

DIENE
\$500

6 DIC. 1978

FECHA DE DEVOLUCION

El último sello marca la fecha tope para ser devuelto este libro.

Vencido el plazo, el lector pagará ~~50~~ ⁵¹⁰ centavos por cada día que pase.

Plata 151,302

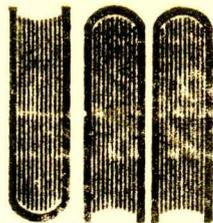
27 MAR. 1989

V. B.
[Signature]

UNIVERSIDAD DE MONTERREY

DIVISION DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

Clasif.
040.54
F634s
1978



UNIVERSIDAD
DE MONTERREY

Folio 801333

Título

SINTESIS Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DEL
COMPLEJO COBALTO (II) – ACIDO ISONICOTINICO

REPORTE DEL PROGRAMA DE EVALUACION FINAL
QUE PRESENTA

Autor

MARIA TERESA FLORES GARZA

EN OPCION AL TITULO DE:
LICENCIADO EN QUIMICA CON
ESPECIALIDAD EN QUIMICA INDUSTRIAL

MONTERREY, N. L.

DICIEMBRE DE 1978

BIBLIOTECA
UNIVERSIDAD DE MONTERREY

A MIS PADRES

Lic. Ricardo Flores de la Rosa y Consuelo Garza de Flores
con GRATITUD Y CARÍÑO.

A MIS HERMANOS.

A MIS MAESTROS

Ing. Aureliano García Fernández y Q.I.M. en C. Mario H. -
Gutiérrez Villarreal con ADMIRACION Y RESPETO.

A MIS COMPAÑEROS Y AMIGOS.

I N D I C E

	Página
I) INTRODUCCION	1
II) ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	2
III) DESCRIPCION DEL SISTEMA DE ESTUDIO	
1) Cobalto	4
2) Acido Isonicotínico	8
3) Complejo	13
IV) SECCION EXPERIMENTAL	
1) Reactivos	22
2) Equipo	23
V) METODOLOGIA	
1) Preparación del complejo $ML_2 \cdot 4H_2O$	24
2) Preparación de los complejos	
$Co \left[4-py(CO_2) \right]_2 \cdot 4 L$	25
VI) INTERPRETACION DE RESULTADOS	
1) Observaciones	26
2) Cálculos	38
VII) CONCLUSIONES	40
VIII) BIBLIOGRAFIA	41

La elaboración del presente trabajo se
llevó al cabo en los Laboratorios de -
la División de Ciencias Naturales y --
Exactas de la Universidad de Monterrey
bajo la asesoría de :

Q.I.M en C. Mario H. Gutiérrez Villa--
rreal.

I N T R O D U C C I O N

El presente trabajo tiene como objeto el preparar y -- observar algunas propiedades del complejo Co (II) - Acido -- Isonicotínico.

Inicialmente se pretendía determinar la constante de - estabilidad por el Método de Variaciones Continúas o Razón - Molar de este complejo; pero al revisar la bibliografía, nos dimos cuenta que el complejo es insoluble en solventes polares y no - polares, lo cual dificultaba nuestra determina--- ción por lo que procedimos a buscar el solvente adecuado.

Después de varios ensayos con resultados negativos, -- observamos que el amoníaco lo disolvía; pero que la naturaleza del complejo se modificaba, pues presentó un cambio de color.- Al mismo tiempo nos dimos cuenta que al preparar soluciones diluídas de amoníaco y pretender disolver nuestro --- complejo, obteníamos una serie de complejos diferentes, pues presentaban diferencia en su color.- Esto ocasionó desviar - nuestra intención original, obligándonos a analizar algunas propiedades de los mismos, sin llegar a agotar toda la información para aclarar su naturaleza, debido a la falta de ---- tiempo y equipo necesario, por lo cual, invitamos a conti--- nuar con el estudio de estos nuevos complejos, pues la bi--- bliografía hasta el momento no reporta la naturaleza de los mismos.

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Este complejo ha sido estudiado desde 1962 en la Universidad de Coimbra por V.M. Simoes Gil (1), quien aplicó el Método Job a soluciones equimolares de Co(OAc)_2 y la hidracida del ácido isonicotínico (1) a 400 - 500 nm. Simoes Gil observó la formación de complejos 1 : 1 y 1 : 2 en soluciones -- 0.05 M con un pH=7 y 0.1 M con pH=4.5, a pH elevado se forma Co(OH)_3 el cual disuelve el exceso de (1.) Los espectros infrarrojos de Co(OAc)_2 , (1) y el complejo de Co(OAc)_2 y (1) en KBr son reportados.

En 1968, Kleinstein A. (2) investigó una serie de sales complejas de cobalto (II), cobre (II), níquel (II) con ácido nicotínico, piridina ó 3 y 4 metil piridina.

Dos años después Khakimov, Kh. Kh; (3) determinó el espectro en la región del visible de los complejos de ácido isonicotínico, nicotínico o picolínico y sus ésteres etílicos o amidas con CoX_2 , (X=Cl, Br, I). Los complejos tienen estructuras octaédricas aparentemente debido al enlace X, con la -- excepción de $\text{CoX} \cdot 2 \text{APA} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (APA=amina del ácido picolínico). Los complejos estudiados tienen (X) en la esfera de coordinación interna.

Este mismo año, Dimitrov, D.I. (4) estudió la influencia de las sales de cobalto y manganeso de alfa, beta y gama ácidos carboxílicos de la piridina sobre la oxidación del butil benceno por aire. La sal de cobalto del ácido picolínico y la de manganeso y cobalto del ácido isonicotínico dirigen el proceso de oxidación a los compuestos carbonílicos y ácidos. Con la sal de manganeso del ácido picolínico, la oxidación raramente da ésteres.

En 1971 Kleinstein (5) preparó algunos compuestos formados entre manganeso(II), cobalto(II), níquel(II), cobre(II), plata(II), cinc(II) con ácido picolínico, nicotínico e isonicotínico. El espectro electrónico y vibracional, las mediciones termogravimétricas y susceptibilidad magnética, indican que estos complejos de manganeso(II), cobalto(II) y níquel(II) están coordinados octaédricamente y los de plata(II) son probablemente cuadrado plano.

En 1972, Anagnostopoulos, A. (6) preparó varios complejos de cobalto(II) y níquel(II) con los ácidos carboxílicos de la piridina y sus espectros, propiedades magnéticas y rayos X son usados para establecer su estereoquímica. La estructura cristalina del complejo de cobalto(II) con el $[3\text{-Py}-(\text{CO}_2)]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ viene reportada.

Y en 1974 Ellis, V.M. (7) preparó varios complejos de cobalto(II) y ácidos carboxílicos de la piridina en alcalinidad absoluta y comparó sus propiedades con los anteriores acuocomplejos. La mayor parte de los complejos contienen cobalto(II) octaédrico. Las excepciones son $\text{Co}(\text{LH})_4\text{-X}_2 \cdot 2\text{HX}$ (LH=6-metil ácido picolínico; X=Cl, Br), que contiene cobalto tetraédrico y $\text{CoL}(\text{LH})_X$ (LH=6-metil ácido picolínico; X=Cl, Br, NCS) el cual según su espectro contiene cobalto(II) octaédrico; pero tiene momentos magnéticos menores que los esperados para esta configuración.

DESCRIPCION DEL SISTEMA DE ESTUDIO

1) COBALTO.-

El cobalto es un metal que pertenece a la primera serie de transición. Posee dos estados de oxidación importantes, II y III. En nuestro trabajo estudiaremos el comportamiento del cobalto en el estado de oxidación II. Estos iones resisten la oxidación en medio ácido; pero son oxidados con relativa facilidad en medio neutro o alcalino.

Los estados de oxidación y la estereoquímica del cobalto están dados en la Tabla I.

En el cobalto se observa la tendencia a la disminución de la estabilidad de los estados de oxidación elevados y el aumento de la estabilidad del estado II con respecto al III. En el cobalto no existen estados de oxidación superiores a IV.

Existen algunos complejos importantes de Co(I).- Este estado de oxidación es uno de los que más se conocen, entre los elementos de la primera serie de transición.

El Co(II) forma un gran número de sales simples e hidratadas. El hidróxido cobaltoso, puede precipitarse mediante bases fuertes y es un sólido azul o rosa; el color depende de las condiciones, la forma rosa sólo es estable, este es insoluble y su $K_{ps}=2.5 \times 10^{-6}$, pero se disuelve en soluciones alcalinas muy concentradas para dar una solución de color azul-oscuro de iones $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{-2}$, de la cual se puede precipitar como $\text{Na}_2\text{Co}(\text{OH})_4$ y $\text{BaCo}(\text{OH})_6$.

En todos estos, el ion Co(II) está coordinado en forma octaédrica. Las sales cobaltosas hidratadas se obtienen a -- partir de la reacción del Co(OH)_2 con el ácido correspondiente. Todas estas sales presentan color rosa o rojo y con----- tienen Co(II) octaédricamente coordinado.

Para estudiar los complejos de Co(II) es conveniente - conocer su configuración electrónica que es: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$ ya que su número atómico es igual a 27, y al perder dos electrones nos resulta el Co(II) cuya configuración- será : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$.

El cobalto (II) forma muchos complejos con diferentes- estereoquímica; entre los más comunes están las tetraédricas y las octaédricas; pero también existen los complejos cuadrados y algunos penta coordinados. El Co(II) forma más comple- jos tetraédricos que cualquier otro metal de transición.

Sólo existe una pequeña diferencia entre la estabilidad de complejos octaédricos y tetraédricos en el caso del Co--- (II), existen varios casos en los que se conocen los dos ti- pos con el mismo ligante y ambos pueden llegar al equilibrio químico.- Por ejemplo, existe



Los complejos tetraédricos CoX_4 se forman generalmente con ligantes aniónicos monodentados, como Cl^- , Br^- , CN^- , - SCN^- , N_3^- y OH^- . Los complejos tetraédricos del tipo CoLX_2 se forman con una combinación de dos de estos ligantes y dos li- gantes neutros "L". Cuando está presente algún ligante con poco impedimento estérico, los complejos se asocian para dar un número mayor de coordinación.

Ciertos derivados orgánicos del cobalto(II) del tipo -- $\text{CoR}_2 \text{L}_2$, son

aparentemente planares cuando R es voluminoso.

El cobalto(II) es oxidado fácilmente por el oxígeno molecular en presencia de diversos ligantes que forman complejos especialmente si contienen nitrógeno como átomo donador. La oxidación puede producir complejos normales de Co(III).

