

## Tesis de Posgrado

# Descomposición térmica de carboxilatos metálicos relaciones: reactividad estructura

Sileo, Elsa Ester

1994

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias  
Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Sileo, Elsa Ester. (1994). Descomposición térmica de carboxilatos metálicos relaciones: reactividad estructura. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2647\\_Sileo.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2647_Sileo.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Sileo, Elsa Ester. "Descomposición térmica de carboxilatos metálicos relaciones: reactividad estructura". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1994. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2647\\_Sileo.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2647_Sileo.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

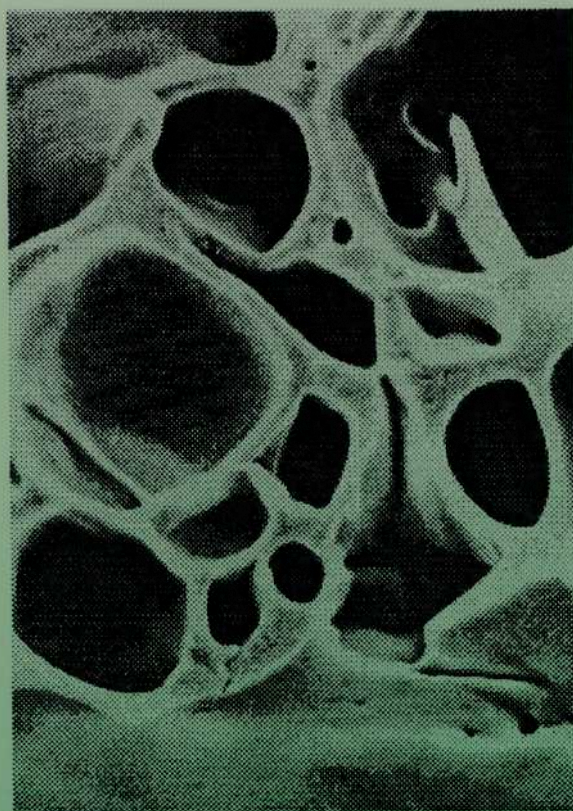
Universidad de Buenos Aires

**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES**

TESIS

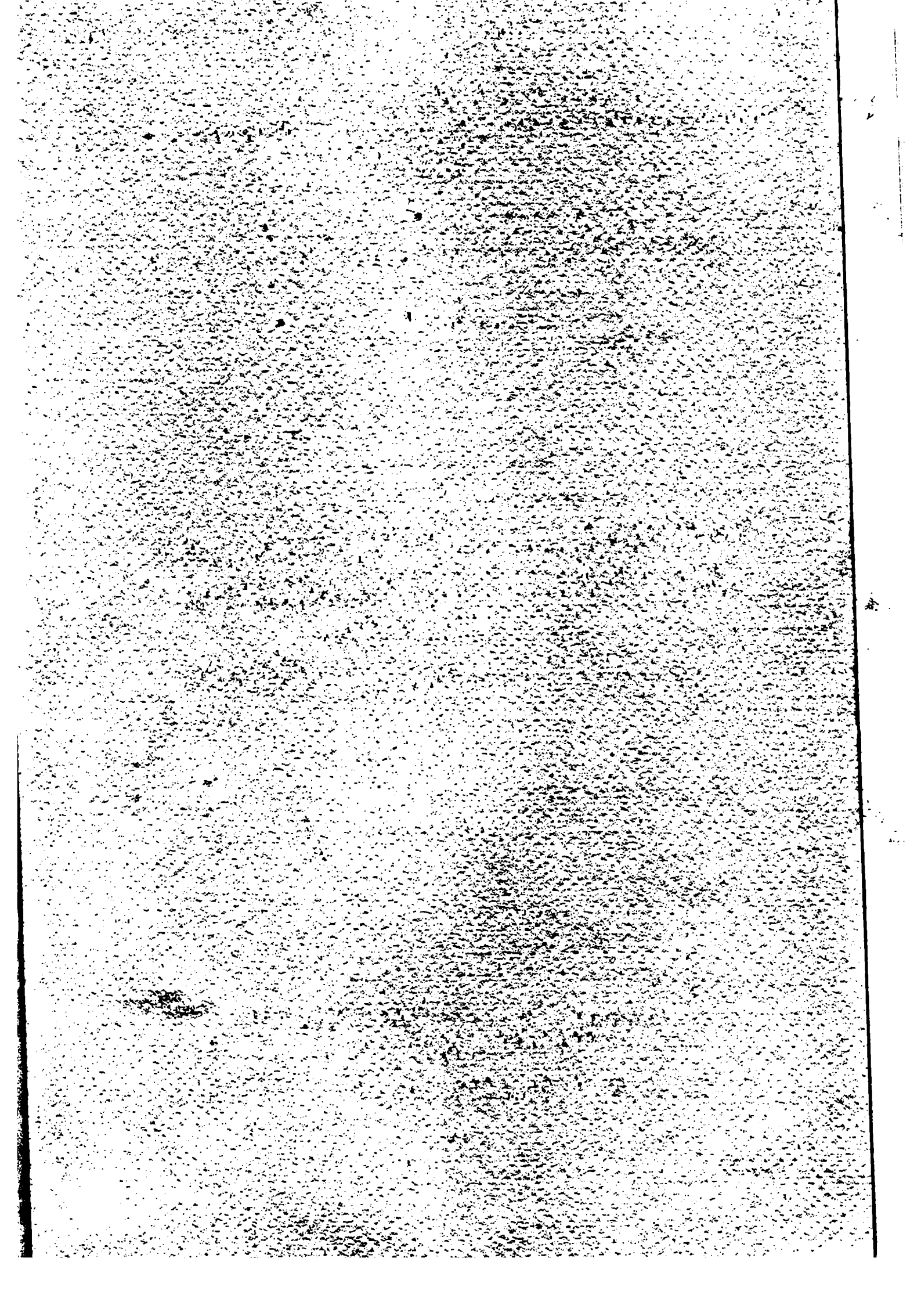
2647

Ej.2



**DESCOMPOSICION TERMICA DE  
CARBOXILATOS METALICOS  
RELACIONES:  
REACTIVIDAD-ESTRUCTURA**

**TESIS  
ELSA ESTER SILEO  
1994**





**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES**

**DESCOMPOSICION TERMICA DE  
CARBOXILATOS METALICOS  
RELACIONES :  
REACTIVIDAD-ESTRUCTURA**

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

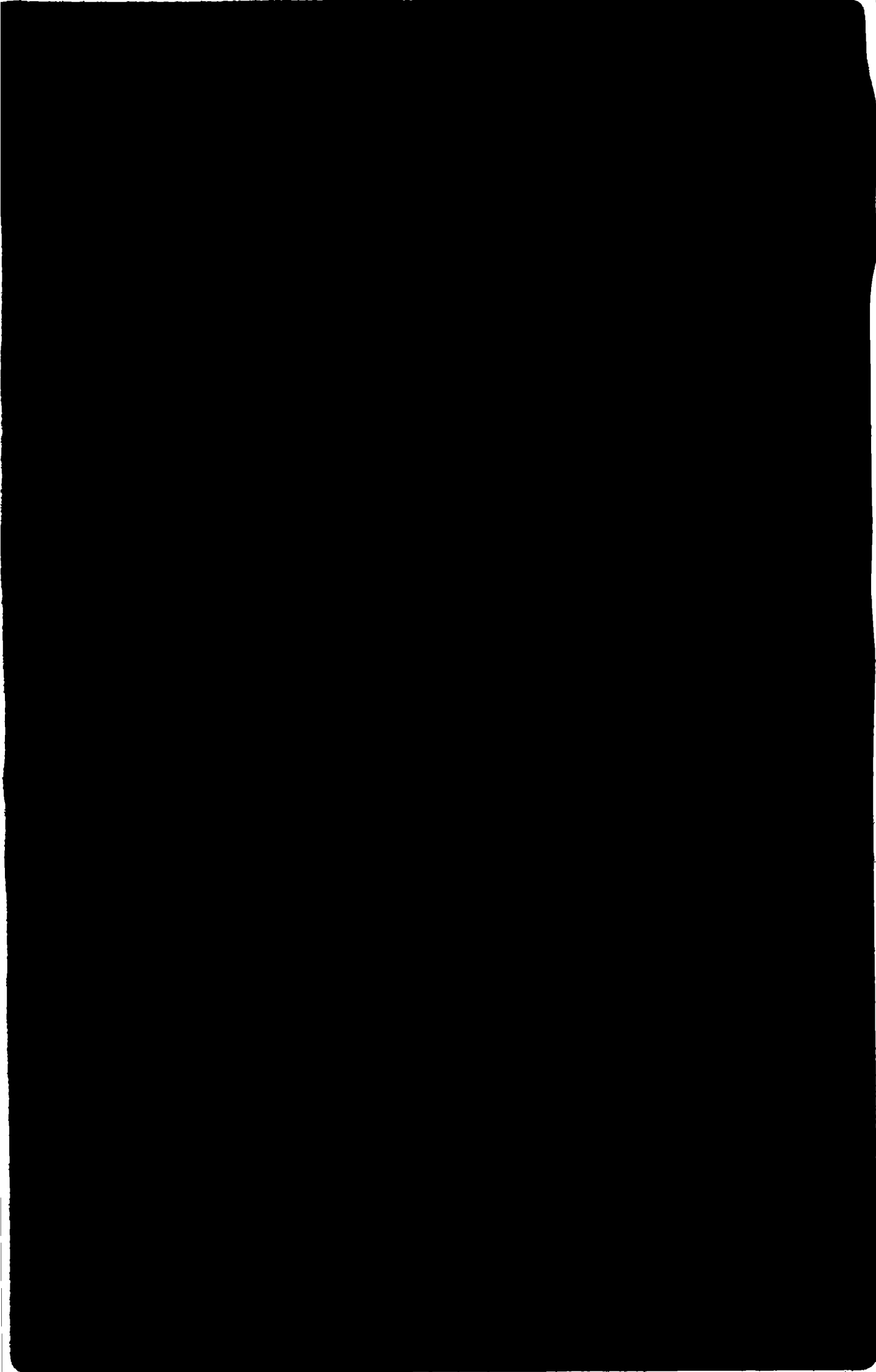
**ELSA ESTER SILEO**

1994

*Tesis  
2647  
Ej. 2*



*El presente trabajo fue realizado en el grupo de Química Inorgánica del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, bajo la dirección del Profesor Dr. Miguel Angel Blesa y se presenta para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires.*







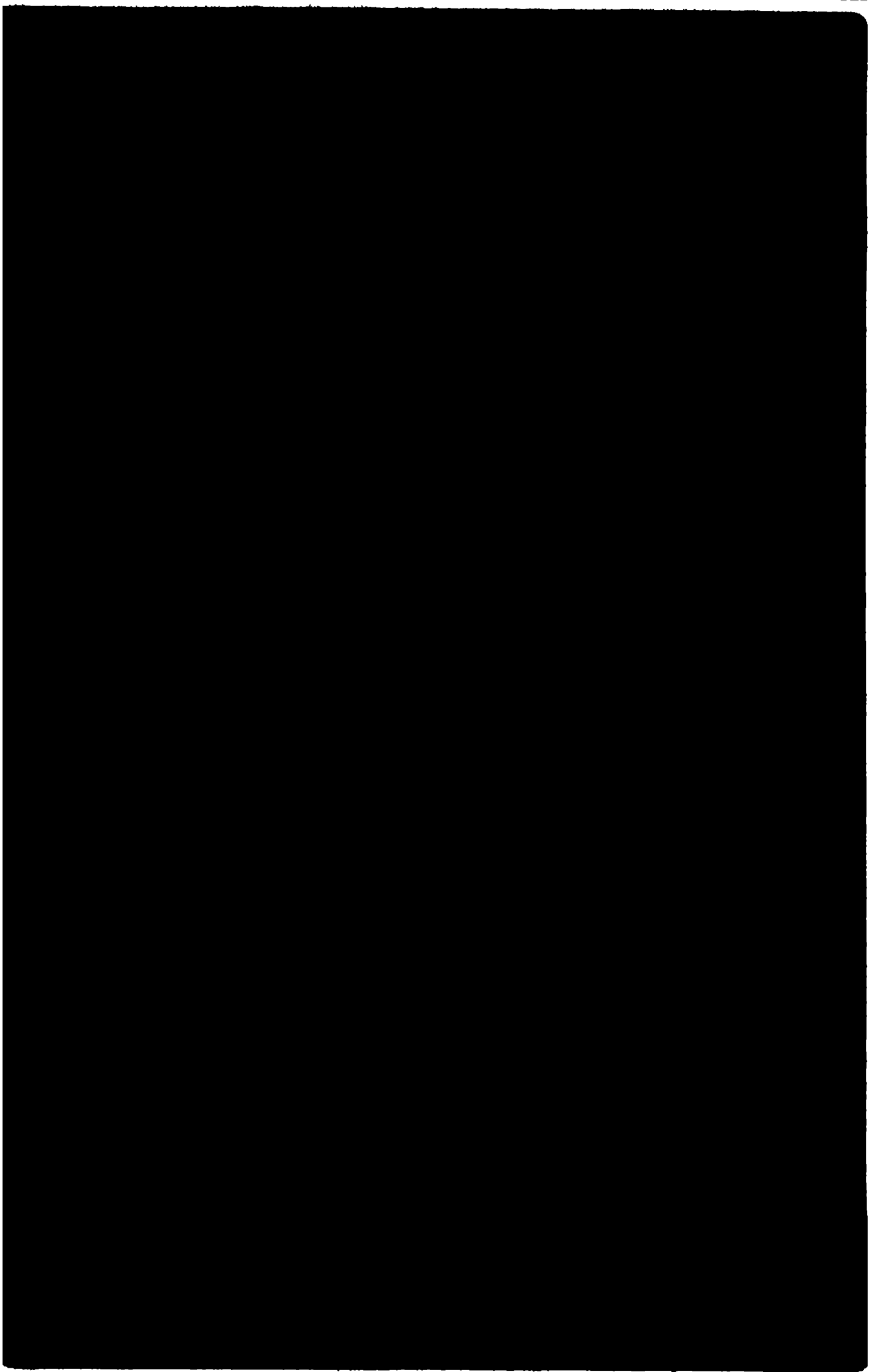


## *AGRADECIMIENTOS*

- Al Dr. Miguel Angel Blesa quien con su guía y acertadas observaciones me permitió encontrar las respuestas que buscaba.*
- Al Dr. Pedro J. Morando por su aliento y apoyo constante.*
- A mis compañeros del Departamento de QIAQF que hicieron mi trabajo mucho más ameno y llevadero.*
- A los amigos del Departamento de Química de Reactores de la Comisión Nacional de Energía Atómica por su amistad y calidez permanente.*

*Agradezco también:*

- A las autoridades del DQIAFQ por haber permitido que realice este trabajo en el Departamento.*
- Al Departamento de Química de Reactores (CNEA) por el uso de equipamiento.*
- Al Departamento de Física del Sólido (CNEA) por el uso del microscopio y de la cámara fotográfica.*
- Al Departamento de Combustibles Nucleares (CNEA) por el uso de la termobalanza.*
- A la Dra. Graciela Rigotti y colaboradores del Laboratorio de Cristalografía del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, por la resolución de las estructuras moleculares.*
- Al Programa Quinor de la misma facultad por el uso de la termobalanza y el espectrofotómetro i.r.*



## ***PREFACIO***

El presente trabajo es un estudio de los mecanismos de deshidratación y descomposición térmica de una serie de carboxilatos metálicos, esencialmente carboxilatos de cobre(II). Los carboxilatos de cobre(II) constituyen una serie de compuestos sólidos que pueden cristalizarse para dar monocristales de tamaño adecuado para estudios estructurales y cinéticos. Además, es posible preparar compuestos polimorfos, compuestos del mismo anión y catión que difieren sólo en el grado de hidratación y/o en la forma de coordinación, así como compuestos análogos en los que se varía la naturaleza del anión. En ciertos casos es posible también obtener monocristales del mismo compuesto pero de hábitos diferentes. Todo ello conduce a un conjunto de compuestos y formas que permiten explorar en forma sistemática la influencia de los distintos factores sobre los mecanismos de deshidratación.

Para ello, hemos sintetizado los siguientes compuestos:  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (monoclínico),  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (triclínico),  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic}) \cdot 2$  ó  $3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}(\text{o-Hftal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

En los casos en que la estructura molecular era desconocida o estaba resuelta con factores R elevados, hemos recurrido a la difracción de rayos x de monocristales para determinar dicha estructura. Luego hemos estudiado cuali- y cuantitativamente la cinética de deshidratación, determinando la morfología de los cambios de un monocristal durante dicha reacción y midiendo la pérdida de peso en condiciones isotérmicas, en muestras pulverulentas. La información reunida permitió dar una descripción completa y coherente de los mecanismos y leyes cinéticas que gobiernan la deshidratación de los compuestos estudiados.

A temperaturas más elevadas, los carboxilatos metálicos se termolizan en un proceso complejo gobernado por factores químicos locales (estabilidad de uniones) y estructurales, para producir una gama amplia de caminos y productos de reacción. Dado que los compuestos por nosotros estudiados pierden cristalinidad en la etapa de deshidratación, nuestros estudios de la descomposición se centraron en los aspectos químicos a saber: cuáles son los factores que determinan la naturaleza de los productos sólidos y gaseosos formados y qué relación guarda la temperatura de descomposición con la naturaleza del anión y del catión involucrados.

En esta parte, los compuestos observados abarcaron los carboxilatos anhídros, producto de las deshidrataciones estudiadas y también carboxilatos básicos y policarboxilatos de diversos metales de transición y de sodio.

Como resultado de estos estudios se pudo llegar a un esquema general de descomposición térmica que contempla todos los caminos disponibles.

Si bien este estudio es esencialmente básico y apunta al esclarecimiento de los mecanismos de reacción en estado sólido y de las relaciones entre la reactividad y la estructura, los estudios encarados no tienen sólo valor académico. Reacciones catalíticas, tales como la descomposición del ácido fórmico sobre cobre metálico, tienen lugar esencialmente a través de la formación de carboxilatos de cobre y de otros metales y por ello, nuestros resultados son de utilidad en la comprensión de los mecanismos involucrados.

Dada la variedad de sistemas estudiados, como así también los distintos objetivos perseguidos en cada uno de ellos, resulta difícil realizar una presentación de este trabajo siguiendo un esquema convencional. La división en sistemas y la subdivisión de cada sistema en su correspondiente introducción, parte experimental y conclusiones aumentaría innecesariamente la longitud de esta obra y caería en reiteraciones sin agregar claridad en el análisis. Es por ello que se ha optado por realizar una presentación global dividiendo este trabajo en tres partes, que son una INTRODUCCION y dos secciones (SECCION 1 y

SECCION 2) dedicadas a los procesos de deshidratación y a los de descomposición, respectivamente. La INTRODUCCION es de tipo general pues abarca ambos procesos. Dentro de cada sección se estudian distintos sistemas que conforman los diferentes capítulos que incluyen la parte experimental novedosa que les corresponde y las conclusiones propias.

En la INTRODUCCION (Capítulo 1) se detallan las características generales de las reacciones de descomposición en estado sólido y se hace una revisión de los modelos de mecanismos de descomposición más frecuentemente encontrados, destacándose además la aplicabilidad de los modelos descriptos y la influencia de la temperatura sobre la velocidad de reacción.

La SECCION I está constituida por tres capítulos e incluye un capítulo (Capítulo 2) donde se detallan las características generales de las reacciones de deshidratación, se revisan los trabajos preexistentes sobre la relación reactividad-estructura en estos procesos y se hace un breve análisis de la estereoquímica de los complejos de cobre(II) y de sus entornos coordinativos más típicos. En los Capítulos 3 y 4, en forma respectiva, se presentan y discuten los resultados obtenidos en las deshidrataciones de los diferentes dipicolinatos de cobre(II) y del bis(hidrógeno *o*-ftalato)de cobre(II); estos resultados incluyen las determinaciones de las estructuras cristalinas y moleculares de cuatro compuestos las que son detalladamente descriptas.

La SECCION II comprende cuatro capítulos donde son analizadas las descomposiciones térmicas. En esta sección se encuentra una parte introductoria sobre las generalidades de este tipo de proceso en los carboxilatos metálicos en general y de los derivados de cobre(II) en particular (Capítulo 5). En el Capítulo 6 se detallan los resultados encontrados con los nicotinatos e isonicotinatos de cobre(II) y sodio, y los nicotinatos e isonicotinatos básicos de hierro(III); estos resultados permiten establecer una secuencia general de las temperaturas de descomposición para los derivados mencionados. Las descomposiciones térmicas de los poliacrilatos y poli(meta)acrilatos de Cu(II), Fe(III), Ni(II) y Co(II) son

analizadas a continuación (Capítulo 7) y permiten la proposición de un mecanismo general de descomposición de carboxilatos y policarboxilatos metálicos. Finalmente, el Capítulo 8 está dedicado a la descomposición térmica de los dipicolinatos y del bis(hidrógeno *o*-ftalato)de cobre(II). En el caso de este último compuesto, fue posible establecer la relación existente entre el mecanismo de la descomposición y la estructura cristalina del sólido.

# *INDICE*

<b><i>PREFACIO</i></b> .....	i
<b><i>INTRODUCCION</i></b>	
<b>CAPITULO 1.DESCOMPOSICION TERMICA DE SOLIDOS</b> .....	1
1.1 CARACTERISTICAS.....	1
1.2 CLASIFICACION DE LAS REACCIONES DE DESCOM- POSICION EN ESTADO SOLIDO. PROBLEMAS .....	2
1.3 ESTUDIO DE LA CINETICA DE DESCOMPOSICION EN ESTADO SOLIDO .....	5
1.4 EL PROCESO DE NUCLEACION .....	7
1.5 EL PROCESO DE CRECIMIENTO.....	9
1.6 EXPRESIONES CINETICAS PARA DESCOMPOSICIONES ISOTERMICAS.....	10
1.6.1 Mecanismos controlados por nucleación.....	11
1.6.2 Mecanismos controlados por crecimiento. Modelos geométricos.....	13
1.6.3 Mecanismos controlados por nucleación y crecimiento .....	14
1.6.4 Mecanismos controlados por difusión.....	17
1.7 CONCORDANCIA ENTRE LOS DATOS EXPERIMEN- TALES Y LOS OBTENIDOS A PARTIR DE LAS ECUACIONES DE VELOCIDAD .....	18
1.8 APLICABILIDAD DE LAS ECUACIONES CINETICAS .....	21
1.9 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELO-	



CIDAD DE REACCION .....	22
-------------------------	----

## ***SECCION I***

### **REACCIONES DE DESHIDRATACION**

<b>CAPITULO 2 DESHIDRATACION DE HIDRATOS CRISTALINOS .....</b>	<b>25</b>
2.1 GENERALIDADES .....	25
2.2 CARACTERISTICAS CLASICAS DE LAS REACCIONES DE DESHIDRATACION .....	27
2.3 REACCIONES DE DESHIDRATACION POR AVANCE DE INTERFAZ. ANTECEDENTES.....	28
2.3.1 Nucleación instantánea o muy rápida en alguna o varias superficies seguida por un avance anisotrópico a velocidad constante de la interfaz formada dentro de la matriz del hidrato.....	28
2.3.2 Nucleaciones en sitios específicos sobre la superficie del cristal cuyo número se mantiene constante durante la reacción, seguido por el crecimiento de la interfaz.....	30
2.3.3 Aumento del número de núcleos en función del tiempo.....	31
2.3.4 Reacciones con control difusional.....	31
2.4 ELIMINACION DE AGUA EN SUPERFICIES SIN CRECI- MIENTO .....	32
2.5 NUEVA CLASIFICACION DE LAS REACCIONES DE DES- COMPOSICION.....	33
2.6 RELACION ENTRE ESTRUCTURA MOLECULAR Y TRANSFORMACION QUIMICA EN HIDRATOS CRISTALI- NOS. ENFASIS ESPECIAL EN SALES DE COBRE(II). ANTE- CEDENTES.....	36

2.7 PARAMETROS CINETICOS DE DESHIDRATACIONES DE CARBOXILATOS METALICOS. ANTECEDENTES .....	38
2.8 NECESIDAD DE NUEVOS ESTUDIOS SOBRE LA RELACION EXISTENTE ENTRE REACTIVIDAD Y ESTRUCTURA EN CARBOXILATOS DE COBRE(II). FACTORES QUE DETERMINAN LA ESTEREOQUIMICA DE LOS COMPUESTOS DE COBRE(II) .....	39
<b>CAPITULO 3. DIPICOLINATOS DE COBRE(II) .....</b>	<b>43</b>
DIPICOLINATOS DE COBRE(II).....	43
3.1 COMPLEJOS DE COBRE(II) DERIVADOS DEL ACIDO DIPICOLINICO .....	43
3.1.1 Estructura del complejo $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (monoclínico).....	44
3.1.2 Estructura del complejo $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( $n = 2$ ó $3$ ).....	46
3.1.3 Características conocidas sobre los complejos $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (triclínico) .....	48
3.2 PREPARACION DE LOS DIPICOLINATOS DE COBRE(II) Y TIPOS DE ANALISIS EFECTUADOS .....	50
3.2.1 Materiales utilizados .....	50
3.2.2 Síntesis de los sólidos .....	50
3.2.3 Determinación del contenido metálico .....	51
3.2.4 Análisis termogravimétricos .....	51
3.2.5 Difractogramas de Rayos X.....	52
3.2.6 Microscopía óptica .....	52
3.3 CARACTERIZACION DE LOS SOLIDOS SINTETIZADOS.....	52
3.3.1 Variables de solución que determinan la naturaleza del sólido obtenido.....	52
3.3.2 Análisis químicos.....	53
3.3.3 Comportamiento termogravimétrico .....	54

3.4 DETERMINACION DE LAS ESTRUCTURAS MOLECULARES. EMPAQUETAMIENTOS CRISTALINOS.....	57
3.4.1 Empaquetamiento cristalino del compuesto Cu(dipic).2H <sub>2</sub> O (monoclínico).....	57
3.4.2 Determinación de la estructura molecular y cristalina del compuesto Cu(dipic).2H <sub>2</sub> O (triclínico). Empaquetamiento cristalino.....	58
3.4.3 Determinación de la estructura molecular y cristalina del compuesto Cu(dipic).3H <sub>2</sub> O. Empaquetamiento cristalino.....	65
3.4.4 Estructura molecular y cristalina del compuesto Cu(dipic)(H <sub>2</sub> dipic).H <sub>2</sub> O.....	71
3.5 OBSERVACIONES MORFOLOGICAS EN LOS PROCESOS DE DESHIDRATACION .....	77
3.5.1 Deshidratación del compuesto Cu(dipic).2H <sub>2</sub> O (monoclínico).....	77
3.5.2 Deshidratación del compuesto Cu(dipic).2H <sub>2</sub> O (triclínico).....	79
3.5.3 Deshidratación del compuesto Cu(dipic).3H <sub>2</sub> O .....	81
3.5.4 Deshidratación del compuesto Cu(dipic)(H <sub>2</sub> dipic).2H <sub>2</sub> O .....	82
3.5.5 Deshidratación del compuesto Cu(dipic)(H <sub>2</sub> dipic).H <sub>2</sub> O .....	82
3.6 MEDICIONES DE VELOCIDADES DE DESHIDRATACION .....	83
3.6.1 Compuesto Cu(dipic).2H <sub>2</sub> O variedad monoclínica.....	84
3.6.2 Compuesto Cu(dipic).2H <sub>2</sub> O variedad triclínica .....	87
<b>CAPITULO 4. BIS(HIDROGENO O-FTALATO) DE COBRE(II) DIHIDRATADO .....</b>	<b>95</b>
4.1 COMPLEJOS DE COBRE(II) DERIVADOS DEL ACIDO ORTO -FTALICO.....	95
4.2 PREPARACION DEL COMPUESTO BIS(HIDROGENO O-	

FTALATO) DE COBRE(II) DIHIDRATO Y TIPO DE ANALISIS EFECTUADOS .....	97
4.2.1 Materiales utilizados, síntesis y análisis químicos .....	97
4.2.2 Análisis termogravimétricos .....	97
4.2.3 Difractogramas de Rayos X.....	97
4.2.4 Microscopía óptica .....	98
4.3 CARACTERIZACION DEL SOLIDO SINTETIZADO .....	98
4.3.1 Análisis químicos.....	98
4.3.2. Comportamiento termogravimétrico.....	98
4.4 DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR DEL COMPUESTO. EMPAQUETAMIENTO CRISTALINO.....	98
4.5 OBSERVACIONES MORFOLOGICAS DEL PROCESO DE DESHIDRATAACION .....	105

## ***SECCION II***

### **REACCIONES DE DESCOMPOSICION**

#### **CAPITULO 5. DESCOMPOSICION TERMICA DE CARBOXILATOS**

METALICOS .....	107
5.1 GENERALIDADES .....	107
5.2 DESCOMPOSICION DE CARBOXILATOS DE COBRE(II). ANTECEDENTES.....	112
5.3 CARBOXILATOS DE COBRE(II). OBJETIVOS DEL ESTUDIO A REALIZAR .....	117

#### **CAPITULO 6. NICOTINATOS E ISONICOTINATOS DE VARIOS**

METALES .....	121
6.1. NICOTINATO E ISONICOTINATO DE COBRE(II).....	121
6.1.1 Preparación del nicotinato e isonicotinato de cobre(II) y	

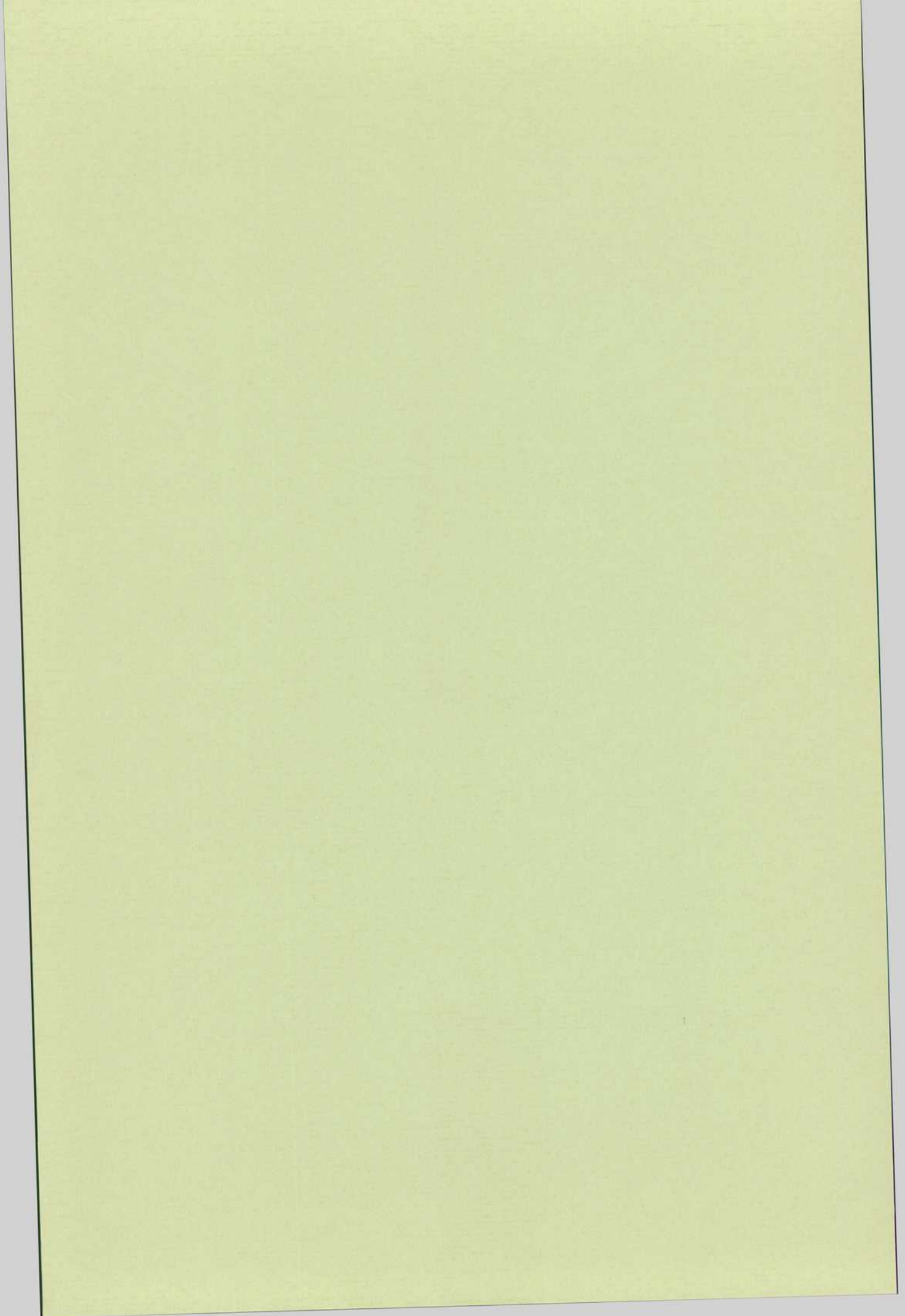
tipos de análisis efectuados.....	122
6.1.2 Caracterización de los sólidos obtenidos.....	124
6.1.3 Comportamiento termogravimétrico.....	132
6.1.4 Observación por microscopía electrónica.....	134
6.1.6 Conclusiones.....	138
<b>6.2 NICOTINATO E ISONICOTINATO BASICOS DE HIERRO(III)</b> .....	<b>139</b>
6.2.1 Estudios previos sobre carboxilatos de hierro.....	139
6.2.2 Objetivos del estudio a realizar.....	141
6.2.3 Preparación de los nicotinatos e isonicotinatos básicos de hierro(III) y tipos de análisis efectuados.....	142
6.2.4 Caracterización de los sólidos obtenidos.....	143
6.2.5 Comportamiento termogravimétrico.....	144
<b>6.3 NICOTINATO E ISONICOTINATO DE SODIO</b> .....	<b>151</b>
6.3.1 Preparación del nicotinato e isonicotinato de sodio y tipos de análisis análisis efectuados.....	151
6.3.2 Caracterización de los sólidos obtenidos.....	151
6.3.3 Comportamiento termogravimétrico.....	152
<b>6.4 CONCLUSIONES</b> .....	<b>156</b>
<b>CAPITULO 7. POLIACRILATOS Y POLI(META)ACRILATOS DE VARIOS METALES</b> .....	<b>158</b>
<b>7.1 GENERALIDADES</b> .....	<b>158</b>
<b>7.2 COMPORTAMIENTO TERMOGRAVIMETRICO DE SALES DERIVADAS DE LOS ACIDOS POLIACRILICO Y POLI- (META)ACRILICO</b> .....	<b>159</b>
<b>7.3 PREPARACION DE LOS POLIACRILATOS Y POLI(META) ACRILATOS METALICOS Y TIPOS DE ANALISIS EFEC- TUADOS</b> .....	<b>161</b>
7.3.1 Síntesis de los sólidos.....	161
7.3.2 Determinación del contenido metálico.....	162

7.3.3. Análisis termogravimétricos. ....	162
7.3.4 Difractogramas de Rayos X.....	162
7.3.5 Espectroscopía infrarroja. ....	163
<b>7.4 CARACTERIZACION DE LOS SOLIDOS SINTETIZADOS</b> .....	<b>163</b>
7.4.1 Análisis químicos.....	163
7.4.2 Análisis espectral de los compuestos.....	164
<b>7.5 COMPORTAMIENTO TERMOGRAVIMETRICO Y TERMI-</b> <b>CO DIFERENCIAL</b> .....	<b>166</b>
<b>7.6 ANALISIS DE LOS DIFERENTES COMPORTAMIENTOS</b> <b>TERMICOS</b> .....	<b>170</b>
7.6.1 Derivados de hierro(III).....	170
7.6.2 Derivados de cobre(II).....	172
7.6.3 Derivados de cobalto(II) y níquel(II). ....	174
<b>7.7 CONCLUSIONES</b> .....	<b>175</b>
<b>CAPITULO 8. DIPICOLINATOS Y BIS(HIDROGENO O-FTALATO)</b> <b>DE COBRE(II)</b> .....	<b>177</b>
<b>8.1 DIPICOLINATOS DE COBRE(II)</b> .....	<b>177</b>
8.1.1 Comportamiento termogravimétrico.....	178
<b>8.2 BIS(HIDROGENO O-FTALATO)DE COBRE(II)</b> .....	<b>181</b>
8.2.1 Antecedentes.....	181
8.2.2 Comportamiento termogravimétrico.....	181
8.2.3 Relación entre estructura cristalina y comportamiento de termólisis. ....	185
<b>8.3 CONCLUSIONES</b> .....	<b>186</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>188</b>



# *INTRODUCCION*

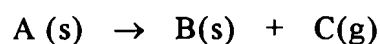




# ***DESCOMPOSICION TERMICA DE SOLIDOS***

## **1.1 CARACTERISTICAS**

En su sentido más general, la expresión "descomposición térmica de sólidos" abarca todos los procesos que involucran la destrucción por aumento de la temperatura de las fuerzas estabilizantes de un cristal incluyendo tanto reacciones químicas (rupturas de constituyentes para formar grupos más simples) como reorganizaciones físicas (fusión, sublimación y recristalización). Sin embargo, el significado generalmente aceptado es más restringido y se aplica sólo a procesos en los que la redistribución de uniones produce un sólido diferente del de partida. En esta acepción, la descomposición térmica involucra siempre un cambio químico que puede ser representado por:



donde A es el reactivo y B y C son los productos en fase sólida (s) o gaseosa (g).

En un reactivo sólido los iones o moléculas que lo constituyen están prácticamente inmóviles, este hecho marca una diferencia esencial entre un sistema sólido y uno fluido. La descomposición térmica comienza generalmente en sitios preferenciales que tienen reactividad local aumentada para luego avanzar progresivamente sobre zonas de material aún no transformado, definiendo una superficie nominal entre reactante y producto llamada **interfaz de reacción** en la cual ocurren los cambios químicos. En la práctica dicha interfaz es una zona inmediatamente vecina a la superficie de contacto entre reactivo y producto y se extiende a un pequeño número de unidades de red a cada lado de dicha superficie y es dentro de ella que se produce la redistribución de uniones.

El proceso se inicia con la formación de un "**núcleo germen**" consistente de unos pocos átomos que pueden encontrarse tanto en una superficie como en un defecto [1]. Este núcleo germen puede transformarse en un "**núcleo de crecimiento**" que da lugar a la formación de la interfaz en un proceso denominado "nucleación". Una vez establecido el núcleo, la interfaz de reacción avanza hacia el reactivo (crecimiento). En este proceso de nucleación y crecimiento, la velocidad de formación del producto es directamente proporcional al área total de la interfaz presente.

## **1.2 CLASIFICACION DE LAS REACCIONES DE DESCOMPOSICION EN ESTADO SOLIDO. PROBLEMAS**

No es fácil establecer conceptos generales que puedan proveer criterios universalmente aceptados para la clasificación de la cinética y mecanismos de la descomposición en estado sólido debido a los problemas que se mencionan a

continuación:

- i) Las reacciones de un grupo de compuestos similares no necesariamente presentan características cinéticas comparables, que permitan estudios sistemáticos como los que se hacen en medios fluidos.
- ii) Muchos sólidos funden antes o durante la reacción cambiando drásticamente sus características cinéticas y a menudo los estudios sobre velocidades de reacción de sólidos omiten aclarar si la reacción fue acompañada o no por fusión.
- iii) Las reacciones más simples y las que liberan productos gaseosos son las más estudiadas, obviamente en el caso de éstas últimas, debido a la facilidad que presentan para su análisis cuantitativo. El desarrollo teórico se basa en reacciones simples y los procesos más complejos son poco conocidos.
- iv) A menudo se desconoce la naturaleza de las uniones existentes en los sólidos estudiados existiendo pocas investigaciones realizadas sobre la correlación existente entre estructura cristalina y reactividad térmica.

En el pasado, un grupo de sustancias ha recibido el status de sustancia "modelo" ya que permitieron el desarrollo de gran parte de la teoría del tema, estas sustancias son  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaN}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  y  $\text{NiC}_2\text{O}_4$ . Ahora que ciertas características cinéticas han sido establecidas, hay mayor interés en determinar las consecuencias cinéticas de cambios sistemáticos de cationes y/o aniones reactantes.

Los diversos intentos de clasificación de reacciones de descomposición de sólidos son esquematizados en la TABLA 1.1.

**TABLA 1.1**

**CLASIFICACION DE LAS REACCIONES DE DESCOMPOSICION DE  
SOLIDOS**

<b>Característica observada</b>	<b>Clasificación</b>
Calor de descomposición	<ul style="list-style-type: none"> <li>- endotérmica</li> <li>- exotérmica</li> </ul>
Ruptura de unión	<ul style="list-style-type: none"> <li>- con transferencia de electrones                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- transferencia entre anion o cationes</li> <li>- formación de radicales intermediarios</li> </ul> </li> <li>- sin transferencia de electrones                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- reversible</li> <li>- irreversible</li> </ul> </li> </ul>
Proceso que controla la velocidad	<ul style="list-style-type: none"> <li>- nucleación</li> <li>- crecimiento</li> <li>- nucleación y crecimiento</li> <li>- difusión</li> </ul>
Topoquímica	<ul style="list-style-type: none"> <li>- reacciones topotáticas</li> <li>- reacciones no topotáticas</li> </ul>

En 1955 se realizó una primera diferenciación [2] entre procesos endotérmicos (los cuales son a menudo reversibles e incluyen la descomposición de hidratos cristalinos y carbonatos) y procesos exotérmicos (irreversibles, tales como las descomposiciones de  $\text{BaN}_6$ ,  $\text{KMnO}_4$ , etc).

Boldyrev [3], en un tratamiento que tuvo en consideración el cambio químico, propuso un esquema más detallado en base a las características de ruptura de la unión involucrada en la descomposición.

Otra clasificación tiene en cuenta qué tipo de control regula la velocidad

de descomposición en sólidos sometidos a calentamientos isotérmicos; estos controles son:

- i) control por nucleación:
- ii) control por crecimiento (modelos geométricos);
- iii) control por nucleación y crecimiento (choque y coalescencia, reacción en cadena) y finalmente
- iv) control difusional (mono-, bi- y tridimensional)

El control difusional se presenta cuando la reacción se efectúa en una interfaz fija, tal vez a través de una barrera de producto y la difusión (mono- bi- y tridimensional) hasta dicha faz en la cual reacción es rápida, es la que controla la velocidad.

Una cuarta clasificación contempla la topoquímica del proceso [4] analizando si el carácter cristalino del sólido se mantiene (topotaxia) o no después de la descomposición.

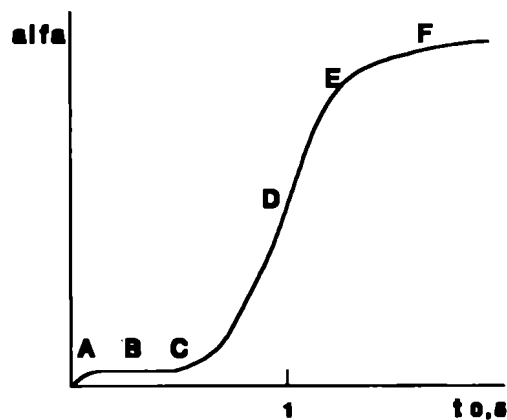
Finalmente, en 1990, Galwey [5] propone una nueva clasificación de las reacciones de descomposición basándose en las observaciones microscópicas del proceso. En esta clasificación los núcleos se dividen en tres tipos de acuerdo a las características presentadas: núcleo funcional, núcleo de fusión y núcleo de flujo fluido; posteriormente se discutirá con más detalle este tipo de clasificación al estudiar las reacciones de deshidratación.

### **1.3 ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE DESCOMPOSICION EN ESTADO SOLIDO**

El estudio cinético puede realizarse en forma isotérmica o no isotérmica (con aumentos controlados de la temperatura) pero un análisis de la literatura correspondiente a la cinética de descomposición de sólidos muestra que las

conclusiones cinéticas basadas en mediciones no isotérmicas son menos confiables que las realizadas a temperatura constante ya que las magnitudes de los parámetros cinéticos aparentes reportados dependen de la ecuación usada y/o de las aproximaciones realizadas; esta conclusión emerge como una opinión consensuada a través de las críticas encontradas en los artículos referentes al tema. En cambio, como fuera señalado por Criado *et al.* [7], las investigaciones a temperatura constante son más confiables debido a que involucran menos variables y los valores de energía libre del proceso y las constantes de velocidad obtenidas a partir de calentamientos isotérmicos son casi independientes del modelo físico propuesto.

Cuando el sólido es termolizado a temperatura constante y se representa el avance de la reacción ( $\alpha$ ) en función del tiempo reducido  $t_{0,5}$  ( $t_{0,5} = t - t_0 / t_1 - t_0$  donde  $t_0$  es el tiempo al cual comenzó la descomposición y  $t_1$  es el tiempo en el cual la reacción alcanzó una conversión del 50%) se obtiene una curva similar a la de la FIGURA 1.1.



**FIGURA 1.1** Representación del grado de avance de la reacción (alfa) en función del tiempo reducido  $t_{0,5}$ .

Experimentalmente, la representación muestra varias zonas; después de una zona de reacción inicial A (debida a descomposición de impurezas o

deshidrataciones superficiales) aparece una zona B donde se van conformando los núcleos los cuales van creciendo en número hasta C para formar interfaces; estas interfaces avanzan determinando un máximo en la velocidad de reacción (zona D), dicha velocidad luego decae por coalescencia de interfaces (zona E) hasta que la reacción termina (zona F). Cualquiera de estas zonas, excepto D, puede estar ausente o ser muy pequeña y estas variaciones resultan en una gran variedad de comportamientos cinéticos.

Los aumentos de la velocidad de reacción con la temperatura a menudo obedecen una ecuación tipo Arrhenius a partir de la cual pueden obtenerse los valores aparentes del *factor de frecuencia* A y de la *energía de activación* E.

## 1.4 EL PROCESO DE NUCLEACION

La reacción de descomposición comienza con el proceso de nucleación el cual involucra la conversión de un pequeño volumen de reactivo en una partícula estable de producto; *a posteriori*, la reacción continúa con un proceso de crecimiento que se lleva a cabo en la zona interfacial de contacto entre las dos fases.

Si la energía libre de activación para el proceso de crecimiento ( $\Delta G_C^\#$ ) es menor que la energía libre de activación del proceso de nucleación ( $\Delta G_N^\#$ ) el crecimiento de los núcleos existentes predomina sobre la formación de nuevos núcleos [8-10] y la apariencia de la curva de  $\alpha$  vs. tiempo muestra un comportamiento aceleratorio.

Las velocidades de nucleación han sido medidas mediante observaciones microscópicas y se han desarrollado diversas expresiones que representan el comportamiento observado. Estas expresiones son halladas asumiendo que el número de sitios ( $N_0$ ) capaces de dar lugar a un núcleo activo es limitado.



Las leyes de nucleación que han encontrado mayor aplicabilidad son las que suponen que el proceso de nucleación puede llevarse a cabo:

- i) instantáneamente,
- ii) en un paso o
- iii) en varios pasos.

El tratamiento general propone que la velocidad de nucleación ( $dN/dt$ ) es proporcional a  $(N_o - N)$ , o sea,

$$\frac{dN}{dt} = k_1(N_o - N) \quad (1.1)$$

donde  $N$  es el número de núcleos presentes a un tiempo  $t$  y  $N_o$  es el número de lugares potenciales donde podría formarse un núcleo.

La integración de la ecuación (1.1) a un dado tiempo  $t$ , provee el número de núcleos totales  $N$  formados hasta ese momento:

$$N = N_o[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (1.2)$$

Reemplazando este valor de  $N$  en la ecuación (1.1), se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{dN}{dt} = k_1 N_o \exp(-k_1 t) \quad (1.3)$$

La ecuación (1.3) provee la "*Ley de Nucleación Exponencial*"

Cuando la energía libre de activación del proceso de nucleación ( $\Delta G_N^\#$ ) es grande, el valor de la constante de nucleación ( $k_1$ ) es pequeño y a valores pequeños de tiempo ( $t$ ), es posible expandir el factor exponencial, con lo que se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{dN}{dt} = k_1 N_o \left( 1 - k_1 t + \frac{1}{2} k_1^2 t^2 - \frac{1}{6} k_1^3 t^3 \dots \right) \quad (1.4)$$

Si  $k_1 t \ll 1$ , este término, junto con los términos cuadrático y cúbico pueden despreciarse obteniendo la "*Ley de Nucleación Lineal*"

$$\frac{dN}{dt} = k_1 N_o \rightarrow N = k_1 N_o t \quad (1.5)$$

Cuando  $k_1$  es un valor grande y el producto  $k_1 t \gg 1$ , aún para valores pequeños de tiempo (t), de la ecuación (1.2) surge que  $N = N_o$  y se obtiene la "*Ley de Nucleación Instantánea*"

Para el caso de un mecanismo en varios pasos, donde  $\beta$  es el número de pasos involucrados en la formación del núcleo, Allnat y Jacobs [11] demostraron que la velocidad de nucleación está dada por:

$$\frac{dN_\beta}{dt} = K t^{\beta-1} \quad (1.6)$$

esta expresión corresponde a una "*Ley de Nucleación en Potencias*".

## 1.5 EL PROCESO DE CRECIMIENTO

Una vez establecida, la interfaz avanza hacia el reactivo a una velocidad que se asume constante; es decir que el radio r de un núcleo generado a un tiempo  $t_r$  es:

$$r = k_c (t - t_r) \quad (1.7)$$

Este comportamiento de avance constante se ha encontrado durante la deshidratación de hidratos cristalinos [12] y la descomposición de  $\text{BaN}_6$  [8], entre otras reacciones. Esta es una simplificación que debe tenerse en cuenta cuando se estima el volumen de producto formado ya que en ciertos casos dicha velocidad puede variar en diferentes direcciones cristalográficas. Por ejemplo, el crecimiento puede proceder preferentemente a lo largo de ciertos planos con menor penetración en la dirección perpendicular a los mismos. Muchos sistemas presentan una velocidad de crecimiento inicial menor que la alcanzada en el transcurso posterior de la reacción [1]; este efecto puede ser incorporado a la expresión de velocidad incluyendo una velocidad lineal de crecimiento inicial ( $k_r'$ ) menor que la medida en el desarrollo posterior ( $k_r' < k_r$ ).

A veces es necesario considerar la posibilidad de un proceso de ramificación y la inclusión de un término que lo represente en el desarrollo de las velocidades de reacción.

## **1.6 EXPRESIONES CINETICAS PARA DESCOMPOSICIONES ISOTERMICAS**

El tratamiento [2] para el estudio de la cinética de descomposición de sólidos que avanzan según un mecanismo de "avance de la interfaz" consiste en considerar que el volumen de producto  $V(t)$ , formado por termólisis de un sólido a un dado tiempo  $t$ , puede obtenerse por sumatoria de los volúmenes de cada uno de los núcleos formados. Esto puede obtenerse a través de la integración de una expresión general que incluya el número de núcleos existentes (utilizando la ley de nucleación) y la ley de crecimiento ( $V_t, t_j$ ) que los rige, o sea, una expresión de la siguiente forma:

$$V(t) = \int_0^t V(t, t_j) \left( \frac{dN}{dt} \right)_{t=t_j} dt_j \quad (1.8)$$

Esta ecuación, en principio, puede ser integrada para cualquier combinación de una ley de nucleación ( $dN/dt$ ) y una ley de crecimiento de la interfaz. Teniendo en cuenta que un núcleo formado al tiempo  $t_j$  ocupa al tiempo  $t$  un volumen  $V(t, t_j)$  y que este volumen está relacionado con el número de dimensiones ( $\lambda$ ) en que crece el núcleo ( $\lambda$ : 1, 2 ó 3 para crecimientos mono- bi- o tridimensional respectivamente) y con el factor de forma ( $\sigma$ ) que adopta, podemos escribir para el volumen, la siguiente expresión:

$$V(t - t_j) = \sigma [r(t, t_j)]^\lambda \quad (1.9)$$

En la cual, el radio  $r$  es función de la ley de crecimiento  $F(t)$ . Como se aclaró anteriormente, en el caso más sencillo  $F(t)$  es constante (ver ecuación (1.7)). En el caso más general,

$$r(t - t_j) = F(t)(t - t_j) \quad (1.10)$$

La magnitud medida experimentalmente es usualmente  $\alpha$  (grado de avance de la reacción) que es directamente proporcional a  $V(t)$ .

Las diferentes características de las leyes de nucleación y crecimiento determinan diferentes expresiones para la ecuación (1.8). A continuación se hará una revisión de los casos más frecuentemente encontrados.

### *1.6.1 Mecanismos controlados por nucleación*

En los mecanismos controlados por nucleación, las velocidades de

nucleación ( $dN/dt$ ) y de crecimiento ( $F(t)$ ), toman respectivamente las siguientes expresiones:

$$\frac{dN}{dt} = k_N \beta t^{\beta-1}$$

$$F(t) = k_C$$

Un núcleo formado al tiempo  $t_j$  ocupa el siguiente volumen:

$$V(t, t_j) = \sigma [k_C (t - t_j)]^3 \quad (1.11)$$

y reemplazando estas expresiones en la ecuación (1.8) puede demostrarse que el avance de la reacción queda descrito por la siguiente ecuación [13]:

$$\alpha = (kt)^n \quad (1.12)$$

Ello implica un proceso aceleratorio sobre todo el intervalo de descomposición y se dice que el mecanismo tiene "control por nucleación". El exponente  $n$  representa la suma de dos términos ( $n = \beta + \lambda$ ) en el cual  $\beta$  es el número de pasos involucrados en la formación del núcleo (frecuentemente 1 ó 0, correspondientes a nucleación en un solo paso y a nucleación instantánea) y  $\lambda$  es el número de dimensiones en las que crece el núcleo ( $\lambda = 3$  para crecimiento en forma de esferas, 2 para crecimiento en forma de discos o cilindros y 1 para un desarrollo lineal).

Para explicar el comportamiento aceleratorio del fulminato de mercurio que presenta un valor de  $n$  cercano a 10, lo cual no es consistente con lo postulado para obtener la ecuación (1.11), Garner y Hailes [14] postularon un modelo en el cual los núcleos crecen en forma de agujas o en forma laminar, esto es, en una o dos dimensiones, para luego ramificarse posiblemente en los

defectos del cristal y denominando  $k_R$  a la constante de velocidad de ramificación, propusieron que si la velocidad de nucleación es constante, el avance de la reacción queda expresado como:

$$\alpha = k \exp(k_R t) \quad (1.13)$$

la cual se conoce como "*ley de velocidad exponencial*" ( $\ln \alpha = k't$ ).

### 1.6.2 Mecanismos controlados por crecimiento. Modelos geométricos

Cuando la nucleación es rápida e involucra el desarrollo de un gran número de núcleos densamente distribuidos sobre todas o ciertas superficies del sólido y es seguida por un avance de la interfaz más lento, el proceso tiene "*control por crecimiento*" y la curva de  $\alpha$  vs. tiempo es desaceleratoria. Si la nucleación se produce igualmente sobre todas las caras de un cubo y es seguida por un avance de la interfaz hacia el seno de las partículas, puede deducirse que [14]:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt \quad (1.14)$$

Esta ecuación se conoce como la ecuación de "*volumen en contracción*" y este tipo de comportamiento ha sido encontrado en la deshidratación del  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [15-18]. La ecuación (1.14) es la expresión más simple de una familia de expresiones que incluye diferentes velocidades de avance en caras diversas del elemento de volumen en consideración, las cuales pueden estar formando ángulos distintos entre sí.

Cuando la reacción se produce sólo sobre los bordes de un elemento de volumen bidimensional (en forma de disco o plato) la ecuación cinética que se deduce es

$$1-(1-\alpha)^{1/2}=kt \quad (1.15)$$

la cual es conocida como la ecuación de "*área en contracción*". Esta ecuación encontró aplicación en la deshidratación de sustancias formadas por redes en donde la disposición de los átomos está en forma de capas desde las cuales el agua se libera haciendo que la interfaz no avance en direcciones perpendiculares a las mismas [18-21].

### *1.6.3 Mecanismos controlados por nucleación y crecimiento*

l) Choque y coalescencia de núcleos con ingestión de lugares donde podrían formarse núcleos

Este tratamiento pone en evidencia la necesidad de considerar que en muchos casos no es real creer que en un cristal finito el proceso de reacción es aceleratorio en todo el intervalo de descomposición e identifica dos factores que restringen el desarrollo de núcleos, estos son:

- i) **coalescencia**: este efecto es el que provoca la pérdida de núcleos cuando dos o más de ellos que están creciendo se encuentran,
- ii) **ingestión**: implica la desaparición de sitios donde podría haberse desarrollado otro núcleo, producida por el crecimiento de los núcleos ya formados.

Una importante simplificación a este tratamiento se obtuvo a partir de las conclusiones que obtuvo Avrami [22] cuando estudió los procesos de transformaciones de fase en sólidos. Este autor consideró que los núcleos están distribuidos al azar y crecen en forma tridimensional y observó que a valores altos de  $\alpha$  (y consecuentemente valores altos de tiempo), la velocidad del proceso de formación del producto se convierte en desaceleratoria y la

expresión aplicable es:

$$-\ln(1-\alpha) = k(k_C t)^3 \quad (1.16)$$

donde  $k_C$  : velocidad constante de avance de la interfaz. Este modelo, tal como fue obtenido, no tuvo conexión directa con la termólisis de sólidos y una expresión similar más general fue obtenida por Erofe'ev [23] el cual demostró que es aplicable tanto a sistemas homogéneos como heterogéneos y a núcleos que adoptan formas diferentes. El tratamiento de Erofe'ev provee la ecuación de velocidad:

$$\ln(1-\alpha) = kt^n \quad (1.17)$$

Esta expresión representa un comportamiento sigmoideo y es más general que la obtenida por Avrami, la cual fue deducida para un valor de  $n = 3$ . La ecuación conocida como ecuación de AVRAMI-EROFE'EV puede expresarse como:

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n} = K(t-t_0) \quad (1.18)$$

La misma demostró su aplicabilidad a gran parte ( $0,05 < \alpha < 0,9$ ) de la curva de descomposición en fase sólida de muchas sustancias entre las que se encuentran el malonato de plata(I) [24] y el permanganato de níquel(II) [25]. El exponente  $n$  es similar al descrito anteriormente, tiene las mismas características y el valor más frecuentemente encontrado es  $2 < n < 4$ . Como  $n$  es un término compuesto, el valor hallado no define unívocamente los valores de  $\beta$  y  $\lambda$  ya que varias combinaciones de éstos dan el mismo valor final de  $n$ , por lo que se hace necesario obtener estos valores en forma independiente, por ejemplo, a través de la observación microscópica como fue hecho en el estudio de la deshidratación del  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [26].



## II) Mecanismos con ramificación de cadena

Las ecuaciones cinéticas obtenidas bajo esta denominación asumen que la reacción de descomposición produce intermediarios con alta reactividad que son capaces de activar un constituyente vecino de la red. Los modelos alternativos más aceptables son:

- i) desarrollo de núcleos en una o dos dimensiones y crecimiento con ramificación;
- ii) formación de fisuras en el reactivo las cuales producen tensiones en la zona de contacto entre reactivo y producto y nucleaciones que se desarrollan en las superficies expuestas de las fisuras formadas.

Aunque la ley de velocidad exponencial (ecuación 1.12) demostró ser aplicable a la descomposición térmica de varias sustancias, para poder explicar otros casos es necesario tener en cuenta que el sólido comienza a agotarse, introduciendo así en la expresión de la variación del número de núcleos con el tiempo ( $dN/dt$ ) un nuevo término que tenga en cuenta el aniquilamiento de los mismos. Es decir, se toman en cuenta la velocidad de formación de núcleos, la velocidad de ramificación de núcleos desarrollados y la velocidad de terminación de la cadena. Trabajando sobre este formalismo, Prout y Tompkins [27] encontraron una expresión que encuentra aplicación en muchas descomposiciones térmicas de características sigmoideas, la cual se conoce con el nombre de ecuación de PROUT-TOMPKINS:

$$\ln\left[\frac{\alpha}{1-\alpha}\right] = k_R t \quad (1.19)$$

donde  $k_R$  es la constante de ramificación.

Esta ecuación es a menudo asociada a la descomposición térmica del permanganato de potasio [27] a la cual es aplicable y es obedecida en la

termólisis del dicromato de amonio [28].

#### 1.6.4 Mecanismos controlados por difusión

En las reacciones cuyo crecimiento está controlado por difusión, la velocidad está determinada por el movimiento de una o más especies desde o hasta la interfaz de reacción y este factor es muy importante para el desarrollo de ecuaciones aplicables a interacciones sólido-gas. En general, la descomposición de sólidos no está controlada por fenómenos de transferencia excepto en algunas reacciones reversibles pero las reacciones entre dos sólidos casi invariablemente están controladas por difusión.

