

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

“SINTESIS Y CARACTERIZACION DE COMPLEJOS SOLIDOS DEL ACIDO NITRILOT RIPROPIONICO (NTP) CON CATIONES DIVALENTES DE TRANSICION”

M.T. Fernández Martínez, F.J. Sánchez Santos, S. González García y J. Niclós Gutiérrez

RESUMEN

Se preparan e identifican por primera vez complejos de NTP con Co(II), Ni(II) y Cu(II). Se estudian mediante técnicas potenciométricas, espectroscopía IR, análisis termogravimétrico y susceptibilidad magnética. Se determinan asimismo, las constantes de disociación ácida de los complejos. Sobre esta base se propone una estructura para los mismos.

SUMMARY

It has been isolated and identified by first-time, the Co(II), Ni(II) and Cu(II), NTP complex. These were studied by potentiometric titrations, IR spectroscopy, thermal analysis and magnetic measures. Also, it has been calculated acidity constants for the complexing species in aqueous solution. According with the above dates it has been proposed a spacial structure for these species.

INTRODUCCION

Con anterioridad se ha efectuado el estudio del ácido nitrilotripropiónico, su clorhidrato y su sal dilítica, informando sobre su ordenamiento estruc-

tural en estado sólido (1), se han calculado sus constantes de disociación (2), su capacidad complejante en disolución frente a iones alcalinotérreos y de la primera serie de transición (3) y se han determinado las magnitudes termodinámicas que acompañan al proceso de formación de quelatos (4).

En este trabajo se efectúa el aislamiento y estudio de complejos sólidos de cationes divalentes de transición y NTP.

PARTE EXPERIMENTAL

Los hidrogenitripropionatos de Co(II), Ni(II) y Cu(II) se prepararon por reacción en caliente de una disolución de ácido NTP en 100 ml. de agua con la cantidad estequiométrica (1:1) de hidróxido metálico hidratado recién precipitado. La disolución resultante se calentó sin ebullición durante unos minutos y se concentró en rotavapor a unos 20 ml. A continuación se añaden 30 ml. de etanol (95%) de forma que no se produzca la mezcla de las fases acuosa y alcohólica. Al cabo de algunas horas se obtienen cristales poliédricos de gran tamaño de color rosa y verde para los complejos de cobalto y níquel, respectivamente, y un sólido azul de aspecto cristalino para el quelato de cobre.

Los complejos para su estudio se han manejado en dos situaciones diferentes: a) en atmósfera saturada de vapor de agua y b) secados a alto vacío sobre P_4O_{10} . En esta situación los sólidos, aún conservando la estructura poliédrica exterior, dejan de ser cristales, adquiriendo el complejo de cobalto color púrpura y el de níquel verde pálido.

Análisis de los complejos.

El contenido en catión metálico se halló, por valoración con AEDT y los pesos moleculares se determinaron a partir de valoraciones potenciométricas. Técnicas instrumentales.

Las valoraciones potenciométricas a $25^{\circ}C$ y $\mu = 0.1$ (KNO_3) se realizaron en un equipo Radiometer RTS 622 frente a KOH 0,104M.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrómetro IR Beckman 4260, utilizando comprimidos de KBr.

El estudio termogravimétrico se hizo en un sistema Rigaku (serie Termoflex).

Las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron en una balanza de Gouy, de la firma Newport Instruments, Ltd.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

El contenido en catión metálico y el consumo de álcali en el punto de equivalencia de las valoraciones potenciométricas, así como los pesos molecu-

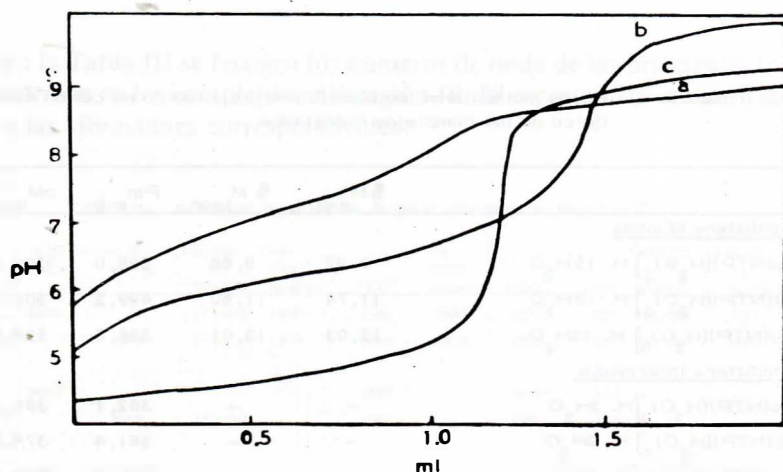


Figura 1.- Valoraciones potenciométricas de los sólidos de: a) Co(I) efectuadas en atmósfera inerte a 25°C y $\mu = 0,1$ (KNO₃).

lares que de ellas se deducen, se indican a continuación en la Tabla I. Y en la figura 1 se muestran las valoraciones potenciométricas de los monohidrogenocomplejos en atmósfera húmeda.

