y $B = m$ (pendiente).

La constante de segundo orden se obtiene de la pendiente de la gráfica $k_{obs} = k[N(Et)_3]$, y el valor de las constantes de segundo orden k_1 y k_2 para esta reacción de sustitución del compuesto de coordinación $[Ni(EMlzCO)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$ con el ligante trietilamina son $k_1 = 3.85 \pm 0.35 M^{-1}s^{-1}$ y $k_2 = 0.6 \pm 0.02 M^{-1}s^{-1}$

Se obtuvieron las constantes de velocidad de pseudo-primero orden, a diferentes temperaturas para la reacción de sustitución del compuesto de coordinación $[Ni(EMlzCO)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$ con el ligante $N(Et)_3$, la relación de concentraciones fue 1:10 (concentración del compuesto 6×10^{-3} y la de $N(Et)_3$ 6×10^{-2}), los resultados de las constantes de velocidad observadas se presentan en la tabla (17).

De los datos obtenidos se puede observar que a medida que la temperatura aumenta, la constante de velocidad experimental de la reacción de sustitución también aumenta (k_{obs} , 1^{er} orden).

Después se pueden obtener los datos de ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger y ΔH^\ddagger utilizando para esto la ecuación de Eyring, donde

Ecuación de Eyring.

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

donde: R es la constante de los gases.

h es la constante de Planck.

N es el número de Avogadro.

T = 25°C

Por lo que al construir una gráfica $\ln(k/T)$ vs $1/T$, 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 ΔS^\ddagger y ΔH^\ddagger

	ΔH^\ddagger (KJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/mol K)	ΔG^\ddagger (KJ/mol)
k_1	65.3±6.9	-23.7±3.1	72.35±5
k_2	100.5±3	69.73±2.6	79.36±2.8

Tabla (18) Parámetros de activación encontrados variando la temperatura en la reacción de sustitución del compuesto 10 frente a N(Et)₃

El ΔG^\ddagger se obtiene de la relación termodinámica $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$. A continuación se muestran las gráficas donde se observa la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura para k_1 y k_2 .

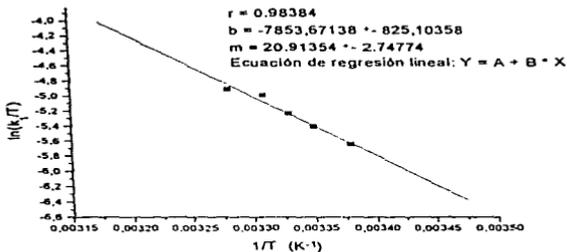


Figura (42) Dependencia de la constante de velocidad con respecto a la temperatura k_1 , utilizando la ecuación de Eyring, para la reacción de $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ con NEt_3 en DMSO.

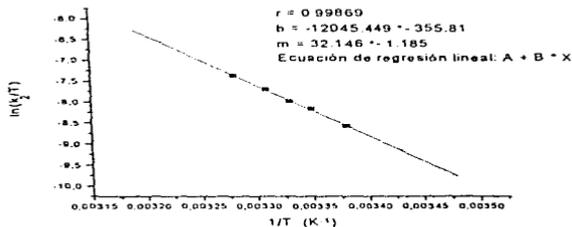


Figura (43) Dependencia de la constante de velocidad con respecto a la temperatura k_2 , utilizando la ecuación de Eyring, para la reacción de $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ con NEt_3 en DMSO.

5. CONCLUSIONES

Los compuestos de coordinación de (1-10) con el ligante EMizCO estabilizan geometrías octaédricas en disolución acuosa y DMSO.

Ninguna de las sustancias amortiguadoras empleadas en este trabajo se coordinan a los iones metálicos. Los cambios espectrales observados indican sin embargo interacción de éstas con los compuestos de coordinación.

Al variar el pH entre 7.0 y 8.0 para las disoluciones de $[\text{Co}(\text{EMizCO})_2 \text{Cl}_2]$ $[\text{Co}(\text{EMizCO})_2 \text{Br}_2]$ $[\text{Co}(\text{EMizCO})_2 (\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{EMizCO})_2 \text{Br}_2]$, $[\text{Ni}(\text{EMizCO})_2 \text{Cl}_2]$ y $[\text{Ni}(\text{EMizCO})_2 (\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ se obtienen diferentes especies, lo que puede deberse a desprotonación del EMizCO coordinado o su hidrólisis.

