

**FACTORES ESTÉRICOS EN REACCIONES DE
SUBSTITUCIÓN CON COMPLEJOS
AMINADOS DE METALES DE TRANSICIÓN**

Elisa Rodríguez Frías

21 de mayo de 2001

Universitat de Barcelona

Guillermo Muller Jevenois, Catedrático del Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona,

CERTIFICA: que el trabajo que presenta la Sra. Elisa Rodríguez Frías en esta memoria, bajo el título "Factores estéricos en reacciones de sustitución con complejos aminados de metales de transición", para optar al título de Doctor en Química, ha sido realizado bajo mi dirección en el Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona.

Y para que así conste, firmo el presente certificado.

Barcelona, Febrero de 2001

Virtudes Moreno Martínez, Catedrática del Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona,

CERTIFICA: que ha sido la tutora responsable de los estudios de doctorado realizados durante el bienio 1993-1995 dentro del programa *Química Fonamental: Química Inorgànica* por la Sra. Elisa Rodríguez Frías.

Y para que así conste, firmo el presente certificado.

Barcelona, Febrero de 2001

A mi padre

ÍNDICE

Capítulo I: Introducción y objetivos	1
I.1.- Reacciones de acuatización	10
I.2.- Reacciones de aquacomplejos con ácido arsénico	15
I.3.- Objetivos	17
Capítulo II: Parte experimental	19
II.1.- Síntesis	21
II.1.1.- Nuevos compuestos. Síntesis y caracterización	22
II.1.2.- Otros compuestos y soluciones estandarizadas	31
II.1.3.- Otros intentos de síntesis	55
II.2.- Técnicas de caracterización	58
II.3.- Medidas cinéticas	60
II.3.1.- Condiciones cinéticas	60
II.3.2.- Inicio y seguimiento de las reacciones	70
II.3.3.- Tratamiento de datos	72
Capítulo III: Resultados	75
III.1.- Estudio de las reacciones de acuatización	77
III.2.- Estudio de las reacciones entre el ácido arsénico y diferentes aquacomplejos	90

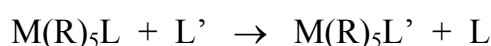
Capítulo IV: Discusión	107
IV.1.- Estudio de las reacciones de acuatización	109
IV.2.- Estudio de las reacciones entre el ácido arsénico y diferentes aquacomplejos	117
Capítulo V: Conclusiones	125
Capítulo VI: Bibliografía	129
Capítulo VII: Apéndices	139
VII.1.- Espectros infrarrojos de compuestos sintetizados por primera vez	141
VII.2.- Selección de espectros iniciales y finales utilizados para determinar la longitud de onda de trabajo	145
VII.3.- Selección de superposición de espectros	147

CAPÍTULO I
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Para lograr una total comprensión e interpretación de la química de los diferentes tipos de sustancias es fundamental llegar a conocer los mecanismos a través de los cuales transcurren las reacciones. Para averiguar cuál es el mecanismo de reacción se requiere formular una hipótesis válida, que satisfaga todos los hechos experimentales observados, y que posteriormente deberá modificarse cuando haya experiencias que así lo aconsejen.

Resulta difícil el diseño e interpretación de experimentos capaces de suministrar información acerca del mecanismo de reacción. Una de las circunstancias que limita la selección de las reacciones a estudiar es que tengan velocidades adecuadas como para que puedan ser medidas con las técnicas disponibles. A pesar de ello, gracias al gran avance tecnológico existente en la actualidad, los estudios cinéticos crecen constantemente.

Uno de los tipos de reacción que más se ha estudiado es el de sustitución en complejos de metales de transición octaédricos¹. En estas reacciones, se produce el cambio de un ligando (saliente) por otro ligando nuevo (entrante). El cambio de ligandos requiere la ruptura de algún enlace antiguo y la formación de algún enlace nuevo. La reacción se puede expresar como:



donde L representa el ligando saliente y L' el ligando entrante, M es el metal y (R)₅ es el esqueleto inerte (que no interviene en la reacción).

En el estado inicial, alrededor de un catión metálico en agua, se pueden distinguir las siguientes zonas concéntricas:

- a) la primera esfera de coordinación, en la cual los ligandos (R)₅ y L están unidos al ion metálico central con un enlace químico fuerte;
- b) una segunda esfera de coordinación, también llamada jaula de disolvente o complejo de esfera externa², que puede contener aniones retenidos electrostáticamente u otras especies además de numerosas moléculas de disolvente;
- c) una región de transición hacia la estructura del disolvente y
- d) la estructura del disolvente.

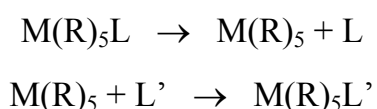
Entre el complejo y un anión retenido en la esfera externa existe siempre un equilibrio dinámico (haya reacción o no) que viene gobernado por la constante de formación correspondiente.

Si cuando tiene lugar el proceso de sustitución se genera una especie intermedia lo suficientemente estable como para sobrevivir a una o más jaulas de disolvente, a esta especie se la considera un intermedio de reacción verdadero. Si por el contrario la "especie intermedia" formada tiene una duración como máximo igual a una jaula de disolvente, no se considera un intermedio verdadero³.

Atendiendo a la formación o no de intermedios de reacción verdaderos, las reacciones de sustitución se pueden clasificar en dos grupos: **1)** las que transcurren via formación de un intermedio verdadero y **2)** aquellas en cuyo mecanismo no se forman intermedios verdaderos.

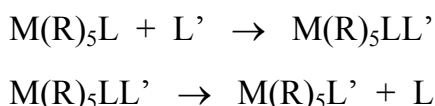
1) Si transcurre a través de un intermedio verdadero, pueden darse, a su vez, dos casos extremos: asociativo y disociativo, atendiendo a qué es lo que sucede al formarse la jaula de disolvente.

Disociativo (D): En este mecanismo se produce inicialmente la ruptura del enlace entre el metal y el ligando saliente, pudiendo estar o no el ligando entrante en el complejo de esfera externa. A continuación, se deshace dicho complejo de esfera externa, formándose otros nuevos (la especie formada tras la ruptura del enlace inicial, sobrevive a más de un complejo de esfera externa). Es posible que en algún complejo de esfera externa de los formados posteriormente intervengan el intermedio y el ligando entrante, se produzca una colisión efectiva entre ellos y se origine el producto de la reacción. El intermedio formado en el caso disociativo tiene, por tanto, un número de coordinación inferior en una unidad al complejo inicial ($M(R)_5$).



Asociativo (A): El mecanismo en este caso implica que en una jaula de disolvente en la que se encuentren el ligando entrante y el complejo inicial se forme un

enlace entre ellos. Después, se deshace la jaula de disolvente y la especie formada se mantiene tal cual pudiendo formarse varias jaulas de disolvente más antes de que se produzca la ruptura del enlace entre el ligando saliente y el átomo metálico. En este caso el intermedio ($M(R)_5LL'$) tiene un número de coordinación superior en una unidad al complejo inicial.



En la figura 1.1 se muestra el perfil de reacción que se corresponde con estas dos situaciones (D y A). La formación de un intermedio verdadero implica la existencia de un mínimo relativo en el diagrama energético.

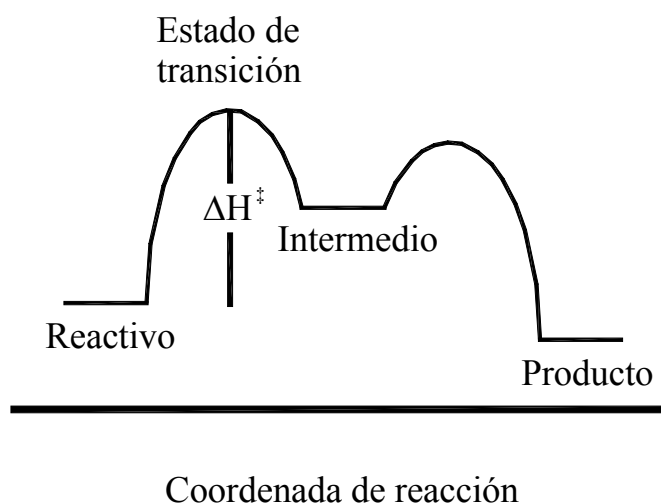
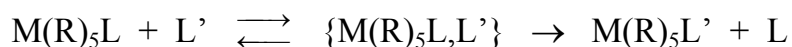


Figura 1.1: Diagrama energético para los mecanismos **D** o **A**.

2) Por otro lado, si no existen intermedios verdaderos, el mecanismo se denomina de **intercambio (I)**. En este caso, la reacción se produce a través del complejo de esfera externa (la ruptura del viejo enlace y la formación del nuevo enlace se producen más o menos simultáneamente):



Se puede realizar una subdivisión en mecanismo de intercambio de activación asociativa (I_a) o de activación disociativa (I_d) dependiendo de cual de los dos procesos

se inicia antes. Si empieza antes la ruptura del enlace viejo que la formación del enlace nuevo, el mecanismo se denomina de **intercambio disociativo** (I_d). El estado de transición implica una extensión significativa del enlace entre el metal y el ligando saliente M-L, pero no su completa ruptura, junto con alguna interacción inicial con el ligando que entra L'. Si se empieza a formar antes el nuevo enlace que a destruirse el viejo, se tiene un mecanismo de **intercambio asociativo** (I_a). En este caso, la interacción entre el metal y el ligando entrante L' es más importante en el estado de transición que la ruptura del enlace entre el metal y el ligando saliente M-L.

En la figura 1.2 se muestra el perfil de reacción que se corresponde con un mecanismo de intercambio. Al no intervenir un intermedio verdadero, no se observa la existencia de un mínimo relativo en el diagrama energético.

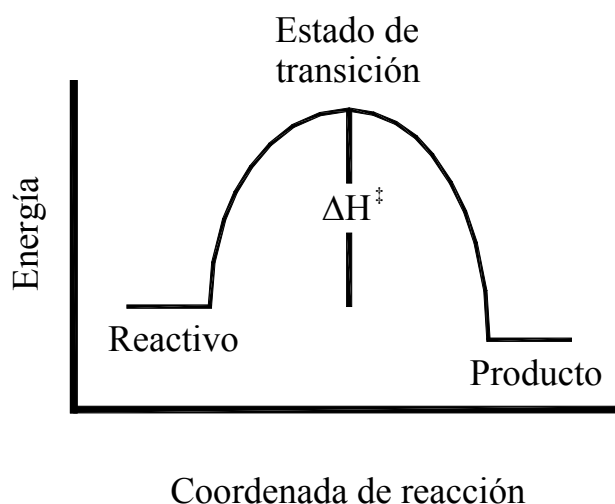


Figura 1.2: Diagrama energético para un mecanismo de intercambio.

La asignación del mecanismo de una reacción de sustitución como **D**, I_d , I_a , **A** no es sencilla. Cada vez más, los datos recopilados llevan a pensar no en una clasificación en apartados separados, sino que se da una gradación que permite pensar en la existencia de un *continuo de mecanismos*. En la figura 1.3 se presenta un esquema del continuo de mecanismos y de los procesos de formación y ruptura de enlaces entre el metal y los ligandos entrante y saliente. La esfera de radio mayor representa al conjunto del metal y el esqueleto inerte ($M(R)_5$) y las esferas de menor tamaño representan a los ligandos entrante y saliente. La mayor o menor penetración

de la esfera pequeña en la grande indica el grado de formación del enlace entre el metal y el ligando. Por ejemplo, en el caso de intercambio disociativo se observa que cuando la unión con el ligando entrante está empezando a formarse, el ligando saliente prácticamente ya ha salido de la esfera de coordinación.

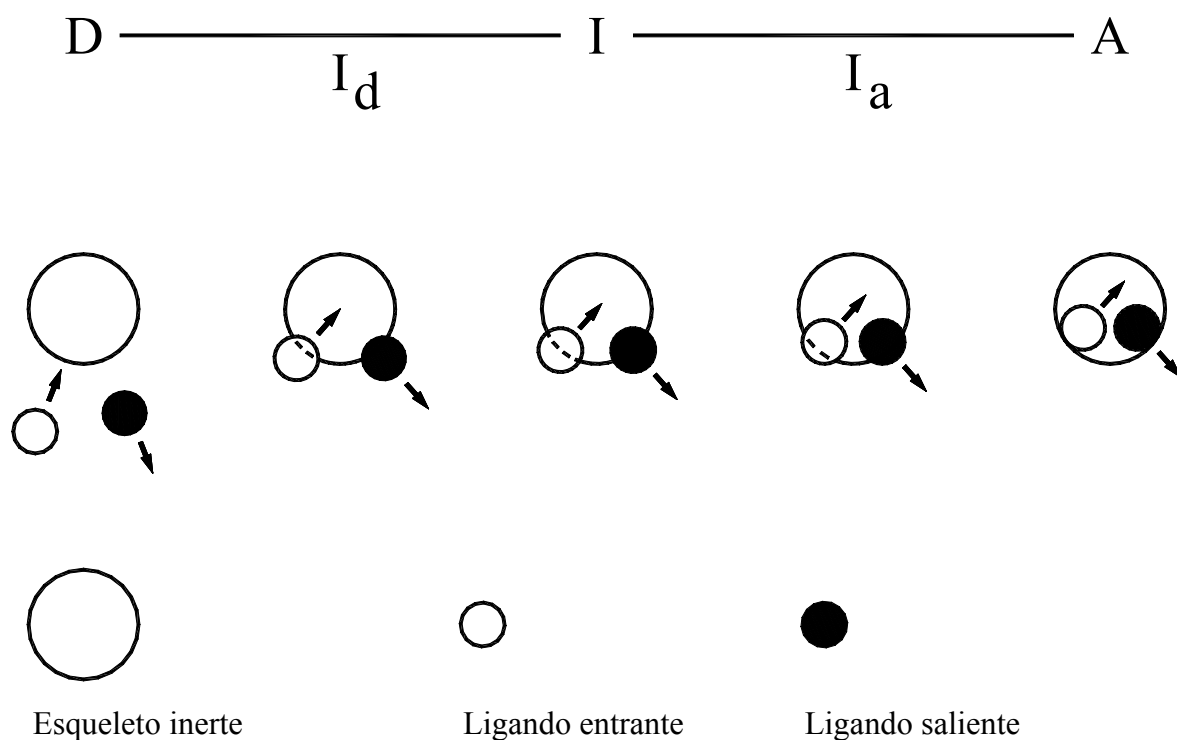


Figura 1.3: Diagrama comparativo del continuo de mecanismos de sustitución.

Es difícil encasillar una familia de reacciones dentro de uno de estos grupos de forma clara. Para determinar cuál es el mecanismo a través del cual transcurre una reacción existen diversos métodos. Los métodos empleados en el estudio de cada caso dependen tanto del tipo de reacción como del disolvente empleado.

Uno de los estudios que más información aporta para conocer el mecanismo de reacción es la comparación de las constantes de velocidad. Para ello resulta de interés realizar series de experimentos variando la naturaleza tanto del ligando entrante como del ligando saliente. Al realizar una serie de experimentos en los que se varía la naturaleza del ligando entrante se pone de manifiesto la sensibilidad de la reacción frente a la formación del enlace nuevo. En los experimentos en los que se varía el ligando saliente se muestra la importancia de la rotura del enlace viejo. De la

realización y comparación entre ambas series de experimentos se obtiene la siguiente información: si el intervalo de valores de las constantes de velocidad obtenidas al variar el ligando saliente es grande y al mismo tiempo el intervalo de valores de las constantes de velocidad obtenidas al variar la naturaleza del ligando entrante es pequeño, esto indicará que el mecanismo de reacción es disociativo (**D** o **I_d**). Si los intervalos de valores de las constantes de velocidad obtenidas en ambas series de experimentos son grandes y el de la serie de experimentos en los que se varía la naturaleza del ligando entrante es mayor que el de la serie de experimentos en los que se varía la naturaleza del ligando saliente, el mecanismo de reacción será asociativo (**A** o **I_a**).

Otra serie de interés es aquella en la que se aumenta la congestión estérica del esqueleto inerte. Si los valores de la constante de velocidad aumentan al aumentar la congestión, el mecanismo de la reacción es disociativo; mientras que si disminuyen al aumentar la congestión, el mecanismo es asociativo⁴.

Por otra parte, el estudio de la variación de las constantes de velocidad con la presión (a temperatura constante) o con la temperatura (a presión constante) permite obtener los parámetros de activación. Éstos son de gran interés ya que aportan información acerca del estado de transición a través del cual transcurre la reacción.

Mediante la determinación de las constantes de velocidad a diferentes temperaturas y presión constante se pueden hallar los parámetros de entalpía de activación ΔH^\ddagger (relacionada con los parámetros moleculares como la fuerza de los enlaces) y de entropía de activación ΔS^\ddagger (relacionada con el aumento en el desorden al ir del estado inicial al estado de transición).

Mediante la determinación de las constantes de velocidad a diferentes presiones y a una temperatura dada, se pueden obtener los diferentes valores del volumen de activación, ΔV^\ddagger . El interés por el estudio de los volúmenes de activación ha ido creciendo de forma paralela al desarrollo de las técnicas de alta presión⁵. Actualmente, su determinación se considera de gran importancia en la elucidación de los mecanismos de reacción⁶.

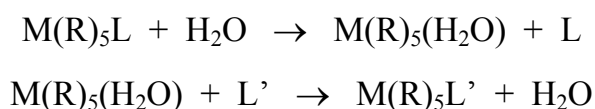
La variación de las constantes de velocidad con la presión está relacionada con el volumen de activación según^{7,8}:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad 1.1$$

El volumen de activación mide el cambio en el volumen molar parcial que tiene lugar al ir del estado inicial al estado de transición. Un valor negativo del volumen de activación indica que debe producirse una contracción, mientras que un valor positivo indica una expansión al ir del estado inicial al estado de transición.

La influencia de la presión en la constante de velocidad es relativamente pequeña comparada con el efecto de la temperatura. Además, ΔV^\ddagger puede depender a su vez de la presión, especialmente en los casos en los cuales la formación del estado de transición implica cambios importantes en la solvatación (el disolvente de la segunda esfera de coordinación es mucho menos compresible que el disolvente libre). Debido a todos estos factores hay que realizar bastantes experimentos cinéticos a fin de determinar correctamente los valores de ΔV^\ddagger .

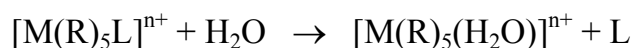
La mayoría los estudios de las reacciones de los complejos octaédricos se producen en disolución acuosa ya que suelen ser demasiado poco solubles en disolventes no acuosos como para permitir su investigación. En estos casos no se observa la sustitución directa de L por L', sino que el aquacomplejo interviene siempre⁹. Así, se dan dos reacciones separadas:



Por lo tanto, el estudio de los mecanismos de sustitución en los complejos octaédricos en disolución acuosa es un estudio de acuatización y complejación (o anionización si L' está cargado negativamente). Un caso particular, de especial interés, es la reacción de intercambio de aguas para los hexaaquacomplejos¹⁰, ya que es la reacción de sustitución más simple posible.

I.1. REACCIONES DE ACUATIZACIÓN

En este trabajo se estudiarán las reacciones de acuatización espontánea de diversas especies, que son complejos octaédricos con ligandos neutros (L), cuya fórmula general es $[M(R)_5L]^{n+}$:



donde $(R)_5$ representa un esqueleto inerte pentaaminado.

Se han elegido las reacciones de acuatización debido a que su estudio es más simple que el de las reacciones inversas, al ser el disolvente uno de los reactivos de la reacción de acuatización espontánea. Dado que su concentración se mantiene virtualmente constante, se simplifica bastante el número de experimentos a realizar para determinar las constantes de velocidad y los parámetros de activación.

Las condiciones de reacción se eligen de tal forma que han de permitir asegurar que no se produzca una vía de hidrólisis básica de forma paralela a la reacción de acuatización espontánea que se desea estudiar, ya que esta reacción secundaria sería más rápida que la que se quiere estudiar y por lo tanto quedaría enmascarada. Debido a ello, los diferentes estudios se realizarán en medio fuertemente ácido.

Dentro de los posibles metales de transición, los que se estudiarán en este trabajo serán el cobalto(III), el cromo(III) y el rodio(III), elegidos por ser centros inertes.

La elección de ligandos neutros como ligandos salientes o entrantes se debe al hecho de que así se minimizan los fenómenos de electrostricción. Estos fenómenos se producen principalmente cuando aparecen o desaparecen iones en la reacción y se deben a la interacción de estas especies con el disolvente. En general, cualquier soluto ejerce sobre las moléculas del disolvente que lo rodean fuerzas repulsivas a distancias cortas y atractivas a distancias más largas, de forma que su presencia en el seno del disolvente implica que la orientación y el empaquetamiento de sus moléculas varíe considerablemente. Si el soluto es iónico, las fuerzas atractivas son muy importantes y las moléculas del disolvente quedan contraídas por electrostricción. Esta contribución hace que el disolvente de su esfera de solvatación se encuentre más compacto que en el caso de la esfera de solvatación de una molécula neutra. Cuando ese ion interviene

en una reacción debe producirse además una reorganización del disolvente en torno al "complejo de esfera externa" entre el ion y el otro reactivo, y en torno a los productos de la reacción. Estos cambios son mucho más importantes en las reacciones en las que aparecen o desaparecen especies cargadas ya que introducen una mayor distorsión en la estructura del disolvente.

Debido a lo anterior, la variación del volumen de activación (ΔV^\ddagger) se puede considerar, en general, suma de dos contribuciones⁶: la componente intrínseca ($\Delta V_{\text{intr}}^\ddagger$) y la extrínseca o de electrostricción ($\Delta V_{\text{electr}}^\ddagger$):

$$\Delta V^\ddagger = \Delta V_{\text{intr}}^\ddagger + \Delta V_{\text{electr}}^\ddagger$$

La componente intrínseca ($\Delta V_{\text{intr}}^\ddagger$) es consecuencia de los cambios debidos a las variaciones en las longitudes y ángulos de enlace. Debido a ello es la que aporta información de interés en la interpretación de los mecanismos de la reacción. La componente debida a los fenómenos de electrostricción que actúan sobre las moléculas de disolvente que rodean a las especies durante el proceso de activación ($\Delta V_{\text{electr}}^\ddagger$) acostumbra a ser importante y puede enmascarar el valor real de la intrínseca. En los casos a estudiar, los reactivos y los productos tienen la misma carga, por ello, los efectos de electrostricción son poco importantes y los valores de los parámetros de activación resultan especialmente útiles para la interpretación del mecanismo íntimo de las reacciones de acuatización.

En la bibliografía aparecen varios estudios de interés: por un lado se ha estudiado la reacción de intercambio de aguas para $R = \text{NH}_3$ y $R = \text{NH}_2\text{CH}_3$ para estos tres metales¹¹; por otra parte se han estudiado varias acuatizaciones de complejos con ligandos neutros de cobalto(III)^{12,13,14} y esqueleto inerte $R = \text{NH}_3$ y $R = \text{NH}_2\text{CH}_3$ y de cromo(III)¹⁵ con $R = \text{NH}_3$; y también la acuatización de los clorocomplejos $[\text{MCl}(\text{R})_5]^{3+}$ con $R = \text{NH}_3$ y $R = \text{NH}_2\text{CH}_3$ para los tres metales¹⁶.

Para el cobalto(III), uno de los metales de transición más estudiados¹⁷, sus compuestos octaédricos tienen una configuración d^6 de spin bajo, lo que hace que las reacciones de sustitución en estos complejos sean lentas y así se facilita su estudio¹⁸. En general, existe consenso en considerar que estas reacciones transcurren vía un

mecanismo de intercambio disociativo (I_d)^{11c,13,14}, que en algunos casos llega a ser el mecanismo extremo D ¹⁹.

En el caso de los compuestos de cromo(III)²⁰, no existe un consenso tan amplio²¹. Mientras muchos autores consideran que se trata de mecanismos de intercambio asociativo (I_a)²², también los hay que proponen la vía de intercambio disociativo (I_d)²³. En particular, el intercambio de agua para la especie $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ se considera que transcurre mediante un mecanismo de intercambio asociativo²⁴.

En la bibliografía se señala el interés del estudio de los parámetros de activación de la reacción de acuatización de complejos de cromo(III) con ligandos salientes neutros y estéricamente impedidos¹⁵, porque podrían permitir realizar una buena asignación de su mecanismo.

En el caso de los compuestos de rodio(III) el número de estudios es más reducido²⁵. Parece ser que el mecanismo es de intercambio, pero se sitúa en una zona bastante próxima a la frontera entre intercambio disociativo y asociativo²⁶. En particular, el intercambio de aguas para la especie $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ se considera que transcurre mediante un mecanismo activado asociativamente²⁷.

El mecanismo no depende únicamente de cuál es el centro metálico, sino también de la estructura electrónica y la geometría del complejo, y de la naturaleza de los ligandos. Este trabajo se centrará en estudiar el efecto que produce sobre la velocidad de la reacción de acuatización tener un mayor o menor impedimento estérico²⁸ en el esqueleto inerte del complejo metálico. Para ello se pretende sintetizar compuestos con diferentes grupos (R)₅.

Como aminas lineales se utilizarán el amoníaco y la metilamina. No se ha planteado el realizar la síntesis de compuestos con propilamina o butilamina, ya que en estudios previos se ha concluido que el aumento del impedimento estérico en estos casos es muy pequeño o prácticamente nulo, comparado con el producido al pasar de un ligando amoníaco a metilamina, y sin embargo sus síntesis se complican en gran medida²⁹.

También se utilizarán diferentes ligandos macrocíclicos pentadentados. Estos ligandos macrocíclicos son más selectivos en su unión con centros metálicos y forman

complejos termodinámicamente más estables que sus análogos de cadena abierta³⁰. Durante los últimos años se ha impulsado ampliamente la síntesis de compuestos macrocíclicos en los cuales la coordinación se produce a través de diversos átomos de nitrógeno³¹. Estos compuestos están relacionados con diversos sistemas biológicos y catalíticos, y también tienen aplicaciones en medicina y biología como agentes quelantes y en síntesis en las que se requiere una elevada estabilidad termodinámica y cinética³².

Los ligandos macrocíclicos a utilizar en este estudio se unen a los centros metálicos mediante átomos de nitrógeno y sólo dejan una posición de coordinación libre: actúan bloqueando las otras cinco posibles posiciones de coordinación del entorno octaédrico del centro metálico y aseguran que la sustitución se produzca en la sexta posición de coordinación. En el proceso de coordinación se forman por lo tanto varios ciclos de 5 o 6 eslabones, dependiendo del ligando. A fin de simplificar la nomenclatura, se denomina L^n a los ligandos precursores (con un grupo nitro en su estructura), donde n es el número de átomos que forman parte de la cadena más larga (sean carbonos o nitrógenos). En la figura 1.4 se muestran los ligandos precursores que se emplearán.

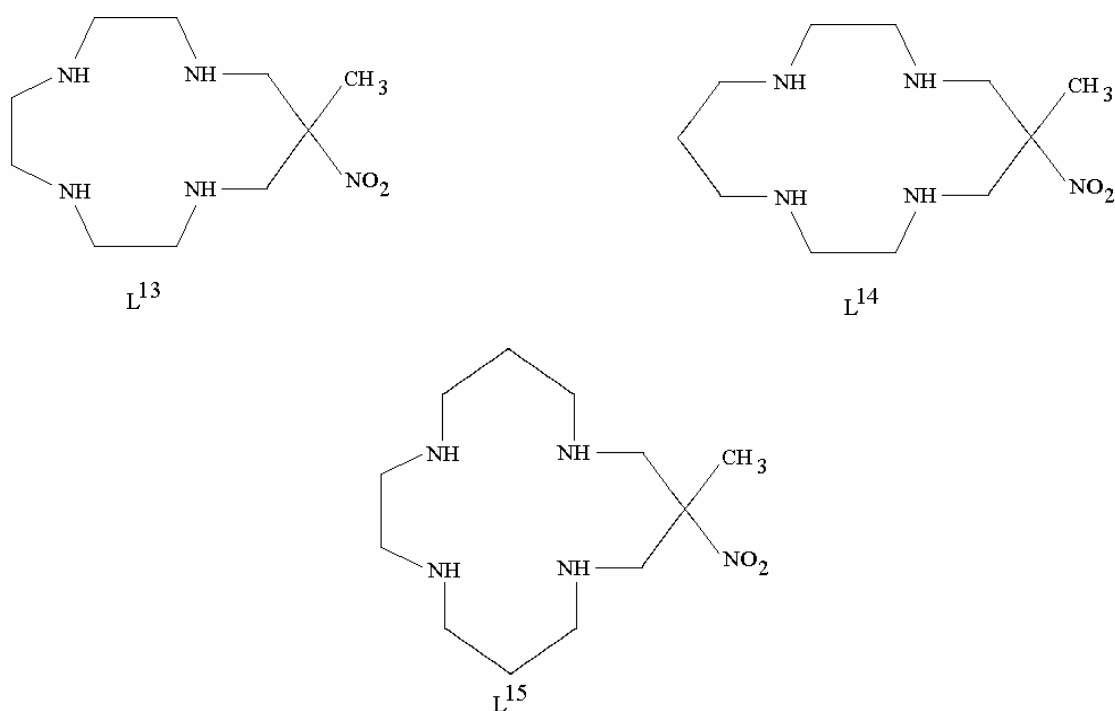


Figura 1.4: Ligandos macrocíclicos precursores, L^n .

En la figura 1.5 se muestran los ligandos a utilizar, que se obtienen mediante reducción de los anteriores y a los que se denomina L_n .

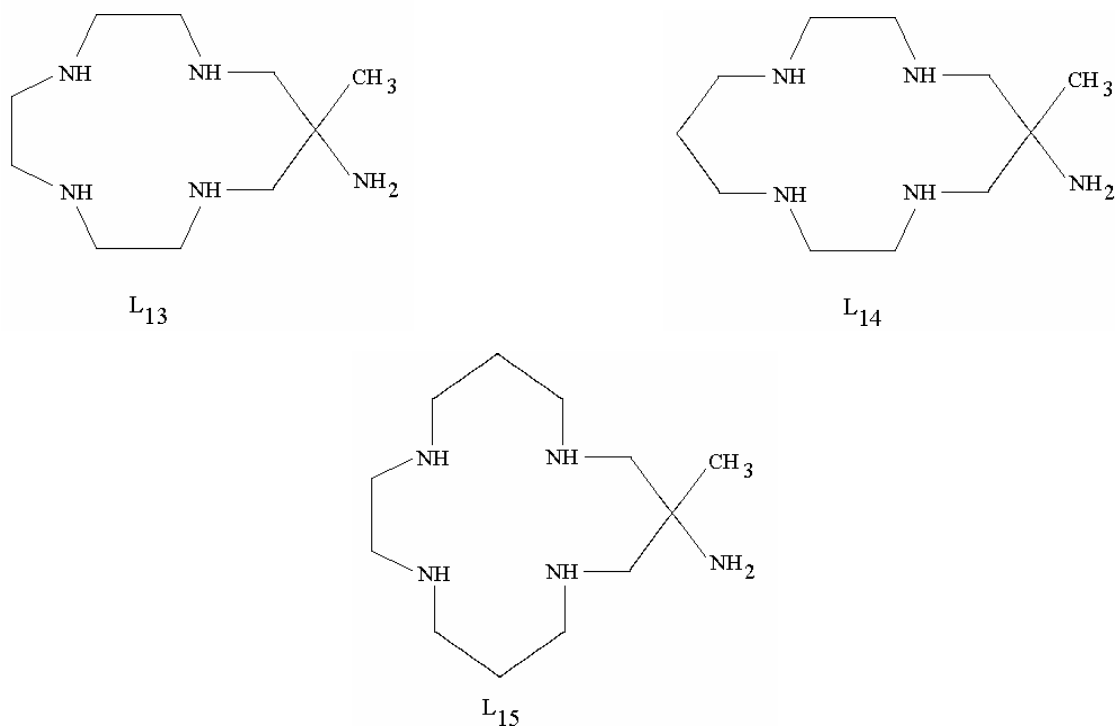


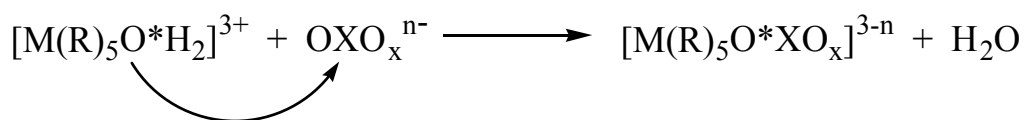
Figura 1.5: Ligandos macrocíclicos L_n .

Por otra parte, los ligandos L a utilizar serán: acetonitrilo, dimetilacetamida (DMAC), dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), metanol y etanol. Se utilizan ligandos neutros, para minimizar los fenómenos de electrostricción tal como se ha comentado antes.

I.2. REACCIONES DE AQUACOMPLEJOS CON ÁCIDO ARSÉNICO

Las reacciones de sustitución sobre complejos metálicos han sido ampliamente estudiadas en la bibliografía¹; sin embargo, el número de estudios acerca de las reacciones de sustitución sobre oxoaniones es mucho menor³³. Ello se explica en parte debido a la rapidez de estas reacciones y a la intervención de procesos de equilibrio que complican los estudios.

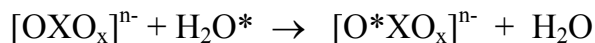
En la bibliografía aparecen estudios de diferentes reacciones de oxoaniones con complejos metálicos en las cuales el proceso de sustitución parece tener lugar sobre el oxoanión:



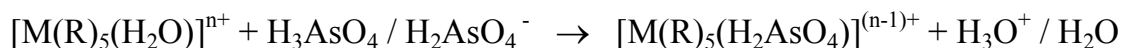
donde X es un elemento normal.

Mediante estudios realizados con marcaje isotópico de oxígeno ¹⁸O se ha comprobado que en estos casos se produce la escisión entre el átomo de oxígeno y el átomo del elemento normal y no entre el átomo de oxígeno y el centro metálico³⁴. Al producirse en este caso la sustitución sobre el elemento normal, los aquacomplejos actúan a modo de ligandos entrantes³⁵.

Este tipo de comportamiento se ha observado^{36, 37, 38, 39, 40} para los ligandos HCrO₄⁻, MoO₄²⁻, IO₃⁻, HSO₃⁻, HSeO₃⁻, H₂AsO₄⁻ y H₃AsO₄. Además de sus reacciones con complejos metálicos, también han sido estudiadas en la bibliografía las reacciones de intercambio de oxígeno de los oxoaniones con el agua disolvente^{41, 42}:



En este trabajo se estudiarán las reacciones de los diferentes aquacomplejos con el ácido arsénico:



donde M serán los metales cobalto(III) y cromo(III) y el esqueleto inerte (R)₅ estará formado por los ligandos citados en el apartado anterior. El estudio se realizará en

medio ácido. La mayoría de los estudios anteriores evitan estas condiciones de reacción, ya que son mucho más complejas.

De los ligandos que presentan sustitución sobre el átomo X anteriores, se elige el ácido arsénico debido a que su estudio puede aportar información útil para ayudar a la comprensión del comportamiento del fósforo(V) en sistemas biológicos. Se cree que el arseniato podría substituir al fosfato como substrato en algunas reacciones de fosforilación y en algunas arseniolisis enzimáticas. Aunque los ácidos fosfórico y arsénico tienen estructuras similares y semejanzas en sus propiedades físicas, su reactividad muestra grandes diferencias: los oxoaniones de arsénico son más lábiles, mientras que los de fósforo son más inertes⁴³.

En la bibliografía⁴⁴ aparece estudiada esta misma reacción para las especies $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$.

Como paso previo a los estudios cinéticos, se sintetizarán los aquacomplejos necesarios. Los aquacomplejos elegidos son los análogos a los complejos con ligandos neutros descritos en el apartado anterior. (Los aquacomplejos estudiados en este apartado se corresponden con los productos finales de las reacciones de acuatización cuyo estudio se plantea en el apartado anterior). Tendrán, por lo tanto, esqueletos inertes $(\text{R})_5$ con diferentes grados de impedimento estérico (desde el ligando amoníaco hasta los diferentes macrocíclicos (Figura 1.5)) a fin de poder estudiar este efecto en las reacciones.

En general, las síntesis de los aquacomplejos y de los complejos con ligandos neutros se realizan partiendo de los mismos compuestos precursores. De esta forma sintetizar los compuestos precursores tiene una doble utilidad: utilizarlos para la síntesis de compuestos con ligandos neutros necesaria para el estudio de su reacción de acuatización y para la síntesis de aquacomplejos necesaria para el estudio de su reacción con el ácido arsénico.

I.3. OBJETIVOS

En resumen, los objetivos de este trabajo son:

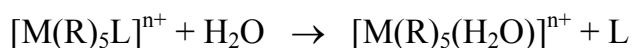
- 1) *Síntesis de los complejos de coordinación de fórmula general $[M(R)_5L]X_3$* : Donde M = Co(III), Cr(III) y Rh(III); (R)₅ = (NH₃)₅, (NH₂CH₃)₅, L₁₃, L₁₄ y L₁₅; y L = CH₃CN, DMAC, DMF, DMSO, CH₃OH y CH₃CH₂OH.

Como centros metálicos se eligen el cobalto(III), el cromo(III) y el rodio(III), ya que son centros inertes y ello hace adecuados a este tipo de metales para su posterior estudio cinético. El esqueleto inerte (R)₅ estará constituido por diversos grupos de diferente tamaño que varían desde cinco grupos ammina hasta ligandos macrocíclicos a fin de observar el efecto estérico. Ese esqueleto inerte (R)₅ bloquea cinco de las seis posiciones del entorno octaédrico de coordinación del metal, de forma que se asegura que la sustitución tenga lugar en la sexta posición de coordinación que es la que ocupa el ligando L. Se eligen ligandos neutros a fin de minimizar los efectos de electrostricción en medio ácido. Como ligandos neutros se utilizan acetonitrilo, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, metanol y etanol.

- 2) *Síntesis de los compuestos $[M(R)_5(H_2O)]X_3$* : Los metales y esqueletos inertes serán los mismos que los señalados en el apartado anterior.