Como puede observarse en la figura 1 todas las curvas presentan un salto correspondiente a la valoración de un protón por mol de complejo. El hábito de la curva de valoración del complejo de cobre para valores de la relación mEq base/mmol ácido, g , hasta los valores próximos $g = 1$ muestra un acusado efecto tampón como corresponde a un ácido moderadamente fuerte. A medida que disminuye la fuerza ácida de los hidrogenocomplejos este efecto tampón disminuye, siendo muy pequeño para el complejo de cobalto.

Del estudio de las curvas se deducen los pesos moleculares que se indican para cada caso en la Tabla I, en buena concordancia a la fórmula propuesta.

A partir del equilibrio de disociación de los monohidrogenocomplejos y teniendo en cuenta la concentración total de ligando, C_s , y la electroneutralidad de las disoluciones, se llega, para cada punto de las curvas de valoración, definido por g , al valor de la constante de disociación ácida, K , dado por la expresión:

$$K = \frac{[H^+]\{[H^+] - [OH^-] + aC_s\}}{C_s - \{[H^+] - [OH^-] + aC_s\}}$$

En la Tabla II se recogen los resultados de este cálculo, expresado como pK , para distintos puntos de las valoraciones potenciométricas, así como el valor medio obtenido para cada complejo.

TABLA I. - Pesos moleculares de los sólidos y contenido en catión metálico de los complejos hidratados

	% M _{exp.}	% M _{teor.}	Pm _{exp.}	pM _{teor.}
<u>Atmósfera húmeda</u>				
[Co(NTP)(H ₂ O) ₂] H. 15 H ₂ O	9,97	9,88	598,0	596,39
[Ni(NTP)(H ₂ O) ₂] H. 10 H ₂ O	11,74	11,60	499,2	506,09
[Cu(NTP)(H ₂ O) ₀] H. 15 H ₂ O	12,03	12,01	526,5	528,94
<u>Atmósfera intermedia</u>				
[Co(NTP)(H ₂ O) ₂] H. 3 H ₂ O	-	-	382,1	380,21
[Ni(NTP)(H ₂ O) ₂] H. 2 H ₂ O	-	-	381,4	379,98
[Cu(NTP)(H ₂ O) ₀] H. 3 H ₂ O	-	-	369,3	366,80
<u>Atmósfera seca</u>				
[Co(NTP) (H ₂ O) ₂] H	-	-	328,3	326,17
[Ni(NTP) (H ₂ O) ₂] H	-	-	322,9	325,94
[Co(NTP) (H ₂ O) ₀] H	-	-	315,0	312,76

TABLA II . Valores de pK_a, calculados a partir de valoraciones potenciométricas, realizadas a 25°C y μ=0,1 M (KNO₃).

Co(HA). nH ₂ O		Ni (HA). nH ₂ O		Cu(HA). nH ₂ O	
pH	pK	pH	pK	pH	pK
6,28	7,28	5,78	6,58	4,21	5,13
6,60	7,25	5,98	6,57	4,26	4,87
6,82	7,25	6,12	6,55	4,30	4,69
7,02	7,26	6,23	6,52	4,34	4,55
7,20	7,28	6,35	6,51	4,40	4,45
7,38	7,30	6,48	6,52	4,44	4,33
7,50	7,27	6,62	6,55	4,51	4,23
7,72	7,29	6,76	6,57	4,60	4,13
7,92	7,27	6,90	6,58	4,74	4,03

pKmedio 7,27

6,55

4,52

En la Tabla III se recogen los números de onda de las principales bandas de absorción de los complejos en la región IR del espectro, así como su asignación a las vibraciones correspondientes.