Los complejos del Co(II) con ciertos ligantes quelantes - como por ejemplo la bis - salicilaldehídoetilendiamina, la glicilglicina, histidina, pueden actuar transportando oxígeno en forma reversible tanto en estado sólido como en solución; y se ha tratado de demostrar que los aductos con oxígeno son especies derivadas del Co(IV). (8)

Tabla 1 ESTADOS DE OXIDACION Y ESTEROQUIMICA DEL COBALTO (8)

Estado de oxidación Número de coordinación Geometría Ejemplos

Co^{-1}	4	Tetraédrico	$\text{Co}(\text{CO})^{-}$
Co^0	4	Tetraédrico (?)	$\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_4]$
$\text{Co}^{\text{I}}, d^8$	4	Tetraédrico (?)	$[\text{Co}(\text{CN})_3\text{CO}]^{-2}$
$\text{Co}^{\text{II}}, d^7$	5	Bipirámide Trigonal	$[\text{Co}(\text{NCR})_5]^+$
		Pirámide Trigonal	$(\text{R}_2\text{CS}_2)_2\text{CoNO}$
	6	Octaédrico	$[\text{Co}(\text{dipy})_3]^+$
	4 a	Tetraédrico	$[\text{CoCl}_4]^{-2}$
$\text{Co}^{\text{III}}, d^6$	4	Cuadrado	
	5	Bipirámide Trigonal	
	6a	Octaédrico	CoCl_2
	4	Tetraédrico	
$\text{Co}^{\text{IV}}, d^5$	6a	Octaédrico	ZnCo_2O_4
	6	Octaédrico	$[\text{CoF}_6]^{-2}$

a : Estado más común

2) A C I D O I S O N I C O T I N I C O . -

Es el cuarto isómero de los ácidos carboxílicos de la piridina. Su fórmula empírica es $C_6 N O_2 H_5$ y su estructura es:

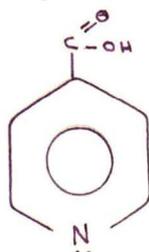
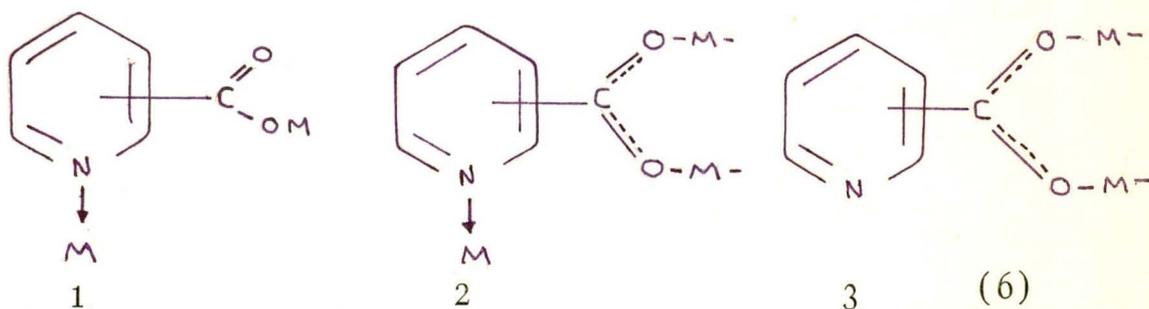


Tabla 2 CONSTANTES FISICAS

Peso Molecular	Punto de Fusión	Densidad	Solubilidad		
			agua	alcohol	eter
123.11	236 - 7°C	1.473	δ	δ	δ

Este ácido actúa como agente oxidante; no puede actuar como ligando quelante, pero puede formar puentes con el ---- átomo metálico en diversas formas



o actuar como donador monodentado.

Las constantes de disociación fueron calculadas por espectroscopía ultravioleta por varios procesos (9) :

1) El espectro del ácido isonicotínico fué determinado en solución fuertemente ácida o alcalina a 25 °C y en solución buffer en un intervalo de longitud de onda de 2300 - 3000 Å, - absorbe más fuertemente en soluciones ácidas que en alcali--nas.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Punto Isoeléctrico = 3.31 ± 0.01

$pK_1 = 1.82 \pm 0.02$

$pK_2 = 4.78 \pm 0.01$

2) $(pKa)_1$ con ionización del centro $:\overset{+}{N}H$ y $(pKa)_{II}$ con ionización $-COOH$.

El pKa del ácido isonicotínico es igual a 1.70 a 26°C- y el pKa de la metil betaína del ácido isonicotínico es igual a 1.72 a 26°C, como la metil betaína del ácido isonicotínico sólo puede ionizarse por la formación de $-COO^-$ esto demues--tra que el pKa_1 del ácido isonicotínico se refiere a los grupupos $-COOH$. (10)

También se ha estudiado el espectro de absorción usan--do como solvente etanol, agua y mezclas de ellos. Se ha ob--servado que al disolverse en etanol existe el ácido isonico--tínico en su forma neutra y no disociada, mientras que en --agua se encuentra en forma aniónica y ZWITTERION.

Jaffe (11) ha discutido el equilibrio tautomérico de - un número de piridinas sustituidas y sus óxidos en posición--uno en soluciones acuosas y ha concluído que el ácido nicotí--nico e isonicotínico existen predominantemente en la forma de--ZWITTERION en el punto isoeléctrico y que las constantes termudinámicas K_a y K_b para estas substancias han sido mal in--terpretadas en trabajos anteriores.

Espectro de absorción U.V. cercano (Fig. 7)

Como ya se ha explicado anteriormente, el ácido isonicotínico se encuentra en forma de ZWITTERION cuando se disuelve en agua y así se ha podido calcular sus constantes de disociación en este solvente por medio de las ecuaciones usadas por Evans, Herington y Kynastan (11), obteniendo los siguientes resultados:

$$pK_a = 1.92$$

$$K_a = 1.20 \times 10^{-2}$$

$$pK_b = 9.32$$

$$K_b = 0.479 \times 10^{-9}$$

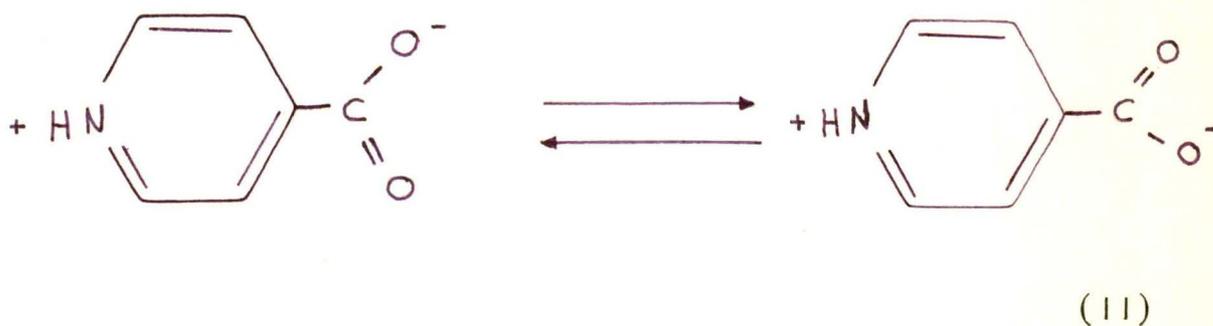
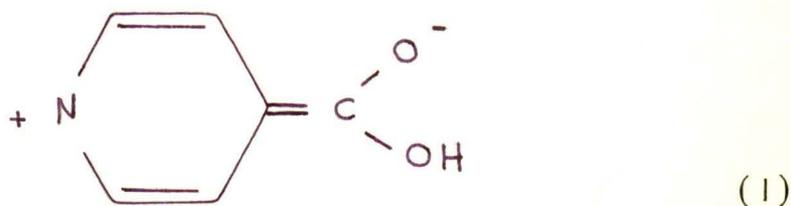
Estos resultados muestran que la basicidad del anillo que contiene al nitrógeno es muy poco modificada por la introducción del grupo carboxilo, pero la acidez del grupo carboxilo es incrementada por la presencia del nitrógeno. Estas conclusiones son en base a la evidencia espectral que el anillo que contiene al nitrógeno actúa independientemente de los sustituyentes carboxílicos, previniendo la gran migración de la carga negativa hacia el grupo carboxílico.



De acuerdo con el tratamiento usado por Sklar (11), es esperado que la fuerza osciladora del ácido isonicotínico sea mayor que cualquiera de los otros dos ácidos monocarboxílicos de la piridina.

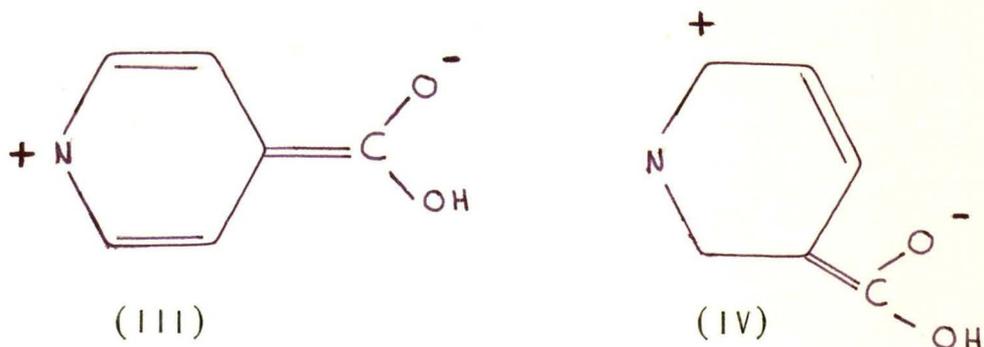
El cambio a la región violeta observado a 1700 cm^{-1} (Fig. 7), el cual ocurre para el ácido isonicotínico cuando la solución cambia de etanol a agua tiene una semejanza al tipo de cambio a la región azul esperada para una transición $n - \pi^*$ (12) (13), pero es muy probable que la explicación correcta para este cambio azul es la que envuelve una discu-

##--sión de sólo electrones π . Kumler y Slreit (14) han se-
ñalado una discusión de los espectros de ácido benzóico, que
la resonancia (migración de la carga negativa) que existe en-
tre el grupo carboxilo es aumentada por la remoción de un --
protón, por la que se espera alguna contribución de las es--
tructuras iónicas de la resonancia tal como (I) en solución-
de etanol. Tales estructuras serán restringidas en solución-
de agua debido a la importancia que tiene la resonancia (II).



Por tanto, es de esperarse una mayor migración de la carga -
fuera del anillo en la especies neutras del ácido isonicotí-
nico que en las especies ZWITTERIONICAS. La mayor migración-
en el primer caso (neutras) es una explicación bien conoci-
da del cambio resultante de la banda de absorción π a la --
longitud de onda más larga (15), ya que los cambios para el-
ácido picolínico y nicotínico no son tan grandes. Se puede -
asumir que la estructura iónica (III) es más importante para
determinar la absorción por ácido isonicotínico que la que -

##--tiene la estructura(IV) para el ácido nicotínico y picolínico.



En las posiciones orto y meta el átomo de nitrógeno indudablemente restringe el grado de migración del electrón al -- grupo carboxilo.