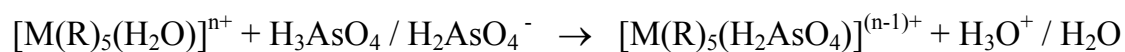
Esta síntesis tiene una doble finalidad. Por una parte, estos compuestos corresponderán a los productos finales de las reacciones de acuatización anteriores y de esta forma aportarán información útil en esos estudios. Por otra parte, estos mismos compuestos se emplearán en el apartado siguiente.

- 3) *Estudio cinético de las reacciones de acuatización de los complejos del primer apartado:*



Estos estudios se realizarán en medio ácido para asegurar que no se produce la reacción de hidrólisis básica.

4) *Estudio cinético de la reacción entre los compuestos $[M(R)_5(H_2O)]X_3$ y el ácido arsénico:*



Las reacciones de sustitución sobre el átomo de arsénico han sido poco estudiadas; por ello es importante profundizar en el tema, aportando nuevos datos con complejos que tengan diferentes centros metálicos con diverso grado de impedimento estérico.

El estudio cinético de las familias de compuestos de los apartados 1) y 3) permitirá la determinación de varios parámetros cinéticos (constantes de velocidad y parámetros de activación) a partir de los cuales se pueda profundizar en el estudio mecanístico de los dos tipos de reacciones antes mencionadas.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 a) T. W. Swaddle, *Coord. Chem. Rev.*, 1974, **14**, 217.
b) J. O. Edwards, F. Monacelli, G. Ortaggi, *Inorg. Chim. Acta*, 1974, **11**, 47.
c) T. W. Swaddle, *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.*, 1983, **2**, 95.
d) L. Mönsted, O. Mönsted, *Coord. Chem. Rev.*, 1989, **94**, 109.
e) R. van Eldik, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **182**, 373.
f) B. J. Coe, S. J. Glenwright, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **203**, 5.
- 2 I. N. Levine, *Fisicoquímica*, Ed. Mc Graw Hill, Sta Fé de Bogotá, 1988.
- 3 E. L. King, *Cómo ocurren las reacciones químicas*, Ed. Reverté, Barcelona, 1969.
- 4 F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, 4ª Edic., Ed. Limusa, México D. F., 1990.
- 5 R. van Eldik, C. Dücker-Benfer, F. Thaler, *Adv. Inorg. Chem.*, 2000, **49**, 1.
- 6 a) T. Asano, W. J. le Noble, *J. Chem. Rev.*, 1978, **78**, 407.
b) R. van Eldik, T. Asano, W. J. le Noble, *J. Chem. Rev.*, 1989, **89**, 549.
c) A. Drljaca, C. D. Hubbard, R. van Eldik, T. Asano, M. V. Basilevski, W. J. le Noble, *J. Chem. Rev.*, 1998, **98**, 2167.
d) G. Stochel, R. van Eldik, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **187**, 329.
- 7 R. B. Jordan, *Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems*, Oxford University Press., New York, 1991.
- 8 J. E. House, *Principles of chemical kinetics*, WCB Publishers, Dubuque, 1997.
- 9 C. F. Bernasconi, *Investigation of rates and mechanisms of reactions, Techniques of chemistry Vol VI*, John Wiley and Sons, New York, 1986.
- 10 L. Helm, A. E. Merbach, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **187**, 151.
- 11 a) J. P. Hunt, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 2642.
b) D. R. Stranks, T. W. Swaddle, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2783.
c) T. W. Swaddle, D. R. Stranks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 8357.
d) F. C. Xu, H. R. Krouse, T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 267.
e) G. González, B. Moullet, M. Martínez, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 2330.

- 12** G. A. Lawrance *Inorg. Chim. Acta*, 1981, **54**, L225.
- 13** a) G. A. Lawrance, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 3687.
b) N. E. Dixon, G. Jackson, M. J. Lancaster, G. A. Lawrance, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 470.
- 14** N. J. Curtis, G. A. Lawrance, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 1033.
- 15** a) G. A. Lawrance, R. van Eldik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1105.
b) N. J. Curtis, G. A. Lawrance, R. van Eldik, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 329.
- 16** a) M. Parris, *J. Chem. Soc. A*, 1967, 583.
b) M. Parris, W. J. Wallace, *Can. J. Chem.*, 1969, **47**, 2257.
c) R. Mitzner, P. Blankenburg, W. Depkat, *Z. Phys. Chem.*, 1970, **245**, 260.
d) T. W. Swaddle, *Can. J. Chem.*, 1977, **55**, 3166.
- 17** a) M. B. Davies, *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **152**, 1.
b) M. B. Davies, *Coord. Chem. Rev.*, 1997, **164**, 27.
c) M. B. Davies, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **169**, 237.
- 18** M. C. Ghosh, P. Bhattacharya, P. Banerjee, *Coord. Chem. Rev.*, 1988, **91**, 1.
- 19** a) W. G. Jackson, C. N. Hookey, M. L. Randall, P. Comba, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 2473.
b) W. G. Jackson, B. C. Mc Gregor, S. S. Jurisson, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 1286.
c) W. G. Jackson, B. C. Mc Gregor, S. S. Jurisson, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 4677.
d) F. P. Rotzinger, J. Weber, C. Daril, *Helv. Chim. Acta*, 1991, **74**, 1247.
e) C. Dücker-Benfer, M. S. A. Hamza, C. Eckhardt, R. van Eldik, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, 1563.
- 20** a) D. K. Geiger, *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **152**, 359.
b) D. K. Geiger, *Coord. Chem. Rev.*, 1997, **164**, 261.
c) D. K. Geiger, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **172**, 157.
- 21** a) T. W. Swaddle, *Comm. Inorg. Chem.*, 1991, **12**, 237.
b) P. A. Lay, *Coord. Chem. Rev.*, 1991, **110**, 213.
- 22** a) G. Guastalla, T. W. Swaddle, *Can. J. Chem.*, 1973, **51**, 821.

- b) D. A. Palmer, H. Kelm, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 3139.
- c) G. A. Lawrance, K. Schneider, R. van Eldik, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3922.
- d) L. Mönsted, *Acta Chem. Scand.*, 1978, **A32**, 377.
- 23** a) T. Ramasami, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 2885.
- b) P. A. Lay, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 2144.
- c) P. Guardado, G. A. Lawrance, R. van Eldik, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 976.
- d) D. C. Gaswick, S. M. Malinak, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 175.
- 24** A. D. Hugli, L. Helm, A. E. Merbach, *Helv. Chim. Acta*, 1985, **68**, 508.
- 25** a) C. E. Housecroft, *Coord. Chem. Rev.*, 1995, **146**, 235.
- b) C. E. Housecroft, *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **152**, 107.
- c) M. J. Hannon, *Coord. Chem. Rev.*, 1997, **169**, 477.
- 26** a) D. A. Palmer, *Austr. J. Chem.*, 1979, **32**, 2589.
- b) M. Martínez, M. Ferrer, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 92.
- 27** a) G. Laurency, L. Rapaport, D. Zbinden, A. E. Merbach, *Magn. Reson. Chem.*, 1991, **29**, 45.
- b) N. Aebischer, G. Laurency, A. Ludi, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 2810.
- 28** T. L. Brown, K. J. Lee, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, **128**, 89.
- 29** G. González, *Tesi doctoral*, Universitat de Barcelona, 1991
- 30** a) L. F. Lindoy, *The chemistry of macrocyclic ligand complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
- b) R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 1721.
- c) M. Ciampolini, N. Nardi, B. Vanticoli, M. Micheloni, *Coord. Chem. Rev.*, 1992, **120**, 223.
- d) R. D. Hancock, H. Maumela, A. S. de Sousa, *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **148**, 315.
- 31** a) P. V. Bernhardt, P. C. Sharpe, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 2020.
- b) P. V. Bernhardt, P. C. Sharpe, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 4123.

- c) P. V. Bernhardt, G. A. Lawrance, S. Luther, M. Maeder, M. Rossignoli, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **306**, 1.
- 32** J. Costamagna, G. Ferraudi, B. Matsuhiro, J. Canales, M. Villagrán, M. J. Aguirre, J. Vargas, M. Campos-Vallette, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **196**, 125.
- 33** M. L. Tobe, J. Burgess, *Inorganic Reaction Mechanisms*, Longman Inc., New York, 1999.
- 34** a) R. K. Murmann, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 4886.
b) T. A. Beech, S. F. Lincoln, *Chem. Comm.*, 1970, 1568.
- 35** T. A. Beech, S. F. Lincoln, *Aust. J. Chem.*, 1971, **24**, 1065.
- 36** R. G. Pearson, P. M. Henry, J. G. Bergmann, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5920.
- 37** a) R. A. Dwek, Z. Luz, S. Peller, M. Shporer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 77.
b) T. A. Beech, N. C. Lawrance, S. F. Lincoln, *Aust. J. Chem.*, 1973, **26**, 1877.
c) H. von Felten, H. Gamsjäger, P. Baertschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 1683.
d) R. van Eldik, J. von Jouanne, H. Kelm, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 2818.
e) M. R. Grace, P. A. Tregloan, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 4524.
- 38** A. A. Holder, T. P. Dasgupta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 2637.
- 39** R. K. Wharton, R. S. Taylor, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, 1975, **14**, 33.
- 40** E. E. Mercer, J. A. Hormuth, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, **31**, 2145.
- 41** a) A. Okumura, N. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1973, **46**, 2937.
b) A. Okumura, N. Yamamoto, N. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1973, **46**, 3633.
c) A. Okumura, Y. Matsumiya, K. Yamamoto, T. Ueno, M. Suzuki, S. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, **68**, 1839.
- 42** a) J. Halpern, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 375.
b) T. C. Hoering, R. C. Bulter, H. O. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 4829.

- 43 H. Gamsjäger, R. K. Murmann, *Advances in Inorganic and Bioinorganic Mechanisms*, 1983, **2**, 317.
- 44 M. Ferrer, M. Martínez, M. A. Pitarque, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 1629.

CAPÍTULO II
PARTE EXPERIMENTAL

II.1. SÍNTESIS

Todos los reactivos que se han utilizado para las diferentes síntesis son comerciales (Aldrich, Panreac, Fluka) y de pureza para análisis. Además, todas las disoluciones se han preparado con agua destilada.

Los compuestos con perclorato son explosivos y por tanto deben de manejarse con precaución y realizar su síntesis en pequeñas cantidades⁴⁵.

Todos los compuestos de cromo son fotosensibles y debido a ello es conveniente protegerlos de la luz durante su síntesis y almacenarlos en un desecador de gel de sílice a oscuras.

En la mayoría de los compuestos con ligandos neutros obtenidos mediante solvólisis resultan críticos tanto los tiempos como las temperaturas de reacción. Si las condiciones resultan demasiado drásticas se observa la descomposición de los productos iniciales. Por otra parte, una vez se dispone de una disolución con los nuevos compuestos formados en el disolvente no acuoso correspondiente, ésta debe tratarse hasta conseguir su precipitación. En ocasiones es necesario repetir este proceso reiteradamente y se observa que las proporciones entre los disolventes polares y apolares resultan ser de gran importancia. También resultan decisivas en el caso de la recristalización de este tipo de compuestos.

La síntesis de los nuevos aquacomplejos con ligandos macrocíclicos resulta más laboriosa debido a todos los productos precursores que se deben sintetizar previamente. Cabe destacar que en el caso del compuesto $\text{cis-[CrL}_{13}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ es muy recomendable purificar previamente el clorocomplejo de partida mediante cromatografía en columna abierta, usando resina de intercambio catiónico Dowex 50Wx2 en forma ácida, y posterior cristalización, ya que la pureza del producto inicial resulta crítica a fin de obtener el compuesto deseado.

II.1.1.- Nuevos compuestos. Síntesis y caracterización



El triflato de dimetilacetamidapentakis(metilamina)cromo(III)-agua (1:1) se obtiene mediante reacción de solvólisis del triflato de pentakis(metilamina)triflato-cromo(III) (ver p. 47) en dimetilacetamida (DMAC).

Se disuelven 0,5 g de $[Cr(OSO_2CF_3)(NH_2CH_3)_5](CF_3SO_3)_2$ en 2 cm³ de DMAC secada previamente con tamiz molecular y se deja reaccionar la disolución durante diez horas a temperatura ambiente y con agitación. Una vez finalizada la reacción de solvólisis, el producto se precipita tratando la mezcla con 5 cm³ de etanol y 150 cm³ de éter etílico. Pasadas veinticuatro horas en la nevera (4 °C) aparece un sólido rosado, soluble en agua y etanol y que descompone por acción de la luz. El rendimiento obtenido es del 43%.

El producto se caracteriza mediante su análisis elemental y sus espectros ultravioleta-visible (Tabla 2.1) e infrarrojo (Apéndice 1). En este último se observan tanto las bandas características del anión triflato⁴⁷ ($\nu_{s(CF_3)}$ a 1253 cm⁻¹, $\nu_{as(CF_3)}$ a 1175 cm⁻¹, $\nu_{s(SO_3)}$ a 1047 cm⁻¹ y δ a 762, 658, 577 y 520 cm⁻¹) como las bandas asignables al ligando dimetilacetamida coordinado⁴⁸ ($\nu_{(CO)}$ a 1611, $\nu_{(CN)}$ a 1509 y $\delta_{(OCN)}$ a 695 cm⁻¹). El hecho de que la banda $\nu_{(CO)}$ esté por debajo de 1640 cm⁻¹ indica que el ligando se coordina a través de su átomo de oxígeno. Por su parte, el análisis elemental confirma la fórmula $[Cr(NH_2CH_3)_5DMAC](CF_3SO_3)_3 \cdot H_2O$ (Calculado para C₁₂H₃₆CrF₉N₆O₁₁S₃: C 19,0%, Cr 6,8%, H 4,8%, N 11,1%, S 12,7%; experimental: C 19,1%, Cr 6,6%, H 4,7%, N 11,1%, S 12,7%).



El triflato de dimetilformamidapentakis(metilamina)cromo(III) se obtiene por reacción de solvólisis del triflato de pentakis(metilamina)triflato-cromo(III) (ver p. 47) en dimetilformamida (DMF).

Se disuelven 0,5 g de $[\text{Cr}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ en 5 cm³ de DMF y se deja reaccionar durante toda una noche a temperatura ambiente y con agitación. Una vez finalizada la reacción, el producto se precipita tratando la mezcla con 5 cm³ de etanol y 150 cm³ de éter etílico. La suspensión se deja en el congelador veinticuatro horas, formándose un aceite rojizo. Se separa el líquido sobrenadante y el residuo se disuelve en la mínima cantidad de etanol. Mediante la adición de otros 250 cm³ de éter se produce la precipitación de un producto rojizo. El rendimiento final es del 36%.

El compuesto se caracteriza mediante su análisis elemental y sus espectros ultravioleta-visible (Tabla 2.1) e infrarrojo (Apéndice 1). En este último se observan tanto las bandas que se pueden asignar al ligando dimetilformamida coordinado⁴⁹ ($\nu_{(\text{CO})}$ a 1675 cm⁻¹, $\nu_{(\text{CN})}$ a 1379 cm⁻¹ y $\delta_{(\text{OCN})}$ a 715 cm⁻¹) como las bandas del anión triflato⁴⁷ ($\nu_{\text{s}(\text{CF}_3)}$ a 1250 cm⁻¹, $\nu_{\text{as}(\text{CF}_3)}$ a 1170 cm⁻¹, $\nu_{\text{s}(\text{SO}_3)}$ a 1050 cm⁻¹ y δ a 760, 660, 575 y 519 cm⁻¹). El hecho de que la banda $\nu_{(\text{CO})}$ esté por debajo de 1690 cm⁻¹ (posición en el caso del ligando libre) indica que éste se coordina a través de su átomo de oxígeno. Su análisis elemental confirma la fórmula $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{DMF}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (Calculado para C₁₁H₃₂CrF₉N₆O₁₀S₃: C 18,2%, Cr 7,2%, H 4,4%, N 11,6%, S 13,2%; experimental: C 18,1%, Cr 7,5%, H 4,4%, N 11,4%, S 13,1%).



El triflato de dimetilsulfóxidopentakis(metilamina)cromo(III)-agua (1:1) se obtiene por disolución del triflato de pentakis(metilamina)triflatocromo(III) (ver p. 47) en dimetilsulfóxido (DMSO).

Se disuelven 0,5 g de $[\text{Cr}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ en 3 cm³ de DMSO y se deja reaccionar durante toda una noche a temperatura ambiente y con agitación. A continuación se añaden 4 cm³ de etanol y 200 cm³ de éter etílico. Tras veinticuatro horas en la nevera, aparece una resina rojiza que se separa por decantación del líquido sobrenadante y se disuelve en la mínima cantidad posible de etanol. Mediante la adición de 100 cm³ más de éter se obtiene un precipitado rosado oscuro. El rendimiento total es del 75%.

El producto se caracteriza mediante su análisis elemental y sus espectros ultravioleta-visible (Tabla 2.1) e infrarrojo (Apéndice 1). En este último se observa, además de las bandas del anión triflato⁴⁷ ($\nu_s(\text{CF}_3)$ a 1249 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ a 1171 cm^{-1} , $\nu_s(\text{SO}_3)$ a 1046 cm^{-1} y δ a $761, 657, 576$ y 519 cm^{-1}), una banda a 959 cm^{-1} asignable a la tensión del enlace SO del DMSO coordinado⁵⁰. El hecho de que esta banda esté por debajo de 1050 cm^{-1} indica que el ligando se coordina a través de su átomo de oxígeno. Su análisis elemental concuerda con la fórmula $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{DMSO}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{33}\text{CrF}_9\text{N}_5\text{O}_{11}\text{S}_4$: C 16,0%, Cr 6,9%, H 4,4%, N 9,3%, S 17,1%; experimental: C 16,3%, Cr 7,0%, H 4,2%, N 9,4%, S 17,0%).

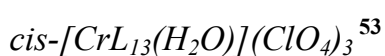


El triflato de acetnitrilopentakis(metilamina)cromo(III)-agua (1:3) se obtiene mediante la reacción de solvólisis del triflato de pentakis(metilamina)triflatocromo(III) (ver p. 47) en acetonitrilo (CH_3CN).

Se disuelven 0,8 g de $[\text{Cr}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ en 20 cm^3 de acetonitrilo y se deja reaccionar a temperatura ambiente y con agitación. La síntesis de este compuesto es muy delicada, ya que para tiempos de reacción demasiado elevados se observa descomposición del producto. Por otro lado, si el tiempo de reacción no es suficiente, al añadir éter etílico precipita el producto de partida junto con una pequeña cantidad del producto que se desea preparar. Por ello, se ha seguido cuidadosamente la evolución de la reacción mediante espectroscopía ultravioleta-visible realizando espectros de la mezcla de reacción. Cuando ésta presenta un máximo cercano a 496 nm (ca. 10 h) se añaden 10 cm^3 de éter etílico lentamente y con agitación hasta que aparezca turbulencia. Al cabo de unas horas en la nevera, se filtra un sólido anaranjado, soluble en agua y muy fotosensible. El rendimiento global es del 13%.

El producto se caracteriza mediante su análisis elemental y sus espectros ultravioleta-visible (Tabla 2.1) e infrarrojo (Apéndice 1). En este último, además de las bandas características del anión triflato⁴⁷ ($\nu_s(\text{CF}_3)$ a 1251 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ a 1168 cm^{-1} , ν_s

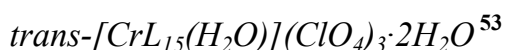
(SO₃) a 1052 cm⁻¹ y δ a 761, 659, 576 y 520 cm⁻¹), se observan varias bandas en la zona de 2250-2300 cm⁻¹ que se asignan a la tensión del enlace CN del ligando acetonitrilo coordinado⁵¹. La baja intensidad de estas bandas se corresponde con lo descrito en la bibliografía para compuestos similares⁵². Por otro lado, su análisis elemental confirma la fórmula propuesta [Cr(NH₂CH₃)₅(NCCH₃)](CF₃SO₃)₃·3H₂O (Calculado para C₁₀H₃₄CrF₉N₆O₁₂S₃: C 16,0%, Cr 6,9%, H 4,6%, N 11,2%, S 12,8%; experimental: C 15,8%, Cr 7,2%, H 5,5%, N 11,4%, S 12,9%).



El perclorato de *cis*-aqua-(12-metil-1,4,7,10-tetraazaciclotridecan-12-amina)-cromo(III) se prepara por hidrólisis del cloroComplejo correspondiente (ver p. 48) en medio ligeramente básico.

Se disuelven 2 g de *cis*-[CrClL₁₃](ClO₄)₂ en la mínima cantidad de agua posible. Se le añade lentamente el volumen de disolución de hidróxido sódico de concentración 1 M necesario hasta obtener un pH igual a 8. Posteriormente se acidifica hasta pH neutro con ácido perclórico (3 M) y se deja evaporar lentamente. Al cabo de varios días se obtiene el producto deseado. El rendimiento del proceso es del 58%.

El producto se recrystaliza en agua y se caracteriza mediante su análisis elemental y su espectro ultravioleta-visible (Tabla 2.1). Su análisis elemental confirma la fórmula *cis*-[CrL₁₃(H₂O)](ClO₄)₃ (Calculado para C₁₀H₂₇Cl₃CrN₅O₁₃: C 20,6%, Cr 8,9%, H 4,7%, N 12,0%; experimental: C 20,5%, Cr 9,0%, H 4,9%, N 12,1%).

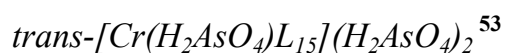


El perclorato de *trans*-aqua(10-metil-1,4,7,12-tetraazaciclopentadecan-10-amina)-cromo(III)-agua (1:2) se prepara por hidrólisis del cloroComplejo correspondiente (ver p. 48) en medio ligeramente básico.

Se disuelven 2 g de *trans*-[CrClL₁₅](ClO₄)₂ parcialmente en agua y se añade lentamente el volumen de disolución de NaOH 1 M necesario hasta llegar a pH aproximadamente 8. Al cabo de 24 horas, durante las cuales se va aportando la

cantidad de disolución de hidróxido de sodio necesaria para mantener el pH, se acidifica la disolución hasta pH 3 y se añade una disolución de AgClO_4 (2 M) gota a gota hasta que no se observe precipitación de AgCl . Se filtra y se concentra evaporando a presión reducida hasta un volumen de unos 15 cm^3 . La disolución resultante se deja evaporar lentamente al aire. Al cabo de unos días se forman unos cristales anaranjados. El rendimiento global del proceso es del 66%.

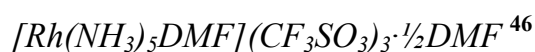
El producto obtenido se caracteriza mediante su análisis elemental y su espectro ultravioleta-visible (Tabla 2.1). Su análisis elemental concuerda con la fórmula *trans*- $[\text{CrL}_{15}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{35}\text{Cl}_3\text{CrN}_5\text{O}_{15}$: C 22,3%, Cr 8,0%, H 5,4%, N 10,8%; experimental: C 22,4%, Cr 7,8%, H 5,1%, N 10,5%).



El dihidrogenoarseniato de *trans*-dihidrogenoarseniato(10-metil-1,4,7,12-tetraazaciclopentadecan-10-amina)-cromo(III) se obtiene por disolución del aquacomplejo correspondiente en ácido arsénico.

Se disuelven 0,3 g de $[\text{CrL}_{15}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 25 cm^3 de H_3AsO_4 4 M. La mezcla roja se filtra y se calienta durante 15 minutos a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. A continuación, se concentra evaporando a presión reducida y se añaden 10 cm^3 de etanol. Se enfría a $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ y se forma un precipitado rojo que se filtra y se lava con etanol. El rendimiento del proceso es del 64%.

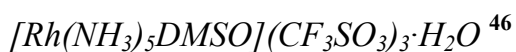
El producto obtenido se caracteriza mediante su análisis elemental y su espectro ultravioleta-visible (Tabla 2.1). Su análisis elemental concuerda con la fórmula *trans*- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{AsO}_4)\text{L}_{15}](\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$ (Calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{35}\text{As}_3\text{CrN}_5\text{O}_{12}$: C 20,1%, Cr 7,2%, H 4,9%, N 9,8%; experimental: C 19,9%, Cr 7,4%, H 4,9%, N 9,5%).



El triflato de pentaamminadimetilformamidarodio(III)-dimetilformamida (1:0,5) se obtiene por reacción de solvólisis del triflato de pentaamminatriflorodio(III) (ver p. 50) en dimetilformamida (DMF).

Se parte de 0,35 g de $[\text{Rh}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)(\text{NH}_3)_5](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ y se disuelven en $2,5 \text{ cm}^3$ de dimetilformamida (DMF) secada previamente sobre tamiz molecular. Se mantiene durante ocho horas a temperatura ambiente, se le añaden $2-3 \text{ cm}^3$ de etanol y aproximadamente 50 cm^3 de éter etílico. No es conveniente añadir demasiado éter, porque se separan dos fases. Se añaden unas gotas de ácido trifluorometanosulfónico concentrado para favorecer la precipitación. Se mantiene en la nevera y se filtra. El producto que se obtiene es amarillo pálido y bastante insoluble. El rendimiento global del proceso es del 54%.

El producto se caracteriza mediante su análisis elemental y sus espectros ultravioleta-visible (Tabla 2.1) e infrarrojo (Apéndice 1). En este último, además de las bandas características del anión triflato⁴⁷ ($\nu_{\text{s}(\text{CF}_3)}$ a 1250 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}(\text{CF}_3)}$ a 1180 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}(\text{SO}_3)}$ a 1031 cm^{-1} y δ a $764, 650, 575$ y 517 cm^{-1}), se observan las bandas asignables al ligando dimetilformamida⁴⁹ ($\nu_{(\text{CO})}$ a 1669 cm^{-1} , $\nu_{(\text{CN})}$ a 1375 cm^{-1} y $\delta_{(\text{OCN})}$ a 716 cm^{-1}). El hecho de que la banda $\nu_{(\text{CO})}$ esté por debajo de 1690 cm^{-1} (valor para el ligando libre) indica que éste se coordina a través de su átomo de oxígeno. Su análisis elemental concuerda con la fórmula $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{DMF}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot \frac{1}{2}\text{DMF}$ (Calculado para $\text{C}_{7,5}\text{H}_{25,5}\text{F}_9\text{N}_{6,5}\text{O}_{10,5}\text{RhS}_3$: C 12,1%, H 3,5%, N 12,2%, S 12,9%; experimental: C 12,5%, H 3,7%, N 12,1%, S 12,6%).



El triflato de pentaamminadimetilsulfóxidorodio(III)-agua (1:1) se obtiene por reacción de solvólisis del triflato de pentaamminatriflorodio(III) (ver p. 50) en dimetilsulfóxido (DMSO).

Se disuelven 0,35 g de $[\text{Rh}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)(\text{NH}_3)_5](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ en $2,5 \text{ cm}^3$ en dimetilsulfóxido (DMSO). Se obtiene una disolución amarillo-verdosa que se calienta ligeramente y se filtra. A continuación, se vierte gota a gota sobre unos 50 cm^3 éter etílico frío, formándose un aceite amarillo. La mezcla se mantiene a baja temperatura (arcón). Si es necesario, se añade más cantidad de éter. De la disolución se separa un sólido amarillo limón clarito de aspecto bastante cristalino. El rendimiento es del 63%.

El producto se caracteriza mediante su análisis elemental y sus espectros ultravioleta-visible (Tabla 2.1) e infrarrojo (Apéndice 1). En este último se observan, además de las bandas del anión triflato⁴⁷ ($\nu_s(\text{CF}_3)$ a 1250 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ a 1172 cm^{-1} , $\nu_s(\text{SO}_3)$ a 1025 cm^{-1} y δ a $763, 660, 577$ y 521 cm^{-1}), dos bandas a 982 y 940 cm^{-1} asignables a la tensión del enlace SO del DMSO coordinado⁵⁰. El hecho de que estas bandas estén por debajo de 1050 cm^{-1} indica que el ligando se coordina a través de su átomo de oxígeno. Por otra parte, su análisis elemental concuerda con la fórmula $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Calculado para $\text{C}_5\text{H}_{23}\text{F}_9\text{N}_5\text{O}_{11}\text{RhS}_4$: C 8,2%, H 3,2%, N 9,6%, S 17,5%; experimental: C 8,0%, H 3,3%, N 9,9%, S 17,3%).



El triflato de dimetilformamidapentakis(metilamina)rodio(III) se obtiene mediante la reacción de solvólisis del triflato de pentakis(metilamina)triflororodio(III) (ver p. 51) en dimetilformamida (DMF).

Se disuelven 0,35 g de $[\text{Rh}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ en la mínima cantidad posible de dimetilformamida secada previamente sobre tamiz molecular. Se obtiene una disolución con un ligero tono verde musgo que se deja reaccionar durante seis horas a $40\text{ }^\circ\text{C}$. Transcurrido ese tiempo, se trata con 1 cm^3 de etanol frío y se vierte sobre unos 50 cm^3 de éter etílico frío gota a gota. Es importante no añadir demasiado éter ya que se separan dos fases, formándose un aceite. Después de dejar la mezcla un día en la nevera ($4\text{ }^\circ\text{C}$), se filtra un producto color crema. El rendimiento es del 68%.

El producto se caracteriza mediante su análisis elemental y sus espectros ultravioleta-visible (Tabla 2.1) e infrarrojo (Apéndice 1). En este último se observan tanto las bandas asignables al ligando dimetilformamida coordinado⁴⁹ ($\nu_{(\text{CO})}$ a 1665 cm^{-1} , $\nu_{(\text{CN})}$ a 1380 cm^{-1} y $\delta_{(\text{OCN})}$ a 712 cm^{-1}) como las bandas características del anión triflato⁴⁷ ($\nu_s(\text{CF}_3)$ a 1251 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ a 1177 cm^{-1} , $\nu_s(\text{SO}_3)$ a 1035 cm^{-1} y δ a $763, 640, 573$ y 515 cm^{-1}). El hecho de que la banda $\nu_{(\text{CO})}$ esté por debajo de 1690 cm^{-1} (valor para el ligando libre) indica que éste se encuentra coordinado a través de su átomo de oxígeno. Su análisis elemental confirma la fórmula $[\text{Rh}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{DMF}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

(Calculado para $C_{11}H_{32}F_9N_2O_{10}RhS_3$: C 17,0%, H 4,1%, N 10,8%, S 12,3%; experimental: C 16,8%, H 4,3%, N 10,4%, S 12,4%).



El triflato de dimetilsulfóxidopentakis(metilamina)rodio(III) se obtiene mediante reacción de solvólisis del triflato de pentakis(metilamina)triflororodio(III) (ver p. 51) en dimetilsulfóxido (DMSO).

Se prepara disolviendo 0,35 g de $[Rh(OSO_2CF_3)(NH_2CH_3)_5](CF_3SO_3)_2$ en 2,5 g de dimetilsulfóxido (DMSO) secado previamente sobre tamiz molecular. Se calienta ligeramente la disolución resultante durante una hora, se filtra y se añade sobre etanol frío. Se vierte sobre éter etílico frío ($\sim 50 \text{ cm}^3$) gota a gota y se deja cristalizar en el congelador. El producto se separa como un precipitado amarillo limón. El rendimiento es del 66%.

El producto se caracteriza mediante su análisis elemental y sus espectros ultravioleta-visible (Tabla 2.1) e infrarrojo (Apéndice 1). En este último se observan, además de las bandas del anión triflato⁴⁷ ($\nu_s(CF_3)$ a 1252 cm^{-1} , $\nu_{as}(CF_3)$ a 1175 cm^{-1} , $\nu_s(SO_3)$ a 1025 cm^{-1} y δ a $760, 646, 574$ y 515 cm^{-1}), dos bandas a 984 y 935 cm^{-1} asignables a la tensión del enlace SO del ligando DMSO⁵⁰. El hecho de que estas bandas estén por debajo de 1050 cm^{-1} indica que el ligando se encuentra coordinado a través de su átomo de oxígeno. Su análisis elemental concuerda con la fórmula $[Rh(NH_2CH_3)_5DMSO](CF_3SO_3)_3$ (Calculado para $C_{10}H_{31}F_9N_5O_{10}RhS_4$: C 15,3%, H 4,0%, N 8,9%, S 16,4%; experimental: C 15,6%, H 4,0%, N 9,1%, S 16,1%).

Espectros ultravioleta-visible de los nuevos compuestos

En la tabla 2.1 se muestran los valores de los máximos de absorbancia de los espectros ultravioleta-visible de los nuevos compuestos en disolución acuosa de $HClO_4$ 0,1 M, excepto en el caso del *trans*- $[Cr(H_2AsO_4)L_{15}](H_2AsO_4)_2$ que ha sido realizado en H_3AsO_4 2 M para evitar su rápida acuatización.

Tabla 2.1: Espectros ultravioleta-visible de los nuevos compuestos

($[H^+] = 0,1 M$)

Especie	λ (nm) (ϵ ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{cm}^{-1}$))	
$[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{DMAC}]^{3+}$	516 (97)	378 (84)
$[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{DMF}]^{3+}$	502 (69)	372 (48)
$[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{DMSO}]^{3+}$	516 (57)	378 (51)
$[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5(\text{NCCCH}_3)]^{3+}$	482 (57)	364(57)
<i>cis</i> - $[\text{CrL}_{13}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	480 (144)	358 (84)
<i>trans</i> - $[\text{CrL}_{15}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	488 (65)	450 (sh, 59) 356 (81)
<i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{AsO}_4)\text{L}_{15}]^{2+}$ (*)	514 (49)	375 (50)
<i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{AsO}_4)\text{L}_{15}](\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$	512	372
(^o)		
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{DMF}]^{3+}$	324 (263)	
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{DMSO}]^{3+}$	340 (215)	
$[\text{Rh}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{DMF}]^{3+}$	332 (311)	
$[\text{Rh}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{DMSO}]^{3+}$	340 (215)	

(*): El espectro de este compuesto ha sido realizado en H_3AsO_4 2 M.

(^o): El espectro de este compuesto ha sido realizado en estado sólido.

II.1.2.- Otros compuestos y soluciones estandarizadas

Ligandos macrocíclicos

Los ligandos macrocíclicos L₁₃, L₁₄ y L₁₅ se obtienen mediante la reacción de Mannich⁵⁴, usada en química orgánica para la formación de nuevos enlaces carbono-carbono. En estas síntesis se utiliza también el "efecto plantilla" para facilitar la formación del macrociclo y, a la vez, evitar reacciones de polimerización no deseadas.

El primer paso en el proceso de reacción es la formación de un complejo de cobre(II) con la tetraamina base (Figura 2.1).

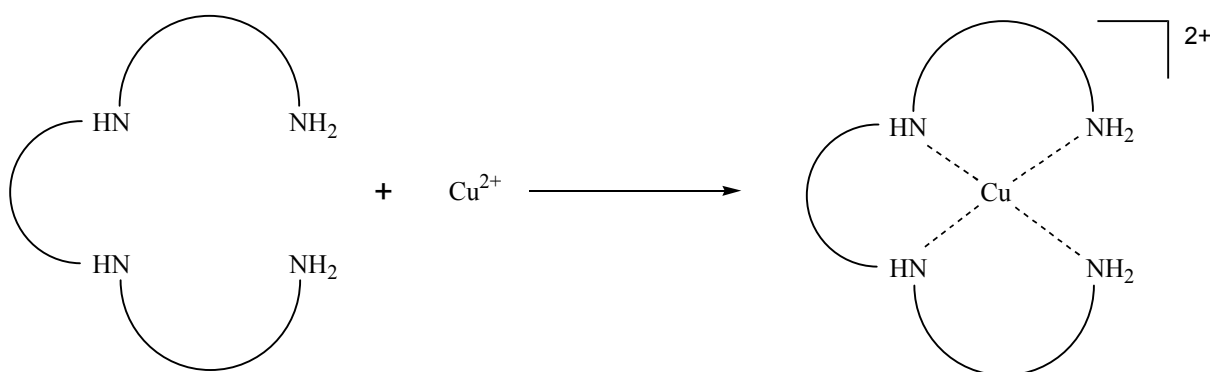


Figura 2.1: Formación del complejo de cobre(II) con la tetraamina.

Una vez formado el complejo de cobre(II), se añaden formaldehído, nitroetano y una base no complejante, que reaccionan⁵⁵ para formar el macrociclo precursor Lⁿ (Figura 2.2). Esta reacción comienza con la desprotonación de un grupo amino terminal y el posterior ataque nucleófilo de éste sobre el átomo de carbono de un grupo formaldehído, obteniéndose un grupo carbonilamina que evoluciona por deshidratación a un grupo imina (N=CH₂). Esto mismo se da para el otro grupo amina terminal de la tetraamina.

En un paso posterior, se produce la adición del átomo de carbono en alfa al grupo nitro del nitroetano a un doble enlace imina y posteriormente, para formarse un anillo quelante de 6 miembros, la adición de ese mismo carbono al otro grupo imina. Es precisamente la formación de este anillo la que impulsa la reacción.

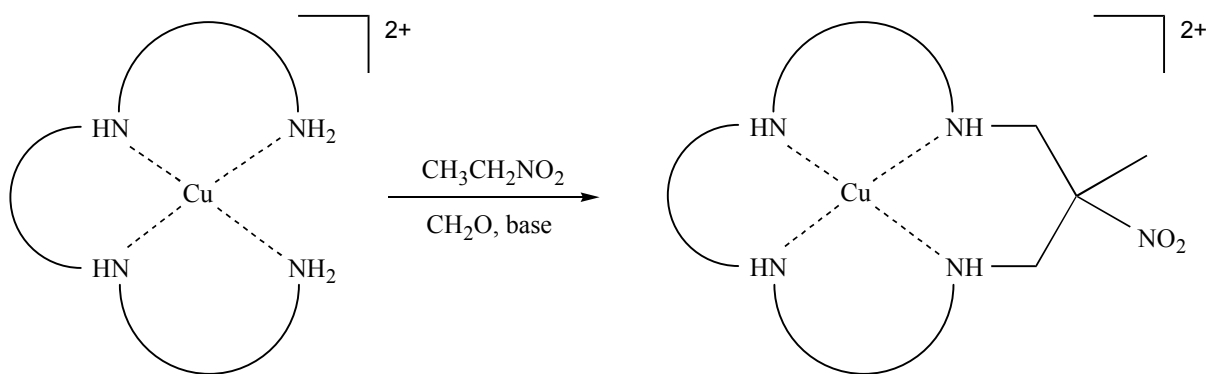


Figura 2.2: Síntesis de los complejos precursores $[CuL^n]^{2+}$.