Para los compuestos de coordinación de Cu^{2+} con EMizCO se observa la presencia de diferentes especies a pH 7.0 y pH 8.0 en disolución acuosa. Para todos los compuestos de cobre ocurre la hidrólisis del EMizCO coordinado, formándose el ácido carboxílico de este ligante.

Los compuestos de coordinación de EMizCO no son estables en solución acuosa; pero sí lo son en DMSO.

En los estudios cinéticos se observa únicamente la sustitución de dos ligantes (del disolvente) pero no del ligante EMizCO por lo que éste permanece coordinado al metal.

La expresión de velocidad para todas las reacciones corresponde a un mecanismo de dos reacciones consecutivas irreversibles.

6. SECCIÓN EXPERIMENTAL**6.1 Estudio de la estabilidad de los compuestos de coordinación con Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} en disolución acuosa.**

Para el estudio de la estabilidad de los compuestos en disolución acuosa se prepararon disoluciones para cada sustancia amortiguadora a cada una de las concentraciones estudiadas (20, 30 y 40mM), fijando la fuerza iónica y el pH de la siguiente manera:

Las soluciones se prepararon de la siguiente manera:

Se pesó la cantidad necesaria de HEPES, tricina y tris para tener las concentraciones requeridas, después se utilizó NaCl (0.15M, 0.21915g.) para fijar la fuerza iónica y para mantener el pH en (7.0 ó 8.0) se empleó NaOH 0.1 N; todo esto es disuelto en agua destilada para preparar un volumen de 250ml. A continuación se pone un ejemplo.

Conc. de HEPES	Cantidad a pesar
20 mM	1.191 g

En la siguiente tabla se muestra un ejemplo de las cantidades que se pesaron para preparar las disoluciones a una concentración de $2 \times 10^{-3}\text{M}$ de los compuestos de coordinación en 10 ml.

Compuesto	Cantidad a pesar
$[\text{Cu}(\text{EMizCO})\text{Cl}_2]$	0.00288 g

6.2 Estudio de estabilidad de los compuestos de coordinación con Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} en DMSO

Para determinar la estabilidad de los compuestos de coordinación en dimetil sulfóxido se hicieron disoluciones de cada uno a una concentración de $6 \cdot 10^{-3}$ M. En la siguiente tabla se pone un ejemplo de la cantidad que se pesó para obtener la concentración deseada.

Compuesto	Cantidad a pesar
$[\text{Cu}(\text{EMlzCO})\text{Cl}_2]$	0.0173 g

Después se obtuvieron sus correspondientes espectros electrónicos haciendo determinaciones a intervalos de tiempo de 10 seg por 5 min.

6.3 Estudios cinéticos en DMSO con los compuestos $[\text{Co}(\text{EMlzCO})_2 \text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{EMlzCO})_2 \text{Br}_2]$, $[\text{Co}(\text{EMlzCO})_2 (\text{H}_2\text{O})_2 (\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2 \text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2 \text{Br}_2]$ y $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2 (\text{H}_2\text{O})_2 (\text{NO}_3)_2]$ con el ligante trietilamina, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$.

Los estudios cinéticos se llevaron a cabo en condiciones de pseudo primer orden, y se midieron frente a reacciones de sustitución de ligantes, en este caso el nucleófilo que se utilizó fue la trietilamina y las condiciones de trabajo utilizadas para los compuestos (5, 6, 7, 8 y 9) fueron: concentración del compuesto de coordinación. $2 \cdot 10^{-3}$ M y del ligante entrante (trietilamina) $2 \cdot 10^{-2}$ M es decir se trabajó a una proporción de 1:10 metal-ligante a 25°C .