TABLA III. - Asignación de las bandas de mayor interés en los espectros IR

Complejo	H ₂ O hidrat.	H ₂ O coord.	ν (C=O) del COOH	ν_{as} COO ⁻ puente	ν_{as} COO ⁻	ν_s COO ⁻ puente	ν_s COO ⁻	C-N	ν (H ₂ O) coord.	ν Cu-O ↓ Cu-N	δ (N-M-O)
Cu(HA). 4H ₂ O	3400		1710(h)	1620	1580	1420	1370	1120	890, 860	430	265, 250
Cu(HA). H ₂ O		3300	1700	1600	1560	1410	1370	1100	880, 850	420	
Co(HA). 5H ₂ O	3400				1570		1410	1180			
Co(HA). 2H ₂ O		3000	1700(h)		1570		1390	1170			
Ni(HA). 4H ₂ O	3400		1700(h)		1580		1405	1120			
Ni(HA). 2H ₂ O		3000	1700(h)		1560		1385	1120			

El agua de hidratación presenta una amplia banda de absorción entre 3.550-3.200 cm^{-1} (5), debida a las vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica del OH. De acuerdo con esto se puede asignar la amplia banda de absorción, simétrica respecto a 3.400 cm^{-1} , que aparece en los complejos de cobre hidratados a dicha vibración.

En el espectro del producto desecado aparece una banda menos intensa y desplazada a 3.300 cm^{-1} que debe corresponder a vibraciones de agua coordinada (5).

Las bandas que aparecen en la región de 1.700-1.400 cm^{-1} son importantes en orden a establecer la coordinación de los grupos ácidos de los ligandos. Según NAKAMOTO (6) cuando un grupo carboxilato actúa como ligando monodentado la frecuencia ν (C=O) es más alta que la ν_{as} (CO₂⁻) del grupo carboxilato en el ligando y la ν (C-O) es más baja que la ν (CO₂⁻) siendo, por tanto Δ (CO) mayor en un ligando monodentado que en el ligando libre. De otra parte, si el grupo carboxilato actúa como ligando bidentado, o estableciendo un puente entre dos cationes, es menor o permanece igual que en el grupo carboxilato libre, respectivamente. Estas absorciones aparecen en el complejo secado a vacío a 1.600, 1.410, 1.560 y 1.370 cm^{-1} respectivamente.

De acuerdo con esto parece lógico asignar las absorciones a 1.620 y 1.420 cm^{-1} a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de grupos carboxilato bidentado puente, respectivamente, y las de 1.580 y 1.370 cm^{-1} a las mismas vibraciones para los grupos carboxilato monodentados, lo que lleva a valores de Δ (CO), ν_{as} (CO₂⁻) - ν (CO₂⁻), del orden de 100 cm^{-1} análogos a los encontrados en el espectro del ligando para los grupos carboxilato libres. De otra parte, esta diferencia indica una naturaleza iónica para el enlace M-O, como es de esperar para los complejos de un ligando de campo débil como el ácido nitrilotripropiónico.

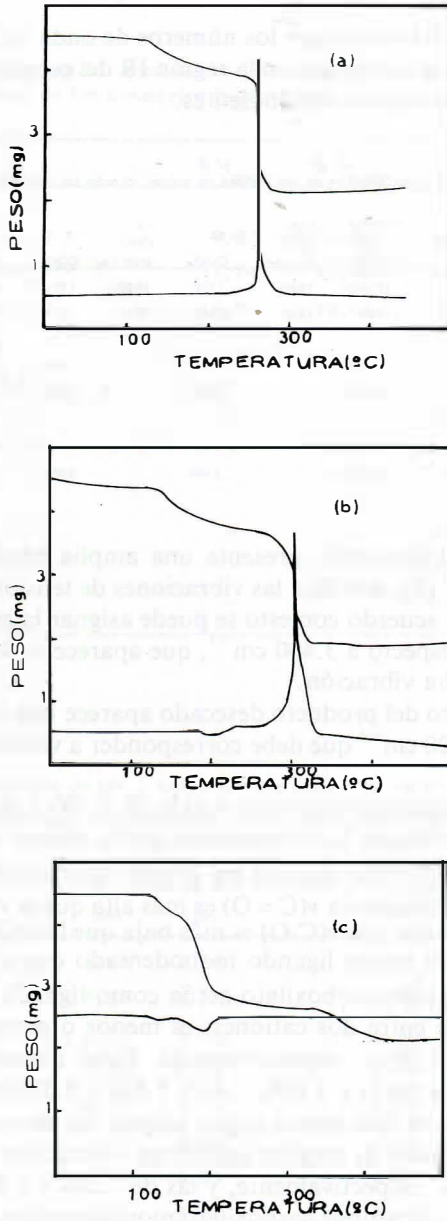


Figura 2

Figura 2.- Diagramas de ATD y TD de los sólidos de secados a alto vacío. a) $\text{Co(HA).2H}_2\text{O}$, b) $\text{Ni(HA).2H}_2\text{O}$ y c) $\text{Cu(HA).H}_2\text{O}$.