A continuación, el complejo de cobre(II) con el macrociclo precursor L^n se hace reaccionar con zinc metálico en medio ácido para obtenerse el ligando macrocíclico L_n (Figura 2.3). En esta reacción, mientras el zinc metálico se oxida, el grupo nitro del macrociclo se reduce a grupo amina y, a la vez, se reduce también el átomo de cobre(II) dejando así libre al ligando macrocíclico L_n .

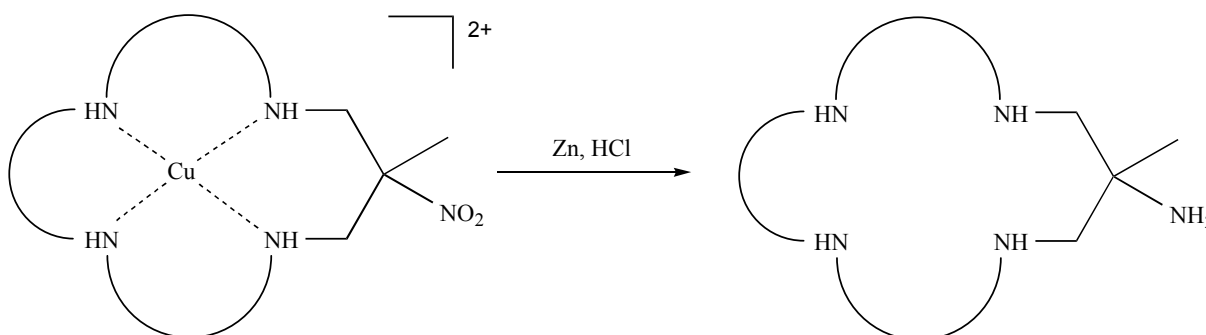
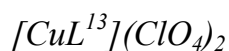


Figura 2.3: Obtención de los ligandos macrocíclicos utilizados L_n .



El perclorato de 12-metil-12-nitro-1,4,7,10-tetraazaciclotridecanocobre(II) se prepara siguiendo el método descrito en la bibliografía⁵⁶.

A una disolución de 7,8 g de $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ en 300 cm³ de metanol se le añaden 4,8 g de tetraamina 1,8-diamino-3,6-diazaoctano. Se obtiene una disolución azul oscuro que se calienta suavemente con agitación y a la cual se adicionan 3,3 g de trietilamina como base no complejante, 2,4 g de nitroetano y 18 cm³ de una disolución

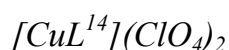
acuosa de formaldehído al 37%. La mezcla de reacción se mantiene a una temperatura de 50 °C durante media hora. A continuación se diluye con agua hasta veinte veces su volumen y se purifica mediante cromatografía de exclusión en columna abierta. Se utiliza una columna de 30 cm de altura y 3 cm de diámetro interno que contiene resina Sp-Sephadex C-25 de 40-120 μ de tamaño de partícula (en forma Na^+). El producto deseado se eluye con NaClO_4 0,2 M. En la elución, se recoge una primera banda azul ($\lambda_{\text{máx}} = 588 \text{ nm}$) que se desprecia y una segunda banda mayoritaria lila cuyo espectro ultravioleta-visible (máximo de absorción en torno a los 540 nm) corresponde al producto final. La disolución obtenida se concentra por evaporación a presión reducida hasta un volumen de unos 30 cm^3 con precaución ya que se trata de una mezcla de aminas y percloratos. Se debe calentar muy suavemente, sin sobrepasar nunca los 35-40 °C. La disolución concentrada se deja cristalizar por evaporación lenta. El producto final $[\text{CuL}^{13}](\text{ClO}_4)_2$ cristaliza al cabo de uno o dos días. El rendimiento es del 49%. El compuesto obtenido se caracteriza mediante espectroscopía ultravioleta-visible (Tabla 2.2).

$L_{13} \cdot 5\text{HCl}$

El 12-metil-1,4,7,10-tetraazaciclotridecan-12-amina se prepara según el método descrito en la bibliografía^{57,58}.

Sobre un ligero exceso de zinc metálico en polvo, se adicionan lentamente, con agitación y de forma simultánea una disolución de HCl 3 M y una disolución de 10 g de $[\text{CuL}^{13}](\text{ClO}_4)_2$ en 500 cm^3 de H_2O . Durante la adición se mantiene la temperatura a 50 °C y se añaden pequeñas cantidades de zinc para el mantenimiento de la reacción. En ésta, el zinc reduce el cobre(II) del complejo a cobre metálico, que precipita, a la vez que el grupo nitro del ligando se transforma en un grupo amino. Con la precipitación del átomo metálico, el ligando queda libre en la disolución. La disolución resultante se filtra para eliminar completamente cualquier tipo de residuo sólido y se diluye hasta diez veces su volumen. Se realiza una cromatografía con resina de intercambio catiónico Dowex 50Wx2 en forma ácida (2% “cross-linking”,

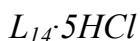
Aldrich). La resina, antes de ser usada, debe tratarse con ácido clorhídrico 1 M (~40 cm³) y lavarse con agua repetidas veces hasta que el pH sea aproximadamente neutro. Se utiliza una columna de 20 cm de longitud y 3 cm de diámetro interno. Se comienza la elución con HCl 1 M a fin de separar los restos de Zn²⁺ que hayan quedado en la disolución y a continuación se eluye el producto deseado aumentando la concentración del eluyente a 3,5 M. Dado que el ligando es incoloro, para detectarlo se toman pequeñas muestras de las fracciones de elución y se comprueba la presencia del ligando mediante su reacción con una disolución de Cu²⁺ en medio ligeramente básico. Si el ligando se encuentra presente en la muestra estudiada se forma el complejo [CuL₁₃]²⁺ de color azul intenso. Se añaden unas gotas de ácido clorhídrico 1 M a fin de comprobar la estabilidad del complejo en medio ácido. El color azul intenso debe mantenerse. Las fracciones así identificadas se juntan y la disolución resultante se evapora a presión reducida hasta sequedad. El sólido blanco obtenido se lava con etanol y se evapora nuevamente a sequedad dos veces consecutivas. Posteriormente se repite la misma operación pero con éter etílico. El rendimiento es del 69%. La ausencia de señal del grupo carbonilo en el espectro infrarrojo del compuesto confirma la pureza del mismo.



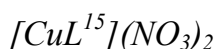
El perclorato de 6-metil-6-nitro-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecanocobre(II) se prepara a partir de una modificación del método descrito en la bibliografía⁵⁷, de forma similar a su análogo [CuL¹³](ClO₄)₂.

Se mezclan 7,4 g de Cu(NO₃)₂·5H₂O y 3,2 g de 1,9-diamina-3,7-diazanonano en 200 cm³ de metanol. La disolución resultante se agita y se calienta hasta 50 °C, y posteriormente se le adicionan lentamente 4 cm³ de nitroetano, 10 cm³ de disolución acuosa de formaldehído al 37% y 0,5 cm³ de trietilamina. Se calienta a 60 °C durante 4 horas y se mantiene a temperatura ambiente la disolución durante una semana a lo largo de la cual se añaden 2 cm³ de nitroetano y 5 cm³ de formaldehído. La solución obtenida se diluye hasta quince veces su volumen, se filtra y se purifica mediante

cromatografía de exclusión en columna abierta. El compuesto deseado se eluye con NaClO_4 0,1 M. El volumen de la disolución resultante se reduce por evaporación a presión reducida y posteriormente se deja evaporar lentamente al aire. Al cabo de unos días se obtiene un producto lila que se caracteriza mediante espectroscopía ultravioleta-visible (Tabla 2.2). El rendimiento es del 60%.



El 6-metil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan-6-amina se sintetiza y caracteriza de forma análoga al ligando $L_{13} \cdot 5\text{HCl}$, según se describe en la bibliografía^{57,58}. En este caso hay que proceder con una mayor precaución, ya que la estabilidad del complejo $[\text{CuL}^{14}]^{2+}$ en medio ácido es mucho menor que la del complejo $[\text{CuL}^{13}]^{2+}$. El rendimiento que se obtiene es del 82%. La ausencia de banda de señal del grupo carbonilo en el espectro infrarrojo del compuesto confirma su pureza.



El nitrato de 10-metil-10-nitro-1,4,8,12-tetraazaciclotetradecanocobre(II) se prepara de forma similar a la de su análogo $[\text{CuL}^{13}](\text{ClO}_4)_2$, tal y como se describe en la bibliografía^{57,59}.

A una disolución de 24 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 1500 cm^3 de metanol se le adicionan 17,5 g de la tetraamina 1,10-diamino-4,7-diazadecano. Se calienta la disolución azul oscuro resultante hasta 50 °C y se añaden 11 g de trietilamina, 18,5 g de nitroetano y 50 cm^3 de una disolución acuosa de formaldehído al 37%. Se mantiene la temperatura durante 30 minutos. La disolución resultante se deja enfriar y de ella cristaliza el compuesto deseado en forma de agujas azul-lila. La ausencia de formas poliméricas que puedan impurificar el producto hace que en este caso no sea necesaria la utilización de la resina de intercambio catiónico para purificar el producto final. Éste se filtra y se caracteriza mediante espectroscopía ultravioleta-visible (Tabla 2.2), espectroscopía infrarroja y análisis elemental. El rendimiento es del 65%.

L₁₅·5HCl

El 10-metil-1,4,8,12-tetraazaciclopentadecan-10-amina se prepara de forma similar a los ligandos L₁₃·5HCl y L₁₄·5HCl, siguiendo el método descrito en la bibliografía^{57,58}.

Se mezclan lentamente y con agitación una disolución de HCl 3 M y una disolución de 6 g de [CuL₁₅](NO₃)₂ sobre un ligero exceso de zinc metálico en polvo. Durante la adición se mantiene la temperatura a 50 °C y se van añadiendo pequeñas cantidades de zinc a fin de mantener la reacción. Debe procurarse que el compuesto de cobre no permanezca demasiado tiempo en medio fuertemente ácido, ya que el ligando tetraazanitromacrocíclico se hidroliza en estas condiciones. Se filtran los restos sólidos y la disolución obtenida se diluye con agua hasta seis veces su volumen, cargándola entonces en una columna de 25 cm de longitud y 3 cm de diámetro interno con resina de intercambio catiónico Dowex 50Wx2 en forma ácida. Se eluyen inicialmente los restos de Zn²⁺ con HCl 1 M y a continuación se eluye el producto deseado con HCl 3,5 M. El ligando se detecta en la disolución eluida mediante reacción con una disolución de Cu²⁺ en medio ligeramente básico. Se forma el complejo [CuL₁₅]²⁺ de color azul intenso, estable en medio ácido. La disolución obtenida se evapora a presión reducida hasta sequedad. El sólido blanco obtenido se agita con etanol y se evapora nuevamente a sequedad dos veces. Posteriormente se repite la operación anterior con éter etílico. El rendimiento es del 53%. La ausencia de banda de señal del grupo carbonilo en el espectro infrarrojo del compuesto confirma la pureza del mismo.

Espectros ultravioleta-visible de los compuestos

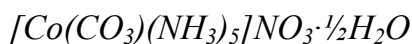
En la tabla 2.2 se muestran los valores de los máximos de absorbancia de los espectros ultravioleta-visible de los complejos de cobre en disolución acuosa de HClO₄ 0,1 M.

Tabla 2.2: Espectros ultravioleta-visible de los compuestos anteriores ($H^+ = 0,1 M$)

Especie	λ (nm) (ϵ ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{cm}^{-1}$))
$[\text{CuL}^{13}]^{2+}$	648 (277)
$[\text{CuL}^{14}]^{2+}$	509 (80)
$[\text{CuL}^{15}]^{2+}$	572 (99)

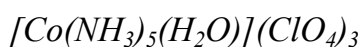
Compuestos de cobalto

En general, los aquacomplejos (excepto los que tienen ligando ammina) y los triflatocompuestos se preparan mediante hidrólisis de los clorocomplejos correspondientes siguiendo con ligeras modificaciones los métodos preparativos de la bibliografía.



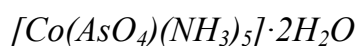
El nitrato de pentaamminacarbonatocobalto(III)-agua (1:0,5) se prepara según el método descrito en la bibliografía^{60,61}.

Se prepara una disolución de 30 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 15 cm^3 de agua a la cual se le añade otra disolución de 45 g de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ en 45 cm^3 de agua y 75 cm^3 de amoníaco concentrado. Se hace pasar corriente de aire por la mezcla resultante durante dos horas y se mantiene doce horas a temperatura ambiente con agitación. La disolución resultante se enfría y se filtra el precipitado formado, que se lava con etanol. El producto se caracteriza mediante espectroscopía ultravioleta-visible (Tabla 2.3). El rendimiento que se consigue es del 76%.



El perclorato de pentaamminaaquacobalto(III) se prepara según el método descrito en la bibliografía^{61,62}, a partir del carbonatocompuesto anterior.

Se tratan 22 g de $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_5]\text{NO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ con 250 cm³ de HClO_4 2,5 M, lentamente y con agitación. Cuando cesa la efervescencia que se produce, se calienta la disolución resultante hasta ebullición. Al enfriarse la disolución, se produce la precipitación del producto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ de color rojo. El producto obtenido se recrystaliza disolviéndolo en agua y añadiendo HClO_4 concentrado hasta que comienza de nuevo a producirse la precipitación del compuesto. Se enfría y se filtra el precipitado rojo que se lava con etanol y éter etílico. El espectro visible del producto obtenido (Tabla 2.3) se corresponde con el descrito en la bibliografía. El rendimiento es del 69%.



El pentaamminaarseniatocobalto(III)-agua (1:2) se prepara según el método descrito en la bibliografía^{34b}.

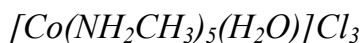
Se disuelven 4,5 g de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ en 50 ml de agua, se calienta la mezcla a 70 °C y luego se enfría hasta 40 °C. Se le añaden 3,6 g de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 40 cm³ de agua, se lleva a pH 6,5 y se mantiene la disolución a 40 °C durante 35 minutos. Se filtra y se enfría a 0 °C. Seguidamente se añaden 23 cm³ de hidróxido de amonio y a las doce horas se obtiene un precipitado rosa. El rendimiento es del 30%. El producto se caracteriza mediante espectroscopía ultravioleta-visible (Tabla 2.3) en su forma $[\text{Co}(\text{H}_2\text{AsO}_4)(\text{NH}_3)_5](\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$, que es la existente en una disolución de ácido arsénico 2 M.



El cloruro de cloropentakis(metilamina)cobalto(III) se prepara según el método descrito en la bibliografía^{16d}.

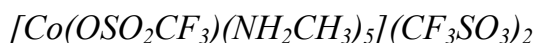
Se mezclan cuidadosamente 2 g de $[\text{CoCl}_2(\text{py})_4]\text{Cl}$ y 5 cm³ de metilamina en disolución acuosa. Se enfría la disolución a -5 °C mediante un baño de hielo y sal, y se añade ácido clorhídrico concentrado gota a gota hasta que se deja de observar la formación de cloruro de metilamonio. El pH final debe ser ácido. Se enfría la mezcla

de reacción en la nevera y se filtra al cabo de 6 horas. El rendimiento es del 64%. El sólido se caracteriza mediante espectroscopía ultravioleta-visible (Tabla 2.3).



El cloruro de aquapentakis(metilamina)cobalto(III) se prepara según el método descrito en la bibliografía^{16d}.

Se disuelven 0,5 g de $[CoCl(NH_2CH_3)_5]Cl_2$ en 40 cm³ de ácido perclórico 0,1 M. Se añade 1,1 g de $AgClO_4$ disuelto en 5 cm³ de agua y se calienta durante cuatro horas a 40 °C con agitación constante. Se filtra y se concentra, evaporando lo máximo posible a presión reducida con precaución. Se añaden unas gotas de ácido perclórico concentrado y se deja cristalizar. Se forma un sólido rojo-granate que se filtra y posteriormente recristaliza disolviéndolo en $HClO_4$ 0,1 M y añadiendo unas gotas de $HClO_4$ concentrado. Finalmente, se caracteriza mediante espectroscopía ultravioleta-visible (Tabla 2.3). El rendimiento es del 46%.



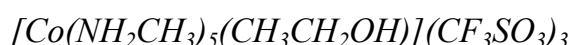
El triflato de pentakis(metilamina)triflatocobalto(III) se prepara según el método descrito en la bibliografía⁶³.

Se tratan 2,5 g de $[CoCl(NH_2CH_3)_5](CF_3SO_3)_2$ con 10 cm³ de ácido trifluorometanosulfónico anhidro, se calienta la mezcla hasta 90 °C y se mantiene a esa temperatura hasta que cesa el desprendimiento del cloruro de hidrógeno formado. Se enfría hasta 0 °C y se añade éter etílico gota a gota con agitación mecánica vigorosa hasta que precipita un sólido rosáceo. El rendimiento global del proceso es del 87%. El compuesto se caracteriza mediante espectroscopía ultravioleta-visible (Tabla 2.3).



El triflato de pentakis(metilamina)metanolcobalto(III) se prepara según el método descrito en la bibliografía^{13a}.

Se disuelven 0,5 g de $[\text{Co}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ en 50 cm³ de metanol destilado sobre magnesio. Se calienta suavemente durante tres minutos. Al añadir éter etílico y dejar enfriar se deposita un sólido rosado que se lava con éter etílico y se seca al vacío sobre pentóxido de fósforo (P₂O₅). El rendimiento es del 23%. El compuesto obtenido se caracteriza mediante espectroscopía ultravioleta-visible (Tabla 2.3).



El triflato de pentakis(metilamina)etanolcobalto(III) se prepara según el método descrito en la bibliografía^{13a}.

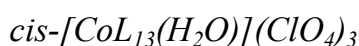
Se disuelven parcialmente 0,5 g de $[\text{Co}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ en 50 cm³ de etanol. Se calienta la mezcla ligeramente, introduciendo ésta en un baño de agua a 40 °C durante 4 minutos. Tan pronto como la disolución toma color rojo granate, se enfría y se deja en un congelador durante 24 horas. Es muy importante que el tiempo de reacción no sea excesivo. El sólido obtenido se caracteriza mediante espectroscopía ultravioleta-visible (Tabla 2.3). El rendimiento global es del 18%.



El perclorato de *cis*-cloro-(12-metil-1,4,7,10-tetraazaciclotridecan-12-amina)-cobalto(III) se prepara mediante la reacción del ligando macrocíclico correspondiente con cloruro de cobalto(II) según el método descrito en la bibliografía⁶⁴.

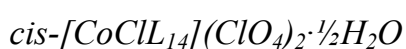
Se prepara una disolución con 1,3 g de L₁₃·5HCl y 0,85 g de CoCl₂·6H₂O (un 10% en exceso) en 300 cm³ de agua. Se ajusta el pH de la disolución rosada obtenida a 7 mediante la adición del volumen adecuado de NaOH 2,5 M. Posteriormente, se hace pasar una corriente de aire durante dos horas y se añaden 45 cm³ de HCl 3 M y 3 g de carbón activo granulado. La mezcla de reacción se mantiene a temperatura ambiente durante 12 horas con agitación. Pasado este tiempo se diluye unas diez veces su volumen y se carga en una columna con resina catiónica Dowex 50Wx2 en forma ácida de 25 cm de longitud y 3 cm de diámetro interno y se lava con HCl 0,5 M. El

producto deseado se eluye con HCl 2,5 M. En la elución, se obtiene una fracción roja correspondiente al clorocomplejo y una segunda fracción anaranjada que corresponde al aquacomplejo y que se eluye con HCl 3,5 M. Ambas fracciones se evaporan a presión reducida por separado. La segunda fracción al concentrarse adquiere la misma tonalidad que la primera: el aquacomplejo se anioniza debido a la elevada concentración de iones cloruro en el medio. Se juntan ambas disoluciones y se concentran hasta 20 cm³. Sobre esta disolución concentrada se añaden 5 cm³ de HClO₄ 3 M y se deja cristalizar. Al cabo de 2 o 3 días se obtienen unos cristales de color rojo oscuro que se filtran, se lavan con etanol y se dejan secar al aire. La caracterización del compuesto se realiza mediante espectroscopía ultravioleta-visible (Tabla 2.3). El rendimiento es del 40%.



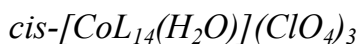
El perclorato de *cis*-aqua-(12-metil-1,4,7,10-tetraazaciclotridecan-12-amina)-cobalto(III) se prepara según el método descrito en la bibliografía⁶⁵ mediante hidrólisis del clorocomplejo correspondiente en medio básico.

Se disuelven 2 g de *cis*-[CoCIL₁₃](ClO₄)₂ en la mínima cantidad posible de agua y se añade lentamente una disolución de NaOH diluida (0,01 M) hasta que el pH de la disolución es igual a 8. El pH se reajusta las veces que sea necesario hasta que no se observe variación en el espectro ultravioleta-visible de la disolución. Llegado este punto se acidifica ligeramente la disolución con HClO₄ concentrado y se deja evaporar la solución a temperatura ambiente. Al cabo de varios días se obtienen unos cristales de color rojo-anaranjado que se filtran y se dejan secar al aire. El producto obtenido se caracteriza mediante su espectro ultravioleta-visible (Tabla 2.3) y su análisis elemental. El rendimiento es del 32%.



El perclorato de *cis*-cloro-(6-metil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan-6-amina)-cobalto(III)-agua (1:0,5) se prepara según el método descrito en la bibliografía⁶⁴.

Se disuelven 1,5 g de $L_{14}\cdot 5HCl$ y 1,1 g de $CoCl_2\cdot 6H_2O$ en 100 cm^3 de agua. Se ajusta el pH de la disolución a 7 mediante la adición de $NaOH$ 2,5 M. Posteriormente, se hace pasar una corriente de aire durante dos horas y se añaden 30 cm^3 de HCl 3 M y 1,5 g de carbón activo granulado. La mezcla de reacción se mantiene a temperatura ambiente durante 12 horas con agitación constante. Pasado este tiempo se diluye unas diez veces su volumen y se carga en una columna de 30 cm de longitud y 3 cm de diámetro interno con resina catiónica Dowex 50Wx2 en forma ácida y se lava con HCl 0,5 M para eliminar el Co^{2+} que no ha reaccionado. Por elución de la muestra con HCl de concentración creciente se obtienen cinco bandas bien diferenciadas de las cuales únicamente la tercera se corresponde con el producto deseado y que se identifica mediante espectroscopía ultravioleta-visible. La primera fracción que se obtiene corresponde al complejo *trans*- $[CoCl_2(HL_{14})]^{2+}$ y la segunda al isómero *trans* (minoritario). Las fracciones cuarta y quinta corresponden a los aquacomplejos *trans* y *cis*, que se recogen como fracciones muy diluidas. La banda correspondiente al producto deseado se eluye con HCl 2,5 M. A fin de asegurar su pureza, la fracción obtenida se vuelve a pasar por una columna de las mismas características descritas anteriormente. Se seleccionan las fracciones con espectro ultravioleta-visible correcto, se concentran a presión reducida y se dejan evaporar lentamente después de añadir unas gotas de $HClO_4$ concentrado. Al cabo de tres días se obtienen unos cristales rojo oscuro que se filtran, se lavan con etanol y se dejan secar al aire. La caracterización del compuesto se realiza mediante espectroscopía ultravioleta-visible (Tabla 2.3). El rendimiento es del 40%.



El perclorato de *cis*-aqua-(6-metil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecan-6-amina)-cobalto(III) se prepara por hidrólisis básica del correspondiente cloro complejo según el método descrito en la bibliografía⁶⁵.

Se disuelven 2 g de *cis*- $[CoClL_{14}](ClO_4)_2$ en la mínima cantidad posible de agua y se añade lentamente una disolución de $NaOH$ diluida (0,01 M) hasta que el pH de la

disolución es igual a 8. El pH se reajusta las veces que sea necesario hasta que no se observe variación en el espectro ultravioleta-visible de la disolución. Llegado este punto se acidifica ligeramente la disolución con HClO₄ concentrado y se deja evaporar la solución a temperatura ambiente. Después de varios días se obtienen unos cristales de color rojo-anaranjado que se filtran y se dejan secar al aire. El producto obtenido se caracteriza mediante su espectro ultravioleta-visible (Tabla 2.3) y su análisis elemental. El rendimiento es del 38%.



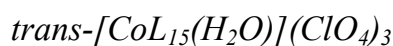
El perclorato de *trans*-cloro-(10-metil-1,4,8,12-tetraazaciclopentadecan-10-amina)-cobalto(III) se prepara según el método descrito en la bibliografía^{64,66}.

Se preparan 700 cm³ de una disolución acuosa con 1,98 g de CoCl₂·6H₂O y 5,9 g de L₁₅·5HCl. Se ajusta el pH a 7 mediante la adición de NaOH 2,5 M. Se hace pasar una corriente de aire por la disolución roja oscura resultante a fin de oxidar el metal a cobalto(III). A continuación, se añaden 15 cm³ de HCl concentrado y 7 g de carbono activo con agitación constante. Se mantiene la agitación durante 18 horas. Pasado este tiempo, se filtra y se diluye la disolución en un mínimo de 10 veces su volumen. Se carga en una columna abierta que contiene resina Dowex 50Wx2 de 25 cm de longitud y 3 cm de diámetro interno y se eluye con ácido clorhídrico 2,5 M. Se obtiene una fracción mayoritaria rojo oscura que corresponde al producto deseado y una segunda banda, de un tono menos intenso, correspondiente al aquacomplejo. Se evapora a presión reducida hasta casi sequedad. Se añaden 0,5 cm³ de HClO₄ concentrado y se deja evaporar la disolución. Se obtiene un producto rojizo, soluble en agua y etanol que se caracteriza mediante su espectro ultravioleta-visible (Tabla 2.3) y su análisis elemental. El rendimiento global es del 46%.



El triflato de *trans*-(10-metil-1,4,8,12-tetraazaciclopentadecan-10-amina)-triflato-cobalto(III) se prepara⁶⁷ según el método siguiente:

Se disuelven 3,4 g de *trans*-[CoCIL₁₅]Cl₂ en 4 cm³ de ácido trifluorometanosulfónico concentrado (40 %). Se mantiene una semana reaccionando a 40 °C con un ligero burbujeo de nitrógeno. Al cabo de tres días se observa que cesa el desprendimiento gaseoso de cloruro de hidrógeno. Finalizado el tiempo de reacción, se deja enfriar la disolución rojo-oscura obtenida y se vierte sobre éter etílico frío gota a gota. Se forma una resina roja que se trata con éter repetidamente hasta obtener un sólido pulverulento que se seca en línea de vacío. El producto se caracteriza mediante análisis elemental. El rendimiento es del 90%.



El perclorato de *trans*-aqua-(10-metil-1,4,8,12-tetraazaciclopentadecan-10-amina)-cobalto(III) se prepara según el método descrito en la bibliografía⁶⁵.

Se disuelven en la mínima cantidad posible de agua 1,1 g de *trans*-[CoCIL₁₅](ClO₄)₂ y se mantiene cuatro días a pH básico (9). Se acidifica con una gota de HClO₄ concentrado. Se añaden gotas de una disolución concentrada de perclorato de plata hasta que no precipite cloruro de plata. Se filtra la disolución y se lleva a pH 6,5. Se filtra el precipitado de óxido de plata formado. Se acidifica y se deja evaporar a temperatura ambiente la disolución roja obtenida. Se obtienen unos cristales rojos del producto deseado. El rendimiento es del 67%.

Espectros ultravioleta-visible de los compuestos de cobalto

En la tabla 2.3 se muestran los valores de los máximos de absorbancia de los espectros ultravioleta-visible de los compuestos de cobalto en disolución acuosa de HClO₄ 0,1 M.

Tabla 2.3: Espectros ultravioleta-visible de los compuestos de cobalto
($[H^+] = 0,1 M$)

Espece	λ (nm) (ϵ (mol ⁻¹ ·dm ³ ·cm ⁻¹))		
$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$	491 (47)	345 (44)	
$[Co(H_2AsO_4)(NH_3)_5]^{2+}$ (*)	498 (49)	350 (46)	252 (171)
$[CoCl(NH_2CH_3)_5]^{2+}$	555 (63)	383 (69)	
$[Co(NH_2CH_3)_5(H_2O)]^{3+}$	510 (66)	360 (67)	
$[Co(OSO_2CF_3)(NH_2CH_3)_5]^{2+}$	524 (46)	465 (sh, 33)	345 (41)
$[Co(NH_2CH_3)_5(CH_3OH)]^{3+}$ (°)	520 (57)	361 (55)	
$[Co(NH_2CH_3)_5(CH_3CH_2OH)]^{3+}$ (•)	523 (61)	360 (62)	
<i>cis</i> - $[CoClL_{13}]^{2+}$	519 (120)	459 (140)	357 (140)
<i>cis</i> - $[CoL_{13}(H_2O)]^{3+}$	482 (sh,104)	454 (126)	344 (93)
<i>cis</i> - $[CoClL_{14}]^{2+}$	525 (92)	470 (94)	365 (128)
<i>cis</i> - $[CoL_{14}(H_2O)]^{3+}$	470 (sh,90)	468 (103)	352 (88)
<i>trans</i> - $[CoClL_{15}]^{2+}$	540 (125)	480 (sh, 87)	368 (175)
<i>trans</i> - $[Co(OSO_2CF_3)L_{15}]^{2+}$	534 (83)	470 (64)	358 (189)
<i>trans</i> - $[CoL_{15}(H_2O)]^{3+}$	510 (94)	486 (sh, 89)	350 (132)

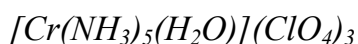
(*): El espectro de este compuesto ha sido realizado en H₃AsO₄ 2 M.

(°): El espectro de este compuesto ha sido realizado en metanol.

(•): El espectro de este compuesto ha sido realizado en etanol.

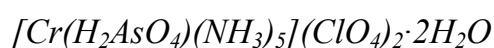
Compuestos de cromo

Los compuestos se han preparado siguiendo métodos de la bibliografía adaptados en escala y tiempo.



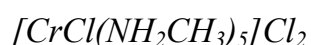
El perclorato de pentaamminaacuacromo(III) se prepara a partir del complejo dinuclear rododocloruro de cromo, $[(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_5]Cl_5$, siguiendo el método descrito en la bibliografía ⁶⁸.

Se parte de 10 g finamente pulverizados del complejo dinuclear a los que se añaden lentamente y con agitación 50 cm³ de HClO₄ concentrado. Se calienta la mezcla de reacción hasta 70 °C durante dos horas, manteniendo la agitación. La disolución rojiza inicial adquiere un tono anaranjado. Se filtra el producto, se lava con etanol y se purifica mediante recristalización: se disuelve en HClO₄ 1:10 calentando hasta 60 °C y se añade la mínima cantidad de HClO₄ necesaria para provocar la aparición de turbidez. Se enfría en la nevera durante 12 horas, se filtra el producto y se lava con etanol. El compuesto se caracteriza mediante su espectro ultravioleta-visible (Tabla 2.4). El rendimiento es del 78%.



El perclorato de pentaamminadihidrogenoarseniatocromo(III)-agua (1:2) se prepara según el método descrito en la bibliografía⁶⁹.

Se disuelven 2 g de [Cr(NH₃)₅(H₂O)](ClO₄)₃ en 45 cm³ de H₃AsO₄ 8 M y 1,5 cm³ de agua. La mezcla se filtra y se calienta durante 10 minutos a 60 °C. A continuación, se concentra evaporando a presión reducida y se deja en la nevera una semana. Se forma un precipitado rosa que se filtra y se lava con etanol. El producto se caracteriza mediante espectroscopía ultravioleta-visible (Tabla 2.4). El rendimiento del proceso es del 52%.



El cloruro de cloropentakis(metilamina)cromo(III) se obtiene según el método descrito en la bibliografía⁷⁰.

Se prepara añadiendo 4 g de cloruro de cromo(III) anhidro en pequeñas porciones sobre 100 cm³ de metilamina recién destilada. La metilamina se mantiene en un baño a -78 °C (isopropanol/CO₂), se saca del baño, se le añade una punta de espátula de CrCl₃, se agita bien y se retorna al vaso Dewar. Se repite esta operación hasta tener los 4 g de CrCl₃ bien disueltos. Se mantiene agitando en frío durante un cuarto de hora. Se conecta el recipiente a la trompa de vacío para eliminar el exceso de metilamina. La disolución cambia de un color rosa fuerte a rojo granate. Cuando

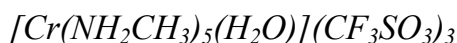
prácticamente no queda metilamina, se añade ácido clorhídrico 1 M cuidadosamente. El medio resultante debe ser ácido. Al enfriar la mezcla de reacción se obtiene el producto deseado. Las aguas madres se evaporan a presión reducida y se mantienen en el congelador. El producto se caracteriza mediante su espectro ultravioleta-visible (Tabla 2.4) y su análisis elemental. El rendimiento es del 40%.

Se puede purificar recristalizando el producto mediante disolución en ácido clorhídrico muy diluido a fin de eliminar los posibles restos de CrCl_3 anhidro que hayan podido quedar sin reaccionar o de óxido de cromo que se pudiera formar. Se filtra la disolución resultante, se añaden aproximadamente 2 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado y se mantiene en la nevera. Al cabo de un tiempo, se forman cristales aciculares rojos.



El triflato de pentakis(metilamina)triflatocromo(III) se prepara según el método descrito en la bibliografía⁶³.

Se disuelven 1,5 g de $[\text{CrCl}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5]\text{Cl}_2$ en 5 cm^3 de ácido trifluorometano-sulfónico concentrado y se deja reaccionar durante cuatro días a temperatura ambiente. Pasado ese tiempo, se vierte la mezcla de reacción, rojo-oscura, gota a gota sobre éter etílico frío (aproximadamente 100 cm^3) y se añade 1 cm^3 de etanol, se agita bien y se deja reposar en la nevera durante una noche. Al día siguiente, se decanta el éter cuidadosamente y se trata la resina formada con nuevas porciones de éter hasta obtener un sólido rosado pulverulento. El producto se caracteriza mediante espectroscopía infrarroja y ultravioleta-visible (Tabla 2.4). El rendimiento del proceso es del 91%.



En la bibliografía⁷¹ aparece descrita la síntesis del $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$, pero su rendimiento es demasiado bajo. Esta síntesis se basa en la acuatización del $[\text{CrCl}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5]\text{Cl}_2$ y posterior purificación mediante cromatografía. Para lograr obtener un rendimiento mayor, se ha utilizado la ruta de síntesis alternativa de acuatización a partir del triflato complejo $[\text{Cr}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$.

Para obtener el triflato de aquapentakis(metilamina)cromo(III), se disuelve 1 g de $[\text{Cr}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ en medio acuoso ligeramente básico, se acidifica con ácido trifluorometanosulfónico y se deja cristalizar mediante evaporación lenta. El compuesto se caracteriza mediante espectroscopía ultravioleta-visible (Tabla 2.4). El rendimiento es del 23%.



El perclorato de *cis*-cloro-(12-metil-1,4,7,10-tetraazaciclotridecan-12-amina)-cromo(III) se prepara según el método descrito en la bibliografía⁷².

Se realiza una suspensión de 3,5 g de $\text{L}_{13}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 150 cm^3 de etanol a la cual se le añaden 2 cm^3 de trietilamina y 1 g de cloruro de cromo(III) anhidro. Se agita la mezcla de reacción anterior durante dos horas, tras lo cual se diluye a dos litros con ácido clorhídrico 2 M. Se filtra y se introduce en una columna de cromatografía abierta llena con resina Dowex 50Wx2 en forma ácida de 25 cm de longitud y 3 cm de diámetro interno. Se eluye con ácido clorhídrico 2-3 M. Se obtienen dos bandas. La primera corresponde a una carga 2+ y contiene el cloroComplejo deseado. La segunda corresponde al aquacomplejo de carga 3+. Se concentran las fracciones de ambas bandas evaporando a presión reducida hasta un volumen de unos 10 cm^3 . Se añaden unas gotas de ácido perclórico concentrado y se deja evaporar. Al cabo de unos días se obtienen unos cristales rojizos. El producto se caracteriza mediante su espectro ultravioleta-visible (Tabla 2.4) y sus análisis elemental y de cromo. El rendimiento del proceso es del 35%.



El perclorato de *trans*-cloro(10-metilamina-1,4,8,12-tetraazaciclopentadecan-10-amina)cromo(III) se prepara según el método descrito en la bibliografía⁷².

Se prepara una suspensión de 3,5 g de $\text{L}_{15}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 150 cm^3 de etanol. Se añaden 4 cm^3 de trietilamina y 0,9 g de CrCl_3 anhidro con agitación constante. Se obtiene una disolución rojiza que se agita durante dos horas, se diluye hasta $2\cdot 10^3\text{ cm}^3$ con HCl 2

M y se filtra. La disolución se carga en una columna con resina catiónica (Dowex 50Wx2) en forma ácida de 25 cm de longitud y 3 cm de diámetro interno. Se eluye con HCl 2-3 M. Se separan dos bandas rojizas. La primera corresponde a un compuesto de carga 2+ y se asigna al aquacomplejo. Al evaporar a presión reducida las bandas, la segunda cambia de color debido a la anionización del compuesto. Una vez se ha concentrado hasta un volumen de 10-20 cm³, se adicionan unas gotas de HClO₄ concentrado y se deja cristalizar. Al cabo de 2-3 días se obtienen unos cristales rojo-anaranjados que se filtran, se lavan con etanol y se dejan secar al aire. El producto obtenido se caracteriza mediante espectroscopía ultravioleta-visible (Tabla 2.4). El rendimiento es del 37%.

Espectros ultravioleta-visible de los compuestos de cromo

En la tabla 2.4 se muestran los valores de los máximos de absorbancia de los espectros ultravioleta-visible de los compuestos de cromo en disolución acuosa de HClO₄ 0,1 M.