Las constantes de disociación también fueron calculadas por mediciones potenciométricas en las cuales se usaron soluciones acuosas del ácido isonicotínico a pH = 4 . Sus valores fueron :

$$\begin{aligned} \text{pKa}_1 &= 4.75 \pm 0.02 \\ \text{pKa}_{11} &= 2.20 \pm 0.06 \end{aligned} \quad (16)$$

APLICACIONES Y USOS DEL ACIDO ISONICOTINICO Y DERIVADOS.-

El ácido isonicotínico se usa como inhibidor en la corrosión de aluminio en soluciones normales de ácido sulfúrico, el ácido picolínico y nicotínico también hacen esta función e inhiben la corrosión de aluminio en esta secuencia, - ácido picolínico > ácido nicotínico > ácido isonicotínico.- (17)

También se usa como aditivo útil en el tratamiento de líquidos de desperdicio que contienen diferentes fenoles, - tiocianatos, tiosulfatos, y bases como la piridina, estos -

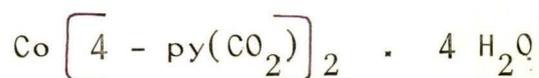
##--pueden ser limpiados con lechadas activadas o procesos de filtración por la adición antes o durante el tratamiento de 1 - 10 ppm de ácido isonicotínico, nicotínico, nicotinamida d-glucosa, ácido pirúvico, L- α alanina, β -alanina, D- α alanina, o-serina. Por ejemplo : el tiempo para el tratamiento de limpieza biológica de aguas de desperdicio conteniendo 500 ppm de tiocianato fué reducido de 10 - 6 horas por la adición de 5 ppm de cualquier compuesto arriba mencionado. (18)

El cloruro de vinilo es polimerizado en presencia de ácido nicotínico e isonicotínico o sus derivados y se obtiene P.V.C. (19) .

Los ésteres alifáticos del ácido isonicotínico o nicotínico fueron usados como colectores para la flotación de minerales conteniendo metales no - ferrosos y nobles, incrementando la existencia de minerales útiles y aumentando la selectividad. (20)

Otro uso del ácido isonicotínico es en el tratamiento de la tuberculosis en la forma de hidracida (isoniacida) . (21)

3) C O M P L E J O . -



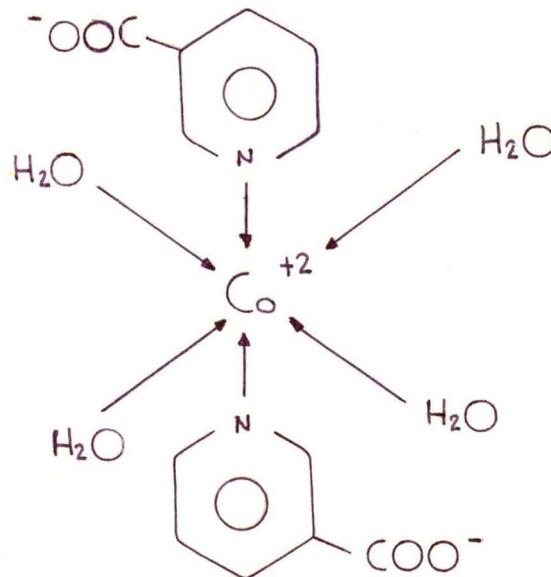
Este complejo fué preparado en razón 1:2 de metal, ligando. (6) La presencia de agua de hidratación en el complejo es confirmada por la presencia de bandas ν (O-H) en el espectro I.R. y por análisis termogravimétrico. (Tabla 2)

Los datos obtenidos por medio de Rayos X (Tabla 3) --

##--muestran que el complejo de cobalto es isomorfo y una --
consideración de los valores de "d" e intensidades sugieren--
que el complejo es isoestructural.

Se ha establecido como una base para considerar las pro--
piedades magnéticas, la estructura cristalina del complejo -
Co $\left[3\text{-py}(\text{CO}_2) \right]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ y un análisis de Rayos X tridimen--
sional de un solo cristal reveló una configuración octaédri--
ca, levemente distorsionada alrededor del cobalto compren---
diendo un arreglo planar de oxígenos acuosos y dos nitróge--
nos axiales.

La estructura propuesta es la siguiente:

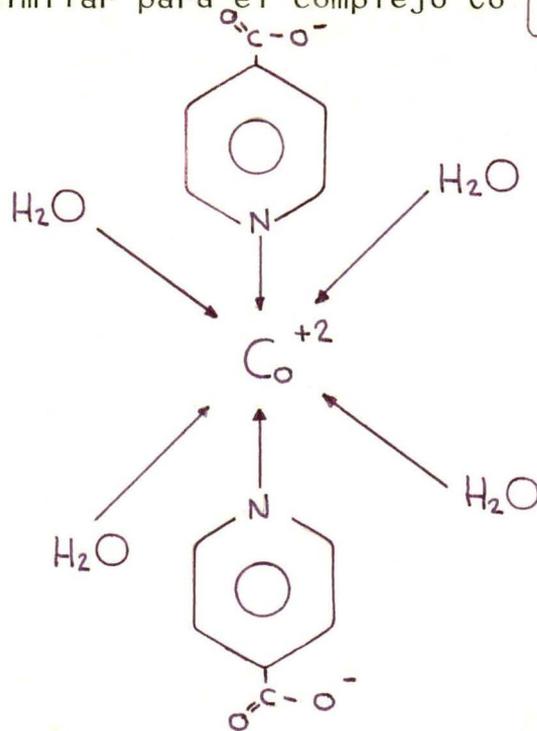


Estas especies pueden considerarse como un - - - - -
NO - ZWITTERION clásico (6) .

Las propiedades magnéticas y electrónicas de este -----
complejo son similares a las obtenidas para el complejo ----
Co $\left[4\text{-py}(\text{CO}_2) \right]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ por esta razón se concluye que
la coordinación alrededor del cobalto es octaédrica -----
(Tabla 5 y 6) .

El isomorfismo mostrado en los complejos de cobalto --

##--confirma esta conclusión y podemos establecer una estructura similar para el complejo $\text{Co} \left[4 - \text{py}(\text{CO}_2) \right]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$



el cual podríamos nombrar según la teoría de Warner como Tetra acuo, bis isonicotin, cobaltato (II).

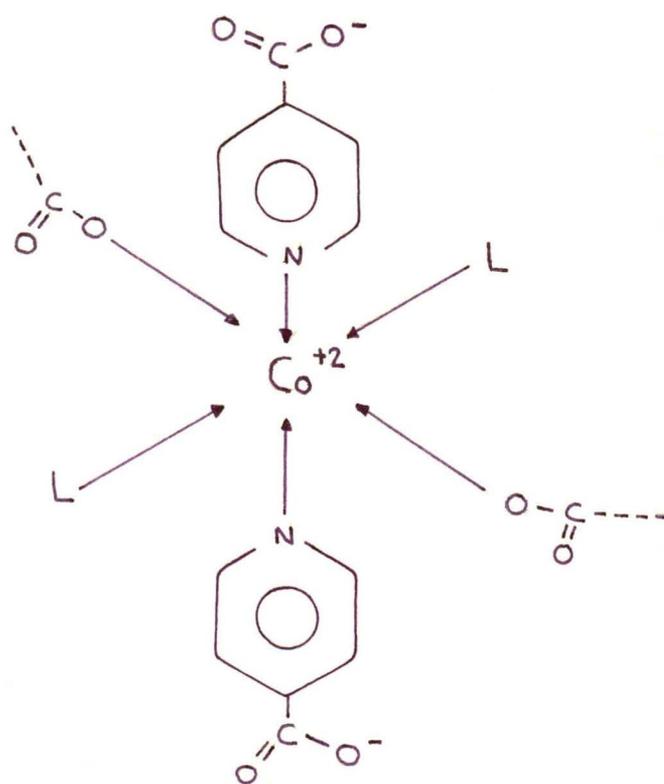
Trabajos realizados posteriormente por Sacconi, (5) --- Kleinstein y Webb, (22), confirman resultados. En sus estudios los momentos magnéticos fueron recopilados a temperatura ambiente y concuerdan con estudios. De Anagnostopulos (6)

Kleinstein y Webb (5) concluyen para el estudio del --- complejo, de sus sales anhidras y varios aductos nitrogenados básicos (del tipo $\text{M} \left[\text{X} - \text{py}(\text{CO}_2) \right]_2 \cdot n \text{L}$ donde $n = 4$ para $\text{L} = \text{NH}_3$ y $n = 2$ para $\text{L} = \text{piridina}$ y o picolina), "una pequeña diferencia en el espectro electrónico y momento magnético del complejo de cobalto (II) producida por la introducción de base o agua indicando un pequeño cambio en la estructura del complejo"; Esto no es el caso ya que se ha -- demostrado que los tetrahidratos son especies mononucleares en los cuales los grupos $-\text{COO}^-$ no están coordinados.

Por otra parte, la deshidratación de estos derivados de

##--berá ir acompañada por un cambio en la estructura, con los grupos -COO^- ahora incorporados convenientemente en la primera esfera de coordinación, con la formación de especies poliméricas. Una estructura parece posible MO_4N_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$), entonces el espectro de absorción electrónica de los complejos anhidros (5) son aún indicativos de una estructura pseudo octaédrica.

Se ha sugerido que los aductos $\text{M} \left[\text{X} - \text{py}(\text{CO}_2) \right]_2 \cdot 2 \text{L}$ (5) pueden presentar una estructura intermedia, con coordinación para los átomos de nitrógeno de los ácidos carboxílicos de la piridina y la base de nitrógeno L y un átomo de oxígeno del grupo -COO^- .



Los espectros infrarojos (mulls) ($4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$) han sido registrados para este complejo; ahora se considera que el análisis detallado de estos espectros no son justificados, particularmente con respecto a la naturaleza de los grupos carboxilos.

Una de las principales razones para esto es que los hidratos de los complejos de los diferentes ácidos carboxílicos de la piridina tienen redes, las cuales son estabilizadas por diferentes grados de enlace de hidrógeno en las cuales las interacciones entre $-\text{COO}^-$, $-\text{COOH}$, y H_2O son muy importantes. En consecuencia las modificaciones de las vibraciones $\nu(\text{C-O})$ pueden superar el fuerte enlace de hidrógeno.

Una inspección del espectro de este compuesto muestra claramente que como se espera los pares isomorfos tienen virtualmente el mismo efecto (6).

APLICACIONES Y USOS DEL COMPLEJO $\text{Co} \left[4 - \text{py}(\text{CO}_2) \right]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

La influencia de las sales de Co y Mn de los δ, β, γ - ácidos carboxílicos sobre la oxidación por aire del butilbenceno fueron estudiados por Dimitrov y Yankov (4). La sal del Co del ácido picolínico e isonicotinato de Co y Mn dirigen el proceso de oxidación a los compuestos carbonílicos y ácidos. Con la sal de Mn y ácido picolínico la oxidación raramente da ésteres.

