

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

87-008947

UES BIBLIOTECA CENTRAL
INVENTARIO: 10120457



“ APLICACION DE METODOS ESPECTROFOTOMETRICOS

LA IDENTIFICACION E ISOMERIZACION DE LOS COMPLEJOS INORGANICOS,

COLORURO DE NITRITO PENTAMIN COBALTO (III)

Y COLORURO DE NITRO PENTAMIN COBALTO (III).”

TRABAJO DE GRADUACION PRESENTADO POR:

JOSE ARMANDO SOLORZANO FIGUEROA

PARA OPTAR AL TITULO DE:
LICENCIADO EN QUIMICA

NOVIEMBRE DE 1985

SAN SALVADOR, EL SALVADOR CENTRO AMERICA



T
546.623
5689a

EJ-1

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

R E C T O R

DOCTOR MIGUEL ANGEL PARADA

SECRETARIO

DOCTORA ANA GLORIA CASTANEDA PADILLA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

D E C A N O

DOCTORA AMELIA RODRIGUEZ DE CORTES

SECRETARIO

DOCTORA AMINTA ACEITUND DE KAFIE

A S E S O R

LICENCIADA ROSA LILA GIRON JOYA

JURADO CALIFICADOR

LICENCIADO JULIO ERNESTO BOLAÑOS

LICENCIADO CARLOS ROLANDO VELASQUEZ

LICENCIADO RAFAEL MARTINEZ GUEVARA

D E D I C A T O R I A

- A DIOS TODOPODEROSO : Por haberme permitido, alcanzar la me
ta propuesta.
- A LA MEMORIA DE MI MADRE : ROSA FIGUEROA DE SOLORZANO
Quien con sus sacrificios hizo posible
este triunfo, del que también partici-
pa en las alturas.
- EN RECUERDO DE MI HERMANO : SALVADOR ANTONIO SOLORZANO
Hombre noble, víctima inocente de la -
convulsión que abate a mi amada patria.
- A MI ESPOSA : GLORIA MARGARITA CARREÑO DE SOLORZANO
Por el amor, y comprensión con que me -
alimenta.
- A MIS HIJOS : LORENA PATRICIA Y RODRIGO ARMANDO
Que son la alegría y motivación de mis-
esfuerzos.
- A MI PADRE Y HERMANOS : Con quienes hemos compartido, las satis-
facciones y sinsabores que nos ha dado-
la vida.
- A MIS FAMILIARES Y AMIGOS : Con cariño.

A G R A D E C I M I E N T O

A LA LICENCIADA ROSA LILA GIRON JOYA

POR SU ENORME COLABORACION, COMO ASESORA DEL TRABAJO REALIZADO.

AL JURADO CALIFICADOR

LICENCIADO JULIO ERNESTO BOLAÑOS, LICENCIADO CARLOS ROLANDO VELAS-
QUEZ Y LICENCIADO RAFAEL MARTINEZ GUEVARA.

POR EL INTERES MOSTRADO EN LA REVISION DE ESTE TRABAJO.

A LA LICENCIADA ANA ILMA MARTINEZ

POR SU VALIDA Y DESINTERESADA CONTRIBUCION AL DESARROLLO DE ESTA
INVESTIGACION.

A TODAS AQUELLAS PERSONAS QUE EN UNA U OTRA FORMA CONTRIBUYERON -
AL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO.

I N D I C E

PAGINA

R E S U M E N

CAPITULO UNO

COMPUESTOS DE COORDINACION Y TEORIAS DEL
ENLACE COORDINADO.

I.1	INTRODUCCION.	3
I.2	TEORIA DE COORDINACION DE WERNER.	5
I.3	TEORIA DEL ENLACE COORDINADO.	8
I.3.1	Teoría de Enlace-Valencia.	11
I.3.2	Teoría del Campo Cristal.	14
I.3.3	Teoría de Orbitales Moleculares.	20

CAPITULO DOS

ISOMERIA EN COMPUESTOS DE COORDINACION

II.1	INTRODUCCION.	25
II.2	TIPOS DE ISOMERIA.	26

I N D I C E

		PAGINA
II.3	ISOMEROS DE LIGADURA.	27
II.4	LOS ISOMEROS NITRO-NITRITO PENTA MIN COBALTO (III).	28
II.4.1	Análisis según la teoría de Enlace-Valencia.	28
II.4.2	Análisis según la Teoría del Campo Ligando.	32
II.4.3	Análisis según la Teoría de Orbitales Moleculares.	35

CAPITULO TRES

PARTE EXPERIMENTAL.

III.1	INTRODUCCION.	39
III.2	SINTESIS DE COMPLEJOS INORGANICOS	39
III.2.1	Síntesis de Cloruro de Hexamin Cobalto (III).	41
III.2.2	Síntesis de Nitrato de Hexamin Cobalto (III).	43

I N D I C E

		PAGINA
III.2.3	Síntesis de Trinitro triamin Cobalto (III).	43
III.2.4	Síntesis de Hexanitro Cobalto (III) de Sodio.	45
III.2.5	Síntesis de Nitrato de Carbona <u>t</u> o tetramin Cobalto (III).	46
III.2.6	Síntesis de Cloruro de Cloro - pentamin Cobalto (III).	47
III.2.7	Síntesis de Cloruro de Nitro-pentamin Cobalto (III)	48
III.2.8	Síntesis de Cloruro de Nitri-topentamin Cobalto (III).	49
III.3	PREPARACION DE MUESTRAS.	50
III.4	DETERMINACION DE ESPECTROS.	51
III.4.1	Espectros Infrarojos.	51

I N D I C E

		PAGINA
III.4.2	Espectros en la Región Visible.	51

CAPITULO CUATRO

INTERPRETACION DE RESULTADOS Y MECANISMO.

IV.1	ESPECTROS INFRARROJOS DE LOS - COMPUESTOS DE COORDINACION.	67
IV.2	LAS BANDAS CARACTERISTICAS DEL GRUPO AMINO EN LOS COM PUESTOS DE COORDINACION.	68
IV.2.1	El estiramiento Nitrógeno- Hidrógeno en los compuestos de Coordinación.	70
IV.2.2	Las deformaciones vibracio- náles del Grupo Amino.	72

I N D I C E

		PAGINA
IV.3	INTERPRETACION DE LOS ESPECTROS DE LOS ISOMEROS CLORURO DE NITRO Y CLORURO DE NITRITO PENTAMIN COBALTO (III).	73
IV.4	CONVERSION DEL ISOMERO NITRITO A LA FORMA NITRO.	76
IV.5	MECANISMO DE LA OBTENCION DEL NITRITO ISOMERO Y SU TRANSFORMACION ISOISOMERICA.	78

CAPITULO CINCO

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

V.1	C O N C L U S I O N E S	82
V.2	R E C O M E N D A C I O N E S	85
V.3	B I B L I O G R A F I A	87

R E S U M E N

El presente trabajo tiene como objetivo fundamental comprobar la existencia de los isómeros Cloruro de nitrito pentamin cobalto - (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ y Cloruro de nitro pentamin cobalto - (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ que constituyen un caso particular de la isomería de enlace de complejos inorgánicos. Del mismo modo - se pretende encontrar evidencias incuestionables acerca de la inestabilidad del isómero NITRITO y su transformación por envejecimiento, tanto en sólido como en solución, hacia el isómero NITRO, teóricamente más estable.

Para conseguir ese objetivo se ha procedido a la síntesis de los complejos señalados, y la de otros que se han ocupado como referencia en el estudio realizado.

Se han establecido los espectros infrarojo de los complejos sintetizados procediéndose luego al análisis de los mismos para poder determinar de manera inequívoca la identidad de los isómeros en cuestión. Ya establecida espectroscópicamente la identidad del isómero NITRITO PENTAMIN COBALTO (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$, se ha sometido a análisis infrarojo sucesivos, una muestra sólida a fin de determinar mediante el apareamiento y desapareamiento de bandas características, su transformación por envejecimiento al isómero NITRO PENTAMIN COBALTO (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$.

A manera de comprobación, también se ha seguido la transformación isomérica en la región visible, para lo cual se han tomado espectros sucesivos en la región 600-400 $m\mu$, a una solución acuosa 5×10^{-3} M del isómero NITRITO que se ha dejado envejecer, teniendo referencia el espectro corrido en la misma región para el NITRO isómero obtenido por síntesis.

Los resultados obtenidos, claramente indican que puede establecerse la identidad de los dos isómeros mediante espectros infrarojo. Además puede comprobarse la transformación del isómero NITRITO a la forma NITRO, la cual ocurre en el estado sólido, lo mismo que en solución acuosa.

Finalmente se hace una discusión del mecanismo propuesto para la transformación isomérica verificada.

El estudio ha sido completado, revisando algunos aspectos fundamentales referentes a los compuestos de coordinación, a fin de darle el marco teórico necesario para la mejor integración del presente trabajo.

C A P I T U L O U N O

COMPUESTOS DE COORDINACION Y TEORIAS DEL ENLACE COORDINADO

I.1 INTRODUCCION

Dentro del desarrollo de la química, ningún aspecto ha sido tan relevante en las últimas décadas como el de la Química de Coordinación aplicada particularmente a los complejos de los metales de transición. Ha habido progreso, tanto en el campo de la experimentación como en los aspectos teóricos, particularmente en lo referente a la estructura y a la naturaleza de los enlaces de estos compuestos.

Los complejos han ido jugando papeles cada vez más importantes en la industria y en la medicina, de manera que se han convertido en algo importante para la vida contemporánea.

Los complejos como la hemoglobina, vitamina B₁₂, clorofila, etc. tienen una función biológica tal que debe motivarnos conocer más a fondo este tipo de compuestos.

Se llama Compuestos de Coordinación a aquellos agregados más o menos estables en los cuales un átomo o ión, generalmente metálico, se encuentra formando enlaces coordinados con un número determinado de moléculas o iones que aportan los pares electrónicos necesarios. Este conjunto puede ser neutro, catiónico o aniónico, según resulte de la suma de cargas de todas las especies enlazadas y se le conoce como la ESFERA DE COORDINACION, la cual se acostumbra representar en ce -

rrándola entre corchetes.

A las especies electrón donantes se les conoce como LIGANDOS y el número total de enlaces así formados determina el NUMERO DE COORDINACION.

Un ejemplo típico los constituye el complejo Sulfato de dicloro-diamin platino (IV), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{SO}_4$, en el cual podemos distinguir los siguientes componentes :

- a) Esfera de coordinación : $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^2$
- b) Ión metálico central: Pt (IV).
- c) Ligandos monodentados : dos grupos NH_3 y dos aniones Cl^- .
- d) Número de enlaces coordinados : 4 (Número de coordinación).

Otros nombres usados para estos compuestos son; Complejos de Werner, Complejos de Coordinación o simplemente Complejos.

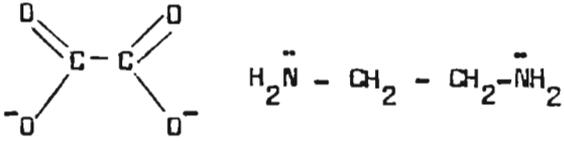
El nombre de complejos, con el cual se les sigue conociendo, les viene por razones históricas, ya que por muchos años, la estructura de estos compuestos representó mucha dificultad para su comprensión. En la actualidad el problema se ha resuelto, existiendo teorías que explican razonablemente su estructura y comportamiento.

Existen complejos con números de coordinación que varían entre 2 y 12, sin embargo son mucho más frecuentemente usados y estudiados los complejos con número de coordinación 4 ó 6.

Los ligandos pueden individualmente formar uno o más enlaces coordinados con el átomo central. Aquellos que forman solo un enlace coordinado se conocen como MONODENTADOS y son los más abundantes; mientras que los que forman dos, tres, cuatro o más enlaces se conocen como bidentados, tridentados, tetradentados, etc.

Ejemplos. :

Ligandos monodentados : NH_3 , H_2O , F^- , OH^- , NO_2^-

Ligandos bidentados :  $\text{H}_2\ddot{\text{N}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \ddot{\text{N}}\text{H}_2$
ión oxalato etilendiamina

El comportamiento químico de los compuestos de coordinación - está determinado por la configuración electrónica del ión central, las propiedades donantes yceptoras de los ligandos y la naturaleza del enlace entre el ligando y el ión central.

I.2 TEORIA DE COORDINACION DE WERNER.

Los primeros estudios sobre los complejos inorgánicos no fueron, sino una serie de intentos por explicar la estructura de los hidratos, sales dobles y metal amino compuestos.

Esos compuestos fueron clasificados como moleculares o de adición debido a que estaban formados por la unión de 2 ó más moléculas - saturadas y aparentemente estables.

Las primeras teorías y explicaciones ofrecidas por Graham, Claus- y Jörgensen no fueron satisfactorias, siendo Werner en 1893, el primero en establecer una teoría que respondiera acertadamente a los resultados obtenidos en el laboratorio.

El problema consistía en interpretar como, elementos que tenían - su valencia satisfecha podían reaccionar para formar compuestos - más "complejos".

Para su estudio, Werner se basó en resultados experimentales.

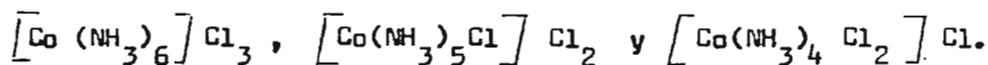
Cuatro amino-complejos de cobalto (III) habían sido descubiertos:

1. $\text{Co Cl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ amarillo.
2. $\text{Co Cl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ púrpura.
3. $\text{Co Cl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ verde.
4. $\text{Co Cl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ violeta.

Werner⁽¹¹⁾ puede establecer mediante reacciones de precipitación y medidas de conductividad que en esta serie de compuestos, el - cobalto exhibe un número de coordinación constante de seis y que cuando se remueven las moléculas de amoníaco, son sustituidos -

por iones cloruro que forman enlaces covalentes con el cobalto.

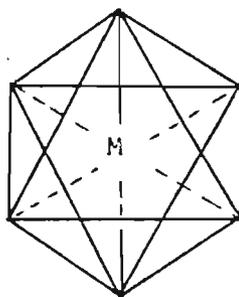
Entonces formuló estas sales así :



Como consecuencia de lo anterior, Werner⁽⁵⁾ postuló que "aún cuando a juzgar por el número de valencia, el poder de combinación de ciertos átomos está agotado, ellos todavía poseen en la mayoría de casos la posibilidad de participar en la formación de moléculas complejas con la formación de enlaces atómicos bien definidos. La posibilidad de esta acción indicará que además de los enlaces de afinidad de esta acción indicará que además de los enlaces de afinidad conocidos como valencias principales, todavía pueden darse otros enlaces en los átomos mediante valencias secundarias."

Un segundo postulado de Werner establece que los enlaces con los ligandos están fijos en el espacio y que por tanto debe aplicarse principios estructurales a los compuestos de coordinación.

En este sentido Werner trabajó determinando los isómeros de muchos complejos y de ese modo pudo establecer que para un complejo hexacoordinado del tipo $\left[\text{Co} (\text{NH}_3)_4 \text{Cl}_2 \right]^+$, los ligandos están situados simétricamente en una estructura espacial octaédrica, con el ión Co (III) ocupando el centro de la estructura;



M = Metal (Co^{3+})

FIG. 1 ESTRUCTURA ESPACIAL DE LOS COMPLEJOS OCTAEDRICOS SE
GUN WERNER.

Del mismo modo, Werner pudo establecer como correcta la estructura cuadrada - planar para los complejos de paladio y platino.

I.3 TEORIA DEL ENLACE COORDINADO.

En los últimos 50 años han surgido tres teorías que desde diferentes enfoques han tratado de explicar la naturaleza del enlace y a la vez las características observadas en los distintos tipos de complejos. Estas teorías son, la teoría de ENLACE - VALENCIA, teoría del CAMPO CRISTAL y teoría de ORBITALES MOLECULARES.

La más simple de ellas es la teoría del enlace de valencia - propuesta por Linus Pauling que considera que existe deslocalización de los electrones entre los dos átomos que forman el enlace, y la posibilidad de estructuras resonantes.

La teoría de orbitales moleculares considera que los electrones se encuentran deslocalizados en los límites de toda la molécula. La teoría del campo cristal es de naturaleza electrostática, es decir considera tanto al metal y a los ligandos como cargas puntuales en tre las que ejercen fuerzas de atracción y de repulsión de manera tal que excluye la posibilidad de la deslocalización electrónica.

Para las tres teorías, el punto de partida es el conocimiento de los orbitales del átomo central antes de que ocurra cualquier perturbación por los ligandos, pero difieren en la forma en que consi deran la aproximación de los ligandos hacia el átomo central y la forma como éstos afectan los orbitales del mismo.

En la figura 2 se representan los contornos de los orbitales del átomo central sujetos a formar enlaces coordinados con los ligandos.

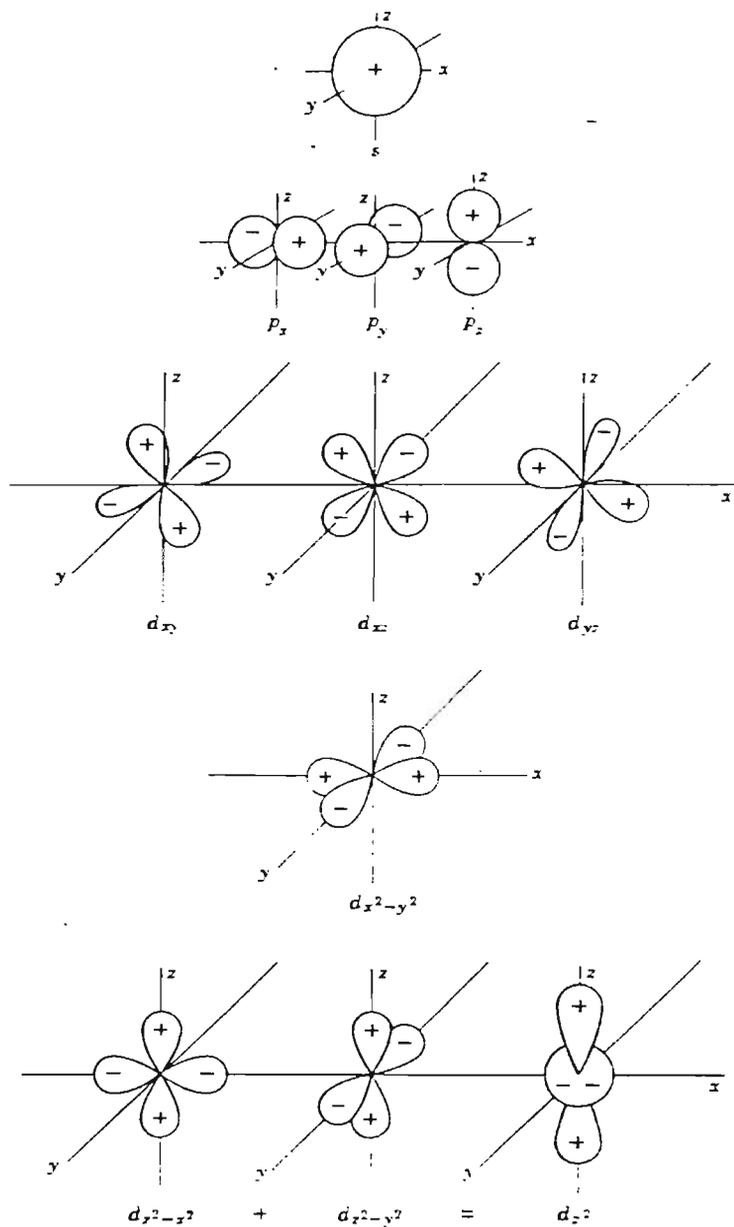


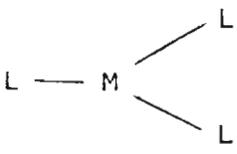
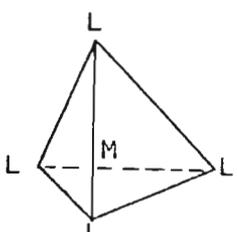
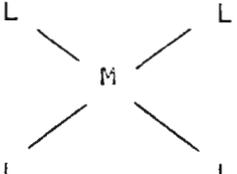
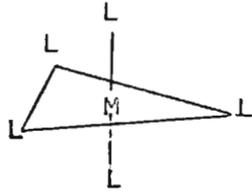
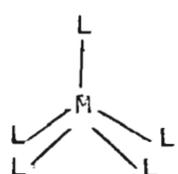
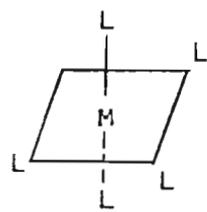
Fig 2. Orbitales del Atomo Central que pueden formar enlaces Coordinados con los ligandos.

I.3.1 TEORIA DE ENLAGE VALENCIA

El creador de esta teoría es el químico Linus Pauling⁽¹⁵⁾ y se fundamenta en la necesaria disponibilidad de orbitales vacíos en el átomo central que deben traslaparse con un número igual de orbitales llenos de los grupos ligandos para que ocurra la formación de un número determinado de enlaces covalentes coordinados que estará determinado por la carga del ión central.

A fin de conseguir el máximo traslape, los orbitales atómicos puros del átomo o ión central deben hibridizarse⁽⁷⁾, resultando así en un número de orbitales híbridos equivalentes en forma y energía, con propiedades direccionales definidas. Así cada número de coordinación está asociado a una o varias hibridizaciones características, que determinan una o varias estructuras espaciales características.