Tabla 2.4: *Espectros ultravioleta-visible de los compuestos de cromo*

([H⁺] = 0,1 M)

Especie	λ (nm) (ϵ (mol ⁻¹ ·dm ³ ·cm ⁻¹))		
[Cr(NH ₃) ₅ (H ₂ O)] ³⁺	480 (35)	360 (31)	
[Cr(H ₂ AsO ₄)(NH ₃) ₅] ²⁺ (*)	503 (40)	370 (33)	
[Cr(H ₂ AsO ₄)(NH ₃) ₅](ClO ₄) ₂ (°)	505	365	
[CrCl(NH ₂ CH ₃) ₅] ²⁺	524 (49)	386 (55)	
[Cr(NH ₂ CH ₃) ₅ (H ₂ O)] ³⁺	488 (46)	365 (44)	
[Cr(OSO ₂ CF ₃)(NH ₂ CH ₃) ₅] ²⁺	506 (49)	374 (46)	
<i>cis</i> -[CrClL ₁₃] ²⁺	533 (118)	395 (71)	
<i>trans</i> -[CrClL ₁₅] ²⁺	525 (67)	450 (43)	375 (111)

(*): El espectro de este compuesto ha sido realizado en H₃AsO₄ 2 M.

(°): El espectro de este compuesto ha sido realizado en estado sólido.

Compuestos de rodio

Se han empleado métodos preparativos descritos previamente en la bibliografía, adaptados fundamentalmente en escala.



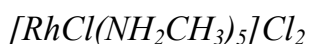
El cloruro de pentaamminaclororodio(III) se prepara según el método descrito en la bibliografía⁷³.

Se disuelven 0,5 g de cloruro de rodio(III) y 0,7 g de cloruro de amonio en 8 cm³ de agua caliente y se añaden 2 cm³ de etanol como catalizador. Al cabo de un par de minutos, se deja enfriar la disolución hasta una temperatura de 35 °C y se añaden 4,3 cm³ de NH₃ en disolución acuosa. A continuación, se calienta hasta que hierva, se deja enfriar y se mantiene doce horas en la nevera. Se filtra un sólido amarillo que se lava con etanol y éter etílico. El producto obtenido se caracteriza mediante espectroscopía ultravioleta-visible (Tabla 2.5). El rendimiento es del 62%.



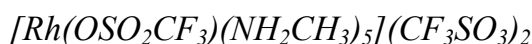
El triflato de pentaamminatriflororodio(III) se prepara según el método descrito en la bibliografía⁷⁴.

Se disuelven 0,5 g de $[RhCl(NH_3)_5]Cl_2$ en ácido trifluorometanosulfónico y se mantiene la disolución con burbujeo suave de nitrógeno y a la temperatura de 70 °C durante cinco horas con un baño de agua. Finalizado este tiempo, se vierte la disolución sobre éter etílico abundante y se filtra el polvo blanco crema formado. El producto se caracteriza mediante análisis elemental. En su espectro infrarrojo aparecen bandas de ligando triflato coordinado. El producto obtenido se caracteriza mediante espectroscopía ultravioleta-visible (Tabla 2.5). El rendimiento es del 94%.



El cloruro de cloropentakis(metilamina)rodio(III) se prepara según el método descrito en la bibliografía⁷³.

La síntesis de este compuesto es análoga a la del $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$. Se parte de 0,5 g de cloruro de rodio(III) y 0,9 g de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$, que se disuelven en 8 cm^3 de agua. La disolución naranja resultante se calienta, se añaden 2 cm^3 de etanol y se deja enfriar. A continuación, se añaden 1,7 g de CH_3NH_2 acuosa y se calienta hasta observar un cambio de color, pasando la disolución a un color amarillo-limón. Se enfría dos horas en la nevera y se filtra el producto amarillo. Las aguas madres proporcionan una segunda porción de producto. El producto se caracteriza mediante espectroscopía ultravioleta-visible (Tabla 2.5). El rendimiento es del 62%.



El triflato de pentakis(metilamina)triflororodio(III) se prepara según el método descrito en la bibliografía⁶³.

Se disuelven 0,45 g de $[\text{RhCl}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5]\text{Cl}_2$ en 2 cm^3 de ácido trifluorometano-sulfónico concentrado y se mantiene la disolución durante cinco horas a 75 °C. Finalizado este tiempo, se trata la mezcla de reacción con éter etílico con precaución. El producto precipita como un sólido blanco. El producto se caracteriza mediante espectroscopía ultravioleta-visible (Tabla 2.5) e infrarroja. El rendimiento es del 92%.

Espectros ultravioleta-visible de los compuestos de rodio

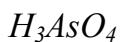
En la tabla 2.5 se muestran los valores de los máximos de absorbancia de los espectros ultravioleta-visible de los compuestos de rodio en disolución acuosa de HClO_4 0,1 M.

Tabla 2.5: *Espectros ultravioleta-visible de los compuestos de rodio*

$$([\text{H}^+] = 0,1 \text{ M})$$

Especie	λ (nm) (ϵ ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{cm}^{-1}$))	
$[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	349 (100)	277 (103)
$[\text{Rh}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	333 (103)	267 (84)
$[\text{RhCl}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5]^{2+}$	358 (118)	285 (146)
$[\text{Rh}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5]^{2+}$	335 (142)	275 (144)

Soluciones estandarizadas



Se ha realizado la síntesis del óxido de arsénico(V) en el laboratorio debido a que el reactivo comercial inicialmente usado para la síntesis del ácido arsénico no era lo suficientemente puro como para obtener resultados cinéticos reproducibles. Se emplearon reactivos Aldrich de diversos lotes de fabricación distintos, sin conseguir reproducir ni caracterizar las distintas especies formadas.

El óxido de arsénico(V) se obtiene mediante la oxidación con ácido nítrico concentrado del óxido de arsénico(III)⁷⁵, el cual se utiliza como patrón primario en volumetrías redox. De esta forma se utiliza un producto de partida de pureza muy elevada. La pureza del producto obtenido se comprueba mediante valoración redox de la disolución de ácido arsénico posteriormente sintetizada. La oxidación debe ser completa.

Se atacan 250 g de óxido de arsénico(III) con 250 cm³ de ácido nítrico concentrado (60%). Se calienta la mezcla para favorecer el ataque, suavemente al principio y más enérgicamente después, manteniendo en todo momento una agitación vigorosa. Al cabo de veinticuatro horas se añaden otros 50 cm³ de ácido nítrico. Siete días más tarde prácticamente todo el sólido se ha disuelto. Una vez concluido el ataque se calienta fuertemente la mezcla de reacción con agitación hasta reducir su volumen a la mitad. Se traspa a una cápsula de porcelana y se continua la evaporación calentando en un baño de arena. Cuando la disolución llega a una temperatura de ebullición de 175 °C se deja enfriar, cristalizando entonces el pentóxido de arsénico en forma de sólido blanco cristalino. El producto así obtenido se filtra y se lava tres veces con éter etílico.

Las disoluciones madre de ácido arsénico se preparan mediante disolución de óxido de arsénico(V), obtenido según el método anterior, en agua. Una vez filtradas mediante una placa porosa del número cinco se determina su concentración. Para ello se realiza una valoración ácido-base con una disolución de hidróxido de sodio

previamente estandarizada con hidrogenoftalato de potasio. Si se utiliza como indicador el azul de bromotimol, se valora el primer protón y si se usa fenolftaleína, se valoran los dos primeros protones del ácido⁷⁶. En ambos casos se realiza la volumetría también con indicación potenciométrica del punto final.

A fin de comprobar que la conversión de arsénico(III) a arsénico(V) ha sido completa, se determina también el contenido de arsénico(V) de la disolución mediante valoraciones redox. La valoración se realiza con ioduro de potasio que pasa a iodo⁷⁷. El iodo formado se determina mediante una disolución patrón de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ previamente estandarizada con iodato de potasio y ioduro, empleando como indicador una disolución de almidón. La disolución de almidón se prepara antes de realizar la valoración y es conveniente añadir un poco de NaHCO_3 para desplazar el aire, ya que las disoluciones ácidas de iodo se oxidan mediante el oxígeno del aire. Se debe esperar cinco minutos antes de valorar el iodo formado.

En todos los casos, los valores de la concentración de arsénico obtenidos por ambos métodos coinciden.

HClO₄

Para aportar la acidez necesaria en cada caso en los sistemas estudiados, se emplean disoluciones de ácido perclórico. Éstas se preparan mediante dilución de ácido perclórico concentrado y posterior valoración con una disolución de hidróxido de sodio previamente estandarizada con hidrogenoftalato de potasio.

LiClO₄

Para regular la fuerza iónica de las disoluciones en estudio se emplea perclorato de litio. Éste se prepara mediante ataque de carbonato de litio con ácido perclórico concentrado según el método descrito en la bibliografía⁷⁸.

Se adicionan lentamente y con agitación 670 g de LiCO_3 sobre 2000 ml de HClO_4 del 60%, hasta obtener un pH de 4. Se filtra en caliente y se deja reposar toda la noche. Se enfría hasta 0°C y se filtra. El sólido obtenido se encuentra impurificado

con HClO_4 . Se recristaliza tres o cuatro veces hasta que el pH de la disolución acuosa se encuentre entre 5,5 y 6,0.

Para preparar una disolución de LiClO_4 de concentración conocida, se disuelve la cantidad aproximada de sólido en agua fría y se estandariza la disolución mediante un análisis de Li^+ (apartado II.2).



La etilamina anhidra se prepara destilando una disolución acuosa al 70% sobre NaOH y posterior condensación a -78°C (isopropanol/ CO_2). Se utiliza de inmediato.

II.1.3.- Otros intentos de síntesis

Se han intentado sintetizar los compuestos de fórmula general $[\text{CoL}_{15}\text{L}]\text{X}_3$ (L = ligando neutro y X = contraanión) mediante distintas vías sin llegar a lograr su obtención.

La reacción directa, que consiste en disolver el clorocomplejo ($[\text{CoL}_{15}\text{Cl}]\text{Cl}_2$) utilizando como disolvente el ligando neutro L, no produce ninguna variación en el espectro ultravioleta-visible. Se ha intentado con los ligandos DMAC, DMSO y DMF durante un largo período de tiempo (hasta 20 días) y a diferentes temperaturas (ambiente \approx 20, 40 y 80 °C). También se ha probado variando las condiciones de pH, sin obtener ningún resultado positivo. Al utilizar medio básico se llega incluso a observar la descoordinación del macrociclo.

Se ha planteado como alternativa sintética la obtención del trifluorometanosulfonato complejo, $[\text{CoL}_{15}(\text{CF}_3\text{SO}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, como etapa intermedia para la posterior síntesis de los compuestos deseados. Este compuesto se prepara mediante disolución del clorocomplejo en ácido trifluorometanosulfónico concentrado, tal y como se describe en el apartado anterior. En la bibliografía se describe la utilidad de los triflatocomplejos como intermedios de síntesis⁶³. Gracias a la importancia de los efectos inductivos de los grupos CF_3 - y $-\text{SO}_3^-$, el grupo trifluorometilsulfonilo es uno de los ligandos más electroatrayentes. De este modo, es un buen grupo saliente, ampliamente utilizado en síntesis orgánica.

Además, el anión triflato es sólo un poco menos lábil que el perclorato, sus complejos no son explosivos como los de perclorato y sus sales son solubles en una gran variedad de disolventes no acuosos. Por todo ello se considera de utilidad en gran variedad de síntesis. De hecho, se ha empleado en las síntesis de los compuestos análogos a los que se pretendían sintetizar, pero con esqueletos inertes lineales (no macrocíclicos)¹⁴.

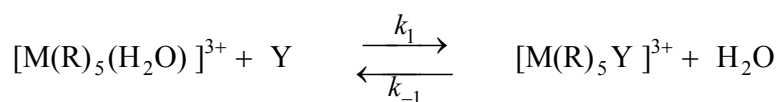
La reacción de solvólisis de los triflatocomplejos pentaaminados de varios metales de transición se encuentra estudiada en la bibliografía para muchos ligandos neutros^{13b,79} que actúan como disolvente.

Se realizaron con el trifluorometanosulfonatocomplejo pruebas a pequeña escala que se siguieron espectroscópicamente. Se ha observado una variación de absorbancia que a unos 50 °C parece indicar que se produce una reacción que dura unas 2-3 horas. Se ha intentado reproducir esas mismas condiciones partiendo de 0,25 g de producto inicial disueltos en la mínima cantidad posible de DMAC, DMSO y DMF. Si la mezcla de reacción se trata con éter etílico o con una mezcla 1:1 etanol-éter, se obtiene un sólido resinoso o que resinifica en contacto con el aire. Si el sólido se seca al vacío (con línea), su espectro infrarrojo coincide con el del producto de partida.

Se ha intentado preparar la misma mezcla de reacción y purificarla utilizando cromatografía, en frío y manteniendo los productos el menor tiempo posible. Se ha empleado una columna abierta con resina Dowex 50Wx2 de 20 cm de longitud y 1 cm de diámetro interno y ácido perclórico como eluyente. Con este método se obtiene una banda cuyo producto presenta un espectro infrarrojo que no presenta señales características de DMAC, ni de DMF como ligandos y que contiene ClO_4^- como contraión. El espectro de RMN podría corresponder a un fragmento del macrociclo. Parece ser que el procedimiento de síntesis es demasiado drástico como para que se mantenga el “esqueleto” del ligando macrocíclico.

Utilizando procedimientos análogos, sí ha sido posible la síntesis y caracterización de diversos compuestos pentaaminados con estos ligandos neutros. Sin embargo no ha sido posible la obtención de compuestos con esqueletos macrocíclicos y ligandos neutros mediante esta vía. Una posible explicación podría estar relacionada con aspectos estéricos. Quizás el mayor volumen del esqueleto en el caso de los macrociclos hace más difícil la reacción en estos casos.

Al no poder sintetizar $[\text{CoL}_{15}\text{L}]\text{X}_3$, se han realizado diversos estudios de la reacción de solvólisis del compuesto *trans*- $[\text{CoL}_{15}\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ con dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido y urea. La reacción de sustitución del agua de los aquacomplejos por un ligando neutro se puede expresar como:



Se plantea como una reacción de equilibrio, ya que el disolvente de la reacción es agua y por lo tanto la reacción inversa debe ser tenida en cuenta. Para los ligandos dimetilformamida y dimetilacetamida se ha completado el estudio de las constantes de velocidad de solvólisis y acuatización a diferentes temperaturas y se han determinado los valores de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger .

Con el ligando DMSO se observan variaciones en las gráficas absorbancia *versus* tiempo, pero la reacción es muy lenta, demasiado como para que las variaciones de absorbancia sean significativas.

Con el ligando urea no es posible estudiar la reacción, ya que a altas temperaturas existe un importante grado de descomposición de la urea. Por ello se ha desestimado la urea como ligando neutro a estudiar.

Debido a la dificultad de estos estudios y a la imposibilidad de realizarlos con algunos de estos ligandos, no se ha profundizado en ellos.

Con posterioridad a la finalización de la parte experimental de este trabajo, se ha continuado con esta línea de investigación en el Departamento de Química Inorgánica de la Universitat de Barcelona, lográndose finalmente la síntesis de los compuestos *cis*-[CoL₁₅DMF](ClO₄)₃, *trans*-[CoL₁₅DMF](ClO₄)₃ y *cis*-[CoL₁₃DMF](ClO₄)₃ a partir de los clorocomplejos disueltos en dimetilformamida, y empleando perclorato de plata para favorecer la sustitución del ligando cloro por el ligando dimetilformamida mediante la precipitación del cloruro de plata⁸⁰.

II.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Los compuestos sintetizados se caracterizan mediante análisis elemental, espectroscopía ultravioleta-visible y espectroscopía infrarroja. Si el compuesto contiene cromo, también se determina éste espectrofotométricamente en forma de cromato.

Análisis elemental

Los análisis elementales de C, H, N y S de todos los productos han sido realizados por los Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona, utilizando SeO_2 como catalizador.

*Análisis de cromo*⁸¹

El cromo se determina espectrofotométricamente en forma de cromato. Para ello se pesa una pequeña muestra de producto (aproximadamente 0,02 g), se disuelve en unos 50 cm^3 de agua, 5 cm^3 de H_2O_2 concentrada y 0,3 g de NaOH, y se lleva a ebullición a fin de destruir el complejo y que todo el cromo presente pase a CrO_4^{2-} . La disolución que se obtiene, de color amarillo limón, se diluye hasta un volumen de 250 cm^3 en un matraz aforado y se compara su absorbancia a 372 nm con la absorbancia de diversos patrones de concentraciones conocidas, preparados previamente a partir de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y NaOH.

Análisis de Li^+

Para determinar la concentración de las disoluciones de perclorato de litio se utiliza una columna de 20 cm de longitud y 2,5 cm de diámetro interno con resina catiónica (Ambertlite IR-120) en forma ácida. Se pasa una alícuota de la disolución de LiClO_4 a analizar por la columna muy lentamente de forma que los cationes Li^+ se intercambien cuantitativamente por protones y se recoge en líquido eluido. Seguidamente, se lava con varios volúmenes de agua, juntándolos con el líquido eluido. Se valora el conjunto con NaOH usando fenolftaleína como indicador.

Espectros infrarrojos

Los espectros infrarrojos de los distintos compuestos se han registrado mediante pastilla de KBr en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} en un espectrofotómetro Nicolet Impact 400 o en un Nicolet 520 FT-IR.

Espectros electrónicos

Los espectros ultravioleta-visible de los compuestos preparados se han registrado en un espectrofotómetro de diodos HP 8452A conectado a un ordenador HP 9000-300 o a un ordenador Vectra 386/16N.

II.3. MEDIDAS CINÉTICAS

II.3.1.- Condiciones cinéticas

En todos los estudios cinéticos, la variación de las concentraciones se ha seguido mediante medidas de absorbancia, ya que ésta está relacionada con la concentración.

Los estudios de las reacciones a presión atmosférica y a diferentes temperaturas se realizan con muestras mantenidas a temperatura constante en cada experiencia. Para ello, se utiliza un espectrofotómetro ultravioleta-visible de red de diodos HP 8452A conectado a un ordenador con celda portamuestras (con huecos para siete cubetas, un blanco y seis muestras) con la temperatura regulada mediante un termostato. Este espectrofotómetro no es de doble haz, sino que se realiza la medida de la absorbancia del blanco antes de cada medida de las muestras. Como los espectros se obtienen rápidamente, el intervalo de tiempo entre ambas medidas es mínimo.

Para los estudios a temperatura constante y presión variable se emplea un sistema de presurización cuya celda portamuestras se encuentra conectada mediante fibra óptica a un espectrofotómetro ultravioleta-visible Shimadzu UV-160A. Igual que en el caso anterior los datos se registran en un ordenador para su posterior tratamiento matemático. El dispositivo de presurización permite operar a presiones comprendidas entre 1 y 2500 atmósferas⁸².

Las reacciones más rápidas (aquacomplejos con el ácido arsénico) requieren el uso de un espectrofotómetro "stopped-flow" (de flujo parado)⁸³. El sistema de inyección y mezcla de los reactivos reduce espectacularmente el tiempo de manipulación de la mezcla de reacción previo a la toma de datos, lo que permite el estudio de reacciones con $t_{1/2}$ inferiores al minuto. Se ha utilizado un espectrofotómetro "stopped-flow" Dionex Durrum D-110 conectado a un ordenador o mediante un espectrofotómetro JM Tidas UV 1/500-1 conectado mediante fibra óptica al sistema mecánico del espectrofotómetro de "stopped-flow" anterior. Esta última posibilidad permite registrar el avance de la reacción a varias longitudes de onda y disponer de la sucesión de espectros desde el inicial hasta el final, mientras que en el primer caso únicamente se puede seguir la reacción a una longitud de onda.

Concentración de los reactivos

En todos los estudios se emplean condiciones de pseudoprimer orden. La concentración de uno de los dos reactivos (agua, DMF, DMAC, ácido arsénico) se encuentra en exceso respecto a la del otro reactivo (complejo metálico). Este exceso ha de ser suficiente (unas veinte veces como mínimo) como para que su variación no sea apreciable.

La concentración de los reactivos se elige teniendo en cuenta varios factores:

- a) El coeficiente de extinción molar de las especies que intervienen a la longitud de onda de trabajo. La absorbancia que debe tener una disolución para que el error absorciométrico en un espectrofotómetro de monohaz sea mínimo⁸⁴ es de 0,434. Se debe procurar, por lo tanto, que la concentración de las especies coloreadas sea tal que la absorbancia se encuentre en torno al valor anterior.
- b) La solubilidad de todas las especies teniendo en cuenta que la fuerza iónica del medio es siempre de 1 M.
- c) El mantenimiento de las condiciones de pseudoprimer orden. Para que se den estas condiciones, la concentración del disolvente en los estudios de acuatización y del ácido arsénico en los estudios de anionización debe ser como mínimo veinte veces mayor que la concentración del complejo metálico. En el caso de las reacciones de solvólisis, las condiciones de pseudoprimer orden están aseguradas, ya que la concentración del disolvente es mucho mayor que la concentración del complejo metálico de partida.

Acidez

La acidez del medio de reacción se consigue mediante la adición de ácido perclórico de concentración conocida.

En los estudios con ácido arsénico hay que tener en cuenta los protones aportados por su disociación (ver apartado III.2). La segunda disociación se desprecia en los cálculos. La acidez en cada experiencia es aportada tanto por la disociación de la concentración del ácido que se estudia en esa experiencia en concreto como por el ácido perclórico añadido. A fin de mezclar dos disoluciones lo más semejantes

posible, el ácido perclórico que sea preciso añadir se distribuye entre las dos disoluciones, teniendo siempre en cuenta que la disolución mezcla, que tendrá el doble de volumen, tenga la acidez deseada. En algunos casos la acidez máxima de trabajo viene determinada por la imposición de que la fuerza iónica sea constante e igual a 1 M. Otras veces, la máxima acidez estudiada depende del comportamiento de la reacción.

Fuerza iónica

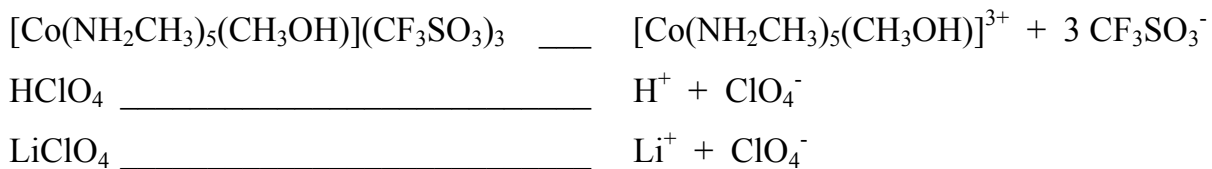
La fuerza iónica se mantiene constante e igual a 1 M mediante la adición a la disolución muestra de la cantidad necesaria de una disolución de un electrolito inerte de fondo de concentración conocida. Como electrolito inerte se ha utilizado perclorato de litio debido a que los cationes Li^+ presentan una movilidad similar a la de los protones y los aniones ClO_4^- no tienden a formar complejos. Para calcular la cantidad de perclorato de litio a añadir en cada experiencia hay que tener en cuenta la concentración de todos los iones presentes y sus cargas según la fórmula siguiente:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 = 1$$

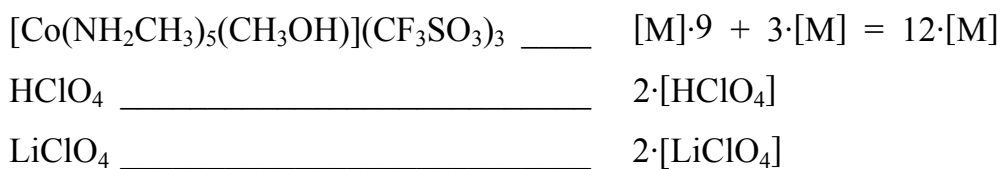
donde c_i representa la concentración y z_i la carga eléctrica, de cada uno de los iones presentes en la disolución.

En un experimento cinético concreto, por ejemplo la acuatización del compuesto $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5(\text{CH}_3\text{OH})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, la concentración de perclorato de litio a añadir se calcularía de la forma siguiente:

En primer lugar, se determinan los iones presentes en la disolución:



De esta manera, las contribuciones a la fuerza iónica ($c_i z_i^2$) serían:



Si se tiene que las concentraciones del complejo y del ácido perclórico en la disolución son 5×10^{-3} y 0,1 M respectivamente, la fuerza iónica será:

$$I = \frac{1}{2} (12 \cdot [M] + 2 \cdot [HClO_4] + 2 \cdot [LiClO_4]) = \frac{1}{2} (0,06 + 0,2 + 2x)$$

donde x es la concentración de perclorato de litio en la disolución. Para conocerla debemos tener en cuenta la imposición citada anteriormente para la fuerza iónica:

$$I = 1 = \frac{1}{2} (0,06 + 0,2 + 2x)$$

y por lo tanto, $[LiClO_4] = x = 0,87$ M.

Longitud de onda

Para seguir la variación de la absorbancia se ha escogido en cada caso una longitud de onda de trabajo entre las que presentan la máxima variación de absorbancia entre los espectros de las especies iniciales y finales. Esto se consigue superponiendo los espectros inicial y final a la misma concentración y acidez y observando a que longitud de onda se produce la máxima diferencia de absorbancia. A modo de ejemplo, en el apéndice VII.2 se muestran estas superposiciones para algunas de las reacciones estudiadas.

En algunos casos se ha registrado la variación de absorbancia a varias longitudes de onda y se ha calculado una constante k_{obs} promedio.

Temperatura

Al trabajar en disolución, el intervalo de temperaturas de trabajo se encuentra limitado por la temperatura de congelación y la temperatura de ebullición de la mezcla. Además, a temperaturas inferiores a la del medio ambiente, suelen producirse problemas de condensación de vapor de agua en las paredes de las cubetas portamuestras y a temperaturas cercanas a la de ebullición el seguimiento de la reacción puede verse dificultado por la formación de burbujas.

Para cada sistema concreto se realizan algunas pruebas previas para determinar la temperatura a la cual la reacción tiene una duración conveniente como para poderla estudiar con el instrumental disponible. La termostatación de las muestras se realiza

gracias a una camisa que recubre la pieza portamuestras a través de la cual circula agua o una mezcla agua/etilenglicol. El baño que la hace circular puede regular su temperatura con una precisión de 0,1 °C. Dado que se producen pérdidas de calor a lo largo de todo el circuito de circulación y en el intercambio de calor con la celda portamuestras, la temperatura a la cual se regula el baño siempre ha de ser algo mayor que la de trabajo. Para comprobar cual es la temperatura exacta en la cubeta de la muestra se dispone una cubeta igual llena de agua en el portamuestras y se introduce un termómetro en ella. Antes de iniciar el estudio cinético la lectura del termómetro debe ser estable.

La temperatura de trabajo elegida también está determinada por la estabilidad térmica de los reactivos y los productos de la reacción. La estabilidad de los aquacomplejos se comprueba mediante el mantenimiento de sus espectros⁸⁵ a la temperatura máxima estudiada en cada caso. La de los complejos con ligandos neutros se deduce de la obtención del espectro del aquacomplejo correspondiente como producto de la reacción.

Sistema de presurización

El sistema de presurización empleado puede trabajar en el intervalo de 1-2500 atmósferas. El intervalo de presiones estudiado en cada sistema depende de su comportamiento frente a la presión. Si el sistema presenta poca variación frente a la presión (valores de ΔV^\ddagger pequeños), es necesario utilizar un margen de presiones amplio. La presión más elevada a la que se ha trabajado ha sido de 1800 atmósferas.

En los estudios a presiones superiores a la atmosférica se ha empleado un sistema de presurización aceite-agua conectado a una celda que contiene la cubeta de reacción⁸⁶. Dicho sistema de presurización consta básicamente de una bomba hidráulica manual, un manómetro, una pieza de separación y la conexión a una celda de acero en cuyo interior se aloja la cubeta de la muestra. En la figura 2.4 se representan esquemáticamente los principales elementos del sistema de presurización y sus conexiones.

La bomba hidráulica comprime una pequeña cantidad de aceite. La presión de éste se transmite a la pieza de separación. Esta pieza tiene un compartimento interno con un cilindro de teflón deformable que aísla el aceite, que se encuentra en la primera mitad del circuito, del agua que se aloja en la segunda mitad. Su misión es evitar la mezcla de agua y aceite, al tiempo que permite la transmisión de presión al circuito del agua. El agua presurizada llena el compartimento interior de la celda de acero que contiene la cubeta con la muestra.

Cuando, después de trabajar a una presión determinada, se retorna el sistema a presión atmosférica, el cilindro de teflón de la unidad separadora queda deformado. Debido a ello, se aísla la unidad separadora de la celda de presión y de la bomba de vacío mediante válvulas (**3** y **6** en la figura 2.4) y se conecta a una línea de vacío. Si no se realizase esta operación, el separador de teflón podría llegar a romperse y el aceite de la bomba y el agua de la parte óptica entrarían en contacto. Es conveniente realizarla frecuentemente si se trabaja a bajas presiones y resulta imprescindible si la presión de trabajo supera las 500 atmósferas.

***Figura 2.5:** Esquema de la celda empleada para realizar experiencias a presiones de hasta 2000 atmósferas en la que se aprecian las ventanas de zafiro (A), el orificio de entrada de líquido presurizante (B), las juntas de presión (C) y la cubeta tipo cápsula (D) en su interior.*

La celda de acero, cuyo esquema puede verse en la figura 2.5, tiene dos ventanas de zafiro, de un centímetro de grosor, a la altura en que se aloja la cubeta con la muestra y cuya finalidad es permitir el paso de la radiación. La celda de acero se encuentra rodeada de una camisa de cobre conectada a un termostato por la que circula una mezcla de agua y etilenglicol a fin de controlar la temperatura de trabajo.

La cubeta que contiene la muestra está formada por dos semicilindros que encajan, mediante un esmerilado, uno dentro de otro formando un cilindro con las bases de cuarzo⁸⁷. En la figura 2.6 se muestra un dibujo en perspectiva de la cubeta utilizada.



Figura 2.6: Esquema de la cubeta tipo “cápsula” utilizada para realizar las medidas a presión variable. La radiación atraviesa las bases cilíndricas de cuarzo.

El semicilindro interior tiene un orificio y una pequeña ranura y el exterior tiene un orificio idéntico al interior. Para introducir la muestra se encajan parcialmente los dos semicilindros haciendo coincidir la ranura con el orificio exterior. Se introduce la muestra mediante una jeringa a través del orificio interior de forma que vaya llenando todo el compartimento. El aire desplazado sale a través del orificio exterior. Una vez se ha llenado la cubeta por completo se ajusta a la longitud adecuada y se gira 180° una pieza respecto de la otra. Se debe dejar suficiente espacio como para que la cubeta disminuya su longitud a la presión de trabajo sin que llegue a tocar la base exterior con la pieza interior. En todos los sistemas estudiados el disolvente utilizado ha sido agua, pero en el caso de algunos disolventes no acuosos las variaciones de volumen podrían

llegar a ser lo suficientemente importantes como para provocar la rotura de la cubeta. La variación de volumen se puede calcular a partir de los datos de la compresibilidad de cada disolvente. Es muy importante que no queden burbujas de aire en el interior no sólo porque introducirían errores en la lectura de la absorbancia, sino porque la presión real de la muestra no sería aquella a la cual se desea someter, ya que la compresibilidad del aire es muy diferente a la de la muestra líquida.

a)

b)

c)

Figura 2.7: Esquema en el que se aprecian las fases de llenado de la cubeta: a) piezas separadas, b) piezas encajadas de forma que se pueda introducir la muestra, c) cubeta ya preparada para introducirla en la celda después de introducir la muestra y girar un cilindro respecto al otro para cerrar los orificios.

La cubeta se encuentra dispuesta en un portacubetas metálico que asegura que quede colocada de forma que las bases de cuarzo estén paralelas a las ventanas de

zafiro. La radiación atraviesa sucesivamente la primera ventana de zafiro, el agua del interior de la celda, que se encuentra termostatada y presurizada, la primera base de la cubeta, la muestra, la segunda base, agua nuevamente y, por último, la segunda ventana de zafiro.

Las cubetas cilíndricas de este tipo no tienen volumen muerto y no necesitan correcciones de las medidas de absorbancia en función de las variaciones de presión y temperatura. Esto se debe a que a medida que aumenta la presión sobre la cubeta, que se encuentra cerrada e inicialmente a presión atmosférica, la longitud del cilindro disminuye (ya que la pieza interior se introduce en la exterior por efecto de la presión) y por lo tanto aumenta la concentración al disminuir el volumen, pero el valor de la absorbancia no varía, ya que el aumento de la concentración se compensa exactamente con la disminución de la longitud de la cubeta como se puede apreciar en la expresión siguiente:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c = \varepsilon \cdot l \cdot \frac{m}{V} = \varepsilon \cdot l \cdot \frac{m}{\pi r^2 l} = \varepsilon \cdot \frac{m}{\pi r^2}$$

donde l es la longitud del cilindro.

II.3.2.- Inicio y seguimiento de las reacciones

La preparación de las disoluciones a estudiar depende del instrumental que se utiliza en cada caso. Para las reacciones más rápidas, los estudios de anionización con el ácido arsénico, se utiliza un espectrofotómetro “stopped-flow” (de flujo parado), cuyo sistema de mezcla se representa esquemáticamente en la figura 2.8.

Hay que preparar dos disoluciones, una para cada reactivo (complejo metálico y ácido arsénico). Las dos disoluciones desembocan en la cámara de mezcla en proporción uno a uno. De esta forma, las concentraciones de ambos reactivos deben ser el doble de las deseadas, ya que al mezclarse quedarán diluidas a la mitad.

Figura 2.8: Diagrama esquemático del sistema de "stopped-flow".

Debido a que en el estudio de las reacciones rápidas es muy importante que la mezcla de los reactivos sea lo más eficaz y rápida posible, cuanto más similares sean las propiedades de dos disoluciones entre sí (concentraciones, viscosidad, temperatura,

etc.), más sencilla será la obtención de una disolución homogénea. Por lo tanto, la fuerza iónica y la acidez de las dos disoluciones deben de ser lo más parecidas posible y tales que la disolución resultante tenga los valores adecuados de acidez y de fuerza iónica.

Las disoluciones una vez preparadas se introducen en las jeringas de carga que se encuentran sumergidas en un baño de agua de termostatación a fin de que las dos disoluciones adquieran la misma temperatura de trabajo. Además, es conveniente evitar tener burbujas en el sistema.

Para trabajar con reacciones más lentas, ya sea a presión atmosférica o superiores, se prepara la disolución de complejo de la siguiente forma:

- i) se pesa la cantidad adecuada de complejo en un matraz aforado,
- ii) se añade la cantidad necesaria de una disolución de LiClO_4 ,
- iii) se añade la cantidad necesaria de una disolución de HClO_4 ,
- iv) se enrasa con agua destilada.

En el caso de las reacciones de acuatización, esta disolución es ya la mezcla de reacción y por lo tanto es conveniente que las disoluciones que se adicionan se encuentren previamente termostatadas a la temperatura de trabajo.

En el caso de las reacciones de sustitución del ligando agua por otro ligando neutro (DMF, DMAC), se introducen en la cubeta los volúmenes de disolución de complejo, de ácido perclórico y de perclorato de litio convenientes y se deja que adquieran la temperatura de trabajo, para posteriormente añadir el volumen de ligando neutro necesario termostatado previamente.

II.3.3.- Tratamiento de datos

Para cada experiencia cinética realizada, en unas condiciones de temperatura, presión, acidez y concentración de ligando determinadas, se obtienen tablas de resultados absorbancia-tiempo a partir de las cuales se calculan las constantes de velocidad experimentales (k_{obs}) realizando ajustes a la ecuación exponencial:

$$A = A_{\infty} + (A_0 - A_{\infty}) \cdot e^{-k_{\text{obs}} t} \quad 2.1$$

donde A indica absorbancia en el instante de tiempo t, A_0 es la absorbancia de la especie inicial y A_{∞} es la absorbancia final. Los programas de ajuste utilizados dependen del instrumental con el que se han registrado las variaciones de la absorbancia con el tiempo.

En los estudios a presión atmosférica de reacciones relativamente lentas, los ajustes se han realizado con el programa incorporado en el “software” de una Chem-Station HP9000-300, el programa Enzfitter, basados ambos en el algoritmo de Marquardt⁸⁸, o mediante un programa de integración sucesiva SI-Fit Olis-Kinfit. Estos programas permiten calcular los valores de k_{obs} sin necesidad de estimar los valores de la absorbancia inicial y de la absorbancia a tiempo infinito.

Cuando las medidas se han realizado con un espectrofotómetro de “stopped-flow”, se ha utilizado el programa Bio-Kine V 3.2. Los ficheros de datos absorbancia-tiempo se han exportado como ficheros con formato ASCII que posteriormente se han modificado para poder ser tratados con los programas de ajuste SI-Fit Olis-Kinfit y Enzfitter.

Todos los tratamientos posteriores a partir de los valores de k_{obs} se han realizado mediante un programa común de ajuste por mínimos cuadrados lineal sin utilizar factores ponderales.

Las constantes de velocidad dependen tanto de la temperatura como de la presión. La variación con la temperatura es siempre mayor que la variación respecto a la presión. En el caso de la temperatura, como ya es sabido, al aumentar ésta las constantes de velocidad se hacen mayores.

Para determinar la influencia de estas variables se realizan series de experiencias en las que una de ellas es la variable de trabajo y la otra se mantiene constante.

A partir de las constantes de velocidad verdaderas (k) determinadas a presión atmosférica y a diferentes temperaturas se calculan los parámetros de entalpía de activación (ΔH^\ddagger) y de entropía de activación (ΔS^\ddagger) según la ecuación de Eyring² (ver figuras 3.3 a 3.7):

$$-\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\ln\left(\frac{k_b}{h}\right) - \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) + \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad 2.2$$

donde k_b es la constante de Boltzmann y h la constante de Planck.

Por lo tanto, cuanto más amplio sea el intervalo de temperaturas estudiado, menor será el error en la determinación de ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger . (Siempre que la reacción estudiada lo permita, debe de ser como mínimo de unos treinta grados centígrados^{1b}). Experimentalmente se observa que los valores de ΔH^\ddagger son siempre positivos, como es usual, y que los de ΔS^\ddagger pueden ser tanto positivos como negativos.