Las sales de los complejos de cobalto y compuestos orgánicos fueron sintetizados y su toxicidad subcutánea en ratones como sus efectos sobre la presión sanguínea y respiratoria en gatos bajo anestesia de uretanos fueron comparadas con la Co - amida ($\text{CoCl}_2 + \text{nicotinamida}$)

$\text{Co}_{22} (\text{CoCl}_2 + \text{Novocaina})$

##--Co₂₆ (CoCl₂ + "Tubazid")

Co₂₇ (CoBr₂ + Vitamina B₁)

Co₃₂ (CoCl₂ + ácido isonicotínico)

Co₃₃ (CoCl₂ + isonicotinamida)

Co₃₄ (CoCl₂ + nicotinato de etilo)

El Co₂₂ ' Co₂₆ y Co₃₃ fueron menos tóxicas que la Co - - amida. Hubo una leve depresión en la presión sanguínea y aceleración en la frecuencia respiratoria (23).

Tabla 3 Análisis Elemental y Termogravimétrico
del Complejo Co $\left[4\text{-py}(\text{CO}_2)\right]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6)

% Análisis

Metal : 15.6

Carbono : 38.3

Hidrógeno : 4.3

Nitrógeno : 7.5

Descomposición Total

T^+ : 470 °C

% de pérdida de peso : 78.2

pérdida de agua

T^* : 120 - 220 °C

% de pérdida de peso : 19.6

Color : Naranja pálido

T^+ : Temperatura a la cual las descomposiciones completa

T^* : Intervalo de temperatura para la primera descomposición

Tabla 4 RAYOS X , PATRONES DE DIFRACCION DEL POLVO
PARA EL COMPLEJO $\text{Co} \left[4\text{-py}(\text{CO}_2) \right]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \quad (6)$

Intensidad Relativa	d (Å)
10	8.76
6	6.19
100	5.56
10	4.56
3	4.42
2	4.17
3	4.10
4	3.60
19	3.40
3	4.10
9	3.22
8	3.14
5	3.09
3	2.98
3	2.98
2	2.76
4	2.70
9	2.28

Tabla 5 PROPIEDADES MAGNETICAS DEL COMPLEJO



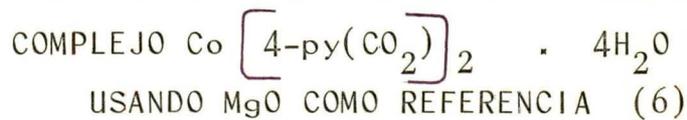
$$\mu_{\text{eff}} \text{ a } 303 \text{ } ^\circ\text{K} : 4.78$$

$$\mu_{\text{eff}} \text{ a } 79 \text{ } ^\circ\text{K} : 4.15$$

$$\Theta \text{ (} ^\circ\text{K)}^* : + 24$$

* : La constante Θ fué determinada de gráficas de $1/\chi'_m$ contra temperatura tomando en cuenta la ley de Curis - Weiss.

Tabla 6 ESPECTRO DE REFLECTANCIA DIFUSA DEL



Máxima Absorción ($\times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$)

$${}^4\text{T}_{1g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{2g} \text{ (VI)} : 8.9$$

$${}^4\text{T}_{1g} \longrightarrow {}^4\text{T}_{1g} \text{ (P) (V}_3\text{)} : 20.3 ; 21.3$$

Transferencia de carga : 31.6 sh ; 36.2

SECCION EXPERIMENTAL

1) R E A C T I V O S .-

a) Sulfato de Cobalto (II) ($\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)

Reactivo Analítico

Mallinckrodt Chemical Works

Lote No. 4551

b) Acido Isonicotínico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$)

Reactivo Químico

Eastman Organic Chemicals

Lote No. 6219

c) Hidróxido de Sodio (NaOH)

Reactivo Analítico

Productos Químicos Monterrey

d) Acido Sulfúrico (H_2SO_4)

Reactivo Analítico

Productos Químicos Monterrey

e) Amoníaco (NH_3)

Reactivo Analítico

Productos Químicos Monterrey

2) E Q U I P O . -

a) Potenciómetro ZEROMATIC SS - 3 Beckman

Usando electrodos de Calomel (HgCl_2) y de vidrio

b) Espectrofotómetro DB - GT Beckman

Utilizando celdas de cuarzo de 1 cm.

c) Espectrofotómetro COLEMAN JUNIOR II Modelo 6/20

d) Balanza Eléctrica METTLER H 30

e) Aparato para determinar el Punto de Fusión FISHER-JOHNS

f) Equipo de Filtración al Vacío

METODOLOGIA

1) Preparación del complejo $ML_2 \cdot 4H_2O$ donde $M=Co$ o Ni y --
 $L = 3 \text{ -py}(\text{CO}_2) , 4 \text{ -py}(\text{CO}_2) \text{ ó } 3 \text{ -py}(\text{SO}_3) \text{ .-}$

El ligando (2.2 mol) fué disuelto en una solución acuosa diluída de NaOH y el pH de la solución es ajustado aproximadamente a 6 con ácido nítrico diluído.

La solución fué filtrada, calentada aproximadamente a --
 60°C y añadida a una solución tibia de nitrato del metal ---
(II) hexahidratado (1 mol) en un pequeño volumen de agua.-
El producto precipita inmediatamente de la solución. Después la solución se deja enfriar a temperatura ambiente y el producto se recoge, se lava con agua, etanol y éter. Posteriormente es secado al vacío sobre cloruro de calcio.

En nuestro trabajo se siguió la técnica para sintetizar el complejo $Co \left[4\text{-py}(\text{CO}_2) \right]_2 \cdot 4H_2O$ sustituyendo al HNO_3 - por H_2SO_4 0.01 M para ajustar el pH y sulfato del metal (II) heptahidratado ($\text{CoSO}_4 \cdot 7 H_2O$) en sustitución del - - - - - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 H_2O$. El producto se filtró al vacío y se secó - un poco en la bomba de filtración al vacío, después se con--servó en un desecador.

El análisis termogravimético, la susceptibilidad magnética, los rayos X y la reflectancia difusa no se pudieron de--terminar debido a que no contamos con el equipo necesario.

El complejo tiene la característica de que no es soluble en solventes polares y no-polares, aún cuando no fué agotada en nuestro trabajo, la prueba de solubilidad, algunos solventes como HCl y NH_3 lo disuelven pero se descompone o forma - otros complejos.

2) Preparación de los complejos $\text{Co} \left[4\text{-py}(\text{CO}_2) \right]_2 \cdot 4\text{L}$ donde L puede ser NH_3 ó H_2O . -

Al hacer pruebas de solubilidad con el complejo - - - -- $\text{Co} \left[4\text{-py}(\text{CO}_2) \right]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con 0.01 grs. de complejo y 1/3 ml. del solvente se encontró que con NH_3 se disolvió y se formaba una solución color café por lo que suponemos que se transformó en un complejo diferente.

Se intentó preparar una solución 0.05 M de este complejo, pero no se disolvió; entonces se le añadió NH_3 al 50% pero se formó una serie de precipitados de diferente color.

Algunos de ellos se prepararon de la siguiente manera: Para obtener cristales verde azulado se pesan 0.5 grs. de -- complejo $\text{Co} \left[4\text{-py}(\text{CO}_2) \right]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; se le añaden 200 ml. de NH_3 0.1 M en diferentes porciones agitando continuamente.

Algunos cristales verde pálido se obtienen pesando - - - 0.05 grs. del complejo $\text{Co} \left[4\text{-py}(\text{CO}_2) \right]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; se le añaden 20 m.l. de NH_3 1 M agitando continuamente durante la adición.

A la solución café se le realizaron algunos espectros de absorción ultra violeta / visible. Los resultados obtenidos se discuten más adelante.

INTERPRETACION DE RESULTADOS

1) OBSERVACIONES

Al seguir la técnica para preparar el complejo $\text{Co} \left[4\text{-py}(\text{CO}_2) \right]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, el pH inicial al mezclar el ácido isonicotínico y el hidróxido de sodio es aproximadamente igual a 5, por lo que fué necesario ajustar el pH=6 con NaOH 0.6 M. La solución se debe ajustar constantemente al añadirse de el hidróxido de sodio para sostener el pH uniforme en la solución y de esta manera obtener mejores rendimientos, por lo que es conveniente agitar la solución para lograr mayor solubilidad del ácido isonicotínico.

Esta solución ya filtrada se calienta a 60 °C que es la temperatura óptima; se le agrega una solución de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ hasta que deja de precipitar. Se deja enfriar a temperatura ambiente; se filtra al vacío y el precipitado se lava con agua, etanol y éter pues el complejo es insoluble en estos solventes.

El complejo se seca en un desecador provisto con válvula para hacer vacío. El complejo ya seco se coloca en un recipiente y se conserva en un desecador.

Al calentar este complejo a 90-100 °C en la estufa, su color cambia a morado y al dejarlo enfriar fuera del desecador vuelve a su color inicial, y dentro conserva el color morado.

Al preparar el complejo verde azulado se pesan 0.5 grs. del complejo $\text{Co} \left[4\text{-py}(\text{CO}_2) \right]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ y se le agregan 200 ml. de NH_3 0.1 M. Se observó que al ir añadiendo el NH_3 cambia-

##--de color, primero toma un color rosa pálido, luego rosa-grisáceo, lila, gris, gris azulado y por último verde azulado.

Estos cristales se sometieron a un calentamiento entre 90-100°C en la estufa y cambiaron de color a morado y al enfriarse fuera del desecador vuelven a su color inicial. Al calentar a 250-260°C el color morado de los cristales cambia a negro.

Al preparar el complejo verde pálido se pesan 0.5 grs. del complejo $\text{Co} \left[4\text{-py}(\text{CO}_2) \right]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, se le añaden 20 ml. de NH_3 1 M en diferentes porciones agitando durante la adición del NH_3 1 M. Se observó que al añadir 5 ml. de NH_3 los cristales tomaron una coloración café, luego se le adicionaron los 15 ml. restantes y se continúa agitando, el color -- cambio de color a verde pálido pero la solución es café claro.

Estos cristales verdes pálido al calentarlos entre -- 90-100 °C en la estufa, su color cambia a morado y al en----friarse dentro del desecador conservan su color pero fuera - de el toman un color verde diferente al original.

El objeto de obtener el espectro de absorción del visible del $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ tiene como fin usarlo como patrón pa- ra comparar y observar las diferencias entre éste y los complejos formados. Este espectro se obtuvo utilizando una solu- ción 0.05 M y graficando longitud de onda contra absorbancia. (Fig. 1).

La longitud de onda máxima observada coincide con la lon- gitud de onda máxima reportada (25) .

Para comprobar el espectro de absorción ultra violeta - del ácido isonicotínico reportado en la bibliografía (11) en

##--diferentes proporciones de agua y etanol, tuvimos que -- obtener primero los espectros de absorción graficando longitud de onda contra absorbancia y una vez obtenidos, se procedió a obtener los espectros de absorción del número de onda -- contra coeficiente de extinción molar, obteniendo en nuestros resultados cierta concordancia con la bibliografía respecto a la longitud de onda máxima y respecto al desplazamiento de las bandas, no así la absorbancia máxima en cada espectro y esto es originado posiblemente a una diferencia en la concentración de las soluciones.