Debido a que la formación de una barrera de producto disminuye el contacto entre reactivos y al hecho que el grosor de dicha barrera aumenta a medida que la reacción progresa, el proceso en reacciones de este tipo es siempre desaceleratorio. El comportamiento más simple es encontrado cuando el área de interacción entre reactivos es constante y la disminución de la velocidad es debida sólo a un aumento en el grosor de la barrera. Este comportamiento corresponde a la oxidación de un metal en forma de lámina delgada y la ley que lo representa es la "*ley parabólica*" [29]; en la misma el avance de la reacción  $\alpha$  toma la forma (difusión unidimensional):

$$\alpha^2 = (kt) \tag{1.20}$$

Una reacción controlada por difusión que procede sobre una partícula cilíndrica de radio  $r$ , esto es con difusión bidimensional, puede ser descrita [ref. 2 y citas allí presentes] por la siguiente ecuación:

$$\alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) = kt \tag{1.21}$$

Cuando la difusión es tridimensional, es decir procede sobre una esfera de radio  $r$ , al combinar la ley "*ley parabólica*" (ecuación 1.20) con la de "volumen en contracción" (ecuación 1.14), se obtiene la siguiente ecuación usualmente conocida como la ecuación de Jander [30]:

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = kt \quad (1.22)$$

Esta expresión puede ser modificada teniendo en cuenta diferencias entre volúmenes molares de reactivo y producto para obtener la ecuación de Ginstling-Brounshtein [31].

$$\left(1 - \frac{2\alpha}{3}\right) - (1 - \alpha)^{2/3} = kt \quad (1.23)$$

## 1.7 CONCORDANCIA ENTRE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y LOS OBTENIDOS A PARTIR DE LAS ECUACIONES DE VELOCIDAD

La obediencia de la curva experimental  $\alpha$  vs. tiempo a una determinada ecuación de velocidad se toma como prueba que la reacción procede según el modelo en que basa la ecuación cinética teórica. Si la velocidad de descomposición del sólido ( $d\alpha/dt$ ) en función de un modelo cinético  $f(\alpha)$  toma la forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1.24)$$

(donde T: temperatura de descomposición isotérmica), esta expresión puede ser convertida en:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)dt \quad (1.25)$$

y haciendo  $dg(\alpha) = d\alpha/f(\alpha)$ , al integrar se obtiene

$$g(\alpha) = k(T)t \quad (1.26)$$

de modo que la obediencia cinética se obtiene al ir aplicando las diferentes funciones  $g(\alpha)$  a los valores de  $\alpha$  experimentales hasta encontrar alguna función que provea una representación lineal.

La TABLA 1.2 muestra un resumen de los modelos y ecuaciones cinéticas anteriormente comentados junto con los símbolos que las identifican.

**TABLA 1.2**  
**FUNCIONES CINÉTICAS  $g(\alpha)$  MAS FRECUENTEMENTE**  
**APLICADAS**

Mecanismo	$g(\alpha) = kt$	Símbolo	Comportamiento
<i>Control por nucleación</i>			aceleratorio
Ley potencial	$\alpha^{1/n}$	P1	
Ley exponencial	$\ln \alpha$	E1	
<i>Control por crecimiento</i>			desaceleratorio
Volumen en contracción	$1 - (1-\alpha)^{1/3}$	R3	
Area en contracción	$1 - (1-\alpha)^{1/2}$	R2	
<i>Control por nucleación y crecimiento</i>			sigmoideo
Avrami-Erofe'ev	$[\ln(1-\alpha)]^{1/n}$	An	
Prout-Tomkins	$\ln(\alpha/1-\alpha)$	B1	
<i>Control por difusión</i>			desaceleratorio
unidimensional	$\alpha^2$	D1	
bidimensional	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	D2	
tridimensional	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$	D3	
Ginstling-Brounshtein	$1-2\alpha/3 - (1-\alpha)^{2/3}$	D4	

Es posible que durante una reacción se observe una obediencia cinética que sea una combinación de dos o más modelos y también que el paso determinante de la velocidad de reacción varíe a medida que la reacción avanza [32,33], por consiguiente, es interesante examinar el comportamiento de las funciones  $g(\alpha)$  matemáticamente más apropiadas para distintas magnitudes del grado de avance de la reacción  $\alpha$  y como así también variar el valor de  $n$  dentro de cada función. Algunas veces se encuentran valores experimentales de  $n$  que no son números enteros y es difícil dar una explicación cuantitativa a este hecho, que parece estar asociado a mecanismos representados por la asociación de dos o más leyes cinéticas [33].

Galwey [5] considera que la obediencia a una ley no es evidencia suficiente de un mecanismo ya que no da información acerca de la ruptura de unión ni tampoco de los fenómenos químicos que participan en el proceso y aconseja realizar las siguientes observaciones para dilucidar los fenómenos que tienen lugar.

- i) **Análisis químicos:** El análisis de muestras que han reaccionado parcialmente puede ser útil para identificar intermediarios de reacción y cuando sea posible deben incluirse medidas de las variaciones de concentración de las sustancias transitorias; la caracterización por difracción de rayos X es también de gran ayuda al permitir la detección de fases y su relación cristalográfica;
- ii) **Comparación con reacciones relacionadas.** La identificación de similitudes de comportamiento entre compuestos comparables no ha sido explorada suficientemente y la tendencia es considerar a las descomposiciones como un grupo no diferenciado debido a dos grandes generalizaciones aceptadas. La primera generalización es considerar la interfaz de reacción como inaccesible al estudio detallado y a la creencia de que todas las interfaces se comportan igualmente; la segunda generalización consiste en que las reacciones de sólidos siempre se discuten en función de la forma

de la curva de avance de reacción la cual refleja solamente el desarrollo geométrico de la reacción.

iii) **Examen microscópico sobre monocristales.** El sólido ofrece una oportunidad única para ver una reacción durante su progreso (disposiciones de núcleos, desarrollo en caras cristalográficas, etc) y sobre todo, la ocurrencia de fusión local, parcial y/o temporaria. En especial, la fusión ya no es más fácilmente caracterizada como lo era en el pasado y un factor que contribuye a esta dificultad es la probable generación de una capa de producto no reactivo sobre la superficie del cristal de reactivo, de tal forma que las partículas del reactivo preservan su individualidad a pesar de la fusión local interna, esto puede llevar a interpretar que no ha habido fusión aunque en realidad la reactividad fue aumentada debido a que disminuyeron las fuerzas cristalinas y el reactivo tiene ahora la facilidad de adoptar una configuración más favorable para la reacción.

## 1.8 APLICABILIDAD DE LAS ECUACIONES CINÉTICAS

Al aplicar los modelos descritos a los sistemas reales, es necesario recordar que éstos pueden apartarse apreciablemente de las condiciones supuestas en la derivación de las ecuaciones cinéticas. Se conocen varios factores [1] que pueden apartar el comportamiento del sistema de uno ideal y entre ellos se encuentran los siguientes:

- i) Puede haber un período de lento crecimiento del núcleo.
- ii) La velocidad de crecimiento sobre una superficie puede ser diferente de la de penetración en el sólido.[34]
- iii) La reactividad puede variar con las direcciones cristalográficas.

- iv) La interfaz de reacción puede llegar a ser más una zona que una superficie si se desarrollan nuevas interfaces.
- v) En reacciones reversibles, un producto volátil puede ser absorbido por la fase residual y el escape del producto puede ser dificultado.
- vi) El control difusional puede llegar a ser importante.
- vii) La forma y distribución de las dimensiones de las partículas de reactivo puede influir en las características cinéticas del proceso de descomposición.

Por otro lado, para que el proceso sea reconocido como una **reacción en estado sólido** es necesario que puedan aplicarse a ella uno o más de los siguientes criterios:

- 1) que el sólido no funda obviamente durante la descomposición,
- 2) que durante las medidas calorimétricas no se observe un paso endotérmico adjudicable a un proceso de fusión y
- 3) que los datos de velocidad medidos obedezcan a alguna de las expresiones cinéticas aceptadas que caracterizan la descomposición de los sólidos.

El papel de la fusión es de fundamental interés debido a que involucra la intervención de un proceso homogéneo. Sin embargo, la identificación positiva de fusión parcial o local no es fácil, aún cuando se la busque específicamente. El uso de la microscopía demostró que varias reacciones consideradas reacciones en estado sólido involucran la participación de líquidos o fluidos.

## **1.9 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCION**

La velocidad de reacción está relacionada con el avance de la reacción ( $\alpha$ ) y

también con la temperatura por medio de funciones independientes por lo que una descripción cinética completa requiere la caracterización de ambas funciones. La relación  $d\alpha/dt$  puede ser expresada como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)F(T) \quad (1.27)$$

La manera más efectiva de medir la influencia de la temperatura es separar las variables representando el valor de  $\alpha$  en función del tiempo de reacción ( $f(\alpha) = kt$ ), manteniendo la temperatura constante y repitiendo este experimento a varias temperaturas diferentes; esto permite identificar el mecanismo de reacción y además, determinar para cada corrida cinética el valor de la constante de velocidad  $k(T)$ . Una vez obtenidas las constantes, es posible obtener una correlación lineal entre  $\ln k(T)$  y la temperatura  $T$ , de la siguiente forma:

$$\ln k(T) = a - \frac{b}{T} \quad (1.28)$$

la cual deriva de asumir la siguiente relación:

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (1.29)$$

de modo que representando  $\ln k(T)$  versus  $1/T$ , donde  $T$  es la temperatura de la descomposición isotérmica, podemos hallar los valores de  $A$  y  $E$ .

Esta ecuación tipo Arrhenius establece un método de comparar datos cinéticos. La analogía con la representación de procesos en fase gaseosa identifica a  $E$  ("energía de activación") como la barrera que debe ser superada para formar una nueva fase, el factor preexponencial  $A$  ("factor de frecuencia") está, en cambio, relacionado con la frecuencia con que ocurre una vibración



específica en la coordenada de reacción.

Los primeros intentos de aplicar una ecuación tipo Arrhenius a una descomposición térmica fueron realizados por Polanyi y Wigner [35]. Estos autores intentaron reconstruir una transformación sólido  $\rightarrow$  sólido ( $S_{\beta} \rightarrow S_{\alpha}$ ) en términos de un estado de transición en forma de vapor. Para ello, basándose en las vibraciones atómicas tridimensionales de un sólido monoatómico, calcularon la velocidad lineal ( $dx/dt$ ) con que un átomo de la superficie del sólido pasa a la fase vapor y obtuvieron la siguiente expresión:

$$\frac{dx}{dt} = 2\nu\delta\left(\frac{\Delta E^{\#}}{RT}\right)e^{-\left(\frac{\Delta E^{\#}}{RT}\right)} \text{ cm seg}^{-1} \quad (1.30)$$

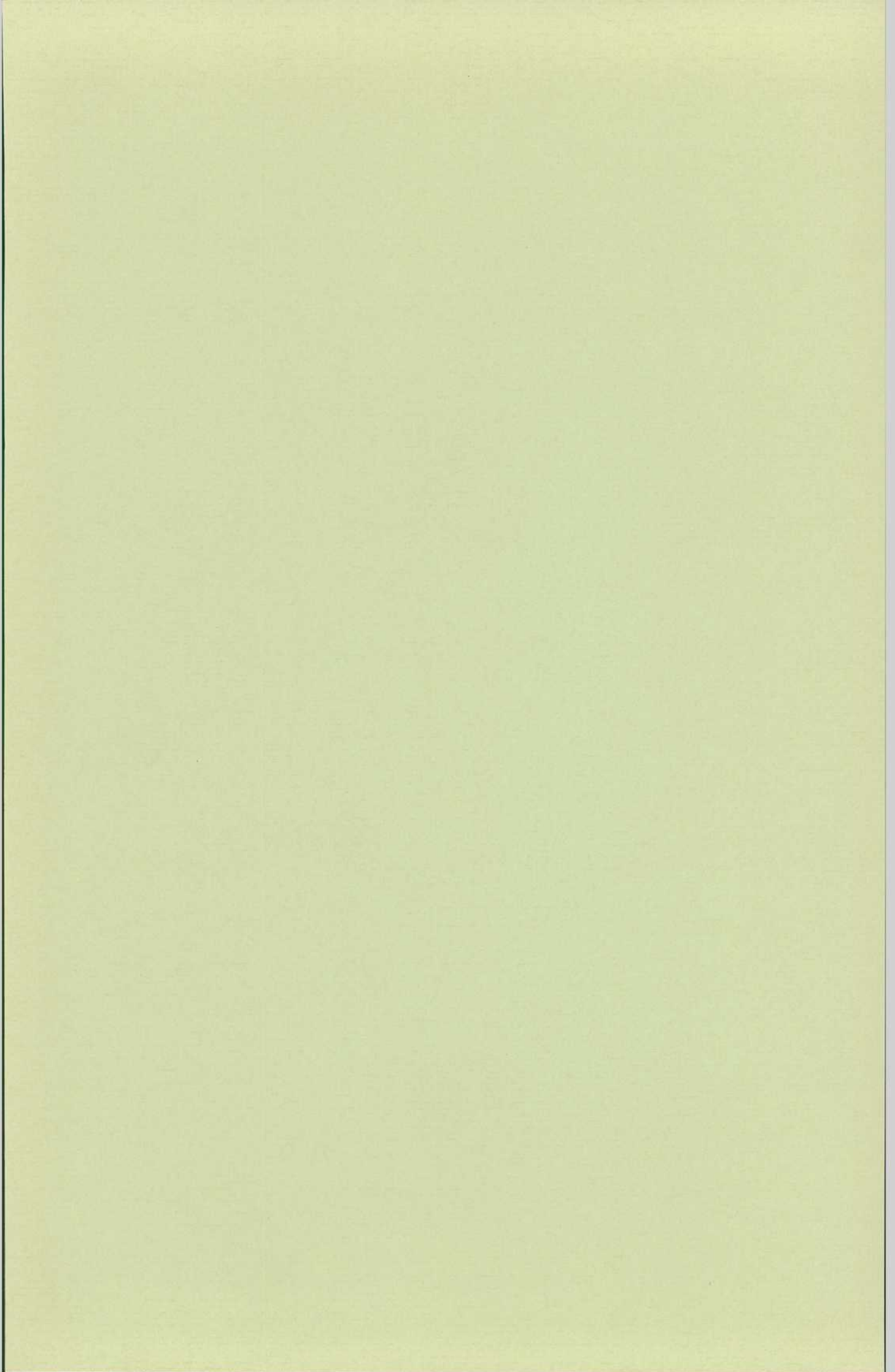
En esta ecuación  $\nu$  es la frecuencia de vibración en el reticulado cristalino y  $\delta$  es el diámetro molecular.

Si los cálculos del factor preexponencial, realizados a partir de datos experimentales, proveen valores de  $\nu$  dentro del intervalo  $10-10^2$  del valor aceptado como normal ( $\approx \nu = 10^{13} \text{ seg}^{-1}$ ) y la energía de activación es cercana al valor de la entalpía de disociación ( $\Delta H_{\text{dis}}$ ), la velocidad del proceso "obedece" la ecuación de Polanyi-Wigner y el proceso se considera "normal".

**SECCION I**

**REACCIONES DE**

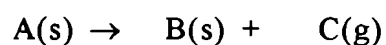
**DESHIDRATACION**



# ***DESHIDRATACION DE HIDRATOS CRISTALINOS***

## **2.1 GENERALIDADES**

La deshidratación térmica de un hidrato cristalino es una de las reacciones más simples del tipo:

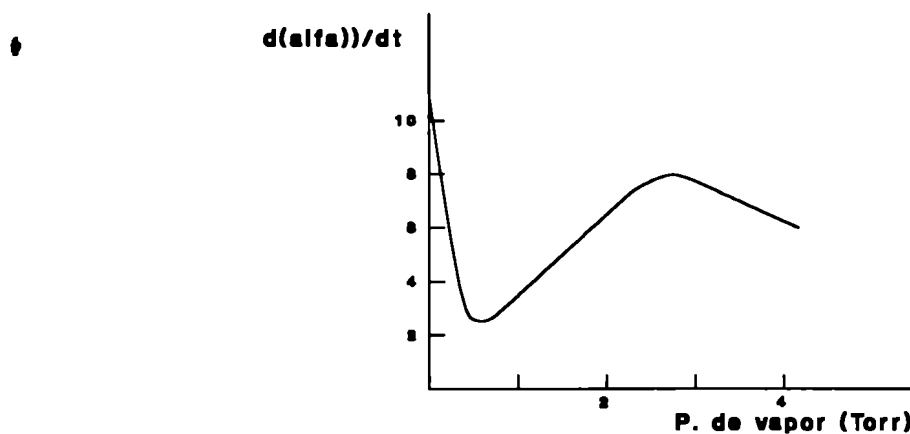


y su estudio ha sido realizado tanto sobre muestras policristalinas como sobre cristales únicos. El hecho de que nominalmente grupos idénticos (H<sub>2</sub>O en este caso) en el reactivo sólido puedan ocupar diferentes posiciones en la estructura cristalina da lugar a reactividades diferenciadas para el mismo grupo, hecho contrastante a lo que ocurre en fase líquida o gaseosa.

Las reacciones de deshidratación han demostrado ser siempre endotérmicas y muchas veces reversibles (lo que permite la rehidratación del producto) y las características cinéticas reportadas muestran varias relaciones de  $\alpha$  versus tiempo, donde el control de velocidad es adjudicado tanto a reacciones en la

interfaz como a procesos de difusión.

Una de las características que aparece sólo en las reacciones de deshidratación es el cambio de la velocidad al variar la presión de vapor agua en la atmósfera de la cámara de descomposición. Este efecto es conocido como "impedancia" y para muchos hidratos, una representación de la velocidad isotérmica de deshidratación ( $d\alpha/dt$ ) en función de la presión de vapor de agua en la atmósfera de la cámara de descomposición es una curva similar a la de la FIGURA 2.1.



**FIGURA 2.1** Representación de la velocidad de deshidratación versus la presión de vapor en la atmósfera para una sustancia que presenta efecto S-T[36].

Muchas sustancias muestran que  $d\alpha/dt$  disminuye al principio, luego aumenta hasta un máximo para finalmente disminuir hasta velocidad nula, la cual se obtiene a la presión de vapor determinada por el equilibrio de disociación.

Este comportamiento característico que fue encontrado en  $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$  y descrito por Smith y Topley en 1935, lo muestran algunas hidratos, no todos, y se conoce con el nombre de "efecto SMITH-TOPLEY" (S-T) [36]. Existen hidratos que presentan hasta dos máximos en la curva. Por el momento, se acepta que el fenómeno de la recristalización del producto es el proceso más

importante en promover el efecto S-T. A presiones muy bajas de vapor las moléculas de  $H_2O$  pueden abandonar con facilidad la superficie del reactivo pero a medida que la presión de vapor aumenta, las moléculas de agua comienzan a adsorberse en el producto formado obstruyendo la subsiguiente salida de vapor y provocando un descenso en la curva de velocidad de deshidratación vs. presión. Al seguir aumentando la presión de vapor del agua se llega a un valor tal que la cantidad de agua disponible permite la formación de un hidrato cristalino que al reorganizarse deja nuevos canales de salida al vapor. Este comportamiento se vería reflejado en un mínimo en la curva y un posterior aumento de la velocidad de deshidratación. A presiones todavía mayores, la reacción contraria (rehidratación) comienza a ser importante y la velocidad de deshidratación comienza a disminuir hasta que la presión de vapor externa llega a la presión de equilibrio del hidrato, cuando la velocidad de deshidratación llega a ser nula.

La ausencia de un cambio estructural se toma como explicación de la ausencia del efecto S-T en la deshidratación de  $Mn(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$  [18,37] y de  $Cu(HCO_2)_2 \cdot 4H_2O$  [18].

## 2.2 CARACTERISTICAS CLASICAS DE LAS REACCIONES DE DESHIDRATAACION

Ciertas características configuran un comportamiento de tipo "normal" o "clásico" para las deshidrataciones; éstas son:

- i) que la energía de activación hallada en la representación tipo Arrhenius sea aproximadamente igual al calor de deshidratación;
- ii) que el proceso cumpla la ecuación de POLANYI-WIGNER;
- iii) que la velocidad de deshidratación sea inhibida sistemáticamente por el aumento de la presión de vapor (no presentar efecto S-T).

## 2.3 REACCIONES DE DESHIDRATACION POR AVANCE DE INTERFAZ. ANTECEDENTES

Como ya se ha visto, las ecuaciones cinéticas que describen una descomposición que progresa según un mecanismo de nucleación y crecimiento son derivadas a partir de consideraciones de la variación de geometría de la interfaz y cada una de las ecuaciones de velocidad representa cuantitativamente una combinación apropiada de una ley de nucleación y una de crecimiento. En este modelo, la reacción de descomposición (en este caso, en particular, la ruptura de las uniones que sujetan a la molécula de agua), tiene lugar en la interfaz entre reactivo y producto y la velocidad de reacción es proporcional al avance de la interfaz en el seno del reactivo. Las deshidrataciones de este tipo pueden responder a las siguientes características cinéticas:

### *2.3.1 Nucleación instantánea o muy rápida en alguna o varias superficies seguida por un avance a velocidad constante de la interfaz formada dentro de la matriz del hidrato*

Este comportamiento ha sido encontrado en la deshidratación de monocristales de bis(formiato) de manganeso(II) dihidratado [18,37] y de bis-formiato de cobre(II) tetrahidratado [19].

Los cristales del primero de esos compuestos al ser observados con un microscopio óptico demostraron tener forma de placa cuadrada con el eje perpendicular a la misma. El crecimiento interfacial de la deshidratación demostró avanzar a velocidad constante en planos perpendiculares a la cara (100) y corresponder geoméricamente a un modelo de "paralelogramo en contracción", donde el control de la velocidad está ejercido por el crecimiento, ver FIGURA 2.2a y FIGURA 2.2b.

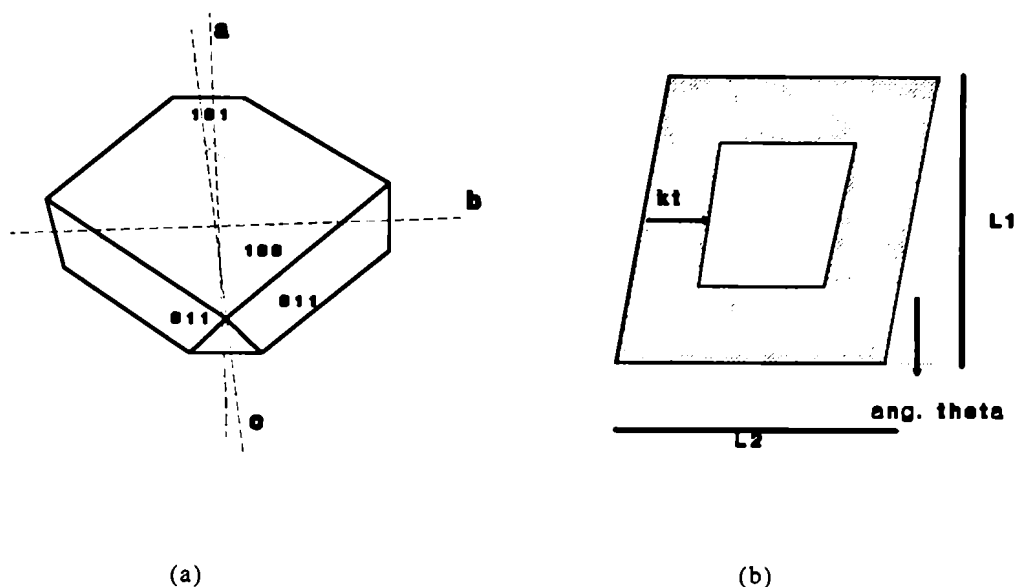


FIGURA 2.2 a) Modelo de un cristal de  $\text{Mn}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [18]; b) Esquema del crecimiento de la deshidratación en el mismo cristal [37].

La anisotropía del crecimiento es comprensible conociendo la distribución espacial de los iones y constituyó uno de los primeros ejemplos de **relación entre reactividad y estructura**.

En este compuesto aparecen dos tipos de coordinación para el manganeso(II). En uno de ellos, el catión está coordinado a seis oxígenos provenientes de grupos formiato (coordinación tipo A) mientras que en el otro, está coordinado a cuatro moléculas de agua y dos grupos formiato (coordinación tipo B). Todas las moléculas de agua están contenidas en planos paralelos a los planos (100) y estos planos están separados entre sí por capas de cationes en coordinación tipo A. Esta distribución espacial determina que el crecimiento de la interfaz sólo pueda efectuarse perpendicularmente al eje a. Las caras desde donde penetra la interfaz (caras (011)) son estructuralmente equivalentes, por lo que tendrían que tener un comportamiento similar tal como fue observado. La aplicación de la ecuación cinética teórica correspondiente al modelo, es decir "paralelogramo en contracción" con velocidad de crecimiento constante", queda expresada en función de las longitudes  $L_1$  y  $L_2$ , del ángulo  $\theta$  formado por los lados de la celda unidad y de la constante de velocidad  $k$ , y se



ajustó perfectamente a la curva de descomposición isotérmica hallada experimentalmente; sin embargo, la aplicación del modelo de "esfera en contracción" también ajusta bastante fielmente gran parte de la curva experimental. Este hecho estableció la necesidad de utilizar la observación microscópica directa como un arma indispensable en la elección del modelo cinético.

El formiato de cobre(II) tetrahidratado se deshidrata en forma similar. En este caso se estableció que aun cuando el vapor debe pasar entre las láminas del producto para liberarse, la reacción no está controlada por la difusión.

La deshidratación del ácido 11-aminoundecanoico [38] también comienza con un nucleación superficial sobre las caras (100), (010) y (001) de las plaquitas, pero el crecimiento se desarrolla solamente a partir de las caras (100) y (010) y en forma lateral y perpendicular a las mismas, con dos velocidades distintas. En este caso, el modelo propuesto corresponde a:

- i) nucleación superficial en caras perimetrales y no en planos basales,
- ii) crecimiento con dos velocidades distintas y coalescencia de núcleos, e
- iii) ingestión de núcleos no desarrollados.

La morfología de la deshidratación de este ácido es importante ya que el proceso de deshidratación determina el grado de orientación del producto a partir del cual, por polimerización, se obtiene el nylon-11. La información estructural hallada permite afirmar que la liberación de grupos  $H_2O$  se produce a través de movimientos perpendiculares a las cadenas de moléculas que conforman el hidrato sólido original.

### *2.3.2 Nucleaciones en sitios específicos sobre la superficie del cristal cuyo número se mantiene constante durante la reacción, seguido por el crecimiento de la interfaz*

La observación microscópica de la deshidratación del  $\alpha-NiSO_4 \cdot 6H_2O$  [39]

mostró que la nucleación en este caso es un fenómeno superficial que no se produce al azar sobre las caras (001) sino que los núcleos se forman preferentemente sobre dislocaciones en la superficie y que el número de núcleos se mantiene esencialmente constante a lo largo del proceso de descomposición. El análisis cinético permite verificar que la ecuación de AVRAMI-EROFE'EV modificada es aplicable en el intervalo de descomposición  $0,01 < \alpha < 0,96$ .

Este mismo tipo de nucleación se produce en la deshidratación del carbonato de sodio monohidratado [40], donde los núcleos se originan en pequeños defectos superficiales.

### *2.3.3 Aumento del número de núcleos en función del tiempo*

En la deshidratación del  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [41] se observa que el número de núcleos formados es función lineal del tiempo. En cambio para el  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [42] el número de núcleos aumenta como función cuadrática del tiempo.

### *2.3.4 Reacciones con control difusional*

Las deshidrataciones de unos pocos sólidos demostraron ser controladas por un proceso de difusión; entre ellas se encuentran la del  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [43] y la del  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  [44].

Este proceso es también observado en la deshidratación del  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [45]. En este compuesto, la cohesión del cristal es producida por uniones fuertes entre el ion Ba y los oxígenos de los grupos oxalato, las que forman una red en cuyos canales están acomodadas las moléculas de agua. Los autores sugieren que la eliminación de los grupos  $\text{H}_2\text{O}$  se produce por estos canales con una mínima variación de los parámetros

cristalinos, es decir, sin modificaciones fundamentales del esqueleto de la red.

La ausencia de cambio en la estructura es encontrada también en la deshidratación del sulfato de calcio(II) dihidratado [46], donde se producen canales con diámetros variables (5-50Å) por donde se libera el vapor de agua.

En la deshidratación isotérmica de monocristales de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [19] se observa nucleación superficial seguida por el crecimiento de los núcleos desarrollados. Durante los primeros pasos de la reacción ( $0,1 < \alpha < 0,5$ ), el proceso puede ser descrito por una ley  $R_m$  (modelo geométrico) pero a valores mayores de  $\alpha$  (0,5-0,9) la reacción puede ser descrita por un modelo controlado por difusión, lo que puede ser debido a la dificultad de la difusión del vapor de agua a través de la masa del sólido.

## 2.4 ELIMINACION DE AGUA EN SUPERFICIES SIN CRECIMIENTO

La deshidratación *in vacuo*, a temperatura ambiente, del compuesto  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [47] muestra un comportamiento singular. Este sólido no exhibe manifestaciones macroscópicas de anisotropía durante la deshidratación y se comprueba que el volumen de la interfaz no refleja la extensión de la deshidratación. Sin embargo, el hidrato tiene dos moléculas de agua coordinadas al grupo  $\text{UO}_2^{2+}$  y otras cuatro en posición intersticial, débilmente ligadas por uniones puente de hidrógeno al grupo nitrato y ubicadas en planos paralelos a los planos (100). La representación de  $\alpha$  vs. tiempo para la deshidratación muestra:

- i) que no aparece un período de inducción,
- ii) que existe una extensa región lineal y
- iii) que la curva sufre un cambio de pendiente pronunciado que corresponde al paso de deshidratación  $\alpha_{6 \rightarrow 3}$ .

El cambio de la pendiente indica que la cuarta molécula de agua se pierde a una velocidad diferente de las otras tres. Los autores completaron la investigación sellando diferentes caras de un monocristal del compuesto y verificando que no se observaban comportamientos de deshidratación diferentes para cada una de las caras expuestas.

El mecanismo propuesto para explicar las características observadas es que el paso lento del proceso de deshidratación hasta la formación del trihidrato es la desorción de agua desde la superficie del cristal, lo cual provocaría la zona lineal encontrada entre  $0 < \alpha < 0,65$ . Cuando se produce una vacancia en la red del trihidrato es eliminada por la migración de una molécula de agua intersticial; el efecto neto es que, a pesar de la anisotropía de la ubicación de las moléculas de agua en el sólido original, no aparecerían manifestaciones macroscópicas de anisotropía durante la deshidratación y el tamaño de la interfaz no guardaría relación con el grado de avance de la reacción.

## 2.5 NUEVA CLASIFICACION DE LAS REACCIONES DE DESCOMPOSICION

Como ya se mencionó, en 1990 y basado en la observación microscópica de los procesos que tienen lugar durante la termólisis, Galwey [5] propuso una nueva clasificación de las reacciones de descomposición. Estas se clasificarían de acuerdo a los siguientes mecanismos:

- I) formación de núcleo de flujo fluido,
- II) formación de núcleo de fusión y
- III) formación de núcleo funcional.

I) Núcleo de flujo fluido: (caracterizado por la recristalización de un producto en un fluido retenido): este modelo se desarrolló en base a los estudios

realizados sobre los procesos de deshidratación y rehidratación de ciertos alumbres [48-50], los que luego se extendieron a otros hidratos con estructura tridimensional y composición química diferente ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , ortorrómbico,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , monoclinico,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , cúbico, etc). Las observaciones indicaban que al exponer los cristales de alumbre al vacío las superficies del mismo adquirían apariencia de "cáscara de naranja". Esta deformación continuaba acentuándose hasta que cada poro tomaba forma de estrella, en cuyo centro se formaba un cristal; esta aparición fue identificada como el primer paso de la nucleación. Seguidamente, cada núcleo crecía en forma normal delimitando una zona circular. Esta zona, a menudo, desarrollaba fisuras ("cracks") que se conectaban con otras que provenían de núcleos vecinos.

De acuerdo a lo observado, el proceso de nucleación y crecimiento puede ser explicado mediante la siguiente secuencia:

- i) pérdida generalizada de agua desde todas las superficies del sólido,
- ii) cristalización del producto preferentemente en un defecto localizado y
- iii) generación de superficies nuevas (frescas) por agrietamiento en el reactivo.

Los hechos arriba mencionados parecen indicar que la reacción de deshidratación tiene lugar sobre toda la superficie por lo que pocas de las ecuaciones cinéticas conocidas tendrían aplicabilidad en este caso y que los defectos juegan un papel muy importante por el hecho de ser los lugares donde se produce la cristalización.

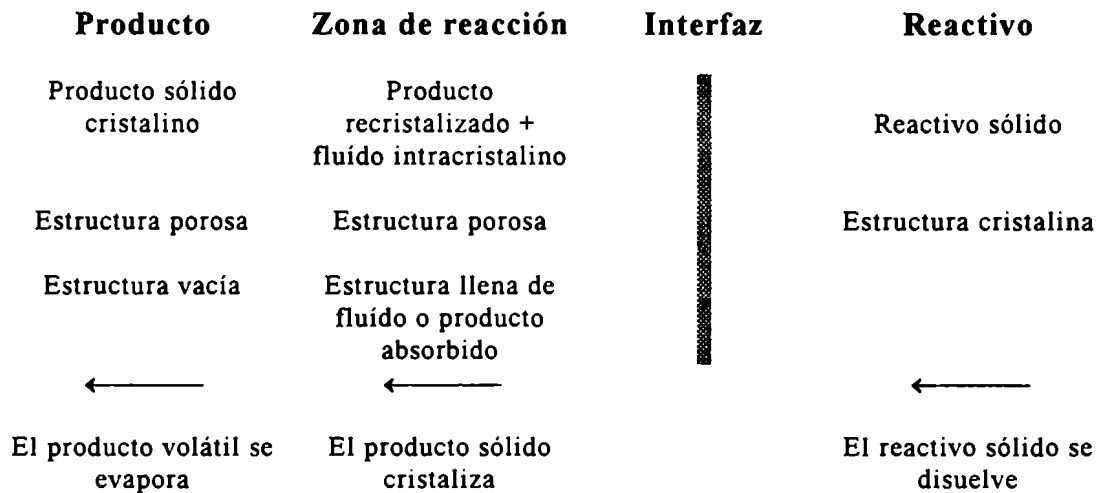
El modelo desarrollado considera que el núcleo es una estructura específicamente desarrollada para retener temporariamente el producto fluido y que dentro de este núcleo cristaliza el producto. El proceso puede visualizarse como lo indica el ESQUEMA 2.1.

En la deshidratación de los alumbres, el agua estaría temporariamente retenida o absorbida en la zona de reacción y sería capaz de promover la

recristalización de hidratos menores permitiendo la continuación de la reacción.

Las fisuras intranucleares estarían total o parcialmente llenas de fluido facilitando la recristalización del producto y permitiendo que la reacción avance. La velocidad de avance de la interfaz por otro lado, muestra ser constante debido a la existencia de una zona de reacción constante donde se producen los fenómenos químicos.

### ESQUEMA 2.1



II) Núcleo de fusión (caracterizado por una fase fundida local). Este modelo fue basado en la evidencia microscópica de la fusión transitoria encontrada en algunas termólisis (caso del dicromato de amonio [28] y del malonato de cobre(II) [51] y explicaría la forma sigmoidea de las curvas de  $\alpha$  vs. tiempo encontrada en ciertas descomposiciones isotérmicas. Inicialmente la velocidad de la reacción aumentaría a medida que el líquido es progresivamente generado; luego la velocidad disminuiría a medida que el reactivo es convertido en producto. La característica de este núcleo radica en la fusión conjunta del reactivo y del producto o intermediario no volátil (tal vez debida a la formación de un eutéctico) y parece no estar restringido a una zona especial de la interfaz

reactivo-producto.

III) Núcleo funcional. (caracterizado por un producto catalizador de la reacción). En núcleos de esta clase, puede ocurrir que el sólido promueva la reactividad en la interfaz por producción de tensiones en el contacto reactivo-producto o que el producto sea un catalizador heterogéneo del proceso de descomposición. En ambos casos, el producto participa directamente en la reacción y puede proveer una superficie activa donde el reactivo es absorbido sufriendo una ruptura similar a la encontrada en las reacciones de catálisis heterogénea.

## **2.6 RELACION ENTRE ESTRUCTURA MOLECULAR Y TRANSFORMACION QUIMICA EN HIDRATOS CRISTALINOS. ENFASIS ESPECIAL EN SALES DE COBRE(II). ANTECEDENTES**

En principio, las moléculas de agua de un hidrato pueden estar presentes como ligandos coordinados al catión (caso del  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  en el  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [52]) o estabilizadas por uniones hidrógeno en huecos intersticiales dentro del empaquetamiento de aniones (caso de la quinta molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  en el sulfato de cobre pentahidratado).

Normalmente, en un hidrato cristalino, la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  tiene como vecinos más cercanos a dos aceptores de protones y al menos un aceptor de electrones. Cuando hay sólo un aceptor de electrones la coordinación del agua es aproximadamente trigonal plana y cuando hay dos, la coordinación es tetraédrica. Por ejemplo, el  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  que ilustra muy bien la diversidad de modos de coordinación, presenta dos moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  las cuales coordinan al  $\text{Cu}(\text{II})$  a través de la bisectriz de los dos orbitales con pares de electrones solitarios del oxígeno, otras dos moléculas están coordinadas a lo largo de uno

de estos orbitales y la última molécula tiene el átomo de oxígeno coordinado a dos  $H^+$  de otro grupo dando un arreglo tetraédrico alrededor del mismo.

Existen otros casos donde la coordinación del oxígeno del agua puede completarse con 2 o 3 cationes ( $M(I)$ ,  $M(II)$  ó  $H^+$ ) dando arreglos tetraédricos o trigonales bipiramidales.

En la práctica se observa que en casos de hidratos múltiples los diferentes tipos de coordinación de la molécula de agua no necesariamente aparecen diferenciados durante la deshidratación. Micera et al. [53] al estudiar una serie de derivados carboxilados de  $Cu(II)$  (salicilato, acetilglicinato, histidinato, etc) encuentran que en los casos en los que hay moléculas de  $H_2O$  unidas entre sí por puentes de hidrógeno, éstas no se diferencian termogravimétricamente estén o no coordinadas al cobre(II). En cambio, cuando no hay contacto entre ellas, se pierden durante la descomposición térmica en pasos separados y en correlación directa con la distancia catión-oxígeno.

La deshidratación de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  [54] también se analizó en función de las estructuras que va desplegando el poliedro de coordinación del  $Cu(II)$ . Se propuso que el reactivo original se encuentra conformando dímeros de fórmula  $[Cu_2(H_2O)_6]^{+4}$ , donde los cationes tienen coordinación cuadrada plana y se unen entre sí por medio de dos puentes de  $H_2O$ . La primera deshidratación da lugar a la formación de un trímero; este trímero progresa luego hacia la sal básica con evolución de óxidos de nitrógeno y sublimación de  $Cu(NO_3)_2$ .

Ribas y colaboradores [55] calcularon, a partir de datos experimentales, la energía libre de cada uno de los pasos de la deshidratación del  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ . Este compuesto contiene cuatro grupos  $H_2O$  coordinados al catión y dos grupos intersticiales pero se deshidrata perdiendo en el primer paso dos moléculas de agua intersticiales junto con otras dos de agua de coordinación:





Los autores dan una explicación especulativa de lo observado según la cual, los valores de la energía libre de activación están relacionados con el espacio libre que la molécula de agua encuentra para liberarse de la red cristalina y no con la distancia de la unión catión-oxígeno.

## **2.7 PARAMETROS CINETICOS DE DESHIDRATACIONES DE CARBOXILATOS METALICOS. ANTECEDENTES**

Un análisis de la bibliografía disponible permite observar que no son muchos los estudios realizados sobre deshidrataciones de carboxilatos metálicos.

En 1987 se estudió la deshidratación no isotérmica de las series de complejos de la forma  $\text{Na}_2[\text{ML}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_3[\text{FeL}_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [56], en los cuales M: Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Cd(II) y Zn(II) y L: los aniones oxalato, malonato y succinato. Se pudo determinar que todas estas sustancias perdían moléculas de agua antes de la descomposición del grupo orgánico, excepto en el caso del heptahidrato del succinato de Zn(II), el cual se deshidrata y descompone simultáneamente. Los autores calcularon, además, para cada una de estas sustancias, la variación de entropía ( $\Delta S$ ) de la deshidratación a partir del valor de entalpía ( $\Delta H$ ) experimental encontrando que el sistema que tiene cambio entrópico mayor requiere la menor energía de activación ( $E_a^\#$ ) para la deshidratación.

El mecanismo y la cinética isotérmica y dinámica para los derivados de  $\text{UO}_2$  con ácidos hexendioico y fumárico también fueron estudiados [12,57] y se encontró que ambas deshidrataciones siguen el modelo de Avrami-Erofe'ev para un valor de  $n=2$  pero donde no hay coincidencia entre los parámetros cinéticos obtenidos en forma isotérmica y no-isotérmica.

Finalmente, la cinética de deshidratación de monocristales de  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [19] demostró, como se dijo anteriormente, que en una

reacción en estado sólido puede haber una variación del paso controlante de la velocidad de reacción a medida que el proceso avanza. Esta característica mecanística hace que el valor de  $n$  pueda cambiar dependiendo del intervalo de  $\alpha$  analizado. Los valores de la energía de deshidratación hallados en el caso de este compuesto se encuentran cercanos a 117 kJ/mol y los autores proponen un mecanismo global del tipo  $R_n$ .

No se encuentran referencias sobre deshidrataciones de derivados monocarboxilados de bases piridínicas, hallándose sólo un estudio simple sobre derivados del ácido dipicolínico con metales divalentes [58] (Mn(II), Fe(II), Co(I), Ni(II) y Cu(II)). En dicho trabajo, la termogravimetría y el análisis térmico diferencial demuestran, como era de esperar, que el proceso es endotérmico.

## **2.8 NECESIDAD DE NUEVOS ESTUDIOS SOBRE LA RELACION EXISTENTE ENTRE REACTIVIDAD Y ESTRUCTURA EN CARBOXILATOS DE COBRE(II). FACTORES QUE DETERMINAN LA ESTEREOQUIMICA DE LOS COMPUESTOS DE COBRE(II)**

La literatura concerniente a deshidrataciones de sales orgánicas de metales de transición permite apreciar que no hay suficientes investigaciones realizadas sobre la relación entre la reactividad y la estructura en carboxilatos de cobre(II) como para que permitan obtener generalizaciones que luego puedan utilizarse para explicar descomposiciones térmicas más complejas.

Por otro lado, para establecer relaciones entre la reactividad y la estructura es necesario conocer en detalle la estereoquímica de los complejos de cobre(II) y los factores que la regulan; en consecuencia se hará a continuación un breve análisis de los entornos de coordinación más típicos de este ion.

El ion cobre(II) forma fácilmente especies penta y hexacoordinadas; por otro lado, su configuración electrónica ( $3d^9$ ) determina la no existencia de simetría cúbica y sus compuestos presentan siempre distorsiones respecto de estructuras más simétricas.

Entre los factores que influyen en la distorsión del entorno del cobre(II) y que guardan relación directa con el tipo de compuestos que nos interesan están los siguientes:

1) **El efecto Jahn-Teller** [59]. Este efecto produce en todos los sistemas atómicos no lineales que se encuentran en un estado electrónico degenerado una distorsión que remueve la degeneración al disminuir la simetría. El teorema original que enuncia este resultado solo predice distorsiones para los estados degenerados pero no da indicación alguna sobre la magnitud de las mismas ni sobre su naturaleza geométrica.

Como resultado de este efecto se encuentran complejos hexacoordinados que tienen el ligante axial (ligante situado sobre el eje  $z$ ) a una distancia mayor del ion central que los ligantes que se encuentran en el plano ecuatorial (ligantes sobre los ejes  $x$  e  $y$ ), estos complejos se dice que sufren una "distorsión tetragonal" y que son estructuralmente elongados. También son encontrados complejos donde la distancia mayor al ion central es presentada por los ligantes situados sobre los ejes  $x$  e  $y$ , en este caso, se dice que el complejo tiene "distorsión rómbica" y estructura comprimida. Los cálculos detallados han demostrado que las estructuras axialmente elongadas son energéticamente más favorables que las estructuras comprimidas.

Esta teoría explica la distorsión en complejos con ligantes idénticos pero no trata el caso de ligantes no equivalentes, los cuales en principio no presentarían estados electrónicos degenerados. A pesar de ello, el ion central puede "ver" a su alrededor un campo regular octaédrico aún con ligantes no equivalentes si los ligantes capaces de producir una separación grande en los orbitales  $d$  del ion balancean su efecto con distancias mayores al mismo. De esta

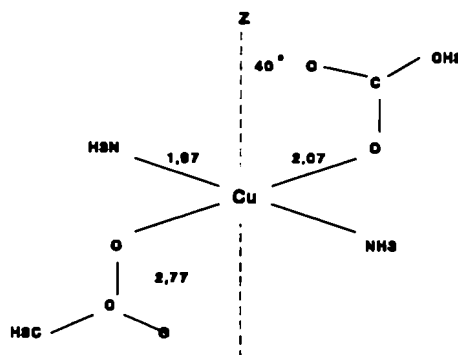
forma, aunque la simetría es irregular, igualmente se requiere una distorsión para remover la degeneración, presentando también estos complejos mixtos el "efecto Jahn-Teller".

Como consecuencia del mencionado efecto en un complejo hexacoordinado tetragonalmente distorsionado el ion cobre(II) no puede ser considerado esférico sino elipsoidal con un radio ecuatorial de *ca.* 1,30 Å y un radio axial de 1,90 Å. La longitud de unión observada en los compuestos será la suma del radio iónico o covalente del ligante (L) y del radio del ion cobre(II) y usando este razonamiento pueden estimarse [60] los valores de la longitudes de uniones L-Cu(II); por ejemplo, en el caso de la unión Cu(II)-ioduro, estas distancias se estiman en 2,70 y 3,64 Å, lo cual se verifica experimentalmente en varios complejos.

2) **Efecto de ligantes quelantes.** Cuando un ligante tiene más de un grupo complejante, es muy posible que no pueda coordinar exactamente a lo largo de los ejes de coordenadas, así por ejemplo, en el complejo  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  [61], un átomo de oxígeno de cada grupo carboxilato coordina en el plano ecuatorial, mientras que el otro oxígeno del mismo grupo ocupa una posición aproximadamente axial a 2,77 Å del Cu(II) (ver FIGURA 2.3), formando un ángulo de 40° con el eje z.

Una estereoquímica similar fue encontrada en el compuesto Cu(hidrógeno-*o*-ftalato)dihidratado [62], donde la configuración estérica resultante es una solución de compromiso entre la tendencia del ion Cu(II) a distorsionarse y la del ligante a quelar fuertemente.

3) **Factores estructurales en complejos de cobre(II) penta-coordinados.** El Cu(II) puede formar tanto complejos en forma de bipirámide trigonal como especialmente pirámides de base cuadrada. En estas últimas, el quinto ligante está a una distancia 0,2-0,6 Å mayor que los cuatro ligantes contenidos en el



**FIGURA 2.3** Estereoquímica del compuesto  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$  [61]

plano basal; en la gran mayoría de los casos el ion  $\text{Cu}(\text{II})$  está ligeramente desplazado desde dicho plano hacia el quinto ligante en una distancia aproximada de  $0,2\text{\AA}$ . En todas las estructuras cristalinas conocidas el quinto ligante tiene siempre capacidad ligante de carácter  $\pi$ , como por ejemplo el derivado de la piridina llamado quinolina [63].

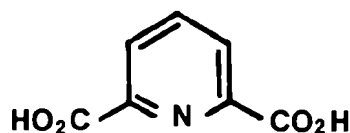
Cuando el ligante es un derivado aromático bi- o tri-funcional es considerablemente más rígido que un ligante en forma de cadena y aparecen distorsiones importantes en la estereoquímica de los complejos. Por otro lado la característica plana de los anillos bencénicos impone restricciones al empaquetamiento de la red cristalina, determinando a menudo estructuras en capas que confieren ciertas características especiales a la movilidad de las moléculas y por consiguiente a su reactividad térmica (v.g. a su comportamiento de deshidratación).

Con el objeto de establecer relaciones entre el comportamiento de deshidratación y la estructura cristalina del sólido en complejos de este tipo se realizó el estudio de los derivados de  $\text{Cu}(\text{II})$  con el ácido dipicolínico y con el ácido o-ftálico. Este estudio es detallado en los próximos capítulos.

## ***DIPICOLINATOS DE COBRE(II)***

### **3.1 COMPLEJOS DE COBRE(II) DERIVADOS DEL ACIDO DIPICOLINICO**

El ácido dipicolínico es un derivado dicarboxilado de la piridina (ácido piridín-2,6-dicarboxílico) que presenta varias posibilidades de complejación en conexión con su carácter tridentado que surge del par de electrones no compartido del nitrógeno aromático y de los dos grupos carboxilatos en posición  $\alpha$  y  $\alpha'$ . Este ácido está caracterizado por las siguientes constantes ácidas:  $pK_1 = 2,1$  y  $pK_2 = 4,9$  y su forma desarrollada es:



ácido dipicolínico (H<sub>2</sub>dipic)

y puede formar en solución varias especies complejas con el ion Cu(II) que han sido identificadas mediante diferentes métodos fisicoquímicos por Faucherre, Petitfaux y Charlier [64]. Estos iones complejos son Cu(dipic), Cu(Hdipic)<sub>2</sub> y Cu(dipic)<sub>2</sub><sup>2-</sup> y al separarse de las soluciones forman los siguientes sólidos: Cu(Hdipic)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>[Cu(dipic)<sub>2</sub>].6H<sub>2</sub>O y Cu(dipic).2H<sub>2</sub>O. Otras investigaciones pudieron constatar también la existencia de Cu(dipic).3H<sub>2</sub>O [65] y de Cu(Hdipic)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O [66].

### 3.1.1 Estructura del complejo Cu(dipic).2H<sub>2</sub>O (monoclínico)

Cinco años después de la aparición del trabajo de Faucherre y asociados, Biagini Cingi *et al.* [67] resolvieron la estructura cristalina y molecular del complejo Cu(dipic).2H<sub>2</sub>O con un valor de R = 3.1%. El compuesto demostró poseer simetría monoclínica cristalizando en el grupo espacial P2<sub>1</sub>/c; sus características cristalinas se detallan en la TABLA 3.1 y el poliedro de coordinación del compuesto se muestra en la FIGURA 3.1.

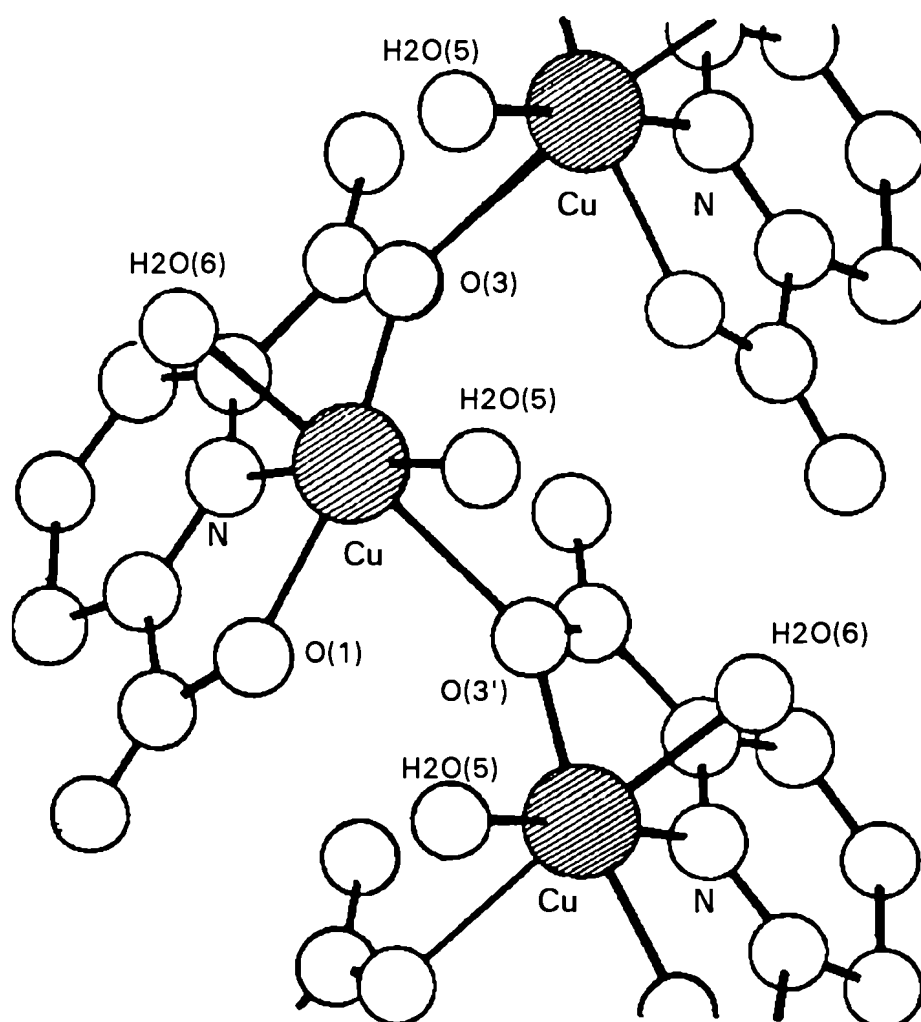
**TABLA 3.1**

**CARACTERISTICAS CRISTALINAS DEL COMPUESTO Cu(dipic).2H<sub>2</sub>O**

Fórmula química: <b>Cu(C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>).2H<sub>2</sub>O</b>	Sistema cristalino: <b>monoclínico</b>
a(Å) : <b>7,21(1)</b>	Grupo espacial : <b>P2<sub>1</sub>/c</b>
b(Å) : <b>19,02(1)</b>	Z : <b>4</b>
c(Å) : <b>6,41(1)</b>	Dx : <b>2,09 gcm<sup>-3</sup></b>
β (°): <b>107,1(1)</b>	Dm : <b>2,01 gcm<sup>-3</sup></b>

En este compuesto, el grupo orgánico actúa como un ligante tridentado quelando al Cu(II) por medio del nitrógeno piridínico y un oxígeno

de cada uno de los grupos carboxilato. El oxígeno O(5) de la molécula de agua completa un arreglo aproximadamente cuadrado plano alrededor del ion metálico (distancias Cu-N = 1,898(4)Å; Cu-O(1) = 2,037(3)Å; Cu-O(3) = 2,050(4)Å; Cu-O(5) = 1.940(4)Å).



**FIGURA 3.1** Proyección de la estructura del compuesto Cu(dipic)·2H<sub>2</sub>O (monoclinico)

Las posiciones axiales muestran distancias mayores y están ocupadas por una molécula de agua (Cu-O(6) = 2,396(3)Å), y por un átomo de oxígeno de un grupo carboxilato perteneciente a otro centro metálico con el cual forma un puente (Cu-O(3') = 2,423(3)Å), de esta forma el poliedro de coordinación puede



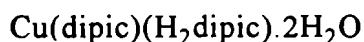
ser considerado como una bipirámide elongada. Las uniones Cu-O(6) y Cu-O(3') están ligeramente inclinadas con respecto al eje  $z$  ya que forman ángulos de  $86,9^\circ$  y  $87,9^\circ$  con respecto al plano ecuatorial. La distancia Cu-N es menor que los valores generalmente observados, debido probablemente a la rigidez del ligante tridentado. El oxígeno O(3) forma dos uniones de diferente longitud (2,050 y 2,423 Å) con los dos iones de cobre(II) y debido a estos puentes los poliedros de coordinación forman cadenas que corren paralelas al plano [001]. El empaquetamiento está determinado por uniones con puentes hidrógeno que involucran a las moléculas de agua y a los oxígenos carboxílicos.

### 3.1.2 Estructura del complejo $Cu(dipic)(H_2dipic).nH_2O$ ( $n = 2 \text{ ó } 3$ )

Poco tiempo después de dilucidada la estructura del complejo monoclinico se resolvieron las estructuras cristalina y molecular del compuesto  $Cu(dipic)(H_2dipic).nH_2O$  ( $n = 2 \text{ ó } 3$ ) [68,69], con un valor de  $R = 7,7\%$ .

La información cristalográfica obtenida se encuentra en la TABLA 3.2 y muestra que este carboxilato cristaliza en el sistema monoclinico y que pertenece al grupo espacial Pc.

**TABLA 3.2**  
**CARACTERISTICAS CRISTALINAS DEL COMPUESTO**



Fórmula: $(C_7H_4NO_4)_2.3H_2O$	Sistema cristalino: <b>monoclinico</b>
a (Å) : 14,74(1)	Grupo espacial : <b>Pc</b>
b (Å) : 10,30(1)	Z : 4
c (Å) : 13,77(1)	
$\beta$ (°): 123,9(1)	Dm : 1,71 gcm <sup>-3</sup>

Una representación esquemática del entorno del ion metálico se muestra en la FIGURA 3.2.

La celda unidad contiene cuatro moléculas complejas ( $Z=4$ ) que forman dos unidades asimétricas independientes.

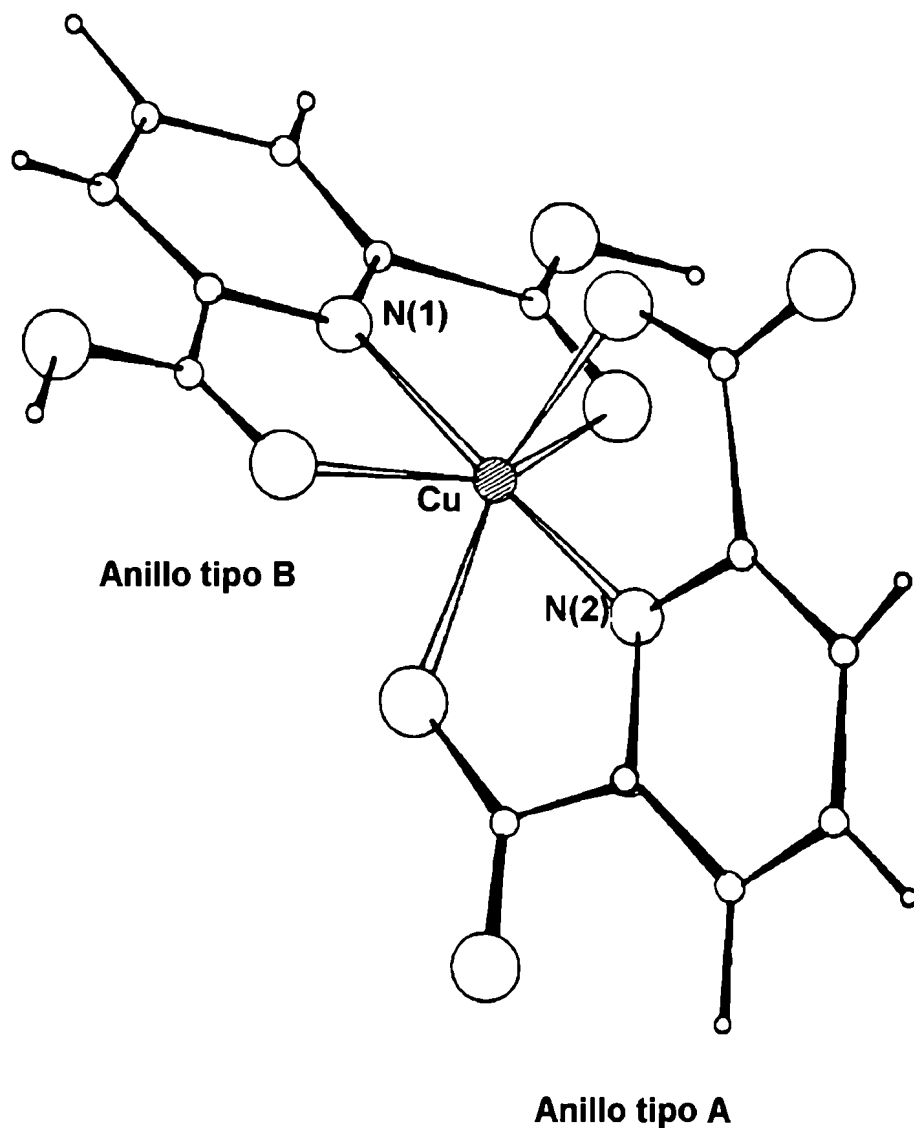


FIGURA 3.2 Proyección de la estructura del compuesto  $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [ref.68]

Cada unidad asimétrica está constituida por dos centros metálicos y moléculas de agua en posición intersticial. Cada centro metálico presenta dos anillos piridínicos (tipos A y B); el anillo tipo A es paralelo al anillo tipo B del

quelato vecino. Con cada ion metálico coordinan dos ligantes tridentados, los cuales son diferentes pues uno de ellos está desprotonado en ambos grupos carboxilato (tipo A) y se acerca más al Cu(II) mientras que el otro grupo está como H<sub>2</sub>dipic (ácido dipicolínico, tipo B) y su distancia al centro metálico es mayor. La observación de la estructura permite concluir que cada molécula compleja puede ser considerada como construida por dos planos simétricos ortogonales determinados por los grupos aromáticos. Para cada grupo coordinante se observa, como en el caso de Cu(dipic).2H<sub>2</sub>O, que la distancia de unión Cu-N es más corta que las dos distancias Cu-O coplanares.