Al aumentar la presión, las constantes de velocidad pueden aumentar o disminuir dependiendo del sistema estudiado. Para conseguir un cambio similar al que se puede producir con una pequeña variación de la temperatura se requiere un cambio enorme en la presión y debido a ello es habitual trabajar con presiones del orden de mil atmósferas.

De las constantes de velocidad determinadas a una temperatura fija y a presión variable, se obtienen los valores de volumen de activación (ΔV^\ddagger). Este parámetro indica el cambio de volumen molar del paso del estado fundamental al activado. Al no existir una relación teórica exacta entre las constantes de velocidad y la presión, se utiliza la siguiente ecuación empírica⁸⁹:

$$\ln k = \ln k_0 - \left(\frac{\Delta V^\ddagger}{RT}\right)P + \left(\frac{\Delta\beta^\ddagger}{2RT}\right)P^2 \quad 2.3$$

donde $\Delta\beta^\ddagger$ es el coeficiente de compresibilidad de activación ($\Delta\beta^\ddagger = -(\partial\Delta V^\ddagger / \partial P)_T$)⁹⁰, que indica la facilidad con la que el estado de transición puede comprimirse. Si la desviación del comportamiento lineal se encuentra dentro del error experimental, se

puede eliminar el último término de la ecuación anterior. En ese caso, $\Delta\beta^\ddagger$ se puede considerar nulo en el intervalo de presiones estudiado y la ecuación anterior se simplifica a:

$$\ln k = \ln k_0 - \left(\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \right) P \quad 2.4$$

En este caso, al representar $\ln k$ frente a la presión (ver figuras 3.8 a 3.11) se pueden obtener gráficas con pendiente positiva o negativa. Si un aumento de la presión provoca un aumento de los valores de las constantes de velocidad, la pendiente es positiva y el sistema estudiado presenta un ΔV^\ddagger negativo (ver figura 3.9). Si un aumento de la presión disminuye la velocidad de reacción, la pendiente es negativa y el volumen de activación es positivo (ver figura 3.7).

La ecuación simplificada no resulta adecuada para describir el comportamiento real de los sistemas a presiones muy elevadas, pero dentro del intervalo de presiones en las que se ha trabajado, sí es válida.

BIBLIOGRAFÍA

- 45 *Hazards in the Chemical Laboratory*, 3rd edn, Ed. L. Bretherick, London, 1981.
- 46 G. González, M. Martínez, E. Rodríguez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 891.
- 47 a) W. W. Huang, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 100.
b) I. E. Fernández, A. Ben Altabef, E. L. Varetti, *Vibrational Spectroscopy*, 1995, **9**, 287.
- 48 N. Al-Shatti, T. Ramasami, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 74.
- 49 a) G. Kaufmann, J. F. Leroy, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1967, 402.
b) R. W. Hay, F. M. McLaren, *Transition Met. Chem.*, 1998, **23**, 143.
- 50 C. R. P. Mac-Coll, L. Beyer, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 7.
- 51 a) R. B. Jordan, A. M. Sargeson, H. Taube, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 1091.
b) K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd edn., John Wiley and Sons, New York, 1978.
- 52 A. Erxleben, Y. Mutikainen, B. Lippert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 3699.
- 53 G. González, M. Martínez, E. Rodríguez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, 1333.
- 54 O. Cortisor, W. Linert, *Rev. Inorg. Chem.*, 2000, **20**, 63.
- 55 G. A. Lawrance, M. Maeder, E. N. Wilkes, *Rev. Inorg. Chem.*, 1993, **13**, 199.
- 56 P. Comba, N. F. Curtis, G. A. Lawrance, M. A. O'Leary, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, 497.
- 57 G. A. Lawrance, M. Rossignoli, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1987, **40**, 1441.
- 58 G. A. Lawrance, M. A. O'Leary, B. W. Skelton, F.-H. Woon, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1988, **41**, 1533.
- 59 G. A. Lawrance, M. A. O'Leary, *Polyhedron*, 1987, **6**, 1291.
- 60 F. Basolo, R. K. Murmann, *Inorg. Synt.*, 1953, **4**, 171.
- 61 G. S. Schlessinger, *Inorganic Laboratory Preparations*, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1962.
- 62 a) A. C. Rutemberg, J. Taube, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 825.
b) E. S. Gould, J. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 1318.

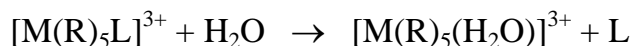
- 63 N. E. Dixon, G. A. Lawrance, P. A. Lay, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 2940.
- 64 G. A. Lawrance, T. M. Manning, W. C. Patalinghug, M. Martínez, M. A. O'Leary, M. Maeder, A. H. White, B. W. Skelton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 1635.
- 65 M. A. Pitarque, *Tesis doctoral*, Universitat de Barcelona, 1996.
- 66 T. W. Hambley, G. A. Lawrance, M. Martínez, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 1643.
- 67 M. A. Pitarque, Comunicació personal.
- 68 a) M. Linhard, M. Weigel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1959, **302**, 299.
b) D. W. Hoppenjans, J. B. Hunt, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 505.
- 69 A. Creix, M. Ferrer, *Inorg. Chim. Acta*, 1982, **59**, 177.
- 70 a) G. Schlessinger, *Inorg. Synth.*, 1960, **6**, 138.
b) A. Rogers, P. J. Staples, *J. Chem. Soc.*, 1965, 6834.
- 71 G. González, *Tesi de llicenciatura*, Universitat de Barcelona, 1987.
- 72 G. A. Lawrance, M. Martínez, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 823.
- 73 A. W. Addison, K. Dawson, R. D. Guillard, B. T. Heaton, H. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 589.
- 74 N. E. Dixon, G. A. Lawrance, P. A. Lay, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 846.
- 75 a) G. Brauer, *Química Inorgánica Preparativa*, Ed. Reverté, 1958.
b) H. Guérin, *Bull. Soc. Chim. France Mém.*, 1955, **22**, 1536.
- 76 I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Mehan, S. Bruckenstein, *Análisis químico cuantitativo*, 6ª edición, Ed. Nidar, Buenos Aires, 1979.
- 77 G. H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R. C. Denney, *Vogel's Textbook of quantitative chemical analysis*, 5th edn., Gran Bretaña, 1989.
- 78 T. Ramasami, *Ph. D. Thesis*, University of Leeds, 1976.
- 79 G. A. Lawrance, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 323.

- 80 F. Benzo, P. V. Bernhardt, G. González, M. Martínez, B. Sienra, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 3973.
- 81 G. W. Haupt, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 1952, **48**, 414.
- 82 R. van Eldik, *Inorganic High Pressure Chemistry*, Chap. 1, Elsevier, Amsterdam, 1986.
- 83 K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, 3rd edn., Harper Collins Publishers, New York, 1987.
- 84 F. Bermejo, M. P. Bermejo, A. Bermejo, *Química Analítica, General, Cuantitativa e Instrumental*, 7^a edición, Ed. Paraninfo, Madrid, 1991.
- 85 R. C. Denney, R. Sinclair, *Visible and ultraviolet spectroscopy. Analytical Chemistry by open learning*, John Wiley and Sons, London, 1987.
- 86 M. Spitzer, F. Gartig, R. van Eldik, *Rev. Sci. Instrum.*, 1988, **59**, 2092.
- 87 W. J. Le Noble, R. Schlott, *Rev. Sci. Instrum.*, 1976, **47**, 770.
- 88 D. W. Marquardt, *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 1963, **11**, 2.
- 89 R. G. Wilkins, *Kinetics and mechanisms of reactions of transition metal complexes*, 2nd edn., VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1991.
- 90 G. A. Lawrance, D. R. Stranks, *Acc. Chem. Res.*, 1979, **11**, 403.

CAPÍTULO III
RESULTADOS

III.1. ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE ACUATIZACIÓN

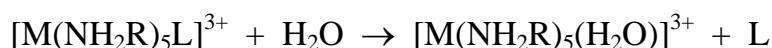
En general, las reacciones de acuatación de compuestos que son complejos de coordinación con ligandos neutros se pueden expresar como:



para las que la ley de velocidad es:

$$v = \frac{-d([M(R)_5L]^{3+})}{dt} = k [[M(R)_5L]^{3+}][H_2O] = k_{obs} [[M(R)_5L]^{3+}] \quad 3.1$$

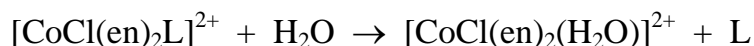
En este trabajo se han estudiado las reacciones de acuatación:



utilizando los siguientes metales y ligandos en grupos seleccionados:

M = Co(III), Cr(III) y Rh(III); R = H y CH₃; y L = CH₃CN, DMAC, DMF, DMSO, CH₃OH y CH₃CH₂OH,

y



con L = DMAC, DMF y DMSO, donde en = 1,2-etilendiamina.

El estudio de estas reacciones se realiza mediante disolución de los complejos de partida correspondientes en medio ácido siguiendo la metodología descrita anteriormente. Las experiencias realizadas han sido de dos tipos: a presión atmosférica y temperatura variable, y a temperatura constante y presión variable.

Para cada uno de los experimentos cinéticos realizados se obtiene como resultado un valor para la constante de velocidad observada de la reacción, k_{obs} , según la ecuación 2.1.

Se ha comprobado que la constante de velocidad no depende de la acidez mediante pruebas suplementarias con valores para la acidez comprendidos entre 0,05 y 0,5 M para todas las reacciones estudiadas. Debido a ello, la mayoría de los estudios se han realizado con acidez 0,1 M.

En la figura 3.1 se muestra, como ejemplo, la representación de los valores de absorbancia frente al tiempo obtenidos para uno de los estudios de la reacción de acuatación de la especie $[Cr(NH_2CH_3)_5DMF]^{3+}$.

Absorbancia

t (s)

Figura 3.1: Variación de la absorbancia frente al tiempo para la reacción de acuatización de la especie $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{DMF}]^{3+}$ a $\lambda = 512 \text{ nm}$ ($I = 1,0 \text{ M}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ M}$ (HClO_4), $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{DMF}]^{3+} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$).

Si en una reacción el reactivo inicial y el producto formado tienen el mismo valor del coeficiente de extinción molar (ϵ) para una determinada longitud de onda, el valor de la absorbancia se ha de mantener constante a lo largo de la reacción siempre y cuando no intervenga ninguna otra especie. Por lo tanto, los sucesivos espectros registrados durante la reacción a esa longitud de onda determinada coincidirán. Estos puntos en los que se produce el cruce de los espectros se denominan puntos isobésticos y su estudio permite analizar si se está observando el fenómeno deseado o si existe algún tipo de reacción secundaria o si existen impurezas. Si se selecciona la longitud de onda de un punto isobéstico y se representa su variación de absorbancia con el tiempo, debe obtenerse una línea recta horizontal. Las desviaciones de la absorbancia respecto al valor inicial indican que ya no se está observando únicamente la reacción esperada.

Así pues, en cada reacción se determinan los puntos isobésticos y se utilizan para garantizar la pureza del proceso estudiado. A modo de ejemplo, en la figura 3.2 se muestra la superposición de espectros obtenida para la reacción de acuatización de la especie $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{DMF}]^{3+}$. En este caso los puntos isobésticos corresponden a las longitudes de 364 nm, 400 nm y 462 nm.

Absorbancia

λ (nm)

Figura 3.2: Superposición de espectros obtenidos para la acuatización de la especie $[Cr(NH_2CH_3)_5DMF]^{3+}$ a 60 °C a lo largo de 13,5 horas de reacción ($I = 1,0 M$, $[H^+] = 0,1 M$ ($HClO_4$), $[Cr(NH_2CH_3)_5DMF]^{3+} = 5 \times 10^{-3} M$).

Los resultados obtenidos a presión atmosférica de los valores de las constantes de velocidad observadas con la temperatura para los compuestos estudiados se resumen en la tabla 3.1. Cada uno de estos valores es un promedio de los valores obtenidos a partir de dos o tres experiencias independientes entre sí bajo las mismas condiciones de reacción.

Tabla 3.1: Valores de las constantes de velocidad observadas (k_{obs}) en función de la temperatura (T) y de la acidez ($[H^+]$) para cada uno de los compuestos estudiados.

Especie: $[Co(NH_2CH_3)_5L]^{3+}$

L	$[H^+]$ (M)	T (°C)	$10^3 k_{obs}$ (s^{-1})
CH ₃ OH	0,1	40	3,9
	0,1	50	14,6
	0,1	60	42,0
CH ₃ CH ₂ OH	0,1	35	2,4
	0,1	40	4,6
	0,1	50	17,3
	0,1	60	50,3
	0,1	70	136,7

Especie: *cis*-[CoCl(en)₂L]²⁺

L	[H ⁺] (M)	T (°C)	10 ⁴ k _{obs} (s ⁻¹)
DMAC	0,2	59,8	0,9
	0,2	70,6	3,6
	0,2	79,5	11,5
DMF	0,2	56,8	3,85
	0,1	59,7	5,42
	0,2	59,7	5,77
	0,2	70,4	22,3
DMSO	0,2	80,7	69,5
	0,2	56,8	12,7
	0,1	59,7	13,0
	0,2	59,7	14,5
	0,2	70,4	61,8
	0,2	80,7	165
	0,2	80,7	165

Especie: [Cr(NH₂CH₃)₅L]³⁺

L	[H ⁺] (M)	T (°C)	10 ⁴ k _{obs} (s ⁻¹)
DMAC	0,1	60	2,51
	0,1	70	8,48
	0,05	80	23,6
	0,1	80	22,7
DMF	0,05	50	0,126
	0,1	50	0,104
	0,5	50	0,275
	0,1	60	0,457
	0,1	70	1,17
	0,1	80	3,96
	0,25	80	3,91
DMSO	0,1	60	1,06
	0,5	60	1,09
	0,05	70	3,49
	0,1	70	3,44
	0,1	80	10,6

Especie: $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$

L	$[\text{H}^+]$ (M)	T (°C)	$10^4 k_{\text{obs}}$ (s^{-1})
DMF	0,1	50	0,42
	0,05	60	1,15
	0,1	60	1,26
	0,1	70	5,09
	0,1	80	11,21
DMSO	0,1	40	0,88
	0,1	50	2,50
	0,1	60	7,60

Especie: $[\text{Rh}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{L}]^{3+}$

L	$[\text{H}^+]$ (M)	T (°C)	$10^4 k_{\text{obs}}$ (s^{-1})
DMF	0,1	40	0,15
	0,1	50	0,57
	0,1	60	2,87
	0,1	70	5,97
DMSO	0,1	40	2,63
	0,1	50	8,23
	0,1	60	26,8

A partir de estos datos y mediante el estudio de la variación de las constantes de velocidad con la temperatura a presión atmosférica, se determinan los parámetros de entalpía de activación (ΔH^\ddagger) y de entropía de activación (ΔS^\ddagger). Éstos se calculan por ajuste de los resultados obtenidos a la ecuación de Eyring, ecuación 2.2.

En las figuras 3.3 a 3.7 se muestran los datos experimentales para todos los compuestos estudiados y sus ajustes a partir de la ecuación de Eyring.

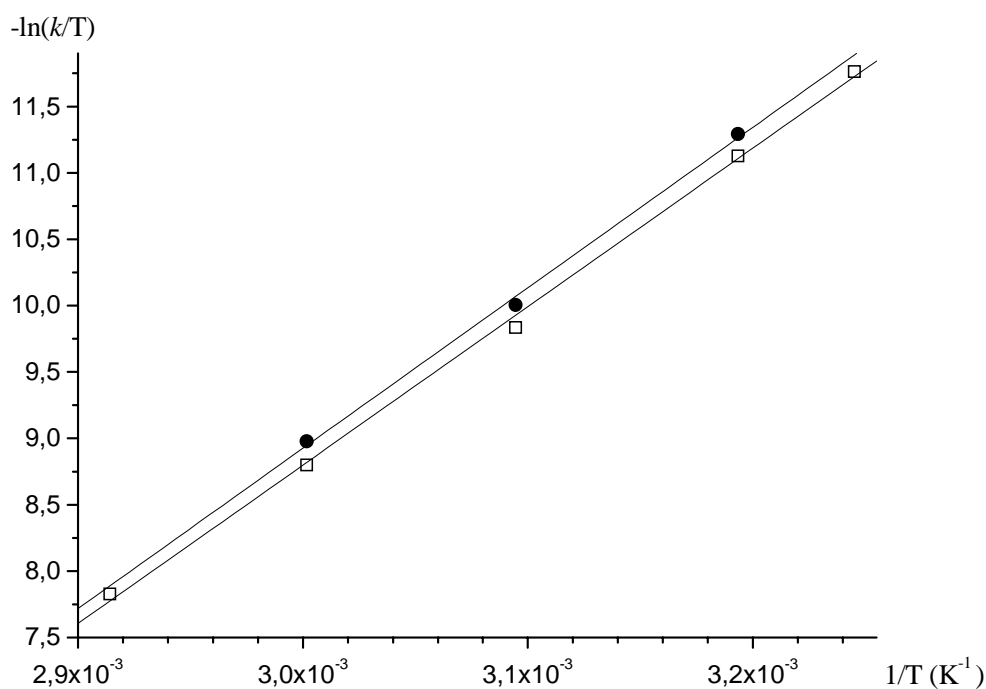


Figura 3.3: Variación de las constantes de velocidad observadas con la temperatura para la acuatización de los compuestos $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5(\text{CH}_3\text{OH})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (●) y $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (□).

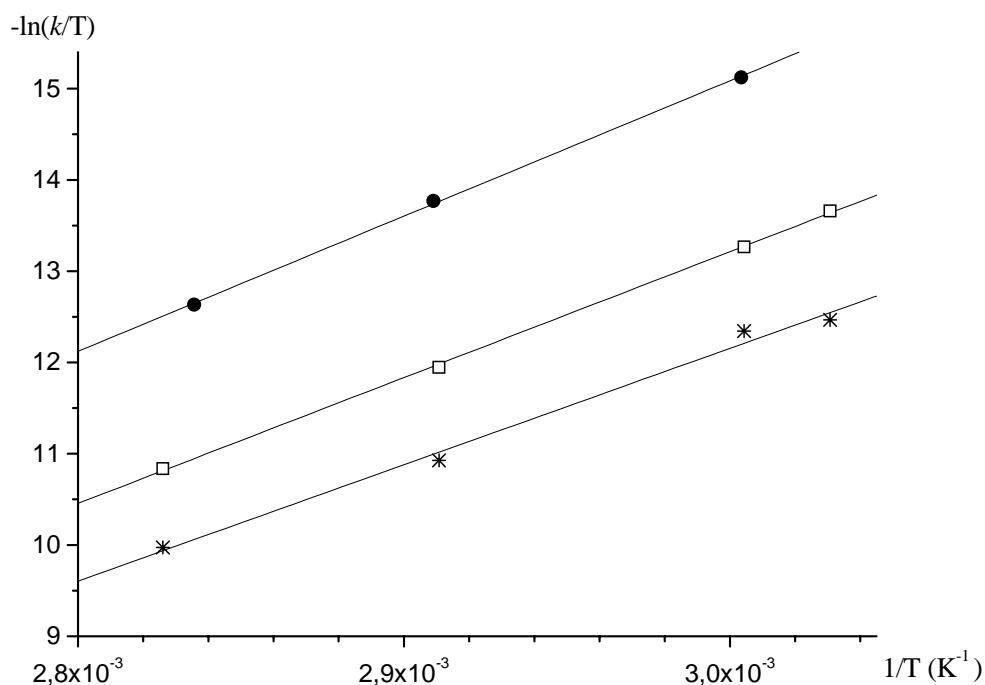


Figura 3.4: Variación de las constantes de velocidad observadas con la temperatura para la acuatización de los compuestos $[\text{CoCl}(\text{en})_2(\text{DMAC})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (●), $[\text{CoCl}(\text{en})_2(\text{DMF})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (□) y $[\text{CoCl}(\text{en})_2(\text{DMSO})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (*).

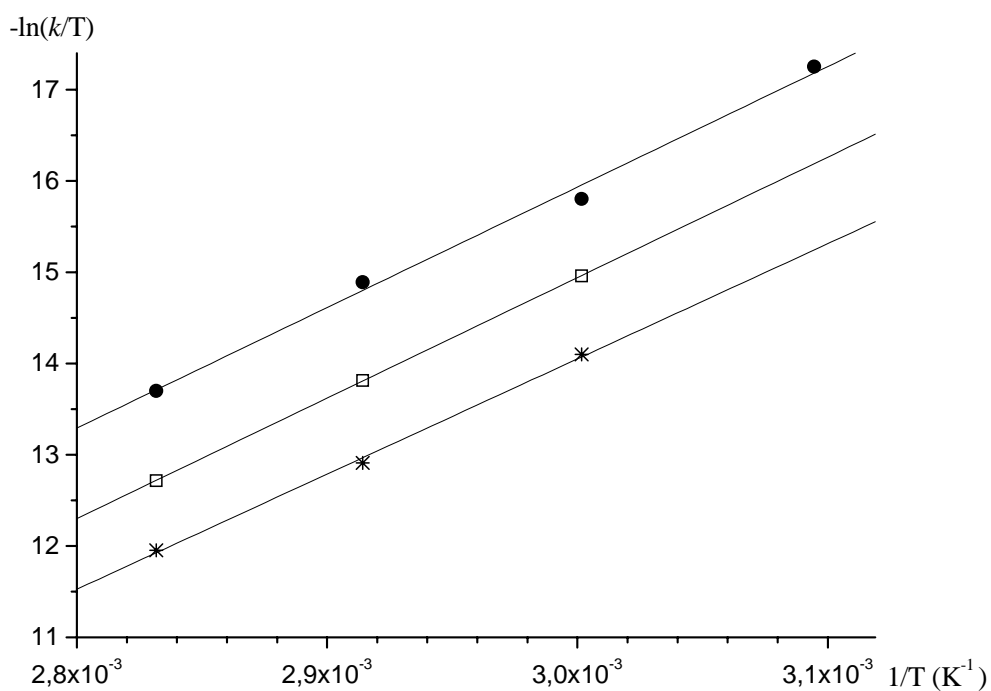


Figura 3.5: Variación de las constantes de velocidad observadas con la temperatura para la acuatización de los compuestos $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5(\text{DMF})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (●), $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5(\text{DMSO})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (□) y $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5(\text{DMAC})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (*).

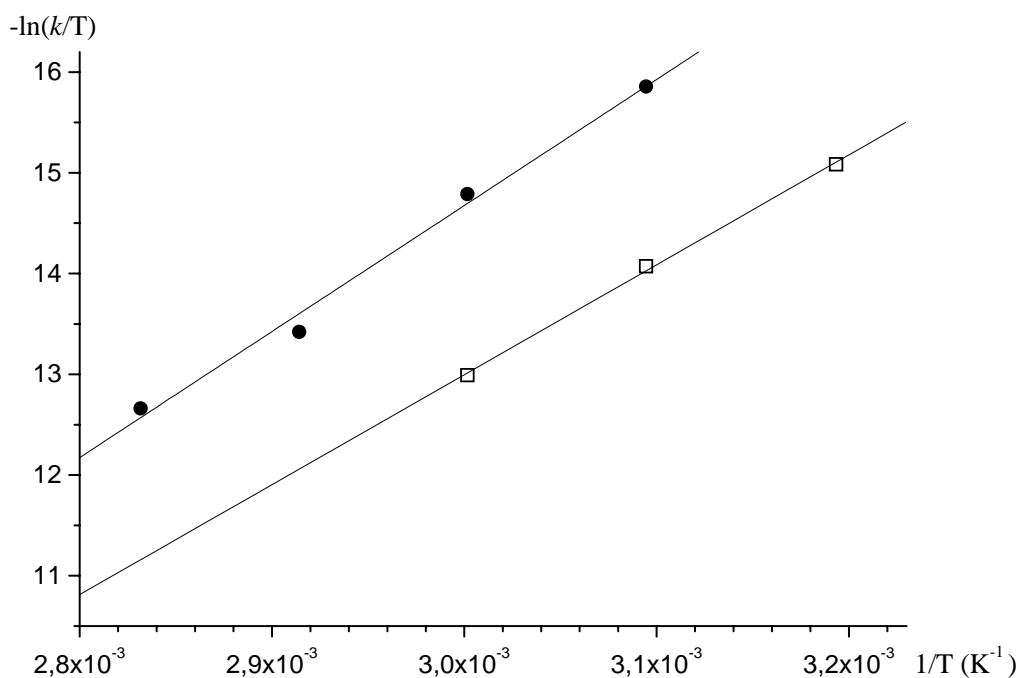


Figura 3.6: Variación de las constantes de velocidad observadas con la temperatura para la acuatización de los compuestos $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{DMF})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (●) y $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{DMSO})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ (□).

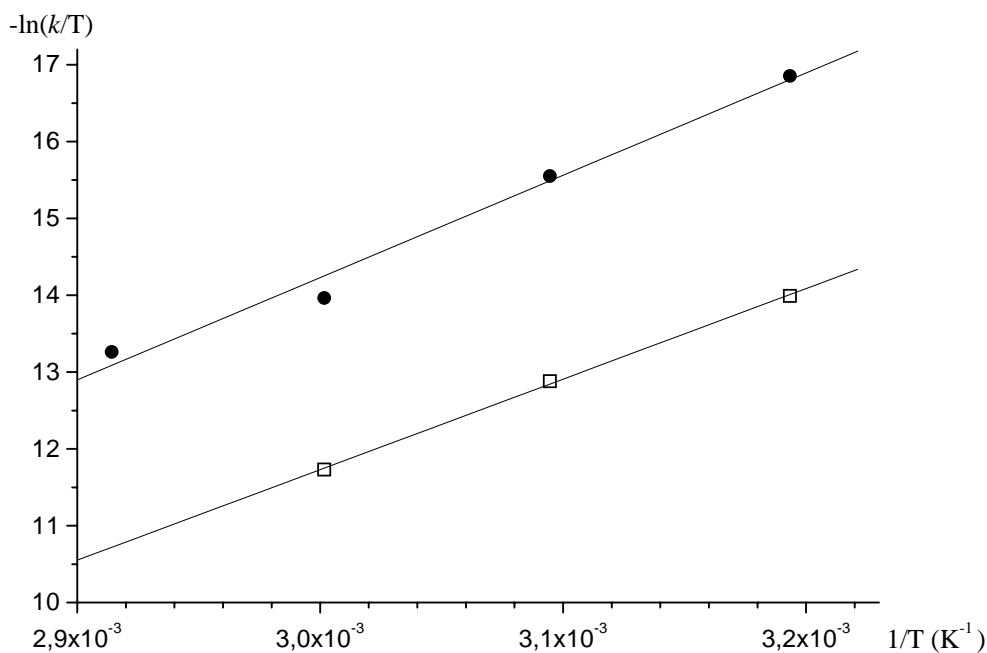


Figura 3.7: Variación de las constantes de velocidad observadas con la temperatura para la acuatización de los compuestos $[Rh(NH_2CH_3)_5(DMF)](CF_3SO_3)_3$ (●) y $[Rh(NH_2CH_3)_5(DMSO)](CF_3SO_3)_3$ (□).

Los resultados obtenidos de los valores de constantes de velocidad observadas en función de la presión, a temperatura constante, se resumen en la tabla siguiente:

Tabla 3.2: Valores de las constantes de velocidad observadas (k_{obs}) en función de la presión a una temperatura constante para los diferentes compuestos estudiados (1 MPa = 9,852 atm).

Especie: $[Co(NH_2CH_3)_5L]^{3+}$

L: CH ₃ OH T (°C): 40		L: CH ₃ CH ₂ OH T (°C): 35	
P (MPa)	10 ³ k_{obs} (s ⁻¹)	P (MPa)	10 ³ k_{obs} (s ⁻¹)
20	20,8	20	2,39
50	19,9	35	2,32
75	18,6	50	2,25
100	18,4	75	2,18
125	17,3	100	2,10
150	16,9	125	1,97
		150	1,90

Especie: $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{L}]^{3+}$

Ligando: DMAC T (°C): 60		Ligando: DMF T (°C): 80		Ligando: DMSO T (°C): 70	
P (MPa)	$10^4 k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$	P (MPa)	$10^4 k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$	P (MPa)	$10^4 k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$
0,1	2,71	10	4,61	0,1	3,19
10	2,20	50	4,76	10	3,34
25	2,57	75	4,68	25	3,39
50	2,40	100	4,51	50	3,49
75	2,60	125	4,62	75	3,04
100	2,68	150	4,76	100	3,33
120	2,41	180	4,81	150	3,37
125	2,61			170	3,40
150	2,76				
170	2,31				

Especie: $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$

L: DMF T (°C): 70		L: DMSO T (°C): 50	
P (MPa)	$10^4 k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$	P (MPa)	$10^4 k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$
0,1	4,26	0,1	2,90
25	4,48	40	2,81
50	4,67	80	2,50
100	4,81	120	2,60
125	4,93	160	2,70
150	5,03		

Especie: $[\text{Rh}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{L}]^{3+}$

L: DMF T (°C): 60		L: DMSO T (°C): 50	
P (MPa)	$10^4 k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$	P (MPa)	$10^4 k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$
0,1	2,25	0,1	9,21
40	2,13	25	9,12
80	2,06	50	9,40
120	2,08	75	8,73
160	2,01	100	8,45
		125	8,60
		150	8,70

A partir de las experiencias anteriores se determina el valor del parámetro de volumen de activación ΔV^\ddagger . Éste se obtiene por ajuste de los datos experimentales a la ecuación 2.3.

Como no se ha observado curvatura en las representaciones de $\ln k$ frente a la presión de los datos obtenidos en este trabajo, se ha considerado $\Delta\beta^\ddagger=0$ en todos los casos. En las figuras 3.8 a 3.11 se muestra la representación de las constantes de velocidad en función de la presión y su ajuste a partir de la ecuación 2.3 para todos los compuestos estudiados.

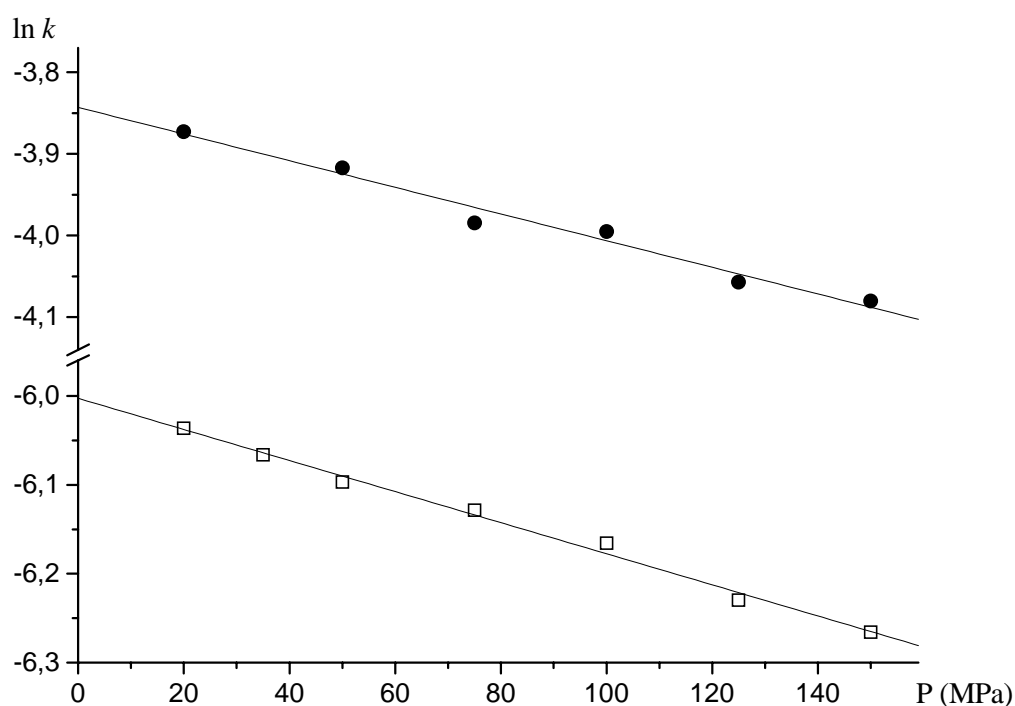


Figura 3.8: Variación de las constantes de velocidad observadas frente a la presión para la acuatización de los compuestos $[Co(NH_2CH_3)_5(CH_3OH)](CF_3SO_3)_3$ (●) y $[Co(NH_2CH_3)_5(CH_3CH_2OH)](CF_3SO_3)_3$ (□).

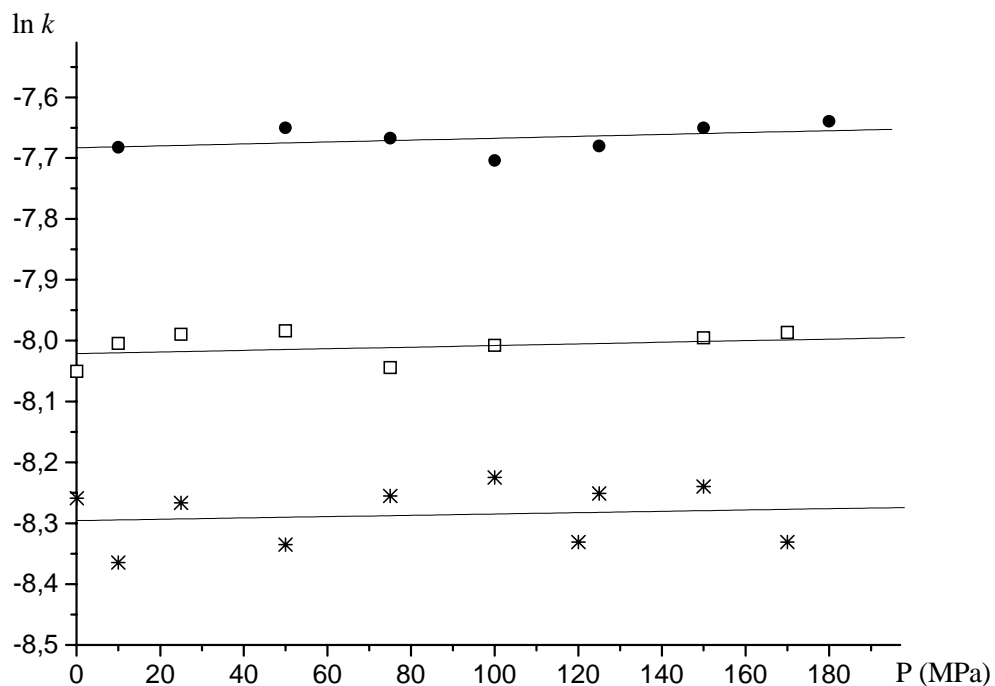


Figura 3.9: Variación de las constantes de velocidad observadas frente a la presión para la acuatización de los compuestos $[Cr(NH_2CH_3)_5(DMF)](CF_3SO_3)_3$ (●), $[Cr(NH_2CH_3)_5(DMSO)](CF_3SO_3)_3$ (□) y $[Cr(NH_2CH_3)_5(DMAC)](CF_3SO_3)_3$ (*).

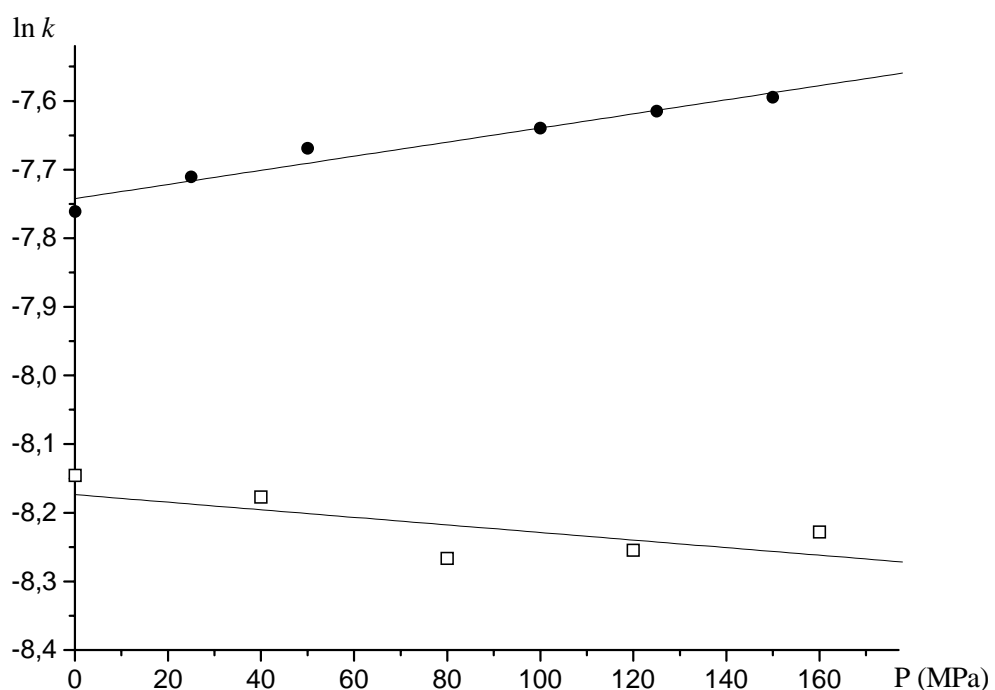


Figura 3.10: Variación de las constantes de velocidad observadas frente a la presión para la acuatización de los compuestos $[Rh(NH_3)_5(DMF)](CF_3SO_3)_3$ (●) y $[Rh(NH_3)_5(DMSO)](CF_3SO_3)_3$ (□).