Los espectros obtenidos se muestran en las figuras (2a7).

También se obtuvieron los espectros de absorción del --- complejo $\text{Co} \left[4\text{-py}(\text{CO}_2) \right]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, disuelto con NH_3 concentrado, graficando longitud de onda contra absorbancia. Este complejo recién preparado es de color café (Fig. 8) y a los cuatro días es de un color ladrillo (rojo) (Fig. 9).

Fig. 1.- ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ EN AGUA

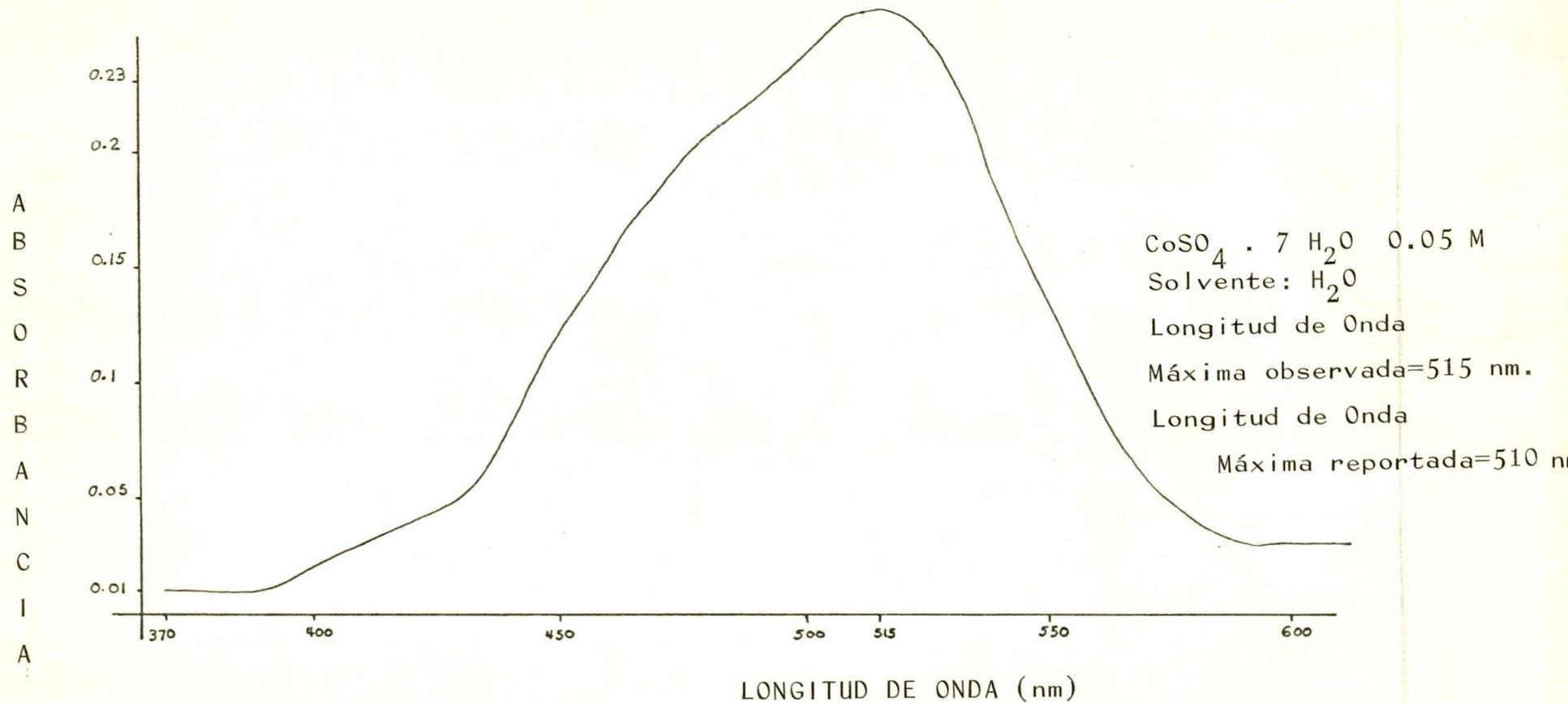
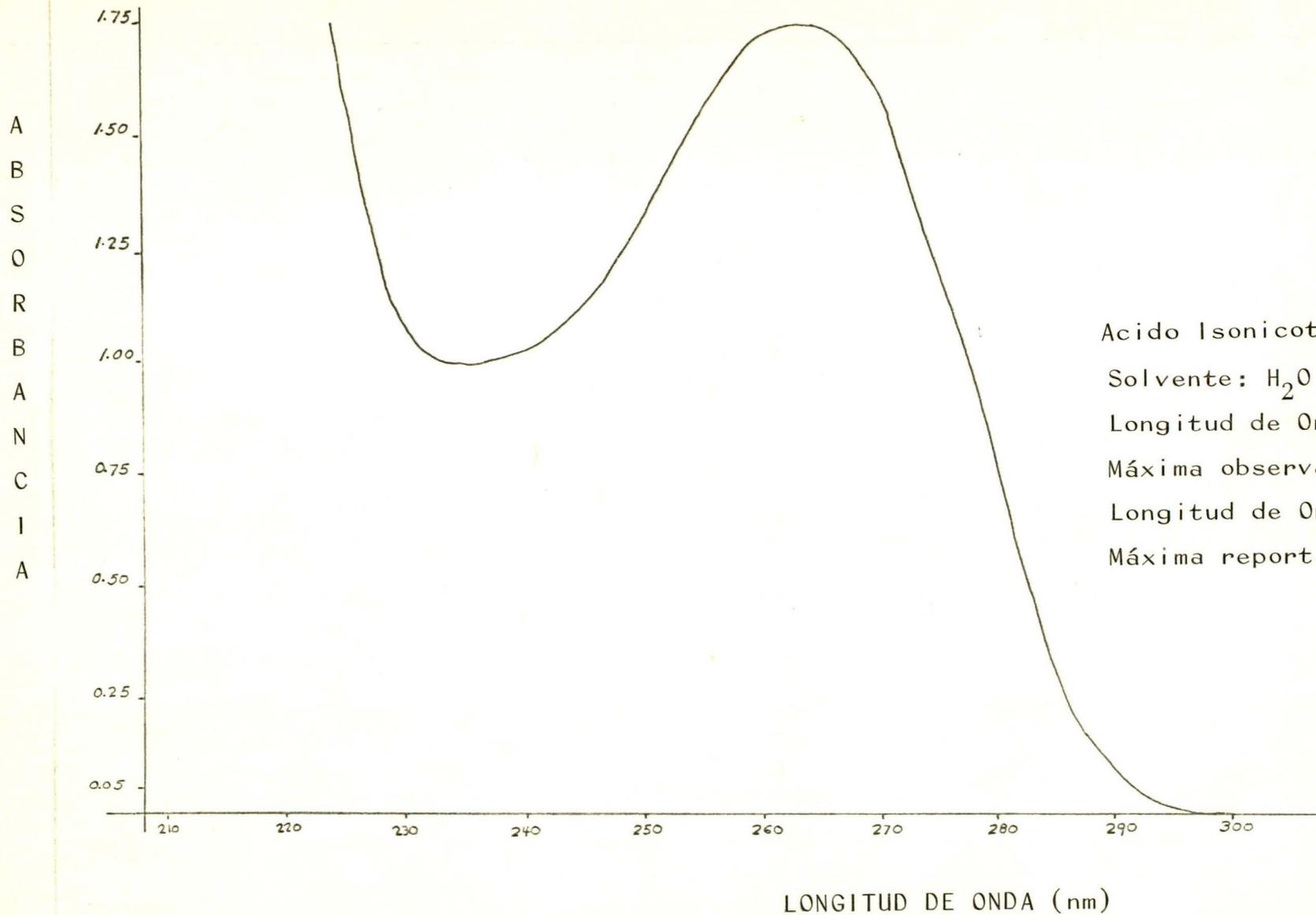


Fig. 2.- ESPECTRO DE ABSORCION ULTRA VIOLETA CERCAO DEL ACIDO ISO
NICOTINICO EN AGUA.



Acido Isonicotínico 4×10^{-4} M
Solvente: H_2O
Longitud de Onda
Máxima observada=264 nm.
Longitud de Onda
Máxima reportada=262 nm.

Fig. 3.- ESPECTRO DE ABSORCION ULTRA VIOLETA CERCANO DEL ACIDO ISO
NICOTINICO EN 3/4 PARTES DE AGUA Y 1/4 PARTE DE ETANOL.