Para los estudios cinéticos con el compuesto (10) se hicieron estudios modificando la temperatura para determinar los parámetros de activación, (temperatura utilizada 22, 25, 27, 29 y 31°C) manteniendo constante la relación de concentraciones 1:10 después se realizó el estudio modificando la relación de concentraciones del compuesto con EMlzCO y el nucleófilo trietilamina. (relaciones utilizadas 1:10, 1:15,

1:18, 1:20, 1:25); la concentración del compuesto fue 6×10^{-3} M cada ensayo se realizó diez veces, se mantuvo constante la temperatura a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ y se seleccionaron las longitudes de onda a las cuales se registró un mayor cambio en la absorbancia que fueron:

$[\text{Ni}(\text{EMizCO})_2 (\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$: 330, 366, 376, 418, 434, 504nm.

6.4 Determinación de la conductividad eléctrica para el compuesto $[\text{Co}(\text{EMizCO})_2 \text{Cl}_2]$.

Se prepararon soluciones 1×10^{-3} M para cada uno de los compuestos siguientes:

Compuesto	Cantidad a pesar (mg)	Conductividad eléctrica ($\mu\text{s}/\text{cm}$)
DMSO	—	3.1
$[\text{Co}(\text{EMizCO})_2 (\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$	4.74	40
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 1:2	1.25	33.5
CoCl_2 1:2	1.3	30.6

En todos los ensayos se mantuvo la temperatura constante $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

El disolvente empleado fue DMSO.

6.5 Reactivos.

Los disolventes utilizados fueron grado analítico:

Etolol (Aldrich)

DMSO (Aldrich)

trietilamina (Aldrich)

HEPES (Sigma).

Tricina (Sigma).

Tris (Aldrich).

6.6 Equipo Instrumental.

- El equipo utilizado en este trabajo experimental fue:
- Para los espectros electrónicos de absorción de los compuestos de coordinación en estado sólido se utilizó un espectrofotómetro Cary 5E y Hewlett Packard HP modelo 8452 de arreglo de diodos.
- Para fijar el pH se empleó un potenciómetro digital marca ORION modelo 720A.
- Para obtener espectros electrónicos en disolución se utilizó un equipo de espectroscopia uv-vis de arreglo de diodos HP Hewlett Packard modelo 8452A para la obtención de espectros electrónicos en disolución.
- La temperatura se mantuvo constante mediante un baño termostático recircular Neslab Endocal RTE-110
- Las celdas utilizadas fueron de cuarzo QS de 1cm de trayectoria óptica N930-2703.
- El equipo para el estudio cinético fue el equipo de uv-vis de arreglo de diodos HP Hewlett Packard modelo 8452 A acoplado a un aparato de mezclado rápido marca HI-TECH SCIENTIFIC SFA-II Rapid Kinetics Accessory
- Equipo de análisis elemental para C,H,N,S en un instrumento EA 1108 Fisons.
- Equipo de espectroscopia infrarroja en la región media en un espectrofotómetro Nicolet 740 FT-IR en pastillas de KBr.

- Por último todas las constantes se obtuvieron del ajuste de los datos experimentales de absorbancia, en función del tiempo, mediante el programa de *PC Origin* versión 4.0, y los cálculos de análisis elemental se hicieron con el programa *Soft Shell Molecular Mass Calculator 1.7*.
- Conductivity salinity meter. Marca Orión. Modelo 140.

7. LISTA DE FIGURAS

1. Estructura del imidazol.
2. Estructura del EMIZCO.
- 3 y 4. Estructura de frente y perfil del EMIZCO por rayos X.
5. Formas tautoméricas del EMIZCO.
6. Esquema de reacción del EMIZCO con sales de cobre.
7. Estructura de rayos X del compuesto $[\text{Cu}(\text{EMIZCO})\text{Cl}_2]$.
8. Estructura de red cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{EMIZCO})\text{Cl}_2]$.
9. Estructura de rayos X del compuesto $[\text{Cu}(\text{EMIZCO})_2\text{Cl}_2]$.
10. Formas canónicas del dimetilsulfóxido.
11. Espectro electrónico de absorción (Reflectancia difusa) de $[\text{Co}(\text{EMIZCO})_2\text{Cl}_2]$.
12. Espectro electrónico de absorción (Reflectancia difusa) para el compuesto de $[\text{Co}(\text{EMIZCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$.
13. Espectro uv-vis en disolución para el compuesto $[\text{Co}(\text{EMIZCO})_2\text{Cl}_2]$.
14. Espectro electrónico de absorción (Reflectancia Difusa) para el $[\text{Ni}(\text{EMIZCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$.
15. Espectro uv-vis en disolución para el compuesto $[\text{Ni}(\text{EMIZCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$.
16. Regiones de absorción para las diferentes geometrías que pueden estabilizar los compuestos de cobre(II).
17. Estructura de rayos X del compuesto $[\text{Cu}(\text{EMIZCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$.
18. Espectro de reflectancia difusa para el compuesto $[\text{Cu}(\text{EMIZCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$.
19. Espectro uv-vis de $[\text{Cu}(\text{EMIZCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$.
20. Espectro de absorción uv-vis del compuesto $[\text{Co}(\text{EMIZCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ a diferentes concentraciones de la sustancia amortiguadora.
21. Espectro de absorción uv-vis del compuesto $[\text{Ni}(\text{EMIZCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ a diferentes concentraciones de la sustancia amortiguadora.
22. Espectro de absorción uv-vis del compuesto $[\text{Cu}(\text{EMIZCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ a diferentes concentraciones de la sustancia amortiguadora.