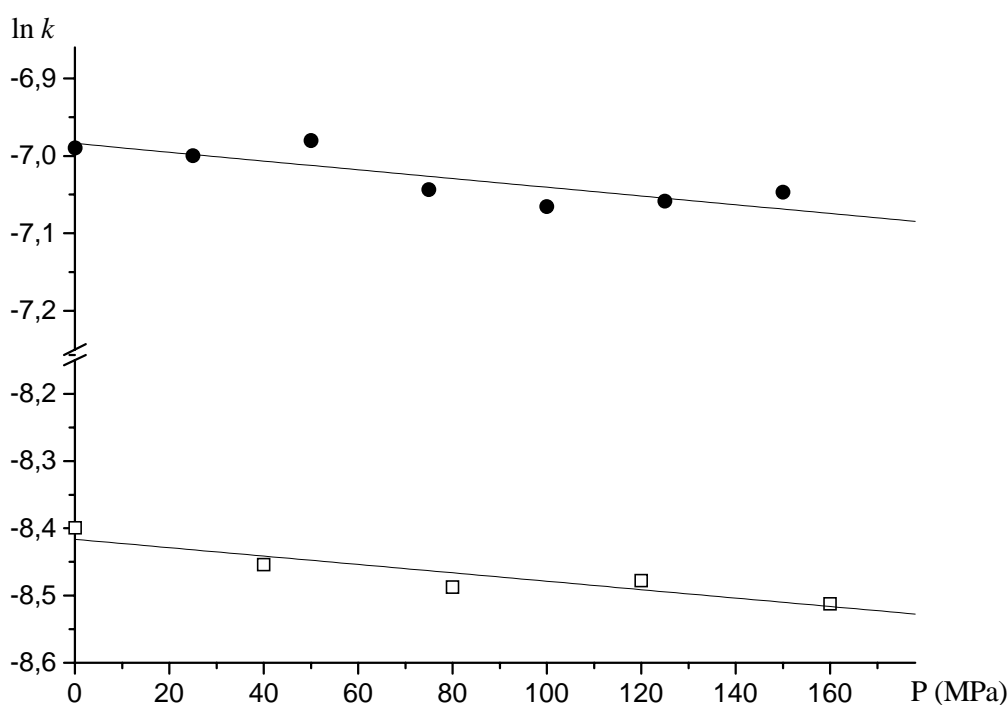


Figura 3.11: Variación de las constantes de velocidad observadas frente a la presión para la acuatización de los compuestos $[Rh(NH_2CH_3)_5(DMSO)](CF_3SO_3)_3$ (●) y $[Rh(NH_2CH_3)_5(DMF)](CF_3SO_3)_3$ (□).

Cabe destacar que en el estudio de los compuestos $[CoCl(en)_2L](CF_3SO_3)_2$, el ajuste de los datos de absorbancia frente al tiempo se ha realizado utilizando la ecuación 3.2 que corresponde a una función suma de dos exponenciales.

$$A = A_{\infty} + A'_{\infty} + (A_0 - A_{\infty}) \cdot e^{-k_{obs}t} + (A'_0 - A'_{\infty}) \cdot e^{-k'_{obs}t} \quad 3.2$$

Teniendo en cuenta la variación de los espectros ultravioleta-visibles, se observa una primera reacción que corresponde a la que se desea estudiar y una segunda reacción debida probablemente a la acuatización del ligando cloro. La interferencia de esta segunda reacción ha dificultado especialmente los cálculos de las constantes de velocidad observadas a diferentes temperaturas.

Las constantes de velocidad extrapoladas a 25 °C (k_{298}) y los resultados obtenidos del cálculo de los parámetros de activación para todos los compuestos estudiados se resumen en la tabla 3.3.

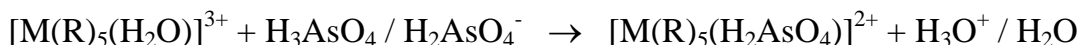
Tabla 3.3: Valores de constantes de velocidad y parámetros de activación (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger y ΔV^\ddagger) para la reacción entre las especies $[MR_5L]^{3+}$ y el ligando H_2O .

Esqueleto (MR_5)	Ligando (L)	k_{298} (s^{-1})	ΔH^\ddagger ($KJ \cdot mol^{-1}$)	ΔS^\ddagger ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)	ΔV^\ddagger ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	Ref.
Co(NH ₃) ₅	H ₂ O	$6 \cdot 10^{-6}$	111±1	+28±4	+1,2±0,2	11a
	CH ₃ OH	$6 \cdot 10^{-5}$	98±1	+5±2	+2,2±0,2	13a
	CH ₃ CH ₂ OH	$8 \cdot 10^{-5}$	99±1	+9±4	+2,9±0,3	13a
	DMSO	$2 \cdot 10^{-5}$	103±3	+10±7	+2,0±0,4	13b
	DMF	$2 \cdot 10^{-6}$	111±4	+16±8	+2,6±0,4	13b
Co(NH ₂ CH ₃) ₅	H ₂ O	$7 \cdot 10^{-4}$	99±6	+27±22	+5,7±0,2	11c
	CH ₃ OH	$5 \cdot 10^{-4}$	100±5	+30±15	+4,2±0,3	*
	CH ₃ CH ₂ OH	$7 \cdot 10^{-4}$	99±2	+27±6	+4,4±0,2	*
	DMSO	$3 \cdot 10^{-3}$	103±1	+53±3	+5,9±0,2	14
	DMF	$1 \cdot 10^{-4}$	109±1	+44±3	+6,3±0,3	14
<i>cis</i> -CoCl(en) ₂	DMSO	$2 \cdot 10^{-5}$	106±2	+19±5		*
	DMF	$4 \cdot 10^{-6}$	114±3	+35±6		*
	DMAC	$5 \cdot 10^{-7}$	123±3	+47±15		*
Cr(NH ₃) ₅	H ₂ O	$5 \cdot 10^{-5}$	97±2	0±7	-5,8±0,2	11b,d
	DMSO	$2 \cdot 10^{-5}$	95±1	-15±3	-3,2±0,1	15
	DMF	$1 \cdot 10^{-5}$	93±2	-25±5	-7,4±0,1	15
	DMAC	$2 \cdot 10^{-5}$	92±2	-30±6	-6,2±0,4	15
Cr(NH ₂ CH ₃) ₅	H ₂ O	$4 \cdot 10^{-6}$	99±3	-18±10	-3,8±0,3	11e
	CH ₃ CN	---	---	---	---	*
	DMSO	$8 \cdot 10^{-7}$	110±2	+8±1	-0,8±1,1	*
	DMF	$6 \cdot 10^{-7}$	94±3	-48±3	-0,5±0,3	*
	DMAC	$5 \cdot 10^{-6}$	89±5	-49±5	-0,1±1,2	*
Rh(NH ₃) ₅	H ₂ O	$8 \cdot 10^{-6}$	103±1	+3±5	-4,1±0,4	11c
	DMSO	$2 \cdot 10^{-6}$	91±3	-33±2	+1,5±1,2	*
	DMF	$1 \cdot 10^{-6}$	105±6	-5±1	-2,9±0,3	*
Rh(NH ₂ CH ₃) ₅	H ₂ O	$1 \cdot 10^{-5}$	113±2	+38±6	+1,2±1,1	11e
	DMSO	$3 \cdot 10^{-5}$	98±2	-2±1	+1,5±0,6	*
	DMF	$1 \cdot 10^{-5}$	110±9	+13±2	+1,7±0,4	*

* : Este trabajo.

III.2. ESTUDIO DE LAS REACCIONES ENTRE EL ÁCIDO ARSÉNICO Y DIFERENTES AQUACOMPLEJOS

Se ha realizado el estudio cinético de las siguientes reacciones:

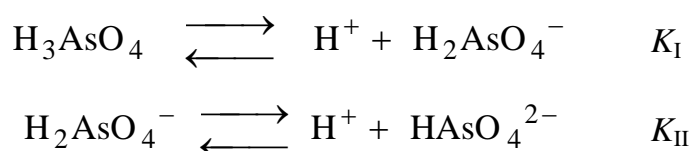


donde M = Co(III), Cr(III) y (R)₅ = (NH₃)₅, (NH₂CH₃)₅, *cis*-L₁₃, *cis*-L₁₄, *trans*-L₁₅.

En las experiencias preliminares se observó que la reacción era muy rápida, lo cual ha comportado la necesidad de usar un espectrofotómetro de "stopped-flow" para seguir la reacción. Además, la elevada velocidad indica que la reacción se produce por sustitución del aquacomplejo sobre el átomo de arsénico y no sobre el átomo metálico del complejo, lo cual daría lugar a reacciones mucho más lentas.

El estudio cinético de las reacciones se ha elaborado a diferentes concentraciones de ácido y de arsénico a fin de observar como afectaban ambos factores. Las diferentes experiencias se han realizado todas en medio fuertemente ácido. El intervalo de acidez utilizado es 0,025-0,2 M. En algunos sistemas no es posible observar bien la variación de absorbancia para valores de acidez inferiores a 0,05 M.

Para todos los cálculos de acidez, se han utilizado los siguientes valores⁹¹ para las dos primeras constantes de acidez del ácido arsénico para I = 1 M:



T (°C)	10 ³ K _I	10 ⁷ K _{II}
15	5,31	6,92
25	4,17	5,25
35	3,65	4,05

Como se puede apreciar en el diagrama logarítmico de la figura 3.12, bajo las condiciones de acidez empleadas, la especie mayoritaria es claramente el ácido arsénico. La concentración de la especie dihidrógenoarseniato es como mínimo unas cien veces inferior y la concentración de la especie monohidrógenoarseniato es despreciable.

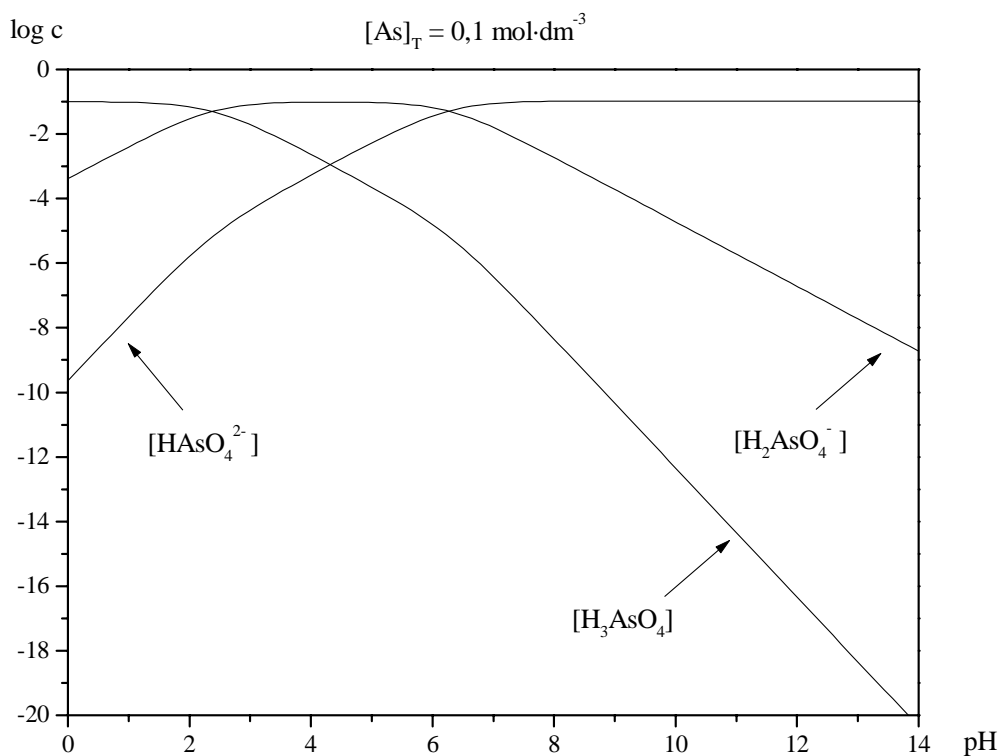


Figura 3.12: Diagrama logarítmico para $[As]_T$ igual a 0,1 M.

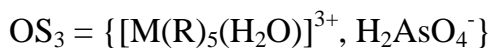
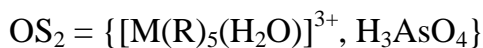
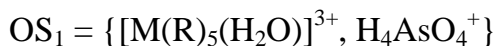
Por otro lado, a concentraciones elevadas de arsénico ($[As]_T > 0,5 \text{ M}$) se observa un segundo proceso que interfiere con la reacción principal. Este segundo proceso podría ser la condensación de una segunda molécula de ácido arsénico sobre el átomo de arsénico ya unido al complejo de cromo (o bien la polimerización del ácido arsénico libre)⁹².

La concentración de complejo se elige teniendo en cuenta su coeficiente de extinción molar, la solubilidad del complejo a la fuerza iónica y temperatura de reacción y que se cumplan las condiciones de pseudoprimer orden.

A fin de comprobar que la variación de espectros estudiada se correspondía con los procesos propuestos, se sintetizaron los productos finales de los sistemas anteriores con $(R)_5 = (NH_3)_5$ para el cobalto y $(R)_5 = (NH_3)_5, trans-L_{15}$ para el cromo. Los espectros ultravioleta-visible de estos compuestos recién disueltos en medio fuertemente ácido ($HClO_4$ 2 M) coinciden con los de los aquacomplejos correspondientes en una disolución de H_3AsO_4 3 M. En el apéndice VII.2 se muestran varias comparaciones entre los espectros de los compuestos iniciales y finales de algunas reacciones estudiadas.

El esquema de reacción que se propone para estas reacciones, basándose en los esquemas sugeridos para reacciones similares, es el de la figura 3.13.

Para simplificar la posterior deducción de la ley de velocidad se han representado los complejos de esfera externa como:



Así, la ley de velocidad que se deduce para ese esquema⁵³ es:

$$v = \frac{-d([M(R)_5(H_2O)]^{3+})}{dt} = \frac{k_1[OS_1] + k_2[OS_2] + k_3[OS_3] - k_{-1}[[M(R)_5(H_3AsO_4)]^{3+}][H^+] - k_{-2}[[M(R)_5(H_2AsO_4)]^{2+}][H^+] - k_{-3}[[M(R)_5(H_2AsO_4)]^{2+}]}{3.3}$$

Para poder desarrollar la ecuación anterior es necesario introducir tanto las constantes de formación de los complejos de esfera externa K_{OS_2} y K_{OS_3} como las constantes de acidez de los mismos complejos K_{a_1} y K_{a_2} y de los complejos finales K_{a_3} , que vienen definidas como:

$$K_{OS_2} = \frac{[OS_2]}{[[M(R)_5(H_2O)]^{3+}]_{lib}[H_3AsO_4]} \quad 3.4$$

$$K_{OS_3} = \frac{[OS_3]}{[[M(R)_5(H_2O)]^{3+}]_{lib}[H_2AsO_4^-]} \quad 3.5$$

$$K_{a_1} = \frac{[OS_2][H^+]}{[OS_1]} \quad 3.6$$

$$K_{a_2} = \frac{[OS_3][H^+]}{[OS_2]} \quad 3.7$$

$$K_{a_3} = \frac{[[M(R)_5(H_2AsO_4)]^{2+}][H^+]}{[[M(R)_5(H_3AsO_4)]^{3+}]} \quad 3.8$$

donde el subíndice *lib* indica el complejo libre; es decir que no está como complejo de esfera externa.

Teniendo en cuenta las ecuaciones anteriores para simplificar la ecuación 3.3, se obtiene la siguiente expresión para la ley de velocidad:

$$v = \left((k_1/K_{a_1})[H^+] + k_2 \right) K_{OS_2} [[M(R)_5(H_2O)]^{3+}]_{lib} [H_3AsO_4] + k_3 K_{OS_3} [[M(R)_5(H_2O)]^{3+}]_{lib} [H_2AsO_4^-] - \left((k_{-1}/K_{a_3})[H^+]^2 + k_{-2}[H^+] + k_{-3} \right) [[M(R)_5(H_2AsO_4)]^{2+}] \quad 3.9$$

Si se tiene en cuenta la primera constante de acidez del ácido arsénico que es:

$$K_1 = \frac{[H_2AsO_4^-][H^+]}{[H_3AsO_4]} \quad 3.10$$

y se escribe la concentración total de ligando como:

$$[As]_T = [H_3AsO_4] + [H_2AsO_4^-] \quad 3.11$$

se obtiene que:

$$[H_3AsO_4] = [As]_T \frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \quad 3.12$$

y

$$[H_2AsO_4^-] = [As]_T \frac{K_1}{[H^+] + K_1} \quad 3.13$$

Por otro lado, la concentración de aquacomplejo medible espectrofotométricamente, que se representa como $[M]_m$, es igual a:

$$[M]_m = [[M(R)_5(H_2O)]^{3+}]_{lib} + [OS_1] + [OS_2] + [OS_3] \quad 3.14$$

A partir de la ecuación anterior y utilizando también las ecuaciones 3.4, 3.5 y 3.6, se obtiene la siguiente expresión para la concentración de aquacomplejo libre:

$$[[M(R)_5(H_2O)]^{3+}]_{lib} = \frac{[M]_m}{1 + \left(K_{OS_2} + (K_{OS_2}/K_{a_1}) [H^+] \right) [H_3AsO_4] + K_{OS_3} [H_2AsO_4^-]} \quad 3.15$$

Substituyendo las ecuaciones 3.12, 3.13 y 3.15 en la ecuación 3.9 se puede escribir la ley de velocidad como:

$$v = \frac{-d([M]_m)}{dt} = \frac{A [As]_T [M]_m}{[H^+] + K_1 + B [As]_T} - C [[M(R)_5(H_2AsO_4)]^{2+}]_T \quad 3.16$$

donde:

$$A = k_3 K_1 K_{OS_3} + k_2 K_{OS_2} [H^+] + k_1 (K_{OS_2} / K_{a_1}) [H^+]^2 \quad 3.17$$

$$B = K_1 K_{OS_3} + K_{OS_2} [H^+] + (K_{OS_2} / K_{a_1}) [H^+]^2 \quad 3.18$$

$$C = k_{-3} + k_{-2} [H^+] + (k_{-1} / K_{a_3}) [H^+]^2 \quad 3.19$$

Integrando la ecuación 3.16, teniendo en cuenta que en un experimento cinético dado se trabaja en condiciones en que ni la concentración de ácido arsénico total, ni la concentración de protones varían con el tiempo, y pasando a absorbancias totales tenemos la ecuación 2.1 con:

$$k_{obs} = C + \frac{A [As]_T}{[H^+] + K_1 + B [As]_T} \quad 3.20$$

Esta ecuación establece que k_{obs} debe presentar una dependencia de tipo hiperbólico respecto de $[As]_T$.

En el caso de los primeros compuestos estudiados, $[Co(NH_3)_5(H_2O)](ClO_4)_3$ y $[Cr(NH_3)_5(H_2O)](ClO_4)_3$, el estudio se realizó a tres temperaturas (15, 25 y 35 °C), pero dada la complejidad de los sistemas estudiados (Figura 3.13), las constantes obtenidas no se pueden separar en constantes verdaderas (son siempre producto de constantes de equilibrio por constantes cinéticas) y por lo tanto no se pueden determinar los parámetros de activación. Al no poder hacerse esto, no había ninguna razón para realizar el estudio a tres temperaturas y se optó por realizarlo a una única temperatura, 25 °C, en todos los casos. Sin embargo, para el compuesto *trans*- $[CrL_{15}(H_2O)](ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$, que presenta un comportamiento marcadamente distinto al del compuesto con macrociclo análogo *cis*- $[CrL_{13}(H_2O)](ClO_4)_3$, también se realizó el estudio a tres temperaturas con el fin de corroborar dicho comportamiento anómalo.

Para cada experiencia se determina una constante de velocidad observada (k_{obs}) ajustando los valores de las diferentes absorbancias obtenidos frente al tiempo a una exponencial (ecuación 2.1).

En la figura 3.14 se muestra la representación de los valores de absorbancia frente al tiempo registrados a la longitud de onda de trabajo de 530 nm en uno de los experimentos cinéticos con la especie $[Cr(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$.

Absorbancia

t (s)

Figura 3.14: Variación de la absorbancia frente al tiempo a 25 °C para la reacción entre el ácido arsénico y la especie $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ a $\lambda = 530 \text{ nm}$ ($I = 1,0 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ M}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+} = 4 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{H}_3\text{AsO}_4] = 0,1 \text{ M}$).

En la figura 3.15 se muestra la superposición de espectros obtenida para la reacción entre la especie $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ y el ácido arsénico a 25 °C. Se pueden apreciar los puntos isobésticos a las longitudes de 368 nm, 430 nm y 490 nm.

Absorbancia

λ (nm)

Figura 3.15: Superposición de los espectros obtenidos para la reacción entre el ácido arsénico y la especie $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ a 25 °C ($I = 1,0 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ M}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+} = 4 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{H}_3\text{AsO}_4] = 0,1 \text{ M}$).

Los resultados que se muestran en la tabla 3.4 son los valores de k_{obs} obtenidos promediando como mínimo tres experiencias con idénticas condiciones de trabajo.

Tabla 3.4: Valores de las constantes de velocidad observadas (k_{obs}) en función de la concentración de arsénico total ($[\text{As}]_{\text{T}}$) y de la acidez ($[\text{H}^+]$) para los compuestos estudiados (concentraciones expresadas en molaridad).

Compuesto: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ a 15 °C

$[\text{H}^+] = 0,025$		$[\text{H}^+] = 0,050$		$[\text{H}^+] = 0,075$		$[\text{H}^+] = 0,100$		$[\text{H}^+] = 0,125$		$[\text{H}^+] = 0,150$	
$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}
0,25	0,320	0,25	0,275	0,25	0,335	0,25	0,422	0,25	0,395	0,25	0,461
0,32	0,411	0,31	0,305	0,38	0,479	0,50	0,327	0,38	0,489	0,38	0,445
0,38	0,498	0,38	0,333	0,50	0,512	0,75	0,456	0,50	0,602	0,50	0,589
0,44	0,447	0,44	0,335	0,63	0,498	0,88	0,538	0,75	0,646	0,75	0,614
0,50	0,488	0,50	0,409	0,75	0,605	1,00	0,631	1,00	0,703	1,00	0,730
0,56	0,627			0,88	0,587			1,25	0,732		

Compuesto: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ a 25 °C

$[\text{H}^+] = 0,025$		$[\text{H}^+] = 0,050$		$[\text{H}^+] = 0,075$		$[\text{H}^+] = 0,100$	
$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}
0,13	0,55	0,075	0,37	0,13	0,51	0,075	0,61
0,15	0,48	0,15	0,42	0,25	0,82	0,25	0,84
0,23	0,62	0,25	0,51	0,38	0,95	0,38	1,07
0,25	0,83	0,31	0,55	0,50	1,06	0,50	1,20
0,38	1,03	0,38	0,63	0,63	1,20	0,75	1,41
0,45	1,11	0,44	0,67	0,75	1,48	1,00	1,71
0,50	1,08	0,50	0,78	0,88	1,54	1,20	1,81
				1,00	1,69	1,30	2,04
						1,50	2,47

$[\text{H}^+] = 0,125$		$[\text{H}^+] = 0,150$		$[\text{H}^+] = 0,175$		$[\text{H}^+] = 0,200$	
$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}
0,13	0,79	0,25	1,01	0,13	0,98	0,25	1,50
0,25	0,92	0,50	1,28	0,25	1,23	0,38	2,00
0,38	1,05	0,75	1,69	0,38	1,34	0,63	2,30
0,50	1,13	1,00	2,17	0,63	1,77	0,88	3,20
0,63	1,40	1,30	2,48	0,75	1,90	1,13	3,10
0,75	1,52	1,80	2,87	0,88	1,99		
0,88	1,69	2,00	3,23	1,00	2,24		
1,00	1,81			1,30	2,64		
1,30	2,12						

Compuesto: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ a 35 °C

$[\text{H}^+] = 0,025$		$[\text{H}^+] = 0,050$		$[\text{H}^+] = 0,075$		$[\text{H}^+] = 0,100$	
$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}
0,25	0,222	0,075	0,830	0,25	1,71	0,25	1,72
0,38	0,298	0,13	0,900	0,50	1,92	0,50	2,28
0,50	0,231	0,19	1,09	0,75	2,50	0,75	3,25
0,63	0,298	0,25	1,11	1,00	3,34	1,00	3,39
0,75	0,291	0,31	1,39	1,25	3,95	1,25	4,69
0,88	0,610	0,38	1,58				
1,00	0,570	0,44	1,76				
		0,50	1,85				

$[\text{H}^+] = 0,125$		$[\text{H}^+] = 0,150$		$[\text{H}^+] = 0,175$		$[\text{H}^+] = 0,200$	
$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}
0,25	2,07	0,25	2,78	0,25	2,69	0,25	2,42
0,50	2,30	0,50	2,67	0,50	3,13	0,50	3,65
0,75	3,08	0,75	3,08	0,75	3,80	0,75	4,01
1,00	3,98	1,00	4,35	1,00	5,35	1,00	4,89
1,25	4,54	1,25	6,07	1,25	5,44	1,25	5,97

Compuesto: $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ a 25 °C

$[\text{H}^+] = 0,050$		$[\text{H}^+] = 0,075$		$[\text{H}^+] = 0,100$		$[\text{H}^+] = 0,150$		$[\text{H}^+] = 0,175$		$[\text{H}^+] = 0,200$	
$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}
0,25	0,042	0,38	0,080	0,25	0,089	0,25	0,140	0,25	0,086	0,25	0,180
0,33	0,049	0,50	0,094	0,38	0,120	0,38	0,210	0,38	0,170	0,38	0,180
0,38	0,067	0,63	0,170	0,50	0,160	0,50	0,170	0,50	0,190	0,50	0,200
0,43	0,061	0,88	0,200	0,63	0,170	0,63	0,220	0,63	0,260	0,63	0,240
0,50	0,067	1,13	0,230	0,88	0,220	0,88	0,270	0,75	0,270	0,75	0,360
0,53	0,074			1,13	0,340	1,13	0,460	0,88	0,290	0,88	0,360
0,63	0,092							1,00	0,320	1,00	0,380
										1,13	0,440

Compuesto: *cis*-[CoL₁₃(H₂O)](ClO₄)₃ a 25 °C

[H ⁺] = 0,050		[H ⁺] = 0,075		[H ⁺] = 0,100		[H ⁺] = 0,150		[H ⁺] = 0,175		[H ⁺] = 0,200	
[As] _T	k _{obs}	[As] _T	k _{obs}	[As] _T	k _{obs}	[As] _T	k _{obs}	[As] _T	k _{obs}	[As] _T	k _{obs}
0,13	0,025	0,13	0,030	0,13	0,038	0,13	0,040	0,13	0,062	0,13	0,060
0,25	0,045	0,25	0,050	0,25	0,056	0,25	0,078	0,25	0,081	0,25	0,067
0,38	0,076	0,38	0,065	0,38	0,062	0,38	0,074	0,38	0,089	0,38	0,081
0,50	0,078	0,63	0,110	0,50	0,088	0,63	0,129	0,63	0,133	0,63	0,120
0,63	0,113	0,88	0,151	0,63	0,107	0,88	0,148	0,88	0,152	0,88	0,161
		1,13	0,181	0,88	0,165	1,00	0,164	1,00	0,220	1,13	0,182
				1,13	0,186	1,13	0,206				

Compuesto: *cis*-[CoL₁₄(H₂O)](ClO₄)₃ a 25 °C

[H ⁺] = 0,10		[H ⁺] = 0,20		[H ⁺] = 0,30		[H ⁺] = 0,50		[H ⁺] = 0,70	
[As] _T	k _{obs}	[As] _T	k _{obs}	[As] _T	k _{obs}	[As] _T	k _{obs}	[As] _T	k _{obs}
0,25	0,023	0,20	0,026	0,20	0,059	0,20	0,066	0,20	0,100
0,30	0,036	0,30	0,052	0,25	0,056	0,25	0,070	0,30	0,130
0,40	0,083	0,40	0,065	0,30	0,063	0,40	0,083	0,40	0,110
0,50	0,063	0,50	0,055	0,40	0,058	0,50	0,110	0,50	0,150
0,60	0,080	0,60	0,101	0,50	0,076			0,70	0,170
0,70	0,090	0,70	0,093	0,60	0,116				
0,80	0,100	0,80	0,094	0,70	0,124				
		0,90	0,107	0,80	0,102				
				0,90	0,132				
				1,10	0,193				

Compuesto: *trans*-[CoL₁₅(H₂O)](ClO₄)₃ a 25 °C

[H ⁺] = 0,050		[H ⁺] = 0,075		[H ⁺] = 0,100		[H ⁺] = 0,150		[H ⁺] = 0,175		[H ⁺] = 0,200	
[As] _T	k _{obs}	[As] _T	k _{obs}	[As] _T	k _{obs}	[As] _T	k _{obs}	[As] _T	k _{obs}	[As] _T	k _{obs}
0,13	0,017	0,13	0,020	0,13	0,022	0,13	0,028	0,13	0,025	0,25	0,043
0,18	0,021	0,25	0,029	0,25	0,030	0,25	0,028	0,25	0,030	0,38	0,051
0,23	0,024	0,38	0,038	0,38	0,044	0,38	0,047	0,38	0,047	0,63	0,067
0,33	0,034	0,63	0,063	0,63	0,070	0,63	0,058	0,63	0,066	0,88	0,093
0,38	0,038	0,88	0,099	0,88	0,085	0,88	0,090	0,88	0,089	1,13	0,110
0,43	0,043	1,13	0,100	1,13	0,110			1,13	0,095		
0,53	0,051										
0,63	0,060										

Compuesto: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ a 15 °C

$[\text{H}^+] = 0,10$		$[\text{H}^+] = 0,20$		$[\text{H}^+] = 0,30$		$[\text{H}^+] = 0,40$		$[\text{H}^+] = 0,50$		$[\text{H}^+] = 0,60$	
$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}
0,06	0,046	0,06	0,088	0,06	0,110	0,06	0,170	0,06	0,230	0,06	0,300
0,10	0,058	0,10	0,110	0,10	0,130	0,10	0,200	0,10	0,260	0,10	0,330
0,20	0,082	0,20	0,140	0,15	0,150	0,15	0,220	0,15	0,290	0,15	0,350
0,30	0,110	0,30	0,170	0,25	0,190	0,25	0,260	0,25	0,330	0,25	0,360
0,40	0,120	0,40	0,210	0,35	0,220	0,35	0,300	0,35	0,370	0,35	0,430
						0,45	0,340	0,45	0,410	0,45	0,430

Compuesto: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ a 25 °C

$[\text{H}^+] = 0,075$		$[\text{H}^+] = 0,100$		$[\text{H}^+] = 0,150$		$[\text{H}^+] = 0,175$	
$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}
0,06	0,058	0,06	0,070	0,06	0,091	0,06	0,130
0,13	0,110	0,13	0,140	0,13	0,160	0,10	0,130
0,19	0,130	0,19	0,140	0,19	0,160	0,13	0,200
0,25	0,170	0,25	0,210	0,25	0,250	0,19	0,200
0,31	0,210	0,31	0,230	0,31	0,260	0,25	0,280
0,38	0,250	0,38	0,270	0,38	0,350	0,31	0,200
0,44	0,290	0,44	0,310	0,44	0,330	0,38	0,350
0,50	0,300	0,50	0,320			0,44	0,370

$[\text{H}^+] = 0,250$		$[\text{H}^+] = 0,400$		$[\text{H}^+] = 0,500$	
$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}	$[\text{As}]_{\text{T}}$	k_{obs}
0,06	0,170	0,06	0,330	0,06	0,410
0,13	0,220	0,13	0,370	0,13	0,450
0,19	0,260	0,19	0,400	0,19	0,490
0,25	0,290	0,25	0,440	0,25	0,500
0,31	0,330	0,31	0,490	0,31	0,570
0,38	0,360	0,38	0,500	0,38	0,550
0,44	0,380	0,44	0,500		

Compuesto: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ a 35 °C

$[\text{H}^+] = 0,10$		$[\text{H}^+] = 0,20$		$[\text{H}^+] = 0,30$		$[\text{H}^+] = 0,50$		$[\text{H}^+] = 0,60$	
$[\text{As}]_T$	k_{obs}	$[\text{As}]_T$	k_{obs}	$[\text{As}]_T$	k_{obs}	$[\text{As}]_T$	k_{obs}	$[\text{As}]_T$	k_{obs}
0,06	0,150	0,06	0,230	0,06	0,390	0,06	0,670	0,06	0,890
0,10	0,190	0,10	0,300	0,10	0,460	0,10	0,660	0,10	0,980
0,20	0,300	0,15	0,340	0,15	0,500	0,15	0,780	0,15	1,000
0,30	0,410	0,25	0,390	0,25	0,650	0,25	0,990	0,25	1,200
0,40	0,510	0,35	0,480	0,35	0,770	0,35	1,200	0,35	1,300
				0,45	0,860	0,45	1,200	0,45	1,300

Compuesto: $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ a 25 °C

$[\text{H}^+] = 0,05$		$[\text{H}^+] = 0,10$		$[\text{H}^+] = 0,20$		$[\text{H}^+] = 0,40$		$[\text{H}^+] = 0,57$	
$[\text{As}]_T$	k_{obs}	$[\text{As}]_T$	k_{obs}	$[\text{As}]_T$	k_{obs}	$[\text{As}]_T$	k_{obs}	$[\text{As}]_T$	k_{obs}
0,05	0,009	0,025	0,0082	0,05	0,023	0,05	0,045	0,05	0,059
0,10	0,013	0,050	0,0120	0,10	0,031	0,10	0,050	0,10	0,075
0,20	0,020	0,100	0,0190	0,20	0,035	0,20	0,064	0,20	0,080
0,30	0,027	0,150	0,0200	0,40	0,064	0,40	0,085	0,40	0,105
0,40	0,036	0,250	0,0290	0,60	0,080	0,60	0,095	0,60	0,125
0,60	0,042	0,300	0,0300	0,80	0,085	0,80	0,106	0,80	0,130
		0,400	0,0400						

Compuesto: *cis*- $[\text{CrL}_{13}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ a 25 °C

$[\text{H}^+] = 0,10$		$[\text{H}^+] = 0,20$		$[\text{H}^+] = 0,30$		$[\text{H}^+] = 0,35$		$[\text{H}^+] = 0,45$		$[\text{H}^+] = 0,60$	
$[\text{As}]_T$	k_{obs}	$[\text{As}]_T$	k_{obs}	$[\text{As}]_T$	k_{obs}	$[\text{As}]_T$	k_{obs}	$[\text{As}]_T$	k_{obs}	$[\text{As}]_T$	k_{obs}
0,05	0,140	0,10	0,150	0,10	0,130	0,10	0,180	0,10	0,140	0,15	0,140
0,20	0,110	0,20	0,170	0,15	0,150	0,15	0,190	0,15	0,140	0,20	0,140
0,40	0,160	0,40	0,200	0,20	0,140	0,20	0,190	0,20	0,150	0,30	0,160
0,60	0,180	0,60	0,200	0,25	0,130	0,50	0,220	0,40	0,170	0,50	0,170
0,80	0,210			0,30	0,140	0,70	0,240	0,50	0,160	0,70	0,180
				0,50	0,180			0,60	0,160		
				0,60	0,170						
				0,70	0,210						
				0,85	0,200						

Compuesto: *trans*-[CrL₁₅(H₂O)](ClO₄)₃ a 15 °C

[H ⁺] = 0,10		[H ⁺] = 0,60	
[As] _T	k _{obs}	[As] _T	k _{obs}
0,06	0,010	0,06	0,022
0,10	0,016	0,10	0,024
0,15	0,027	0,15	0,035
0,20	0,040	0,20	0,063
0,25	0,054	0,35	0,076
0,30	0,068	0,30	0,081

Compuesto: *trans*-[CrL₁₅(H₂O)](ClO₄)₃ a 25 °C

[H ⁺] = 0,10		[H ⁺] = 0,20		[H ⁺] = 0,30		[H ⁺] = 0,50		[H ⁺] = 0,70	
[As] _T	k _{obs}	[As] _T	k _{obs}	[As] _T	k _{obs}	[As] _T	k _{obs}	[As] _T	k _{obs}
0,06	0,019	0,06	0,021	0,06	0,021	0,06	0,025	0,06	0,026
0,10	0,037	0,10	0,033	0,10	0,033	0,10	0,034	0,10	0,037
0,15	0,049	0,15	0,049	0,15	0,054	0,15	0,052	0,15	0,057
0,20	0,079	0,20	0,066	0,20	0,073	0,20	0,068	0,25	0,090
0,25	0,091	0,35	0,121	0,25	0,090	0,30	0,100	0,35	0,141
0,30	0,110	0,45	0,156	0,30	0,107	0,40	0,135		
0,35	0,120			0,35	0,125				
				0,40	0,144				

Compuesto: *trans*-[CrL₁₅(H₂O)](ClO₄)₃ a 35 °C

[H ⁺] = 0,10		[H ⁺] = 0,20		[H ⁺] = 0,40		[H ⁺] = 0,60	
[As] _T	k _{obs}	[As] _T	k _{obs}	[As] _T	k _{obs}	[As] _T	k _{obs}
0,15	0,089	0,10	0,072	0,06	0,054	0,15	0,096
0,30	0,180	0,25	0,130	0,20	0,120	0,30	0,180
		0,35	0,210	0,35	0,200	0,40	0,250

Para hallar los parámetros A, B y C se representan las constantes de velocidad observadas a una acidez determinada frente a la concentración de arsénico total y se ajustan a la ecuación 3.18. En las figuras 3.16 y 3.17 se muestra esta representación para los compuestos [Co(NH₃)₅(H₂O)](ClO₄)₃ y [Cr(NH₂CH₃)₅(H₂O)](ClO₄)₃ respectivamente.