El cuadro 1 representa las hibridizaciones más comunes, - los orbitales atómicos usados en cada caso, así como la estructura espacial característica.

HIBRIDIZACION	ORBITALES OCUPADOS	ESTRUCTURA	NOMBRE
sp	s, p	$L - M - L$	Líneal
sp^2	s, p_x, p_y, p_z		Trigonal plana.
sp^3	s, p_x, p_y, p_z		Tetraédrica.
dsp^2	$d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y$		Cuadrada planar.
dsp^3	d_z^2, s, p_x, p_y, p_z		Bipirámide trigonal.
dsp^3	$d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y, p_z$		Pirámide cuadrada.
d^2sp^3	$d_{x^2-y^2}, d_z^2, s, p_x, p_y, p_z$		Octaédrica

CUADRO 1. NOTACION DE ENLACE VALENCIA Y ESTRUCTURAS HIBRIDAS.

Para el número de coordinación 6, la estructura espacial apropiada es la octaédrica, resultante de la hibridización d^2sp^3 o sp^3d^2 .

Los orbitales utilizados en la hibridización son los s, px, py, pz, dx^2-y^2 , dz^2 . Los orbitales dxy, dxz y dyz no pueden ocuparse para la hibridización por no presentar la simetría necesaria; por lo tanto, esos orbitales no son apropiados para la formación de enlaces debido a que se encuentran rotados 45° respecto de los orbitales p o d convenientemente situados (con igual simetría), de los ligandos.

La coordinación 4 presenta dos hibridizaciones características, cada una de las cuales tiene su forma espacial correspondiente.

En la hibridización (que es cuadrado-planar) dsp^2 participan los orbitales dx^2-y^2 , s, px, py del átomo central, dejando que los orbitales pz y dz^2 se proyecten hacia arriba y abajo del plano. Además los orbitales dxz, dyz y dxy quedan en condición adecuada para la formación de enlaces π .

La hibridización sp^3 es tetraédrica, utiliza los orbitales s y p. En este caso, no hay orbitales d en condición de formar enlaces π .

La gran virtud de esta teoría, ha sido su capacidad para presentar un modelo conveniente de los enlaces entre los átomos, basándose en un grupo de reglas sencillas. Sin embargo, algunas de sus desventajas vale mencionarlas :

1. Sus explicaciones son meramente cualitativas.
2. No es capaz de predecir el comportamiento magnético más allá de especificar el número de electrones desapareados.
3. Recurre a explicaciones artificiales tales como : orbital interno, orbital externo, promoción de electrones.
4. Ignora la posibilidad de los estados excitados, o que los niveles de energía del metal complejado pueden ser diferentes a los del ión libre, y como consecuencia no puede interpretar o predecir los espectros.

I.3.2 TEORIA DEL CAMPO CRISTAL. (T.C.C.)

El rasgo más importante de esta teoría es que considera que el átomo central y los ligandos se comportan como especies cargadas y que los enlaces constituidos son de naturaleza iónica. Esta descripción del enlace es completamente irreal y constituye la principal deficiencia de esta teoría, sin embargo el tratamiento numérico de algunos aspectos de la estructura electrónica y su interpretación de los espectros de los complejos son muy satisfactorios.

La modificación de esta teoría para permitir el efecto covalente sobre los enlaces, la convierte en una aproximación más útil que se conoce como la Teoría del Campo Ligando.

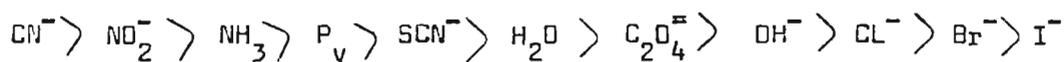
Según la T.C., la interacción de los orbitales d del metal con los campos eléctricos de los ligandos origina el efecto del

campo cristal de modo que los orbitales d metálicos van a ser afectados selectivamente según la orientación espacial y el tipo de complejo que vaya a formarse. Como consecuencia los orbitales d originalmente degenerados (igual energía), se dividen en dos grupos - con diferentes energías.

El valor de esa diferencia energética depende directamente de la fuerza relativa de los ligandos, la cual está determinada esencialmente por tres factores :

1. El grado de polarizabilidad del ligando.
2. El tamaño del ligando.
3. La capacidad del ligando para formar enlaces dobles.

La serie espectroquímica⁽⁶⁾ refleja esas características estableciendo el siguiente orden :



Para la formación de complejos octaédricos se considera que los seis grupos ligando se acercan al átomo central, siguiendo las coordenadas x, y, z debido a lo cual, los orbitales $dx^2 - y^2$ y dz^2 que se encuentran en la misma dirección experimentan fuerzas repulsivas que originan un aumento de energía mientras que los orbitales dxy , dxz , dyz sufren una disminución energética equivalente para compensar el incremento ocurrido en los primeros.

Ahora los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} también conocidos como orbitales T_{2g} poseen menor energía que los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} conocidos como E_g y esa diferencia de energía corresponde al desdoblamiento - producido por el campo cristalino.

La separación energética entre los orbitales t_{2g} y e_g se mide generalmente en unidades Dq . El parámetro Dq es una medida de la fuerza del campo de los ligandos; cuanto más fuerte es el campo mayor - es el valor de Dq .

La magnitud del desdoblamiento se ha evaluado arbitrariamente en - $10 Dq$. Algunos autores utilizan los términos ΔE y Δo como - equivalentes de $10 Dq$.

Si suponemos que la energía del campo cristalino es cero, entonces la energía de cada uno de los orbitales E_g estará $6 Dq$ arriba de - cero, mientras que el nivel de energía de cada uno de los tres orbitales T_{2g} estará $4 Dq$ abajo del cero de energía.

Como ejemplo citemos al ión $Fe(III)$, que posee estructura electrónica $3d^5$, y puede formar complejos como $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ y - $[Fe(CN)_6]^{3-}$. En ausencia de ligandos, los cinco orbitales del - ión están degenerados, pero al aproximarse los ligandos en todas - direcciones forman un campo eléctrico esférico que afecta todos los orbitales d incrementando su energía.

Al formarse el complejo octaédrico, los orbitales d pierden su desgeneración dividiéndose en los grupos T_{2g} y E_g según ya se ha expli-

cado. Las moléculas de agua son ligandos débiles, es decir que su campo eléctrico origina solo una pequeña separación energética entre los orbitales T_2 y E_g . Como consecuencia, los cinco electrones d del Fe (III) ocupan los orbitales T_{2g} y E_g sin ninguna preferencia, ya que la energía de separación entre los orbitales T_{2g} y E_g es menor que la necesaria para aparear electrones en los orbitales.⁽⁶⁾

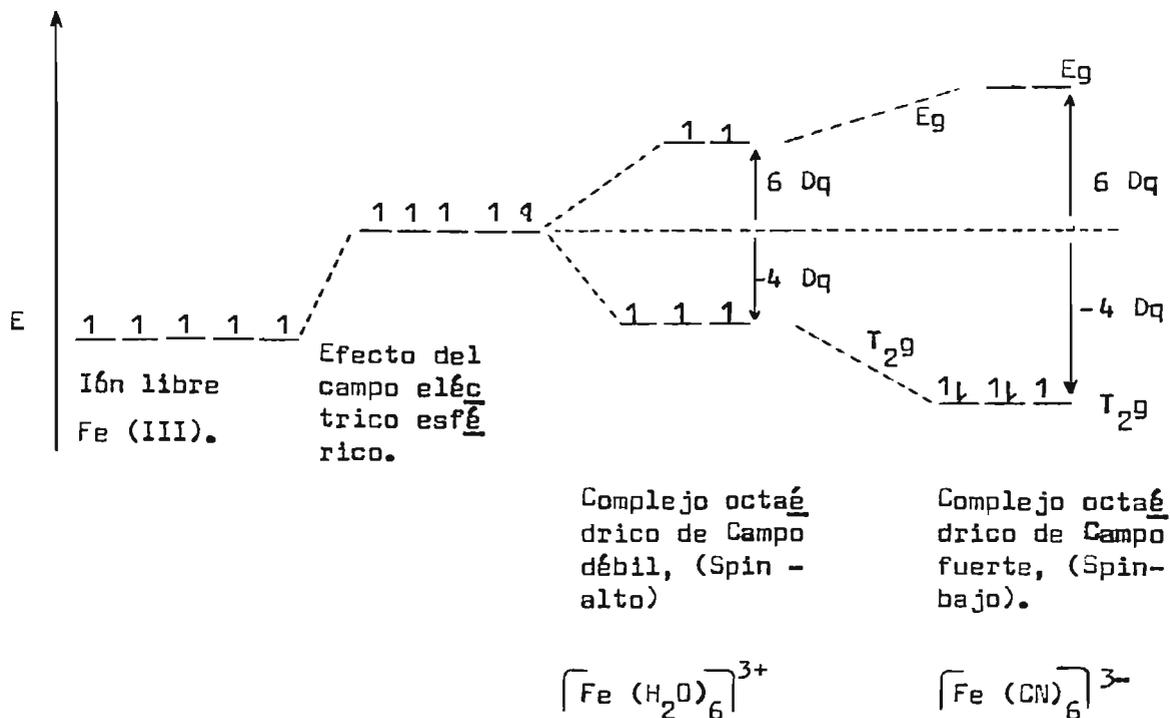


FIG.3 EFECTO DEL CAMPO CRISTAL SOBRE LOS ORBITALES DEL IÓN Fe (III) EN LA FORMACION DE COMPLEJOS DE CAMPO DEBIL Y CAMPO FUERTE.

El resultado es que tenemos tres electrones en orbitales T_{2g} , los cuales estabilizan el sistema en $3 \times -4 Dq = -12 Dq$; y dos electrones en orbitales E_g , los cuales desestabilizan el sistema en $2 \times 6 Dq = 12 Dq$.

La suma de esos dos valores representa la energía de Estabilización del complejo $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ debido al efecto de los ligandos - y es igual a cero, $(+12 Dq - 12 Dq)$.

Los grupos \bar{CN}^- tienen características de ligandos fuertes y por tanto en el complejo $[Fe(CN)_6]^{3-}$ se observa una mayor separación - entre los orbitales T_{2g} y E_g , lo que hace que los electrones preferan aparearse en los orbitales T_{2g} que son menos energéticos, es decir más estables. Ver figura 3.

La energía de estabilización del complejo viene dada en este caso por la expresión :

$$5 \times -4 Dq + 0 \times 6 Dq = -20 Dq$$

Entonces según la teoría del Campo Cristal, los complejos solo podrán estabilizarse por efecto de los ligandos cuando éstos originan una separación suficientemente grande entre los orbitales T_{2g} y E_g del metal para obligar a los electrones a ocupar el nivel T_{2g} más estable.

Aún más, la fuerza de los ligandos determina la distribución de los electrones en los orbitales d del ión metálico del complejo-

y por tanto, conociendo los ligandos de cada complejo en particular, puede predecirse la estabilidad y propiedades magnéticas de los mismos.

Los complejos que como $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ tienen una división muy pequeña entre los orbitales T_{2g} y E_g son conocidos como Complejos de Campo débil o de Spin alto, mientras que los complejos que como $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ presentan una separación apreciable entre los orbitales T_{2g} y E_g se les conoce como Complejos de Campo fuerte o de Spin bajo.

La mayoría de los complejos absorben radiación electromagnética de las regiones ultravioleta-visible y la teoría del Campo Cristal tiene su mejor aplicación al relacionar esa absorción con las transiciones electrónicas en los orbitales d del complejo para explicar la coloración que presentan.

Se ha demostrado experimentalmente mediante esta teoría que la separación entre los orbitales T_{2g} y E_g de los complejos es de una magnitud tal, que la radiación visible puede causar la transición electrónica entre los niveles, originando el color característico de cada complejo.

En muchos casos la medición de la frecuencia de las bandas de absorción permite calcular la energía de separación, $10 Dq$, entre los orbitales T_{2g} y E_g .

Otras aplicaciones de esta teoría están referidas a la estabilización de algunos estados de oxidación por efecto de los ligandos, y la explicación de ciertas estructuras complejas.

I.3.3 TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES.

Esta teoría se basa en el criterio de que al estudiar la estructura y propiedades de los complejos, no debe considerarse únicamente los orbitales de valencia del átomo o ión metálico, sino que debe considerarse además los orbitales llenos de los ligandos que participan en la formación de los enlaces coordinados.

Este criterio hace que esta teoría sea en la actualidad la más utilizada en la interpretación de las propiedades de los complejos, ya que las otras dos teorías expuestas quedan incluidas en ella como casos particulares.

La teoría considera que al formarse un complejo octaédrico, los electrones situados en los orbitales de valencia del metal, así como los electrones donados por los ligandos deben ubicarse en orbitales que resultan de la combinación lineal de los orbitales s , p_x , p_y , p_z , $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} más externos del metal y los 6 orbitales que participan por los ligandos en la formación de los 6 enlaces coordinados. (6)

Son entonces doce los orbitales que hay que combinar (seis del metal y seis de los ligandos) y se obtiene como producto la forma - ción de doce orbitales moleculares, seis de los cuales tienen menor energía que los orbitales atómicos que los originaron y reciben el nombre especial de Enlazantes, mientras que los otros seis tienen - más energía que los orbitales atómicos, razón por lo que se les co - noce como Antienlazantes.

Debe recordarse que los orbitales de valencia d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} del me - tal no participan en la formación de los enlaces coordinados cuando se trata de complejos octaédricos; por esta razón esos orbitales se conocen como No Enlazantes y aparecen sin modificar su energía en - los diagramas de Orbitales Moleculares de estos complejos.

En la figura 4 se representa el diagrama de orbitales moleculares - característico de los complejos octaédricos con la notación carac - terística utilizada para designar a cada uno de los orbitales.

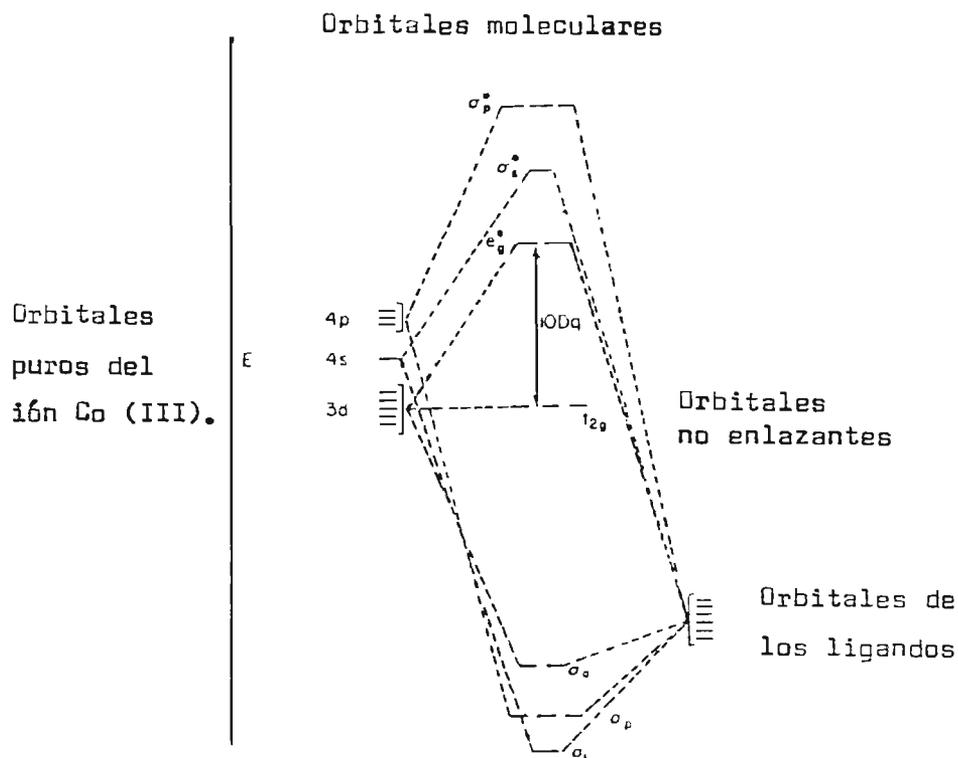


Fig 4. Diagrama de Orbitales Moleculares para un complejo octaédrico.

Es importante hacer notar que los electrones de valencia del metal así como los doce electrones aportados por los ligandos se deben ubicar en el diagrama anterior siguiendo los mismos principios usados al describir la estructura electrónica de los átomos.

Sin embargo, en la figura 5 se representan los diagramas de orbitales moleculares de los complejos $[\text{Co Br}_6]^{3-}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en los cuales puede verse como varía la distribución de los electrones en los orbitales T_{2g} y E_g dependiendo de la fuerza de los ligandos.

Nótese entonces como la teoría de los orbitales moleculares incluye en sus diagramas los criterios seguidos por la teoría del campo cristal.

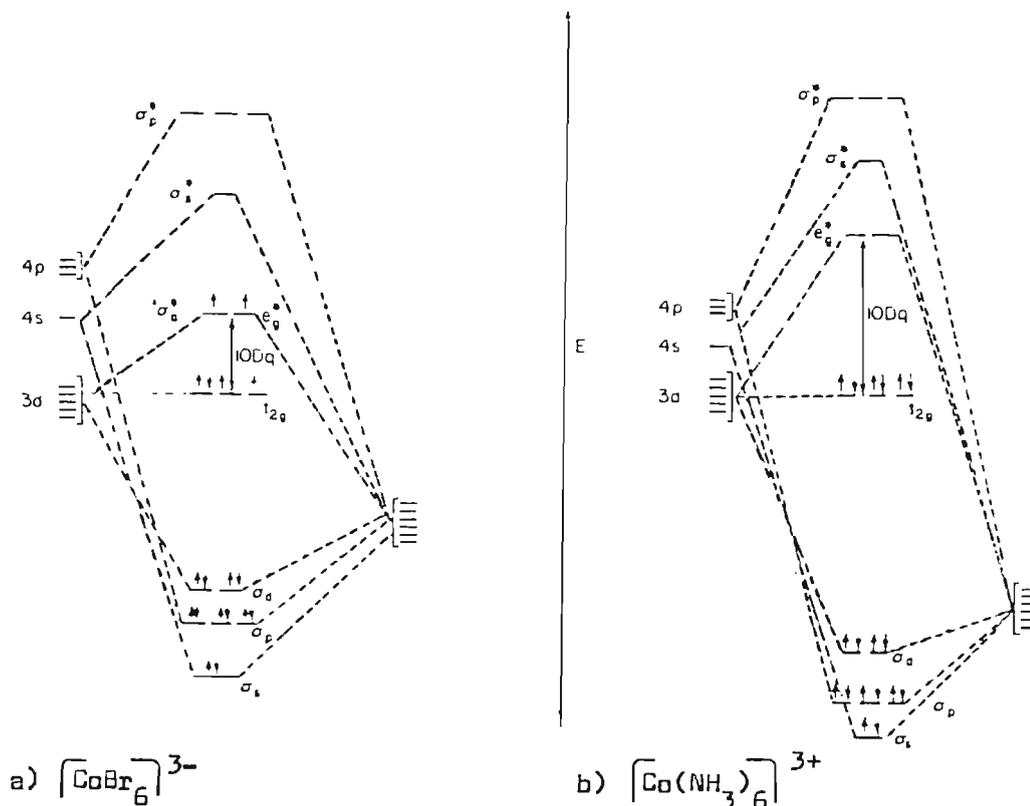


Fig 5. Diagrama de Orbitales Moleculares para los complejos

a) Hexabromuro de Cobalto (III), $[\text{Co Br}_6]^{3-}$;

b) Hexamin Cobalto (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

La teoría de orbitales moleculares tiene la ventaja sobre las - otras teorías de poder explicar la gran estabilidad de los complejos en los que participan ligandos del tipo CN^- y CO

La mayor estabilidad de los complejos con ligandos del tipo CO y CN se debe a la capacidad para formar enlaces del tipo II por combinación de los orbitales no enlazantes del metal (T_{2g}), con orbitales, moleculares vacíos de los ligandos. Como producto de esa combinación resultan los orbitales moleculares II enlazantes y los correspondientes II antienlazantes. Los orbitales moleculares II enlazantes tienen menor energía que los T_{2g} que los originaron y como consecuencia, se ha incrementado el valor de $10 Dq$ que corresponde a la energía necesaria para alcanzar los estados excitados.

En conclusión, la formación de enlaces tipo II, adicionales a los enlaces σ fortalece la unión metal-ligando, incrementando su estabilidad.

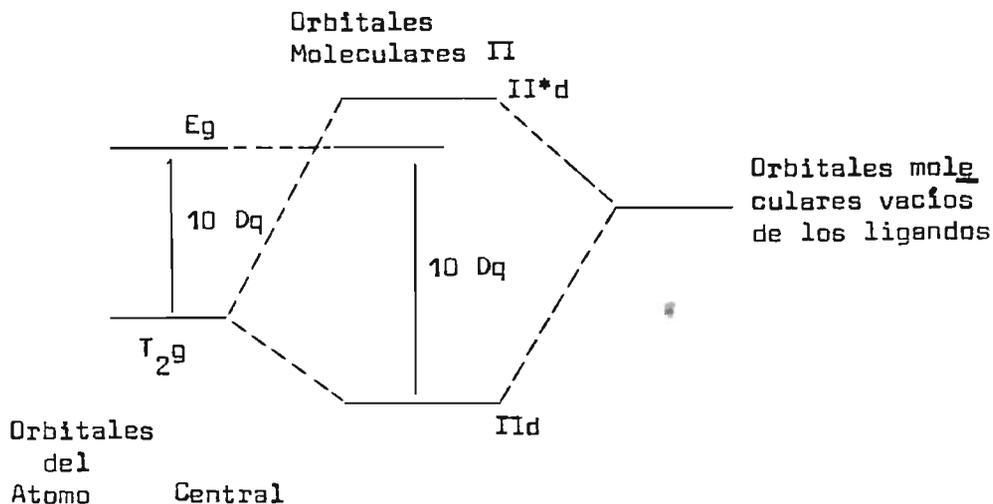


Fig. 6 Formación de orbitales moleculares II a partir de orbitales enlazantes II con simetría T_{2g} situados en los ligandos y el átomo central.