Cada unidad Cu(dipic)(H<sub>2</sub>dipic) presenta seis posiciones intersticiales donde pueden localizarse las moléculas de agua y el grado de hidratación puede ser variable de acuerdo a las condiciones de preparación y conservación de los cristales. De esta forma, puede obtenerse el dihidrato, que tiene los mismos parámetros cristalinos del trihidrato. Aunque los átomos de hidrógeno del agua no pudieron ser localizados con una precisión conveniente quedó establecido que los grupos H<sub>2</sub>O se encuentran más cerca de los oxígenos no coordinados de los grupos carboxílicos del ligante H<sub>2</sub>dipic.

### *3.1.3 Características conocidas sobre los complejos Cu(dipic).3H<sub>2</sub>O y Cu(dipic).2H<sub>2</sub>O (triclínico)*

En su disertación de tesis doctoral, R.V. Chastain presentó algunos datos sobre la estructura del complejo Cu(dipic).3H<sub>2</sub>O [65]. Se encontró que el sólido contiene Cu(II) hexacoordinado, que cristaliza en el sistema monoclinico con grupo espacial P2/1 y que el ion cobre(II) está ligado a un grupo dipicolinato y a tres moléculas de agua. El entorno del ion metálico fue descrito como octaédrico no simétrico con cuatro uniones coplanares muy similares y dos uniones más largas ubicadas, *a grosso modo*, perpendiculares al plano descrito.

Algunos años después Sarchet, también en su tesis doctoral, reportó otra variedad del  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que no es la obtenida por el grupo de Biagini Cingi. El producto dihidratado estudiado por Sarchet cristaliza en un grupo espacial  $P1$  triclinico, donde el  $\text{Cu}(\text{II})$  se encuentra pentacoordinado por un ion dipicolinato triquelante y dos moléculas de agua; las distancias interatómicas con el ligante orgánico son estimadas en  $\text{Cu-N} = 1,901\text{Å}$ ;  $\text{Cu-O} = 2,018\text{Å}$  y  $\text{Cu-O} = 2,005\text{Å}$ ; mientras que con el oxígeno de las moléculas de agua son  $1,971\text{Å}$  y  $2,162\text{Å}$ .

En resumen, la información cristalográfica disponible sobre los dipicolinatos de cobre(II) obtenida hasta el momento de comenzar este trabajo puede sintetizarse en el contenido de la TABLA 3.3. Debe además mencionarse el hecho de que ninguno de los investigadores que realizaron estas determinaciones de estructuras consiguió esclarecer las condiciones experimentales que le permitieran obtener los diferentes sólidos en forma individual.

**TABLA 3.3**

**INFORMACION ESTRUCTURAL PREVIAMENTE CONOCIDA**

Compuesto	Z	Grupo espacial	No.coord. del Cu(II)	Ref
I $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (monoclinico)	4	<b>P 21/c</b>	6	67
II $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (triclinico)	?	<b>P1?</b>	5	66
III $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (monoclinico)	?	?	6	65
IV $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (mon.)	4	<b>Pc</b>	6	68,69

Queda puesto en evidencia que, si se desea establecer relaciones entre el tipo de comportamiento de la deshidratación y la estructura en este tipo de compuestos, es necesario:

- ★ encontrar las variables de síntesis que permitan aislar los complejos

- para poder caracterizar su comportamiento termogravimétrico,
- ★ determinar las estructuras moleculares de los compuestos II y III y estudiar el tipo de empaquetamiento cristalino que tienen todos los dipicolinatos de cobre(II),
  - ★ observar el comportamiento de deshidratación por medio de la microscopía óptica a fin de obtener las correlaciones deseadas entre reactividad y estructura y finalmente,
  - ★ realizar mediciones cinéticas isotérmicas y no isotérmicas cuantitativas.

Para cumplimentar estos requisitos se inició la tarea que se describe a continuación.

## **3.2 PREPARACION DE LOS DIPICOLINATOS DE COBRE(II) Y TIPOS DE ANALISIS EFECTUADOS**

### *3.2.1 Materiales utilizados.*

Todos los reactivos sólidos utilizados son de grado analítico y las soluciones y suspensiones fueron preparadas con agua bidestilada.

### *3.2.2 Síntesis de los sólidos.*

La preparación de los dipicolinatos se efectuó a partir de dos tipos de soluciones, en el primer tipo la relación de concentraciones de ligando(L) : Cu(II) era de 1:1, y en el restante era de 2:1.

El método general de preparación de sólidos a partir de soluciones del primer tipo, consistió en la evaporación lenta de soluciones acuosas de variadas

concentraciones (0,01; 0,016; 0,02; 0,03 y 0,05M), formadas por ácido dipicolínico, NaOH y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (en relaciones molares 1:2:1). Cada una de estas soluciones fue llevada a diferentes valores de pH (intervalo 2,4-6) por el agregado de solución de NaOH 0,01N. *A posteriori*, se evaporaron las mismas a diferentes temperaturas (entre 25-60°C) durante varios días. Los cristales así obtenidos, se lavaron con agua bidestilada y se secaron al vacío sobre  $\text{CaCl}_2$ .

Para las soluciones del segundo tipo, es decir en proporción ligando:metal 2:1, el método consistió en agitar suspensiones calientes de carbonato básico de cobre ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , malaquita) en presencia de ácido dipicolínico (el cual presenta solubilidad baja en solución acuosa), hasta total disolución. Las soluciones translúcidas de concentración 0,02M así obtenidas, presentaban pH < 2 en el caso de utilizarse sulfato de cobre y un pH aproximado a 2,7 cuando se utilizaba la sal básica. La evaporación de estas soluciones se llevó a cabo a temperatura ambiente y a 65°C, también durante varios días, hasta la aparición de cristales azules los cuales fueron lavados ligeramente con agua bidestilada y secados al vacío sobre  $\text{CaCl}_2$ .

### 3.2.3 Determinación del contenido metálico.

El contenido de cobre de los sólidos fue determinado por absorción atómica en un espectrómetro Varian Techrom A-A5R. Se calentaron aproximadamente 30 mg del sólido en 10 ml de solución de ácido clorhídrico 1:1 hasta total disolución. Se diluyó el producto hasta llevar el contenido estimado de cobre a 2-8 ppm y se determinaron las concentraciones reales por comparación con patrones.

### 3.2.4 Análisis termogravimétricos.

Los termoanálisis fueron realizados en una termobalanza NETSCHZ STA-

409, utilizándose muestras de alrededor de 15 mg con una rampa de calentamiento de 5 grados/min, en atmósfera de N<sub>2</sub>, en el intervalo de 25 a 450°C. Las mediciones isotérmicas se realizaron en atmósfera de N<sub>2</sub> sobre muestras de aproximadamente 70 mg (tamaño de partícula < 100 μm).

### *3.2.5 Difractogramas de Rayos X*

Las determinaciones de estructuras cristalinas y moleculares fueron realizadas en un difractómetro HUBER y un CAD4, la radiación utilizada fue la K<sub>α</sub> del molibdeno usando un monocromador de grafito. Los datos fueron obtenidos a temperatura ambiente.

### *3.2.6 Microscopía óptica.*

Las observaciones microscópicas de la deshidratación de monocristales fueron realizadas en un microscopio ORTHOLUX II POL. BK adicionado con una platina de calentamiento y con una cámara fotográfica LEITZ.

## **3.3 CARACTERIZACION DE LOS SOLIDOS SINTETIZADOS**

### *3.3.1 Variables de solución que determinan la naturaleza del sólido obtenido.*

Los análisis efectuados sobre los sólidos obtenidos permitieron establecer que, en las soluciones con proporciones molares de ligando-metal 1:1, el sólido que se forma a todas las temperaturas y concentraciones de las experiencias es Cu(dipic).2H<sub>2</sub>O, variedad triclinica, independiente del pH (2,4-6,0) de trabajo.

Solamente alrededor del  $\text{pH} = 2,8$  y en el intervalo de temperatura de  $40\text{-}65^\circ\text{C}$  no se forma este precipitado, formándose en cambio el dihidrato monoclinico  $\text{Cu}(\text{dipic})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en forma pura. Entre los valores  $3,8 < \text{pH} < 4,8$  se forma conjuntamente con el compuesto triclinico, el trihidrato monoclinico,  $\text{Cu}(\text{dipic})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; estableciendo la imposibilidad de obtener el compuesto trihidratado en forma aislada en las condiciones en que se realizaron las experiencias. La única forma de obtener pequeñas cantidades del trihidrato fue aislar por el método de Pasteur unos pocos cristales bien desarrollados que se formaron en una proporción muy baja a partir de la concentración a temperatura ambiente de una solución de concentración  $0.02\text{M}$  a  $\text{pH} = 2,2$ .

En las soluciones con relación de concentraciones L-Cu 2:1, se formaron cristales de  $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic})\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 2$  ó  $3$ ) cuando la evaporación se produjo a temperatura ambiente; cuando la evaporación se realizó en cambio a  $60^\circ\text{C}$ , se obtuvo un nuevo compuesto monohidratado de fórmula  $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic})\cdot (\text{H}_2\text{O})$  que no había sido reportado con anterioridad.

### 3.3.2 *Análisis químicos*

Los porcentajes medidos del contenido de cobre, determinado por absorción atómica, conjuntamente con las determinaciones termogravimétricas que permitieron determinar la cantidad de agua presente en los sólidos se muestran en la TABLA 3.4. La poca masa de muestra del compuesto III no permitió obtener un termograma, y es por esa misma razón que no se midió su porcentaje de agua.

Los valores hallados para el contenido de agua de la muestra IV confirman que en algunas preparaciones se obtuvo una mezcla del trihidrato y del dihidrato ( $\% \text{H}_2\text{O}: 8,35$ ).



**TABLA 3.4****ANALISIS QUIMICO DE LOS COMPUESTOS**

Compuestos	% Cu		% H <sub>2</sub> O	
	exp.	calc.	exp.	calc.
I Cu(dipic).2H <sub>2</sub> O	23,55	24,02	13,42	13,60
II Cu(dipic).2H <sub>2</sub> O	23,80	24,02	12,64	13,60
III Cu(dipic).3H <sub>2</sub> O	22,40	22,48	-	19,11
IV Cu(dipic)(H <sub>2</sub> dipic).3H <sub>2</sub> O	13,80	14,13	10,84	12,01
V Cu(dipic)(H <sub>2</sub> dipic).H <sub>2</sub> O	16,01	15,36	-	4,35

Las características de la deshidratación del compuesto V, las cuales serán comentadas con posterioridad, determinaron la imposibilidad de medir termogravimétricamente su contenido de agua.

### 3.3.3 Comportamiento termogravimétrico

Los termogramas de los compuestos Cu(dipic).2H<sub>2</sub>O (variedad triclinica (I) y monoclinica (II)) se muestran en las FIGURAS 3.3 y 3.4. En ambos la primera pérdida de peso endotérmica corresponde a la deshidratación. Cuando las muestras son termolizadas a una velocidad de calentamiento de 6°C min<sup>-1</sup> ambos comportamientos de deshidratación son similares pero la deshidratación del compuesto II se produce a una temperatura mayor (190°C) que la del compuesto I (169°C). Sin embargo, cuando la velocidad de calentamiento es de 1°C min<sup>-1</sup> se comprueba que el compuesto I se deshidrata en realidad en dos etapas muy próximas; este proceso se comentará con más detalle al estudiar las características morfológicas de las deshidrataciones.

Por las razones anteriormente indicadas, no pudo obtenerse el termograma del compuesto trihidratado pero observaciones realizadas por difracción de rayos X mostraron que la transformación

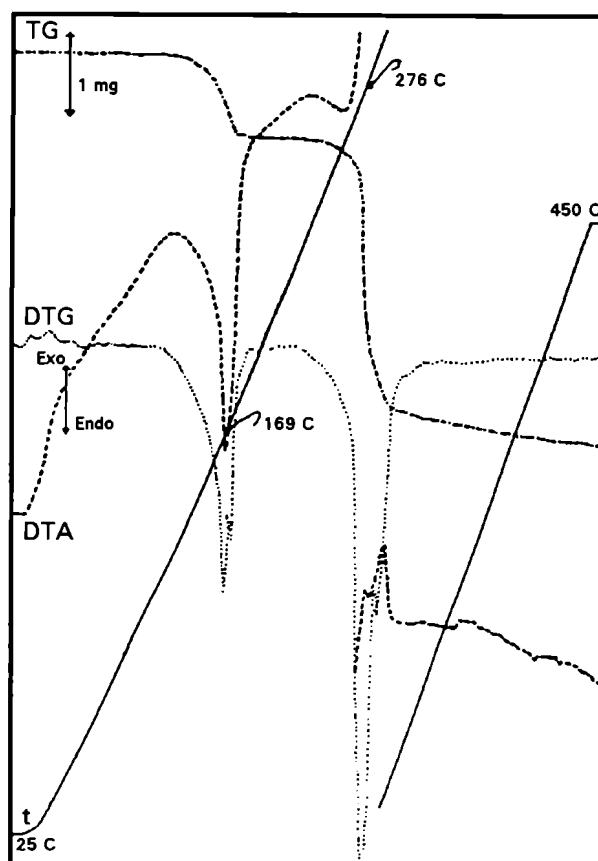


FIGURA 3.3 Termograma del compuesto  $\text{Cu(dipic).2H}_2\text{O}$  (variedad triclinica)

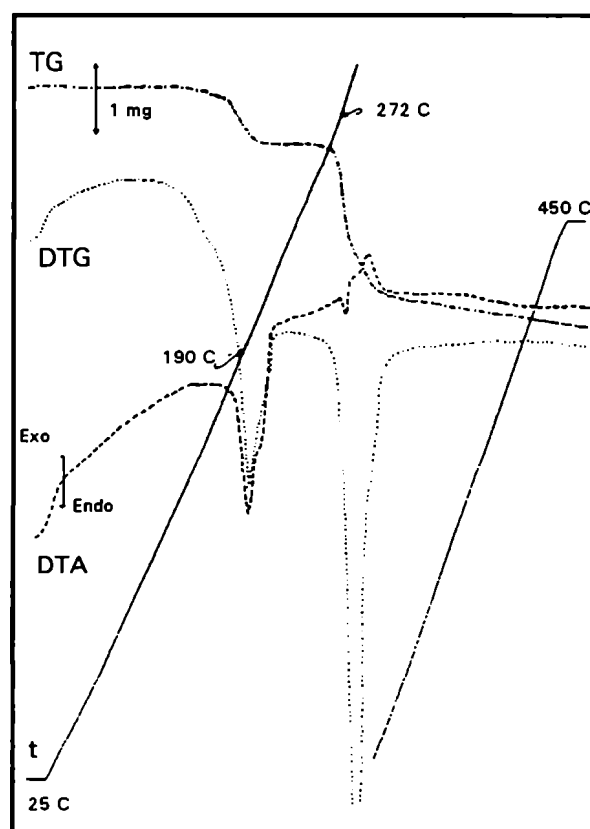


FIGURA 3.4 Termograma del compuesto  $\text{Cu(dipic).2H}_2\text{O}$  (variedad monoclinica)



se produce espontáneamente a temperatura ambiente, por lo que el compuesto III en forma de monocristales puede almacenarse sólo por lapsos cortos.

Las FIGURAS 3.5 y 3.6 muestran los termogramas de los sólidos aislados a partir de soluciones en relación de concentraciones 2:1.

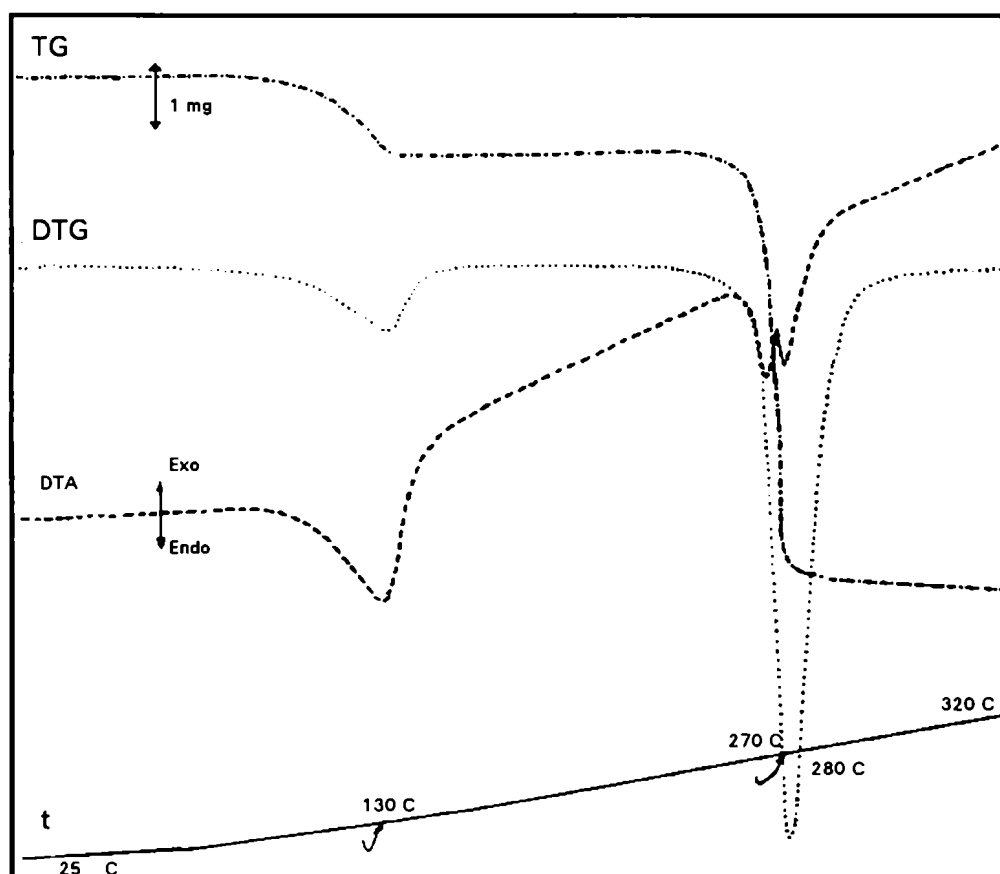


FIGURA 3.5 Termograma del compuesto  $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La pérdida de agua del compuesto  $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  comienza aproximadamente a los 60°C y es variable de acuerdo a que se obtenga el di- o el trihidrato. El compuesto  $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  sólo comienza a perder peso a los 180°C y no es posible separar termogravimétricamente la deshidratación de la descomposición del resto orgánico.

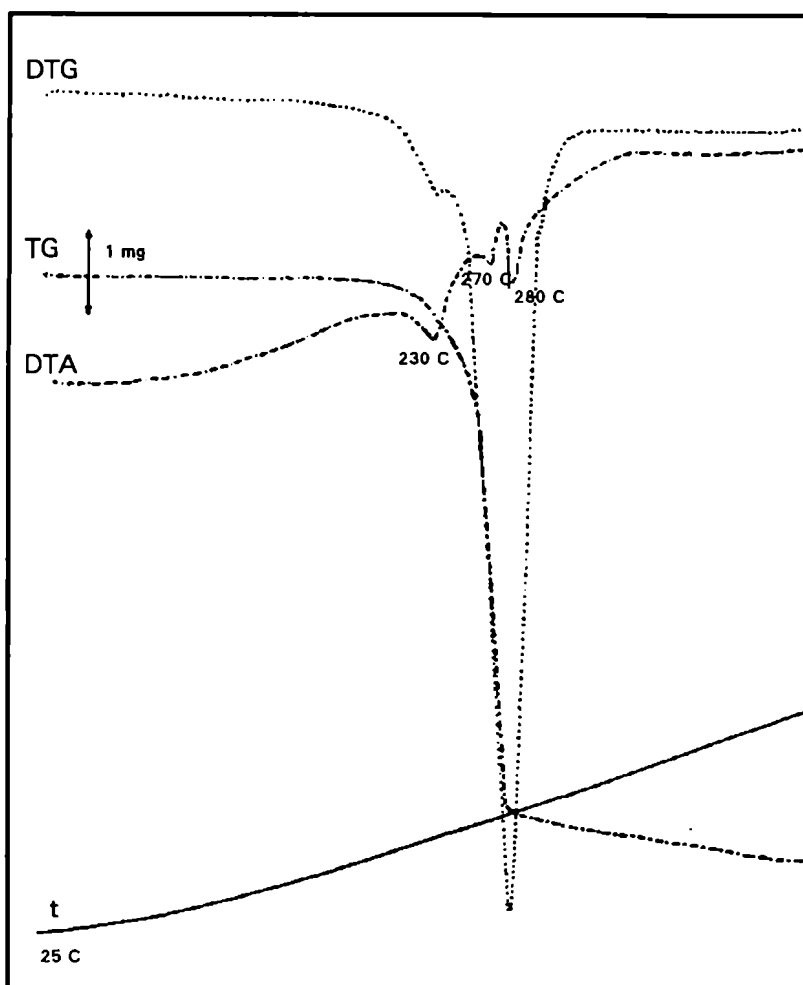
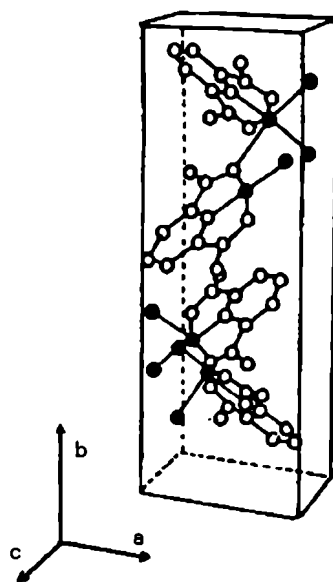


FIGURA 3.6 Termograma del compuesto  $\text{Cu(dipic)(H}_2\text{dipic).H}_2\text{O}$

### 3.4 DETERMINACION DE LAS ESTRUCTURAS MOLECULARES. EMPAQUETAMIENTOS CRISTALINOS

#### 3.4.1 *Empaquetamiento cristalino del compuesto $\text{Cu(dipic).2H}_2\text{O}$ (monoclínico)*

En el caso de este compuesto no fue necesario determinar la estructura cristalina y molecular debido a que la misma ya estaba resuelta [67]. La vista estereoscópica parcial de la disposición atómica en la celda unidad es mostrada en la FIGURA 3.7.



**FIGURA 3.7** Vista estereoscópica parcial de la celda unidad del compuesto  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
(monoclínico)

Puede observarse que los centros metálicos al ser ligados por puentes de aniones dipicolinato producen una estructura compacta que se extiende en forma tridimensional. Los iones cobre(II) forman cadenas y los anillos piridínicos se encuentran en capas aproximadamente perpendiculares entre sí. Las moléculas de agua se encuentran todas situadas en planos (bc) que sólo contienen  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### *3.4.2 Determinación de la estructura molecular y cristalina del compuesto $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (triclínico). Empaquetamiento cristalino*

La estructura fue resuelta obteniendo un valor de R final de 6,76%.

**Estructura cristalina.** El compuesto que se separa formando cristales siameses mostró tener simetría triclínica perteneciendo al grupo espacial  $P1/$ . Los datos

fueron colectados en un difractómetro HUBER y los detalles experimentales relevantes se muestran en la TABLA 3.5.

**TABLA 3.5**

**DETALLES EXPERIMENTALES DE LA RESOLUCION DE LA  
ESTRUCTURA DEL COMPUESTO Cu(dipic).2H<sub>2</sub>O (variedad triclinica)**

**Compuesto: (Piridín-2,6-dicarboxilato)cobre(II) dihidrato**

**DATOS CRISTALOGRAFICOS**

Fórmula química: <b>Cu(C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>).2H<sub>2</sub>O</b>	Sistema cristalino: <b>triclinico</b>
Mr : <b>264,54</b>	Grupo espacial : <b>P1/</b>
a (Å) = <b>4,732(2)</b>	α (°) = <b>81,13(3)</b>
b (Å) = <b>9,001(7)</b>	β (°) = <b>85,74(8)</b> ; τ (°) = <b>83,27(8)</b>
c (Å) = <b>10,365(3)</b>	Z = <b>2</b>
V (Å <sup>3</sup> ) = <b>432,5(9)</b>	Dx (Mg m <sup>-3</sup> ) = <b>2,032</b>
Radiación: <b>MoKα</b>	No. de reflexiones para refinamiento de parámetros de red = <b>20</b>
Longitud de onda (Å) = <b>0,71073</b>	Intervalo de Θ para parámetros de red (°) = <b>30 &lt; 2Θ &lt; 34</b>
Coef. abs. (mm <sup>-1</sup> ) = <b>2,13</b>	Temperatura (K) = <b>295</b>

**Fuente de cristales : cristalización desde solución acuosa**

**Color del cristal : azul claro**

**Descripción del cristal: prisma rectangular**

**Medida del cristal: 0,25 × 0,20 × 0,10 mm**

**RECOLECCION DE DATOS**

Tipo de difractómetro : <b>HUBER</b>	Método de recolección : <b>(Θ - 2Θ)</b>
No. de reflexiones medidas : <b>1446</b>	Rint = <b>0,039</b>
No. de reflexiones independientes: <b>1132</b>	Θmax (°) = <b>50</b>
No. de reflexiones observadas: <b>810</b>	Número de reflexiones estándar (e intervalo) = <b>2 (60 minutes)</b>
Criterio de observación : <b>I &gt; 3σ</b>	
$h_{\min} = -5$	$h_{\max} = 5$
$k_{\min} = -10$	$k_{\max} = 10$
$l_{\min} = 0$	$l_{\max} = 11$

---

**DETALLES EXPERIMENTALES (continuación)**

---

**REFINAMIENTO**

Tratamiento de átomos de hidrógeno: F, F<sub>2</sub> o I : refinamiento en F  
refinados en base a los átomos a los que  
están unidos.

R = 0,676

wR = 0,69

S = 2,42

No. de parámetros refinados : 140

No. de reflexiones usadas en el refinamiento : 818

Esquema de peso:  $w = k / [\sigma_2(\text{For}) + (0.001046 \cdot \text{For})^2]$

( $\Delta/\sigma$ )máx = 0,007

---

Recolección de datos : CAD4

Reducción de datos: MolEN (Enraf-  
Nonius, 1990) [71]

Programa usado para resolver la estructura:  
SHELXS86 (Sheldrick, 1985) [72]

Programa usado para refinar la estructura :  
SHELX76 (Sheldrick, 1976) [73]

Programa usado para preparar el material a  
publicar : MolEN (Maverick & Trueblood,  
1988).

---

Una proyección de ORTEP de la molécula acompaña a esta tabla. [70]

---

La proyección de ORTEP [70] del poliedro de coordinación de la molécula se muestra en la FIGURA 3.9 donde puede verse que el cobre(II) se encuentra pentacoordinado por el anión que actúa como un ligante tridentado y por dos moléculas de H<sub>2</sub>O. En dicha figura los oxígenos de las moléculas de agua se denominan OW(1) y OW(2), habiéndose determinado sólo las coordenadas de tres de los cuatro átomos de hidrógeno que los acompañan.

La TABLA 3.6 muestra las distancias en Angstroms entre los átomos del compuesto y la TABLA 3.7 da el valor en grados para los ángulos formados por los enlaces. Un análisis de las distancias permite deducir que se forman uniones donador-aceptador (puente de hidrógeno) "intermoleculares" entre un hidrógeno de H<sub>2</sub>O(1) (que contiene al OW(1)) y un oxígeno libre perteneciente a un carboxilato coordinado a otro centro metálico (O'(3)). Lo mismo ocurre entre un hidrógeno del grupo H<sub>2</sub>O(2) que contiene al OW(2) y el oxígeno O'(1). Esta conclusión se evidencia a través de las distancias:

$$OW(1) - O'(3) = 2,716(13) \text{ \AA}$$

$$OW(2) - O'(1) = 2,719(11) \text{ \AA}$$

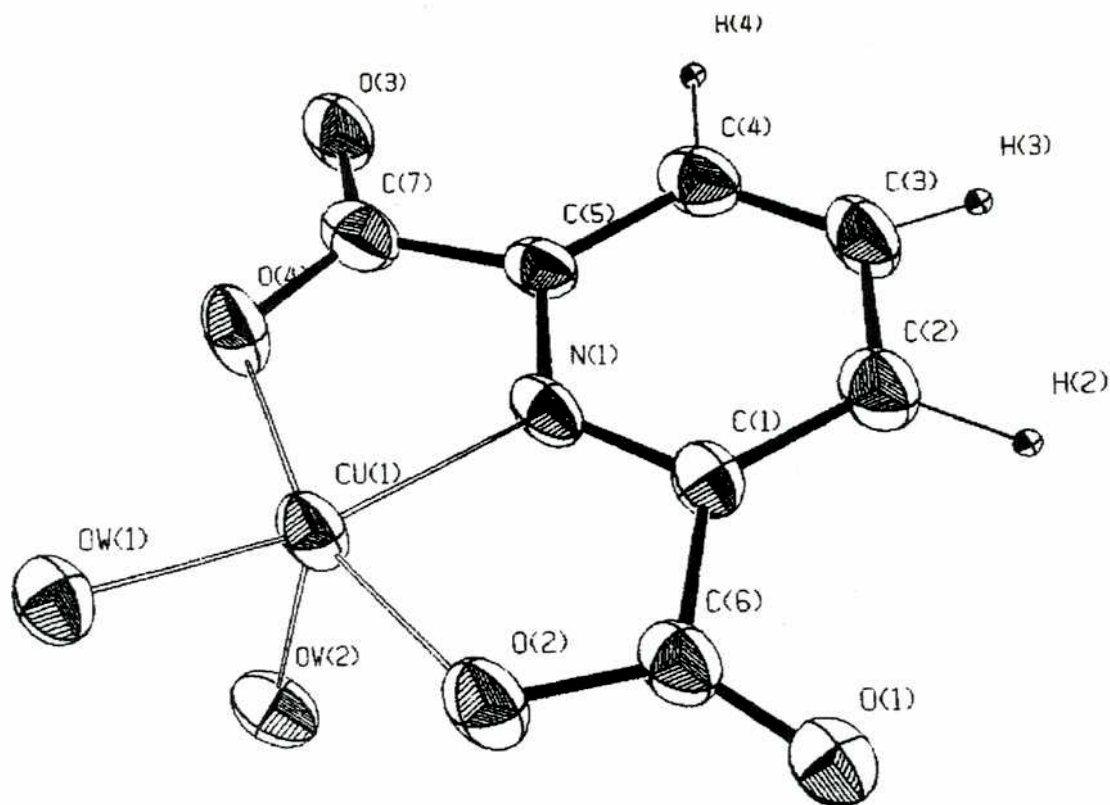


FIGURA 3.8 Proyección de ORTEP del compuesto Cu(dipic)·2H<sub>2</sub>O (triclinico)

También es posible detectar una unión donador-aceptador, esta vez "intramolecular", entre el hidrógeno del grupo H<sub>2</sub>O(2) y el oxígeno(2) de la misma molécula, como lo sugiere la distancia:

$$OW(2) - O(2) = 2,797(11) \text{ \AA}$$

$$\text{y el ángulo } O(1)-OW(2)-O(2) = 79.0(3)^\circ.$$

**Planos.** El anillo piridínico está contenido en un plano del que se desvían levemente los dos grupos carboxilatos (C(6) y C(7)). El plano del grupo aromático forma con los planos [N(1)-C(1)-C(6)] y [N(1)-C(5)-C(7)] los siguientes ángulos diedros:



anillo piridínico - [N(1)-C(1)-C(6)] = 4(4)° ,  
 anillo piridínico - [N(1)-C(1)-C(7)] = 7(3)°  
 y [N(1)-C(1)-C(6)] - [N(1)-C(5)-C(7)] = 6(3)° .

**TABLA 3.6**

**DISTANCIAS DE UNION (Å) EN EL COMPUESTO**

Cu(dipic).2H<sub>2</sub>O (triclínico)

Atomo 1	Atomo 2	Distancia	Atomo 1	Atomo 2	Distancia
Cu(1)	N(1)	1,917(8)	C(4)	C(5)	1,40(1)
Cu(1)	O(2)	1,995(9)	C(5)	C(7)	1,50(2)
Cu(1)	O(4)	1,994(9)	C(5)	N(1)	1,34(1)
Cu(1)	OW(1)	1,989(8)	C(6)	O(1)	1,22(2)
Cu(1)	OW(2)	2,154(8)	C(6)	O(2)	1,31(1)
C(1)	C(2)	1,39(1)	C(7)	O(3)	1,25(2)
C(1)	C(6)	1,51(2)	C(7)	O(4)	1,30(1)
C(1)	N(1)	1,32(1)	C(2)	H(2)	1,08(2)
C(2)	C(3)	1,40(2)	C(3)	H(3)	0,93(1)
C(3)	C(4)	1,36(2)	C(4)	H(4)	1,08(2)

**Coordinación del ion cobre(II).** El ion cobre se encuentra pentacoordinado, con una distribución de ligantes que corresponde aproximadamente a una pirámide de base cuadrada. La base está conformada por el anión dipicolinato, que actúa como ligante tridentado y por una molécula H<sub>2</sub>O (OW(1)). Las distancias:

$$\text{Cu(1)-N(1)} = 1,917(8) \text{ \AA},$$

$$\text{Cu(1)-O(2)} = 1,995(9) \text{ \AA} \text{ y}$$

$$\text{Cu(1)-O(4)} = 1,994(9) \text{ \AA},$$

y los ángulos:

$$\text{N(1)-Cu(1)-O(2)} = 80,5(4)^\circ \text{ y}$$

$$\text{N(1)-Cu(1)-O(4)} = 80,3(5)^\circ,$$

indican distorsión respecto a una base perfectamente cuadrada debido probablemente a restricciones estéricas del ligando orgánico.

**TABLA 3.7**

ANGULOS DE UNION (°) EN EL COMPUESTO

Cu(dipic).2H<sub>2</sub>O (triclinico)

Atomo 1	Atomo 2	Atomo 3	Angulo
N(1)	Cu(1)	O(2)	80,5(4)
N(1)	Cu(1)	O(4)	80,3(4)
N(1)	Cu(1)	OW(1)	158,0(3)
N(1)	Cu(1)	OW(2)	109,8(3)
O(2)	Cu(1)	O(4)	160,3(3)
O(2)	Cu(1)	OW(1)	97,6(3)
O(2)	Cu(1)	OW(2)	96,2(3)
O(4)	Cu(1)	OW(1)	98,6(3)
O(4)	Cu(1)	OW(2)	94,3(3)
OW(1)	Cu(1)	OW(2)	92,1(3)
C(2)	C(1)	C(6)	128,0(1)
C(2)	C(1)	N(1)	119,0(1)
C(6)	C(1)	N(1)	113,0(9)
C(1)	C(2)	C(3)	119,0(1)
C(2)	C(3)	C(4)	121,0(1)
C(3)	C(4)	C(5)	119,0(1)
C(4)	C(5)	C(7)	130,1(1)
C(4)	C(5)	N(1)	118,0(1)
C(7)	C(5)	N(1)	111,6(9)
C(1)	C(6)	O(1)	121,0(1)
C(1)	C(6)	O(2)	112,0(1)
O(1)	C(6)	O(2)	127,0(1)
C(5)	C(7)	O(3)	121,0(1)
C(5)	C(7)	O(4)	114,0(1)
O(3)	C(7)	O(4)	125,0(1)
Cu(1)	N(1)	C(1)	117,9(7)
Cu(1)	N(1)	C(5)	118,0(7)
C(1)	N(1)	C(5)	124,1(9)
Cu(1)	O(2)	C(6)	116,3(7)
Cu(1)	O(4)	C(7)	115,6(8)

El quinto ligante (OW(2)) conforma el vértice de la pirámide y se encuentra a mayor distancia que los demás ligandos (distancia Cu(1)-OW(2) = 2,154(8) Å; por otro lado, los ángulos

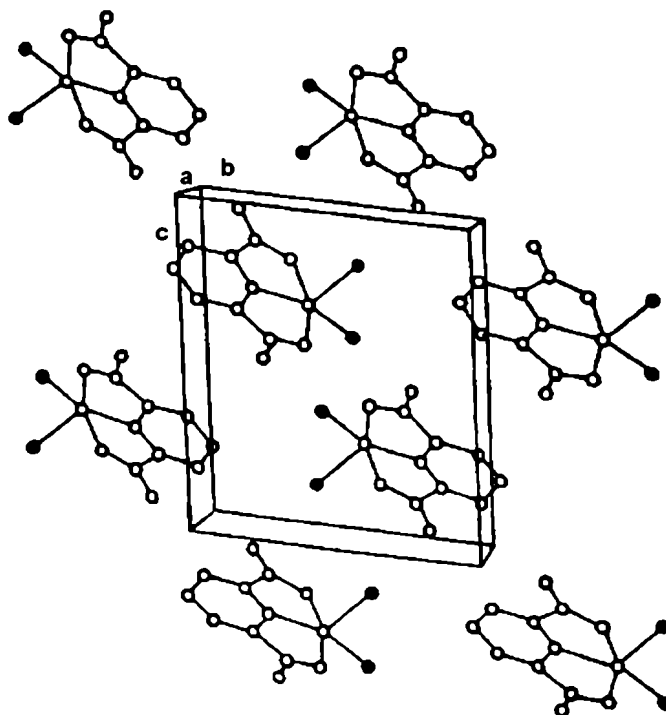
$$\text{O(4)-Cu(1)-OW(2)} = 94,3(3)^\circ,$$

$$\text{OW(1)-Cu(1)-OW(2)} = 92,1(3)^\circ$$

$$\text{y O(2)-Cu(1)-OW(2)} = 96,2(3)^\circ$$

indican que, en coincidencia con datos de estructuras halladas para otros compuestos de Cu(II) piramidales [68], el ion Cu(1) no se encuentra contenido en el plano que forma la base de la pirámide, sino que se desplaza hacia el quinto ligante (OW(2)). La distancia mínima entre centros metálicos Cu-Cu es de 4,732(2) Å siguiendo en orden creciente los valores 5,061(2); 5,814(2) y 6,231(2) Å para las distancias a otros iones cobre(II).

**Empaquetamiento.** El poliedro de coordinación de este compuesto determina un empaquetamiento diferente al observado en el derivado dihidratado monoclinico.



**FIGURA 3.9** Proyección que muestra la estructura en capas oblicuas del compuesto Cu(dipic).2H<sub>2</sub>O (triclinico)

En este caso la unión entre poliedros de coordinación es producida solamente por uniones a puente de hidrógeno y la representación de la celda unidad muestra que los anillos aromáticos están todos situados en planos paralelos.

En cada plano o capa, los aniones dipicolinato se orientan alternadamente en forma opuesta y en las sucesivas capas los aniones también se orientan en forma alternada. Este comportamiento determina que todas las moléculas de agua se encuentren en planos (ac), (ver FIGURA 3.9 donde los átomos de oxígeno de las moléculas de agua son mostrados en negro) .

### *3.4.3 Determinación de la estructura molecular y cristalina del compuesto Cu(dipic).3H<sub>2</sub>O. Empaquetamiento cristalino*

La estructura de este compuesto fue determinada con R=4,82%.

**Estructura Cristalina.** La colección de datos fue obtenida a temperatura ambiente en un difractómetro CAD4, usando radiación K $\alpha$ Mo y monocromador de grafito y los detalles experimentales pueden consultarse en la TABLA 3.8.

El compuesto cristaliza en el sistema monoclinico perteneciendo al grupo espacial P2<sub>1</sub>/n. La FIGURA 3.10 muestra una proyección de ORTEP del poliedro de coordinación del compuesto. En dicha proyección sólo se muestran los átomos de oxígeno (OW(1), OW(2) y OW(3)) de las tres moléculas de H<sub>2</sub>O. De los seis hidrógenos de las aguas sólo pudieron localizarse cuatro.

Las distancias entre los oxígenos permiten, como en el caso de la estructura del derivado triclinico, inferir la existencia de uniones a puente de hidrógeno (ver TABLAS 3.9 y 3.10). Estos puentes se verifican entre la molécula H<sub>2</sub>O(1), coordinada al ion de cobre(1) y dos oxígenos coordinados de

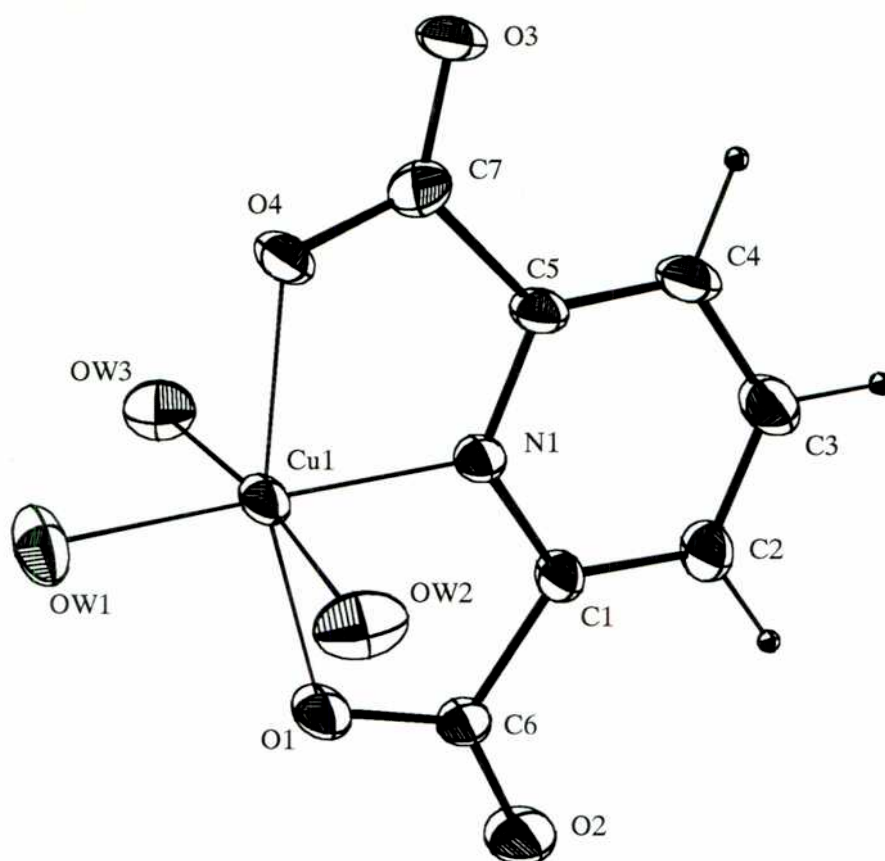


FIGURA 3.10 Proyección de ORTEP del poliedro de coordinación del compuesto  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

dos grupos carboxílicos pertenecientes a dos centros diferentes ( $\text{O}'$  y  $\text{O}''$ ), a través de las distancias:

$$\text{OW}(1) - \text{O}'(4) = 2,662(3) \text{ \AA}$$

$$\text{OW}(1) - \text{O}''(1) = 2,654(4) \text{ \AA}$$

y ángulo:

$$\text{O}''(1) - \text{OW}(1) - \text{O}'(4) = 115,4(1)^\circ$$

y entre las moléculas  $\text{H}_2\text{O}(2)$  y  $\text{H}_2\text{O}(3)$  con similares moléculas de centros vecinos y con un oxígeno no coordinado también de un poliedro vecino, como puede deducirse a partir de los siguientes datos:

$$\text{distancia } \text{OW}(2) - \text{O}'(3) = 2,899(3) \text{ \AA},$$

$$\text{distancia } \text{OW}(2) - \text{OW}''(3) = 3,023(3) \text{ \AA}$$

$$\text{y ángulo } \text{O}'(3) - \text{OW}(2) - \text{OW}''(3) = 110,6(1)^\circ;$$

distancia OW(3) - O''(2) = 2,883(5) Å,  
 distancia OW(3) - OW'''(2) = 2,837(3) Å  
 y ángulo O''(2) - OW(3) - OW'''(2) = 107.7(1)°

**TABLA 3.8**

DETALLES EXPERIMENTALES DE LA RESOLUCION DE LA  
 ESTRUCTURA DEL COMPUESTO Cu(dipic).3H<sub>2</sub>O

Compuesto: (Piridín- 2-6- dicarboxilato)cobre(II) trihidrato

**DATOS CRISTALOGRAFICOS**

Fórmula química : [Cu(C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> )]·3H <sub>2</sub> O	Sistema cristalino : <b>monoclínico</b>
Mr = 282,54	Grupo espacial : <b>P2<sub>1</sub>/n</b>
a (Å) = 6,429(3)	β (°) = 107,01(1)
b (Å) = 23,048(2)	Z = 4
c (Å) = 6,886(2)	Dx (Mg m <sup>-3</sup> ) = 1,754
V (Å <sup>3</sup> ) = 975,6(9)	No. de reflexiones para refinamiento de parámetros de red : 20
Radiación : MoK <sub>α</sub>	Intervalo de Θ para parámetros de red (°) : 30 < 2Θ < 43
Longitud de onda (Å) : 0,7093	Temperatura (K) : 295
Coef. abs. (mm <sup>-1</sup> ) = 2,16	

Fuente de cristales : **cristalización desde solución acuosa**

Color del cristal : azul                      Descripción del cristal : **prisma rectangular**

Medida del cristal: 0,25 × 0,20 × 0,15 mm

**RECOLECCION DE DATOS**

Difractómetro : <b>CAD4</b>	Método de recolección : (Θ - 2Θ)
No. de reflexiones medidas: <b>3122</b>	R <sub>int</sub> = <b>0,066</b>
No. de reflexiones indep.: <b>2533</b>	Θ <sub>max</sub> (°) = <b>60</b>
No. de reflexiones observadas : <b>2482</b>	No. de reflexiones estándar (e intervalo) : <b>3 (60 minutos)</b>
Criterio de observación : <b>I &gt; 4σ</b>	
h <sub>mín</sub> = -9	h <sub>máx</sub> = 8
k <sub>mín</sub> = 0	k <sub>máx</sub> = 32
l <sub>mín</sub> = 0	l <sub>máx</sub> = 9

---

**DETALLES EXPERIMENTALES (continuación)**

---

**REFINAMIENTO**

Tratamiento de los átomos de hidrógeno:  $F, F^2$  o  $I =$  refinamiento en  $F$   
refinados en base a los átomos a los que  
están unidos

$R = 0,0482$

$wR = 0,0531$

$S = 2,37$

Número de parámetros refinados : 148

Número of reflexiones usadas en el  
refinamiento : 1994

Esquema de peso :  $w = 1,3207 / [\sigma^2(F_{or}) +$   
 $(0,0005 \cdot F_{or}^2)$

$(\Delta/\sigma)_{\text{máx}} = 0.006$

---

Recolección de datos : CAD4

Reducción de datos: MOLEN (Enraf-Nonius  
(1990) [71]

Programa usado para resolver la estructura:  
SHELXS86 (Sheldrick, 1985) [72]

Programa usado para refinar la estructura :

SHELX76 (Sheldrick, 1976) [73]

Programa usado para preparar el material a  
publicar : MOLEN (Maverick & Trueblood,  
1988)

---

Una proyección de ORTEP de la molécula acompaña esta tabla. [70]

---

**Planos.** En este caso, los ángulos diedros entre los planos formados por el anillo piridínico y los planos [N(1)-C(1)-C(6)] y [N(1)-C(5)-C(7)] son los siguientes:

anillo piridínico - [N(1)-C(1)-C6] =  $4,0(1)^\circ$ ,

anillo piridínico - [N(1)-C(5)-C7] =  $5,1(9)^\circ$  y

[N(1)-C(1)-C(6)] - [N(1)-C(5) C(7)] =  $9,0(6)^\circ$ .

**Coordinación del ion cobre(II).** La estereoquímica del compuesto es aproximadamente octaédrica. El plano ecuatorial está conformado por el anión dipicolinato, que actúa como un ligante tridentado y una molécula de agua [H<sub>2</sub>O(1)], y los dos sitios de coordinación en posición trans están ocupados por las moléculas de agua [H<sub>2</sub>O(2)] y [H<sub>2</sub>O(3)], las que se encuentran a mayor distancia que los ligantes ecuatoriales. Las moléculas de H<sub>2</sub>O(2) y H<sub>2</sub>O(3) no son colineales con el ion cobre sino que los enlaces forman un ángulo de  $1,8^\circ$ .

**TABLA 3.9**  
DISTANCIAS DE UNION (Å) EN EL COMPUESTO

Cu(dipic).3H<sub>2</sub>O

Atomo 1	Atomo 2	Distancia	Atomo 1	Atomo 2	Distancia
Cu(1)	N(1)	1,902(2)	C(3)	C(4)	1,386(5)
Cu(1)	O(1)	2,033(2)	C(3)	H(3)	1,079(5)
Cu(1)	O(4)	2,022(2)	C(4)	C(5)	1,381(7)
Cu(1)	OW(1)	1,895(2)	C(4)	H(4)	1,080(4)
Cu(1)	OW(2)	2,503(3)	C(5)	C(7)	1,519(6)
Cu(1)	OW(3)	2,378(3)	C(5)	N(1)	1,324(5)
C(1)	C(2)	1,379(5)	C(6)	O(1)	1,282(6)
C(1)	C(6)	1,517(5)	C(6)	O(2)	1,225(5)
C(1)	N(1)	1,325(5)	C(7)	O(3)	1,219(4)
C(2)	C(3)	1,384(5)	C(7)	O(4)	1,280(4)
C(2)	H(2)	1,080(4)			

Las restricciones estéricas del anión imponen al metal una desviación de la geometría cuadrada haciendo que los ángulos N(1)-Cu(1)-O(4) y N(1)-Cu(1)-O(1) tengan los valores 80,2(1) y 80,6(1)° en lugar de los 90° teóricos.

Los ligantes H<sub>2</sub>O(2) y H<sub>2</sub>O(3) están unidos por puentes de hidrógeno a moléculas H<sub>2</sub>O ligadas a otro centro metálico; en cambio, el H<sub>2</sub>O(1) se encuentra ligado sólo al Cu(II). La menor distancia Cu(II)-Cu(II) es 4,9577(6) Å y la siguiente, 6,1259(9) Å.

**Empaquetamiento.** Un estudio del empaquetamiento de este compuesto hexacoordinado (ver representación de la celda unitaria en la FIGURA 3.11) permite deducir que, estructuralmente, este compuesto es más cercano al dihidrato triclinico que al dihidrato monoclinico, debido a las siguientes razones:



**-TABLA 3.10**

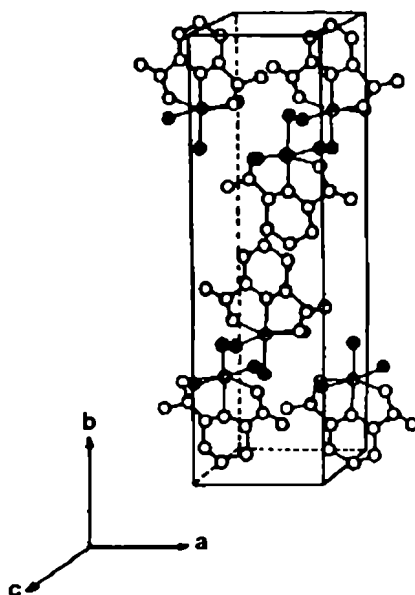
**ANGULOS DE UNION (°) EN EL COMPUESTO**

**Cu(dipic).3H<sub>2</sub>O**

<b>Atomo 1</b>	<b>Atomo 2</b>	<b>Atomo 3</b>	<b>Angulo</b>
N(1)	Cu(1)	O(1)	80,6(1)
N(1)	Cu(1)	O(4)	80,2(1)
N(1)	Cu(1)	OW(1)	177,3(1)
N(1)	Cu(1)	OW(2)	92,4(1)
N(1)	Cu(1)	OW(3)	95,0(1)
O(1)	Cu(1)	O(4)	60,8(9)
O(1)	Cu(1)	OW(1)	99,5(1)
O(1)	Cu(1)	OW(2)	87,3(1)
O(1)	Cu(1)	OW(3)	94,2(1)
O(4)	Cu(1)	OW(1)	99,7(1)
O(4)	Cu(1)	OW(2)	93,0(1)
O(4)	Cu(1)	OW(3)	88,0(1)
OW(1)	Cu(1)	OW(2)	84,9(9)
OW(1)	Cu(1)	OW(3)	87,6(1)
OW(2)	Cu(1)	OW(3)	172,6(8)
C(2)	C(1)	C(6)	127,9(3)
C(2)	C(1)	N(1)	120,3(3)
C(6)	C(1)	N(1)	111,8(4)
C(1)	C(2)	C(3)	117,9(3)
C(1)	C(2)	H(2)	121,4(3)
C(3)	C(2)	H(2)	120,7(3)
C(2)	C(3)	C(4)	120,7(4)
C(2)	C(3)	H(3)	120,0(3)
C(4)	C(3)	H(3)	119,3(4)
C(3)	C(4)	C(5)	118,0(4)
C(3)	C(4)	H(4)	121,1(4)
C(5)	C(4)	H(4)	120,8(4)
C(4)	C(5)	C(7)	128,0(3)
C(4)	C(5)	N(1)	120,0(4)
C(7)	C(5)	N(1)	112,0(4)
C(1)	C(6)	O(1)	114,7(3)
C(1)	C(6)	O(2)	120,5(4)
O(1)	C(6)	O(2)	124,8(4)
C(5)	C(7)	O(3)	120,5(4)
C(5)	C(7)	O(4)	113,6(3)
O(3)	C(7)	O(4)	125,8(4)
C(1)	N(1)	C(5)	123,0(4)

- i) ambos compuestos son moleculares,
- ii) las uniones entre las diferentes moléculas se produce sólo a través de puentes de hidrógeno,
- iii) la estructura es en capas, en las que se alternan las posiciones del ion dipicolinato y
- iv) las moléculas de agua están todas contenidas en planos, en este caso, planos (ac).

Sin embargo, a diferencia del caso anterior, los planos (ac) no sólo contienen moléculas de agua sino también iones metálicos.



**FIGURA 3.11.** Celda unidad del compuesto  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (los átomos de oxígeno de las moléculas de agua y el ion  $\text{Cu}(\text{II})$  están marcados en negro)

#### 3.4.4 Estructura molecular y cristalina del compuesto $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

La estructura fue resuelta con  $R = 1,4\%$ . El compuesto presenta simetría

ortorrómbica (grupo espacial Pnna) y la celda unidad contiene cuatro moléculas (Z=4). Los detalles experimentales importantes para la resolución de la estructura se muestran en la TABLA 3.11 y la proyección de ORTEP de la molécula puede verse en la FIGURA 3.12.

**TABLA 3.11**

**DETALLES EXPERIMENTALES DE LA RESOLUCION DE LA ESTRUCTURA DEL COMPUESTO Cu(dipic)(H<sub>2</sub>dipic).H<sub>2</sub>O**

<b>Compuesto: (Piridín-2,6 dicarboxilato)(dihidrógeno piridín-2,6 dicarboxilato)cobre(II) monohidrato</b>	
<b>DATOS CRISTALOGRAFICOS</b>	
Fórmula química : [Cu(C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	Sistema cristalino : ortorrómbico
Mr = 413,54	Grupo Espacial : Pnna
a (Å) = 7,890(1)	Z = 4
b (Å) = 1,038(2)	Dx (g cm <sup>-3</sup> ) = 1,85
c (Å) = 17,030(3)	V (Å <sup>3</sup> ) = 1483,2(7)
Radiación : MoK <sub>α</sub>	Número de reflexiones para refinamiento de parámetros de red : 25
Longitud de onda (Å) : 0.71073	Intervalo de $\Theta$ para parámetros de red (°) : 11 < $\Theta$ < 23
Fuente de cristales : <b>Cristalización desde solución acuosa</b>	
Color del cristal : azul	Descripción del cristal : <b>prisma rectangular</b>
Medida del cristal: <b>0.12 × 0.12 × 0.40 mm</b>	
<b>RECOLECCION DE DATOS</b>	
Difractómetro : CAD4	Método de recolección : ( $\omega/2\theta$ )
No. de reflexiones medidas: 1304	R <sub>int</sub> = 0.014
No. de reflexiones independientes: 1067	$\Theta_{\max}$ (°) = 26
No. de reflexiones observadas : 1066	Criterio de observación : I > 4 $\sigma$
$h_{\min}$ = -1	$h_{\max}$ = 9
$k_{\min}$ = 0	$k_{\max}$ = 11
$l_{\min}$ = 11	$l_{\max}$ = 21

---

**DETALLES EXPERIMENTALES (continuación)**


---

**REFINAMIENTO**

Tratamiento de los átomos de hidrógeno : Función minimizada :  $\sum w(F_o - F_c)^2$   
 contribuyentes fijos en posiciones obtenidas

por mapa de Fourier

R = 0.036

Esquema de peso :  $w = 1 / [\sigma^2(F_o) + (0.0003 F_o^2)]$

wR = 0.036

Recolección de datos : CAD4

Factores de dispersión para átomos no-hidrogenoides: [74]

Programa usado para resolver la estructura : SHELXS76 [73]

Correcciones por dispersión anómala: [75,76]

---

Una proyección de ORTEP [70] de la molécula acompaña esta tabla.

---

Esta determinación revela que el sólido está constituido por unidades moleculares monoméricas Cu(dipic)(H<sub>2</sub>dipic). Estas moléculas están fuertemente unidas entre sí a través de una red de puentes de hidrógeno que vincula a los grupos -CO<sub>2</sub>H de los ligantes protonados con moléculas de agua y a éstas con los grupos carboxilato de los ligantes desprotonados

Las moléculas Cu(dipic)(H<sub>2</sub>dipic) están en una posición especial, sobre un eje de simetría binario (C<sub>2</sub>). Por consiguiente, cada ligante está vinculado por simetría consigo mismo (ver FIGURA 3.12).

Las distancias O-Cu son apreciablemente menores para el ligando aniónico como lo evidencian las siguientes cifras:

$$\text{Cu} - \text{O}(141) = 2,008 \text{ \AA} \text{ y}$$

$$\text{Cu} - \text{O}(241) = 2,425 \text{ \AA}.$$

Las distancias Cu-N son también diferentes, aunque la diferencia es menor:

$$\text{Cu} - \text{N}(1) = 1,911 \text{ \AA} \text{ y}$$

$$\text{Cu} - \text{N}(2) = 2,011 \text{ \AA}.$$

Todos los átomos de hidrógeno pudieron ser localizados. La distancia O(242)-H(242) en el ligante protonado es de 1,012 Å.

Los planos que contienen los anillos de ambos ligantes son

aproximadamente perpendiculares (el ángulo diedro que forman es  $87,7(1)^\circ$ ).