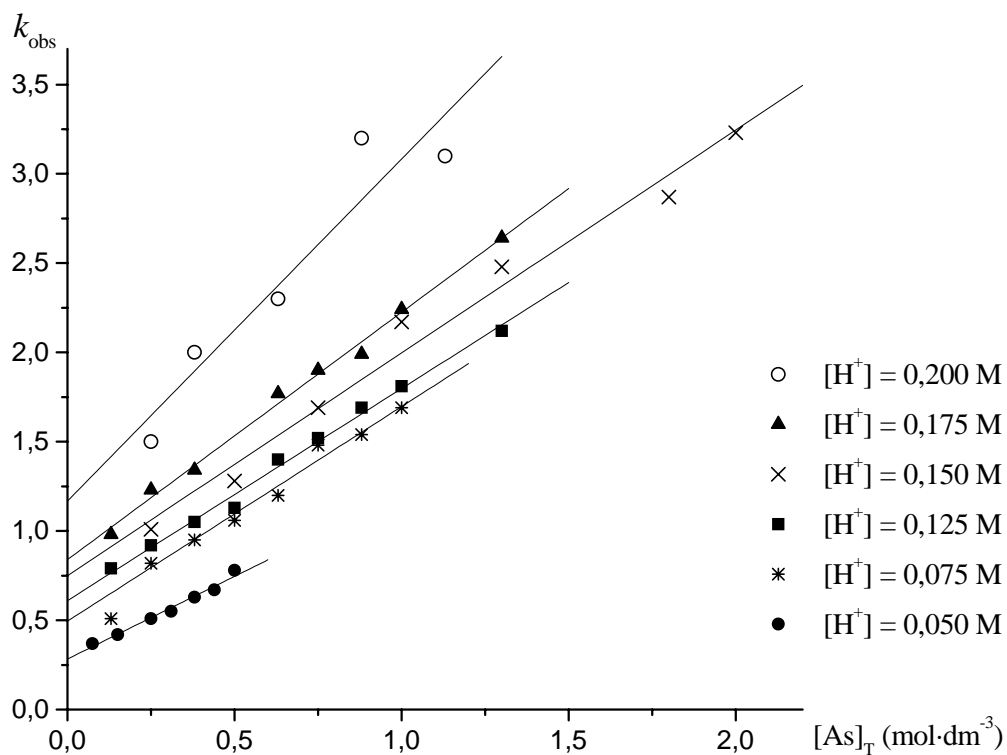


Figura 3.16: Constantes de velocidad observadas frente a la concentración global de arsénico en el estudio del compuesto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$.

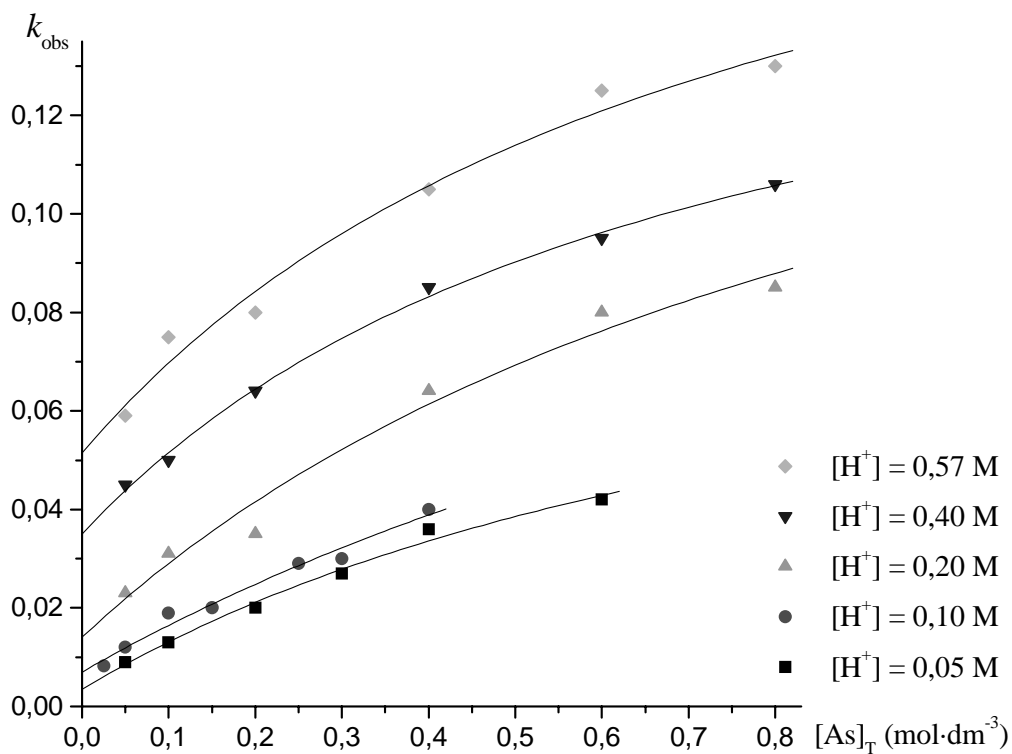


Figura 3.17: Constantes de velocidad observadas frente a la concentración global de arsénico en el estudio del compuesto $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$.

Cuando B es muy pequeña, $B[As]_T \ll K_I + [H^+]$ y la ecuación 3.20 se reduce a

$$k_{obs} = C + \left(\frac{A}{([H^+] + K_I)} \right) [As]_T \quad 3.21$$

lo cual implica una dependencia lineal de los valores de las constantes de velocidad observadas con la concentración de arsénico total, que es el caso de todos los compuestos de cobalto y algunos de los de cromo.

Ajustando mediante las ecuaciones 3.20 o 3.21 los valores de las constantes de velocidad observadas (k_{obs}) frente a la concentración de arsénico total ($[As]_T$) para cada acidez estudiada, se obtiene un conjunto de valores de C para cada compuesto. Como se ha visto anteriormente los valores de C dependen de la acidez según:

$$C = k_{-3} + k_{-2}[H^+] + (k_{-1}/K_{a3})[H^+]^2 \quad 3.19$$

Así, la representación de los valores de C frente a la acidez permite determinar los valores de k_{-3} , k_{-2} y k_{-1}/K_{a3} a esa temperatura. En la figura 3.18 se muestra esta representación en el caso de los compuestos $[Co(NH_2CH_3)_5(H_2O)](ClO_4)_3$ y $[Cr(NH_2CH_3)_5(H_2O)](ClO_4)_3$ a 25 °C.

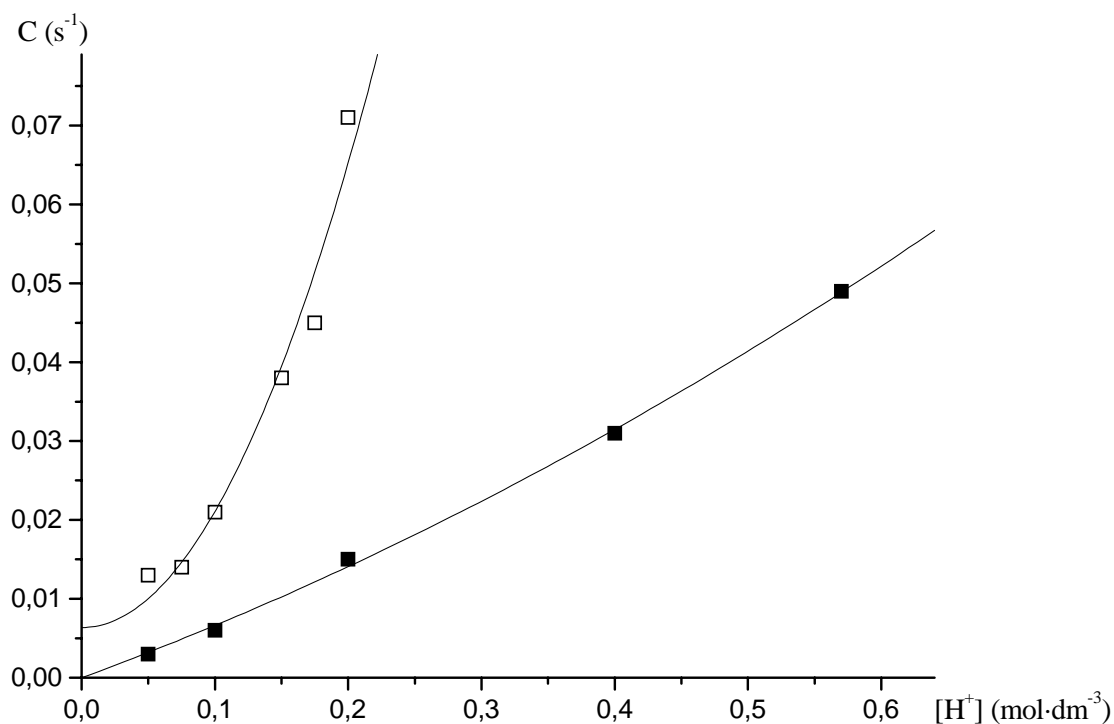


Figura 3.18: Representación de los valores de C a 25 °C frente a la acidez donde

□ $[Co(NH_2CH_3)_5(H_2O)](ClO_4)_3$ y ■ $[Cr(NH_2CH_3)_5(H_2O)](ClO_4)_3$.

Se procede análogamente con los valores de B (en los pocos casos en que resultan ser no nulos) y de A, según las ecuaciones:

$$A = k_3 K_I K_{OS_3} + k_2 K_{OS_3} [H^+] + k_1 (K_{OS_2} / K_{a_1}) [H^+]^2 \quad 3.17$$

$$B = K_I K_{OS_3} + K_{OS_2} [H^+] + (K_{OS_2} / K_{a_1}) [H^+]^2 \quad 3.18$$

En la figura 3.19 se muestra la representación de A frente a la acidez para los compuestos $[Co(NH_3)_5(H_2O)](ClO_4)_3$ y $[Cr(NH_3)_5(H_2O)](ClO_4)_3$.

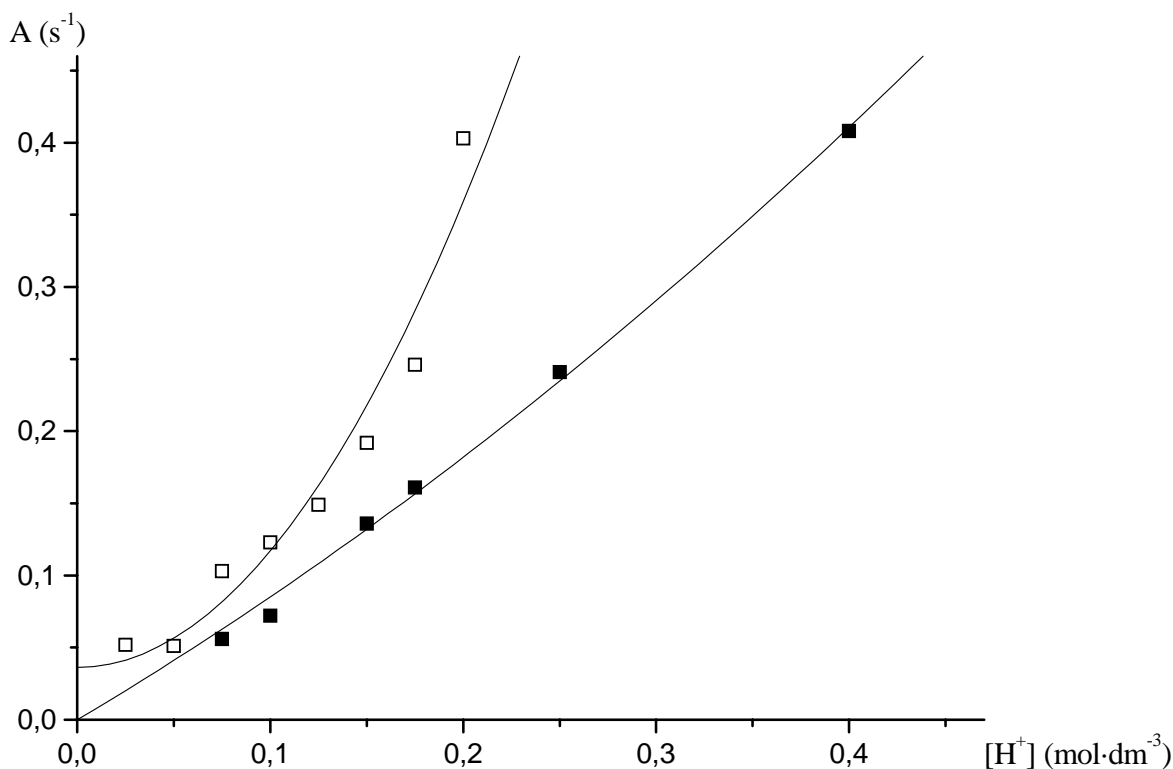


Figura 3.19: Representación de los valores de A frente a la acidez a 25 °C donde

□ $[Co(NH_3)_5(H_2O)](ClO_4)_3$ y ■ $[Cr(NH_3)_5(H_2O)](ClO_4)_3$.

Al representar las constantes observadas frente a la concentración de arsénico, según la ecuación 3.20, se observa diferencia entre los compuestos de cobalto (rectas) y los de cromo (hipérbolas en el caso de aminas lineales en el esqueleto y líneas rectas en los casos con ligandos macrocíclicos). Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 3.5 y 3.6 de la página siguiente.

Tabla 3.5: Valores de constantes obtenidas a 25 °C en el estudio de la reacción del ácido arsénico con compuestos de cromo.

(R) ₅	$k_1(K_{OS_2}/K_{a_1})$ (s ⁻¹)	$k_2K_{OS_2}$ (mol ⁻¹ dm ³ s ⁻¹)	$k_3K_{OS_3}$ (mol ⁻¹ dm ³ s ⁻¹)	K_{OS_2}/K_{a_1}	K_{OS_2} (mol ⁻¹ dm ³)	K_{OS_3} (mol ⁻¹ dm ³)	k_{-1}/K_{a_3} (mol dm ⁻³ s ⁻¹)	k_{-2} (s ⁻¹)	k_{-3} (s ⁻¹)
(NH ₃) ₅	(7,3±1,0)·10 ⁻¹	(7,5±0,4)·10 ⁻¹	---	4,9±0,1	---	---	1,0±0,1	(2,1±0,6)·10 ⁻¹	---
(NH ₂ CH ₃) ₅	(1,3±0,3)·10 ⁻¹	(1,4±0,2)·10 ⁻¹	---	2,6±0,3	---	---	(3,4±0,8)·10 ⁻²	(7,1±0,4)·10 ⁻²	---
<i>cis</i> -L ₁₃	---	(1,1±0,3)·10 ⁻¹	---	---	---	---	---	---	(1,3±0,2)·10 ⁻¹
<i>trans</i> -L ₁₅	---	(3,8±0,2)·10 ⁻¹	---	---	---	---	---	---	---

Tabla 3.6: Valores de constantes obtenidas a 25 °C en el estudio de la reacción del ácido arsénico con compuestos de cobalto.

(R) ₅	$k_1(K_{OS_2}/K_{a_1})$ (s ⁻¹)	$k_2K_{OS_2}$ (mol ⁻¹ dm ³ s ⁻¹)	$k_3K_{OS_3}$ (mol ⁻¹ dm ³ s ⁻¹)	k_{-1}/K_{a_3} (mol dm ⁻³ s ⁻¹)	k_{-2} (s ⁻¹)	k_{-3} (s ⁻¹)
(NH ₃) ₅	8,0±0,6	---	9,3±3,0	(2,1±0,1)·10	---	(2,8±0,3)·10 ⁻¹
(NH ₂ CH ₃) ₅	1,6±0,2	---	1,9±0,9	1,5±0,1	---	(5,7±3,3)·10 ⁻³
<i>cis</i> -L ₁₃	---	(1,3±0,1)·10 ⁻¹	(7,6±2,9)·10 ⁻¹	(9,5±1,2)·10 ⁻¹	---	(4,4±2,7)·10 ⁻³
<i>cis</i> -L ₁₄	---	(1,4±0,1)·10 ⁻¹	---	(1,3±0,1)·10 ⁻¹	---	(6,4±2,5)·10 ⁻³
<i>trans</i> -L ₁₅	---	(6,9±0,4)·10 ⁻²	(4,4±0,2)·10 ⁻¹	(4,2±0,5)·10 ⁻¹	---	(4,5±1,1)·10 ⁻³

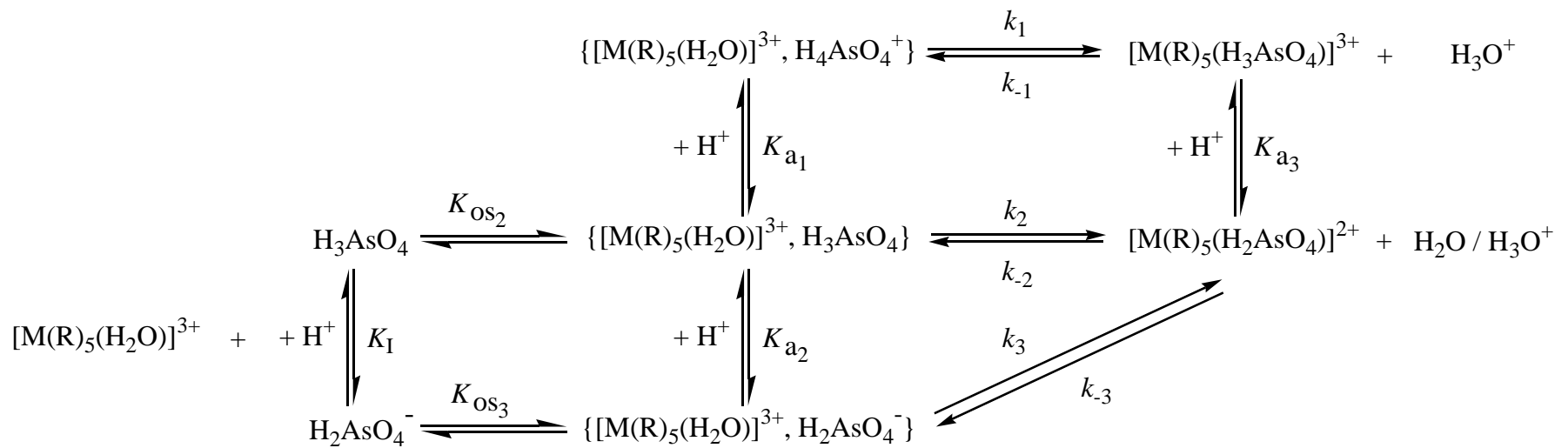


Figura 3.13: Esquema de reacción propuesto para las reacciones entre el ácido arsénico y los diferentes aquacomplejos.

91 M. A. Pitarque, *Tesis de licenciatura*, Universitat de Barcelona, 1989.

92 E. Thilo, *Adv. Inorg. Chem.*, 1962, **4**, 1.

CAPÍTULO IV
DISCUSIÓN

IV.1. ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE ACUATIZACIÓN

En las reacciones de acuatización se substituye un ligando de la esfera de coordinación del metal central por una molécula de agua del disolvente. En los casos estudiados, tanto los ligandos substituidos como el ligando entrante (agua) son neutros, no se producen cambios de carga y por tanto los fenómenos de electrostricción son mínimos. En estos casos, los valores de los parámetros de activación determinados aportan información acerca de los cambios intrínsecos entre el estado de transición y los reactivos, tal como se ha explicado en la introducción.

Como en el estudio de las reacciones de acuatización espontánea uno de los reactivos es el propio disolvente (agua), su concentración se puede considerar constante ($\sim 55,5$ M). Como consecuencia de ello, las constantes de velocidad observadas son directamente proporcionales a las constantes de velocidad verdaderas. Este hecho reduce notablemente el número de experiencias necesarias al no ser preciso estudiar el efecto que produce la variación de concentración del ligando agua.

Si se encuentra experimentalmente que al variar las concentraciones del complejo metálico se modifican las constantes cinéticas observadas ha de ser debido a la intervención de especies polímeras en el mecanismo de reacción. En tal caso, se encontraría cierta dependencia de la constante de velocidad con la concentración del complejo metálico puesto que actuaría con un orden distinto de uno en la ley de velocidad. En las experiencias de este trabajo con distintas concentraciones de complejo metálico no se modifican las constantes de velocidad observadas, por lo que se descarta la formación de especies polímeras.

Las constantes de velocidad obtenidas para diferentes valores de la acidez para un compuesto dado son iguales dentro del error experimental. Por lo tanto, la desprotonación de los grupos (R)₅ es despreciable y se puede descartar una posible competencia del mecanismo de hidrólisis mediante base conjugada con el de la reacción de hidrólisis espontánea en las condiciones de trabajo.

Constantes de velocidad (*k*)

En la tabla 3.3 se muestra una recopilación de los valores de las constantes de velocidad extrapoladas a 298 K a partir de los ajustes a la ecuación de Eyring de los datos experimentales y varios valores para otros compuestos análogos que aparecen en la bibliografía.

Un caso especial lo constituye el compuesto $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5(\text{CH}_3\text{CN})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, cuya reacción es muy lenta y además en su estudio se observa una segunda reacción. Ésta se asocia a la descoordinación de una amina e interfiere en el seguimiento de la reacción deseada tanto a temperaturas elevadas como a periodos largos de tiempo a temperaturas más moderadas. Otra posible reacción en este caso es el ataque al carbono del grupo CN del ligando por una molécula de agua o un grupo hidróxilo para formar una amida. Debido a ello, el estudio de la reacción de acuatización no se ha podido realizar en las condiciones de trabajo. Este estudio hubiera permitido examinar el efecto que podría introducir el hecho de que el ligando se coordine a través de un átomo de nitrógeno en vez de mediante un átomo de oxígeno.

Para la serie de experimentos en los que se ha variado la naturaleza del ligando saliente era de esperar que las constantes de velocidad se modificasen bastante tanto para un mecanismo asociativo como para un mecanismo disociativo. En el caso de un mecanismo disociativo, especialmente sensible a la ruptura del enlace antiguo, la variación de los valores de las constantes de velocidad puede llegar a ser de unos seis o siete órdenes de magnitud. En los casos estudiados, para un mismo metal y esqueleto inerte, se observa que todos los valores son muy similares: la variación es siempre inferior a dos órdenes de magnitud. A pesar del diferente tamaño de los ligandos salientes estudiados (aproximadamente agua < metanol < etanol < DMSO ~ DMF < DMAC) es posible que las diferencias entre estos ligandos no sean lo suficientemente importantes como para poder observar grandes modificaciones en los valores de las constantes de velocidad.

Resulta interesante estudiar el efecto de la congestión estérica del esqueleto inerte sobre la velocidad de la reacción. Si la reacción transcurre vía un mecanismo activado disociativamente es de esperar que al aumentar la congestión estérica del

esqueleto inerte, la reacción se acelere, ya que la ruptura del enlace entre el metal y el ligando saliente se encuentra facilitada en este caso. Si transcurre vía un mecanismo activado asociativamente, un mayor impedimento estérico del esqueleto inerte desfavorece la formación del nuevo enlace entre el metal y el ligando entrante y es razonable pensar que la reacción se haga más lenta. Si se comparan los datos obtenidos para compuestos con el mismo centro metálico pero con distinto esqueleto inerte, se observa que al pasar de un esqueleto $[M(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$ a un esqueleto $[M(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{L}]^{3+}$ la reacción se acelera en el caso de los compuestos de cobalto, se hace más lenta para los compuestos de cromo y para los de rodio se hace ligeramente más rápida.

Por tanto, el mecanismo de reacción de los compuestos de cobalto se encuentra en la zona activada disociativamente (**d**) del continuo de mecanismos de reacción, mientras que el mecanismo de los de cromo se encuentra en la zona activada asociativamente (**a**). La comparación entre las velocidades de reacción de los compuestos de rodio muestra una menor diferencia que en los dos casos anteriores, pero el ligero aumento de la velocidad de reacción al aumentar la congestión estérica podría ser indicativo de cierto grado de activación disociativa.

Entalpía de activación (ΔH^\ddagger)

Los valores de entalpía de activación obtenidos en todos los casos estudiados son de un mismo orden de magnitud (aproximadamente $100 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sea cual sea el metal central, el esqueleto inerte o el ligando saliente (Tabla 3.3). Los mayores valores se han obtenido para los compuestos de rodio y los menores para los compuestos de cromo. Esta similitud de comportamiento indica que la reorganización energética de los enlaces entre el agua entrante y los ligandos salientes con el centro metálico es muy similar para todos los sistemas.

Entropía de activación (ΔS^\ddagger)

En teoría, el signo de la entropía de activación ha de ser indicativo de la organización-desorganización en el estado de transición. Habitualmente la entropía de

activación se encuentra muy afectada por los fenómenos de electrostricción (ver páginas 10 y 11). Un aumento de cargas de los productos de la reacción respecto a los reactivos implica una mayor electrostricción y esto aporta una contribución negativa al valor del ΔS^\ddagger ; una disminución de cargas comporta una contribución positiva a ΔS^\ddagger .

En los casos estudiados, los ligandos intercambiados son neutros y por ello la contribución a la entropía debida a los fenómenos de electrostricción es pequeña. Por lo tanto, los valores obtenidos pueden considerarse básicamente debidos a la componente intrínseca. Así, valores de ΔS^\ddagger positivos indican carácter disociativo; mientras que valores de ΔS^\ddagger negativos indican carácter asociativo.

Aun así, existe mucho error en la determinación de los valores de este parámetro, puesto que se obtienen por extrapolación a abscisa cero en el ajuste de datos obtenidos en un intervalo concreto de temperaturas mediante la ecuación de Eyring (ecuación 2.2). El intervalo de temperaturas de trabajo no puede ser muy amplio, ya que a temperaturas elevadas interfieren otras reacciones secundarias y a temperaturas bajas las reacciones son muy lentas y se pierde estabilidad en el mantenimiento de una determinada temperatura. Este intervalo acostumbra a ser de unos treinta o cuarenta grados. Por otra parte, en el cálculo se supone que ΔS^\ddagger es independiente de la temperatura en el intervalo de temperaturas estudiado, lo cual no es estrictamente cierto. Ambos factores explican el elevado error en los valores de las entropías de activación experimentales.

Las tendencias observadas, en líneas generales, son las siguientes:

- El signo de los valores de las entropías de activación de los compuestos estudiados depende de cual sea el centro metálico. Para los compuestos de cobalto los valores son positivos y mayores en el caso de los compuestos con esqueletos inertes con $R=\text{NH}_2\text{CH}_3$ que con $R=\text{NH}_3$; los de los compuestos de cromo son negativos, excepto en el caso de la especie $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{DMSO}]$ que presenta un valor de $+8 \pm 1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, y los de los compuestos con rodio son los que presentan mayor dispersión con valores comprendidos entre los -33 y $+13 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Para los compuestos de cobalto y rodio, los datos muestran de nuevo la tendencia de un mayor carácter disociativo para los compuestos $[M(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{L}]^{3+}$ respecto a sus análogos $[M(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$: los valores de ΔS^\ddagger son más positivos en los conjuntos de compuestos con mayor esqueleto inerte. Estos resultados concuerdan con los mecanismos propuestos anteriormente a partir de la variación de las constantes de velocidad con el impedimento estérico.
- Los valores para los compuestos $\text{cis-}[\text{CoCl}(\text{en})_2\text{L}]^{2+}$ se pueden considerar intermedios entre los de los compuestos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$ y $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{L}]^{3+}$. Esto se debe a que los dos efectos posibles en el mecanismo de reacción se contrarrestan: el hecho de tener ligandos etilendiamina, más voluminosos, hace pensar en un desplazamiento hacia un mayor carácter de disociatividad; mientras que la introducción de un ligando electronegativo en el esqueleto inerte (cloro) debería atraer la densidad electrónica, empobreciendo al metal y favoreciendo la entrada de un nuevo ligando, y por tanto una mayor asociatividad.
- En el caso de los compuestos de cromo, no se observa ninguna tendencia general como en los casos anteriores y es preferible extraer conclusiones a partir del análisis de los datos del volumen de activación.

Volúmenes de activación (ΔV^\ddagger)

Los volúmenes de activación son más fiables que las entropías de activación, porque se pueden determinar con más precisión y, además, son de más fácil interpretación. Se determinan a partir de la pendiente de una recta (ecuación 2.2), lo que conlleva menos error matemático que en el caso de las entropías de activación.

Por otra parte, la interpretación de los volúmenes de activación es más sencilla que la de las entropías de activación. Un volumen de activación positivo indica que el volumen del estado de transición es mayor que el de los reactivos. En el caso de las reacciones de sustitución es indicativo de un mecanismo disociativo. Un volumen de activación negativo indica que el estado de transición tiene un volumen menor que el de los reactivos y es indicio de un mecanismo de tipo asociativo. Un mecanismo de

intercambio puro, I, tendría una variación de volumen de activación nula, ya que considera que la formación del nuevo enlace y la rotura del ya existente es simultánea.

Aunque para el volumen de activación existen las mismas limitaciones que para la entropía de activación en cuanto a la electrostricción, la elección de un intercambio de ligandos neutros hace que la anterior asignación sea válida tal y como se ha visto anteriormente. Los datos obtenidos se corresponden básicamente con $\Delta V_{\text{intr}}^{\ddagger}$ que es realmente el cambio de volumen que se produce en el paso de reactivos al estado de transición.

Debido a todo lo anterior, los valores de los volúmenes de activación tienen mayor interés que los de las entropías de activación ya que, aportando el mismo tipo de información, son más fiables.

De los metales estudiados, el cromo(III) es el más sensible a las modificaciones introducidas con finalidad comparativa. Los valores siempre negativos de los volúmenes de activación observados para este metal (Tabla 3.3) indican un mecanismo activado asociativamente (I_a).

Comparando los resultados obtenidos en conjunto entre los compuestos de cromo con distinto tipo de esqueleto, se pueden deducir varios aspectos interesantes. Por un lado se observa que a medida que el impedimento estérico del esqueleto inerte aumenta (metilamina respecto a amoníaco), los volúmenes de activación se hacen menos negativos y por tanto el mecanismo es menos asociativo (o más disociativo). Además, la dispersión de los valores es menor para el ligando metilamina que para el ligando amoníaco debido a que al ser el mecanismo más disociativo se produce una menor discriminación entre los ligandos. Para los tres ligandos estudiados los valores obtenidos son muy similares y mayores que los del agua. El menor valor en el caso del agua se puede relacionar con su menor tamaño.

Analizando el conjunto de valores de los volúmenes de activación de los compuestos con ligandos neutros de cobalto(III), se puede observar que son todos positivos, indicativos de un mecanismo de activación disociativa (I_d). Además, son muy iguales entre sí dentro de cada serie. Para la serie con amoníaco, el volumen de

activación es del orden de $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Al aumentar el tamaño del esqueleto inerte, los volúmenes son más positivos (la activación se ha hecho más disociativa) y son también muy iguales entre sí, de unos $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

A partir de los valores de los volúmenes de activación para los compuestos de rodio(III), se puede concluir que el mecanismo de la reacción está muy próximo a un mecanismo de intercambio puro, I, de forma que los diferentes efectos pueden hacer que se obtengan valores tanto positivos como negativos.

Se observa, al igual que para los metales anteriores, el efecto de un ligero desplazamiento hacia volúmenes de activación más positivos al aumentar el impedimento estérico del esqueleto inerte. Además, el margen de los valores es menor aunque no disminuye tanto como en los casos anteriores. Este efecto hace que se pase de valores ligeramente negativos para los compuestos $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$ a valores ligeramente positivos para los compuestos $[\text{Rh}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{L}]^{3+}$.

El análisis de los resultados obtenidos se puede resumir en la tabla 4.1 en la que se muestran las asignaciones mecanísticas para los compuestos estudiados en función de los métodos de diagnóstico utilizados.

Tabla 4.1: Asignación mecanística de los compuestos estudiados en función de los métodos de diagnóstico utilizados.

	Variación de k con R_5	ΔS^\ddagger	ΔV^\ddagger
Compuestos de Co^{3+}	I_d	I_d	I_d
Compuestos de Cr^{3+}	I_a	I_a	I_a
Compuestos de Rh^{3+}	I/I_d	I	I

El estudio global de todos los datos obtenidos permite decir que el mecanismo de la reacción está influido fundamentalmente por el centro metálico. Si el metal es cobalto, el mecanismo es I_d; si es cromo, el mecanismo es I_a; y en el caso del rodio, el mecanismo está cercano a un I puro. Además, los cambios observados al comparar las

diferentes series de compuestos indican que existe un continuo mecanístico: modificando el impedimento estérico se generaran variaciones bastante importantes, mientras que un cambio en los ligandos neutros salientes produce variaciones mucho menores.

IV.2. ESTUDIO DE LA REACCIÓN ENTRE EL ÁCIDO ARSÉNICO Y DIFERENTES AQUACOMPLEJOS

Un aspecto importante que se debe analizar en las reacciones entre el ácido arsénico y los aquacomplejos estudiados son los valores de las constantes de velocidad obtenidas (Tabla 3.4) dada la información que se puede obtener de ellas. En este trabajo la duración de las reacciones es, como mucho, de unos pocos minutos, siendo las reacciones de los compuestos de cobalto más rápidas que las de sus análogos de cromo. Sin embargo, las velocidades de reacción que se suelen obtener para los procesos de anionización de los complejos de los metales de transición Co(III) y Cr(III) con oxoaniones son mucho mayores que las observadas, ya que la substitución se realiza sobre un centro inerte (d^3 en el caso del Cr(III) y d^6 en el caso del Co(III)). Así, por ejemplo, la duración de la reacción de anionización para la especie $[\text{Co}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ con $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ a la temperatura de 25 °C, que es la que se ha utilizado en la mayoría de los estudios con ácido arsénico de este trabajo, es del orden de unas diez horas⁹³. Por lo tanto, el hecho de que las velocidades de las reacciones estudiadas sean tan rápidas permite asegurar que la substitución se produce siempre sobre el átomo de arsénico y nunca sobre el átomo metálico del complejo.

Otro aspecto importante de los sistemas estudiados (exceptuando el caso de la especie *trans*- $[\text{CrL}_{15}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$), es que se trata de reacciones de equilibrio. Al realizar el seguimiento de los espectros sucesivos se observa un desplazamiento desde el espectro de la especie inicial (el aquacomplejo) hacia el espectro del hidrogenoarseniato-complejo (Figura 3.15 y Apéndice VII.3), sin llegarse a obtener el espectro de la especie final. Así, se deben considerar dos procesos a la vez: la anionización de la especie inicial (reacción directa) y la acuatización de la especie final (reacción inversa).

Teniendo en cuenta lo anterior, la reacción de anionización planteada se produce mediante un ataque nucleófilo del átomo de oxígeno del ligando agua del complejo metálico sobre el átomo de arsénico (Figura 4.1). Así, el enlace que se fragmenta es el As-O y por lo tanto no se produce la ruptura del enlace M-OH₂, lo cual implicaría una

substitución sobre el metal de transición y una reacción mucho más lenta. Este mismo comportamiento se ha observado también³⁶⁻⁴⁰ para otros oxoaniones como HCrO_4^- , MoO_4^{2-} , IO_3^- , HSO_3^- y HSeO_3^- .

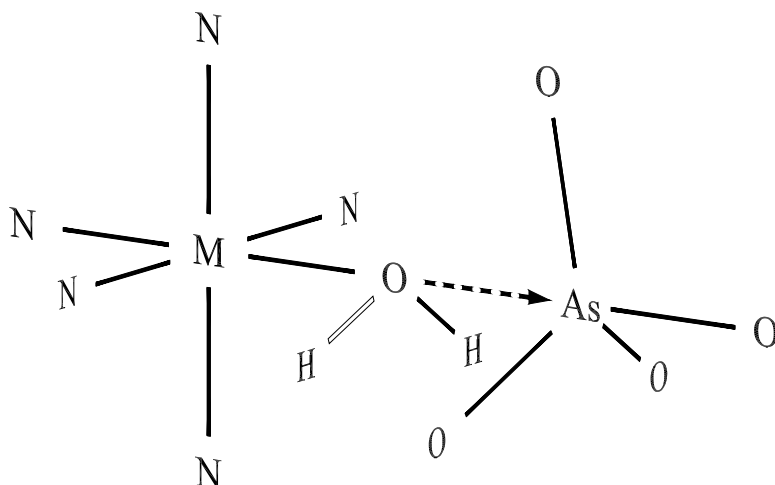


Figura 4.1: Representación del ataque nucleófilo del ligando agua de la especie $[\text{MR}_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ sobre el átomo de arsénico (reacción de anionización o directa).

Por su parte, el proceso de acuatización de la especie final planteado, que se muestra en la figura 4.2, se entiende como un ataque de una molécula de agua sobre el átomo de arsénico del complejo metálico $[\text{M}(\text{R})_5(\text{AsO}_4)]^{3+}$.

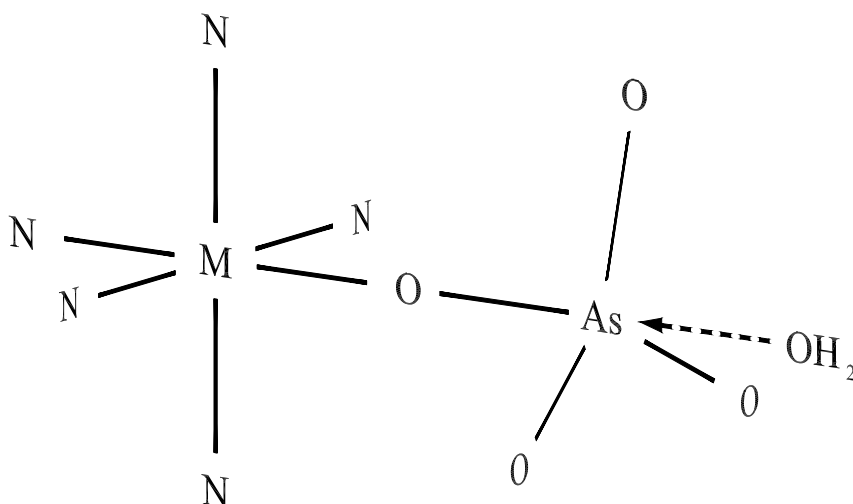


Figura 4.2: Representación del ataque nucleófilo del ligando agua sobre el átomo de arsénico de la especie $[\text{M}(\text{R})_5(\text{AsO}_4)]^{3+}$ (reacción de acuatización o inversa).

Cabe destacar también que en todos los sistemas estudiados a pesar de que mayoritariamente el arsénico y los complejos de arsénico se encuentran en las formas H_3AsO_4 (ver apartado III.2) y $[\text{M}(\text{N})_5(\text{H}_2\text{AsO}_4)]^{2+}$, se observa una aceleración en la velocidad con la que se alcanza el equilibrio al aumentar la concentración de protones del medio de reacción (Tabla 3.4). A esto se añade el hecho de que aún siendo minoritaria en las condiciones de reacción (Apartado III.2) la elevada reactividad de la especie H_2AsO_4^- es lo bastante importante como para tenerla en cuenta⁹⁴. Teniendo en cuenta estos dos aspectos y basándose en los resultados de la bibliografía previos a este trabajo⁴⁴, el esquema de reacción que se propone es el de la Figura 3.13. Resulta interesante destacar que en un estudio reciente de las formas de arsénico(V) presentes en disolución acuosa realizado a los valores de pH empleados en este trabajo, se sugiere la posible existencia de formas catiónicas para el ácido arsénico en estas condiciones⁹⁵, lo cual concuerda con la existencia de la vía **1** del esquema de reacción propuesto.