C A P I T U L O D O S

ISOMERIA EN COMPUESTOS DE COORDINACION

II. ISOMERIA EN COMPUESTOS DE COORDINACION.

II.1 INTRODUCCION.

El isomerismo es un fenómeno que resulta cuando dos o más - estructuras tiene el mismo número y tipo de átomos y el mismo peso molecular (la misma fórmula empírica), pero al mismo tiempo diferentes propiedades físicas y químicas. El isomerismo fue planteado por primera vez en compuestos orgánicos por Pasteur, quien descubrió que ciertas moléculas presentaban actividad óptica.

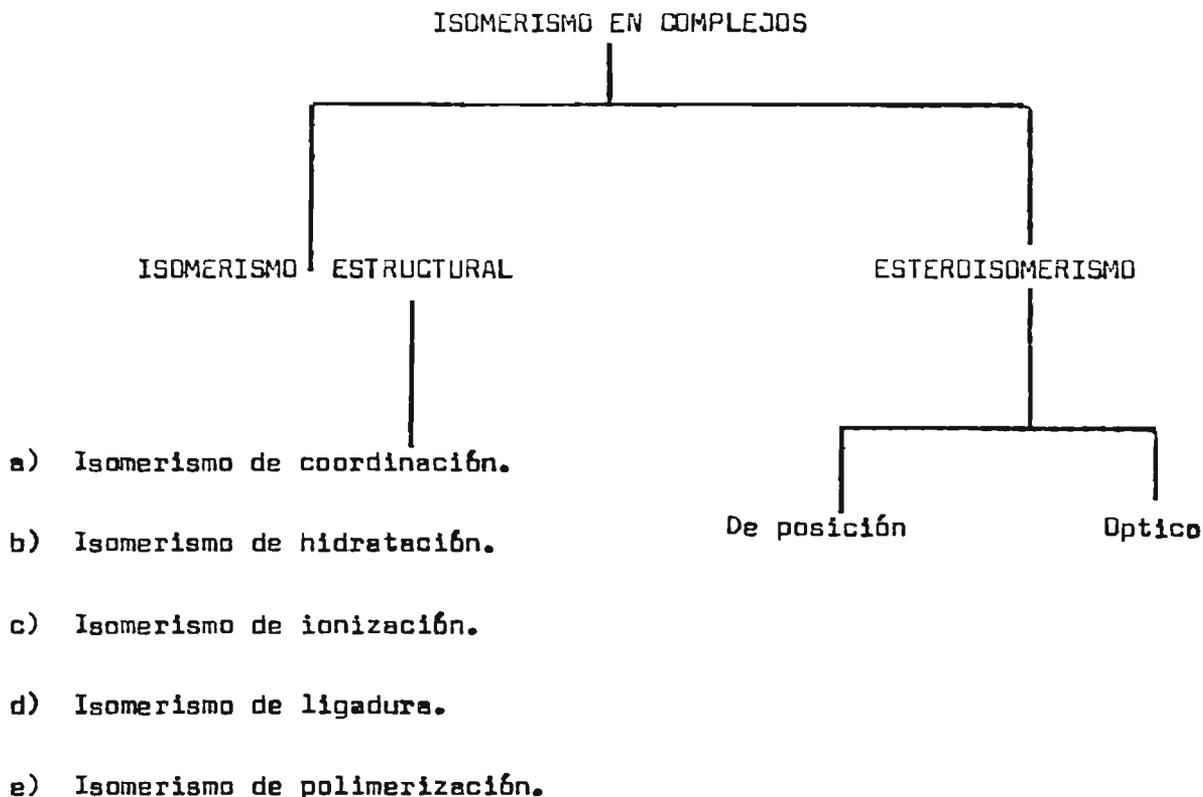
El isomerismo óptico fue reconocido en compuestos inorgánicos solo después que Werner planteara en 1893 su teoría sobre la estructura de estos compuestos.

Posteriormente se ha verificado experimentalmente que existe una variedad de compuestos isoméricos en complejos inorgánicos debido a los diferentes números de coordinación.

El número y tipo de isómeros de una sustancia que pueden ser sintetizados puede proporcionar evidencia química sobre la estructura del complejo, pudiéndose utilizar las técnicas de difracción como prueba definitiva para la determinación de estructuras.

II.2 TIPOS DE ISOMERIA.

Los isómeros inorgánicos pueden dividirse en dos ramas - principales, el Isomerismo Estructural y el Estereoisomerismo, cada uno de los cuales tiene sus propias subdivisiones.



Los estereoisómeros difieren entre si solamente en la orientación intramolecular de la molécula en el espacio, por ejemplo, el arreglo espacial de los átomos alrededor del átomo central. Las propiedades de los estereoisómeros son muy similares entre si y los isómeros-ópticos en particular difieren solamente en su actividad óptica.

Los isómeros estructurales difieren entre sí en varios aspectos, que son los responsables de la marcada diferencia de sus propiedades.

Es de hacer notar que los isómeros complejos presentan entre sí algunas diferencias, que solo se observan en este tipo de compuestos.

II.3 ISOMEROS DE LIGADURA.

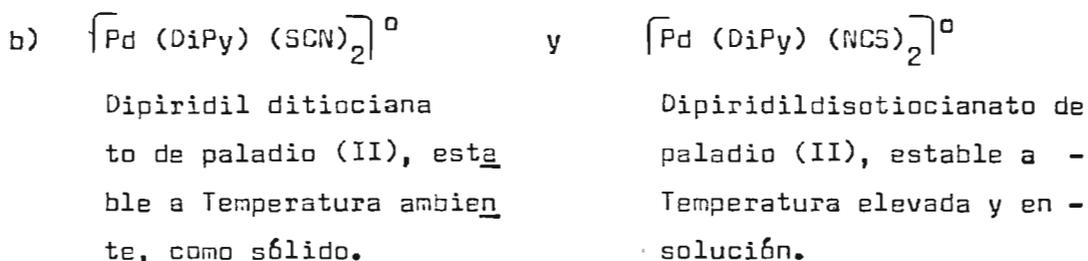
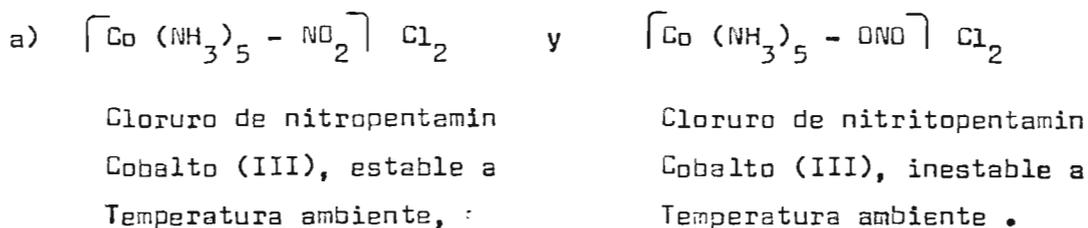
Este es el caso más importante de la isomería estructural.⁽¹¹⁾ y a él pertenecen como se verá después, los isómeros que han motivado la realización de este trabajo.

Este tipo de isomería que es un caso particular de la isomería estructural, ocurre cuando la estructura de algunos ligandos les permite coordinarse al átomo central en varias formas debido a la existencia de más de un átomo con propiedades donantes.^{*(2),(4),(11)}

Ejemplos de tales ligandos son el grupo Nitro $-NO_2$ que se coordina a través del nitrógeno, y el grupo Nitrito que se coordina vía oxígeno ($M - ONO$). Otros ejemplos son las formas tiocianato ($-SCN$) e isotiocianato ($-NCS$); ciano ($-CN$) e isociano ($-NC$).

Aunque existe una forma isomérica predominante, algunos ejem

plos de isómeros de enlace que han sido aislados en ambas formas - son los siguientes :



II.4 LOS ISÓMEROS NITRO - NITRITO PENTAMIN COBALTO (III).

Los isómeros complejos nitro y nitrito pentamin cobalto (III) de fórmulas $\left[\text{Co} (\text{NH}_3)_5 \text{NO}_2 \right] \text{Cl}_2$ y $\left[\text{Co} (\text{NH}_3)_5 \text{ONO} \right] \text{Cl}_2$ respectivamente, constituyen un caso particular de la isomería de ligadura o enlace. Desde el punto de vista estructural puede decirse que son idénticos, excepto en cuanto al ligando causante del fenómeno isomérico; es decir en ambos casos tenemos el mismo ión central y los mismos ligandos; por lo tanto el peso molecular es exactamente el mismo.

II.4.1 ANALISIS SEGUN LA TEORIA DE ENLACE - VALENCIA.

Desde el punto de vista de la teoría de enlace-valencia ya-

antes expuesta se considera que estas sales complejas que tienen fórmula general $\text{Co N}_6\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}_2$ responden al siguiente análisis:

1. La sal compleja está constituida por el ión complejo -

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ y por dos iones cloruro $(\text{Cl}^-)_2$ que anulan las cargas positivas del ión complejo. Cabe aclarar que las propiedades de la sal estarán determinadas en general por la naturaleza del catión. De tal manera que en lo sucesivo nos dedicaremos a su análisis teórico, marginando la participación de los iones cloruro.

2. El ión complejo posee carga (+2) como resultado de la suma de todas las cargas de los grupos encerrados entre corchetes.

El grupo $-\text{NO}_2$ posee una carga de (-1), mientras que los grupos NH_3 son neutros, en consecuencia, el ión metálico central es Co^{3+} .

3. Ya que son seis grupos que están formando enlace coordinado con el ión central (cinco grupos NH_3 y un grupo $-\text{NO}_2$) el complejo es hexacoordinado y debe presentar una estructura espacial octaédrica.

Esto significa que el ión central debe hibridizar sus orbitales de valencia de manera que resultan seis orbitales equivalentes, en forma y energía orientados en dirección adecuada para traslaparse en los orbitales llenos de los grupos ligando.

$4p$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$ ya que estos son los que reúnen los requisitos de simetría, asumiendo que los ligandos se aproximan hacia el íon central siguiendo la dirección de los tres ejes cartesianos x , y , z .

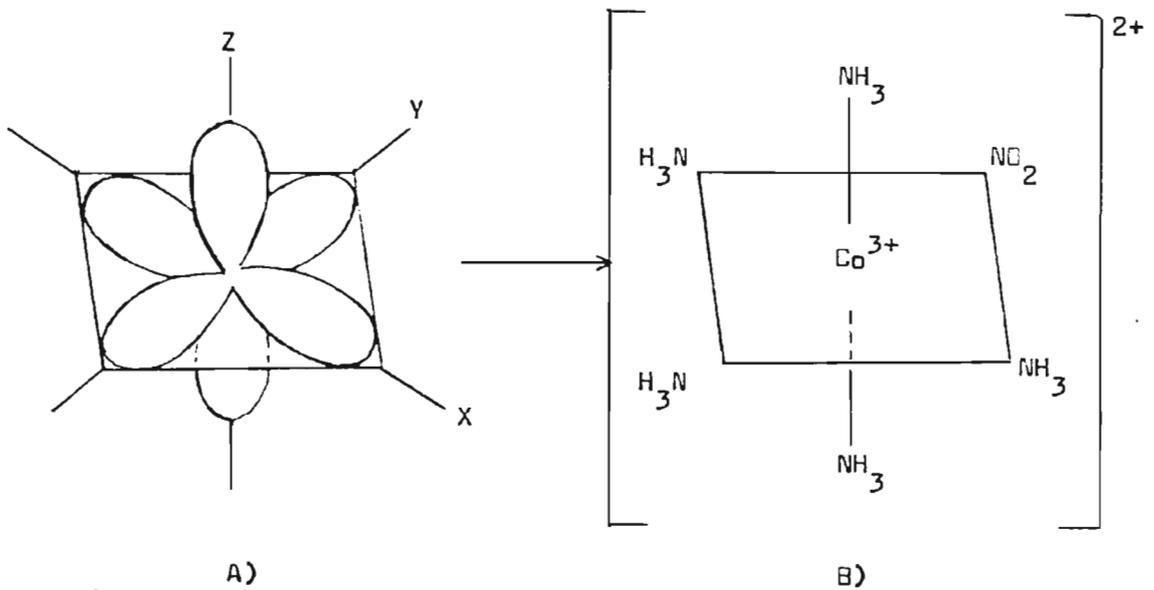


Fig 7 . A) Orbitales Híbridos d^2sp^3 del átomo central antes de formar los enlaces coordinados;
B) Estructura del complejo, luego de la formación de los enlaces coordinados con los ligandos.

Según el criterio expuesto todos los electrones de valencia del ión complejo resultan apareados, de ahí cabe esperar un comportamiento diamagnético del mismo.

II.4.2 ANALISIS SEGUN LA TEORIA DEL CAMPO LIGANDO.

Según la teoría del Campo Ligando, los complejos pueden ser de campo débil o campo fuerte, dependiendo de la naturaleza, es decir la fuerza de los ligandos. En este punto es conveniente aclarar que el grupo $-\text{NO}_2$ es de naturaleza ambidentada, ⁽¹¹⁾ es decir que puede enlazarse al átomo central, ya sea mediante el átomo de nitrógeno o vía oxígeno, resultando los isómeros nitro y nitrito.

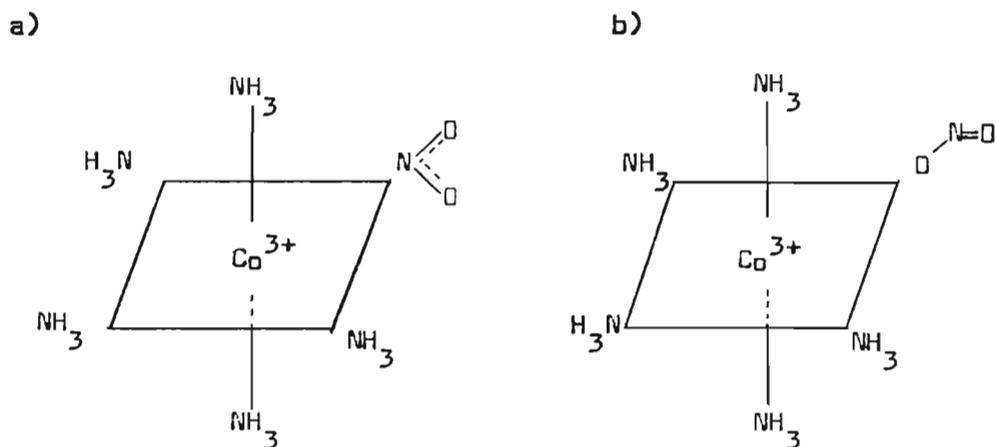


Fig 8. LA ESTRUCTURA ESPACIAL DE LOS ISOMEROS a) NITROPENTAMIN COBALTO (III) y b) NITRITO PENTAMIN COBALTO (III).

En ambos casos, la fuerza del ligando $-\text{NO}_2$ es diferente ya que el nitrógeno tiende a formar enlace más fuerte que el oxígeno. (7) En consecuencia el campo ligando para el isómero NITRO será más fuerte que el correspondiente para la forma NITRITO. Esto significa que la energía de separación Δ_o , entre los orbitales T_{2g} y E_g será mayor para el isómero $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ respecto al isómero $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$, pudiendo representarse ese fenómeno de la siguiente manera :

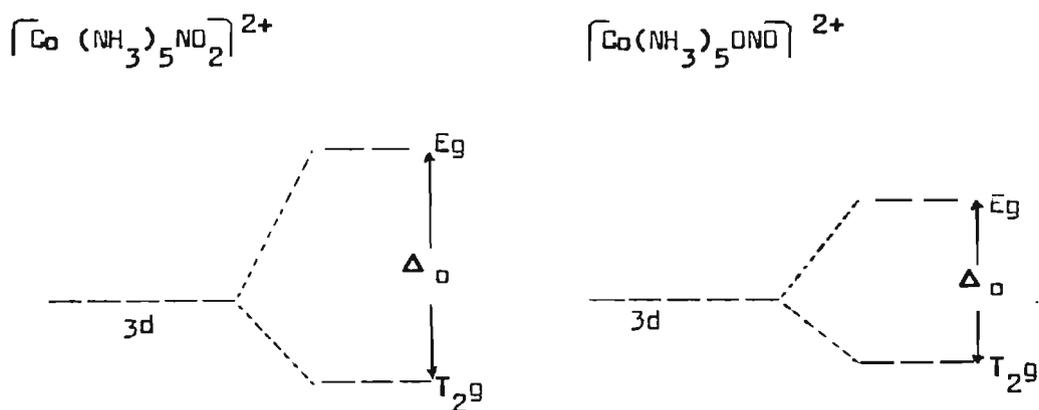


Fig 9. DESDOBLAMIENTO DE LOS ORBITALES d DEL ION $\text{Co}(\text{III})$ DEBIDO AL EFECTO DEL CAMPO CRISTAL, EN LOS COMPLEJOS $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$

La coloración observada en los complejos se debe según la teoría del campo cristal, a saltos o transiciones electrónicas del nivel T_{2g} -

al nivel E_g valiéndose de la energía de la radiación visible. Así, el color observado en un complejo determinado corresponde al complemento de la energía absorbida en la transición electrónica.

En consecuencia, la coloración de los isómeros NITRO NITRITO tiene que ser diferente, ya que la energía de separación del campo cristal es distinta en ambos casos. Esto se ha comprobado al sintetizar ambos compuestos, encontrando que el isómero NITRO presenta color pardo-amarillento, mientras que el isómero NITRITO posee color rojo.

Los ligando amino tienen la característica de estabilizar al ión Co^{3+} siendo así que el complejo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ tiene una energía de estabilización de $-24 Dq$, que corresponde a campo fuerte. Una revisión de la serie espectroquímica⁽²⁰⁾ nos indica que el grupo $-\text{NO}_2$ es uno de los ligandos más fuerte que existen; luego es de esperar que nuestros complejos isómeros $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]^{2+}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]^{2+}$ sean ambos de campo fuerte, sin embargo, por las razones ya señaladas el isómero NITRO es aun de campo más fuerte que la forma NITRITO. Por tanto, puede concluirse que la distribución de los electrones del ión $\text{Co}(\text{III})$ sometido al campo eléctrico de sus ligandos será con toda seguridad $T_{2g}^6 e_g^0$, lo cual indica que ambos complejos tienen comportamiento diamagnético.

Cualitativamente esto puede representarse así : Figura 10.

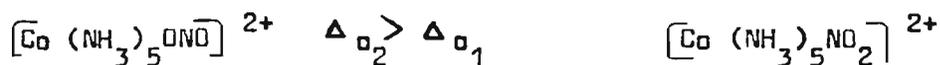
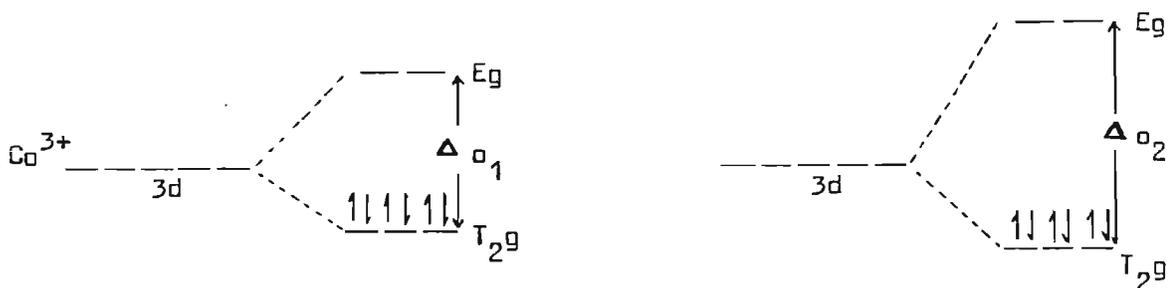


Fig 10. DESDOBLAMIENTO RELATIVO DE LOS ORBITALES d DEL ION -
Co (III) DEBIDO AL EFECTO DE LOS LIGANDOS.

II.4.3 ANALISIS SEGUN LA TEORIA DE ORBITALES MOLECULARES.

Un análisis basado en la teoría de orbitales moleculares - indica que en la formación de los complejos $\left[\text{Co} (\text{NH}_3)_5 \text{ONO} \right]^{2+}$ y $\left[\text{Co} (\text{NH}_3)_5 \text{NO}_2 \right]^{2+}$ deben considerarse los orbitales 3d, 4s, 4p del ión Co (III) y los seis orbitales llenos de los grupos ligandos que participan en la formación de los seis enlaces coordinados. En total son quince orbitales atómi-
cos los que se combinan y debe tenerse como resultado la -
formación de igual número de orbitales moleculares, recor-

dando que para la formación de complejos octaédricos solo participan los orbitales 4s, 4p y los $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} del ión Co(III), se deduce que los orbitales dxy, dxz y dyz de este ión no participan de la formación de enlaces, y se les conoce como NO ENLAZANTES, por esta razón aparecen con la misma energía en el diagrama de energía de los orbitales moleculares. De los restantes doce orbitales moleculares, seis son enlazantes y seis son antienlazantes.

