

# Proposiciones de mecanismos de interacciones moleculares de un complejo de cobre con aminas sustituidas, mediante espectroscopías de resonancia de espín electrónico, infrarrojo y ultravioleta-visible\*

Álvaro J. Pardey\*\*<sup>1</sup>, Delfin Moronta\*<sup>2</sup>, Doris Pineda<sup>1</sup>, Marta Mediavilla<sup>1</sup>,  
Pablo Baricelli\*<sup>3</sup> y Sergio A. Moya<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Escuela de Química. <sup>2</sup>Escuela de Física.

Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

<sup>3</sup>Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela.

<sup>4</sup>Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Chile.

Recibido: 09-06-99 Aceptado: 30-04-01

## Resumen

Del estudio de los espectros de resonancia de spin electrónico del Cu(II), presente en complejos de cobre en soluciones de aminas sustituidas, se infiere la formación de distintos complejos según el tipo de amina. En atmósfera de CO, se producen reacciones de sustituciones de ligandos y la reducción del Cu(II) al estado Cu(I), no paramagnético, si luego se expone en atmósfera de O<sub>2</sub> se observa la reversión de la reacción. Los espectros de UV-Vis e IR, confirman las observaciones anteriores y ayudan a proponer los modelos moleculares correspondientes.

**Palabras claves:** Cu(II); espectros de EPR; reacción de desplazamiento del gas de agua.

## Molecular interaction mechanisms proposals for copper complexes in substituted amines, by electron spin resonance, infrared, and uv-visible spectroscopies

### Abstract

From the study of the electron spin resonance spectra of Cu(II), of copper complexes in substituted amines, indicate the formation of different complexes depending on the kind of the amine. In CO atmosphere a ligand substitution reaction and the Cu(II) reduction to the non paramagnetic Cu(I) state occur. If now placed in a O<sub>2</sub> atmosphere, reversibility of the reaction is observed. UV-Vis, and IR spectra, are in accord to the observations and help to propose the corresponding molecular models.

**Key words:** Cu(II); EPR spectra; water-gas shift reaction.

\* Trabajo presentado en el Primer Congreso Venezolano de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida, del 7 al 12 de diciembre de 1997.

\*\* Autor para la correspondencia.

## Introducción

En general, las reacciones catalíticas son complicadas, sin embargo para comprenderlas y posteriormente poder intervenir en ellas mediante la variación de sus parámetros, es necesario poder hacer modelos moleculares tanto de los procesos como de los componentes, en cada una de las etapas de la reacción.

En el caso del presente trabajo, se trata de un complejo de cobre que presenta diversos cambios en cada una de las etapas en la catálisis homogénea de la reacción de desplazamiento del gas de agua (1-5)  $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , (RDGA). Estando el cobre en estado Cu(II) paramagnético, es detectable su presencia mediante la Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE). Cuando el cobre del complejo está en estado Cu(I), diamagnético, será invisible a dicha técnica. Mediante la RPE de centros paramagnéticos, se puede obtener información sobre el entorno molecular de los mismos, existiendo situaciones en las cuáles es necesaria información complementaria para dilucidar diferencias no esperables en sistemas aparentemente similares.

En el presente trabajo mostramos la ocurrencia de la situación mencionada, en complejos de cobre formados en soluciones acuosas de aminas sustituidas: (amina = 4-picolina, 2-picolina, o 2,6-lutidina) de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , en cuyo caso el cobre se muestra que está en estado Cu(II).

Estudios previos realizados en nuestros laboratorios (6), han mostrado que el  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en solución acuosa de aminas al 80%, en atmósfera de CO, forma un sistema catalítico para la RDGA, siendo el más activo, el de la Cu/ac. 4-picolina.

## Materiales y Métodos

La piridina, las metilpiridinas (2-picolina, y 4-picolina) y la dimetilpiridina (2,6-lutidina) fueron obtenidas de Aldrich y destiladas en KOH antes de su utilización. El

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  fue obtenido de Merck. El agua fue doblemente destilada.