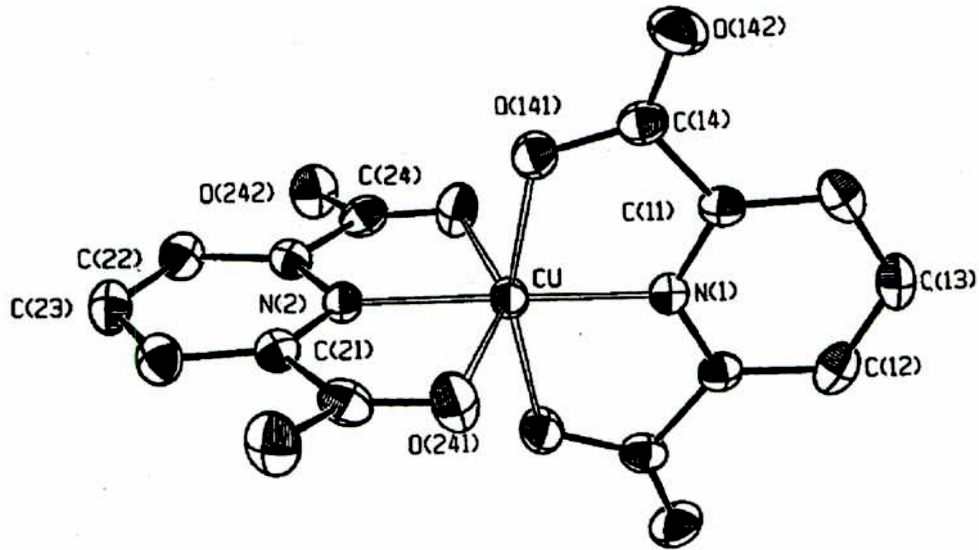


FIGURA 3.12 Proyección de ORTEP del poliedro de coordinación del compuesto

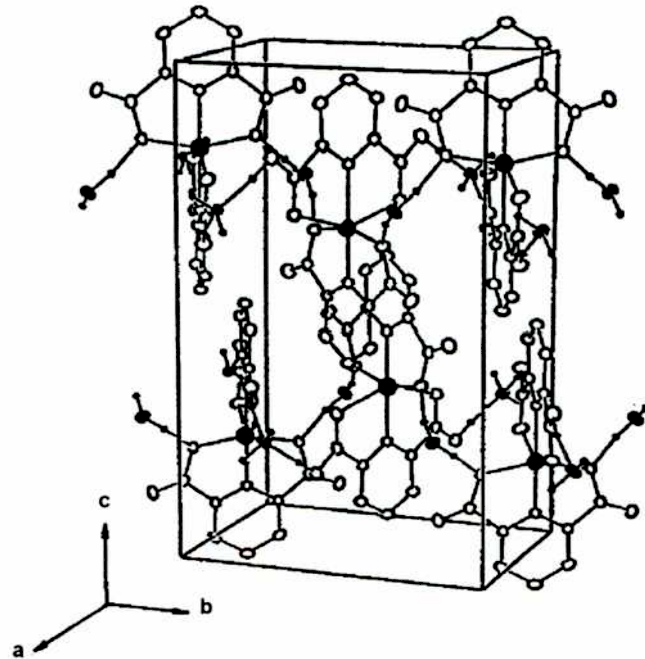
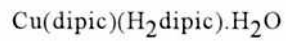


Figura 3.13 Celda unidad del compuesto  $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic})\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

La FIGURA 3.13 muestra la ubicación de los átomos en la celda unidad. La red tridimensional resulta de los fuertes enlaces de hidrógeno. La molécula de agua actúa como aceptador y como donador, por lo que el O(W) está coordinado en forma aproximadamente tetraédrica. Las distancias en dicho tetraedro son:

$$\text{O(W)} - \text{H(OW)} = 1,003(2)\text{Å} \text{ (dos iguales) y}$$

$$\text{O(W)} - \text{H(O242)} = 1,606(2)\text{Å} \text{ (dos iguales).}$$

A su vez, los H(W) participan de puentes de hidrógeno con el O(141), del que distan:

$$\text{H(OW)} - \text{O(141)} = 1,659(3)\text{Å}.$$

La TABLA 3.12 muestra las distancias interatómicas medidas mientras que en la TABLA 3.13 pueden verse los ángulos más importantes. La distancia determinada entre los átomos de oxígeno de la molécula H<sub>2</sub>O y del grupo carboxilato (O(242) - O(W) = (2,603Å)) es menor que las distancias encontradas para el mismo tipo de unión en los compuestos Cu(dipic).2H<sub>2</sub>O, variedad triclinica (2,716(13)Å) y Cu(dipic).3H<sub>2</sub>O (2.654Å), lo que indica que en este caso el grupo H<sub>2</sub>O está más fuertemente retenido.

**TABLA 3.12**

**DISTANCIAS DE UNION (Å) EN EL COMPUESTO Cu(dipic)(H<sub>2</sub>dipic).H<sub>2</sub>O.**

Atomo 1	Atomo 2	Distancia	Atomo 1	Atomo 2	Distancia
Cu	N(1)	1,911(4)	Cu	O(141)	2,008(3)
Cu	N(2)	2,011(4)	Cu	O(241)	2,425(3)
N(1)	C(11)	1,323(4)	C(11)	C(14)	1,510(5)
C(12)	C(13)	1,389(5)	C(14)	O(141)	1,298(4)
C(14)	O(142)	1,214(5)	N(2)	C(21)	1,337(4))
C(21)	C(22)	1,374(5)	C(21)	C(24)	1,503(5)
C(22)	C(23)	1,382(5)	C(24)	O(241)	1,211(4)
C(24)	O(242)	1,312(5)			

**TABLA 3.13****ANGULOS DE UNION (°) EN EL COMPUESTO****Cu(dipic)(H<sub>2</sub>dipic).H<sub>2</sub>O**

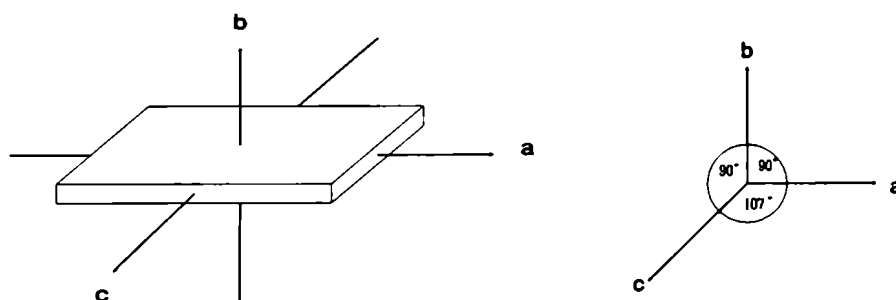
<b>Atomo 1</b>	<b>Atomo 2</b>	<b>Atomo 3</b>	<b>Angulo</b>
N(1)	Cu	O(141)	80,0(1)
N(1)	Cu	O(241)	105,6(9)
O(141)	Cu	N(2)	100,0(1)
O(141)	Cu	O(241)	95,6(1)
O(141)	Cu	N(1)	80,0(1)
O(141)	Cu	O(241)	89,8(1)
N(2)	Cu	O(241)	74,35(9)
O(241)	Cu	O(241)	148,70(9)
N(1)	Cu	C(21)	157,1(1)
C(11)	Cu	N(1)	118,5(2)
C(11)	N(1)	C(11)	122,9(3)
N(1)	C(11)	C(14)	112,5(3)
N(1)	C(11)	C(12)	120,2(3)
C(14)	C(11)	C(12)	127,2(3)
C(13)	C(12)	C(11)	118,3(3)
C(12)	C(13)	C(12)	120,0(3)
C(11)	C(14)	O(141)	112,9(3)
C(11)	C(14)	O(142)	121,2(3)
O(141)	C(14)	O(142)	125,9(4)
Cu	O(141)	C(14)	116,0(2)
Cu	N(2)	C(21)	121,2(2)
C(21)	N(2)	C(21)	117,5(3)
N(2)	C(21)	C(22)	123,2(3)
N(2)	C(21)	C(24)	114,6(3)
C(22)	C(21)	C(24)	122,2(3)
C(21)	C(22)	C(23)	118,3(3)
C(22)	C(23)	C(22)	119,2(3)
C(21)	C(24)	O(241)	121,5(3)
C(21)	C(24)	O(242)	113,1(3)
O(241)	C(24)	O(242)	125,4(4)
Cu	O(241)	C(24)	108,0(2)

### 3.5 OBSERVACIONES MORFOLOGICAS EN LOS PROCESOS DE DESHIDRATACION

#### 3.5.1 Deshidratación del compuesto $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (monoclínico).

La evaporación de soluciones, en relación de concentraciones 1:1 y en el ámbito de temperaturas 40-60°C, produjo monocristales de dos hábitos diferentes (hábitos I y II).

La aparición de cristales con formas externas o hábitos variados se debe al diferente desarrollo relativo de las distintas caras de los cristales. En los cristales con hábito I, el mayor crecimiento se produjo en las direcciones de los ejes a y c, de tal forma que la caras basales de las plaquitas coinciden con planos (ac). La ubicación de los ejes en los cristales con este hábito se muestra en la FIGURA 3.14. Como puede observarse, los ejes a y c forman un ángulo de 107°, las aristas mayores del cristal son paralelas al eje a y los planos (bc) (planos que contienen solamente a las moléculas de agua) son perpendiculares a las caras basales y paralelas al eje c.

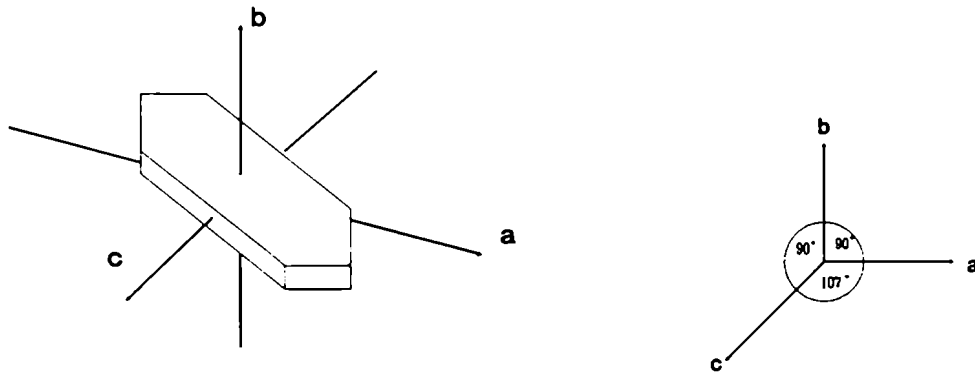


**FIGURA 3.14** Asignación de los ejes a un cristal de  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  monoclinico (hábito I)

En los cristales con hábito II, el mayor crecimiento también se produce en



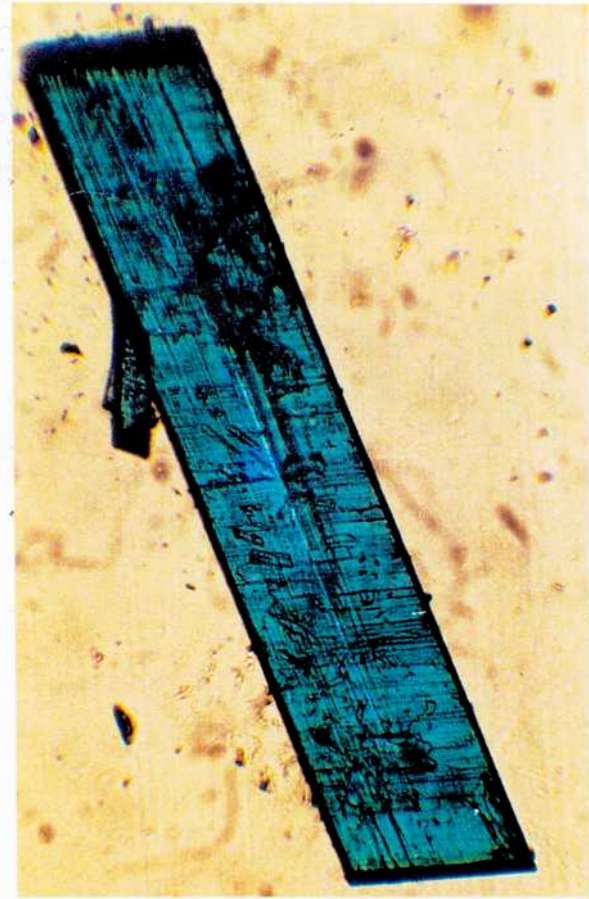
las direcciones de los ejes a y c pero el desarrollo relativo cambia produciendo cristales como los que se esquematizan en la FIGURA 3.15, donde se muestran cristales siameses. En este caso los planos (bc) cortan a las caras basales de la plaquita perpendicularmente a la arista mayor del cristal.



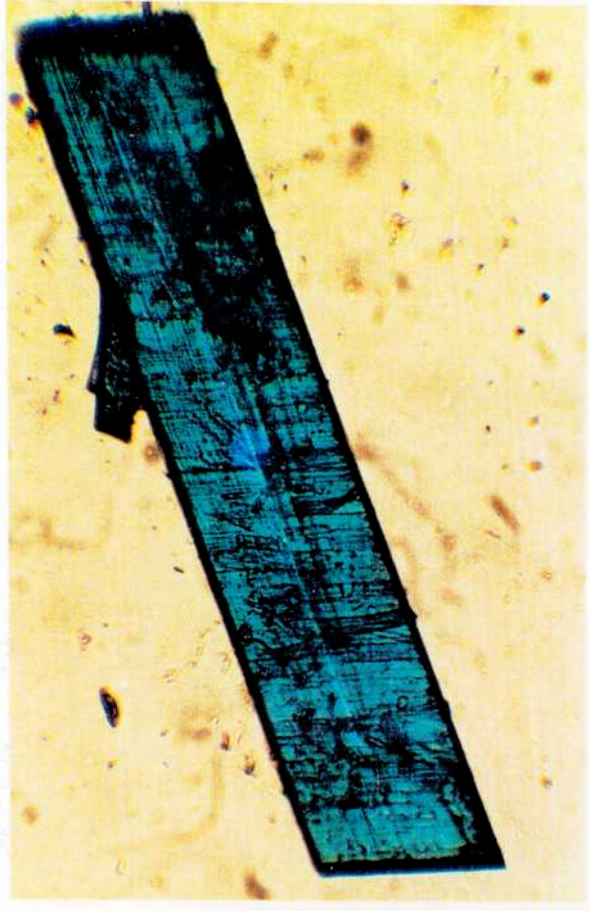
**FIGURA 3.15 .** Asignación de los ejes a un cristal de  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  monoclinico (hábito II)

La ILUSTRACION 3.1(a) es una reproducción de una placa fotográfica que muestra los cambios producidos al calentar hasta  $164^\circ\text{C}$  un monocristal con hábito I (el comportamiento observado es esquematizado en la FIGURA 3.16(a) donde las plaquitas yacen sobre el plano (ac) teniendo al eje b perpendicular al plano del papel). La aparición repentina de planos inclinados con respecto a la arista mayor del cristal indica un paso de nucleación inicial instantáneo correspondiente a la pérdida de agua desde un plano (bc), que como ya se discutió sólo contiene moléculas de agua. Este paso es seguido por un crecimiento monodimensional rápido sobre estos planos para luego continuar con un crecimiento más lento en dirección perpendicular a estos planos hasta que se produce el choque con otro plano en desarrollo.

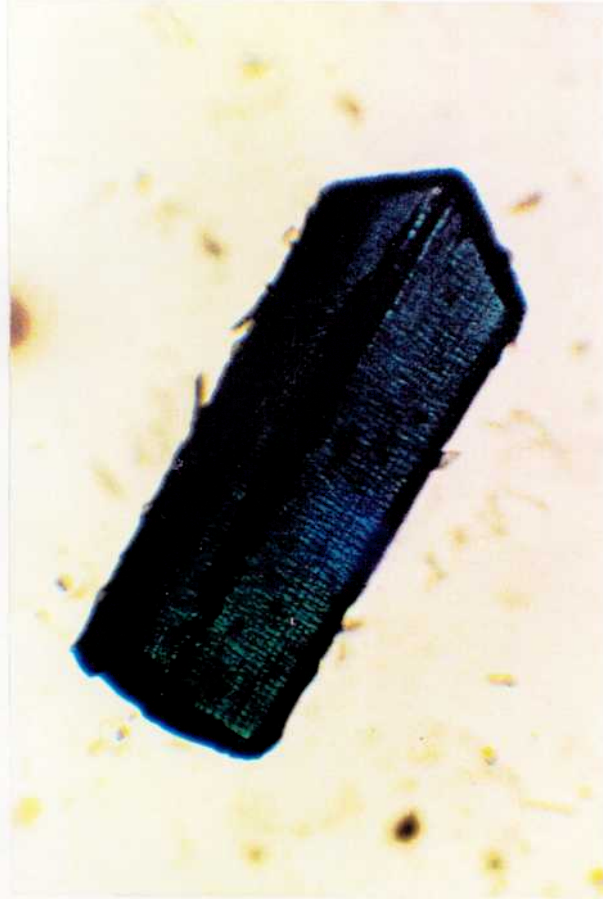
La ILUSTRACION 3.1(b) reproduce el comportamiento térmico de la deshidratación de cristales siameses fragmentados con hábito II; las observaciones se esquematizan en la FIGURA 3.16(b).



(a) Hábito I (157°C)



(b) Hábito I (164°C)



(c) Hábito II (192°C)

ILUSTRACION 3.1. Desarrollo de la deshidratación del compuesto  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (variedad monoclínica) en los hábitos de crecimiento I y II

100-100000-1



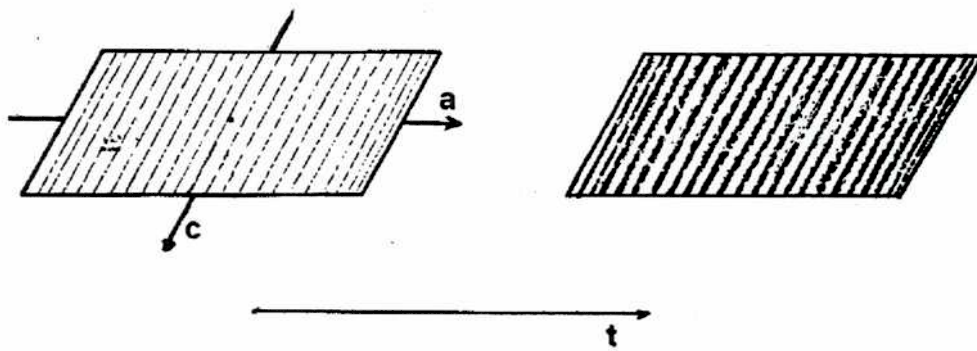
100-100000-1



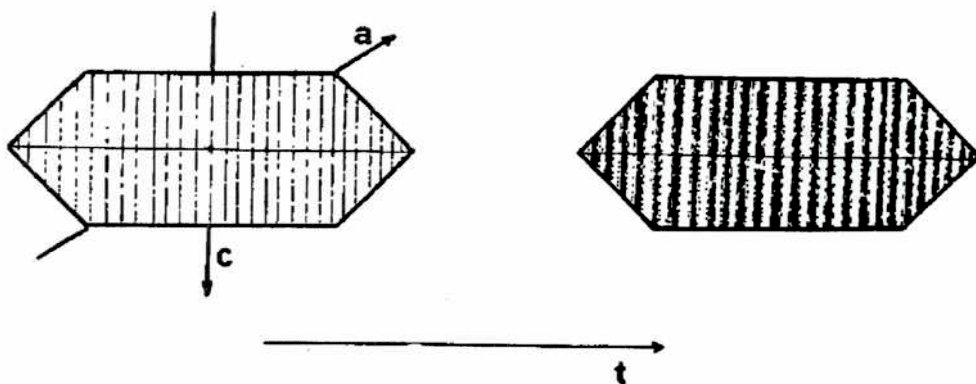
100-100000-1  
100-100000-1  
100-100000-1

100-100000-1





(a) Hábito I



(b) Hábito II

**FIGURA 3.16** Desarrollo de la deshidratación en un cristal de compuesto  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (monoclinico)

También en este caso la nucleación se produce sobre planos que son perpendiculares a la arista mayor del cristal y son coincidentes con los planos (bc).

★ Estas observaciones indican una correspondencia entre la morfología de la deshidratación y el comportamiento de deshidratación que corrobora la relación existente entre reactividad térmica y la estructura cristalina del sólido.

### 3.5.2 Deshidratación del compuesto $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (triclinico).

Los cristales de este sólido presentan un solo hábito de crecimiento y la



asignación de los ejes puede verse en la FIGURA 3.17.

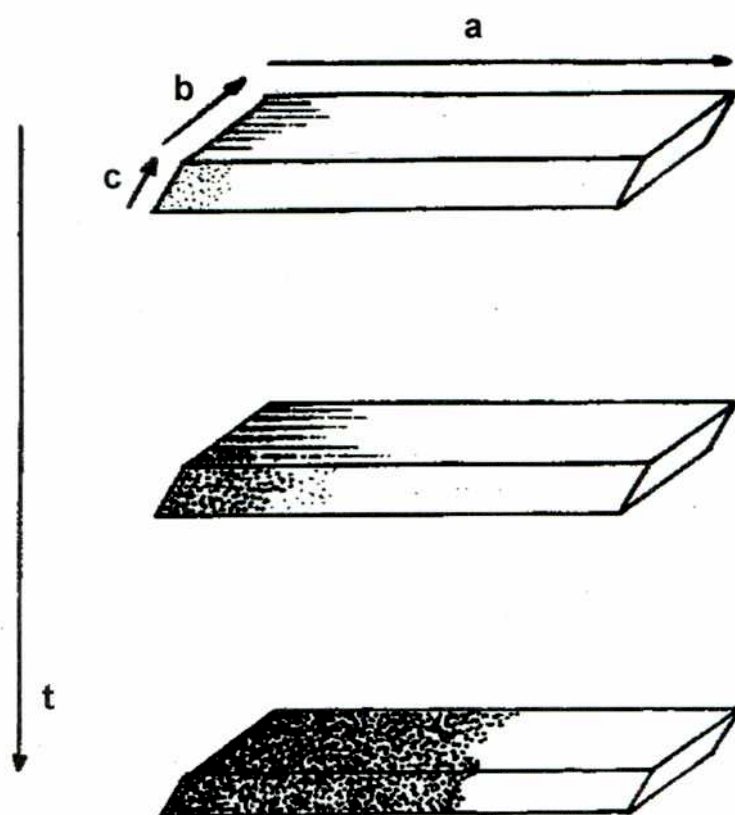
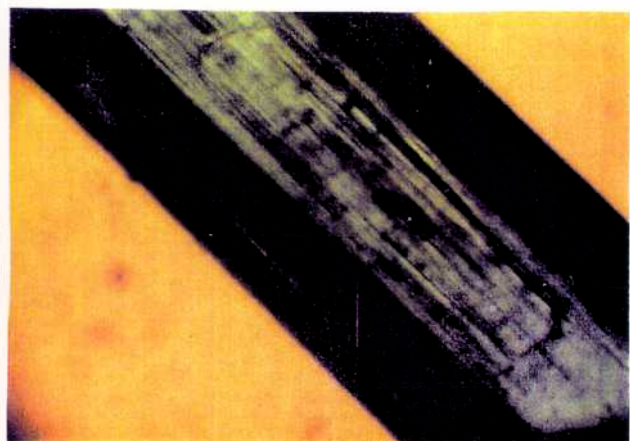
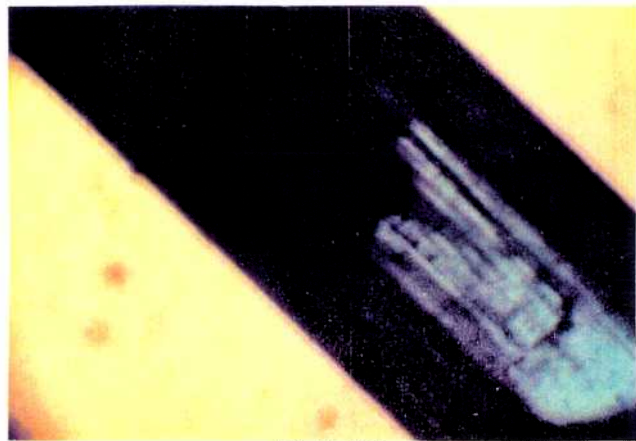


FIGURA 3.17 Asignación de los ejes y desarrollo de la deshidratación de un cristal del compuesto  $\text{Cu(dipic).2H}_2\text{O}$  (triclinico)

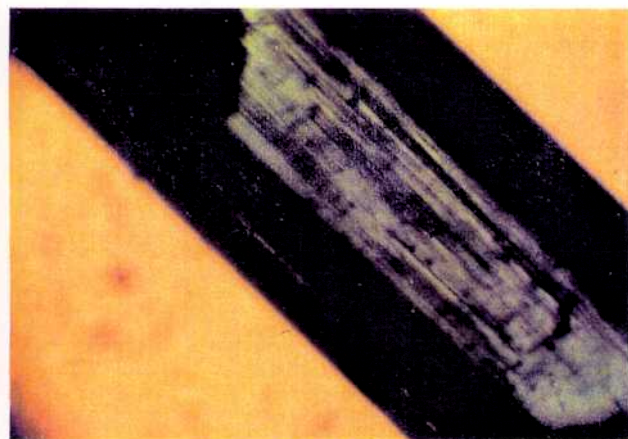
El mayor crecimiento del cristal se produjo en las direcciones de los ejes  $a$  y  $b$ , la arista mayor coincide con el eje  $a$  y los planos ( $ac$ ) que contienen las moléculas de agua son paralelos a dicha arista. La ILUSTRACION 3.2 muestra la morfología de la deshidratación de un cristal que fue calentado a velocidad constante ( $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ ) desde temperatura ambiente hasta  $169^\circ\text{C}$ ; la primera placa fotográfica muestra al sólido perfectamente cristalino ( $130^\circ\text{C}$ ), cualidad que se mantiene constante hasta llegar a los  $169^\circ\text{C}$  cuando se obtienen secuencialmente las cinco últimas tomas. Como puede observarse, la deshidratación comienza a



(a) 130°C



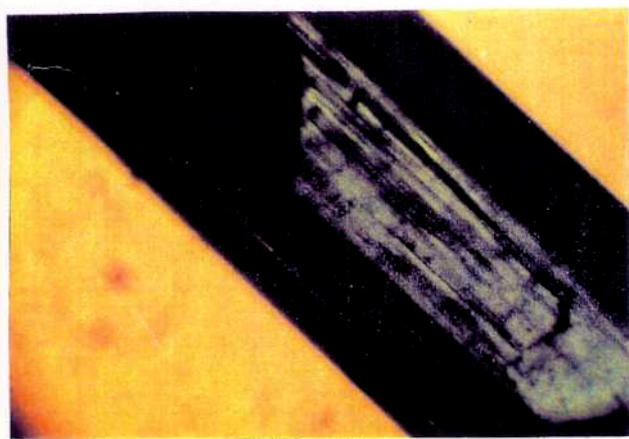
(d) 169°C



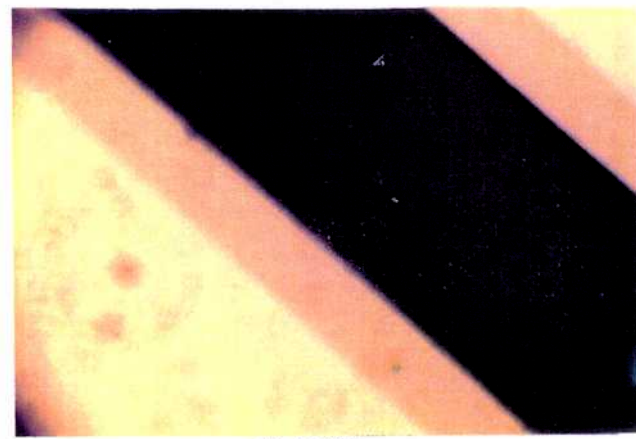
(b) 169°C



(e) 169°C



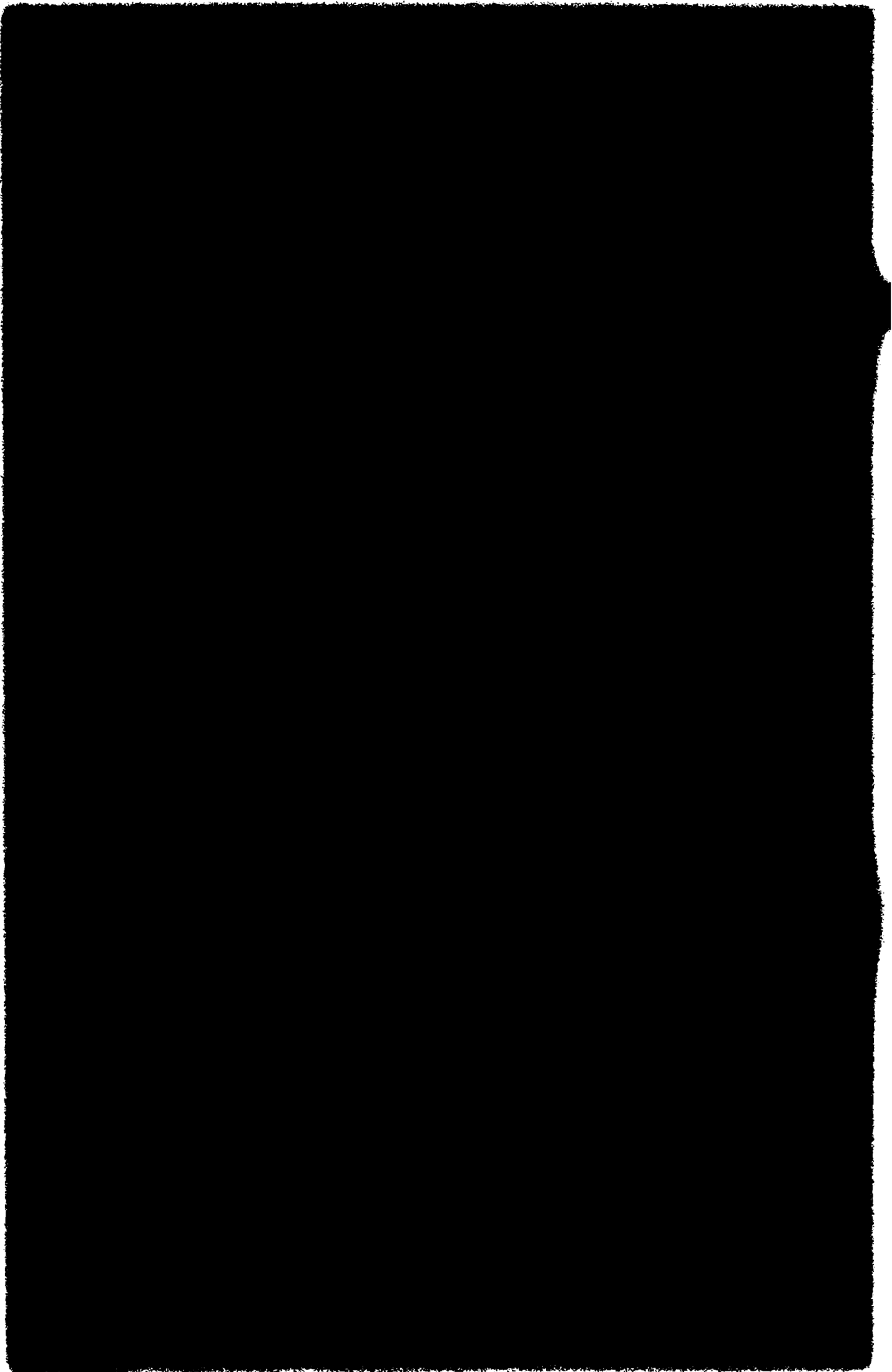
(c) 169°C



(f) 169°C

ILUSTRACION 3.2. Desarrollo de la deshidratación del compuesto

$\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (variedad triclinica)



esta temperatura en una de las caras pequeñas del monocristal para luego crecer rápidamente a lo largo de la plaquita. Este comportamiento es esquematizado en la FIGURA 3.17 y se considera que la nucleación se produce instantáneamente en una de las caras pequeñas de la plaquita y el crecimiento se propaga rápidamente a lo largo de los planos (ac) y más lentamente sobre el eje b. Debido a las dimensiones cristalinas relativas, el régimen cinético aparece como una interfaz que avanza sobre el eje a.

★ La comparación del comportamiento térmico del dihidrato monoclinico y el dihidrato triclinico indica que el hábito y la estructura cristalina determinan, también en este caso, la morfología de la deshidratación.

### *3.5.3 Deshidratación del compuesto $Cu(dipic).3H_2O$ .*

El empaquetamiento que presenta este sólido determina que, a diferencia de lo que ocurre en los casos anteriores, los planos que contienen las moléculas de agua (en este caso planos (ac)) no sólo contienen  $H_2O$  sino que entre estas moléculas están intercalados iones del metal. La morfología de la deshidratación de este compuesto puede verse en la ILUSTRACION 3.3, que exhibe un comportamiento marcadamente diferente al experimentado en los casos anteriores. La reacción comienza por una nucleación en sitios al azar, que probablemente estén asociados a defectos cristalinos y es seguida por un crecimiento tridimensional isométrico, este es, sin direcciones preferenciales.

★ Esta morfología parece estar explicada por el hecho de que la estructura cristalina, al alternar las moléculas  $H_2O$  con iones metálicos no provee, en ninguna dirección en particular, canales de fácil eliminación. Aunque es posible que las moléculas  $H_2O$  se pierdan en forma secuencial esto no resulta evidente en la observación microscópica.



### 3.5.4 Deshidratación del compuesto $Cu(dipic)(H_2dipic).2H_2O$

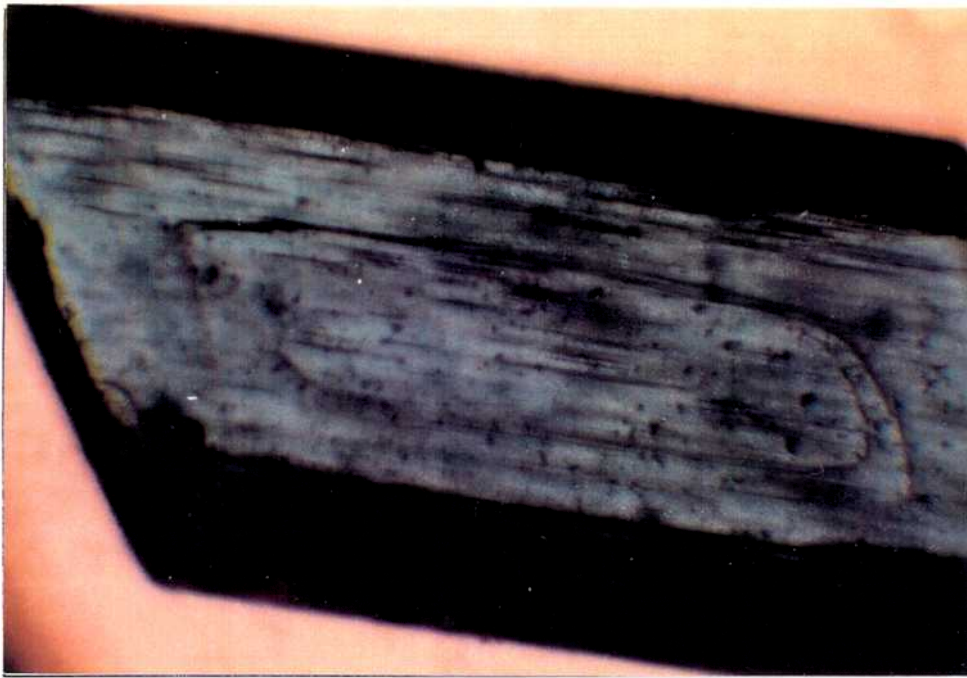
La ILUSTRACION 3.4 muestra el comportamiento observado al descomponer térmicamente un cristal del compuesto. El monocristal fotografiado presenta *a-priori* una fina capa de deshidratación superficial pero al llegar a los 65-70°C algunos planos se hacen claramente evidentes indicando una nucleación y un rápido crecimiento bidimensional sobre los mismos. El progreso de la reacción está dado, también en este caso, por un mecanismo de nucleación y crecimiento de la interfaz. Es de destacar el hecho que la temperatura del inicio de la deshidratación es notablemente menor (65-70°C) que la encontrada para los otros hidratos estudiados ( 86, 144 y 169°C). Las tomas fotográficas obtenidas a mayor temperatura registran la preservación de la forma del cristal durante la descomposición térmica y la formación de una estructura serrada que se va desarrollando sobre los planos de deshidratación.

★ Si bien en este caso las moléculas de agua son de naturaleza intersticial, las ilustraciones muestran claramente que la deshidratación ocurre según planos preferenciales. El facilidad de movimiento de las moléculas de agua resulta en baja temperatura de deshidratación.

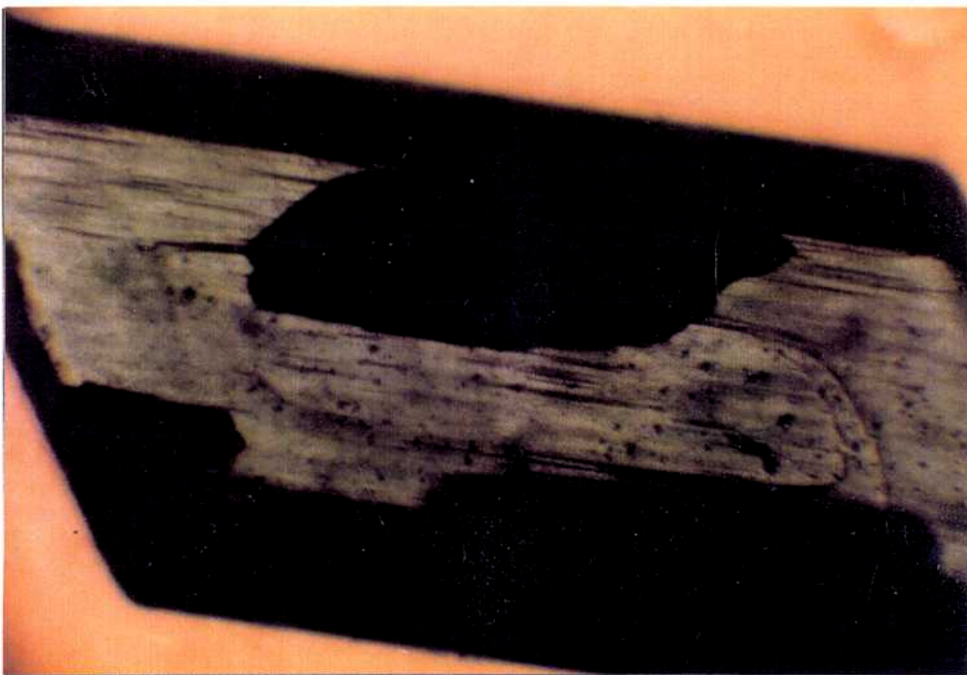
### 3.5.5 Deshidratación del compuesto $Cu(dipic)(H_2dipic).H_2O$

A diferencia del compuesto anterior, la molécula de agua del sólido monohidratado está fuertemente ligada al ion metálico y no se encuentran planos que contengan solamente moléculas  $H_2O$ . Este hecho provoca un comportamiento de deshidratación particular que es mostrado en forma comparativa en la secuencia mostrada en la ILUSTRACION 3.5.

La primer placa (a), obtenida a 199°C, muestra un cristal opaco del compuesto  $Cu(dipic)(H_2dipic).2H_2O$  que a esta temperatura ya se encuentra

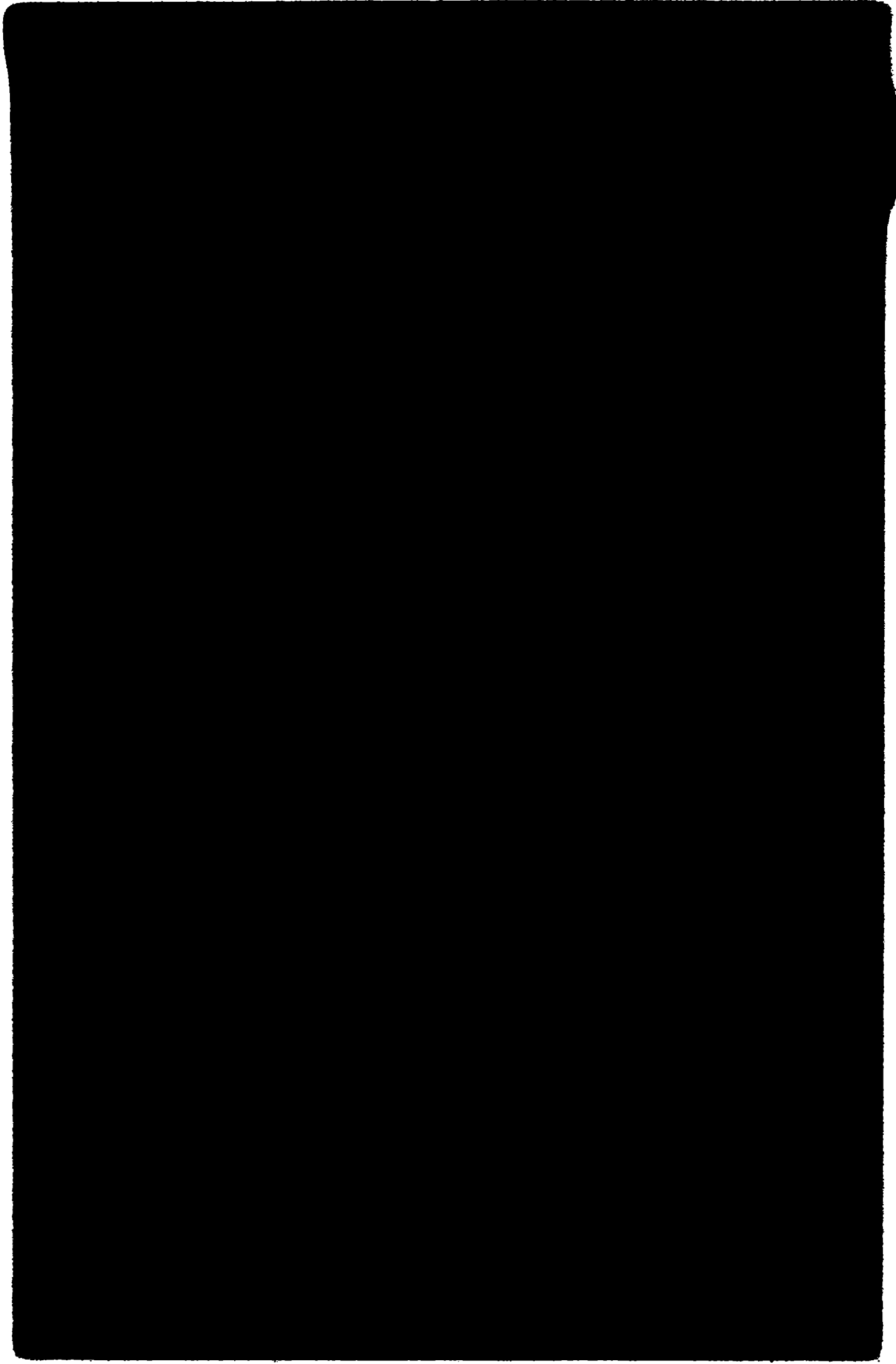


25°C



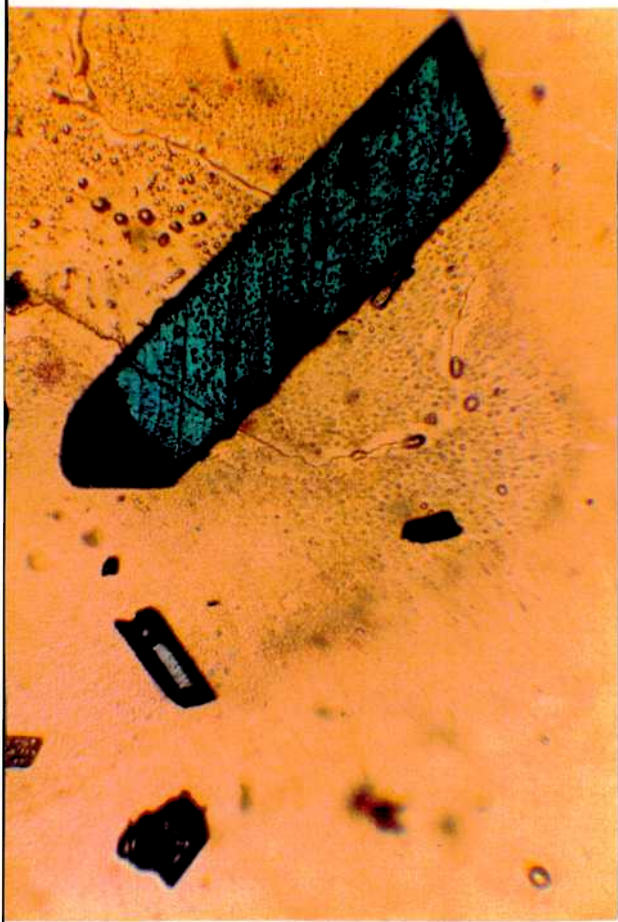
88°C

**ILUSTRACION 3.3** Desarrollo de la deshidratación del compuesto  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

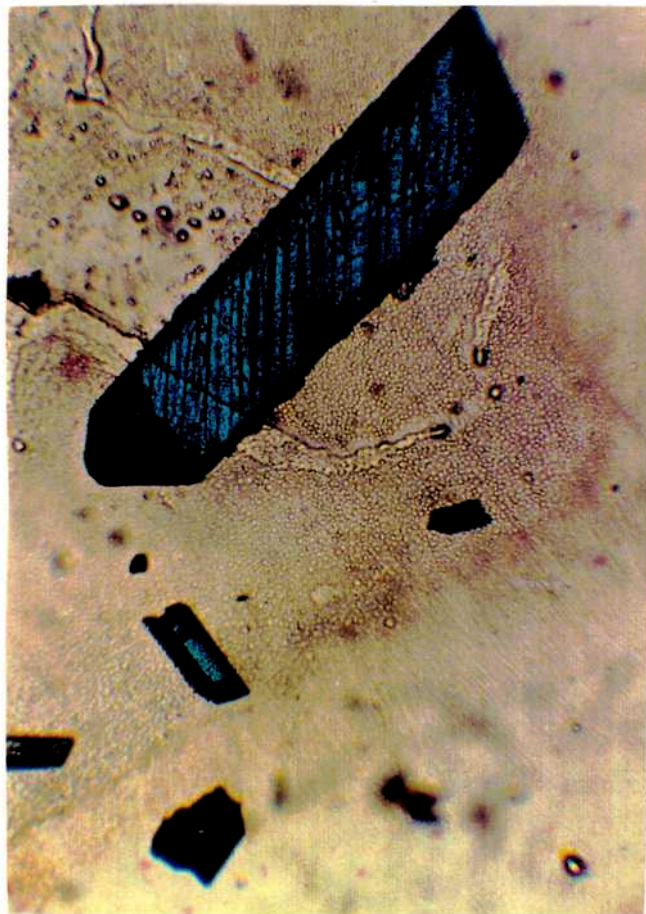




(a) 40°C

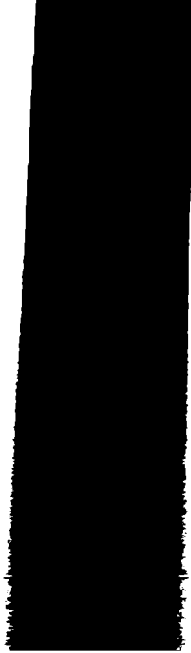
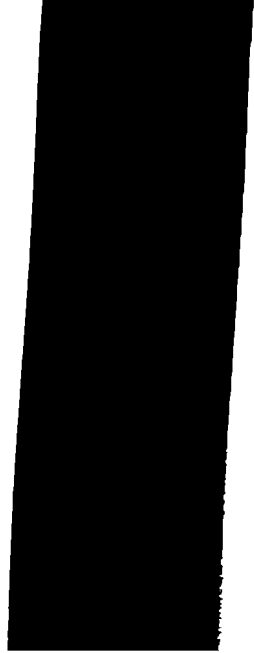
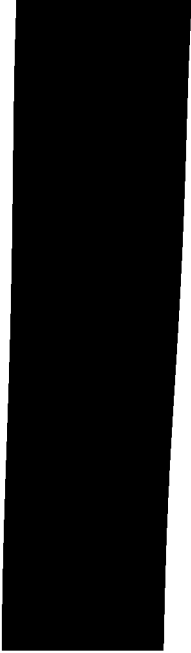


(b) 63°C



(c) 68°C

ILUSTRACION 3.4 Desarrollo de la  
deshidratación del compuesto  
 $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$







(a) 199°C



(b) 236°C



(c) 280°C



(d) 280°C

**ILUSTRACION 3.5** Desarrollo de la deshidratación del compuesto  $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic})\cdot\text{H}_2\text{O}$  (la placa (d) corresponde a otra muestra del mismo sólido)



deshidratado junto a un monocristal estable de  $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic})\cdot\text{H}_2\text{O}$ . A  $236^\circ\text{C}$  (b) este último sólido comienza a perder cristalinidad hasta que al llegar a los  $280^\circ\text{C}$  (c) se produce la fusión del mismo. La complejidad de la deshidratación quedó manifiesta en la observación de otra muestra (placa d), obtenida también a  $280^\circ\text{C}$ , donde se muestra una colección de cristales en proceso de fusión/descomposición y liberación de productos volátiles.

★ Este comportamiento especial indica que la reacción no procede, como en los casos anteriores, por un mecanismo de avance de la interfaz y que su comportamiento cinético no puede ser interpretado por los modelos descritos en el CAPITULO 1. La temperatura relativamente alta a la que se produce la deshidratación indicaría que la molécula de agua no encuentra canales de fácil liberación hasta que se produce una nucleación interna desatada probablemente por la descomposición del ligando orgánico. Una vez formado el núcleo, comienzan a llegar hasta él otras moléculas de agua en las que el sólido anhidro se disuelve en un punto de fusión incongruente, rompiendo así la rigidez de la estructura cristalina. La descomposición se produce con formación de productos gaseosos que son englobados por una fina capa de producto anhidro.

De acuerdo a la clasificación realizada por Galwey [5] y descripta previamente en el CAPITULO 2, las características observadas en esta reacción permitirían clasificarla como un descomposición que procede por un mecanismo de núcleo de fusión.

### 3.6 MEDICIONES DE VELOCIDADES DE DESHIDRATACION

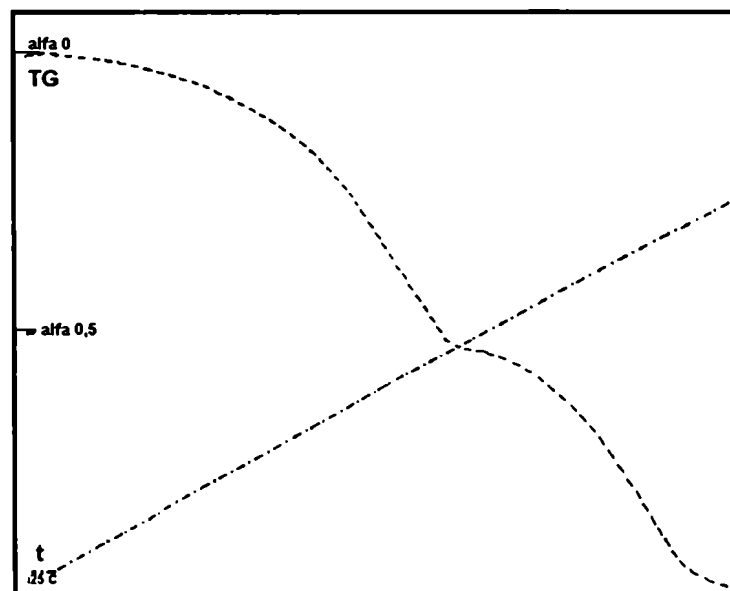
Las observaciones microscópicas de la deshidratación muestran sin ambigüedad que, con excepción del compuesto  $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic})\cdot\text{H}_2\text{O}$ , todas las reacciones proceden por un mecanismo de nucleación y crecimiento. Se analizarán a continuación las deshidrataciones de los compuestos



Cu(dipic).2H<sub>2</sub>O, monoclinico y triclinico.

### 3.6.1 Compuesto Cu(dipic).2H<sub>2</sub>O variedad monoclinica

Como ya se vio anteriormente, cuando el dihidrato monoclinico es termolizado a una velocidad de calentamiento de 1°C min<sup>-1</sup>, el termograma obtenido muestra que el proceso de deshidratación se produce en dos etapas sucesivas (ver FIGURA 3.18). Este resultado determina la necesidad de realizar el estudio cinético de cada etapa separadamente.

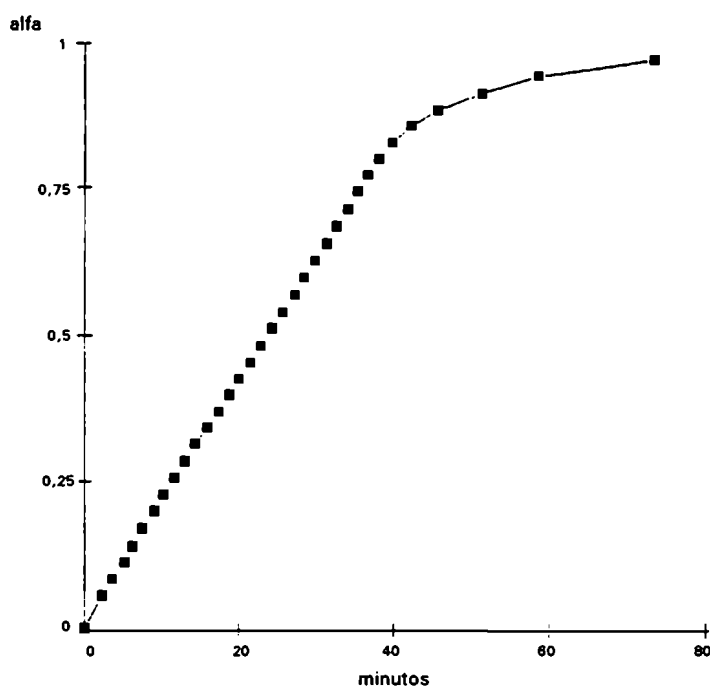


**FIGURA 3.18** Termograma de la deshidratación del compuesto Cu(dipic).2H<sub>2</sub>O (monoclinico),  
velocidad de calentamiento 1°C min<sup>-1</sup>

#### **Primera etapa.**

Con el objeto de determinar el modelo cinético que describe este primer paso de la deshidratación se realizó el calentamiento isotérmico de muestras en

polvos de aproximadamente 70 mg, en atmósfera de  $N_2$ . La curva de grado de avance ( $\alpha$ ) de la reacción en función del tiempo obtenida a  $122^\circ C$  es mostrada en la FIGURA 3.19.



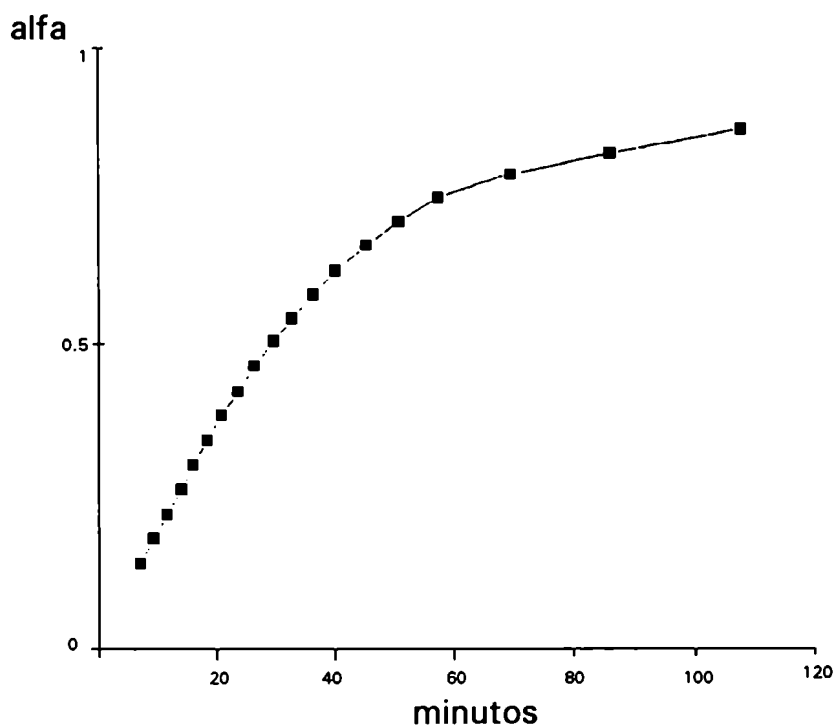
**FIGURA 3.19** Grado de avance de la primera etapa de la reacción de deshidratación del compuesto  $Cu(dipic).2H_2O$  (monoclínico) en función del tiempo ( $122^\circ C$ )

La representación muestra una dependencia lineal entre el grado de avance de la reacción y el tiempo, que se verifica para valores de  $\alpha < 0,85$ . La constante de velocidad medida es  $k = 3,27 \times 10^{-4} s^{-1}$  con coeficiente de correlación  $R = 0,9984$ .

★ La observación microscópica permite definir el mecanismo sin ambigüedades. En este caso, como ya se ha visto, la nucleación se produce en forma instantánea sobre los planos (bc); *a posteriori* se verifica crecimiento monodimensional en la dirección perpendicular a estos planos. Este fenómeno unidimensional determina el avance lineal de la interfaz de reacción.

## Segunda etapa

El producto de la primera etapa de reacción fue deshidratado a temperatura constante (161°C) hasta que se obtuvo el sólido anhidro. La FIGURA 3.20 muestra la curva obtenida para el grado de avance de la reacción ( $\alpha$ ) en función del tiempo.



**FIGURA 3.20** Grado de avance de la segunda etapa de la reacción de deshidratación del compuesto  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (monoclinico) en función del tiempo (161°C)

La aplicación de los diferentes modelos de ecuaciones cinéticas a este proceso desaceleratorio indica que progresa por difusión bidimensional, en este mecanismo la relación entre el grado de avance de la reacción y el tiempo es:

$$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha = kt$$

con  $k = 2,22 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  (coeficiente de correlación  $R = 0,995$ ).

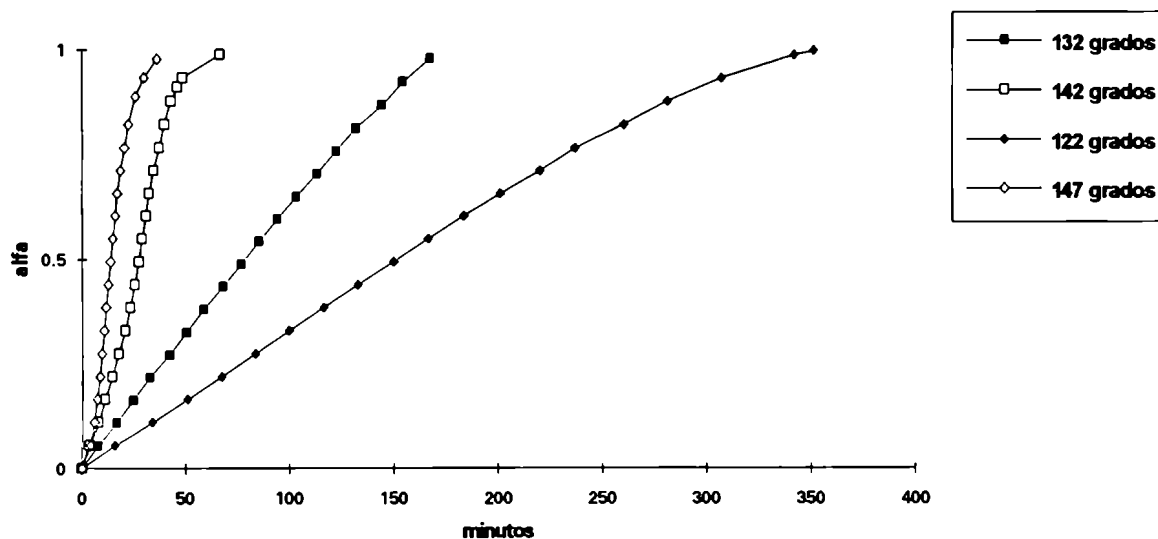
Debido a que una vez producida la primera deshidratación el sólido no presentaba una estructura que permitiera la observación por transmisión óptica

del segundoproceso de deshidratación, no fue posible observar la morfología del progreso de la reacción y encontrar la relación existente entre ésta y la ecuación cinética postulada.