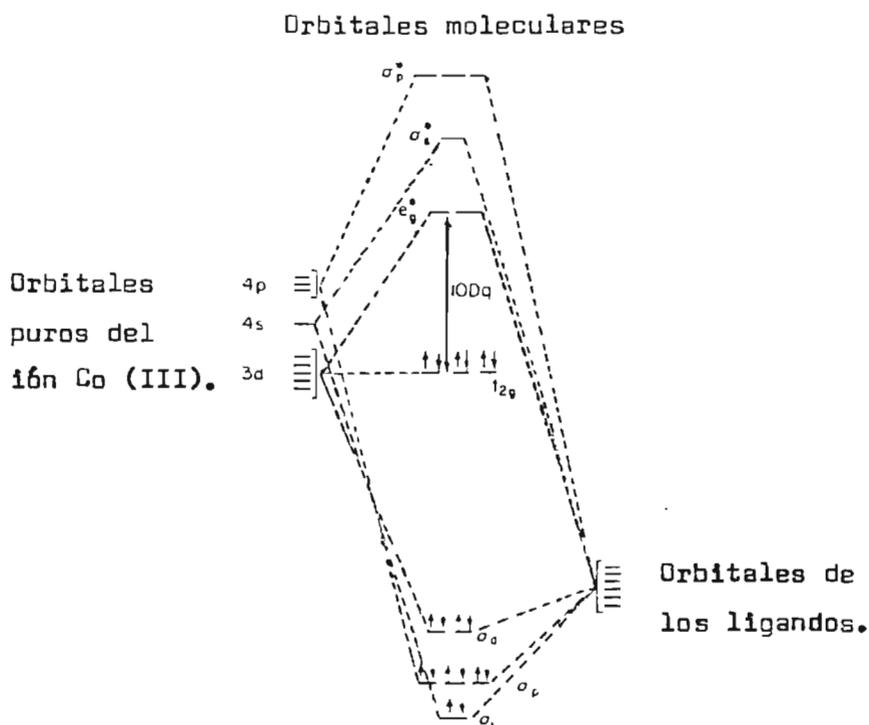


Fig 11 DIAGRAMA DE ORBITALES MOLECULARES PARA LOS ISOMEROS NITRIDO Y NITRO PENTAMIN COBALTO (III).

En el diagrama hay que colocar los seis electrones del ión Co(III) y los doce electrones aportados por los grupos ligando, siguiendo - las reglas ya conocidas. Nótese que doce electrones aparecen en orbitales enlazantes, seis aparecen en orbitales no enlazantes y - ninguno en los antienlazantes.

Ahora podemos calcular el orden de enlace de la molécula aplicando- la regla ya conocida :

$$\text{ORDEN DE ENLACE} = \frac{\text{ELECTRONES ENLAZANTES} - \text{ELECTRONES ANTIEENLAZANTES}}{2}$$

Número de electrones en orbitales moleculares enlazantes = 12

Número de electrones en orbitales moleculares antienlazantes = 0

$$\text{Orden de enlace} = \frac{12 - 0}{2} = 6$$

Esto significa que la molécula posee seis enlaces.

La ubicación de seis electrones en orbitales t_{2g} no está limitada a - razones energéticas sino que se ha hecho tomando en cuenta la natura- leza fuerte de los ligandos NH_3 y $-\text{NO}_2$. Cuando los ligandos son débi- les, la distribución de los electrones en los orbitales t_{2g} y E_g del- diagrama de orbitales moleculares es diferente, valga el caso el ejem- plo del ión complejo $[\text{CoF}_6]^{3-}$, cuyo diagrama se representa a conti- nuación :

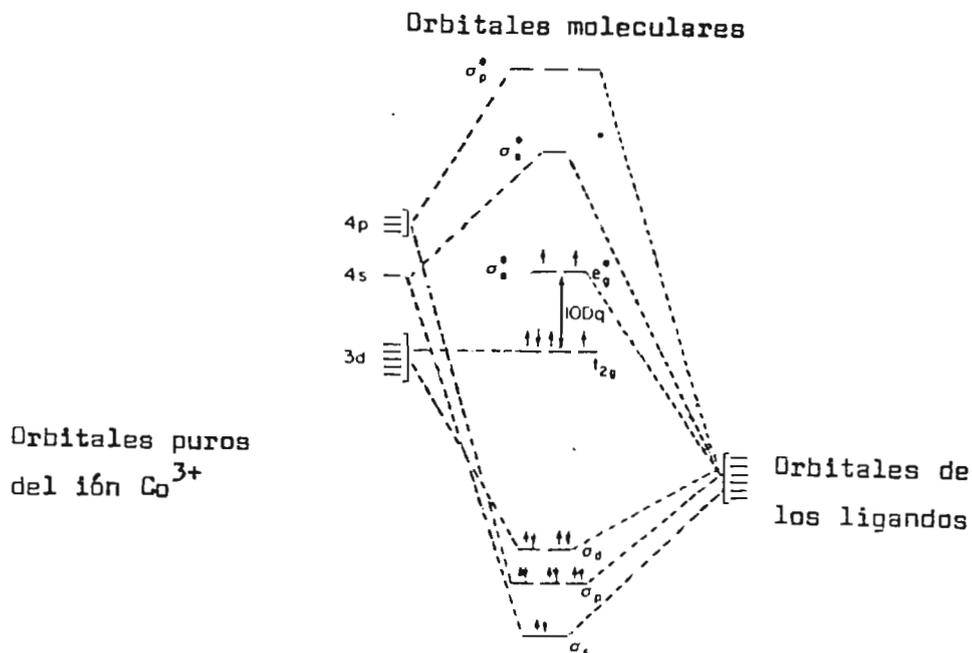
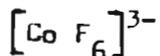


Fig 12. DIAGRAMA DE ORBITALES MOLECULARES DEL IÓN COMPLEJO



En este caso debido al débil efecto del campo eléctrico producido por los ligandos F^- , el desdoblamiento de los orbitales t_{2g} y E_g es pequeño, lo que hace variar la población electrónica respecto al caso anterior. Nótese como la teoría de los orbitales moleculares puede interpretar en sus diagramas el efecto de los ligandos y las propiedades magnéticas deducidas antes, mediante la teoría del campo cristal.

C A P I T U L O I I I

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 I N T R O D U C C I O N.

La parte experimental fue realizada en los laboratorios de la Facultad de Química y Farmacia y comprende en primer lugar, la obtención mediante síntesis y la purificación de una serie de complejos inorgánicos indispensables para la realización del trabajo. A continuación se procedió a la preparación de muestras y la toma de espectros en las regiones infraroja y visible, cuyos resultados se presentan al final del capítulo.

Para mayor información se incluye un resumen de las síntesis realizadas y los rendimientos obtenidos.

III.2 S I N T E S I S D E C O M P L E J O S I N O R G A N I C O S.

En esta parte se procede a la síntesis de complejos con dos finalidades :

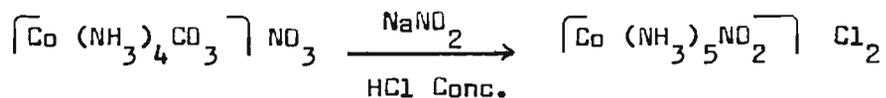
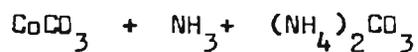
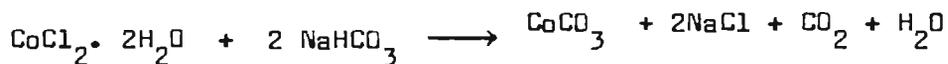
A) Síntesis de complejos cuyos espectros infrarrojos servirán como referencias para la asignación correcta de las bandas en los espectros de los isómeros sintetizados.

Con este fin se ha sintetizado los compuestos siguientes :

- Cloruro de hexamin cobalto (III).
- Nitrato de hexamin cobalto (III).
- Trinitro triamin cobalto (III).
- Hexanitro cobalto (III) de sodio.

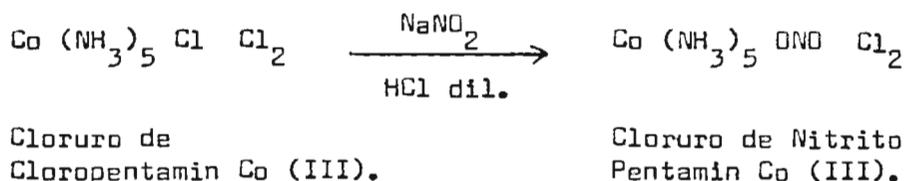
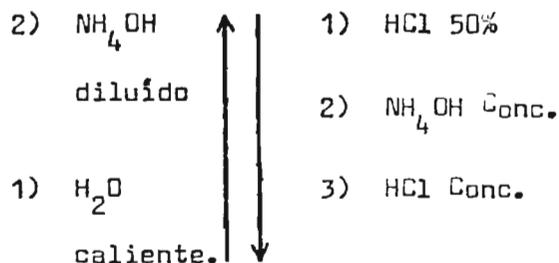
B) Síntesis de los isómeros complejos, Cloruro de nitro pentamin cobalto (III) y Cloruro de nitrito pentamin cobalto (III).

Estos productos se obtienen después de una serie de síntesis sucesivas como se muestra continuación :



Nitrato de carbonato
tetramin cobalto (III)

Cloruro de nitro pentamin
cobalto (III).



III.2.1 CLORURO DE HEXAMIN COBALTO (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

Peso Molecular = 267.4 gramos / mol.

Se disolvieron 2.4 gramos de Cloruro de amonio, NH_4Cl , y 3.6 gramos de Cloruro de cobalto hexahidratado, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 3 ml de agua hirviendo. Se agregó a continuación 0.2 gramos de carbón activo, se agitó y se dejó enfriar en hielo. Se agregó 0.4 ml de NH_3 al 25 % manteniendo el sistema a una temperatura inferior a los 10 °C.

Se agregaron muy lentamente 7 ml de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , de 20 volúmenes, mientras se agitaba fuertemente la solución. Luego se aumentó gradualmente la temperatura hasta unos 50° - 60°C. mientras se agitaba frecuentemente la solución, hasta que desapareció el último

indicio de coloración rosada; luego se filtró la solución enfriada previamente.

Se transfirió el sólido a un beaker conteniendo una solución hirviendo de 1 ml de HCl en 40 ml de agua destilada. Cuando se hubo disuelto todo el sólido, (excepto el carbón) se filtró la solución en caliente, y al filtrado se agregó 4 ml de HCl concentrado para luego dejarla enfriar en hielo. Después de 2 horas de enfriamiento se filtraron los cristales café-dorado obteniéndose 2.2 gramos de producto.

El rendimiento teórico es de 2.7 gramos, lo que indica que el rendimiento práctico corresponde al 80%.

Luego se procedió a recrystalizar el producto en agua conteniendo trazas de HCl. Finalmente, los cristales se secaron con acetona.

III.2.2 NITRATO DE HEXAMIN COBALTO (III), $\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \right] (\text{NO}_3)_3$

Peso Molecular 346.9 gramos

Se disolvieron 1.8 gramos de Nitrato de Cobalto (II) hexahidratado, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en 2.5 ml de agua. Luego se agregaron los siguientes reactivos : 2 gramos de Nitrato de amonio, NH_4NO_3 , 0.1 gramos de carbón activado y 4.5 ml de amoníaco al 50%.

La solución resultante se oxidó agregando lentamente 1 ml de peróxido de hidrógeno al 20%. El producto así obtenido se mezcló con unos 32.5 ml de agua y 0.4 ml de Acido nítrico concentrado y se calentó en baño de vapor.

Luego se filtró en caliente sobre 40 ml de HNO_3 y se dejó reposar sobre un baño de hielo. La sal obtenida se filtró y purificó mediante lavados sucesivos con etanol al 95% y luego se secó a 95 °C.

Se obtuvieron 1.8 gramos de producto lo cual representa el 87% de rendimiento práctico.

III.2.3 TRINITRO TRIAMIN COBALTO (III), $\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3 \right]$

Peso Molecular 247.9 gramos.

Se disolvieron 2 gramos de Carbono o de cobalto (obtenido previamente) en una mezcla caliente de 11.5 ml de -

agua y 3 ml de Acido Acético glacial.

La disolución obtenida se agregó sobre otra solución constituida - por 4.3 gramos de Nitrito sódico y 20 ml de Amoníaco concentrado.-

La mezcla resultante se enfrió a 10 °C y se le agregó lentamente y con agitación 6 ml de peróxido de hidrógeno de 20 volúmenes, habién dola dejado reposar en baño de hielo durante unos 15 minutos.

Se transfirió el líquido oscuro resultante hacia un erlenmeyer y - se marcó el nivel alcanzado. A continuación se agregó 4.3 gramos de Carbonato de amonio y 0.3 gramos de carbón activado y se calentó para eliminar el exceso de amoníaco.

- El líquido cambió rápidamente de color castaño a amarillento y después de 30 minutos se formó un sólido amarillo. El volumen se mantuvo constante.

Cuando no se observó más formación de precipitado amarillo, se enfrió el producto en hielo y luego se filtró y lavó sucesivamente - con agua fría y etanol.

El producto obtenido (3.6 gramos) es una mezcla de carbón y el complejo.

Para separar el complejo se disolvieron los 3.6 gramos de producto-bruto en 10.5 ml de agua hirviendo, previamente acidulada con Acido acético; luego se filtró en caliente y se dejó reposar el filtrado

do para que recristalizara el complejo.

Los cristales se lavaron con agua fría y etanol, y se dejaron secar a 25 °C.

Se obtuvieron 3.2 gramos de producto recristalizado, que corresponden al 76% de rendimiento. práctico.

III.2.4 HEXANITRO COBALTO (III) DE SODIO, $\text{Na}_3 \left[\text{Co} (\text{NO}_2)_6 \right]$

Peso Molecular 403.9 gramos.

Se disolvió 1.5 gramos de Nitrito de sodio en 1.5 ml de - agua caliente y se dejó enfriar hasta 50 °C. En otro recipiente se disolvieron 0.5 gramos de Nitrato de cobalto hexahidratado en la mínima cantidad de agua.

Se mezclaron las dos soluciones y se agregó lentamente y con agitación 1 ml de Acido acético. La solución se mantuvo a 50 °C mediante un baño de maría y se lo hizo pasar una corriente de Oxígeno durante 30 minutos, (este paso es crítico).

Luego se agregaron 2.5 ml de etanol a la solución y se dejó reposar para que se precipitara el producto.

Se filtraron los cristales, se lavaron con etanol y se dejaron secar al aire.

El rendimiento fue de 1.4 gramos de producto, es decir el 67% de lo esperado.

III.2.5 NITRATO CARBONATO TETRAMIN COBALTO (III), $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$.

Peso Molecular 250.9 gramos.

Se disolvieron 5 gramos de Carbonato de cobalto en un mínimo volumen de Acido nítrico y luego se diluyó a 25 ml. con agua.

Esta solución se vierte sobre una mezcla de 62.5 gr ml - de Amoníaco concentrado y 25 gramos de Carbonato amónico en 125 ml de agua.

A continuación se hizo pasar a través de la solución una corriente de aire purificado, por un lapso de 3 horas observando que la solución cambia de color violeta a rojo-azulado. Luego se evaporó directamente en una cápsula de porcelana hasta un volumen de 75 ml.; durante la evaporación se agregaron 7.5 gramos de Carbonato de amonio, en seis porciones de 1.25 gramos cada una.

Se filtró la solución para eliminar los óxidos de cobalto precipitados y se continuó evaporando hasta un volumen de 50 ml agregando en el proceso 3 gramos de carbonaa

to de amonio, en varias porciones.

Después de 1 día de reposo se obtuvo la precipitación de cristales de color rojo púrpura que fueron filtrados y lavados con etanol. Luego se utilizó una solución acuosa de carbonato de amonio para recrystalizar el producto.

El rendimiento práctico fue de 8.5 gramos, que representan el 81 % de eficiencia.

III.2.6 CLORURO DE CLOROPENTAMIN COBALTO (III), $\left[\text{Co} (\text{NH}_3)_5 \text{Cl} \right] \text{Cl}_2$.

Peso Molecular 250.4 gramos.

Se preparó una solución de 3 gramos de Nitrate carbonato tetramin cobalto (III) en 40 ml de agua y después se aciduló con 4.5 ml de HCl concentrado para eliminar todo el CO_2 ; a continuación la solución se hizo débilmente amoniacal y se calentó durante 45 minutos en baño de maría.

Se enfrió la solución, se agregaron 50 ml de HCl concentrado y se calentó durante 45 minutos en baño de maría.

Después de enfriar en reposo durante 2 horas se filtraron los cristales color rojo-violeta y se procedió a purificarlos mediante lavados sucesivos con etanol. Finalmente se secó el producto en un desecador.

Se obtuvieron 2.15 gramos de producto, que representan el 72% de rendimiento práctico.

III.2.7 CLORURO DE NITRO PENTAMIN COBALTO (III), $\left[\text{Co} (\text{NH}_3)_5 \text{NO}_2 \right] \text{Cl}_2$

Peso Molecular 261.02 gramos.

Se preparó una mezcla de 20 mililitros de agua y 5 ml de Amoníaco al 10% en un erlenmeyer y se disolvió en ella 2 gramos de Cloruro de cloropentamin cobalto (III), calentando en baño de maría y agitando frecuentemente. Se filtró la solución para separar las pequeñas cantidades de óxido de cobalto, se enfrió y después se aciduló débilmente con HCl diluido.

Luego, se le agregaron 25 gramos de nitrito de sodio - cristalizado y se calentó en baño de maría hasta que el precipitado rojo formado al principio, se volvió a disolver completamente.

Se enfrió la solución y después se trató con 25 ml de ácido clorhídrico concentrado. Después de 2 horas de reposo se filtraron los cristales de color pardo-amarillento, eliminando las impurezas mediante lavados con HCl al 50 % y etanol.

Como producto de la síntesis se obtuvieron 1.85 gramos, que representan el 89% de rendimiento práctico.

III.2.8 CLORURO DE NITRITO PENTAMIN COBALTO (III), $\left[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \right. \\ \left. \text{ONO} \right] \text{Cl}_2$

Peso Molecular 261.02 gramos.

Se disolvieron 2 gramos de Cloruro de cloropentamin cobalto (III) en 30 ml de agua y 5 ml de amoníaco al 10% calentando y agitando frecuentemente; se filtró la solución para separar los óxidos de cobalto y después se neutralizó con HCl diluido. Luego se agregaron 10 gramos de Nitrito de sodio y cuando éste se hubo disuelto se agregaron 2 ml de HCl 1:1. Inmediatamente se inició la precipitación de los cristales de color salmón, los cuales se dejaron reposar por varias horas en un baño de agua fría.

Se filtró el producto a través de una placa de vidrio sinterizado y se eliminaron las impurezas mediante lavados con agua fría y etanol.

El rendimiento obtenido fue de 1.66 gramos, que representan el 80 % de rendimiento práctico.

III.3 PREPARACION DE MUESTRAS

Para la toma de espectros infrarojos se procedió a la preparación de muestras de la siguiente manera :

- 1- Se prepararon dispersiones en parafina líquida de cada uno de los complejos sintetizados. Para ello se dispersó \pm 1 mg de muestra en la cantidad adecuada de nujol. Luego se tomó la cantidad apropiada de dispersión y se le colocó entre las pastillas de cloruro de sodio que se utilizaron como soporte para la toma de espectros.
- 2- También se prepararon dispersiones en pastillas de bromuro de potasio de cada uno de los complejos sintetizados. Para ello se tomó 1 mg de muestra y se lo dispersó en la cantidad adecuada de KBr sólido. Una pequeña cantidad de esta dispersión se sometió a una presión de 2.5 toneladas durante 1 minuto, obteniéndose como resultado pastillas transparentes de cada una de las muestras.
- 3- Para los espectros tomados en la región visible a los isómeros de interés, se prepararon soluciones de concentración $5 \times 10^{-3} M$ de cada uno de ellos y se leyeron en celdas de 1.0 cm.

III.4 DETERMINACION DE ESPECTOS.

III.4.1 ESPECTROS INFRAROJOS.

- 1- Se tomaron espectros infrarojos para identificar cada uno de los compuestos sintetizados.
- 2- Se tomaron espectros infrarojos a intervalos de tiempo para determinar el reordenamiento del nitrito isómero a la forma nitro, más estable.

Se utilizó el aparato Perkin-Elmer 710, el cual se operó en las siguientes condiciones :

Velocidad : Normal

Rendija : Normal

III.4.2 ESPECTROS EN LA REGION VISIBLE.

- 1- Se tomaron espectros en el rango de 600-400 $m\mu$ de la región visible para determinar la transformación del isómero nitrito a la forma nitro.
- 2- También se tomó en la misma región el espectro del isómero nitro obtenido mediante síntesis.
- 3- Luego se comparó el espectro obtenido para el isómero nitrito envejecido durante 6 horas con el espectro

del isómero nitro sintetizado. De esa manera se pretende es
tablecer definitivamente la transformación nitrito-nitro.