Las soluciones catalíticas se prepararon disolviendo una muestra sólida de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en un volumen dado de solución acuosa de piridina o piridinas sustituidas (7,8) y luego colocadas en un reactor de vidrio a temperatura ambiente; se congelaron con nitrógeno líquido, desgasificadas por aplicación de vacío y finalmente descongeladas por calentamiento hasta alcanzar la temperatura ambiente. Este ciclo se llevó a cabo dos veces con la finalidad de remover eficientemente las posibles trazas de aire presente, el reactor con su contenido fue cargado con monóxido de carbono a la presión deseada (típicamente 1,5 atm a 25°C, equivalente a 1,9 atm a 120°C).

Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro PERKIN ELMER 1000 con TF. Las muestras líquidas fueron colocadas entre celdas para IR separadas por láminas de Teflon de 0,2 mm de espesor y mantenidas en soportes especiales para muestras líquidas. Las muestras sólidas fueron hechas en pastillas de KBr.

Los espectros UV-Visible fueron realizados en un espectrofotómetro HEWLETT PACKARD 8452 A con arreglo de diodos, utilizando celdas de cuarzo de 1 cm (Precisión) a temperatura ambiente. Las celdas de 1 cm, pueden ser conectadas al balón de reacción, lo cual permite llevar a cabo los estudios de caracterización *in situ*.

Los espectros de RPE fueron tomados en un espectrómetro VARIAN, E-LINE, de banda X, usando una cavidad rectangular operando en un modo  $\text{TE}_{102}$ . Los experimentos de las muestras líquidas fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente. Un tubo de cuarzo de 3mm de diámetro interno se conectó al balón de reacción, y este al sistema de vacío e intercambio de gases, y permitiendo la entrada en dicho tubo de porciones controladas de muestras, sirvió como celda de RPE para los estudios *in situ*.

## Resultados y Discusión

La Tabla 1, muestra las estructuras de los tipos de aminas estudiadas en el presente trabajo. La coordinación de estas con el cobre se efectúa con el nitrógeno, esperándose que el CH<sub>3</sub> sustituido cuanto más alejado esté del nitrógeno, permitirá que más aminas sean coordinadas.

En la Tabla 2, se muestran los resultados de los experimentos de espectroscopia ultravioleta e infrarrojo, para las soluciones de acuosas de Cu/amina en atmósfera de CO. La posición de las bandas de absorción ultravioleta, se encuentran en los casos estudiados, alrededor de 460 nm; 150nm menos que en las reportadas para el caso de las soluciones en atmósfera de O<sub>2</sub> (6). Se mues-

tra, por otra parte y para todos los casos, bandas de absorción de infrarrojo localizadas alrededor de 2069 cm<sup>-1</sup>, que corresponden al estiramiento de enlaces Cu-CO (9,10).

La Figura 1, muestra los espectros paramagnéticos de la solución acuosa de Cu/2,6- lutidina. En (a) se aprecia el espectro característico del Cu(II) mostrando las cuatro líneas de absorción debidas a las interacciones hiperfinas(11), las cuales están claramente definidas porque estéricamente solo se coordina una de las aminas, permitiendo que el complejo rote rápidamente; en (b) se observa la desaparición de la señal cuando se hace reaccionar la solución anterior con CO. Finalmente, (c) muestra la reaparición incipiente de la señal paramagnéti-

Tabla 1  
Estructuras de las aminas utilizadas

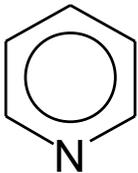
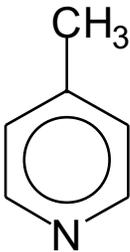
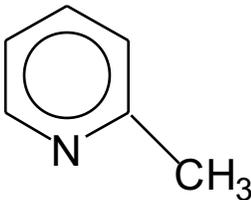
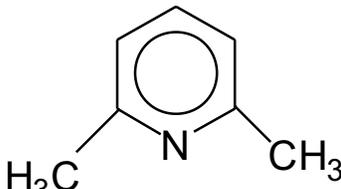
Piridina	4-Picolina	2-Picolina	2,6-Lutidina
			