### 3.6.2 Compuesto $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ variedad triclinica

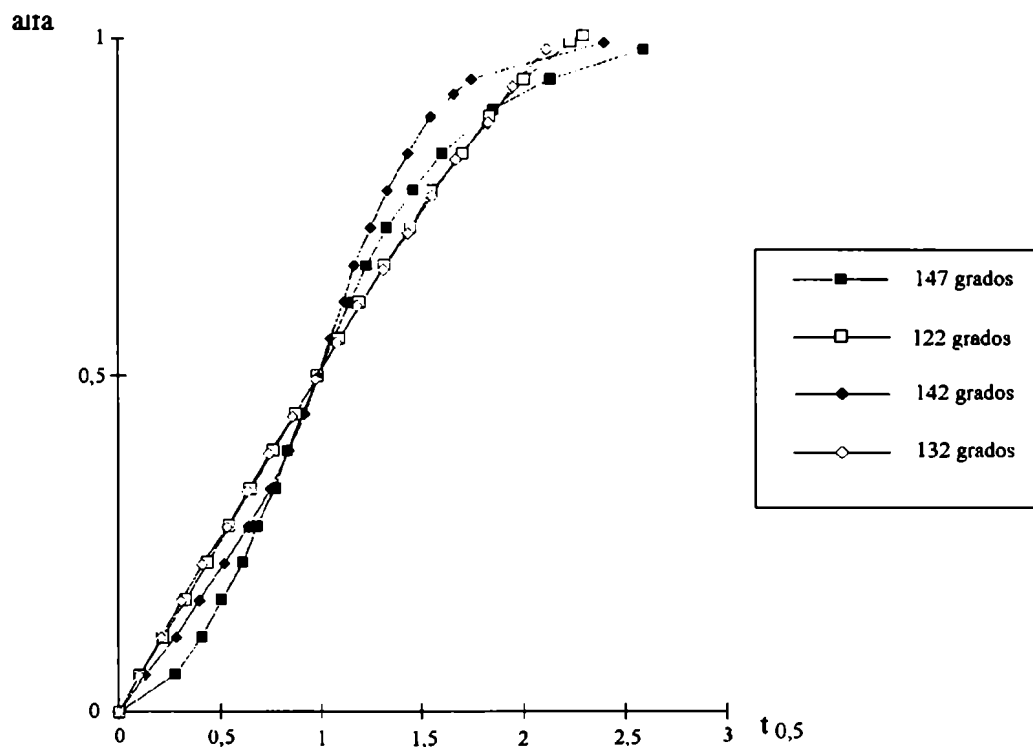
Con el objeto de determinar el modelo cinético aplicable a la deshidratación de este sólido, se realizaron deshidrataciones isotérmicas de la muestra a diferentes temperaturas. Para ello, se calentaron porciones de 70 mg del sólido pulverizado (tamaño de partícula  $< 100 \mu\text{m}$ ) en atmósfera de  $\text{N}_2$  a 122, 132, 142 y 147°C.

La FIGURA 3.21 muestra el grado de avance ( $\alpha$ ) de la reacción de deshidratación en función del tiempo para todos los calentamientos efectuados.



**FIGURA 3.21** Grado de avance de la reacción de deshidratación a diferentes temperaturas para el compuesto  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (triclinico)

Con el objeto de poder comparar entre sí las diversas curvas obtenidas y de poder determinar la presencia de un eventual cambio cinético al variar la temperatura del experimento isotérmico, se representan también, en la FIGURA 3.22, los diferentes valores de  $\alpha$  en función de los tiempos reducidos  $t_{0,5}$ .



**FIGURA 3.22** Representación del grado de avance de la reacción en función del tiempo reducido para los diferentes calentamientos isotérmicos del compuesto compuesto  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (triclínico)

**Calentamientos realizados a 122 y 132°C.** Como se ve en la FIGURA 3.22, a las temperaturas más bajas (122 y 132°C) y para valores de  $\alpha$  menores a aproximadamente 0,7 el sistema sigue un comportamiento lineal de la forma  $\alpha = kt$ . Los valores de las constantes de velocidad  $k$ , calculados gráficamente son los siguientes:

$$122^\circ\text{C} : k_{(122)} : 4,94 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1},$$

$$132^\circ\text{C} : k_{(132)} : 9,72 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

Debido a que la reacción se hace sumamente lenta por debajo de 122°C y

que a temperaturas superiores a los 132°C, el comportamiento de deshidratación, como será comentado *a posteriori*, toma características diferentes, no fue posible realizar otras corridas cinéticas que proveyeran nuevos valores de la constante de velocidad. La energía de activación del proceso calculada por medio de la ecuación (1.29) es 90,7 kJmol<sup>-1</sup>. El valor del factor preexponencial obtenido ( $5,6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) está muy próximo al valor aceptado como normal ( $\approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ).

**Calentamiento realizado a 142°C.** La deshidratación realizada a esta temperatura muestra, en el intervalo  $0 < \alpha < 0,45$  una relación lineal entre el grado de avance de la reacción y el tiempo. Pero a valores mayores de  $\alpha$  ( $0,45 < \alpha < 0,99$ ), el modelo cinético aplicable deja de ser lineal y puede ser asimilado a un mecanismo de nucleación y crecimiento representable por la ecuación de Avrami-Erofe'ev:

$$-\ln (1-\alpha)^{1/n} = kt,$$

con  $n = 2,34$  y  $k = 5,75 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

**Calentamiento realizado a 147°C.** El comportamiento seguido por el sistema a esta temperatura puede ser adjudicado a una reacción que progresa por el mecanismo de nucleación y crecimiento. La FIGURA 3.23 muestra la curva experimental medida a la que se le han superpuesto los datos teóricos que corresponderían a un modelo tipo Avrami-Erofe'ev para  $n = 2$  y  $k = 1,12 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Como puede observarse, el modelo es aplicable en el intervalo  $0,05 < \alpha < 0,8$ , a valores mayores de  $\alpha$ , la curva experimental se separa de la teórica debido a una disminución de la velocidad de reacción, este efecto es a menudo encontrado en la región desaceleratoria de la curva y es generalmente adjudicado a la presencia de una capa de producto sobre la superficie de los cristales que se opone a la liberación de los productos gaseosos.

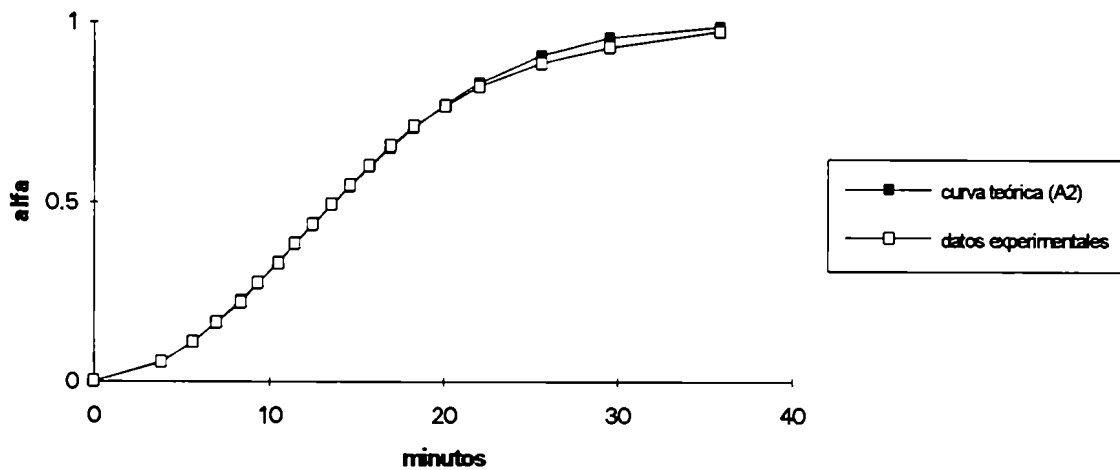


FIGURA 3.23 Comparación de las curvas teórica (A2) y experimental de la deshidratación realizada a 147°C

En síntesis, estas observaciones indican que el proceso controlante de la velocidad de reacción va cambiando cuando se varía la temperatura del experimento isotérmico. A las temperaturas más bajas, el grado de avance de la reacción muestra una dependencia lineal con la temperatura. Cuando la temperatura se incrementa (142°C), la curva de  $\alpha$  en función del tiempo muestra dos zonas bien diferenciadas, la primera presenta una dependencia lineal mientras que la segunda muestra un proceso controlado por nucleación y crecimiento; el valor fraccionario de  $n$  ( $n = 2,34$ ) encontrado en este caso denota probablemente la superposición de los dos procesos. A temperaturas mayores (147°C), el sistema cambia claramente sus características cinéticas progresando según el modelo de Avrami-Erofe'ev que se verifica para  $n=2$ .

A continuación y valiéndose de las observaciones microscópicas, se propondrá un modelo que explique los cambios detectados.

### 3.7 MODELO CINETICO DE LA DESHIDRATACION DEL COMPUESTO $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TRICLINICO)

Las observaciones microscópicas de la morfología de la deshidratación del compuesto  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (triclinico) indican que la reacción comienza con una nucleación instantánea en una de las caras pequeñas del cristal. El proceso experimentado por el cristal puede ser explicado si se acepta que la reacción comienza con una nucleación unidimensional instantánea en la intersección de los planos (ac) con la cara (bc) del cristal ( $l_3^{\text{máx}}$ ), es decir en la dirección c. El crecimiento posterior se efectúa en dos direcciones a distinta velocidad. La interfaz avanza a una velocidad  $v_1$  caracterizada por una constante  $k_1$ , en la dirección del eje a, en los planos (ac) que contienen a las moléculas de agua y al mismo tiempo, también avanza a velocidad  $v_2$ , caracterizada por una constante  $k_2$  en la dirección del eje b. Este proceso es representado en la FIGURA 3.24:

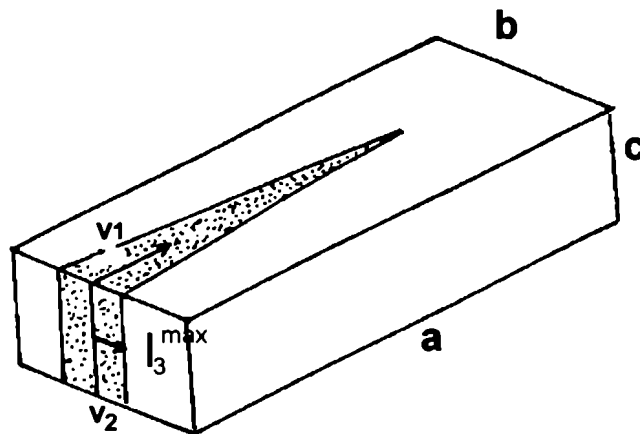


FIGURA 3.24 Direcciones de crecimiento de la interfaz en un cristal de  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (triclinico)

Denominando  $l_1$  y  $l_2$  a las longitudes del avance de la interfaz en las direcciones del eje a y del eje b y  $t_{N_0}$  al tiempo que se produce la nucleación, el crecimiento en estas direcciones es:



$$l_1 = k_1 (t - t_{NO}) \quad \text{y} \quad l_2 = k_2 (t - t_{NO}) \quad (3.1)$$

El proceso de la deshidratación puede ser visualizado como un conjunto de cuñas que van creciendo en dirección del eje a y del eje b como indica la FIGURA 3.25.

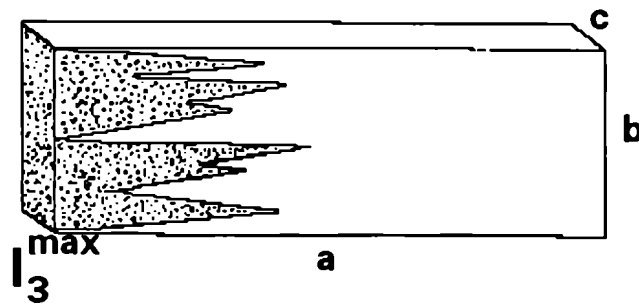


FIGURA 3.25 Crecimiento de la deshidratación en un cristal de  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (triclinico)

Debido a que el cristal es triclinico y que sus ejes forman entre sí los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\tau$ , el volumen de cada núcleo de crecimiento aumenta con el tiempo según la siguiente expresión:

$$V(t, t_j) = \frac{l_3^{\max} 2k_2 (t - t_{NO}) k_1 (t - t_{NO}) \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \tau + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \tau}}{2} \quad (3.2)$$

El valor relativo de las constantes  $k_1$  y  $k_2$  varía con la temperatura. En las experiencias realizadas a 122 y 132°C,  $k_2 \gg k_1$ , la velocidad a lo largo del eje b es muy grande y  $l_2$  alcanza instantáneamente su valor máximo ( $l_2^{\max}$ ). El volumen del sólido deshidratado en estas condiciones es:

$$V_{\text{desh}} = l_2^{\max} l_3^{\max} k_1 (t - t_{NO}) \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \tau + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \tau} \quad (3.3)$$

El grado de avance de la reacción ( $\alpha$ ) es:

$$\alpha = V_{\text{desh}}/V_{\text{total}} = \frac{l_2^{\text{máx}} l_3^{\text{máx}} k_1 (t - t_{\text{NO}}) \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \tau + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \tau}}{l_1^{\text{máx}} l_2^{\text{máx}} l_3^{\text{máx}} \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \tau + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \tau}} \quad (3.4)$$

$$\alpha = \frac{k_1 (t - t_{\text{NO}})}{l_1^{\text{máx}}} = k' (t - t_{\text{NO}}) \quad (3.5)$$

La ecuación (3.5) implica una proporcionalidad directa entre  $\alpha$  y el tiempo.

★ El proceso puede ser representado, en concordancia a lo encontrado en las observaciones microscópicas de la morfología de la deshidratación, por una interfaz continua que avanza (ver FIGURA 3.26) y donde el volumen total del sólido deshidratado es función lineal del tiempo:

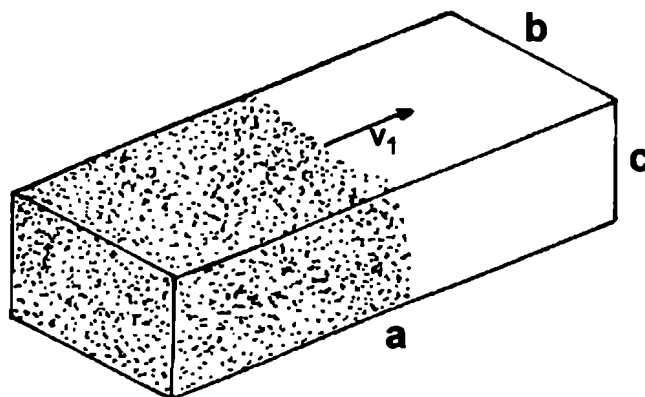


FIGURA 3.26 Progreso de la deshidratación de un cristal de  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (triclínico) ( $122\text{-}132^\circ\text{C}$ )

A temperaturas mayores, el valor de la constante  $k_1$  aumenta y se hace comparable al de  $k_2$  y el crecimiento puede ser representado en forma similar al indicado en la FIGURA 3.25 pero donde las cuñas son más alargadas y con bases más pequeñas (este comportamiento fue observado en repetidas oportunidades cuando se detectaron núcleos delgados que avanzaban en forma individual y paralela).

El estudio cinético revela además que a  $147^\circ\text{C}$  cambia el proceso

controlante de la velocidad y se obtiene una curva de avance de la reacción de características sigmoideas que corresponde a un mecanismo tipo  $A_2$  ( $n = \beta + \lambda = 2$ ). En este mecanismo el proceso está controlado simultáneamente por **nucleación y crecimiento** y corresponde al modelo de Avrami-Erofe'ev de nucleación al azar, crecimiento y coalescencia de núcleos e ingestión de lugares potenciales de formación de núcleos. El valor de  $n$  encontrado indica que en la expresión general del volumen de producto formado a un tiempo  $t_j$  (ecuación 1.8):

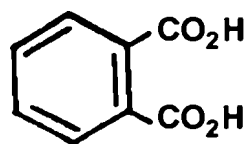
$$V(t) = \int_0^t V(t, t_j) \left( \frac{dN}{dt} \right)_{t=t_j} dt_j$$

la velocidad de nucleación ( $dN/dt$ ) es muy grande y se producen nucleaciones al azar en forma instantánea o muy rápida ( $\beta = 0$ ) y el volumen de cada núcleo ( $V(t, t_j)$ ) crece solamente en dos dimensiones ( $\lambda = 2$ ), de acuerdo a lo discutido con anterioridad, probablemente en los planos que contienen las moléculas  $H_2O$

## ***BIS(HIDROGENO O-FTALATO) DE COBRE(II) DIHIDRATADO***

### **4.1 COMPLEJOS DE COBRE(II) DERIVADOS DEL ACIDO ORTO-FTALICO**

El ácido *o*-ftálico (orto-bencenodicarboxílico) presenta las siguientes constantes ácidas en solución,  $k_1 = 1,77 \cdot 10^{-3}$  y  $k_2 = 1,17 \cdot 10^{-5}$  y su fórmula desarrollada es:



ácido *o*-ftálico (*o*-H<sub>2</sub>ftal)

Puede actuar como ligante bidentado formando en estado sólido, a semejanza de los derivados del ácido dipicolínico, compuestos que presentan empaquetamientos en forma de capas. Esta peculiaridad proviene, como en todos los derivados aromáticos, de la rigidez derivada de la presencia del anillo planar bencénico.

Las constantes de estabilidad de los complejos de este ácido con el cobre(II) han sido determinadas potenciométricamente por Polaskar *et al.*[77] y los primeros estudios de estructuras de derivados de este ácido con el ion Cu(II) fueron realizadas por Schimizu y colaboradores [78] quienes obtuvieron los siguientes compuestos: Cu(*o*-ftal).H<sub>2</sub>O (I), Cu(*o*-Hftal)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (II) y [Cu(*o*-ftal)]<sub>2</sub> (III) y determinaron sus estructuras cristalinas, proponiendo una estructura dimérica para el último de ellos deducida a partir de su momento magnético.

Dos años después, el grupo de Biagini-Cingi [79] presentó la resolución de la estructura cristalina y molecular del compuesto (II), bis(hidrógeno-*o*-ftalato) de cobre(II) dihidratado que pertenece al sistema monoclinico y cuya estructura molecular fue obtenida con R=7,9%. En ese trabajo pudieron localizarse los cuatro hidrógenos bencénicos y los cuatro pertenecientes a las moléculas H<sub>2</sub>O, pero fue imposible determinar la posición del átomo de hidrógeno del grupo carboxilo. Este estudio fue complementado posteriormente con la medición de su espectro de resonancia paramagnética electrónica.[80]

Con el objeto de conocer con mayor exactitud la estructura del compuesto y establecer, como en el caso de los dipicolinatos de cobre(II), la influencia de la estructura del esqueleto atómico en el comportamiento de descomposición térmica se redeterminó la estructura molecular del complejo, reduciéndose el valor de R a 2,8 y determinándose la posición de todos los átomos de hidrógeno.

## 4.2 PREPARACION DEL COMPUESTO BIS(HIDROGENO O-FTALATO) DE COBRE(II) DIHIDRATO Y TIPO DE ANALISIS EFECTUADOS

### 4.2.1 *Materiales utilizados, síntesis y análisis químicos*

Los reactivos utilizados en la síntesis fueron de grado analítico y la formación de los monocristales se logró por evaporación lenta a temperatura ambiente de una solución de pH 2,9 obtenida al disolver por calentamiento y agitación una suspensión de ácido *o*-ftálico (6,64 g), NaOH (1,66 g) y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (4,99 g) en 800 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  bidestilada. Al sólido formado se lo lavó con agua bidestilada y se lo secó al vacío sobre  $\text{CaCl}_2$ .

El contenido metálico fue determinado en igual forma y con el mismo equipo utilizado para el caso de los dipicolinatos.

### 4.2.2 *Análisis termogravimétricos*

Las determinaciones termogravimétricas fueron realizadas en un Termoanalizador Mettler 1, sobre muestras de 10 mg, en atmósfera de  $\text{N}_2$ , con velocidad de calentamiento de  $6^\circ\text{Cmin}^{-1}$ , en el intervalo 25-450°C.

### 4.2.3 *Difractogramas de Rayos X*

La colección de datos fue obtenida en un difractómetro CAD4 utilizando la radiación  $\text{MoK}_\alpha$ . Las estructuras cristalinas y moleculares se determinaron a temperatura ambiente.

#### *4.2.4 Microscopía óptica*

En este caso se repitieron las mismas condiciones experimentales y se utilizaron equipos similares a los utilizados en el estudio de los dipicolinatos.

### **4.3 CARACTERIZACION DEL SOLIDO SINTETIZADO**

#### *4.3.1 Análisis químicos*

Los contenidos porcentuales calculados para el compuesto  $\text{Cu}(o\text{-Hftal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  son para Cu: 14,79% y para  $\text{H}_2\text{O}$ : 7,73% y los valores experimentales hallados son respectivamente 14,47% y 7,94%.

#### *4.3.2. Comportamiento termogravimétrico*

La FIGURA 4.1 muestra el termograma del compuesto. La primera pérdida de peso corresponde a la liberación de dos moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , a continuación ocurren dos pérdidas endotérmicas que corresponden a la descomposición y serán comentadas en el capítulo 8.

### **4.4 DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR DEL COMPUESTO. EMPAQUETAMIENTO CRISTALINO**

La estructura resuelta concuerda con la reportada en la literatura [79] pero la mejor calidad de los datos permitió alcanzar un valor de R igual a 2,8%; además, como ya se mencionó, se pudieron localizar todos los átomos incluso

los de hidrógeno, siendo, en particular de interés, los ligados a los grupos carboxilato.

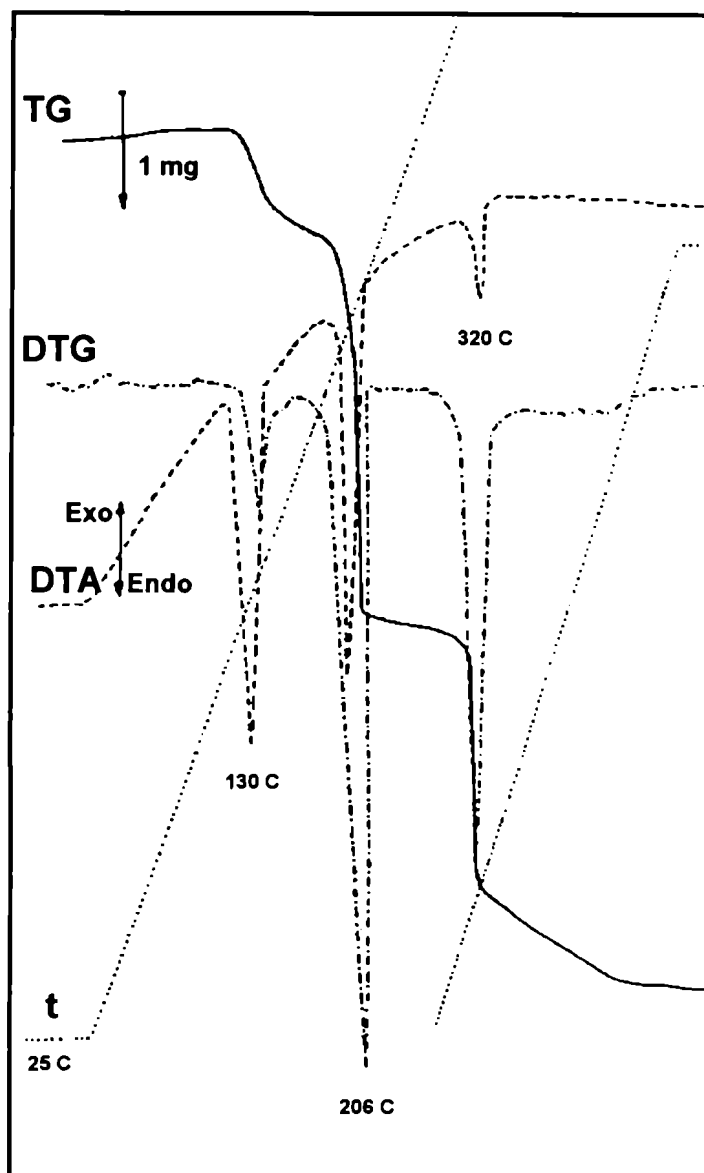


FIGURA 4.1 Termograma del compuesto  $\text{Cu}(o\text{-Hftal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

**Estructura cristalina.** El compuesto pertenece al sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/c$ . La proyección de ORTEP de la molécula se muestra en la FIGURA 4.2 y los datos obtenidos experimentalmente para la determinación de la estructura constan en la TABLA 4.1. La TABLA 4.2 muestra las distancias



interatómicas halladas y en la TABLA 4.3 se encuentran los valores de los ángulos formados por los enlaces.

**TABLA 4.1**

**DETALLES EXPERIMENTALES DE LA RESOLUCION DE LA  
ESTRUCTURA DEL COMPUESTO  $\text{Cu}(\text{o-Hftal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

**Compuesto: Bis(hidrógeno o-ftalato)cobre(II) dihidrato**

**DATOS CRISTALOGRAFICOS**

Fórmula química:  $\text{Cu}(\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_5) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Sistema cristalino : **monoclínico**

$M_r = 429,82$

Grupo espacial:  $P2_1/c$

$a$  (Å) = **8,361(2)**

$\beta$  (°) = **112,25(2)**

$b$  (Å) = **14,383(3)**

$Z = 2$

$c$  (Å) = **7,085(2)**

$V$  (Å<sup>3</sup>) = **432,5(9)**

$D_x$  (Mg m<sup>-3</sup>) = **1,81**

Radiación:  **$\text{MoK}_\alpha$**

Número de reflexiones para refinamiento de parámetros de red = **19**

Longitud de onda (Å) = **0,7093**

Intervalo de  $\Theta$  para parámetros de red (°) =  **$6 < 2\Theta < 22$**

Coef. abs. (mm<sup>-1</sup>) = **1,44**

Temperatura (K) = **295**

Fuente de cristales: **crystalización desde solución acuosa**

Color del cristal = **azul**

Descripción del cristal: **paralelepípedo regular**

Medida del cristal: (aproximadamente) **0,25 × 0,20 × 0,23 mm**

**RECOLECCION DE DATOS**

Tipo de difractómetro = **CAD4**

Método de recolección : **( $\Theta - 2\Theta$ )**

No. de reflexiones medidas = **1552**

$R_{\text{int}} = 0,0145$

No. of reflexiones independientes = **1300**

$\Theta_{\text{max}}$  (°) = **50**

No. of reflexiones observadas = **1119**

No. de reflexiones estándar (e intervalo) = **1 (60 minutos)**

Criterio de observación :  **$I > 3\sigma$**

$h_{\text{mín}} = -8$

$h_{\text{máx}} = 17$

$k_{\text{mín}} = 0$

$k_{\text{máx}} = 11$

$l_{\text{mín}} = 0$

$l_{\text{máx}} = 9$

---

**DETALLES EXPERIMENTALES (continuación)**


---

**REFINAMIENTO**

Tratamiento de los átomos de hidrógeno: F, F<sup>2</sup> or I : **refinamiento en F**

**refinamiento en base a los átomos a los que**

**están unidos.**

R = 0.028

wR = 0.039

S = 2.02

No. de parámetros refinados = 127

No. de reflexiones usadas en el

refinamiento: 1119

Esquema de peso :  $w = k/[\sigma^2(F_{or}) + (0.00025 F_{or}^2)]$

$(\Delta/\sigma)_{max} = 0.001$

Recolección de datos: **CAD4.**

Reducción de datos: MolEN (Enraf

Nonius, 1990). [71]

Programa usado para resolver la estructura:

SHELXS86 (Sheldrick, 1985). [72]

Programa usado para refinar la estructura:

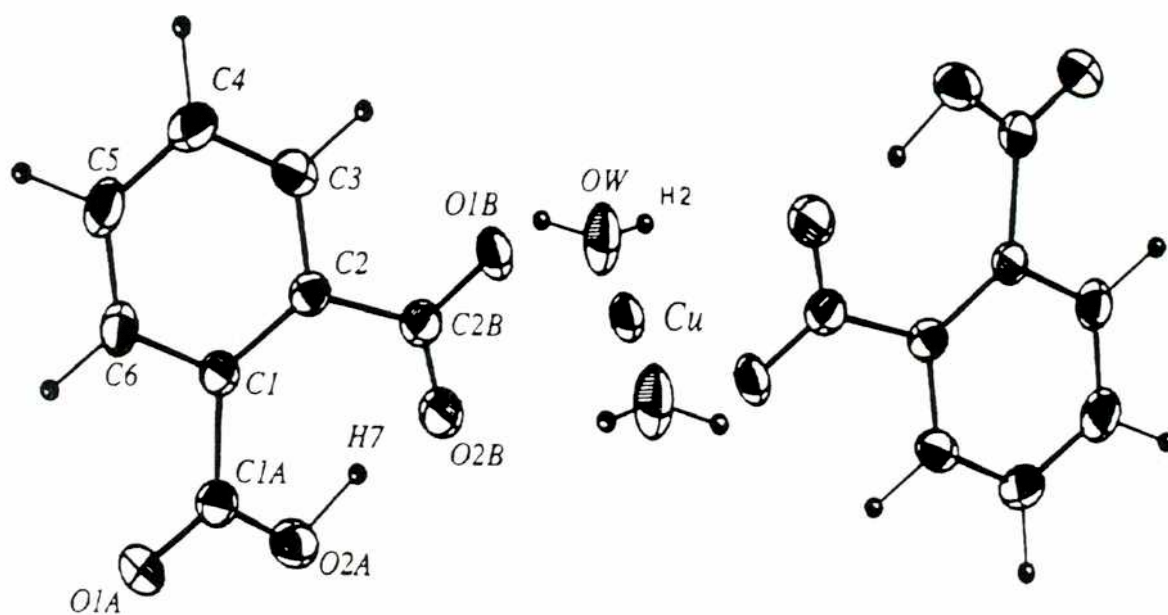
SHELX76 (Sheldrick, 1976). [73]

Programa usado para preparar el material a

publicar : MolEN

Una proyección de ORTEP de la molécula acompaña a este cuadro. [70]

---



**FIGURA 4.2** .Proyección de ORTEP del compuesto  $Cu(o\text{-Hftal})_2 \cdot 2H_2O$

**TABLA 4.2****DISTANCIAS DE UNION (Å) EN EL COMPUESTO**

<b>Atomo 1</b>	<b>Atomo 2</b>	<b>Distancia</b>	<b>Atomo 1</b>	<b>Atomo 2</b>	<b>Distancia</b>
Cu	OW	1,934(2)	C2B	O2B	1,269(3)
Cu	O1B	1,927(2)	C2B	C2	1,493(4)
Cu	O2B	2,632(2)	C1	C2	1,420(4)
OW	H1	0,887(3)	C1	C6	1,392(4)
OW	H2	0,906(4)	C2	C3	1,392(4)
H1	H2	1,423(4)	C3	H3	1,081(4)
C1A	O1A	1,217(3)	C3	C4	1,378(5)
C1A	O2A	1,306(4)	C4	H4	1,080(4)
C1A	H7	1,955(4)	C4	C5	1,378(4)
C1A	C1	1,511(4)	C5	H5	1,080(5)
O2A	H7	1,121(2)	C5	C6	1,384(4)
H7	O2B	1,293(2)	C6	H6	1,080(4)
C2B	O1B	1,256(3)			

El compuesto presenta un centro de simetría ubicado en el ion metálico, el cual se encuentra rodeado por dos grupos R-COO<sup>-</sup> y dos moléculas de H<sub>2</sub>O. Átomos de oxígeno O1B y O1B' de grupos carboxilos (CA) que pertenecen a dos grupos hidrógeno *o*-ftalato diferentes y dos moléculas de H<sub>2</sub>O coordinan al cobre en los vértices de un cuadrado aproximadamente regular (distancias Cu-OW = 1,934(2)Å y Cu-O1B = 1,927(2)Å) conformando así el plano ecuatorial de un octaedro. Los otros dos átomos de oxígeno (O2B y O2B'), pertenecientes a los mismos carboxilo forman con el cobre dos uniones de mayor longitud (distancia Cu-O2B = 2,632(2)Å) que determinan un ángulo de 54,3° con el plano ecuatorial, de tal forma que la coordinación puede considerarse como un octaedro elongado y muy distorsionado.

En el ion orgánico es plano excepto por los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato los cuales están rotados sobre la unión C-C respecto al plano

**TABLA 4.3**ANGULOS DE UNION (°) EN EL COMPUESTO  $\text{Cu}(o\text{-Hftal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

Atomo 1	Atomo 2	Atomo 3	Angulo
OW	Cu	O1B	91,3(1)
OW	Cu	O2B	88,25
Cu	OW	H1	124,8(3)
Cu	OW	H2	129,9(2)
H1	OW	H2	105,0(3)
O1B	Cu	O2B	54,55(6)
O1A	C1A	O2A	120,3(3)
O1A	C1A	C1	119,6(3)
O2A	C1A	C1	120,1(2)
O2A	H7	O2B	166,0(2)
C1A	O2A	H7	107,1(2)
O1B	C2B	O2B	119,5(2)
O1B	C2B	C2	118,1(2)
O2B	C2B	C2	122,5(2)
Cu	O1B	C2B	109,8(2)
C1A	C1	C2	128,3(2)
C1A	C1	C6	113,8(3)
C2	C1	C6	117,9(3)
C2B	C2	C1	126,5(2)
C2B	C2	C3	114,6(3)
C1	C2	C3	119,0(2)
C2	C3	H3	119,2(3)
C2	C3	C4	121,7(3)
H3	C3	C4	119,1(3)
C3	C4	H4	120,2(3)
C3	C4	C5	119,7(3)
H4	C4	C5	120,1(3)
C4	C5	H5	120,2(3)
C4	C5	C6	119,7(3)
H5	C5	C6	120,1(3)
C1	C6	C5	122,1(3)
C1	C6	H6	119,0(3)
C5	C6	H6	119,0(3)

formado por el anillo bencénico y los átomos de carbono de los grupos carboxilato. Ambos grupos carboxilato (CA y CB) están rotados en sentidos opuestos y forman los siguientes ángulos diedros con el grupo bencénico (BC)  $BC-CA = 18,4(2)^\circ$ ,  $BC-CB = 16,1(2)^\circ$  y  $CA-CB = 27,2(2)^\circ$ . El oxígeno O2B, a su vez, forma un puente de hidrógeno intramolecular con el grupo carboxilo protonado (CA) del mismo anión aromático. Esta estructura es marcadamente diferente de la obtenida para el compuesto análogo  $Cu(dipic)(H_2dipic).nH_2O$  en el cual uno de los ligantes es un dianión y el otro ligante, más débilmente unido, es neutro. Desde este punto de vista la estructura de este ftalato es similar a la determinada para el salicilato de cobre(II) tetrahidrato [81].

Las distancias y ángulos de unión medidos para la molécula  $H_2O$  coinciden con los valores encontrados en la literatura (distancia  $OW-H1 = 0,887(3)\text{Å}$  y  $OW - H2 = 0,9069(4)\text{Å}$  y ángulo  $H1-O-H2 = 105,0(3)^\circ$ ). La orientación de la molécula de agua está determinada por la unión intermolecular que forma con los grupos carboxilos no coordinados de centros vecinos con la distancia,  $H1-O1A = 1,783(3)\text{Å}$  y  $H2-O2A = 1,907(3)\text{Å}$  los ángulos correspondientes formados son  $OW-H1-O1A = 168,5(3)^\circ$  y  $OW-H2-O2A = 161,7(2)^\circ$ . De esta forma, las moléculas están unidas a lo largo del eje c por estas uniones de hidrógeno formando capas aproximadamente paralelas a la cara (001).

**Empaquetamiento.** El estudio del empaquetamiento permite determinar que , los grupos bencénicos se superponen a lo largo del eje c, alternándose los grupos  $-CO_2H$  con los aniones  $-CO_2^-$  (ver FIGURA 4.3)-de tal forma que un carboxilato protonado se sitúa siempre sobre un carboxilato desprotonado ubicado en un plano inferior.

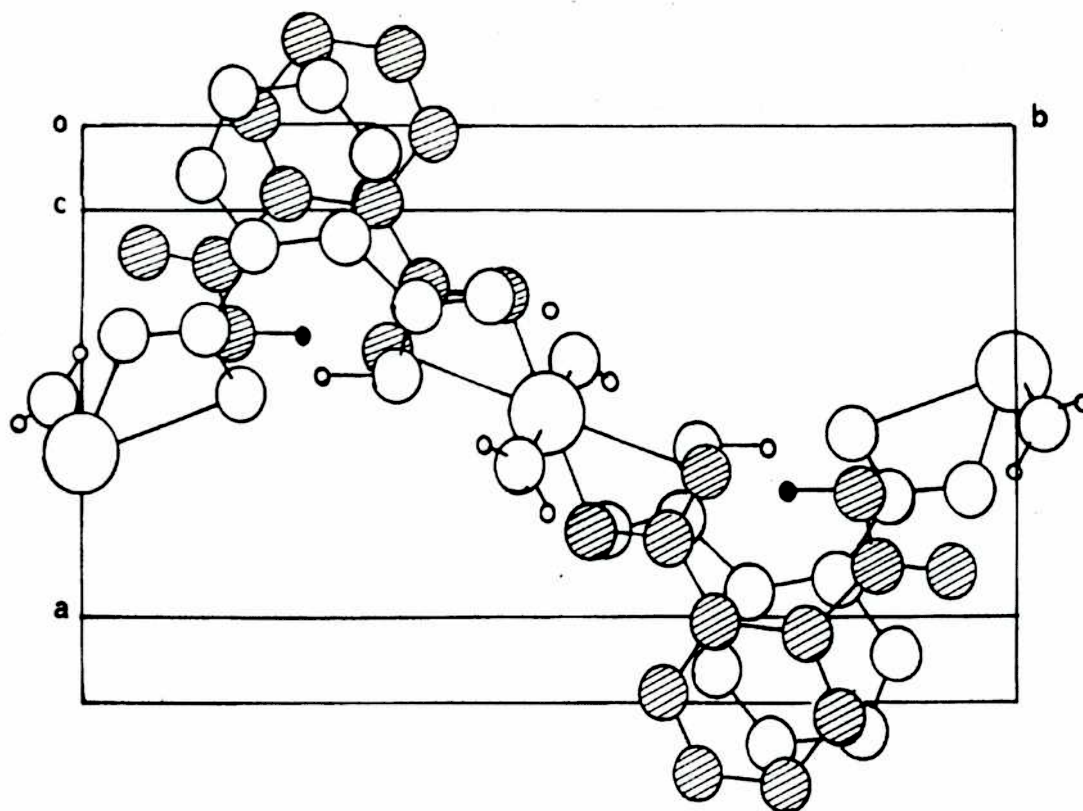


FIGURA 4.3 Vista parcial de la celda unidad del compuesto  $\text{Cu}(o\text{-Hftal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.5 OBSERVACIONES MORFOLOGICAS DEL PROCESO DE DESHIDRATACION

Como en los casos anteriores, la observación fue realizada mediante un microscopio óptico con platina de calentamiento, en la que se colocaron finas plaquitas del sólido, con el eje-c perpendicular a la misma.

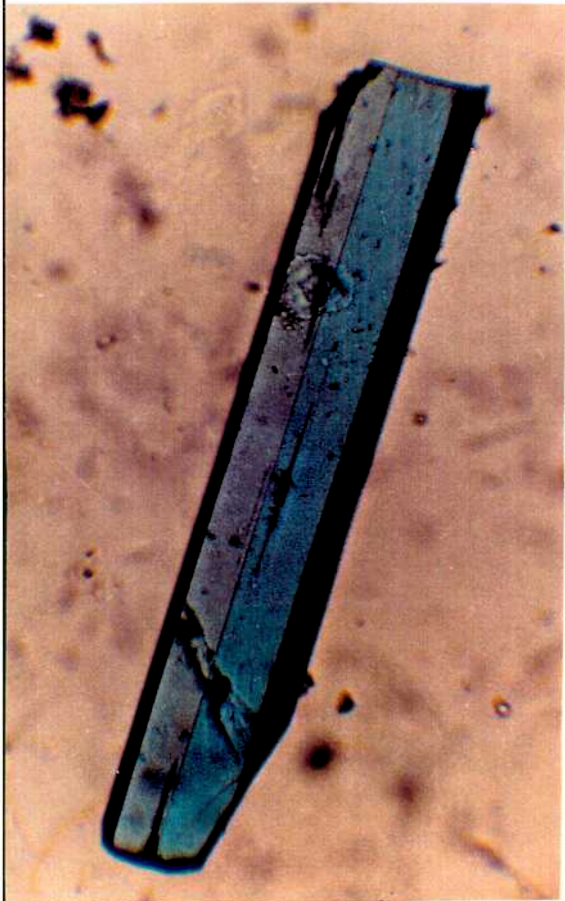
La ILUSTRACION 4.1 muestra en forma secuencial el comportamiento seguido por el cristal al aumentar la temperatura. La nucleación se produce al azar y el crecimiento de los núcleos es del tipo isométrico no demostrando una clara relación con la estructura cristalina. Este comportamiento es análogo al observado para el compuesto  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

★ La estructura cristalina provee una explicación para las observaciones

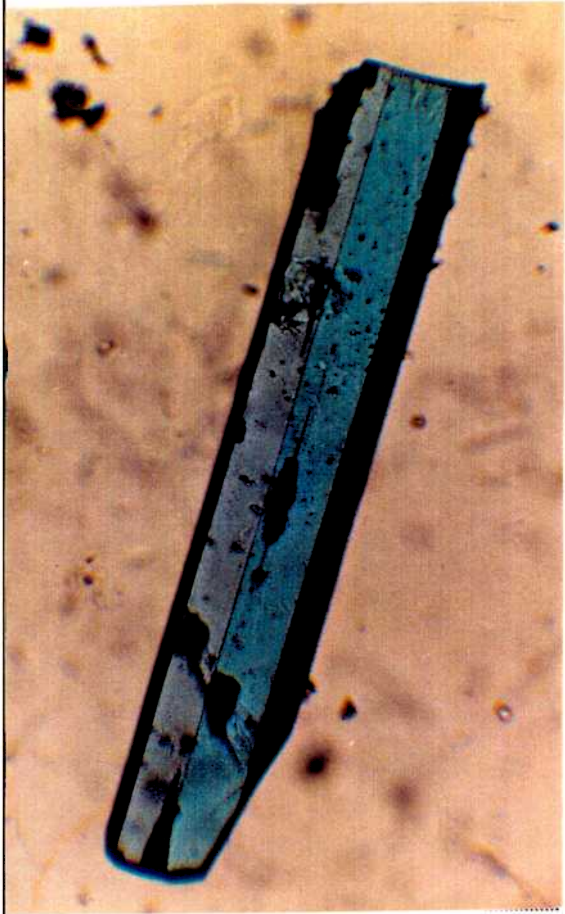
llevadas a cabo ya que en el derivado ftálico las moléculas de agua no forman planos desde los cuales puedan liberarse con facilidad. En consecuencia, el crecimiento bidimensional de núcleos queda excluido y sólo se observa crecimiento isométrico de núcleos formados probablemente en lugares con defectos cristalinos.

La morfología interna del cristal anhidro resultante no ha sido estudiada pero aparentemente deben realizarse reordenamientos más importantes que en el caso de los dipicolinatos en los cuales el núcleo crece en forma bidimensional.

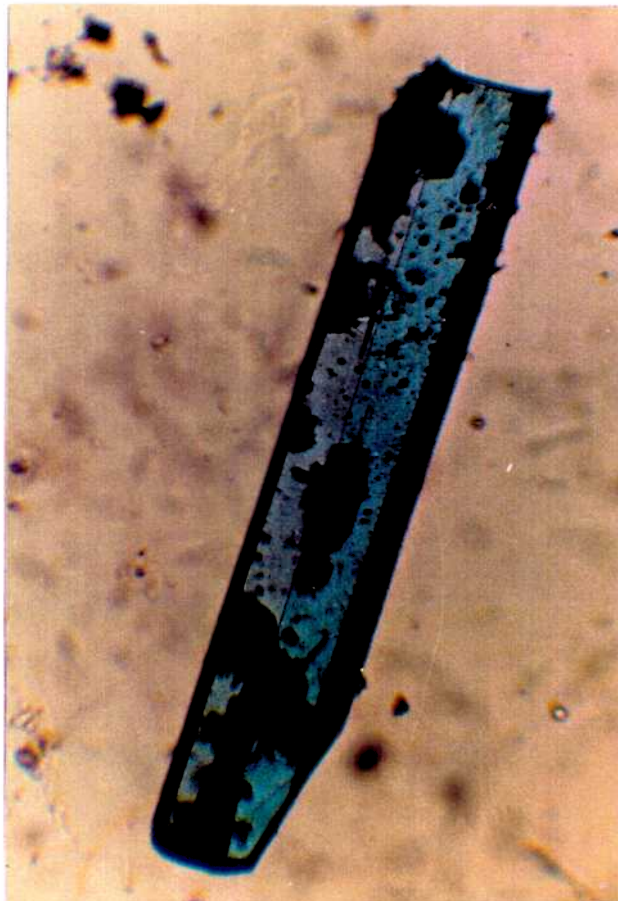




(a) 132°C



(b) 136°C



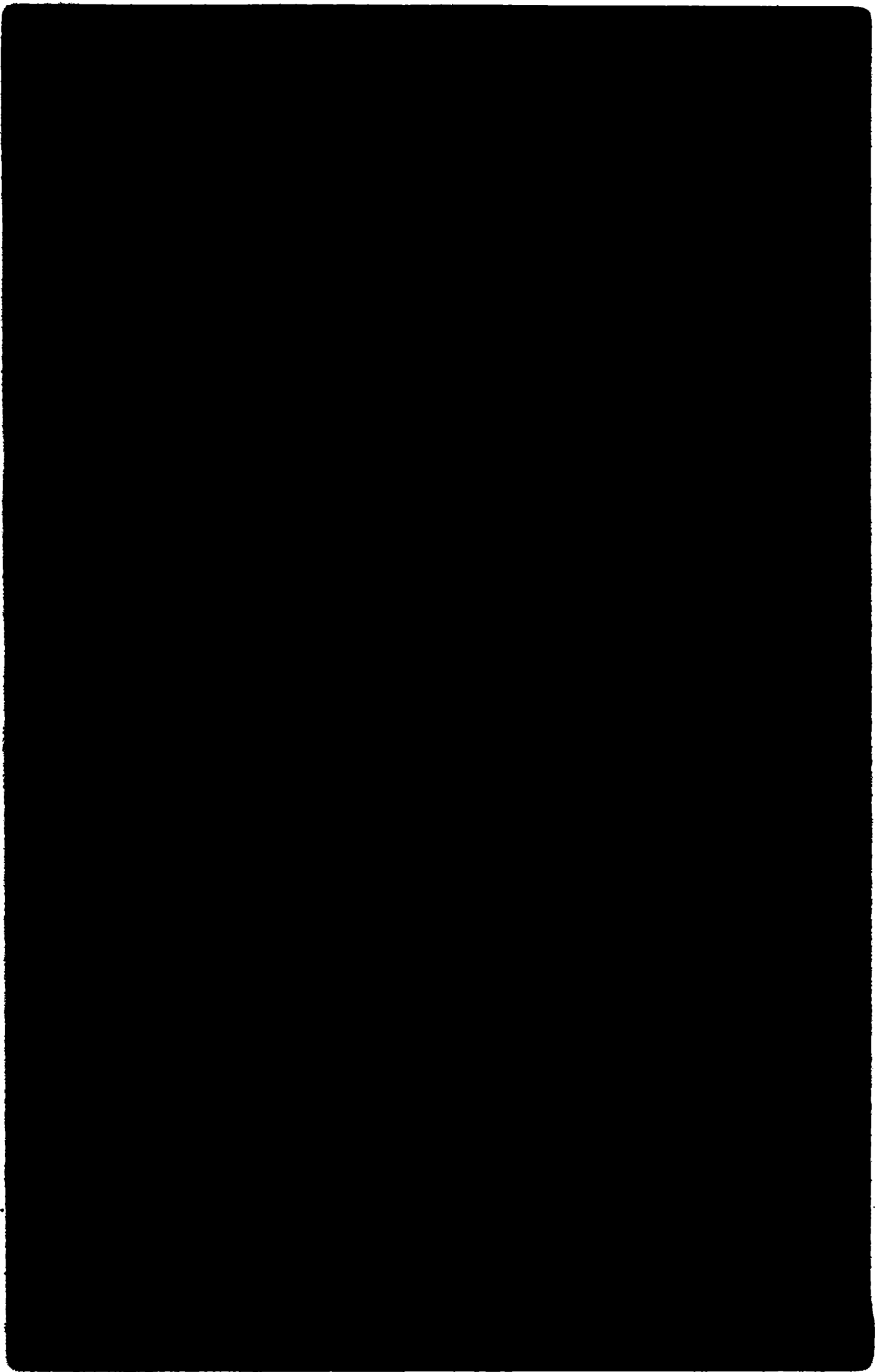
(c) 140°C



(d) 144°C

**ILUSTRACION 4.1.** Desarrollo de la deshidratación del compuesto  $\text{Cu}(o\text{-Hftal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
(los cristales son plateletas con el eje c aproximadamente perpendicular al plano del papel)

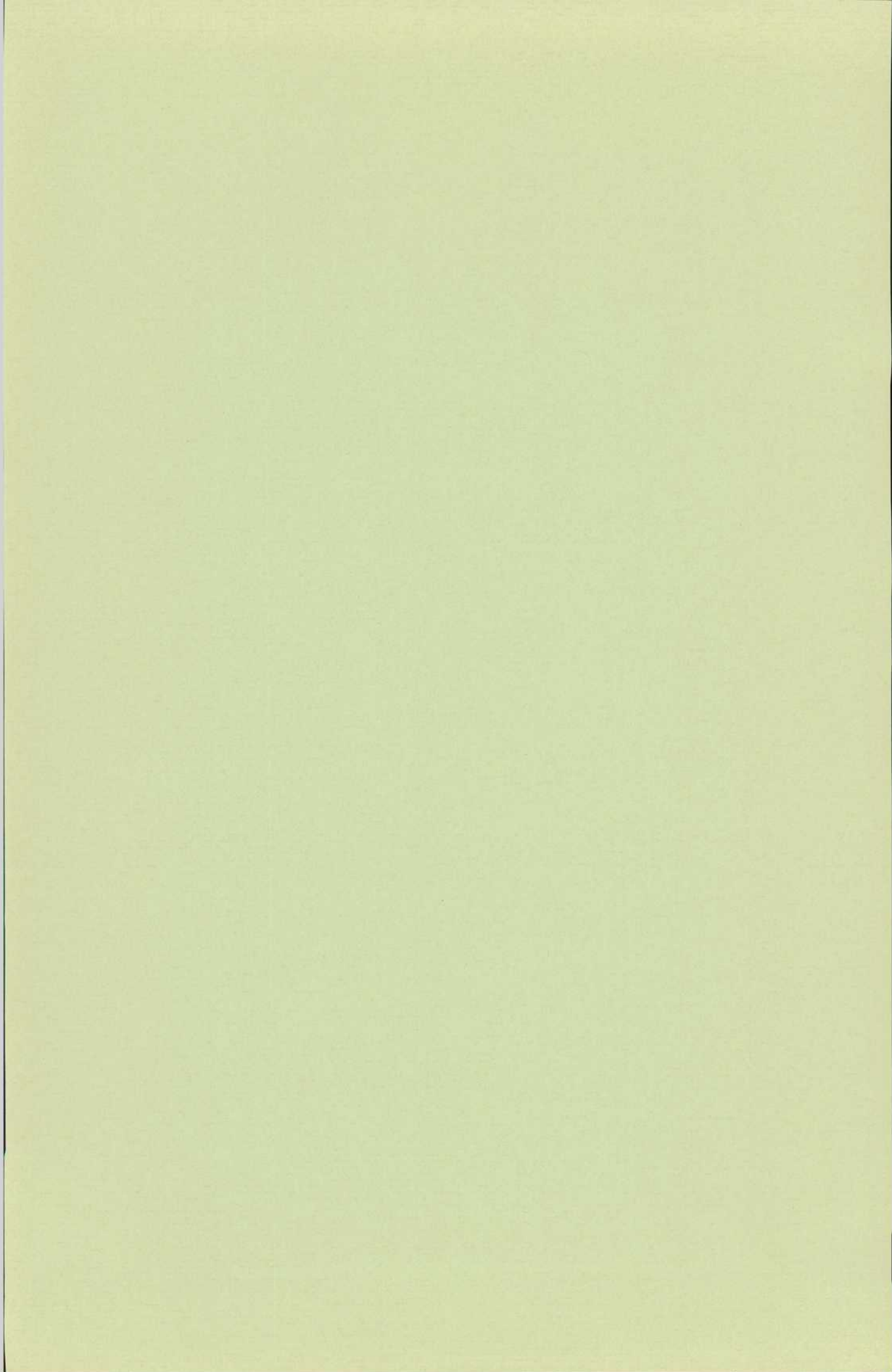




**SECCION II**

**REACCIONES DE**

**DESCOMPOSICION**



# ***DESCOMPOSICION TERMICA DE CARBOXILATOS METALICOS***

## **5.1 GENERALIDADES**

El paso siguiente a la deshidratación es, usualmente, la descomposición del carboxilato metálico. Este proceso de termólisis involucra la ruptura irreversible del anión por lo que difiere marcadamente de la termólisis de compuestos orgánicos pues éstos característicamente funden o subliman sin cambio o al menos sufren una fusión parcial al descomponerse.

Los productos de la descomposición térmica de los carboxilatos metálicos están relacionados con el tipo de catión y la atmósfera (oxidante o inerte), en la que se realice la experiencia. Los sólidos residuales son generalmente el metal o un óxido y también pueden ser un carbonato, un carburo y carbono elemental. La completa caracterización de los productos sólidos puede ser difícil debido a que a menudo los productos son amorfos a los rayos X. Debe tenerse en cuenta

que la naturaleza de los sólidos detectados no refleja necesariamente los procesos de termólisis original. Por ejemplo, pueden producirse cambios en la composición del gas liberado a medida que la reacción avanza; así, si se genera CO, éste puede actuar conjuntamente con el carbono residual sobre los óxidos metálicos formados reduciéndolos.

Los derivados de cationes metálicos con los ácidos orgánicos se encuentran entre los compuestos que integraron las primeras investigaciones de cambios en características cinéticas al variar sistemáticamente el anión o el catión en una serie. Las tendencias observadas en una serie de sólidos no es tan directa como puede serlo en un grupo de especies disueltas. Es así que la reactividad puede ir cambiando al variar el anión o el catión por razones "químicas" pero también por razones más sutiles, como pueden ser cambios en la estructura de defectos, en la morfología, etc. En particular se han señalado los siguientes factores que pueden influir fuertemente sobre la velocidad de descomposición y que pueden ir variando a lo largo de la serie estudiada:

- i) transferencia de carga, [82,83]
- ii) tensiones grandes sobre la interfaz de reacción,
- iii) catálisis por parte de los productos sólidos. [24,84-86]

**Variaciones en el anión:** en los trabajos realizados sobre una serie de derivados de diferentes aniones con el mismo catión se ve que se producen modificaciones en las características cinéticas ( $f(\alpha)$ ,  $A$  y  $E^*$ ) lo que en casos favorables se puede adjudicar al tipo de ruptura que sufre el anión ( $R-C(O)-O^-$ ) durante la termólisis:

- ruptura  $R...C(O)-O-M$  [87]
- ruptura  $R-C(O)...O-M$  [88]
- ruptura  $R-C(O)-O...M$  [89,90]

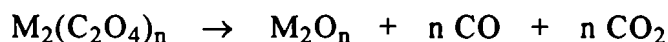
**Variaciones en el catión.** Los efectos de la variación del catión han sido ampliamente investigados para los formiatos y oxalatos metálicos. En los casos de los oxalatos [91], el primer paso de la descomposición fue dividido en tres tipos (I,II y III) de acuerdo a los productos que se pueden producir, de tal

forma que el paso primario de descomposición se dice que pertenece a un determinado tipo en función de la naturaleza de los productos de descomposición. Estos tipos son:

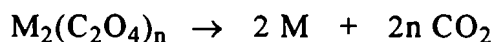
Tipo I: un carbonato y CO,



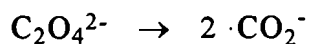
Tipo II: un óxido metálico y una mezcla equimolecular de CO y CO<sub>2</sub>,



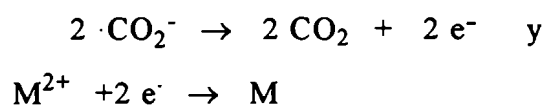
Tipo III: el metal y CO<sub>2</sub>.



A pesar de la diferencia del producto final, Boldyrev *et al.*[92] consideran que en todos los oxalatos el paso inicial de la reacción es la ruptura de la unión -C-C-, con la formación del intermediario CO<sub>2</sub><sup>-</sup>:



Dependiendo del carácter electropositivo del catión, este intermediario es convertido a CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> pasando por un intermediario carbonil-carbonato o convertido a CO<sub>2</sub> por transferencia de un electrón desde el metal:



Estos tres tipos generales de comportamiento son seguidos por los oxalatos de

los siguientes cationes:

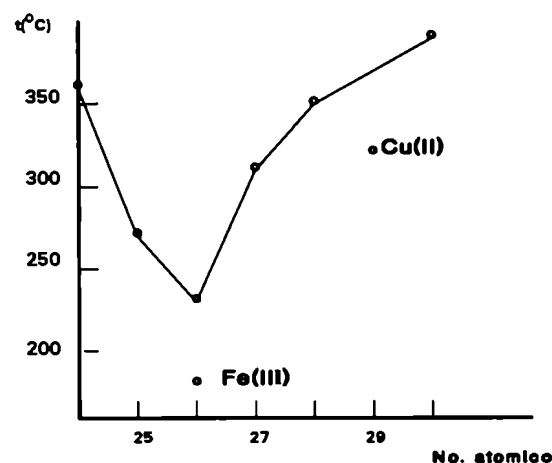
Tipo I: Li(I), Na(I), K(I), Ca(II), Sr(II) y Ba(II).

Tipo II: Mg(II), Al(III), Cr(III), Mn(II), Fe(III), Zn(II) y Fe(II).

Tipo III: Co(II), Ni(II), Cd(II), Sr(II), Pb(II), Bi(III), Ag(I) y Cu(II).

La atmósfera en la que se realiza la descomposición determina el óxido formado, por ejemplo, para el caso del oxalato de manganeso, el producto puede ser MnO (en atmósfera de nitrógeno o gas inerte), o alguno de los óxidos, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o MnO<sub>2</sub> en oxígeno o aire. [93,94]

**Comportamiento particular de los derivados de Fe(III) y Cu(II).** En los intentos hechos para relacionar la temperatura de descomposición de los oxalatos con propiedades fundamentales de los iones de los metales de transición, Robin [95] representó la temperatura de descomposición en función del número atómico del ion metálico para los oxalatos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Fe(III). El resultado es una curva continua como indica la FIGURA 5.1, con los valores correspondientes a Fe(III) y Cu(II) fuera de ella, como excepciones, indicando la existencia de alguna característica especial que los diferencia del resto.



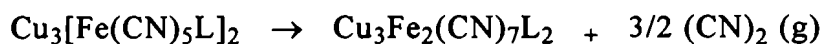
**FIGURA 5.1** Representación de la temperatura de descomposición de los oxalatos metálicos en función del número atómico [95].

La existencia de un comportamiento especial en la descomposición térmica de estos cationes fue comprobada por nosotros durante la realización de un estudio sobre la termólisis, en atmósfera de nitrógeno, de la serie de compuestos de fórmula general  $M_m[\text{Fe(II)(CN)}_5\text{L} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$  [96] en los cuales M es un metal bi- o trivalente (Fe(II), Fe(III), Mn(II), Co(II), Ni(II) y Cu(II)) y L es un ligante neutro (nicotinamida, isonicotinamida o pirazinamida) o aniónico (anión nicotinato o isonicotinato). Este estudio permitió observar que los procesos de descomposición térmica de todos los derivados son similares, excepto en los casos de las sales de Cu(II) y Fe(III).

En todos esos sólidos, la liberación del ligante neutro se produce sin degradación, a menor temperatura que la del ligante aniónico, en un proceso simple que puede ser interpretado por la siguiente reacción:



En los casos de los derivados de Cu(II) y Fe(III), ambos tipos de ligandos (L y  $\text{CN}^-$ ) se liberan a temperaturas semejantes. Los derivados de Cu(II) se descomponen a temperaturas sustancialmente menores y la reacción es precedida por un proceso que muestra una curva compleja de DTA y que produce cianógeno y una sal de Cu(I):



En el caso del derivado de Fe(III), también se produce la reducción del catión y el menor poder oxidante del catión es reflejado en temperaturas de descomposición más altas, a las que la liberación del ligante se superpone con la reducción del centro metálico produciéndose  $\text{CO}_2$  y  $(\text{CN})_2$  conjuntamente. El principal residuo encontrado es cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) en el caso de la sal de Fe(III) y Cu metálico en la de Cu(II).



Estos trabajos demuestran las características especiales de la termólisis de los carboxilatos de Cu(II) y de Fe(III), lo cual despierta la necesidad de un estudio más profundo para poder entender los procesos que rigen sus comportamientos de descomposición térmica.

## 5.2 DESCOMPOSICION DE CARBOXILATOS DE COBRE(II). ANTECEDENTES

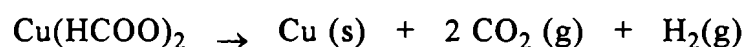
Básicamente, las descomposiciones térmicas pueden realizarse en atmósfera oxidante o en atmósfera inerte. Cuando la termólisis de los carboxilatos de cobre(II) es realizada en atmósfera oxidante (aire u oxígeno), el producto final encontrado en todos los casos es CuO. Este compuesto residual ha sido obtenido en las descomposiciones de las siguientes sustancias: **acetato de cobre(II)** [97], los compuestos de la serie que va del **ácido fórmico** al **valeriánico** [98,99], **oxalato de cobre(II)** [100,101], **adipato de cobre(II)** [102,103], **benzoato de cobre(II) trihidrato** [104], **cinamato de cobre(II)** [105], **salicilaldoximato de cobre(II)** [106,107], **2-indolcarboxilato de cobre(II)** [107] y **resacetofeno-neoxinato de cobre(II)** [106].

