Complejos metálicos con sacarina

Juan Barbosa^{1,2*}, Alejandro Camacho^{1,3**}

Abstract

Los complejos metálicos de sacarina: tetraacuo-bis(o-sulfobenzoimido) cobre (II) y tetraacuo-bis(o-sulfobenzoimido) cobalto (II) son sintetizados a partir del sacarinato de sodio, sulfato de cobre pentahidratado y cloruro de cobalto hexahidratado. Los compuestos obtenidos son analizados usando UV-vis en dimetilformamida como solvente, mostrando los máximos de absorbancia en 787 nm y 524 nm correspondientemente. Dichos valores son análogos a los reportados en la literatura. Los rendimientos de la reacción son: 78.24% y 74.76%, para el cobre y cobalto. La energía del campo de ligandos se determina en 1.58 y 2.37 eV correspondientemente.

Keywords

cobre, cobalto, sacarina, compuestos de coordinación, UV-vis

- ¹Departamento de Química, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia
- ²Departamento de Física, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia
- ³Departamento de Física, Universidad Nacional, Bogotá, Colombia
- *Email: js.barbosa10@uniandes.edu.co
- **Email: a.camacho10@uniandes.edu.co

Introducción

Los complejos de coordinación son espécies químicas formadas por un ion metálico central unido a un grupo de moléculas o iones. La formación del enlace metal ligando puede ser entendida como la reacción entre un ácido y una base de Lewis.

Con el objetivo de comprender la coordinación de la sacarina al ion metálico es necesario hacer uso de las teorías de estabilización de los compuestos de coordinación, una de ellas es el concepto de dureza de Pearson. Según esta teoría los compuestos de coordinación son más estables cuando los enlaces se realizan entre ácidos y bases de la misma dureza. Se denominarán ácidos duros a aquellos compuestos con pequeño radio atómico, y gran cantidad de carga. En el caso de las bases duras se espera que el compuesto sea poco polarizable [1].

El o-sulfobenzoimido o sacarina es un compuesto orgánico aromático con dos grupos polares importantes, el grupo amido y sulfona. Estas características le otorgan a la sacarina propiedades edulcolantes que permiten su uso como aditivo alimenticio [2]. El sacarinato corresponde con la base conjugada de la sacarina, el cual se produce al perder un protón como se muestra en el Esquema 1.

Esquema 1. Relación de la sacarina con su base conjugada, con la constante de acidez reportada [2].

1. Metodología

La metodología usada para la síntesis de los complejos metálicos de sacarina es análoga para ambos metales. En primer lugar se disolvieron 0.5182 g de sulfato de cobre pentahidratado (0.4785 g de cloruro de cobalto hexahidratado) en 60 mL de agua destilada. Posteriormente se agregaron cerca de 1 g de sacarina a cada una. Las soluciones fueron concentradas mediante la evaporación del solvente con calor y ráfajas de aire, hasta alcanzar volumenes de 20 y 25 mL correspondientemente. Finalmente las soluciones son enfriadas hasta la cristalización en baño de hielo. Los cristales son recuperados por filtración al vacío usando embudos Büchner.

2. Resultados y Discusión

Al final de la reacción se obtuvieron masas de producto de $0.8701~{\rm g}$ y $0.7987~{\rm g}$ para el compuesto con cobre y cobalto correspondientemente. Lo anterior equivale a rendimientos de 78.24~% y 74.76~% para las reacciones. Con el objetivo de entender la diferencia en los rendimientos se hace uso de los conceptos desarrollados en la introducción sobre la química de coordinación.

El compuesto se forma a partir de los iones se de cationes metálicos y el sacarinato libre. Con el objetivo de aumentar la probabilidad de choques y con ellos la coordinación se aumenta la temperatura al mismo tiempo que se disminuye el volumen de solución. Sin embargo no todas las espécies interactuan de la misma forma con las demás. El rádio atómico del cobre es de 128 pm mientras el del cobalto es 125 pm, dado que ambos cationes presentan la misma carga, el cobalto (II) se clasifica como un ácido mas duro que el cobre (II).