En los sistemas estudiados, las representaciones de los valores de las constantes de velocidad observadas (k_{obs}) obtenidos frente a la concentración total de arsénico, se ajustan o bien a líneas rectas (Figura 3.16) o bien a hipérbolas (Figura 3.17), pero en ningún caso se aprecia un comportamiento parabólico. Este hecho indica que no existe una dependencia de segundo orden de la constante de velocidad observada respecto a la concentración de arsénico total. Por ello, queda descartada la intervención de especies dímeras de arsénico en el mecanismo de reacción bajo las condiciones estudiadas. Este comportamiento concuerda con la ecuación 3.20 que es la que se deduce a partir del esquema de reacción propuesto.

En los casos de un comportamiento lineal, que se observa para la mayoría de los compuestos, se obtiene que el parámetro B de la ecuación 3.20 no es detectable. Debido a ello, no se pueden separar en constantes de velocidad verdaderas todos los términos involucrados en la ley de velocidad y no se pueden determinar los parámetros de activación correspondientes.

Otra conclusión que se extrae de esa linealidad es el hecho de que no se aprecia la formación de complejos de esfera externa. Sólo si el centro metálico es cromo(III) y

en algunos casos (para los compuestos con esqueleto no macrocíclico), las representaciones de las constantes de velocidad observadas frente a la concentración total de arsénico se ajustan a hipérbolas, indicando la formación de complejos de esfera externa. Sin embargo, si el centro metálico es cobalto(III), este comportamiento no se observa en ningún caso; es decir, no se forman complejos de esfera externa.

Como se puede observar en las tablas 3.5 y 3.6, existen diferencias importantes entre los procesos de anionización (vías **1**, **2** y **3**) y acuatización (vías **-1**, **-2** y **-3**) tanto para los distintos ligandos como para los diferentes metales, tal y como se analizará a continuación. En particular, se observan comportamientos diferentes entre los compuestos con ligandos lineales y los compuestos con ligandos macrocíclicos. Los complejos con ligandos lineales tienen una mayor tendencia a reaccionar siguiendo la vía **1** (Figura 3.13) y los compuestos con ligandos macrocíclicos a hacerlo siguiendo la vía **2**.

Al interpretar los resultados obtenidos (Tablas 3.5 y 3.6) hay que tener en cuenta que los valores obtenidos para la reacción inversa son menos fiables que los obtenidos para la reacción directa debido a que provienen de ajustes realizados con los valores del parámetro C, ordenada en el origen de la ecuación 3.20. En concreto, para ambas reacciones, los relacionados con la vía **3** son los que presentan un mayor error, ya que provienen de la ordenada en el origen de los ajustes de los valores experimentales realizados con las ecuaciones 3.17 y 3.19. Lógicamente, cuanto más amplio sea el intervalo de concentraciones de protones con el que se haya trabajado, mayor será la calidad de estos ajustes. En los casos de las especies $cis\text{-}[\text{CoL}_{14}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, $cis\text{-}[\text{CrL}_{13}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ y $trans\text{-}[\text{CrL}_{15}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ las concentraciones de protones más bajas a las que se ha podido trabajar son las que aparecen en la tabla 3.4. Para valores de concentración de protones inferiores, el grado de avance de la reacción no es lo suficientemente importante como para permitir la determinación de valores de constantes de velocidad observadas de forma fiable. De igual forma, el límite superior de los valores de la concentración de protones con los que se ha trabajado en cada sistema se encuentra determinado por la concentración de protones aportada por el

reactivo ácido arsénico y por la calidad de las representaciones de los valores de la absorbancia frente al tiempo.

En los estudios de las reacciones de intercambio de oxígenos del ácido arsénico se propone en la bibliografía un mecanismo de reacción activado asociativamente, pasando de una estructura tetraédrica a un intermedio de reacción pentacoordinado⁴¹. Ello parece razonable teniendo en cuenta además el gran número de compuestos de arsénico(V) que presentan este número de coordinación⁹⁶. Este mismo mecanismo de sustitución es el propuesto en las reacciones de intercambio de oxígeno con el disolvente agua para las especies⁴¹⁻⁴³: IO_3^- , HSO_3^- y HSeO_3^- .

Compuestos de cobalto

En el caso de los compuestos de cobalto(III) y centrándonos en la reacción directa (vías **1**, **2** y **3** de la figura 3.13), cabe diferenciar dos tipos generales de comportamiento: el de las aminas lineales y el de las aminas macrocíclicas (Tabla 3.6). En todos los casos, excepto para el compuesto con el ligando *cis*-L₁₄, se observa que la vía **3** es la principal vía de reacción, pero mientras que para las aminas lineales se observa también la vía de catálisis ácida **1**, para las no lineales se observa la vía **2**. Aunque los valores para las constantes en el caso del compuesto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_3$ son mayores que para el resto, el centro de arsénico es relativamente poco sensible a los diferentes grupos (R)₅, especialmente en el caso de los ligandos macrocíclicos.

Para la reacción inversa (vías **-1**, **-2** y **-3** de la figura 3.13), en todos los casos se observan las vías **-1** y **-3**, no apreciándose en ningún caso la vía **-2** debido a las limitadas características de base de Lewis del ligando H_3O^+ respecto a un ligando rico electrónicamente, H_2AsO_4^- , ya enlazado al átomo de cobalto.

Los únicos valores de constantes que son factibles de determinar son los de k_{-3} . Se observa que el valor para el caso del compuesto pentaamminado es bastante mayor que el resto. La aproximación y el ataque de la molécula de agua entrante parece más difícil en los casos de mayor impedimento estérico, aunque es de destacar el hecho de

que no se observen grandes diferencias entre la especie con esqueleto inerte de metilamina y las especies con esqueletos inertes macrocíclicos.

Quizás el impedimento estérico estudiado se encuentra demasiado alejado como para que su efecto sea detectado con detalle. Hay que tener en cuenta que lo más probable es que el ataque de la molécula de agua al átomo de arsénico tenga lugar por el lado opuesto al que éste se encuentra enlazado al metal de transición. Es posible que un mayor o menor impedimento estérico afecte a la aproximación de la molécula de agua, pero una vez se esté produciendo el ataque con la orientación correcta resulta razonable la escasa discriminación entre los diferentes complejos.

Compuestos de cromo

En el caso de los compuestos de cromo(III), existen importantes diferencias respecto a los de cobalto(III) tanto por la formación de pares iónicos en el caso de las aminas lineales como por las diferencias en las vías de reacción observadas. Es más, en el caso del compuesto *trans*-[CrL₁₅(H₂O)](ClO₄)₃ se observa una situación de no equilibrio. Para este compuesto los valores de las k_{obs} son independientes de la acidez.

Respecto a las vías de reacción directa (vías **1**, **2** y **3** de la figura 3.13), se observa de forma importante la vía **2** en todos los casos y la vía **1** únicamente para los compuestos con aminas lineales. En ningún caso se observa la vía **3**.

Para la reacción inversa (vías **-1**, **-2** y **-3** de la figura 3.13), cada compuesto tiene un comportamiento diferente. Por ejemplo, la vía **-1** es la principal para R= NH₃, para R=NH₂CH₃ tiene menor importancia y no se observa para ninguno de los dos compuestos macrocíclicos. Este comportamiento tan diferenciado de todos los compuestos de cromo(III) no permite realizar generalización alguna.

Comparando los resultados obtenidos para los compuestos de cromo con los obtenidos en el estudio⁴⁴ de la especie [Cr(H₂O)₆]³⁺, se observa que la especie que más se asemeja es [Cr(NH₃)₅H₂O]³⁺. Se obtienen valores de un mismo orden de magnitud, aunque algo inferiores para esta última. El resto de los complejos estudiados presentan valores aún menores.

La obtención de valores experimentales para la relación K_{OS_2}/K_{a_1} en el caso de las aminas lineales se debe a la formación de pares iónicos. Este mismo comportamiento ya se había observado anteriormente⁴⁴ para la especie $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Debido a ello se pueden determinar las constantes de velocidad k_1 para las dos especies estudiadas ($[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$: $0,15 \pm 0,03 \text{ s}^{-1}$ y $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$: $0,05 \pm 0,01 \text{ s}^{-1}$).

Las constantes obtenidas no son muy distintas para los dos complejos. El efecto estérico, aunque existente, no resulta excesivamente importante. Hay que tener en cuenta que aunque el impedimento estérico del centro de cromo(III) puede dificultar la reacción de ida, el hecho de que el esqueleto inerte $(\text{R})_5$ se encuentre a una distancia de dos enlaces del centro de arsénico explica que no resulte un efecto decisivo.

En resumen, el orden de magnitud de las constantes de velocidad observadas indica que en todos los casos estudiados la sustitución se produce sobre el átomo de arsénico y no sobre el metal de transición. Los sistemas estudiados son difíciles de estudiar puesto que hay que considerar procesos de equilibrio y que existen varios factores que influyen de forma simultánea. Además, no es posible determinar los valores de los parámetros de activación de los procesos estudiados; ni siquiera resulta posible determinar todas las constantes de velocidad, sino el producto de éstas por constantes de formación de pares iónicos que enmascaran en parte sus valores reales y que dificultan su comprensión considerablemente. Analizando detenidamente los resultados obtenidos para los distintos compuestos, se observa un comportamiento bien diferenciado entre los compuestos de cobalto(III) y de cromo(III), indicando que la reacción es bastante sensible a las características del centro metálico del aquacomplejo. En general, las constantes para los compuestos análogos con distintos impedimentos estéricos son similares ya que los ligandos se encuentran alejados del centro de reacción (átomo de arsénico).

Conclusiones

Aunque el conjunto de constantes de velocidad y las vías de reacción son complejos, la sustitución se da sobre el As.)

Influencia de la protonación.

Diferencias en las vías de reacción según el metal de transición.

k-3 para los compuestos de cobalto relativamente similares entre si excepto para el compuesto con R=NH₃, que presenta un valor mayor. As asociativo, no importa mucho el impedimento estérico del ligando saliente y además este impedimento estérico relativo, es lejano.

Cr Las vías de reacción observadas son diferentes para los compuestos con aminas lineales y para los compuestos con ligandos macrocíclicos. Las vías de los primeros coinciden con las descritas para el Cr(H₂O)₆ en la bibliografía.

Cr lineal como Cr(H₂O)₆ Me distinto de NH₃ debido al impedimento estérico y menor que H₂O.

macrocíclico especies mayoritarias/ predominantes. sólo se observa k-3 para el cis-L13, trans-L15 Por qué no?????????????

k-2 NH₃ se separa más rápido que Me y macrocíclicos no, son más estables.

Los valores de las constantes obtenidos en las reacciones de ida son muy similares ($7,5 \cdot 10^{-1}$, $1,4 \cdot 10^{-1}$, $1,1 \cdot 10^{-1}$, $3,8 \cdot 10^{-1}$). Ello no se corresponde con un comportamiento de activación asociativa.

En el caso de los compuestos de cobalto(III), si el proceso de sustitución sobre el átomo de arsénico es asociativo, la reacción de anionización (ida), que comporta el ataque del complejo sobre el átomo de arsénico (ver figura 4.1), ha de ser más sensible al impedimento estérico del "ligando entrante" (de hecho el complejo metálico) que la reacción inversa (acuatación).

En la reacción inversa (Figura 4.2), el arsénico asociativo ha de ser más sensible al ligando entrante (agua o agua protonada, que no varía) que al ligando saliente, que

es el factor que se varía, y por lo tanto es de esperar que no se observen grandes diferencias.

En los caminos de ida las diferencias entre los valores de los distintos compuestos son poco importantes. Aunque hay un cambio importante del impedimento estérico, los valores son bastante similares. Si suponemos que el mecanismo es de activación asociativa, tal como indica la bibliografía, el aumento del impedimento estérico del esqueleto inerte debería disminuir la velocidad de reacción pero sin embargo se observan valores muy similares, lo que lleva a descartar esta posibilidad.

En los caminos de vuelta, las diferencias que se observan para los distintos compuestos en los valores de k_{-1}/K_{a_3} y k_{-3} se podrían deber a dos efectos: el estérico y el electrónico.

Respecto a los valores de k_{-3} , el principal efecto que se observa es el electrónico dado que pese a las diferencias estéricas existentes entre los diferentes macrociclos e incluso la metilamina, sus valores son muy similares. El distinto comportamiento para el ligando NH_3 se interpreta en función de su menor basicidad ($\text{p}K_{a(\text{NH}_4^+)} = 9,3$; $\text{p}K_{a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)} = 11$; $\text{p}K_{a_1(\text{L}_{15}^+)} = 11$). Tanto los ligandos metilamina como los macrociclos tienen un mayor efecto dador de densidad electrónica que el amoníaco. Esa mayor densidad electrónica se traduce en una mayor fortaleza del enlace entre el átomo de oxígeno ligado al metal y el átomo de arsénico, lo cual dificulta su ruptura. En el caso de la vía **-1**, de nuevo el principal efecto es el electrónico: la diferente basicidad de los complejos se traduce en distintos valores para la constante K_{a_3} .

Además, el menor impedimento estérico de esta especie permite una aproximación más sencilla de las moléculas de agua del disolvente (el agua es el ligando entrante) y se produce una cierta relajación del enlace entre el átomo de arsénico y el de oxígeno enlazado al metal, lo cual favorece su ruptura.

Un análisis global de todos los resultados obtenidos tanto para los compuestos de cobalto como para los compuestos de cromo parece indicar que el mecanismo de las

reacciones estudiadas es de intercambio (I). La reacción no resulta especialmente sensible al impedimento estérico ni en la reacción de ida (como correspondería a un mecanismo activado asociativamente), ni en la reacción de vuelta (como debe ocurrir para un mecanismo activado disociativamente). Es posible que la ruptura del viejo enlace y la formación del nuevo enlace sean procesos prácticamente simultáneos de forma que ninguno de ellos sea más determinante que el otro en la velocidad de reacción. Las diferencias entre los compuestos pentaamminados respecto a los del resto de las series se interpretan en función de efectos estereoelectrónicos.

((Si se supone que el intermedio $\{ML_5\}$ en un proceso disociativo se encuentra próximo en estructura al estado de transición, el volumen de activación se puede considerar como:

$$\Delta V^\ddagger = \bar{V}^o(\{ML_5\}) + \bar{V}^o(Y) - \bar{V}^o(\{ML_5Y\})$$

$$\Delta V^\ddagger = V(\{ML_5\}) - V(\{ML_5Y\}) + V(Y)$$

ΔV^\ddagger y el volumen molar del ligando saliente se pueden por lo tanto relacionar de la siguiente forma:

- Si se representa ΔV^\ddagger frente a $V(Y)$ debería obtenerse una recta cuya ordenada en el origen sea V_b
- El ligando se representa como un cono con una componente volúmica V_b que sobresale de la esfera de volumen V_s definida por los ligandos no reaccionantes.

En ese caso $V(\{ML_5Y\}) = V_s + V_b$

a) implica que $V^o(\{ML_5Y\})$ es independiente de $V^o(Y)$ mientras que

b) implica que $V(\{ML_5Y\})$ variación Y

El modelo anterior es demasiado sencillo. Con modelos moleculares puede verse que en los casos estudiados en este trabajo:

Fórmula

Se pueden tomar los datos de muchos compuestos con Y neutro y se ajustan a una línea recta.

Los datos de compuestos con Y aniónico se ajustan entre sí a una línea recta de ordenada en el origen diferente de la primera debido a efectos de electrostricción pero con una pendiente igual.

Si V_s aumenta, V_a también aumenta.

$M(R)_5Y^{3+}$ son más asociativos que los $M(R)_5Y^{2+}$

$Cr(III)$ y $Co(III)$ se acuatizan mediante mecanismos similares.

Hay una pequeña variación en el ΔV^\ddagger que enfatiza que estos valores no son tan “firmes como podría parecer”.

tendencia contraria ligando cloro. Parece ser que ambas tendencias se compensan parcialmente quizás se hace incluso menos disociativo de lo que cabría esperar si se tuviese en cuenta únicamente el efecto estérico y no el electrónico.))))

93 M. Ferrer, G. González, M. Martínez, *Inorg. Chim. Acta.*, 1991, **188**, 211.

94 N. Niwa, M. Fushimi, M. Iida, Y. Horie, S. Yamabe, A. Okumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1989, **62**, 2240.

95 A. K. Tulebaev, D. D. Akbasova, *Izv. Nats. Akad. Nauk Resp. Kaz., Ser. Khim.*, 1995, 19.

96 R. Bohra, H. W. Roesky, *Adv. Inorg. Chem.*, 1984, **28**, 203.

CAPÍTULO V
CONCLUSIONES

- 1.- Se han sintetizado y caracterizado cuarenta y tres compuestos, once de los cuales son complejos de coordinación de cobalto, cromo y rodio que se han obtenido por primera vez.
- 2.- De los once nuevos compuestos, ocho corresponden a complejos de cromo(III) y de rodio(III) con esqueleto lineal y ligandos neutros; no se ha logrado obtener compuestos de cobalto(III) con esqueleto macrocíclico y ligandos neutros de fórmula general $[\text{CoL}_5\text{L}]\text{X}_3$ (L = ligando neutro y X = contraanión) con las vías de síntesis utilizadas.
- 3.- Se han estudiado las reacciones de acuatización de trece compuestos de fórmula $[\text{M}(\text{R})_5\text{L}]\text{X}_3$, siendo M = Co(III), Cr(III), Rh(III), con ligandos neutros bajo diferentes condiciones de acidez, temperatura y presión: la acidez no afecta a la velocidad de reacción y la presión ejerce un efecto de aceleración o desaceleración, dependiendo del centro metálico del complejo.
- 4.- Se han calculado los parámetros de activación térmica (ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger) para el proceso de acuatización espontánea de los compuestos estudiados a partir de las constantes de velocidad determinadas a diferentes temperaturas y a presión atmosférica.
- 5.- Se han calculado los volúmenes de activación (ΔV^\ddagger) de los procesos de acuatización espontánea a partir de las constantes de velocidad determinadas a diferentes presiones y a temperatura constante.
- 6.- De los datos de los volúmenes de activación se deducen las siguientes asignaciones de mecanismos: I_d para los compuestos de cobalto(III), I_a para los compuestos de cromo(III) e I para los compuestos de rodio(III).
- 7.- Las variaciones del volumen de activación (ΔV^\ddagger) indican que un aumento del impedimento estérico del esqueleto inerte en las especies estudiadas comporta un

desplazamiento hacia mecanismos activados más disociativamente, tal y como era de esperar.

- 8.-** A partir de los valores de las constantes de velocidad para la serie de experimentos en los que se modifica la naturaleza del ligando saliente no se obtiene ninguna información referente al mecanismo de la reacción debido a que los diferentes ligandos utilizados son muy similares entre sí.
- 9.-** A partir de los valores de las constantes de velocidad para la serie de experimentos de congestión estérica se confirman los mecanismos deducidos a partir de los datos de los volúmenes de activación.
- 10.-** Se ha estudiado la reacción del ácido arsénico con nueve aquacomplejos distintos de cobalto y cromo $[M(R)_5H_2O]X_3$ bajo diferentes concentraciones de ácido arsénico y de protones. Los procesos de sustitución tienen lugar sobre el átomo de arsénico y no sobre el metal de transición de los aquacomplejos debido a que las velocidades de reacción observadas son muy elevadas.
- 11.-** Cuando los compuestos de cobalto(III) reaccionan con ácido arsénico no se observa formación de pares iónicos; mientras que con los compuestos de cromo(III) se detectan únicamente en los casos con menor impedimento estérico.
- 12.-** El impedimento estérico (R_5) tiene una importancia relativa debido a su distancia respecto al centro de reacción (átomo de arsénico).

CAPÍTULO VI
BIBLIOGRAFÍA

- 1 a) T. W. Swaddle, *Coord. Chem. Rev.*, 1974, **14**, 217.
b) J. O. Edwards, F. Monacelli, G. Ortaggi, *Inorg. Chim. Acta*, 1974, **11**, 47.
c) T. W. Swaddle, *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.*, 1983, **2**, 95.
d) L. Mönsted, O. Mönsted, *Coord. Chem. Rev.*, 1989, **94**, 109.
e) R. van Eldik, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **182**, 373.
f) B. J. Coe, S. J. Glenwright, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **203**, 5.
- 2 I. N. Levine, *Fisicoquímica*, Ed. Mc Graw Hill, Sta Fé de Bogotá, 1988.
- 3 E. L. King, *Cómo ocurren las reacciones químicas*, Ed. Reverté, Barcelona, 1969.
- 4 F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, 4ª Edic., Ed. Limusa, México D. F., 1990.
- 5 R. van Eldik, C. Dücker-Benfer, F. Thaler, *Adv. Inorg. Chem.*, 2000, **49**, 1.
- 6 a) T. Asano, W. J. le Noble, *J. Chem. Rev.*, 1978, **78**, 407.
b) R. van Eldik, T. Asano, W. J. le Noble, *J. Chem. Rev.*, 1989, **89**, 549.
c) A. Drljaca, C. D. Hubbard, R. van Eldik, T. Asano, M. V. Basilevski, W. J. le Noble, *J. Chem. Rev.*, 1998, **98**, 2167.
d) G. Stochel, R. van Eldik, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **187**, 329.
- 7 R. B. Jordan, *Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems*, Oxford University Press., New York, 1991.
- 8 J. E. House, *Principles of chemical kinetics*, WCB Publishers, Dubuque, 1997.
- 9 C. F. Bernasconi, *Investigation of rates and mechanisms of reactions, Techniques of chemistry Vol VI*, John Wiley and Sons, New York, 1986.
- 10 L. Helm, A. E. Merbach, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **187**, 151.
- 11 a) J. P. Hunt, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 2642.
b) D. R. Stranks, T. W. Swaddle, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2783.
c) T. W. Swaddle, D. R. Stranks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 8357.
d) F. C. Xu, H. R. Krouse, T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 267.
e) G. González, B. Moullet, M. Martínez, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 2330.

- 12** G. A. Lawrance *Inorg. Chim. Acta*, 1981, **54**, L225.
- 13** a) G. A. Lawrance, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 3687.
b) N. E. Dixon, G. Jackson, M. J. Lancaster, G. A. Lawrance, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 470.
- 14** N. J. Curtis, G. A. Lawrance, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 1033.
- 15** a) G. A. Lawrance, R. van Eldik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 1105.
b) N. J. Curtis, G. A. Lawrance, R. van Eldik, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 329.
- 16** a) M. Parris, *J. Chem. Soc. A*, 1967, 583.
b) M. Parris, W. J. Wallace, *Can. J. Chem.*, 1969, **47**, 2257.
c) R. Mitzner, P. Blankenburg, W. Depkat, *Z. Phys. Chem.*, 1970, **245**, 260.
d) T. W. Swaddle, *Can. J. Chem.*, 1977, **55**, 3166.
- 17** a) M. B. Davies, *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **152**, 1.
b) M. B. Davies, *Coord. Chem. Rev.*, 1997, **164**, 27.
c) M. B. Davies, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **169**, 237.
- 18** M. C. Ghosh, P. Bhattacharya, P. Banerjee, *Coord. Chem. Rev.*, 1988, **91**, 1.
- 19** a) W. G. Jackson, C. N. Hookey, M. L. Randall, P. Comba, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 2473.
b) W. G. Jackson, B. C. Mc Gregor, S. S. Jurisson, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 1286.
c) W. G. Jackson, B. C. Mc Gregor, S. S. Jurisson, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 4677.
d) F. P. Rotzinger, J. Weber, C. Daril, *Helv. Chim. Acta*, 1991, **74**, 1247.
e) C. Dücker-Benfer, M. S. A. Hamza, C. Eckhardt, R. van Eldik, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, 1563.
- 20** a) D. K. Geiger, *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **152**, 359.
b) D. K. Geiger, *Coord. Chem. Rev.*, 1997, **164**, 261.
c) D. K. Geiger, *Coord. Chem. Rev.*, 1998, **172**, 157.
- 21** a) T. W. Swaddle, *Comm. Inorg. Chem.*, 1991, **12**, 237.
b) P. A. Lay, *Coord. Chem. Rev.*, 1991, **110**, 213.

- 22** a) G. Guastalla, T. W. Swaddle, *Can. J. Chem.*, 1973, **51**, 821.
b) D. A. Palmer, H. Kelm, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 3139.
c) G. A. Lawrance, K. Schneider, R. van Eldik, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3922.
d) L. Mönsted, *Acta Chem. Scand.*, 1978, **A32**, 377.
- 23** a) T. Ramasami, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 2885.
b) P. A. Lay, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 2144.
c) P. Guardado, G. A. Lawrance, R. van Eldik, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 976.
d) D. C. Gaswick, S. M. Malinak, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 175.
- 24** A. D. Hugi, L. Helm, A. E. Merbach, *Helv. Chim. Acta*, 1985, **68**, 508.
- 25** a) C. E. Housecroft, *Coord. Chem. Rev.*, 1995, **146**, 235.
b) C. E. Housecroft, *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **152**, 107.
c) M. J. Hannon, *Coord. Chem. Rev.*, 1997, **169**, 477.
- 26** a) D. A. Palmer, *Austr. J. Chem.*, 1979, **32**, 2589.
b) M. Martínez, M. Ferrer, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 92.
- 27** a) G. Laurency, L. Rapaport, D. Zbinden, A. E. Merbach, *Magn. Reson. Chem.*, 1991, **29**, 45.
b) N. Aebischer, G. Laurency, A. Ludi, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 2810.
- 28** T. L. Brown, K. J. Lee, *Coord. Chem. Rev.*, 1993, **128**, 89.
- 29** G. González, *Tesi doctoral*, Universitat de Barcelona, 1991
- 30** a) L. F. Lindoy, *The chemistry of macrocyclic ligand complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1989.
b) R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 1721.
c) M. Ciampolini, N. Nardi, B. Vanticoli, M. Micheloni, *Coord. Chem. Rev.*, 1992, **120**, 223.
d) R. D. Hancock, H. Maumela, A. S. de Sousa, *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **148**, 315.

- 31 a) P. V. Bernhardt, P. C. Sharpe, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 2020.
b) P. V. Bernhardt, P. C. Sharpe, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 4123.
c) P. V. Bernhardt, G. A. Lawrance, S. Luther, M. Maeder, M. Rossignoli, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **306**, 1.
- 32 J. Costamagna, G. Ferraudi, B. Matsuhiro, J. Canales, M. Villagrán, M. J. Aguirre, J. Vargas, M. Campos-Vallette, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **196**, 125.
- 33 M. L. Tobe, J. Burgess, *Inorganic Reaction Mechanisms*, Longman Inc., New York, 1999.
- 34 a) R. K. Murmann, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 4886.
b) T. A. Beech, S. F. Lincoln, *Chem. Comm.*, 1970, 1568.
- 35 T. A. Beech, S. F. Lincoln, *Aust. J. Chem.*, 1971, **24**, 1065.
- 36 R. G. Pearson, P. M. Henry, J. G. Bergmann, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 5920.
- 37 a) R. A. Dwek, Z. Luz, S. Peller, M. Shporer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 77.
b) T. A. Beech, N. C. Lawrance, S. F. Lincoln, *Aust. J. Chem.*, 1973, **26**, 1877.
c) H. von Felten, H. Gamsjäger, P. Baertschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 1683.
d) R. van Eldik, J. von Jouanne, H. Kelm, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 2818.
e) M. R. Grace, P. A. Tregloan, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 4524.
- 38 A. A. Holder, T. P. Dasgupta, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 1996, 2637.
- 39 R. K. Wharton, R. S. Taylor, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, 1975, **14**, 33.
- 40 E. E. Mercer, J. A. Hormuth, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, **31**, 2145.
- 41 a) A. Okumura, N. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1973, **46**, 2937.
b) A. Okumura, N. Yamamoto, N. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1973, **46**, 3633.
c) A. Okumura, Y. Matsumiya, K. Yamamoto, T. Ueno, M. Suzuki, S. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, **68**, 1839.
- 42 a) J. Halpern, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 375.

- b) T. C. Hoering, R. C. Bulter, H. O. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 4829.
- c) M. Anabar, S. Guttman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 781.
- d) H. Gamsjäger, R. K. Murmann, *Advances in Inorganic and Bioinorganic Mechanisms*, 1983, **2**, 317.
- e) M. R. Grace, P. A. Treoglan, *Inorg. Chem.*, 1992, **38**, 4524.
- 43** C. Arnau, M. Ferrer, M. Martínez, A. Sánchez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 1839.
- 44** M. Ferrer, M. Martínez, M. A. Pitarque, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 1629.
- 45** *Hazards in the Chemical Laboratory*, 3rd edn, Ed. L. Bretherick, London, 1981.
- 46** G. González, M. Martínez, E. Rodríguez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 891.
- 47** a) W. W. Huang, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 100.
- b) I. E. Fernández, A. Ben Altabef, E. L. Varetti, *Vibrational Spectroscopy*, 1995, **9**, 287.
- 48** N. Al-Shatti, T. Ramasami, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 74.
- 49** a) G. Kaufmann, J. F. Leroy, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1967, 402.
- b) R. W. Hay, F. M. McLaren, *Transition Met. Chem.*, 1998, **23**, 143.
- 50** C. R. P. Mac-Coll, L. Beyer, *Inorg. Chem.*, 1973, **12**, 7.
- 51** a) R. B. Jordan, A. M. Sargeson, H. Taube, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 1091.
- b) K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd edn., John Wiley and Sons, New York, 1978.
- 52** A. Erxleben, Y. Mutikainen, B. Lippert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1994, 3699.
- 53** G. González, M. Martínez, E. Rodríguez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2000, 1333.
- 54** O. Cortisor, W. Linert, *Rev. Inorg. Chem.*, 2000, **20**, 63.
- 55** G. A. Lawrance, M. Maeder, E. N. Wilkes, *Rev. Inorg. Chem.*, 1993, **13**, 199.
- 56** P. Comba, N. F. Curtis, G. A. Lawrance, M. A. O'Leary, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, 497.

- 57 G. A. Lawrance, M. Rossignoli, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1987, **40**, 1441.
- 58 G. A. Lawrance, M. A. O'Leary, B. W. Skelton, F.-H. Woon, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1988, **41**, 1533.
- 59 G. A. Lawrance, M. A. O'Leary, *Polyhedron*, 1987, **6**, 1291.
- 60 F. Basolo, R. K. Murmann, *Inorg. Synt.*, 1953, **4**, 171.
- 61 G. S. Schlessinger, *Inorganic Laboratory Preparations*, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 1962.
- 62 a) A. C. Rutemberg, J. Taube, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 825.
b) E. S. Gould, J. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, **86**, 1318.
- 63 N. E. Dixon, G. A. Lawrance, P. A. Lay, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 2940.
- 64 G. A. Lawrance, T. M. Manning, W. C. Patalinghug, M. Martínez, M. A. O'Leary, M. Maeder, A. H. White, B. W. Skelton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 1635.
- 65 M. A. Pitarque, *Tesis doctoral*, Universitat de Barcelona, 1996.
- 66 T. W. Hambley, G. A. Lawrance, M. Martínez, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 1643.
- 67 M. A. Pitarque, Comunicació personal.
- 68 a) M. Linhard, M. Weigel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1959, **302**, 299.
b) D. W. Hoppenjans, J. B. Hunt, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 505.
- 69 A. Creix, M. Ferrer, *Inorg. Chim. Acta*, 1982, **59**, 177.
- 70 a) G. Schlessinger, *Inorg. Synth.*, 1960, **6**, 138.
b) A. Rogers, P. J. Staples, *J. Chem. Soc.*, 1965, 6834.
- 71 G. González, *Tesi de llicenciatura*, Universitat de Barcelona, 1987.
- 72 G. A. Lawrance, M. Martínez, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 823.

- 73 A. W. Addison, K. Dawson, R. D. Guillard, B. T. Heaton, H. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 589.
- 74 N. E. Dixon, G. A. Lawrance, P. A. Lay, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 846.
- 75 a) G. Brauer, *Química Inorgánica Preparativa*, Ed. Reverté, 1958.
b) H. Guérin, *Bull. Soc. Chim. France Mém.*, 1955, **22**, 1536.
- 76 I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Mechan, S. Bruckenstein, *Análisis químico cuantitativo*, 6ª edición, Ed. Nidar, Buenos Aires, 1979.
- 77 G. H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R. C. Denney, *Vogel's Textbook of quantitative chemical analysis*, 5th edn., Gran Bretaña, 1989.
- 78 T. Ramasami, *Ph. D. Thesis*, University of Leeds, 1976.
- 79 G. A. Lawrance, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 323.
- 80 F. Benzo, P. V. Bernhardt, G. González, M. Martínez, B. Sienra, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 3973.
- 81 G. W. Haupt, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 1952, **48**, 414.
- 82 R. van Eldik, *Inorganic High Pressure Chemistry*, Chap. 1, Elsevier, Amsterdam, 1986.
- 83 K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, 3rd edn., Harper Collins Publishers, New York, 1987.
- 84 F. Bermejo, M. P. Bermejo, A. Bermejo, *Química Analítica, General, Cuantitativa e Instrumental*, 7ª edición, Ed. Paraninfo, Madrid, 1991.
- 85 R. C. Denney, R. Sinclair, *Visible and ultraviolet spectroscopy. Analytical Chemistry by open learning*, John Wiley and Sons, London, 1987.
- 86 M. Spitzer, F. Gartig, R. van Eldik, *Rev. Sci. Instrum.*, 1988, **59**, 2092.
- 87 W. J. Le Noble, R. Schlott, *Rev. Sci. Instrum.*, 1976, **47**, 770.
- 88 D. W. Marquardt, *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 1963, **11**, 2.
- 89 R. G. Wilkins, *Kinetics and mechanisms of reactions of transition metal complexes*, 2nd edn., VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1991.

- 90** G. A. Lawrance, D. R. Stranks, *Acc. Chem. Res.*, 1979, **11**, 403.
- 91** M. A. Pitarque, *Tesis de licenciatura*, Universitat de Barcelona, 1989.
- 92** E. Thilo, *Adv. Inorg. Chem.*, 1962, **4**, 1.
- 93** M. Ferrer, G. González, M. Martínez, *Inorg. Chim. Acta.*, 1991, **188**, 211.
- 94** N. Niwa, M. Fushimi, M. Iida, Y. Horie, S. Yamabe, A. Okumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1989, **62**, 2240.
- 95** A. K. Tulebaev, D. D. Akbasova, *Izv. Nats. Akad. Nauk Resp. Kaz., Ser. Khim.*, 1995, 19.
- 96** R. Bohra, H. W. Roesky, *Adv. Inorg. Chem.*, 1984, **28**, 203.

CAPÍTULO VII
APÉNDICES

VII.1. ESPECTROS INFRARROJOS DE COMPUESTOS SINTETIZADOS POR PRIMERA VEZ

Figura 7.1: Espectro infrarrojo del compuesto $[Cr(NH_2CH_3)_5DMAC](CF_3SO_3)_3 \cdot H_2O$.

Figura 7.2: Espectro infrarrojo del compuesto $[Cr(NH_2CH_3)_5DMF](CF_3SO_3)_3$.

Figura 7.3: Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{DMSO}](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Figura 7.4: Espectro infrarrojo del compuesto $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5(\text{NCCH}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Figura 7.5: Espectro infrarrojo del compuesto $[Rh(NH_3)_5DMF](CF_3SO_3)_3 \cdot \frac{1}{2}DMF$.

Figura 7.6: Espectro infrarrojo del compuesto $[Rh(NH_3)_5DMSO](CF_3SO_3)_3 \cdot H_2O$.

Figura 7.7: Espectro infrarrojo del compuesto $[Rh(NH_2CH_3)_5DMF](CF_3SO_3)_3$.

Figura 7.8: Espectro infrarrojo del compuesto $[Rh(NH_2CH_3)_5DMSO](CF_3SO_3)_3$.

VII.2. SELECCIÓN DE ESPECTROS INICIALES Y FINALES UTILIZADOS PARA DETERMINAR LA LONGITUD DE ONDA DE TRABAJO

Absorbancia

λ (nm)

Figura 7.9: Espectros de las especies $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{DMAC}]^{3+}$ y $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$.

Absorbancia

λ (nm)

Figura 7.10: Espectros de las especies $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{DMSO}]^{3+}$ y $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$.

Absorbancia

λ (nm)

Figura 7.11: Espectros de las especies $\text{trans-}[\text{CoL}_{15}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ y $\text{trans-}[\text{CoL}_{15}(\text{H}_2\text{AsO}_4)]^{2+}$.

Absorbancia

λ (nm)

Figura 7.12: Espectros de las especies $\text{cis-}[\text{CoL}_{14}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ y $\text{cis-}[\text{CoL}_{14}(\text{H}_2\text{AsO}_4)]^{2+}$.

Absorbancia

λ (nm)

Figura 7.13: Espectros de las especies $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ y $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{AsO}_4)]^{2+}$.

Absorbancia

λ (nm)

Figura 7.14: Espectros de las especies $\text{trans-}[\text{CrL}_{15}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ y $\text{trans-}[\text{CrL}_{15}(\text{H}_2\text{AsO}_4)]^{2+}$.

VII.3. SELECCIÓN DE SUPERPOSICIÓN DE ESPECTROS

Absorbancia

λ (nm)

Figura 7.15: Superposición de espectros para la reacción de acuatización de la especie $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{DMSO}]^{3+}$ ($[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{DMSO}]^{3+} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0,5 \text{ M}$ (HClO_4), $I = 1,0 \text{ M}$, $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$).

Absorbancia

λ (nm)

Figura 7.16: Superposición de espectros para la reacción de acuatización de la especie $[\text{Rh}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{DMSO}]^{3+}$ ($[\text{Rh}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_5\text{DMSO}]^{3+} = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ M}$ (HClO_4), $I = 1,0 \text{ M}$, $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$).

Absorbancia

λ (nm)

Figura 7.17: Superposición de espectros para la reacción de la especie $[\text{CrL}_{15}(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ con ácido arsénico ($[\text{H}^+] = 0,2 \text{ M}$ (HClO_4), $[\text{As}]_T = 0,35 \text{ M}$, $I = 1,0 \text{ M}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).