El mismo producto final fue detectado para el derivado de cobre(II) en la termólisis de compuestos del tipo  $ML_nX_z$  (donde M: Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II), L: piridina, 2-, 3- y 4-metilpiridina y X:  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $OCN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $NO_3^-$  y  $SO_4^{2-}$ ) [108] y para los derivados de los metales de transición bivalentes con **ácido dipicolínico** y **ácido isocincomerónico** (ácido piridín-2,4-dicarboxílico)[109], donde se observa que la temperatura de descomposición de los derivados de cobre(II), obtenidos como compuestos en proporción L:Cu(II) 2:1, es aproximadamente 90°C menor que la presentada por los derivados de Mn(II), Co(II), Ni(II) y Zn(II). El CuO es encontrado también como residuo en la descomposición térmica del **piridín-3,4-dicarboxilato de cobre(II)** [110]; en

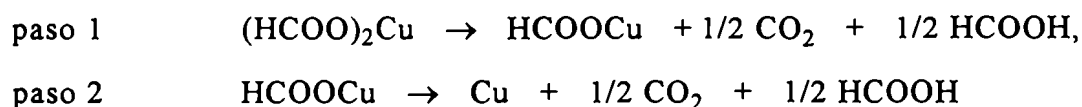
este compuesto al cobre(II) le es adjudicada una coordinación tetraédrica en la cual el anión actúa como un ligante bidentado en un comportamiento que está en marcado contraste con las coordinaciones octaédricas determinadas en este trabajo para los dipicolinatos de cobre(II) (piridín-2,6-dicarboxilatos) donde el anión coordina al metal como un quelante tridentado.

Cuando la termólisis se realiza, en cambio, en atmósfera inerte (en gases argón o nitrógeno o *in vacuo*), parte del producto sólido está siempre constituido por cobre metálico.

Uno de los carboxilatos de cobre(II) más estudiados en este tipo de atmósfera es el **formiato de cobre(II)**. Este sólido se descompone térmicamente *via* un mecanismo de deshidrogenación para dar dióxido de carbono e hidrógeno según la siguiente reacción:



En los primeros trabajos sobre este carboxilato [111,112] se comprobó que, durante la reacción, se formaba un espejo de cobre sobre las paredes del reactor, que fue atribuido a la formación de un intermediario inestable de Cu(I) que no se pudo detectar. El mecanismo propuesto, en base a lo observado durante la termólisis del formiato cúprico, está interpretado por los siguientes pasos de reacción:



Galwey y colaboradores realizaron un estudio comparativo de la termólisis en vacío de tres modificaciones cristalográficas del formiato de cobre(II) anhidro [113], variedades éstas que son obtenidas a partir de la deshidratación topotáctica de diferentes hidratos [114]. Este estudio constituye uno de los

intentos más completos de correlacionar la estructura conocida de los sólidos con el comportamiento cinético de la termólisis y es, además, interesante porque, basándose en la observación por microscopía electrónica, detecta especies que permiten proponer fundadamente un mecanismo de descomposición.

Estos autores observan que el sólido que presenta una estructura laminar se descompone desaceleratoriamente según un modelo de área en contracción ( $n=2$ ) mientras que los otros dos sólidos, en los cuales el cobre forma cadenas tridimensionales, presentan un modelo de descomposición de volumen en contracción ( $n=3$ ).

La observación microscópica permite determinar que la reacción comienza en superficies internas y los núcleos formados crecen a partir de la descomposición de intermediarios catalizada por el metal formado; el metal aparece en forma de partículas esféricas sin que se haya verificado fusión. Esto implica una alta movilidad de los átomos de cobre y capacidad de sinterización. Esa movilidad no es encontrada en la sal de níquel(II). En los gases liberados se observa metal sublimado.

De los fenómenos observados se infiere la producción de un intermediario volátil causante del transporte del metal, que sería el formiato de cobre(I), que no es detectado. Durante la descomposición, es aislada una proporción muy pequeña de ácido fórmico que no se incluye en el mecanismo propuesto. Los autores proponen un modelo de descomposición con formación de formiato cuproso, sublimación y sinterizado que ofrece una explicación más abarcadora y general que los modelos anteriormente propuestos.

La descomposición del formiato de cobre(II) fue también estudiada por Iglesia y Boudart [115,116] como un sistema modelo para comprender un proceso de importancia industrial: la descomposición del ácido fórmico catalizada por cobre metálico, reacción que procede a través de la formación y subsecuente descomposición de un formiato superficial [117,118], con las

mismas características espectrales que el formiato cúprico en estado sólido.

Con posterioridad al trabajo de Galwey, Lin y Westmore [119] consiguen detectar la formación de sales de cobre(I) durante la termólisis del **acetato**, el **propionato**, el **n-butirato** y el **iso-butirato de cobre(II)**.

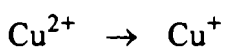
La primer sugerencia sobre el tipo de proceso que desata la descomposición fue realizada en el estudio de la termólisis del **succinato de cobre(II)**, que fue realizado junto con la de los derivados de Ni(II), Co(II) y Pb(II) [120]. Los autores encontraron que el derivado de cobre(II) es el que se descompone a menor temperatura y sugirieron que la reacción es iniciada por la transferencia de un electrón desde el anión succinato al catión (ruptura homolítica de la unión R-CO-O...Cu) sin llegar a proponer un mecanismo de reacción. Otros trabajos indicarían [121] que el mecanismo de reacción está controlado por difusión.

El análisis termogravimétrico, *in vacuo*, de los **tartratos de Cu(II) y Co(II)** [122] demuestra que el derivado de cobre se descompone endotérmicamente siguiendo un mecanismo en dos pasos, detectables en la curva de DTA, en marcada diferencia con el Co(II) que se descompone en uno solo. En ambos casos se obtiene metal como producto final de la descomposición.

Una nueva contribución a la dilucidación del mecanismo del proceso de termólisis fue realizada mediante el análisis termogravimétrico del **maleato** y del **fumarato de cobre(II)** [123]. Los estudios muestran que el proceso de descomposición puede dividirse en dos partes, una primera, que corresponde a un proceso aceleratorio que es atribuido a un mecanismo de nucleación y crecimiento y una segunda, más lenta, que los autores adjudican al depósito de carbono en las superficies activas de los núcleos de crecimiento.

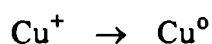
Finalmente, Carr y Galwey, en el estudio realizado sobre el **malonato de cobre(II)** [124], encuentran el mismo tipo de proceso en dos etapas. Pero esta vez, las observaciones realizadas por SEM y la determinación cuantitativa de Cu(II) a diferentes grados de avance de la reacción permiten afirmar que la reacción se produce en dos pasos prácticamente sucesivos. El primer paso, de

tipo aceleratorio, es adjudicado a la reducción del ion cobre(II) y a la formación de malonato de cobre(I):



El comportamiento observado es autocatalítico y la velocidad muestra una dependencia exponencial ( $\ln\alpha = kt$ ). Por otro lado, la observación por SEM del sistema parcialmente termolizado evidencia la liberación de gas a partir de un fluido viscoso que determina la apariencia esponjosa del residuo.

El segundo paso, más lento, es un proceso desaceleratorio que corresponde a la formación de Cu metálico:



Las microfotografías obtenidas a lo largo de este paso muestran la aparición de cobre metálico para valores de grado de avance de la reacción ( $\alpha$ ) mayores que 0,75. Se puede afirmar además que durante esta etapa no hay fusión y se estima que los iones Cu(I) se reducen sobre la matriz carbonosa para luego migrar y sinterizarse.

La reacción es de interés debido a que se detecta la formación de un intermediario de cobre(I) de acuerdo a la ley cinética:  $d\alpha/dt = k\alpha$ ; sin embargo, las observaciones por microscopía muestran que este proceso no sigue un mecanismo por avance de interfaz sino que implica en la primer etapa, un proceso de fusión local, en una reacción que procede por un mecanismo de núcleo de fusión.

Se han realizado pocos estudios sobre la termólisis, en atmósfera inerte, de carboxilatos aromáticos de cobre(II) y no hay antecedentes sobre derivados de bases piridínicas, aunque deben mencionarse las experiencias hechas con los **melitatos metálicos anhidros**.

El estudio de los melitatos anhidros se encaró debido al hecho que este anión (bencenohexacarboxilato) carece de átomos de hidrógeno, por lo cual puede compararse con los oxalatos cuyo comportamiento está bien caracterizado. Otro motivo de interés en el estudio de estos compuestos es el hecho que sus productos sólidos de descomposición podrían proveer una ruta para obtener los catalizadores utilizados en la reacción de Fisher-Tropsch.

Experimentalmente se observa que ninguno de los melitatos estudiados [125,126] (derivados de Cu(II), Mn(II), Cr(III), Zn(II) y Fe(III)), funde durante la descomposición térmica y que, sin embargo, el comportamiento cinético observado no puede ser interpretado por las ecuaciones cinéticas desarrolladas para reacciones que se producen por alguno de los mecanismos de nucleación y crecimiento conocidas.

Los autores consideran que este comportamiento es debido a que luego de la deshidratación, los melitatos, por contener grupos aromáticos planos grandes, forman compuestos amorfos y que la descomposición progresa en una matriz no cristalina donde hay cierta movilidad de los reactivos. La descomposición se inicia cuando el reactivo adquiere una posición favorable para la redistribución de uniones.

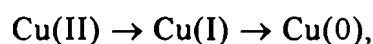
El carácter particular del comportamiento térmico del Cu(II) y del Fe(III) también se puso en evidencia en este estudio pues se ha observado que el derivado de Cu(II) es el que comienza a descomponer a menor temperatura y que el derivado de Fe(III) se termoliza en un comportamiento particular que involucra probablemente la formación de una sal básica intermediaria.

### **5.3 CARBOXILATOS DE COBRE(II). OBJETIVOS DEL ESTUDIO A REALIZAR**

Esta recopilación de antecedentes sobre la descomposición térmica de

carboxilatos de cobre(II) en atmósfera inerte indica que:

- i) generalmente estos compuestos se descomponen a menor temperatura que los derivados correspondientes de los otros metales bivalentes de la primera serie de transición,
- ii) el residuo sólido generalmente contiene cobre metálico,
- iii) el proceso de descomposición se compone de dos pasos secuenciales que involucran respectivamente las reducciones sucesivas:



- iv) en los casos investigados no se produce fusión macroscópica de la muestra,
- v) la ley cinética de la descomposición a veces no puede ser interpretada por las ecuaciones deducidas para las reacciones en estado sólido (caso del melitato y del malonato de cobre(II)).

Los trabajos realizados no permiten aclarar suficientemente los siguientes detalles:

- i) cuál es el proceso que desata la descomposición,
- ii) qué papel juegan las rupturas de uniones (Cu-OCOR, -C-C-, -C-N- y otras en el anión) durante la descomposición,
- iii) si en la termólisis de compuestos mixtos formados por ligantes neutros y ligantes aniónicos, la descomposición de los primeros difiere de la de los últimos y con la del ligante puro y
- iv) qué relación existe entre la reactividad presentada, la estructura cristalina y la transferencia de electrones.

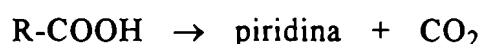
En particular, los trabajos realizados sobre derivados aromáticos son pocos y no muy completos y no existen antecedentes sobre carboxilatos derivados de anillos piridínicos.

Teniendo en cuenta lo expresado, se inició el estudio de la termólisis, en

atmósfera inerte (N<sub>2</sub>), de varios carboxilatos metálicos. Estos carboxilatos son:

**I) Nicotinatos e isonicotinatos de cobre(II).** El estudio realizado sobre estos carboxilatos permite cumplimentar con los siguientes objetivos:

- ★ Obtener mayor información sobre las características de la descomposición térmica de sales metálicas derivadas de bases piridínicas. En particular, interesaba comprobar si durante la termólisis se producen las reacciones de descarboxilación de Kolbe, es decir:



- ★ Establecer una comparación con el comportamiento seguido en la termólisis de sales básicas, sintetizando y estudiando los **nicotinatos e isonicotinatos de Fe(III)**.
- ★ Dilucidar la causa de los comportamientos particulares de sales de Cu(II) y Fe(III), explorando sistemas más complejos que pusieran a prueba los posibles mecanismos de descomposición (por ejemplo, a través de derivados metálicos de polianiones). Para ello, se hicieron estudios comparativos con **sales de sodio**.

**II) Dipicolinatos e hidrógeno ftalato de cobre(II).** La observación del comportamiento en la termólisis de estos derivados dio lugar a las siguientes acciones:

- ★ Explorar hasta qué punto la etapa de deshidratación previa elimina la posible influencia de factores estructurales sobre la descomposición.
- ★ Estudiar comparativamente el comportamiento de sales de dianiones CuX, de monoaniones Cu(HX)<sub>2</sub> y sales de estequiometría Cu(HX)<sub>2</sub> pero que estructuralmente son del tipo CuX.H<sub>2</sub>X.



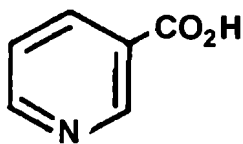
- ★ Estudiar la influencia del tipo de empaquetamiento (estructura cristalina) sobre los mecanismos de la descomposición.
- ★ Mostrar un ejemplo de acoplamiento de la deshidratación y la descomposición.
- ★ Determinar si la liberación del ligante neutro difiere de la del ligante aniónico y de la del ligante puro.

Para lograr estos objetivos se utiliza la información estructural y la morfológica discutida en los Capítulos 3 y 4 y se estudia el comportamiento termogravimétrico caracterizándose productos e intermediarios, sólidos y gaseosos.

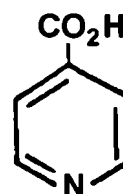
## ***NICOTINATOS E ISONICOTINATOS DE VARIOS METALES***

### **6.1. NICOTINATO E ISONICOTINATO DE COBRE(II)**

El nicotinato y el isonicotinatos de Cu(II) se obtienen a partir de los ácidos nicotínico e isonicotínico los cuales se encuentran en solución principalmente en forma de zwitterion.



ácido nicotínico (Hnic)



ácido isonicotínico (Hisonic)

Las características funcionales de los aniones nicotinato o isonicotinato permiten varias formas de coordinación con el metal, la cual puede efectuarse a través del átomo de N piridínico o *via* el ion carboxilato, con posibilidad de que el ligante actúe como monodentado, bidentado o formando puentes entre centros metálicos.

Se ha determinado la estructura del compuesto  $\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2$  [127] (donde L: ácido nicotínico o isonicotinamida) y del derivado de Cu(I):  $\text{CuCl.Hisonic}$ . [128] En estos compuestos, el ligante coordina con el metal a través del átomo de nitrógeno piridínico. Como no se logró la obtención de monocristales, no se han podido determinar las estructuras moleculares del nicotinato y del isonicotinato de cobre(II). El tipo de coordinación del metal ha sido dilucidado a partir de estudios de espectroscopia infrarroja [129] y de espectroscopia UV-Vis [130], en los cuales se sugiere un poliedro de coordinación pseudo-tetraédrico para el metal en ambos compuestos. Los estudios termogravimétricos permiten determinar que el isonicotinato precipita como tetrahidrato [130].

### *6.1.1 Preparación del nicotinato e isonicotinato de cobre(II) y tipos de análisis efectuados*

#### I. Síntesis de los sólidos

Los derivados sólidos de cobre(II) fueron obtenidos a partir de las sales sódicas de los aniones respectivos; éstas fueron preparadas por disolución de los ácidos en una cantidad estequiométrica de una solución 0.1M de NaOH y evaporando a sequedad. Finalmente, se disolvieron  $8 \times 10^{-3}$  moles de la sal sódica en 150 ml de agua bidestilada y se agregaron  $4 \times 10^{-3}$  moles de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . El producto, precipitado de forma inmediata como sólido de color azul claro, fue

lavado varias veces con agua bidestilada hasta que el reconocimiento del ion sulfato en las aguas de lavado fue negativo. Los precipitados fueron secados al vacío sobre  $\text{CaCl}_2$ .

## II. Análisis químicos

El contenido de cobre fue medido por espectroscopía de absorción atómica usando el mismo método de disolución de muestra y el mismo equipo que en los casos anteriores.

Los análisis elementales fueron realizados por el laboratorio de microanálisis del UMYMFOR, UBA, usando técnicas estándar. El contenido de agua fue determinado termogravimétricamente.

## III. Análisis espectroscópico

Los espectros infrarrojos fueron realizados en equipos Beckman 4260 y Nicolet 510P. Las muestras sólidas se prepararon en forma de discos de KBr y el espectro de los productos gaseosos se obtuvo en celdas equipadas con ventanas de NaCl.

## IV. Difractogramas de rayos X y microscopía electrónica de barrido

Los datos de difracción fueron obtenidos en una cámara de Debye-Scherrer adicionada a un equipo Philips PW 1130, usando radiación  $K\alpha$  del Cu, con filtro de Ni. Los estudios por microscopía electrónica de barrido fueron efectuados en un equipo JEOL S 25 II.

## V. Análisis termogravimétrico

Los termogramas fueron realizados en una termobalanza Rigaku Denki CV 8002. Las masas de muestra utilizadas fueron de aproximadamente de 15 mg y la descomposición se realizó en atmósfera de nitrógeno en el ámbito de 25-450°C y con velocidad de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup>

### 6.1.2 Caracterización de los sólidos obtenidos

#### I) Análisis químico de los sólidos

La Tabla 6.1 muestra los resultados de los análisis químicos efectuados. Los porcentajes obtenidos confirman la fórmula CuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub> para el nicotinato de cobre(II) y la obtención del derivado tetrahidratado Cu(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O para el isonicotinato de cobre(II).

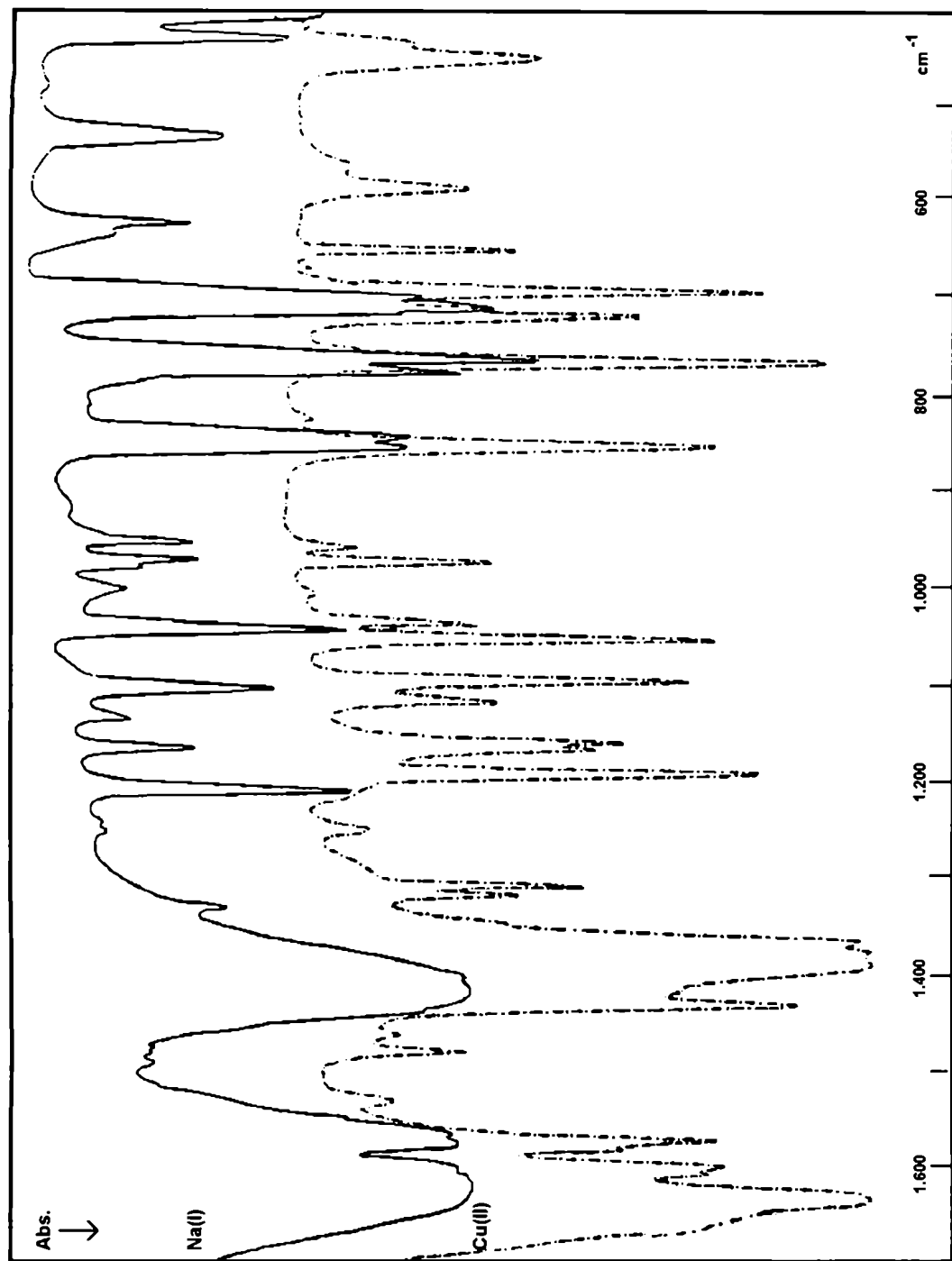
**TABLA 6.1**

**ANALISIS QUIMICO DE LOS COMPUESTOS**

	<b>Cu(nic)<sub>2</sub></b>		<b>Cu(isonic)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O</b>	
	% Calculado	% Experim.	% Calculado	% Experim.
Cu	20,66	20,62	16,74	16,68
H <sub>2</sub> O	0	0	18,97	18,44
C	46,82	46,62	37,94	38,14
H	2,60	2,82	4,21	4,05
N	9,10	8,83	7,37	7,38

#### II) Análisis espectroscópico

El espectro de absorción de radiación infrarroja de los compuestos se muestra



**FIGURA 6.1** Espectro de absorción IR del compuesto  $\text{Cu}(\text{nic})_2$  (se superpone el espectro de la sal sódica)

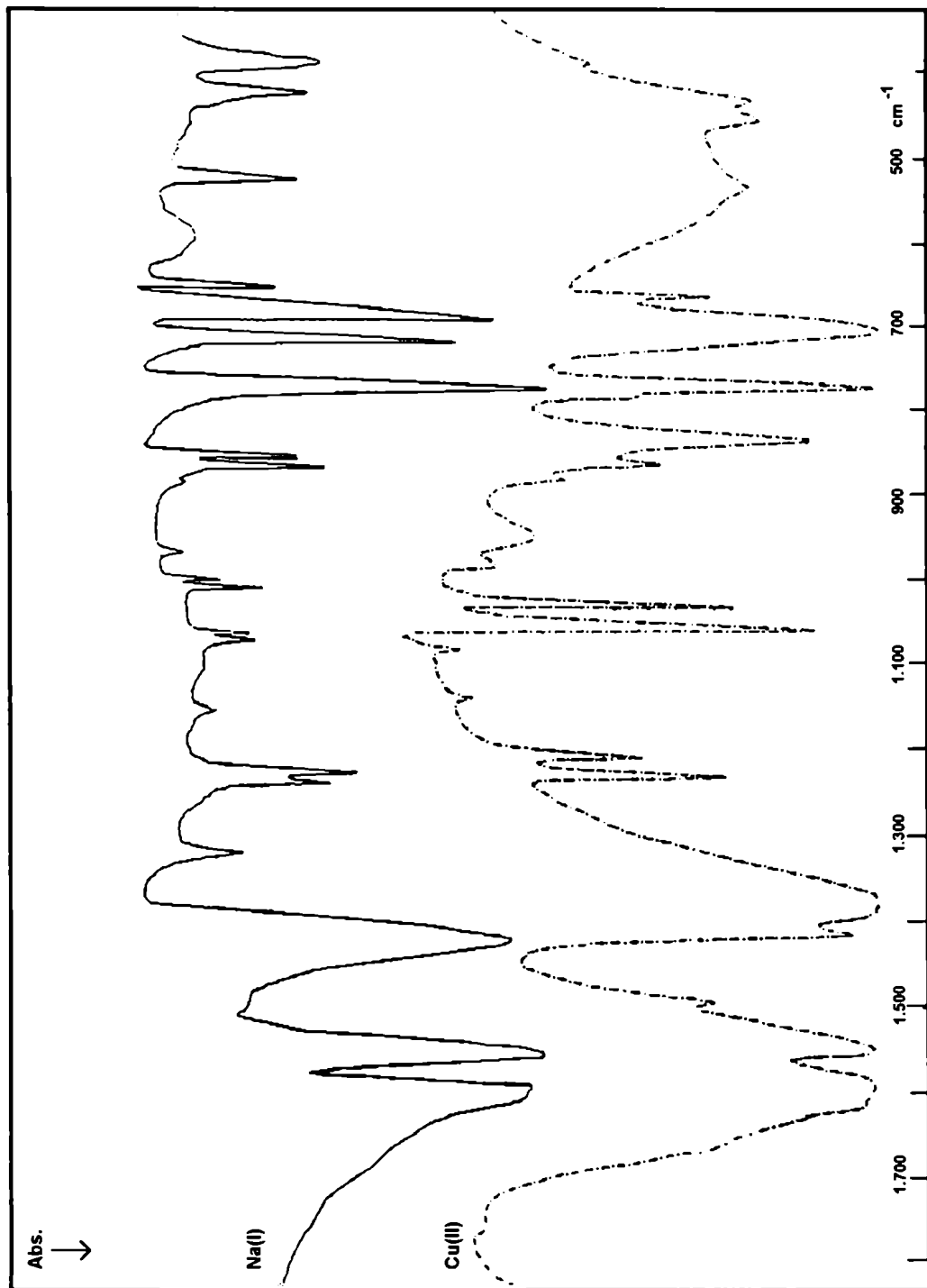
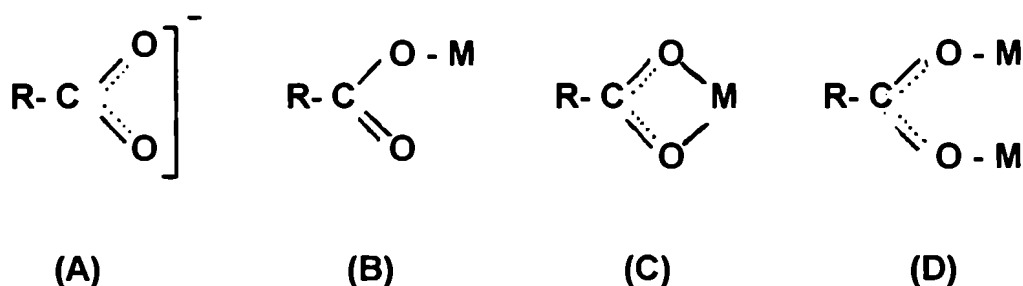


FIGURA 6.2 Espectro de absorción IR del compuesto  $\text{Cu(isonicotinate)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (se superpone el espectro de la sal sódica)

en las FIGURAS 6.1, y 6.2; en cada uno de ellos se superpone el espectro de las correspondientes sales de sodio.

En la región media del espectro son visibles las bandas de estiramiento del ion carboxilato. Cuando este grupo se encuentra en forma ácida, v.g.  $\text{HRCO}_2$ , la banda de estiramiento de la unión  $-\text{C}=\text{O}$  aparece a aproximadamente  $1700\text{ cm}^{-1}$ . En las sales iónicas, que es el caso de los derivados de  $\text{Na(I)}$ , el grupo carboxilato, en cambio, presenta dos absorciones correspondientes al estiramiento simétrico y antisimétrico del grupo  $-\text{CO}_2^-$  (estructura tipo A). En los complejos con otros metales, el grupo carboxilato puede formar estructuras de diferente tipo, entre las que se encuentran [131] la estructura unidentada (tipo B), la estructura quelante bidentada (tipo C) y la estructura bidentada con formación de un puente (tipo D):



En estos casos, las frecuencias de estiramiento pueden ser relacionadas con el tipo de coordinación con el metal [132], siendo válidas las siguientes generalizaciones, las cuales, sin embargo, no son necesariamente aplicables a sistemas más complejos, tales como los dicarboxilatos [133]. Esas generalizaciones son las siguientes:

1. Los complejos unidentados con estructura tipo B exhiben un valor de  $\Delta [\nu\text{OCO}_{\text{asim}} - \nu\text{OCO}_{\text{sim}}]$  que es mucho mayor que el presentado por las sales iónicas.
2. Los complejos con quelación bidentada (estructura tipo C) tienen un



valor de  $\Delta$  significativamente menor que los compuestos iónicos.

3. El valor de  $\Delta$  para complejos con ligantes que forman puentes (estructura tipo D) es mayor que el que presentan los compuestos tipo C y parecido al valor de los compuestos iónicos.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expresado y con la finalidad de determinar el entorno de coordinación del ion cobre(II), se hace necesario el estudio detallado de las bandas de absorción del grupo carboxilato, que aparecen en tres zonas bien diferenciadas centradas en  $1700\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$ . En los compuestos sintetizados, la ubicación de las bandas observadas pueden verse en la TABLA 6.2.

**TABLA 6.2**

**BANDAS (IR) OBSERVADAS EN LA ZONA DE ABSORCION DE LOS GRUPOS CARBOXILICOS**

	$1700\text{ cm}^{-1}$	$1600\text{ cm}^{-1}$	$1400\text{ cm}^{-1}$
Na(nic)	-	1.621	1.416
Cu(nic) <sub>2</sub>	-	1.637	1.387
Na(isonic)	-	1.587	1.412
Cu(isonic) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	-	1.608	1.380

La falta de bandas en la primer zona confirma la ausencia de grupos ácidos que eventualmente podrían haberse formado. En la zona de  $1.600\text{ cm}^{-1}$  aparece la vibración antisimétrica del grupo carboxilato y como puede observarse, en los compuestos de cobre(II) esta vibración se encuentra desplazada hacia frecuencias mayores con respecto a las encontradas en las sales de sodio.

La absorción encontrada alrededor de  $1400\text{ cm}^{-1}$  se adjudica a la vibración simétrica del resto carboxilato y en las sales de cobre se corre hacia frecuencias menores.

Entre la zona de  $1.600$  y  $1.400\text{ cm}^{-1}$  aparecen las bandas debidas a las

vibraciones de estiramiento del anillo aromático (-C=C- y -C=N-). Aunque son generalmente de intensidad menor, esas bandas pueden dificultar la determinación de la posición de la de estiramiento simétrico del grupo carboxilato, que normalmente aparece alrededor de  $1.400\text{ cm}^{-1}$ . En nuestro caso, las bandas que presentan las sales Na(nic) y Na(isonic) a  $1.416$  y  $1.412\text{ cm}^{-1}$  y las de los compuestos  $\text{Cu(nic)}_2$  y  $\text{Cu(isonic)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , a  $1.387$  y  $1.380\text{ cm}^{-1}$ , son adjudicadas [131] a estas vibraciones.

A continuación se encuentran bandas fuertes a  $1.221$ ,  $1.100$  y  $710\text{ cm}^{-1}$  que son características del anillo piridínico y finalmente, se encuentra la vibración Cu-O que en ambos compuestos aparece en  $465\text{ cm}^{-1}$ .

Los valores observados de  $\Delta$  ( $\Delta$  Na(nic):  $205\text{ cm}^{-1}$  y  $\Delta$  Na(isonic):  $175\text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta$   $\text{Cu(nic)}_2$ :  $250\text{ cm}^{-1}$  y  $\Delta$   $\text{Cu(isonic)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ :  $228\text{ cm}^{-1}$ ) indicarían que el nicotinato e isonicotinato de cobre(II) presentan estructura tipo B, es decir, coordinación unidentada con sólo un oxígeno del grupo carboxilato ligado y no una estructura dimérica, como la determinada para el acetato de cobre(II) dihidrato [134-136].

### III) Análisis difractométrico

La TABLA 6.3 muestra los datos obtenidos del diagrama de difracción de rayos X de polvo del compuesto  $\text{Cu(isonic)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , sintetizado en este trabajo.

No se encuentran antecedentes sobre la estructura de este compuesto, aunque Banerjee y Ray [137] han publicado los datos obtenidos para el isonicotinato de cobre(II) anhidro. Con fines comparativos se obtuvo el difractograma del compuesto obtenido por deshidratación del tetrahidrato; los datos para este compuesto anhidro se muestran en la TABLA 6.4 junto con los de la literatura [137].

**TABLA 6.3**

DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X PARA EL COMPUESTO

Cu(isonic) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O		
2θ(°)	d(Å)	Intensidad. visual
10,2	8,66	débil
13,9	6,36	débil
15,5	5,71	muy fuerte
16,7	5,30	muy débil
18,6	4,76	mediana
19,5	4,55	mediana
20,5	4,33	mediana
21,6	4,11	mediana
23,1	3,85	mediana
24,7	3,60	muy débil
25,7	3,46	muy débil
26,7	3,33	fuerte
27,4	3,25	mediana
28,2	3,16	mediana
30,1	2,97	muy débil
32,3	2,77	débil
34,4	2,60	débil
37,0	2,43	débil
38,7	2,32	muy débil
39,8	2,26	fuerte
42,5	2,10	muy débil
43,7	2,06	muy débil
44,6	2,03	muy débil
46,0	1,97	muy débil

Al comparar los dos resultados se pone en evidencia que los diagramas son diferentes; esto indica que el sólido obtenido por deshidratación del tetrahidrato no tiene la misma estructura que el reportado en la literatura como anhidro, y que, por consiguiente, el tipo de coordinación al metal puede ser diferente. Banerjee y Ray, al reportar el compuesto, consideraron que el mismo era

isoestructural con el derivado correspondiente del catión plata(II). En el trabajo

**TABLA 6.4**

**DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X PARA EL COMPUESTO Cu(isonic)**

Cu(isonic) <sub>2</sub>			Cu(isonic) <sub>2</sub> [ref.137]		
2θ(o)	d(Å)	Int. Visual	2θ(o)	d(Å)	Int. Visual
10,8	8,18	fuerte	10,9	8,10	muy fuerte
14,1	6,28	débil	14,3	6,17	débil
15,6	5,67	m. fuerte	19,5	4,55	mediana
18,3	4,84	m. débil	22,1	4,02	fuerte
19,0	4,67	débil	23,8	3,74	mediana
19,6	4,52	m. débil	25,8	3,45	débil
21,0	4,23	débil	27,8	3,21	débil
21,7	4,09	mediana	29,2	3,05	débil
22,8	3,90	mediana	30,4	2,94	débil
23,5	3,78	débil	32,7	2,74	débil
26,8	3,32	fuerte	33,8	2,65	débil
27,5	3,24	mediana	37,8	2,37	débil
28,3	3,15	mediana	40,4	2,23	débil
30,3	2,95	débil	42,7	2,11	mediana
31,8	2,81	débil	45,0	2,01	débil
32,8	2,73	débil	47,9	1,90	débil
34,5	2,60	débil	49,0	1,86	débil
37,0	2,43	débil	53,3	1,72	débil
39,9	2,26	mediana			
41,8	2,16	débil			
44,2	2,05	m. débil			
46,9	1,94	m. débil			
48,6	1,87	m. débil			
53,2	1,71	m. débil			

citado no se describe la forma de síntesis del compuesto, y es posible que estos autores obtuvieran por otra vía un complejo en el cual la coordinación del anillo aromático al metal se efectúa a través del átomo de nitrógeno; el derivado

obtenido en este trabajo presenta al metal coordinado al grupo carboxilato, en concordancia con los datos reportados por Paris et al [129].

### 6.1.3 Comportamiento termogravimétrico

Los termogramas del nicotinato y del isonicotinato de cobre(II) sintetizados pueden verse en las FIGURAS 6.3 y 6.4.

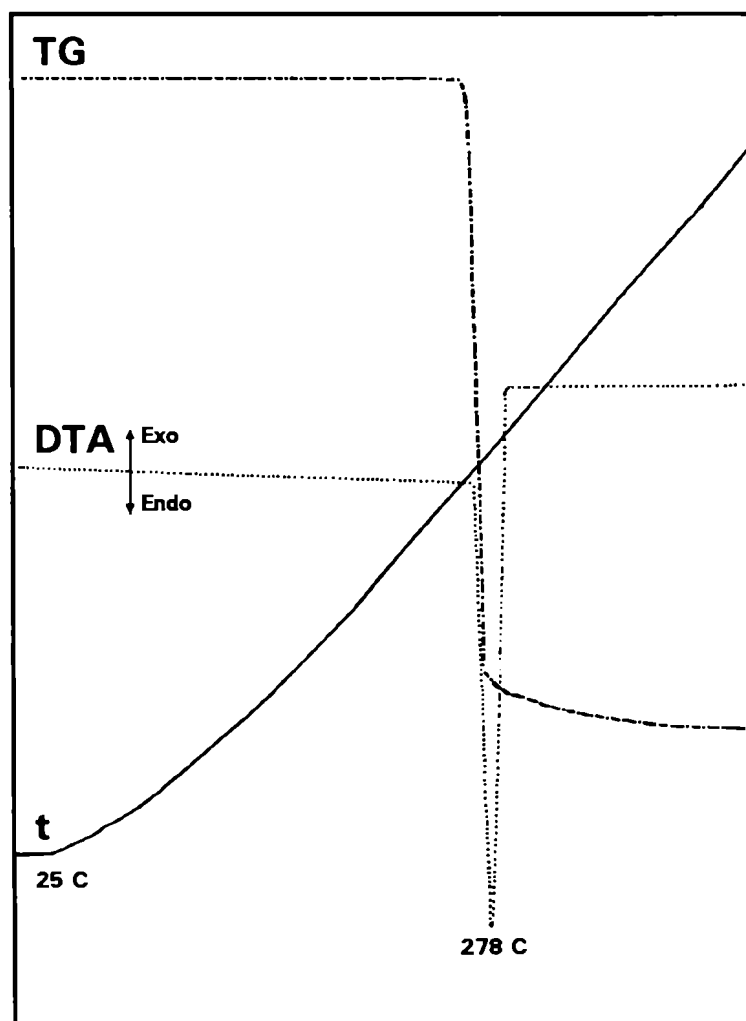


FIGURA 6.3 Termograma del compuesto  $\text{Cu}(\text{nic})_2$

El isonicotinato de cobre(II) muestra una deshidratación endotérmica a 146°C y una transición exotérmica sin cambio de masa a 200°C; ninguna de

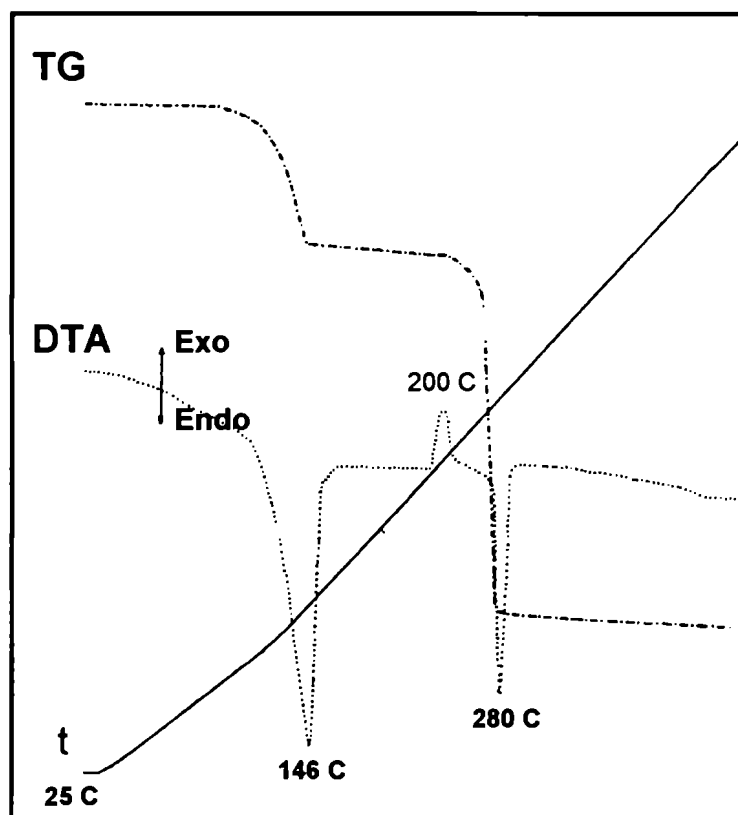
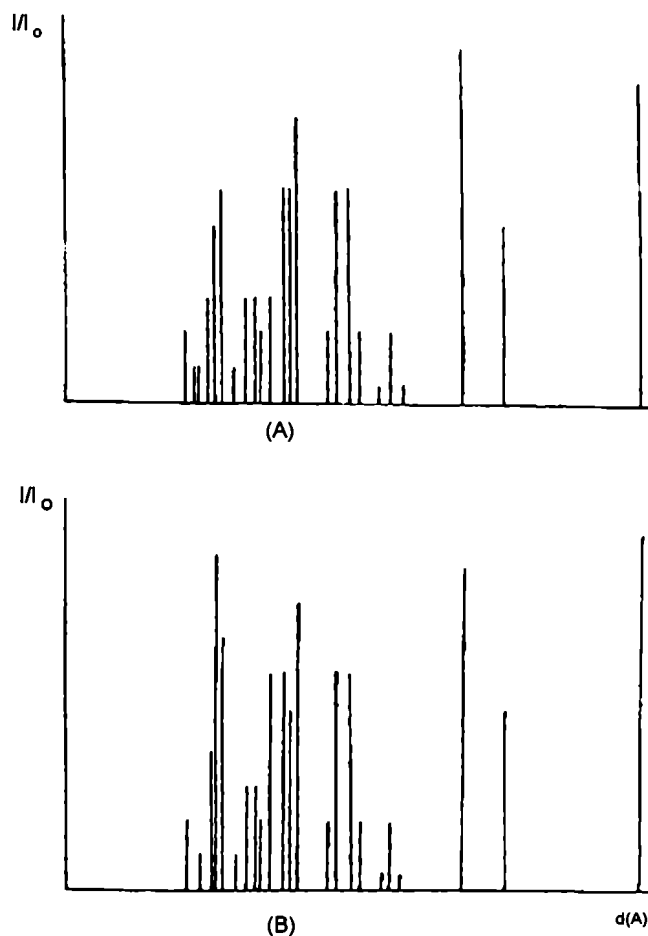


FIGURA 6.4 Termograma del compuesto  $\text{Cu(isonic)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

estas características es observada en el derivado nicotínico. A 280 y 278°C, respectivamente, estos compuestos experimentan una brusca pérdida de peso endotérmica.

El porcentaje de pérdida de peso en la deshidratación del  $\text{Cu(isonic)}_2$  indica que el material de partida es un tetrahidrato; el diagrama de DRX de una muestra enfriada desde temperaturas superiores a la transición exotérmica se muestra junto al del compuesto anhidro en la FIGURA 6.5. Como puede observarse, los diagramas son muy parecidos, indicando que la transición, al menos, no es acompañada por cambios estructurales que persistan a la temperatura a la cual se obtienen los datos de difracción.

Paralelamente a las determinaciones termogravimétricas, se efectuaron, en un horno tubular, calentamientos isotérmicos de la muestra; una porción de los gases de descomposición liberados fueron recolectados en una celda de infrarrojo para gases mientras que el resto fue burbujeado en una solución 0,1M de  $\text{BaCl}_2$ .

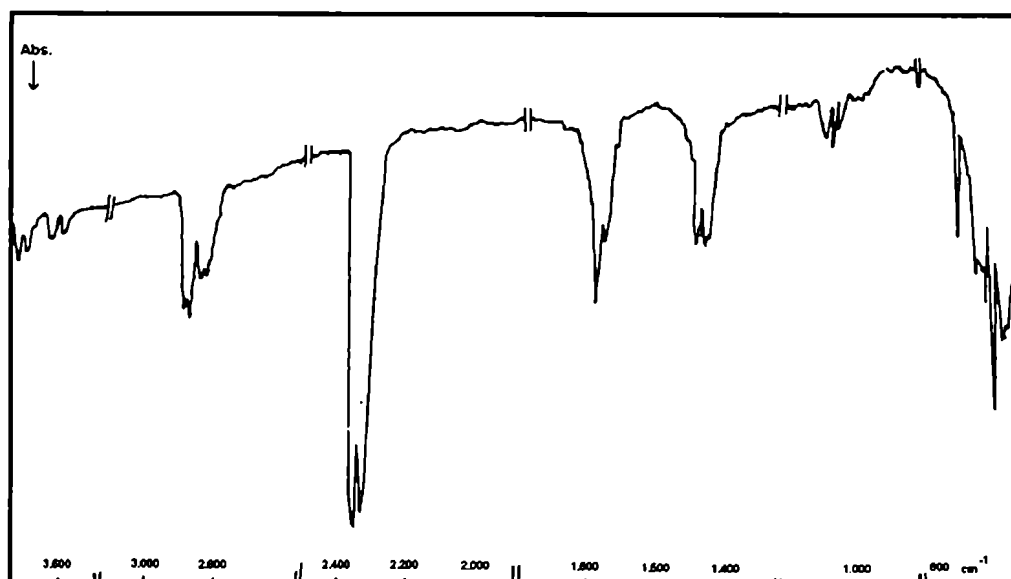


**FIGURA 6.5** Líneas de difracción del compuesto  $\text{Cu(isonic)}_2$  (A) antes y (B) después de la transición exotérmica.

El burbujeo en la solución de  $\text{BaCl}_2$  permitió reconocer la presencia de  $\text{CO}_2$  por formación de  $\text{BaCO}_3$  (s). La liberación del dióxido de carbono fue confirmada por espectroscopía infrarroja. El espectro de absorción de la muestra gaseosa puede verse en la FIGURA 6.6. En ella aparecen bandas a 3070, 3030, 1590, 1450, 1435 y  $1030 \text{ cm}^{-1}$  características de piridina [138] y bandas a 3.700, 3.590, 2300,  $720 \text{ cm}^{-1}$  pertenecientes al  $\text{CO}_2$  [139]. En los gases enfriados pudo detectarse, también por esta técnica, la presencia de pequeñas cantidades de ácido nicotínico.

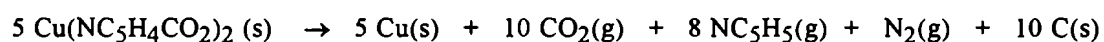
La pérdida de peso medida a  $450^\circ\text{C}$  para el derivado isonicotínico fue de 71,5% y el residuo sólido obtenido a esta temperatura presentó un diagrama de

difracción de polvos con dos líneas ubicadas a 2,0849 y 1,8105 Å, valores estos que coinciden con los reportados para cobre metálico [140]. El análisis por absorción atómica de este residuo mostró que el mismo contiene 72% de cobre.



**FIGURA 6.6** Espectro infrarrojo de los gases liberados durante la descomposición del compuesto  $\text{Cu}(\text{isonic})_2$

En concordancia con las determinaciones efectuadas y la masa del producto carbonoso sólido obtenido, la pérdida de peso está de acuerdo con la siguiente ecuación:



El derivado nicotínico experimenta una pérdida de peso ligeramente menor indicando una mayor carbonización del compuesto.

La pequeña cantidad de ácido nicotínico aislado en algunos experimentos isotérmicos no puede ser explicada debido a que su formación requiere la presencia de humedad o algún otro compuesto que contenga hidrógeno. Es de



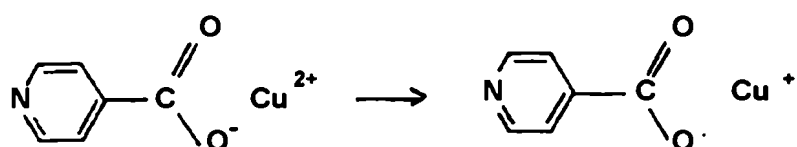
hacer notar el hecho que no se observó ácido isonicotínico, lo que concuerda con las características conocidas [141] de los derivados piridínicos carboxilados en posición *meta* (caso del ácido nicotínico) que se descarboxilan con mucha mayor facilidad que los compuestos carboxilados en posición *orto* o *para*, .

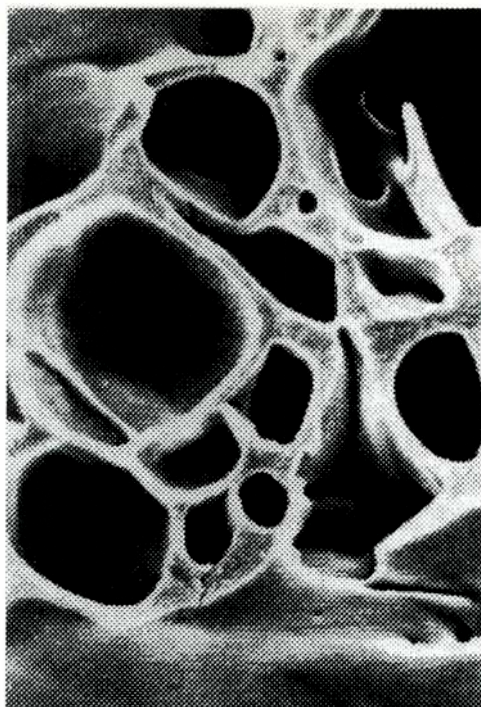
Con el objeto de explorar la posibilidad que la fusión dispare la descomposición repentina observada, se hicieron varios experimentos de descomposición isotérmica a temperaturas menores a las observadas para la termólisis del carboxilato (278 y 280°C); se comprobó que los sólidos se descomponían, obviamente a velocidades distintas, dentro de un ancho intervalo de temperaturas, sin observarse fusión macroscópica de la muestra. Este hecho implica que no es necesaria la fusión para desatar la descomposición.

#### 6.1.4 Observación por microscopía electrónica

El residuo sólido de la descomposición a 450°C fue observado microscópicamente y la FIGURA 6.7 muestra una foto obtenida por microscopía electrónica del producto de la pirólisis de Cu(nic)<sub>2</sub>.

La figura muestra una masa esponjosa de cobre metálico, lo que implica la migración de los átomos de cobre ya que no se mantuvieron las posiciones de los átomos metálicos en la red original. Este movimiento puede deberse a la fusión o a la formación de especies volátiles. De acuerdo a lo observado, la fusión no se verifica, y aunque en nuestro caso no haya evidencias experimentales claras, es probable la participación de especies volátiles de cobre(I). Sin duda, la reacción comienza a través de la transferencia de un electrón desde un anión nicotinato a un ion cobre(II):





**FIGURA 6.7** Microfotografía del producto de pirólisis (400°C) del compuesto  $\text{Cu}(\text{nic})_2$

lo cual es equivalente a la ruptura homolítica de la unión covalente  $\text{RCOO}\dots\text{Cu}$ , y corresponde a la transferencia de un electrón situado esencialmente en un orbital del oxígeno a un nivel centrado en el ion metálico. La especie volátil de cobre(I), a posteriori, se reduce sobre la matriz carbonosa formada.

Como ya se mencionó, la intervención de alcanosatos volátiles de cobre(I) ha sido propuesta en la descomposición del formiato de cobre(II) [112] y del acetato de cobre(II) [119].

Una nueva inspección de los resultados obtenidos durante las termólisis en atmósfera inerte del succinato [120], del tartrato [122], del maleato y fumarato [121] y del malonato de cobre(II) [124] indica que tampoco en estos casos se forman óxidos, es decir que la ruptura de unión se produce homolíticamente entre el átomo de cobre y el de oxígeno y no, dentro del anión orgánico.

Poco después de completado este trabajo sobre la termólisis del nicotinato e isonicotinato de cobre(II), Carr y Galwey publicaron un nuevo estudio cinético y mecanístico de la termólisis del maleato y del fumarato de cobre(II) [142] encontrando evidencias analíticas que la descomposición se lleva a cabo

mediante un mecanismo de reacciones consecutivas que comienza con la formación de la sal de cobre(I). La microscopía electrónica permite observar la formación de cristales de cobre metálico a partir de átomos altamente móviles del metal. La descomposición del maleato muestra que durante la primera reacción hay fusión parcial y temporaria donde el núcleo de descomposición es clasificado como un núcleo de fusión; el fumarato de cobre(II) en cambio, no experimenta fusión y la primer reacción es del tipo desaceleratorio. Los autores consideran que la transferencia del electrón es probablemente el parámetro controlante de la velocidad pero no encuentran evidencias suficientes para justificarlo.

Posteriormente, el mismo mecanismo en dos pasos fue encontrado en la termólisis del escuarato de cobre(II) [143]; este compuesto, aunque no es formalmente un carboxilato, contiene uniones -C-O-Cu y se postula que el intermediario de Cu(I) es probablemente el  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Finalmente, no hay consenso en la termólisis del oxalato de cobre(II), mientras Dollimore no detecta la reducción secuencial del catión [144] y encuentra que la cinética se ajusta satisfactoriamente a los modelos propuestos para las reacciones en estado sólido, Galwey propone la intervención del intermediario  $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{O}_4$  [145].

### *6.1.5 Conclusiones*

★ Hasta el momento queda bien documentado que la termólisis de carboxilatos de cobre(II) procede directamente para dar  $\text{Cu}(0)$ ,  $\text{CO}_2$  y fragmentos de la especie orgánica (en el caso de los nicotinas entre estos fragmentos se encuentra la piridina) en un proceso gobernado por la existencia de niveles fácilmente accesibles en el ion cobre(II) los cuales puedan recibir el electrón.

## 6.2 NICOTINATO E ISONICOTINATO BASICOS DE HIERRO(III)

### 6.2.1 Estudios previos sobre carboxilatos de hierro

La bibliografía concerniente a la termólisis de carboxilatos de hierro indica que, en el curso de esos procesos, las especies Fe(II) y Fe(III) se interconvierten con facilidad dependiendo de las condiciones experimentales y que además los gases liberados pueden actuar sobre los productos sólidos, reduciéndolos.

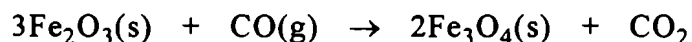
Los carboxilatos de hierro más estudiados son el oxalato y el formiato. Cuando el oxalato de hierro(II) es termolizado en atmósfera oxidante el producto de descomposición es Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [146-149] (similares resultados se encuentran para el **propionato y el butirato de hierro(III)** [150] y el **succinato y adipato de hierro(III)** y el **malato de hierro(II)** [151]); en cambio, cuando la termólisis se realiza en atmósfera inerte el producto probable es FeO que rápidamente se desproporciona para dar una mezcla de Fe(0) y magnetita [148,152]. El oxalato de hierro(III) ha sido menos estudiado que el de hierro(II), Broadbent *et al* [153] encontraron que el proceso de descomposición involucra dos picos endotérmicos, el primero es adjudicado a la formación del oxalato de hierro(II) y el segundo a la de FeO.

Las primeras referencias sobre los productos sólidos obtenidos en la termólisis del **formiato de hierro(III)** indican la formación de las especies gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [154]; Morando *et al.* [155] analizan tanto la influencia de los procesos redox del catión metálico como la reactividad de los óxidos de hierro formados. El residuo sólido a 500°C está constituido por magnetita y hematita. Se propone que la descomposición se lleva a cabo a través de las siguientes reacciones competitivas del anión formiato:

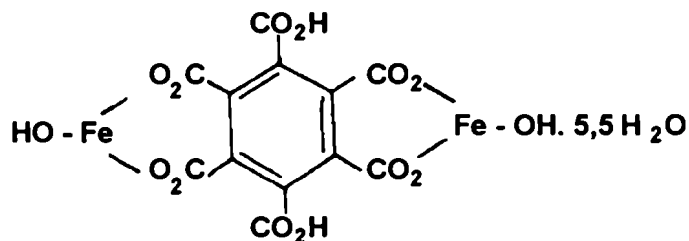
- 1) descomposición para dar CO y H<sub>2</sub>O y
- 2) transferencia de un electrón al Fe(III) para dar formiato de hierro(II) y productos gaseosos entre los cuales se encuentra el

formaldehído. Simultáneamente ocurre :

- 3) la descomposición del formiato férrico produciendo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{CO}$  y
- 4) la reducción del óxido férrico por el monóxido de carbono formado:



Entre los pocos carboxilatos aromáticos estudiados se encuentra el **melitato de hierro(III)** [156] que descompone sin fusión en dos pasos bien diferenciados y que, a semejanza de lo que ocurre en los melitados de  $\text{Cu}(\text{II})$ , no obedece a ninguna de las ecuaciones cinéticas desarrolladas para reacciones que proceden por un mecanismo de nucleación y crecimiento. Durante la termólisis, no se observa sublimado del ácido libre ni de los productos que este ácido produce por calentamiento y se postula que el sólido original es una sal básica:



El estudio de la termólisis del **benzoato y ftalato básicos de hierro** *in vacuo* [157] fue llevado a cabo con el objeto de determinar las reacciones que ocurren a temperatura elevada entre radicales orgánicos formados en la presencia de hierro metálico o/y óxidos de hierro. Las descomposiciones comienzan con la sublimación casi inmediata de ácido benzoico o anhídrido ftálico y los productos gaseosos encontrados son principalmente  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y benceno; en el residuo sólido se encuentran  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , carbono y restos orgánicos no caracterizados. Para ambas sales se considera que la reacción inicial es la ruptura de la unión entre el grupo carboxilo y el catión metálico, este proceso es

seguido por la formación de una molécula de ácido y un producto inestable que se descompone para dar los productos detectados.

### *6.2.2 Objetivos del estudio a realizar*

El análisis de la literatura comentada revela:

- i) la importancia del tipo de atmósfera en el proceso de termólisis,
- ii) la reactividad de los óxidos formados en presencia de los productos gaseosos generados y
- iii) el comportamiento particular de las sales básicas al liberar con facilidad el ácido orgánico.

Teniendo en cuenta que, debido a sus características ácidas, el catión hierro(III) forma con extrema facilidad sales básicas, se encara a continuación el estudio de la termólisis del nicotinato e isonicotinato básicos de hierro(III). Estos compuestos permiten:

- ★ caracterizar la importancia de la ruptura homolítica de la unión formada entre el hierro(III) y el átomo de oxígeno del grupo carboxilo ( $\text{RCOO}\dots\text{FeOH}^+$ ),
- ★ determinar el papel desempeñado por los grupos hidróxido unidos al metal en la liberación los ácidos y la evolución de los productos de descomposición obtenidos,
- ★ comparar el comportamiento observado con el de los derivados de cobre(II) y con el comportamiento seguido por las sales alcalinas.

### *6.2.3 Preparación de los nicotinatos e isonicotinatos básicos de hierro(III) y de análisis efectuados*

#### I Síntesis de los compuestos

Se disolvieron  $5 \times 10^{-3}$  moles de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en 100 ml de agua bidestilada, se agregaron  $1,5 \times 10^{-2}$  moles de nicotinato o isonicotinato de sodio y se llevó a pH 2,5 con el agregado de ácido nítrico 0,01N. Se calentó a reflujo durante 2 horas a 70-80°C hasta la aparición de un precipitado. El sistema fue centrifugado y el sólido separado fue lavado repetidamente con agua bidestilada para ser finalmente secado al vacío sobre  $\text{CaCl}_2$ .

#### II Análisis químicos

Las determinaciones de hierro(III) fueron hechas con muestras de aproximadamente 30 mg que fueron disueltas por calentamiento en solución de ácido clorhídrico 1:1. La concentración de hierro fue obtenida por espectrometría de absorción atómica.

Los contenidos de nicotinato e isonicotinato se midieron disolviendo 40 mg del sólido en un volumen adecuado de ácido clorhídrico 0,1N y titulando la solución resultante por retorno con solución 0,1N de NaOH. La diferencia encontrada entre los equivalentes de NaOH usados en la titulación con los equivalentes de HCl usados para disolver la sal corresponde a los moles de ácido nicotínico o isonicotínico presentes en la muestra.

#### III Análisis termogravimétrico

Los experimentos termogravimétricos fueron realizados en atmósfera de

N<sub>2</sub> utilizando un Termoanalizador Mettler 1, con muestras de 15 mg que se calentaron entre 25-800°C, a razón de 6°C min<sup>-1</sup>. El contenido de agua fue obtenido termogravimétricamente.

#### IV Análisis espectroscópico y difracción de rayos X

Los espectros en el infrarrojo fueron obtenidos con un espectrofotómetro Beckman 4260. En el caso de los sólidos, las muestras fueron preparadas en forma de discos de KBr. Los espectros de productos gaseosos fueron medidos en una celda para gases con ventanas de NaCl.

Los diagramas de difracción de rayos X fueron determinados con un difractómetro Philips P.W. 1130, al que se le adicionó una cámara de Debye-Scherrer; la radiación utilizada fue la K $\alpha$  del Cu con filtro de Ni.