El espectro muestra, además, tres hombros a 1.710, 1.650 y 1.550 cm^{-1} el primero de los cuales debe corresponder a la vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$ de grupos carboxílicos fuertemente asociados y las dos restantes a vibraciones $\delta(\text{H}_2\text{O})$.

La banda que aparece a 1.120 cm^{-1} , debe atribuirse a vibraciones del enlace CN (6).

Las absorciones a 890,860 cm^{-1} pueden asignarse a vibraciones $\rho(\text{H}_2\text{O})$ del agua coordinada. La forma de la banda de absorción a 430 cm^{-1} hace pensar que en ella se encuentren, solapadas las vibraciones correspondientes a las vibraciones "stretching" Cu-O del agua coordinada y Cu-N. Las absorciones a 265 y 250 cm^{-1} pueden deberse a vibraciones de deformación de los ángulos N-Cu grupo carboxilato.

De acuerdo con los razonamientos anteriores se pueden asignar las bandas que aparecen para los complejos de níquel y cobalto a las vibraciones que se indican en la Tabla III.

De los datos deducidos de los espectros IR, parece claro que los quelatos aislados no contienen el nitrógeno protonado, a diferencia de lo registrado en la bibliografía sobre sólidos $\text{M}(\text{HX})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ de NTA con cationes alcalinotérreos (8). Por el contrario, nuestros resultados sugieren en todos los sólidos investigados la presencia de un grupo carboxílico coordinado. Los IR de los sólidos de cobre indican también la existencia de agua coordinada y de dos categorías de grupos carboxilato, monodentado y bidentado-puente como en el quelato sólido $[\text{Cu}(\text{NTA})\text{H}_2\text{O}]^-$ (9).

Las curvas de análisis térmico de los sólidos desecados a alto vacío se muestran en la Figura 2.

El diagrama de ATG de $[\text{Cu}(\text{HA})\cdot\text{H}_2\text{O}]$ muestra que hasta 175°C no hay pérdida de peso, lo que pone de manifiesto que en este compuesto no hay agua de cristalización. A partir de esta temperatura y hasta unos 200°C tiene lugar una pérdida de peso de un 4,91% que corresponde a la eliminación de la molécula de agua coordinada al catión central (teórico 5,76%). A continuación sigue una pérdida rápida de peso en la que no se definen procesos separados y que llega hasta unos 275°C, seguida de una pérdida más lenta. Estos hechos van asociados a la pirólisis simultánea de los productos que se originan tras la descarboxilación, siendo difícil diferenciar su origen.

El análisis térmico del compuesto cristalino de cobalto de color rosa $(\text{Co}(\text{HA})\cdot 5\text{H}_2\text{O})$, muestra hasta 100°C una pérdida de peso de 14,29% en muy buena concordancia con la teórica correspondiente a tres moléculas de agua de cristalización (14,20%). Para el complejo desecado a vacío, de color púrpura, no se observa pérdida de peso hasta 125°C, lo que es indicativo de la ausencia de agua de cristalización. Las dos moléculas de agua coordinadas se pierden a temperaturas más altas, para las que se elimina un 11,21% de peso (pérdida teórica 11,05%). A partir de esta temperatura y hasta 325°C pierde de forma rápida un 47,5% de peso, que va acompañado de un fuerte efecto exotérmico a 290°C y puede explicarse en base a la descarboxilación del ligando (40,79%) y a la pirólisis que simultáneamente sufre la sustancia.

El análisis térmico del compuesto cristalino de níquel (Ni(HA).4H₂O) muestra entre 50 y 110°C, una pérdida de peso de un 8,70%, seguida de otra de igual cuantía, entre 190-235°C. El proceso está en concordancia con la eliminación, en cada etapa, de dos moléculas de agua (pérdida teórica 9,95%). Estos dos procesos se manifiestan por débiles efectos endotérmicos a temperaturas próximas a las reseñadas.

El complejo secado a vacío muestra una constancia de peso hasta 100°C y pierde después, hasta 200°C, un 11% en razón a la eliminación de dos moléculas de agua coordinada. A temperaturas superiores ambas sustancias sufren pérdidas rápidas de peso que deben corresponder, como en los otros sólidos discutidos anteriormente, a los correspondientes procesos de descarboxilación y pirólisis.