Tabla 2  
Datos espectrales para UV-Visible e IR, del CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O en soluciones acuosas de piridina y piridinas sustituidas<sup>(a)</sup>

Amina	Bandas de absorción electrónicas <sup>(b)</sup> (nm)	Bandas de IR para n <sub>CO</sub> (cm <sup>-1</sup> )
4-Picolina	451 (h, 2343)	2067
2-Picolina	468 (h, 117) y 497 (h, 73)	2070
Piridina	-	2071
3,5-Lutidina	-	2067
2,6-Lutidina	463 (h, 5582)	-

<sup>(a)</sup> Solvente: amina/agua = 9,5/0,5 (v/v); P<sub>CO</sub> = 1,5 atm, T = 25°C. <sup>(b)</sup> Los valores entre paréntesis son los coeficientes de extinción molar en cm<sup>-1</sup> M<sup>-1</sup>. h= hombro.

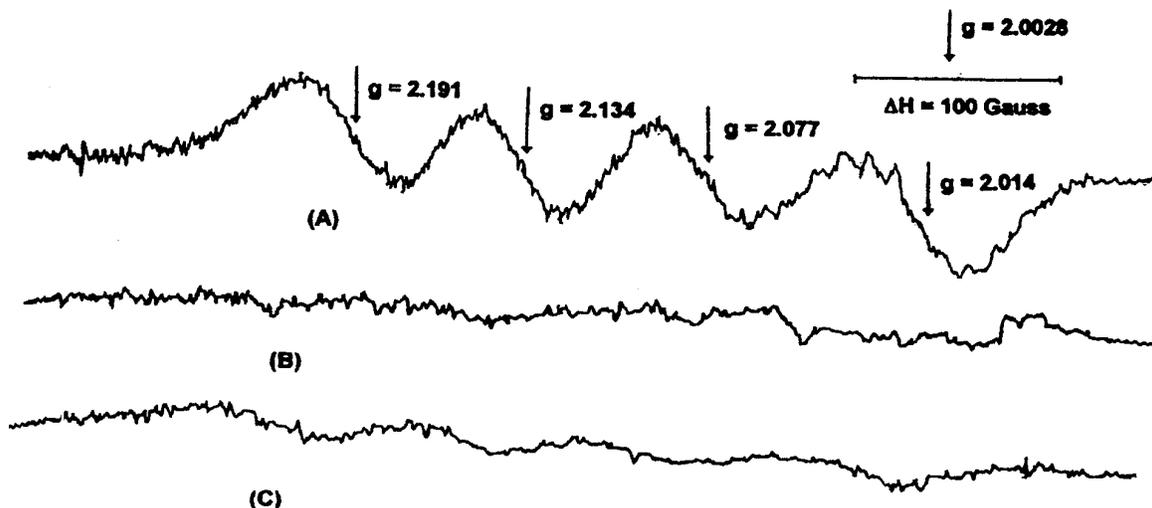


Figura 1. Espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica de los complejos de cobre. (A):  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (9 mM) en solución acuosa de 2,6-lutidina al 95%. (B): Solución catalítica anterior a una  $P_{\text{CO}} = 1,5$  atm y  $T = 25^\circ\text{C}$ . (C): Solución catalítica expuesta al aire.

ca del Cu(II), cuando se expone al aire por 1 hora la solución catalítica mostrada en (b).

La Figura 2, muestra las tres situaciones anteriores, para el caso de Cu/2-picolina, pero ahora, el espectro paramagnético no desaparece en presencia del CO (b). Por el contrario, está menos perturbado que en (a). En (c), la solución se ha expuesto al aire por 1 día, y salvo un engrosamiento de la señal en  $g = 2.028$ , debida al oxígeno del aire disuelto, se recupera la forma espectral de (a).

