

CARACTERIZACIÓN E INCIDENCIA DE COMPLEJOS METAL-DIAMINA EN REACCIONES SNA REALIZADAS EN SOLVENTES APRÓTICOS

¹Cecilia E. Silvana Alvaro, ²Norma S. Nudelman

¹Depto de Química, Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional del Comahue. Buenos Aires 1400 (8300) Neuquén, Argentina; ²Depto de Química. FCEyN. Ciudad Universitaria, (1428) Buenos Aires. Argentina. email: silvana_alvaro@hotmail.com / silvanitaces@gmail.com

Introducción:

Los compuestos de coordinación son importantes por su uso en diferentes industrias, análisis químico, medicina, y por participar activamente en el metabolismo de los organismos vivos. Este estudio hace una aproximación conceptual a la química de los complejos de coordinación, en vías de comprender la importancia de estas sustancias, su estructura química y reactividad. Con el objetivo de profundizar nuestro estudio sobre el mecanismo de Sustitución Nucleofílica Aromática (SNA) en solventes apróticos, en el presente trabajo describimos estudios cinéticos realizados en tolueno con 1-X-2,4-dinitrohalobencenos (X= Cl, F) y complejos de Cu (II) con dos aminas alifáticas bifuncionales, recientemente estudiadas en nuestro laboratorio en su forma no complejada¹. Las mismas se eligieron considerando sus características de ligandos bidentados y el posible tamaño del metalociclo formado.

Materiales y Métodos:

La purificación del solvente y reactivos¹ además de la síntesis, caracterización de los complejos² y productos de reacción¹ se realizaron utilizando procedimientos informados previamente. Los complejos de coordinación de Cu (II) con 3-aminopropilmorfolina (3-APMo) y 2-aminoetilpiperidina (2-AEPip) se caracterizaron por espectroscopia UV-Visible a distintas concentraciones del ligando manteniendo constante la concentración del ión metálico, utilizando el método Yoe-Jones. Las mediciones cinéticas de las velocidades de reacción se llevaron a cabo con sustratos de distinta nucleofugacidad en tolueno, a 25 ± 0.2 ° C en exceso de complejo metal-amina, a concentraciones comprendidas entre 0.1-0.8 M. La formación de los productos de sustitución fue cuantitativa y se observaron cinéticas de pseudo-primer orden respecto al sustrato en todo el trabajo.

Resultados:

Se calcularon las constantes de velocidad de pseudo-primer, k_{ps} , y segundo orden, k_A , y se observó un comportamiento diferencial de k_A para los distintos complejos metal-diamina al aumentar la concentración de complejo. Considerando la auto-agregación de las aminas en solventes apróticos, estos resultados sugieren una diferente labilidad de los ligandos bidentados atribuidos a efectos estereoelectrónicos y al efecto quelato, para formar dímeros de la amina libre que reaccionarían con el sustrato, con una dependencia significativa a los efectos mecanísticos. Se discutirán estos resultados en relación a los obtenidos previamente con las diaminas sin complejar¹.

Referencias:

¹Alvaro, C.E.S.; Nudelman, N.S., Phys. Chem., Special Issue: Chemical Kinetics, (2013), 3(2), 39-47.

²El-Subruit, G.M.; Younes, G.O.; Zeitouni, F.S.; Amira M.F., Int. J. Chem. Kinet. (2008), 40 (7), 416-422.

Agradecimientos: Este trabajo fue financiado por la Secretaria de Investigación, Proyecto 04-1183, Universidad Nacional del Comahue. Neuquén, Argentina.