4- Para correr estos espectros se utilizó el Espectrofotómetro U
travioleta-visible Perkin-Elmer, Coleman 124, al cual se le ha
adaptado un registrador Perkin-Elmer 56.

Las condiciones de trabajo fueron las siguientes :

Escala : 0 - 1

Velocidad de la carta : 40 mm/minuto.

Rango : 10 mv.

RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL ENVEJECIMIENTO DE LA SOLUCION ACUOSA $5 \times 10^{-3}M$ DEL ISOMERO NITRITO INESTABLE.				
ESPECTRO	TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SOLUCION (MINUTOS)	A MAXIMA	λ ($m\mu$)	A 460 $m\mu$
1	0	0.34	490	0.26
2	80	0.36	474	0.33
3	170	0.41	465	0.41
4	260	0.44	463	0.44
5	380	0.46	460	0.46

A = ABSORVANCIA

λ = LONGITUD DE ONDA

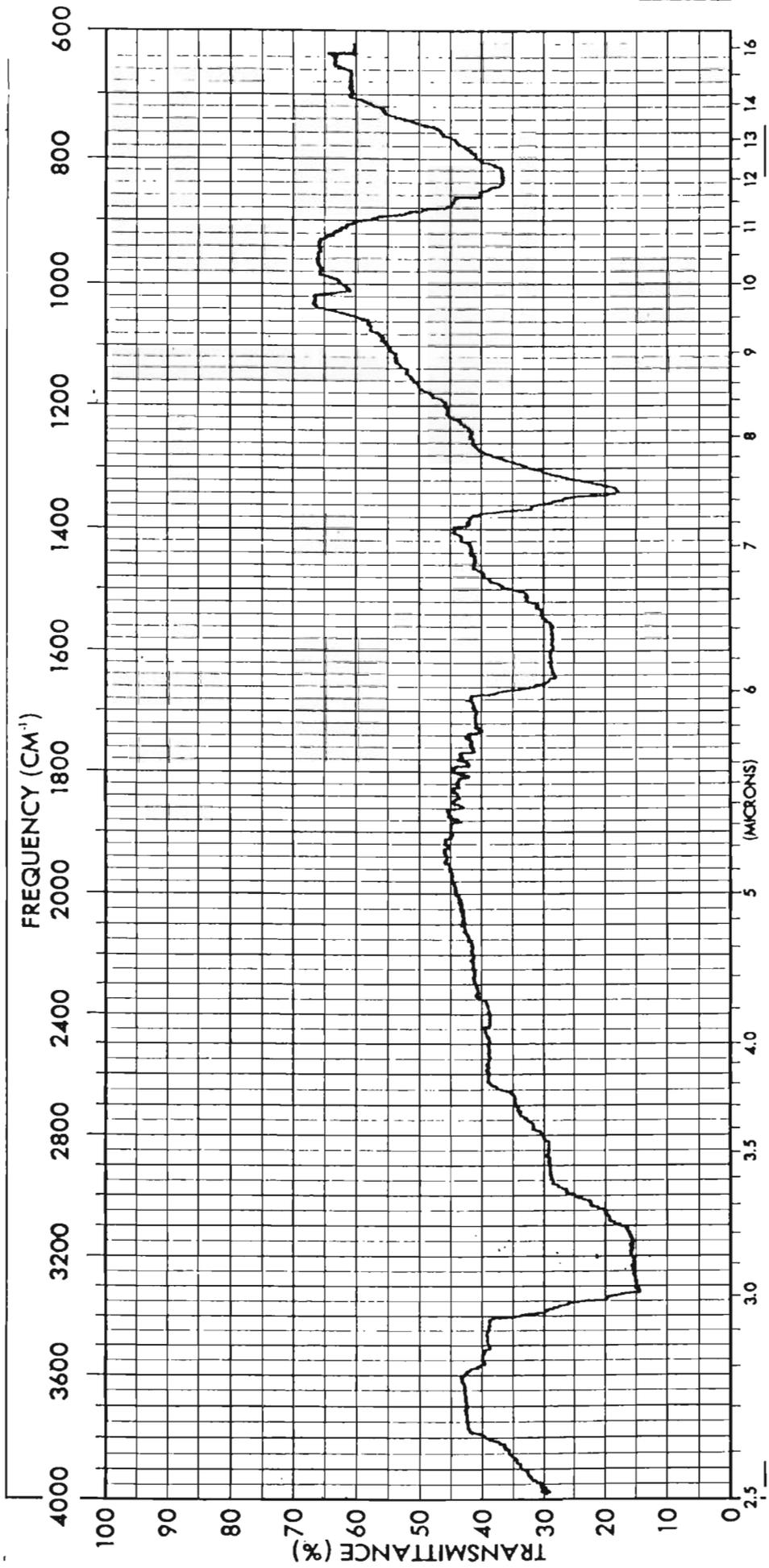


Fig. 13 ESPECTRO INFRAROJO DEL COMPLEJO CLORURO DE HEXAMIN COBALTO (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$, OBTENIDO POR SINTESIS.

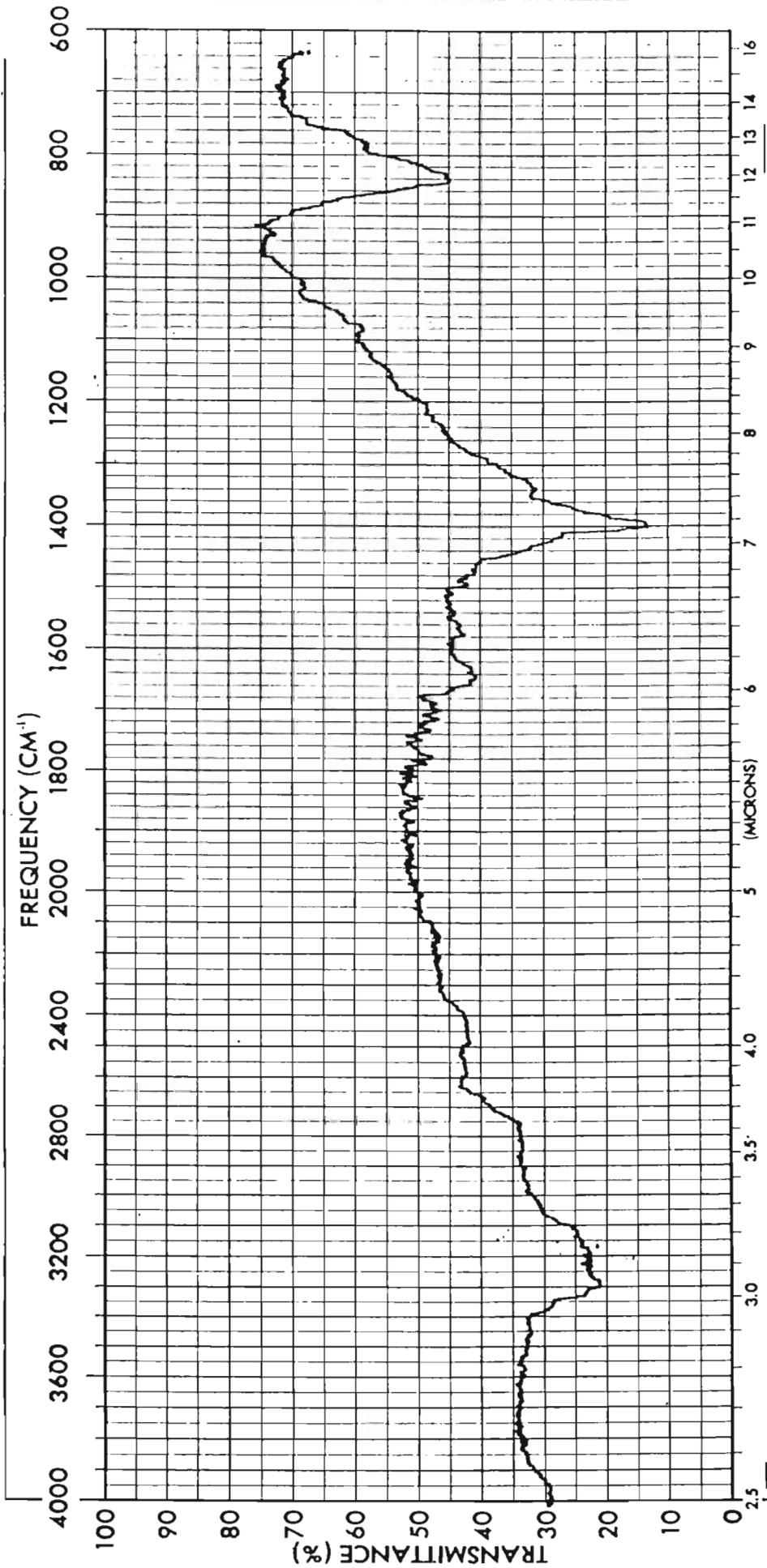


Fig 14 ESPECTRO INFRAROJO DEL COMPLEJO, NITRATO DE HEXAMIN COBALTO (III)
OBTENIDO POR SINTESIS. $[Co(NH_3)_6]NO_3$

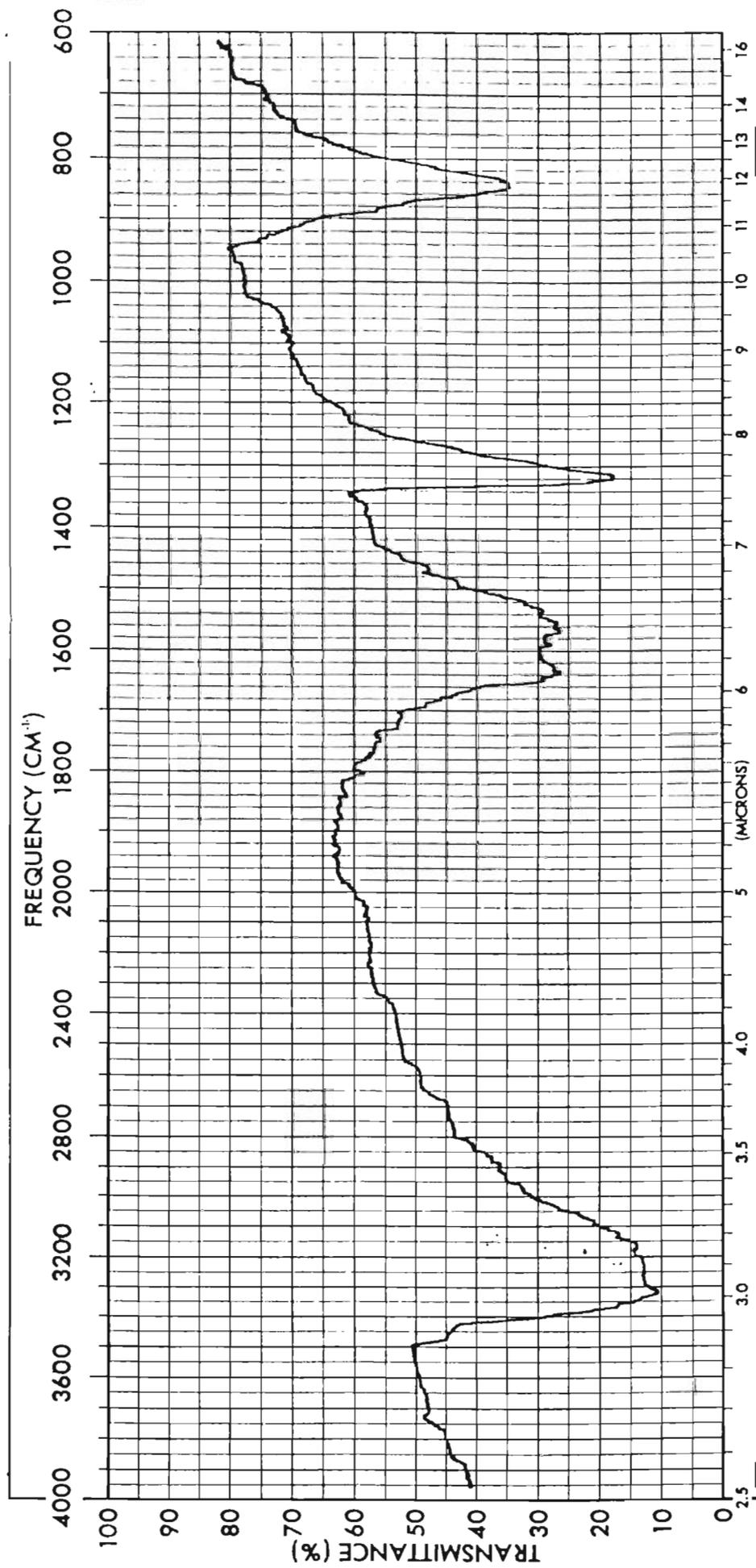


Fig. 15 ESPECTRO INFRAROJO DEL COMPLEJO CLORURO DE CLOROPENTAMIN COBALTO (III)
 OBTENIDO POR SINTESIS. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}] \text{Cl}_2 \cdot$

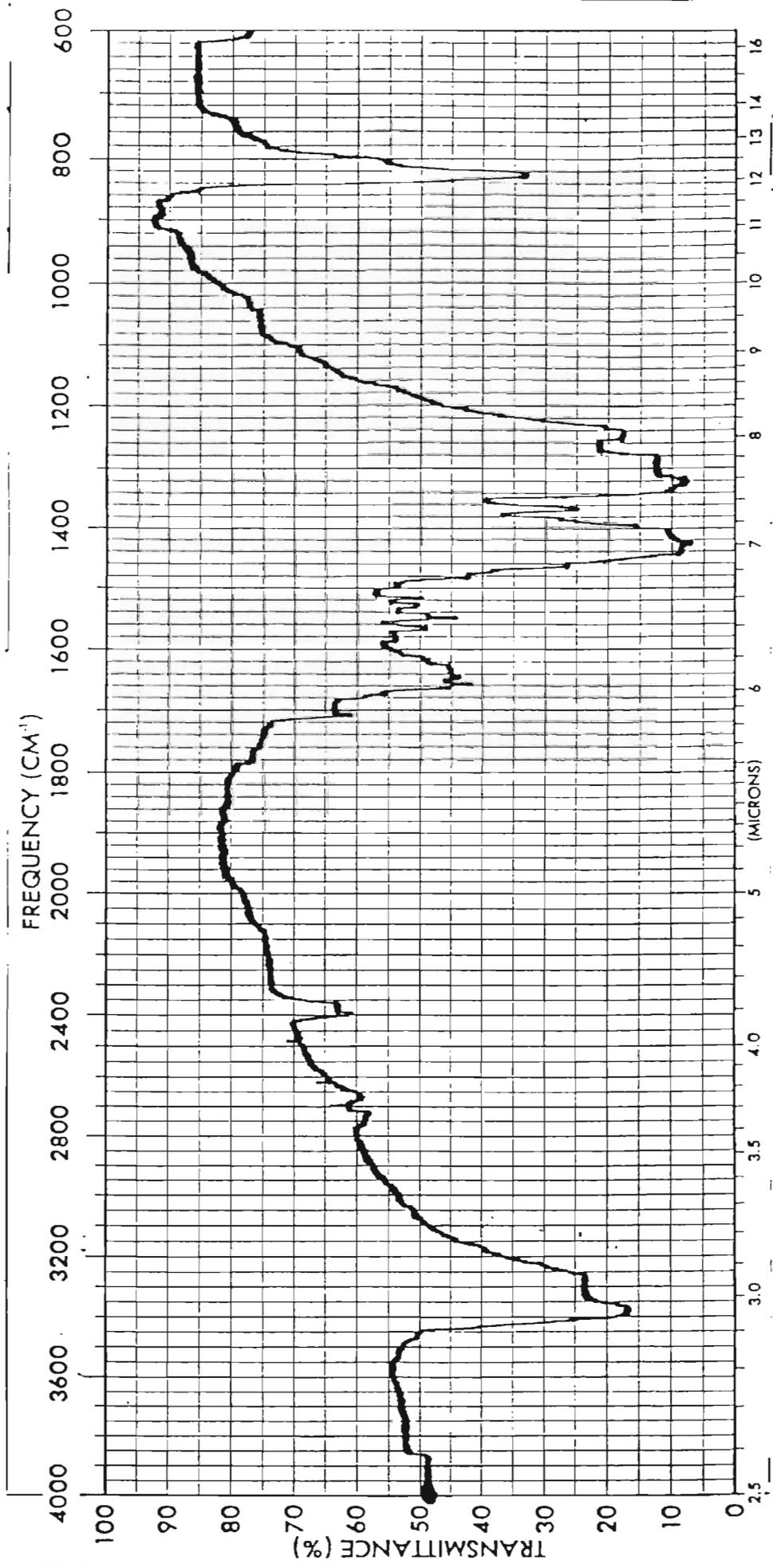


Fig 16 ESPECTRO INFRAROJO DEL COMPLEJO TRINITROTRIAMIN CO (III),



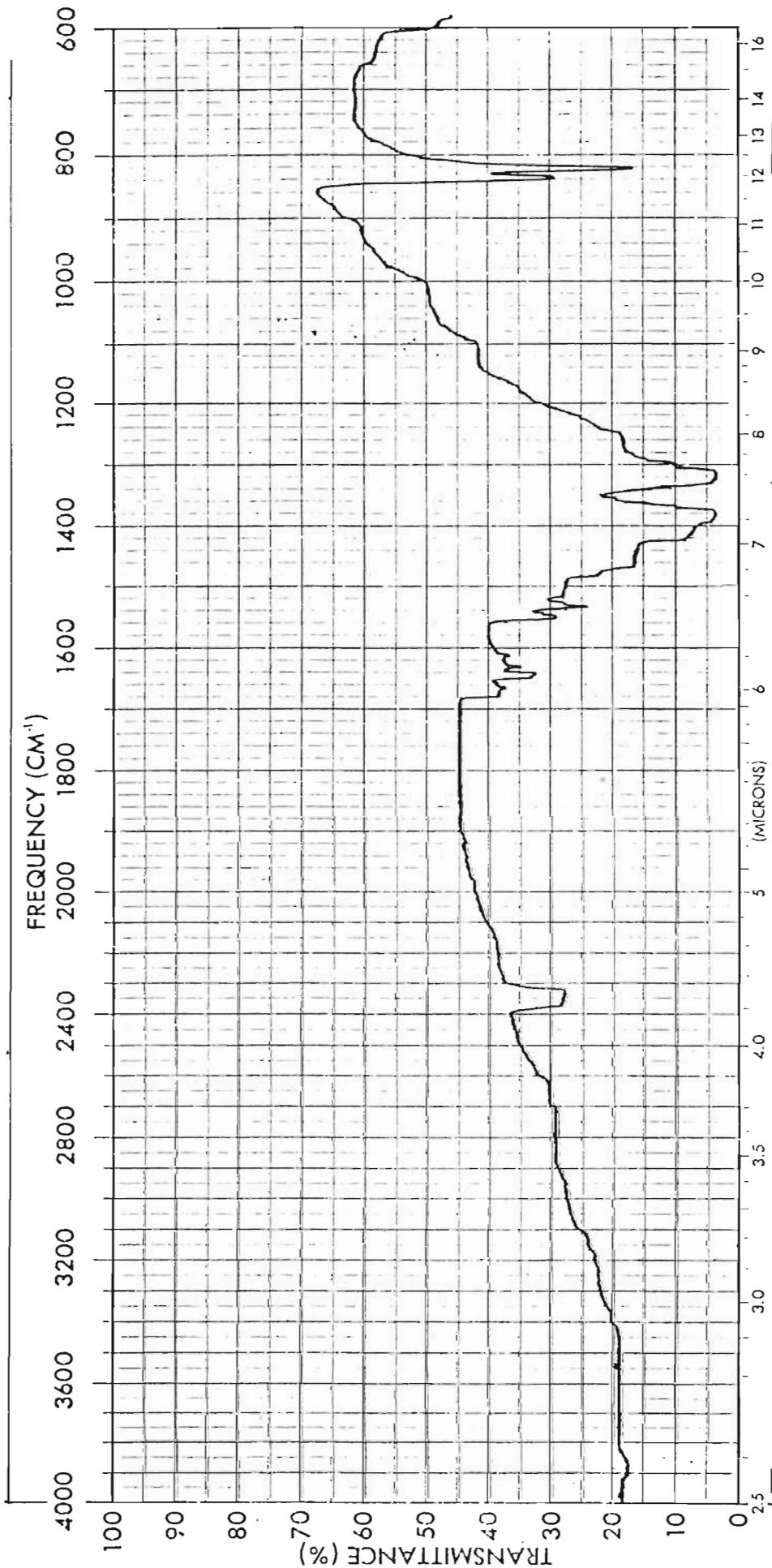


Fig 17 ESPECTRO INFRAROJO DEL COMPLEJO HEXANITRO COBALTO (III)
DE SODIO $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, OBTENIDO POR SINTESIS.

BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

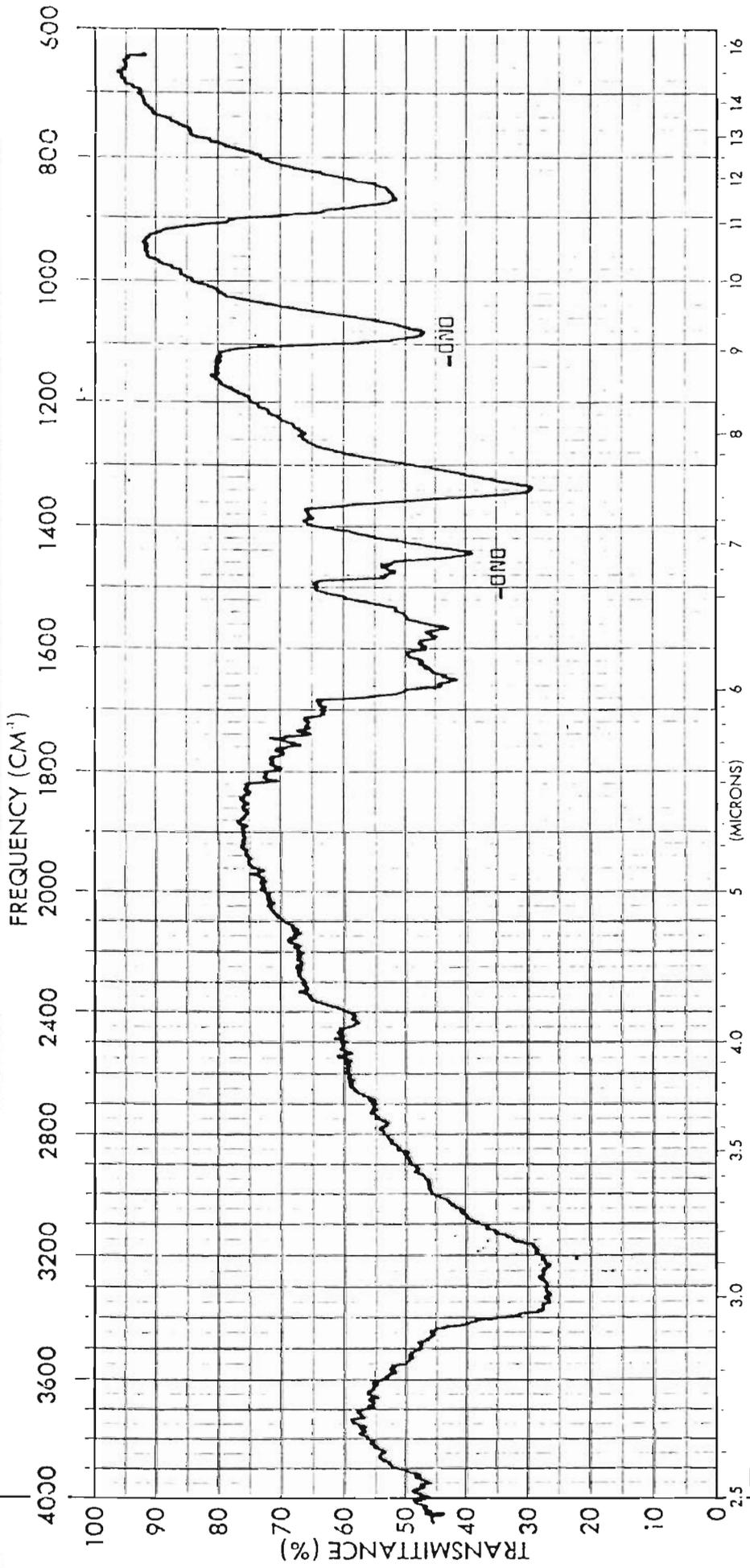


Fig. 18 ESPECTRO INFRAROJO DEL ISOMERO CLORURO DE NITRITO PENTAMIN Co (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$, OBTENIDO DESPUES DE UN DIA DE ENVEJECIMIENTO DE LA MUESTRA SOLIDA.

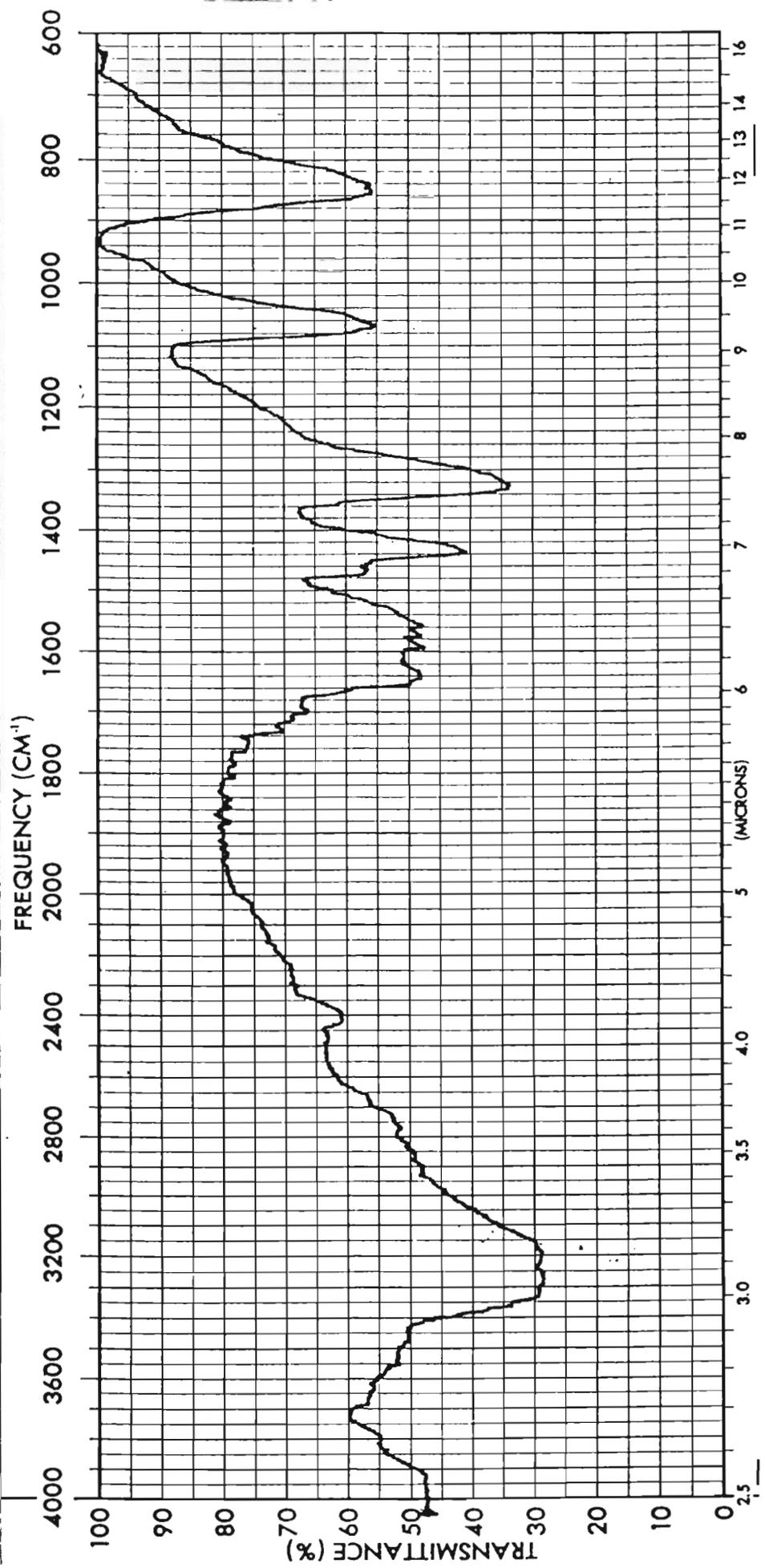


Fig. 19 ESPECTRO INFRAROJO DEL ISOMERO CLORURO DE NITRITO PENTAMIN CO (III)
 $Co(NH_3)_5ONOCl_2$, OBTENIDO DESPUES DE DOS DIAS DE ENVEJECIMIENTO
DE LA MUESTRA SOLIDA.

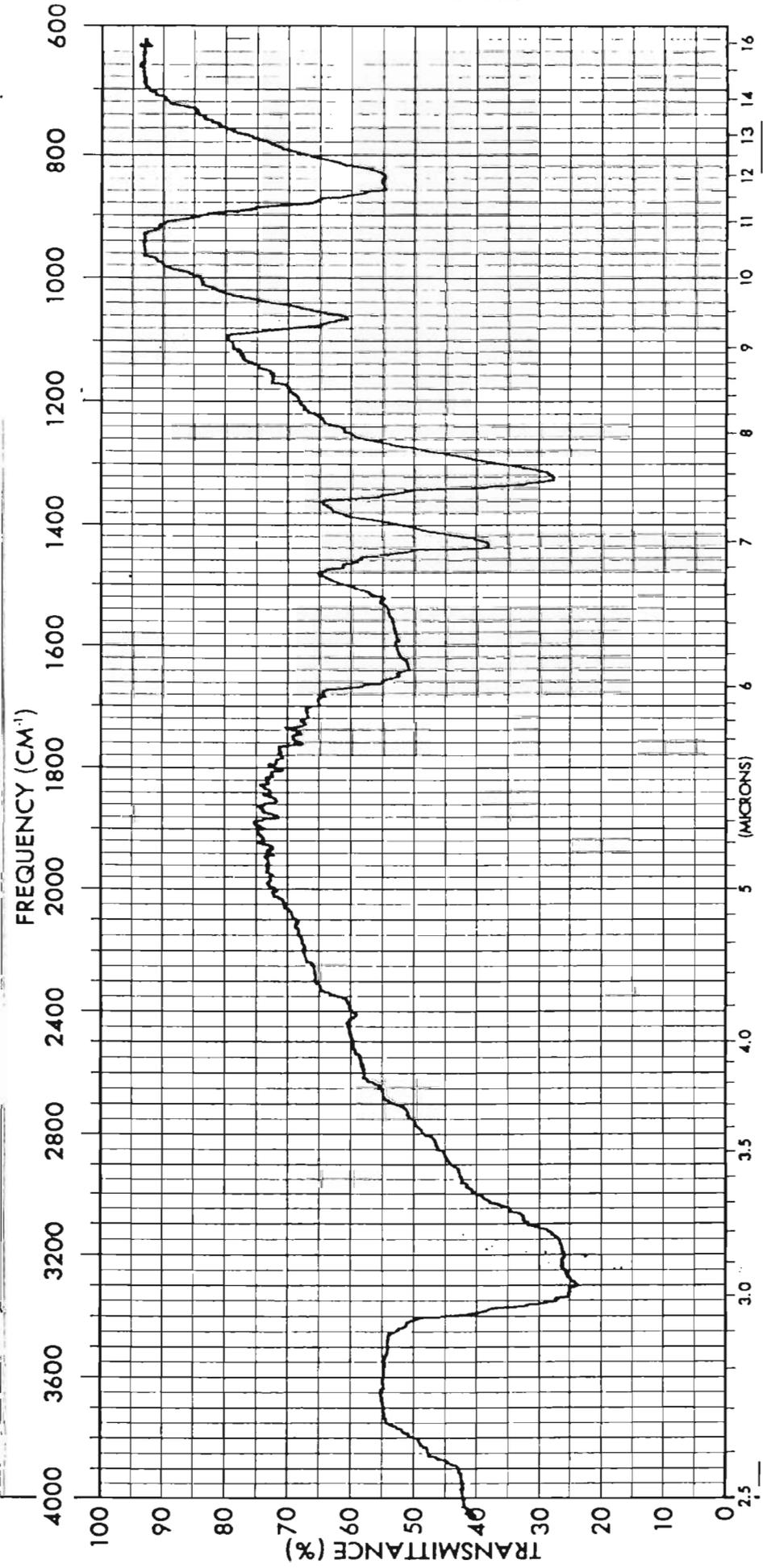


FIG. 20 ESPECTRO INFRAROJO DEL ISOMERO CLORURO DE NITRITO PENTAMIN Co(III), $Co(NH_3)_5ONO$ Cl_2 , OBTENIDO DESPUES DE TRES DIAS DE ENVEJECIMIENTO DE LA MUESTRA SOLIDA.

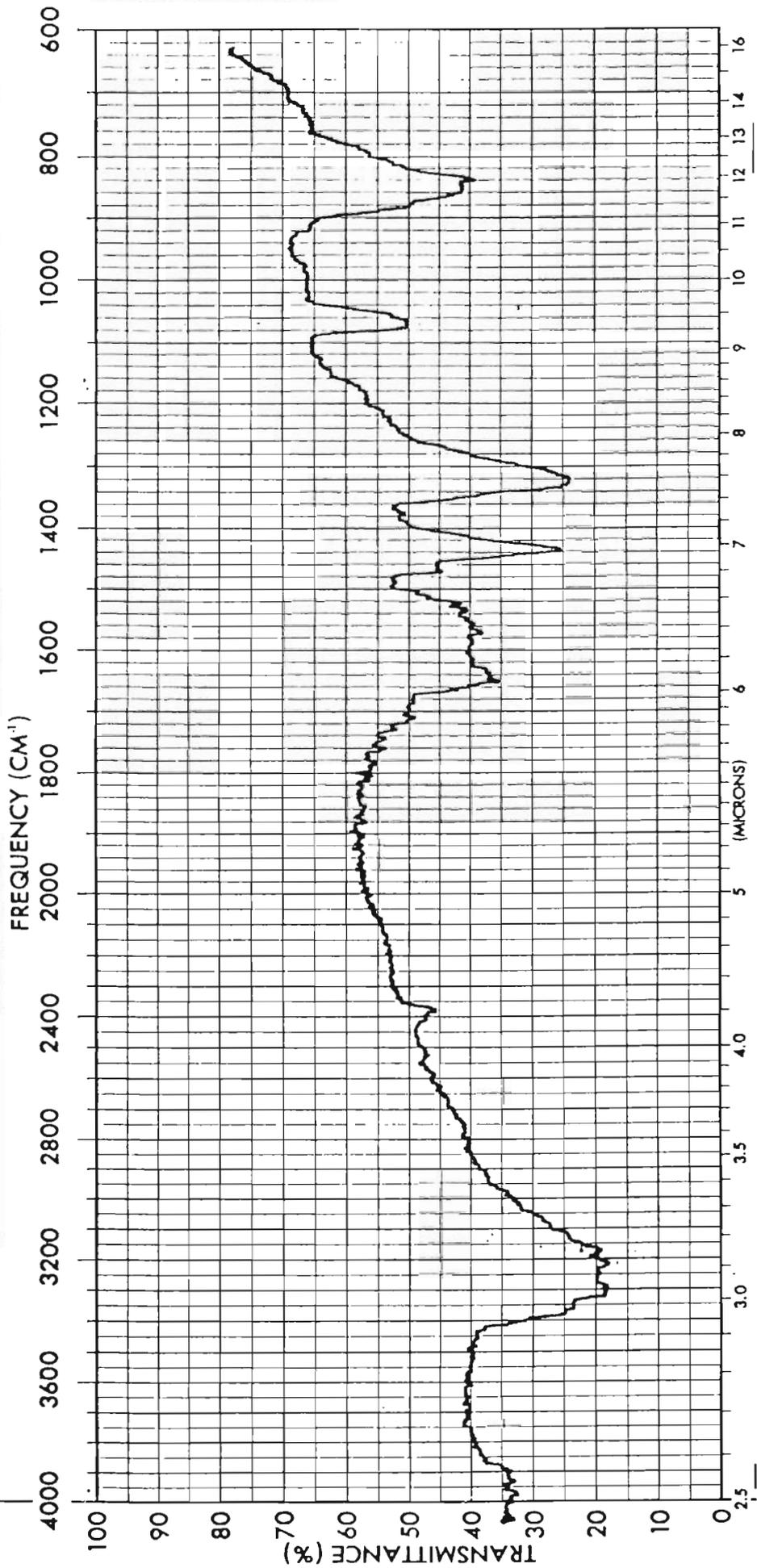


Fig. 21 ESPECTRO INFRAROJO DEL ISOMERO CLORURO DE NITRIDO PENTAMIN $\text{Co}(\text{III})$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ OBTENIDO DESPUES DE CUATRO DIAS DE ENVEJECIMIENTO DE LA MUESTRA SOLIDA.

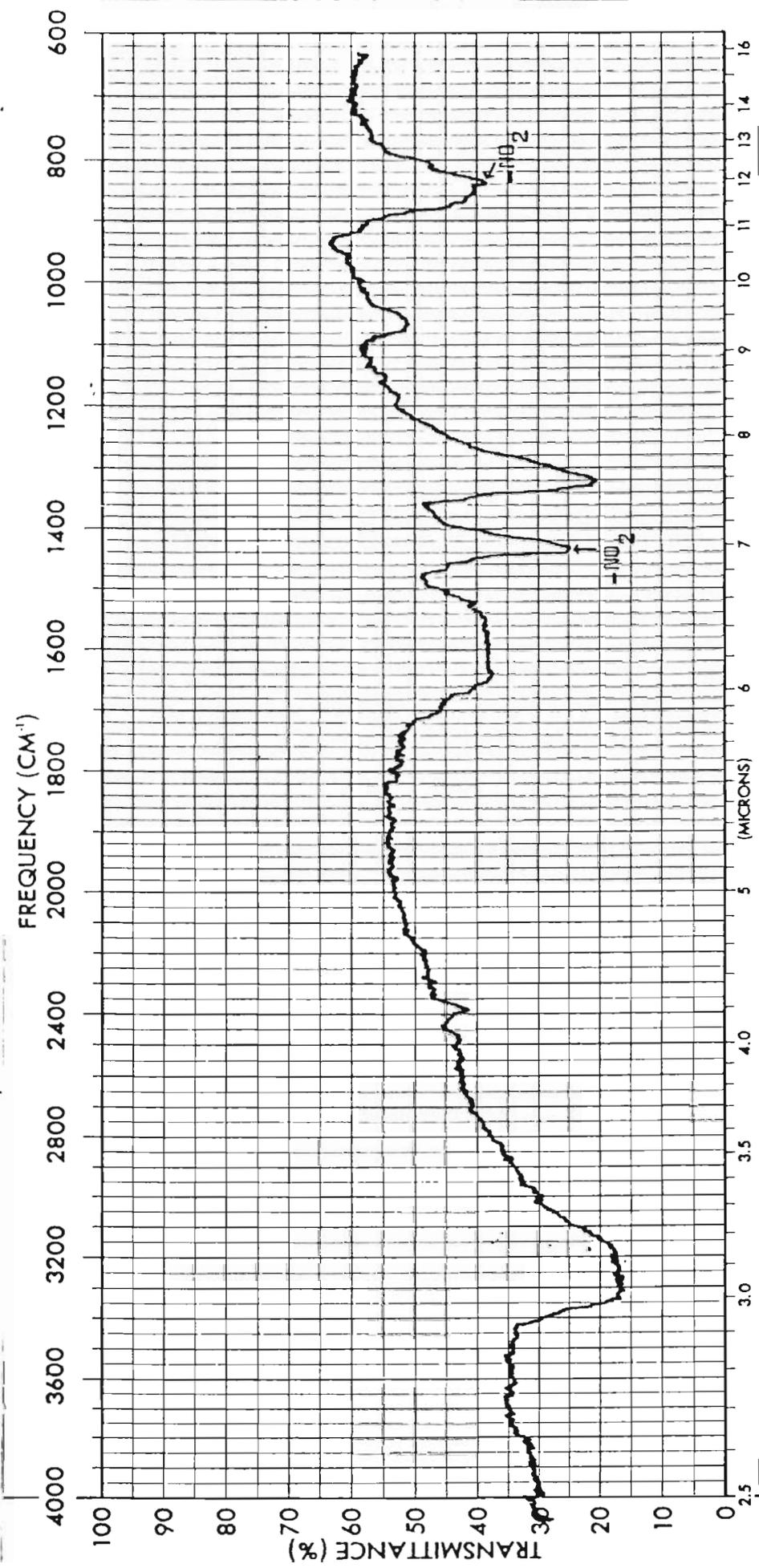


Fig. 22 ESPECTRO INFRAROJO DEL ISOMERO CLORURO DE NITRITO PENTAMIN COBALTO (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{ONO}] \text{Cl}_2$, OBTENIDO DESPUES DE SEIS DIAS DE ENVEJECIMIENTO DE LA MUESTRA SOLIDA.