##### 6.2.4 Caracterización de los sólidos obtenidos

#### I Análisis químicos de los sólidos

La TABLA 6.5 muestra los resultados de los análisis químicos efectuados

**TABLA 6.5**

**ANALISIS QUIMICOS DEL NICOTINATO Y DEL ISONICOTINATO  
BASICOS DE HIERRO(III)**

	<b>Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>(nic).0,75H<sub>2</sub>O</b>		<b>Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>(isonic).H<sub>2</sub>O</b>	
	<b>% Calc.</b>	<b>% Experim.</b>	<b>% Calc.</b>	<b>% Experim.</b>
Fe	33,60	33,59	33,17	33,53
nic/isonic	37,02	36,92	36,23	35,52
H <sub>2</sub> O	4,06	3,99	5,34	5,33



sobre el nicotinato y el isonicotinato básicos de hierro(III). Los porcentajes obtenidos indican la fórmula mínima  $C_6H_9O_7Fe \cdot 0,75H_2O$  para el derivado nicotínico y  $C_6H_9O_7Fe \cdot H_2O$  para el isonicotínico.

#### *6.2.4 Comportamiento termogravimétrico*

Las FIGURAS 6.8 y 6.9 muestran los termogramas del nicotinato e isonicotinatos básicos de hierro(III). La complejidad del proceso de descomposición es fácilmente apreciable a partir de la observación de las curvas de TG y DTA; sin embargo, es posible dividir el proceso total en cuatro regiones, las cuales se detallan en la TABLA 6.6.

La primera zona corresponde a la deshidratación endotérmica del carboxilato inicial y la pérdida de peso aparece a  $80^\circ C$  para ambas sales; este valor es usado para calcular el grado de hidratación reportado.

La segunda región está comprendida aproximadamente entre los  $185$  y los  $300^\circ C$  y la curva de DTA muestra que está compuesta de varios picos exotérmicos para el derivado nicotínico y de solo un pico exotérmico para el isonicotinato básico.

Un análisis de los productos de descomposición liberados durante esta etapa indica la presencia de agua, de una fracción pequeña de sublimado, de piridina y de dióxido de carbono. El espectro infrarrojo de absorción del producto sublimado en la termólisis de  $Fe_2(OH)_5(nic)$  es mostrado en la FIGURA 6.10 y corresponde al ácido nicotínico.

Los espectros IR de los gases liberados son similares a los obtenidos durante la descomposición del nicotinato de cobre(II) y presentan bandas características de  $CO_2$  y piridina, no encontrándose bandas de CO. El residuo sólido de la descomposición a  $270^\circ C$  presenta el espectro infrarrojo mostrado en la FIGURA 6.11; como puede observarse, a  $1590$  y  $1410\text{ cm}^{-1}$  aparecen las ab-

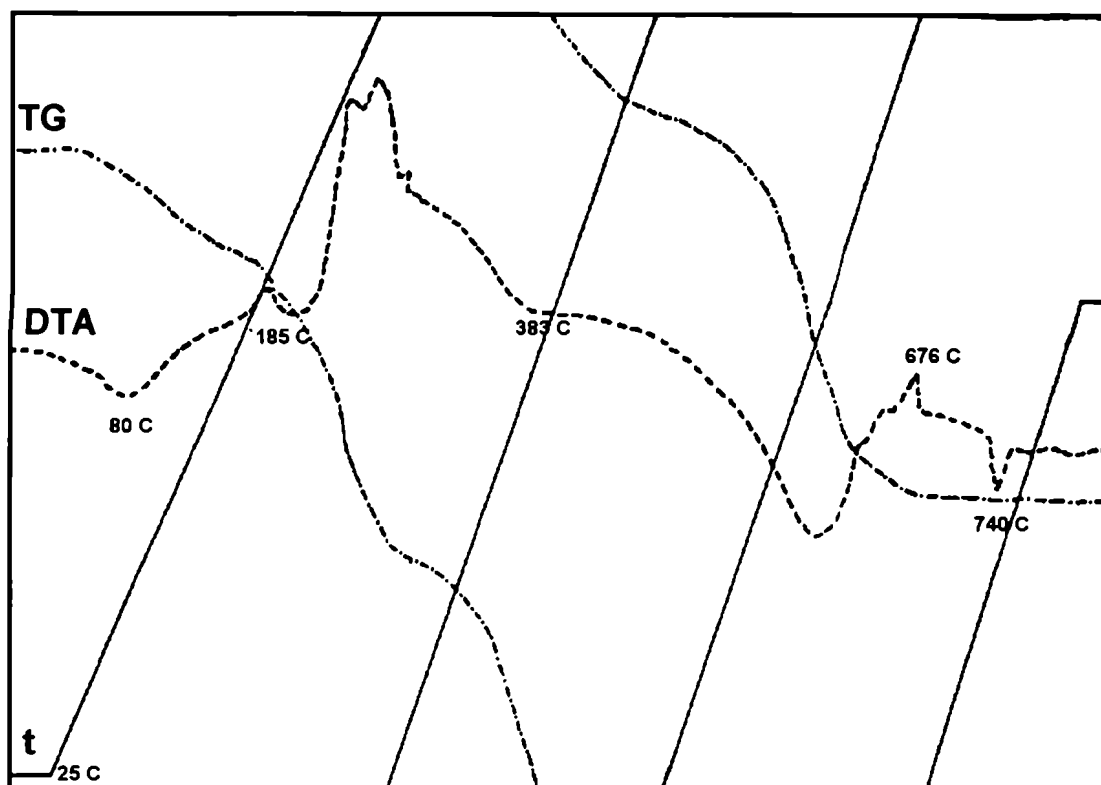


FIGURA 6.8 Termograma del compuesto  $\text{Fe}_2(\text{OH})_5(\text{nic}) \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$

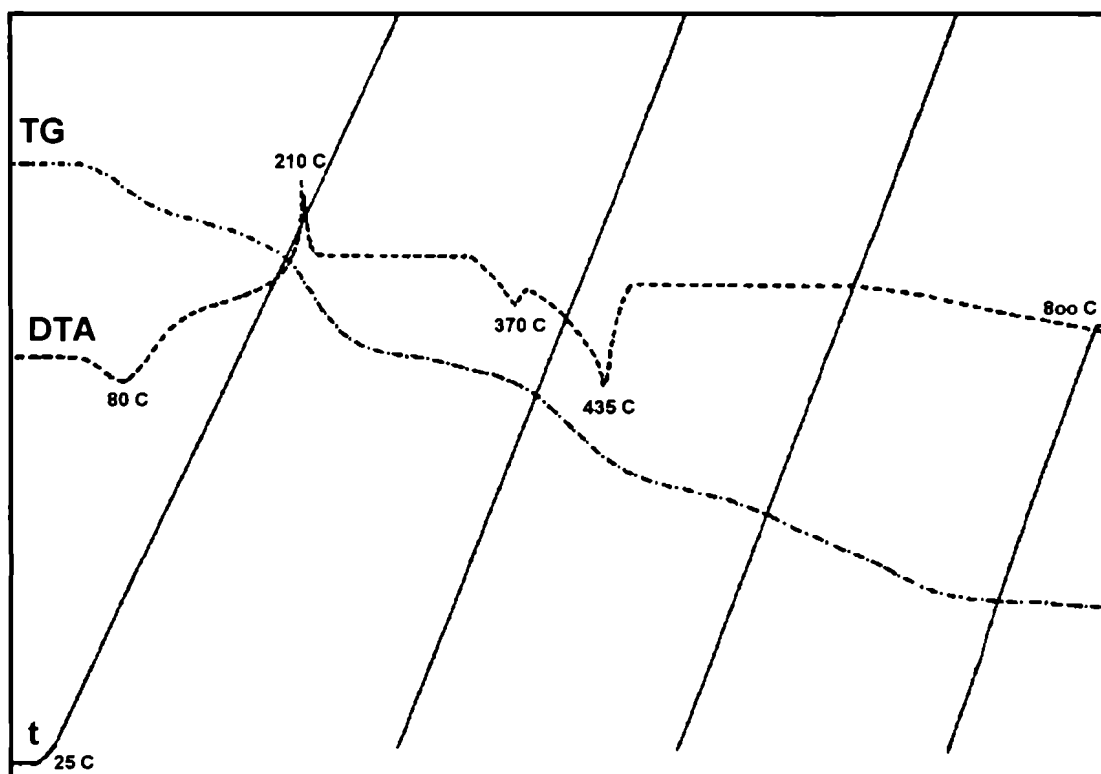


FIGURA 6.9 Termograma del compuesto  $\text{Fe}_2(\text{OH})_5(\text{isonic}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

**TABLA 6.6**

**DATOS TERMOGRAVIMETRICOS PARA EL NICOTINATO Y EL  
ISONICOTINATO BASICOS DE HIERRO(III)**

<b>Temperatura (°)C</b>	<b>DTA</b>	<b>Productos liberados</b>	<b>Pérdida de peso</b>
<b>Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>(nic).0,75H<sub>2</sub>O</b>			
80	endo	H <sub>2</sub> O	3,99%
185	exo	Hnic	19,6%
210	endo	CO <sub>2</sub>	
282	endo	piridina H <sub>2</sub> O	
383	endo	Hnic CO <sub>2</sub> piridina H <sub>2</sub> O	23,6%
594	endo	no	38,4%
676	exo	determinado	
740	endo	(CO?)	
<b>Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>(isonic).H<sub>2</sub>O</b>			
80	endo	H <sub>2</sub> O	5,3%
210	exo	Hisonic CO <sub>2</sub> piridina H <sub>2</sub> O	16,5%
370	endo	Hisonic	14,7%
435	endo	CO <sub>2</sub> piridina H <sub>2</sub> O	
500-800	pérdida continua	no determinado (CO?)	16,7%

sorciones correspondientes a las vibraciones simétrica y antisimétrica del grupo carboxilato indicando que éste está todavía presente en el sólido. Estas

observaciones pueden ser explicadas si se acepta que luego del proceso de deshidratación inicial se produce una posterior deshidratación entre grupos OH<sup>-</sup> vecinos dando lugar a la siguiente reacción:

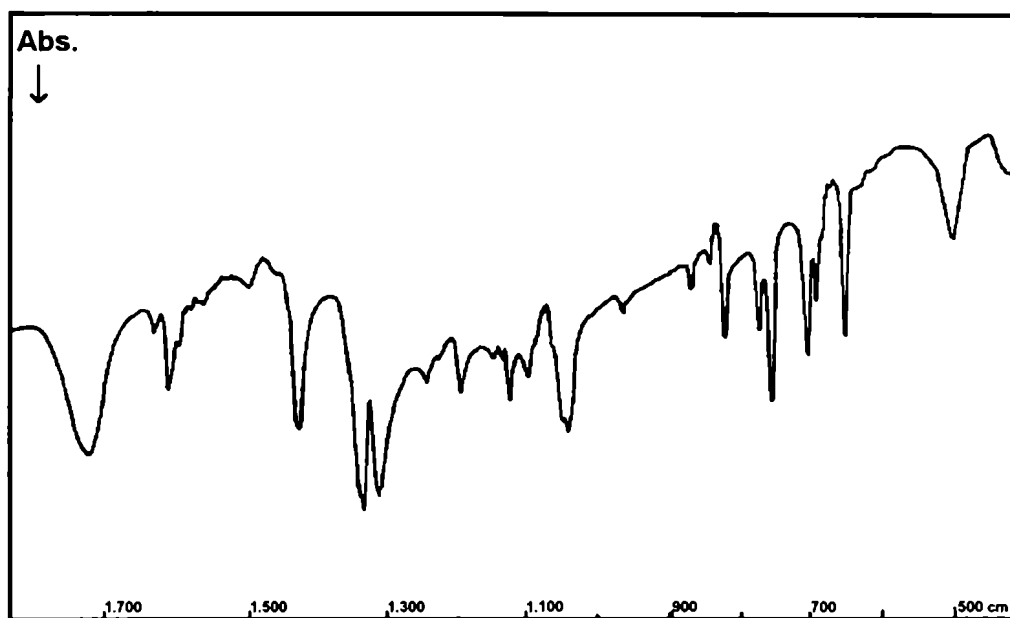
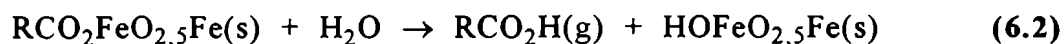
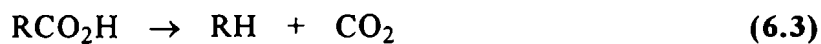


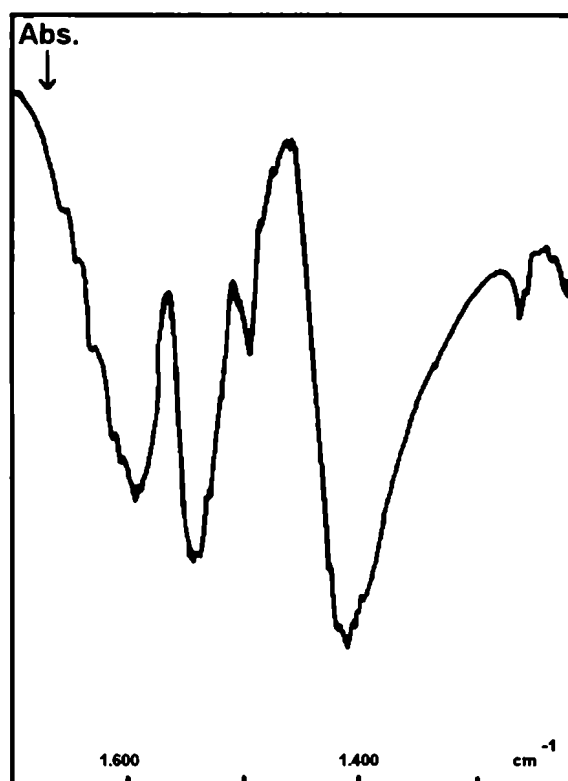
FIGURA 6.10 Espectro I.R. del producto sublimado a 270°C en la termólisis de  $\text{Fe}_2(\text{OH})_5(\text{nic}) \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$

El agua liberada puede atacar al anión formando el ácido correspondiente y un hidróxido:



Esta reacción sería la responsable de la formación del ácido detectado, el cual, a la temperatura de la experiencia, puede descarboxilarse produciendo:





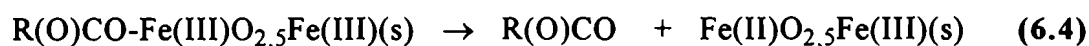
**FIGURA 6.11** Espectro I.R. del residuo de la termólisis de  $\text{Fe}_2(\text{OH})_5(\text{isonic})\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $270^\circ\text{C}$ )

Con el objeto de verificar el estado de oxidación de los residuos sólidos de hierro obtenidos en esta etapa, los productos resultantes se disolvieron en medio ácido determinándose sobre una alícuota el porcentaje de hierro total por absorción atómica y sobre otra alícuota, el porcentaje de Fe(II) presente por titulación con una solución de  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,01N, según la técnica de Bush y Workman [158]. En este medio de reacción, el Fe(II) se oxida a Fe(III) y la diferencia entre el valor encontrado y la cantidad de hierro total permite calcular el porcentaje de Fe(III) (94%). Este resultado concuerda con la reacción postulada (6.1) más una probable contribución menor de una reacción de transferencia electrónica interna del tipo  $\text{L}^- \rightarrow \text{Fe(III)}$ .

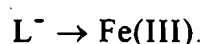
La pérdida de peso teórica asociada a la reacción (6.1) es de 14,1%, sin embargo, experimentalmente se mide una pérdida de 19,6% para el nicotinato y de 16,5% para el isonicotinato; la diferencia debe ser atribuida a las reacciones (6.2) y (6.3). Posiblemente el hecho que el derivado nicotínico pierda un porcentaje de masa mayor, se deba a que este ácido funde con descomposición a

los 236°C mientras que el ácido isonicotínico lo hace a 313°C [159], esta diferente volatilidad produciría una pérdida mayor de peso para el derivado nicotinado. Las pérdidas de peso experimentales indican que, al final del paso 2, las composiciones globales de los respectivos residuos sólidos son  $\text{Fe}_2(\text{nic})_{0,86}\text{O}_{2,57}$  y  $\text{Fe}_2(\text{isonic})_{0,94}\text{O}_{2,54}$ .

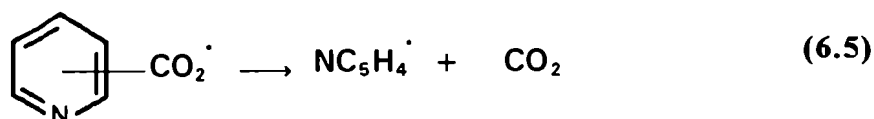
La tercera pérdida de peso, la cual se produce a *ca.* 383°C para el nicotinato y a 435°C para el isonicotinato, es acompañada por sólo un pico endotérmico en el caso del nicotinato y de dos, en el isonicotinato. Nuevamente, como en el caso anterior, se analizaron por espectroscopía infrarroja los productos liberados observándose los mismos productos que en el primer paso de descomposición. En esta etapa predomina la ruptura homolítica de la unión  $\text{Fe(III)-OC(O)R}$ , de acuerdo a la siguiente ecuación:



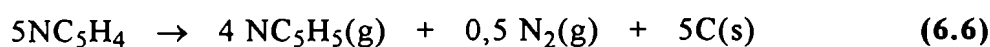
Este proceso es equivalente a una reacción redox entre el Fe(III) y el ligando:



Los radicales orgánicos así formados se descarboxilan para dar el radical piridilo y  $\text{CO}_2$ :



La abstracción de átomos de hidrógeno entre radicales es responsable de la piridina detectada:

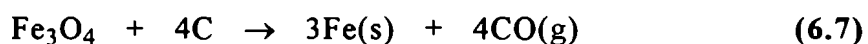


La secuencia mencionada es la responsable por la aparición del CO<sub>2</sub> y piridina formados, en los gases liberados y fue postulada anteriormente durante la termólisis del nicotinato e isonicotinato de cobre(II).

Una cantidad pequeña de los ácidos libres es también observada indicando abstracción de átomos de hidrógeno por radicales RCO<sub>2</sub>.

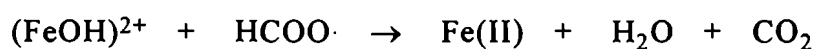
El sólido formado en esta zona de temperatura es magnético, lo que indica la presencia de un óxido ferroso-férrico que es explicada por la ecuación (6.4).

La última región, que se extiende hasta los 750-800°C, presenta varios picos en el nicotinato y una pérdida continua de peso en el caso del isonicotinato básico. El sólido residual presenta un diagrama de difracción de rayos X con líneas correspondientes a los siguientes espaciados d: 2,03; 1,43 y 1,17Å; estos valores son característicos de αFe [160]. El proceso corresponde a la reducción del óxido magnético por el carbono formado en el paso anterior:



## COMENTARIO

Con posterioridad a la finalización de este trabajo fue publicado un nuevo trabajo sobre la termólisis del oxalato de hierro(III) hidratado [161] donde se detecta el sublimado de una pequeña porción de ácido oxálico. Los autores proponen que el agua liberada durante la termólisis del hidrato actúa sobre la unión RCOO-Fe(III) produciendo un derivado básico (FeOH<sup>2+</sup>) y ácido oxálico que a la temperatura de la descomposición produce el radical HOOC·, estos intermediarios producirían la sal ferrosa y el dióxido de carbono detectados:



## 6.3 NICOTINATO E ISONICOTINATO DE SODIO

### 6.3.1 Preparación del nicotinato e isonicotinato de sodio y tipos de análisis realizados

#### I) Síntesis de los compuestos

Estas sales fueron preparadas por neutralización de los respectivos ácidos con solución de NaOH 0,1N; las soluciones obtenidas fueron evaporadas en estufa a 40°C.

#### II) Determinación del contenido metálico

Para determinar el contenido de sodio se disolvieron aproximadamente 40 mg de los sólidos en agua bidestilada y a la solución se la analizó por espectrometría de emisión atómica. En todos los casos, el equipo utilizado fue un espectrómetro Varian Techtron A-A5R.

### 6.3.2 Caracterización de los sólidos obtenidos

La composición elemental obtenida para las sales de sodio indican que en el caso del nicotinato se obtuvo una sal anhidra y en el caso del isonicotinato de sodio una sal tetrahidratada. Los valores encontrados para Na(nic) son %Na: 15,77; %H<sub>2</sub>O: 0 y los calculados, %Na: 15,86; %H<sub>2</sub>O: 0. Los valores encontrados para Na(isonic).4H<sub>2</sub>O son, %Na: 10,2; %H<sub>2</sub>O: 32,5 y los calculados: %Na: 10,59; %H<sub>2</sub>O: 33,18.

La TABLA 6.7 muestra los datos de difracción de rayos X para el



nicotinato y el isonicotinato de sodio sintetizados los cuales no habían sido reportados con anterioridad

### 6.3.3 Comportamiento termogravimétrico

Los comportamientos termogravimétricos de las sales de sodio son mostrados en las FIGURAS 6.12 y 6.13.

Como puede apreciarse la curva de TG confirma que el nicotinato de sodio es anhidro mientras que el isonicotinato se deshidrata a 110°C. Este mismo compuesto muestra un pequeño pico endotérmico a 243°C, que no es acompañado por un cambio de masa.. Una comparación de los difractogramas del isonicotinato de sodio obtenidos antes y después de la transición endotérmica permite comprobar que ambos difractogramas son iguales indicando que si se producen cambios cristalográficos, éstos no persisten a la temperatura a la cual se registra la medición.

La curva de TG del derivado nicotínico indica que éste comienza a descomponerse a 417°C y la curva de DTA muestra que este paso es acompañado por dos picos endotérmicos a 417 y 440°C.

En el caso del isonicotinato la descomposición comienza con fusión a 430°C presentando dos picos endotérmicos a 440 y 495°C. Los productos sólidos formados en la descomposición de ambos carboxilatos a 550°C muestran difractogramas cuyas líneas de mayor intensidad se encuentran ubicadas a  $d$ : 2,98, 2,62, 2,57, 2,37 y 2,24 Å (intensidades relativas correspondientes  $I/I_0$ : 100, 40, 55, 100 y 42); estos datos son característicos del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [162]; la formación de este compuesto es confirmada por espectroscopía infrarroja (ver FIGURA 6.14) al aparecer en el espectro correspondiente las bandas muy fuertes a 1460 y 860  $\text{cm}^{-1}$  características del grupo carbonato [163].

**TABLA 6.7**  
**DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X PARA LOS**  
**COMPUESTOS Na(nic) y Na(isonic).4H<sub>2</sub>O**

Nicotinato de sodio			Isonicotinato de sodio		
2θ (°)	d (Å)	I/I <sub>o</sub>	2θ (°)	d (Å)	I/I <sub>o</sub>
7,64	11,54	100	3,70	23,88	5
14,70	6,026	2	6,30	14,03	100
15,25	5,809	1	7,40	11,95	4
16,80	5,277	34	8,20	10,78	3
18,70	4,745	3	14,50	6,11	5
18,90	4,695	6	14,60	6,07	9
19,70	4,506	1	14,80	5,98	8
24,10	3,693	7	15,20	5,83	6
24,90	3,575	39	16,40	5,40	48
26,70	3,338	6	17,20	5,15	2
29,50	3,028	1	18,30	4,85	22
29,60	3,018	1	19,40	4,57	24
30,80	2,903	4	20,30	4,37	9
31,70	2,822	5	22,25	4,42	6
31,90	2,805	4	23,30	3,81	2
32,60	2,746	1	24,70	3,60	50
33,60	2,667	1	25,70	3,50	20
34,00	2,637	1	26,30	3,38	14
34,40	2,607	1	26,60	3,35	14
35,10	2,556	1	27,90	3,19	9
35,80	2,508	1	28,30	3,15	9
37,85	2,375	6	28,40	3,14	10
38,20	2,356	2	29,40	3,04	16
42,20	2,141	1	30,40	2,94	25
43,20	2,094	1	30,80	2,90	12
46,80	1,941	3	31,30	2,86	4
47,20	1,925	1	31,70	2,82	5
47,70	1,906	1	32,40	2,76	6
48,80	1,860	1	32,90	2,72	12
49,25	1,850	1	33,85	2,65	3
49,90	1,827	1	34,90	2,57	4
51,20	1,784	1	37,20	2,41	23
			38,40	2,344	1
			39,80	2,264	2
			44,60	2,031	4
			45,40	1,997	5
			45,90	1,977	8
			46,00	1,972	7
			46,40	1,957	3
			49,10	1,255	9

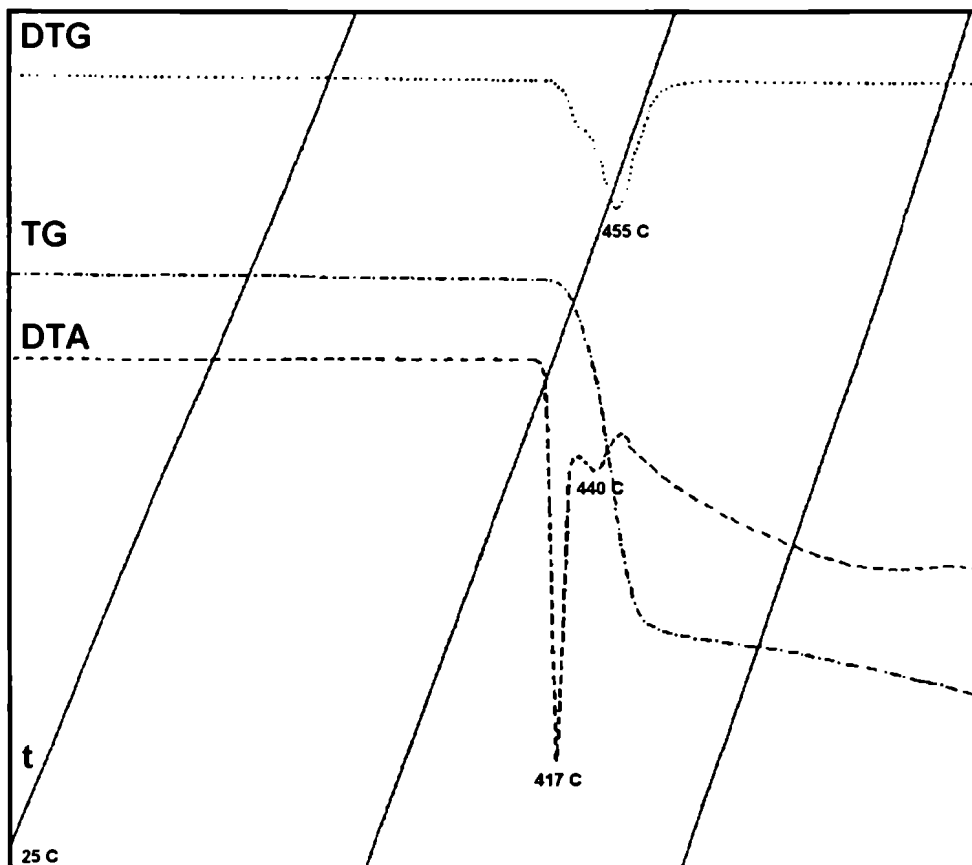


FIGURA 6.12 Termograma del compuesto Na(nic)

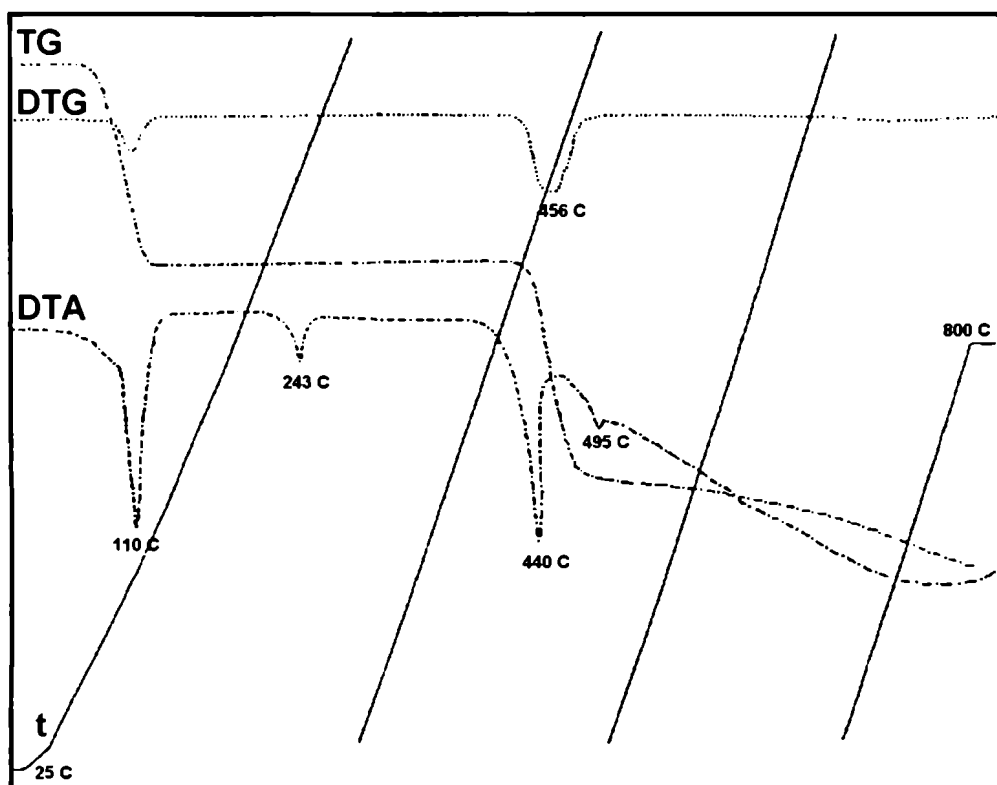


FIGURA 6.13 Termograma del compuesto Na(isonic).4H<sub>2</sub>O

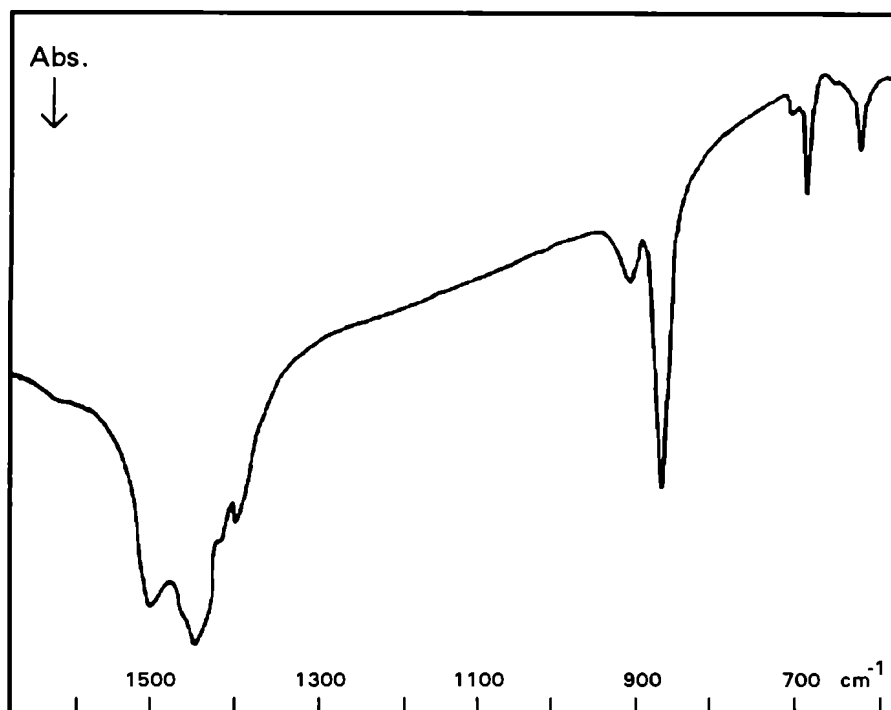
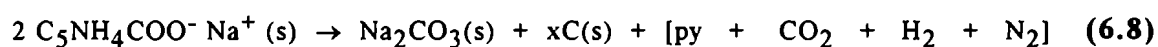


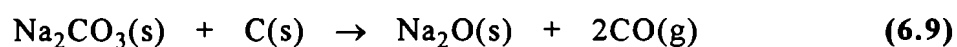
FIGURA 6.14 Espectro infrarrojo del residuo del compuesto Na(nic) calentado a 550°C

El espectro infrarrojo de los gases liberados indican la presencia de CO<sub>2</sub> y piridina. Cualitativamente esta descomposición está de acuerdo con la siguiente reacción:



donde el carbono, el H<sub>2</sub> y el N<sub>2</sub> no han sido determinados, sino que se incluyen en la reacción para completar la estequiometría.

La pérdida de peso observada a aproximadamente 800° C corresponde a la formación de Na<sub>2</sub>O. Este sólido puede producirse por la acción del carbono formado en el paso precedente sobre el carbonato según la siguiente reacción:

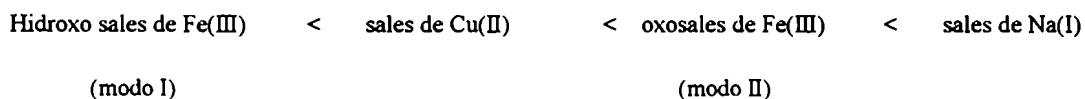


## 6.4 CONCLUSIONES

Los estudios realizados sobre los nicotinas e isonicotinas de sodio(I), cobre(II) y hierro(III) permiten determinar la operación de tres tipos de mecanismos de descomposición los cuales rinden productos muy diferentes.

- ★ Las sales de cobre se descomponen fácilmente a través de un mecanismo redox que produce cobre metálico y productos de descomposición del radical orgánico. La descomposición es rápida y se producen especies volátiles las cuales confieren al cobre una alta movilidad; estas observaciones están de acuerdo con las hechas por otros investigadores. La ruptura homolítica de la unión M-O es la que dispara la descomposición.
- ★ Las sales de sodio se termolizan a temperaturas mayores que las de cobre en un proceso en el cual se rompen homolíticamente las uniones C-O y/o C-C y no las Me-O. La alta reactividad del Na<sub>2</sub>O en presencia de los radicales orgánicos determina la formación de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.
- ★ Las sales básicas de hierro(III) descomponen en dos etapas. El proceso comienza con la deshidratación entre grupos -OH vecinos dando lugar a la formación de una oxosal de Fe(III); este compuesto es atacado por protones móviles o por moléculas de agua, produciendo el ácido orgánico por medio de una ruptura heterolítica de la unión RC(O)-O...Fe. A mayor temperatura las oxosales formadas se descomponen con ruptura homolítica en forma similar a los derivados de cobre(II) pero rindiendo como producto óxido ferroso-férrico.

Las temperaturas de descomposición para estos procesos siguen la secuencia:



La posición relativa de las sales de Cu(II) y de las oxosales de Fe(III) (modo II) está dictado por las diferentes estabilidades de las formas oxidadas de ambos metales.

# ***POLIACRILATOS Y POLI(META)- ACRILATOS DE VARIOS METALES***

## **7.1 GENERALIDADES**

La termoestabilidad de los polímeros orgánicos es de gran interés debido a sus múltiples aplicaciones industriales; en particular el ácido acrílico y el (meta)acrílico son dos de los monómeros más importantes en la formación de polímeros iónicos. Estos polímeros, parcialmente neutralizados con metales, son conocidos por sus propiedades como semiconductores y también como materiales resistentes a la acción química y a la conducción térmica. El estudio de la descomposición térmica de los derivados metálicos del ácido poliacrílico demostró ser interesante debido al hecho de que este polímero, actuando como ligante ("binder"), produce por termólisis óxidos metálicos de interés en la producción de piezas cerámicas. Esto se pone en relieve en la termólisis del poliacrilato de itrio(III) [164], que permite obtener óxidos de características altamente deseables a temperaturas relativamente bajas (*ca.* 380°C). Otro de los

usos de estos derivados metálicos del ácido poliacrílico lo constituye el uso como películas de colores diversos en procesos de recubrimiento ("coating") [165].

## **7.2 COMPORTAMIENTO TERMOGRAVIMETRICO DE SALES DERIVADAS DE LOS ACIDOS POLIACRILICO Y POLI(META)ACRILICO**

El comportamiento térmico del ácido poliacrílico (PA) ha sido objeto de numerosos trabajos [166-171] y los productos de termólisis detectados son principalmente,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . El mecanismo de degradación por calentamiento dinámico en atmósfera inerte [166] indica que la reacción comienza a aproximadamente  $190^\circ\text{C}$ , con la deshidratación del polímero dando lugar a la formación de grupos anhídrido. Aunque no hay un consenso general acerca del tipo de formación (inter- o intramolecular) de estos grupos, se coincide en la posterior descarboxilación de la muestra debida a la descomposición del anhídrido formado para dar  $\text{CO}_2$ . La liberación del dióxido de carbono aumenta al elevarse la temperatura, llegando a un máximo en el intervalo de  $275\text{-}350^\circ\text{C}$  [169,170]. En el calentamiento hasta  $500^\circ\text{C}$  se detecta la formación, en cantidades muy pequeñas, de otros productos volátiles entre los que se encuentra el monómero.

Cuando el ácido poliacrílico (PA) es neutralizado por iones metálicos se encuentra **que la naturaleza del catión es de particular importancia en la degradación térmica del derivado**. Hetper y colaboradores estudiaron el comportamiento térmico en aire de los poliacrilatos de calcio(II) y magnesio(II) [172], encontrando que la mayor descomposición se produce en el intervalo  $450\text{-}490^\circ\text{C}$  (en contraposición al intervalo  $275\text{-}350^\circ\text{C}$  encontrado para la termólisis del ácido PA puro) y que el residuo sólido encontrado a  $900^\circ\text{C}$  es el



carbonato en el primer caso y el óxido, en el segundo. Resultados similares fueron reportados por Wojtczak y Gronowski [173] para la termólisis, en nitrógeno, de estos mismos polímeros.

La estabilidad térmica de los poliacrilatos de magnesio(II), calcio(II), bario(II) y estroncio(II) aumenta con el radio del catión metálico [174].

Las características de la termólisis parcial en aire de una serie de películas de poliacrilatos metálicos fue estudiada por Nicholson *et al.* [165] quienes encontraron que los procesos de descomposición dependen fuertemente del catión. Mientras que el ácido PA calentado por 10 minutos a 250°C prácticamente no libera CO<sub>2</sub>, los derivados de cationes univalentes (Li(I), Na(I) y K(I)) producen, en estas condiciones, CO<sub>2</sub>. Los derivados de cationes multivalentes (v.g. Cu(II), Co(II) y Zn(II)), en cambio, aunque no desprenden CO<sub>2</sub> por debajo de los 250°C, se descomponen más fácilmente que el ácido PA y producen filmes de menor resistencia química.

Boniuk *et al.* estudiaron el comportamiento térmico en argón de los poliacrilatos y poli(meta)acrilatos de Fe(III), Cr(III), Ni(II), Co(II) y Mn(II) [175] y encontraron que todos estos derivados se degradan a menor temperatura que los ácidos PA y PMA. Se determinó que la descomposición del derivado de Fe(III) es la que comienza a menor temperatura (130°C por debajo de la de los derivados de níquel(II), cobalto(II) y manganeso(II)) y la que sufre el proceso de termólisis más complejo; los autores adjudican estas características al grado de entrecruzamiento del polímero que surgiría del carácter tervalente del catión.

Esta menor estabilidad térmica de los derivados metálicos también ha sido encontrada por Allan *et al.* en el estudio de la termólisis en aire de la serie de derivados de manganeso(II), cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y zinc(II) [176]. En particular, la sal de cobre(II) muestra un proceso de termólisis más complejo que los demás derivados.

Las observaciones realizadas con los derivados metálicos de los ácidos acrílico y (meta)acrílico [177] y de copolímeros acrilato-estireno [178] muestran

resultados parecidos; la termoestabilidad de los sólidos sigue la secuencia:  $\text{Co(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Cu(II)}$ . La menor resistencia a la degradación térmica encontrada en la sal de cobre(II) está en concordancia con los resultados presentados en los capítulos previos para los carboxilatos de cobre(II).

El análisis de los resultados publicados indica que los poli(meta)acrilatos, generalmente se degradan a una temperatura menor que los poli(acrilatos) correspondientes. Los datos existentes muestran además que las sales poliméricas derivadas de los metales de transición son las que presentan la estabilidad térmica menor, indicando que, estos cationes metálicos pueden ser considerados como catalizadores de la destrucción térmica de este tipo de compuestos [165,175].

Las observaciones obtenidas en este trabajo acerca de los diferentes caminos seguidos en la descomposición térmica de los carboxilatos metálicos y en particular, las de los derivados de cobre(II) y hierro(III) establecen un antecedente importante que puede ser utilizado para comprender los procesos de descomposición observados pero no explicados adecuadamente por otros autores, para las sales poliméricas. Con este objeto se detallan a continuación las observaciones realizadas sobre el comportamiento frente a la termólisis de una serie de sales de poli(acrilatos) metálicos a partir de las cuales se buscarán las analogías que los unen a los carboxilatos simples.

## **7.3 PREPARACION DE LOS POLIACRILATOS Y POLI(META)-ACRILATOS METALICOS Y TIPOS DE ANALISIS EFECTUADOS**

### *7.3.1 Síntesis de los sólidos*

A la solución resultante de diluir 5 g de ácidos poli(acrílico) (PA) o poli-

(meta)acrílico (PMA) (PM=5000) al 50% en peso en 200 ml de agua bidestilada se le agregó por goteo 17,35 ml de solución de NaOH 2N (pH final 11,6). Se agregaron a esta solución cantidades equivalentes de las sales metálicas solubles respectivas y los sólidos precipitados fueron centrifugados y lavados repetidas veces con agua bidestilada para ser finalmente secados al vacío sobre CaCl<sub>2</sub>.

### *7.3.2 Determinación del contenido metálico*

El contenido metálico de las muestras fue obtenido por espectrometría de absorción atómica, en un equipo similar al usado en los análisis anteriores, usando muestras de 50 mg disueltas, por calentamiento, en HCl 1:1.

### *7.3.3 Análisis termogravimétricos*

Los termogramas fueron realizados en un termoanalizador Rigaku Denki CV 8002 L2. La descomposición térmica se realizó en atmósfera inerte con muestras de 20 mg usando una rampa de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup>.

### *7.3.4 Difractogramas de Rayos X*

Los datos de difracción atómica de los residuos fueron obtenidos en una cámara de Debye-Scherrer adicionada a un equipo Philip PW 1130 usando la radiación K $\alpha$  del cobre.

### 7.3.5 Espectroscopía infrarroja

Los espectros de absorción infrarroja de las muestras fueron medidos en espectrómetros Perkin-Elmer 580 B y Beckman 4260. Las muestras sólidas fueron preparadas en forma de discos de KBr, mientras que el espectro de los gases liberados fueron obtenidos en celdas para gases con ventanas de NaCl.

## 7.4 CARACTERIZACION DE LOS SOLIDOS SINTETIZADOS

### 7.4.1 Análisis químicos

La TABLA 7.1 muestra el contenido metálico de los poliacrilatos (PA) y polimetacrilatos (PMA) sintetizados. En ella también puede verse la relación existente entre el número de grupos carboxílicos teóricos presentes y el número de iones metálicos obtenido por los análisis químicos. Como puede observarse esta relación es, en todos los casos, muy cercana al valor 3 indicando la posibilidad que parte de los grupos carboxilato se encuentren en forma ácida.

**TABLA 7.1**

**ANALISIS QUIMICOS DE LOS COMPUESTOS**

Compuesto	Contenido metálico (%)	RCOO(H)/Me
CuPA	19,19	2,96
NiPA	15,04	2,97
FePA	15,26	3,00
CoPA	16,15	2,99
CuPMA	17,92	2,93
NiPMA	18,17	3,06
FePMA	13,53	2,98
CoPMA	18,19	3,08

Como se desprende de los datos de la tabla, aún cuando el catión hierro es trivalente, en el proceso de precipitación se comportó en forma similar a los cationes divalentes produciendo un sólido con contenido metálico similar. Este hecho se debe, probablemente, a que las sales de hierro(III) tienden a hidrolizarse fuertemente en solución, de tal forma que, durante el curso de la precipitación, la hidrólisis compite efectivamente con la formación de uniones carboxilato-hierro (RCOO-Fe(III)) dando lugar a la precipitación de carboxilatos básicos en los que el metal forma iones del tipo  $\text{FeOH}^{2+}$ .

#### 7.4.2 Análisis espectral de los compuestos

Todos los espectros I.R. de los compuestos muestran una banda ancha en la región de  $3800\text{-}2910\text{ cm}^{-1}$  debida al estiramiento  $\nu(\text{OH})$ . Esta banda confirma el carácter hidratado de los compuestos y en el caso de las sales de hierro(III) puede incluir una contribución de los grupos básicos postulados.

Los espectros de absorción infrarroja en el intervalo de  $1800\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  de los poliacrilatos metálicos son mostrados junto con el del derivado de sodio en la FIGURA 7.1; los valores de los máximos de absorción correspondientes a los grupos carboxilato junto con la asignación de las bandas son mostrados en la TABLA 7.2.

**TABLA 7.2**

ESPECTRO DE ABSORCION IR DE LOS POLIACRILATOS METALICOS  
EN EL INTERVALO DE  $1800\text{ A }1350\text{cm}^{-1}$ .

Compuesto	$\nu(\text{HCOO})\text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{asim}}\text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sim}}\text{ cm}^{-1}$
CuPA	1710	1620-1560	1400
NiPA	1700	1550	1410
FePA	1720	1590	1385
CoPA	1710	1560	1410

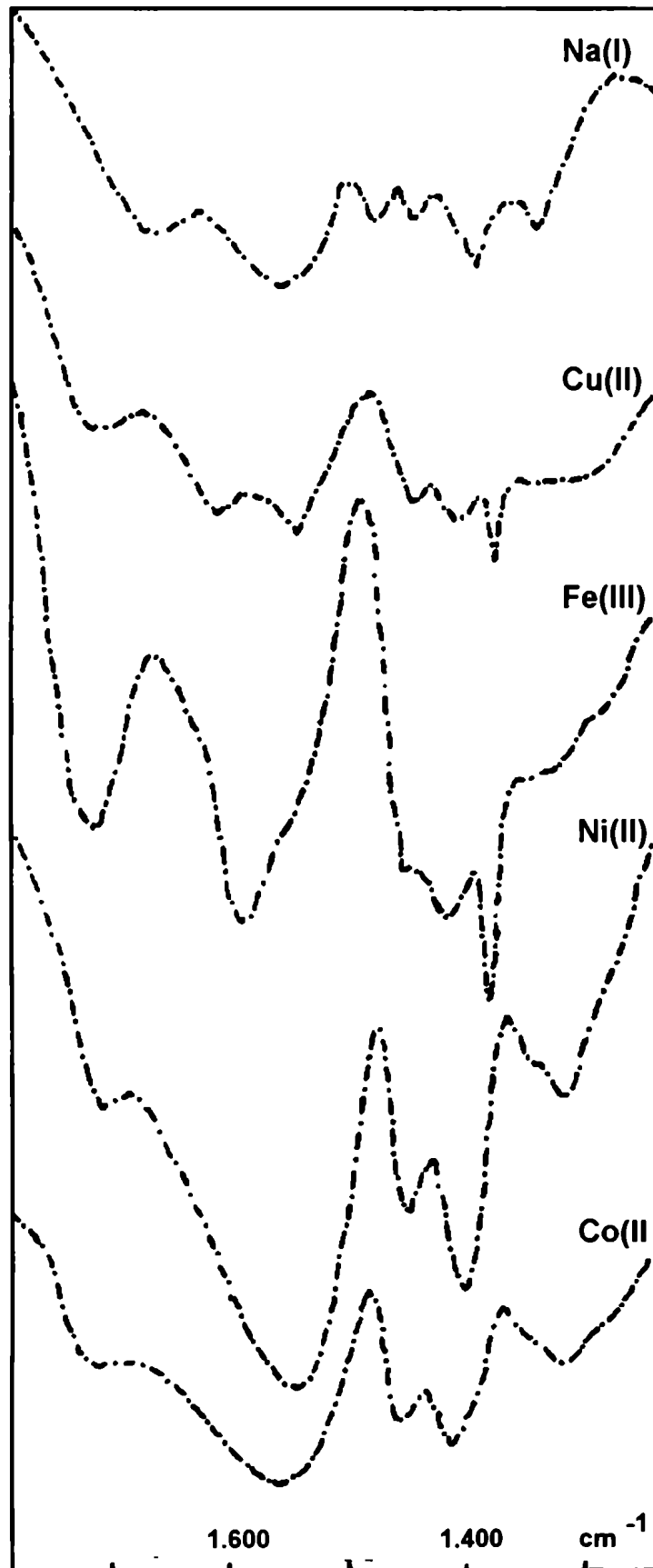


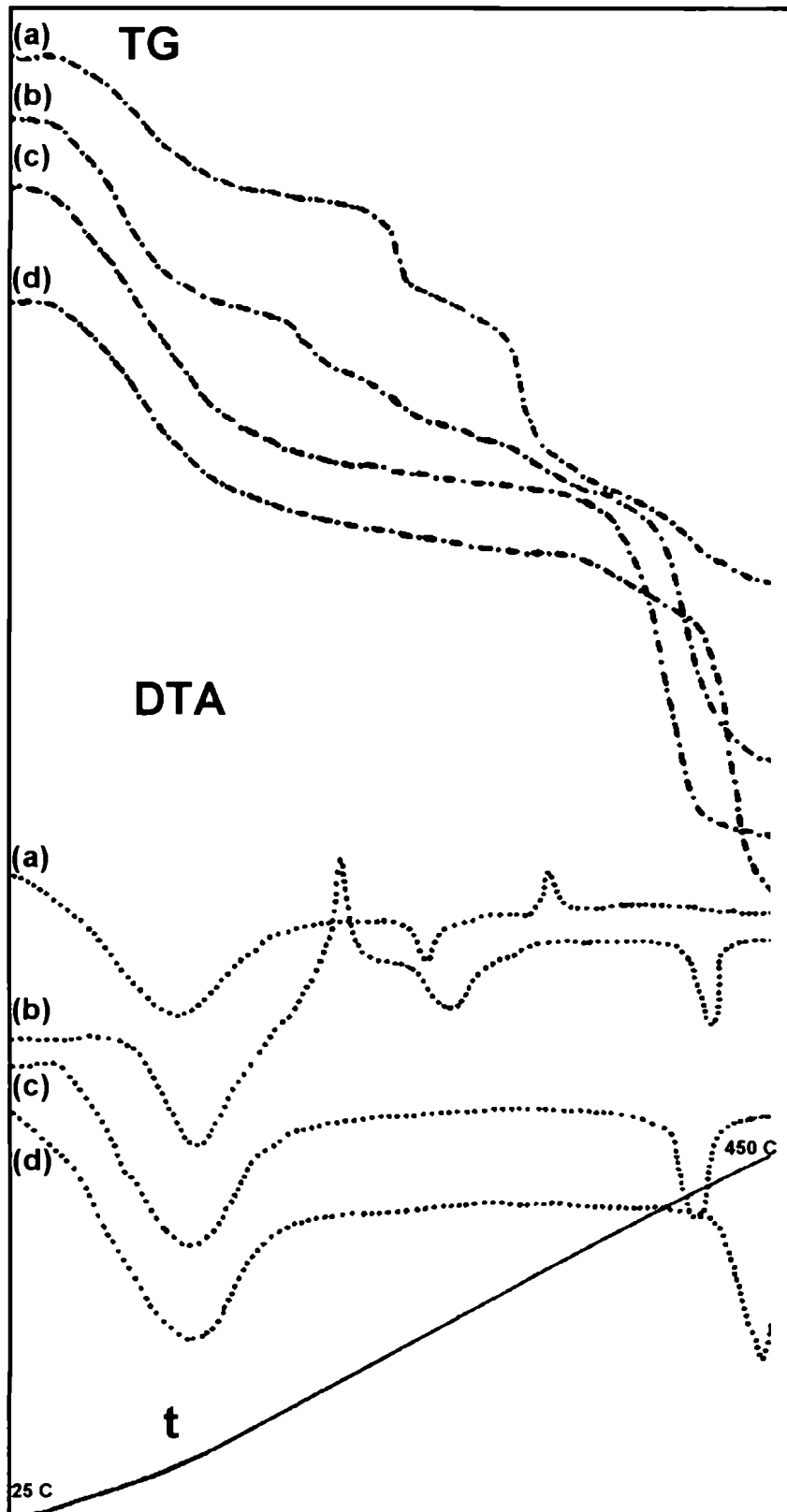
FIGURA 7.1 Espectro de absorción IR de los poliacrilatos metálicos

Como es puede observarse, todos los compuestos muestran una banda en la zona cercana a  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Esta absorción indica la presencia de un grupo carboxilato protonado y avala la proposición anterior que no todos los grupos carboxilato se encuentran neutralizados por el metal. Este dato también es corroborado con las relaciones  $\text{RCOO(H)/Me}$  obtenidas a partir de los datos proporcionados por el análisis elemental.

La diferencia entre el valor de la frecuencia de absorción de la vibración simétrica y el de la antisimétrica del grupo carboxilato, como ya se vio en el Capítulo 5, puede ser utilizada como un criterio para determinar el tipo de unión existente entre el metal y la cadena polimérica. En el caso de la sal de sodio estas bandas aparecen a  $1560$  y  $1390\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta(\nu_{\text{asim}} - \nu_{\text{sim}}) = 170\text{ cm}^{-1}$ ), respectivamente. De acuerdo con el criterio de Deacon y Phillips [132], en el compuesto FePA el grupo carboxilato se encuentra formando uniones unidentadas con el metal ya que este compuesto exhibe un valor de  $\Delta = 205\text{ cm}^{-1}$ . Los valores de  $\Delta$  presentados por las sales de níquel(II) y cobalto(II) ( $140$  y  $150\text{ cm}^{-1}$  respectivamente), indicarían que el grupo carboxilato se encuentra formando puente entre dos centros metálicos. Finalmente, es posible adjudicar los dos tipos de coordinación al derivado de cobre(II), ya que este compuesto muestra dos frecuencias diferentes de estiramiento, que determinan dos valores distintos de  $\Delta$  ( $160$  y  $220\text{ cm}^{-1}$ ).

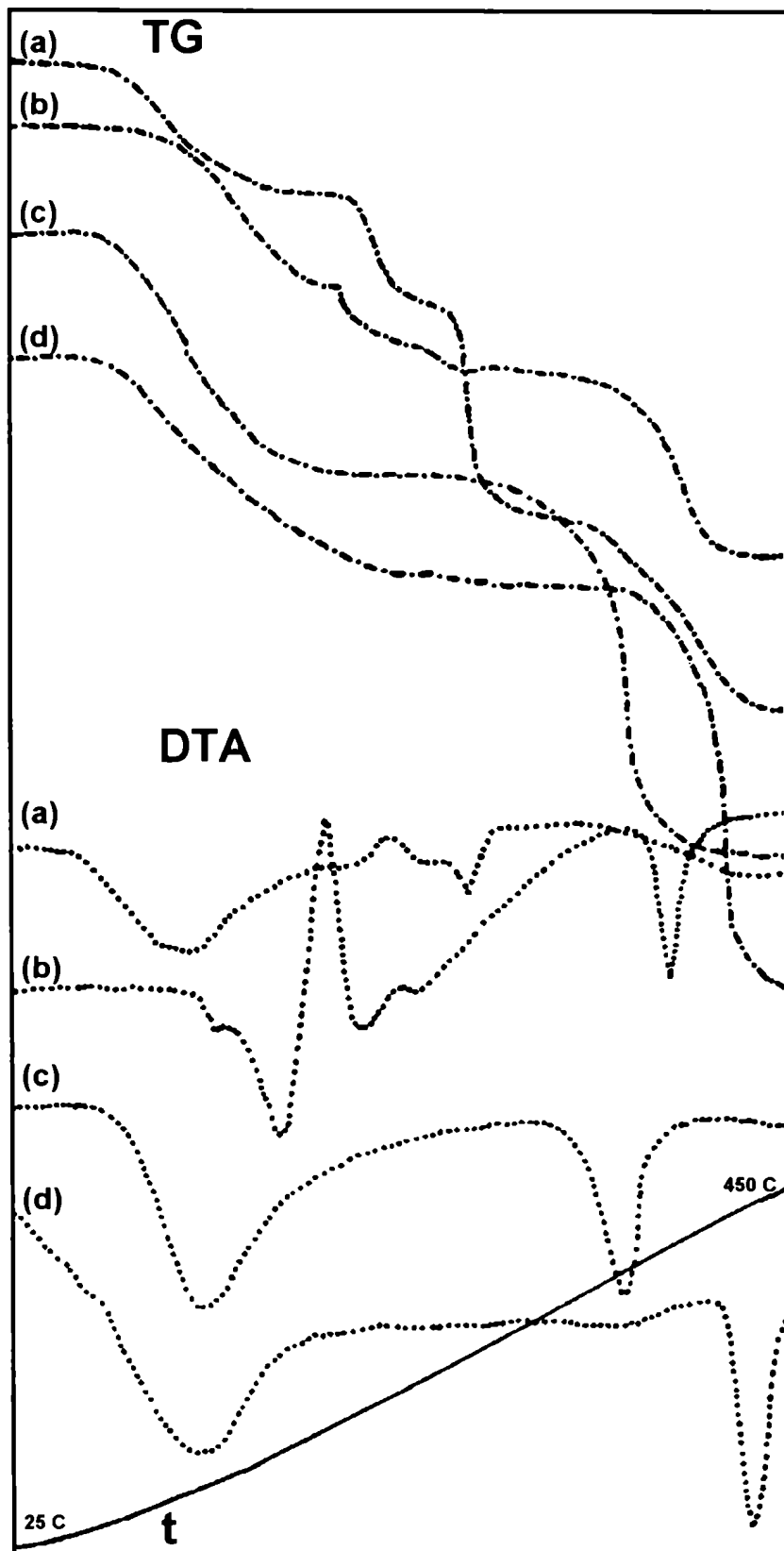
## **7.5 COMPORTAMIENTO TERMOGRAVIMETRICO Y TERMICO DIFERENCIAL**

Las FIGURAS 7.2 y 7.3 muestran las curvas termoanalíticas obtenidas para los poli(acrilatos y poli(meta)acrilatos de cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y hierro(III). En la TABLA 7.3 se presentan las temperaturas de los picos de DTA para los diferentes derivados metálicos.



**FIGURA 7.2** Curvas de TG y DTA para los diferentes poliacrilatos: (a), cobre(II); (b), hierro(III);  
(c), níquel(II) y (d), cobalto(II)





**FIGURA 7.3** Curvas de TG y DTA para los diferentes poli(meta)acrilatos metálicos: (a), cobre(II);  
 (b), hierro(III), (c), níquel(II) y (d), cobalto(II)

**TABLA 7.3**

TEMPERATURAS (°C) DE LOS PICOS DE LAS CURVAS DE DTA PARA  
LAS SALES METALICAS POLIACRILICAS Y POLI(META)ACRILICAS

	Poliacrilatos	Poli(meta)acrilatos
Cobalto(II)	102	96
	454	426
Níquel(II)	110	110
	409	376
Cobre(II)	96	90
	236	200
	330	264
Hierro(III)	115	114
	200	174
	260	250
	414	380

Como puede observarse, el proceso de descomposición térmica de las sales de Cu(II) y Fe(III) es notoriamente diferente del experimentado por las otras sales.

En todos los casos, la primera pérdida de peso en el intervalo de 90-115°C es debida a la pérdida de moléculas de agua.

Las sales de níquel(II) y cobalto(II), luego de la deshidratación, no sufren otros cambios hasta alcanzar los 404 y 459°C respectivamente, temperaturas a las que experimentan una brusca pérdida de peso. En el caso de los derivados de hierro(III), en cambio, aparece una segunda pérdida de peso a los 200°C para el poliacrilato y a 174°C para el poli(meta)acrilato, para luego degradarse en un proceso complejo que se extiende hasta los 400°C. A esta temperatura, el sólido residual sufre una marcada pérdida de masa. La sal de cobre(II), por otro lado,

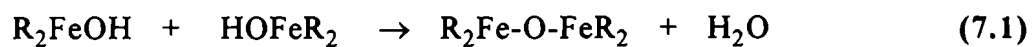
muestra ser más estable que la de hierro(III) al comenzar el proceso de degradación térmica recién a los 236°C pero para terminarlo en una caída de peso repentina, a la temperatura más baja de la serie (330°C).

Los termogramas de los derivados poli(meta)acrílicos presentan las mismas características y la misma secuencia de temperaturas que los termogramas de los poliacrilatos pero las reacciones de degradación se verifican todas a temperaturas menores.