23. Espectro de absorción uv-vis del compuesto $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ con diferente sustancia amortiguadora.
24. Espectro de absorción uv-vis del compuesto $[\text{Cu}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ con diferente sustancia amortiguadora.
25. Espectros uv-vis de $[\text{Co}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ a diferentes valores de pH.
26. Espectro uv-vis de $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ a diferentes valores de pH.
27. Posible mecanismo de reacción para la hidrólisis del EMlzCO.
28. Espectro de IR para el EMlzCO.
29. Espectro de IR para el compuesto $[\text{Cu}(\text{EMlzCO})_2\text{Cl}_2]$.
30. Espectro de IR para el compuesto $[\text{Cu}(\text{EMlzCO})_2\text{Cl}_2]$ con tricina 20mM.
31. Espectro de IR para el compuesto $[\text{Cu}(\text{EMlzCO})_2\text{Cl}_2]$ con tris 20mM.
32. Espectro uv-vis de $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ en DMSO.
33. Espectro de $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ con trietilamina a diferentes tiempos.
34. Mecanismo de reacción propuesto de la reacción de sustitución de ligantes para los compuestos (7, 8, 9 y 10).
35. Especies pentacoordinadas propuestas para el mecanismo de sustitución de ligantes de los compuestos (7, 8, 9 y 10).
36. Mecanismo de reacción propuesto de la reacción de sustitución de ligantes para los compuestos (5 y 6).
37. Traza de la reacción de sustitución de ligantes para el compuesto $[\text{Co}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$.
38. Traza de la reacción de sustitución de ligantes para el compuesto $[\text{Ni}(\text{EMlzCO})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$.
39. Gráfica del comportamiento de las especies involucradas en reacciones consecutivas de dos pasos.
40. Dependencia de la constante de velocidad k_1 de la reacción de sustitución de $\text{N}(\text{Et})_3$ con el compuesto 10.
41. Dependencia de la constante de velocidad k_2 de la reacción de sustitución de $\text{N}(\text{Et})_3$ con el compuesto 10.

42. Dependencia de la constante de velocidad k_1 con respecto a la temperatura utilizando la ecuación de Eyring.
43. Dependencia de la constante de velocidad k_2 con respecto a la temperatura utilizando la ecuación de Eyring.

8. LISTA DE TABLAS

1. Características mecanísticas para las reacciones de sustitución de ligantes.
2. Efecto del campo cristalino para campos, octaédricos débiles y fuertes.
3. Diferencias entre H_2O y DMSO
4. Tipo de coordinación y geometría de los compuestos estudiados.
5. Transiciones permitidas para el ion metálico $Co^{2+} d^7$ para campo débil.
6. Longitudes de onda máximas para compuestos de Co^{2+} .
7. Transiciones permitidas para el ion metálico $Ni^{2+} d^8$.
8. Longitudes de onda máximas para compuestos de Ni^{2+}
9. Transiciones permitidas para $Cu^{2+} d^9$.
10. Posición de los máximos de absorción encontrados para los compuestos con Cu^{2+} .
11. Asignaciones comunes a todos los espectros de Ir mostrados.
12. Resultados obtenidos experimentalmente y calculados del análisis elemental del sólido aislado.
13. Resumen de datos espectroscópicos para los compuestos con Co^{2+} y Ni^{2+} .
14. Longitudes de onda escogidas para los estudios cinéticos de los compuestos 5 a 9.
15. Longitudes de onda escogidas para realizar las cinéticas con el compuesto 10.
16. Constantes de velocidad observadas para los compuestos (5 a 9).
17. Constantes de velocidad observadas variando la concentración y la temperatura para el compuesto (10).
18. Parámetros de activación encontrados variando la temperatura en la reacción de sustitución del compuesto (10) frente a $N(Et)_3$