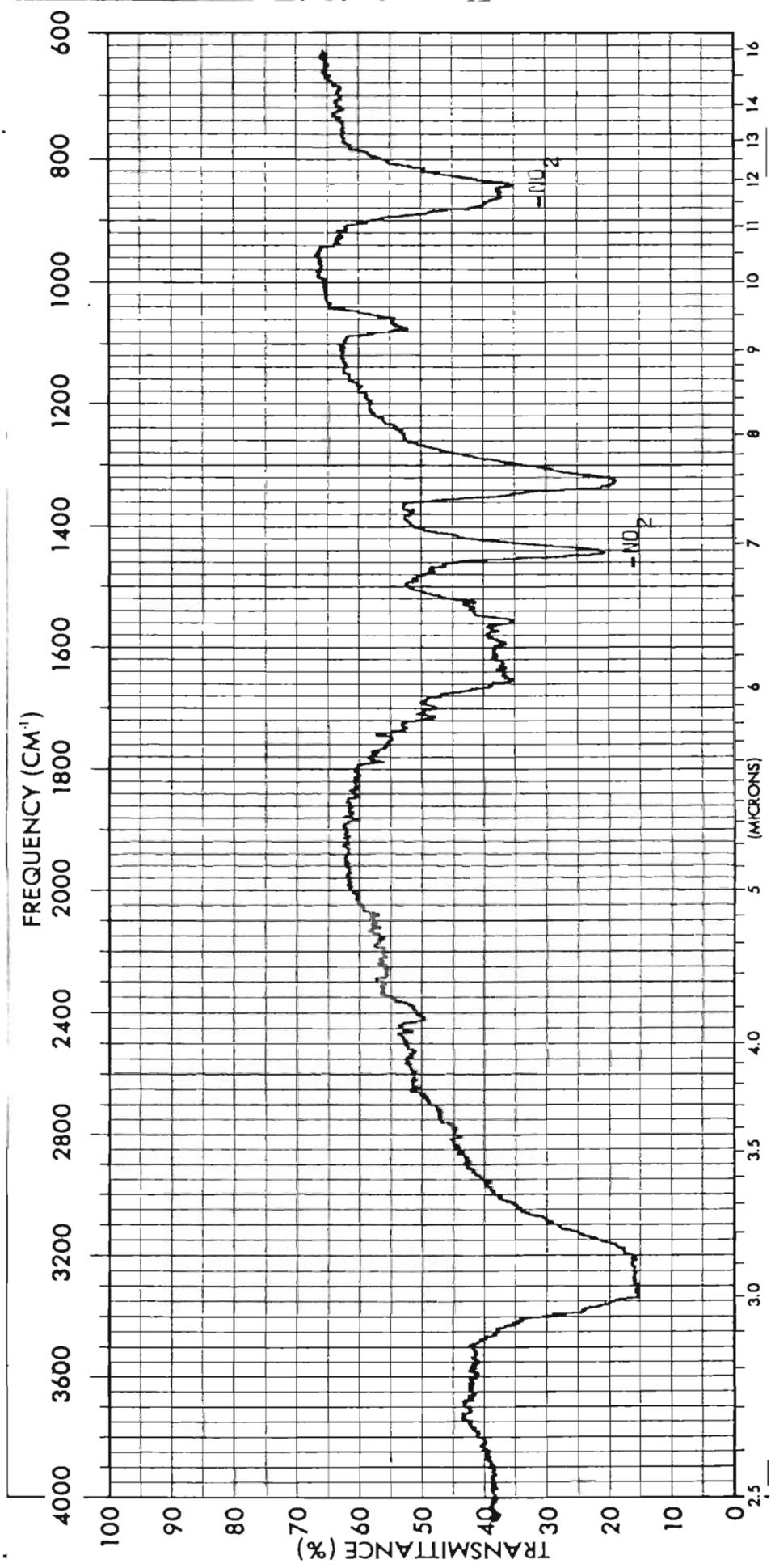


Fig. 23 ESPECTRO DEL ISOMERO CLORURO DE NITRO PENTAMIN COBALTO (III)
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ OBTENIDO POR SINTESIS.

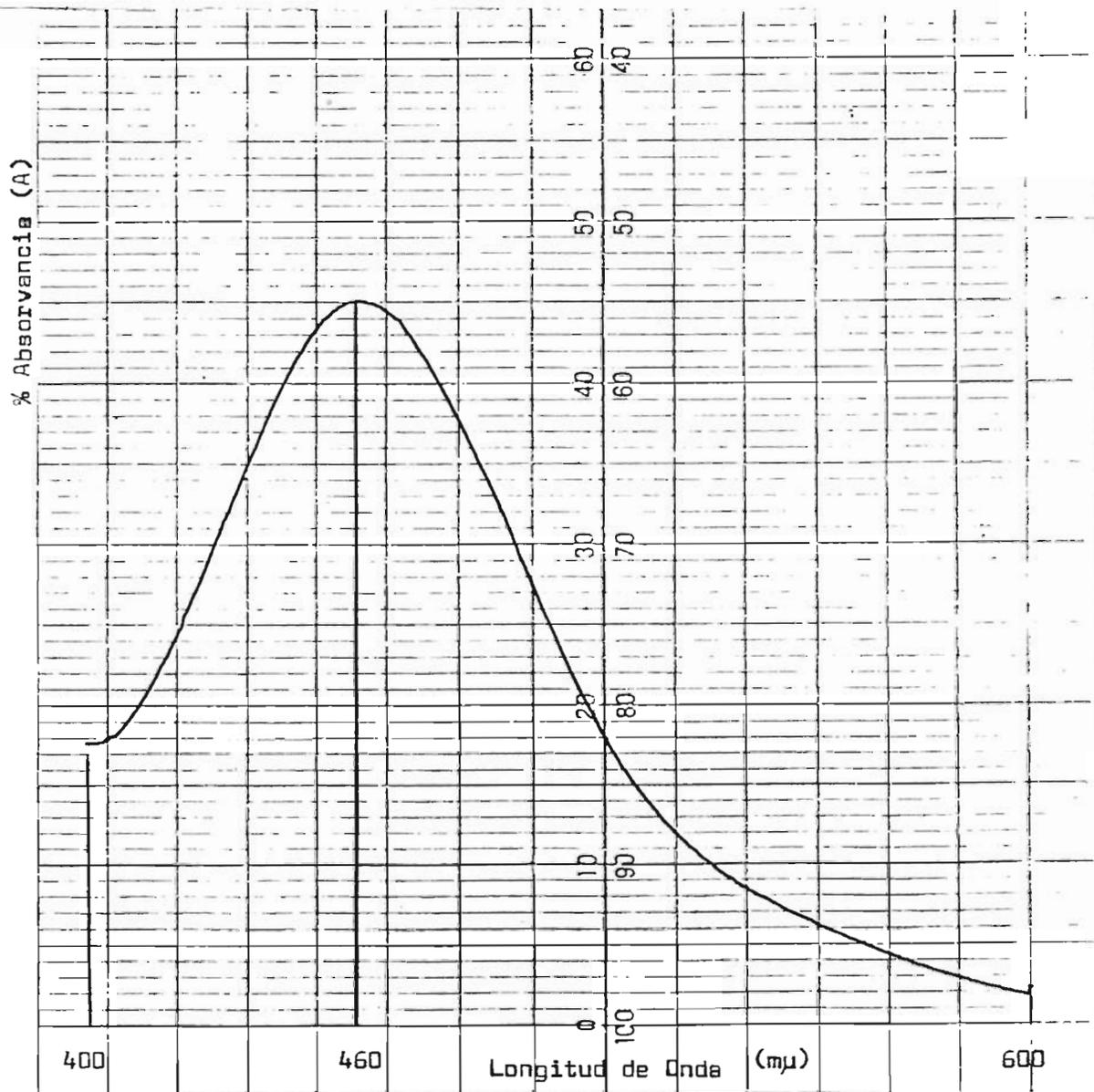


Fig. 24 ESPECTRO CORRIDO EN EL RANGO 600-400 $m\mu$ DE LA REGION VISI
BLE PARA EL ISOMERO, CLORURO DE NITROPENTAMIN COBALTO (III),
 $[\text{Co}(\text{CNH}_3)_5\text{NO}] \text{Cl}_2$ OBTENIDO POR SINTESIS. NOTESE EL MAXIMO
DE ABSORCION A 460 $m\mu$.

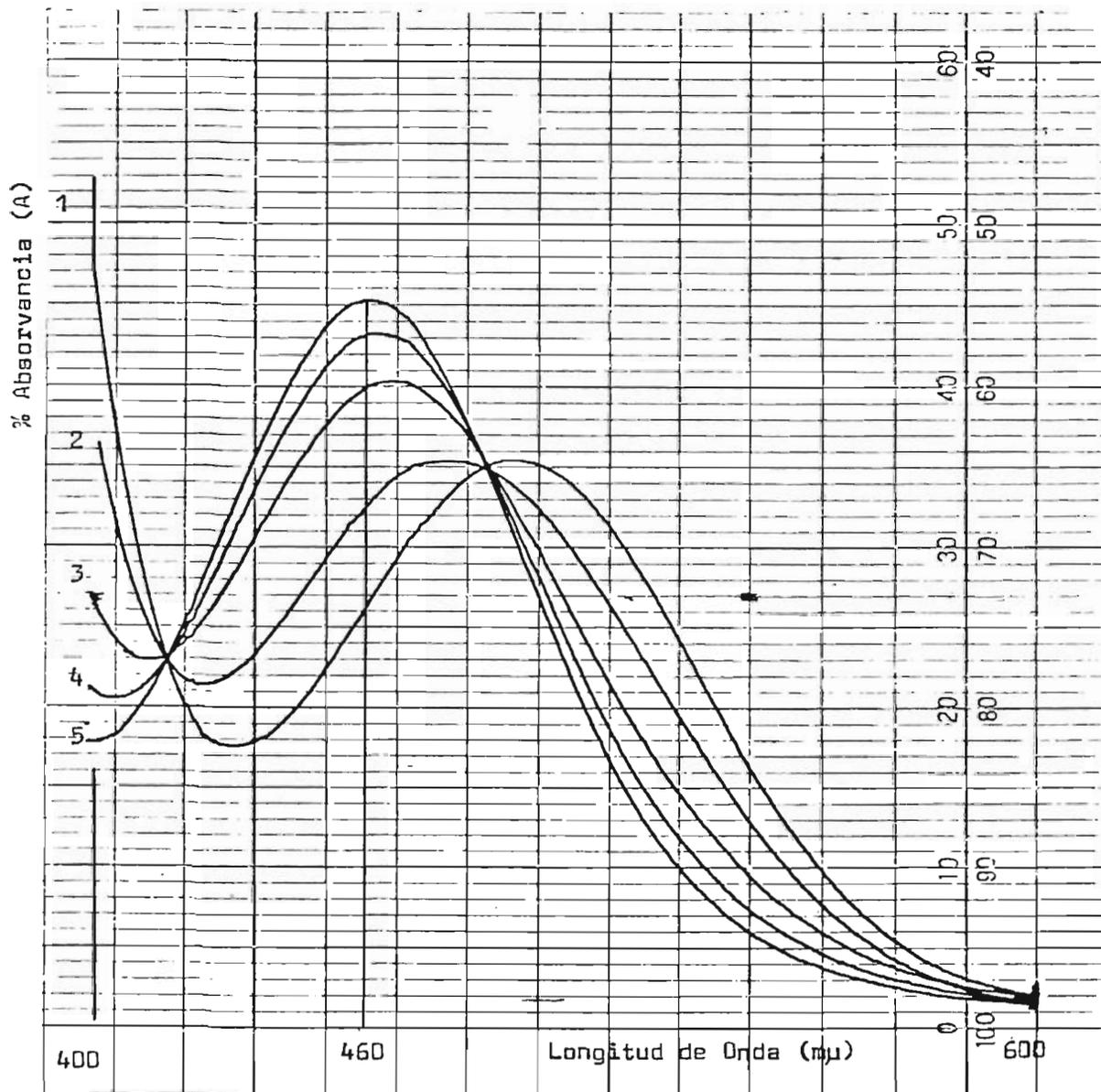


Fig. 25 LA TRANSFORMACION ISOMERICA NITRITO - NITRO PENTAMIN Co(III),
ONO - NO₂, SEGUIDA DURANTE SEIS HORAS EN EL RANGO 600-400 mμ
DE LA REGION VISIBLE.
NOTESE EL DESPLAZAMIENTO DEL MAXIMO DE ABSORCION QUE ORIGI -
NALMENTE APARECE EN 490 mμ HACIA LA LONGITUD DE 460 mμ, CA -
RACTERISTICA DEL NITRO - ISOMERO.

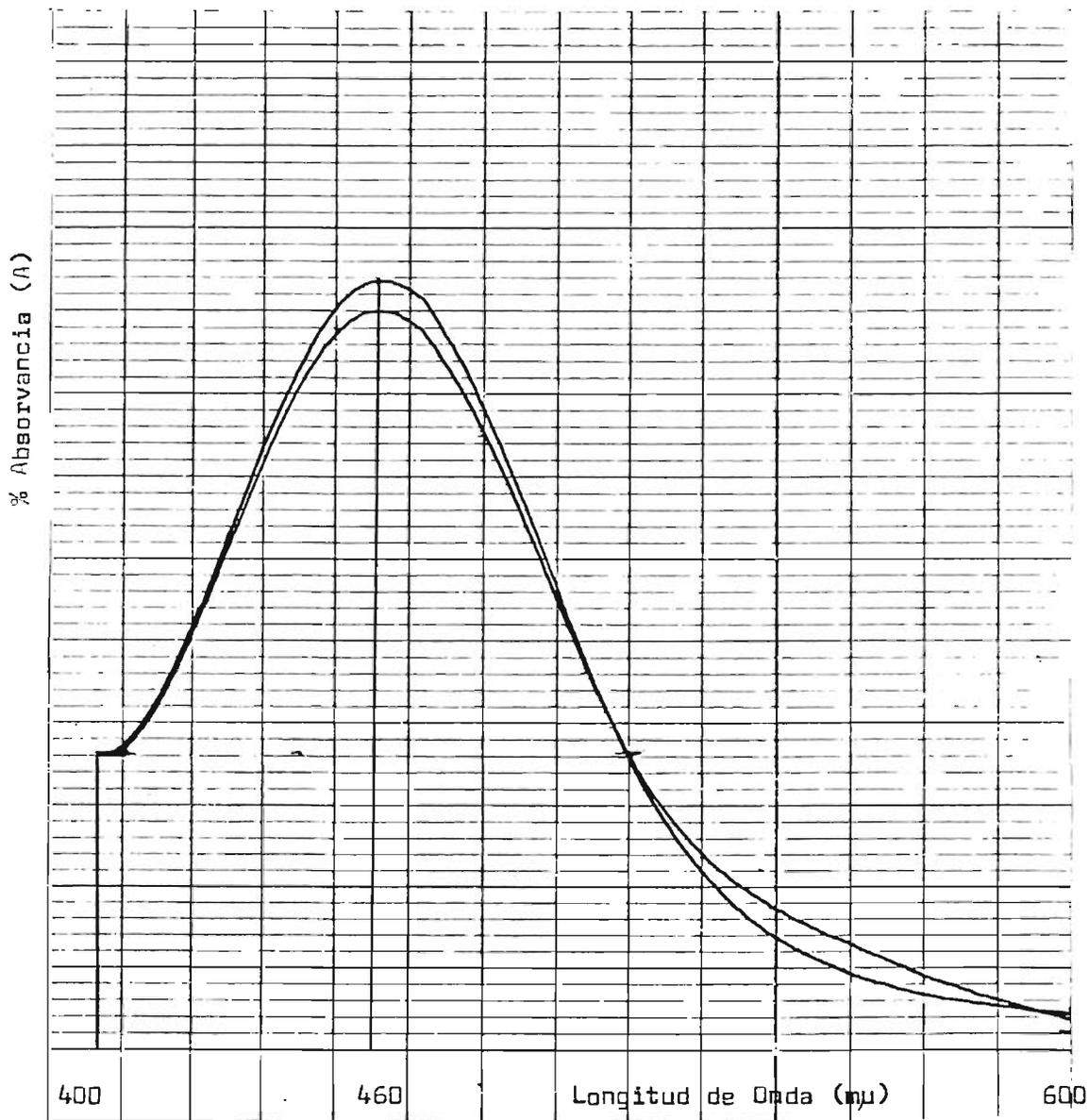


Fig. 26 COMPARACION DE LOS ESPECTROS VISIBLES DEL ISOMERO CLORURO DE NITRITO PENTAMIN Co (III), $Co(NH_3)_5 NO \overline{Cl}_2$ EN SOLUCION ACUOSA $5 \times 10^{-3} M$, OBTENIDO DESPUES DE SEIS HORAS DE ENVEJECIMIENTO, CON EL CORRESPONDIENTE DEL ISOMERO, CLORURO DE NITROPENTAMIN Co(III) $[Co(NH_3)_5 NO_2] \overline{Cl}_2$ OBTENIDO POR SINTESIS.

C A P I T U L O I V

INTERPRETACION DE RESULTADOS Y MECANISMO

IV.1 ESPECTROS INFRAROJOS DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION.

El estudio de los efectos de la coordinación sobre el espectro de absorción infrarojo de los complejos metálicos proporciona importante información sobre la naturaleza del enlace metal-ligando y la estabilidad de los complejos.⁽¹⁴⁾

La coordinación usualmente causa :

- 1) el aparecimiento de nuevas bandas y el desdoblamiento de los modos degenerados, debido a la disminución de simetría,
- 2) Cambios en la frecuencia de aparecimiento de bandas,
- 3) Intensificación del espectro.

Debido a la coordinación, todas las bandas fundamentales son más o menos desplazados de acuerdo a sus modos de vibración.

Cuando el enlace metal ligando se hace más fuerte, más es el desplazamiento de las bandas, ya sea a frecuencias más elevadas o más bajas. Aún más, cuando la coordinación disminuye la simetría del ligando, algunas vibraciones prohibidas para el ión libre son ahora permitidas, causando el desdoblamiento de las vibraciones degeneradas; cuanto más-

fuerte sea el enlace metal-ligando, mayor será el desdoblamiento del modo degenerado. Por tanto, los desplazamientos de frecuencias, la magnitud de los desplazamientos y la intensidad de las nuevas bandas permitidas son útiles como una medida del efecto de la coordinación.

Se espera que las nuevas bandas, debidas a la formación de enlaces-coordinados tengan intensidad débil o mediana, mientras que las - otras bandas características de los ligandos deben incrementar su intensidad.

Estudios realizados ⁽³⁾ revelan que los grupos ligandos tales como: NH_3 , NO_3^- , $\text{CO}_3^{=}$, SO_3^- , $\text{SO}_4^{=}$ y $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$ presentes en compuestos de-coordinación tienen espectros infrarojos muy diferentes a los co- rrespondientes a sus iones libres, debido a que por efecto de la - coordinación pierden el carácter y configuración propias de los io nes libres.

Esa diferencia espectral ha sido utilizada para determinar si un - anión presente en un complejo, se encuentra dentro o fuera de la - esfera de coordinación.

La técnica infraroja también es capaz de determinar para los ligan dos ambidentados, es decir aquellos que pueden coordinarse median- te uno u otro átomo al ión central, cual es la vía de enlace para- un complejo en particular.

Los ligandos tales como el ión $\text{CO}_3^{=}$ que pueden actuar como monodentados y bidentados, presentan bandas infrarojas que permiten determinar cuando el ligando actúa como bidentado y cuando lo hace como monodentado. Por ejemplo, los complejos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3] \text{Cl}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3] \text{I}$ presentan diferencias sustanciales en la región comprendida entre 6 y 8 micras (μ) que permiten distinguirlos espectralmente.

Hay evidencias de que los espectros infrarojos están determinados además por la naturaleza y carga del ión central, el número de coordinación y la naturaleza de los ligandos, - siendo el conjunto de estas influencias lo que determina el espectro característico de cada complejo en particular.

IV-2 LAS BANDAS CARACTERISTICAS DEL GRUPO NH_3 EN LOS COMPUESTOS DE COORDINACION. (FGS. 13, 14, 15)

El espectro infrarojo del amoníaco (NH_3) puro presenta dos bandas características en la región comprendida entre 2.5 y 16 micras.⁽⁸⁾ Una de ellas aparece en la región de 3-micras y corresponde a la vibración del estiramiento Nitrógeno-hidrógeno (N-H); la otra, aparece entre 6.1 y 6.2 micras y corresponde a las deformaciones vibracionales - del grupo (NH_3).

Cuando el amoníaco participa como ligando en compuestos de coordinación con iones metálicos, aparecen dos bandas más a las frecuencias de 7.5 y 12 micras respectivamente, que están asociadas con deformaciones vibracionales del grupo NH_3 , causadas por la disminución de simetría del grupo debido a la formación del enlace metal-nitrogeno, (M-N).

IV.2.1 EL ESTIRAMIENTO NITROGENO-HIDROGENO EN COMPUESTOS DE COORDINACION. (18)

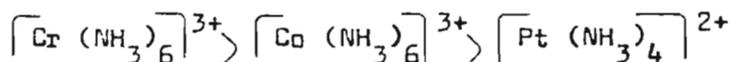
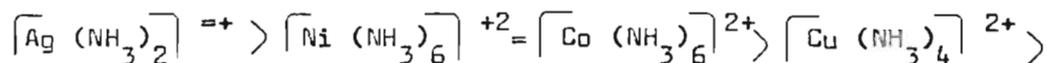
La coordinación del amoníaco a iones metálicos resulta en un marcado incremento en la absorción del estiramiento nitrógeno-hidrógeno que aparece en la región de 3 micras.- Esto es debido a que la deficiencia electrónica creada en el átomo de nitrógeno modifica el momento dipolar del enlace N-H, que experimenta mayores vibraciones, lo que origina una mayor absorción.

Se han estudiado los efectos que otros factores puedan tener sobre la frecuencia en que aparece esa banda en los compuestos de coordinación. Así, se ha encontrado que la hidratación afecta la absorción N-H de forma variable, según sea la naturaleza del complejo hidratado, mientras que la formación de puentes de hidrógeno causa el apareci

miento de esa banda a frecuencias más bajas, dependiendo de la importancia relativa del enlace de hidrógeno y el enlace metal-nitrógeno.

El carácter covalente del enlace metal-nitrógeno en los complejos depende de la carga del ión central, el tipo de orbitales disponibles y la tendencia del metal a formar enlaces covalentes. Cuanto más elevada sea la carga formal sobre el ión central, menor será la frecuencia en que aparecerá el estiramiento N-H.

Los efectos de carga, tipo de orbitales y la tendencia a formar enlaces covalentes son evidentes en el orden de decrecimiento de las frecuencias N-H en los aniones complejos.