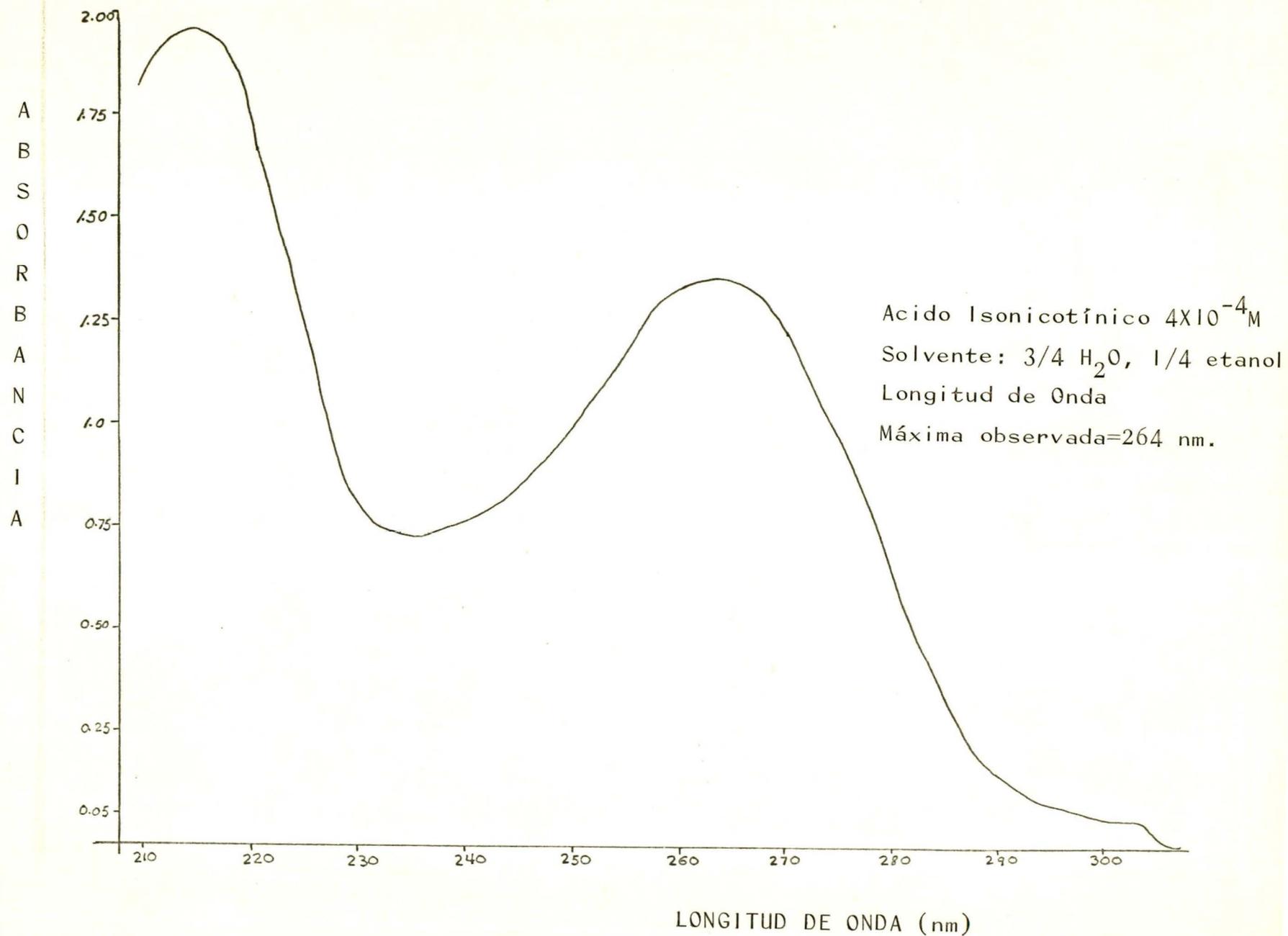


Fig. 4.- ESPECTRO DE ABSORCION ULTRA VIOLETA CERCAO DEL ACIDO ISO
NICOTINICO EN $\frac{1}{2}$ DE AGUA Y $\frac{1}{2}$ DE ETANOL.

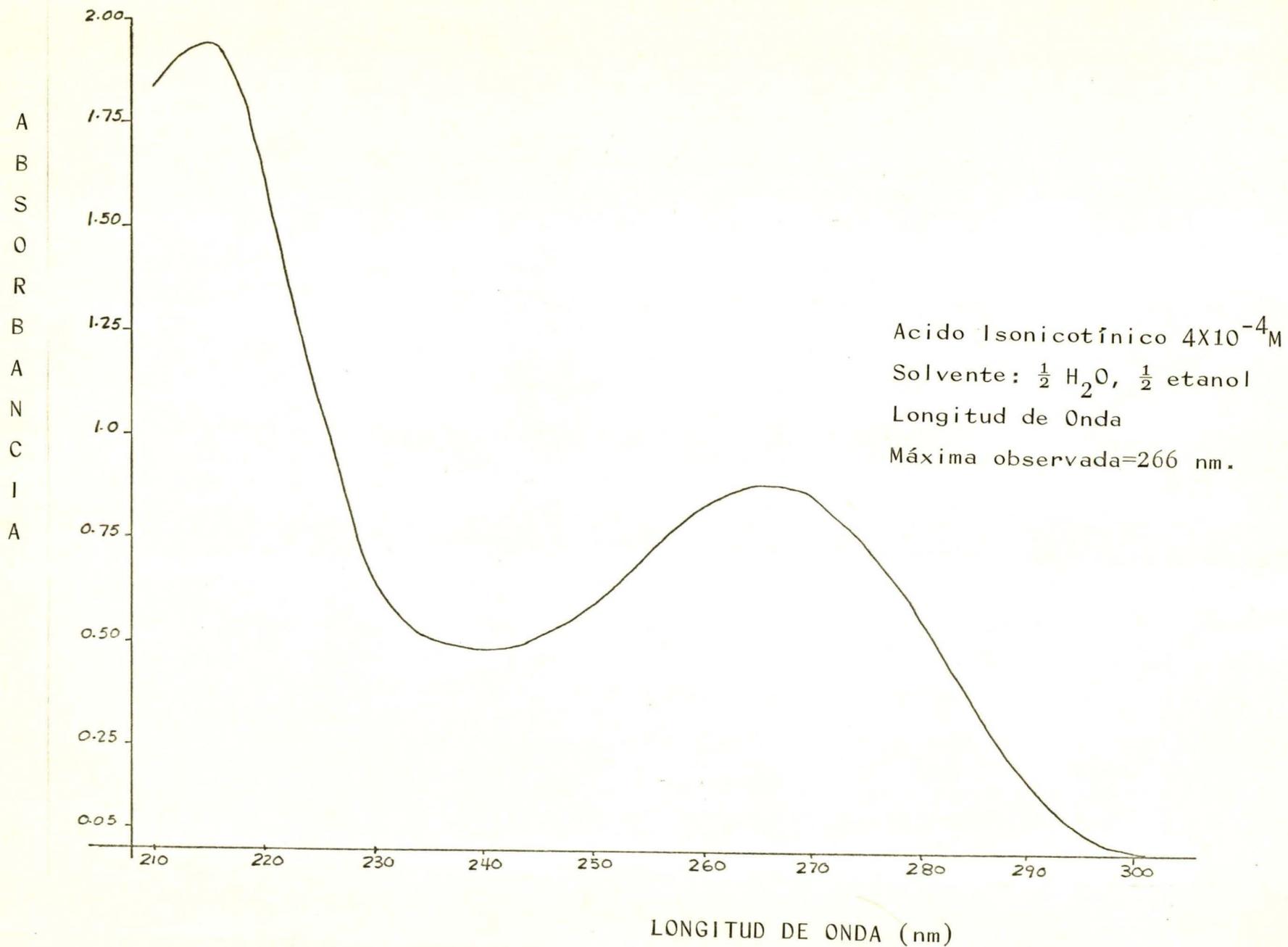
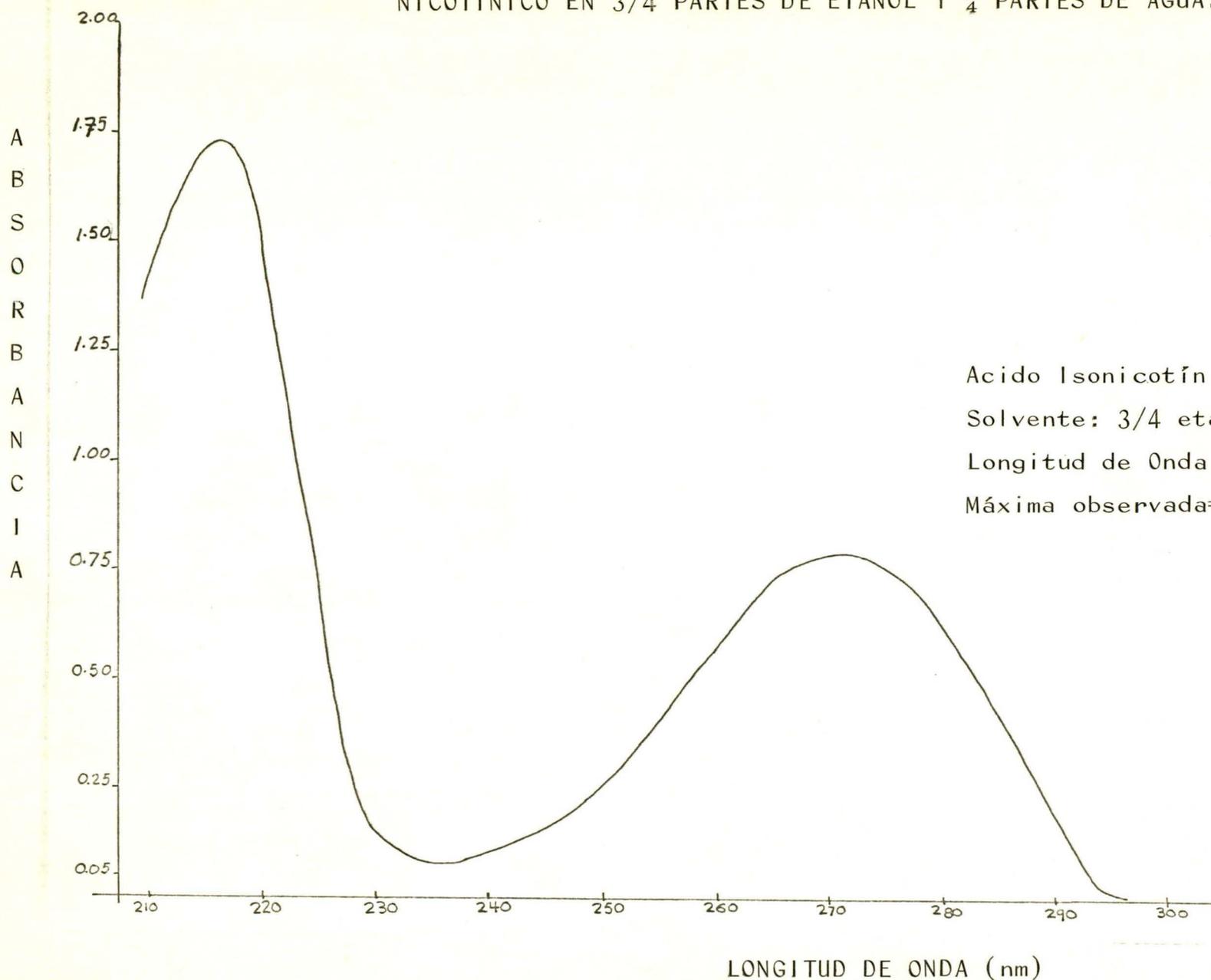


Fig. 5.- ESPECTRO DE ABSORCION ULTRA VIOLETA CERCANO DE ACIDO ISO
NICOTINICO EN 3/4 PARTES DE ETANOL Y $\frac{1}{4}$ PARTES DE AGUA.



Acido Isonicotínico $4 \times 10^{-4} M$
Solvente: $\frac{3}{4}$ etanol, $\frac{1}{4} H_2O$
Longitud de Onda
Máxima observada=270 nm.

Fig. 6.- ESPECTRO DE ABSORCION ULTRA VIOLETA CERCAÑO DEL ACIDO ISO
NICOTINICO EN ETANOL 95 %.