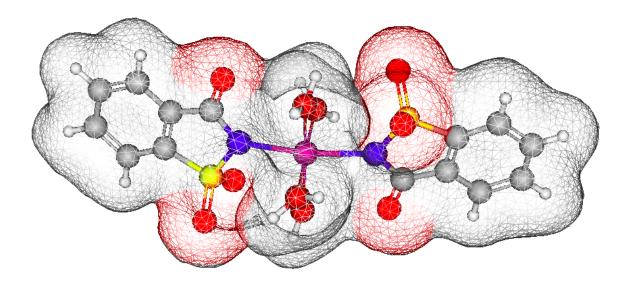


Figura 1. Estructura química del tetraacuo-bis(o-sulfobenzoimido) cobre (II), en rojo se muestran las zonas polares de la molécula.

Esquema 2. Estructura química del tetraacuo-bis (o-sulfobenzoimido) cobre (II) y cobalto (II)

Si bien ambos metales dan lugar a compuestos parecidos como se muestra en el Esquema 2, uno de los dos es más estable y por ende su síntesis se ve favorecida en términos de rendimiento. Los ligandos para ambos compuestos son los mismos: moléculas de agua en la esféra de coordinación y dos aniones de sacarinato.

Existen al menos dos formas para aproximarse a la dureza del sacarinato. Por un lado se encuentra el concepto de Pearson, en donde la molécula debe ser poco polarizable para ser considerada una base dura, lo cual no sucede con el sacarinato, dado que toda la carga estará concentrada en el anillo menor. Una segunda forma es considerar la constante de acidez de la sacarina cuyo valor es de 1.31, lo cual implica que se puede considerar un ácido fuerte, por lo cual su base conjugada será débil.

Usando el concepto de Pearson se puede establecer entonces el órden de estabilidad para los dos compuestos. La estabilidad del compuesto con cobre será mayor que la del cobalto, dado que los compuestos prefieren coordinarse por pares de dureza. Lo cual da explicación a las diferencias de rendimiento.

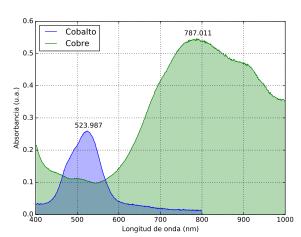


Figura 2. Resultados del análisis por espectroscopía UV-vis.

El espectro UV-vis también constituye una fuente importante de información, puesto que permite identificar los compuestos y determinar la energía del campo de ligandos. Los espectros de ambos compuestos se pueden observar en la Figura 2. Para ambos se observa una única banda bien resuelta, donde $\lambda_{\rm Co} < \lambda_{\rm Cu}$. Las bandas cohinciden con lo reportado en la literatura para los complejos sintetizados.

Es posible determinar la energía del campo de ligandos Δ_0 usando la energía de una onda electromagnética:

$$E = \Delta_0 = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \tag{1}$$

Los valores de energía del campo de ligandos son entonces $\Delta_{0\mathrm{Cu}}=1.58~\mathrm{eV}$ y $\Delta_{0\mathrm{Co}}=2.37~\mathrm{eV}$. Si se tiene encuenta además que los sistemas físicos buscan el estado de mínima energía, la información sobre el campo de ligandos permite explicar también la estabilidad relativa entre los dos compuestos.

Finalmente una cosa que se debe tener en cuenta respecto a las posiciones de coordinación es que los dos ligandos de sacarinato deben quedar lo más distantes posibles para evitar interacciones electroestáticas desfavorables por los grupos electronegativos en el compuesto como se observa en la Figura 1. Donde los ligandos acuo ocupan las posiciones ecuatoriales y los ligandos voluminosos las axiales.

3. Conclusiones

Los rendimientos de las síntesis de los complejos de sacarina se determinaron en 78.24 % y 74.76 % para el cobre y cobalto correspondientemente. Adicionalmente se determinó la energía del campo de ligandos en 1.58 y 2.37 ev. Usando conceptos teóricos tales como el concepto de ácidos blandos y duros de Pearson, la polarización en moléculas orgánicas y la teoría de compuestos de coordinación fue posible comprender los rendimientos obtenidos en la síntesis así como los resultados espectroscópicos en el rango UV-vis.

Notas y Referencias

- [1] Singh, D. N.; Harbaugh, W. H. Basic concepts of inorganic chemistry; Pearson: United States, 2011.
- [2] Medina, D. A. V.; Ferreira, A. P. G.; Cavalheiro, E. T. G. Thermal investigation on polymorphism in sodium saccharine. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Published Online: March 22, 2014, 117 (1), 361–367.