Hay evidencias que los amino-complejos experimentan una falta de acoplamiento en las vibraciones N-H cuando se les pone en solución, lo que sugiere un debilitamiento del enlace metal-nitrógeno debido al solvente. Esto explica por que las frecuencias del estiramiento N-H son mayores en solución que en el estado sólido.

IV.2.2 LAS DEFORMACIONES VIBRACIONALES DEL GRUPO NH_3 .

Ya se mencionó que por motivos de coordinación el amoníaco presenta tres bandas atribuibles a deformaciones vibracionales que se identifican como la frecuencia de balanceo, - la deformación simétrica y la deformación degenerada. (19)

La variación de la naturaleza del átomo central se refleja fuertemente en el valor de la frecuencia de balanceo, considerablemente en la deformación simétrica y muy poco en la deformación degenerada.

Las frecuencias de las deformaciones vibracionales caen en regiones características del espectro para todos los metal amino complejos reportados. (VER FIGS. 13,14,15) La deformación degenerada aparece entre 1650 y 1560 cm^{-1} , la deformación simétrica entre 1350 y 1150 cm^{-1} y la vibración de balanceo entre 950 y 650 cm^{-1} . Los perfiles de las deformaciones también son característicos. La deformación degenerada es ancha y de intensidad media, la deformación simétrica es aguda e intensa y la vibración de balanceo es achá e intensa.

Los efectos de naturaleza y estado de oxidación del átomo central en la frecuencia de las deformaciones indican que la frecuencia de balanceo decrece en el siguiente orden :

Pt (IV) > Pt (II) > Co (III) > Pd (II) > Cr (III) > Cu (II) >
Ni (II) > Co (II).

Las frecuencias de balanceo experimentan una variación muy amplia, siendo así muy sensitivas a la naturaleza y estado de oxidación del átomo central. Tanto la frecuencia de balanceo como la deformación simétrica se incrementan en general, al aumentar el número de moléculas de amoníaco en los complejos de Co (III).

IV.3 INTERPRETACION DE LOS ESPECTROS DE LOS ISOMEROS CLORURO DE NITRITO PENTAMIN COBALTO (III) Y CLORURO DE NITRO PENTAMIN COBALTO (III).

Por síntesis se ha encontrado que es posible obtener los isómeros Cloruro de nitrito pentamin cobalto (III) y cloruro de nitro pentamin cobalto (III), siendo el primero de color rojo y el segundo de color café-amarillento.

También se ha comprobado que el simple envejecimiento del isómero nitrito lo convierte a la forma nitro, observándose como es lógico, el cambio de color rojo a café-amarillento.

Para poder establecer las bandas características de los grupos $-NO_2$

y -ONO ha sido necesario sintetizar los complejos

$\left[\text{Co} (\text{NH}_3)_6 \right] \text{Cl}_3$ (FIG.13) y $\text{Na}_3 \left[\text{Co} (\text{NO}_2)_6 \right]$ (FIG.17) cuyos espectros infrarrojos en la región $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ nos proporcionan la asignación inequívoca de las bandas correspondientes a los grupos amino (NH_3) y nitro ($-\text{NO}_2$) de tal manera que las bandas correspondientes al grupo nitrito ($-\text{ONO}$) puedan ser también asignadas.

El complejo $\left[\text{Co} (\text{NH}_3)_6 \right] \text{Cl}_3$ (FIG.13) presenta un espectro infrarrojo con cuatro bandas características en las regiones de 3, 6.2, 7.5 y 12 micras que como se dijo antes corresponden a las frecuencias de estiramiento N-H, la deformación degenerada, la deformación simétrica y la vibración de balanceo correspondientes al grupo Amino ya estudiado.

El complejo $\text{Na}_3 \left[\text{Co} (\text{NO}_2)_6 \right]$ (FIG. 17) presenta un espectro infrarrojo con cuatro fuertes bandas, todas asociadas al grupo nitro. Estas se encuentran a 6.8, 7.1, 7.6 y 12 micras (μ), siendo las tres primeras intensas y la última débil. Estas bandas están asociadas con los estiramientos antisimétricos, estiramientos simétricos y deformaciones del grupo nitro. (17)

El espectro del $\text{Na}_3 \left[\text{Co} (\text{NO}_2)_6 \right]$, Hexanitro cobalto (III) de sodio, se parece mucho más a un nitro-alcano que a un nitrito de alquilo, indicando que la coordinación ocurre vía nitrógeno, $\text{Co} \leftarrow \text{N}$.

El espectro del isómero $\left[\text{Co} (\text{NH}_3)_5 \text{NO}_2 \right] \text{Cl}_2$, Cloruro de nitropentamin cobalto (III) (FIG.23) presenta máximos de absorción a frecuencias aproximadamente de 1600, 1315 y 830 cm^{-1} los cuales por comparación con los correspondientes al complejo $\left[\text{Co} (\text{NH}_3)_6 \right] \text{Cl}_3$, Cloruro de hexamin cobalto (III) pueden asignarse con toda seguridad a deformaciones vibracionales del ligando (NH_3) . El espectro de este isómero presenta además dos bandas a 1430 y 825 cm^{-1} que por comparación con el espectro de $\text{Na}_3 \left[\text{Co} (\text{NO}_2)_6 \right]$ (FIG.17) pueden asignarse al grupo nitro y corresponden a los estiramientos anti-simétricos y deformaciones vibracionales de ese grupo.

El espectro infrarojo del isómero $\left[\text{Co} (\text{NH}_3)_5 \text{ONO} \right] \text{Cl}_2$, Cloruro de nitrito pentamin cobalto (III) (FIG.18) presenta también bandas de absorción máxima a 1600, 1315 y 830 cm^{-1} , que deben asignarse como ya se estableció, a las deformaciones vibracionales del grupo amino.

El espectro presenta además dos bandas características a 1460 y 1065 cm^{-1} , las cuales deben asignarse a los estiramientos vibracionales del grupo nitrito ($-\text{ONO}$). Nótese que la banda a 1460 cm^{-1} correspondiente a uno de los estiramientos vibracionales del grupo $-\text{ONO}$ aparece a frecuencias más elevadas que su similar característica del grupo $-\text{NO}_2$.

IV.4 CONVERSION DEL ISOMERO NITRITO A LA FORMA NITRO

Conocidos los antecedentes bibliográficos se procedió a controlar espectralmente el envejecimiento de una muestra sólida del isómero Cloruro de nitrito pentamin cobalto (III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ para determinar si en realidad este isómero es capaz de transformarse al isómero nitro.

Para ello se preparó una pastilla en la que se dispersó una muestra sólida en Bromuro de potasio, KBr , según la técnica introducida por O'donell.⁽⁸⁾ La pastilla se dejó envejecer en un desecador a temperatura ambiente y le fueron tomados espectros infrarrojos sucesivos durante varios días.

Los espectros obtenidos y reportados en este trabajo (FIGS. 18-22) demuestran claramente que durante 6 días de envejecimiento el isómero nitrito experimentó el desaparecimiento de sus bandas características a 1460 y 1065 cm^{-1} a la vez que paulatinamente se fueron desarrollando dos bandas a 1430 y 825 cm^{-1} que son características del isómero nitro, cuyo espectro también se reporta. (FIG. 23)

Nótese que el espectro infrarrojo obtenido para la forma nitrito - después de seis días de envejecimiento (FIG.22) es prácticamente -

indistinguible del obtenido para el isómero nitro que fue sintetizado. (FIG.23) Este resultado experimental es una clara evidencia del cambio de la coordinación de la forma Co-ONO a la forma Co-NO_2 .

La transformación de la forma nitrito a la forma nitro también fue comprobada en solución por espectroscopía visible. Para ello se preparó una solución acuosa 5×10^{-3} M del isómero nitrito recién sintetizado, la cual se dejó envejecer a temperatura ambiente y le fueron tomados espectros sucesivos en la región de 600-400 milimicras, habiendo tomado como referencia la frecuencia de 460 milimicras, en la cual el isómero nitro estable, presenta un máximo de absorción característico. (16)

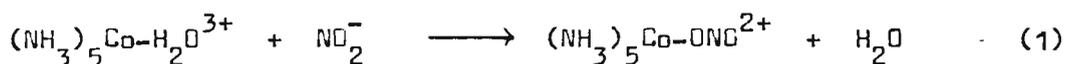
Los resultados obtenidos se reportan en figura 25, donde aparece la sobreposición de cinco espectros corridos en un lapso de 6 horas. Nótese como a medida que transcurre el tiempo ocurre el desplazamiento del máximo de absorción que originalmente aparece a 490 milimicras hacia la longitud de 460 milimicras.

En la figura 24, se reporta el espectro corrido en la misma región para el isómero nitro y en la figura 26 la sobreposición de éste con el obtenido para el isómero nitrito después de 6 horas de envejecimiento.

Estos resultados indican claramente que el isómero nitrito disuelto en agua se transforma por envejecimiento en el isómero nitro, estable.

MECANISMO DE LA OBTENCION DEL NITRITO ISOMERO Y SU TRANSFORMACION ISOMERICA.

Algunas reacciones de sustitución requieren la ruptura del enlace metal-ligando, M-L. ⁽¹⁾ Sin embargo se ha observado que en algunos sistemas estas reacciones ocurren sin la ruptura del enlace, tal es el caso de la formación de aminonitrito-complejos a partir del correspondiente acuo-complejo. Esta reacción es tan rápida que sugiere que el enlace Cobalto-oxígeno no es roto :



acuo-complejo

nitrito complejo

Estudios cinéticos de la reacción en buffers $\text{HNO}_2 - \text{NO}_2^-$ indican que la expresión general de velocidad para la formación del nitrito complejo está dada por :

$$V = K [\text{acuo-complejo}] [\text{NO}_2^-] [\text{HNO}_2] \quad (2)$$

Sin embargo debido al equilibrio ácido-base



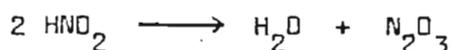
la ecuación anterior puede reemplazarse por :

$$V = K [\text{hidroxo-complejo}] / [\text{HNO}_2]^2 \quad (3)$$

que es una expresión de velocidad similar a la encontrada frecuentemente para la nitración de las aminas :

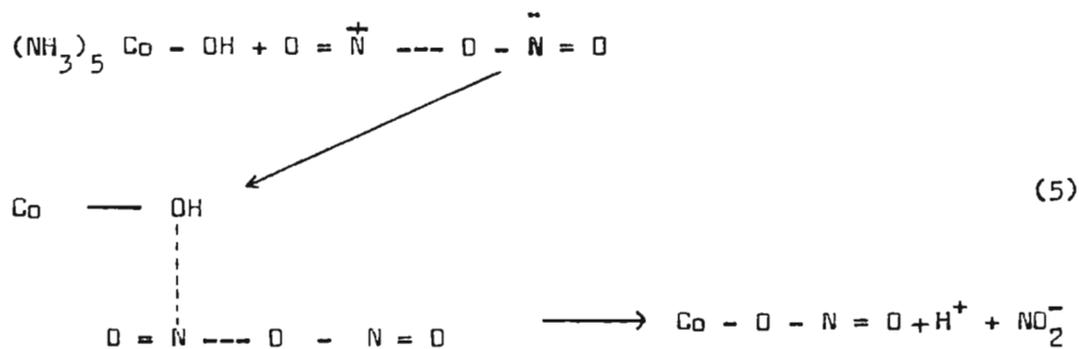
$$V = K [\text{amina}] [\text{HNO}_2]^2 \quad (4)$$

La interpretación de la ecuación (4) es que el agente nitrante es la especie N_2O_3 .



el cual ataca el par libre de la amina desdoblándose en NO_2^- y NO^+ .

Parece que el mismo mecanismo se aplica a la nitración del grupo -hidroxilo. ⁽¹⁶⁾ En este caso, el ataque del N_2O_3 será sobre el átomo de oxígeno del hidroxilo-complejo :

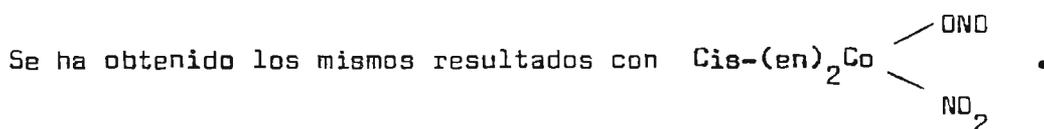


Por tanto puede asumirse que la formación del nitrito-complejo involucra una reacción del tipo O-nitración que no requiere la ruptura del enlace cobalto-oxígeno.

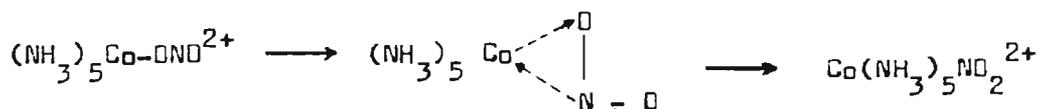
La confirmación final de que el nitrito-complejo se forma sin la ruptura del enlace cobalto-oxígeno fue proporcionada mediante estudios usando oxígeno enriquecido $(^{18}\text{O})_2$. Así los acuo-complejos con oxígeno enriquecido reaccionan en medio acuoso ordinario obteniéndose el nitrito enriquecido como producto.



La transformación isómerica nitrito - nitro en el estado sólido sugiere que el reordenamiento es un proceso intramolecular, lo cual no necesariamente debe cumplirse en solución, sin embargo se ha sugerido que el mecanismo también debe ser intramolecular en solución, ya que las velocidades de isomerización en solución son demasiado grandes para ser compatibles con mecanismos de disociación-reordenamiento.



Estos resultados son una excelente prueba de que el nitrito ligado no es liberado de la esfera de coordinación durante su reordenamiento a la forma nitro. Se ha sugerido un mecanismo de sustitución nucleofílica interna (S_Ni) para este reordenamiento:



C A P I T U L O V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



V.1 CONCLUSIONES.

El trabajo realizado y los resultados obtenidos han respondido a los objetivos que motivaron su realización. Por una parte se logró establecer plenamente la existencia de los isómeros, Cloruro de nitrito pentamin cobalto (III) y Cloruro de nitro pentamin cobalto (III), los cuales se obtuvieron por síntesis separadas, y sus espectros fueron analizados; encontrando que presentan diferencias sustanciales, que ya fueron discutidas y que permiten concluir que se trata de dos compuestos diferentes que presentan la misma fórmula condensada y constituyen un caso particular de la isomería de enlace.

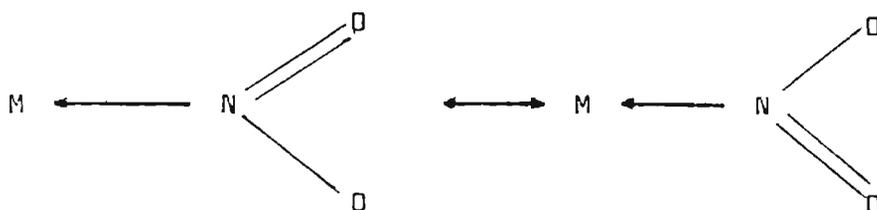
Por otra parte, se llegó a la conclusión de que el isómero Nitrito es inestable y se descompone por simple envejecimiento, transformándose mediante una Sustitución Nucleofílica Interna (SNI) cuyo mecanismo ya se expuso, en el isómero Nitro, más estable.

La mayor estabilidad de la forma Nitro debe interpretarse a través de los siguientes razonamientos :

1. El enlace Metal-Nitrógeno es más fuerte que el enlace Metal-Oxígeno y debido a eso, el desdoblamiento de los orbitales d del ión Co (III) es mayor en el Nitro isómero, ($M-NO_2$).

Un mayor desdoblamiento indica que los orbitales T_{2g} del ión central son más estables, es decir tienen menor energía y en consecuencia el complejo es más estable.

2. El Nitro isómero está estabilizado por la deslocalización que presenta el grupo $-NO_2$:



Nótese que el Nitrito isómero ($M \leftarrow O - N = O$) no presenta esa factibilidad.

Se encontró que el Nitrito isómero se transforma al isómero Nitro tanto en el estado sólido como en solución. Los espectros infrarrojos y visibles tomados para ese fin prueban de manera contundente esa afirmación. La transformación se realiza mucho más rápidamente en solución que en el estado sólido, según se ha reportado en la *Discusión de resultados*.

Como producto del trabajo realizado se ha obtenido un grupo de espectros infrarrojos que han permitido identificar las bandas características de los grupos Nitro, nitrito y Amino, que actúan como ligandos en los compuestos de Coordinación.

Los espectros de las muestras preparadas como dispersiones en Nujol resultaron inadecuados para identificar los complejos sintetizados, debido a que las bandas del Nujol interfieren con las bandas características de los grupos Amino, Nitro y Nitrito en la región de 6- a 8 micras.

V.2 RECOMENDACIONES .

Este trabajo es el primero que se realiza en la Sección de Química Inorgánica, en lo que se refiere a estudios sobre Complejos Inorgánicos seguidos por técnicas instrumentales de análisis. Estos resultados, obtenidos con los pocos recursos con que cuenta la facultad, deben tomarse como una indicación de que es posible desarrollar la investigación en esa área, realizando trabajos que poco a poco vayan estableciendo los cimientos que permitan realizar proyectos cada vez más complejos y actualizados en esta especialidad.

Debe tenerse presente la necesidad de explotar nuestros recursos naturales a fin de disminuir la dependencia de las materias primas importadas, y el área de la química inorgánica tiene que cumplir su papel aportando los conocimientos y técnicas que sólo pueden lograrse como producto de la investigación constante. En ese sentido, debe quedar plasmada la necesidad de combinar los conocimientos de la Química Inorgánica con otras disciplinas como la Físico-química y las Técnicas Instrumentales a fin de lograr la reorientación tan necesaria para la enseñanza y el desarrollo de la Química Inorgánica en nuestra Facultad.

La realización de otros trabajos similares a éste, permitirá

establecer las bandas características de otros grupos que actúan como Ligandos. Queda entonces, la inquietud para que se realicen estos trabajos.

Finalmente es necesario mencionar que uno de los principales obstáculos con que tropezamos los interesados en realizar trabajos - en este campo, es la carencia casi absoluta de referencias bibliográficas adecuadas, por lo que se sugiere a los organismos responsables tratar de mejorar esa deficiencia.

B I B L I O G R A F I A

1. BASOLO AND PEARSON; Mechanisms of Inorganic Reactions, John Wiley and Sons Inc., New York, 1967, Second Edition, Caps. 1,2,3.
2. BASOLO, F., BURMEISTER, J.L., POE, A.J.; J. Am. Chem. Soc., 1700, 85, (1963).
3. BERTIN, E., PENLAND, R.B., MIZUSHIMA, S., CURRAN, C., QUAGLIANO, J.V.; J. Am. Chem. Soc. 3118, 81, (1959).
4. BURMEISTER, J.L., GYSLING, H.J. and LIM, J.C.; J. Am. Chem. Soc., 91:1, 44, (1969).
5. CLYDE DAY, Jr., M., and SELVIN, JOEL ; Theoretical Inorganic Chemistry; Van Nostrand Reinhold Company, Second Edition, 1969, Cap. 10.
6. COTTON Y WILKILSON; Química Inorgánica Avanzada, Editorial - Limusa, México, 1978, Cap. 26.

7. DEMITRAS, G.C. , RUSS, C.R., SALMON, J.F., WERNER, J.H., WEISS, G.S.; Inorganic Chemistry, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1972, Caps. 3,9.
8. FAUST, J.P., and QUAGLIANO, J.V.; J. Am. Chem. Soc., 76, 5346 (1954).
9. FERNELIUS, W.C.; Inorganic Syntheses, McGraw Hill Book, Co. New York, London, 1946, Vol. II, págs. 217, 218.
10. GRUBITSCH, HERIBERT; Química Inorgánica Experimental, versión española de María Teresa Toral, Madrid, Aguilar, 1959, pags. 439,440, 443, 444, 446.
11. HUGHEY, JAMES E.; Inorganic Chemistry, Harper-Row Publishers, New York, 1972, Caps. 8,9.
12. MANUAL DE QUIMICA INORGANICA, Depto. de Física, Química y Matemática, Facultad de Química y Farmacia, Universidad de El - Salvador, San Salvador, El Salvador, C.A. .
13. MURMANN, H.K. and TAUBE, H.; J. Am. Chem. Soc., 78, 4886, (1956).

14. NAKAMOTO, K., FUJITA, J., TANAKA, S., KOBAYASHI, M.; J. Am. Chem. Soc., 4904, 79, (1957).
15. PAULING, LINUS; The nature of chemical bond, Cornell University Press, Ithaca, second Edition, 1960, Cap. 4.
16. PEARSON, R., HENRY, P., BERGMANN, J. and BASOLO, F.; J. Am. Chem. Soc., 76, 5920 (1954).
17. PENLAND, R.B., LANE, T.J. and QUAGLIANO, J.V.; J. Am. Chem. Soc., 78, 887, (1956).
18. SVATOS, G.F., CURRAN, C. and QUAGLIANO, J.V.; J. Am. Chem. Soc., 77, 6159, (1955).
19. SVATOS, F.G. SWEENEY, D.M., MIZUSHIMA, S.I., CURRAN, C. and QUAGLIANO, J.V.; J. Am. Chem. Soc., 79, 3313, (1957).
20. YAMADA, S.; J. Am. Chem. Soc., 73, 1182, (1951).