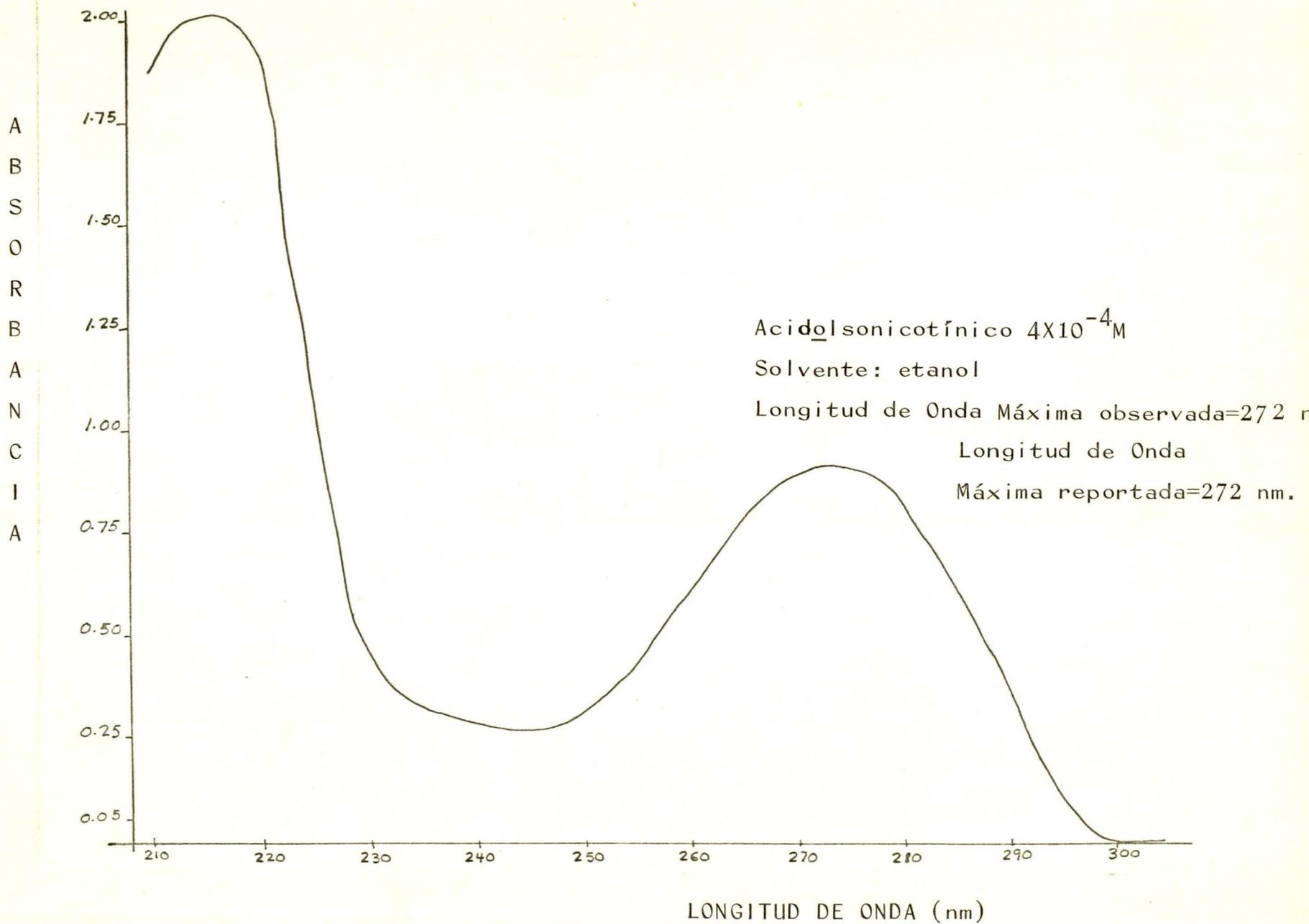


Fig. 7.- ESPECTRO DE ABSORCION ULTRA VIOLETA CERCANO DEL ACIDO ISONICOTINICO EN: (1) H₂O DESTILADA; (2) 3/4 PARTES - DE H₂O Y 1/4 ETANOL; (3) 1/2 ETANOL, 1/2 H₂O, (4) 3/4 PARTES DE ETANOL Y 1/4 H₂O; (5) ETANOL 95 %.

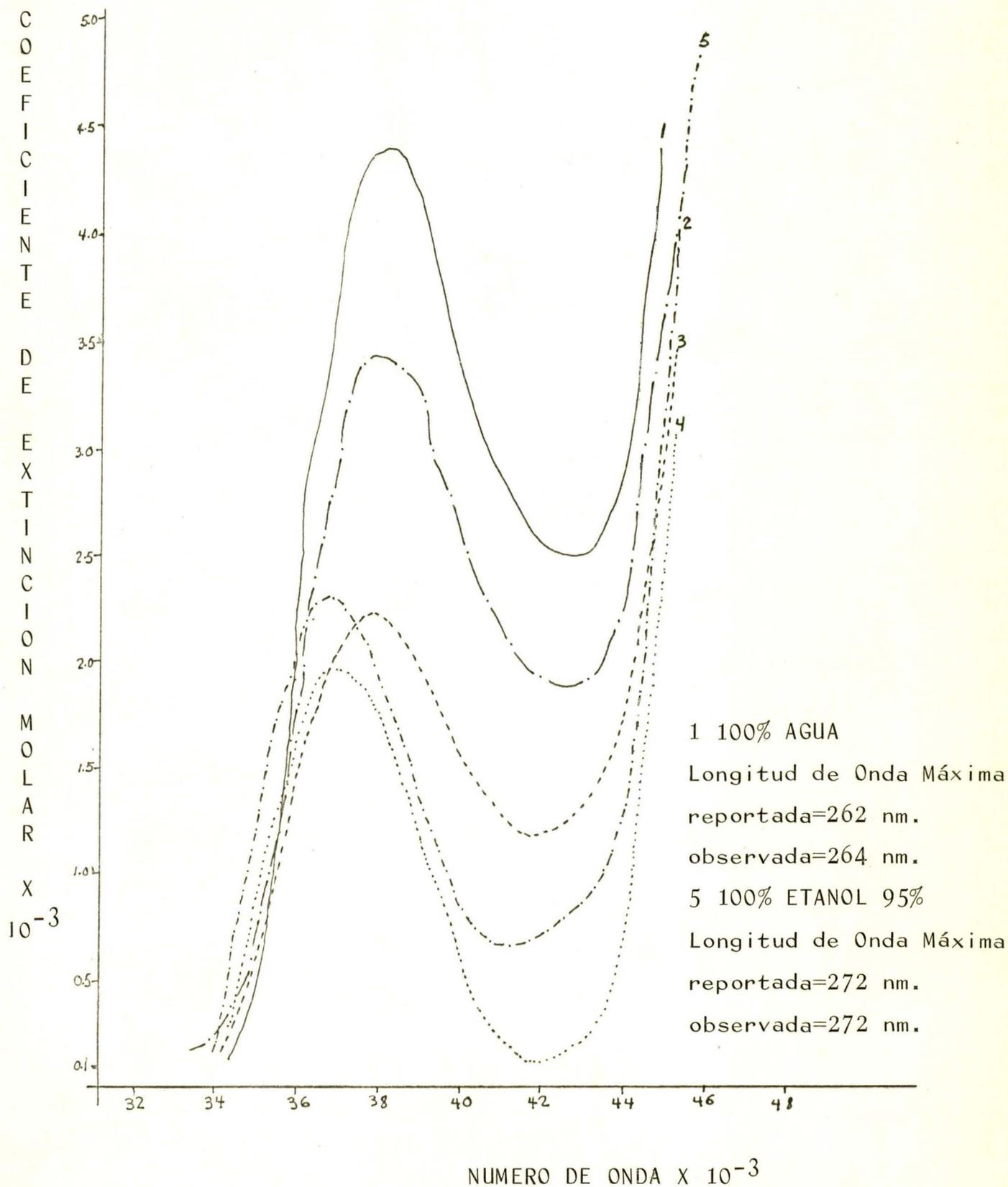


Fig. 8.- ESPECTRO DE ABSORCION VISIBLE DEL COMPLEJO
COLOR CAFE.