Los datos de susceptibilidad magnética quedan recogidos en la Tabla IV.

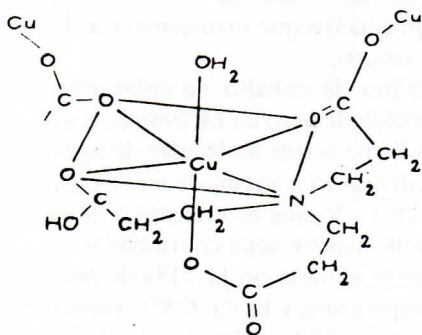
TABLA IV. - Datos de susceptibilidad y momento atómico efectivo de ácidos para los complejos secados con pentóxido de fósforo.

	$\chi, 10^6$	T	(CD). 10^6	$\chi M, 10^6$	μ_{ef}
Cu(HA).H ₂ O	4,4106	283	318,6	1,0706	1,59
Co(HA).2H ₂ O	30,3170	283	318,6	9,7877	4,73
Ni(HA).2H ₂ O	9,5481	283	318,6	2,8455	2,44

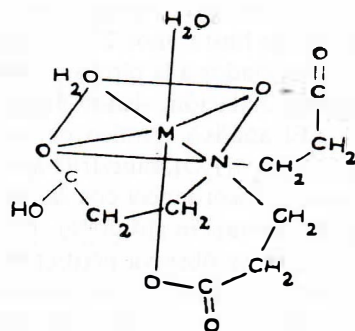
Los complejos de cobre, cobalto y níquel, secados a alto vacío, presentan momentos magnéticos efectivos de 1,59, 2,44 y 4,73 MB valores que caen dentro de los que cabe esperar para quelatos de estos cationes divalentes con ligandos de campo moderado como el ácido nitrilotripropiónico.

El bajo valor μ_{ef} para el complejo de cobre puede explicarse en base a una cancelación parcial del spin de los iones cobre unidos mediante grupos carboxilato puente (10).

Todos los hechos experimentales descritos anteriormente son consistentes con la hipótesis de que los complejos poseen una simetría octaédrica distorsionada.



ESTRUCTURA I



M = Co(II), Ni(II)

ESTRUCTURA II

En el complejo de cobre (estructura I), las seis posiciones de coordinación del catión estarían satisfechas por el átomo de nitrógeno, el grupo carboxílico y los dos grupos carboxilato del ligando de otro poliedro adyacente.

Para los sólidos de cobalto (estructura II) y níquel (estructura II) las seis posiciones de coordinación estarían ocupadas por dos moléculas de agua y los cuatro átomos dadores de la especie monoprotionada del ligando.

BIBLIOGRAFIA

- (1) GONZALEZ GARCIA, S.; NICLOS GUTIERREZ, J.; FERNANDEZ MARTINEZ, M.ª T. y SANCHEZ SANTOS, F.J. *Studia Chemica*, IX, 147 (1984).
- (2) FERNANDEZ MARTINEZ, M.T.; GONZALEZ GARCIA, S.; NICLOS GUTIERREZ, J. y GONZALEZ PEREZ, J.M., *Ars Pharmaceutica*, 27, 271 (1986).
- (3) FERNANDEZ MARTINEZ, M.T.; GONZALEZ GARCIA, S.; SANCHEZ SANTOS, F.J.; TERCERO MORENO, J.M. y NICLOS GUTIERREZ, J., *Enviado a Anales*.
- (4) GONZALEZ GARCIA, S.; SANCHEZ SANTOS, F.J.; NICLOS GUTIERREZ, J. y FERNANDEZ MARTINEZ, M.T., *Ars Pharmaceutica*, 24, 257 (1983).
- (5) NAKAMOTO, K. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". 3.ª Ed. Wiley, New York 227 (1978).
- (6) NAKAMOTO, K. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". 3.ª Ed. Wiley, New York, 232 (1978).
- (7) COTTON, F.A. y WILKINSON, G. "Advanced Inorganic Chemistry" 4.ª Ed. Wiley, New York (1980).
- (8) HOARD, J.L.; WILLSTADTER, E. y SILVERTON, J.V. *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1610 (1965).
- (9) BELYAEVA, K.F.; PORAI KOSHITS, M.A.; MITROFANOVA, N.D.; MARTYNENKO, L.I. *J. Struct. Chem.*, 7, 2286 (1973).
- (10) WHITLOW, S.H. *Inorg. Chem.* 12, 2286 (1973).