9. REFERENCIAS

- 1) G.A Goodman. Las bases farmacológicas de la terapéutica 7ª Edición Médica Panamericana. México (1986).
- 2) S. Castillo Acosta, Tesis de Licenciatura, ENEP-Zaragoza, UNAM, 1994.
- 3) L.C. Daudse (1979). Systemfungiz. Int. Symp. p137-143
- 4) J. Montes Ayala Comunicación personal.
- 5) N. Barba-Behrens, J. Montes-Ayala and M.J. Rosales- Hoz. Memorias del VII Simposio de estudiantes de posgrado en química Fernando Romo 28 y 29 de sep. 1994. Pág. 260-265.
- 6) N. Barba-Behrens, J. Montes-Ayala and M.J. Rosales- Hoz. Memories of Abstracts for the Sixth International Conference on Bioinorganic Chemistry Journal of Inorganic Biochemistry. Pág 66.
- 7) A. E. Ceniceros Gómez, Estudio de la estabilidad de los compuestos de coordinación con el ligante 2-Guanidinobencimidazol 1995.
- 8) G. W. Everett y R. H. Holm, (1968), *Inorg. Chem.*, **7**, 776.
- 9) L.H. Pignolet, D. Foster y W. DeW. Horrocks, Jr.,(1968) *Inorg. Chem.*, **7**, 828
- 10) W.Libus y Y.Uruska, (1966) *Inorg. Chem.*, **5**, 256.
- 11) M. Schumann y H. Elias, (1985), *Inorg. Chem.*, **24**, 3187.

- 12) L. Thompson, B. Ramaswamy, E. Seymour, *Can. J. Chem.* 55,878, (1977)
- 13) M. L. Tobe, *Inorganic Reaction Mechanisms.*, Camelot Press Ltd, southampton, 1972
- 14) W. Kruse y D. Thusius, (1968), *Inorg. Chem.* , 7, 464.
- 15) H. Wendt, (1969), *Inorg. Chem.*, 8, 1527.
- 16) T.J. Swift y R.E. Connick, (1962), *J. Chem. Phys.*, 37, 307.
- 17) R. G. Wilkins, *The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1974.
- 18) R. Th. Morrison, R. N Boyd., *Química Orgánica*, Quinta Edición , Addison-Wesley Iberoamericana (1987).
- 19) V.S. Sherma y D.L. Leussing, (1972), *Inorg. Chem.*; 11, 138
- 20) R. B. Jordan, *Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems*,(1991).
- 21) R.G.Pearson y D.A. Sweigart (1970) *Inorg. Chem.*, 9, 1167
- 22) J.E. Huheey., *Química Inorgánica, Principios de estructura y reactividad.*, segunda edición, Harla,1981
- 23) A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Science Publishers, 1984.

- 24) Catálogo Sigma 1997 Reactivos y productos bioquímicos para investigación en ciencias de la vida. Pág 1788. No. Catálogo H7523.
- 25) Catálogo Sigma 1997 Reactivos y productos bioquímicos para investigación en ciencias de la vida. Pág 1791. No. Catálogo F5631.
- 26) Catálogo Aldrich Manual de Productos químicos finos 1996-1997. Pág 1507. No. Catálogo 15,456-3.
- 27) G. Wellan, W. Mendelson, B. Lamb, E. L. Anderson, E. C. Berkoff & C. Ladd. *Synthesis*. 4,356 (1984).
- 28) J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase *Chemical Kinetics and Dynamics* 1989 Ed. Prentice Hall.