Los espectros paramagnéticos del Cu(II) muestran grados decrecientes de complejidad en la serie de las soluciones de aminas estudiadas (Tabla 1, Figuras 1 y 2) debido a que estéricamente, en cada caso consecutivo, deben estar presentes menos ligandos de las aminas al cobre. Para el caso del complejo de cobre en solución de 2-picolina el espectro paramagnético muestra inesperadamente las líneas del cobre bien resueltas (Figura 2), pero deformadas por interacciones dipolares (Figura 2-b).

Al poner las soluciones acuosas en atmósfera de CO y después de su calentamiento a  $100^\circ\text{C}$  por 4 horas, se observa la coordinación del CO al cobre y la reduc-

ción del Cu(II) a Cu(I), como se deduce de la disminución del área de la señal de RPE, especialmente en el caso de la Figura 1-b.

El espectro de la solución con 2-picolina, muestra como rasgo predominante, la desaparición de la interacción dipolar, pero manteniendo el espectro RPE característico del Cu(II), Figura 2-b. Para poder explicar dicha situación, se propone la formación de un complejo bimetalico(12). Cuando se está en ausencia del CO, ambos átomos de cobre están en el estado Cu(II), y sus dipolos magnéticos están suficientemente cerca como para interaccionar, produciendo la deformación observada en el espectro Figura 2-a. Al entrar en contacto con el CO, sólo uno de los átomos de cobre pasa al estado Cu(I), desapareciendo la interacción dipolar. Para el caso estéricamente más favorable de la 2,6-lutidina, el espectro de resonancia paramagnética desaparece completamente (Figura 1-b), como es de esperar si el complejo de cobre fuese monometálico.

La espectroscopía de infrarrojo muestra que efectivamente el CO se liga al cobre, lo que se corresponde por el corri-

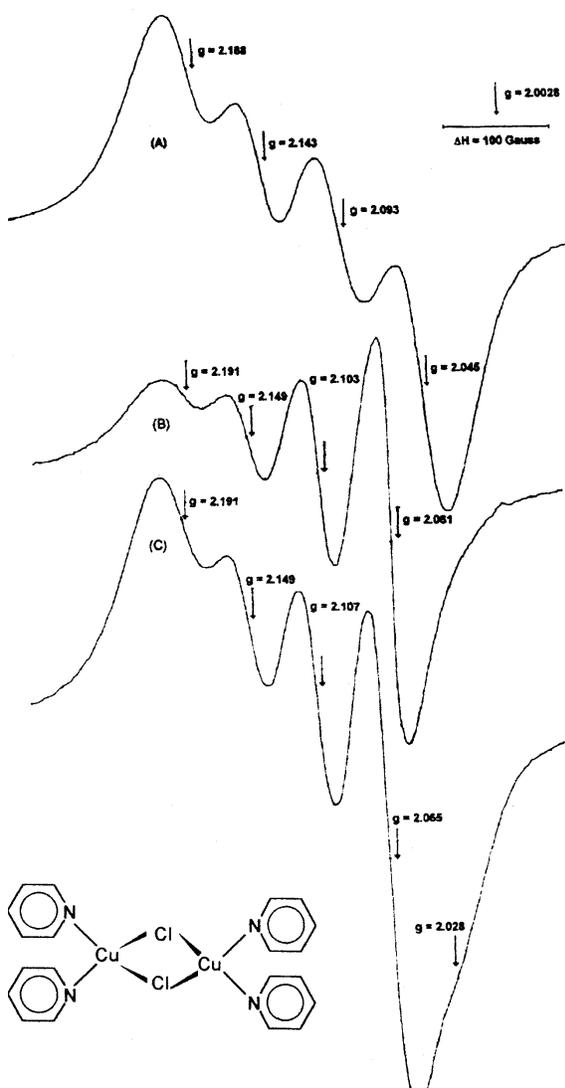


Figura 2. Espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica de los complejos de cobre. (A):  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (9 mM) en solución acuosa de 2-picolina al 95%. (B): Solución catalítica anterior a una  $P_{\text{CO}} = 1,5$  atm y  $T = 25$  °C. (C): Solución catalítica expuesta al aire. Recuadro inferior: Modelo binuclear propuesto