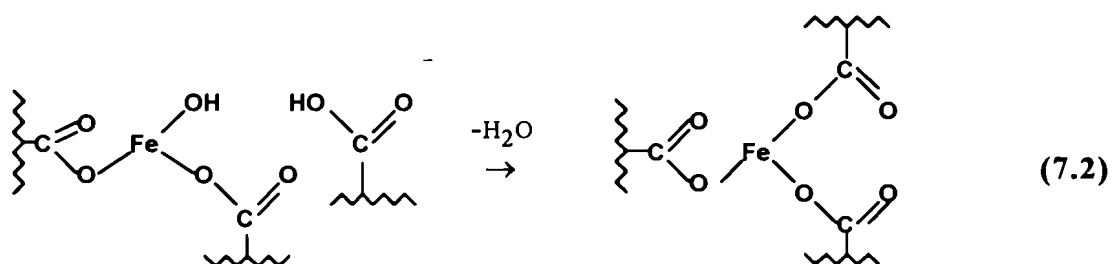
## 7.6 ANALISIS DE LOS DIFERENTES COMPORTAMIENTOS TERMICOS

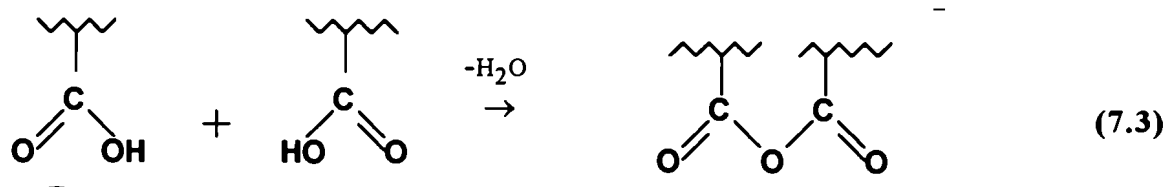
### 7.6.1 Derivados de hierro(III)

La mayor inestabilidad térmica de la sales de hierro(III) puede ser adjudicable, como ya ha sido analizado durante el estudio de la termólisis de los nicotinas e isonicotinas básicos de hierro(III), a la pérdida de agua entre grupos -OH vecinos. Este tipo de deshidratación provoca la formación de oxo-uniones de acuerdo a la siguiente ecuación:



Además, la presencia de grupos ácidos libres, posibilita las reacciones (7.2) y (7.3):





La reacción (7.2) involucra la formación de una nueva unión RCOO-Fe, mientras que la reacción (7.3) determina la aparición de grupos anhídrido.

La FIGURA 7.4 muestra el espectro infrarrojo obtenido para el derivado FePA calentado a 162 y a 194°C.

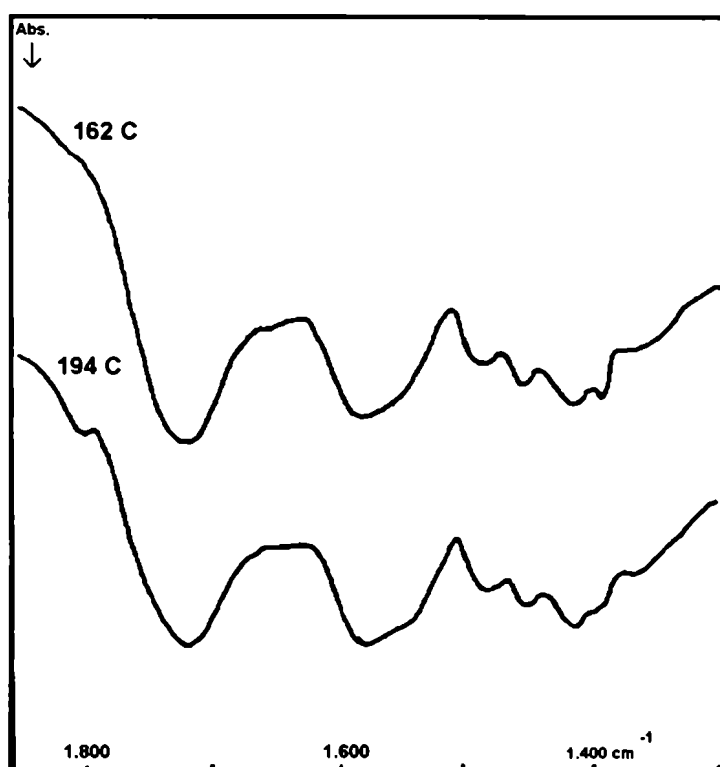


FIGURA 7.4 Espectro de absorción IR del compuesto FePA (162 y 194°C)

La primer curva muestra la presencia de bandas características del grupo carboxilato y un hombro débil a  $1800 \text{ cm}^{-1}$ , esta última banda aumenta notablemente de intensidad en el espectro obtenido a mayor temperatura. Este comportamiento es atribuible a la formación del grupo anhídrido que inequívocamente absorbe a  $1800 \text{ cm}^{-1}$ . Desafortunadamente, la formación de

oxo-uniones no puede ser explorada por esta técnica.

El tercer paso de la termólisis de las sales de Fe(III) aparece a los 414 y 380°C para los derivados poliacrílicos y poli(meta)acrílicos respectivamente. Este paso corresponde a la degradación del grupo orgánico y un análisis por espectroscopía infrarroja de los gases liberados a 390°C indica la formación de CO<sub>2</sub>, pequeñas cantidades de CO, vapor de H<sub>2</sub>O y restos orgánicos no identificados. Finalmente, el difractograma del residuo sólido obtenido a 600°C presenta las líneas mostradas en la TABLA 7.4.

**TABLA 7.4**

**DATOS DE DIFRACCION DEL RESIDUO DE FePA (600°C)**

Arco(mm)	2θ(°)	d(Å)	Intensidad
60,6	30,3	2,9497	mediana
71,2	35,6	2,5220	muy fuerte
86,6	43,3	2,0895	débil
89,6	44,8	2,023	mediana
107,4	53,7	1,707	mediana
114,6	57,3	1,608	débil-débil
126,2	63,1	1,475	débil-débil
130,2	65,1	1,433	déb-déb-déb
137,4	82,6	1,168	mediana

La posición e intensidad relativa de las líneas indica que el sólido está compuesto por maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [179] y  $\alpha$ -Fe [160]. La detección de estos compuestos indica un proceso de reducción producido por el C elemental previamente formado, sobre el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 7.6.2 Derivados de cobre(II)

Los derivados poliméricos de las sales de Cu(II) muestran una

deshidratación endotérmica a 90°C (CuPA) y a 96°C (CuPMA). Esta deshidratación es seguida por una zona de estabilidad térmica que se extiende hasta los 236 y 200°C en ambas sales. El espectro infrarrojo del sólido obtenido luego de la deshidratación es mostrado en la FIGURA 7.5.

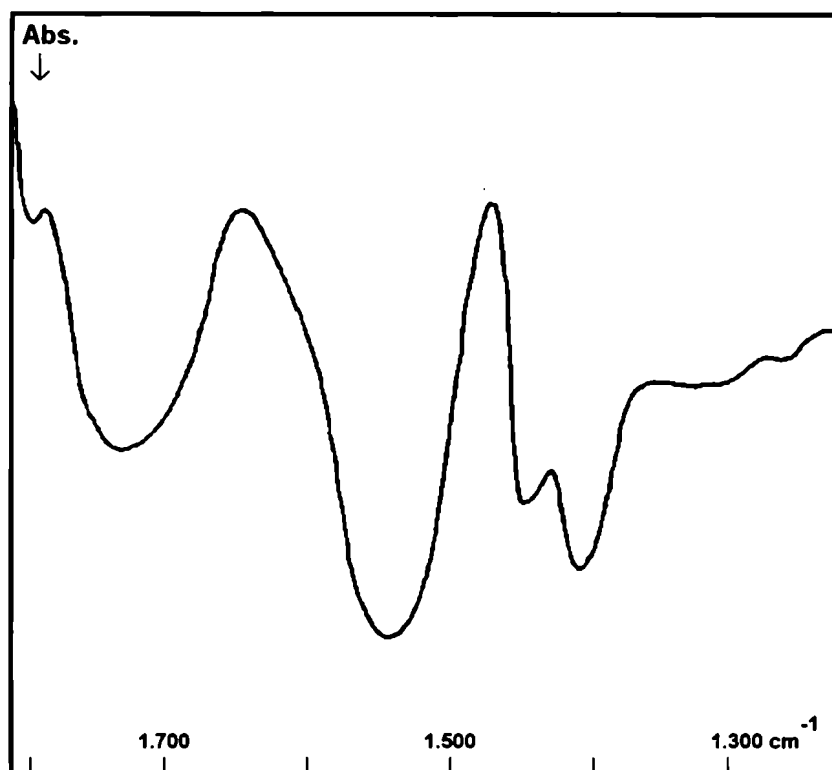


FIGURA 7.5 Espectro de absorción IR del compuesto CuPA (232°C)

Como puede observarse se encuentran bandas a 1800 y a 1700 $\text{cm}^{-1}$  atribuibles a la formación de grupos anhídrido y a los grupos ácidos remanentes. En la zona de absorción del grupo carboxilato desaparece el desdoblamiento de la absorción antisimétrica del grupo C=O dando lugar a la aparición de una única banda a 1550 $\text{cm}^{-1}$ , encontrándose el estiramiento simétrico a 1410 $\text{cm}^{-1}$ . Las nuevas frecuencias de estos modos ( $\Delta(\nu_{\text{asim}} - \nu_{\text{sim}}) = 130 \text{ cm}^{-1}$ ) indican un cambio en el entorno coordinativo del átomo de cobre(II) en el cual, los grupos carboxilato del polianión podrían actuar como ligantes bidentados.

La TABLA 7.5 muestra las líneas de difracción de rayos X del residuo sólido de la segunda pérdida de peso del compuesto CuPA

(aproximadamente 240°C).

**TABLA 7.5**  
DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL RESIDUO DEL  
COMPUESTO CuPA (240°C)

Arco(mm)	2 $\theta$ (°)	d(Å)	Intensidad
71,6	35,8	2,508	débil
75,6	37,8	2,379	débil
86,8	43,4	2,085	muy fuerte
101,0	50,5	1,807	mediana (+)
148,6	74,3	1,276	mediana
158,2	90,1	1,089	fuerte
212,0	95,5	1,0414	débil

Estos valores indican la formación de Cu metálico [140], el cual se obtuvo, como es observable, a temperaturas relativamente bajas. *A posteriori*, el sólido vuelve a perder peso pero no se observan cambios en las características metálicas del sólido residual. Esto indica que la degradación observada se debe exclusivamente a la termólisis de los residuos orgánicos no volátiles formados durante el segundo paso.

### 7.6.3 Derivados de cobalto(II) y níquel(II)

La estabilidad térmica de las sales de cobalto(II) es la más marcada de la serie, seguida por la de los derivados de níquel(II). Ambas sales descomponen en un paso simple en el intervalo de temperaturas 400-450°C para los derivados poliacrílicos y 370-426°C para las sales poli(meta)acrílicas.

El análisis por espectroscopía de absorción infrarroja de los gases liberados, durante este paso de termólisis, indica la formación de vapor de agua, CO<sub>2</sub>,

CO y restos orgánicos no identificados. Los residuos finales a aproximadamente 460°C muestran líneas de difracción correspondientes a los siguientes espaciados,  $d(\text{Å})$ : 2,036, 1,759, 1,061 y 1,244 y 2,048, 1,772 y 1,074 que indican la presencia de níquel [180] y cobalto [181] metálicos. Estos sólidos se originan por la reducción de los óxidos formados en el paso anterior por el carbono elemental.

Como puede observarse, la formación del metal ocurre a temperaturas más bajas que en el caso de los polianiones de hierro(III) (600°C).

## 7.7 CONCLUSIONES

★ Las temperaturas de descomposición de los poliacrilatos y poli(meta)acrilatos estudiados siguen la secuencia:

---

hierro(III) (modo I) < cobre(II) < hierro(III) (modo II) < níquel(II) < cobalto(III)

---

Esta secuencia es inversa a la de la estabilidad de los quelatos metálicos:

cobalto(II) < níquel(II) < cobre(II) < hierro(III)

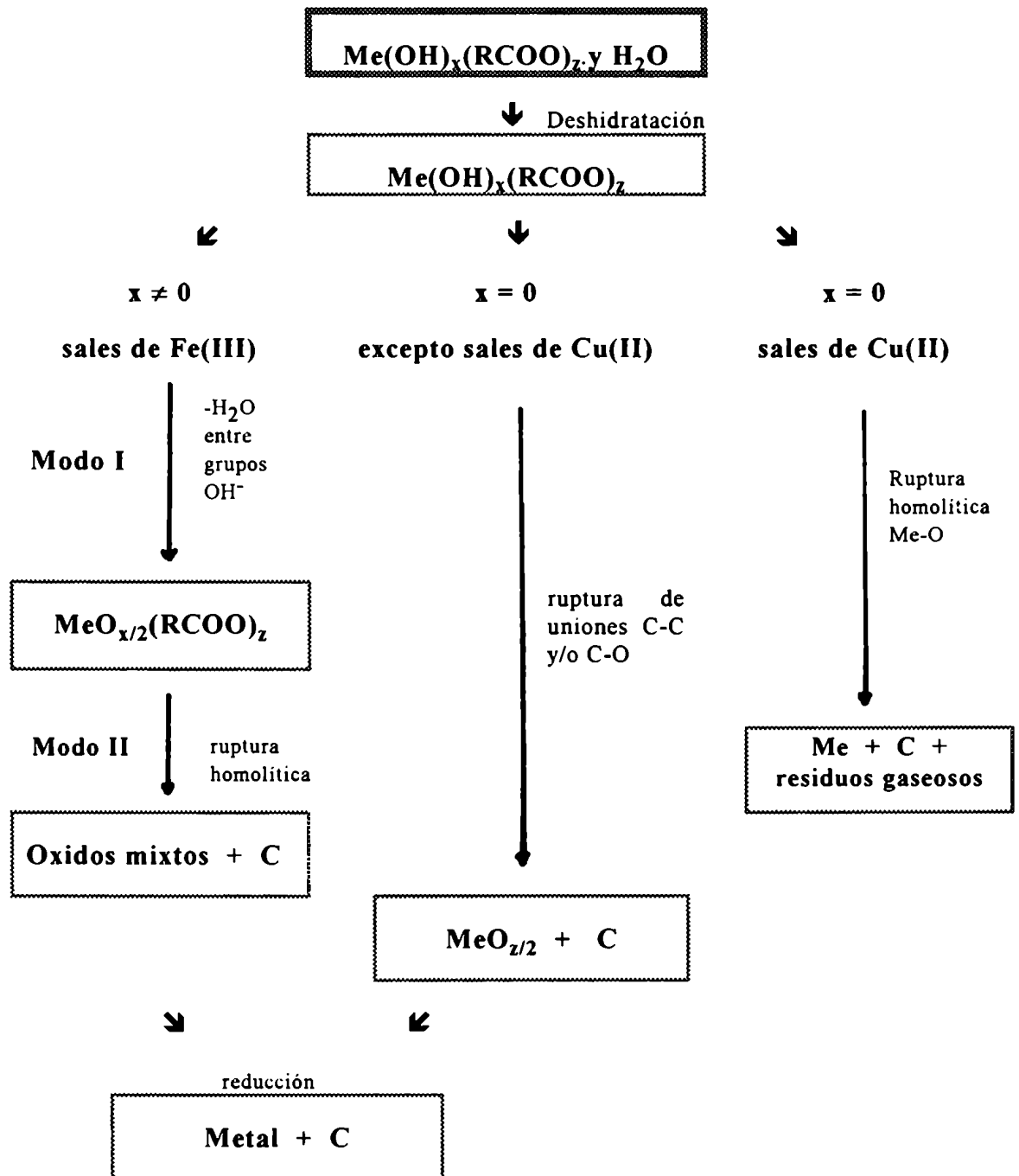
El comportamiento observado es totalmente consistente con el presentado por los carboxilatos simples y el orden de las temperaturas de descomposición es determinado por las características redox del catión metálico.

En los casos de las sales de hierro(III) y Cu(II), la ruptura homolítica de la unión M-O es relativamente fácil, lo que implica que puede ocurrir a temperaturas menores. En el caso de las sales de cobalto(II) y níquel(II) es probable que la ruptura de la unión RCO-OM sea más fácil que la de la unión RCOO-M (ver ESQUEMA 7.1).

En conclusión, el esquema general de descomposición de carboxilatos



metálicos propuesto en el capítulo anterior abarca el comportamiento de los acrilatos y (meta)acrilatos poliméricos.



ESQUEMA 7.1 Mecanismo de descomposición térmica de carboxilatos y poliacrilatos metálicos

(solamente se indican los productos sólidos, las temperaturas aumentan hacia abajo).

## ***DIPICOLINATOS Y BIS(HIDROGENO O-FTALATO) DE COBRE(II)***

### **8.1 DIPICOLINATOS DE COBRE(II)**

Los variedad de dipicolinatos de cobre(II) obtenidos al formar los compuestos  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de simetría monoclinica (I) y triclinica (II) en los cuales el ligante es el anión dipicolinato y los compuestos  $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (III) y  $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (IV), en donde los ligantes son el anión dipicolinato y el ácido dipicolínico permiten explorar comparativamente los siguientes aspectos de sus mecanismos de descomposición térmica determinando:

- ★ si la etapa previa de deshidratación en los derivados I y II elimina la influencia de los factores estructurales sobre la descomposición ulterior,
- ★ si los mecanismos de descomposición de estos sólidos son similares

- a los demostrados por el nicotinato e isonicotinato de cobre(II),
- ★ si durante el curso de la descomposición la liberación del ligante neutro difiere de la del ligante aniónico y de la del ligante puro, y finalmente
  - ★ si la descomposición del derivado obtenido como monohidrato (IV) es similar a la del derivado III.

Con el objeto de esclarecer estos interrogantes se analizarán a continuación los comportamientos térmicos de los dipicolinatos sintetizados.

### *8.1.1 Comportamiento termogravimétrico*

Las FIGURAS 3.3 y 3.4 muestran los termogramas de los compuestos  $\text{Cu}(\text{dipic}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (variedad monoclínica y triclínica). En el compuesto monoclínico la deshidratación se produce a los  $190^\circ\text{C}$  mientras que en el triclínico se verifica a  $169^\circ\text{C}$ . Luego de este paso, ambos termogramas son idénticos presentando una descomposición endotérmica en un solo paso a  $280^\circ\text{C}$ . En ambos casos, el análisis del residuo a  $450^\circ\text{C}$  indica la presencia de cobre metálico (caracterizado por rayos X) conjuntamente con un residuo de alto contenido carbonoso en el que la proporción Cu:C es de 1:5.

Las FIGURAS 3.5 y 3.6 muestran los termogramas de los compuestos  $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (III) y  $\text{Cu}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{dipic}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (IV). En el compuesto III, luego de la deshidratación, la masa del sólido se mantiene estable hasta que comienza a perder peso a los  $245^\circ\text{C}$ . A aproximadamente  $260^\circ\text{C}$  la muestra pierde peso bruscamente en un proceso caracterizado por dos picos endotérmicos ( $270$  y  $280^\circ\text{C}$ ) atribuibles a la descomposición del ligante neutro y a la del ligante aniónico respectivamente.

En el caso del compuesto IV, la masa del sólido se mantiene constante hasta los  $190^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual empieza a perder peso lentamente

presentando un máximo en la curva de DTA a los 230°C. El proceso total es acompañado por tres picos endotérmicos (a 230, 270 y 280°C) indistinguibles en la curva de TG. La temperatura del primer pico de DTA (230°C) coincide con la detectada durante la observación microscópica para la pérdida de cristalinidad y este pico podría ser adjudicado a la liberación superficial de moléculas de H<sub>2</sub>O y a la formación consecuente de un compuesto anhidro estable sobre la cara de los cristales. El proceso total puede ser interpretado si se supone que en el interior del cristal las moléculas de agua no encuentran canales de fácil liberación y disuelven al sólido anhidro. Al llegar a la temperatura de descomposición del ligante libre (ver termograma del ácido dipicolínico), se observa el segundo pico de DTA (270°C) con liberación de productos gaseosos que son retenidos por la capa del sólido anhidro superficial (ver ILUSTRACION 3.5). A los 280°C se produce la descomposición del anión dipicolinato; si bien este paso se produce en un medio fundido, la temperatura del proceso es idéntica a la observada para el resto de los dipicolinatos y sugiere que este paso es desatado por la transferencia del electrón desde el anión al átomo metálico.

La pérdida de peso en ambos compuestos a 450°C es 65% e indica un residuo con proporción Cu:C de 1:6.

Con el objeto de comparar el comportamiento de termólisis del ácido libre con el de los derivados 1:2 se obtuvo el termograma del ácido dipicolínico, el cual puede observarse en la FIGURA 8.1. Como puede deducirse de la curva de TG, el ácido puro se descompone a 252°C en un proceso endotérmico, dejando un pequeño residuo de 0,01% y liberando CO<sub>2</sub> y piridina (reconocidos por espectroscopía infrarroja).

De lo observado puede llegarse a las siguientes conclusiones:

- ★ La descomposición de los residuos de deshidratación de los compuestos Cu(dipic).2H<sub>2</sub>O variedades monoclinica y triclinica parece ser idéntica en ambos casos y tiene lugar a una temperatura mayor que la de descomposición del ácido puro (252°C) indicando que el

metal no cataliza la descomposición como ocurre en el caso de los polianiones estudiados sino que, por el contrario, la retarda por la imposibilidad de sublimación del ácido puro.

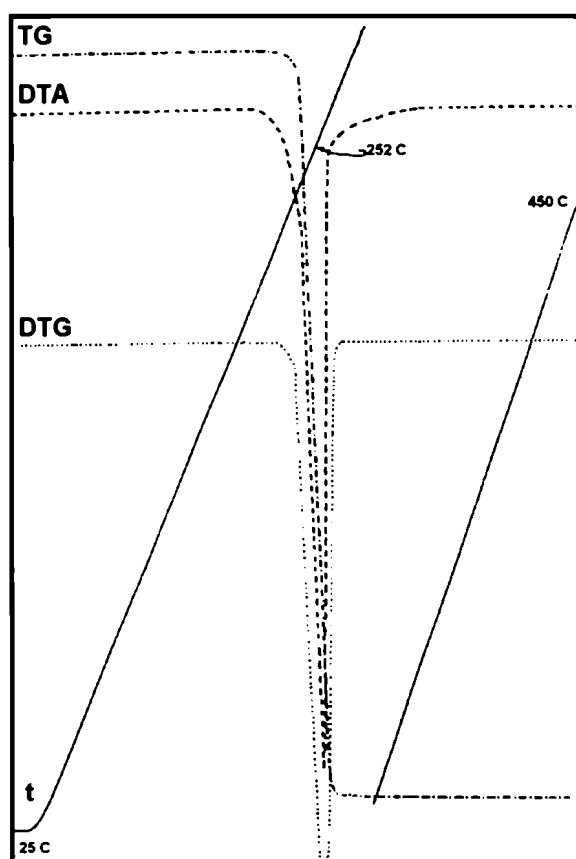


FIGURA 8.1 Termograma del compuesto  $H_2dipic$

- ★ Los productos obtenidos indican una ruptura homolítica de la unión  $-O-Cu$  para dar cobre metálico y radicales. Como en el caso del nicotinato e isonicotinato de cobre(II), estos radicales se reordenan para dar productos gaseosos. Este proceso se verifica a  $280^{\circ}C$ ,
- ★ La termólisis del ligante neutro sólo es distinguible de la del anión dipicolinato a través de la curva de DTA. Las inflexiones en la curva de TG se solapan y no pueden separarse.

- ★ La descomposición del ligante H<sub>2</sub>dipic no se produce en forma similar a la del ácido puro, sino que interviene en la reducción del Cu(II) dejando un resto carbonoso.
- ★ En la descomposición del derivado monohidratado (IV) la reacción se produce en un medio fluido y es desatada por la fusión de la muestra en marcado contraste con el comportamiento seguido por el derivado III.

## 8.2 BIS(HIDROGENO *O*-FTALATO)DE COBRE(II)

El estudio de la estabilidad térmica del bis(hidrógeno *o*-ftalato) de cobre(II) con el ligante en forma de monoanión, es interesante debido a que permite comparar su comportamiento con el de los derivados dipicolínicos de composición 1:2 que tienen un ligante como dianión y otro en forma neutra.

### 8.2.1 Antecedentes

No se encuentran antecedentes sobre la termólisis en atmósfera inerte del compuesto bis(hidrógeno *o*-ftalato) de cobre(II) aunque han sido estudiadas las termólisis en aire de los compuestos que integran la serie *orto*-, *meta*- y *para*-ftalato de cobre(II) [182]. El orden de estabilidad térmica encontrado es:



También han sido estudiados los complejos de Cu(II) con ligantes mixtos (ftalato y 1,10-fenantrolina) [183] y los *o*-ftalatos de cobalto(II) [184] y níquel [185].

### 8.2.2 Comportamiento termogravimétrico

En las FIGURAS 4.1 y 8.2 pueden verse las curvas de pérdida de peso (TG), las derivadas de dichas curvas (DTG) y las trazas de DTA de los sólidos  $\text{Cu}(o\text{-Hftal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}(o\text{-ftal}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , .

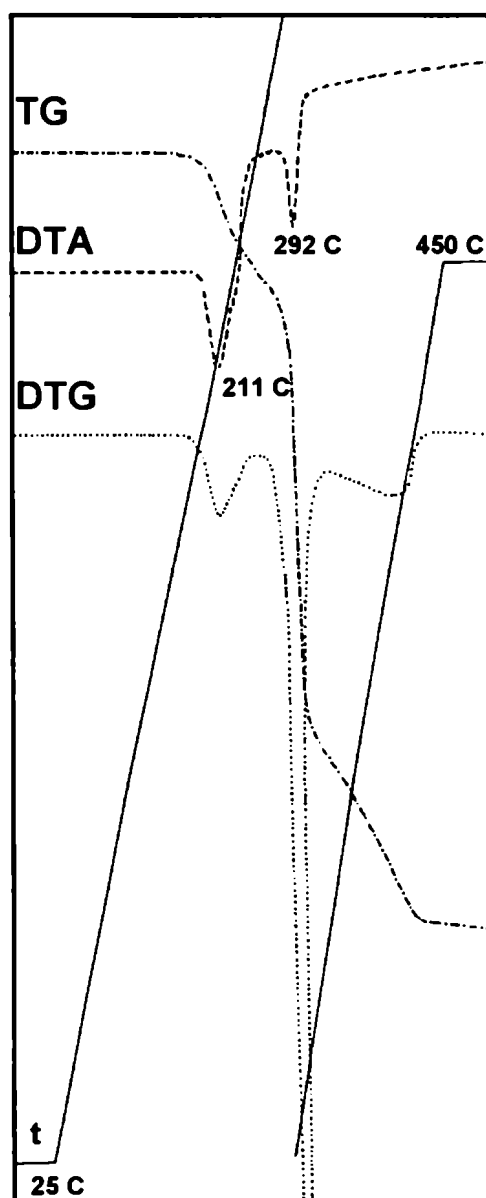


FIGURA 8.2 Termograma del compuesto  $\text{Cu}(o\text{-ftal}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

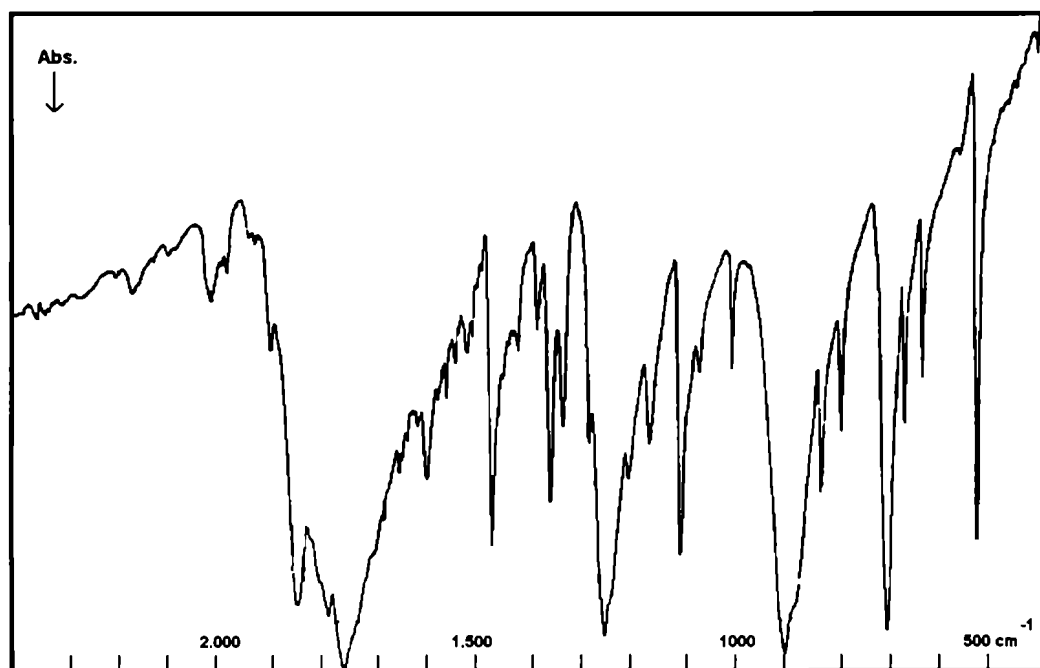
En el caso del compuesto 2:1 la primera pérdida endotérmica de peso a

130°C corresponde a la pérdida de dos moléculas de H<sub>2</sub>O. Siguen a continuación dos pérdidas endotérmicas, la primera aparece a los 206°C y la última a aproximadamente 320°C.

En el caso del derivado 1:1 sólo aparece la pérdida de una molécula de agua y una descomposición endotérmica a 292°C que es cercana a la última transición del compuesto 2:1.

Los difractogramas de los residuos de ambas termólisis muestran, como en el caso de los carboxilatos anteriormente estudiados, la formación de cobre metálico.

Con el objeto de estudiar los productos de termólisis del sólido Cu(*o*-Hftal)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O se realizaron calentamientos en atmósfera de nitrógeno en un horno tubular, a la salida del cual se condensaban los productos formados. De esta forma, después de la deshidratación y del pico de 206°C, se condensó un sólido blanco cuyo espectro infrarrojo se muestra en la FIGURA 8.3.



**FIGURA 8.3** Espectro de absorción IR del sólido sublimado en la termólisis del compuesto Cu(*o*-Hftal)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (206°C)



El espectro infrarrojo del sólido residual junto con el del compuesto 2:1 se muestran en la FIGURA 8.4.

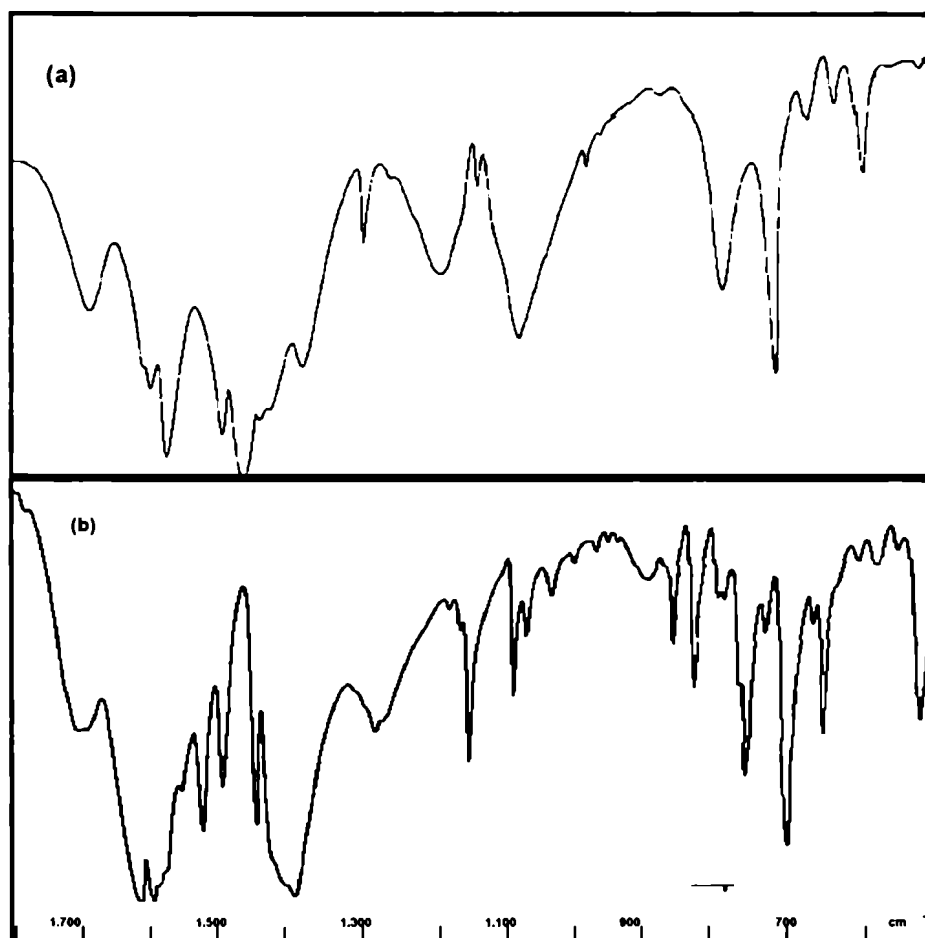


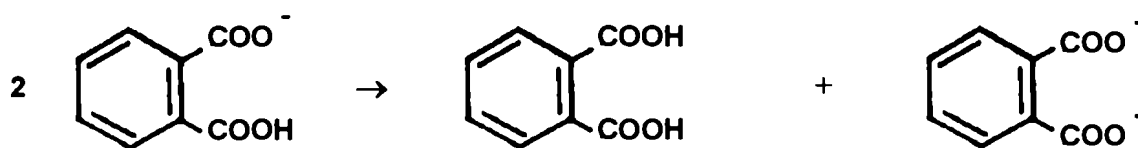
FIGURA 8.4 Espectros de absorción IR: (a)  $\text{Cu}(o\text{-Hftal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; (b) residuo de la termólisis del mismo compuesto ( $206^\circ\text{C}$ )

El espectro IR del producto sublimado muestra bandas fuertes a 1849, 1763, 1257, 904 y  $713\text{cm}^{-1}$  que son características del anhídrido ftálico [186], mientras que el sólido residual muestra la reducción de la banda de  $1686\text{cm}^{-1}$  perteneciente al estiramiento del grupo  $\text{C}=\text{O}$  del grupo carboxilato protonado mientras que se acentúan las bandas correspondientes a los estiramientos simétricos y antisimétricos de los grupos carboxilato ( $1614, 1597$  y  $1398\text{cm}^{-1}$ ).

### 8.2.3 Relación entre estructura cristalina y comportamiento de termólisis

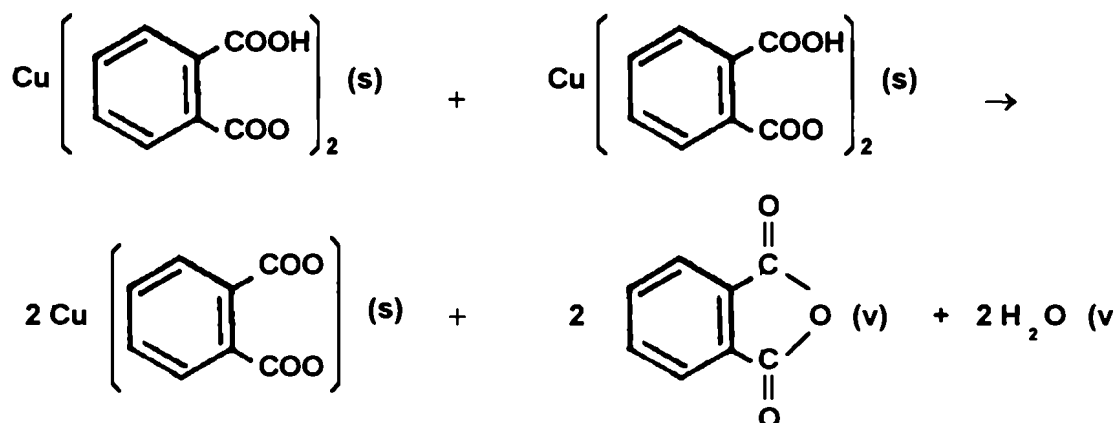
La determinación de la estructura hecha en este trabajo permitió localizar la posición del átomo de hidrógeno que se encuentra neutralizando uno de los grupos carboxilato de la molécula e interpretar el mecanismo de descomposición del compuesto en base a ese dato. Con el objeto de poder visualizar los fenómenos que tienen lugar en esta descomposición se revisarán a continuación las características del empaquetamiento del producto de partida.

Como se vio con anterioridad, debido a las propiedades de simetría del grupo al cual pertenece, los anillos bencénicos del compuesto bis(hidrógeno *o*-ftalato) de cobre(II) se superponen en el sólido en forma alternada (ver FIGURA 4.3) de tal manera que el grupo  $-\text{CO}_2\text{H}$  de un anión se sitúa siempre sobre un grupo  $-\text{CO}_2^-$  del anillo aromático situado por debajo. Esta ubicación de los grupos carboxilato permite la transferencia de un protón de un grupo carboxilato hidrogenado a uno sin hidrógeno:



El producto de la transferencia del protón es ahora una molécula de ácido *o*-ftálico y un dianión ftalato.

El ácido formado se deshidrata con facilidad y como la transferencia del protón se realiza a una temperatura semejante al punto de fusión del ácido (206°C) en la cual éste es inestable, pierde agua con facilidad formando el anhídrido *o*-ftálico. En consecuencia, la primer reacción de descomposición observada en el termograma corresponde a:



En este proceso se forma el *o*-ftalato de cobre(II) que es estable a la temperatura alcanzada en la experiencia. Finalmente, alrededor de 320°C, este compuesto se descompone *via* un mecanismo de ruptura homolítica de la unión RCOO...Cu produciendo el metal.

### 8.3 CONCLUSIONES

El mecanismo que conduce a la liberación, en este caso del anhídrido del ácido orgánico está en marcado contraste con el observado para los derivados 2:1 de los dipicolinatos de cobre(II). En éstos no se observa la liberación del ácido dipicolínico sino que se produce la descomposición del mismo, debido a varios factores.

- ★ Los dipicolinatos de cobre(II) 2:1 tienen **estructuras moleculares diferentes** a la del bis(hidrógeno *o*-ftalato)Cu(II) debido a las **distintos tipos de los quelatos formados**. En el caso de los dipicolinatos tanto el ácido como el anión forman quelatos tridentados con el Cu(II) siendo más débil la unión en el primer caso que en el segundo, o sea que entre los dos saturan las seis posiciones de coordinación del ión central. En el caso de las variantes del hidrógeno-ftalato de cobre(II), la coordinación se produce con los grupos carboxilato de dos monoaniones en tanto

que los reatantes grupos ácidos no intervienen en élla, es decir que el complejo se forma, en este último caso con dos monoaniones hidrógeno-ftalato equivalentes.

- ★ Ambos ácidos tienen **volatilidades distintas**. El punto de fusión del ácido ftálico es 206°C; esta temperatura es bastante menor a la encontrada en la descomposición del ftalato de cobre(II) (320°C). En cambio, el ácido dipicolínico funde a 252°C y esta temperatura se encuentra muy cerca a la descomposición del anión dipicolinato (280°C).
- ★ La **forma de descomposición** del ácido *o*-ftálico es diferente a la de los derivados orto-carboxilados de la piridina. El primero, debido a la posición vecina de los grupos carboxílicos, se deshidrata con facilidad formando un anhídrido interno, lo que favorece la transferencia de un átomo de hidrógeno de un anión Hftalato a otro. Se produce así el primer paso de la termólisis dando lugar al residuo sólido formado por  $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ . Este sólido es estable a la temperatura que se produce la formación del anhídrido (206°C). En el caso de los dipicolinatos se requieren temperaturas mayores para descarboxilar y volatilizar el ácido; en estas condiciones se termoliza el complejo metálico con formación de cobre metálico y de radicales que dan los productos gaseosos observados. El *o*-ftalato de cobre (II) durante la primera descomposición a 200°C también se comporta de esta manera.

La descomposición térmica del bis(hidrógeno *o*-ftalato) de cobre(II) ilustra otro camino a la descomposición de carboxilatos metálicos incorporando la transferencia de un protón entre aniones orgánicos como el paso determinante que inicia la descomposición.

# ***BIBLIOGRAFIA***

1. P.W.M. Jacobs, *Mater Sci. Res.*, 4(1969)37.
2. W.E. Brown, D. Dollimore y A.K. Galwey en C.H. Bamford y C.F.H. Tipper (Ed.) *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol.22, Reactions in the Solid State, 1980, Cap. 1.
3. V.V. Boldyrev, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969)1054.
4. V.V. Boldyrev, *Reactivity of Solids*, 8(1990)231.
5. A.K. Galwey, *Reactivity of Solids*, 8(1990)221.
6. J.H. Flynn, M. Braun, E. Segal y J. Sestak, *Thermochim. Acta*, 148(1989)45.
7. J.M. Criado, M. González, A. Ortega y C. Real, *J. Therm. Anal.*, 29 (1984)243.
8. A. Wischin, *Proc. R. Soc. London, Ser.A*, 172(1938)314.
9. N.F.H. Bright y W.E. Garner, *J.Chem. Soc.*, (1934)1872.
10. J.A. Cooper y W.E. Garner, *Trans. Faraday Soc.*, 32(1936)1739.
11. A.R. Allnatt y P.W.M. Jacobs, *Can. J. Chem.*, 46(1968)111.
12. R.M. Rojas y M.L. de Paz, *Thermochim. Acta*, 85(1985)95.
13. W.E. Brown, D. Dollimore y A.K. Galwey en C.H. Bamford y C.F.H. Tipper (Ed.) *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol.22, Reactions in the Solid State, 1980, Cap. 3.
14. W.E. Garner y H.Y.R. Hailes, *Proc. R. Soc. London, Ser.A*, 139(1933).
15. H. Tanaka, N. Koga y J. Sestak, *Thermochim. Acta*, 203(1992)203; N. Koga y H. Tanaka, *J. Thermal Anal.*, 3(1993)1173 y *Thermochim. Acta*, 224(1993)141.

16. A.K. Galwey, N. Koga y H. Tanaka, *J. Chem. Faraday Trans.*, 86(3) (1990)531.
17. M.E. Brown, A.K. Galwey y A.L. Wan Po, *Thermochim. Acta*, 203 (1992)221 y *Thermochim. Acta*, 220(1993)131.
18. R.C. Eckhardt y T.B. Flanagan, *Trans. Faraday Soc.*, 60(1964)1289.
19. P.M. Fichte y T.B. Flanagan, *Trans. Faraday Soc.*, 67(1971)1467.
20. H. Tanaka y N. Koga, *Thermochim. Acta*, 173(1990)53.
21. N. Koga y H. Tanaka, *Solid State Ionics*, 44(1990)1.
22. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 7(1939)1103; 8(1941)212; 9(1941)177.
23. B.V. Erofe'ev, *C.R. Dokl. Acad. Sci. URSS*, 52(1946)511.
24. A.K. Galwey y M.A. Mohamed, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 81 (1985)2503.
25. A.K. Galwey, S.A.A. Fakiha y K.M. Abd El-Salaam, *Thermochim. Acta*, 206(1992)297.
26. M.C. Ball y A.N. Strachan, *International Symposium on Reactivity of Solids*, (1985).
27. E.G. Prout y F.C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.*, 40(1944)488.
28. A. Galwey, L. Poppl y S. Rajam, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.I*, 79(1983) 2143.
29. S.F. Hulbert, *J. Ceram. Soc.*, 6(1969)11.
30. W. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 163(1927)1.
31. A.M. Ginstling and B.I. Brounshtein, *Zh. Prikl. Klim.*, 23(1950)1327.
32. H. Tanaka y N. Koga, *J. Phys. Chem.*, 92(1988)7023.
33. N. Koga y H. Tanaka, *J. Phys. Chem.*, 93(1984)7793.
34. M.A. Bianchet, G. Rigotti y M.A. Blesa, *Solid State Ionics*, 42(1990)21.
35. M. Polanyi y E. Wigner, *Z. Phys. Chem. Abt. A*, 139(1928)439.
36. B. Topley y M.L. Smith, *J. Chem. Soc.*, (1935)321.
37. T.A. Clarke y J.M. Thomas, *J. Chem. Soc.A*, (1969)2227,2230..
38. M. Bianchet, E.M. Macchi, G. Rigotti y M.A. Blesa, *Reactivity of Solids*,

- 4(1988)349.
39. J.M. Thomas y G.D. Renshaw, *J. Chem. Soc.A*, (1969)2749.
  40. M.C. Ball, C.M. Snelling y A.N. Strachan, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 81(1985)1761.
  41. N.F.H. Brighy y W.E. Garner, *Can. J. Chem.*, 53(1975)2646.
  42. W.E. Garner y W.R. Southon, *J. Chem. Soc.*, (1935)1705.
  43. M.C. Ball y L.S. Norwood, *J. Chem. Soc. A*, (1969)1633; (1970)1476.
  44. M.C. Ball y R.G. Urie, *J. Chem. Soc. A*, (1970)528.
  45. J.C. Mutin, G. Watelle-Marion, Y. Dusnusoy y J. Protas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972)4498.
  46. J.J. Beaudoin y R.F. Feldman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 79(1983)2071.
  47. M.L.Franklin y T.B. Flanagan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972)192.
  48. L. Dei, G.G.T. Guarini y S. Piccini, *Proc. 10th Int. Symp. React. of Solids*, Plenum Press, (1985) New York, pág.691.
  49. A.K. Galwey, R. Spinicci y G.G. Guarini, *Proc. R. Soc. London A*, 378(1981)477.
  50. G.G. Guarini y L. Dei, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 79(1983)1599.
  51. N.J. Carr y A.K. Galwey, *Proc. R. Soc. Londor A*, 404(1986)101.
  52. G. Ferraris y M. Francini-Angela, *Acta Crystallog. Sect.B*, 28(1972) 3572.
  53. G. Micera, P. Piu, L. Strinna Erre y F. Cariati, *Thermochim. Acta*, 84 (1985)175.
  54. T.J. Taylor, D. Dollimore y G.A. Gamlen, *Thermochim. Acta*, 103(1986)333.
  55. J. Ribas, A. Escuer, M. Serra y R. Vicente, *Thermochim. Acta*, 102(1986) 125.
  56. H.L. Saha y S. Mitra, *Thermochim. Acta*, 109(1987)331.
  57. R.M. Rojas, M.L. de Paz y E. Vila, *J. Therm. Anal.*, 30(1985)83.
  58. G. D'Ascenzo, A. Marino, M. Sabbatini y T. Bica, *Thermochim. Acta*, 25 (1978)325.

59. H.A. Jahn y E. Teller, Proc. Roy. Soc.A, 161(1937)220.
60. A.A.G. Tomlinson, B.J. Hathaway, D.E. Billing y P. Nicholls, J. Chem. Soc. A, (1969)65.
61. Y.A. Simonov, A.V. Ablov y T.I. Malinovski, Kristallografiya, 8(1963) 205.
62. M.B. Cingi, C. Guastini, A. Musatti y M. Nardelli, Acta Cryst., B25 (1969) 1833.
63. P. Jose, S. Ooi, Q. Fernando, J. Inorg. Nucl. Chem.,31(1969)1971.
64. J. Faucherre, C. Petitfaux y B. Charlier, Bull. Soc. Chim., 3(1967)1091.
65. R.V. Chastain, Ph. Dissertation, Univ. of Washington, Univ. Microfilms, Ann Arbor, Michigan (1965).
66. C. Sarchet, H. Loiseleur y G. Thomas-David, Bull. Soc. Chim., 9-10(1973) 2657.
67. M. Biagini Cingi, A. Chiesi Villa, C. Guastini y M. Nardelli, Gazz. Chim. Ital., 101(1971)825.
68. M. Biagini Cingi, A. Chiesi Villa, C. Guastini y M. Nardelli, Gazz. Chim. Ital., 102(1972)1027.
69. C. Sarchet y H. Loiseleur, Acta Cryst., B29(1973)1345.
70. C.K. Johnson, (1975), ORTEP, Report ORLN-3794, Oak Ridge Nat. Lab., Tenn., USA
71. C.K. Fair (1990) MolEN; EnRaf-Nonius Structure Determination System (Version 1.0). EnRaf-Nonius, Delft Instrument, The Netherlands
72. G.M. Sheldrick,(1985) SHELXS86. Program for the Solution of Crystal Structure. Univ. Goettingen, Germany.
73. G. M. Sheldrick, (1976), SHELXS76. Program for Crystal Structure Determination, Univ. Cambridge, UK
74. D.T. Cromer y J.B. Mann, Acta Crystallogr., A24(1968)321.
75. D.T. Cromer y D. Liberman, J. Chem. Phys., 53(1970)1891.
76. R.F. Stewart, E.R. Davidson y W.T. Simpson, 42(1965)3175.
77. N.G. Polaskar, D.V. Jahagirdar y D.D. Khanolkar, J. Indian Chem.Soc., 52



- (2)(1975)134.
78. I. Shimizu, R. Tsuchiya y E. Kyuno, *Bull. Chem. Soc. of Japan*, 40 (1967) 1162.
79. M. Biagini Cingi, C. Guastini, A. Musatti y M. Nardelli, *Acta Cryst., B* 25 (1969)1833.
80. M. Biagini Cingi, C. Guastini, A. Musatti, M. Nardelli, A. Dall'Olio, G. Dascola y C. Giori, *Ric. Sci.* 9(1968)837.
81. F. Hanic y J. Michalov, *Acta Cryst.*, 13(1960)299.
82. J.S. Booth, D. Dollimore y G.R. Heal, *Thermochim. Acta*, 39(1980)281.
83. A.K. Galwey, S.A. Kakiha y K.M. Abd El Salaam, *Thermochim. Acta*, 206 (1992)297.
84. L. Tournayan, H. Charcosset, B.R. Wheeler, M.J. Mc.Ginn y A.K. Galwey, *J. Chem. Soc. A*, (1971)868.
85. M.A. Mohamed y A.K. Galwey, *Thermochim. Acta*, 213(1993)269.
86. A.K. Galwey, M.A. Mohamed y M.E. Brown, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 84(1988)57.
87. G.D. Buttress y M.A. Hughes, *J. Chem. Soc. A*, (1968)1272.
88. K. Nagase, *Chem. Lett.*, (1972)205.
89. R.J. Acheson y A.K. Galwey, *J. Chem. Soc. A*, (1967)1167.
90. X. Gao y D. Dollimore, *Thermochim. Acta*, 215(1993)47.
91. D. Dollimore, *Thermochim. Acta*, 117(1987)331.
92. V.V. Boldyrev, I.S. Nev'yantsev, Y.I. Mikhailov y E.F. Khairtdinov, *Kinet. Katal.*, 11(1970)367.
93. M. Brown, D. Dollimore y A.K. Galwey, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1(1974)70.
94. D. Dollimore, J. Dollimore y J. Little, *J. Chem. Soc.*, (1969)2946.
95. J. Robin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1953)1078.
96. E.E. Sileo, M.G. Posse, P.J. Morando, M.A. Blesa, H.A. Herrera, C.O. Della Vedova y A. Esteban, *Polyhedron*, 6(1987)1757.

97. D.A. Edwards y R.N.Hayward, *Can.J.Chem.*, 46(1968)3443.
98. L.V. My y G. Perinet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966)3109.
99. L.V. My, G. Perinet y P. Bianco, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966)3104.
100. D. Dollimore y D. Nicholson, *J. Chem. Soc.*, (1962)960.
101. J. Mullens, A. Vos, R. Carleer, J. Ypermand y L.C. Van Poucke, *Thermochim. Acta*,207(1992)337.
102. P.S. Bassi y P.C. Kalsi, *J. Therm. Anal.*, 13(1978)363.
103. J.R. Allan, B.R. Carson. D.L. Gerrard y J. Birnie, *Thermochim. Acta*, 161 (1990)105.
104. M.A. Bernard, A. Busnot, F. Busnot y F. Le Querler, *Thermochim. Acta*, 146 (1989)32.
105. J.R. Allan, B.R. Carson, D.L. Gerrard y S. Hoey, *Thermochim. Acta*, 154(1989)315.
106. V. Sheshagiri y S.Brahmaji, *Z. Anal. Chem.*, 262(1972)275.
107. P. Lumme y M.L. Korvola, *Thermochim. Acta*, 13(1975)419.
108. G. Liptay, K. Burger, E. Mocsari-Fulop y I.Porutbszky, *J. Therm. Anal.*, 5(1973)57.
109. G. D'Ascenzo, A. Marino, M. Sabbatini y T.Bica, *Thermochim. Acta*, 25(1978)325.
110. J.R. Allan. A. Renton, W.E. Smith, D.L. Gerrard y J. Birnie, *Thermochim. Acta*, 161(1990)111.
111. R. Schuffenecker, Y. Trambouze y M. Pettre, *Ann. Chim. (Paris)*, 7(1962)127,133.
112. L.V. My y G. Perinet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965)1379.
113. A. Galwey, D. Jamieson y M. Brown, *J.Phys. Chem.*, 78(1974) 2664.
114. R.L. Martin y H. Waterman, *J. Chem. Soc.*, (1959)1359.
115. E. Iglesia y M. Boudart, *J. Catal.*, 81(1983)324
116. E. Iglesia y M. Boudart, *J. Catal.*, 88(1984)325.
117. E. Iglesia, PhD Dissertation, Cap:1, Stanford University, 1981.

118. C.C. Bond, *Catalysis by Metals*, Academic Press, 1962.
119. D.C.K. Lin y J. Westmore, *Can. J. Chem.*, 51(1973)2999.
120. H. Yokobayashi. K. Nagase y K. Muraishi, *Bull. Soc. Chem. Jn.*, 48(1975)2789.
121. K.M. Abd El-Salaam, K.H. Halawani y S.A. Fakiha, *Thermochim. Acta*, 204(1992)311.
122. R.L. Schmid y J. Felsche, *Thermochim. Acta*, 59(1982)105.
123. K. Taki, P.H. Kim y S. Namba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43(1970)1450.
124. N.J. Carr y A.K. Galwey, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 404(1986)101.
125. A.K. Galwey, *J. Chem. Soc.*, (1965)5433.
126. A.K. Galwey, *J. Chem. Soc. A*, (1966)87.
127. I.S. Ahuja, R. Sriramudu y R. Singh, *Indian J. Chem, Sect.A*, 19A (1980)909.
128. M. Goher, A.S. Mak y C.W. Thomas, *Inorg. Chim. Acta*, 101(3) (1985)627.
129. M. Paris, G. Thomas y J.C. Merlin, *Mem. Soc. Chim. France*, 5(1961)707.
130. G.W.A. Fowles, R.W. Matthews y R.A. Walton, *J.Chem. Soc.A*, (1968) 1109.
131. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley Ed., 1986, página 323.
132. G.B. Deacon y R.J. Phillips, *Coord.Chem. Rev.*, 33(1980)227.
133. G.F. Deacon y R.J. Phillips, *Inorganica Chim. Acta*, 104(1985)41.
134. J. Lewis, *J. Chem. Soc.*,(1965)6464.
135. L. Dubicki et al., *Inorg. Chem.*, 5(1966)5.
136. B. N. Figgis y D.J. Martin, *Inorg. Chem.*, 5(1966)100.
137. B. Banerjee y P. Ray, *J. Indian Chem. Soc.*, 33(1956)503.
138. Sadtler Research Lab., (1962). *Espectro* N° 15.152.
139. *Ibid.* *Espectro* No 1924.

140. International Centre for Diffraction Data, File: 4-0836. USA, (1987).
141. C.R. Noller, Química de los Compuestos Orgánicos, Editorial Médico Quirúrgica (1961), Buenos Aires, pág. 793.
142. N.J. Carr y A.K. Galwey, J. Chem. Soc, Faraday Trans. 1, 84(5) (1988) 1357.
143. A.K. Galwey, M.A. Mohamed, S. Rajam y M. Brown, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 84(5)(1988)1349.
144. D. Broadbent, J. Dollimore, D. Dollimore y T.A. Evans, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 87(1)(1991)161.
145. M.A. Mohamed y A.K. Galwey, Thermochim. Acta, 217(1993)263.
146. D.Dollimore, D.L. Griffiths y D. Nicholson, J.Chem. Soc., (1963)2617.
147. E.D. Macklen, J. Inorg. Nucl. Chem., 29(1967)1229.
148. E.D. Macklen, J. Inorg. Nucl. Chem,30(1968)2689.
149. A.S. Brar y K.S. Khabre, Indian J. Chem., Sect.A, 21 (9)(1982)920.
150. P.S. Bassi, B.S. Randhawa y H.S.Jamwal, Thermochim. Acta 62(1983)209.
151. P.S. Bassi, B.S. Randhawa y H.S.Jamwal, Thermochim. Acta, 65(1983)1.  
A.K. N.kumbh, A.A. Latkar y M.M. Phadke, Thermochim. Acta, 219(1993)269.
152. M.A. Mohamed y A.K. Galwey, Thermochim. Acta, 213(1993)269.
153. D. Broadbent, D. Dollimore y J. Dollimore, J. Chem. Soc. A,(1967)451.
154. R.A. Brown y S.C. Bevan, J. Inorg. Nucl. Chem., 28(1966)387. I.V. Fedorova, V.A. Shchurov, A.A. Fedorov y M.S. Gaisinovich, J. Applied Chem. (USSR), 4(1)(1992)587.
155. P.J. Morando, N.H. Piacquadío, C.O. Della Vedova y M.A.Blesa, Thermochim. Acta, 117(1987)325.
156. A.K. Galwey, J. Chem. Soc. A, (1965)4235)
157. A.K. Galwey, J. Chem. Soc. A, (1966)281.
158. E.L. Bush y E.J. Workman, Analist 90(1965)345.
159. R.C. Weast, S.M.Selvy y C.D. Hodgman (Eds.) Handbook of Chemistry

- and Physics, The Chemical Rubber Co., (1964), Cleveland, OH.
160. International Centre for Diffraction Data, File: 6-696, USA, (1987)
  161. A.K. Galwey y M.A. Mohamed, *Thermochim. Acta*, 213(1993)279
  162. International Centre for Diffraction Data, File 18-1208, USA (1987).
  163. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons Ed. Cuarta Edición (1986), página 124.
  164. P.H. McCluskey, G.S. Fishman y R.L. Snyder, *J. Thermal Anal.*, 34 (1988)1441.
  165. J. Nicholson y A. D. Wilson, *British Polymer Journal*, 18(1987)67.
  166. I.C. McNeill y S.M.T. Sadeghi, *Polym. Degradation and Stability*, 29(1990)233.
  167. A. Eisenberg, T. Yokohama y E. Sambalido, *J. Polym. Sci., Part A*, 7(7) (1969)1717.
  168. C.A. Fyfe y M.S. Mc Kinnon, *Macromolecules*, 19(1986)1909.
  169. M. Crugnola, M. Pegoraro y F. Severini, *J. Polym. Sci., Part C*, 16 (1969)4547.
  170. M.C. McGaugh y S. Kottle, *J. Polym. Sci., Part B*, 5(9)(1967)817.
  171. J. LLeras y S. Combet, *J. Chim. Phys. Biol.*, 69(1972)1620.
  172. J. Hetper. W. Balcerowiak y J. Beres, *J. Thermal Anal.*, 20(1981)345.
  173. Z. Wojtczak y A. Gronowski, *J. Thermal Anal.*, 36(1990)2357.
  174. L.C. McNeill y M. Zulfikar, *Polym. Degradation Stab.*, 1(1979)89.
  175. J. Skupinska, H. Wilczura y H. Boniuk, *J. Thermal Anal.*, 31(1986) 1017.
  176. J.R. Allan, J.G. Bonner, D.L. Gerrard y J. Bernie, *Thermochim. Acta*, 185(1991)295.
  177. A. Gronowski y Z. Wojtczak, *J. Thermal Anal.*, 26(1983)233.
  178. A. Gronowski y Z. Wojtczak, *J. Thermal Anal.*, 30(1985)345.
  179. International Centre for Diffraction Data, File 24-81, USA, (1987).
  180. International Centre for Diffraction Data, File 15-806, USA, (1987).
  181. International Centre for Diffraction Data, File 15-806, USA (1987)

182. W. Brzyska y W. Wolodkiewicz, *J. Thermal Anal.*, 34(1988)1207.
183. D. Poleti y D.R. Stojakovic, *Thermochim. Acta*, 205(1992)225.
184. R.L. Acheson y A. Galwey, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30(1968)2383
185. A.K. Galwey, *J. Catalysis*, 4(1965)697.
186. Sadtler Research Lab., (1962). *Espectro* N°.8656.