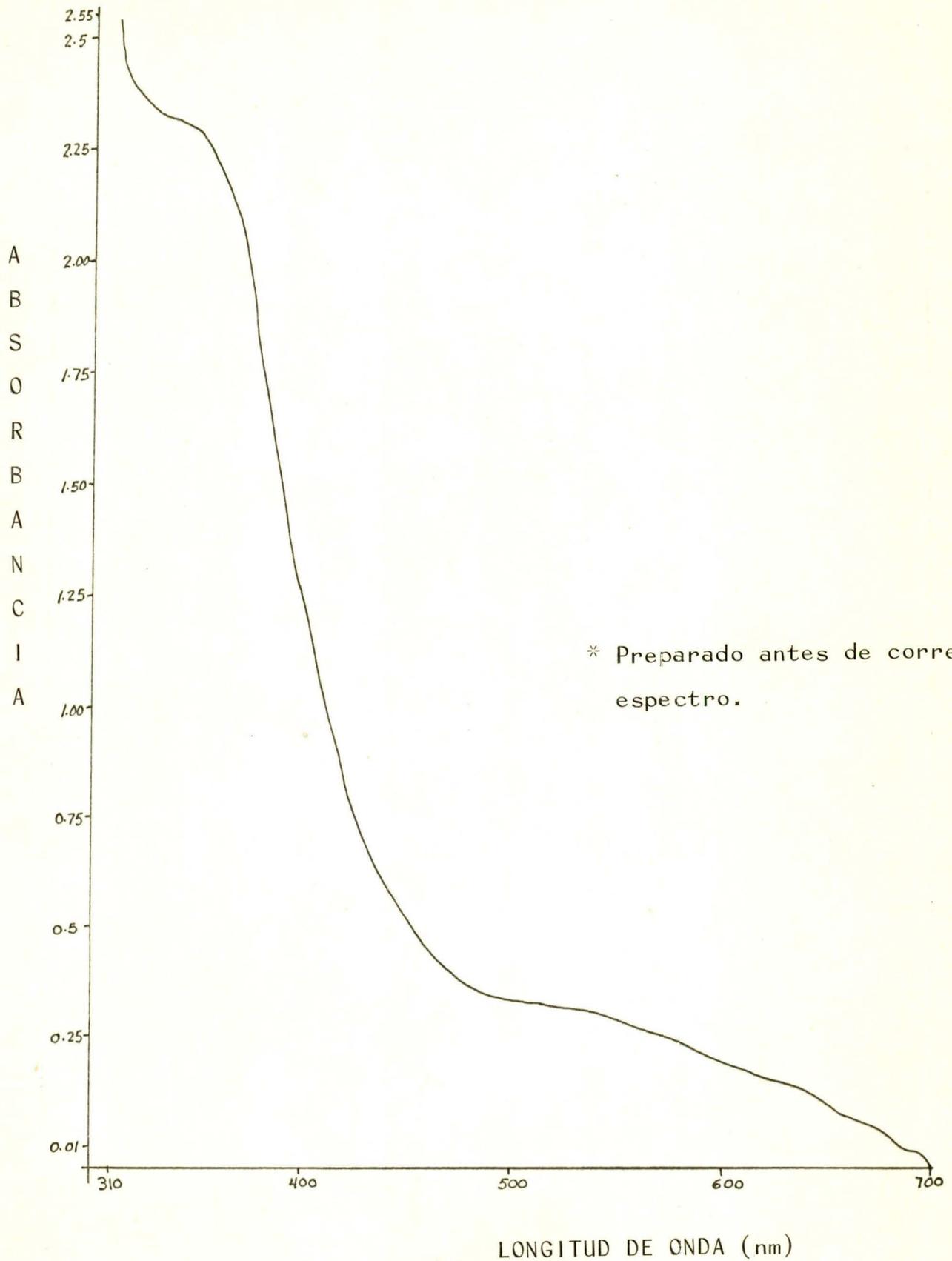
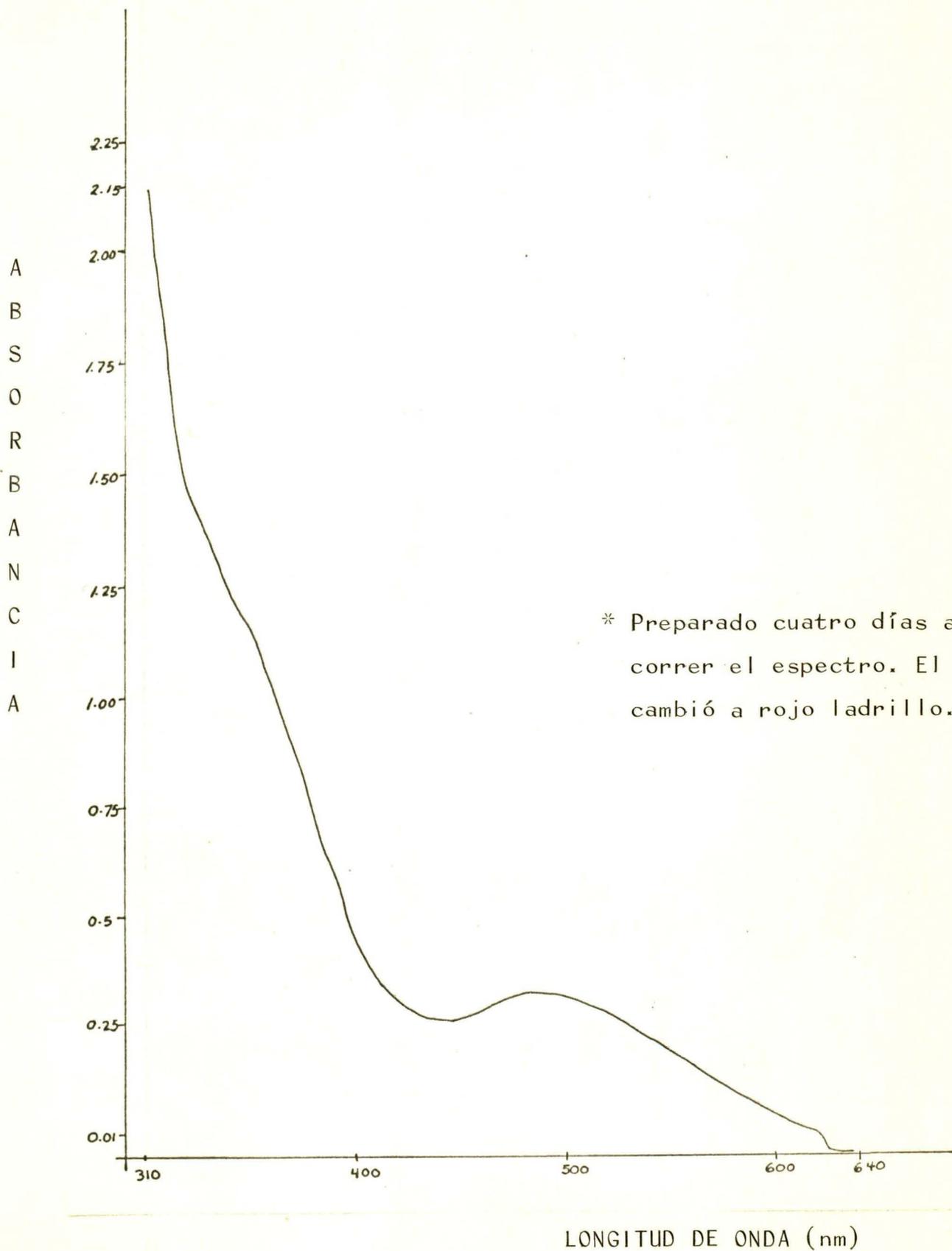
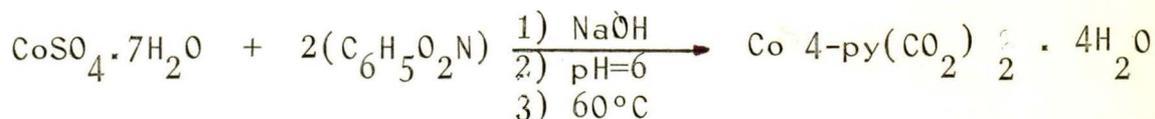


Fig. 9.- ESPECTRO DE ABSORCION VISIBLE DEL COMPLEJO COLOR CAFE.



2) CALCULOS

Para encontrar el rendimiento obtenido al preparar el complejo $\text{Co} \left[4\text{-py}(\text{CO}_2) \right]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, se hicieron los siguientes cálculos tomando como Peso Molecular del complejo el valor de 377 que de va de acuerdo con su fórmula molecular.



Moles = grs/P.M.

Moles de ácido isonicotínico = 0.22

Moles de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ = 0.11

Moles de ácido = P.M. del Complejo
que reaccionan

$$= 377 \left| \frac{0.22}{(123.11)(2)} \right|$$

$$\left| \frac{\# \text{ Moles de Acido}}{\text{P.M. del Acido}} \right|$$

Moles de ácido = 0.336853
que reaccionan

Moles de Cobalto = P.M. del Complejo
que reaccionan

$$= 377 \left| \frac{0.11}{281.10} \right|$$

$$\left| \frac{\# \text{ Moles de Cobalto}}{\text{P.M. del } \text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} \right|$$

Moles de Cobalto = 0.14753
que reaccionan

##--

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\# \text{ Moles obtenidas}}{\# \text{ Moles de cobalto que reaccionan}} \times 100$$

grs. obtenidos	# Moles obtenidas	% Rendimiento
23.3275	0.06188	41.9424
24.0000	0.06361	43.1106
24.4300	0.06480	43.9247
31.9500	0.08475	57.4456

Obtuvimos un promedio de 45.1058 % de Rendimiento .

El Rendimiento de los otros dos complejos no pudo calcularse por desconocerse hasta el momento la fórmula química de los mismos.

C O N C L U S I O N E S

Respecto a los estudios espectroscópicos realizados a la solución de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y ácido isonicotínico, concluimos que nuestras anotaciones están estrechamente ligadas a las observaciones reportadas en la bibliografía, es decir, respecto a la longitud de onda máxima de absorbancia para el caso del $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y del ácido isonicotínico. También se observa en el ácido isonicotínico un desplazamiento de las bandas de absorción, al cambiar el ligando en diferentes proporciones de agua y etanol los cuales también se reportan en la bibliografía. Esto demuestra que nuestra materia prima para la formación de complejo tiene las propiedades adecuadas.

Así mismo se observó durante nuestro experimento que la temperatura óptima es igual a 60°C y el pH es aproximadamente igual a 6 para obtener el complejo naranja pálido.

Al calentar los cristales de este complejo a $90-100^\circ\text{C}$ experimenta un cambio de color de naranja a morado, debido a la pérdida de H_2O del complejo pues al mantenerlo en el desecador al vacío no vuelve a su color original, mientras que al mantenerlo fuera de él lentamente cambia su color al original.

Con respecto a los complejos con NH_3 suponemos que la diferencia de color al prepararlos se debe en parte a que se usó NH_3 de diferentes soluciones STOCK preparadas a la misma concentración lo cual hace suponer que hay una diferencia de número de milimoles.

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

- 1.- V.M. Simoes Gil, J. Santos Veiga, y F. Pinto Coelho, ---
Rev. Fac. Cienc., Univ. Coimbra, 31, 245 - 53 (1962).
- 2.- Kleinstein A., Gebe I. An. Stiint. Univ. " Al. Cuza " --
"Iasi, Sect Ia, 14(2), 139 - 45 (1968).
- 3.- Khakimov Kh. Kh., Azizov M.A., Kantsepol's Kaya, K.M. --
(USSR), Zh. Neorg. Khim., 15(8), 2173 - 5 (1970).
- 4.- Dimitrov D.I., Yankov, L.K., Stefanova A.D., Monatsh. ---
Chem., 101(3), 668 - 73 (1970).
- 5.- Kleintein A., Webb Graham A., J. Inorg. Nucl. Chem., ---
33(2), 405 - 12, (1971).
- 6.- Anagnostopoulos A., Matthews R.W., Walton R.A., Can. J.-
Chem., 50(9), 1307 - 14 (1972).
- 7.- Ellis V.M., Vagg R.S., Watton E.C., J. Inorg. Nucl. ----
Chem., 36(5), 1031 - 8 (1974).
- 8.- Cotton F. Albert, Wilkinson Geoffrey, F.R.S., QUIMICA --
INORGANICA AVANZADA, Tercera Reimpresión, Editorial Limusa,-
México, 1974.
- 9.- R.F. Evans, E.F.G. Herington, y W. Kynoston, Trans. Faraday
Soc., 49, 1284 - 92 (1953).
- 10.- Martin L. Black, J. Phys. Chem., 59, 670 - 2 (1955).
- 11.- Harold P. Stephenson y H. Sponer, J. Am. Chem. Soc., --
79, 2050 - 6 (1957).
- 12.- Harold P. Stephenson, J. Chem. Phys., 22, 1077 (1954).
- 13.- G. J. Brealey y M. Kasha, J. Am. Chem. Soc., 77, 4462 -
(1955).

- 14.- W.D. Kumler y L. A. Strait, J. Am. Chem. Soc., 65, 2349 (1943).
- 15.- W.P. Hammer y P. A. Matsen, J. Am. Chem. Soc., 70, 2482 (1948).
- 16.- Portanov M.A., Al'tshuler G.N., Vaisman M.N., Dubinin - T.A., Yakhontov L.N., Uses, Nauchno - Issled. Khim - Farm. - Zh., 5(7), 43 - 5, (1971).
- 17.- Campanella, Luigi, Cignini, Pier Luigi, Ann. Chim. ---- (Rome), 62(7-8), 546-57 (1972).
- 18.- Chemical Abstract 76 : P27834
- 19.- Chemical Abstract 82 : P 112741
- 20.- Chemical Abstract 77 : P 8562 v
- 21.- Morrison Robert Thorton, Boyd Robert Neilson, QUIMICA - ORGANICA, Tercera edición, Editorial Fondo Educativo Interamericano, S.A., U.S.A., 1976.
- 22.- L. Sacconi, Ann. Chim., 40, 386 (1950).
- 23.- R.P. Pulatov y I.K. Kamilov, Uzbksk Biol. Zh., 7(6), -- 84-6 (1963).
- 24.- Ballhausen C.J., INTRODUCTION TO LIGANDS FIELD THEORY, - Mc.Graw - Hill, 1962, pp. 256-261.
- 25.- Meolan E. Clifton, Kiser M. Robert, PROBLEMAS EXPERIMENTOS EN ANALISIS INSTRUMENTAL, Primera edición, Editorial Reverté Mexicano, S.A., México, 1973.