miento de los valores del tensor giromagnético  $g$ , observado en los espectros de RPE. Esto último se explica porque el CO tiene un momento dipolar magnético muy fuerte y al estar unido al cobre, hace correr la señal paramagnética hacia campos más bajos. Los espectros de ultravioleta, muestran cambios energéticos en el cobre, el cual pasa de un estado de energía menor a uno mayor al unirse con el CO, mostrado en la aparición de los picos de absorción de ultravioleta, en los cuales se nota una diferencia del orden de 150 nm lo que apoya las observaciones de los espectros paramagnéticos, en cuanto a que el CO se une al cobre.

## Conclusiones

La presencia de carbonilos terminales en las soluciones catalíticas indicado por los espectros IR de las soluciones de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /amina, bajo las condiciones de la RDGA, sugieren la formación de cobre del tipo Cu(I)-CO como intermediarios catalíticos (7).

Los espectros de UV-Visible de cada uno de los sistemas estudiados indican la presencia de un donador fuerte a los centros metálicos.

Los espectros de RPE de los sistemas de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en solución acuosa de 4-picolina, 2-picolina y 2,6-lutidina comprueban la reducción de Cu(II) a Cu(I) por la pareja CO/ $\text{H}_2\text{O}$ .

La exposición al aire de los sistemas de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en solución acuosa de 2-picolina y 2,6-lutidina comprueban el establecimiento de un equilibrio entre especies de Cu(II) y Cu(I).

El comportamiento del sistema Cu/ac. 2-picolina se explica mediante el modelo binuclear propuesto.

En este trabajo se demuestra por primera vez, la coordinación del CO en los tres complejos amino-carbonilo de cobre mostrados, y la reversibilidad de la reacción, al

cambiar de la atmósfera de monóxido de carbono a una de oxígeno.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a CONICIT (Proy. S1-2435); S.A.M. agradece a DICYT-USACH; P.B. agradece a CODECIT-UC (Proy. 94-017), y D.M. agradece a EDNJ y CDCH (Proy. 03.11.3591.95).

### Referencias Bibliográficas

1. FORD P., ROCKICKI A. *Adv Organometal. Chem* 28: 139, 1988.
2. PARDEY A., FORD P. *J Mol Catal* 53: 247, 1989.
3. LAINE R., CRAWFORD E. *J Mol Catal* 44: 367, 1988.
4. PARDEY A., BARICELLI P. *Rev Soc Venez Quím* 15: 17, 1992.
5. MEZA M., PINEDA D., MEDIAVILLA M.P., BARICELLI PARDEY A. *Rev Soc Ven Catal* 8: 29, 1994.
6. Mediavilla M., Pineda D., López F., Moronta D., Pardey C., Moya S.A., Baricelli P., Pardey A. *Polyhedron* (Aceptado para la publicación), Septiembre, 1997.
7. OIJEN J., VAN REEDIJK J. *Inorg Chem Acta* 25: 131, 1977.
8. FRANK C., ROGERS L. *Inorg Chem* 5: 617, 1966.
9. BALOG-HERGOVICH E., SPEIR G. *Trans Metal Chem* 19: 123, 1994.
10. KITAGAWA S., MUNAKATA M. *Inorg Chem* 20: 2261, 1981.
11. EVANS J., MORRIS C., REES S., ROWLANDS CH., WILLIAMS D. *Mag Res Chem* 30: 227, 1989.
12. KITAGAWA S., MUNAKATA M. *Inorg Chem* 20: 2267, 1981.